

[REDACTED]

GUTACHTEN ZUR PRÜFUNG MÖGLICHER UMWELTAUSWIRKUNGEN DES EINSATZES VON ABFALL- UND RESTSTOFFEN ZUR BRUCHHOHLRAUMVERFÜLLUNG IN STEINKOHLENBERGWERKEN IN NORDRHEIN-WESTFALEN, TEIL 1

Detailbericht 4:

Modellierung anorganisch-hydrogeochemischer Prozesse und des Stofffreisetzungspotentials der Schwermetalle in der Bruchhohlraumverfüllung

Univ.-Prof. Dr. habil. [REDACTED]

Abgabe April 2017

Dieser Bericht ist Teil des Gutachtens:

Gutachten zur Prüfung möglicher Umweltauswirkungen des Einsatzes von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen, Teil 1

Auftraggeber:

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen

Ministerium für Wirtschaft, Energie, Industrie, Mittelstand und Handwerk des Landes Nordrhein-Westfalen

Auftragnehmer:

ahu AG Wasser · Boden · Geomatik, Aachen (Dr. [REDACTED])

in Zusammenarbeit mit:

Prof. Dr. [REDACTED] (TU Clausthal, Abtlg. Hydrogeologie)

delta h Ingenieurgesellschaft mbH, Witten (Prof. Dr. [REDACTED])

LEK Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle,
RWTH Aachen University (Prof. Dr. [REDACTED])

LFH Lehr- und Forschungsgebiet Hydrogeologie, RWTH Aachen University (Prof. Dr. [REDACTED])

IFM Lehrstuhl und Institut für Markscheidewesen, Bergschadenkunde und Geophysik im Bergbau,
RWTH Aachen University (Prof. Dr. [REDACTED])

Auftragsdatum: 16.07.2015

INHALT

0	Vorbemerkung	1
0.1	Aufbau des Gutachtens und der Detailberichte	1
0.2	Untersuchungsraum	2
1	Aufgabenstellung	4
2	Basis der damaligen Entscheidungen	10
3	Vorbemerkung	12
4	Art der für die Grundannahmen berücksichtigten anorganischen Stoffe und die aus Laborversuchen zur Schadstofffreisetzung aus den Rückständen hergeleiteten Grundannahmen der Basisgutachten	18
4.1	‘Kernaussagen/Grundannahmen‘	18
4.2	Bewertende Stellungnahme zu den ‚Kernaussagen bzw. Grundannahmen‘ mit einer Risikoeinschätzung in der ‚Gesamtsicht‘	25
5	Semi-generische, chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeo-chemische Gleichgewichtsmodellierungen zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern	42
5.1	Löslichkeit einzelner Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit	46
5.2	Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit	50
5.3	Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen	53
5.4	Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines zunehmenden Wasser-zu-Feststoff-Verhältnisses	58
5.5	Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung von Bleiphasen	69
5.6	Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung von Bleiphasen und Mineralphasen der verstückten Nebengesteine des Karbons	76

5.7	Chemisch-thermodynamisch basierte Modellierungen zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs	84
5.7.1	Chemisch-thermodynamisch basierte Modellierungen zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs – ‚RAG-Wasser‘ als semi-generisches Tiefen-grundwasser	84
5.7.2	Chemisch-thermodynamisch basierte Modellierungen zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ – ‚RAG-Wasser‘ als semi-generisches Tiefengrundwasser und Zinkphasen als Bestandteile der mineralischen Rückstände	127
5.7.3	PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffrei-setzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘	158
5.7.4	PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘: Parameterstudien bzw. Sensitivitätsanalysen und Modellerweiterungen	196
5.7.5	Einbeziehung von Cadmium und Quecksilber	209
5.7.6	Fazit aus den PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘	213
6	Das Geosystem, soweit es für die Standort-unabhängige Beschreibung von Stofffreisetzungspotentialen relevant ist	217
6.1	Grundannahmen zum Geosystem	217
6.2	Bewertende Stellungnahme zu den Grundannahmen zum Geo-system	218
7	Die aus Laboruntersuchungen zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens der Schwermetalle hergeleiteten ‚Grundannahmen und Kernaussagen‘ und deren Bewertung	220
8	Die Grundannahmen/Kernaussagen zu den hydrogeochemischen Prozessen in den Teilen des Geosystems und die Abbildung dieser Prozesse in den Modellen des Langzeitsicherheit-Tools	223
8.1	Die Grundannahmen/Kernaussagen zu den hydrogeochemischen Prozessen in den Porenräumen der versetzten Rückstände bei der Stofffreisetzung	223
8.2	Die Grundannahmen/Kernaussagen zu den hydrogeochemischen Prozessen bei der Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘	223

9	Für weitere Detailberichte anderer Projektarbeitsgruppen bereitgestellte Sachverhalte, Überlegungen und Einschätzungen	224
9.1	Chemische Beschaffenheit der Tiefengrundwässer im ‚Nahfeld‘ im Hinblick auf die Bewertung einer ‚immissionsneutralen Ablagerung‘ sowie auf eine Abgrenzung der chemischen Beschaffenheit der Tiefengrundwässer von der Beschaffenheit von Porenwässern, die aus den versetzten Rückständen in die Tiefengrundwässer des ‚Nahfelds‘ übertreten können	224
9.2	Bedeutung geohydraulischer Modellierungen für den Nachweis eines „vollständigen Einschlusses“ der Rückstände und ihrer Stoffausträge aus den BHV-Bereichen	226

ABBILDUNGEN:

Abb. 1:	Aufbau und Inhalt des Gutachtens	1
Abb. 2:	Überblick über den Untersuchungsraum, die wichtigsten Lokalitäten und Lage des Profils in Detailbericht 1 (ahu AG)	3
Abb. 3:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_EinzelnePhasen‘ (mol/kgw) In einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser löst sich die angegebene Molmenge der jeweiligen Mineralphase; der Stoffumsatz an Quarz und Calcit ist kleiner als 10^{-6} mol/kgw	49
Abb. 4:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_PhasenGemisch‘ (mol/kgw) In einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser löst sich die angegebene Molmenge der jeweiligen Mineralphase; oder die angegebene Molmenge bildet sich neu; Auflösung: mit negativen Stoffumsätzen; Neu-Bildung (Ausfällung): mit positiven Stoffumsätzen	52
Abb. 5:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen‘ (mol/kgw) In einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser löst sich die angegebene Molmenge der jeweiligen Mineralphase; oder die angegebene Molmenge bildet sich neu; Auflösung: mit negativen Stoffumsätzen; Neu-Bildung (Ausfällung): mit positiven Stoffumsätzen	57
Abb. 6:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Vorräte (in mol im Batch-Reaktor) an Quarz, Anhydrit und Gips sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde.	65
Abb. 7:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Vorräte (in mol im Batch-Reaktor) an $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Ettringit, Portlandit und Brucit sowie der	

- zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde (vgl. auch Abb. 6). 66
- Abb. 8: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Vorräte (in mol im Batch-Reaktor) an $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Ettringit, Portlandit und Brucit sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. 67
- Abb. 9: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Massen an Wasser sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. 68
- Abb. 10: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Bleiphasen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol. 73
- Abb. 11: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Bleiphasen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol. 74
- Abb. 12: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) im Porenwasser vorhandenen Blei-Konzentrationen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. mg/kgw: Milligramm pro Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser; nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 10^{-04} mg/kgw. 75

Abb. 13:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphase Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Bleiphasen (nähere Erläuterungen in der Tabelle 7) sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol (vgl. Abbildung 10)	81
Abb. 14:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphase Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) im Porenwasser vorhandenen Blei-Konzentrationen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 10^{-04} mg/kgw.	82
Abb. 15:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt '500 Jahre'	97
Abb. 16:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt '1.000 Jahre'	98
Abb. 17:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt '2.000 Jahre'	99
Abb. 18:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt '3.000 Jahre'	100
Abb. 19:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt '4.000 Jahre'	101

Abb. 20:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,5.000 Jahre'	102
Abb. 21:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,6.000 Jahre'	103
Abb. 22:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,7.000 Jahre'	104
Abb. 23:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,8.000 Jahre'	105
Abb. 24:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,10.000 Jahre'	106
Abb. 25:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,500 Jahre'	111
Abb. 26:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,6.000 Jahre'	112
Abb. 27:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,10.000 Jahre'	113
Abb. 28:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschnitt	

	,500 Jahre' berechnete Verteilung der Bariumkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen	116
Abb. 29:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion'- Zeitschritt ,3.000 Jahre'	117
Abb. 30:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' - Zeitschritt ,10.000 Jahre'	118
Abb. 31:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion' Dargestellt sind die jeweiligen Massen an H ₂ O in den Zellen (Zelle_50: mittig in dem BHV; Zelle_44: am oberen Rand des BHV; Zelle_40: im unmittelbaren, abstromigen ,Nahfeld' gegen die Zahl der Porenwasseraustausche in der ersten Zelle.	121
Abb. 32:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ,Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der ,Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Schwermetallphasen Cerrusit/PbCO ₃ und Smithsonit/ZnCO ₃ , potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Zinkphasen (nähere Erläuterungen in der Tabelle 9) sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10 ⁻⁰⁶ mmol.	132
Abb. 33:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ,Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der ,Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Schwermetallphasen Cerrusit/PbCO ₃ und Smithsonit/ZnCO ₃ , potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) im Porenwasser vorhandenen Zink- und Bleikonzentrationen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 10 ⁻⁰⁴ mg/kgw.	133
Abb. 34:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'- Zeitschritt ,500 Jahre'	144
Abb. 35:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines	

	Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,1.000 Jahre'	145
Abb. 36:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,2.000 Jahre'	146
Abb. 37:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,3.000 Jahre'	147
Abb. 38:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,4.000 Jahre'	148
Abb. 39:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,5.000 Jahre'	149
Abb. 40:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,6.000 Jahre'	150
Abb. 41:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,7.000 Jahre'	151
Abb. 42:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,8.000 Jahre'	152
Abb. 43:	Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn' - Zeitschritt ,9.000 Jahre'	153

Abb. 44:	Prinzipskizze zum Aufbau des BHV-Bereichs. Das konzeptionelle Modell vereinfacht diesen inhomogenen Aufbau.	161
Abb. 45:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10“	186
Abb. 46:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 25.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_25“	187
Abb. 47:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 50.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_50“	188
Abb. 48:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 100.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_100“	189
Abb. 49:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 15.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche und der entsprechenden Zeit (34 Jahre für einen Porenwasseraustausch). Eingabedatei „1D_15_34_Standard“	195
Abb. 50:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario „halbierter Phasenvorrat“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10VX0.5“)	198
Abb. 51:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario „auf ein Zehntel verminderter Phasenvorrat“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10VX0.1“)	200
Abb. 52:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario „auf das Zehnfache erhöhter Phasenvorrat“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10VX10“)	201
Abb. 53:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario „1,0 mol Kationenaustauschkapazität“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10KA“)	203
Abb. 54:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs dargestellt (Modellierungsszenario „10,0 mol Kationenaustauschkapazität“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10KA10“)	204

Abb. 55:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚mit Surface_Complexation‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10SC‘)	205
Abb. 56:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚mit calcitischen/sulfatischen RAA-Schlammern‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10RAA‘)	207
Abb. 57:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚Verdünnt‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10_VerdZ2_B‘)	209
Abb. 58:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink-, Blei- und Cadmiumkonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von Anzahl der Porenwasseraustausche (Eingabedateien ‚1D_AdvektionDiffusion_10‘ und ‚1D_AdvektionDiffusion_10_Cd‘)	211
Abb. 59:	Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink-, Blei- und Cadmiumkonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs. Modellierungsszenario ‚auf das Zehnfache erhöhter Phasenvorrat‘	212

TABELLEN:

Tab. 1:	Inhaltliche Schwerpunkte der Bearbeitung durch das Konsortium in den Detailberichten	2
Tab. 2:	Batchmodell ‚Batch_EinzelnePhasen‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ einzelner Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung	47
Tab. 3:	Batchmodell ‚Batch_PhasenGemisch‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung	50
Tab. 4:	Batchmodell ‚Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen	54
Tab. 5:	Batchmodell ‚Batch_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses	60
Tab. 6:	Batchmodell ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Blei-Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses	69

Tab. 7:	Batchmodell ‚Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphase Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen, primärer Phasen verestürzter Nebengesteine und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses	77
Tab. 8:	Ein-dimensionales PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons (‚1D_AdvektionDiffusion‘).	85
Tab. 9:	Batchmodell ‚Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Schwermetallphasen Cerrusit/PbCO ₃ und Smithsonit/ZnCO ₃ , potentieller sekundärer Phasen, primärer Phasen verestürzter Nebengesteine und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses	128
Tab. 10:	Ein-dimensionales PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons (‚1D_AdvektionDiffusion_Zn‘).	135
Tab. 11:	Tabellarischer Überblick über die geohydraulischen Parameter für den zu modellierende BHV-Bereich (*: noch zu definieren)	167
Tab. 12:	Tabellarischer Überblick über den Aufbau des hydrogeochemischen 1D-Stofftransportmodells mit den geohydraulischen Parametern für den BHV-Bereich Alle Angaben gelten für die gesamte BHV-Modell-Fließstrecke, für eine räumlich homogene Verteilung und ohne zeitliche Änderung. Berechnet wird der advektiv-diffusive Stofftransport.	169
Tab. 13:	Tabellarischer Überblick über die hydrogeochemischen Parameter für den zu modellierenden BHV-Bereich Alle Angaben gelten für den gesamten BHV-Bereich und für eine räumlich homogene Verteilung.	172
Tab. 14:	Tabellarischer Überblick über den Aufbau des hydrogeochemischen 1D-Stofftransportmodells mit den hydrogeochemischen Parametern Alle Angaben gelten für die gesamte BHV-Modell-Fließstrecke und für eine räumlich homogene Verteilung. Innerhalb eines Zeitschritts von 10 Jahren stellt sich für alle beteiligten das chemische Gleichgewicht so ein, wie es durch die chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten vorgegeben ist. (*: Die vollständige Herleitung dazu findet sich im Text.)	174
Tab. 15:	Ein-dimensionales PHREEQC-Modell für die Stofffreisetzung im BHV-Bereich und den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen auf einer Fließstrecke von 10 Metern durch diesen BHV-Bereich (Kommentierte Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10‘)	180
Tab. 16:	‚Quellterm‘ (ausschnittsweise) für die Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich N: Anzahl der Porenwasseraustausche der gesamten Fließstrecke; WFKum: Kumulierte Wasser/Feststoff-Verhältnis; Konzentrationsangaben in mol/kgw, falls nicht anders angegeben Zusätzlich angegeben, hier jedoch als Platzgründen nicht dargestellt, sind neben den Konzentrationen von Lithium (Tracer), Blei und Zink die Konzentrationen von Aluminium, Barium, Karbonatkohlenstoff, Calcium, Chlorid, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Sulfat, Sulfid, Silizium, und Sr sowie der pe-Wert.	185
Tab. 17:	Eingabedatei 1D_15_34_Standard	190

Tab. 18: Der mit der Eingabedatei „1D_15_34_Standard“ für das Standardszenario berechnete Quellterm (auszugsweise mit dem beginnenden Konzentration-Peak von Zn) N: Anzahl der Porenwasseraustausche der gesamten Fließstrecke von 15 Meter; Konzentrationsangaben in mol/kgw, falls nicht anders angegeben. Zusätzlich angegeben, hier jedoch als Platzgründen nicht dargestellt, sind neben den Konzentrationen von Lithium (Tracer), Blei und Zink die Konzentrationen von Aluminium, Barium, Karbonatkohlenstoff, Calcium, Chlorid, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Sulfat, Sulfid, Silizium, und Sr sowie der pe-Wert.

194

0 Vorbemerkung

0.1 Aufbau des Gutachtens und der Detailberichte

Die Bearbeitung des „Gutachtens zur Prüfung möglicher Umweltauswirkungen des Einsatzes von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen, Teil 1“ erfolgt durch sechs Projektpartner, deren fachliche Schwerpunkte in der Abb. 1 dargestellt sind. Die Federführung hat die ahu AG.

Die einzelnen Projektpartner haben inhaltliche Schwerpunkte die in der Abb. 1 im Überblick und in der folgenden Tabelle 1 genauer dargestellt sind, da diese z.T. über die in der Abb. 1 beschriebenen Inhalte hinausgehen.

Die Beschreibung und Erläuterung dieser Arbeitsergebnisse erfolgt in den sechs Detailberichten. Die für die integrierte System- und Risikoanalyse relevanten Grundlagen und Ergebnisse aus den Detailberichten werden – teilweise auch in verkürzter Form – in das Gutachten aufgenommen.

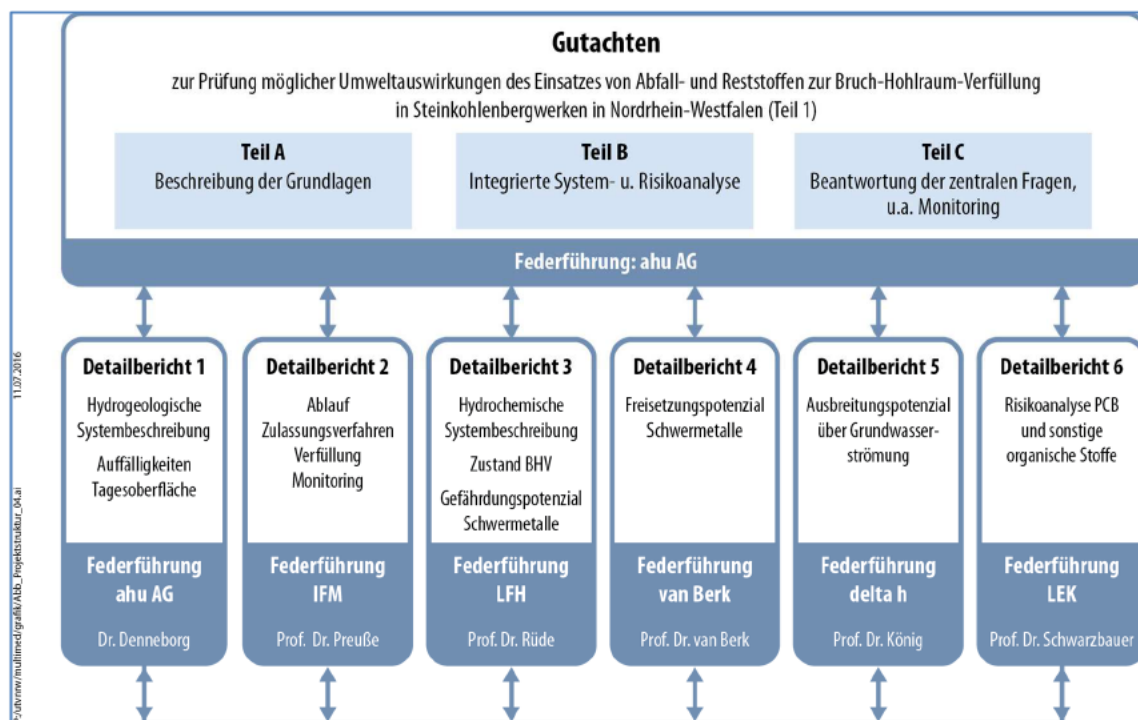


Abb. 1: Aufbau und Inhalt des Gutachtens

Die Detailberichte wurden in enger Abstimmung der Gutachter erstellt, u.a. erfolgten auch Zuarbeiten untereinander.

Tab. 1: Inhaltliche Schwerpunkte der Bearbeitung durch das Konsortium in den Detailberichten

Nr	Detailbericht	Verantwortlicher Bearbeiter / Projektleiter	Inhalte
1	Hydrogeologische Systembeschreibung und Auffälligkeiten an der Tagesoberfläche	Dr. [REDACTED] (ahu AG)	1. Hydrogeologische Systembeschreibung 2. Auffälligkeiten an der Tagesoberfläche 3. Datenerfassung und Dokumentation
2	Ablauf des Zulassungsverfahrens, der Bruchhohlraumverfüllung und des Monitorings	Prof. [REDACTED] (IFM)	1. Ablauf des Zulassungsverfahrens und des Monitorings 2. Dokumentation der Bruchhohlraumverfüllung 3. Bewertung
3	Hydrogeochemische Systemanalyse	Prof. [REDACTED] (LFH)	1. Tiefengrundwasser 2. Grubenwasser 3. Inventar des anorganischen Gefährdungspotential 4. Zustand der Bruchhohlraumverfüllung 5. Nebengesteine
4	Freisetzungspotential	Prof. [REDACTED]	1. Freisetzungspotential 2. Bewertung der damaligen Grundannahmen
5	Ausbreitungspotential	Prof. [REDACTED] (delta h)	1. Ausbreitungspotential (Fernfeldmodell und Nahfeldmodelle) 2. Bewertung der damaligen Grundannahmen
6	Risikoanalyse organische Stoffe	Prof. [REDACTED] (LEK)	1. Risikoanalyse PCB und Substituenten 2. Risikoanalyse andere organische Stoffe

Der vorliegende Bericht ist der Detailbericht 4.

0.2 Untersuchungsraum

Für die Bearbeitung des Gutachtens wurden verschiedene Untersuchungsräume betrachtet, die nicht scharf abgegrenzt werden können. Für die Fragestellungen der hydrogeologischen Systembeschreibung, der Bewertung der Auffälligkeiten an der Tagesoberfläche (private landwirtschaftliche Flächen westlich von Bergkamen) und die Bruchhohlraumverfüllung ist dies der in Abb. 2 dargestellte Untersuchungsraum.

In den Baufeldern Monopol E1, E2 und E3 erfolgt in einer Tiefe zwischen -800 mNHN und -920 mNHN die BHV.

Der Schacht Grillo 4, an dem die Mischanlage für die BHV stand und über den die aufbereiteten Versatzstoffe unter Tage gebracht wurden, wurde mittlerweile verfüllt. Die Schächte Grimberg 2 und der Schacht Haus Aden 2, der Standort der Zentralen Wasserhaltung Haus Aden 2 (ZWH), sowie eine untertägige Verbindungstrecke sind

noch zugänglich. Für die Grundwassermodellierungen wurden ein Fernfeldmodell und drei Nahfeldmodelle abgegrenzt (Detailbericht 5).

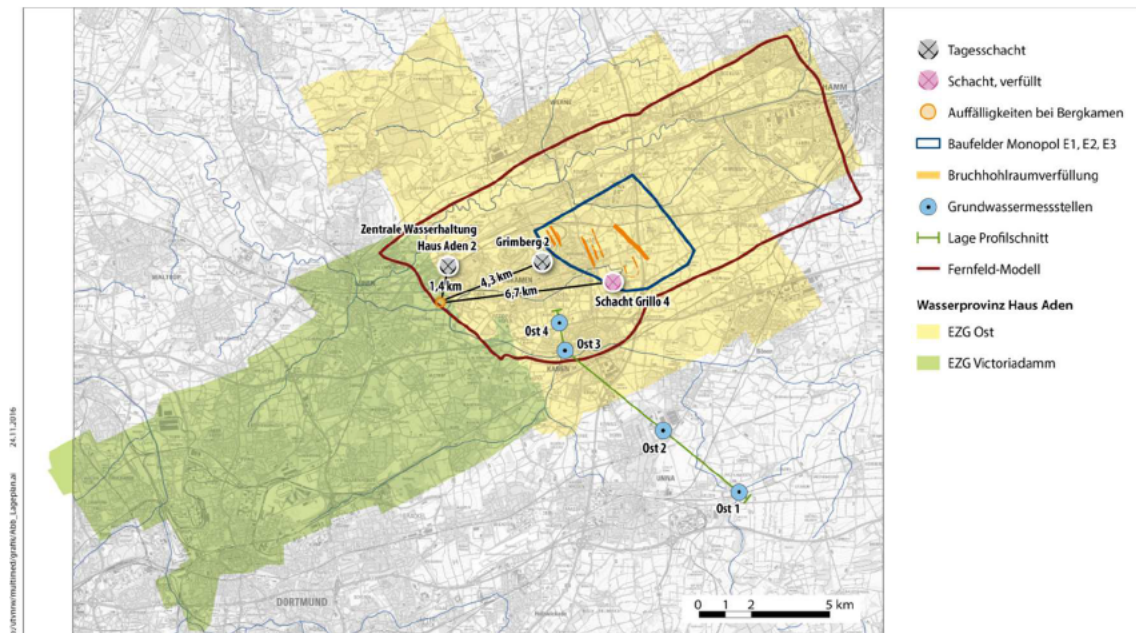


Abb. 2: Überblick über den Untersuchungsraum, die wichtigsten Lokalisationen und Lage des Profils in Detailbericht 1 (ahu AG)

1 Aufgabenstellung

Die Grundannahmen bzw. Kernaussagen der sogenannten ‚Basisgutachten‘ zum Freisetzungspotential anorganischer Stoffe aus bergbaufremden Abfall- und Reststoffen (kurz: Reststoffe), welche die Basis der damaligen Entscheidungen zur Verbringung solcher Rückstände¹ in Grubenräume des Steinkohlebergbaus im Rheinisch-Westfälischen Revier (Bruchhohlraumversatz-Bereiche; kurz: BHV-Bereiche²) gewesen sind, sollen dargestellt und aus heutiger fachlicher Sicht bewertet werden.

Mit einer auf die Langzeitsicherheit³ ausgerichteten Sichtweise wird der Bericht darüber hinaus – auf dem Stand der Wissenschaft – die hydrogeochemischen Prozesse beschreiben, die bei der Wechselwirkung zwischen den versetzten rückstandsbürtigen mineralischen Stoffen und den Tiefengrundwässern ausgelöst werden. Diese wurden von den ‚Basisgutachten‘ nicht explizit benannt und beschrieben. Es sind solche Prozesse, welche die Freisetzung der in diesem Zusammenhang relevanten Schwermetalle Blei, Zink und Cadmium kontrollieren.

Insofern ist dieser Bericht eine zentrale Grundlage für die spätere Risikoabschätzung, da zentrale Grundannahmen/Kernaussagen der ‚Basisgutachten‘ bewertet werden – auf der Basis von Methoden, die dem derzeitigen Stand der Wissenschaft entsprechen und quantitative Aussagen zur Freisetzung relevanter anorganischer Stoffe ermöglichen.

Die mit den ‚Basisgutachten‘ erbrachten Beiträge der damals (1991 bzw. 1998) an den ‚Basisgutachten‘ beteiligten Wissenschaftler zum damaligen Stand und zur Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Erkenntnisse zum Thema ‚Freisetzungspotential anorganischer Stoffe aus bergbaufremden Rückständen und deren Mobilität im Nahfeld‘ sollen durch diese einseitig kritische Sichtweise und Wertung keineswegs geschmälert werden.

Der Teil 1 des Gutachtens bezieht sich auf die Bewertung des BHV im Bergwerk (BW) ‚Haus Aden/Monopol‘ gemäß dem Prinzip des vollständigen Einschlusses⁴.

¹ Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen, Rückstandsgemische aus Müllverbrennungsanlagen und Flugaschen aus Steinkohlenfeuerungsanlage. Auf Rückstände aus der Lack- und Ölschlammverbrennung, auf Gießereialtsande, auf Strahlmittelrückstände und Gipsschlämme wird hier nicht eingegangen.

² Dazu gehören auch die verstürzten Nebengesteine der ausgekohlten Flöze.

³ Die ‚Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen – Kurzfassung - reproduzierte Fassung (1991)‘ nennt in diesem Zusammenhang Zeiträume von mehr als Zehntausend Jahren. In dem hier vorliegenden Bericht sind damit Zeiträume in der Größenordnung von einigem Zehner bis zu einigen Tausend Jahren gemeint. Damit grenzt sich der Bericht von den Kurzzeit-Laborversuchen der ‚Basisgutachten‘ ab, mit denen das Stoffaustragsverhalten der Reststoffe über Zeiträume von meistens weniger als einigen Tagen bis Wochen untersucht wurde.

⁴ Die Forderung danach, „die Abfälle und deren Stoffausträge von der Biosphäre weitgehend und dauerhaft fernzuhalten (Prinzip des dauerhaften Einschlusses)“ entspricht dem Sicherheitsprinzip 4.1 „... Schadstoffe in den Abfällen müssen im einschlusswirksamen Gebirgsbereich konzentriert und eingeschlossen und damit möglichst lange von der Biosphäre ferngehalten werden“, wie es in den ‚Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle‘ (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; 2010) vorgegeben ist. Das Prinzip

„Das Prinzip des vollständigen Einschlusses erfordert, dass die in dem Versatzmaterial enthaltenen Schadstoffe dauerhaft unter Tage eingeschlossen und auf diese Weise von der Biosphäre⁵ ferngehalten werden, so dass ihre Rückkehr zur Biosphäre nicht zu erwarten ist. Dies setzt voraus, dass sich eine möglichst vollständige Abschirmung des Versatzmaterials gegenüber dem Grundwasser (Lösungen und Laugen) erreichen lässt und ein Transport von Schadstoffen bis in die Biosphäre verhindert wird (LAB 1996)“.

Als zentrale Aufgabe zum Themenbereich ‚Stofffreisetzungspotential‘ sind den in den ‚Basisgutachten‘ dargelegten Grundannahmen zu den hydrogeochemischen Kurzzeit-Prozessen solche Argumente und Berechnungsergebnisse gegenübergestellt, mit denen sich die chemisch-thermodynamisch unabwendbare, langfristige Entwicklung⁶ des Stofffreisetzungsverhaltens und der hydrogeochemischen Stabilität der bergbaufremden Rückstände in BHV-Bereichen einschätzen lässt.

Auf dem heutigen Stand der Wissenschaft werden dazu ausschließlich die in den ‚Basisgutachten‘ dokumentierten Daten und Informationen genutzt. Mit diesen Daten und Informationen werden semi-generische⁷, chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeochemische Gleichgewichts- und Stofftransportmodelle zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern aufgebaut.

der „immissionsneutralen Ablagerung“ findet möglicherweise seine Entsprechung im Sicherheitsprinzip 4.2 „... dass Freisetzungen radioaktiver Stoffe aus dem Endlager langfristig die aus der natürlichen Strahlenexposition resultierenden Risiken nur sehr wenig erhöhen“.

⁵ Der Begriff ‚Biosphäre‘ ist im Kontext mit BHV-Maßnahmen nicht definiert. Wenn unter ‚Biosphäre‘ das oberflächennahe, nutzbare Grundwasser (Quartär, oberer Bereich der Kreide, Chloridkonzentrationen ca. 1.000 mg/l) verstanden wird, wird durch das Halten eines Grubenwasserstandes bei -600 mNHN, und damit noch unterhalb der Basis des Deckgebirges, nur über die Grubenwasserhebung und Einleitung in die Lippe ein hydraulischer Kontakt mit der ‚Biosphäre‘ hergestellt. Wenn unter ‚Biosphäre‘ auch das die BHV-Bereiche umgebende Karbon verstanden wird, ist diese Aussage dahingehend zu relativieren, das vor allem nach dem Zusammenbruch pH-Barriere in den BHV-Bereichen – mit dem Nachlassen der durch die versetzten Stoff ausgelösten, pH-erhöhenden Wirkung – eine langandauernde Freisetzung von Schwermetallen (Blei, Zink und Cadmium) in der Konzentrationsgrößenordnung von – in der Spitze – einigen Zehner mg/L erfolgt.

⁶ Über einen Zeitraum von einigen Zehner bis zu einigen Tausend Jahren. Aus nahe liegendem Grund existieren dazu keine empirischen, beispielsweise aus Laborversuchen hergeleiteten Erkenntnisse aus den ‚Basisgutachten‘.

⁷ Semi-generische Modelle sind vereinfachte Abbildungen realer Systeme, die in dieser Ausprägung ihrer Parameter zwar nicht konkret und Standort-bezogen existieren aber die wesentlichen Charakteristika und Parameter realitätsnah berücksichtigen.

Heutige und damalige Möglichkeiten der chemisch-thermodynamisch basierten Modellierung

Die hier im Bericht eingesetzten chemisch-thermodynamisch basierten, hydrogeochemischen Gleichgewichts- und Stofftransportmodelle zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern nutzen das Rechenprogramm PHREEQC des U.S. Geological Survey. Dessen Version 1.0 ist seit 1995 verfügbar, war aber nicht geeignet, den 'Basisgutachten' solche komplexen 1D-Stofftransportmodellierungen zu ermöglichen, wie sie für diesen Bericht durchgeführt wurden und notwendig sind. Zwar existierten in der Zeit, in der die 'Basisgutachten' erarbeitet wurden, andere Modellierungswerkzeuge wie GEOCHEM (seit 1987) oder EQ6 seit (1979), doch waren auch diese Werkzeuge zur Zeit der Erarbeitung der 'Basisgutachten' nicht nutzbar, um komplexe 1D-Stofftransportmodellierungen zu den hydrogeochemischen Stofftransportprozessen bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern zu berechnen.

Zwar wird in den 'Basisgutachten' mehrfach darauf verwiesen, dass chemisch-thermodynamisch kontrollierte Löslichkeitsgleichgewichte zwischen Feststoffphasen und wässrigen Lösungen sowie andere Gleichgewichtsreaktionen der aquatischen Speziesverteilung die Freisetzung von Stoffen aus den Rückständen bzw. das physikalisch-chemischen Verhalten der Rückstände bei deren Elution bzw. Auslaugung steuern können: „Das Szenario von Auflösung und Ausfällung von Stoffen wird von den element- und mineralspezifischen thermodynamischen Eigenschaften sowie von dem, auch durch die Zusammensetzung des Stoffgemischs selbst bedingten, chemischen Milieu der Lösungsphase und den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und der Festsubstanz, Kontaktfläche, Kontaktzeit usw. bestimmt“. „Alle theoretischen Beschreibungen dieser Reaktionen stellen durch die Reduzierung auf wenige Teilaspekte und Elemente immer Vereinfachungen gegenüber den komplexen realen Systemen dar, und können somit lediglich Anhaltspunkte zur Interpretation von Lösungsreaktionen bieten.“ Möglicherweise deshalb werden diese Erkenntnisse (zur „Auflösung und Ausfällung von Stoffen“ und deren „element- und mineralspezifischen thermodynamischen Eigenschaften“) in den 'Basisgutachten' nicht zu quantitativen Aussagen, und zu praktisch nutzbaren Ergebnissen umgesetzt – insbesondere hinsichtlich langfristiger Entwicklungen der Stofffreisetzung. Das ist umso bemerkenswerter, da in den 'Basisgutachten' selbst hinsichtlich der damit erarbeiteten, rein empirisch ermittelten Ergebnisse klar dargestellt wird, dass die angewandten „üblichen Labormethoden“ (zur Einschätzung des Freisetzungspotentials bestimmter Stoffe durch kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuche), „seien es Batch- oder Perkulationsversuche mit hohen hydraulischen Gradienten und kurzen Reaktionszeiten, die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können. Hierzu sind sicherlich noch weitere Forschungsarbeiten sinnvoll und notwendig.“

Rückblickend ist in diesem Zusammenhang festzustellen: Die zur Zeit der Erarbeitung der 'Basisgutachten' zur Verfügung stehenden Modellierungswerkzeuge hätten von den 'Basisgutachtern' genutzt werden können, um einfachste 'Becherglas-/batch-Modelle' (nicht jedoch 1D-Stofftransportmodelle) zu rechnen, um so erstes aber grundlegendes Prozessverständnis zu erarbeiten.

„...“: Wörtliche Zitate aus den 'Basisgutachten'.

Die Ergebnisse solcher 1D-Stofftransportmodellierungen mit PHREEQC werden für den vorliegenden Bericht genutzt, um einen semi-generischen ‚Quellterm‘ zu errechnen, mit dem auf chemisch-thermodynamischer Grundlage abgeschätzt werden kann, wie sich die Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ bei dessen Durchströmung mit Tiefengrundwässern in der Zeit entwickeln wird und welche Stoffausträge dabei aus dem BHV-Bereich zu erwarten sind.

Für die Modellierungen zum BW ‚Haus Aden/Monopol‘ wird als Tiefengrundwasser ein in dieser Tiefe im BW ‚Haus Aden/Monopol‘ gemessenes Wasser verwendet (‚Wedewardt Z2 Wasser‘). In Modellierungen, die als Vorstudien den Modellierungen zum BW ‚Haus Aden/Monopol‘ vorlaufend durchgeführt wurden, um allgemeines Prozessverständnis zu erarbeiten, wurde das sogenannte ‚RAG-Wasser‘ eingesetzt.

Als ‚Quellterm‘ für die numerische Modellierung der Stoffausbreitung im ‚Nahfeld‘ und ‚Fernfeld‘ des BHV-Bereichs, die vom Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft durchgeführt wird (s. Detailbericht 5), wird diejenige chemische Zusammensetzung des Porenwassers angegeben, die nach einer bestimmten Anzahl von Porenwasseraustauschen (PWA) am Ende der Fließstrecken des Tiefengrundwassers/Porenwassers durch den BHV-Bereich auftreten. Für die jeweils letzte Zelle auf den Fließstrecken des Tiefengrundwassers (zwischen 10 und 100 Meter Fließstrecke) als Porenwasser durch den BHV-Körper, aus dem dieses Porenwasser in den Grundwasserraum des unmittelbaren Nahfeldes übertreten wird, wird angegeben:

- die jeweilige Anzahl der Porenwasseraustausche N [-] (für PWA) im gesamten BHV-Bereich
- das dementsprechende kumulierte Wasser/Feststoffverhältnis (WFV_{kum} [kg/kg]) im gesamten BHV-Bereich, das sich mit der Anzahl der Porenwasseraustausche N kontinuierlich erhöht (weil kumuliert immer mehr Porenwasser durch den BHV-Bereich geströmt ist) und
- für die jeweilige Anzahl der Porenwasseraustausche N und das kumulierte Wasser/Feststoffverhältnis (WFV_{kum} [kg/kg]) die berechnete chemische Zusammensetzung des Porenwassers – einschließlich der pH-Werte und der Blei-, der Zink- und der Cadmiumkonzentrationen.

Eine konkrete Zeit, über die sich das Stoffaustragsverhalten des BHV-Bereichs entwickelt, kann mit den hier durchgeführten PHREEQC 1D-Stofftransportmodellierungen nicht angegeben werden, da die einzelnen PWA nicht immer gleich lang sind. Zu Beginn – in der instationären Flutungsphase – dauert ein PWA der BHV-Bereiche nur wenige Wochen, da noch ein sehr hohes hydraulisches Gefälle zwischen dem bereits gefluteten Grubengebäude und dem BHV-Bereich besteht. Wenn sich stationäre Strömungsverhältnisse eingestellt haben, ist das hydraulische Gefälle wesentlich kleiner, und der einzelne PWA dauert wesentlich länger (Mittelwert 34 Jahre).

Der Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft hat mit seinen Modellierungen zur instationären und 3D-Strömung des Tiefengrundwassers konkrete Abstandsgeschwindigkeiten berechnet. Damit ist es möglich, den PWA konkrete Zeitachsen zuzuordnen.

Bei ihren numerischen Modellierungen des sorptions-kontrollierten Stofftransports und für den Langzeitsicherheitsnachweis berücksichtigten die ‚Basisgutachten‘ die Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber. ‚Quellterme‘ für die numerischen Modellierungen des sorptions-kontrollierten Stofftransports, werden von der GRS lediglich für die Schwermetalle Blei, Zink und Cadmium angegeben. Diese Elemente stellen mit ca. 1.700 t auch die Hauptmasse der verbrachten Schwermetalle im BW ‚Haus Aden/Monopol‘ dar (Detailbericht 3).

Mit folgenden Parametern ist das Stofffreisetzungsverhalten der Reststoff-bürtigen Mineralphasen in den BHV-Bereichen des BW ‚Haus Aden/Monopol‘ bei den durchgeführten 1D-Stofftransportmodellierungen quantifiziert und als ‚Quellterm‘ an delta h übergeben worden

- der pH-Wert
- die Konzentrationen von Zink, Blei und Cadmium sowie
- die Konzentrationen von Aluminium, Barium, Carbonat-Kohlenstoff, Calcium, Chlorid, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Sulfat- und Sulfid-Schwefel, Silizium und Strontium.

Für weitere Parameter bzw. Stoffe (z.B. weitere Schwermetallkonzentrationen) kann im Rahmen dieser Begutachtung kein ausreichend abgesichertes konzeptionelles Modell aufgebaut werden – als Grundlage für eine chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeochemische Gleichgewichts- und Stofftransportmodellierung zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern. Welche Stoffe hier relevant sein können, wird im Kapitel 5.7.5 beschreiben.

Falls weitere Parameter betrachtet werden sollten, wären folgende Informationen erforderlich:

- Art der chemisch-mineralogischen Bindungsform dieser Elemente in den Reststoffen
Liegen sie primär, vor dem Reaktionskontakt mit dem Tiefengrundwasser z.B. als Karbonate vor, als Hydroxide, als Sulfate, als Chloride, als Hydroxo-Karbonat, als Hydroxo-Sulfat, als Hydroxo-Chloride vor; sind sie lediglich sorptiv an die Mineralphasen der Hauptbestandteile gebunden oder bilden sie damit Mischphasen?
- Jeweiligen Menge, mit der sie (in der unbekannten Bindungsform) im Reststoff-bürtigen Mineralphasengemisch vorhanden sind
- Jeweilige Art der chemisch-mineralogischen Bindungsform dieser Elemente, die sich bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern bilden können (potentielle sekundäre Phasen).

Der hier vorliegende Bericht wird einzelne der in den ‚Basisgutachten‘ dargelegten Sachverhalte und Aussagen⁸ (‚Kernaussagen‘ bzw. ‚Grundannahmen‘)

- zur Stofffreisetzung aus den verbrachten bergbaufremden Rückständen in wässrige Eluate bzw. in die Tiefengrundwässer, welche die Hohlräume in den BHV-Bereichen füllen (Porenwässer) sowie
- zu den Stoffausträgen aus den mit Tiefengrundwässern/Porenwässern erfüllten Hohlräumen der BHV-Bereiche hinein in die Tiefengrundwässer des die BHV-Bereiche direkt umgebenden Gebirges (Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘)

darstellen und sie mit eigenen Überlegungen, Einschätzungen und chemisch-thermodynamisch basierten Modellierungen zu anorganisch-hydrogeochemischen Prozessen in diesem Geosystem konfrontieren.

⁸ Wörtliche Zitate aus diesen ‚Basisgutachten‘ sind in „...“ gesetzt. Um den Text dieses Berichts flüssig lesbar zu halten, wurde darauf verzichtet, auf jeweils einzelne dieser Quellen zu verweisen.

2 Basis der damaligen Entscheidungen

Die hier zu bewertenden ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ hinsichtlich anorganisch-hydrogeochemischer Prozesse der Stofffreisetzung und der Stoffausbreitung, welche die Basis der damaligen Entscheidungen bildeten sowie die Grundannahmen, auf die sich die Entwicklung eines Hilfsmittels zur Beurteilung der Sicherheit in der Langzeitphase (kurz: Langzeitsicherheits-Tool) stützt, sind in den folgend aufgeführten ‚Basisgutachten‘ dokumentiert.

Basis-Gutachten

- Machbarkeitsstudie: Jäger, B., Obermann, P. & F. L. Wilke (1990); Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall und Reststoffen; 3. Band: Kapitel III; 318 Seiten; im Auftrag des Landesamtes für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf.
- Kurzfassung der Machbarkeitsstudie: Jäger, B., Obermann, P. & F. L. Wilke (1990); Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen – Kurzfassung - reproduzierte Fassung; Herausgegeben vom Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf.
- Abschlussbericht der DMT: DMT (1991); Verhalten von mobilisierten Schadstoffen in der Umgebung von Untertagedeponien; 170 Seiten. Zugänglich als DMT-Bericht aus Forschung und Entwicklung: Klinger, Ch. (1994); Mobilisationsverhalten von anorganischen Schadstoffen in der Umgebung von untertägigen Versatzbereichen am Beispiel von Reststoffen aus Müllverbrennungsanlagen im Steinkohlengebirge des Ruhrkarbons; 170 Seiten; Bochum.

Hilfsmittel zur Beurteilung der Sicherheit in der Langzeitphase (Langzeitsicherheits-Tool; bei der Vorlage der GRS-Berichte war die BHV im BW ‚Haus Aden / Monopol‘ bereits abgeschlossen)

- GRS – 140: Baltes, B.; Hrsg., 1998; Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein. Abschlussbericht (Hauptband).
- GRS – 140/2: Baltes, B.; Hrsg., 1998; Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein. Abschlussbericht; Fachband 2; Geochemische Daten.
- GRS – 140/5: Baltes, B.; Hrsg., 1998; Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein. Abschlussbericht; Fachband 5; Methodenentwicklung.

An der Erarbeitung dieser Grundannahmen waren folgende Fachleute aus unterschiedlichen Institutionen bzw. Unternehmen beteiligt:

- Prof. Dr. [REDACTED],
- Dipl.-Ing. [REDACTED],
- Prof. Dr. [REDACTED],
- Dipl.-Geol. [REDACTED],
- Prof. Dr. [REDACTED],
- Dipl.-Ing. [REDACTED],
- Dr. [REDACTED] und weitere Mitarbeiter der Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH/Köln,
- Dr. [REDACTED] und weitere Mitarbeiter der Deutschen Montan Technologie (DMT)/Essen,
- Prof. Dr. [REDACTED],
- Mitarbeiter der Ruhrkohle AG.

Nicht zu den mit dem vorliegenden Bericht zu bewertenden Basisgutachten gehört der GRS Bericht 182 (SODA; Datenbank zur Bestandsaufnahme und Bewertung geochemischer Informationen zum Verhalten von Abfallinhaltsstoffen im Deckgebirge einer UTD/UTV)⁹. Allerdings werden die damit vom ‚Basisgutachter‘ GRS vorgestellten wissenschaftlichen Ansätze, die in die Modellierung der GRS zur Stoffausbreitung eingehen, in diesem Bericht mit ihren ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ ebenfalls ausgewertet.

Zur Charakterisierung der Tiefengrundwässer, die in die mit dem vorliegenden Bericht erarbeiteten hydrogeochemischen Modellierungen zur Stofffreisetzung aus den BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ eingesetzt werden, sind für Tiefengrundwasseranalysen aus dem BW ‚Haus Aden/Monopol‘ (s. Detailbericht 3) herangezogen worden.

⁹ Brasser, Th., J. Mönig, C. Scherschel und M. Verhoff (2002): Sorptionsdatenbank SODA, Datenbank zur Bestandsaufnahme und Bewertung geochemischer Informationen zum Verhalten von Abfallinhaltsstoffen im Deckgebirge einer UTD/UTV; GRS-Bericht GRS – 182; 116 Seiten.

3 Vorbemerkung

Die vorliegende Detailbericht und die Bewertung bezieht sich auf solche ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘, die hinsichtlich der ‚Eignung von Steinkohlebergwerken zur Untertageverbringung von Abfall und Reststoffen‘ getroffen und in den zuvor genannten ‚Basisgutachten‘ dargestellt wurden¹⁰. Auf diese ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ stützt sich das mit den ‚Basisgutachten‘ entwickelte Langzeitsicherheits-Tool, das dazu entwickelt wurde, die Sicherheit von Bergwerken für die Untertageverbringung von bergbaufremden Rückständen in der Langzeitphase zu „demonstrieren“.

In dem vorliegenden Detailbericht werden diese ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ (abgekürzt: ‚Kernaussagen‘) hinsichtlich anorganisch-hydrogeochemischer Prozesse zusammenfassend referiert. Zu ihnen wird unter Langzeitsicherheitsaspekten – in erster Linie vor dem Hintergrund des heutigen Kenntnisstandes und heutiger Methodik – bewertend Stellung genommen.

Die Bewertungsklassifikation ist: ‚sachgerecht und gültig‘, ‚nicht vollständig sachgerecht‘, ‚nicht nachgewiesen‘ und/oder ‚nicht gültig‘. Dabei wird zunächst, in einem ersten Teil des Berichtes, auf der Grundlage des mit den ‚Basisgutachten‘ vorgelegten Erkenntnisstandes bewertend Stellung genommen. Auf der Grundlage von Modellierungsergebnissen zu chemisch-thermodynamischen Gleichgewichts- und Stofftransportberechnungen, die im Rahmen des hier vorliegenden Berichts durchgeführt wurden, kann dann, in einem weiteren Teil des Berichtes, eine nochmalige Bewertung der wichtigsten ‚Kernaussagen der Basisgutachten‘ erfolgen.

Um diese bewertende Stellungnahme eindeutig nachvollziehbar darstellen zu können, orientiert sich die Struktur des Textes der Stellungnahme an den Prozessabläufen hinsichtlich der Stofffreisetzung und der Stoffmobilität im Geosystem ‚Tiefengrundwasser im nahen und fernen Festgesteinsumfeld von Rückstands-verfüllten bergbaulichen Hohlräumen‘.¹¹ Dabei wird die Stofffreisetzung aus den verbrachten bergbaufremden Rückständen in den BHV-Bereichen hinein in die Tiefengrundwässer, die als Porenwässer die Hohlräume in den BHV-Bereichen füllen, mit

- der Art der Stoffe,
- den Massenanteilen der aus den bergbaufremden Rückständen freisetzbaren Stoffe, bezogen auf ihre Masse in den verbrachten bergbaufremden Rückständen,
- den Stoffkonzentrationen in den die BHV-Bereiche füllenden Tiefengrundwässern in zeitlicher Entwicklung

betrachtet.

¹⁰ Aussagen zur Verbringung bergbaufremder Rückstände in anderen Bergwerken (u.a. in Eisenerzbergwerken) sind nicht Gegenstand dieser Bewertung.

¹¹ An einigen Stellen des hier vorliegenden Berichts werden Wiederholungen einzelner Textpassagen notwendig.

Zu diesen Aspekten der Stofffreisetzung und Stoffmobilität im Geosystem werden jeweils zunächst einzelne, in den ‚Basisgutachten‘ dargelegte Sachverhalte und Aussagen mit ihren ‚Kernaussagen‘ abschnittsweise referiert. In den unmittelbar daran anschließenden Textpassagen desselben Abschnitts wird dazu bewertend Stellung genommen.

Weil in den ‚Basisgutachten‘ eine durchaus unterschiedliche fachliche Begrifflichkeit für einen bestimmten Sachverhalt verwendet wird, werden in diesem Detailbericht – so weit als möglich – diejenigen Fachbegriffe benutzt, die in den Berichten der GRS (kurz: ‚GRS-Berichte‘) benutzt wurden.

Abschnittsweise referiert und bewertet werden Darstellungen und Aussagen der ‚Basisgutachten‘ zu folgenden Aspekten der Stofffreisetzung und der Stoffmobilität¹².

- 1) Die Art der für die ‚Grundannahmen/Kernaussagen‘ berücksichtigten anorganischen Stoffe in den Rückständen und die aus Laborversuchen zur Schadstofffreisetzung aus den Rückständen hergeleiteten ‚Kernaussagen / Grundannahmen‘.
- 2) Die ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ zum Geosystem.
- 3) Die aus Laboruntersuchungen zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens der Schwermetalle (K_D - und K_F -Wert mit dem zugehörigen N-Werten) hergeleiteten ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘.
- 4) Die ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ zu den hydrogeochemischen Prozessen in den Teilen des Geosystems.
- 5) Die ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ zur Abbildung der hydrogeochemischen Prozesse in den Modellen des Langzeitsicherheit-Tools.

Insbesondere unter Langzeitsicherheitsaspekten werden dabei solche ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ berücksichtigt, welche

- die Prinzipien des ‚vollständigen Einschlusses‘ und/oder der ‚immissionsneutralen Verbringung‘ der bergbaufremden Rückstände sowie
- das physikalische und chemische Verhalten der bergbaufremden Rückstände in verschiedenen Betriebsphasen

betreffen.

Mit den ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ der ‚Basisgutachten‘ zur potentiellen Freisetzung von Stoffen aus den Rückständen bzw. zum physikalisch-chemischen Verhalten der Rückstände zeigt sich anhand von kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen¹³,

¹² Die Wiederholung ganzer Textpassagen aus soll der besseren Nachvollziehbarkeit der Argumentation im Zusammenhang dienen.

¹³ Versuchsdauer: Meist 24 Stunden bis zu einigen Wochen oder Monaten. Untersuchte Massen an Rückständen: Meist im Bereich von Hunderten bis zu Tausenden Gramm. Auf die Art und Weise, wie diese Freisetzungs- bzw. Elutionsversuche (Batch- und Perkulations-Versuche) durchgeführt wurden, wird hier nicht eingegangen.

- dass bestimmte Stoffe in bestimmten Stoffkonzentrationen und mit bestimmten Massenanteilen aus den bergbaufremden Rückständen durch Elutionsversuche mit wässrigen Lösungen freigesetzt werden und
- dass bestimmte hydrogeochemische Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern ablaufen.

Das sind allerdings rein empirisch ermittelte Ergebnisse aus kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen, die insbesondere keine ‚extrapolierten‘ Aussagen zur langfristigen Entwicklung der Stofffreisetzung und des Stoffaustrags (bis zu Jahrzehntausenden bzw. Hunderttausenden) zulassen. Zudem sind diese empirisch ermittelten Ergebnisse in den ‚Basisgutachten‘ nicht auf ihre Plausibilität und Gültigkeit hinsichtlich allgemein gültiger Stoffgesetze (wie der chemisch-thermodynamisch basierten Einstellung von chemischen Reaktionsgleichgewichten von Feststoffphasen und wässrigen Lösungen) ausgewertet und geprüft worden. Zwar wird in den ‚Basisgutachten‘ mehrfach darauf verwiesen, dass chemisch-thermodynamisch kontrollierte Löslichkeitsgleichgewichte zwischen Feststoffphasen und wässrigen Lösungen sowie andere Gleichgewichtsreaktionen der aquatischen Speziesverteilung die Freisetzung von Stoffen aus den Rückständen bzw. das physikalisch-chemischen Verhalten der Rückstände bei deren Elution bzw. Auslaugung steuern können: „Das Szenario von Auflösung und Ausfällung von Stoffen wird von den element- und mineralspezifischen thermodynamischen Eigenschaften sowie von dem, auch durch die Zusammensetzung des Stoffgemischs selbst bedingten, chemischen Milieu der Lösungsphase und den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und der Festsubstanz, Kontaktfläche, Kontaktzeit usw. bestimmt“. „Alle theoretischen Beschreibungen dieser Reaktionen stellen durch die Reduzierung auf wenige Teilaspekte und Elemente immer Vereinfachungen gegenüber den komplexen realen Systemen dar¹⁴, und können somit lediglich Anhaltspunkte zur Interpretation von Lösungsreaktionen bieten.“ Möglicherweise deshalb werden diese Erkenntnisse (zur „Auflösung und Ausfällung von Stoffen“ und deren „element- und mineralspezifischen thermodynamischen Eigenschaften“) in den ‚Basisgutachten‘ nicht zu quantitativen Aussagen, und zu praktisch nutzbaren Ergebnissen umgesetzt – insbesondere hinsichtlich langfristiger Entwicklungen der Stofffreisetzung.

Das ist umso bemerkenswerter, als in den ‚Basisgutachten‘ selbst hinsichtlich der damit erarbeiteten, rein empirisch ermittelten Ergebnisse klar dargestellt wird, dass die angewandten „üblichen Labormethoden“ (zur Einschätzung des Freisetzungspotentials bestimmter Stoffe durch kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuche), „seien es Batch- oder Perkulationsversuche mit hohen hydraulischen Gradienten und kurzen Reaktionszeiten, die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können. Hierzu sind sicherlich noch weitere Forschungsarbeiten sinnvoll und notwendig.“

¹⁴ Allerdings ist es exakt diese Herangehensweise, die in den ‚Basisgutachten‘ – und hier lediglich rein qualitativ, verbal-argumentativ beschreibend und immer dort, wo es gerade für passend erachtet wird, genutzt wird.

In Kenntnis dieser Tatsachen machen die ‚Basisgutachten‘ – auf der Grundlage rein empirisch ermittelter Erkenntnisse und ohne ein quantitatives Prozessverständnis, das auf relevanten Stoffgesetzmäßigkeiten beruht – in ihrer Konsequenz weitreichende Aussagen zur Stofffreisetzung und zur Stoffausbreitung. Sie kennzeichnen die Natur der in den BHV-Bereichen lagernden bergbaufremden Rückstände als „innere geochemische Barriere“ und als „effektive hydraulische Barriere“, in der verschiedene, unvollständig bekannte und quantitativ nicht beschriebene Prozesse wie Mineralausfällungen sowie die Gebirgskompaktion zu einer Art Selbstverdichtung führen.

Nachdem die ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ der ‚Basisgutachten‘ zu der Art relevanter Stoffe und ihrer potentiellen Freisetzung referiert und bewertet sind, wird deshalb mit hydrogeochemischen numerischen Modellierungen diesem empirischen, beschreibenden Ansatz der kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuche ein wissenschaftlicher Ansatz gegenübergestellt, der auf den allgemein gültigen Stoffgesetzen der chemisch-thermodynamisch basierten Berechnung von chemischen Reaktionsgleichgewichten in wässrigen Lösungen beruht. Mit diesem Ansatz soll auf dem heutigen Stand von Wissenschaft und Praxis anhand vereinfachter, semi-generischer Systeme und mit den aus den ‚Basisgutachten‘ vorliegenden Daten gezeigt werden, dass „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen), welche die kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen „nicht widerspiegeln können“ (so die ‚Basisgutachten‘) allgemein gültigen und übertragbaren chemisch-thermodynamischen Berechnungen zugänglich sind. Es ist selbstverständlich, dass in der zur Verfügung gestellten Bearbeitungszeit für diesen hier vorliegenden Bericht lediglich anhand semi-generischer (und nicht detailliert Fall-spezifischer) Modellierungen Aussagen zum Stofffreisetzungsverhalten hergeleitet werden können (vgl. Abschnitt 1. ‚Aufgabenstellung‘). Das ist umso deutlicher zu betonen, da das hydrogeochemische Verhalten der Rückstände – im Hinblick auf advektiv und diffusiv angetriebene Stoffausträge aus den BHV-Bereichen (‚Quelltermbeschreibung‘) – sowohl hydrogeochemische (Stofffreisetzung und Stoffkonzentration) als auch geohydraulische Implikationen (Veränderung der Permeabilität der versetzten Rückstände durch Auflösung/Stofffreisetzung) hat. Mehr noch, dabei prägen Interaktionen zwischen hydrogeochemischen und geohydraulischen Prozessen die zeitliche Entwicklung wesentlicher Zustandsgrößen des Systems ‚Rückstände in den BHV-Bereichen im Kontakt mit Tiefengrundwässern‘.

Unter diesem Gesichtspunkt muss jede, an einer langfristigen Perspektive ausgerichtete Aussage dazu, wie sich die in den ‚Basisgutachten‘ angesprochenen hydrogeochemischen Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der Rückstände „bei den vielfältigen geochemischen Prozessen“ und die damit verbundenen Auswirkungen¹⁵ entwickeln werden, folgenden Sachverhalt berücksichtigen: Die bergbaufremden Rückstände bestehen zu mehr oder weniger großen Anteilen aus ‚mehr oder weniger gut‘ wasserlöslichen Feststoffen (meist zwischen einigen Gramm und wenigen Hundert Gramm pro Kilogramm Rückstand)¹⁶. Das hydroge-

¹⁵ Einschließlich der Auswirkungen auf die Porosität und die Durchlässigkeit der Rückstände für Grundwässer.

¹⁶ Zusätzlich zu den ‚relativ gut wasserlöslichen‘ Feststoffphasen (wie Halit/NaCl und Sylvit/KCl) können sich auch Mineralphasen, die wie Quarz (Hauptbestandteil der Feststoffe in den Rückständen) als ‚relativ schlecht wasserlöslich‘ gelten, in größeren Mengen in solchen Porenwässern innerhalb der Rückstände lösen, wenn die Porenwässer erhöhte pH-Werte (ca. pH 10 bis 12) aufweisen. Hohe pH-Werte sind typisch für die wässrigen Eluate der Rückstände. Solche Reaktionen der Quarzlösung ähneln einem als Schädigungsmechanismus für Beton beschriebenen Prozess, der zu einer starken Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeit von Beton-Feststoffkörpern führen kann, die u.a. aus

ochemische Verhalten der Rückstände hat – im Hinblick auf eine Stofffreisetzung in die Porenwässer und/oder auf einen Stoffaustrag aus bzw. mit diesen Porenwässern in das ‚Nahfeld‘ – sowohl hydrogeochemische als auch geohydraulische Aspekte und Implikationen. Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der versetzten Rückstände sind simultan ablaufende Reaktionen, die ein komplexes Netz ineinandergreifender hydrogeochemischer Reaktionen aufbauen („vielfältige geochemische Prozesse“), deren Entwicklungsrichtung chemisch-thermodynamisch kontrolliert wird. Von geohydraulischer Art sind die Veränderungen der Porosität und der Durchlässigkeit der versetzten Rückstände durch die hydrogeochemischen Reaktionen – insbesondere der Auflösung bei der Stofffreisetzung. Die beiden Teilprozesse sind in der Art miteinander gekoppelt, dass Stoffauflösungen (= Stofffreisetzung in die wässrige Lösung = Abnahme des Feststoffvolumens im Rückstand) zur Vergrößerung der Porosität und damit verbunden auch der Durchlässigkeit führen können; Ausfällungen von Stoffen (= Stoffdemobilisation aus in der wässrigen Lösung = Zunahme des Feststoffvolumens im Rückstand) dagegen können zu einer Verringerung von Porosität und Permeabilität führen – so die hier vertretene Sichtweise.

Insofern ist das chemisch-thermodynamisch kontrollierte Löslichkeitsverhalten der Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern – insbesondere unter dem Gesichtspunkt der langfristigen Prozessentwicklung – von entscheidender Bedeutung. Denn die aus den versetzten Rückständen (aus bzw. mit den Porenwässern) austretenden Stoffmassenströme ergeben sich aus

- den durch Löslichkeitsgleichgewichte und daran gekoppelten Gleichgewichten aquatischer Spezies kontrollierten Konzentrationen der aus den mineralischen Feststoffphasen freigesetzten Stoffe,
- den die versetzten Rückstände (in Abhängigkeit u.a. von der Durchlässigkeit) durchströmenden Volumenströmen an Tiefengrundwasser und
- den diffusiven Stoffmassenströmen in Abhängigkeit u.a. von Zeitdauer, den Konzentrationsgradienten und der Porosität/Tortuosität der durchströmten Rückstände, die sich in der Zeit ändern – in Abhängigkeit von den hydrogeochemischen Prozessen der Stoffauflösung/ Stoffausfällung.

Hinweise darauf, dass selbst bei Kurzzeit-Elutionsversuchen im Labor in durchströmten Säulen eine solche, sich auf die geohydraulischen Eigenschaften der Rückstände auswirkende Netto-Auflösung mineralischer Feststoffe aus den Rückständen abläuft, sind den ‚Basisgutachten‘ zu entnehmen: „Aufgrund der hohen“ wasser-„löslichen“ Volumenanteile in den Reststoffproben treten häufig Randumläufigkeiten bzw. Ausspülungen im Probenkörper (solcher Perkulationsversuche mit durchströmten Säulen) auf
...“

Portlandzement und SiO₂-haltige Phasen (wie Quarz) aufgebaut sind: die sogenannte ‚Alkali-Kieselsäure-Reaktion‘. Dabei wird zunächst ‚Kieselsäure‘ aus SiO₂-haltigen Phasen (wie Quarz) mobilisiert/freigesetzt. Nachfolgend kann die ‚gelöste Kieselsäure‘ mit gelösten Alkali-Ionen reagieren, die in großer Menge u.a. aus dem in den Rückständen vorhandenen NaCl-Salz zur Verfügung stehen oder mit den Tiefengrundwässern antransportiert werden, und in Form (meist gelförmiger) Alkalisilikate ausgefällt werden.

Vor diesem risikorelevanten Hintergrund werden chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeochemische Gleichgewichtsmodellierungen zu den folgenden Fragen durchgeführt.

- Sind die mit den ‚Basisgutachten‘ nachgewiesenen mineralischen Bestandteile der Rückstände (primär vorhanden oder nach dem Kontakt mit wässrigen Lösungen neu gebildet) löslich in Tiefengrundwässern mit semi-generischer¹⁷ Zusammensetzung?
- Welche Mengen dieser primären, potentiell instabilen Bestandteile der Rückstände lösen sich im Kontakt mit solchen Tiefengrundwässern auf?
- Welche Mengen von instabilen, mineralischen Bestandteilen der Rückstände lösen sich im (wiederholten) Kontakt mit solchen Tiefengrundwässern auf und wandeln sich in welche Mengen dabei neugebildeter, stabiler Mineralphasen um?
- Welche Nettobilanz der Molmengen aufgelöster und ausgefallter Mineralphasen ergibt sich bei wiederholtem Kontakt mit Tiefengrundwässern semi-generischer Zusammensetzung?
- Welche Stoffkonzentrationen (u.a. von Blei, einem der Stoffe von besonderer Relevanz) treten dabei in den Porenwässern innerhalb der BHV und in deren ‚Nahfeld‘ auf?

Solche Modellierungen sollen dazu beitragen, quantitatives Prozessverständnis zu erarbeiten, das auf relevanten Stoffgesetzmäßigkeiten beruht. Denn der Forschungsansatz der ‚Basisgutachten‘ ist rein empirischer Natur. Dessen Ergebnisse

- führen zu keinem quantitativen Prozessverständnis,
- werden nicht mit Stoffgesetzmäßigkeiten verknüpft und
- sind deshalb nicht übertragbar.

¹⁷ So nicht real existierend; aber realitätsnah und vereinfacht in der Zusammensetzung.

4 Art der für die Grundannahmen berücksichtigten anorganischen Stoffe und die aus Laborversuchen zur Schadstofffreisetzung aus den Rückständen hergeleiteten Grundannahmen der Basisgutachten

4.1 'Kernaussagen/Grundannahmen'

In den ‚Basisgutachten‘ werden diejenigen ‚Kernaussagen/Grundannahmen‘ dargestellt, die hinsichtlich des hydrogeochemischen Verhaltens solcher anorganischen Stoffe relevant sind, die potenziell aus den eingelagerten bergbaufremden Rückständen freigesetzt und ausgetragen werden können. Das betrifft zunächst (in diesem Abschnitt des vorliegenden Berichts) die Stofffreisetzung aus den in die BHV-Bereiche verbrachten bergbaufremden Rückständen in die Tiefengrundwässer/Porenwässer, die die Hohlräume in den BHV-Bereichen füllen werden

- mit der Art der Stoffe,
- mit den Massenanteilen der aus den bergbaufremden Rückständen freigesetzten Stoffe, bezogen auf ihre Masse in den verbrachten bergbaufremden Rückständen und
- mit den Stoffkonzentrationen in zeitlicher Entwicklung.

In die BHV-Bereiche des Bergwerks ‚Haus Aden/Monopol‘ sind folgende bergbaufremde Rückstände verbracht worden: vorwiegend Rückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen und kohlegefeuerten Kraftwerken/Feuerungsanlagen sowie geringere Mengen an Rückständen aus Klärschlammverbrennungsanlagen.

Als „vernachlässigbar“ in Bezug auf eine „Qualitätsverschlechterung“ der Tiefengrundwässer durch einen Stoffaustrag aus den versetzten Rückständen werden seitens der GRS-Berichte die rückstandsbürtigen anionischen Bestandteile („Hauptelemente wie z.B. Sulfat oder Chlorid“) angesehen, weil die „Tiefenwässer“ von Natur aus „hohe Salzgehalte“ aufweisen.

Die Machbarkeitsstudie macht quantitative Angaben zur chemischen Zusammensetzung bergbaufremder Rückstände (u.a. Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen; Rückstandsgemische aus Müllverbrennungsanlagen; Rückstände aus der kommunalen Klärschlammverbrennung) auch hinsichtlich der Chlorid- und Sulfatgehalte, die zusammen die Größenordnung von einigen Gramm bis zu wenigen Hundert Gramm pro Kilogramm Rückstand ausmachen. Während die Chloridkonzentrationen in wässrigen Eluaten der Rückstände bei kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Schüttel- und Säulenversuchen meist einige Zehner Gramm pro Liter Eluat (g/l) erreichen, liegen die Sulfatkonzentrationen in den Eluaten lediglich meist bei einigen wenigen g/l.

Mit unterschiedlich konzipierten, kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuchen zur Freisetzung von Stoffen aus verschiedenen bergbaufremden Rückständen („Flugaschen und Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen“) in unterschiedliche wässrige Lösungen unter unterschiedlichen Temperatur und Druckbedingungen zeigt auch der DMT-Abschlussbericht, dass Stoffe mit erheblichen bzw. relevanten Anteilen ihrer Gesamtgehalte aus diesen Rückständen in wässrige Lösun-

gen freigesetzt werden können. Der DMT-Abschlussbericht gibt Chloridkonzentrationen von einigen Gramm bis zu wenigen Zehner Gramm pro Liter an, die bei Elutionsversuchen in wässrige Lösungen freigesetzt werden; diese liegen – teilweise deutlich – unterhalb der Chloridkonzentrationen in Grubenwässern in tieferen Bereichen des Gebirges (18 bis 86 g/l in Teufen von bis zu 800 Meter). Im Vergleich zu den Sulfatkonzentrationen von Grubenwässern (von einigen Zehntel Gramm bis zu wenigen Gramm pro Liter) können die Sulfatkonzentrationen in manchen Eluatn bergbaufremder Rückstände (meist bei einigen Gramm pro Liter) dagegen deutlich höher liegen.

In den GRS-Berichten wird das „toxische Potential der Versatzstoffe“ (bergbaufremde Rückstände: Filterstäube und Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen; Flugasche aus Steinkohlenfeuerungsanlagen; Gipsschlamm aus Kraftwerksentschwefelungsanlage) mit in den Rückständen enthaltenen Schwermetallen begründet. Diese Schwermetalle sind aus ihren in den Rückständen vorhandenen chemischen Bindungsformen in unterschiedliche wässrige Lösungen bei Laborversuchen freisetztbar; sie können mobilisiert werden. Dabei lösen sich die entsprechenden Schwermetall-haltigen Feststoffe auf: Versatz-„Materialien besitzen meist ein geringes bis mittleres Potential an mobilisierbarem Inhalt (Salze, Schwermetalle)“.

Das Langzeitsicherheits-Tool /GRS 1989) für eine Sicherheitsanalyse der Verbringung bergbaufremder Rückstände arbeitet mit numerischen Modellierungen (Simulationen) des Transports von in Grundwässern gelösten Schwermetallen – unter Berücksichtigung des „toxischen Potentials der Versatzstoffe“. Die GRS hat im Rahmen einer „Sicherheitsanalyse Standortmodelle zur Beschreibung der Grundwasserströmungssituation und des Schadstofftransports“ entwickelt „und in numerische Rechenmodelle umgesetzt. Mit diesen Rechenmodellen wurden dann die Transportvorgänge simuliert“. Damit soll das Transportverhalten rückstandsbürtiger Schwermetalle im Geosystem ‚Tiefengrundwasser im nahen und fernen Festgesteinsumfeld von Rückstandsverfüllten bergbaulichen Hohlräumen‘ abgebildet und geprüft werden.

Die Ausführungen in den GRS-Berichten zu den „Geochemischen Eingangsdaten für die Stofftransportmodellierung“ machen deutlich, dass die numerische Modellierung der hydrogeochemischen Prozesse beim reaktiven Stofftransport auf stoffspezifischen Sorptionskennwerten¹⁸ für Schwermetalle beruht. Die Untersuchungen, Aussagen und Grundannahmen der GRS-Berichte zur hydrogeochemischen Mobilität grenzen die potenziell aus den verbrachten Rückständen freisetzbaren Stoffe auf ausgewählte Schwermetalle ein; erwähnt werden: Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Nickel, Chrom und auch das Metalloid Arsen.

Die Untersuchungen der GRS-Berichte zum „Mobilisationsverhalten der Reststoffe“, mit denen eine mögliche Freisetzung von Stoffen aus den Rückständen in Kontakt mit wässrigen Lösungen quantifiziert werden soll, machen quantitative Angaben bzw.

¹⁸ Der Verteilungskoeffizient K_D -Wert bzw. der K_{Fr} -Wert mit dem zugehörigen N-Werten für Freundlich Isothermen. Diese Werte kennzeichnen die Mobilität der Schwermetalle in wässrigen Lösungen, die in Sorptions-Wechselwirkung mit den Gesteinskörpern stehen. Modellierungen dieser Sorptionswechselwirkungen („Sorptionsverhalten“) erlauben es – so die Annahme der ‚Basisgutachten‘ – unter der angenommenen Bedingung, dass die ‚Sorptions‘ der einzige mobilitätsbestimmende Prozess ist, zu berechnen, wie hoch die Konzentration der Schwermetalle in solchen wässrigen Lösungen (z.B. Grundwässer im Festgestein) ist, wenn sich das Sorptionsgleichgewicht zwischen wässriger Lösung und sorbierendem Festgestein eingestellt hat. Die dazu notwendigen K_D - bzw. K_{Fr} - und zugehörigen N-Wert werden empirisch für unterschiedliche hydrogeochemische Milieus ermittelt. Dazu wurden entsprechende Laborversuche durchgeführt.

„Grundannahmen“ für die Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber und Kupfer sowie für Arsen, Calcium, Sulfat, Natrium, Chlorid und den pH-Wert. Lediglich in Ansätzen wird auch auf die Elemente Chrom, Kupfer und Arsen eingegangen: „Das geochemische Verhalten von Chrom und Arsen wird im Folgenden etwas ausführlicher beschrieben, da diese Elemente ansonsten nicht weiter untersucht wurden“.

Für die Schwermetalle (Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber) wird in den GRS-Berichten der jeweilige stoffspezifische Sorptionskennwert ermittelt und angegeben, der für die numerische Modellierung des sorptions-kontrollierten Transports von Schwermetallen (Stoffausbreitung) benötigt wird. „In umfangreichen Untersuchungen wurde die Sorption“ für die „Schwermetalle (Pb, Zn, Cd, Hg) in Abhängigkeit von untertage-spezifischen Milieubedingungen (Temperatur, pH-Wert, Salinität, Redoxmilieu) quantifiziert.“

Das hydrogeochemische Verhalten aller übrigen anorganischen Stoffe, die als Bestandteile unterschiedlicher bergbaufremder Rückstände identifiziert und mit ihren darin enthaltenen Gehalten analysiert wurden, wird, wenn diese Stoffe in den Berichten GRS erwähnt werden, rein argumentativ beschreibend abgehandelt und nicht mit ‚Kennwerten‘ (Sorptionskennwerten oder ähnliche) gekennzeichnet. Im Abgleich mit den Analysen der Rückstände zeigt sich, dass dies u.a. folgende Elemente betrifft: Kupfer und Chrom (mit den weiter oben im Text angeführten Einschränkungen), Nickel, und Vanadium (Schwermetalle); Arsen, Barium, Strontium und Zirkon; Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Sulfat-S, Chlorid. Im Abgleich mit den Angaben des Abschlussberichts der DMT betrifft dies auch das Element Molybdän; im Abgleich mit den Angaben der Machbarkeitsstudie auch die Elemente/Stoffe Eisen, Mangan, Silber, Zinn, Antimon, Beryllium, Kobalt, Selen, Thallium, Bor, Lithium, Sulfat-S, Chlorid, Sulfid, Phosphat, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Fluorid und Cyanid.

Quantitative ‚Grundannahmen‘ hinsichtlich der Art der von den GRS-Berichten für relevant gehaltenen, in den numerischen Modellierungen der hydrogeochemischen Prozesse beim sorptions-kontrollierten Stofftransport und für den Langzeitsicherheitsnachweis berücksichtigten anorganischen Schadstoffe (deren Stoffausbreitung nach der Stofffreisetzung aus den BHV-Bereichen) werden also lediglich für die Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber gemacht. ‚Quellterme‘¹⁹, mit denen für die numerischen Modellierungen der hydrogeochemischen Prozesse beim sorptions-kontrollierten Stofftransport entsprechende Stoffausträge aus den BHV-Bereichen quantitativ beschrieben werden könnten, werden für die Schwermetalle Blei, Zink und Cadmium angegeben.

¹⁹ Im Hinblick auf die Stoffausträge aus den mit Tiefengrundwasser/Porenwasser erfüllten Hohlräumen der versetzten Rückstände hinein in die Tiefengrundwässer des die BHV direkt umgebenden Gebirges (‚Nahfeld‘), die mit diffusiven und auch mit advektiven Stoffmassenströmen erfolgen, wobei Porenwasser aus dem BHV-Bereichs austritt, ist festzustellen, dass die GRS-Berichte als ‚Quellterme‘ lediglich die zeitliche Entwicklung der Schwermetallkonzentrationen – über einige Hundert Jahre – definieren. Mit dieser Art einer ‚Quellterm-Definition‘ wird außer Acht gelassen, dass die aus den BHV-Bereichen austretenden Porenwässer nicht ausschließlich Schwermetalle als gelöste Bestandteile führen. Tatsächlich treten – mit der Advektion – das Porenwasser selbst mit allen darin gelösten Bestandteilen (u.a. mit den Konzentrationen der H⁺- und OH⁻-Ionen, der Calcium-, Natrium-, Kalium-, Sulfat- und Chlorid-Ionen sowie der Schwermetall-Ionen) in das Grundwasserströmungsfeld des ‚Nahfeldes‘ über. Es sind alle diese Ionen, die den Stoffaustrag ausmachen, das hydrogeochemische Milieu im ‚Nahfeld‘ und das hydrogeochemische Verhalten der ausgetragenen Schwermetalle beeinflussen – und damit auch den sorptions-kontrollierten Stofftransport (siehe auch Kap. 7 dieses Berichts).

Aus den Kernaussagen der GRS-Berichte zum ‚Quellterm‘ für Blei und der ihn beschreibenden empirischen Funktion für die Bleikonzentration in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoff-Verhältnis bzw. von der Zeit (Abbildungen 2.5/2 und 5.1.1./8.) lässt sich herleiten, dass die ‚Basisgutachten‘ davon ausgehen und ihre Modellierungen zur Stoffausbreitung im ‚Nah- und Fernfeld‘ entsprechend aufbauen, dass die Bleikonzentrationen in den aus den BHV-Bereichen austretenden Porenwässern

- über einige Jahrzehnte nach dem ersten Kontakt mit Tiefengrundwässern hoch sein werden (zwischen 2000 und 10 mg/l; maximal bis zu 2,4 g/l, Abbildung 5.1.1./11.) und
- danach zwar kontinuierlich geringer werden, aber
- über einige Jahrhunderte auf einem Niveau zwischen zehn und einem Zehntel Milligramm pro Liter bleiben.

In Verbindung damit macht die GRS (im Abschnitt 5.1.1.3. ‚Kopplung zum Fernfeld‘) deutlich, wie sie für die Simulationen mit dem Langzeitsicherheitstool den Zeitmaßstab für die Stoffausträge aus den BHV-Bereichen vorgibt: Der „Zeitpunkt“ zudem die „maximal eluierbare Stoffmenge aus der UTD ausgetragen wurde“ „liegt bei etwa 60 Jahren“. Weiterhin beschreibt die GRS (im Abschnitt 5.1.1.2 ‚Ergebnisse und Interpretation‘) im Hinblick auf die zeitliche Entwicklung des Stoffaustrags aus BHV-Bereichen: „Nach ca. 50 bis 60 Jahren werden nur noch vernachlässigbar kleine Konzentrationsmengen gelöst und die Gesamtmenge an austragbaren Konzentrationsmengen ist erreicht.“

Im Hinblick auf die zeitliche Entwicklung von Stoffausträgen stellt der DMT-Abschlussbericht dagegen fest: „Abschätzungen unter Verwendung der oben genannten Durchlässigkeiten“ bergbaufremder Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern „ergeben, daß die pH-Werte bei einer Beeinflussung des Versatzes durch Laugungsvorgänge mehr als 100.000 Jahre stabil bleiben müssten. Unter Übertragung der Labordaten wären in diesen Zeiträumen mit stabilem basischen pH-Milieu“ (pH-Werte zwischen ca. 10 und 12) „maximale Schwermetallausträge möglich, die den in den Kaskadenschüttelelutionen ermittelten Werten entsprechen (s. Tab. 7.1)²⁰. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß in diesen Zeiträumen der Einfluß von stoffinternen Reaktionen (z.B. Mineralneubildungen) die Puffereigenschaften des Materials beeinflusst. Derartige Prozesse können den Einfluß der Laugung (Abfuhr von Hydroxiden) überlagern. Exakte Berechnungen lassen sich daher nicht durchführen.“

Die GRS-Berichte beziehen sich sowohl auf das Prinzip der Immissionsneutralität als auch auf das Prinzip des vollständigen Einschlusses. Im Teil 1 des Gutachtens ist für das BW ‚Haus Aden/Monopol‘ der vollständige Einschluss zu bewerten. In einem Teil 2 des Gutachtens ist für andere BW auch das Prinzip der Immissionsneutralität zu bewerten.

²⁰ Allerdings gibt die Tabelle 7.1 des DMT-Abschlussberichts die Schwermetallausträge in Form von „wasserlöslichen Anteilen“ in der Dimension mg/kg Rückstand an; Stoffkonzentrationen in wässrigen Lösungen oder Stoffmassenströme werden nicht genannt. Mit der Abbildung 2.5/1 geben die GRS-Berichte Bleikonzentrationen in unterschiedlichen wässrigen Eluaten von Rückständen an, die bei fünf von elf dargestellten Elutionsversuchen oberhalb von 250 mg/l liegen.

Die Aussagen im Folgenden beziehen sich – unabhängig vom BW ‚Haus Aden/Monopol‘ – auf generelle Aussagen in den GRS-Berichten zum Prinzip der Immissionsneutralität.

Hinsichtlich einer Einschätzung dazu, ob ein Versatz von Rückständen als immissionsneutral bewertet werden kann, wird in den GRS-Berichten nicht hergeleitet und dargestellt²¹, welche Konzentrationen von Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber in den Grundwässern des gesamten Rheinisch-Westfälischen Steinkohlenreviers (Schichtfolgen des Karbons und des Deckgebirges vom Zechstein bis zum Bottroper Mergel) die „geogene Beschaffenheit“ der Wässer definieren, die den Porenraum in den BHV-Bereichen füllen und durchströmen und danach in das ‚Nahfeld‘ übertreten werden. Das wäre – im Sinne der GRS-Berichte – die Voraussetzung dafür, dass ein Nachweis hinsichtlich einer immissionsneutralen Ablagerung geführt werden könnte.

Auch der DMT-Abschlussbericht liefert (mit der Tabelle 2.4, die Machbarkeitsstudie zitierend) „nur in sehr geringem Umfang Daten zur Schwermetallführung der natürlichen Solen“, „die Aussagen zur geogenen Hintergrundbelastung erlauben würden“. Dabei wird zudem nicht klar, ob die Angaben sich auf die Schichtfolgen des Karbons oder auch auf die des jüngeren Deckgebirges vom Zechstein bis zum Bottroper Mergel beziehen. „Obergrenzen für tolerierbare Schwermetallausträge stellen die natürlichen geogen bedingten Schwermetallführungen der Grubenwässer dar“, wie sie in der Tabelle 2.4 des Abschlussberichtes der DMT aufgeführt sind. Genannt werden in diesem Zusammenhang: Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Chrom, Nickel, Arsen, Quecksilber und Vanadium.

Unter Bezug auf eine mögliche Immissionsneutralität stuft der Abschlussbericht der DMT²² „die in vielen zu prüfenden Reststoffen“ (bergbaufremde Rückstände) „dominierenden Elemente Kalzium, Natrium, Kalium, Chlorid und Schwefel usw. im untertägigen Milieu als immissionsneutral und damit unproblematisch“ ein. „Karbonat sowie aus dem Glühverlust abzuleitendes Hydroxid als unverbrauchtes Reaktionsreagenz“ werden in diesem Zusammenhang als zusätzliche Stoffe genannt, ebenso wie Strontium.

Der Abschlussbericht der DMT zielt darauf ab, Erkenntnisse zur „Freisetzung von Schadelementen“ aus „bislang als bedingt geeignet eingestuften z.T. hochbelasteten Flugaschen und Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen“ sowie „zu den geochemischen Barriereigenschaften des Versatzraumumfeldes“ zu erarbeiten. Als „Schadelemente“ werden im Abschlussbericht der DMT Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Chrom und Nickel genannt.

Neben den Hauptbestandteilen (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5) nennt der Abschlussbericht der DMT – zusätzlich zu den vorgenannten „Schadelementen“ – die Elemente Barium, Vanadium, Molybdän, Quecksilber und Arsen als Bestandteile „des Filterstaubes“.

Mit unterschiedlich konzipierten kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuchen zur Freisetzung von Stoffen aus verschiedenen bergbaufremden Rückständen in unterschiedliche wässrige Lösungen unter unterschiedlichen Temperatur- und Druckbedingungen zeigt der DMT-Abschlussbericht, dass Stoffe mit erheblichen Anteilen ihrer

²¹ Weder mit allgemeinem Bezug noch Standort-spezifisch.

²² Wie auch die GRS-Berichte.

Gesamtgehalte aus solchen Rückständen freigesetzt werden können. Die Summe der maximal in wässrige Lösungen freisetzbaren Mengen an Kalzium, Natrium, Kalium, Chlorid und Sulfat aus solchen bergbaufremden Rückständen kann laut DMT-Bericht die Größenordnung zwischen einigen Gramm und wenigen hundert Gramm pro Kilogramm Rückstand erreichen, wobei die pH-Werte in den eluierenden, wässrigen Lösungen meist im Niveau zwischen pH 12 und pH 11 liegen. „Auch die Analysen des Mineralbestandes“ in bergbaufremden Rückständen, die solchen Elutionsversuchen ausgesetzt waren, „bestätigen“, dass „die im REA-Salz dominierenden Kalzium-Chlorid-Hydroxid-Hydrate von den Lösungen fast vollständig zerstört“ und aufgelöst bzw. umgebildet werden. Solche von der DMT untersuchten bergbaufremden Rückstände sind zu einem erheblichen Teil (von einigen Gramm bis zu einigen hundert Gramm pro Kilogramm der Rückstände) in wässrigen Lösungen ‚mehr oder weniger leicht‘ löslich.

Hinzu kommen erhebliche Mengen an in wässrige Lösungen freisetzbaren Schwermetallen. Die pH-abhängig mobilisierbare Schwermetallgehalte (in der Bindungsform: ‚wasserlöslich‘, ‚hydroxidisch‘ und ‚karbonatisch‘) in den REA-Salzen und in den Filterstäuben von Müllverbrennungsanlagen variieren laut DMT-Abschlussbericht in folgenden Größenordnungen.

- Zink: bis zu mehrere Tausend mg/kg Rückstand
- Blei: mehrere Hundert bis Tausend mg/kg Rückstand
- Kupfer: mehrere Hundert mg/kg Rückstand
- Cadmium: mehrere Zehner bis zu Hundert mg/kg Rückstand
- Arsen: einige bis dreißig mg/kg Rückstand
- Molybdän: einige bis einige Zehner mg/kg Rückstand
- Chrom: einige bis zwanzig mg/kg Rückstand
- Vanadium: einige bis zehn mg/kg Rückstand
- Nickel: einige mg/kg Rückstand

Im Hinblick auf das Freisetzungspotential von solchen bergbaufremden Rückständen bei kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuchen im Labor stellt der DMT-Bericht zusammenfassend fest, dass „Blei, Cadmium, Zink und Kupfer aus dem REA-Salz durch die Extraktionslösungen nahezu vollständig mobilisiert“ werden.“ „In den Filterstäuben schwanken die mit dem Verfahren erfassbaren“ in wässrige Lösungen freisetzbaren „Anteile zwischen 40 % und 60 % der Gesamtgehalte“ dieser Schwermetalle“ (Blei, Cadmium, Zink und Kupfer).

Ihre bei Laborversuchen ermittelten Untersuchungsergebnisse zur Stofffreisetzung aus den bergbaufremden Rückständen in wässrige Lösungen fasst die DMT – im Hinblick auf reale Geosysteme mit Tiefengrundwässern in langfristiger Entwicklung – wie folgt zusammen: „Abschätzungen unter Verwendung der oben genannten Durchlässigkeiten“ bergbaufremder Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern (k_f -Werte meist zwischen 10^{-07} bis 10^{-12} m/s) „ergeben, daß die pH-Werte bei einer Beeinflussung des

Versatzes durch Laugungsvorgänge mehr als 100000 Jahre stabil bleiben müßten. Unter Übertragung der Labordaten wären in diesen Zeiträumen mit stabilem basischen pH-Milieu“ (pH-Werte zwischen ca. 10 und 12) „maximale Schwermetallausträge möglich, die den in den Kaskadenschüttelelutionen ermittelten Werten entsprechen (s. Tab. 7.1). Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß in diesen Zeiträumen der Einfluß von stoffinternen Reaktionen (z.B. Mineralneubildungen) die Puffereigenschaften des Materials beeinflusst. Derartige Prozesse können den Einfluß der Laugung (Abfuhr von Hydroxiden) überlagern. Exakte Berechnungen lassen sich daher nicht durchführen.“²³

Auch die Machbarkeitsstudie macht quantitative Angaben zur chemischen Zusammensetzung der bergbaufremden Rückstände (Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen; Rückstände aus der kommunalen Klärschlammverbrennung; Rückstandsgemische aus Müllverbrennungsanlagen²⁴) hinsichtlich „üblicher Parameter“: Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Arsen, Molybdän, Chrom, Nickel, Vanadium, Eisen, Mangan, Silber, Zinn, Antimon, Beryllium, Kobalt, Selen, Thallium, Barium, Strontium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Bor, Lithium, Sulfat-S, Chlorid, Sulfid, Phosphat, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Fluorid und Cyanid. Mit kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen zur Freisetzung von Stoffen aus solchen Rückständen in unterschiedliche wässrige Lösungen (destilliertes Wasser und ein „Chlorid-Wasser“) zeigt die Machbarkeitsstudie, dass manche der in den bergbaufremden Rückständen nachgewiesenen Stoffe (u.a. Schwermetalle) mit relevanten Anteilen ihrer Gesamtgehalte aus solchen Rückständen freigesetzt werden können. Ähnlich wie der DMT-Abschlussbericht nennt die Machbarkeitsstudie entsprechende Anteile in der Größenordnung von einigen Prozent bis zu einigen Zehner Prozenten.

Die explizit aufgeführten Schwermetallkonzentrationen (von Blei, Zink, Cadmium) liegen in den Eluaten meist

- zwischen einem und Tausend mg/l für Blei
- zwischen einem und Tausend mg/l für Zink
- zwischen einem Hundertstel und Zehn mg/l für Cadmium.

Gemessen an ihrer Konzentration im Eluat im Vergleich zur Konzentration in der eluierenden wässrigen Lösung und im Vergleich zum entsprechenden Richtwert der Depo-nieklasse 2 sind, wie die Machbarkeitsstudie darstellt, folgende Stoffe relevant, hinsichtlich ihrer potentiellen Freisetzung aus den Rückständen in die Tiefengrundwässer, die den Porenraum der Rückstände füllen: Blei, Cadmium, Zink, Selen, Antimon, Zinn, Fluorid, Kupfer, Vanadium und Phosphat.

Auch bei sogenannten ‚Containerversuchen im Technikumsmaßstab‘, bei denen über ca. 300 Tage aus – im Vergleich zu Kurzzeit-Elutionsversuchen – wesentlich größeren Mengen bergbaufremder Rückstände (mehrere Hundert kg; Filterstaub einer Müllverbrennungsanlage bzw. eine Mischung des Filterstaubes mit Gipsschlamm) freisetzbare Stoffe in wässrige Lösungen ausgelaugt werden, steigen die pH-Werte in den Eluaten

²³ Es bleibt offen, was damit gemeint sein soll.

²⁴ Auf Rückstände aus der Lack- und Ölschlammverbrennung sowie aus der Rauchgasreinigung, auf Gießereialsande und Strahlmittelrückstände wird hier in diesem Bericht nicht eingegangen.

auf ca. pH 9 an, ohne dass in dieser Zeit schon „ein pH-Wert-Maximum erreicht wird“. Wie in den Basisgutachten zu den Ergebnissen solcher ‚Container-Versuche‘ dargestellt wird, liegen die Konzentrationen von Blei, Zink und Cadmium in den Eluaten mit Werten $< 1,0$ mg/l deutlich unterhalb der bei den Kurzzeit-Elutionsversuchen freigesetzten Konzentrationen (bis zu einigen Tausend mg/l für Blei und Zink, bis zu einigen Zehner mg/l für Cadmium). Die auslaugbaren Schwermetallanteile liegen bei Batchversuchen um mindestens ein bis zwei Größenordnungen höher als bei Containerversuchen.

Zur physikalisch-mechanischen Konsistenz der versetzten Rückstände nimmt der Detailbericht 3 ausführlich Stellung.

4.2 Bewertende Stellungnahme zu den ‚Kernaussagen bzw. Grundannahmen‘ mit einer Risikoeinschätzung in der ‚Gesamtsicht‘

Die ‚Kernaussagen bzw. Grundannahmen‘ der ‚Basisgutachten‘,

- dass die „in vielen zu prüfenden Reststoffen dominierenden Elemente Kalzium, Natrium, Kalium, Chlorid, Schwefel“ sowie auch das „Karbonat“ „im untertägigen Milieu als immissionsneutral und damit unproblematisch“ angesehen werden kann und
- dass in Bezug auf eine „Qualitätsverschlechterung“ der Grundwässer die rückstandsbürtigen anionischen Bestandteile („Hauptelemente wie z.B. Sulfat oder Chlorid“) als „vernachlässigbar“ angesehen werden können

sind im Wesentlichen sachgerecht, nachvollziehbar hergeleitet und können als gültig akzeptiert werden. Diese Aussagen wurden auf dem damaligen Stand der wissenschaftlichen Methodik erarbeitet und können auch auf dem heutigen Stand als gültig akzeptiert werden.

Das gilt allerdings nicht für die ‚Kernaussage bzw. Grundannahme‘ zum „Hydroxid als unverbrauchtes Reaktionsreagenz“: Denn in den Eluaten mancher der bergbaufremden Rückstände halten sich die pH-Werte – in Abhängigkeit des Lösung-/Feststoff-Verhältnisses – im Bereich zwischen 10 und 12. Die Aktivität (proportional zur Konzentration) der freien Hydroxid-Ionen liegt damit um etwa fünf Zehnerpotenzen höher als in Tiefengrundwässern; ein Übertritt solcher Wässer aus den BHV-Bereichen in deren ‚Nahfeld‘ kann nicht als immissionsneutral angesehen werden, auch wenn pH-Pufferreaktionen den pH-Wert in vom Stoffaustrag betroffenen Tiefengrundwässern kontrollieren können. Hier greift die Bewertung ‚nicht vollständig sachgerecht aber unproblematisch‘²⁵. Über welche Zeiträume diese nicht-immissionsneutrale Wirkung der Rückstände auf den pH-Wert der Tiefengrundwässer innerhalb der Porenräume der BHV-Bereiche und im unmittelbaren Nahfeld anhalten wird, kann auf der Grundlage der ‚Basisgutachten‘ nicht sicher – insbesondere nicht unter Langzeitsicherheitsaspekten (über Jahrhunderte bis zu Jahrzehntausenden) – eingeschätzt werden.

²⁵ Im Hinblick auf mögliche Risiken für Beschaffenheit von Grundwässern im Geosystem.

Dieselbe Bewertung als ‚nicht vollständig sachgerecht aber unproblematisch‘ betrifft auch den möglichen Austrag von Sulfat, weil im Vergleich zu den Sulfatkonzentrationen von Grubenwässern (meist weniger als ein Zehntel Gramm bis zu wenigen Gramm pro Liter) die Sulfatkonzentrationen in manchen Eluaten deutlich höher liegen können. Ein Übertritt solcher Wässer aus BHV-Bereichen in das ‚Nahfeld‘ kann – unter diesen Umständen – nicht als immissionsneutral angesehen werden.

Die Untersuchungen der ‚Basisgutachten‘ zur Kennzeichnung der bergbaufremden Rückstände (REA-Salze; Filterstäube von Müllverbrennungsanlagen, Rauchgasreinigungsrückstände aus Hausmüllverbrennungsanlagen, Rückstandsgemische aus Müllverbrennungsanlagen) als potentielle Quellen für erhebliche Mengen an in wässrige Lösungen freisetzbaren Schwermetallen (insbesondere Blei, Zink und Cadmium) entsprechen dem damaligen Stand Wissenschaft. Diese Grundannahme ist sachgerecht und kann als gültig akzeptiert werden.

Als ‚sachgerecht und gültig‘ zu bewerten ist auch die Einschätzung der ‚Basisgutachten‘, dass die im Rahmen der ‚Basisgutachten‘ angewandten „üblichen Labormethoden“ (zur Einschätzung des Freisetzungspotentials durch kleinmaßstäbliche Kurzzeit-Elutionsversuche), „seien es Batch- oder Perkulationsversuche mit hohen hydraulischen Gradienten und kurzen Reaktionszeiten, die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können. Hierzu sind sicherlich noch weitere Forschungsarbeiten sinnvoll und notwendig.“ Mit dieser Einschätzung wird sicherlich die Kennzeichnung der untersuchten bergbaufremden Rückstände als potentielle Quellen für erhebliche Mengen an in wässrige Lösungen freisetzbaren Schwermetallen (insbesondere Blei, Zink und Cadmium) und OH-Ionen nicht ungültig. Auch unabhängig davon, dass die „vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht“ durch solche Laborversuche „widergespiegelt“ werden können, stellen sich bei den kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen hydrogeochemische Verhältnisse ein, bei denen „ein Austrag unzulässig hoher Schadstoffemissionen aus den in Grubenräumen mit potentiellen Wasserwegsamkeiten eingebrachten Abfällen und Reststoffen in den meisten untersuchten Fällen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann“, so die Machbarkeitsstudie. Dazu stellt die Machbarkeitsstudie zusammenfassend und beurteilend fest: „Selbst wenn für die Beurteilung möglicher Schadstoffemissionen nur die wichtigsten Schwermetalle Blei, Cadmium und Zink herangezogen werden, ergibt sich“ „in nahezu allen untersuchten Fällen mindestens bei einem dieser Schadstoffe eine deutliche Überschreitung der Konzentration im Eluat gegenüber der im Eluens (Cl-Grubenwasser) geogen vorhandenen Stoffkonzentration.“

Dabei sind nicht allein die Stoffkonzentrationen von Bedeutung. Auch die pH-abhängig mobilisierbaren Stoffmassen an rückstandsbürtigen Schwermetallen, die in der Größenordnung von mehreren Zehner Milligramm bis zu mehreren Tausend Milligramm pro Kilogramm Rückstand liegen können, sind als relevant einzuschätzen. Die Untersuchungen, welche diese Ergebnisse erbracht haben, entsprechen dem heutigen Stand von Wissenschaft und Methodik, in dem Sinne, dass das langfristige Stofffreisetzungsverhalten der in den BHV-Bereichen versetzten bergbaufremden Rückstände mittels – wie auch immer gearteter kleinmaßstäblicher Kurzzeit-Elutionsversuche – nicht sicher prognostiziert werden kann.

Weil zudem in den GRS-Berichten nicht dargestellt ist, welche Konzentrationen von Blei, Zink, Cadmium, Quecksilber in den Tiefengrundwässern des Rheinisch-Westfälischen Steinkohlereviere (Schichtfolgen des Karbons und des Deckgebirges vom Zechstein bis zum Bottroper Mergel) die „geogene Beschaffenheit“ dieser Wässer

definieren, könnte ein eventuell mit dem Langzeitsicherheits-Tool erarbeiteter Sicherheitsnachweis daher lediglich darauf beziehen, ob die rückstandsbürtigen Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber von der Biosphäre weitgehend und dauerhaft fern gehalten werden können. Es würde der Bewertungsmaßstab fehlen, anhand dessen – nach dem Prinzip der immissionsneutralen Ablagerung – beurteilt werden könnte, ob Austräge der rückstandsbürtigen Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber schädliche Verunreinigungen oder nachhaltige Veränderungen des Grundwassers gegenüber der geogenen Beschaffenheit besorgen lassen, die geologischen Schichtfolgen des Karbons und des jüngeren Deckgebirges betreffend.

Es wird in den GRS-Berichten nicht explizit beschrieben, warum die Schwermetalle Kupfer, Nickel, Chrom, Vanadium und Molybdän sowie die übrigen, in den Rückständen mit ihren Gehalten analysierten Elemente wie u.a. Arsen und Barium in den Modellierungen mit dem Langzeitsicherheits-Tool nicht berücksichtigt werden. Hinweise auf tatsächlich deutlich erhöhte Konzentrationen und eine Mobilität z.B. des Schwermetalls Kupfer im System ‚Grubenwässer/Festgesteine des Ruhrkarbons und des Deckgebirges‘ finden sich in vorliegenden Grubenwasseranalysen. Zumindest lokal und zeitweilig treten hier geogene (oder anthropogen beeinflusste) Kupferkonzentrationen im Bereich von 10 bis 150 $\mu\text{g l}^{-1}$ auf²⁶. Von Schleyer & Kerndorff (1992²⁷) wird die Obergrenze des geogenen Normalbereichs für die Kupferkonzentration in Grundwässern von oberflächennahen Lockergesteinsgrundwasserleitern mit 12 $\mu\text{g l}^{-1}$ angegeben.

Auch Barium, dessen Vorkommen in den Rückständen nachgewiesen ist, ist unter bestimmten hydrogeochemischen Bedingungen – in Grubenwässern mit niedrigen Sulfatkonzentrationen – tatsächlich hoch mobil²⁸; die Bariumkonzentrationen können dort dauerhaft hohe Werte in der Größenordnung von 50 bis 250 mg l^{-1} erreichen. In den aktuellen Grubenwasseranalysen des BW ‚Haus Aden/Monopol‘ liegen die Bariumkonzentrationen allerdings bei ca. 2 mg/l .

Insofern ist festzustellen: Auch andere rückstandsbürtige Stoffe, nicht ausschließlich die vier für den Langzeitsicherheitsnachweis ausgewählten Schwermetalle (Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber), sind potenziell im betrachteten Geosystem mit Tiefengrundwässern mobil und im Hinblick auf den Gewässerschutz relevant. Das zeigt auch das „Hintergrundpapier Steinkohle zum Bewirtschaftungsplan 2016 – 2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas“²⁹. Das Papier gibt diejenigen abgeschätzten Anteile der Stofffrachten u.a. von Barium in den Gewässern der Einzugsgebiete von Emscher, Lippe, Ruhr und Ems an, die mit Grubenwässern in diese Gewässer verfrachtet werden. Im Jahr 2013 lag dieser Anteil zwischen 21% (Ruhr) und 60% (Emscher).

Mit einer auf die Langzeitsicherheit ausgerichteten Sichtweise können folgende Einschätzungen zu solchen, mit den BHV-Bereichen verbundenen Risiken für die Be-

²⁶ Analysen von gehobenen Grubenwässern aus den Wasserhaltungen verschiedener Schachtanlagen (Concordia, Carolinenglück, Robert Müser, Zollverein).

²⁷ Schleyer, R. & H. Kerndorff; 1992; Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen; VCH, Weinheim.

²⁸ Analysen von gehobenen Grubenwässern aus den Wasserhaltungen verschiedener Schachtanlagen (Concordia, Zollverein-Stinnesstrecke).

²⁹ Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

schaffenheit von Grundwässern und Grundwasserleitern abgegeben werden, die von den ‚Basisgutachten‘ nicht explizit als Risiken benannt und beschrieben werden. Dazu werden die in diesem Zusammenhang wichtigsten Aussagen der ‚Basisgutachten‘ in diesem Abschnitt für eine ‚Gesamtsicht‘ dargestellt – auch wenn sie zuvor schon einmal in diesem Bericht referiert worden sind.

- Aus hydrogeochemischer (Gesamt-) Sicht bestehen die bergbaufremden Rückstände in den BHV-Bereichen – zu mehr oder weniger großen Anteilen – aus Feststoffen, die – mehr oder weniger leicht oder gut – löslich in wässrigen Lösungen sind. Die Summe der bei kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuchen im Rahmen der ‚Basisgutachten‘ in unterschiedliche wässrige Lösungen freigesetzten Massen an Kalzium, Natrium, Kalium, Chlorid und Sulfat aus solchen bergbaufremden Rückständen liegt zwischen einigen Gramm und wenigen hundert Gramm pro Kilogramm Rückstand.
- Bei den Laborversuchen zur Stofffreisetzung aus den Rückständen stellen sich in den eluierenden, auslaugenden wässrigen Lösungen (entmineralisiertes Wasser; synthetische Grubenwässer) pH-Werte meist im Niveau zwischen pH 9 und pH 12 ein, über weite Bereiche des Feststoff/Wasser-Verhältnisses.
- Mit den in ihnen „enthaltenen Schwermetallen“ weisen die bergbaufremden Rückstände ein „toxisches Potential“ auf, so stellen es die ‚Basisgutachten‘ fest. Mit den unterschiedlich ausgelegten Kurzzeit-Elutionsversuchen im Labor (Batch- und Perkolationsversuche) zeigen die ‚Basisgutachten‘, dass Schwermetalle aus ihren in den Rückständen enthaltenen Bindungsformen in wässrige Lösungen freisetzbar sind. Sie können mobilisiert werden. Dabei lösen sich die entsprechenden Schwermetall-haltigen Feststoffe auf: Versatz-„Materialien besitzen meist ein geringes bis mittleres Potential an mobilisierbarem Inhalt (Salze, Schwermetalle)“, so stellen es die ‚Basisgutachten‘ dar.
- Zusammen mit den Anteilen wasserlöslicher Hauptbestandteile der Rückstände, die aus (mineralischen) Feststoffphasen wie z.B. Halit / NaCl , Sylvit / KCl , Anhydrit / CaSO_4 , Gips / $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Calcit / CaCO_3 , Ettringit / $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Portlandit / $\text{Ca}(\text{OH})_2$, und Ca-Hydroxochloridphasen / $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Kurzzeit-Elutionsversuchen in wässrige Lösungen freisetzbar sind³⁰, lösen sich „pH-abhängig mobilisierbare Schwermetallgehalte“ in den wässrigen Eluaten. Das sind vorwiegend solche Schwermetalle, die in den Rückständen in den Bindungsformen „wasserlöslich, hydroxidisch und karbonatisch“ feststoffgebunden waren. In den von den ‚Basisgutachten‘ untersuchten Rückständen variieren solche bei kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuchen in wässrige Lösungen freisetzbaren Schwermetallgehalte³¹ meist in folgenden Größenordnungen
 - Zink: bis zu mehreren Tausend mg/kg Rückstand
 - Blei: mehrere Hundert bis Tausend mg/kg Rückstand
 - Cadmium: mehrere Zehner bis zu Hundert mg/kg Rückstand

³⁰ Glasige Feststoffphasen in den Rückständen bleiben hier unberücksichtigt; ihr Stofffreisetzungsverhalten kann nicht mit chemisch-thermodynamischen Modellierungen beschrieben werden.

³¹ Hier sind diejenigen Schwermetalle aufgeführt, welche die vergleichsweise höchsten Gehalte aufweisen.

- Kupfer: bis zu mehreren Hundert mg/kg Rückstand.
- In den wässrigen Eluaten solcher Rückstände treten dabei die Schwermetalle Blei, Zink und Cadmium mit Konzentrationen meist im Bereich
 - zwischen einem und Tausend mg/l für Blei
 - zwischen einem und Tausend mg/l für Zink
 - zwischen einem Hundertstel und Zehn mg/l für Cadmium.

auf.

Auch bei sogenannten ‚Containerversuchen im Technikumsmaßstab‘, bei denen über ca. 300 Tage aus – im Vergleich zu Kurzzeit-Elutionsversuchen – wesentlich größeren Mengen bergbaufremder Rückstände (mehrere Hundert kg; Filterstaub einer Müllverbrennungsanlage bzw. eine Mischung des Filterstaubes mit Gipsschlamm) freisetzbare Stoffe in wässrige Lösungen ausgelaugt werden, steigen die pH-Werte in den Eluaten auf ca. pH 9 an, ohne dass in dieser Zeit schon „ein pH-Wert-Maximum erreicht wird“. Wie in den Basisgutachten zu den Ergebnissen solcher ‚Container-Versuche‘ dargestellt wird, liegen die Konzentrationen von Zink, Cadmium und Blei in diesen Eluaten mit Werten < 1,0 mg/l deutlich unterhalb der bei den Kurzzeit-Elutionsversuchen freigesetzten Konzentrationen (bis zu tausend mg/l für Blei und Zink, bis zu einigen Zehner mg/l für Cadmium). „Die auslaugbaren Schwermetallanteile liegen bei Batchversuchen um mindestens ein bis zwei Größenordnungen höher als bei Containerversuchen. Mineralneubildungen können bei letzteren (Container-Versuche) zusätzlich den Porenraum zementieren, so daß die hydraulische Barrierewirkung“ (der versetzten Rückstände) „erhöht und der Reststoff im Extremfall nur noch umströmt und nicht mehr durchströmt werden kann. Zusammenfassend ist festzustellen“, so die Basisgutachten, „daß die innere geochemische Barriere – nämlich der unmittelbare Versatzbereich – einen wichtigen Sicherheitsfaktor für die Verbringung von MVA-Reststoffen darstellt. Weiter führen die ‚Basisgutachten‘ in diesem Zusammenhang aus: „Übliche Labormethoden“ (zur Einschätzung des Freisetzungspotentials durch kleinmaßstäbliche Kurzzeit-Elutionsversuche), „seien es Batch- oder Perkolationsversuche mit hohen hydraulischen Gradienten und kurzen Reaktionszeiten, können die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln. Einen Schritt in die Richtung zu *in situ* nahen Bedingungen stellen Containerversuche im Technikumsmaßstab dar. Geringe Wasser-Feststoffverhältnisse, lange Versuchszeiten sowie geringe mechanische Beanspruchungen ermöglichen Wechselwirkungen, die bei anderen Versuchen nicht auftreten. Hierzu sind sicherlich noch weitere Forschungsarbeiten sinnvoll und notwendig“, so die Feststellung der ‚Basisgutachten‘.

Ob allein auf empirischem Wege mit Laborversuchen an realen Rückstandsproben solche Analogmodelle³² der *in situ* Stofffreisetzung aus den Rückständen in wässrige Lösungen bereitgestellt werden können, die im wissenschaftliche Sinne als übertragbar³³ gelten können und auf Plausibilität geprüfte Vorhersagen zu den zu erwartenden Schwermetallkonzentrationen auch in der Langfristperspektive erlauben, ist fraglich.

³² Hier sind nicht Modelle numerischer Art gemeint.

³³ Um übertragbar gemacht werden zu können, müssen die Ergebnisse empirischer Untersuchungen mit quantifizierbaren Ursachen/Wirkungs-Beziehungen erklärt werden können, die sich aus Stoffgesetzen herleiten. Ansonsten bleibt das untersuchte System mit den darin ablaufen hydrogeochemischen Prozessen eine ‚Black Box‘.

Mit den ‚Basisgutachten‘ liegen keine gesicherten Erkenntnisse (in Form von Messwerten) und auf Plausibilität geprüfte Vorhersagen zu den zu erwartenden Schwermetallkonzentrationen in solchen Porenwässern vor, welche die versetzten Rückstände in BHV-Bereichen füllen und durchströmen werden. Das gilt – aus naheliegendem Grund – insbesondere für die langfristige Entwicklung der Stoffkonzentrationen und für die damit verbundenen Stoffumsätze bei der Freisetzung von Schwermetallen aus den Feststoffphasen und deren Auflösung, Umwandlung oder Neubildung in wässrigen Lösungen unter *in situ* Bedingungen.

Obwohl kleinmaßstäbliche Kurzzeit-Elutionsversuche „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können“ und somit die chemische Zusammensetzung solch wässriger Eluate mit ihren Schwermetallkonzentrationen nicht der chemischen Zusammensetzung von solchen Tiefengrundwässern gleichgesetzt werden kann, welche die Porenhohlräume der Rückstände innerhalb der BHV-Bereiche füllen werden, ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, dass auch in den realen Tiefengrundwässern/Porenwässern innerhalb der versetzten bergbaufremden Rückstände Schwermetallkonzentrationen auftreten werden, die oberhalb der Schwermetallkonzentrationen rein geogen geprägter Tiefengrundwässer im Rheinisch-Westfälischen Revier liegen³⁴. Das gilt auch für solche bergbaufremden Rückstände, die durch Zugabe von Portlandzement vorbehandelt wurden; „mit Ausnahme von Zink und Ammonium liegen auch alle anderen Parameter“ mit ihren Konzentrationen in den Eluaten solcher vorbehandelten Rückstände „mehr oder weniger deutlich über den entsprechenden Konzentrationen im Cl-Grubenwasser“ (Tiefengrundwasser), so die Feststellung der ‚Basisgutachten‘. Diese Aussage, dass deshalb die bergbaufremden Rückstände (mit oder ohne Vorbehandlung zur Verminderung der Stofffreisetzung) in dem beschriebenen Sinne nicht sicher immissionsneutral in den BHV-Bereichen abgelagert werden können, gilt, obwohl die ‚Basisgutachten‘ nicht konkret angeben, welche Schwermetallkonzentrationen diejenigen Tiefengrundwässer *in situ* aufweisen werden, die die Hohlräume der versetzten Rückstände füllen und durchströmen werden³⁵.

Sollte eine ‚immissionsneutrale Ablagerung‘ nicht nur im Sinne eines theoretischen Prinzips behauptet, sondern auch messend überprüfbar und damit nachweisbar gemacht werden können, muss geklärt werden, welche Beschaffenheit die Tiefengrundwässer, die die Hohlräume der versetzten Rückstände füllen und durchströmen werden³⁶, aufweisen, bevor sie in Kontakt mit den versetzten Rückständen kommen. Wie bei Grundwasseruntersuchungen im Zustrom und Abstrom von potentiellen Stoffeinträgen in oberflächennahe Grundwasserleiter gilt auch hier, im Bezug auf die Untersuchung und Bewertung einer möglichen immissionsneutralen Ablagerung von bergbaufremden Rückständen in BHV-Bereichen: Die im jeweils lokalen Tiefengrundwasser-

³⁴ Wenn die dazu in den ‚Basisgutachten‘ angegebenen Konzentrationen in Grubenwässern zum Vergleich herangezogen werden.

³⁵ In diesem Zusammenhang ist noch zu prüfen, ob die Beschaffenheit der mit der Grubenwasserhaltung gehobenen, beprobten und analysierten Grubenwässer der *in situ* Beschaffenheit derjenigen Tiefengrundwässer entspricht, die tatsächlich in die BHV-Bereiche eindringen werden. Verbunden damit stellen sich die Fragen danach, wie die Beschaffenheit solcher Wässer einer Messung zugänglich gemacht werden könnte, und wie der Nachweis einer eventuell behaupteten ‚Immissionsneutralität‘ hinsichtlich der Tiefengrundwässer in den Porenhohlräumen der versetzten Rückstände geführt werden kann.

³⁶ Dazu ist zu fragen, ob die gemessene Beschaffenheit der gehobenen Grubenwässer hierzu genutzt werden kann.

Zustrom zum BHV-Bereich gemessene Wasserbeschaffenheit sollte – möglichst unter Berücksichtigung der Fließzeit des Tiefengrundwassers/Porenwassers durch den BHV-Bereich – verglichen werden mit der Beschaffenheit des aus dem BHV-Bereich abströmenden Tiefengrundwassers/Porenwassers, um einen Ursache/Wirkungs-Zusammenhang zwischen einem vermuteten Stoffeintrag und einer möglichen Belastung des unmittelbar abstromigen Tiefengrundwassers nachzuweisen.

In diesem Sinne wäre es nicht fachgerecht, ersatzweise für die Beschaffenheit der zuströmenden Tiefengrundwässer die Beschaffenheit von Grubenwässern, die aus einem ‚großen Einzugsgebiet‘ stammen, heranzuziehen. Ebenso sind Proben des gehobenen Grubenwassers, auch wenn sie zeitlich nach dem Kontakt der BHV-Bereiche mit ansteigenden Tiefengrundwässern gezogen wurden, ungeeignet, um anhand ihrer Beschaffenheit bzw. ihrer Beschaffenheitsveränderung im Vergleich zur Beschaffenheit, wie sie vor dem Versatz gemessen wurde, auf einen möglichen Stoffaustrag aus NHV-Bereichen zu schließen³⁷.

Im Hinblick auf das ‚Prinzip der immissionsneutralen Ablagerung‘ ist auch zu fragen, ob die Tiefengrundwässer, welche als Porenwässer die Hohlräume der versetzten Rückstände in den BHV-Bereichen füllen (und durchströmen) werden, als Grundwässer oder als Teil der versetzten Rückstände anzusehen sind. Werden solche, sich aus zutretenden Tiefengrundwässern entwickelnden Porenwässer als Grundwässer angesehen, kann die Forderung nach einer ‚immissionsneutralen Ablagerung‘ nicht sicher eingehalten werden, allein im Hinblick auf die Konzentrationen von Blei, Zink und Cadmium, wie sie in Eluaten bergbaufremder Rückstände auftreten. Damit werden vorhandene Unsicherheiten hinsichtlich der Freisetzung weiterer (Schad-) Stoffe (von Antimon über Bor bis zu Zirkon) in die Tiefengrundwässer, welche als Porenwässer die Rückstände in den BHV-Bereichen füllen werden, für die Bewertung der Stofffreisetzung im Hinblick auf eine ‚immissionsneutrale Ablagerung‘ irrelevant.

Die Aussage, dass die bergbaufremden Rückstände in dem vorgenannten Sinne nicht sicher immissionsneutral in den BHV-Bereichen abgelagert werden können, gilt, obwohl die ‚Basisgutachten‘ hinsichtlich der hydrogeochemischen Prozesse innerhalb der versetzten Rückstände und in den BHV-Bereichen behaupten, dass die Rückstände

³⁷ Unter Berücksichtigung der Größenordnung von räumlichen und zeitlichen Dimensionen sowie der Größenordnung der Volumenströme an Tiefengrundwasser kann ein solcher Versuch einer Bewertung mit folgender Vorgehensweise verglichen werden. Im Einzugsgebiet einer Rohwassergewinnungsanlage ist kürzlich ein Grundwasserschadensfall aufgetreten, der – auf einer Fläche von 10.000 m² – zum Eintrag bestimmter Stoffmassenströme von Schwefelsäure/H₂SO₄ in das neu gebildete Grundwasser an der Grundwasseroberfläche geführt hat. Die mit der Untersuchung und Bewertung des Schadensfalls Beauftragten kennen weder die der zu erwartenden ‚Verdünnungseffekte‘, noch die auf der Fließstrecke der Schwefelsäure-belasteten Grundwässer möglicherweise ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse sowie die räumlich-zeitlich stark variierenden Beschaffenheit der Rohwässer und der geogenen Grundwässer, in die der Stoffeintrag erfolgte. Trotzdem beproben sie das geförderte Rohwasser – 24-mal in den 24 Monaten nach dem Eintritt des Schadenfalls. Wie soll auf diese Art ein kausaler Zusammenhang zwischen Stoffeintrag in das lokal betroffene neu gebildete Grundwasser und seiner Auswirkung auf die Beschaffenheit des geförderten Grundwassers hergestellt werden können? Hinsichtlich eines BHV-Bereichs sind wissenschaftliche fundierte Aussagen zu einer möglichen Immissionsneutralität von Stofffreisetzungen (neben anderen Voraussetzungen) nur dann sicher, wenn mit Tiefengrundwassermessstellen im unmittelbaren Abstrom die aus dem BHV-Bereich austretenden Porenwässer direkt beprobt werden können. Parallel dazu müssen dann die in den BHV-Bereich eintretenden Tiefengrundwässer beprobt (und auf ihre Beschaffenheit) untersucht werden. Gelingt dies nicht, oder wird dies nicht gewollt bzw. für machbar gehalten, kann eine ‚Immissionsneutralität‘ lediglich behauptet und als theoretisches Konzept gelten – nicht jedoch nachgewiesen werden.

bzw. die BHV-Bereiche als „innere geochemische Barriere“ fungieren³⁸. Hier können, so argumentieren die ‚Basisgutachten‘, die „verbrachten Abfälle“ (Rückstände) „chemisch mit den Inhaltsstoffen der Sickerwässer reagieren und damit eine Schadstoffausbreitung verhindern“. Dieser Teil des Geosystems umfasst neben den verbrachten Rückständen selbst auch die Rand- bzw. Kontaktbereiche der verfüllten Hohlräume zu den teilweise verstückelten Festgesteinen des Karbons. „Zusammenfassend ist“, so die ‚Basisgutachten‘ weiter, „festzustellen, daß die innere geochemische Barriere – nämlich der unmittelbare Versatzbereich – einen wichtigen Sicherheitsfaktor für die Verbringung von MVA-Reststoffen darstellt.“ Durch welche Untersuchungsergebnisse zu Schwermetallkonzentrationen und pH-Werten in wässrigen Lösungen realer Systemen (mit Porenwässern gefüllte Rückstände in BHV-Bereichen)³⁹ diese Behauptung belegt werden kann, wird aus den ‚Basisgutachten‘ nicht ersichtlich. Dass eine solche ‚Grundannahme‘ zu einer „inneren geochemischen Barriere“, die „chemisch mit den Inhaltsstoffen der Sickerwässer reagieren und damit eine Schadstoffausbreitung verhindern“ wird, mit den Ergebnissen der in den ‚Basisgutachten‘ dargestellten Laborversuche zur Stofffreisetzung aus den Rückständen begründet werden kann, muss in Frage gestellt werden. Das gilt insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer langfristigen Entwicklung. Insofern ist diese ‚Grundannahme‘ einer „inneren geochemischen Barriere“ mit den damaligen Messungen und Labormethoden als nicht nachgewiesen zu bewerten.

Aus den Kernaussagen der GRS-Berichte zum ‚Quellterm‘ für Blei und der ihn beschreibenden empirischen Funktion für die Bleikonzentration in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoff-Verhältnis bzw. von der Zeit (Abbildungen 2.5/2 und 5.1.1./8.) lässt sich herleiten, dass die ‚Basisgutachten‘ davon ausgehen und auch ihre Modellierungen zur Stoffausbreitung im ‚Nah- und Fernfeld‘ entsprechend aufbauen, dass die Bleikonzentrationen in den aus den BHV-Bereichen austretenden Porenwässern

- über einige Jahrzehnte nach dem ersten Kontakt mit Tiefengrundwässern hoch sein werden (zwischen 2000 und 10 mg/l) und
- danach zwar kontinuierlich geringer werden, aber
- über einige Jahrhunderte auf einem Niveau zwischen zehn und einem Milligramm pro Liter bleiben.

Damit stellt sich die Frage danach, wie es möglich sein soll, dass aus einer, die Schadstofffreisetzung und Ausbreitung verhindernden „inneren geochemischen Barriere“ derartige Stoffmassenströme ausgetragen werden können – selbst unter ‚worst case‘ Bedingungen. Wie verhält sich ein solcher ‚Quellterm‘ mit der von den ‚Basisgutachten‘ behaupteten „inneren geochemischen Barriere“?

In wieweit diese Behauptung und der hergeleitete ‚Blei-Quellterm‘ der folgenden, zentralen Aussage der DMT zur Stofffreisetzung in langfristiger Perspektive widersprechen, kann hier nicht bewertet werden: Die „Abschätzungen unter Verwendung der oben genannten Durchlässigkeiten“ bergbaufremder Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern (k_f -Werte meist zwischen 10^{-07} bis 10^{-12} m/s) „ergeben, daß die pH-Werte bei einer Beeinflussung des Versatzes durch Laugungsvorgänge mehr als 100000 Jahre stabil bleiben müßten. Unter Übertragung der Labordaten wären in diesen Zeiträumen

³⁸ Diese Aussagen sind nicht spezifisch auf die BHV-Bereiche des BW ‚Haus Aden / Monopol‘ bezogen.

³⁹ Das gilt insbesondere für Zink, Blei und Cadmium sowie in der langfristigen Perspektive.

mit stabilem basischen pH-Milieu“ (pH-Werte zwischen ca. 10 und 12) „maximale Schwermetallausträge möglich, die den in den Kaskadenschüttelelutionen ermittelten Werten entsprechen (s. Tab. 7.1)⁴⁰. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß in diesen Zeiträumen der Einfluß von stoffinternen Reaktionen (z.B. Mineralneubildungen) die Puffereigenschaften des Materials beeinflußt. Derartige Prozesse können den Einfluß der Laugung (Abfuhr von Hydroxiden) überlagern. Exakte Berechnungen lassen sich daher nicht durchführen.“

Unabhängig davon, ob die Tiefengrundwässer, welche die Hohlräume der BHV-Bereiche füllen, durchströmen und dabei zu Porenwässern in den Rückständen werden, als Grundwässer oder als Teil der versetzten Rückstände angesehen werden, ist der untertägige Versatz solcher bergbaufremden Rückstände als „eine nachteilige Veränderung der geogenen Beschaffenheit des Einlagerungsmilieus“⁴¹ – der ehemaligen Nebengesteine der jetzt ausgekohnten Flöze – zu bewerten. Deren geogene Gehalte an Schwermetallen (hier: Blei, Zink, Cadmium) sind deutlich geringer als die entsprechenden Gehalte dieser Schwermetalle in den bergbaufremden Rückständen.

Werden die Porenwässer in den versetzten Rückständen nicht als Grundwässer angesehen, sondern als Teil der versetzten Rückstände definiert⁴², ist im Hinblick auf eine ‚immissionsneutrale Ablagerung‘ zu prüfen, welche Stoffausträge aus diesen Porenwässern (per Diffusion) und/oder mit diesen Porenwässern (per Advektion) aus den BHV-Bereichen in solche Tiefengrundwässer hineingelangen, die im ‚Nahfeld‘ der BHV-Bereiche die dort vorhandenen Hohlräume der Festgesteine füllen.

Für eine solche Prüfung müssen – neben den Konzentrationen der Schwermetalle (und ggfs. auch anderer Stoffe) in diesen Porenwässern – die entsprechenden, diffusiven bzw. advektiven Stoffmassenströme⁴³ abgeschätzt werden, welche aus den BHV-Bereichen in deren ‚Nahfeld‘ übertreten.

Neben den, insbesondere mit ihrer langfristigen Entwicklung nicht bekannten Stoffkonzentrationen in den die Rückstände füllenden Porenwässern, kommen hier deshalb auch die geohydraulischen Eigenschaften der versetzten Rückstände in den BHV-Bereichen zum Tragen. Diese werden sich in der Zeit, insbesondere über längere Zeiträume, verändern.

⁴⁰ Allerdings gibt die Tabelle 7.1 des DMT-Abschlussberichts die Schwermetallausträge in Form von „wasserlöslichen Anteilen“ in der Dimension mg/kg Rückstand an; Stoffkonzentrationen in wässrigen Lösungen oder Stoffmassenströme werden nicht genannt. Mit der Abbildung 2.5/1 geben die GRS-Berichte Bleikonzentrationen in unterschiedlichen wässrigen Eluaten von Rückständen an, die bei fünf von elf dargestellten Elutionsversuchen oberhalb von 250 mg/l liegen.

⁴¹ Die ‚Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen – Kurzfassung - reproduzierte Fassung (1991)‘ bezieht in ihre Aussagen zur immissionsneutralen Verbringung das „Einlagerungsmilieu“ und damit den mit Grundwasser erfüllten Gesteinskörper ein: „... keine nachteilige Veränderung der geogenen Beschaffenheit des Einlagerungsmilieus, insbesondere der Grundwässer zu besorgen ist.“

⁴² Dabei wären insbesondere geohydraulische Zusammenhänge zu berücksichtigen.

⁴³ Und das angesichts der Aussage der ‚Basisgutachten‘, dass die Kurzzeit-Elutionsversuche „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können“ und angesichts der mit diesem Bericht hier vertretenen Einschätzung, dass mit den ‚Basisgutachten‘ keine gesicherten Erkenntnisse (in Form von Messwerten) und auf Plausibilität geprüfte Vorhersagen zu den zu erwartenden Schwermetallkonzentrationen in solchen Porenwässern vorliegen, welche die versetzten Rückstände in BHV-Bereichen füllen und durchströmen werden.

In den ‚Basisgutachten‘ wird dargestellt, dass sich – Druck-beeinflusst – die Durchlässigkeitsbeiwerte der Rückstände (oder auch ihrer Mischungen mit Flotationsbergen und RAA-Schlämmen) für Grundwasser von ursprünglich in der Größenordnung von 10^{-7} m/s innerhalb von einigen Tagen bis Wochen auf 10^{-10} bis zu 10^{-12} m/s vermindern können. Damit würden solche versetzten Rückstände beim Kontakt mit Tiefengrundwässern sehr schlecht durchlässig für Tiefengrundwässer werden⁴⁴. Entsprechend klein wären – bei gegebenen hydraulischen Gradienten während des Grubenwasseranstiegs und in der darauffolgenden quasi-stationären Phase der Tiefengrundwasserströmung – die (spezifischen) Durchflüsse durch die Rückstände und die zugehörigen Stoffmassenströme, die advektiv aus den versetzten Rückständen in das umgebende ‚Nahfeld‘ übertreten. Auch die für die diffusiven Stoffmassenströme relevanten Eigenschaften der Rückstände (Porosität⁴⁵ bzw. Tortuosität) verändern sich bei Kurzzeit-Versuchen. Die ‚Basisgutachten‘ stellen dazu dar, dass die versetzten Rückstände große Wasseraufnahmevermögen aufweisen (meist zwischen 35 und 75 Gew.% bzw. Vol.%) und dass mit der Wasseraufnahme „hydraulische Bindungsvorgänge“ und eine „nahezu spontane Eigenverfestigung infolge Hydratation“ einhergehen. Im Zusammenhang mit dem Kontakt mit wässrigen Lösungen – insbesondere mit Tiefengrundwässern – beschreiben die ‚Basisgutachten‘ weiter, dass bestimmte hydrogeochemische Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der Rückstände (wie z.B. Halit/NaCl, Sylvit/KCl, Anhydrit/CaSO₄, Gips/CaSO₄·2H₂O, Calcit/CaCO₃, Ettringit/Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, Portlandit/Ca(OH)₂, Ca-Hydroxochloridphasen/Ca₂Cl₂(OH)₂·H₂O und Brucit/Mg(OH)₂) ablaufen⁴⁶. Mit dem hier vorliegenden Bericht wird die Einschätzung vertreten, dass dabei das Mikrogefüge des porösen, wassergefüllten Rückstandskörpers so umstrukturiert wird, dass es innerhalb der frühen Phasen des Kontakts der versetzten Rückstände mit Tiefengrundwässern und unter dem Einfluss eines anzusetzenden lithostatischen bzw. hydrostatischen Druckes zu der beschriebenen Verminderung der Durchlässigkeitsbeiwerte der Rückstände für Tiefengrundwasser kommt – wie bei Kurzzeit-Laborversuchen beobachtet. Zum Wasseraufnahmevermögen der Rückstände trägt in den ersten zeitlichen Phasen des Zutritts von wässrigen Lösungen wohl auch die Aufnahme von H₂O als Kristallwasser in den Gips bei, der sich aus Anhydrit bildet – so die hier mit dem vorliegenden Bericht vertretene Anschauung.

Wohl in diesem Sinne argumentieren die ‚Basisgutachten‘ mit der Grundannahme einer „effektiven hydraulischen Barriere“ – zusätzlich zur „inneren geochemischen Barriere“. „Der verbrachte Reststoff“ (Rückstand) „stellt unter derartigen Verhältnissen mit dem nachbrechenden tonigen Gebirge eine effektive hydraulische Barriere dar. Im Idealfall ist die Wasserdurchlässigkeit minimal, so daß der Reststoff potentiellen Sickerwässern“ (oder dem ansteigenden Tiefengrundwasser) „einen maximalen Strömungswi-

⁴⁴ Wenn dazu der Begriff „Selbstdichtung“ (Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen; Kurzfassung; reproduzierte Fassung; 1991) verwendet wird, sollte geprüft werden, ob das auch unter Langzeitsicherheitsaspekten gerechtfertigt ist.

⁴⁵ Während der DMT-Abschlussbericht (druckabhängig) gemessene Gesamtporositäten von REA-Salzen mit Werten zwischen 10 und 70% angibt, setzen die GRS-Berichte für das Langzeitsicherheits-Tool die Porosität der BHV-Bereiche (Rückstände plus verstütztes Nebengestein) mit 5% an.

⁴⁶ Auch NaKCaAl-Silikate (von der DMT als „Feldspäte“ gekennzeichnet) treten in solchen Mineralphasengemischen auf, die in Reaktionskontakt mit wässrigen Lösungen gekommen sind und sind wohl als sekundäre Neubildungen anzusprechen.

derstand entgegensetzt und eine Stofflösung allenfalls in der Randzone des weitgehend wasserundurchlässigen Reststoffmonolithen“ (verbrachter Rückstand) „stattfinden kann“, so die ‚Basisgutachten‘.

Jede, an einer langfristigen Perspektive ausgerichtete Aussage dazu, wie sich solche hydrogeochemischen Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der Rückstände und die damit verbunden Auswirkungen (z.B. auf die Durchlässigkeit der Rückstände für Grundwässer) entwickeln werden, muss allerdings berücksichtigen, dass die bergbaufremden Rückstände zu einem mehr oder weniger großen Anteil aus wasserlöslichen Feststoffen (meist zwischen einigen Gramm und wenigen hundert Gramm pro Kilogramm Rückstand) bestehen⁴⁷. Das hydrogeochemische Verhalten der Rückstände hat – im Hinblick auf eine Stofffreisetzung in die Porenwässer und/oder einen Stoffaustrag aus bzw. mit diesen Porenwässern in das ‚Nahfeld‘ – sowohl hydrogeochemische als auch geohydraulische Aspekte und Implikationen. Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der versetzten Rückstände sind simultan ablaufende Reaktionen, die ein komplexes Netz ineinandergreifender hydrogeochemischer Reaktionen aufbauen, deren Entwicklungsrichtung chemisch-thermodynamisch kontrolliert wird. Von geohydraulischer Art sind die Veränderungen der Durchlässigkeit der versetzten Rückstände durch die hydrogeochemischen Reaktionen – insbesondere der Auflösung bei der Stofffreisetzung. Die beiden Teilprozesse sind in der Art miteinander gekoppelt, dass Stoffauflösungen (= Stofffreisetzung in die wässrige Lösung = Abnahme des Feststoffvolumens im Rückstand) zur Vergrößerung der Porosität und damit verbunden auch der Durchlässigkeit führen können; Ausfällungen von Stoffen (= Stoffdemobilisation aus der wässrigen Lösung = Zunahme des Feststoffvolumens im Rückstand) dagegen können zu einer Verringerung von Porosität und Permeabilität führen – so die hier mit dem vorliegenden Bericht vertretene Sichtweise. Insofern ist das chemisch-thermodynamisch kontrollierte Löslichkeitsverhalten der Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern – insbesondere unter dem Gesichtspunkt der langfristigen Prozessentwicklung – von entscheidender Bedeutung. Denn die aus den versetzten Rückständen (aus bzw. mit den Porenwässern) austretenden Stoffmassenströme ergeben sich

- aus den durch Löslichkeitsgleichgewichte und daran gekoppelten Gleichgewichten aquatischer Spezies kontrollierten Konzentrationen der aus den mineralischen Feststoffphasen der Rückstände freigesetzten Stoffe und
- aus den die versetzten Rückstände (in Abhängigkeit u.a. von der sich in der Zeit verändernden Durchlässigkeit bei hydrogeochemischen Prozessen der Stoffauflösung/ Stoffausfällung) durchströmenden Volumenströmen an Tiefengrundwasser.

Diffusive Stoffmassenströme gewinnen gegenüber den advektiven Stoffmassenströmen dann an Bedeutung, wenn die Durchlässigkeiten der BHV-Bereiche und die sie betreffenden hydraulischen Gradienten sehr gering sind. Auch „weitgehend wasserundurchlässige Reststoffmonolithen“ sind dann einer Stofffreisetzung ausgesetzt, die al-

⁴⁷ Zusätzlich zu den ‚relativ gut wasserlöslichen‘ Feststoffphasen können sich auch Mineralphasen, die wie Quarz (Hauptbestandteil der Feststoffe in den Rückständen) als ‚relativ schlecht wasserlöslich‘ gelten, in größeren Mengen in solchen Porenwässern innerhalb der Rückstände lösen, wenn die Porenwässer erhöhte pH-Werte (pH 10 bis 12) aufweisen. Hohe pH-Werte sind typisch für die wässrigen Eluate der Rückstände. Solche Reaktionen der Quarzlösung ähneln einem als Schädigungsmechanismus für Beton beschriebenen Prozess, der zu einer starken Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeit von Beton-Feststoffkörpern führen kann, die Portlandzement und SiO₂-haltige Phasen (wie Quarz) enthalten: die sogenannte ‚Alkali-Kieselsäure-Reaktion‘.

lerdings mit vergleichsweise kleinen Stoffmassenströmen über sehr lange Zeiträume wirken wird, so die hier mit dem vorliegenden Bericht vertretene Einschätzung.

Hinweise darauf, dass selbst bei Kurzzeit-Perkolationsversuchen im Labor in durchströmten Säulen eine solche, sich auf die geohydraulischen Eigenschaften der Rückstände auswirkende Netto-Auflösung⁴⁸ mineralischer Feststoffe aus den Rückständen abläuft, sind den ‚Basisgutachten‘ zu entnehmen: „Aufgrund der hohen löslichen Volumenanteile in den Reststoffproben treten häufig Randumläufigkeiten bzw. Ausspülungen im Probenkörper (von Perkolationsversuchen mit durchströmten Säulen) auf ...“. Insofern ist festzustellen, dass das langzeitliche geohydraulische Verhalten der Rückstände im Reaktionskontakt mit den sie füllenden und durchströmenden Tiefengrundwässern bzw. Porenwässern ungeklärt ist bzw. die Grundannahme der ‚Basisgutachten‘ einer „effektiven hydraulischen Barriere“ und damit auch einer „inneren geochemischen Barriere“ nicht nachgewiesen und deshalb nicht gültig ist. Es gilt nicht nur, dass die kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuche „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können“; es gilt ebenso, dass die mit diesen „vielfältigen geochemischen Prozessen im Versatz“ einhergehenden Änderungen der geohydraulischen Eigenschaften der Rückstandskörper nicht geklärt sind – insbesondere hinsichtlich langfristiger Entwicklungen. Eine dauerhaft relativ geringe Durchlässigkeit bzw. auch die „Selbstdichtung“ der Rückstände ist unter dem Gesichtspunkt der Langzeitsicherheit in den ‚Basisgutachten‘ nicht nachgewiesen⁴⁹. Nicht sicher auszuschließen ist deshalb, dass über einen Zeitraum von einigen Zehner bis zu einigen Zehntausend Jahren advektiv-diffusive Stoffmassenströme löslicher Bestandteile aus den Rückständen heraus zu einer Zunahme der Porosität bzw. auch der Durchlässigkeit führen können – in Abhängigkeit des auf die Rückstände einwirkenden Drucks⁵⁰.

Gültige, auf Plausibilität geprüfte, empirisch ermittelte Erkenntnisse (aus kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen) zur langfristige Entwicklung der geohydraulischen Eigenschaften der Rückstände (Porosität und Durchlässigkeit) in den BHV-Bereichen liegen mit den ‚Basisgutachten‘ nicht vor.

Der in den ‚Basisgutachten‘ angewandte wissenschaftliche Ansatz, mit dem die Wirkung einer „effektiven hydraulischen Barriere“ und einer „inneren geochemischen Barriere“ behauptet – aber in der Langfristperspektive nicht nachgewiesen wird, entspricht nicht vollständig dem damaligen Stand der wissenschaftlichen Herangehensweise und der Erkenntnisse hinsichtlich des hydrogeochemischen Verhaltens von Abfällen. Auch auf dem Gebiet der nuklearen Entsorgungstechnik waren damals Fragen bezüglich der hydrogeochemischen Stabilität, Porosität, Durchlässigkeit und Beständigkeit (Stofffreisetzung) von zementierten Abfällen im Reaktionskontakt mit korrosiven ‚Salzlösungen‘

⁴⁸ Im Netz der aneinander gekoppelten Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen der Mineralphasen in den Rückständen.

⁴⁹ Wie sollte das auch mit Laborversuchen möglich sein, die das Verhalten der Rückstände über maximal ca. 300 Tage beobachten? Die ‚Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen‘ (Kurzfassung; reproduzierte Fassung; 1991) nennt in diesem Zusammenhang Zeiträume von mehr als zehntausend Jahren.

⁵⁰ Mit anderen Worten: Langfristig können, durch das den Rückständen zu- und aus ihnen abströmende Tiefengrundwasser und/oder durch diffusive Stoffmassenströme aus den Rückständen heraus, neue, lösungs-induzierte Wasserwegsamkeiten innerhalb der versetzten Rückstände geschaffen werden.

zu beantworten. Sowohl die in die BHV-Bereiche verbrachten Rückstände als auch zementierten Abfälle der nuklearen Entsorgung sind mineralische Systeme, die u.a. Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als geochemisch reaktive Phase enthalten. Schon in den 1990'ger Jahren hat sich das Forschungszentrum Karlsruhe (Institut für Nukleare Entsorgung) mit den Mechanismen der Korrosion solcher Systeme durch ‚Salzlösungen‘ beschäftigt. Die wissenschaftliche Herangehensweise des Instituts für Nukleare Entsorgung bezieht dabei (hydro-) geochemische Modellierungen ein, die auf chemisch-thermodynamischer Grundlage hydrogeochemische Prozesse berechnen⁵¹. Die Korrosion durch „Auslaugung“, so das Institut für Nukleare Entsorgung, „führt zur Auflösung der festen Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Phasen und damit zur Vergrößerung des inneren Porenraums des Zementprodukts“. Als weiteren Mechanismus, der die hydrogeochemische Stabilität, Beständigkeit und damit auch die Wasserdurchlässigkeit Portlandithaltiger, mineralischer Systeme im Kontakt mit korrosiven ‚Salzlösungen‘ kennzeichnet, ist die „Korrosion durch Treibvorgänge“. Diese damit verbundene Veränderung des Mikrogefüges der Portlandithaltigen, mineralischen Systeme wird, so das Forschungszentrum Karlsruhe weiter, „hervorgerufen durch die Bildung neuer Phasen mit höherem spezifischen Volumen (bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen). „Diese Art der Korrosion“, so das Institut für Nukleare Entsorgung weiter, „tritt z.B. bei der Einwirkung von Sulfat auf“ (Portlandithaltigen) „Zement ein.“⁵²

Das Mineral Brucit/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das bei der Freisetzung von OH^- -Ionen (u.a. aus Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) in die Porenwässer und der anschließenden Reaktion dieser OH^- -Ionen u.a. mit Tiefengrundwasser-bürtigen Mg^{2+} -Ionen in den Porenhohlräumen der Rückstände in den BHV-Bereichen ausgefällt werden könnte, hat ein hohes spezifisches Volumen bzw. eine geringe Dichte von 2,39 g/cm^3 . Nach der Ausfällung des Brucits wird mit der in der Zeit nachlassender Freisetzung von OH^- -Ionen bei den weiteren Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen, die durch den Porenwasseraustausch mit zutretendem Tiefengrundwasser angetrieben werden, Brucit instabil und wird sich auflösen. Dabei wird sich das Mikrogefüge der Rückstände erneut verändern; Hohlräume werden dort entstehen, wo zuvor Brucit ausgefällt wurde.

Ein weiteres Beispiel aus dem komplexen Netz der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen, die durch den Porenwasseraustausch mit zutretendem Tiefengrundwässern in die Rückstände angetrieben werden, ist die mit einer Zunahme des Feststoffvolumens verbundene Umwandlung von primärem Anhydrit/ CaSO_4 zu sekundärem Gips/ $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Auch dabei wird sich das Mikrogefüge der Rückstände ändern; bei nachfolgenden, weiteren Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen, die durch den Porenwasseraustausch mit zutretendem Tiefengrundwasser angetrieben werden, wird Gips instabil und löst sich auf. Dabei wird sich das Mikrogefüge der Rückstände erneut verändern; Hohlräume entstehen dort, wo zuvor Gips ausgefällt wurde.

⁵¹ Kienzler, B. & P. Vejmelka (1998); Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen – Experimentelle Basis, Methoden und Ergebnisse; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 39 Seiten.

⁵² Feststoffgebundenes, wasserlösliches und korrosiv wirkendes Sulfat ist ein wesentlicher Bestandteil der versetzten bergbaufremden Rückstände.

Die summarische Wirkung solcher Interaktionen zwischen diesen – und vielen weiteren – hydrogeochemischen Prozessen⁵³, den damit verbundenen Umsätzen an Wasser und den geohydraulischen Vorgängen auf das Mikrogefüge der Rückstände, auf ihre hydrogeochemische Beständigkeit und Durchlässigkeit ist nicht geklärt. Das gilt insbesondere unter dem Gesichtspunkt der langfristigen Entwicklung. Der in den ‚Basisgutachten‘ dazu dokumentierte Kenntnissstand erlaubt es nicht, die Wirkung der untertägig versetzten Rückstände als „effektive hydraulische Barriere“ und als „innere geochemische Barriere“ als gültiges, realitätsnahes Konzept zu behaupten.

Weil auf empirischem Wege, mit kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuchen wohl kaum sichere Erkenntnisse zu solchen gekoppelten hydrogeochemisch-geohydraulischen Prozessen/Interaktionen unter *in situ* Bedingungen und Langzeitsicherheitsaspekten erarbeitet werden können, soll (im Abschnitt 5 dieses Berichts) mit hydrogeochemischen, numerischen Modellierungen dem rein empirischen, beschreibenden Ansatz der Laborversuche ein wissenschaftlicher Ansatz gegenüber gestellt werden, der auf den allgemein gültigen Stoffgesetzen der chemischen Thermodynamik für Reaktionsgleichgewichte in wässrigen Lösungen beruht. Mit diesem Ansatz soll auf dem heutigen Stand der Wissenschaft und der Praxis anhand simpler, semi-generischer Systeme gezeigt werden, dass „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen), welche die Laborversuche „nicht widerspiegeln können“ (so die Aussage der ‚Basisgutachten‘), allgemein gültigen und übertragbaren chemisch-thermodynamischen Berechnungen zugänglich sind. Denn es sind, gerade unter dem Aspekt langfristiger Entwicklungen, die chemisch-thermodynamischen Bedingungen, welche zumindest die Richtung solcher Entwicklungen hydrogeochemischer Prozesse vorgeben.

Ob sich infolge solcher hydrogeochemisch-geohydraulischer Interaktionen das Hohlraumvolumen der versetzten Rückstände in den BHV-Bereichen – und damit auch deren Durchlässigkeit für Tiefengrundwässer unter *in situ* Bedingungen und unter Berücksichtigung des einwirkenden Drucks – verändern kann, sollte unter Einbeziehung von Modellierungsergebnissen⁵⁴ eingeschätzt werden. Sollte dabei nicht sicher ausgeschlossen werden können, dass langfristig die Durchlässigkeit der Körper aus bergbau-fremden Rückständen in den BHV-Bereichen im Kontakt mit den sie füllenden und durchströmenden Tiefengrundwässern deutlich zunehmen wird und/oder sich lösungs-induzierte Wasserwegsamkeiten bilden, kommt dieser Entwicklung der geohydraulischen Eigenschaften der versetzten Rückstände besondere Bedeutung zu. Somit käme diesen hydrogeochemisch-geohydraulischen Interaktionen besondere Bedeutung für den Nachweis eines langfristig vollständigen Einschlusses der versetzten Rückstände zu.

Nach dem ‚Prinzip des vollständigen Einschlusses‘ sind die verbrachten „Abfälle und deren Stoffausträge von der Biosphäre weitgehend und dauerhaft fernzuhalten“. Das

⁵³ Einschließlich der sogenannten ‚Alkali-Kieselsäure-Reaktion‘. Zusätzlich zu den ‚relativ gut wasserlöslichen‘ Feststoffphasen können sich auch Mineralphasen, die wie Quarz (Hauptbestandteil der Feststoffe in den Rückständen) als ‚relativ schlecht wasserlöslich‘ gelten, in größeren Mengen in solchen Porenwässern innerhalb der Rückstände lösen, wenn die Porenwässer erhöhte pH-Werte (pH 10 bis 12) aufweisen. Hohe pH-Werte sind typisch für die wässrigen Eluate der Rückstände. Solche Reaktionen der Quarzlösung ähneln einem als Schädigungsmechanismus für Beton beschriebenen Prozess, der zu einer starken Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeit von Beton-Feststoffkörpern führen kann, die Portlandzement und SiO₂-haltige Phasen (wie Quarz) enthalten.

⁵⁴ Diese Ergebnisse können nicht mit den zuvor angesprochenen, im Rahmen dieses hier vorliegenden Berichtes durchgeführten Modellierungen simpler und semi-generischer Systeme erzielt werden.

Risiko, dass in diesem Sinne relevante Stoffausträge aus den versetzten Rückständen zunächst in das unmittelbare ‚Nahfeld‘ der BHV-Bereiche erfolgen werden, ist – nur auf der Grundlage der ‚Basisgutachten‘ – nicht einschätzbar gewesen. Dass in Szenarien mit einer solchen, bisher nicht auszuschließenden geohydraulischen Entwicklung der BHV-Bereiche (mit zunehmenden Durchlässigkeiten und Wasserwegsamkeiten) keine relevanten Stoffausträge in das ‚Nahfeld‘ der BHV-Bereiche erfolgen werden, ist in den ‚Basisgutachten‘ nicht nachgewiesen. Die ‚Basisgutachten‘ gehen auf solch mögliche langfristige Entwicklungen der Stofffreisetzung aus den Rückständen in die sie füllenden Porenwässer wie folgt ein. Der DMT-Abschlussbericht stellt fest, dass „Abschätzungen unter Verwendung der oben genannten Durchlässigkeiten“ bergbaufremder Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern (k_f -Werte meist zwischen 10^{-07} bis 10^{-12} m/s) „ergeben, daß die pH-Werte bei einer Beeinflussung des Versatzes durch Laugungsvorgänge mehr als 100000 Jahre stabil bleiben müßten. Unter Übertragung der Labordaten wären in diesen Zeiträumen mit stabilem basischen pH-Milieu“ (pH-Werte zwischen ca. 10 und 12) „maximale Schwermetallausträge möglich, die den in den Kaskadenschüttelungen ermittelten Werten entsprechen (s. Tab. 7.1)⁵⁵. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß in diesen Zeiträumen der Einfluß von stoffinternen Reaktionen (z.B. Mineralneubildungen) die Puffereigenschaften des Materials beeinflußt. Derartige Prozesse können den Einfluß der Laugung (Abfuhr von Hydroxiden) überlagern. Exakte Berechnungen lassen sich daher nicht durchführen.“

Bei den instationären Modellierungen der Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von 1×10^{-8} m/s und 1×10^{-9} m/s sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

Dieses Risiko, dass langfristig die Durchlässigkeit der bergbaufremden Rückstände in den BHV-Bereichen im Kontakt mit den sie füllenden und durchströmenden Tiefengrundwässern deutlich zunehmen kann und/oder sich lösungs-induzierte, möglicherweise bevorzugte Wasserwegsamkeiten bilden können, ist relevant⁵⁶. Tritt dieses Risiko ein, kommt der Mobilität der gelösten Schwermetalle, ihrer Stoffausbreitung – und aller anderen, advektiv-diffusiv in das BHV-Nahfeld verfrachteten Stoffe – besondere Bedeutung zu.

Eine weitere hydrogeochemisch-geohydraulische Interaktion kann sich auf das geohydraulische Verhalten der versetzten, mit Porenwässern erfüllten Rückstände innerhalb der BHV-Bereiche auswirken. Genauso wie die zuvor beschriebene Interaktion, die über eine nicht auszuschließende Netto-Auflösung von Feststoffphasen (es lösen sich größere Feststoffvolumina im Vergleich zu den ausgefällten Feststoffvolumina) die Durchlässigkeit des die „effektive geohydraulische Barriere“ bildenden „Reststoff-

⁵⁵ Allerdings gibt die Tabelle 7.1 des DMT-Abschlussberichtes die Schwermetallausträge in Form von „wasserlöslichen Anteilen“ in der Dimension mg/kg Rückstand an; Stoffkonzentrationen in wässrigen Lösungen oder Stoffmassenströme werden nicht genannt. Mit der Abbildung 2.5/1 geben die GRS-Berichte Bleikonzentrationen in unterschiedlichen wässrigen Eluaten von Rückständen an, die bei fünf von elf dargestellten Elutionsversuchen oberhalb von 250 mg/l liegen.

⁵⁶ Das kann auch in der konsequenten Weiterverfolgung der Festlegungen der ‚Basisgutachten‘ zum Blei-Quellterm deutlich werden. Den damit beschriebenen massiven Freisetzungen von Blei (über Jahrzehnte hinweg mit bis zu 2,4 g/l in den wässrigen Lösungen) müssen auf der Feststoffseite entsprechend große Mengen/Volumina an Blei-haltigen Feststoffen gegenüber stehen, die sich – unter Zunahme des Hohlraumanteils – bei der Mobilisation von Blei aufgelöst haben müssen. Und selbstverständlich lösen sich nicht nur die Blei-haltigen Feststoffe.

monolithen“ im Laufe der Zeit steigern könnte, so ergibt sich auch diese Interaktion aus einem weiteren, sehr einfachen chemischen Prinzip. Während bei der erstgenannten Interaktion chemisch-thermodynamisch getriebene Einstellungen von Löslichkeitsgleichgewichten ursächlich sind, wird diese zusätzliche Interaktion durch chemisch-thermodynamische ‚Neutralisations-Reaktionen‘ (‚Säure-Pufferungs-Reaktionen‘) angetrieben. Ein erheblicher Teil der Feststoffphasen der Rückstände besteht – schon vor oder nach dem ersten Kontakt mit den die Rückstände füllenden Tiefengrundwässern – aus solchen potentiell instabilen, im wiederholten Kontakt mit Wässern löslichen Mineralphasen, die H_2O -Moleküle und/oder Hydroxyl-Gruppen (OH^-) in ihre Strukturen eingebunden haben: ‚Kristallwasser‘ z.B. im Gips, Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; sowie Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Kristallwasser und Hydroxyl-Gruppen/ OH^- -Ionen. Das zuvor strukturell und feststoffgebundene Wasser wird bei der Auflösung der ‚wasserhaltigen‘ Phasen freigesetzt und mischt sich (als ‚reines Wasser‘ H_2O) dem Porenwasser zu, in dem die Phasen aufgelöst wurden. Mehr noch, die Auflösung der Hydroxyl-Gruppen-haltigen Mineralphasen setzt OH^- -Ionen in das Porenwasser frei, was zu Erhöhung der pH-Werte im Porenwasser bis auf ca. pH 12 führen kann. Freie und gebundene H^+ -Ionen aus dem zutretenden Tiefengrundwasser, oder diffusiv aus dem Nahfeld in die Rückstände gelangende H^+ -Ionen reagieren – im Porenwasser, das die Rückstände füllt – mit den darin freigesetzten OH^- -Ionen. Dabei bilden sich dem Stoffumsatz entsprechende Mengen bzw. Volumina an Wasser: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Da diese Wasservolumina *in situ* – im Porenraum der Rückstände bei den sich in der Zeit entwickelnden Stoffumsätzen der Auflösung und der H^+ -Transfer-Reaktionen – neu gebildet werden, müssen sie entsprechende Volumina schon vorhandener, den Porenraum vollständig füllender Porenwässer aus dem versetzten Rückstand verdrängen. Aus hydrogeochemischen Prozessen entwickelt sich auf diese Weise – *in situ* und sozusagen durch ‚Grundwasser-Neubildung‘ – ein hydraulischer Gradient, der aus den versetzten Rückständen heraus auf das Nahfeld der BHV-Bereiche gerichtet ist. Dementsprechend – und abhängig von den dabei möglicherweise auch durch Netto-Auflösung zunehmenden Durchlässigkeiten oder entlang von lösungs-induzierten Wasserwegsamkeiten – werden sich Volumenströme des Porenwassers aus den versetzten Rückständen heraus in das unmittelbare ‚Nahfeld‘ der BHV-Bereiche bewegen und sich den jeweils lokalen Grundwasserströmungsfeldern überlagern. Mit diesen Volumenströmen des Porenwassers werden die im Porenwasser gelösten Stoffe advektiv aus den versetzten Rückständen heraus in das ‚Nahfeld‘ verfrachtet. Diese advektiven Stoffmassenströme addieren sich den Stoffmassenströmen auf, die advektiv durch das jeweils lokale Grundwasserströmungsfeld aus den BHV-Bereichen ausge tragen werden.

Die Grundannahmen der ‚Basisgutachten‘ hinsichtlich einer „effektiven hydraulischen Barriere“ und einer „inneren geochemische Barriere“ sind – unter Langzeitsicherheitsaspekten – nur dann als nachgewiesen und gültig zu akzeptieren, wenn u.a. mit chemisch-thermodynamisch basierten hydrogeochemischen Gleichgewichtsmodellierungen gezeigt werden kann, dass bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern langfristig

- sich keine erhöhten Porositäten und Durchlässigkeiten in den versetzten Rückständen entwickeln

- sich in den versetzten Rückständen keine zusätzlichen, relevanten Mengen/Volumina an Wasser neu bilden⁵⁷ und
- Schwermetalle dabei in solchen Bindungsformen stabil feststoffgebunden bleiben, die sehr geringe Gleichgewichts-Schwermetallkonzentrationen in den Porenwässern ermöglichen.

Dazu sind chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeochemische Gleichgewichtsmodellierungen zu folgenden Punkten durchzuführen⁵⁸,

- zur Nettobilanz der Molmengen aufgelöster und ausgefallter Mineralphasen beim wiederholtem Kontakt der Rückstände mit Tiefengrundwässern und den dadurch ausgelösten Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der Rückstände sowie
- zu den bei diesen Reaktionen umgesetzten Mengen/Volumina an H₂O und
- zu den bei diesen Reaktionen in wässrige Lösung freigesetzten Schwermetallen.

Im sediment-petrographischen Sinne ist eine ausgehärtete, ehemalige Suspension im BHV-Bereich so zu beschreiben, dass

- sie als gröbere Partikel bzw. Klasten verstärktes Nebengestein (80 bis 1 mm) führt
- sie in ihrer Matrix feinere Partikel (< 1 mm) aus Rückstandsmineralgemischen führt und
- die Matrix „hohe“ wasser-„lösliche Volumenanteile“ enthält, die „häufig Randumläufigkeiten bzw. Ausspülungen im Probenkörper“ von Perkulationsversuchen mit durchströmten Säulen auslösen.

Deshalb gilt, dass sich beim Zutritt wässriger Lösungen „hohe“ wasser-„lösliche Volumenanteile“ in der Matrix auflösen können – unabhängig davon, ob diese ausgehärtete, ehemalige Suspension im BHV-Bereich durch Zementation und/oder durch Druckeinwirkung zu einem „weitgehend wasserundurchlässigen Abfallmonolithen“ verfestigt ist oder ob sie als „nicht standfestes Korngemisch“ vorliegt. Das wurde bei Perkulationsversuchen mit durchströmten Säulen im Labor beobachtet, auch wenn diese Laborversuche nur bedingt auf die *in situ*-Bedingungen im BW übertragbar sind.

⁵⁷ Das ist insbesondere unter solchen geohydraulischen Bedingungen von Bedeutung, unter denen der Zustrom von Tiefengrundwässern in die Hohlräume der versetzten Rückstände sehr gering sein wird.

⁵⁸ Zur Prüfung der Modellierungen und ihrer Ergebnisse auf ihre Plausibilität müssen die Modellierungen begleitet werden durch Untersuchungen an Labor-Systemen aus wässrigen Lösungen und Mineralphasen, die exakt so aufgebaut sind, wie die modellierten Systeme – mit eindeutig definierten Start- und Randbedingungen.

5 **Semi-generische, chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeochemische Gleichgewichtsmodellierungen zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern⁵⁹**

Die in den Kapiteln 5 bis 5.7.2 dokumentierten Modellierungen zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern sollen – als Vorstudien zu den Modellierungen zum BW ‚Haus Aden/Monopol‘ – allgemeines hydrogeochemisches Prozessverständnis erarbeiten. Die Ergebnisse dieser Vorstudie hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung solcher Prozesse der Stofffreisetzung und des Stoffaustrags können und dürfen nicht auf die zu erwartenden Verhältnisse im BW ‚Haus Aden/Monopol‘ übertragen werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung mit konkreten Zeitangaben in Jahren gelten lediglich für die willkürlich gewählte Abstandsgeschwindigkeit der Porenwasserdurchströmung; sie dienen lediglich dazu, die Modellierungsergebnisse anschaulicher darzustellen, als das mit einer Skala für die Anzahl der Porenwasseraustausche (PWA) möglich ist.

Zudem kann mit den (in nachfolgenden Kapiteln dieses Berichts dokumentieren) PHREEQC 1D-Stofftransportmodellierungen für das BW ‚Haus Aden/Monopol‘ nicht angegeben werden, in welchen konkreten Zeitabschnitten sich die Stofffreisetzung und der Stoffaustrag entwickeln werden, da die einzelnen Porenwasser-Austausche bei der Durchströmung der BHV-Bereiche nicht immer gleich lang sind. Zu Beginn – in der instationären Flutungsphase – dauert ein PWA der BHV-Bereiche nur wenige Wochen, da noch ein sehr hohes hydraulisches Gefälle zwischen dem bereits gefluteten Grubengebäude und dem BHV-Bereich besteht. Wenn sich stationäre Strömungsverhältnisse eingestellt haben, ist das hydraulische Gefälle wesentlich kleiner, und der einzelne PWA dauert wesentlich länger (Mittelwert 34 Jahre, Detailbericht 5).

Der Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft hat mit seinen Modellierungen zur instationären und 3D-Strömung des Tiefengrundwassers konkrete Abstandsgeschwindigkeiten berechnet. Damit ist es möglich, den PWA konkrete Zeitachsen zuzuordnen – für die Grundwasserströmungsverhältnisse im BW ‚Haus Aden/Monopol‘; nicht jedoch für die vorgestellten Vorstudien.

Dass die Ergebnisse dieser Vorstudie hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der Stofffreisetzung und des Stoffaustrags nicht auf die zu erwartenden Verhältnisse im BW ‚Haus Aden/Monopol‘ übertragen werden dürfen, liegt zudem auch daran, dass bei den Vorstudien ein Tiefengrundwasser mit anderer chemischer Zusammensetzung (das von den ‚Basisgutachten‘ sogenannte ‚RAG‘-Wasser) eingesetzt wird, als sie das Tiefengrundwasser im BW ‚Haus Aden/Monopol‘ aufweist.

Zu den mineralischen Hauptbestandteilen der Rückstände gehören, neben Quarz, auch solche primär in den Rückständen vorhandene oder im Kontakt mit wässrigen Lösungen (schon vor oder mit dem Versatz in den BHV-Bereichen) gebildete Feststoffphasen, die ‚mehr oder weniger gut‘ löslich in wässrigen Lösungen sind: z.B. Halit/NaCl, Sylvit/KCl, Anhydrit/CaSO₄, Gips/CaSO₄·2H₂O, Calcit/CaCO₃, Ett-

⁵⁹ Die Wiederholung ganzer Textpassagen aus den vorlaufenden Abschnitten soll der besseren Nachvollziehbarkeit der Argumentation im Zusammenhang dienen.

ringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ca-Hydroxochloridphasen / $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Glauberit/ $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$.⁶⁰ Mit den Grundannahmen der ‚Basisgutachten‘ zur potentiellen Freisetzung von Stoffen aus den Rückständen bzw. zum physikalisch-chemischen Verhalten der Rückstände zeigt sich anhand von Laborversuchen,

- dass bestimmte Stoffe mit relevanten Stoffkonzentrationen und mit relevanten Massenanteilen aus den bergbaufremden Rückständen durch Elutionsversuche mit wässrigen Lösungen freigesetzt werden und
- dass bestimmte hydrogeochemische Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von mineralischen Bestandteilen der Rückstände im Kontakt mit Tiefengrundwässern ablaufen.

Hinweise darauf, dass bei Kurzzeit-Perkolationsversuchen im Labor in durchströmten Säulen eine solche, sich auf die geohydraulischen Eigenschaften der Rückstände auswirkende Netto-Auflösung mineralischer Feststoffe aus den Rückständen abläuft, sind den ‚Basisgutachten‘ zu entnehmen: „Aufgrund der hohen löslichen Volumenanteile in den Reststoffproben treten häufig Randumläufigkeiten bzw. Ausspülungen im Probenkörper (solcher Perkolationsversuche mit durchströmten Säulen) auf ...“. Zusammen machen allein die u.a. in den Phasen NaCl, KCl, CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ feststoffgebundenen Chlorid- und Sulfatgehalte die Größenordnung von einigen Gramm bis zu wenigen hundert Gramm pro Kilogramm Rückstand aus. Insofern ist festzustellen, dass das langzeitliche geohydraulische Verhalten der Rückstände im Reaktionskontakt mit den sie füllenden und durchströmenden Tiefengrundwässern bzw. Porenwässern ungeklärt bzw. die Grundannahme einer „effektiven hydraulischen Barriere“ und einer „inneren geochemischen Barriere“ nicht nachgewiesen ist. Es gilt nicht nur, dass die Elutionsversuche „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können“; es gilt ebenso, dass die mit diesen „vielfältigen geochemischen Prozessen im Versatz“ einhergehenden Änderungen der geohydraulischen Eigenschaften der Rückstandskörper nicht geklärt sind – insbesondere hinsichtlich langfristiger Entwicklungen. Eine dauerhaft relativ geringe Durchlässigkeit bzw. auch die „Selbstdichtung“ der Rückstände ist unter dem Gesichtspunkt der Langzeitsicherheit nicht nachgewiesen⁶¹. Nicht sicher auszuschließen ist deshalb, dass über einen Zeitraum von einigen Tausend Jahren advektiv-diffusive Stoffmassenströme löslicher Bestandteile aus den Rückständen heraus zu einer Zunahme der Porosität bzw. auch der Durchlässigkeit führen können⁶². Mehr noch, nicht sicher auszuschließen ist, dass von solchen Auflösungsreaktionen – aber auch von Ausfällungs- und Umwandlungsreaktionen – zusätzlich die an die versetzten Rückstände unmittelbar angrenzen-

⁶⁰ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ -dominierte glasige Bestandteile, Calcium-Silikat-Hydrat-Phase (CSH) und Calciumaluminat-hydrat-Phasen (CAH) werden hier nicht berücksichtigt.

⁶¹ Wie sollte das auch mit Laborversuchen möglich sein, die das Verhalten der Rückstände über maximal ca. 297 Tagen beobachten? Die ‚Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen‘ (Kurzfassung; reproduzierte Fassung; 1991) nennt in diesem Zusammenhang Zeiträume von mehr als zehntausend Jahren.

⁶² Mit anderen Worten: Langfristig können, durch das den Rückständen zu- und aus ihnen abströmende Tiefengrundwasser und/oder durch diffusive Stoffmassenströme aus den Rückständen heraus, neue, lösungs-induzierte Wasserwegsamkeiten innerhalb der versetzten Rückstände geschaffen werden. Das wird bei den instationären Modellierungen der Tiefengrundwasserströmung berücksichtigt (s. Detailbericht 5).

den und die in die BHV-Bereiche verstürzten Festgesteine des Karbons betroffen werden können.

Vor diesem Hintergrund werden chemisch-thermodynamisch basierte hydrogeochemische Gleichgewichtsmodellierungen zu den folgenden Fragen durchgeführt.

- Sind die mit den ‚Basisgutachten‘ nachgewiesenen mineralischen Bestandteile der Rückstände (primär vorhanden oder nach dem Kontakt mit wässrigen Lösungen neu gebildet) löslich in Tiefengrundwässern mit semi-generischer Zusammensetzung?
- Welche Mengen dieser primären, instabilen Bestandteile der Rückstände lösen sich im Kontakt mit solchen Tiefengrundwässern auf?
- Welche Mengen von instabilen, mineralischen Bestandteilen der Rückstände lösen sich im Kontakt mit solchen Tiefengrundwässern auf und wandeln sich in welche Mengen dabei neugebildeter, stabiler Mineralphasen um?
- Welche Nettobilanz der Molmengen aufgelöster und ausgefällter Mineralphasen ergibt sich bei wiederholtem Kontakt mit Tiefengrundwässern semi-generischer Zusammensetzung?

Das dazu eingesetzte Rechenprogramm ist der Phreeqc Code des U.S. Geological Survey; die zugehörigen und eingesetzten chemisch-thermodynamischen Datenbanken sind wateq4f.dat und llnl.dat (Parkhurst & Appelo, 1999)⁶³. Die Berechnungen beruhen auf der Annahme, dass sich, in den langen Zeiträumen, die das Tiefengrundwasser benötigt, um die Hohlräume in den versetzten Rückständen zu durchströmen, der chemisch-thermodynamische Gleichgewichtszustand so einstellt, wie er durch die chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten vorgegeben ist⁶⁴.

⁶³ Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)–A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Research Investigation Report 99–425.

⁶⁴ In allen hier vorgestellten chemisch-thermodynamisch basierten Modellierungen zu den hydrogeochemischen Reaktionen wird davon ausgegangen, dass diese Reaktionen spontan – ohne zeitliche Verzögerung – den chemischen Gleichgewichtszustand so einstellen, wie es die chemische Thermodynamik für Gleichgewichtsreaktionen wässriger Lösungen mit Feststoffphasen und Gasphasen sowie mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten der Massenwirkungsgesetze vorgibt. Mit anderen Worten, reaktionskinetische Zusammenhänge, die eine zeitliche Entwicklung der Reaktionen und ihrer Stoffumsätze beschreiben würden, bleiben unberücksichtigt – und könnten auch wegen fehlender kinetischer Daten nicht berücksichtigt werden. Angesichts i) der Zeitskala, auf der sich die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen der mineralischen Bestandteile der Rückstände im Reaktionskontakt mit wässrigen Lösungen entwickeln (Jahre, Jahrzehnte, Jahrhunderte, Jahrtausende) und ii) der Tatsache, dass selbst bei den Kurzzeit-Elutionsversuchen der ‚Basisgutachten‘ massive Auflösungsreaktionen und auch Ausfällungsreaktionen beobachtet wurden, gilt, dass kinetische Aspekte sicher nicht vorrangig bei der Beschreibung solch hydrogeochemischer Reaktionen sind, die keine Redoxreaktionen sind. Kinetische Aspekte sind dann nicht zu vernachlässigen oder gar vorrangig zu betrachten, wenn insbesondere mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen (wie z.B. die Nitratreduktion durch organische Kohlenstoffverbindungen) in ihrem Zusammenwirken mit rein anorganischen Reaktionen (wie z.B. mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) modelliert werden sollen. Nichtsdestotrotz gilt und soll hier klar dargestellt werden, dass mit den chemisch-thermodynamisch basierten Modellierungen zu den hydrogeochemischen Reaktionen lediglich berechnet werden kann, welchen Endzustand die hydrogeochemischen Prozesse anstreben und auch erreichen werden, falls dafür ausreichend Reaktionszeit bereitsteht.

Der semi-generische (Standort-unspezifische) Charakter dieser Modellierung ergibt sich daraus, dass derzeit

- keine repräsentative *in situ* Zusammensetzung der versetzten Rückstände hinsichtlich der mineralischen Bestandteile und
- keine repräsentative hydrochemische *in situ* Zusammensetzung des die BHV-Bereiche füllenden Tiefengrundwassers sowie des im BHV-Umfeld vorhandenen oxidativ beeinflussten Haftwassers⁶⁵

angegeben werden kann.

Solche Modellierungen bilden, auf dem Stand der Wissenschaft, die chemisch-thermodynamisch unabwendbare, langfristige Entwicklung des komplexen Netzes aneinandergekoppelter Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und der Ausfällung von Mineralphasen in den Hohlräumen der versetzten Rückstände ab, die dem Porenwasseraustausch durch zutretende Tiefengrundwässer und der Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten ausgesetzt sind, in der langfristigen Perspektive. Stofftransportmodellierungen koppeln diese langfristige Entwicklung des komplexen Netzes aneinandergekoppelter Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und der Ausfällung von Mineralphasen – und die resultierenden Gleichgewichtskonzentrationen in den Porenwässern – an die advective Bewegung des Porenwassers und an die molekulare Diffusion gelöster Spezies. Damit werden Stoffkonzentrationen in den Porenwässern/Tiefengrundwässern und advective (advektiv-diffusive) Stoffmassenströme berechenbar.

Mit solchen hydrogeochemischen, numerischen Modellierungen wird dem rein empirischen, beschreibenden Ansatz der kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuche der ‚Basisgutachten‘ ein alternativer wissenschaftlicher Ansatz gegenübergestellt, der auf den allgemein gültigen Stoffgesetzen der chemisch-thermodynamisch basierten Berechnung von chemischen Reaktionsgleichgewichten in wässrigen Lösungen beruht. Mit diesem Ansatz soll anhand simpler, semi-generischer Systeme gezeigt werden, dass „die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen), welche die Laborversuche „nicht widerspiegeln können“, allgemein gültigen und übertragbaren chemisch-thermodynamischen Berechnungen zugänglich sind. Es ist selbstverständlich, dass in der zur Verfügung gestellten Bearbeitungszeit für diesen hier vorliegenden Bericht lediglich anhand semi-generischer (und nicht detailliert Fall-spezifischer) Modellierungen Aussagen zum Stofffreisetzungsverhalten hergeleitet werden können (vgl. Abschnitt 1. ‚Aufgabenstellung‘). Es kann nicht das Ziel dieser im Rahmen des hier vorliegenden Berichts durchgeführten Modellierungen sein, für konkrete und reale, gar Standort-spezifische Systeme gültige und auf Plausibilität geprüfte Ergebnisse zu erzielen – dazu fehlen Messwerte jeglicher Art, die zum Aufbau solcher Modelle benötigt werden. Denn Modellierungsergebnisse müssen zumindest auf Plausibilität geprüft werden; das setzt voraus, dass einige Jahre der Modellentwicklung und Prüfung zur Verfügung stehen und entsprechende Messwerte zum Vergleich mit den modellierten Werten verfügbar sind. Das ist umso deutlicher hervorzuheben, da das hydrogeochemische Verhalten der Rückstände – im Hinblick auf advektiv und diffusiv angetriebene Stoffausträge aus den BHV-Bereichen (‚Quelltermbeschreibung‘) – sowohl hydrogeochemische (Stofffreisetzung und Stoffkonzentration) als auch ge-

⁶⁵ Beim ersten Kontakt mit ansteigenden Tiefengrundwässern und Sickerwässern.

ohydraulische Implikationen (Veränderung der Durchlässigkeit der versetzten Rückstände durch Auflösung/Stofffreisetzung) hat. Mehr noch, dabei prägen Interaktionen zwischen hydrogeochemischen und geohydraulischen Prozessen die zeitliche Entwicklung des Systems ‚Rückstände in den BHV-Bereichen im Kontakt mit Tiefengrundwässern‘.

Nichtsdestotrotz gilt, dass mit den Modellierungen die chemisch-thermodynamisch unabwendbare, langfristige Entwicklung des Stofffreisetzungsverhaltens und der hydrogeochemischen Stabilität der bergbaufremden Rückstände in BHV-Bereichen einschätzen lässt.

5.1 Löslichkeit einzelner Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit

Zunächst wird mit einfachen Batch-Modellen⁶⁶ zur Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten zwischen einzelnen Feststoffphasen (Quarz/SiO₂, Halit/NaCl, Sylvit/KCl, Anhydrit/CaSO₄, Calcit/CaCO₃, Ettringit/Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, Glauberit/Na₂Ca(SO₄)₂, Portlandit/Ca(OH)₂ oder Ca-Hydroxochloridphasen/Ca₂Cl₂(OH)₂·H₂O und einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung⁶⁷ die ‚Löslichkeit‘ dieser Phasen in dem Tiefengrundwasser errechnet. Als Ergebnis dieser Berechnungen wird angegeben, welche Molmengen⁶⁸ sich pro Kilogramm Wasser (mol/kgw) in dem Tiefengrundwasser bei 40°C in einem für Gasphasen geschlossenen System lösen und welcher pH-Wert sich – im Löslichkeitsgleichgewicht mit jeweils einer der Phasen – dabei einstellt. Diese Werte gelten für einen Gesamtdruck von 1,0 atm; Berechnungen für *in situ*-Druckbedingungen sind für solche dieser Phasen möglich (aber hier nicht durchgeführt), für welche die Abhängigkeit der Löslichkeitskonstanten vom Druck bekannt ist. Die Gleichgewichtskonstanten für alle aquatischen und Feststoff-Spezies sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur sind in der chemisch-thermodynamischen Datenbank ‚wateq4f.dat‘ aufgeführt. Dort nicht genannte Phasen sind mit ihren Daten aus der ‚lnl.dat‘-Datenbank übernommen und in der jeweiligen Phreeqc-Eingabedatei definiert. Andere als die genannten ‚primären‘ Phasen, also ‚se-

⁶⁶ Diese Batch-Modelle bilden geschlossene Systeme mit i) porösen Gerüsten aus Feststoffphasen mit bestimmten Vorräten (in der Dimension mol im Batch bzw. im Reaktor) und ii) damit in Reaktionskontakt stehenden wässrigen Lösungen (1,0 Liter) ab, die den Porenhohlraum füllen. Der Porenhohlraum wird lediglich einmal mit der wässrigen Lösung gefüllt und der Gleichgewichtszustand stellt sich ein.

⁶⁷ Das sogenannte ‚RAG-Wasser der Basisgutachten‘, das nach einem Ladungsbilanzausgleich in das Löslichkeitsgleichgewicht mit denjenigen Feststoffphasen (Quarz, Kaolinit, Calcit, Siderit und Pyrit) gebracht wurde, von denen hier angenommen wird, dass sie im Löslichkeitsgleichgewicht mit dem RAG-Wasser stehen.

⁶⁸ Die hier angegebenen Stoffumsätze in mol/kgw (kgw: Kilogramm des Lösungsmittels reines Wasser in der wässrigen Lösung) dienen lediglich zur Abschätzung und zum Vergleich der Größenordnung aufgelöster Molmengen unterschiedlicher Phasen. Weil keine Informationen zur exakten Zusammensetzung realer Mineralphasengemische in den Rückständen vorliegen, weil zudem die reale chemische Zusammensetzung desjenigen Tiefengrundwassers, das die Porenräume in den Rückständen füllen wird, nicht bekannt ist, werden hier keine Angaben zu den umgesetzten Stoffmassen in Gramm und zu den entsprechenden Veränderungen der Feststoffvolumina gemacht. Damit soll darauf hingewiesen werden, dass diese – und alle nachfolgend dargestellten – Modellierungsergebnisse lediglich semi-generischen Charakter haben und nicht zur Prognose zur erwartender, realer hydrogeochemischer Entwicklung genutzt werden dürfen. Zudem wird hier darauf verzichtet, diese Berechnung – zum Vergleich – auch mit dem pitzer.dat-Datensatz durchzuführen, um den Einfluss ‚sehr hoher‘ Ionenstärken berücksichtigen zu können.

kundäre' Phasen, werden bei den Modellierungen nicht berücksichtigt; so z.B. auch nicht, dass sich Anhydrit in Gips umwandeln kann.

Damit die Modellierungen und ihre Ergebnisse nachvollziehbar und überprüfbar sind, werden die erarbeiteten Phreeqc-Eingabedateien hier vollständig wiedergegeben; von interessierten Lesern können sie für eigenständige Berechnungen genutzt werden. Diese Eingabedateien sind integrale Bestandteile der Darlegungen in diesem Bericht und Grundlage für die Aussagen des Berichts; sie werden deshalb nicht in einem Anhang untergebracht, sondern inmitten des Berichtes dokumentiert. Die Tabelle 2⁶⁹ dokumentiert den Aufbau der Batchmodelle zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ einzelner Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung.

Tab. 2: Batchmodell ‚Batch_EinzelnePhasen‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ einzelner Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung

```

TITLE Batch_EinzelnePhasen

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
    Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
    log_k          62.5362
    -delta_H       -382.451      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
Ettringite
# Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
    Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
    log_k          26.2901
    -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
    KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
    log_k          0.8459
    -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
    Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
    log_k          -5.4690
    -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
-file Batch_EinzelnePhase.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite
-totals Si Na Cl K Ca S(6) S(-2) Mg C(4)
-water

```

⁶⁹ Die in allen Tabellen mit PHREEQC-Dateien verwendeten Dezimalpunkte sind als Dezimalkommazeichen zu lesen.


```

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1
-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw
Al        1.751e-08
Ba        2.293e-03
C         1.606e-03
Ca        5.707e-02
Cl        2.523e+00
Fe        1.526e-04
K         1.147e-02
Mg        4.816e-02
Na        2.293e+00
S         2.463e-08
Si        7.783e-05
Sr        2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Quartz      0.0 10.0
# Halite    0.0 10.0
# Sylvite   0.0 10.0
# Ca2Cl2(OH)2:H2O 0.0 10.0
# Ettringite 0.0 10.0
# Portlandite 0.0 10.0
# Glauberite 0.0 10.0
# Anhydrite 0.0 10.0
# Calcite   0.0 10.0
END70

```

In der Abbildung 3⁷¹ sind die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_EinzelnePhasen‘ dargestellt. Bis auf die Phasen Quarz und Calcit lösen sich – bis zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts – alle anderen Phasen in beträchtlichen Molmengen in einem Kilogramm Wasser des semi-generischen Tiefengrundwassers auf. Wenn also ein solches Tiefengrundwasser auf ausreichende Mengen dieser einzelnen Phasen (nicht in einem Phasengemisch vorliegend) trifft, wird das Tiefengrundwasser ca. 0,003 mol/kgw Ettringit, 0,024 mol Portlandit, 0,034 mol/kgw Anhydrit, 0,065 mol/kgw Glauberite, ca.⁷² 0,5 mol $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ und jeweils ca. 4 mol/kgw Sylvit und Halit daraus herauslösen, um sich so an diesen Phasen zu sättigen. Das ist chemisch-thermodynamisch unabwendbar. An Quarz (SiO_2) und Calcit (CaCO_3) dagegen lösen sich weniger als 10^{-6} mol/kgw („Rechenungenauigkeit“), weil sich das Tiefengrundwasser schon zuvor im Löslichkeitsgleichgewicht mit diesen beiden Phasen war.

⁷⁰ Dieser Tabelleninhalt kann in eine Phreeqc-Eingabedatei kopiert werden, die dann mit dem Rechenprogram Phreeqc2.18 (U.S. Geological Survey; Download von der Phreeqc Homepage) und dem thermodynamischen Datensatz wateq4f.dat (U.S. Geological Survey; Download von der Phreeqc Homepage) zur Berechnung der Speziesverteilung im Gleichgewicht und der zugehörigen Stoffumsätze gestartet wird. Um z.B. das Löslichkeitsgleichgewicht mit Portlandite – anstelle von Quarz – zu berechnen, ist das Zeichen ‚#‘ vor ‚Quarz‘ zu setzen und vor ‚Portlandite‘ zu entfernen.

⁷¹ Die in allen Abbildungen verwendeten Dezimalpunkte sind als Dezimalkommazeichen zu lesen.

⁷² Wegen der hohen Ionenstärken in den wässrigen Lösungen im Gleichgewicht mit $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Sylvit und Halit und der damit verbundenen Unsicherheiten werden die Ergebnisse der Berechnungen nicht auf ein Millimol genau angegeben.

Damit zeigt sich, dass

- relevante Mengen von einigen der mineralischen Hauptbestandteile bergbaufremder Rückstände in den Tiefengrundwässern ‚mehr oder weniger gut‘ löslich sind und
- sich bei der Auflösung von Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ Gleichgewichts-pH-Werte im alkalischen Bereich zwischen pH 10,7 (Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) und 13,5 (Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) einstellen.

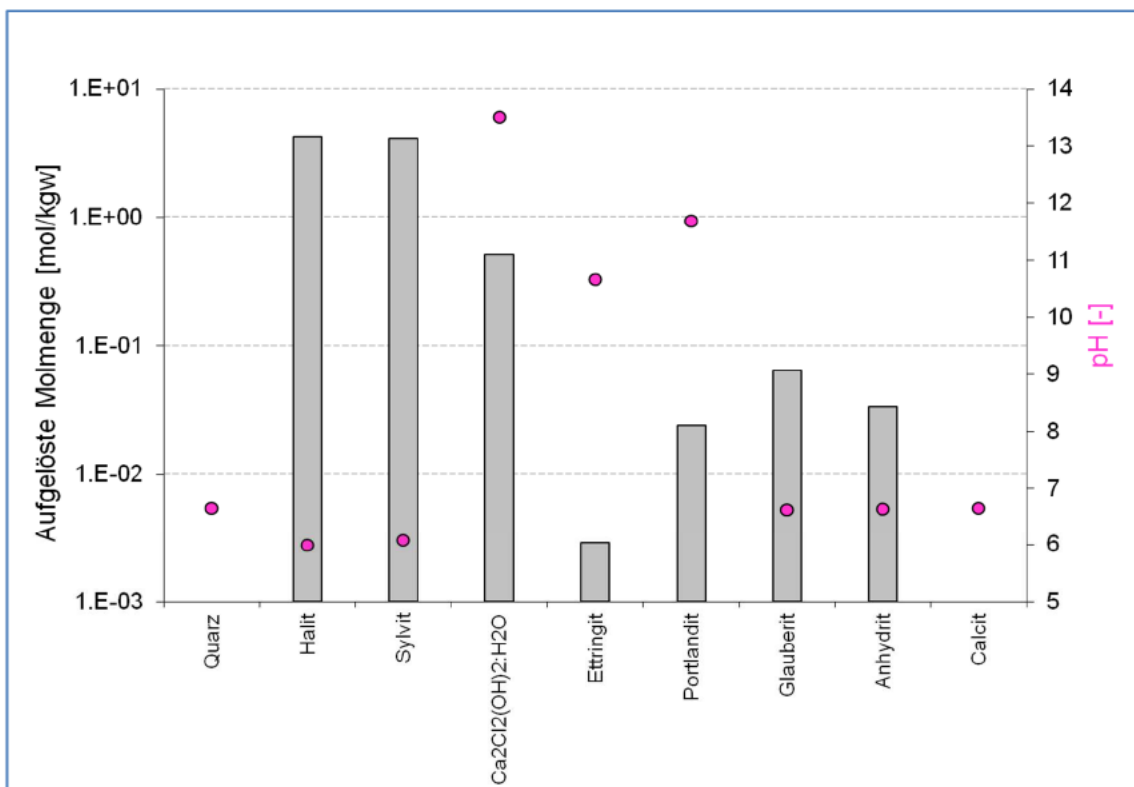


Abb. 3: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell ‚Batch_EinzelnePhasen‘ (mol/kgw)
In einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser löst sich die angegebene Molmenge der jeweiligen Mineralphase; der Stoffumsatz an Quarz und Calcit ist kleiner als 10^{-6} mol/kgw

5.2 Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit

Allerdings bestehen die bergbaufremden Rückstände nicht aus diesen einzelnen Mineralphasen; sie sind ein Gemisch aus diesen – und auch anderen, hier in diesem einfachen semi-generischen Ansatz nicht berücksichtigten – Mineralphasen⁷³. Deren Auflösung, läuft simultan, in einem komplexen Netz ineinandergreifender, gekoppelter hydrogeochemischer Reaktionen ab, deren Gesamtentwicklungsrichtung chemisch-thermodynamisch kontrolliert wird. Deshalb wird auf einer zweiten Stufe der Berechnungen zur ‚Löslichkeit‘ mit dem Batchmodell ‚Batch_PhasenGemisch‘ (Tabelle 3) die simultane Gleichgewichtseinstellung der Phasen mit dem semi-generischen Tiefengrundwasser berechnet. Die vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers zu dem Mineralgemisch vorhandenen Molmengen repräsentieren keine tatsächlichen, nachgewiesenen Mengen; zur exakten quantitativen mineralischen Zusammensetzung der Rückstände, zu deren Porosität, die sich in der Zeit im Kontakt mit dem Tiefengrundwasser ändert und damit zum Feststoff/Wasser-Verhältnis liegen keine, für eine Modellierung verwertbaren Messwerte vor. Für das semi-generische Batchmodell ‚Batch_PhasenGemisch‘ wird vorgegeben, dass Tiefengrundwasser (mit einem Kilogramm Wasser) mit den Hauptbestandteilen Quarz (10 mol), Halit (0,25 mol), Sylvin (0,25 mol), $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mol), Ettringit (0,25 mol) und Portlandit (0,25 mol) sowie mit den Nebenbestandteilen Glauberit (0,1 mol), Anhydrit (0,1 mol) und Calcit (0,1 mol) in Reaktionskontakt kommt und reagieren kann. Sofern dazu der jeweilige Phasenvorrat (10 oder 0,25 oder 0,1 mol) ausreicht, stellt sich der Gleichgewichtszustand durch Auflösung und Bildung aquatischer Spezies ein. Reicht der Phasenvorrat einer Phase dazu nicht aus, löst sich der gesamte Phasenvorrat dieser Phase vollständig auf, ohne dass das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht werden kann. Andere als die genannten ‚primären‘ Phasen, also ‚sekundäre‘ Phasen, werden bei den Modellierungen nicht berücksichtigt; so z.B. auch nicht, dass sich Anhydrit in Gips umwandeln kann.

Tab. 3: Batchmodell ‚Batch_PhasenGemisch‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung

```

TITLE Batch_PhasenGemisch

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12·26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol #      Calculated      enthalpy      of      reaction
Ettringite
#      Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
#      -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2·H2O
  Ca2Cl2(OH)2·H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901

```

⁷³ Dazu kommen glasige Bestandteile der Rückstände, die hier nicht berücksichtigt werden.


```

      -delta_H      0          # Not possible to calculate enthalpy of reaction
      Ca2Cl2(OH)2:H2O
#      Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
      KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
      log_k      0.8459
      -delta_H    17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction   Sylvite
#      Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
      -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
#      -Range: 0-300

Glauberite
      Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
      log_k      -5.4690
      -delta_H    0          # Not possible to calculate enthalpy of reaction
      Glauberite
#      Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
-file Batch_PhasenGemisch.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite
-totals Si Na Cl K Ca S(6) S(-2) Mg C(4)
-water

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1
-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw
Al      1.751e-08
Ba      2.293e-03
C       1.606e-03
Ca      5.707e-02
Cl      2.523e+00
Fe      1.526e-04
K       1.147e-02
Mg      4.816e-02
Na      2.293e+00
S       2.463e-08
Si      7.783e-05
Sr      2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1          # Primär in den BHV; vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers
Quartz      0.0 10.0
Halite      0.0 0.25
Sylvite     0.0 0.25
Ca2Cl2(OH)2:H2O 0.0 0.25
Ettringite  0.0 0.25
Portlandite 0.0 0.25
Glauberite  0.0 0.1
Anhydrite   0.0 0.1
Calcite     0.0 0.1
END

```

In der Abbildung 4 sind die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_PhasenGemisch' dargestellt. Damit zeigt sich, dass

- die Phasenvorräte von Halit, Sylvit, $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ und Glauberit vollständig aufgelöst werden (0,250 mol; 0,250 mol; 0,250 mol; bzw. 0,10 mol)
- Quarz '(an-) gelöst' wird (0,004 mol)

- Calcit, Anhydrit⁷⁴ und Portlandit nicht gelöst sonder durch Ausfällung neu gebildet werden (0,002 mol, 0,188 mol bzw. 0,231 mol) während
- Ettringit sich in relevanten Mengen weder löst noch neu-bildet.

Zudem bilden sich 0,004 kg H₂O in dem Batch-Reaktor neu.

Die Gleichgewichtseinstellung führt zu einer Netto-Auflösung von 0,433 mol Feststoffphasen in einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels Tiefengrundwasser, wobei die Wassermasse im Batch-Reaktor um 4 g zunimmt und der pH-Wert des Porenwassers im Rückstandsphasengemisch von 6,7 auf 11,4 ansteigt.

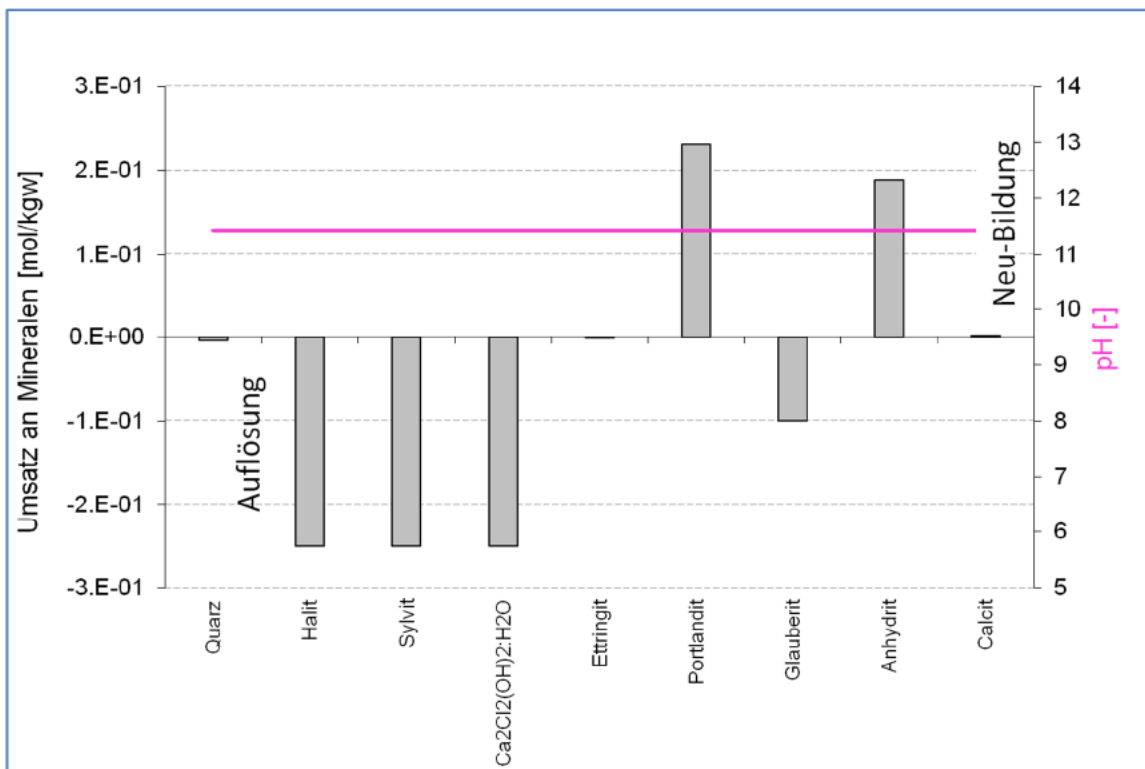


Abb. 4: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_PhasenGemisch' (mol/kgw)
In einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser löst sich die angegebene Molmenge der jeweiligen Mineralphase; oder die angegebene Molmenge bildet sich neu; Auflösung: mit negativen Stoffumsätzen; Neu-Bildung (Ausfällung): mit positiven Stoffumsätzen

⁷⁴ Würde Gips als zusätzliche sekundäre Phase berücksichtigt, die sich bei Übersättigung bilden kann, würden sich etwas größere Mengen an CaSO₄·2H₂O bilden. Die Netto-Auflösung würde etwas geringer sein, und es würde kein zusätzliches Wasser freigesetzt sondern gebunden (0,059 kg im Batch).

5.3 Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen

In diesem komplexen Netz der Reaktionen führt die Netto-Freisetzung von Stoffen (insbesondere von OH^- -Ionen, H_4SiO_4 -Spezies, Natrium-, Kalium, Calcium, Magnesium und Sulfationen aus den sich auflösenden Phasen) dazu, dass nicht nur Calcit, Anhydrit und Portlandit aus dem Porenwasser des Batch-Reaktors ausgefällt werden und Ettringit nicht (an-) gelöst wird. Zusätzlich zu diesen schon vor dem Zutritt von Tiefengrundwasser im Phasengemisch primär vorhandenen Phasen (Calcit, Anhydrit, Portlandit und Ettringit) können weitere, sekundäre Feststoffphasen ihre Sättigung im Porenwasser erreichen und ihr jeweiliges Löslichkeitsgleichgewicht durch Ausfällung einstellen. Daran können auch solche chemischen Komponenten beteiligt sein, die erst mit dem ‚RAG-Wasser‘ in das System eingetragen werden (z.B. Mg^{2+} -Ionen). Die chemische Gleichgewichtsthermodynamik wird bestimmen, ob sich auf Kosten instabiler primärer Phasen stabile sekundäre Phasen neu-bilden und mit welchen Mengen diese Stoffumsätze der gekoppelten Auflösung und Ausfällung erfolgen werden.

Deshalb wird auf einer dritten Stufe der Berechnungen zur ‚Löslichkeit‘ mit dem Batchmodell ‚Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen‘ die simultane Gleichgewichtseinstellung der zuvor schon genannten primären Phasen – und zusätzlich der potentiellen sekundären Phasen – mit dem semi-generischen Tiefengrundwasser berechnet (Tabelle 4). Es werden bei der Modellierung dieselben Vorräte der primären Phasen eingesetzt, die auch schon auf der zweiten Stufe der Modellierungen (‚Batch_PhasenGemisch‘) berücksichtigt wurden. Als potentielle sekundäre Phasen, die sich bilden können, wenn das Porenwasser sich daran übersättigt, werden diejenigen Phasen ausgewählt, die

- aus den Komponenten bestehen, die in den primären Phasen und/oder im zutretenden Tiefengrundwasser vorhanden sind
- im thermodynamischen Datensatz ‚wateq4f.dat‘ mit ihren Löslichkeitsbestimmenden Konstanten aufgeführt sind und
- sich auch bei der relativ geringen Temperatur von 40°C bilden und nicht als Hochtemperatur- oder Hochdruckphasen anzusehen sind⁷⁵.

⁷⁵ So wird beispielsweise anstelle der Feldspäte Adular und Albit (KAlSi_3O_8 bzw. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) die potentiellen Phasen Phillipsit ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Analcim ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erlaubt.

Tab. 4: Batchmodell ‚Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen

```

TITLE Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12·26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
Ettringite
# Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2·H2O
  Ca2Cl2(OH)2·H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2·H2O
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

SELECTED OUTPUT
-file Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2·H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite Dolomite Epsomite
Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydrocerrussite Hydromagnesite Jarosite(ss) Jarosite-K
Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite Magnesite Melanterite Mirabilite
Nahcolite Natron Nesquehonite Phillipsite Pyrite Siderite Silicagel SiO2(a) Strontianite
Sulfur Thenardite Thermonatrite Trona Witherite
-totals Si Na Cl K Ca S(6) S(-2) Mg C(4)
-water

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1
-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw
Al        1.751e-08
Ba        2.293e-03
C         1.606e-03
Ca        5.707e-02
Cl        2.523e+00
Fe        1.526e-04
K         1.147e-02
Mg        4.816e-02
Na        2.293e+00
S         2.463e-08
Si        7.783e-05
Sr        2.293e-03

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1			# Primär in den BHV; vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers	
Quartz	0.0	10.0	dissolve_only	
Halite	0.0	0.25		
Sylvite	0.0	0.25		
Ca2Cl2 (OH) 2:H2O	0.0	0.25		
Ettringite	0.0	0.25		
Portlandite	0.0	0.25		
Glauberite	0.0	0.1		
Anhydrite	0.0	0.1		
Calcite	0.0	0.1		
#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)				
#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8	
Al (OH) 3 (a)	0.0	0.0	# Al (OH) 3	
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8	
AlumK	0.0	0.0	# KAl (SO4) 2:12H2O	
Alunite	0.0	0.0	# KAl3 (SO4) 2 (OH) 6	
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6:H2O	
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10 (OH) 2	
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8	
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3	
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg (OH) 2:3H2O	
Barite	0.0	0.0	# BaSO4	
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4 (OH) 10SO4	
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5) 0.11Al2.33Si3.67O10 (OH) 2	
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH	
Brucite	0.0	0.0	# Mg (OH) 2	
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4	
#CH4 (g)	0.0	0.0	# CH4	
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2	
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10 (OH) 8	
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10 (OH) 8	
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5 (OH) 4	
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3	
#CO2 (g)	0.0	0.0	# CO2	
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2	
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH	
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6	
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg (CO3) 2	
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO4:7H2O	
Fe (OH) 3 (a)	0.0	0.0	# Fe (OH) 3	
#Fe (OH) 2.7Cl.3	0.0	0.0	# Fe (OH) 2.7Cl.3	
#Fe3 (OH) 8	0.0	0.0	# Fe3 (OH) 8	
#FeS (ppt)	0.0	0.0	# FeS	
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg2SiO4	
Gibbsite	0.0	0.0	# Al (OH) 3	
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH	
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe3Si2O5 (OH) 4	
#Greigite	0.0	0.0	# Fe3S4	
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO4:2H2O	
#H2 (g)	0.0	0.0	# H2	
#H2O (g)	0.0	0.0	# H2O	
#H2S (g)	0.0	0.0	# H2S	
#Halloysite	0.0	0.0	# Al2Si2O3 (OH) 4	
#Hematite	0.0	0.0	# Fe2O3	
Huntite	0.0	0.0	# CaMg3 (CO3) 4	
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg5 (CO3) 4 (OH) 2:4H2O	
#Illite	0.0	0.0	# K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10 (OH) 2	
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K0.77Na0.03H0.2) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6	
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe3 (SO4) 2 (OH) 6	
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe3 (SO4) 2 (OH) 6	
JarositeH	0.0	0.0	# (H3O) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6	
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO4	
Kaolinite	0.0	0.0	# Al2Si2O5 (OH) 4	
#Kmica	0.0	0.0	# KAl3Si3O10 (OH) 2	
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:4H2O	
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca2Al4Si8O24:7H2O	
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS	
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi7O13 (OH) 3:3H2O	
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe2O3	
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO3	
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe3O4	
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO4:7H2O	
Mirabilite	0.0	0.0	# Na2SO4:10H2O	

```

#Montmorillonite-Aberdeen 0.0 0.0 # (HNaK) 0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10 (OH) 2
#Montmorillonite-BelleFourche 0.0 0.0 # (HNaK) 0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10 (OH) 2
#Montmorillonite-Ca 0.0 0.0 # Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2
Nahcolite 0.0 0.0 # NaHCO3
Natron 0.0 0.0 # Na2CO3:10H2O
Nesquehonite 0.0 0.0 # MgCO3:3H2O
#O2 (g) 0.0 0.0 # O2
Phillipsite 0.0 0.0 # Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite 0.0 0.0 # KMg3AlSi3O10 (OH) 2
#Prehnite 0.0 0.0 # Ca2Al2Si3O10 (OH) 2
Pyrite 0.0 0.0 # FeS2
#Pyrophyllite 0.0 0.0 # Al2Si4O10 (OH) 2
#Sepiolite 0.0 0.0 # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d) 0.0 0.0 # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
Siderite 0.0 0.0 # FeCO3
#Siderite(d) (3) 0.0 0.0 # FeCO3
Silicagel 0.0 0.0 # SiO2
SiO2 (a) 0.0 0.0 # SiO2
Strontianite 0.0 0.0 # SrCO3
Sulfur 0.0 0.0 # S
#Talc 0.0 0.0 # Mg3Si4O10 (OH) 2
Thenardite 0.0 0.0 # Na2SO4
Thermonatrite 0.0 0.0 # Na2CO3:H2O
#Tremolite 0.0 0.0 # Ca2Mg5Si8O22 (OH) 2
Trona 0.0 0.0 # NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite 0.0 0.0 # CaAl2Si4O12:2H2O
Witherite 0.0 0.0 # BaCO3
END

```

In der Abbildung 5 sind die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen' dargestellt. Damit zeigt sich, dass bei der einmaligen Gleichgewichtseinstellung zwischen dem semi-generischen Tiefengrundwasser und dem Mineralphasengemisch

- die Phasenvorräte von Halit, Sylvit, $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ettringit, Anhydrit und Glauberit vollständig aufgelöst werden (0,250 mol; 0,250 mol; 0,250 mol; 0,250 mol; bzw. 0,10 mol und 0,10 mol),
- Quarz massiv teilaufgelöst wird (1,504 mol),
- Calcit nicht gelöst, sondern durch Ausfällung neu gebildet wird (0,002 mol),
- Portlandit als primär vorhandene Phase mit zusätzlichen Mengen (0,696 mol) neu gebildet wird und
- die sekundären Phasen Baryt/ BaSO_4 (0,002 mol), Brucit/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,048 mol), $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ($\ll 0,001$ mol), Gips (1,041 mol), Phillipsit/ $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,500 mol) und Pyrit/ FeS_2 ($\ll 0,001$ mol) neu gebildet werden.

Zudem bilden sich 0,093 kg H_2O in dem Batch-Reaktor neu, in dem die Masse an H_2O deshalb von 1,0 kg auf 1,093 kg ansteigt.

Obwohl sich sekundäre Phasen neu-bilden, führt die Gleichgewichtseinstellung – ähnlich wie auf der zweiten Stufe der Berechnungen zur Löslichkeit des Mineralgemischs – zu einer Netto-Auflösung von 0,415 mol Feststoffphasen in einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels Tiefengrundwasser. Im Unterschied dazu wird aber eine deutlich größere Masse an Wasser (93 g im Vergleich zu 4 g) freigesetzt, während der pH-Wert des Porenwassers im Rückstandsphasengemisch auf ähnliche Werte (von 6,3 auf 11,2; zu 11,4 im Vergleich) ansteigt.

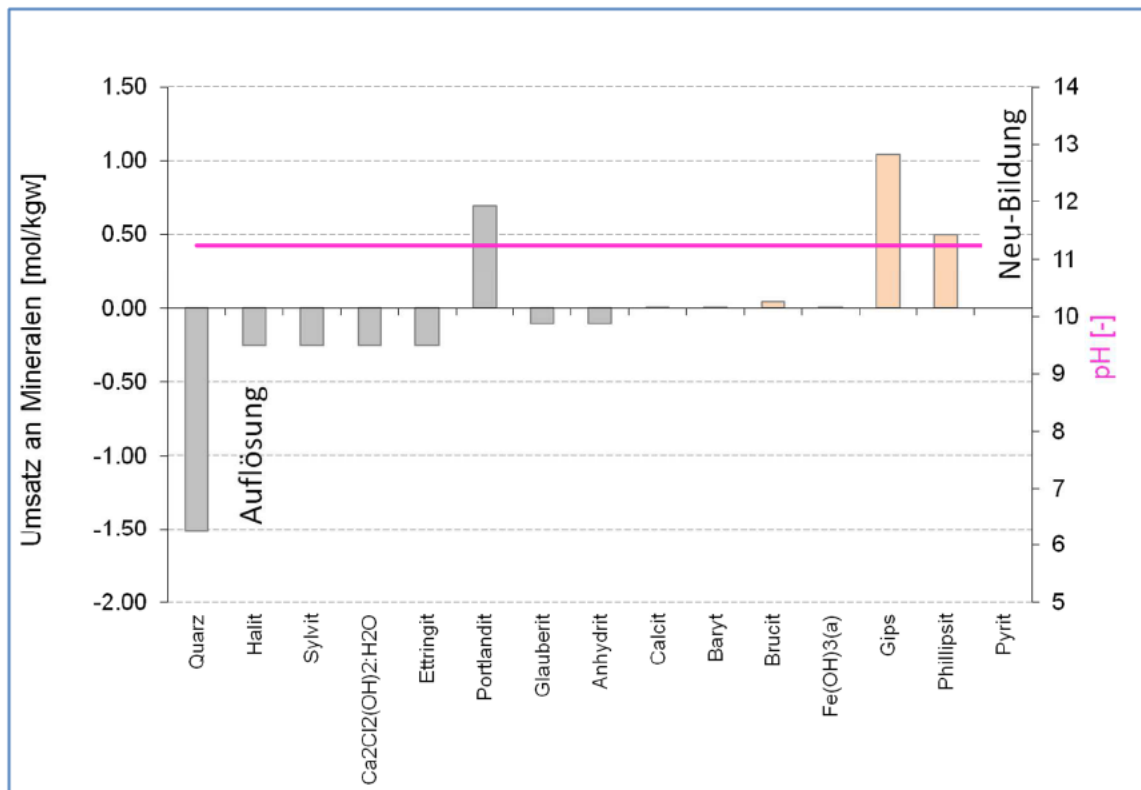


Abb. 5: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_PhasenGemischMitSekundärPhasen' (mol/kgw)
 In einem Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser löst sich die angegebene Molmenge der jeweiligen Mineralphase; oder die angegebene Molmenge bildet sich neu; Auflösung: mit negativen Stoffumsätzen; Neu-Bildung (Ausfällung): mit positiven Stoffumsätzen

Obwohl sich auf der dritten Stufe der Modellierung zur Löslichkeit des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs zeigt, dass bei einmaliger Füllung des Porenraumes mit Tiefengrundwasser eine größere Molmenge an Phasen gelöst als neu gebildet wird, muss dies nicht bedeuten, dass sich der Porenraum im Mineralgemisch bei der erstmaligen Füllung mit dem Tiefengrundwasser vergrößern wird. Die neu gebildeten Phasen (insbesondere Gips und Brucit) können, weil sie relativ geringe Dichten (z.B. im Vergleich zu Anhydrit) aufweisen, viel Raum im zuvor freien Porenraum besetzen – auch in dem Porenraum, der durch Auflösung neu geschaffen wurde. Von besonderer Bedeutung für das sich bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen verändernde Mikrogefüge des porösen, rückstandsähnlichen Mineralgemischs ist die massive (An-) Lösung des Hauptbestandteils Quarz. Sie weist den größten Stoffumsatz aller Lösungs- und Fällungsreaktionen auf und ist die Folge der gekoppelten Auflösung von Quarz und der Ausfällung des Alkali-Aluminium-Silikats Phillipsit/Na_{0.5}K_{0.5}AlSi₃O₈·H₂O. Dieser Prozess wird das Mikrogefüge mit dem Gerüst aus Quarzpartikeln, von denen ein großer Teil aufgelöst wird (1,504 mol pro Kilogramm H₂O des Lösungsmittels Tiefengrundwasser), am stärksten – auch hinsichtlich der Porosität und der Durchlässigkeit – beeinflussen.

Wie sich das komplexe Netz solcher Auflösung-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen nach der erstmaligen Gleichgewichtseinstellung mit dem Tiefengrundwasser quantitativ auf die Porosität und insbesondere auf die Durchlässigkeit für Wasser auswirkt, kann aus den Modellierungsergebnissen nicht abgeleitet werden. Bei den instationären Modellierungen der Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von 1×10^{-8} m/s und 1×10^{-9} m/s sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

5.4 Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines zunehmenden Wasser-zu-Feststoff-Verhältnisses

Diese modellierte, einmalige Füllung des Porenhohlraums im rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch (Abbildung 3) entwickelt sich in den Batch-Modellen in geschlossenen Systemen: Aus den Mineralphasen durch Auflösung freigesetzte Stoffe verbleiben im Porenraum des Batch-Reaktors; sie werden zum Teil in Form neu gebildeter Phasen dort ausgefällt und/oder bleiben in wässriger Lösung gelöst. Bei den in die BHV-Bereiche eingebrachten Rückständen im Steinkohlengebirge handelt es sich jedoch um keine geschlossene, sondern um offene Systeme: Das Porenwasser mit den gelösten Anteilen der rückstandsbürtigen Stoffe wird – in der weiteren zeitlichen Entwicklung – durch das in den Porenraum der versetzten Rückstände eindringende/nachströmende Tiefengrundwasser verdrängt. Der dadurch erzeugte advective Stoffmassenstrom wird sich auf seiner weiteren Fließstrecke durch den Rückstandskörper bewegen, wobei der Löslichkeitsgleichgewichtszustand weiter aufrecht erhalten bleibt oder neu eingestellt werden kann – je nach der Zusammensetzung des mineralischen Feststoffgerüsts. Tritt dieser advective Stoffmassenstrom aus den versetzten Rückständen aus, kommt es zum Stoffaustrag aus den BHV-Bereichen hinein in den unmittelbaren ‚Nahfeld‘.

In solchen Rückstandskörpern, in denen die Verdrängung der Porenwässer bzw. der Austausch der Porenwässer durch zutretendes Tiefengrundwasser nur sehr eingeschränkt läuft bzw. in denen die Abstandsgeschwindigkeit des den Rückstandskörper durchströmenden Tiefengrundwassers/Porenwassers sehr klein ist, gewinnt der durch Diffusion angetriebene Stoffmassenstrom an Bedeutung. Das wird wohl in den frühen Zeitabschnitten der Entwicklung von BHV-Bereichen der Fall sein, in denen die summarische Wirkung der Auflösung-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen die Porosität und die Durchlässigkeit des Rückstandskörpers durch die massive Neubildung von Phasen mit vergleichsweise geringer Dichte – möglicherweise tendenziell eher erniedrigt als erhöht.

Unter dem Gesichtspunkt der Langfristsicherheit gilt es in diesem Zusammenhang zu bedenken⁷⁶: In nachfolgenden Zeitabschnitten der Entwicklung, wenn ‚frisches‘ zutretendes Tiefengrundwasser den Porenhohlraum wiederholt füllt und dabei die sich im Löslichkeitsgleichgewicht befindenden Porenwässer wiederholt verdrängt (Porenwasseraustausch), werden sich auch die bei der erstmaligen Füllung und Gleichgewichtseinstellung neu gebildeten, sekundären Phasen wie u.a. Portlandit, Brucit und Gips

⁷⁶ Darauf gehen die ‚Basisgutachten‘ explizit nicht ein.

auflösen. Dass sich die primären Phasen Halit, Sylvit, $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ettringit, Anhydrit und Glauberit vollständig in dem semi-generischen Tiefengrundwasser lösen, wurde schon mit den vorangegangenen Modellierungen gezeigt. Aber auch die neu gebildeten Phasen lösen sich in dem semi-generischen Tiefengrundwasser auf, weil dieses Tiefengrundwasser an diesen Phasen untersättigt ist; der Sättigungsindex dieser Wässer hinsichtlich der neu gebildeten sekundären Phasen ist kleiner als Null; diese Phasen sind im Reaktionskontakt mit dem Tiefengrundwasser nicht stabil. In der chemisch-thermodynamischen Konsequenz müssen sich diese Phasen – bis zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts – auflösen, und dadurch das Tiefengrundwasser an diesen Phasen sättigen (der Sättigungsindex dieser Phasen wird dann gleich Null). Mit anderen Worten und aus chemisch-thermodynamischer Sicht: Die Mineralphasengemische der Rückstände in den BHV-Bereichen sind im Kontakt mit den Tiefengrundwässern in ein hydrogeochemisches Milieu verbracht worden, in den einige der primären und sekundären Phasen nicht stabil existieren können und im Tiefengrundwasser aufgelöst werden müssen. Es ist lediglich eine Frage der Geschwindigkeit des Abtransports der gelösten Bestandteile aus dem Porenraum der Rückstände heraus in das ‚Nahfeld‘ der BHV-Bereiche (was zu mit Stoffausträgen aus den BHV-Bereichen in das ‚Nahfeld‘ gleichzusetzen ist), eine Frage der Geschwindigkeit der zur Gleichgewichtseinstellung führenden, gekoppelten Auflösung-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen, sowie eine Frage des Vorrates/der Menge an rückstandsbürtigen, (potentiell) instabilen Phasen, wann dieser Prozess der nahezu vollständigen Auflösung der instabilen, rückstandsbürtigen Phasen abgeschlossen sein wird. In den BHV-Bereichen befinden sich rückstandsbürtige und sekundär gebildete Mineralphasen, die – bis auf Quarz, Baryt, Calcit, Pyrit, Siderit und $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ – den Gesteinen im ‚Nahfeld‘ sowie dem dort vorhandenen Tiefengrundwässern fremd sind. Die chemisch-thermodynamische Natur der dadurch ausgelösten hydrogeochemischen Entwicklung führt deshalb zwangsläufig zur Auflösung solcher, dem geogenen System fremden und instabilen Phasen. Am Ende dieser hydrogeochemischen Entwicklung werden lediglich diejenigen rückstandsbürtigen und sekundär gebildeten Mineralphasen im Reaktionskontakt mit den Tiefengrundwässern stabil erhalten bleiben, die schon von Natur aus in den Gesteinen des ‚Nahfeldes‘ vorkommen und an denen sich das Tiefengrundwasser – schon vor dem Eintritt in die BHV-Bereiche – hat sättigen können.

In wieweit die innerhalb des Rückstandskörpers neu gebildeten Mengen reinen und deshalb extrem untersättigten Wassers (93 g H_2O pro Kilogramm Wasser im Lösungsmittel Tiefengrundwasser) auf die Entwicklung der Porosität und der Durchlässigkeit sowie auf die Verdrängung von sich dabei im Löslichkeitsgleichgewicht befindenden Porenwässern auswirkt, ist nicht mit diesen Batch-Modellierungen zu klären.

Auf der vierten Stufe der Modellierungen zur ‚Löslichkeit‘ rückstandsähnlicher Mineralphasengemische wird ein Batch-Modell mit einem Reaktor aufgebaut, in den schrittweise – nach der jeweils im vorlaufenden Schritt erfolgten Gleichgewichtseinstellung – ‚frisches‘ Tiefengrundwasser eintritt, welches das Gleichgewichtsporenwasser verdrängt und danach selbst das Löslichkeitsgleichgewicht mit den Vorräten der nach der vorlaufenden Gleichgewichtseinstellung verbliebenen primären und der neu gebildeten sekundären Mineralphasen einstellt. Dieser Porenwasseraustausch wird insgesamt tausendmal wiederholt; das Batch-Modell bildet damit ein zunehmendes Was-

ser/Feststoff-Verhältnis in einem offenen Reaktor ab⁷⁷. In der Tabelle 5 ist der Aufbau dieses Batch-Modells ‚Batch_ZunehmendesWzuF‘ dargestellt.

Tab. 5: Batchmodell ‚Batch_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

```

TITLE Batch_ZunehmendesWzuF

PRINT
-reset false

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol #    Calculated    enthalpy    of    reaction
Ettringite
#    Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
#    -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
#    Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction    Sylvite
#    Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
#    -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
#    Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
-file Batch_ZunehmendesWzuF.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite Dolomite Epsomite
Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydrocerrusite Hydromagnesite Jarosite(ss) Jarosite-K
Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite Magnesite Melanterite Mirabilite
Nahcolite Natron Nesquehonite Phillipsite Pyrite Siderite Silicagel SiO2(a) Strontianite
Sulfur Thenardite Thermonatrite Trona Witherite
-totals Si Na Cl K Ca S(6) S(-2) Mg C(4)

```

⁷⁷ Allerdings sind dem ‚Null-dimensionalen‘ Batch-Modell keine räumliche Ausdehnung und keine zeitliche Erstreckung zugewiesen. Damit ausgestattet, würde das jetzt offene Batch-Modell zu einem reaktiven Stofftransportmodell werden.

-water

SOLUTION 0 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

-pH 6.659
-pe -3.374
-temp 40.0
-units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

-pH 6.659
-pe -3.374
-temp 40.0
-units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Primär in den BHV vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers #vorhanden

Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Halite	0.0	0.25	
Sylvite	0.0	0.25	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.25	
Ettringite	0.0	0.25	
Portlandite	0.0	0.25	
Glauberite	0.0	0.1	
Anhydrite	0.0	0.1	
Calcite	0.0	0.1	

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)

#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2:12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6:H2O
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2:3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5(OH)4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3
#CO2(g)	0.0	0.0	# CO2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2

```

#Diaspore      0.0 0.0 # AlOOH
#Diopside      0.0 0.0 # CaMgSi2O6
#Dolomite      0.0 0.0 # CaMg(CO3)2
#Epsomite      0.0 0.0 # MgSO4:7H2O
#Fe(OH)3(a)    0.0 0.0 # Fe(OH)3
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.0 0.0 # Fe(OH)2.7Cl.3
#Fe3(OH)8      0.0 0.0 # Fe3(OH)8
#FeS(ppt)      0.0 0.0 # FeS
#Forsterite    0.0 0.0 # Mg2SiO4
#Gibbsite      0.0 0.0 # Al(OH)3
#Goethite      0.0 0.0 # FeOOH
#Greenalite    0.0 0.0 # Fe3Si2O5(OH)4
#Greigite      0.0 0.0 # Fe3S4
#Gypsum        0.0 0.0 # CaSO4:2H2O
#H2(g)         0.0 0.0 # H2
#H2O(g)        0.0 0.0 # H2O
#H2S(g)        0.0 0.0 # H2S
#Halloysite    0.0 0.0 # Al2Si2O3(OH)4
#Hematite      0.0 0.0 # Fe2O3
#Huntite       0.0 0.0 # CaMg3(CO3)4
#Hydromagnesite 0.0 0.0 # Mg5(CO3)4(OH)2:4H2O
#Illite        0.0 0.0 # K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10(OH)2
#Jarosite(ss)  0.0 0.0 # (K0.77Na0.03H0.2)Fe3(SO4)2(OH)6
#Jarosite-K    0.0 0.0 # KFe3(SO4)2(OH)6
#Jarosite-Na   0.0 0.0 # NaFe3(SO4)2(OH)6
#JarositeH     0.0 0.0 # (H3O)Fe3(SO4)2(OH)6
#Jurbanite    0.0 0.0 # AlOHSO4
#Kaolinite     0.0 0.0 # Al2Si2O5(OH)4
#Kmica        0.0 0.0 # KAl3Si3O10(OH)2
#Laumontite    0.0 0.0 # CaAl2Si4O12:4H2O
#Leonhardite  0.0 0.0 # Ca2Al4Si8O24:7H2O
#Mackinawite   0.0 0.0 # FeS
#Magadiite     0.0 0.0 # NaSi7O13(OH)3:3H2O
#Maghemite     0.0 0.0 # Fe2O3
#Magnesite     0.0 0.0 # MgCO3
#Magnetite     0.0 0.0 # Fe3O4
#Melanterite   0.0 0.0 # FeSO4:7H2O
#Mirabilite    0.0 0.0 # Na2SO4:10H2O
#Montmorillonite-Aberdeen 0.0 0.0 # (HNaK)0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10(OH)2
#Montmorillonite-BelleFourche 0.0 0.0 # (HNaK)0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10(OH)2
#Montmorillonite-Ca 0.0 0.0 # Ca0.165Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Nahcolite     0.0 0.0 # NaHCO3
#Natron        0.0 0.0 # Na2CO3:10H2O
#Nesquehonite  0.0 0.0 # MgCO3:3H2O
#O2(g)         0.0 0.0 # O2
#Phillipsite   0.0 0.0 # Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite    0.0 0.0 # KMg3AlSi3O10(OH)2
#Prehnite      0.0 0.0 # Ca2Al2Si3O10(OH)2
#Pyrite        0.0 0.0 # FeS2
#Pyrophyllite  0.0 0.0 # Al2Si4O10(OH)2
#Sepiolite     0.0 0.0 # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)  0.0 0.0 # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite      0.0 0.0 # FeCO3
#Siderite(d)(3) 0.0 0.0 # FeCO3
#Silicagel     0.0 0.0 # SiO2
#SiO2(a)       0.0 0.0 # SiO2
#Strontianite   0.0 0.0 # SrCO3
#Sulfur        0.0 0.0 # S
#Talc         0.0 0.0 # Mg3Si4O10(OH)2
#Thenardite    0.0 0.0 # Na2SO4
#Thermonatrite 0.0 0.0 # Na2CO3:H2O
#Tremolite     0.0 0.0 # Ca2Mg5Si8O22(OH)2
#Trona         0.0 0.0 # NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite     0.0 0.0 # CaAl2Si4O12:2H2O
#Witherite     0.0 0.0 # BaCO3
END

ADVECTION
-cells 1
-shifts 1000
END

```


In den Abbildungen 6 bis 9 sind die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell „Batch_ ZunehmendesWzuF“ dargestellt. Damit zeigt sich, dass mit der zunehmenden Wiederholung des Austauschs von Porenwasser durch zutretendes „frisches“ Tiefengrundwasser

- der pH-Wert stufenweise von pH 11,2 und 11,6 zunächst auf 8,8 und dann auf 6,5 (wie im zutretenden Tiefengrundwasser) abfällt,
- der Vorrat an Halit und Sylvit (jeweils 0,25 mol) mit dem ersten Porenwasseraustausch vollständig verbraucht wird,
- der Vorrat an Quarz zunächst (bei pH-Werten über 11) stark und dann weniger stark aber kontinuierlich um insgesamt 1,664 mol vermindert wird,
- der gesamte Vorrat an Anhydrit (0,1 mol) mit dem ersten Porenwasseraustausch gelöst und in Gips umgewandelt wird (1,040 mol; zusätzliches Calcium und Sulfat kommen aus der Auflösung von Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, von Glauberit/ $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ und von Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$),
- der neu gebildete Vorrat an Gips sich danach ebenfalls vollständig auflöst (ca. 40. Porenwasseraustausch),
- Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Glauberit/ $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ und Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ sich mit dem ersten Porenwasseraustausch vollständig lösen (jeweils 0,25 mol, 0,1 mol und 0,25 mol), wobei sich Portlandit zunächst „auf deren Kosten“ neu bildet und danach vollständig auflöst (mit dem 17. Porenwasseraustausch),
- der pH-Wert, solange sich Portlandit bildet und/oder auflöst, auf 11,3 bzw. 11,6 gehalten wird,
- Brucit sich zunächst vom 1. bis zum 17 Porenwasseraustausch neu bildet (0,819 mol maximal) und danach wieder vollständig aufgelöst wird (mit dem 870. Porenwasseraustausch),
- der pH-Wert, solange sich Brucit bildet und/oder auflöst, auf 8,8 gehalten wird und danach auf 6,5 abfällt und
- anfänglich (bei der erstmaligen Füllung) große Massen an H_2O neu gebildet werden (93 g), die dann geringer werden (ca. 1 g) bis schließlich kein weiteres H_2O neu gebildet wird.

Weitere Reaktionen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung von Mineralphasen in dem Batchmodell „Batch_ ZunehmendesWzuF“ sind solche, bei denen

- Dolomit sich ständig neu bildet (0,745 mol maximal),
- Calcit sich anfangs in geringen Mengen neu bildet (0,027 mol maximal) und sich danach ständig und mit dem 23. Schritt vollständig auflöst,
- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ sich anfangs in sehr geringen Mengen neu bildet (ca. 0,0001 mol maximal) und danach kontinuierlich auflöst,

- Phillipsit ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sich mit dem ersten Porenwasseraustausch neu bildet (0,50 mol maximal) und sich danach lediglich in sehr geringen Mengen löst,
- Pyrit sich in sehr geringen Mengen kontinuierlich neu bildet ($< 0,00001$ mol maximal),
- Kaolinit sich in sehr geringen Mengen (erst ab dem 872. Porenwasseraustausch; $< 0,001$ mol maximal) neu bildet,
- Cölestin/ SrSO_4 sich in geringen Mengen (ca. 0,053 mol maximal) neu bildet, sich danach kontinuierlich löst und mit dem 51. Porenwasseraustausch vollständig aufgelöst wird sowie
- Baryt bis zum 51. Porenwasseraustausch neu gebildet wird (0,117 mol maximal) und danach kontinuierlich gelöst wird.

Aus chemisch-thermodynamischer Sicht und in quantitativer Darstellung sind dies (siehe auch Abbildungen 6 bis 9) einige der in den ‚Basisgutachten‘ so genannten „vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (der mineralischen Hauptbestandteile beim Kontakt mit wässrigen Lösungen), welche die kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuche zur Stofffreisetzung „nicht widerspiegeln können“. Nach 1000-maligem Porenwasseraustausch durch ‚frisches‘ Tiefengrundwasser ist von allen primären Mineralphasen des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs lediglich ein deutlich verminderter Anteil von Quarz noch vorhanden – alle übrigen primären rückstandsbürigen Phasen sind vollständig aufgelöst. Auf deren Kosten haben sich – in der netto-Molbilanz – kleinere Molmengen an Dolomit, Phillipsit, Baryt, Kaolinit und Pyrit neu gebildet. Insgesamt sind netto 1,87 mol Mineralphasen mehr aus dem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch gelöst als neu gebildet worden.

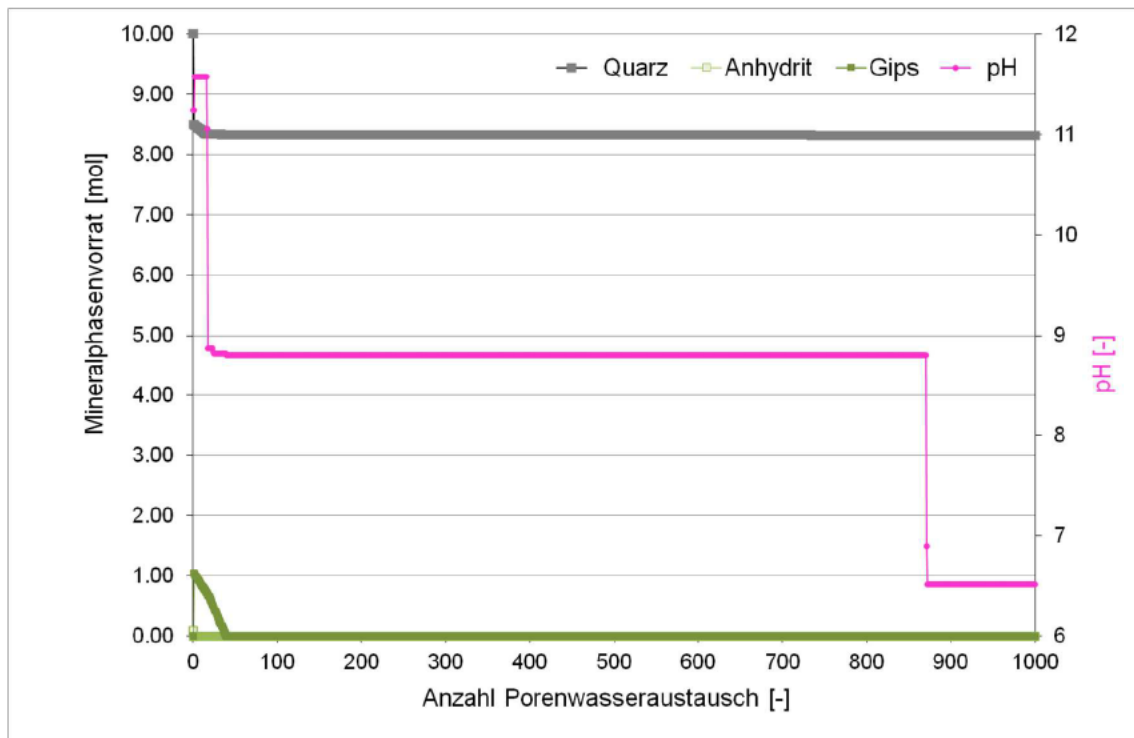


Abb. 6: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell „Batch_ZunehmendesWzuF“ zur Berechnung der „Löslichkeit“ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Vorräte (in mol im Batch-Reaktor) an Quarz, Anhydrit und Gips sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde.

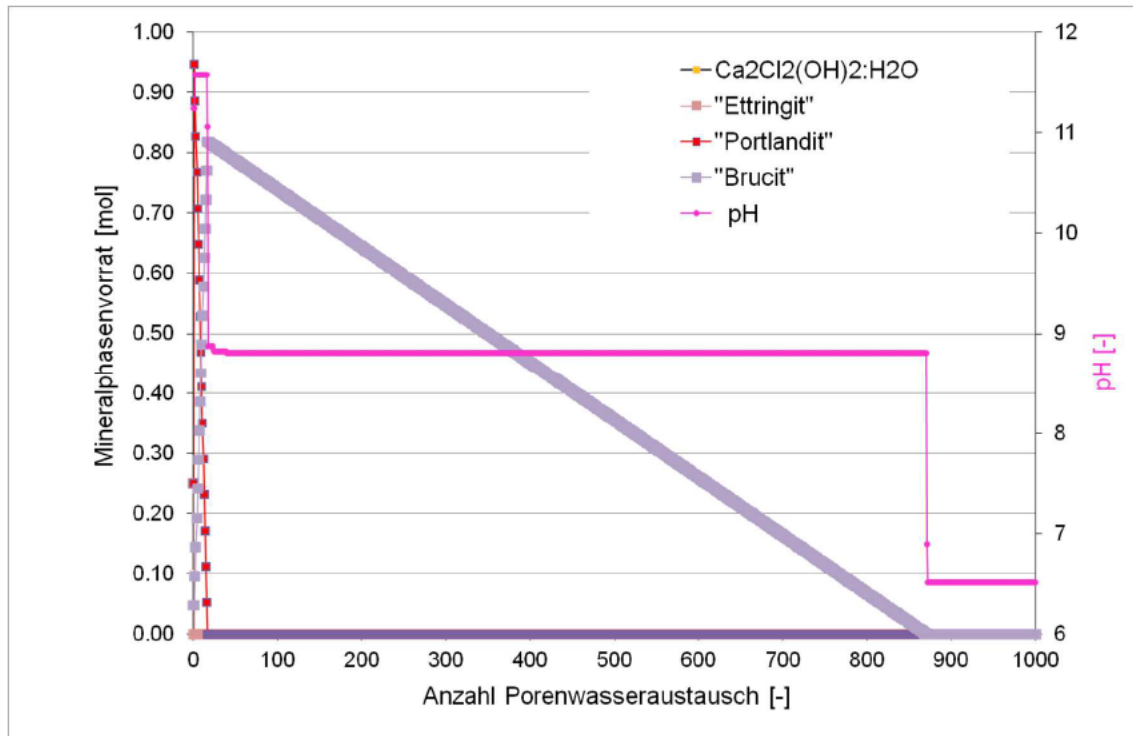


Abb. 7: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses.

Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Vorräte (in mol im Batch-Reaktor) an $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, Ettringit, Portlandit und Brucit sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde (vgl. auch Abb. 6).

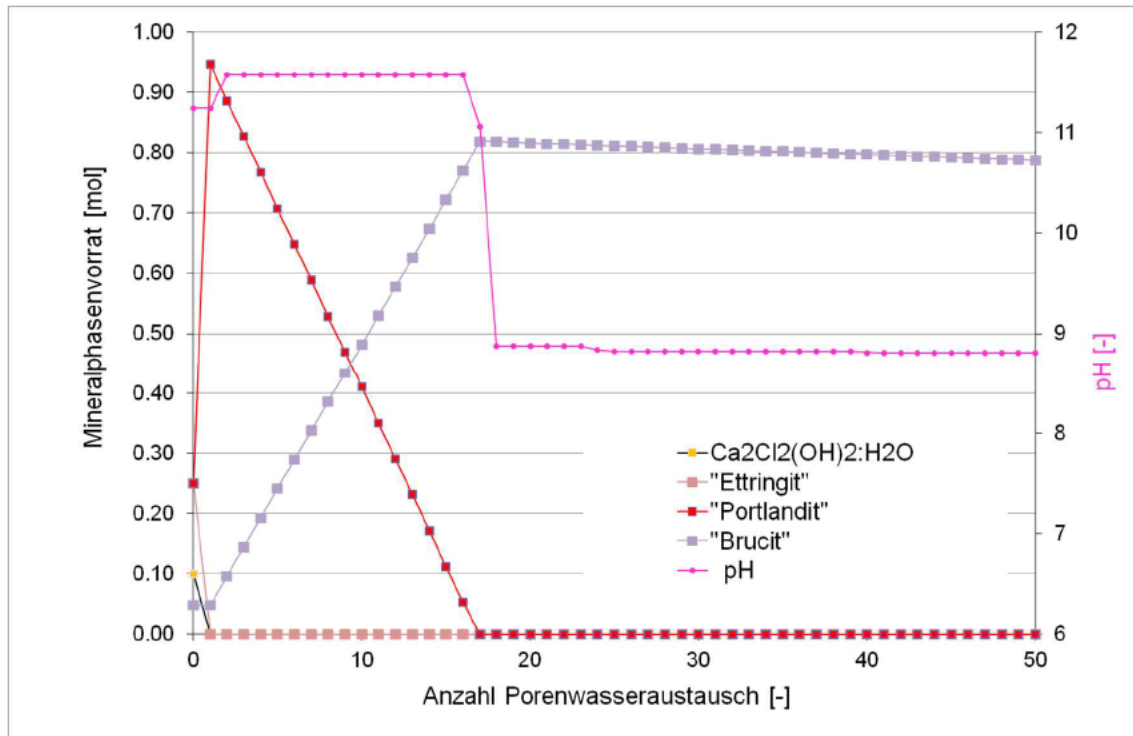


Abb. 8: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Vorräte (in mol im Batch-Reaktor) an $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ettringit, Portlandit und Brucit sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde.

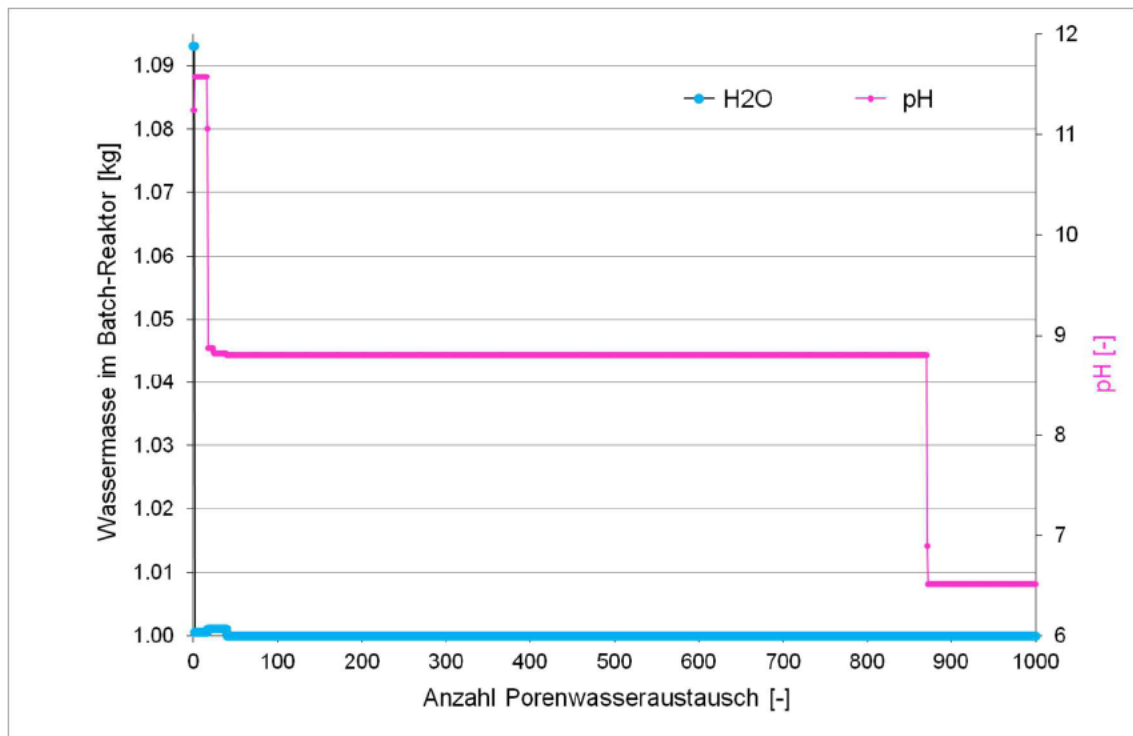


Abb. 9: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Massen an Wasser sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde.

5.5 Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung von Bleiphasen

Wie sich Mineralphasen des Schwermetalls Blei und dessen Konzentrationen im Porenwasser bei diesen Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen im Reaktionskontakt mit dem Tiefengrundwasser im rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch verhalten, wird dem Batchmodell ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ errechnet (fünfte Stufe der Entwicklung hydrogeochemischer, chemisch-thermodynamisch basierter Modelle). Dazu wird das Batchmodell ‚Batch_ZunehmendesWzuF‘ (Tabelle 5; Abbildungen 6 bis 9) um die primär vorhandene Blei-Phase Cerussit/ PbCO_3 ⁷⁸ erweitert, der ein Phasenvorrat von 0,01 mol im Batch-Reaktor zugewiesen wird. Als potentielle sekundäre Bleiphasen, die sich bei Übersättigung der Porenwässer im rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch neu-bilden können, werden die Phasen Galena/ PbS , Laurionit/ Pb(OH)Cl , Pb(OH)_2 , Phosgenit/ $\text{PbCl}_2\text{:PbCO}_3$, Anglesit/ PbSO_4 , Cotunnit/ PbCl_2 , Hydrocerussit/ $\text{Pb(OH)}_2\text{:2PbCO}_3$, Larnakit/ PbO:PbSO_4 , Litharge/ PbO , Masicot/ PbO , Minium/ Pb_3O_4 , $\text{Pb}_2\text{(OH)}_3\text{Cl}$, $\text{Pb}_2\text{O(OH)}_2$, Pb_2O_3 , Pb_2OCO_3 , Pb_2SiO_4 , $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Pb}_4\text{(OH)}_6\text{SO}_4$, $\text{Pb}_4\text{O}_3\text{SO}_4$, PbMetal, $\text{PbO:0.3H}_2\text{O}$, PbSiO_3 und Plattnerit/ PbO_2 berücksichtigt. In der Tabelle 6 ist die Eingabedatei für das Batch-Modell ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ dargestellt.

Tab. 6: Batchmodell ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Blei-Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

```
TITLE Batch_Pb-ZunehmendesWzuF

PRINT
-reset false

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol #    Calculated    enthalpy    of    reaction
Ettringite
#    Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
#    -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
#    Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
```

⁷⁸ Die ‚Basisgutachten‘ vermuten, dass Blei in dieser Bindungsform in den Rückständen vorliegt.

```

      KCl  =  + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
      log_k      0.8459
      -delta_H    17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction    Sylvite
#   Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
      -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
#   -Range: 0-300

Glauberite
      Na2Ca(SO4)2 =  + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
      log_k      -5.4690
      -delta_H    0          # Not possible to calculate enthalpy of reaction
      Glauberite
#   Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

```

SELECTED OUTPUT

```

-file Batch_Pb_ZunehmendesWzuF.xls
-equilibrium_phases Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO:0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
-totals Pb
-water

```

SOLUTION 0 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

```

-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw

```

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

```

-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw

```

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Primär in den BHV vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers #vorhanden

Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Halite	0.0	0.25	
Sylvite	0.0	0.25	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.25	
Ettringite	0.0	0.25	
Portlandite	0.0	0.25	
Glauberite	0.0	0.1	
Anhydrite	0.0	0.1	
Calcite	0.0	0.1	
Cerrusite	0.0	0.01	

```

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)
#Adularia      0.0 0.0 # KAlSi3O8

```

Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2·12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6·H2O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO4
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2·3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5(OH)4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3
#CO2(g)	0.0	0.0	# CO2
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO3)2
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO4·7H2O
#Fe(OH)2·7Cl.3	0.0	0.0	# Fe(OH)2·7Cl.3
Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	# Fe(OH)3
#Fe3(OH)8	0.0	0.0	# Fe3(OH)8
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg2SiO4
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe3Si2O5(OH)4
#Greigite	0.0	0.0	# Fe3S4
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO4·2H2O
#H2(g)	0.0	0.0	# H2
#H2O(g)	0.0	0.0	# H2O
#Halloysite	0.0	0.0	# Al2Si2O3(OH)4
#H2S(g)	0.0	0.0	# H2S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe2O3
Huntite	0.0	0.0	# CaMg3(CO3)4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH)2·2PbCO3
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg5(CO3)4(OH)2·4H2O
#Illite	0.0	0.0	# K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10(OH)2
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K0.77Na0.03H0.2)Fe3(SO4)2(OH)6
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe3(SO4)2(OH)6
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe3(SO4)2(OH)6
JarositeH	0.0	0.0	# (H3O)Fe3(SO4)2(OH)6
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO4
#Kmica	0.0	0.0	# KAl3Si3O10(OH)2
Larnakite	0.0	0.0	# PbO:PbSO4
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12·4H2O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca2Al4Si8O24·7H2O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi7O13(OH)3·3H2O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe2O3
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO3
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe3O4
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO4·7H2O
Minium	0.0	0.0	# Pb3O4
Mirabilite	0.0	0.0	# Na2SO4·10H2O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK)0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10(OH)2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK)0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10(OH)2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca0.165Al2.33Si3.67O10(OH)2
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO3
Natron	0.0	0.0	# Na2CO3·10H2O

Nesquehonite	0.0	0.0	#	MgCO ₃ :3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	#	O ₂
Pb(OH) ₂	0.0	0.0	#	Pb(OH) ₂
Pb ₂ (OH) ₃ Cl	0.0	0.0	#	Pb ₂ (OH) ₃ Cl
Pb ₂ O(OH) ₂	0.0	0.0	#	PbO:Pb(OH) ₂
Pb ₂ O ₃	0.0	0.0	#	Pb ₂ O ₃
Pb ₂ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	#	PbO:PbCO ₃
Pb ₂ SiO ₄	0.0	0.0	#	Pb ₂ SiO ₄
Pb ₃ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	#	PbCO ₃ :2PbO
Pb ₃ O ₂ SO ₄	0.0	0.0	#	PbSO ₄ :2PbO
Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄	0.0	0.0	#	Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄
Pb ₄ O ₃ SO ₄	0.0	0.0	#	PbSO ₄ :3PbO
PbMetal	0.0	0.0	#	Pb
PbO:0.3H ₂ O	0.0	0.0	#	PbO:0.33H ₂ O
PbSiO ₃	0.0	0.0	#	PbSiO ₃
Phillipsite	0.0	0.0	#	Na _{0.5} K _{0.5} Al ₃ Si ₃ O ₈ :H ₂ O
#Phlogopite	0.0	0.0	#	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Phosgenite	0.0	0.0	#	PbCl ₂ :PbCO ₃
Plattnerite	0.0	0.0	#	PbO ₂
#Prehnite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Pyrite	0.0	0.0	#	FeS ₂
#Pyrophyllite	0.0	0.0	#	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
#Sepiolite	0.0	0.0	#	Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	#	Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
#Siderite(d)(3)	0.0	0.0	#	FeCO ₃
Silicagel	0.0	0.0	#	SiO ₂
SiO ₂ (a)	0.0	0.0	#	SiO ₂
Strontianite	0.0	0.0	#	SrCO ₃
Sulfur	0.0	0.0	#	S
#Talc	0.0	0.0	#	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Thenardite	0.0	0.0	#	Na ₂ SO ₄
Thermonatrite	0.0	0.0	#	Na ₂ CO ₃ :H ₂ O
#Tremolite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Trona	0.0	0.0	#	NaHCO ₃ :Na ₂ CO ₃ :2H ₂ O
#Wairakite	0.0	0.0	#	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ :2H ₂ O
Witherite	0.0	0.0	#	BaCO ₃

```
ADVECTION
-cells 1
-shifts 1000
END
```

Die Ergebnisse der Modellierungen zur Löslichkeit von Bleiphasen im Porenwasser des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs sind in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt, einschließlich der sich im Löslichkeitsgleichgewicht einstellenden Blei-Konzentrationen (Abbildung 12).

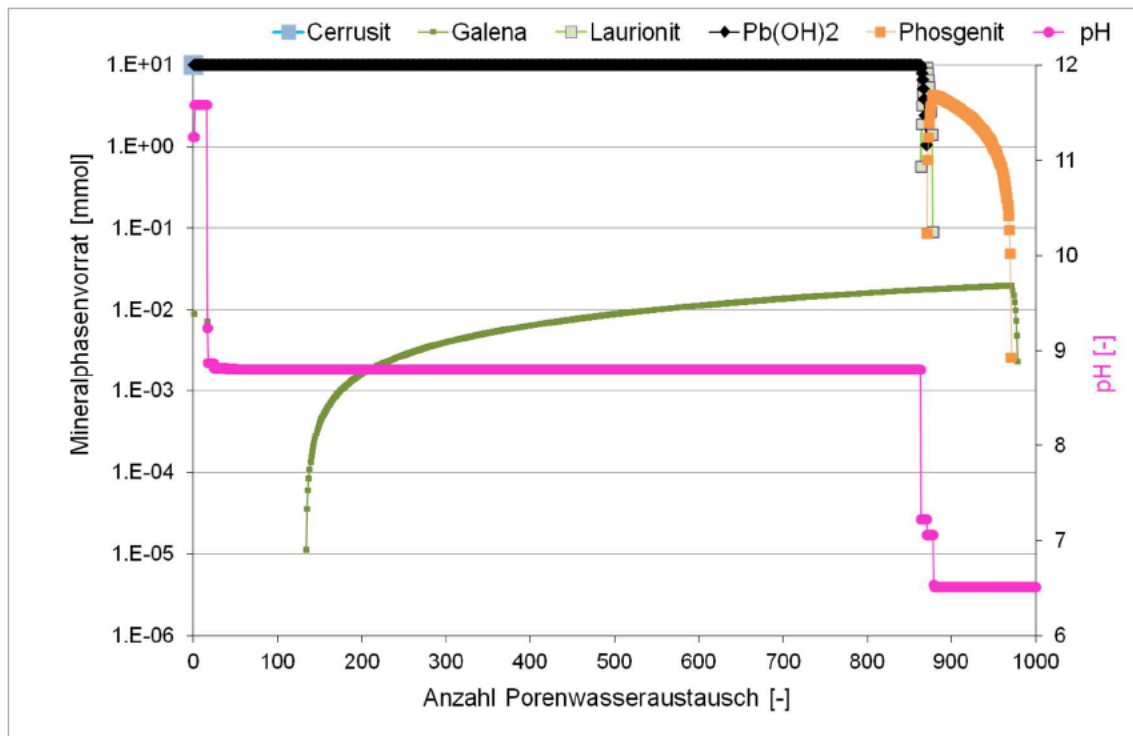


Abb. 10: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell „Batch_Pb_ZunehmendesWzuF“ zur Berechnung der „Löslichkeit“ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Bleiphasen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol.

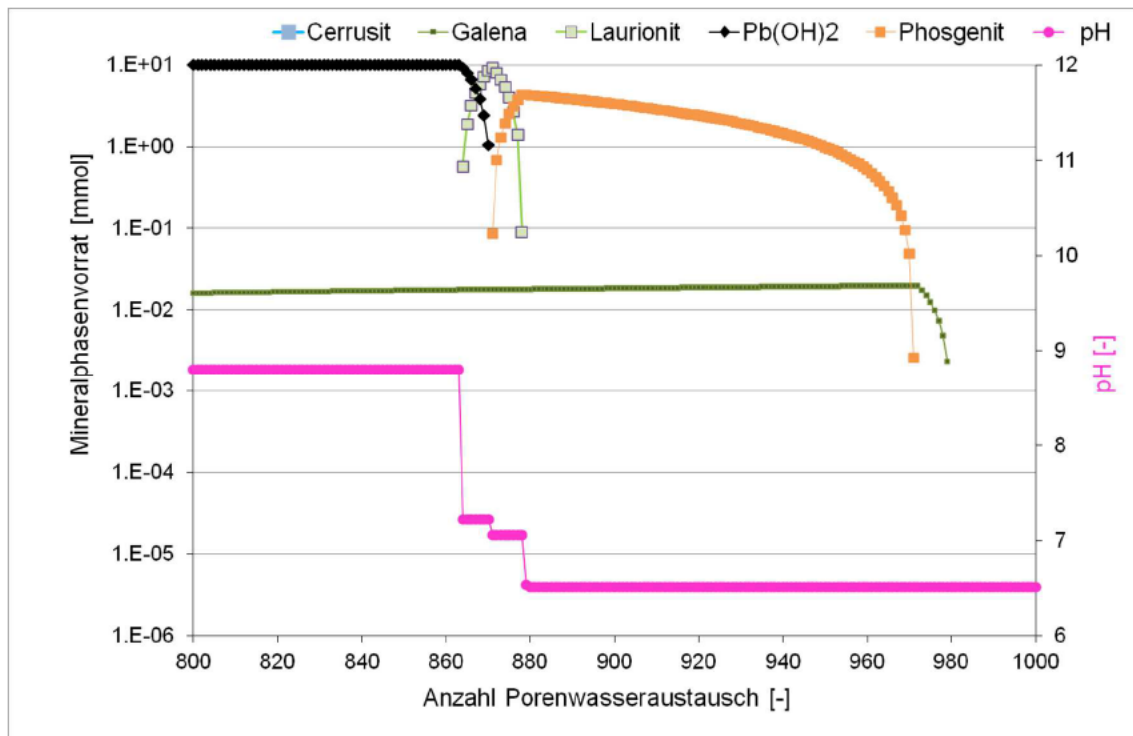


Abb. 11: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell „Batch_Pb_ZunehmendesWzuF“ zur Berechnung der „Löslichkeit“ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphase Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Bleiphasen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol.

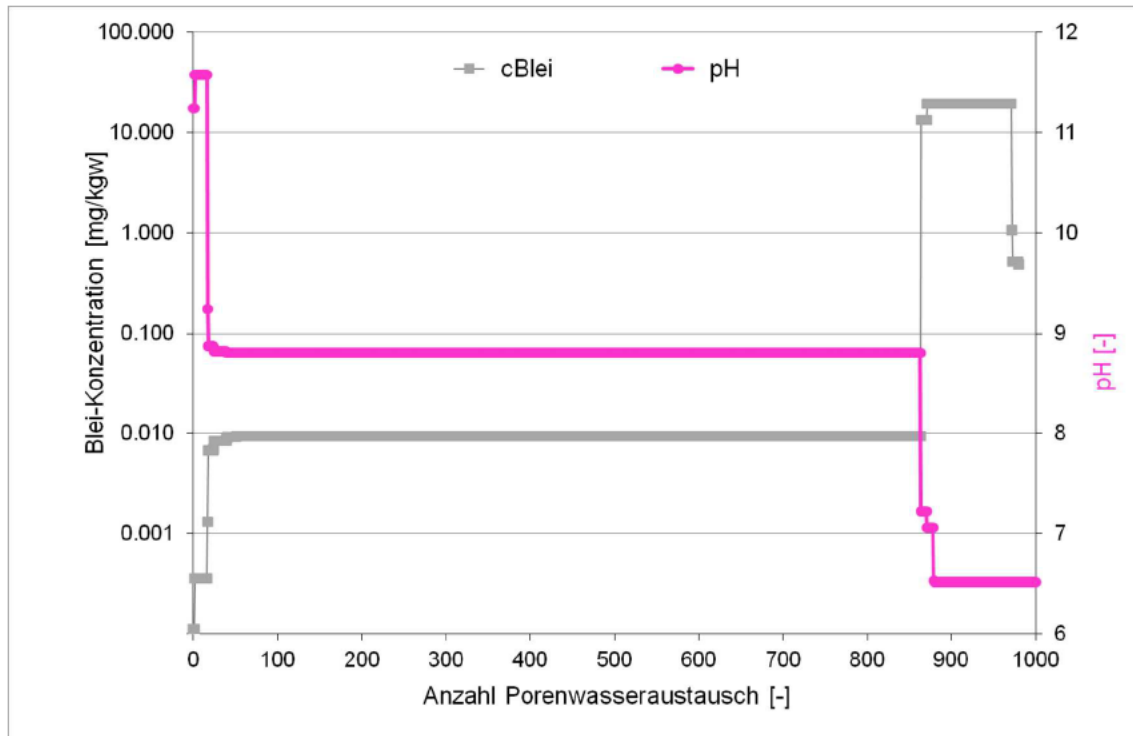


Abb. 12: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell „Batch_Pb_ZunehmendesWzuF“ zur Berechnung der „Löslichkeit“ der Feststoffphasen in einem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) im Porenwasser vorhandenen Blei-Konzentrationen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. mg/kgw: Milligramm pro Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser; nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 10^{-04} mg/kgw.

Im Batch-Reaktor des Modells ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ wandelt sich unter den sich bei der Füllung des Porenraumes mit Tiefengrundwasser einstellenden hydrogeochemischen Verhältnissen (pH, E_H , Ionenstärke, Konzentrationen/Aktivitäten aller gelösten Stoffe) instabil werdendes Cerussit/ $PbCO_3$ in die sich neu-bildenden Phasen $Pb(OH)_2$ und Galena/ PbS um. Bei den sich einstellenden pH-Werten oberhalb von 8,8 sind diese beiden Phasen stabil; die sich im Löslichkeitsgleichgewicht einstellenden Bleikonzentrationen liegen bei ca. 10 $\mu g/kgw$ – solange, bis das Tiefengrundwasser den Porenhohlraum 864 mal gefüllt bzw. ausgetauscht hat. Bei einer größeren Zahl für den Porenwasseraustausch stellen sich deutlich geringere pH-Werte ein (ca. 7,1 und danach 6,5), und die sich im Löslichkeitsgleichgewicht einstellenden Bleikonzentrationen liegen dann bei ca. 20 mg/kgw , die nach dem 974. Porenwasseraustausch auf ca. 0,5 mg/kgw absinken. Damit verbunden ist zunächst die vollständige Wiederauflösung der zwischenzeitlich neu gebildeten Phasen $Pb(OH)_2$, Laurionit und Phosgenite, sowie – ab dem 973. Porenwasseraustausch auch die Anlösung der neu gebildeten Phase Galena/ PbS (Abbildungen 11 und 12). Aus chemisch-thermodynamischer Sicht und in quantitativer Darstellung sind (siehe auch Abbildungen 11 und 12) diese Reaktionen von bleihaltigen Phasen Teil der in den ‚Basisgutachten‘ so genannten „vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (der mineralischen Blei-haltigen Bestandteile der Rückstände) beim Kontakt mit wässrigen Lösungen, welche die kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuche zur Stofffreisetzung „nicht widerspiegeln können“.

5.6 Löslichkeit eines Gemischs von Feststoffphasen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Beschaffenheit unter Berücksichtigung von Bleiphasen und Mineralphasen der verstürzten Nebengesteine des Karbons

Im Batch-Reaktor des Modells ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ bauen lediglich die rückstandsbürtigen Mineralphasen das Korngerüst auf, dessen Porenhohlraum sich mit Tiefengrundwasser füllt, welches mit den hydrogeochemischen Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen zum Porenwasser im Rückstandskörper wird. In einem BHV-Bereich dagegen befinden sich sowohl die rückstandsbürtigen Mineralphasen als auch die in den BHV-Bereich verstürzten Nebengesteine des Karbons mit ihrem Mineralbestand (semi-generisch: Quarz, Kaolinit, Calcit, Siderit, Pyrit). Deshalb wird auf der siebten Stufe der Entwicklung hydrogeochemischer, chemisch-thermodynamisch basierter Modellierungen ein Batch-Reaktor (‚Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF‘) aufgebaut, der im Vergleich zum Batch-Reaktor ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ (Tabelle 7)

- lediglich die Hälfte der Vorräte der reaktiven Bestandteile des primären Mineralphasengemischs im Rückstand⁷⁹ und
- dafür aber zusätzlich Vorräte der Phasen Kaolinit, Siderit und Pyrit

enthält (siehe Tabelle 7). Wie im Modell ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ wird auch hier der Reaktor einem 1000-maligen Porenwasseraustausch ausgesetzt.

⁷⁹ Auch das sind notwendige Annahmen, die den semi-generischen Charakter des Modells ausmachen.

Tab. 7: Batchmodell „Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF“ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen, primärer Phasen verestörter Nebengesteine und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

```

TITLE Batch_Verst_Pb-ZunehmendesWzuF

PRINT
-reset false

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
Ettringite
# Enthalpy of formation:-4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
# Enthalpy of formation:0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation:-104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
# Enthalpy of formation:0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
-file Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite Dolomite
Epsomite Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydrocerrusite Hydromagnesite
Jarosite(ss) Jarosite-K Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite
Magnesite Melanterite Mirabilite Nahcolite Natron Nesquehonite Phillipsite
Pyrite Siderite Silicagel SiO2(a) Strontianite Sulfur Thenardite Thermonatrite
Trona Witherite
Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO:0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
-totals Pb Si Na Cl K Ca S(6) S(-2) Mg C(4)
-water

SOLUTION 0 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1
-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw
Al       1.751e-08

```


Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

-pH 6.659
 -pe -3.374
 -temp 40.0
 -units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Primär in den BHV vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers vorhanden

Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Halite	0.0	0.125	
Sylvite	0.0	0.125	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.125	
Ettringite	0.0	0.125	
Portlandite	0.0	0.125	
Glauberite	0.0	0.05	
Anhydrite	0.0	0.05	
Calcite	0.0	0.05	
Cerrusite	0.0	0.005	
Kaolinite	0.0	1.0	# Zusätzlich primär im verstürzten Gebirge vorhanden
Siderite	0.0	0.010	#0.1
Pyrite	0.0	0.001	#0.01

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)

#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2:12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6:H2O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO4
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2:3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5(OH)4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3
#CO2(g)	0.0	0.0	# CO2
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6

Dolomite	0.0	0.0	#	CaMg (CO ₃) ₂
Epsomite	0.0	0.0	#	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Fe (OH) 3 (a)	0.0	0.0	#	Fe (OH) 3
#Fe (OH) 2·7Cl.3	0.0	0.0	#	Fe (OH) 2·7Cl.3
#Fe ₃ (OH) 8	0.0	0.0	#	Fe ₃ (OH) 8
#FeS (ppt)	0.0	0.0	#	FeS
#Forsterite	0.0	0.0	#	Mg ₂ SiO ₄
Galena	0.0	0.0	#	PbS
Gibbsite	0.0	0.0	#	Al (OH) 3
#Goethite	0.0	0.0	#	FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	#	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) 4
#Greigite	0.0	0.0	#	Fe ₃ S ₄
Gypsum	0.0	0.0	#	CaSO ₄ ·2H ₂ O
#H ₂ (g)	0.0	0.0	#	H ₂
#H ₂ O (g)	0.0	0.0	#	H ₂ O
#H ₂ S (g)	0.0	0.0	#	H ₂ S
#Hematite	0.0	0.0	#	Fe ₂ O ₃
#Halloysite	0.0	0.0	#	Al ₂ Si ₂ O ₃ (OH) 4
Huntite	0.0	0.0	#	CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Hydrocerrusite	0.0	0.0	#	Pb (OH) 2:2PbCO ₃
Hydromagnesite	0.0	0.0	#	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) 2:4H ₂ O
#Illite	0.0	0.0	#	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) 2
Jarosite (ss)	0.0	0.0	#	(K _{0.77} Na _{0.03} H _{0.2}) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) 6
Jarosite-K	0.0	0.0	#	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) 6
Jarosite-Na	0.0	0.0	#	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) 6
JarositeH	0.0	0.0	#	(H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) 6
Jurbanite	0.0	0.0	#	AlOHSO ₄
#Kmica	0.0	0.0	#	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) 2
Larnakite	0.0	0.0	#	PbO:PbSO ₄
#Laumontite	0.0	0.0	#	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
Laurionite	0.0	0.0	#	PbOHC1
#Leonhardite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ ·7H ₂ O
Litharge	0.0	0.0	#	PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	#	FeS
Magadiite	0.0	0.0	#	NaSi ₇ O ₁₃ (OH) 3:3H ₂ O
#Maghemite	0.0	0.0	#	Fe ₂ O ₃
Magnesite	0.0	0.0	#	MgCO ₃
#Magnetite	0.0	0.0	#	Fe ₃ O ₄
Massicot	0.0	0.0	#	PbO
Melanterite	0.0	0.0	#	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Minium	0.0	0.0	#	Pb ₃ O ₄
Mirabilite	0.0	0.0	#	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	#	(HNaK) 0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10 (OH) 2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	#	(HNaK) 0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10 (OH) 2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	#	Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2
Nahcolite	0.0	0.0	#	NaHCO ₃
Natron	0.0	0.0	#	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
Nesquehonite	0.0	0.0	#	MgCO ₃ ·3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	#	O ₂
Pb (OH) 2	0.0	0.0	#	Pb (OH) 2
Pb ₂ (OH) 3Cl	0.0	0.0	#	Pb ₂ (OH) 3Cl
Pb ₂ O (OH) 2	0.0	0.0	#	PbO:Pb (OH) 2
Pb ₂ O ₃	0.0	0.0	#	Pb ₂ O ₃
Pb ₂ O ₃ CO ₃	0.0	0.0	#	PbO:PbCO ₃
Pb ₂ SiO ₄	0.0	0.0	#	Pb ₂ SiO ₄
Pb ₃ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	#	PbCO ₃ ·2PbO
Pb ₃ O ₂ SO ₄	0.0	0.0	#	PbSO ₄ ·2PbO
Pb ₄ (OH) 6SO ₄	0.0	0.0	#	Pb ₄ (OH) 6SO ₄
Pb ₄ O ₃ SO ₄	0.0	0.0	#	PbSO ₄ ·3PbO
PbMetal	0.0	0.0	#	Pb
PbO:0.3H ₂ O	0.0	0.0	#	PbO:0.33H ₂ O
PbSiO ₃	0.0	0.0	#	PbSiO ₃
Phillipsite	0.0	0.0	#	Na _{0.5} K _{0.5} AlSi ₃ O ₈ ·H ₂ O
#Phlogopite	0.0	0.0	#	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) 2
Phosgenite	0.0	0.0	#	PbCl ₂ :PbCO ₃
Plattnerite	0.0	0.0	#	PbO ₂
#Prehnite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) 2
#Pyrophyllite	0.0	0.0	#	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) 2
#Sepiolite	0.0	0.0	#	Mg ₂ Si ₃ O ₇ ·5OH:3H ₂ O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	#	Mg ₂ Si ₃ O ₇ ·5OH:3H ₂ O
#Siderite(d) (3)	0.0	0.0	#	FeCO ₃
Silicagel	0.0	0.0	#	SiO ₂
SiO ₂ (a)	0.0	0.0	#	SiO ₂
Strontianite	0.0	0.0	#	SrCO ₃

Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Thenardite	0.0	0.0	# Na_2SO_4
Thermonatrite	0.0	0.0	# $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
#Tremolite	0.0	0.0	# $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Trona	0.0	0.0	# $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
#Wairakite	0.0	0.0	# $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Witherite	0.0	0.0	# BaCO_3

ADVECTION
-cells 1
-shifts 1000
END

Im Vergleich der damit errechneten Ergebnisse mit den Ergebnissen des Modells ‚Batch_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zeigt sich – auch auf die Mobilität von Blei bezogen – der Einfluss geringerer Vorräte an rückstandsbürtigen Phasen zusammen mit dem Einfluss der zusätzlich in das komplexe Netz der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen einbezogenen Mineralphasen des verstürzten Gebirges. Die Modellierungsergebnisse zur Entwicklung der Blei-Mobilität im Modell ‚Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF‘ sind in den Abbildungen 13 und 14 dargestellt.

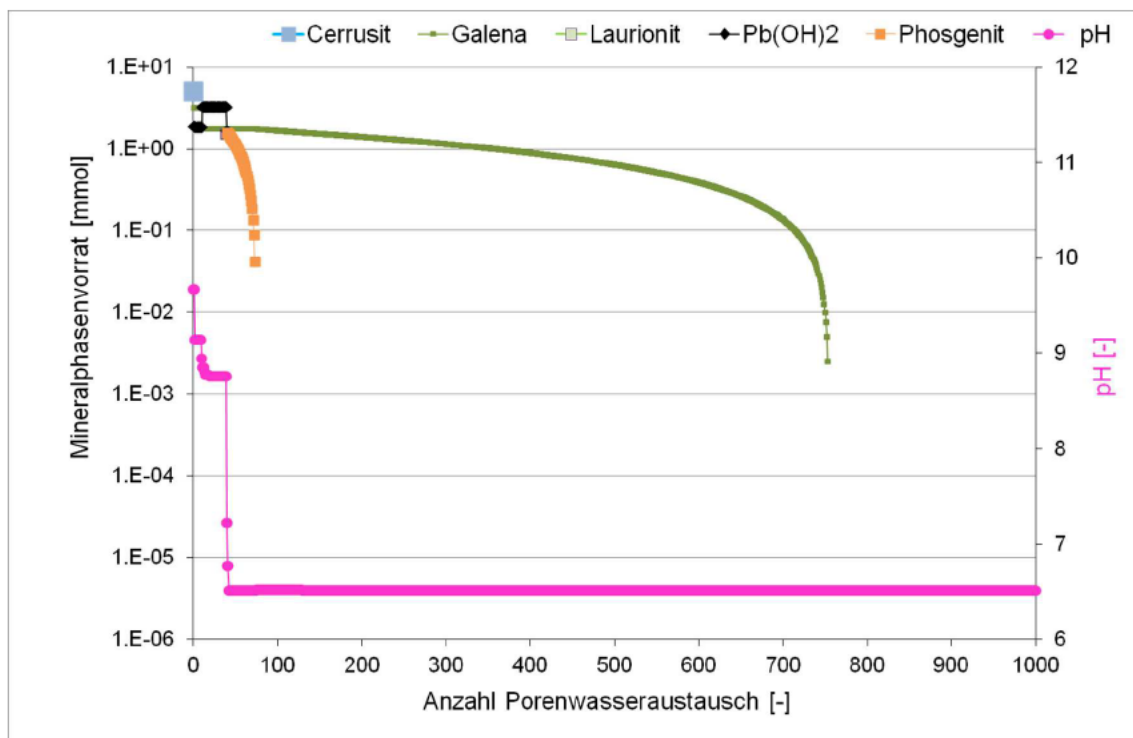


Abb. 13: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphasen Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Bleiphasen (nähere Erläuterungen in der Tabelle 7) sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol (vgl. Abbildung 10)

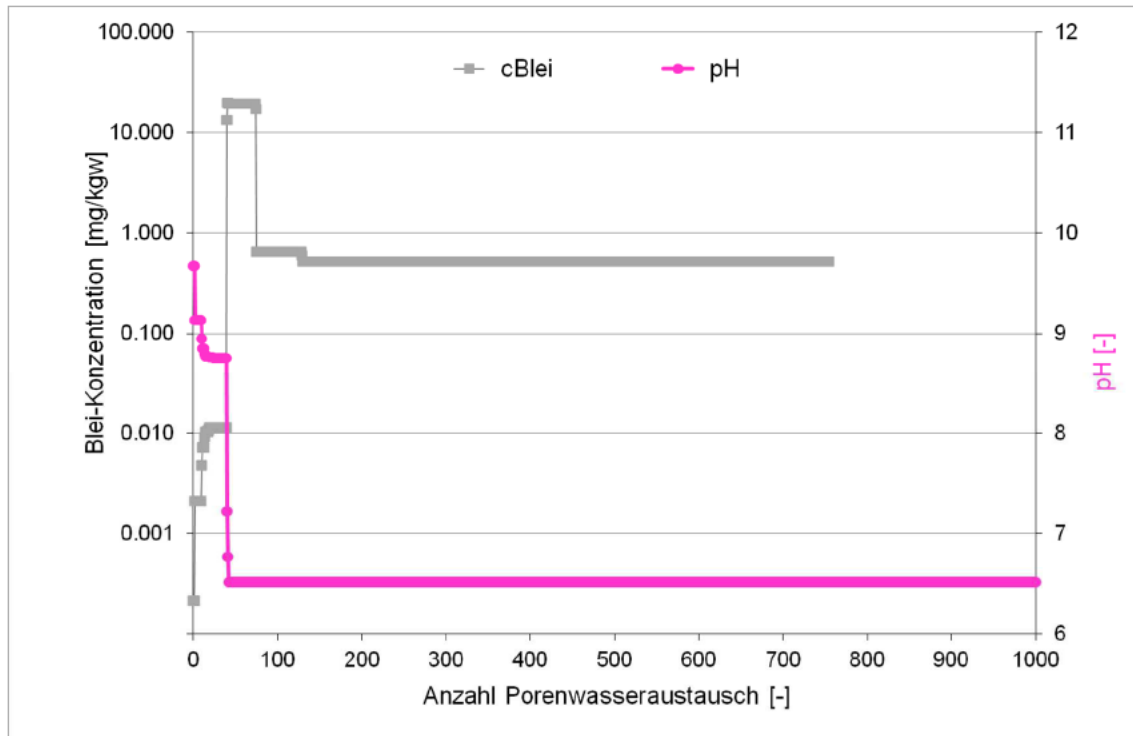


Abb. 14: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Bleiphase Cerrusit, potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) im Porenwasser vorhandenen Blei-Konzentrationen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 10^{-04} mg/kgw.

Bei den simultan ablaufenden Reaktionen zwischen dem Tiefengrundwasser, den primären und sekundären Phasen der mineralischen Rückstände sowie den primären Mineralphasen der verstürzten Nebengesteine der ausgekohnten Flöze stellen sich, so das Ergebnis der Modellierungen mit der Eingabedatei „Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF“, solche hydrogeochemischen Verhältnisse im chemisch-thermodynamischen Gleichgewicht ein, die hinsichtlich

- der Art der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen von mineralischen Hauptbestandteilen und Blei-haltigen Phasen,
- des sequentiellen Ablaufs dieser Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen,
- der dabei sich einstellenden Blei-Konzentrationen in den Porenwässern

gleich sind mit den Reaktionen und deren Auswirkungen im ‚reinen‘ Rückstandsphasengemisch. Lediglich das pH-Niveau in den frühen Stadien der Reaktion mit dem Tiefengrundwasser ist etwas erniedrigt gegenüber dem entsprechenden pH-Niveau im ‚reinen‘ Mineralgemisch aus rückstandsbürtigen Phasen. Das ist auch der Grund dafür, dass die von der Anzahl der Porenwassertauschvorgänge abhängige (zeitliche) Entwicklung des sequentiellen Ablaufs der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen – und der damit verbundenen Entwicklung der Blei-Konzentrationen – schneller/früher (nach einer geringeren Zahl von Porenwassertauschvorgängen) einsetzt.

Auf der Grundlage dieses Prozessverständnisses kann berechnet werden, wie sich solche Prozesse und ihre Auswirkungen auf

- das Porenwasser in den Rückstandskörpern einschließlich der Bleikonzentrationen,
- die mineralisch-chemische Zusammensetzung des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs aus primären Phasen und den daraus sich bildenden und wieder auflösenden sekundären Mineralphasen einschließlich der Bleiphasen,
- die mineralisch-chemische Zusammensetzung (einschließlich der Bleiphasen) der Nebengesteine der BHV-Bereiche im Hangenden und Liegenden und auf
- das Tiefengrundwasser im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ der versetzten Rückstände, das von den Stoffausträgen aus den BHV-Bereichen beeinflusst wird (einschließlich durch Bleifreisetzung)

in räumlicher und zeitlicher Erstreckung/Dimension entwickeln werden.

5.7 Chemisch-thermodynamisch basierte Modellierungen zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs

Ein 1000-maliger Austausch des Porenwassers, wie er mit dem Batchmodell ‚Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF‘ berechnet wurde, bildet eine langfristige Entwicklung der hydrogeochemischen Verhältnisse in dem modellierten BHV-Bereich ab. Das Batchmodell ‚Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen (einschließlich der Bleiphasen) ist allerdings nicht dazu konzipiert, eine solche Entwicklung mit ihren konkreten zeitlichen und auch räumlichen Dimensionen zu berechnen. Dazu müsste das ‚Null-dimensionale‘ Batch-Modell zu einem reaktiven Stofftransportmodell weiterentwickelt werden, das mit räumlichen und zeitlichen Dimensionen ausgestattet ist und advektiv-diffusive Stoffmassenströme berechnet. Obwohl die an die Netto-Auflösung der Mineralphasenmengen gebundenen Veränderungen der Durchlässigkeit des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs nicht einzuschätzen sind, wird ein ein-dimensionales Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandskörpers und der Nebengesteine entwickelt. Ohne eine zugehörige Plausibilitätsprüfung der Modellierungen anhand von Vergleichen der modellierten hydrogeochemischen Entwicklung mit gemessenen bzw. beobachteten Entwicklungen in gleichartigen Systemen, können die Ergebnisse nicht für eine aussagesichere Prognose der Entwicklung in einem realen System genutzt werden.

Nichtsdestotrotz gilt, dass mit den Modellierungen die chemisch-thermodynamisch unabwendbare, langfristige Entwicklung des Stofffreisetzungsverhaltens und der hydrogeochemischen Stabilität der bergbaufremden Rückstände in BHV-Bereichen einschätzen lässt.

5.7.1 Chemisch-thermodynamisch basierte Modellierungen zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs – ‚RAG-Wasser‘ als semi-generisches Tiefengrundwasser

Der Aufbau des ein-dimensionalen PHREEQC-Modells für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandskörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden und Liegenden des BHV-Bereichs (‚1D_AdvektionDiffusion‘) ist in der Tabelle 8 dargestellt.

Tab. 8: Ein-dimensionales PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons (,1D_AdvektionDiffusion').

```

TITLE 1D_AdvektionDiffusion

PRINT
-reset false # es wird keine umfangreich Ausgabedatei erzeugt

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
Ettringite
# Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

LiBr
  LiBr = Li+ + Br-
  log_k          1.582
  delta_h 0.918 kcal

SELECTED_OUTPUT
-file 1D_AdvektionDiffusion.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite
Dolomite Epsomite Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydromagnesite
Jarosite(ss) Jarosite-K Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite Magnesite
Melanterite Mirabilite Nahcolite Natron
Nesquehonite Phillipsite Pyrite Siderite Silicagel SiO2(a) Strontianite Sulfur Thenard-
ite Thermonatrite
Trona Witherite
Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO:0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
-totals Li Al Ba C(4) Ca Cl Fe K Mg Na S(6) S(-2) Si Sr Pb
-water

SOLUTION 0 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1
-pH 6.659
-pe -3.374
-temp 40.0

```

-units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

SOLUTION 1-101 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

-pH 6.659
-pe -3.374
-temp 40.0
-units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1-45 # Nahfeld im Hangenden

Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Calcite	0.0	0.1	
Siderite	0.0	0.01	
Kaolinite	0.0	1.0	
Pyrite	0.0	0.001	

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)

#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2·12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6·H2O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO4
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2·3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5(OH)4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3
#CO2(g)	0.0	0.0	# CO2
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO3)2
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO4·7H2O
Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	# Fe(OH)3
#Fe(OH)2·7Cl.3	0.0	0.0	# Fe(OH)2·7Cl.3
#Fe3(OH)8	0.0	0.0	# Fe3(OH)8
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg2SiO4

Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH) 3
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe3Si2O5(OH) 4
#Greigite	0.0	0.0	# Fe3S4
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO4:2H2O
#H2(g)	0.0	0.0	# H2
#H2O(g)	0.0	0.0	# H2O
#H2S(g)	0.0	0.0	# H2S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe2O3
#Halloysite	0.0	0.0	# Al2Si2O3(OH) 4
Huntite	0.0	0.0	# CaMg3(CO3) 4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH) 2:2PbCO3
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg5(CO3) 4(OH) 2:4H2O
#Illite	0.0	0.0	# K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10(OH) 2
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K0.77Na0.03H0.2) Fe3(SO4) 2(OH) 6
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe3(SO4) 2(OH) 6
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe3(SO4) 2(OH) 6
JarositeH	0.0	0.0	# (H3O) Fe3(SO4) 2(OH) 6
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO4
#Kmica	0.0	0.0	# KAl3Si3O10(OH) 2
Larnakite	0.0	0.0	# PbO:PbSO4
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:4H2O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca2Al4Si8O24:7H2O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi7O13(OH) 3:3H2O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe2O3
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO3
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe3O4
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO4:7H2O
Minium	0.0	0.0	# Pb3O4
Mirabilite	0.0	0.0	# Na2SO4:10H2O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK) 0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10(OH) 2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK) 0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10(OH) 2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca0.165Al2.33Si3.67O10(OH) 2
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO3
Natron	0.0	0.0	# Na2CO3:10H2O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO3:3H2O
#O2(g)	0.0	0.0	# O2
Pb(OH) 2	0.0	0.0	# Pb(OH) 2
Pb2(OH) 3Cl	0.0	0.0	# Pb2(OH) 3Cl
Pb2O(OH) 2	0.0	0.0	# PbO:Pb(OH) 2
Pb2O3	0.0	0.0	# Pb2O3
Pb2OCO3	0.0	0.0	# PbO:PbCO3
Pb2SiO4	0.0	0.0	# Pb2SiO4
Pb3O2CO3	0.0	0.0	# PbCO3:2PbO
Pb3O2SO4	0.0	0.0	# PbSO4:2PbO
Pb4(OH) 6SO4	0.0	0.0	# Pb4(OH) 6SO4
Pb4O3SO4	0.0	0.0	# PbSO4:3PbO
PbMetal	0.0	0.0	# Pb
PbO:0.3H2O	0.0	0.0	# PbO:0.33H2O
PbSiO3	0.0	0.0	# PbSiO3
Phillipsite	0.0	0.0	# Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite	0.0	0.0	# KMg3AlSi3O10(OH) 2
Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl2:PbCO3
Plattnerite	0.0	0.0	# PbO2
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca2Al2Si3O10(OH) 2
#Pyrophyllite	0.0	0.0	# Al2Si4O10(OH) 2
#Sepiolite	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite(d) (3)	0.0	0.0	# FeCO3
Silicagel	0.0	0.0	# SiO2
SiO2(a)	0.0	0.0	# SiO2
Strontianite	0.0	0.0	# SrCO3
Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# Mg3Si4O10(OH) 2
Thenardite	0.0	0.0	# Na2SO4
Thermonatrite	0.0	0.0	# Na2CO3:H2O
#Tremolite	0.0	0.0	# Ca2Mg5Si8O22(OH) 2
Trona	0.0	0.0	# NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:2H2O

Witherite	0.0	0.0	# BaCO3
Halite	0.0	0.0	
Sylvite	0.0	0.0	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.0	
Ettringite		0.0	0.0
Portlandite	0.0	0.0	
Glauberite	0.0	0.0	
Anhydrite	0.0	0.0	
Cerrusite	0.0	0.0	
LiBr	0.0	0.01	
EQUILIBRIUM_PHASES 46-55 # Rückstände & verstürztes Gebirge in der BHV			
Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Halite		0.0	0.125
Sylvite	0.0	0.125	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.125	
Ettringite		0.0	0.125
Portlandite	0.0	0.125	
Glauberite	0.0	0.05	
Anhydrite	0.0	0.05	
Calcite	0.0	0.05	
Cerrusite	0.0	0.005	
Kaolinite	0.0	1.0	# Zusätzlich primär im verstürzten Gebirge vorhanden
Siderite	0.0	0.010	
Pyrite	0.0	0.001	
#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)			
#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2:12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6:H2O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO4
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2:3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5(OH)4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3
#CO2(g)	0.0	0.0	# CO2
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO3)2
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO4:7H2O
Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	# Fe(OH)3
#Fe(OH)2.7Cl.3	0.0	0.0	# Fe(OH)2.7Cl.3
#Fe3(OH)8	0.0	0.0	# Fe3(OH)8
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg2SiO4
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe3Si2O5(OH)4
#Greigite	0.0	0.0	# Fe3S4
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO4:2H2O
#H2(g)	0.0	0.0	# H2
#H2O(g)	0.0	0.0	# H2O
#H2S(g)	0.0	0.0	# H2S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe2O3
#Halloysite	0.0	0.0	# Al2Si2O3(OH)4
Huntite	0.0	0.0	# CaMg3(CO3)4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH)2:2PbCO3

Hydromagnesite	0.0	0.0	#	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH)·2·4H ₂ O
#Illite	0.0	0.0	#	K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂
Jarosite(ss)	0.0	0.0	#	(K _{0.77} Na _{0.03} H _{0.2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-K	0.0	0.0	#	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-Na	0.0	0.0	#	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
JarositeH	0.0	0.0	#	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jurbanite	0.0	0.0	#	AlOHSO ₄
#Kmica	0.0	0.0	#	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Larnakite	0.0	0.0	#	PbO:PbSO ₄
#Laumontite	0.0	0.0	#	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
Laurionite	0.0	0.0	#	PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ ·7H ₂ O
Litharge	0.0	0.0	#	PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	#	FeS
Magadiite	0.0	0.0	#	NaSi ₇ O ₁₃ (OH) ₃ ·3H ₂ O
#Maghemite	0.0	0.0	#	Fe ₂ O ₃
Magnesite	0.0	0.0	#	MgCO ₃
#Magnetite	0.0	0.0	#	Fe ₃ O ₄
Massicot	0.0	0.0	#	PbO
Melanterite	0.0	0.0	#	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Minium	0.0	0.0	#	Pb ₃ O ₄
Mirabilite	0.0	0.0	#	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	#	(HNaK)0.14Mg0.45Fe0.33Al _{1.47} Si _{3.82} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	#	(HNaK)0.09Mg0.29Fe0.24Al _{1.57} Si _{3.93} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	#	Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Nahcolite	0.0	0.0	#	NaHCO ₃
Natron	0.0	0.0	#	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
Nesquehonite	0.0	0.0	#	MgCO ₃ ·3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	#	O ₂
Pb(OH) ₂	0.0	0.0	#	Pb(OH) ₂
Pb ₂ (OH) ₃ Cl	0.0	0.0	#	Pb ₂ (OH) ₃ Cl
Pb ₂ O(OH) ₂	0.0	0.0	#	PbO:Pb(OH) ₂
Pb ₂ O ₃	0.0	0.0	#	Pb ₂ O ₃
Pb ₂ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	#	PbO:PbCO ₃
Pb ₂ SiO ₄	0.0	0.0	#	Pb ₂ SiO ₄
Pb ₃ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	#	PbCO ₃ :2PbO
Pb ₃ O ₂ SO ₄	0.0	0.0	#	PbSO ₄ :2PbO
Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄	0.0	0.0	#	Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄
Pb ₄ O ₃ SO ₄	0.0	0.0	#	PbSO ₄ :3PbO
PbMetal	0.0	0.0	#	Pb
PbO:0.3H ₂ O	0.0	0.0	#	PbO:0.33H ₂ O
PbSiO ₃	0.0	0.0	#	PbSiO ₃
Phillipsite	0.0	0.0	#	Na _{0.5} K _{0.5} AlSi ₃ O ₈ ·H ₂ O
#Phlogopite	0.0	0.0	#	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Phosgenite	0.0	0.0	#	PbCl ₂ :PbCO ₃
Plattnerite	0.0	0.0	#	46.82 PbO ₂
#Prehnite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
#Pyrophyllite	0.0	0.0	#	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
#Sepiolite	0.0	0.0	#	Mg ₂ Si ₃ O ₇ ·5OH:3H ₂ O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	#	Mg ₂ Si ₃ O ₇ ·5OH:3H ₂ O
#Siderite(d)(3)	0.0	0.0	#	FeCO ₃
Silicagel	0.0	0.0	#	SiO ₂
SiO ₂ (a)	0.0	0.0	#	SiO ₂
Strontianite	0.0	0.0	#	SrCO ₃
Sulfur	0.0	0.0	#	S
#Talc	0.0	0.0	#	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Thenardite	0.0	0.0	#	Na ₂ SO ₄
Thermonatrite	0.0	0.0	#	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O
#Tremolite	0.0	0.0	#	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Trona	0.0	0.0	#	NaHCO ₃ :Na ₂ CO ₃ ·2H ₂ O
#Wairakite	0.0	0.0	#	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·2H ₂ O
Witherite	0.0	0.0	#	BaCO ₃

EQUILIBRIUM_PHASES 56-100 # Nahfeld im Liegenden

Quartz 0.0 10.0 dissolve_only

Calcite 0.0 0.1

Siderite 0.0 0.01

Kaolinite 0.0 1.0

Pyrite 0.0 0.001

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)

#Adularia 0.0 0.0 # KAlSi₃O₈Al(OH)₃(a) 0.0 0.0 # Al(OH)₃#Albite 0.0 0.0 # NaAlSi₃O₈

AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
Alunite	0.0	0.0	# KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO ₄
#Annite	0.0	0.0	# KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO ₃
Artinite	0.0	0.0	# MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O
Barite	0.0	0.0	# BaSO ₄
Basaluminite	0.0	0.0	# Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg _{0.5}) _{0.11} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH) ₂
Celestite	0.0	0.0	# SrSO ₄
#CH ₄ (g)	0.0	0.0	# CH ₄
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO ₂
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO ₃
#CO ₂ (g)	0.0	0.0	# CO ₂
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl ₂
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO ₂
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO ₃) ₂
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO ₄ ·7H ₂ O
Fe(OH) ₃ (a)	0.0	0.0	# Fe(OH) ₃
#Fe(OH) ₂ ·7Cl ₂ ·3	0.0	0.0	# Fe(OH) ₂ ·7Cl ₂ ·3
#Fe ₃ (OH) ₈	0.0	0.0	# Fe ₃ (OH) ₈
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg ₂ SiO ₄
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH) ₃
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Greigite	0.0	0.0	# Fe ₃ S ₄
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO ₄ ·2H ₂ O
#H ₂ (g)	0.0	0.0	# H ₂
#H ₂ O(g)	0.0	0.0	# H ₂ O
#H ₂ S(g)	0.0	0.0	# H ₂ S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
#Halloysite	0.0	0.0	# Al ₂ Si ₂ O ₃ (OH) ₄
Huntite	0.0	0.0	# CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH) ₂ ·2PbCO ₃
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O
#Illite	0.0	0.0	# K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K _{0.77} Na _{0.03} H _{0.2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
JarositeH	0.0	0.0	# (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO ₄
#Kmica	0.0	0.0	# KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Larnakite	0.0	0.0	# PbO·PbSO ₄
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ ·7H ₂ O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi ₇ O ₁₃ (OH) ₃ ·3H ₂ O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO ₃
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe ₃ O ₄
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO ₄ ·7H ₂ O
Minium	0.0	0.0	# Pb ₃ O ₄
Mirabilite	0.0	0.0	# Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK) _{0.14} Mg _{0.45} Fe _{0.33} Al _{1.47} Si _{3.82} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK) _{0.09} Mg _{0.29} Fe _{0.24} Al _{1.57} Si _{3.93} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO ₃
Natron	0.0	0.0	# Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO ₃ ·3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	# O ₂

Pb(OH)2	0.0	0.0	# Pb(OH)2
Pb2(OH)3Cl	0.0	0.0	# Pb2(OH)3Cl
Pb2O(OH)2	0.0	0.0	# PbO:Pb(OH)2
Pb2O3	0.0	0.0	# Pb2O3
Pb2OCO3	0.0	0.0	# PbO:PbCO3
Pb2SiO4	0.0	0.0	# Pb2SiO4
Pb3O2CO3	0.0	0.0	# PbCO3:2PbO
Pb3O2SO4	0.0	0.0	# PbSO4:2PbO
Pb4(OH)6SO4	0.0	0.0	# Pb4(OH)6SO4
Pb4O3SO4	0.0	0.0	# PbSO4:3PbO
PbMetal	0.0	0.0	# Pb
PbO:0.3H2O	0.0	0.0	# PbO:0.33H2O
PbSiO3	0.0	0.0	# PbSiO3
Phillipsite	0.0	0.0	# Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite	0.0	0.0	# KMg3AlSi3O10(OH)2
Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl2:PbCO3
Plattnerite	0.0	0.0	# PbO2
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca2Al2Si3O10(OH)2
#Pyrophyllite	0.0	0.0	# Al2Si4O10(OH)2
#Sepiolite	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite(d) (3)	0.0	0.0	# FeCO3
Silicagel	0.0	0.0	# SiO2
SiO2(a)	0.0	0.0	# SiO2
Strontianite	0.0	0.0	# SrCO3
Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# Mg3Si4O10(OH)2
Thenardite	0.0	0.0	# Na2SO4
Thermonatrite	0.0	0.0	# Na2CO3:H2O
#Tremolite	0.0	0.0	# Ca2Mg5Si8O22(OH)2
Trona	0.0	0.0	# NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:2H2O
Witherite	0.0	0.0	# BaCO3
Halite	0.0	0.0	
Sylvite	0.0	0.0	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.0	
Ettringite	0.0	0.0	
Portlandite	0.0	0.0	
Glauberite	0.0	0.0	
Anhydrite	0.0	0.0	
Cerrusite	0.0	0.0	

```

TRANSPORT
-cells 100
-lengths 100*0.5 # Meter
-shifts 1000
-flow_direction backward
-time_step 3153.6e05 # 10 Jahre
-boundary_conditions flux flux
-diffusion_coefficient 1.0e-10
#print_frequency
#punch_frequency
END

```

Aufgebaut wird dieses Transportmodell der Stofffreisetzung⁸⁰ mit

- dem Tiefengrundwasser („RAG-Wasser“) semi-generischer Zusammensetzung, das auch in den vorlaufenden Batch-Modellen den Porenraum des Rückstandskörpers füllte und wiederholt austauschte,
- den primären und potentiellen sekundären Mineralphasen des semi-generischen Rückstandsgemischs, die auch in den vorlaufenden Batch-Modellen mit dem Tiefengrundwasser zur Reaktion kommen konnten,
- den Phasenvorräten dieser primären Rückstandsphasen in den Reaktoren/Zellen des Modells, die auch bei der vorlaufenden Batch-Modellierung „Batch_Verst_Pb-ZunehmendesWzuF“ den BHV-Bereich aufbaute⁸¹,
- den Mineralphasen (Quartz, Calcite, Siderite, Kaolinite, Pyrite) eines Festgesteinsgrundwasserleiters semi-generischer Zusammensetzung im „Nahfeld“ des BHV-Bereichs, mit denen das „RAG-Wasser“ zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts gebracht wurde, bevor es erstmalig die Porenhohlräume des Rückstandskörpers füllte,
- insgesamt 100 Reaktoren/Zellen, die mit den porösen Feststoffgerüsten gefüllt sind und in die das Tiefengrundwasser eintritt
 - jede Zelle ist 0,5 Meter lang⁸² (in Strömungsrichtung)
 - hat einen Hohlraumvolumen von 1,0 Liter
 - entlang der Strömungsrichtung des eintretenden Tiefengrundwassers bilden die Zellen 100 bis 56 (50 bis 27,5 Meter relativer Teufe) den Festgesteinsgrundwasserleiter unterhalb des BHV-Bereichs im „Nahfeld“ ab
 - die Zellen 55 bis 46 (27,5 bis 22,5 Meter) bilden den BHV-Bereich ab
 - die Zellen 45 bis 1 (22,5 bis 0 Meter) bilden den Festgesteinsgrundwasserleiter oberhalb des BHV-Bereichs im unmittelbaren „Nahfeld“ ab
 - die senkrecht zur Strömungsrichtung gelegenen Ränder auch der Zellen 100 und 1 sind für den Durchfluss des eintretenden Tiefengrundwassers und des austretenden Porenwassers offen
- insgesamt 1.000 Zeitschritten von jeweils 10 Jahren Dauer (fiktive, angenommene Zeitdauer), über die das Tiefengrundwasser in die Zelle 100 eintritt.

⁸⁰ Der mit der Stofffreisetzung innerhalb des BHV-Bereichs erfolgende Stoffaustrag hinein das unmittelbar hangende und liegende „Nahfeld“ und die dort erfolgende Stoffausbreitung werden vom Modell ebenfalls abgebildet.

⁸¹ Die jeweiligen Phasenvorräte geben diejenigen Molmengen der Phasen an, die in Reaktionskontakt mit den Porenwässern kommen können. Das Modell kann nicht abbilden, wie und zu welchen Anteilen vorhandenen Phasen durch die Neu-Bildung sekundärer Phasen auf Partikeloberflächen inaktiviert/passiviert und so am vollständigen Reaktionskontakt mit den Porenwässern gehindert werden.

⁸² Untersuchungen zur räumlich-zeitlichen Diskretisierung des Modells („grid refinement“) wurden nicht durchgeführt.

Aus der Zell- und Zeitschritt-Länge ergibt sich eine (stationäre und räumlich homogen verteilte) konzeptionelle (und fiktive, angenommene) Abstandsgeschwindigkeit v_a von 0,05 m/a bzw. ein spezifischer Durchfluss q von 2,5E-03 m/a (bei einer zeitlich konstanten Porosität von $n = 0,05$ in allen Zellen) bzw. eine Darcy-Geschwindigkeit v_f von 8×10^{-11} m/s. Mit diesem spezifischen Zufluss von Tiefengrundwasser organisiert sich ein advektiver (advektiv-diffusiver) Stoffmassenstrom durch die 100 Zellen hindurch. Mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten für alle aquatischen Spezies von $1.0 \text{E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ wird der diffusive Stofftransport parametrisiert.

Der Einfluss

- der *in situ* Neu-Bildung von H_2O bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in den Zellen des BHV-Bereichs und
- der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen mit den sich dabei in der Zeit ändernden Durchlässigkeit und Porosität aller von solchen Reaktionen betroffenen Zellen

auf die sich in der Zeit ändernde Abstandsgeschwindigkeit des strömenden Porenwassers kann mit dem Modell nicht abgebildet werden. Bei den instationären Modellierungen der Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von $1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ und $1 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

Dagegen wird der Einfluss der *in situ* Neu-Bildung von H_2O auf die hydrogeochemischen Prozesse berücksichtigt.

Bewegungen des Tiefengrundwassers/Porenwassers, die durch Dichteunterschiede zwischen Wässern ausgelöst werden könnten, sind mit den Berechnungen mit dem PHREEQC-Transportmodell '1D_AdvektionDiffusion' nicht abzubilden. Im realen System 'BHV-Bereich/Nahfeld' wird es dagegen dazu kommen, so die hier vertretene Einschätzung, dass sich in den Porenwässern innerhalb des Rückstandskörpers, durch die Auflösung von insbesondere Halit/ NaCl und Sylvit/ KCl , eventuell bis zur Sättigung der Porenwässern an diesen Phasen, sehr hohe Konzentrationen an gelösten Bestandteilen einstellen⁸³. Damit erhöht sich die Dichte der Porenwässer innerhalb des Rückstandskörpers und erreicht möglicherweise Werte, die so deutlich oberhalb der Dichte des Tiefengrundwassers im 'Nahfeld' liegen, dass eine Dichteströmung der Porenwässer angetrieben werden könnte. Wie sich eine solche Dichteströmung dem Porenwasser-/Tiefengrundwasserströmungsfeld und dem diffusiven Stofftransport innerhalb des BHV-Bereichs und aus ihm heraus überlagert, ist hier nicht einzuschätzen. Das gilt auch wegen der simultan ablaufenden und sowohl 'verdünnend' als auch 'verstärkt lösend' wirkenden *in situ* Neu-Bildung von H_2O im Porenraum des BHV-Bereichs. Solche komplexen Wechselwirkungen zwischen hydrogeochemischen und geohydraulischen Prozessen (im weiteren Sinne) sind für das System 'BHV/Nahfeld' weder vollständig bekannt, noch – soweit bekannt – in qualitativer Sicht verstanden

⁸³ Mit zunehmenden Konzentrationen gelöster Stoffe, mit zunehmender Dichte, nehmen auch die Ionenstärken der Porenwässer zu. Unter diesen Bedingungen müssen die PHREEQC-Modellierungen, um korrekte Stoff-Aktivitäten berechnen zu können, auf einen anderen Algorithmus zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten zugreifen und dazu auch Konstanten verwenden, die nicht für alle relevanten chemischen Spezies im System verfügbar sind.

oder gar mit einem simplen Transportmodell wie ‚1D_AdvektionDiffusion‘ numerisch modellierend abzubilden, insbesondere mit den zeitlich-räumlichen Entwicklungen.

Besonders deutlich wird das anhand folgender Überlegung: Wie die Ergebnisse der Batch-Modellierungen zeigen, werden die ‚leicht löslichen Salze‘ NaCl und KCl schon in zeitlich frühen Abschnitten des Kontakts mit Tiefengrundwasser (schon bei geringen Werten für das Wasser/Feststoff-Verhältnis bzw. für die Anzahl der Porenwasseraustausche) aus den Rückständen ausgewaschen, während noch hohe pH-Werte vorherrschen und Blei-Ionen noch nicht aus dem rückstandsähnlichen Mineralphasengemisch herausgelöst und in die Porenwässer freigesetzt wird. Das geschieht erst später, im weiteren Verlauf der Entwicklung, wenn die pH-Werte ein niedrigeres Niveau erreicht haben – und die ‚leicht löslichen Salze‘ NaCl und KCl schon zeitlich weit davor völlig weggelöst sind.⁸⁴

Eine weiteres komplexes Verhalten des realen Systems ‚BHV‘ kann nicht mit dem Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘ abgebildet werden: Durchlässigkeit und Porosität des BHV-Bereichs können räumlich inhomogen verteilt vorliegen. Entweder ist diese inhomogene Verteilung schon mit dem Versatz der Rückstände angelegt worden, oder erst durch die beschriebene, mögliche Zunahme von Hohlraumanteilen durch Netto-Auflösung von rückstandsbürtigen Mineralphasen aus den Rückständen in der Zeit entwickelt worden.

- „Im Idealfall ist die Wasserdurchlässigkeit minimal, so daß der Reststoff potentiellen Sickerwässern“ (oder dem ansteigenden Tiefengrundwasser) „einen maximalen Strömungswiderstand entgegensetzt und eine Stofflösung allenfalls in der Randzone des weitgehend wasserundurchlässigen Reststoffmonolithen“ (verbrachter Rückstand) „stattfinden kann“, so sehen es die ‚Basisgutachten‘.

In diesem Fall steht dem zu- bzw. umströmenden Tiefengrundwasser in einer randlichen Kontaktzone des massiven „Reststoffmonolithen“ lediglich eine vergleichsweise geringe Masse an rückstandsbürtigen Mineralen als Reaktionspartner zur Verfügung. Unter solchen Bedingungen eines vergleichsweise großen Wasser-/Feststoff-Verhältnisses würde die entsprechend kleine Kapazität der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) und eine damit verbundene niedrige Bleikonzentration ($< 0,01$ mg/kgw) halten zu können, schnell in der Zeit von relativ großen Volumenströmen an Tiefengrundwasser aufgebraucht werden. Bei pH-Werten unterhalb von ca. 8,8 (vgl. Abschnitte 5.4 bis 5.6) in dieser Kontaktzone würden dann die dort vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser innerhalb der Kontaktzone in hohen Konzentrationen freigesetzt – nach vergleichsweise kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts. Weil dabei nicht nur Bleiphasen gelöst werden, entwickeln sich langfristig in dieser Kontaktzone mit kleiner werdenden Feststoffmengen größere Hohlraumvolumina und möglicherweise auch eine größere Durchlässigkeit. Es entwickeln sich randliche, lösungsinduzierte Wasserwegsamkeiten, die dann bevorzugt durchströmt werden. In diesem Fall könnte sich der Durchfluss an Tiefengrundwasser durch die sich in der Zeit erweiternde Kontaktzone vergrößern und der „Reststoffmonolith“ jetzt nur noch mit verminderter Geschwindigkeit von ‚Außen nach Innen‘ angelöst werden.

⁸⁴ Am Beginn der Fließstrecke der Porenwässer durch den BHV-Bereich; wie sich diese Prozesse auf der weiteren Fließstrecke entwickeln, kann hier nicht eingeschätzt werden.

- Ist das Volumen des „Reststoffmonolithen“ aus rückstandsbürtigen Mineralphasen und verstärzten Gesteinen dagegen intern in einzelne Kompartimente gegliedert, die durch Bereiche mit dazu vergleichsweise höheren Wasserwegsamkeiten voneinander getrennt sind, setzt die Anlösung des rückstandsbürtigen Mineralphasengemischs und damit auch die Freisetzung von Blei von diesen Wasserwegsamkeiten ausgehend – und damit inhomogen verteilt – ein. Hier wirkt sich, wie zuvor für die randliche Kontaktzone des „Reststoffmonolithen“ beschrieben, ein vergleichsweise großes Wasser/Feststoff-Verhältnis auf die Beschaffenheitsentwicklung der Tiefengrundwässer in dem BHV-Bereich aus. Auch hier entwickeln sich die Stofffreisetzung und die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen vergleichsweise schnell in der Zeit von hohen pH-Wertniveaus (zwischen pH 11 und 9) zu pH-Werten unterhalb von ca. 8,8. Damit würden dann die in diesen Zonen mit höheren Wasserwegsamkeiten vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser innerhalb dieser Wasserwegsamkeiten freigesetzt – nach schon relativ kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts.
- Ist eine Durchlässigkeit des BHV-Bereichs räumlich homogen verteilt, die eher eine Durchströmung als eine Umströmung des BHV-Körpers erlaubt, verdrängt das zutretende Tiefengrundwasser die Porenwässer – über die durchströmte Querschnittfläche des gesamten Tiefengrundwasser-gefüllten BHV-Bereichs; nicht nur aus einer randlichen Kontaktzone um den „Reststoffmonolithen“ herum oder nicht nur aus den Bereichen mit großer Wasserwegsamkeit. Dabei stellen sich vergleichsweise kleine Wasser/Feststoff-Verhältnisse ein. Im Vergleich zu den beiden zuvor beschriebenen Szenarien steht hier dem zutretenden Tiefengrundwasser eine größere Kapazität der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen gegenüber, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können. Deshalb entwickeln sich die Stofffreisetzung und die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen vergleichsweise langsam in der Zeit von den relativ hohen pH-Wertniveaus zu pH-Werten unterhalb von ca. 8,8. Damit würden hier – homogen verteilt im gesamten BHV-Bereich und nach und nach mit der in Strömungsrichtung vordringenden Mobilisationsfront – die vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser freigesetzt. Dies entwickelt sich allerdings erst nach vergleichsweise langen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts.

Das Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘ bildet das Szenario einer solchen homogen verteilten Durchlässigkeit ab.

- Die realen BHV-Bereiche werden sich, so die hier vertretene Einschätzung, so verhalten, als träten alle drei zuvor beschriebenen Szenarien der Durchlässigkeits-Verteilung und Entwicklung zusammen in irgendeiner Art räumlich verteilt innerhalb eines BHV-Bereichs auf. Innerhalb solcher Teilbereiche des BHV würden zwar die gleichen hydrogeochemischen Prozesse der Auflösung, Umwandlung, Ausfällung, pH-Pufferung und Stofffreisetzung ablaufen. Doch würden sich diese Prozesse und damit die Beschaffenheit der Porenwässer/Tiefengrundwässer (u.a. pH-Werte, Bleikonzentrationen) in den unterschiedlichen Teilbereichen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit entwickeln. Die unterschiedlichen Durchlässigkeiten und die damit in Zusammenhang stehenden Wasser/Feststoff-Verhältnisse auf der Fließstrecke der Porenwässer/Tiefengrundwässer durch den BHV-Bereich beeinflussen die zeitliche Beschaffenheitsentwicklung im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ eines BHV-Bereichs. Das gilt auch für solche BHV-Körper, die hinsichtlich ihrer mineralischen Zusammensetzung einheitlich aufgebaut sind. Aus diesem Grund ist zu er-

warten, dass zu einem Zeitpunkt an verschiedenen Lokalitäten im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ eines BHV-Bereichs durchaus drastisch unterschiedliche Beschaffenheiten der aus den BHV-Bereichen austretenden Porenwässer/Tiefengrundwässer (u.a. pH-Wert und Bleikonzentrationen) auftreten werden.

Diese Vorgänge können mit einem einfachen 1D-Modell nicht abgebildet werden. Bei den instationären Modellierungen der 3D-Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von 1×10^{-8} m/s und 1×10^{-9} m/s sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

Die Abbildungen 15 bis 24 stellen ausgewählte Ergebnisse der Berechnungen mit dem Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘ dar⁸⁵, mit

- den pH-Werten und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen⁸⁶
- den Vorräten an Quarz in den Zellen über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen sowie
- deren Entwicklung in der Zeit für die (fiktiven, angenommenen) Zeitschritte 500, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000, 7.000, 8.000 und 10.000 Jahre.

⁸⁵ Der vollständige Datensatz der Modellierungsergebnisse wird der delta h Ingenieurgesellschaft zur Verwendung als ‚Quellterm‘ in deren Modellierungen der nicht-reaktiven Stoffausbreitung im ‚weiteren Nah- und Fernfeld‘ übergeben. Mit dem Hinweis darauf, dass diese Modellierungsergebnisse zur Stofffreisetzung mit einem Modell erzeugt wurden, das i) nicht kalibriert ist, ii) nicht auf Plausibilität geprüft ist, iii) dessen geohydraulischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter (Durchlässigkeit, Porosität, hydraulischer Gradient) beruht, iv) dessen hydrogeochemischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten der chemischen Beschaffenheit des Tiefengrundwassers beruht, v) dessen hydrogeochemischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch nicht vollständig bekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter (u.a. mineralogische Zusammensetzung, Porosität, Verhältnis der Masse des Tiefengrundwassers im Porenhohlraum zur Masse der damit in Reaktionskontakt stehenden rückstandsbrütigen Feststoffe) beruht, vi) und das deshalb semi-generischer Natur ist. Nichtsdestotrotz sind diese Modellierungen in der Lage, die prinzipielle Entwicklung solcher Systeme mit der Richtung der Entwicklung und den Größenordnungen der dabei auftretenden Stoffkonzentrationen im Wasser, der Phasenvorräte sowie der räumlichen und zeitlichen Dimension zu beschreiben. Denn eine solche Entwicklung ist die unabwendbare Folge der chemisch-thermodynamischen Natur solcher Prozesse, die an die Bewegung von Wasser in porösen/geklüfteten Medien gekoppelt sind.

⁸⁶ Mit entsprechend weiter entwickelten PHREEQC-Modellierungen würde es auch möglich werden, die Wirkung der Oberflächenkomplexierung (surface complexation) u.a von gelösten Pb-Spezies an u.a. den neu gebildeten Eisen(III)-Hydroxiden auf die Bleikonzentrationen und die Bleimobilität zu errechnen; auch eine eventuell mögliche Reaktion mit aus den Nebengesteinen der Kohle freigesetzten Mengen an Methan/CH_{4(aq)} könnte mit in das komplexe Netz der mit PHREEQC modellierten Reaktionen eingebunden werden.

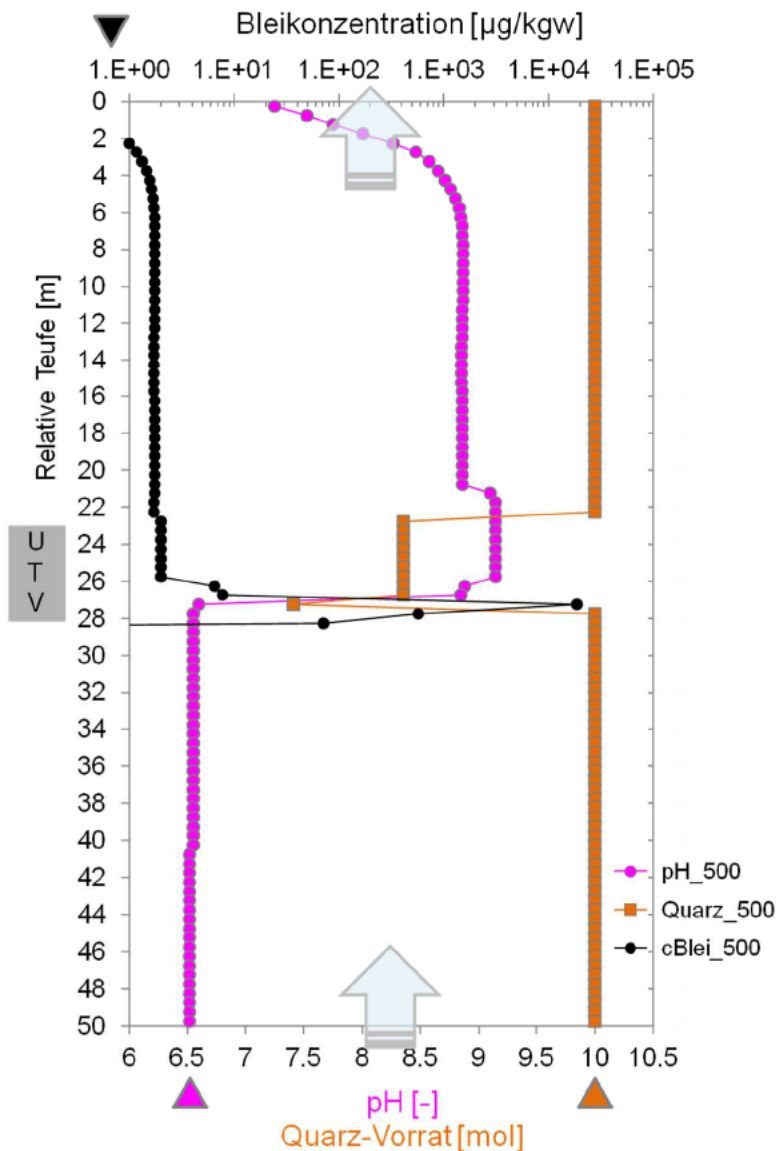


Abb. 15: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **,500 Jahre'** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als $1,0 \mu\text{g/kgw}$; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

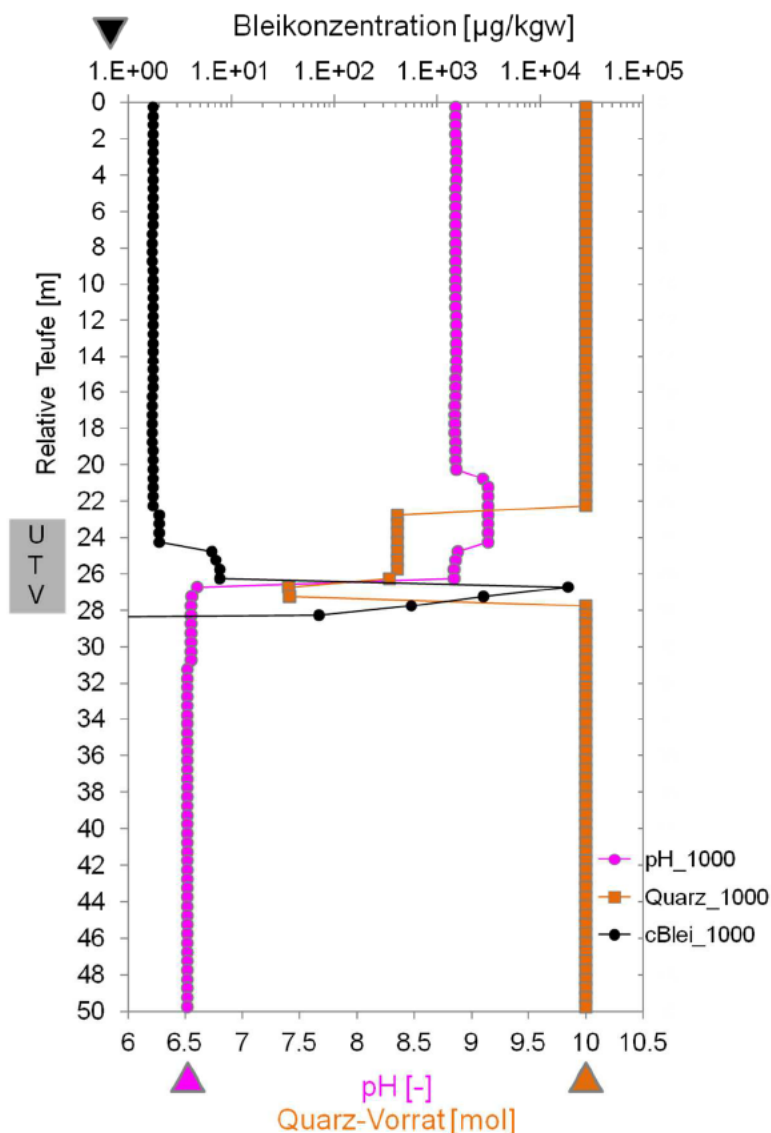


Abb. 16: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt '1.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

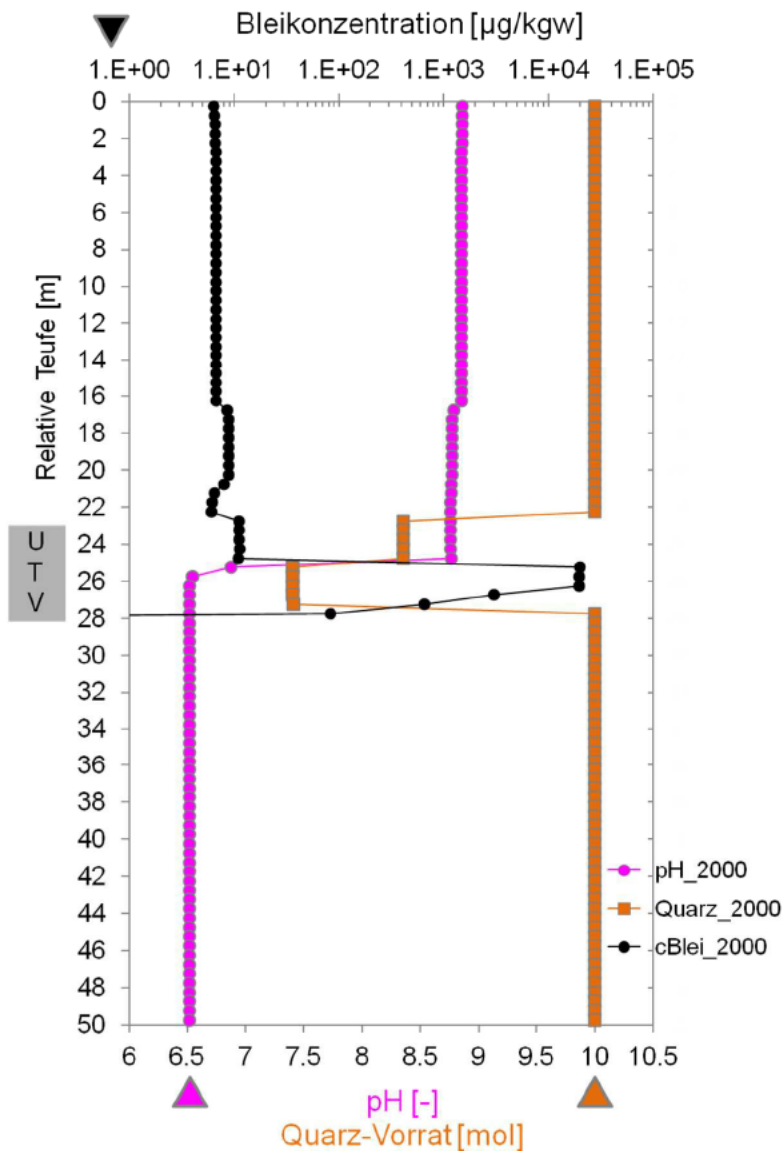


Abb. 17: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **2.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

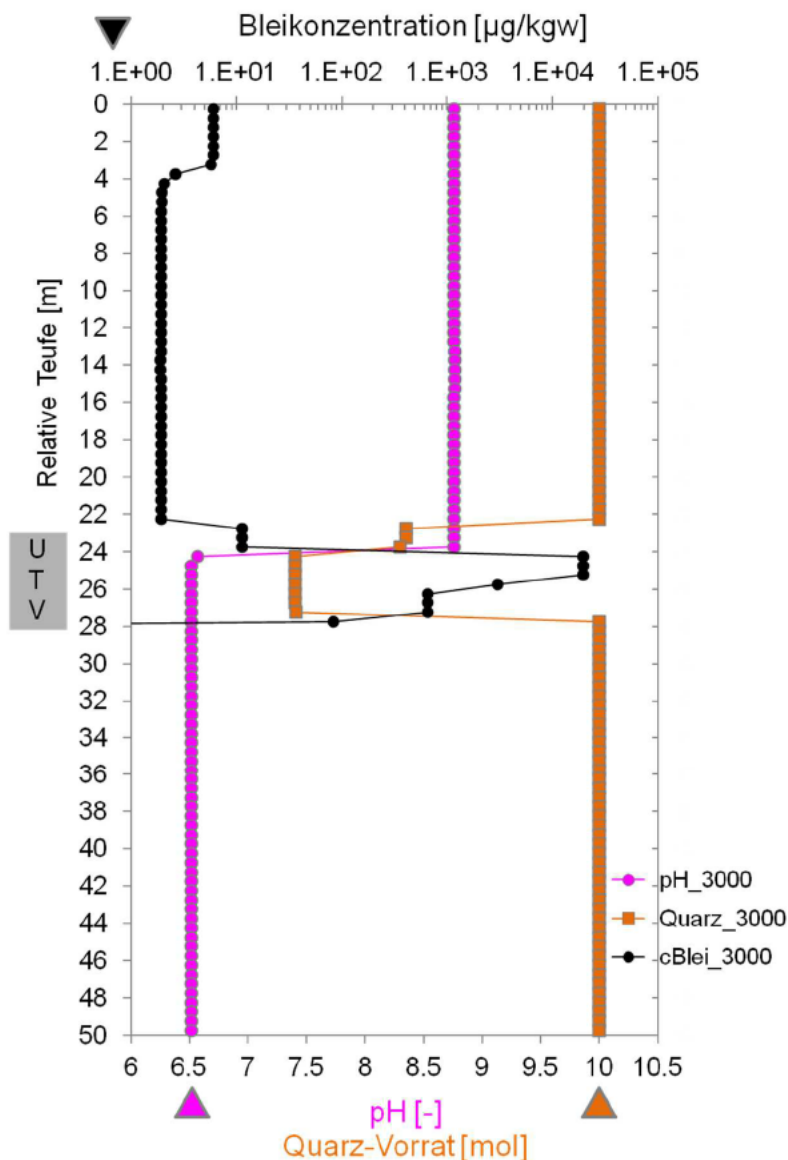


Abb. 18: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **3.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

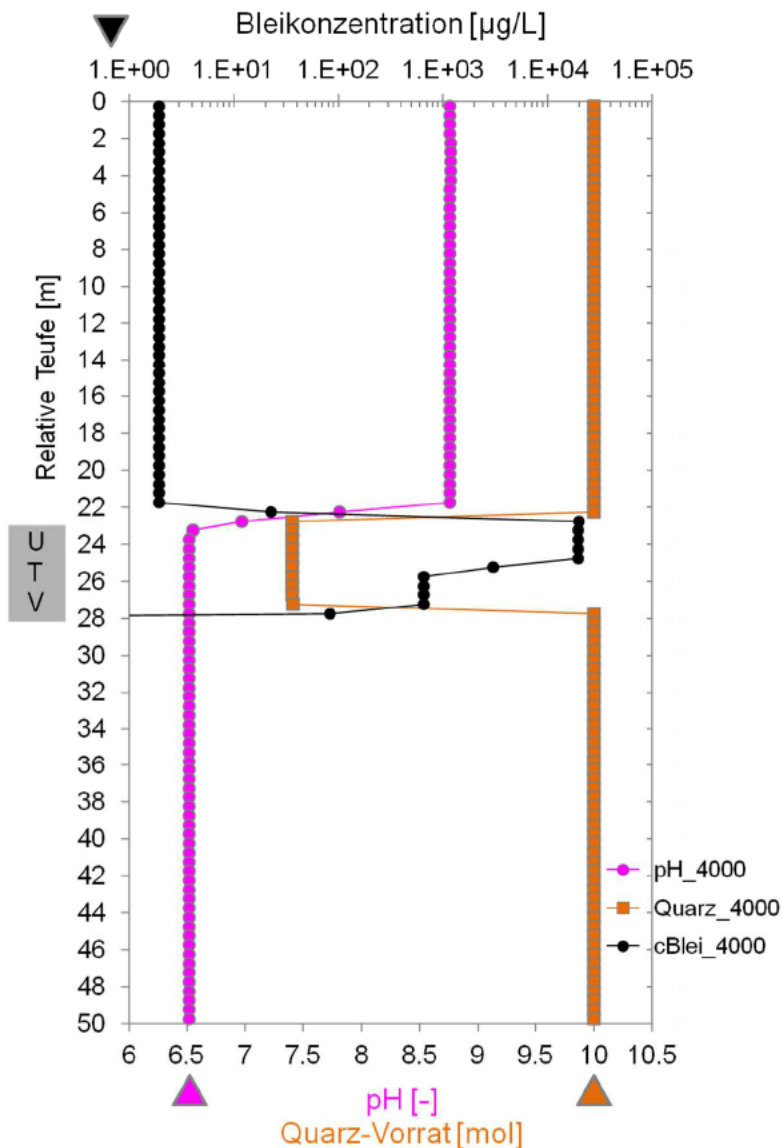


Abb. 19: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **4.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

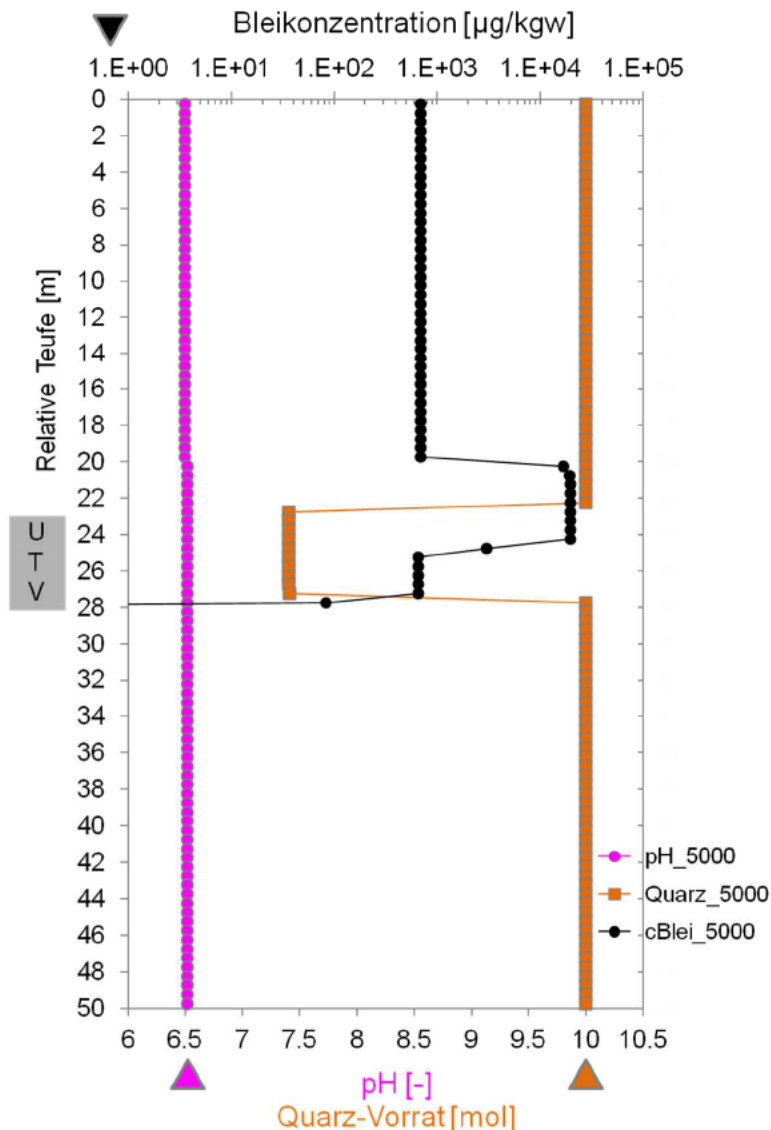


Abb. 20: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **5.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

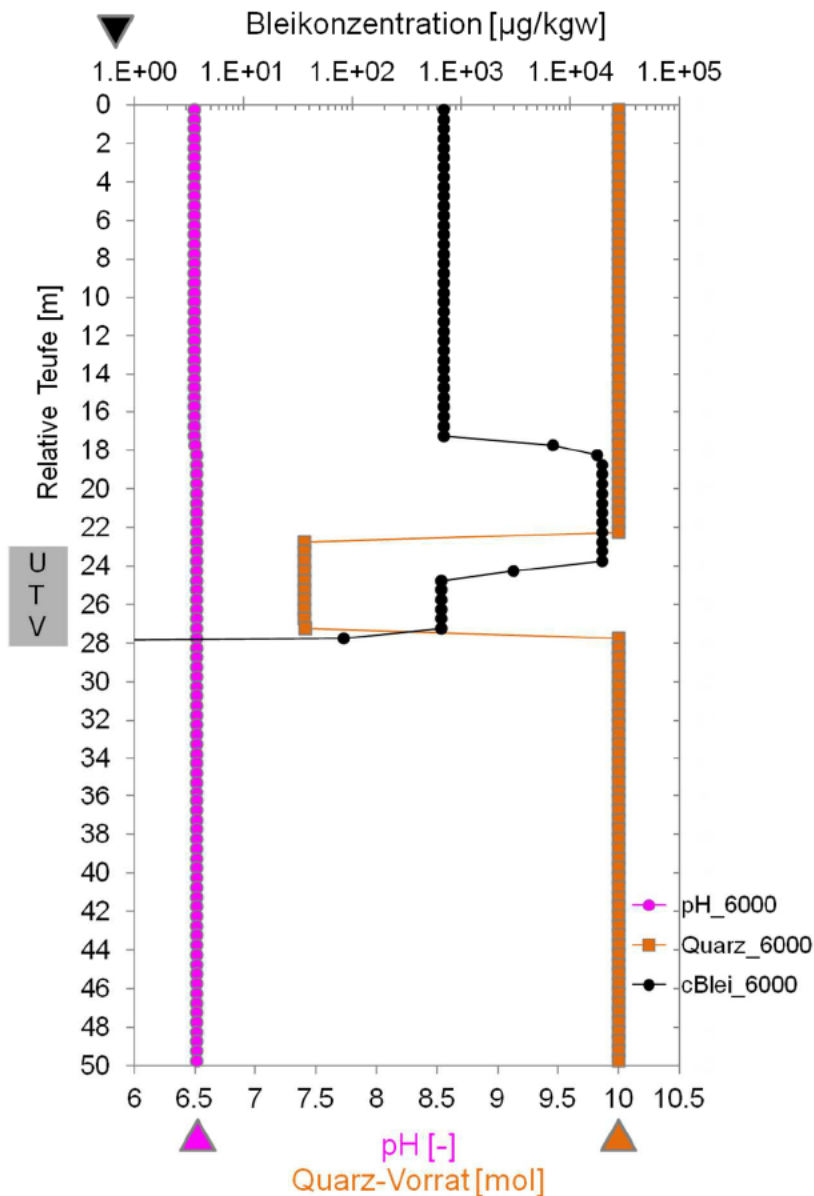


Abb. 21: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **6.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor.

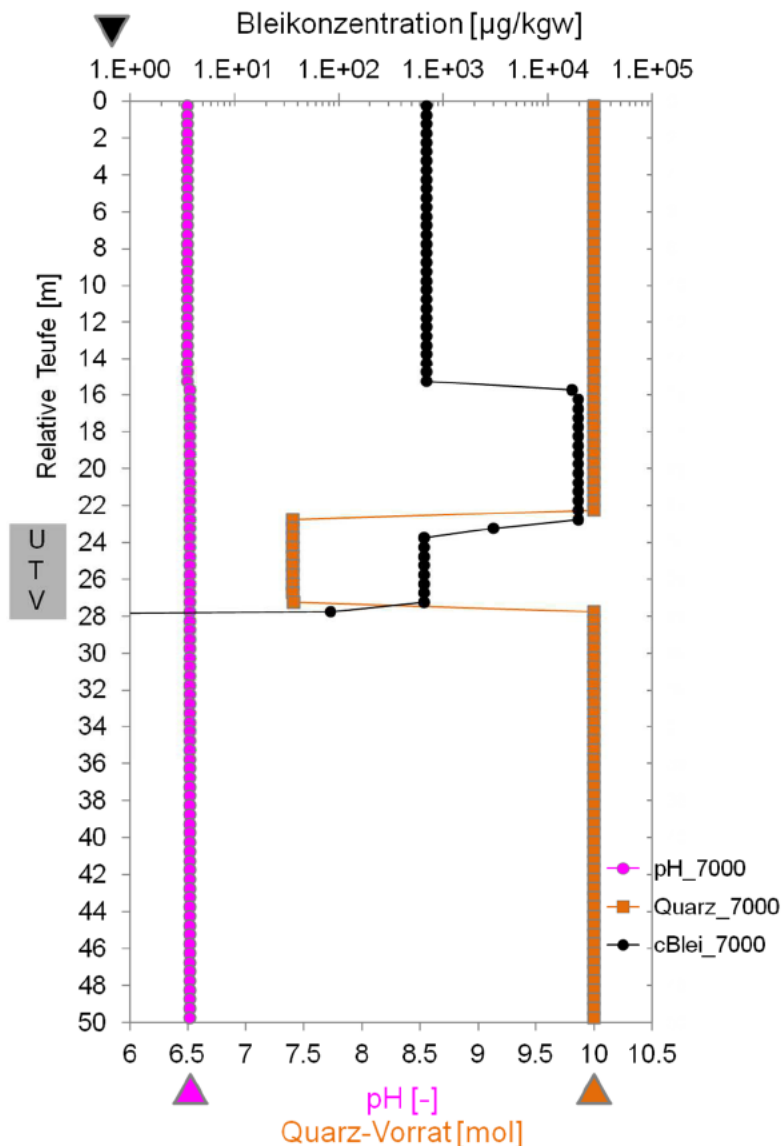


Abb. 22: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **7.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

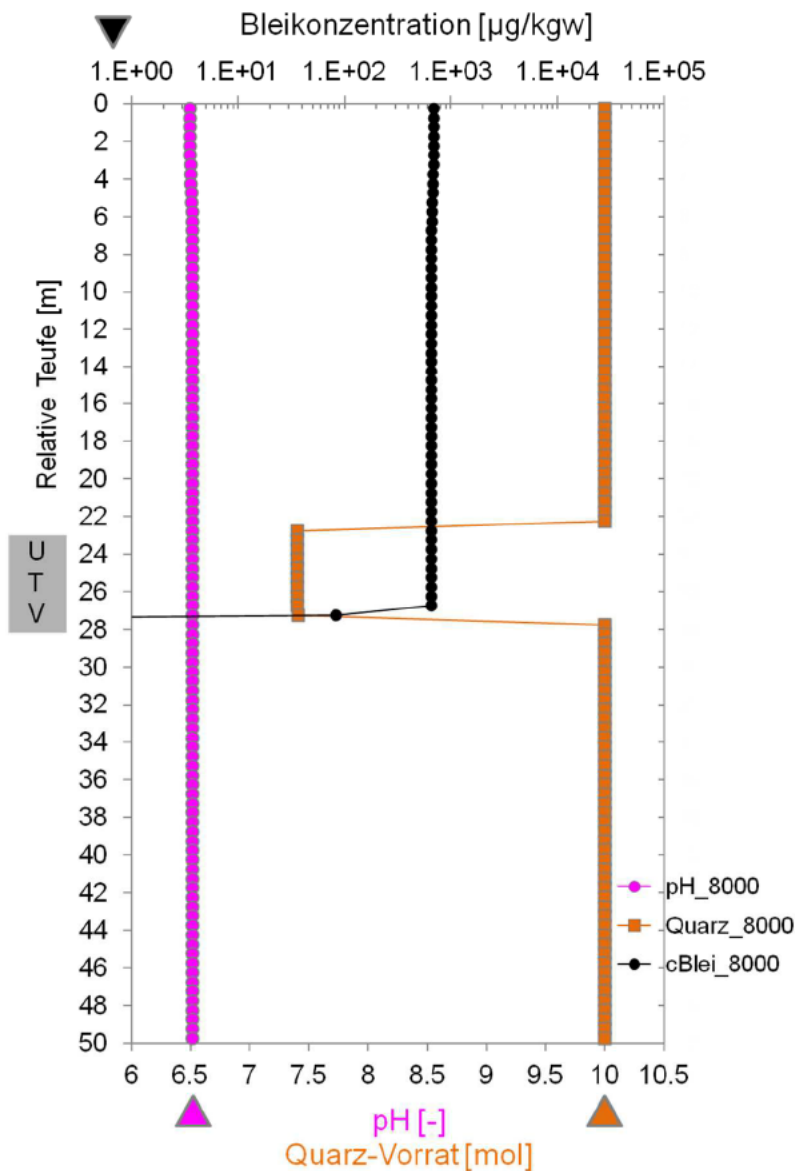


Abb. 23: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **8.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

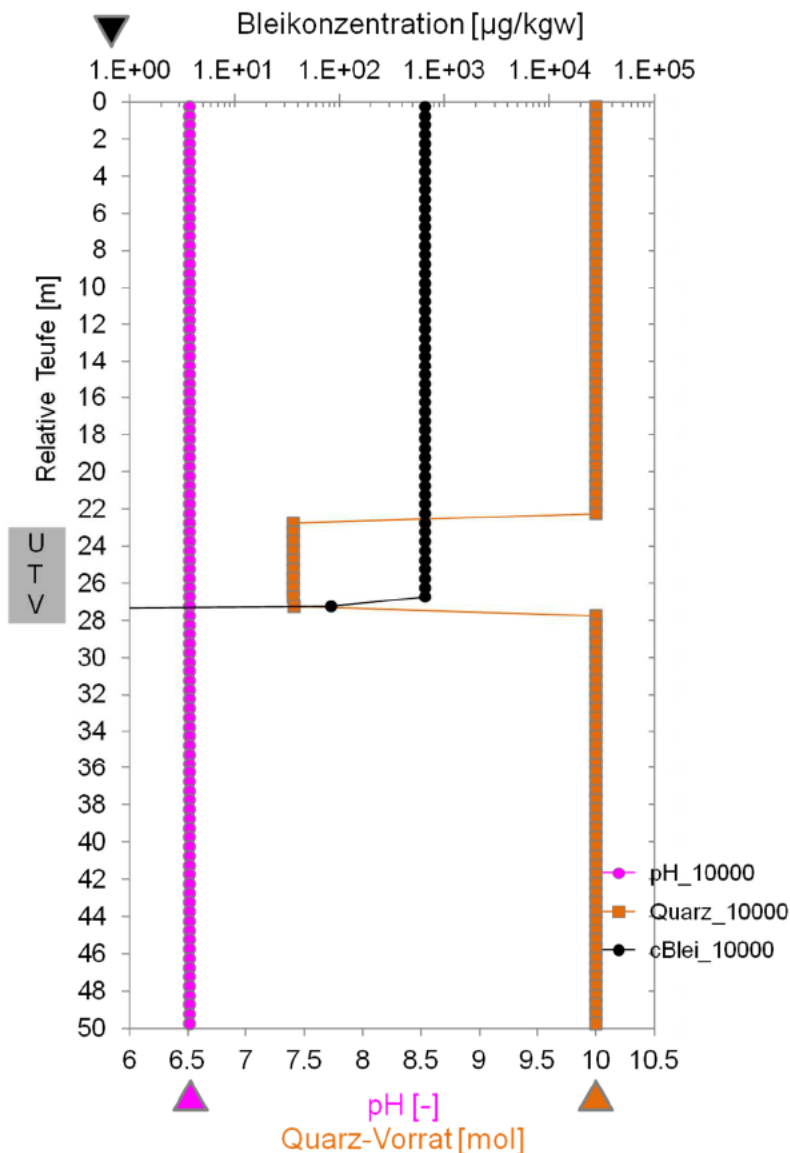


Abb. 24: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **'10.000 Jahre'** berechnete Verteilung der pH-Werte und Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/kgw; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Bleikonzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

An dieser Stelle wird noch einmal daraufhin gewiesen, dass die Ergebnisse dieser Vorstudie hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung solcher Prozesse der Stofffreisetzung und des Stoffaustrags nicht auf die zu erwartenden Verhältnisse im BW „Haus Aden/Monopol“ übertragen werden dürfen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung mit konkreten Zeitangaben in Jahren gelten lediglich für die willkürlich gewählte Abstandsgeschwindigkeit der Porenwasserdurchströmung; sie dienen lediglich dazu, die Modellierungsergebnisse anschaulicher darzustellen, als das mit einer Skala für die Anzahl der Porenwasseraustausche (PWA) möglich ist.

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der hydrogeochemischen Verhältnisse in der modellierten 1D-Gesteinsäule von 50 Metern Mächtigkeit mit dem 5 Meter mächtigen eingeschalteten BHV-Bereich und dem von unten nach oben gerichteten Zutritt von Tiefengrundwasser (Abbildungen 15 bis 24) lässt sich vereinfachend wie folgt beschreiben.

i) In frühen Phasen der Stofffreisetzung⁸⁷ Jahren haben sich in den unteren Abschnitten des BHV-Bereichs hohe Bleikonzentrationen von einigen Zehnern bis zu wenigen

⁸⁷ Alle hier und nachfolgend gemachten Angaben zu modellierten zeitlichen Aspekten in der Vorstudie sind unter folgendem Gesichtspunkt zu bewerten.

- i) Sie gelten für Abstandsgeschwindigkeiten der Tiefengrundwasser- bzw. Porenwasser-Bewegung v_a durch den BHV-Bereich in der Größenordnung von 0,05 m/a bzw. für spezifische Durchflüsse q von $2,5 \times 10^{-3}$ m/a (bei einer zeitlich konstanten Porosität von $n = 0,05$ in allen Zellen) bzw. für eine Darcy-Geschwindigkeit v von 8×10^{-11} m/s und für durchströmte Strecken von 5 Meter innerhalb des BHV-Bereichs. Da sich, ausgelöst durch die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen die Porosität und die Durchlässigkeit des BHV-Bereichs in der Zeit ändern wird, da die Bildung von H_2O bei diesen Reaktionen eine *in situ* „Wasser-Neubildung“ erzwingt und damit eine intensivierte Verdrängung des Porenwassers antreibt, ist in solchen Systemen mit sich in der Zeit stark ändernden – wahrscheinlich zunehmenden Abstandsgeschwindigkeiten – zu rechnen. Eine Vergrößerung der Abstandsgeschwindigkeit um den Faktor 10 würde – in der Größenordnung – eine Verkürzung der Entwicklungszeiträume für solche Prozesse um den Faktor 10 bedeuten, während entsprechend eine Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit um den Faktor 10 – in der Größenordnung – eine Verlängerung der Entwicklungszeiträume für solche Prozesse um den Faktor 10 bedeuten würde. Sollte die Durchlässigkeit des BHV-Bereichs bzw. die Abstandsgeschwindigkeit des Porenwassers unter stationären, langfristigen Bedingungen nicht zunehmen und möglicherweise – entgegen den hier aufgestellten Vermutungen – gar abnehmen und Stofftransporte rein diffusiv erfolgen, dann werden einige Zehnermillionen Jahre der zeitliche Maßstab sein, der für die Stoffausträge relevant ist.
- ii) Durchlässigkeit und Porosität des BHV-Bereichs, die in der Zeit durch die hydrogeochemischen Prozesse der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen verändert werden können, verteilen sich zudem räumlich inhomogen im BHV-Bereich. Gebunden an die Porosität ist das Verhältnis der Masse des Tiefengrundwassers im Porenhohlraum zur Masse der damit in Reaktionskontakt stehenden rückstandsbürtigen Feststoffe. Dieses Verhältnis bestimmt – zusammen mit der Abstandsgeschwindigkeit des den BHV-Bereich durchströmenden Porenwassers – die Länge des Zeitraums für solche hydrogeochemischen Entwicklungen und damit u.a. den Zeitpunkt und die Zeitspanne, in der die massive Freisetzung von Blei in die Porenwässer einsetzt und anhält. Eine derart komplexe räumlich-zeitliche Entwicklung der Porenwasserbeschaffenheit in einem realen System „BHV“ kann nicht mit dem Modell „1D_AdvektionDiffusion“ abgebildet werden.
- „Im Idealfall ist die Wasserdurchlässigkeit minimal, so daß der Reststoff potentiellen Sickerwässern“ (oder dem ansteigenden Tiefengrundwasser) „einen maximalen Strömungswiderstand entgegengesetzt und eine Stofflösung allenfalls in der Randzone des weitgehend wasserundurchlässigen Reststoffmonolithen“ (verbrachter Rückstand) „stattfinden kann“, so sehen es die „Basisgutachten“. In diesem Fall steht dem zu- bzw. umströmenden Tiefengrundwasser in einer randlichen Kontaktzone des massiven, intern homogen aufgebauten „Reststoffmonolithen“ lediglich eine vergleichsweise geringe Masse an rückstandsbürtigen Mineralen als Reaktionspartner zur Verfügung. Unter solchen Bedingungen eines vergleichsweise großen Wasser/Feststoff-Verhältnisses würde die entsprechend kleine Kapazität der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können, innerhalb kurzer Zeitspannen von relativ großen Volumenströmen an Tiefengrundwasser aufgebraucht werden. Bei pH-Werten unterhalb von ca. 8,8 (vgl. Ab-

schnitte 5.4 bis 5.6) in dieser Kontaktzone würden dann die dort vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser innerhalb der Kontaktzone in hohen Konzentrationen freigesetzt – nach vergleichsweise kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts. Weil dabei nicht nur Bleiphasen gelöst werden, entwickeln sich langfristig in dieser Kontaktzone mit kleiner werdenden Feststoffmengen größere Hohlraumvolumina und möglicherweise auch eine größere Durchlässigkeit. So entwickeln sich randliche, lösungs-induzierte Wasserwegsamkeiten. In diesem Fall könnte sich der Durchfluss an Tiefengrundwasser durch die sich in der Zeit erweiternde Kontaktzone vergrößern, der „Reststoffmonolith“ von ‚Außen nach Innen‘ angelöst und die freisetzbaren Bleimengen aus der Kontaktzone mobilisiert werden. Verbunden wäre eine solche Entwicklung mit einem vergleichsweise frühzeitigen Auftreten ‚auffälliger‘ Bleikonzentrationen im unmittelbar abstromigen ‚Nahfeld‘.

- Ist das Volumen des „Reststoffmonolithen“ aus rückstandsbürtigen Mineralphasen und verstürzten Gesteinen dagegen intern in einzelne Kompartimente mit vergleichsweise geringen Durchlässigkeiten gegliedert, die durch wasserwegsame Bereiche mit dazu vergleichsweise höheren Durchlässigkeiten voneinander getrennt sind, setzt die Anlösung des rückstandsbürtigen Mineralphasengemischs und damit auch die Freisetzung von Blei von diesen Wasserwegsamkeiten ausgehend – und damit inhomogen verteilt – ein. Hier wirkt sich, wie zuvor für die randliche Kontaktzone des „Reststoffmonolithen“ beschrieben, ein vergleichsweise großes Wasser/Feststoff-Verhältnis auf die Beschaffenheitsentwicklung der Tiefengrundwässer in dem BHV-Bereich aus. Auch hier entwickeln sich die Stofffreisetzung und die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in vergleichsweise kurzen Zeitspannen von hohen pH-Wertniveaus (zwischen pH 11 und 9) zu pH-Werten unterhalb von ca. 8,8. Damit würden dann die in diesen Zonen mit höheren Wasserwegsamkeiten vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser innerhalb dieser Wasserwegsamkeiten freigesetzt – nach schon relativ kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts. Dieser Effekt der höheren Durchlässigkeit ist kombiniert mit dem sich gleichgerichtet auswirkenden Effekt, der aus dem vergleichsweise großen Wasser/Feststoff-Verhältnis in den wasserwegsamten Bereichen herrührt. Vergleichsweise kleine Kapazitäten der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können, werden innerhalb kurzer Zeitspannen von relativ großen Volumenströmen an Tiefengrundwasser aufgebraucht. Zeitgleich – aber mit geringerer Entwicklungsgeschwindigkeit – läuft dieser hydrogeochemische Prozess auch in den BHV-Kompartimenten mit vergleichsweise geringen Durchlässigkeiten und niedrigen Wasser/Feststoffverhältnissen ab. Aus diesen Kompartimenten in das unmittelbar abstromige ‚Nahfeld‘ übertretende Porenwässer werden über entsprechend längere Zeitspannen pH-Werte oberhalb von 8,8 aufweisen und durch geringere Bleikonzentrationen belastet sein. Eine massive Belastung mit freigesetztem Blei wird hier erst nach vergleichsweise großen Zeitspannen des Tiefengrundwasserzutritts auftreten.
- Ist eine Durchlässigkeit des BHV-Bereichs räumlich homogen verteilt und – im Vergleich zur Gesteinsdurchlässigkeit im ‚Nahfeld‘ – so groß, dass eher eine Durchströmung als eine Umströmung des BHV-Körpers auftritt, verdrängt das zutretende Tiefengrundwasser die Porenwässer – über die gesamte durchströmte Querschnittfläche aus dem gesamten Tiefengrundwasser-gefüllten BHV; nicht nur aus einer randlichen Kontaktzone um den „Reststoffmonolithen“ herum oder nicht nur aus den Bereichen mit großer Wasserwegsamkeit. Dabei stellen sich vergleichsweise kleine Wasser/Feststoff-Verhältnisse ein. Im Vergleich zu den beiden zuvor beschriebenen Szenarien steht hier dem zutretenden Tiefengrundwasser eine größere Kapazität der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen gegenüber, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können. Deshalb entwickeln sich die Stofffreisetzung und die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen innerhalb vergleichsweise langer Zeitspannen von den relativ hohen pH-Wertniveaus zu pH-Werten unterhalb von ca. 8,8. Damit würden hier – homogen verteilt im gesamten BHV-Bereich und nach und nach mit der in Strömungsrichtung vordringenden Mobilisationsfront – die vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser freigesetzt. Dies entwickelt sich allerdings über vergleichsweise lange Zeiträume des Tiefengrundwasserzutritts. Das Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘ bildet das Szenario einer solchen homogen verteilten Durchlässigkeit ab.
- Die realen BHV-Bereiche werden sich, so die hier vertretene Einschätzung, so verhalten, als träten alle drei zuvor beschriebenen Szenarien der Verteilung von Durchlässigkeit, Porosität und Wasser/Feststoffverhältnis sowie deren zeitliche Entwicklung zusammen und in irgendeiner Art räumlich verteilt innerhalb eines BHV-Bereichs auf. Innerhalb solcher Teilbereiche des BHV würden zwar die gleichen hydrogeochemischen Prozesse der Auflösung, Umwandlung, Ausfällung, pH-Pufferung und Stofffreisetzung ablaufen. Doch würden sich diese Prozesse und damit die Beschaffenheit der Porenwässer/Tiefengrundwässer (u.a. pH-Werte, Bleikonzentrationen) in den unterschiedlichen Teilbereichen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in unterschiedlichen

Zehntausenden $\mu\text{g/kgw}$ (wenige Zehner mg/kgw) eingestellt – bei pH-Werten von ca. 6,5. In der Zelle mit den höchsten Bleikonzentrationen sind die Vorräte an Quarz um ca. 2,5 mol verringert worden⁸⁸ – mit nicht geklärten Auswirkungen auf die Porosität und Durchlässigkeit des BHV-Bereichs. In den mittleren und oberen Teufenabschnitten des BHV-Bereichs sind die Bleikonzentrationen dagegen niedrig (einige $\mu\text{g/kgw}$), die pH-Werte etwas höher (pH 8,8 bzw. 9,1) und die Phasenvorräte an Quarz nicht ganz so stark vermindert (um ca. 1,7 mol) wie in den darunter anstehenden Teufenabschnitten des BHV-Bereichs. Auch in den unteren Abschnitten des unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeldes‘ des BHV-Bereichs (23 bis 4 m relativer Teufe) haben sich in den Tiefengrundwässern die pH-Werte (von ehemals 6,5) auf pH 8,9 deutlich erhöht. Die Bleikonzentrationen liegen hier auf einem Niveau von einigen $\mu\text{g/kgw}$; die Quarzvorräte bleiben unverändert bei 10 mol.

ii) Später hat sich die Mächtigkeit derjenigen unteren Abschnitte des BHV-Bereichs vergrößert, in denen sich das komplexe Netz der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen (siehe Abbildungen 3 bis 14) ausgewirkt hat. In diesen Teufenabschnitten des BHV-Bereichs haben sich hohe Bleikonzentrationen von einigen Zehnern bis zu wenigen Zehntausenden $\mu\text{g/kgw}$ eingestellt – bei pH-Werten von ca. 6,5. In den zwei Zellen mit den höchsten Bleikonzentrationen sind die Vorräte an Quarz um ca. 2,5 mol verringert worden. In den mittleren und oberen Teufenabschnitten des BHV-Bereichs sind die Bleikonzentrationen dagegen weiterhin niedrig (einige $\mu\text{g/kgw}$), die pH-Werte höher ($> 8,8$) und die Phasenvorräte an Quarz nicht ganz so stark vermindert (um ca. 1,7 mol) wie in den darunter anstehenden Teufenabschnitten des BHV-Bereichs. Weiterhin zeigen sich auch in den unteren Abschnitten des unmittelbar abstromigen ‚Nahfeldes‘ des BHV-Bereichs (23 bis 4 m relativer Teufe) die Auswirkungen der Stofffreisetzung innerhalb des BHV-Bereichs und die daraus resultierenden Stoffausträge in das ‚Nahfeld‘. Dort haben sich in den Tiefengrundwässern die pH-Werte (von ehemals 6,5) auf ca. pH 9 deutlich erhöht. Die Bleikonzentrationen liegen hier – weiterhin – auf einem Niveau von einigen wenigen $\mu\text{g/kgw}$; die Quarzvorräte bleiben unverändert bei 10 mol.

iii) Noch später hat sich die Mächtigkeit derjenigen unteren Abschnitte des BHV-Bereichs weiter vergrößert, in denen sich das komplexe Netz der Auflösungs-, Um-

Zeitspannen entwickeln. Die unterschiedlichen Durchlässigkeiten und die damit in Zusammenhang stehenden Wasser/Feststoff-Verhältnisse auf der Fließstrecke der Porenwässer/Tiefengrundwässer durch den BHV-Bereich beeinflussen die zeitliche Beschaffenheitsentwicklung im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ eines BHV-Bereichs. Das gilt auch für solche BHV-Körper, die hinsichtlich der Art ihrer mineralischen Zusammensetzung einheitlich aufgebaut sind. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass zu einem Zeitpunkt an verschiedenen Lokalitäten im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ durchaus drastisch unterschiedliche Beschaffenheiten der aus der BHV-Bereich austretenden Porenwässer/Tiefengrundwässer (u.a. pH-Wert und Bleikonzentrationen) auftreten werden.

Diese Vorgänge können mit einem einfachen 1D-Modell nicht abgebildet werden. Hydrogeochemische, reaktive 3D-Stofftransportmodelle der Stofffreisetzung, welche die Berechnung der hydrogeochemischen Prozesse (Programm PHREEQC) und die Berechnung der Porenwasserströmung (Programm HST3D; ebenfalls vom U.S. Geological Survey entwickelt) aneinander koppeln, könnten dazu mit dem Programm PHAST (vom U.S. Geological Survey entwickelt) entwickelt werden. Das wäre die Voraussetzung dafür, auch nur die Größenordnung der verbundenen Effekte von inhomogener Verteilung und zeitlicher Veränderung von Durchlässigkeit, Porosität und Wasser/Feststoffverhältnis einzuschätzen.

⁸⁸ Welche Änderungen der Phasenvorräte aller übrigen primären und sekundären Phasen und welche Stoffkonzentrationen aller an den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen beteiligten Komponenten (vom Natrium bis zum Barium) auftreten, ist zwar mit dem Modell berechnet worden aber aus Platzgründen hier nicht darstellbar.

wandlungs- und Ausfällungsreaktionen (siehe Abbildungen 3 bis 14) ausgewirkt hat. Die hydrogeochemischen Verhältnisse (hier dargestellt: die Bleikonzentrationen, die pH-Werte und die Vorräte an Quarz; Abbildung 17) entwickeln sich in der Art, wie sie so schon für die vorangehenden Zeitschritte (siehe unter i) und ii))) beschrieben wurde. Die Auswirkungen der Stofffreisetzung innerhalb des BHV-Bereichs zeigen sich (u.a.) in der weiterhin anhaltenden Auflösung von Quarz und der Verminderung seiner Phasenvorräte in immer größer werdenden Teufenabschnitten, in hohen Bleikonzentrationen der Porenwässer von ca. 20 mg/kgw. Die Auswirkungen der Stofffreisetzung innerhalb des BHV-Bereichs und der daraus resultierenden Stoffausträge in das ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs zeigen sich deutlich u.a. in den gering (auf ca. 10 µg/kgw) erhöhten Bleikonzentrationen und in den in den Tiefengrundwässern (von ehemals 6,5) auf ca. pH 9 erhöhten pH-Werten.

iv) Wiederum danach hat sich die Mächtigkeit derjenigen unteren Abschnitte des BHV-Bereichs noch weiter vergrößert, in denen sich das komplexe Netz der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen ausgewirkt hat. Die hydrogeochemischen Verhältnisse (hier dargestellt: die Bleikonzentrationen, die pH-Werte und die Vorräte an Quarz; Abbildung 18 und 19) entwickeln sich in der Art, wie sie so schon für die vorangehenden Zeitschritte (siehe unter i) und iii))) beschrieben wurde.

v) Danach (Abbildung 22) jedoch entwickeln sich im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs wieder pH-Werte im Bereich um 6,5 und – damit verbunden – hohe Bleikonzentrationen im Tiefengrundwasser von ca. 20 mg/kgw. Die in dem BHV-Bereich freigesetzten Bleifrachten sind nun auch im unmittelbar abstromigen ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs mobil. Die ‚Auswaschung‘ der pH-Wert-puffernden Mineralphasen aus dem BHV-Bereich ist abgeschlossen; die Auflösung zuvor gebildeter, Bleifreisetzender Phasen hält dagegen an; der Zustrom von Tiefengrundwasser verdrängt die mit hohen Bleikonzentrationen hochbelasteten Porenwässer in das abstromige ‚Nahfeld‘, wo das Blei – bei pH-Werten um 6,5 – mobil ist und nicht zum größten Teil in Form einer sekundären Bleiphasen de-mobilisiert bzw. feststoffgebunden wird.

vi) Während der späteren Phasen der Stofffreisetzung hält dieser Prozess an. Über immer größer werdende Mächtigkeitsabschnitte des abstromigen ‚Nahfeldes‘ ist das Tiefengrundwasser mit hohen Bleikonzentrationen von ca. 20 mg/kgw belastet. Zusätzlich treten – weiterhin – in den oberen Mächtigkeitsabschnitten des unmittelbaren ‚Nahfeldes‘ hohe Bleikonzentrationen von ca. einem Milligramm/kgw auf.

vii) Gegen Ende der modellierten zeitlichen Entwicklung treten die zuvor in dem BHV-Bereich freigesetzten Bleimengen und die hohen Bleikonzentrationen von 19 bis 20 mg/kgw nicht mehr in den unmittelbar abstromigen Teufenabschnitten auf. Aber immer noch liegt die Bleikonzentration der Tiefengrundwässer im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs in der Größenordnung von einem Milligramm/kgw.

Welche sekundären Bleiphasen durch ihre zwischenzeitliche Neu-Bildung und Wiederauflösung die räumlich-zeitliche Entwicklung der Freisetzung von Blei innerhalb des BHV-Bereichs und den Austrag bzw. die Ausbreitung von Blei in das unmittelbare ‚Nahfeld‘ kontrollieren, zeigt sich mit der Auswertung der Abbildungen 25 bis 27⁸⁹.

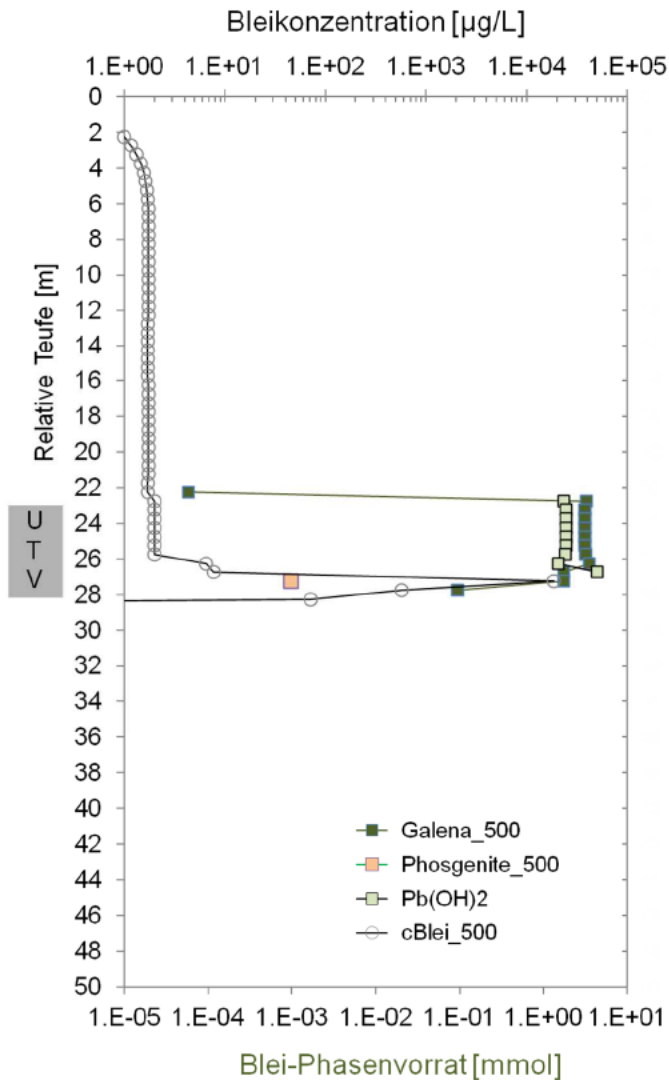


Abb. 25: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘
Dargestellt ist die für den Zeitschritt ‚500 Jahre‘ berechnete Verteilung der Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an sekundären Bleiphasen über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Bleikonzentrationen sind kleiner

⁸⁹ Das sich in solchen hydrogeochemischen Systemen entwickelnde prinzipielle ‚0-dimensionale‘ Verhalten von Blei in Batch-Reaktoren ist schon mit Abbildung 8 bis 12 dargestellt.

als $1,0 \mu\text{g/kgw}$; nicht dargestellte Vorräte von Bleiphasen sind kleiner als $10\text{E-}05 \text{ mmol}$; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser; Galena: PbS ; Phosgenite/ $\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3$ (vgl. Abbildung 15).

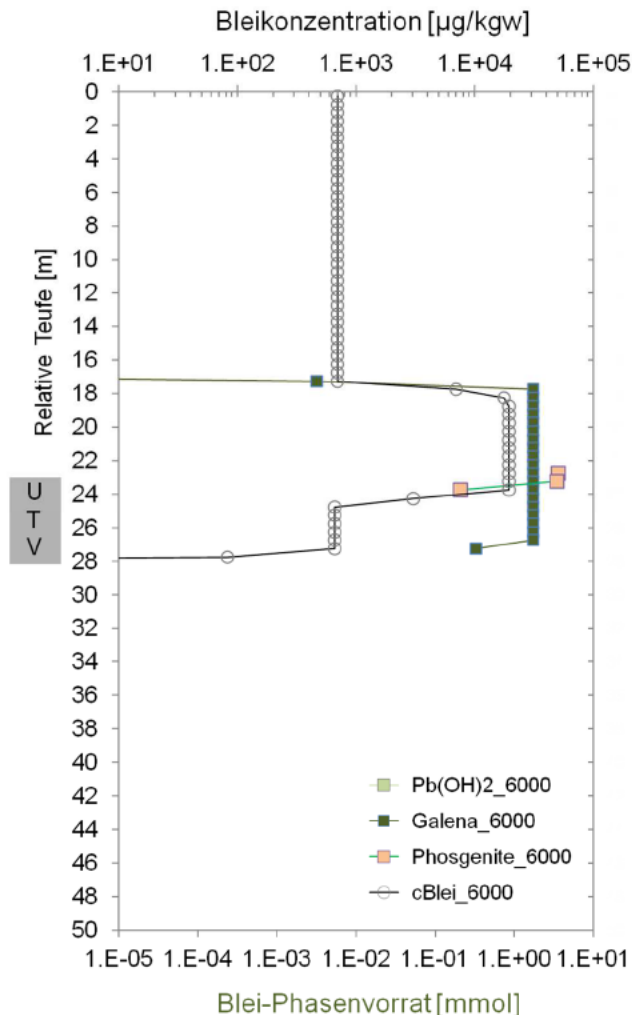


Abb. 26: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt '**6.000 Jahre**' berechnete Verteilung der Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an sekundären Bleiphasen über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Vorräte von Bleiphasen sind kleiner als $10\text{E-}05 \text{ mmol}$; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser; Galena: PbS (vgl. Abbildung 19).

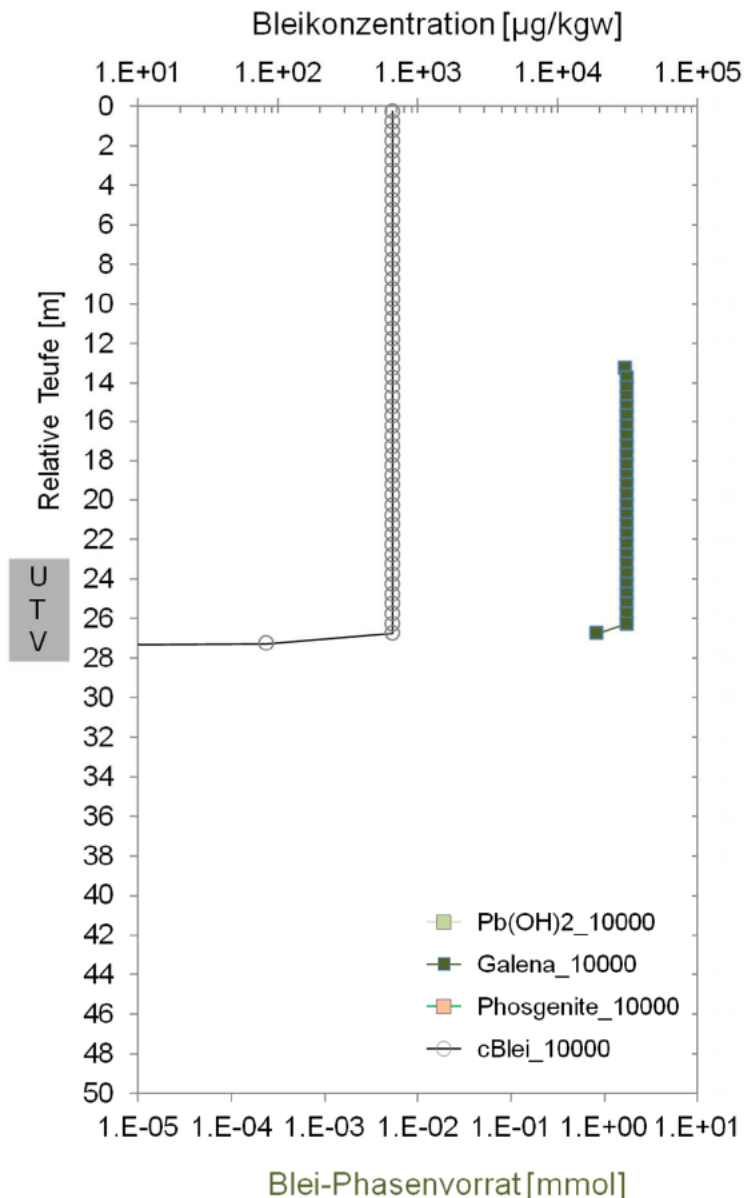


Abb. 27: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **'10.000 Jahre'** berechnete Verteilung der Bleikonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an sekundären Bleiphasen über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Vorräte von Bleiphasen sind kleiner als $10E-05$ mmol; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser; Galena: PbS (vgl. Abbildung 24).

Die räumlich-zeitliche Entwicklung der Freisetzung von Blei innerhalb des BHV-Bereichs und des Austrags bzw. der Ausbreitung von Blei im unmittelbaren Nahfeld⁹⁰ des BHV-Bereichs in der modellierten 1D-Gesteinsäule von 50 Metern Mächtigkeit mit dem 5 Meter mächtigen, eingeschalteten BHV-Bereich (Abbildungen 25 bis 27; vgl. auch Abbildungen 15 bis 24) lässt sich vereinfachend wie folgt beschreiben.

i) In zeitlichen frühen Phasen der Stofffreisetzung haben sich über fast die gesamte Mächtigkeit des BHV-Bereichs die Bleiphasen Galena/PbS und $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zu Phasenvorräten von ca. zwei bzw. drei mmol in den Reaktoren neu gebildet – durch die Umwandlung der (fälschlicherweise) als primär angenommenen instabilen Phase Cerrusit/ PbCO_3 ⁹⁰. Auch in der ersten Zelle im abstromigen ‚Nahfeld‘ (22 Meter relative Tiefe) hat sich rückstandsbürtiges Blei im Feststoffgerüst des Tiefengrundwasserleiters in Form geringer Mengen der Phase Galena/PbS angereichert. In den untersten Teilabschnitten des BHV-Bereichs (in einer Zelle) tritt auch Phosgenit/ $\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3$ auf – allerdings nur mit sehr geringen Phasenvorräten. Die Konzentrationsspitzen von Blei im Porenwasser (18,7 bzw. 0,6 mg/kgw) sind an diese unteren Abschnitte in dem BHV-Bereich gebunden, in dem die Phasenvorräte an $\text{Pb}(\text{OH})_2$ geringer (geworden) sind und sich wahrscheinlich ein Teil dieser Phase schon wieder auflöst.

ii) An die frühe zeitliche Entwicklung anschließend hat sich die Neu-Bildung von Galena/PbS über die gesamte Mächtigkeit des BHV-Bereichs – und auch über sechs Meter innerhalb des unmittelbar abstromigen ‚Nahfelds‘ – entwickelt. Hier reichert sich rückstandsbürtiges Blei, das mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich antransportiert wurde, im Feststoffgerüst des abstromigen Tiefengrundwasserleiters in Form der Phase Galena/PbS an. Über weite Mächtigkeitsabschnitte im Porenwasser des BHV-Bereichs – und auch über fünf Meter innerhalb des abstromigen ‚Nahfelds‘ – treten die Spitzenkonzentrationen des Bleis (19,5 mg/kgw) auf, die bei der Wiederauflösung des zwischenzeitlich neu gebildeten Phosgenite/ $\text{PbCl}_2\cdot\text{PbCO}_3$ freigesetzt und nur zum Teil in Form von Galena/PbS wieder ausgefällt wurden. Phosgenit bildet sich lediglich noch im oberen Drittel des BHV-Bereichs mit großen Phasenvorräten neu (ca. 4 mmol), ist aber in den unteren Abschnitten ebenfalls vollständig wieder aufgelöst worden. Dagegen ist das noch beim Zeitschritt ‚500 Jahre‘ mit großen Phasenvorräten im gesamten Mächtigkeitsabschnitt des BHV-Bereichs vorhandene $\text{Pb}(\text{OH})_2$ vollständig wieder aufgelöst worden. In den oberen Mächtigkeitsabschnitten des abstromigen ‚Nahfelds‘ sowie in den unteren Abschnitten des BHV-Bereichs treten in den Wässern Bleikonzentration von ca. 0,7 mg/kgw auf.

iii) Später dann erstrecken sich über weite Mächtigkeitsabschnitte des BHV-Bereichs und hinein in das unmittelbar abstromige ‚Nahfeld‘ (über ca. 10 Meter) neu gebildete Phasenvorräte an Galena/PbS von ca. zwei mmol in den Reaktoren. Hier reichert sich rückstandsbürtiges Blei entlang der Fließstrecke des Tiefengrundwassers/Porenwassers im Feststoffgerüst des Tiefengrundwasserleiters an. Im Löslichkeitsgleichgewicht mit Galena/PbS stehen Bleikonzentrationen in den Porenwässern, die mit ca. 0,7 mg/kgw deutlich unter denjenigen Spitzenkonzentrationen des Bleis liegen, wie sie noch beim Zeitschritt ‚6000 Jahre‘ in dem BHV-Bereich und im abstromigen ‚Nahfeld‘ auftraten.

⁹⁰ Wahrscheinlich ist $\text{Pb}(\text{OH})_2$ eine der primären Bleiphasen.

Dass auch solche Stoffe, die im Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘ (siehe Tabelle 8) nicht rückstandsbürtig sind, sondern mit dem Tiefengrundwasser in den BHV-Bereich eingetragen werden, in das komplexe Netz der miteinander gekoppelten Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen eingebunden sind, zeigt die in den Abbildungen 28 bis 30 dargestellte räumlich-zeitliche Entwicklung der Bariumkonzentrationen⁹¹ und der Baryt/BaSO₄-Phasenvorräte im Modell.

⁹¹ Barium ist im Hinblick auf den Gewässerschutz relevant. Das zeigt das „Hintergrundpapier Steinkohle zum Bewirtschaftungsplan 2016 – 2021 für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas“. Das Papier gibt diejenigen abgeschätzten Anteile der Stofffrachten u.a. von Barium in den Gewässern der Einzugsgebiete von Emscher, Lippe, Ruhr und Ems an, die mit Grubenwässern in diese Gewässer verfrachtet werden. Im Jahr 2013 lag dieser Anteil zwischen 21% (Ruhr) und 60% (Emscher).

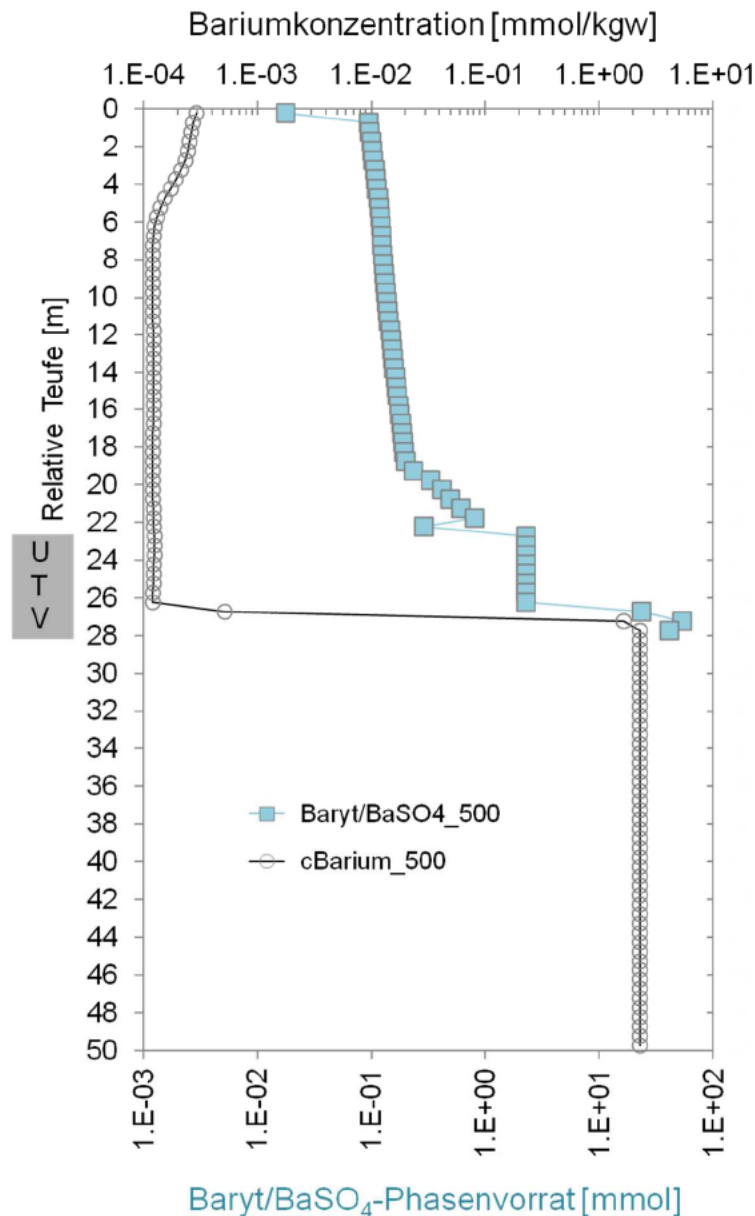


Abb. 28: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **500 Jahre** berechnete Verteilung der Bariumkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an der Bariumphase Baryt/BaSO₄ über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Vorräte an Baryt sind nicht vorhanden; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

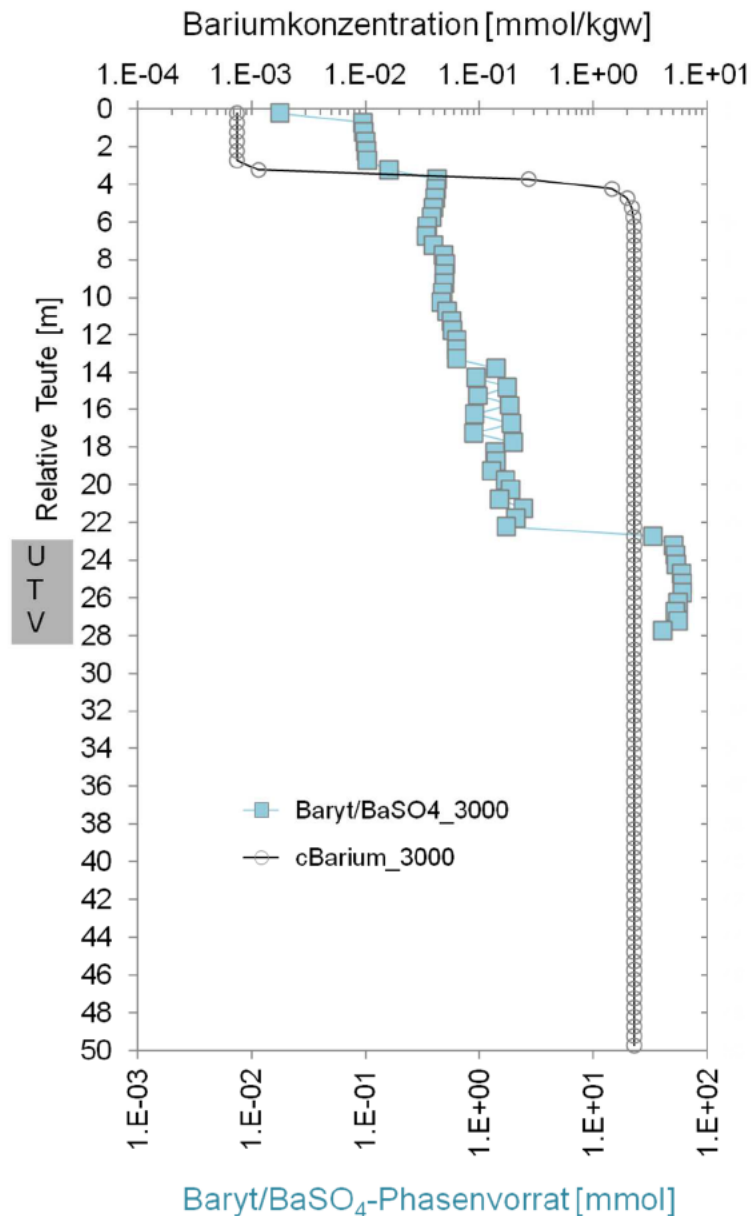


Abb. 29: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **3.000 Jahre** berechnete Verteilung der Bariumkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an der Bariumphase Baryt/BaSO₄ über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Vorräte an Baryt sind nicht vorhanden; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

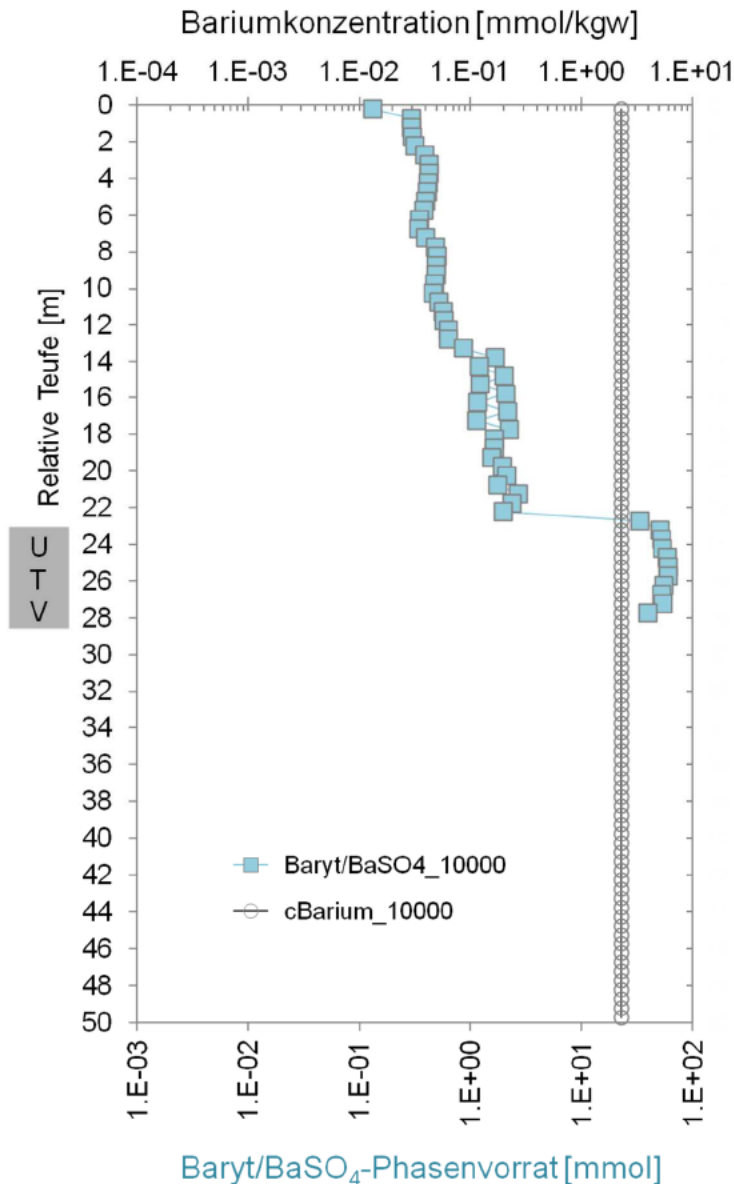


Abb. 30: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **10.000 Jahre** berechnete Verteilung der Bariumkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an der Bariumphase Baryt/BaSO₄ über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Vorräte an Baryt sind nicht vorhanden; die Strömungsrichtung ist entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; kgw: Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semi-generisches Tiefengrundwasser.

Wie sich aus den Abbildungen 28 bis 30 ablesen lässt, wird das mit den Tiefengrundwässern in den BHV-Bereich transportierte Barium dort demobilisiert – zumindest zeitweilig. Antransportiertes Barium wird im BHV-Bereich in Form von Baryt/ BaSO_4 ausgefällt; ‚geogenes‘ Barium aus dem zutretenden Tiefengrundwasser wird dort angereichert. Der Reaktionspartner des Bariums, der zur Neubildung von Baryt benötigt wird, wird aus den instabilen, sich auflösenden Sulfat-haltigen Phasen des Rückstands (u.a. Gips) freigesetzt. Bei der Bildung von Baryt werden die Bariumkonzentrationen auf das Niveau von etwa einem Mikromol/kgw vermindert, während das zutretende Tiefengrundwasser mit 2 mmol/kgw ca. zweitausendmal höhere Bariumkonzentrationen aufweist. Von dieser Demobilisierung (Bildung von Baryt und damit einhergehende Konzentrationsverminderung des Bariums) betroffen sind sowohl der BHV-Bereich als auch dessen unmittelbar abstromiges ‚Nahfeld‘. Diese effektive Demobilisierung von Barium ist aber nur zeitweilig wirksam, nämlich solange ausreichende Sulfatkonzentrationen/Sulfataktivitäten aus instabil gewordenen, sich auflösenden Sulfat-haltigen Phasen des Rückstands (u.a. Gips) freigesetzt und auch aus dem BHV-Bereich in das ‚Nahfeld‘ transportiert werden. Nach 3000 Jahren (Abbildung 29) haben sich deshalb schon wieder in weiten Mächtigkeitsabschnitten des unmittelbar abstromigen ‚Nahfelds‘ sowie im BHV-Bereich selbst die hohen Bariumkonzentrationen des Tiefengrundwassers durchgesetzt. Die als ‚letzte Vorräte der Sulfatphasen‘ verbliebenen Vorräte an Baryt lösen sich auf⁹².

Diese Prozesse der Demobilisierung und nachfolgenden Remobilisierung von Barium würden auch in solchen Systemen ablaufen, deren BHV-Bereich feststoffgebundenes rückstandsbürtiges Barium (dann vermutlich als Baryt vorliegend oder sich schnell zu Baryt umwandelnd) enthalten.

Im 1D-Stofftransportmodell hängt die zeitlich-räumliche Entwicklung aller Prozesse bei der Stofffreisetzung und der Stoffausbreitung (Abbildungen 13 bis 28) stark von der konzeptionellen Abstandsgeschwindigkeit⁹³ des Tiefengrundwassers/Porenwassers ab; bei gegebenen hydraulischen Gradienten somit stark von der Durchlässigkeit der durchströmten Feststoffgerüste. Ist die Abstandsgeschwindigkeit sehr klein, dominiert der diffusive Anteil der Stoffmassenströme. Für angenommene Verhältnisse, unter denen der Stofftransport in der 1D-Säule rein diffusiv erfolgt, beginnt der Zeitraum der Belastung der Tiefengrundwässer mit hohen Bleikonzentrationen im ‚Nahfeld‘ erst nach mehr als einigen Zehner Millionen Jahren⁹⁴. Allerdings wird es in realen BHV-

⁹² Existierende Grubenwasseranalysen unterschiedlicher Grubenwasserhaltungen mit unterschiedlichen Barium- und Sulfatkonzentrationen könnten dazu genutzt werden, eine Plausibilitätsprüfung der Modellaussagen hinsichtlich der Einstellung solcher Löslichkeitsgleichgewichte von Tiefengrundwässern mit geogenen Barium/Barytmengen durchzuführen. Mit PHREEQC Modellierungen könnte gezeigt werden, ob sich die in den Grubenwässern gemessenen Barium- und Sulfatkonzentrationen in jeweiligen spezifischen Milieu (pH und Konzentrationen von Natrium, Chlorid, Calcium, etc.) als Folge der Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts mit Baryt unter *in situ* Bedingungen erklären lassen. Diese wichtige Erkenntnis könnte genutzt werden, um zumindest diesen, auf Barium bezogenen Teil der Modellierungen zur Stofffreisetzung und Stoffausbreitung im ‚Nahfeld‘ (1D_AdvektionDiffusion) auf seine Aussageplausibilität zu prüfen und damit anwendbar zu machen.

⁹³ Sowie von der Porosität und damit verbunden auch dem Verhältnis der Wassermassen im Porenraum zu den damit in Reaktionskontakt stehenden Massen der Feststoffe.

⁹⁴ Das sind Ergebnisse von 1D-Transportmodellierungen (Modell ‚1D_Diffusion‘; analog zum Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘), bei denen kein advektiver Transport stattfindet, weil die konzeptionelle Abstandsgeschwindigkeit zu Null gesetzt wird und lediglich die Diffusion wirkt. Auch diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig es für eine Risikoeinschätzung ist, das – in der Zeit sich ändernde Durchlässigkeitsverhalten der BHV-Bereiche – einzuschätzen. Die Aussage der ‚Basisgutachten‘ dass der BHV-Bereich als „innere geochemische Barriere“ wirkt, wird bei ausschließlich diffusiv wirkendem

Bereichen nicht zu einem rein diffusiv gesteuerten Stoffaustausch aus den versetzten Rückständen kommen. Das ergibt sich aus der *in situ* Freisetzung und Neu-Bildung von H_2O im komplexen Netz der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen beim Reaktionskontakt zwischen dem Mineralbestand der Rückstände und dem Tiefengrundwasser⁹⁵. Da diese Wasservolumina *in situ* – im Porenraum der Rückstände bei den sich in der Zeit entwickelnden Stoffumsätzen der Auflösung, Umwandlung und Ausfällung sowie der H^+ -Transfer-Reaktionen – neu gebildet werden, müssen sie entsprechende Volumina schon vorhandener, den Porenraum vollständig füllender Porenwässer aus dem versetzten Rückstand verdrängen. Insofern werden diffusive Stofftransporte dann durch advective Stofftransporte überlagert, wenn H_2O neu gebildet wird. Das wird dann geschehen, wenn die wasserhaltigen und OH^- -freisetzenden Mineralphasen der Rückstände gelöst werden, was insbesondere in den frühen Zeiträumen der Stoffumsätze abläuft. Die Abbildung 31 zeigt für das 1D-Transportmodell '1D_AdvektionDiffusion', in dem Advektion und Diffusion simultan stattfinden, wann H_2O intensiv neu gebildet wird und/oder freigesetztes H_2O aus dem BHV-Bereich austritt und in das 'Nahfeld' gelangt. Dabei handelt es sich in der Spitze um Wassermassen (30 bis 55 g/kgw), die also durchaus drei bis sechs Prozent der vollständigen Füllung eines Porenvolumens in der jeweiligen Zelle (1,0 Kilogramm H_2O) ausmachen und – im ansonsten rein diffusiven System – zusammen mit aus dem Rückstand gelösten Bestandteilen aus dem Porenraum abströmen.

Stofftransport nachvollziehbar, wenn man den Zeitraum für eine Langzeitsicherheitsbetrachtung auf einige Zehntausend bis zu Hunderttausend Jahren eingrenzt.

⁹⁵ Ein erheblicher Teil der Feststoffphasen der Rückstände besteht – schon vor oder nach dem ersten Kontakt mit den die Rückstände füllenden Tiefengrundwässern – aus solchen potentiell instabilen, im wiederholten Kontakt mit Wässern löslichen Mineralphasen, die H_2O -Moleküle und/oder Hydroxyl-Gruppen (OH^-) in ihre Strukturen eingebunden haben: 'Kristallwasser' z.B. im Gips, Ettringit/ $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$; sowie Portlandit/ $Ca(OH)_2$ oder Ca-Hydroxochloridphasen/ $Ca_2Cl_2(OH)_2 \cdot H_2O$ mit Kristallwasser und Hydroxyl-Gruppen/ OH^- -Ionen. Das zuvor strukturell und feststoffgebundene gebundene Wasser wird bei der Auflösung der 'wasserhaltigen' Phasen freigesetzt und mischt sich (als 'reines Wasser' H_2O) dem Porenwasser zu, in dem die Phasen aufgelöst wurden. Mehr noch, die Auflösung der Hydroxyl-Gruppen-haltigen Mineralphasen setzt OH^- -Ionen in das Porenwasser frei, was zu Erhöhung der pH-Werte im Porenwasser bis auf ca. pH 12 führen kann. Freie und gebundene H^+ -Ionen aus dem zutretenden Tiefengrundwasser, oder diffusiv aus dem Nahfeld in die Rückstände gelangende H^+ -Ionen reagieren – im Porenwasser, das die Rückstände füllt – mit den darin freigesetzten OH^- -Ionen. Dabei bilden sich dem Stoffumsatz entsprechende Mengen bzw. Volumina an Wasser: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

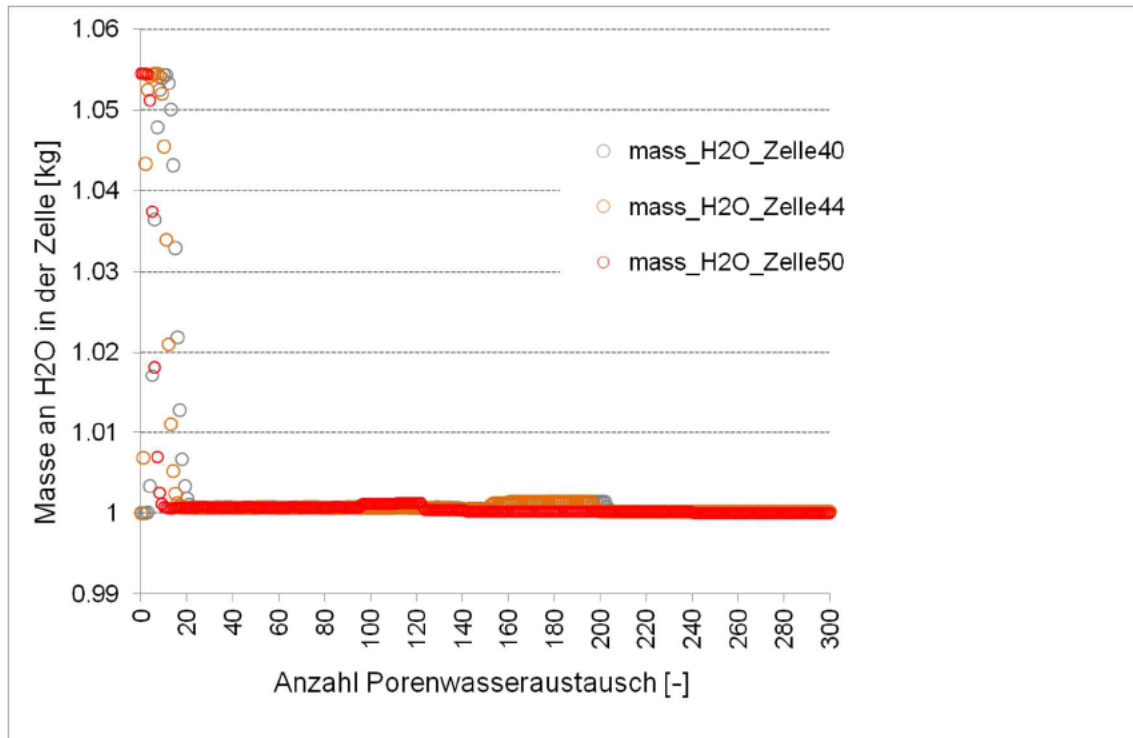


Abb. 31: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion'

Dargestellt sind die jeweiligen Massen an H₂O in den Zellen (Zelle_50: mittig in dem BHV; Zelle_44: am oberen Rand des BHV; Zelle_40: im unmittelbaren, abstromigen 'Nahfeld' gegen die Zahl der Porenwasseraustausche in der ersten Zelle.

Insgesamt lassen die zuvor mit den Abbildungen 3 bis 31 dargestellten Modellierungsergebnisse⁹⁶ i) zur Löslichkeit reaktiver Mineralphasen in Batch-Modellen und ii) zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren abstromigen 'Nahfeld' des BHV-Bereichs erkennen:

- Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen rückstandsbürtiger und sekundärer Mineralphasen beim Kontakt und im chemisch-thermodynamischen Gleichgewicht mit Tiefengrundwässern/Porenwässern verursachen eine Freisetzung von Stoffen aus den rückstandsähnlichen Mineralgemischen in die Tiefengrundwässer/Porenwässer innerhalb des BHV-Bereichs. Gekoppelt an die Bewegung der Tiefengrundwässer/Porenwässer innerhalb des BHV-Bereichs und aus

⁹⁶ Vollständig sind die Modellierungsergebnisse im Anhang zu diesem Bericht auf Datenträger in Form einer EXCEL®-Tabelle dokumentiert.

ihm heraus verursachen die Reaktionen eine Stoffausbreitung im unmittelbar abstromigen ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs.

- Die Stofffreisetzung aus versetzten Rückständen in die Porenwässer des BHV-Bereichs und auch die Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs wirken sich mit einer Erhöhung der pH-Werte (von 6,5 auf 9,2 bzw. 8,9) in dem BHV-Bereich selbst und auch über einige Meter bis zu wenigen Zehner Meter Mächtigkeit im Tiefengrundwasser des unmittelbaren abstromigen ‚Nahfelds‘ deutlich aus.
- Die teilweise Auflösung des Hauptbestandteils Quarz im Feststoffgerüst des BHV-Bereichs erstreckt sich über die gesamte Mächtigkeit des BHV-Bereichs.
- Die weiteren mineralischen, primären Haupt- und Nebenbestandteile der in den BHV-Bereich eingebrachten Rückstände (Halit/NaCl, Sylvin/KCl, Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) haben sich in relativ frühen Phasen der Stofffreisetzung vollständig aufgelöst – unter entsprechender, weiter Volumenabnahme des Feststoffphasenanteils im Rückstand.
- Andererseits hat sich innerhalb dieser relativ frühen Phasen eine ganze Reihe von sekundären Mineralphasen in unterschiedlichen Molmengen neu gebildet – unter entsprechender Volumenzunahme des Feststoffphasenanteils im Rückstand. In der Reihenfolge abnehmender Molmengen sind dies: Kaolinit/ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Analcim/ $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Gips/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Phillipsit/ $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Christobalit/ SiO_2 , Brucit/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Cölestin/ SrSO_4 , Dolomit/ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, Calcit/ CaCO_3 , Siderit/ FeCO_3 , FeS_2 und Galena/PbS.
- Von diesen neu gebildeten Mineralphasen sind nach sehr langen Zeiträumen des kontinuierlichen Zutritts von Tiefengrundwasser und der wiederholten Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten durch Lösung, Umwandlung und Ausfällung lediglich einige Phasen mit teilweise sehr geringen Vorräten ‚übriggeblieben‘: Kaolinit und Phillipsit, Siderit, Dolomit, Pyrit, Baryt und Galena/PbS.
- Nach sehr langen Zeiträumen des kontinuierlichen Zutritts von Tiefengrundwasser verbleiben – abgesehen von den ‚geogenen‘ Mineralphasen in den Kohle-Nebengesteine in dem BHV-Bereich (Quarz, Kaolinit, Calcit, Siderit und Pyrit) – lediglich Phillipsit, Dolomit und Galena/PbS als Reste des aufgelösten und umgewandelten, semi-generischen bergbaufremden Rückstands übrig. Die Molmengen der insgesamt geösten Mineralphasen (Quarz/ SiO_2 , Halit/NaCl, Sylvin/KCl, Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden nicht durch die gesamte Molmenge der ausgefällten – und ‚übrig gebliebenen‘ Phasen – ausgeglichen. Welche Wirkung diese massive Umstrukturierung des Mikrogefüges im porösen Rückstandskörper auf dessen Durchlässigkeit hat, ist schwer einzuschätzen. Eine Erhöhung der Durchlässigkeit ist dabei allerdings wahrscheinlicher als eine Verringerung, so die hier vertretene Einschätzung.

- In relativ frühen Phasen der Stofffreisetzung weisen die Porenwässer in den unteren Mächtigkeitsabschnitten des BHV-Bereichs hohe Bleikonzentrationen (ca. 19 bis 20 mg/kgw⁹⁷) auf, die sich zeitweise auf diesem Niveau halten und danach bei ca. 0,5 bis 1,0 mg/kgw liegen⁹⁸.
- Solche hohen Bleikonzentrationen (ca. 19 bis 20 mg/kgw) treten im auch Tiefengrundwasser des unmittelbaren ‚Nahfelds‘ des BHV-Bereichs auf.
- Nach dem Auftreten dieser Peak-Konzentrationen von Blei treten geringere aber immer noch hohe Bleikonzentrationen (ca. 0,5 bis 1,0 mg/kgw) im Tiefengrundwasser im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs auf – im gesamten Teufenabschnitt der modellierten 1D-Säule von 25 Metern im Hangenden des BHV-Bereichs.
- Im Feststoffgerüst der Festgesteinsgrundwasserleiter des den BHV-Bereich unmittelbar (über einige Meter bis zu wenigen Zehner-Meter) überlagernden abstromigen ‚Nahfeldes‘ reichert sich – zeitweilig durch Ausfällung von Galena/PbS – rückstandsbürtiges Blei an.
- Ob es bei dem Stoffaustrag von Blei in das ‚Nahfeld‘ bzw. bei der Stoffausbreitung zu Roll-Front-Effekten der Demobilisation und der anschließenden Remobilisation von Blei kommt, ob sich also kleinräumig-lokal und zeitweilig im Tiefengrundwasser bei der Remobilisation von Blei aus neu gebildeten Bleiphasen Spitzenkonzentrationen an Blei im Tiefengrundwasser entwickeln, ist mit den Modellierungen nicht geklärt.
- Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen haben das Porositäts- und Durchlässigkeits-bestimmende Mikrogefüge im BHV-Bereich verändert. Da größere Molmengen an Feststoffphasen in den Reaktoren des BHV-Bereichs aufgelöst als neu gebildet werden, ist es nicht sicher auszuschließen, dass sich die Porosität und die Durchlässigkeit des BHV-Bereichs in diesem Zeitraum vergrößert.

Ob also der BHV-Bereich tatsächlich – auch in der Langzeitperspektive von Zehntausenden bis zu Hunderttausenden Jahren – als „effektive wirksame geohydraulische Barriere“ fungiert, wie die ‚Basisgutachten‘ behaupten, muss deshalb in Frage gestellt werden. Auf der Grundlage der vorgestellten Modellierungsergebnisse ist diese mit den ‚Basisgutachten‘ vertretene ‚Kernaussage‘ als zumindest ‚nicht vollständig sachgerecht‘ zu bewerten. Unter dem Gesichtspunkt der Langzeitsicherheit und der chemisch-thermodynamischen Ursachen für die beteiligten hydrogeochemischen Reaktionen muss diese ‚Kernaussage‘ der ‚Basisgutachten‘ als ‚nicht sachgerecht‘ und ‚nicht gültig‘ angesehen werden – auch weil sie nicht durch Messungen nachgewiesen wurde.

Allerdings gilt auch für die hier vorgenommene Bewertung selbst, dass sie nicht auf einem tatsächlich geführten Nachweis durch Langzeit-Messungen beruht⁹⁹.

⁹⁷ mg/kgw: in grober Näherung entspricht das einer Angabe in mg/l.

⁹⁸ Die GRS führt dazu (im Abschnitt 5.1.1.3. ‚Kopplung zum Fernfeld‘) aus: Der „Zeitpunkt“ zudem die „maximal eluierbare Stoffmenge“ (auch die von Blei) „aus der UTD ausgetragen wurde“ „liegt bei etwa 60 Jahren“. In dem davor liegenden Zeitraum erreichen die maximalen Bleikonzentrationen allerdings auch Werte bis zu 2,4 g/l, so die GRS-Berichte.

⁹⁹ Aus offensichtlichem Grund.

Wegen der Bedeutung dieser Wechselwirkungen zwischen hydrogeochemischen Reaktionen („Stofffreisetzung durch Auflösung“) und der Bewegung des Porenwassers durch den BHV-Bereich („Abtransport der freigesetzten Stoffe“) in einem porösen Feststoffphasenkörper, der wegen seines primären Mineralbestands (u.a. Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Quarz/ SiO_2) in seinem Reaktionsverhalten Ähnlichkeiten mit anderen, Portlandzement-bürtigen Materialien aufweist, sollte materialwissenschaftliche Expertise zur langfristigen „Korrosionsbeständigkeit“ der BHV-Feststoffkörper eingeholt werden.

Die mit dieser Expertise erarbeiteten Erkenntnisse zur „Korrosionsbeständigkeit“ von Portlandit- und Quarz-haltigen – gleichzeitig aber Chlorid/Sulfat/Natrium-reichen und freisetzenden Feststoffen – in einem Einlagerungsmilieu, das durch zutretende, Chlorid/(Sulfat)/Natrium-haltige Tiefengrundwässer und advective Stofftransportprozesse gekennzeichnet ist, können helfen, die „Kernaussagen“ der „Basisgutachten“ einerseits und die hier dargelegten chemisch-thermodynamisch begründeten Aussagen andererseits hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf reale BHV-Bereiche zu prüfen. Es stellen sich die Fragen: Wie ist die zeitliche und räumliche Entwicklung der chemisch-thermodynamisch unabwendbaren Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen rückstandsbürtiger und sekundärer Mineralphasen in dem BHV-Bereich langfristig und unter *in situ* Bedingungen einzuschätzen?¹⁰⁰ Wie ist die Wahrscheinlichkeit einzuschätzen, dass sich Lösungs-induzierte Wasserwegsamkeiten bilden und/oder sich die Wasserdurchlässigkeit der kleinen Rückstandskörper zwischen den Bruchstücken des verstürzten Gebirges innerhalb des BHV-Bereichs erhöht?¹⁰¹

- Die Bewertung der Behauptung einer geohydraulischen Barrierewirkung des BHV-Bereichs (als „nicht vollständig sachgerecht“; in der Langzeitperspektive „nicht nachgewiesen“ und „nicht gültig“) stützt sich auch, zusätzlich zur vermuteten, allerdings durch Messwerte nicht nachgewiesenen Zunahme von Porosität und Durchlässigkeit, darauf, dass innerhalb dieser „effektiv wirksamen geohydraulischen Barriere“ Wasser/ H_2O bei den hydrogeochemischen Reaktionen neu gebildet wird; in vielen der Reaktoren zu vielen Zeitschritten in Mengen von einigen Gramm bis zu einigen Zehner Gramm pro Kilogramm Wasser des Lösungsmittels semigenerisches Tiefengrundwasser.
- Wie u.a. i) die nach relativ kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts im unmittelbar abstromigen „Nahfeld“ des BHV-Bereichs auftretenden Änderungen der pH-Werte, ii) die erst nach relativ langen Zeiträumen auftretenden und lang anhaltenden Belastungen solcher Tiefengrundwässer mit Blei (im Konzentrationsbereich von wenigen Zehner Milligramm/kgw bzw. einem Milligramm/kgw) und iii) die Remobilisierung von Barium aus zwischenzeitlich neu gebildetem und danach wieder aufgelösten Baryt zeigen, ist auch die von den „Basisgutachten“ behauptete¹⁰² „innere geochemische Barriere“ nicht vollständig und auch nicht langfristig wirksam.

¹⁰⁰ Eng daran gebunden ist die zeitlich-räumliche Entwicklung der Intensität der Stofffreisetzung.

¹⁰¹ Es liegen Erfahrungen zur Korrosionsstabilität solcher „Zement-artiger“ Materialien vor, die beim Ausbau von Bohrungen und Förderbrunnen zur Gas/Öl-Gewinnung aus tiefen Reservoiren mit erhöhten Temperaturen und „hoch-mineralisierten“ Formationswässern eingesetzt werden. Allerdings weisen diese Materialien nicht die für die bergbaufremden Rückstände und ihr hydrogeochemisches Verhalten relevanten mineralischen Zusammensetzungen auf: Sulfat- und Chlorid-freisetzende Phasen von teilweise sehr hoher „Wasserlöslichkeit“.

¹⁰² Allerdings nicht durch Messwerte zu Stoffkonzentrationen in wässrigen Lösungen nachgewiesene Barriere.

Auf der Grundlage der Messungen von Stoffkonzentrationen in wässrigen Lösungen, die im Reaktionskontakt mit rückstandsbürtigen Mineralphasengemischen stehen (Elutionsversuche) und auf der Grundlage der vorgestellten Modellierungsergebnisse ist die mit den ‚Basisgutachten‘ vertretene ‚Kernaussage‘, dass der BHV-Bereich eine „innere geochemische Barriere“ bildet, als zumindest ‚nicht vollständig sachgerecht‘ zu bewerten. Unter dem Gesichtspunkt der Langzeitsicherheit und der chemisch-thermodynamischen Ursachen für die beteiligten hydrogeochemischen Reaktionen muss diese ‚Kernaussage‘ der ‚Basisgutachten‘ als ‚nicht nachgewiesen‘ und ‚nicht gültig‘ angesehen werden – auch im Hinblick auf das Schwermetall Blei.

- In der Konsequenz können die hydrogeochemischen Auswirkungen des Versatzes der bergbaufremden Rückstände auf die chemische Beschaffenheit von Tiefengrundwässern und die chemische Beschaffenheit der zugehörigen Grundwasserleiter im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ auf der Grundlage der in den ‚Basisgutachten‘ postulierten – insbesondere in der langfristigen Perspektive aber nicht nachgewiesenen – Funktionsweisen des BHV-Bereichs als „effektive wirksame geohydraulische Barriere“ und als „innere geochemische Barriere“ nicht eingeschätzt werden.

Auch die ‚Basisgutachten‘ selbst argumentieren hinsichtlich der „Barrieren“ nicht durchgängig widerspruchsfrei: Aus den Kernaussagen der GRS-Berichte zum ‚Quellterm‘ für Blei und der ihn beschreibenden empirischen Funktion für die Bleikonzentration in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoff-Verhältnis bzw. von der Zeit (Abbildungen 2.5/2 und 5.1.1./8.) lässt sich herleiten, dass die ‚Basisgutachten‘ davon ausgehen und auch ihre Modellierungen zur Stoffausbreitung im ‚Nah- und Fernfeld‘ entsprechend aufbauen, dass die Bleikonzentrationen in den aus den BHV-Bereich austretenden Porenwässern

- über einige Jahrzehnte nach dem ersten Kontakt mit Tiefengrundwässern extrem hoch sein werden (zwischen 2000 und 10 mg/l; maximal bis zu 2,4 g/l, Abbildung 5.1.1./11.)
- danach zwar kontinuierlich geringer werden aber
- über einige Jahrhunderte auf einem Niveau zwischen zehn und einem Zehntel Milligramm pro Liter bleiben können.

Damit stellt sich die Frage danach, warum man einen porösen Rückstandskörper, von dem angenommen wird, dass aus ihm solche Stoffausträge (hier: ‚Quellterm‘ für Blei) erfolgen, als eine, die Schadstofffreisetzung und Ausbreitung verhindernde „innere geochemische Barriere“ definiert.

- Auf der Grundlage der vorgestellten Modellierungsergebnisse und trotz der eingeschränkten Aussagesicherheit semi-generischer Modelle¹⁰³ kann eingeschätzt werden, dass aus den versetzten Rückständen Stoffe freigesetzt und mit Porenwässern/Tiefengrundwässern transportiert werden.
- Das gilt hinsichtlich der von der Stofffreisetzung aus den BHV-Bereichen betroffenen Tiefengrundwässer in dem BHV-Bereich selbst und im unmittelbaren

¹⁰³ Siehe dazu die nachfolgend beschriebenen Restriktionen unter dem letzten Aufzählungspfeil in diesem Abschnitt: ... Allerdings muss an dieser Stelle nochmals deutlich gemacht werden, ...

„Nahfeld“ sowie auch hinsichtlich der damit in Reaktionskontakt stehenden Feststoffgerüste der Gesteine¹⁰⁴.

- Das gilt u.a. für OH⁻-Ionen bzw. für den pH-Wert sowie für Blei.
- Das gilt u. a. auch für deren anionische und kationische Hauptbestandteile (u.a. Chlorid und Sulfat sowie Natrium und Kalium).
- Ob die modellierten Stoffausträge aus einem BHV-Bereich und die modellierte Stoffausbreitung im unmittelbaren „Nahfeld“ sich derart auf die Beschaffenheit der mit einer Grubenwasserhaltung gehobenen Grubenwässer auswirken würden, dass sie dort messtechnisch (durch chemische Analysen) erfassbar wären, hängt ab von:¹⁰⁵
 - solchen geohydraulischen Prozessen ab, die den Anteil der aus dem BHV-Bereich austretenden ehemaligen Porenwässer an dem gesamten gehobenen Volumenstrom an „Grubenwasser“ bestimmen (siehe Bericht „Stoffausbreitung“ der delta h Ingenieurgesellschaft) und
 - den auf der Fließstrecke der ehemaligen Porenwässer (von dem BHV bis zum Ort der Fassung der Grubenwässer) ablaufenden hydrogeochemischen Prozessen
- Allerdings muss an dieser Stelle deutlich gemacht werden, dass die mit diesem hier vorliegenden Bericht vorgestellten Modellierungsergebnisse zur Stofffreisetzung und Stoffausbreitung im unmittelbaren „Nahfeld“ mit einem einfachen Modell erzeugt wurden, das i) nicht kalibriert ist, ii) nicht auf Plausibilität geprüft ist, iii) dessen geohydraulischer Teil lediglich auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter (Durchlässigkeit, Porosität, hydraulischer Gradient) beruht, iv) dessen hydrogeochemischer Teil lediglich auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten der chemischen Beschaffenheit des Tiefengrundwassers beruht, v) dessen hydrogeochemischer Teil lediglich auf vereinfachenden Annahmen zu noch nicht vollständig bekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter des versetzten Rückstandes (u.a. mineralogische Zusammensetzung, Porosität, Verhältnis der Masse des Tiefengrundwassers im Porenhohlraum zur Masse der damit in Reaktionskontakt stehenden rückstandsbürtigen Feststoffe) beruht, vi) und das deshalb lediglich semi-generischer Natur ist.

¹⁰⁴ Eine in Bezug auf die Beschaffenheit der Tiefengrundwässer positiv zu bewertende Demobilisation der aus den versetzten Rückständen mit Porenwässern oder diffusiv aus den Porenwässern ausgetragenen Schadstoffe im „Nahfeld“ würde lediglich diese Stoffe auf die Feststoffgerüste der Grundwasserleiter im „Nahfeld“ umverteilen; z.B. gelöste Bleispezies in Form von Galena/PbS ausfällen, das sich zeitweise im Feststoffgerüst des Gebirges anreichert. Verbunden damit wäre eine nicht immissionsneutrale Wirkung auf das gesamte „Einlagerungsmilieu“ (im Sinne der LWA-Kurzfassung der „Machbarkeitsstudie“) aus Grundwässern und Feststoffgerüsten der Grundwasserleiter.

¹⁰⁵ Zu den Signalen, anhand derer eine anteilige Zumischung der aus dem BHV-Bereichen austretenden ehemaligen Porenwässer in den gesamten gehobenen Volumenstrom an Grubenwasser erkannt werden könnte, gehört möglicherweise die zeitweilige Konzentrationsvermindernde Wirkung der BHV-Passage von Tiefengrundwässern. Die Bariumkonzentrationen zutretender, Barium-reicher Tiefengrundwässer wird durch die BHV-Passage zeitweilig und drastisch – um bis zu vier Zehnerpotenzen – erniedrigt (vgl. Abbildungen 26 bis 28).

Dessen ungeachtet sind diese Modellierungen in der Lage, die prinzipielle Entwicklung solcher Systeme mit ihrer Entwicklungsrichtung und den Größenordnungen der dabei auftretenden Stoffkonzentrationen im Wasser, der Mineralphasenvorräte sowie der räumlichen und zeitlichen Dimension solcher Entwicklungen zu beschreiben. Denn eine solche Entwicklung ist die unabwendbare Folge der chemisch-thermodynamischen Natur solcher Prozesse, die an die Bewegung von Wasser in porösen/geklüfteten Medien gekoppelt sind.

5.7.2 Chemisch-thermodynamisch basierte Modellierungen zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ – ‚RAG-Wasser‘ als semi-generisches Tiefengrundwasser und Zinkphasen als Bestandteile der mineralischen Rückstände

Auf der Grundlage des bisher mit den Batch- und den 1D-Stofftransportmodellierungen zur Stofffreisetzung und zur Stoffausbreitung in unmittelbaren ‚Nahfeld‘ von BHV-Bereichen gewonnenen Prozessverständnisses wird versucht, das hydrogeochemische Verhalten von Zink zu verstehen und numerisch modellierend abzubilden. Dafür werden die Modelle ‚Batch_Verst_Pb_ZunehmendesWzuF‘ (Kapitel 5.6; Tabelle 7) und ‚1D_AdvektionDiffusion‘ (Kapitel 5.7.1; Tabelle 8) erweitert um

- die im Rückstandsmineralgemisch primär vorhandene Phase Smithsonit/ ZnCO_3 ¹⁰⁶ mit einem Anfangsvorrat von 0,005 mol im Batch-Reaktor bzw. in den BHV-Zellen des 1D-Transportmodells
- die potentiellen sekundären Zinkphasen, die sich bei Sättigung neu-bilden und bei danach sich potentiell einstellender Untersättigung auch wieder auflösen
- Bianchit/ $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Goslarit/ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Zincosit/ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_{2-\text{a}}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2-\text{b}}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2-\text{c}}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2-\text{e}}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2-\text{g}}$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, ZnCl_2 , $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnMetal, $\text{ZnO}(\text{a})$, $\text{ZnS}_{(\text{a})}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sphalerit/ ZnS ¹⁰⁷.

Der Aufbau des (null-dimensionalen) Batch-Modells ‚Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF‘ für die Berechnung der Stofffreisetzung bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen im Rückstandsmineralphasengemisch beim tausendfach wiederholten Porenwasseraustausch (‚RAG-Wasser‘) ist in der Tabelle 9 dargestellt.

¹⁰⁶ Es wird aufgrund fehlender Untersuchungsergebnisse angenommen, dass Zink in dieser Bindungsform als Karbonat primär im Rückstandsmineralgemisch vorliegt.

¹⁰⁷ Alle diese Phasen sind mit ihren chemisch-thermodynamischen Daten in Datensatz wate4f.dat beschrieben; die dort ebenfalls aufgeführten Phasen Willemite/ Zn_2SiO_4 , ZnSiO_3 , Wurtzite/ ZnS und Zincite(c)/ ZnO wurden nicht als potentielle sekundäre Phasen berücksichtigt.

Tab. 9: Batchmodell ‚Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Schwermetallphasen Cerrusit/PbCO₃ und Smithsonit/ZnCO₃, potentieller sekundärer Phasen, primärer Phasen verestürzter Nebengesteine und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses

```

TITLE Batch_Verst_Zn_Pb-ZunehmendesWzuF

PRINT
-reset false

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol #   Calculated   enthalpy   of   reaction
Ettringite
#   Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
#   -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
#   Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction   Sylvite
#   Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
#   -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0              # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
#   Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
-file Batch_Verst_Zn_Pb-ZunehmendesWzuF.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite Dolomite
Epsomite Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydrocerrusite Hydromagnesite
Jarosite(ss) Jarosite-K Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite
Magnesite Melanterite Mirabilite Nahcolite Natron Nesquehonite Phillipsite
Pyrite Siderite Silicagel SiO2(a) Strontianite Sulfur Thenardite Thermonatrite
Trona Witherite
Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO:0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
Smithsonite Bianchite Sphalerite Zincite(c) Zincosite Zn(OH)2-a Zn(OH)2-b Zn(OH)2-c
Zn(OH)2-e Zn(OH)2-g
Zn2(OH)2SO4 Zn2(OH)3Cl Zn3O(SO4)2 Zn4(OH)6SO4 Zn5(OH)8Cl2 ZnCl2 ZnCO3:H2O ZnMetal
ZnO(a) ZnS(a) ZnSiO3 ZnSO4:H2O Goslarite
-totals Pb Si Na Cl K Ca S(6) S(-2) Mg C(4) Zn
-water

```


SOLUTION 0 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

```
-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw
Al        1.751e-08
Ba        2.293e-03
C         1.606e-03
Ca        5.707e-02
Cl        2.523e+00
Fe        1.526e-04
K         1.147e-02
Mg        4.816e-02
Na        2.293e+00
S         2.463e-08
Si        7.783e-05
Sr        2.293e-03
```

SOLUTION 1 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

```
-pH      6.659
-pe      -3.374
-temp    40.0
-units   mol/kgw
Al        1.751e-08
Ba        2.293e-03
C         1.606e-03
Ca        5.707e-02
Cl        2.523e+00
Fe        1.526e-04
K         1.147e-02
Mg        4.816e-02
Na        2.293e+00
S         2.463e-08
Si        7.783e-05
Sr        2.293e-03
```

EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Primär in den BHV vor dem Zutritt des Tiefengrundwassers vorhanden

```
Quartz      0.0 10.0 dissolve_only
Halite      0.0 0.125
Sylvite     0.0 0.125
Ca2Cl2(OH)2:H2O 0.0 0.125
Ettringite  0.0 0.125
Portlandite 0.0 0.125
Glauberite  0.0 0.05
Anhydrite   0.0 0.05
Calcite     0.0 0.05
Cerrusite   0.0 0.005
Smithsonite 0.0 0.005
Kaolinite   0.0 1.0 # Zusätzlich primär im verstürzten Gebirge vorhanden
Siderite    0.0 0.010 #0.1
Pyrite      0.0 0.001 #0.01
#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)
#Adularia   0.0 0.0 # KAlSi3O8
Al(OH)3(a)  0.0 0.0 # Al(OH)3
#Albite     0.0 0.0 # NaAlSi3O8
AlumK       0.0 0.0 # KAl(SO4)2:12H2O
Alunite     0.0 0.0 # KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime    0.0 0.0 # NaAlSi2O6:H2O
Anglesite   0.0 0.0 # PbSO4
#Annite     0.0 0.0 # KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite  0.0 0.0 # CaAl2Si2O8
Aragonite   0.0 0.0 # CaCO3
Artinite    0.0 0.0 # MgCO3:Mg(OH)2:3H2O
Barite      0.0 0.0 # BaSO4
Basaluminite 0.0 0.0 # Al4(OH)10SO4
#Beidellite 0.0 0.0 # (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite   0.0 0.0 # AlOOH
Brucite     0.0 0.0 # Mg(OH)2
Celestite   0.0 0.0 # SrSO4
#CH4(g)     0.0 0.0 # CH4
Chalcedony  0.0 0.0 # SiO2
#Chlorite14A 0.0 0.0 # Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A 0.0 0.0 # Mg5Al2Si3O10(OH)8
```

#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO ₃
#CO ₂ (g)	0.0	0.0	# CO ₂
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl ₂
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO ₂
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO ₃) ₂
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO ₄ ·7H ₂ O
Fe(OH) ₃ (a)	0.0	0.0	# Fe(OH) ₃
#Fe(OH) ₂ ·7Cl ₂ ·3	0.0	0.0	# Fe(OH) ₂ ·7Cl ₂ ·3
#Fe ₃ (OH) ₈	0.0	0.0	# Fe ₃ (OH) ₈
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg ₂ SiO ₄
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH) ₃
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Greigite	0.0	0.0	# Fe ₃ S ₄
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO ₄ ·2H ₂ O
#H ₂ (g)	0.0	0.0	# H ₂
#H ₂ O(g)	0.0	0.0	# H ₂ O
#H ₂ S(g)	0.0	0.0	# H ₂ S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
#Halloysite	0.0	0.0	# Al ₂ Si ₂ O ₃ (OH) ₄
Huntite	0.0	0.0	# CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH) ₂ ·2PbCO ₃
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O
#Illite	0.0	0.0	# K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K _{0.77} Na _{0.03} H _{0.2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
JarositeH	0.0	0.0	# (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO ₄
#Kmica	0.0	0.0	# KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Larnakite	0.0	0.0	# PbO:PbSO ₄
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ ·7H ₂ O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi ₇ O ₁₃ (OH) ₃ ·3H ₂ O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO ₃
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe ₃ O ₄
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO ₄ ·7H ₂ O
Minium	0.0	0.0	# Pb ₃ O ₄
Mirabilite	0.0	0.0	# Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK) _{0.14} Mg _{0.45} Fe _{0.33} Al _{1.47} Si _{3.82} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK) _{0.09} Mg _{0.29} Fe _{0.24} Al _{1.57} Si _{3.93} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO ₃
Natron	0.0	0.0	# Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO ₃ ·3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	# O ₂
Pb(OH) ₂	0.0	0.0	# Pb(OH) ₂
Pb ₂ (OH) ₃ Cl	0.0	0.0	# Pb ₂ (OH) ₃ Cl
Pb ₂ O(OH) ₂	0.0	0.0	# PbO:Pb(OH) ₂
Pb ₂ O ₃	0.0	0.0	# Pb ₂ O ₃
Pb ₂ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	# PbO:PbCO ₃
Pb ₂ SiO ₄	0.0	0.0	# Pb ₂ SiO ₄
Pb ₃ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	# PbCO ₃ ·2PbO
Pb ₃ O ₂ SO ₄	0.0	0.0	# PbSO ₄ ·2PbO
Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄	0.0	0.0	# Pb ₄ (OH) ₆ SO ₄
Pb ₄ O ₃ SO ₄	0.0	0.0	# PbSO ₄ ·3PbO
PbMetal	0.0	0.0	# Pb
PbO:0.3H ₂ O	0.0	0.0	# PbO:0.3H ₂ O
PbSiO ₃	0.0	0.0	# PbSiO ₃
Phillipsite	0.0	0.0	# Na _{0.5} K _{0.5} Al ₃ Si ₃ O ₈ ·H ₂ O
#Phlogopite	0.0	0.0	# KMg ₃ Al ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl ₂ ·PbCO ₃
Plattnerite	0.0	0.0	# 46.82 PbO ₂
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂

```

#Pyrophyllite      0.0  0.0  # Al2Si4O10(OH)2
#Sepiolite         0.0  0.0  # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)      0.0  0.0  # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite(d) (3)   0.0  0.0  # FeCO3
Silicagel          0.0  0.0  # SiO2
SiO2 (a)           0.0  0.0  # SiO2
Strontianite        0.0  0.0  # SrCO3
Sulfur              0.0  0.0  # S
#Talc              0.0  0.0  # Mg3Si4O10(OH)2
Thenardite          0.0  0.0  # Na2SO4
Thermonatrite       0.0  0.0  # Na2CO3:H2O
#Tremolite          0.0  0.0  # Ca2Mg5Si8O22(OH)2
Trona               0.0  0.0  # NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite          0.0  0.0  # CaAl2Si4O12:2H2O
Witherite           0.0  0.0  # BaCO3
Bianchite           0.0  0.0  # ZnSO4:6H2O
Goslarite           0.0  0.0  # ZnSO4:7H2O
Sphalerite          0.0  0.0  # ZnS
#Zincite(c)         0.0  0.0  # ZnO
Zincosite            0.0  0.0  # ZnSO4
Zn(OH)2-a           0.0  0.0
Zn(OH)2-b           0.0  0.0
Zn(OH)2-c           0.0  0.0
Zn(OH)2-e           0.0  0.0
Zn(OH)2-g           0.0  0.0
Zn2(OH)2SO4         0.0  0.0
Zn2(OH)3Cl          0.0  0.0
Zn3O(SO4)2          0.0  0.0
Zn4(OH)6SO4         0.0  0.0
Zn5(OH)8Cl2         0.0  0.0
ZnCl2               0.0  0.0
ZnCO3:H2O           0.0  0.0
ZnMetal             0.0  0.0
ZnO (a)             0.0  0.0
ZnS (a)             0.0  0.0
#ZnSiO3             0.0  0.0
ZnSO4:H2O           0.0  0.0
#Willemite          0.0  0.0  # Zn2SiO4
#Wurtzite           0.0  0.0  # ZnS

ADVECTION
-cells 1
-shifts 1000
END

```

Die Modellierungsergebnisse zur Entwicklung der Zink- und Blei-Mobilität im Modell ‚Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF‘ sind in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt.

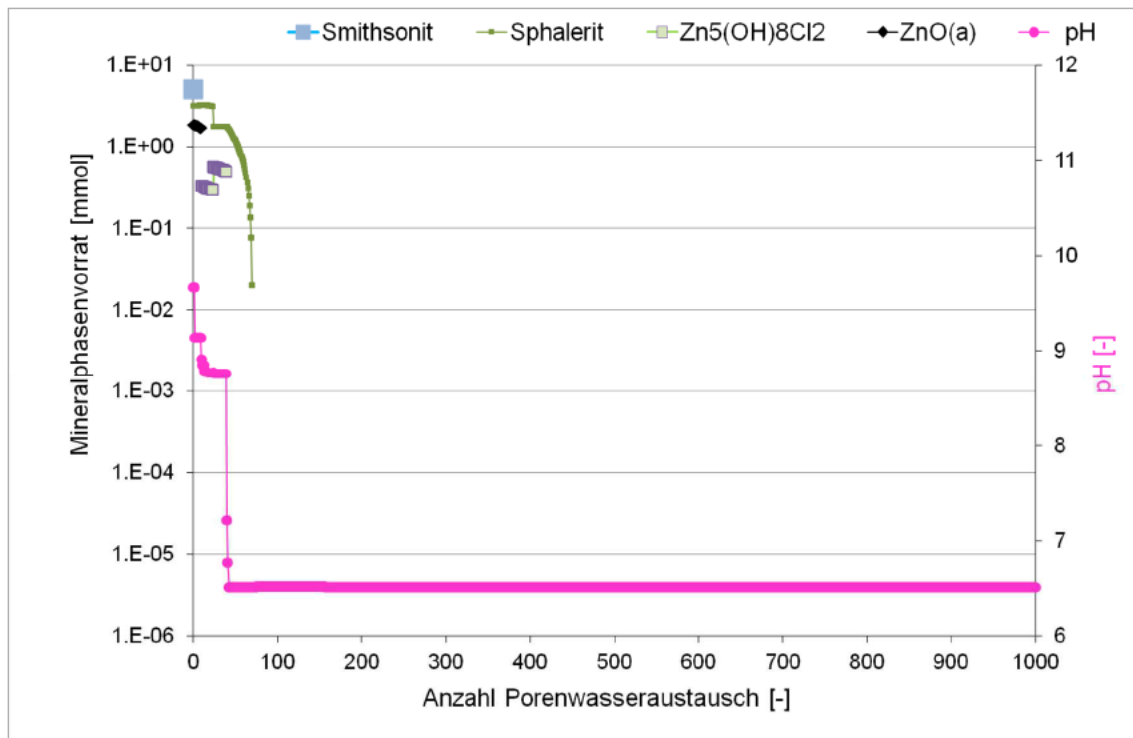


Abb. 32: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Schwermetallphasen Cerrusit/ PbCO_3 und Smithsonit/ ZnCO_3 , potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) vorhandenen Mengen an Zinkphasen (nähere Erläuterungen in der Tabelle 9) sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Mineralphasenvorräte sind kleiner als 10^{-06} mmol.

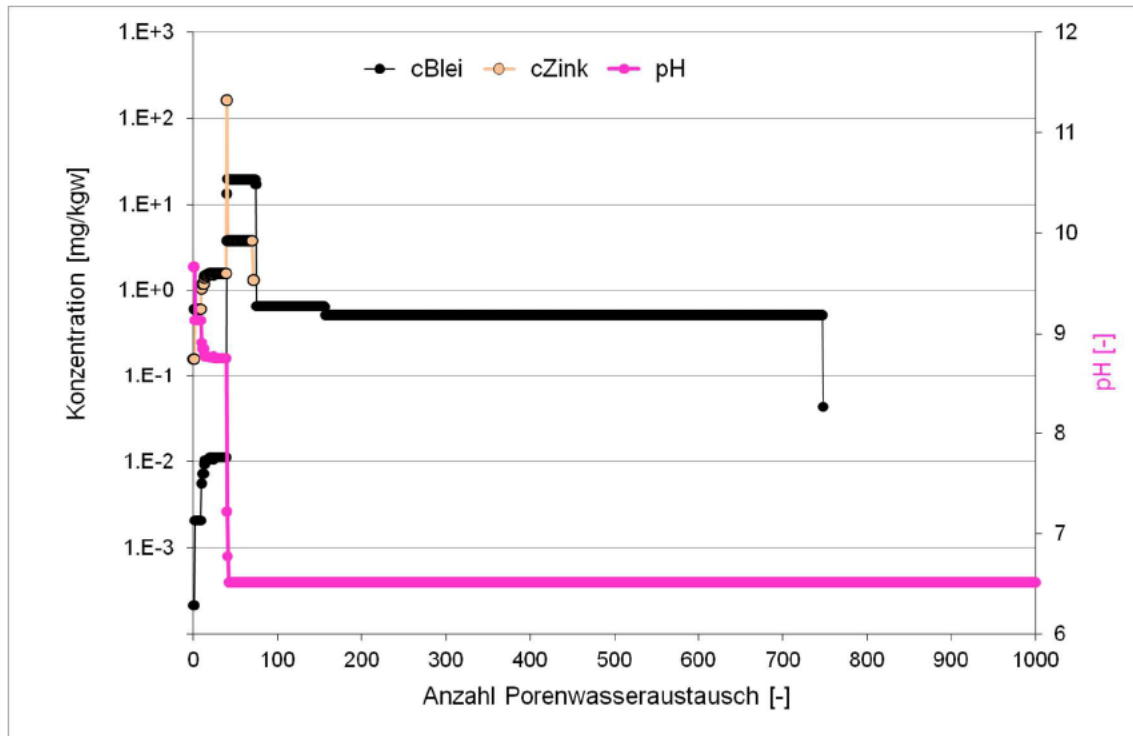


Abb. 33: Ergebnisse der Berechnungen mit dem Batchmodell 'Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF' zur Berechnung der 'Löslichkeit' der Feststoffphasen eines rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in einem Tiefengrundwasser semi-generischer Zusammensetzung unter Berücksichtigung der primären Schwermetallphasen Cerrusit/ PbCO_3 und Smithsonit/ ZnCO_3 , potentieller sekundärer Phasen und eines in der Zeit zunehmenden Wasser/Feststoff-Verhältnisses. Dargestellt sind die zum jeweiligen Schritt (Anzahl Porenwasseraustausch) im Porenwasser vorhandenen Zink- und Bleikonzentrationen sowie der zugehörige pH-Wert in Abhängigkeit davon, wie oft das Porenvolumen durch zutretendes Tiefengrundwasser ausgetauscht wurde. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 10^{-04} mg/kgw.

Im Batch-Reaktor des Modells 'Batch_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF' wandelt sich unter den sich bei der Füllung des Porenraumes mit Tiefengrundwasser einstellenden hydrogeochemischen Verhältnissen (pH, E_H , Ionenstärke, Konzentrationen/Aktivitäten aller gelösten Stoffe) Smithsonit/ ZnCO_3 in die sich (sukzessiv) neu-bildenden Zink-Phasen $\text{ZnO}_{(a)}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ und Sphalerit/ ZnS um. Bei sich einstellenden pH-Werten oberhalb von 8,8 (bis zum 39. Porenwasseraustausch) bleiben die Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern unterhalb von ca. 2 mg/kgw. Erst wenn mit dem 40. Zeitschritt der pH-Wert auf ca. 7,2 erniedrigt wird, $\text{ZnO}_{(a)}$ sowie $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ sich wieder vollständig aufgelöst haben und Sphalerit/ ZnS sich teilweise auflöst, werden Spitzenkonzentrationen von Zink (wenige Hundert mg/l) und von Blei (wenige Zehner mg/l) in die Porenwässer freigesetzt. Nach dem 71. Zeitschritt bzw. Porenwasseraustausch ist die Zink-Freisetzung beendet; die Zink-Konzentrationen sind von wenigen Hundert mg/l über wenige Milligramm/l auf Werte unterhalb von einem Mikrogramm pro Liter erniedrigt.

Dagegen halten sich die Bleikonzentrationen auf einem Niveau zwischen 0,5 und 1,0 mg/l über eine längere Spanne des Porenwasseraustauschs (bis zum 747. Austausch).

Aus chemisch-thermodynamischer Sicht und in quantitativer Darstellung sind diese Reaktionen von Blei-haltigen Phasen (siehe auch Abbildungen 11 und 12) und Zink-haltigen Phasen Teil der in den ‚Basisgutachten‘ so genannten „vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (der mineralischen Zink- und Blei-haltigen Bestandteile der Rückstände beim Kontakt mit wässrigen Lösungen), welche die kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Laborversuche zur Stofffreisetzung „nicht widerspiegeln können“.

Auf der Grundlage dieses Prozessverständnisses kann auf der folgenden Stufe der hydrogeochemischen Modellierungen berechnet werden, wie sich solche Prozesse und ihre Auswirkungen auf

- das Porenwasser in den Rückstandskörpern einschließlich der Blei- und Zinkkonzentrationen
- die mineralisch-chemische Zusammensetzung des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs aus primären Phasen und den daraus sich bildenden und wieder auflösenden sekundären Mineralphasen einschließlich der Blei- und Zinkphasen
- die mineralisch-chemische Zusammensetzung der Nebengesteine der BHV-Bereiche im Hangenden und Liegenden (einschließlich der Blei- und Zinkphasen) und auf
- das Tiefengrundwasser im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ der versetzten Rückstände, das von den Stoffausträgen aus den BHV-Bereichen beeinflusst wird (einschließlich durch Blei- und Zinkfreisetzung)

in räumlicher und zeitlicher Erstreckung/Dimension entwickeln werden.

Ein 1.000-maliger Austausch des Porenwassers, wie er mit dem Batchmodell ‚Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF‘ berechnet wurde, bildet eine langfristige Entwicklung der hydrogeochemischen Verhältnisse ab. Das Batchmodell ‚Batch_Verst_Zn_Pb_ZunehmendesWzuF‘ zur Berechnung der ‚Löslichkeit‘ der Feststoffphasen (einschließlich der Blei- und Zinkphasen) ist allerdings nicht dazu konzipiert, eine solche Entwicklung mit ihren konkreten zeitlichen und auch räumlichen Dimensionen zu berechnen. Dazu muss das ‚Null-dimensionale‘ Batch-Modell zu einem reaktiven Stofftransportmodell weiterentwickelt werden, das mit räumlichen und zeitlichen Dimensionen ausgestattet ist und advektiv-diffusive Stoffmassenströme berechnet. Obwohl die an die Netto-Auflösung der Mineralphasenmengen gebundenen Veränderungen der Durchlässigkeit des rückstandsähnlichen Mineralphasengemischs nicht einzuschätzen sind, wird ein ein-dimensionales Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandskörpers und der Nebengesteine entwickelt.

Der Aufbau des ein-dimensionalen PHREEQC-Modells für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandskörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden und Liegenden des BHV-Bereichs (‚1D_AdvektionDiffusion_Zn‘) ist in der Tabelle 10 dargestellt.

Tab. 10: Ein-dimensionales PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons (1D_AdvektionDiffusion_Zn').

```

TITLE 1D_AdvektionDiffusion_Zn

PRINT
-reset false # es wird keine umfangreich Ausgabedatei erzeugt

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12·26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
Ettringite
# Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2·H2O
  Ca2Cl2(OH)2·H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2·H2O
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

LiBr
  LiBr = Li+ + Br-
  log_k          1.582
  delta_h 0.918 kcal

SELECTED_OUTPUT
-file 1D_AdvektionDiffusionZn.xls
-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2·H2O Ettringite Portlandite
Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite
Dolomite Epsomite Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydromagnesite
Jarosite(ss) Jarosite-K Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite Magnesite
Melanterite Mirabilite Nahcolite Natron Nesquehonite Phillipsite Pyrite Siderite
Silicagel SiO2(a) Strontianite Sulfur Thenardite Thermonatrite Trona Witherite
Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO·0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
Smithsonite Bianchite Goslarite Sphalerite Zincite(c) Zincosite Zn(OH)2-a Zn(OH)2-b
Zn(OH)2-c Zn(OH)2-e Zn(OH)2-g Zn2(OH)2SO4 Zn2(OH)3Cl Zn3O(SO4)2 Zn4(OH)6SO4
Zn5(OH)8Cl2 ZnCl2 ZnCO3·H2O ZnMetal ZnO(a) ZnS(a) ZnSiO3 ZnSO4·H2O
-totals Li Al Ba C(4) Ca Cl Fe K Mg Na S(6) S(-2) Si Sr Pb Zn
-water

```

SOLUTION 0 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

-pH 6.659
 -pe -3.374
 -temp 40.0
 -units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

SOLUTION 1-101 # Semi-generisches Tiefengrundwasser / RAG-Wasser DMT-Bericht/Tabelle 5.1

-pH 6.659
 -pe -3.374
 -temp 40.0
 -units mol/kgw

Al	1.751e-08
Ba	2.293e-03
C	1.606e-03
Ca	5.707e-02
Cl	2.523e+00
Fe	1.526e-04
K	1.147e-02
Mg	4.816e-02
Na	2.293e+00
S	2.463e-08
Si	7.783e-05
Sr	2.293e-03

EQUILIBRIUM_PHASES 1-45 # Nahfeld im Hangenden

Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Calcite	0.0	0.1	
Siderite	0.0	0.01	
Kaolinite	0.0	1.0	
Pyrite	0.0	0.001	

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)

#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2·12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi2O6·H2O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO4
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2·3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
Cerrusite	0.0	0.0	# PbCO3
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg5Al2Si3O10(OH)8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg3Si2O5(OH)4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO3
#CO2(g)	0.0	0.0	# CO2
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO3)2
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO4·7H2O
Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	# Fe(OH)3

#Fe(OH)2.7Cl.3	0.0	0.0	# Fe(OH)2.7Cl.3
#Fe3(OH)8	0.0	0.0	# Fe3(OH)8
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg2SiO4
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH)3
Goslarite	0.0	0.0	# ZnSO4:7H2O
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe3Si2O5(OH)4
#Greigite	0.0	0.0	# Fe3S4
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO4:2H2O
#H2(g)	0.0	0.0	# H2
#H2O(g)	0.0	0.0	# H2O
#H2S(g)	0.0	0.0	# H2S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe2O3
#Halloysite	0.0	0.0	# Al2Si2O3(OH)4
Huntite	0.0	0.0	# CaMg3(CO3)4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH)2:2PbCO3
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg5(CO3)4(OH)2:4H2O
#Illite	0.0	0.0	# K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10(OH)2
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K0.77Na0.03H0.2)Fe3(SO4)2(OH)6
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe3(SO4)2(OH)6
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe3(SO4)2(OH)6
JarositeH	0.0	0.0	# (H3O)Fe3(SO4)2(OH)6
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO4
#Kmica	0.0	0.0	# KAl3Si3O10(OH)2
Larnakite	0.0	0.0	# PbO:PbSO4
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:4H2O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHC1
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca2Al4Si8O24:7H2O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi7O13(OH)3:3H2O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe2O3
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO3
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe3O4
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO4:7H2O
Minium	0.0	0.0	# Pb3O4
Mirabilite	0.0	0.0	# Na2SO4:10H2O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK)0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10(OH)2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK)0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10(OH)2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca0.165Al2.33Si3.67O10(OH)2
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO3
Natron	0.0	0.0	# Na2CO3:10H2O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO3:3H2O
#O2(g)	0.0	0.0	# O2
Pb(OH)2	0.0	0.0	# Pb(OH)2
Pb2(OH)3Cl	0.0	0.0	# Pb2(OH)3Cl
Pb2O(OH)2	0.0	0.0	# PbO:Pb(OH)2
Pb2O3	0.0	0.0	# Pb2O3
Pb2OCO3	0.0	0.0	# PbO:PbCO3
Pb2SiO4	0.0	0.0	# Pb2SiO4
Pb3O2CO3	0.0	0.0	# PbCO3:2PbO
Pb3O2SO4	0.0	0.0	# PbSO4:2PbO
Pb4(OH)6SO4	0.0	0.0	# Pb4(OH)6SO4
Pb4O3SO4	0.0	0.0	# PbSO4:3PbO
PbMetal	0.0	0.0	# Pb
PbO:0.3H2O	0.0	0.0	# PbO:0.33H2O
PbSiO3	0.0	0.0	# PbSiO3
Phillipsite	0.0	0.0	# Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite	0.0	0.0	# KMg3AlSi3O10(OH)2
Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl2:PbCO3
Plattnerite	0.0	0.0	# PbO2
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca2Al2Si3O10(OH)2
#Pyrophyllite	0.0	0.0	# Al2Si4O10(OH)2
#Sepiolite	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite(d)(3)	0.0	0.0	# FeCO3
Silicagel	0.0	0.0	# SiO2
SiO2(a)	0.0	0.0	# SiO2
Strontianite	0.0	0.0	# SrCO3
Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# Mg3Si4O10(OH)2

Thenardite	0.0	0.0	# Na2SO4
Thermonatrite	0.0	0.0	# Na2CO3:H2O
#Tremolite	0.0	0.0	# Ca2Mg5Si8O22(OH)2
Trona	0.0	0.0	# NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:2H2O
Witherite	0.0	0.0	# BaCO3
Halite	0.0	0.0	
Sylvite	0.0	0.0	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.0	
Ettringite	0.0	0.0	
Portlandite	0.0	0.0	
Glauberite	0.0	0.0	
Anhydrite	0.0	0.0	
Bianchite	0.0	0.0	# ZnSO4:6H2O
Sphalerite	0.0	0.0	# ZnS
#Zincite(c)	0.0	0.0	# ZnO
Zincosite	0.0	0.0	# ZnSO4
Zn(OH)2-a	0.0	0.0	
Zn(OH)2-b	0.0	0.0	
Zn(OH)2-c	0.0	0.0	
Zn(OH)2-e	0.0	0.0	
Zn(OH)2-g	0.0	0.0	
Zn2(OH)2SO4	0.0	0.0	
Zn2(OH)3Cl	0.0	0.0	
Zn3O(SO4)2	0.0	0.0	
Zn4(OH)6SO4	0.0	0.0	
Zn5(OH)8Cl2	0.0	0.0	
ZnCl2	0.0	0.0	
ZnCO3:H2O	0.0	0.0	
ZnMetal	0.0	0.0	
ZnO(a)	0.0	0.0	
ZnS(a)	0.0	0.0	
#ZnSiO3	0.0	0.0	
ZnSO4:H2O	0.0	0.0	
#Willemite	0.0	0.0	# Zn2SiO4
#Wurtzite	0.0	0.0	# ZnS
Smithsonite	0.0	0.0	# ZnCO3

EQUILIBRIUM_PHASES 46-55 # Rückstände & verstücktes Gebirge in der BHV			
Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Halite	0.0	0.125	
Sylvite	0.0	0.125	
Ca2Cl2(OH)2:H2O	0.0	0.125	
Ettringite	0.0	0.125	
Portlandite	0.0	0.125	
Glauberite	0.0	0.05	
Anhydrite	0.0	0.05	
Calcite	0.0	0.05	
Cerrusite	0.0	0.005	
Smithsonite	0.0	0.005	
Kaolinite	0.0	1.0	# Zusätzlich primär im verstückten Gebirge vorhanden
Siderite	0.0	0.010	
Pyrite	0.0	0.001	
#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)			
#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi3O8
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Al(OH)3
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi3O8
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO4)2:12H2O
Alunite	0.0	0.0	# KAl3(SO4)2(OH)6
Analcm	0.0	0.0	# NaAlSi2O6:H2O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO4
#Annite	0.0	0.0	# KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl2Si2O8
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO3
Artinite	0.0	0.0	# MgCO3:Mg(OH)2:3H2O
Barite	0.0	0.0	# BaSO4
Basaluminite	0.0	0.0	# Al4(OH)10SO4
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg0.5)0.11Al2.33Si3.67O10(OH)2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH)2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO4
#CH4(g)	0.0	0.0	# CH4
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO2

#Chloritel4A	0.0	0.0	#	Mg5Al2Si3O10 (OH) 8
#Chlorite7A	0.0	0.0	#	Mg5Al2Si3O10 (OH) 8
#Chrysotile	0.0	0.0	#	Mg3Si2O5 (OH) 4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	#	MgSiO3
#CO2 (g)	0.0	0.0	#	CO2
Cotunnite	0.0	0.0	#	PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	#	SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	#	AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	#	CaMgSi2O6
Dolomite	0.0	0.0	#	CaMg (CO3) 2
Epsomite	0.0	0.0	#	MgSO4:7H2O
Fe (OH) 3 (a)	0.0	0.0	#	Fe (OH) 3
#Fe (OH) 2.7Cl.3	0.0	0.0	#	Fe (OH) 2.7Cl.3
#Fe3 (OH) 8	0.0	0.0	#	Fe3 (OH) 8
#FeS (ppt)	0.0	0.0	#	FeS
#Forsterite	0.0	0.0	#	Mg2SiO4
Galena	0.0	0.0	#	PbS
Gibbsite	0.0	0.0	#	Al (OH) 3
Goslarite	0.0	0.0	#	ZnSO4:7H2O
#Goethite	0.0	0.0	#	FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	#	Fe3Si2O5 (OH) 4
#Greigite	0.0	0.0	#	Fe3S4
Gypsum	0.0	0.0	#	CaSO4:2H2O
#H2 (g)	0.0	0.0	#	H2
#H2O (g)	0.0	0.0	#	H2O
#H2S (g)	0.0	0.0	#	H2S
#Hematite	0.0	0.0	#	Fe2O3
#Halloysite	0.0	0.0	#	Al2Si2O3 (OH) 4
Huntite	0.0	0.0	#	CaMg3 (CO3) 4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	#	Pb (OH) 2:2PbCO3
Hydromagnesite	0.0	0.0	#	Mg5 (CO3) 4 (OH) 2:4H2O
#Illite	0.0	0.0	#	K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10 (OH) 2
Jarosite (ss)	0.0	0.0	#	(K0.77Na0.03H0.2) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jarosite-K	0.0	0.0	#	KFe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jarosite-Na	0.0	0.0	#	NaFe3 (SO4) 2 (OH) 6
JarositeH	0.0	0.0	#	(H3O) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jurbanite	0.0	0.0	#	AlOHSO4
#Kmica	0.0	0.0	#	KAl3Si3O10 (OH) 2
Larnakite	0.0	0.0	#	PbO:PbSO4
#Laumontite	0.0	0.0	#	CaAl2Si4O12:4H2O
Laurionite	0.0	0.0	#	PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	#	Ca2Al4Si8O24:7H2O
Litharge	0.0	0.0	#	PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	#	FeS
Magadiite	0.0	0.0	#	NaSi7O13 (OH) 3:3H2O
#Maghemite	0.0	0.0	#	Fe2O3
Magnesite	0.0	0.0	#	MgCO3
#Magnetite	0.0	0.0	#	Fe3O4
Massicot	0.0	0.0	#	PbO
Melanterite	0.0	0.0	#	FeSO4:7H2O
Minium	0.0	0.0	#	Pb3O4
Mirabilite	0.0	0.0	#	Na2SO4:10H2O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	#	(HNaK) 0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10 (OH) 2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	#	(HNaK) 0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10 (OH) 2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	#	Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2
Nahcolite	0.0	0.0	#	NaHCO3
Natron	0.0	0.0	#	Na2CO3:10H2O
Nesquehonite	0.0	0.0	#	MgCO3:3H2O
#O2 (g)	0.0	0.0	#	O2
Pb (OH) 2	0.0	0.0	#	Pb (OH) 2
Pb2 (OH) 3Cl	0.0	0.0	#	Pb2 (OH) 3Cl
Pb2O (OH) 2	0.0	0.0	#	PbO:Pb (OH) 2
Pb2O3	0.0	0.0	#	Pb2O3
Pb2OCO3	0.0	0.0	#	PbO:PbCO3
Pb2SiO4	0.0	0.0	#	Pb2SiO4
Pb3O2CO3	0.0	0.0	#	PbCO3:2PbO
Pb3O2SO4	0.0	0.0	#	PbSO4:2PbO
Pb4 (OH) 6SO4	0.0	0.0	#	Pb4 (OH) 6SO4
Pb4O3SO4	0.0	0.0	#	PbSO4:3PbO
PbMetal	0.0	0.0	#	Pb
PbO:0.3H2O	0.0	0.0	#	PbO:0.33H2O
PbSiO3	0.0	0.0	#	PbSiO3
Phillipsite	0.0	0.0	#	Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite	0.0	0.0	#	KMg3AlSi3O10 (OH) 2

Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl ₂ :PbCO ₃
Plattnerite	0.0	0.0	# PbO ₂
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
#Pyrophyllite	0.0	0.0	# Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
#Sepiolite	0.0	0.0	# Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	# Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
#Siderite(d) (3)	0.0	0.0	# FeCO ₃
Silicagel	0.0	0.0	# SiO ₂
SiO ₂ (a)	0.0	0.0	# SiO ₂
Strontianite	0.0	0.0	# SrCO ₃
Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Thenardite	0.0	0.0	# Na ₂ SO ₄
Thermonatrite	0.0	0.0	# Na ₂ CO ₃ :H ₂ O
#Tremolite	0.0	0.0	# Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Trona	0.0	0.0	# NaHCO ₃ :Na ₂ CO ₃ :2H ₂ O
#Wairakite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ :2H ₂ O
Witherite	0.0	0.0	# BaCO ₃
Bianchite	0.0	0.0	# ZnSO ₄ :6H ₂ O
Sphalerite	0.0	0.0	# ZnS
#Zincite(c)	0.0	0.0	# ZnO
Zincosite	0.0	0.0	# ZnSO ₄
Zn(OH) 2-a	0.0	0.0	
Zn(OH) 2-b	0.0	0.0	
Zn(OH) 2-c	0.0	0.0	
Zn(OH) 2-e	0.0	0.0	
Zn(OH) 2-g	0.0	0.0	
Zn ₂ (OH) 2SO ₄	0.0	0.0	
Zn ₂ (OH) 3Cl	0.0	0.0	
Zn ₃ O(SO ₄) ₂	0.0	0.0	
Zn ₄ (OH) 6SO ₄	0.0	0.0	
Zn ₅ (OH) 8Cl ₂	0.0	0.0	
ZnCl ₂	0.0	0.0	
ZnCO ₃ :H ₂ O	0.0	0.0	
ZnMetal	0.0	0.0	
ZnO(a)	0.0	0.0	
ZnS(a)	0.0	0.0	
#ZnSiO ₃	0.0	0.0	
ZnSO ₄ :H ₂ O	0.0	0.0	
#Willemite	0.0	0.0	# Zn ₂ SiO ₄
#Wurtzite	0.0	0.0	# ZnS

EQUILIBRIUM_PHASES 56-100 # Nahfeld im Liegenden

Quartz	0.0	10.0	dissolve_only
Calcite	0.0	0.1	
Siderite	0.0	0.01	
Kaolinite	0.0	1.0	
Pyrite	0.0	0.001	

#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)

#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi ₃ O ₈
Al(OH) 3 (a)	0.0	0.0	# Al(OH) ₃
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi ₃ O ₈
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO ₄) ₂ :12H ₂ O
Alunite	0.0	0.0	# KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi ₂ O ₆ :H ₂ O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO ₄
#Annite	0.0	0.0	# KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO ₃
Artinite	0.0	0.0	# MgCO ₃ :Mg(OH) ₂ :3H ₂ O
Barite	0.0	0.0	# BaSO ₄
Basaluminite	0.0	0.0	# Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg _{0.5}) _{0.11} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH) ₂
Celestite	0.0	0.0	# SrSO ₄
Cerrusite	0.0	0.0	# PbCO ₃
#CH ₄ (g)	0.0	0.0	# CH ₄
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO ₂
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO ₃

#CO2 (g)	0.0	0.0	# CO2
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl2
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO2
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi2O6
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg (CO3) 2
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO4:7H2O
Fe (OH) 3 (a)	0.0	0.0	# Fe (OH) 3
#Fe (OH) 2.7Cl.3	0.0	0.0	# Fe (OH) 2.7Cl.3
#Fe3 (OH) 8	0.0	0.0	# Fe3 (OH) 8
#FeS (ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg2SiO4
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al (OH) 3
Goslarite	0.0	0.0	# ZnSO4:7H2O
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe3Si2O5 (OH) 4
#Greigite	0.0	0.0	# Fe3S4
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO4:2H2O
#H2 (g)	0.0	0.0	# H2
#H2O (g)	0.0	0.0	# H2O
#H2S (g)	0.0	0.0	# H2S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe2O3
#Halloysite	0.0	0.0	# Al2Si2O3 (OH) 4
Huntite	0.0	0.0	# CaMg3 (CO3) 4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb (OH) 2:2PbCO3
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg5 (CO3) 4 (OH) 2:4H2O
#Illite	0.0	0.0	# K0.6Mg0.25Al2.3Si3.5O10 (OH) 2
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K0.77Na0.03H0.2) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe3 (SO4) 2 (OH) 6
JarositeH	0.0	0.0	# (H3O) Fe3 (SO4) 2 (OH) 6
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO4
#Kmica	0.0	0.0	# KAl3Si3O10 (OH) 2
Larnakite	0.0	0.0	# PbO:PbSO4
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:4H2O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHC1
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca2Al4Si8O24:7H2O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi7O13 (OH) 3:3H2O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe2O3
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO3
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe3O4
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO4:7H2O
Minium	0.0	0.0	# Pb3O4
Mirabilite	0.0	0.0	# Na2SO4:10H2O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK) 0.14Mg0.45Fe0.33Al1.47Si3.82O10 (OH) 2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK) 0.09Mg0.29Fe0.24Al1.57Si3.93O10 (OH) 2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca0.165Al2.33Si3.67O10 (OH) 2
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO3
Natron	0.0	0.0	# Na2CO3:10H2O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO3:3H2O
#O2 (g)	0.0	0.0	# O2
Pb (OH) 2	0.0	0.0	# Pb (OH) 2
Pb2 (OH) 3Cl	0.0	0.0	# Pb2 (OH) 3Cl
Pb2O (OH) 2	0.0	0.0	# PbO:Pb (OH) 2
Pb2O3	0.0	0.0	# Pb2O3
Pb2OCO3	0.0	0.0	# PbO:PbCO3
Pb2SiO4	0.0	0.0	# Pb2SiO4
Pb3O2CO3	0.0	0.0	# PbCO3:2PbO
Pb3O2SO4	0.0	0.0	# PbSO4:2PbO
Pb4 (OH) 6SO4	0.0	0.0	# Pb4 (OH) 6SO4
Pb4O3SO4	0.0	0.0	# PbSO4:3PbO
PbMetal	0.0	0.0	# Pb
PbO:0.3H2O	0.0	0.0	# PbO:0.33H2O
PbSiO3	0.0	0.0	# PbSiO3
Phillipsite	0.0	0.0	# Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite	0.0	0.0	# KMg3AlSi3O10 (OH) 2
Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl2:PbCO3
Plattnerite	0.0	0.0	# PbO2
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca2Al2Si3O10 (OH) 2
#Pyrophyllite	0.0	0.0	# Al2Si4O10 (OH) 2

#Sepiolite	0.0	0.0	# Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	# Mg ₂ Si ₃ O ₇ .5OH:3H ₂ O
#Siderite(d) (3)	0.0	0.0	# FeCO ₃
Silicagel	0.0	0.0	# SiO ₂
SiO ₂ (a)	0.0	0.0	# SiO ₂
Strontianite	0.0	0.0	# SrCO ₃
Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Thenardite	0.0	0.0	# Na ₂ SO ₄
Thermonatrite	0.0	0.0	# Na ₂ CO ₃ :H ₂ O
#Tremolite	0.0	0.0	# Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Trona	0.0	0.0	# NaHCO ₃ :Na ₂ CO ₃ :2H ₂ O
#Wairakite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ :2H ₂ O
Witherite	0.0	0.0	# BaCO ₃
Halite	0.0	0.0	
Sylvite	0.0	0.0	
Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ :H ₂ O	0.0	0.0	
Ettringite	0.0	0.0	
Portlandite	0.0	0.0	
Glauberite	0.0	0.0	
Anhydrite	0.0	0.0	
Bianchite	0.0	0.0	# ZnSO ₄ :6H ₂ O
Sphalerite	0.0	0.0	# ZnS
#Zincite(c)	0.0	0.0	# ZnO
Zincosite	0.0	0.0	# ZnSO ₄
Zn(OH) ₂ -a	0.0	0.0	
Zn(OH) ₂ -b	0.0	0.0	
Zn(OH) ₂ -c	0.0	0.0	
Zn(OH) ₂ -e	0.0	0.0	
Zn(OH) ₂ -g	0.0	0.0	
Zn ₂ (OH) ₂ SO ₄	0.0	0.0	
Zn ₂ (OH) ₃ Cl	0.0	0.0	
Zn ₃ O(SO ₄) ₂	0.0	0.0	
Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄	0.0	0.0	
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂	0.0	0.0	
ZnCl ₂	0.0	0.0	
ZnCO ₃ :H ₂ O	0.0	0.0	
ZnMetal	0.0	0.0	
ZnO(a)	0.0	0.0	
ZnS(a)	0.0	0.0	
#ZnSiO ₃	0.0	0.0	
ZnSO ₄ :H ₂ O	0.0	0.0	
#Willemite	0.0	0.0	# Zn ₂ SiO ₄
#Wurtzite	0.0	0.0	# ZnS
Smithsonite	0.0	0.0	# ZnCO ₃

```

TRANSPORT
-cells 100
-lengths 100*0.5 # Meter
-shifts 1000
-flow_direction backward
-time_step 3153.6e05 # 10 Jahre
-boundary_conditions flux flux
-diffusion_coefficient 1.0e-10
#print_frequency
#punch_frequency
END

```

Wie dieses 1D-Transportmodell zur Stofffreisetzung aus dem BHV-Bereich und zur Stoffausbreitung in dessen unmittelbarem ‚Nahfeld‘ aufgebaut ist, wird in Kapitel 5.7.1 ausführlicher beschrieben. Die räumlich-zeitliche Entwicklung der hydrogeochemischen Verhältnisse in der modellierten 1D-Gesteinsäule von 50 Metern Mächtigkeit mit dem 5 m mächtigen, eingeschalteten BHV-Bereich und dem von unten nach oben gerichteten Zutritt von Tiefengrundwasser lässt sich vereinfachend mit den folgenden Abbildungen 34 bis 43 beschreiben.

An dieser Stelle wird noch einmal daraufhin gewiesen, dass die Ergebnisse dieser Vorstudie hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung solcher Prozesse der Stofffreisetzung und des Stoffaustrags nicht auf die zu erwartenden Verhältnisse im BW „Haus Aden/Monopol“ übertragen werden dürfen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zur zeitlichen Entwicklung mit konkreten Zeitangaben in Jahren gelten lediglich für die willkürlich gewählte Abstandsgeschwindigkeit der Porenwasserdurchströmung; sie dienen lediglich dazu, die Modellierungsergebnisse anschaulicher darzustellen, als das mit einer Skala für die Anzahl der Porenwasseraustausche (PWA) möglich ist.

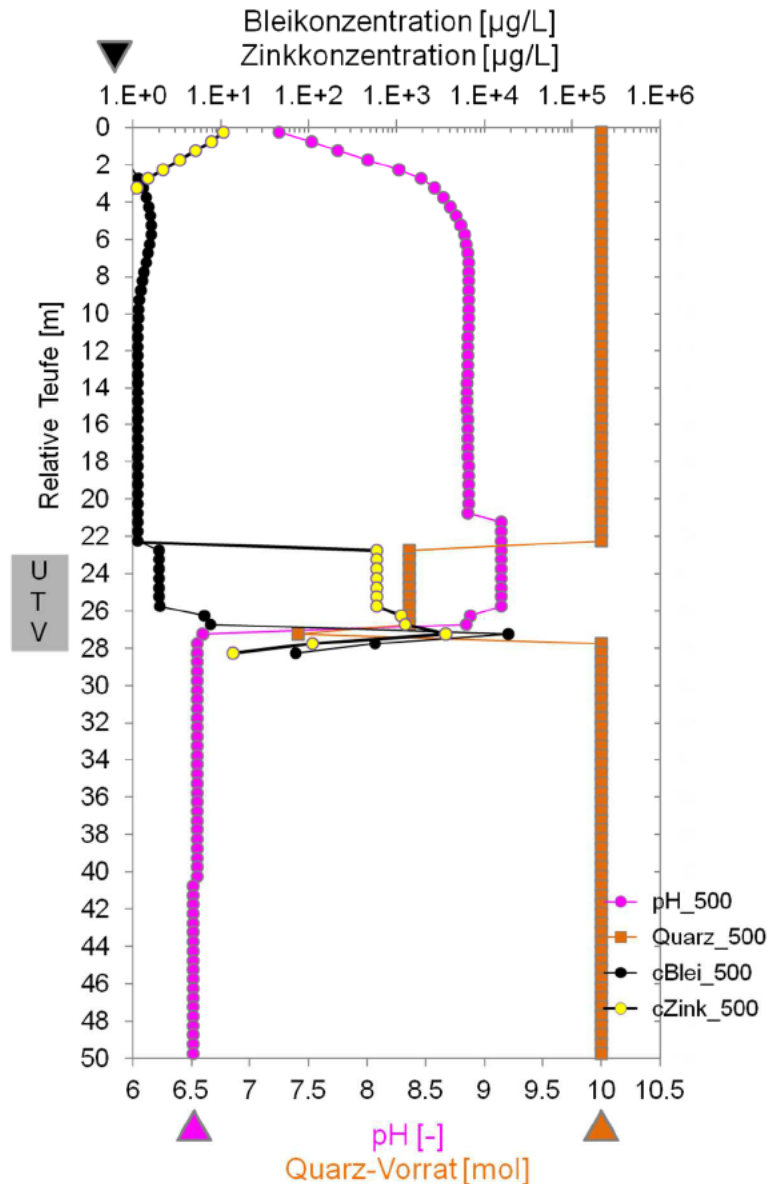


Abb. 34: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt '500 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

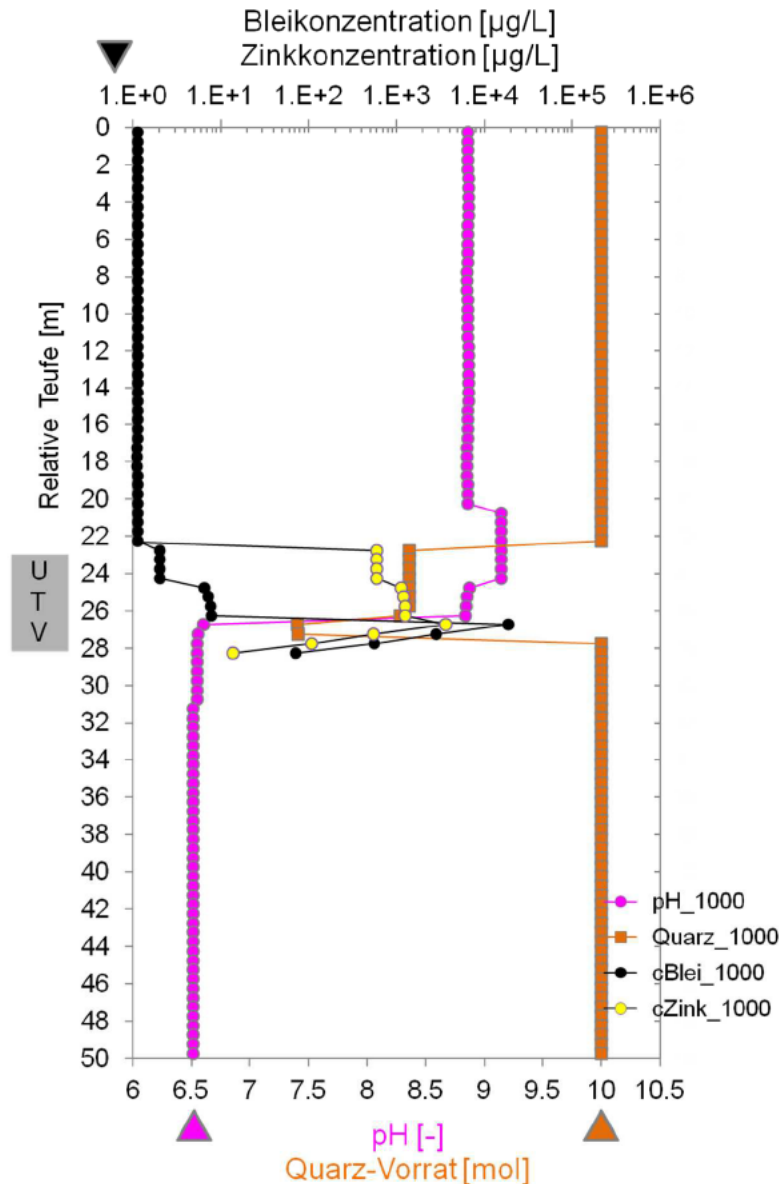


Abb. 35: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,1.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

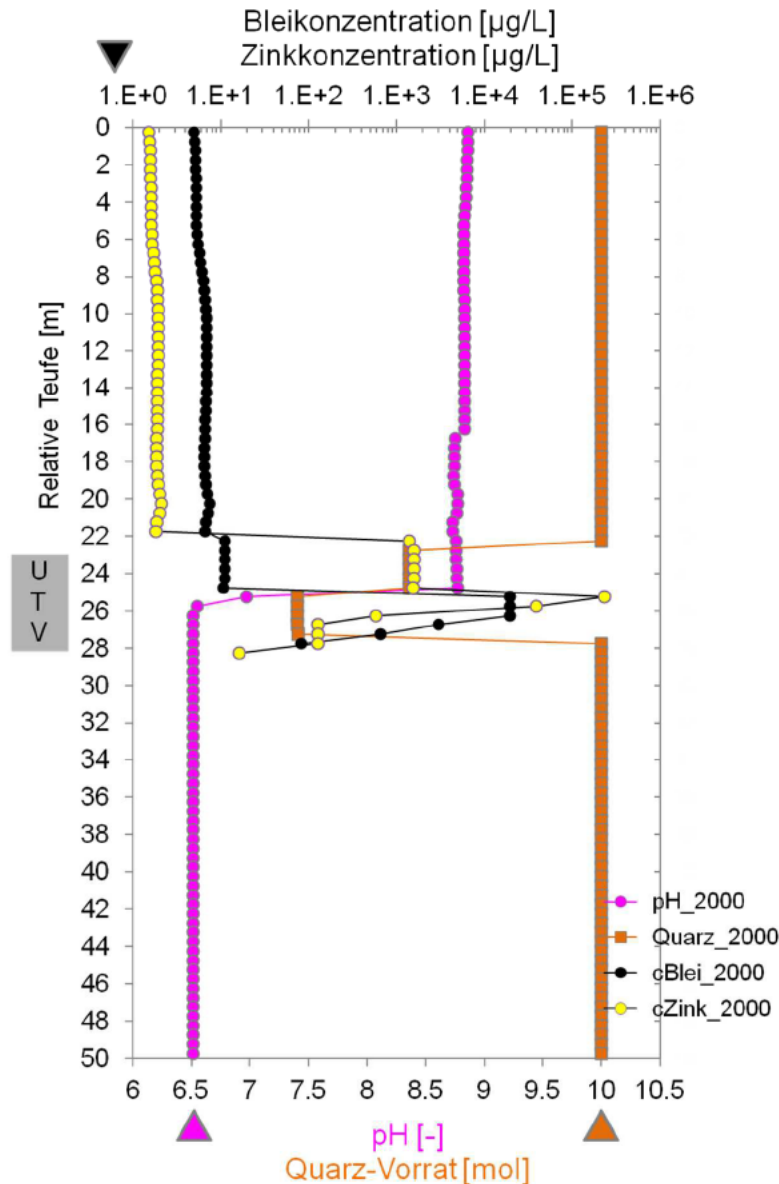


Abb. 36: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **2.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

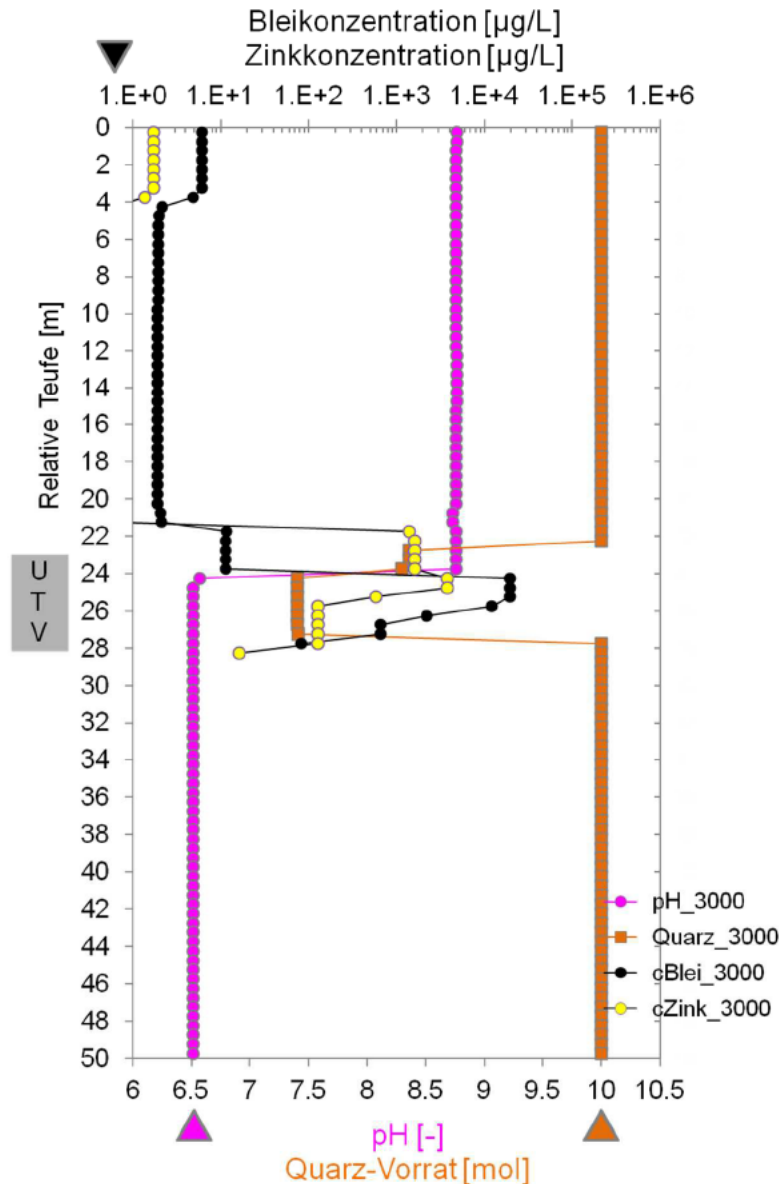


Abb. 37: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,3.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

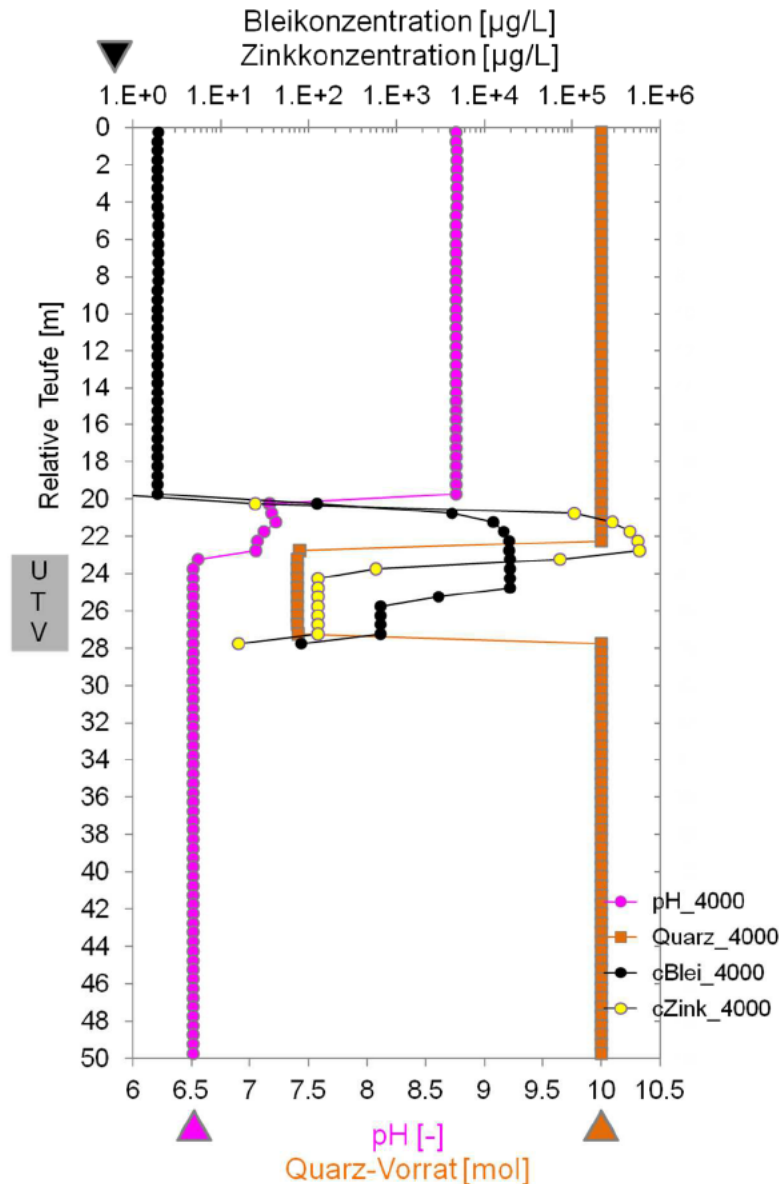


Abb. 38: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell '1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt **4.000 Jahre** berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

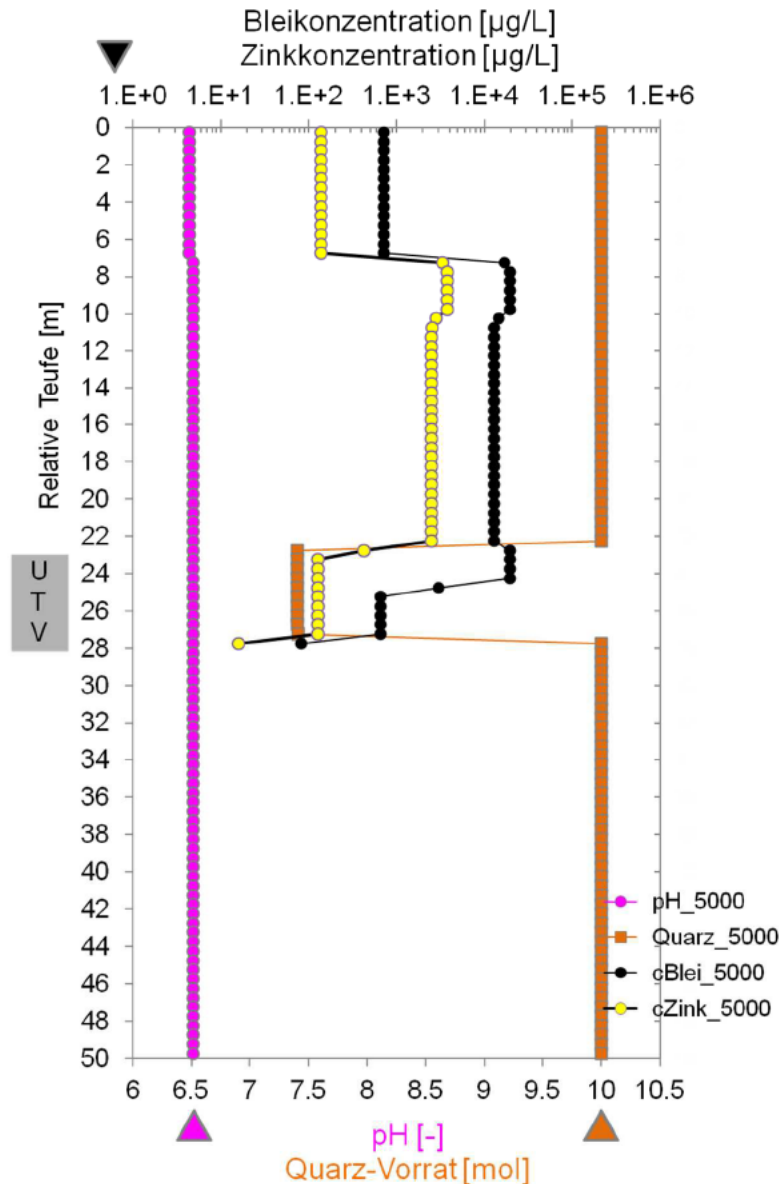


Abb. 39: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,5.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

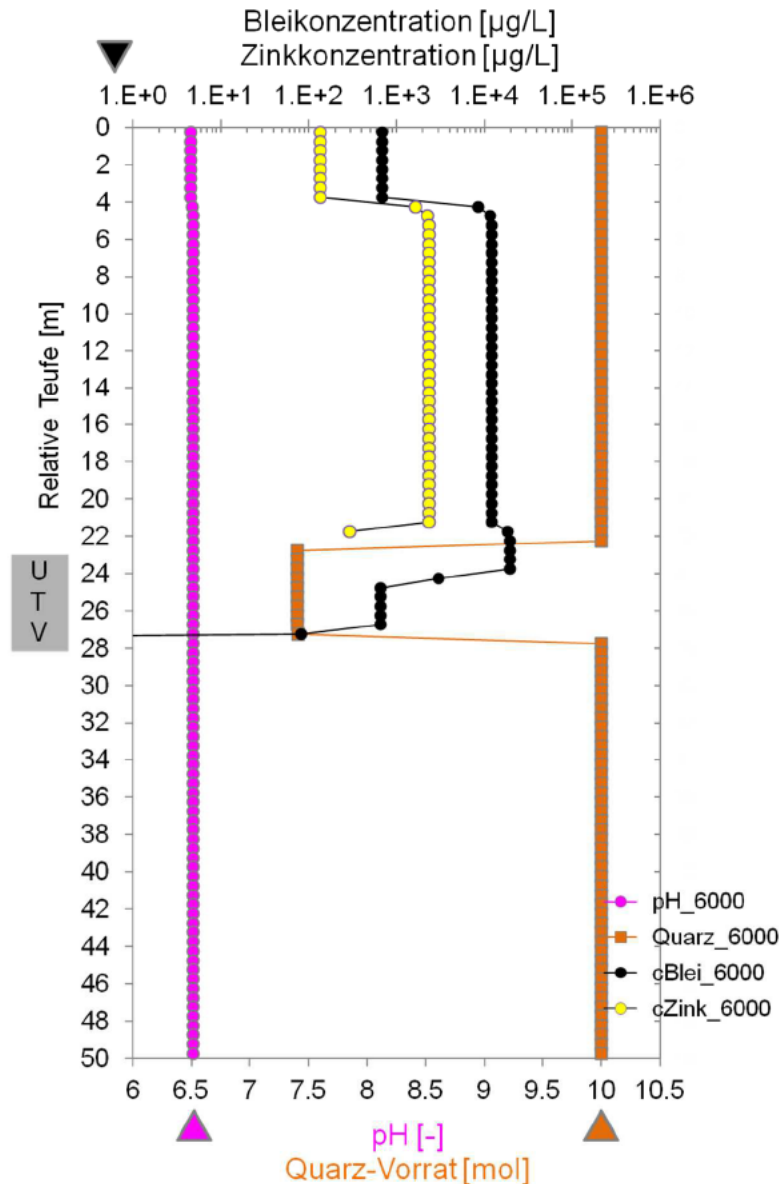


Abb. 40: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,6.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als $1,0 \mu\text{g/l}$; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

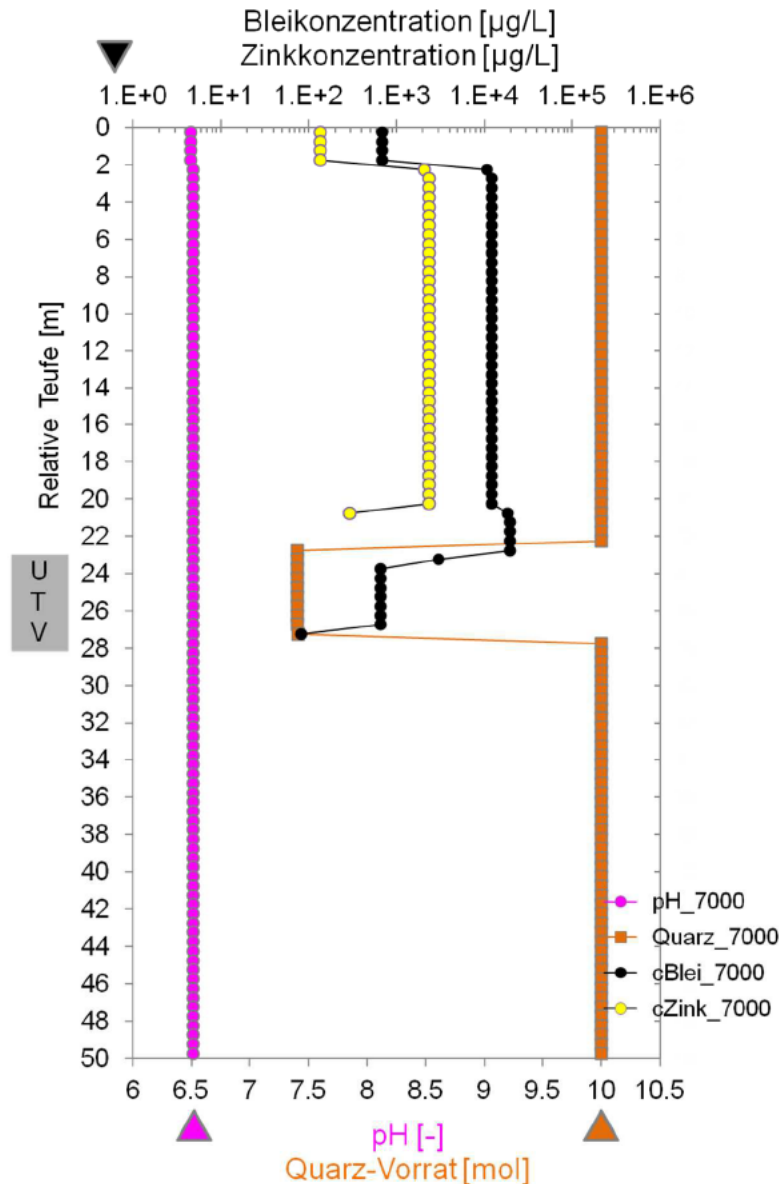


Abb. 41: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,7.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Teufe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Teufen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

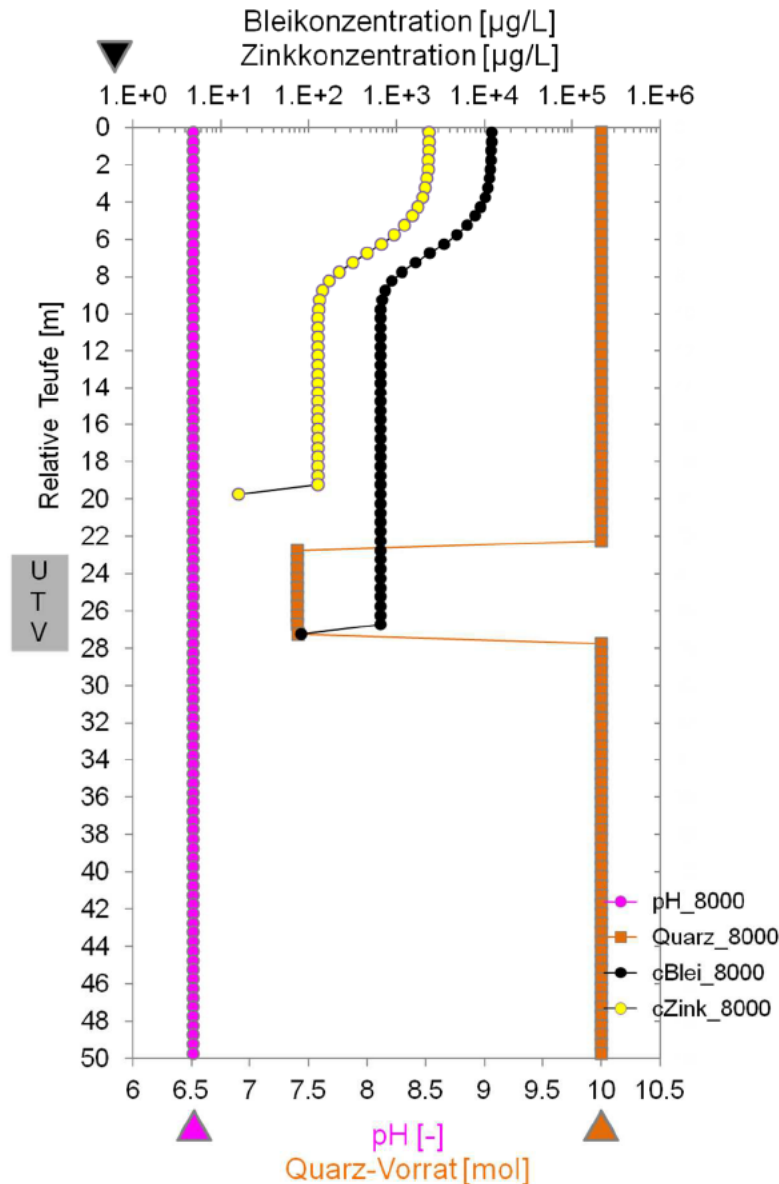


Abb. 42: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,8.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

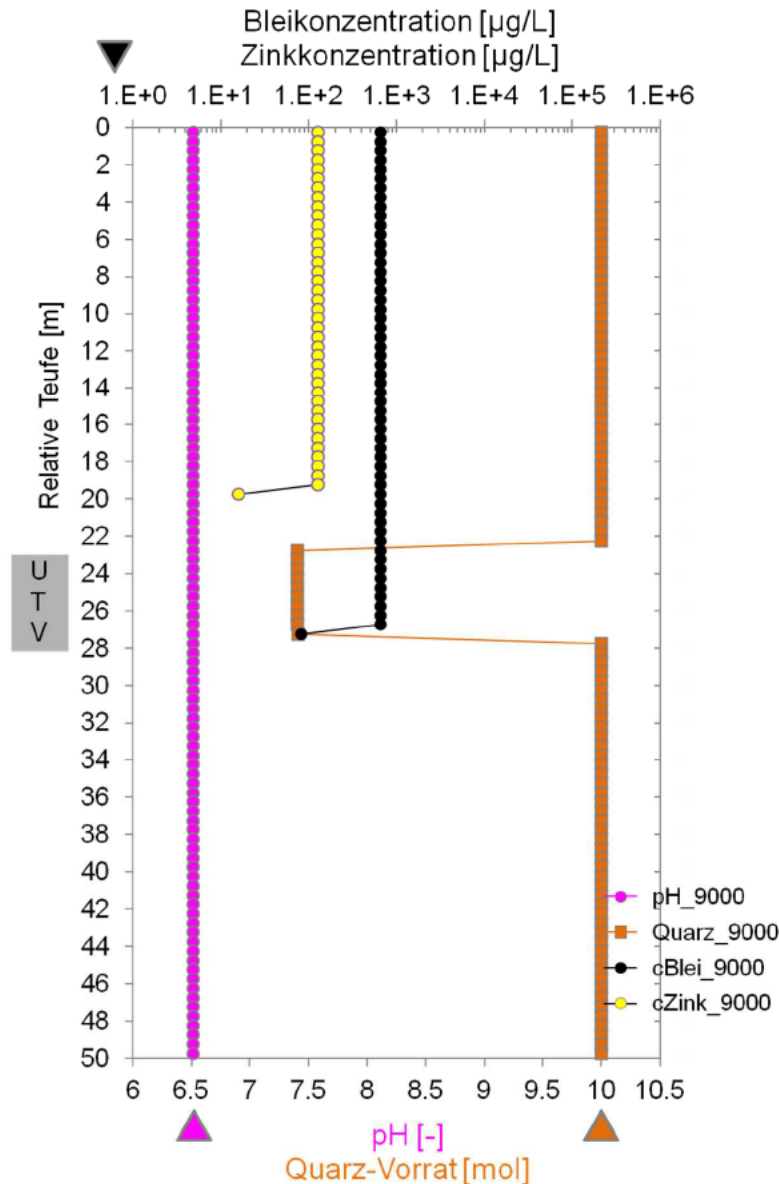


Abb. 43: Ergebnisse der Berechnungen mit dem ein-dimensionalen PHREEQC-Modell für den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen durch den Porenraum eines Rückstandkörpers innerhalb eines BHV-Bereichs und hinein in die damit in Kontakt stehenden Festgesteinsgrundwasserleiter des Karbons im Hangenden (und im Liegenden) des BHV-Bereichs; Modell ,1D_AdvektionDiffusion_Zn'

Dargestellt ist die für den Zeitschritt ,9.000 Jahre' berechnete Verteilung der pH-Werte, der Bleikonzentrationen und der Zinkkonzentrationen in den Porenwässern der Zellen sowie der zugehörigen Vorräte an Quarz über die relative Tiefe (von 50 bis 0 Meter) in den 100 Zellen. Nicht dargestellte Konzentrationen sind kleiner als 1,0 µg/l; die Pfeile markieren die Strömungsrichtung entlang der relativen Tiefen-Achse von 50 Meter zu 0 Meter; die Dreieck-Symbole markieren die pH-Werte und die Konzentrationen im Ausgangstiefengrundwasser bzw. die Quarz-Vorräte in den Zellen vor dem Beginn des reaktiven Transports.

Insgesamt lassen die zuvor mit den Abbildungen 34 bis 43 dargestellten Modellierungsergebnisse¹⁰⁸ zur Freisetzung und zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Zink und Blei aus dem BHV-Bereich erkennen:

- Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen rückstandsbürtiger und sekundärer Zink- und Bleimineralphasen beim Kontakt und im chemisch-thermodynamischen Gleichgewicht mit Tiefengrundwässern/Porenwässern verursachen eine Freisetzung von Zink und Blei aus den rückstandsähnlichen Mineralgemischen in die Tiefengrundwässer/Porenwässer innerhalb des BHV-Bereichs. Gekoppelt an die Bewegung der Tiefengrundwässer/Porenwässer innerhalb des BHV-Bereichs und aus ihm heraus verursachen die Reaktionen eine Ausbreitung von Zink und Blei im unmittelbar abstromigen ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs.
- Spitzen-Konzentrationen von Zink und Blei treten in relativ frühen Phasen der Stofffreisetzung auf und erreichen in einigen der Porenwässer innerhalb des BHV-Bereichs Konzentrationen von einigen Milligramm pro Liter bis zu wenigen Zehner mg/l. Das Auftreten solcher Spitzen-Konzentrationen ist an die Erniedrigung des pH-Wertes – von zuvor pH 9,1 – auf pH 6,6 gebunden, die sich dann einstellt, wenn die ‚OH⁻-Ionen-Freisetzungskapazität‘ des rückstandsähnlichen Mineralgemischs durch den Zutritt von Tiefengrundwässern aufgebraucht ist.
- Die höchsten Konzentrationen von Zink in Porenwässern innerhalb des BHV-Bereichs liegen dabei mit bis zu wenigen Hundert mg/l um einen Faktor 10 höher als die höchsten Konzentrationen von Blei in den Porenwässern innerhalb des BHV-Bereichs (wenige Zehner mg/l).
- Die höchsten Konzentrationen von Zink in Tiefengrundwässern im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ des BHV-Bereichs liegen dabei mit bis zu einigen Hundert mg/l um Faktoren zwischen 20 und 30 höher als die höchsten Konzentrationen von Blei in diesen Tiefengrundwässern.
- In späteren Phasen der Stofffreisetzung, innerhalb derer solche Spitzen-Konzentrationen von Zink nicht mehr erreicht werden, liegen die auftretenden, immer noch hohen Zink-Konzentrationen (wenige mg/l) durchweg unterhalb der in denselben Teufenabschnitten auftretenden hohen Bleikonzentrationen (wenige Zehner mg/l).
- Insgesamt ist das Stofffreisetzungsverhalten und das daran gebundene Ausbreitungsverhalten von Zink – im Vergleich zum Blei – als ‚extremer ausgeprägt‘ zu beschreiben. Die Zink-Spitzenkonzentrationen sind zwar höher als die Blei-Spitzenkonzentrationen; dafür jedoch hält die Belastung der Porenwässer/Tiefengrundwässer mit Blei auf dem Niveau der Spitzenkonzentration länger in der Zeit an und dehnt sich über weitere Teufenabschnitte aus.

Allerdings muss – auch im Hinblick auf das hydrogeochemische Verhalten von Zink und Blei – deutlich gemacht werden, dass die mit diesem Bericht vorgestellten Modellierungsergebnisse zur Stofffreisetzung und Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ mit einem einfachen Modell erzeugt wurden, das i) nicht kalibriert ist, ii) nicht auf Plau-

¹⁰⁸ Vollständig sind die Modellierungsergebnisse im Anhang zu diesem Bericht auf Datenträger in Form einer EXCEL®-Tabelle dokumentiert.

sibilität geprüft ist, iii) dessen geohydraulischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter (Durchlässigkeit, Porosität, hydraulischer Gradient) beruht, iv) dessen hydrogeochemischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten der chemischen Beschaffenheit des Tiefengrundwassers beruht, v) dessen hydrogeochemischer Teil lediglich auf vereinfachenden Annahmen zu noch nicht vollständig bekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter des versetzten Rückstandes (u.a. mineralogische Zusammensetzung, Porosität, Verhältnis der Masse des Tiefengrundwassers im Porenhohlraum zur Masse der damit in Reaktionskontakt stehenden rückstandsbürtigen Feststoffe) beruht, vi) und das deshalb lediglich semi-generischer Natur ist. Dessen ungeachtet sind diese Modellierungen in der Lage, die prinzipielle Entwicklung solcher Systeme mit ihrer Entwicklungsrichtung und den Größenordnungen der dabei auftretenden Stoffkonzentrationen im Wasser, der Mineralphasenvorräte sowie der räumlichen und zeitlichen Dimension solcher Entwicklungen zu beschreiben. Denn eine solche Entwicklung ist die unabwendbare Folge der chemisch-thermodynamischen Natur solcher Prozesse, die an die Bewegung von Wasser in porösen/geklüfteten Medien gekoppelt sind.

Alle hier gemachten Angaben zu modellierten zeitlichen Aspekten sind unter folgendem Gesichtspunkt zu bewerten.

i) Sie gelten für Abstandsgeschwindigkeiten der Tiefengrundwasser- bzw. Porenwasser-Bewegung v_a durch den BHV-Bereich in der Größenordnung von 0,05 m/a bzw. für spezifische Durchflüsse q von $2,5E-03$ m/a (bei einer zeitlich konstanten Porosität von $n = 0,05$ in allen Zellen) bzw. für eine Darcy-Geschwindigkeit v_f von 8×10^{-11} m/s und für durchströmte Strecken von 5 Meter innerhalb des BHV-Bereichs. Da sich, ausgelöst durch die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen die Porosität und die Durchlässigkeit des BHV-Bereichs in der Zeit ändern wird, da die Bildung von H_2O bei diesen Reaktionen eine *in situ* 'Wasser-Neubildung' erzwingt und damit eine intensivierte Verdrängung des Porenwassers antreibt, ist in solchen Systemen mit sich in der Zeit stark ändernden – wahrscheinlich zunehmenden Abstandsgeschwindigkeiten – zu rechnen. Eine Vergrößerung der Abstandsgeschwindigkeit um den Faktor 10 würde – in der Größenordnung – eine Verkürzung der Entwicklungszeiträume für solche Prozesse um den Faktor 10 bedeuten, während entsprechend eine Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit um den Faktor 10 – in der Größenordnung – eine Verlängerung der Entwicklungszeiträume für solche Prozesse um den Faktor 10 bedeuten würde. Sollte die Durchlässigkeit des BHV-Bereichs bzw. die Abstandsgeschwindigkeit des Porenwassers unter stationären, langfristigen Bedingungen nicht zunehmen und möglicherweise – entgegen den hier aufgestellten Vermutungen – gar abnehmen und Stofftransporte rein diffusiv erfolgen, dann werden einige Zehnermillionen Jahre der zeitliche Maßstab sein, der für die Stoffausträge relevant ist.

ii) Durchlässigkeit und Porosität des BHV-Bereichs, die in der Zeit durch die hydrogeochemischen Prozesse der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen verändert werden können, verteilen sich zudem räumlich inhomogen im BHV-Bereich – so die hier vertretene Einschätzung. Gebunden an die Porosität ist das Verhältnis der Masse des Tiefengrundwassers im Porenhohlraum zur Masse der damit in Reaktionskontakt stehenden rückstandsbürtigen Feststoffe. Dieses Verhältnis bestimmt – zusammen mit der Abstandsgeschwindigkeit des den BHV-Bereich durchströmenden Porenwassers – die Länge des Zeitraums für solche hydrogeochemischen Entwicklungen und damit u.a. den Zeitpunkt und die Zeitspanne, in der die massive Freisetzung von Zink und Blei in die Porenwässer einsetzt und anhält. Eine derart komplexe räum-

lich-zeitliche Entwicklung der Porenwasserbeschaffenheit in einem realen System, BHV-Bereich' kann nicht mit dem Modell '1D_AdvektionDiffusion' abgebildet werden.

- „Im Idealfall ist die Wasserdurchlässigkeit minimal, so daß der Reststoff potentiellen Sickerwässern“ (oder dem ansteigenden Tiefengrundwasser) „einen maximalen Strömungswiderstand entgegensetzt und eine Stofflösung allenfalls in der Randzone des weitgehend wasserundurchlässigen Reststoffmonolithen“ (verbrachter Rückstand) „stattfinden kann“, so sehen es die ‚Basisgutachten‘.

In diesem Fall steht dem zu- bzw. umströmenden Tiefengrundwasser in einer randlichen Kontaktzone des massiven „Reststoffmonolithen“ lediglich eine vergleichsweise geringe Masse an rückstandsbürtigen Mineralen als Reaktionspartner zur Verfügung. Unter solchen Bedingungen eines vergleichsweise großen Wasser/Feststoff-Verhältnisses würde die entsprechend kleine Kapazität der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können, innerhalb kurzer Zeitspannen von relativ großen Volumenströmen an Tiefengrundwasser aufgebraucht werden. Bei pH-Werten unterhalb von ca. 8,8 (vgl. Kapitel 5.4 bis 5.6) in dieser Kontaktzone würden dann die dort vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Zink und Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser innerhalb der Kontaktzone in hohen Konzentrationen freigesetzt – nach vergleichsweise kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts. Weil dabei nicht nur Zink- und Bleiphasen gelöst werden, entwickeln sich langfristig in dieser Kontaktzone mit kleiner werdenden Feststoffmengen größere Hohlraumvolumina und möglicherweise auch eine größere Durchlässigkeit. So entwickeln sich randliche, lösungs-induzierte Wasserwegsamkeiten. In diesem Fall könnte sich der Durchfluss an Tiefengrundwasser durch die sich in der Zeit erweiternde Kontaktzone vergrößern, der „Reststoffmonolith“ von ‚Außen nach Innen‘ angelöst und freisetzbare Zink und Blei aus der Kontaktzone mobilisiert werden. Verbunden wäre eine solche Entwicklung mit einem vergleichsweise frühzeitigen Auftreten ‚auffälliger‘ Zink- und Bleikonzentrationen im unmittelbaren ‚Nahfeld‘.

- Ist das Volumen des „Reststoffmonolithen“ aus rückstandsbürtigen Mineralphasen und verstürzten Gesteinen dagegen intern in einzelne Kompartimente mit vergleichsweise geringen Durchlässigkeiten gegliedert, die durch wasserwegsame Bereiche mit dazu vergleichsweise höheren Durchlässigkeiten voneinander getrennt sind, setzt die Anlösung des rückstandsbürtigen Mineralphasengemischs und damit auch die Freisetzung von Blei und Zink von diesen Wasserwegsamkeiten ausgehend – und damit inhomogen verteilt – ein. Hier wirkt sich, wie zuvor für die randliche Kontaktzone des „Reststoffmonolithen“ beschrieben, ein vergleichsweise großes Wasser/Feststoff-Verhältnis auf die Beschaffenheitsentwicklung der Tiefengrundwässer in dem BHV-Bereich aus. Auch hier entwickeln sich die Stofffreisetzung und die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen in vergleichsweise kurzen Zeitspannen von hohen pH-Wertniveaus (zwischen pH 11 und 9) zu pH-Werten unterhalb von ca. 8,8. Damit würden dann die in diesen Zonen mit höheren Wasserwegsamkeiten vorhandenen rückstandsbürtigen Vorräte an Blei und Zink in das Tiefengrundwasser/Porenwasser innerhalb dieser Wasserwegsamkeiten freigesetzt – schon nach relativ kurzen Zeiträumen des Tiefengrundwasserzutritts. Dieser Effekt der höheren Durchlässigkeit ist kombiniert mit dem sich gleichgerichtet auswirkenden Effekt, der aus einem vergleichsweise großen Wasser/Feststoff-Verhältnis in den wasserwegsamten Bereichen herrührt. Vergleichsweise kleine Kapazitäten der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen, den pH-Wert auf

hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können, werden innerhalb kurzer Zeitspannen von relativ großen Volumenströmen an Tiefengrundwasser aufgebraucht. Zeitgleich – aber mit geringerer Entwicklungsgeschwindigkeit – laufen diese hydrogeochemischen Prozesse auch in den BHV-Kompartimenten mit vergleichsweise geringen Durchlässigkeiten und niedrigen Wasser/Feststoffverhältnissen ab. Aus diesen Kompartimenten in das unmittelbar abstromige ‚Nahfeld‘ übertretende Porenwässer werden über entsprechend längere Zeitspannen pH-Werte oberhalb von 8,8 aufweisen und durch geringere Zink- und Bleikonzentrationen belastet sein. Eine massive Belastung mit freigesetztem Zink und Blei wird hier erst nach vergleichsweise großen Zeitspannen des Tiefengrundwasserzutritts auftreten.

- Ist eine Durchlässigkeit des BHV-Bereichs räumlich homogen verteilt und – im Vergleich zur Gesteinsdurchlässigkeit im ‚Nahfeld‘ – so groß, dass eher eine Durchströmung als eine Umströmung des BHV-Körpers auftritt, verdrängt das zutretende Tiefengrundwasser die Porenwässer – über die durchströmte Querschnittfläche aus dem gesamten Tiefengrundwasser-gefüllten BHV-Bereich; nicht nur aus einer randlichen Kontaktzone um den „Reststoffmonolithen“ herum oder nicht nur aus den Bereichen mit großer Wasserwegsamkeit. Dabei stellen sich vergleichsweise kleine Wasser/Feststoff-Verhältnisse ein. Im Vergleich zu den beiden zuvor beschriebenen Szenarien steht hier dem zutretenden Tiefengrundwasser eine größere Kapazität der für die Reaktionen verfügbaren Rückstandsmassen gegenüber, den pH-Wert auf hohem Niveau (zwischen pH 11 und 9) halten zu können. Deshalb entwickeln sich die Stofffreisetzung und die Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen innerhalb vergleichsweise langer Zeitspannen von den relativ hohen pH-Wertniveaus zu pH-Werten unterhalb von ca. 8,8. Damit würden hier – homogen verteilt im gesamten BHV-Bereich und nach und nach mit der in Strömungsrichtung vordringenden Mobilisationsfront – die vorhandenen, rückstandsbürtigen Mengen an Zink und Blei in das Tiefengrundwasser/Porenwasser freigesetzt. Dies entwickelt sich allerdings über vergleichsweise lange Zeiträume des Tiefengrundwasserzutritts.

Das Modell ‚1D_AdvektionDiffusion‘ bildet das Szenario einer solchen homogen verteilten Durchlässigkeit ab.

- Die realen BHV-Bereiche werden sich, so die hier vertretene Einschätzung, so verhalten, als träten alle drei zuvor beschriebenen Szenarien der Verteilung von Durchlässigkeit, von Porosität und Wasser/Feststoffverhältnis sowie deren zeitliche Entwicklung zusammen und in irgendeiner Art räumlich verteilt innerhalb eines BHV-Bereichs auf. Innerhalb solcher Teilbereiche des BHV würden zwar die gleichen hydrogeochemischen Prozesse der Auflösung, Umwandlung, Ausfällung, pH-Pufferung und Stofffreisetzung ablaufen. Doch würden sich diese Prozesse und damit die Beschaffenheit der Porenwässer/Tiefengrundwässer (u.a. pH-Werte, Zink- und Blei-Konzentrationen) in den unterschiedlichen Teilbereichen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in unterschiedlichen Zeitspannen entwickeln. Die unterschiedlichen Durchlässigkeiten und die damit in Zusammenhang stehenden unterschiedlichen Wasser/Feststoff-Verhältnisse auf der Fließstrecke der Porenwässer/Tiefengrundwässer durch den BHV-Bereich beeinflussen die zeitliche Beschaffenheitsentwicklung im unmittelbaren abstromigen ‚Nahfeld‘ eines BHV-Bereichs. Das gilt auch für solche BHV-Körper, die hinsichtlich der Art ihrer mineralischen Zusammensetzung einheitlich aufgebaut sind. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass zu einem Zeitpunkt an verschiedenen Lokalisationen im unmittelbaren

abstromigen ‚Nahfeld‘ eines BHV-Bereichs durchaus drastisch unterschiedliche Beschaffenheiten der aus der BHV-Bereich austretenden Porenwasser/Tiefengrundwässer (u.a. pH-Wert, Zink- und Bleikonzentrationen) auftreten werden.

Diese Vorgänge, welche die Stofffreisetzung und Stoffausbreitung kontrollieren, können mit einem einfachen 1D-Modell nicht abgebildet werden. Hydrogeochemische, reaktive 3D-Stofftransportmodelle könnten dazu mit dem Programm PHAST (vom U.S. Geological Survey entwickelt)¹⁰⁹ entwickelt werden, das die Berechnung der hydrogeochemischen Prozesse (Programm PHREEQC) und die Berechnung der Porenwasserströmung (Programm HST3D; ebenfalls vom U.S. Geological Survey entwickelt) aneinander koppelt. Das wäre die Voraussetzung dafür, auch nur die Größenordnung der verbundenen Effekte von inhomogener Verteilung und zeitlicher Veränderung von Durchlässigkeit, Porosität und Wasser/Feststoffverhältnis einzuschätzen.

5.7.3 PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘

Das im Rahmen der modellierenden Vorstudien (Kapitel 5.1 bis 5.7.2) erarbeitete hydrogeochemische Prozessverständnis zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen und zu der damit verbundenen Stofffreisetzung aus Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischen im Reaktionskontakt mit Tiefengrundwässern bildet die Grundlage für die in diesem Kapitel dokumentierten PHREEQC-Modellierungen.

Um die Stofffreisetzung innerhalb des BHV-Bereichs bei dessen Durchströmung mit dem Tiefengrundwasser zu modellieren, das sich bei der Durchströmung zum Porenwasser im BHV-Bereich entwickelt, müssen für den BHV-Bereich die für die numerische 1D-Stofftransportmodellierung notwendigen Eigenschaften bzw. Parameter und deren Werte festgelegt werden. Zum einen sind dies geohydraulische Parameter (z.B. die Abstandsgeschwindigkeit des Porenwassers) und zum anderen hydrogeochemische Parameter (z.B. Art und Menge der im Versatz vorhandenen und in Reaktionskontakt mit dem Porenwasser kommenden Versatz-bürtigen Mineralphasen). Diese Parameter müssen mit ihren Werten den Zellen/Reaktoren des numerischen 1D-Stofftransportmodells zugeordnet werden; dabei kann eine real vorhandene, räumlich inhomogene Verteilung von Parameter-Werten (z.B. des Volumenanteils des Versatzes im BHV-Bereich) nicht berücksichtigt werden – ebenso wie eine zu erwartende zeitliche Änderung bestimmter Parameter (z.B. der Durchlässigkeit und der Porosität infolge der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen von Mineralphasen). Für einige Parameter liegen keine gemessenen Werte oder Beobachtungen vor (z.B. hinsichtlich der Menge der jeweiligen, primär (initial) im Versatz vorhandenen Reststoff-bürtigen Mineralphasen¹¹⁰ und hinsichtlich der sich daraus bei den Umwandlungs- und Ausfäll-

¹⁰⁹ Parkhurst, D.L., Kipp, K.L., Charlton, S.R. 2010. PHAST Version 2—A program for simulating groundwater flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6—A35, 235 p.

¹¹⁰ Im Gegensatz zur chemischen Zusammensetzung des Reststoff-bürtigen Versatzmaterials ist deren mineralische Zusammensetzung lediglich qualitativ bis abschätzend halb-quantitativ mit den ‚Basisgutachten‘ untersucht worden. Keine verwertbare Aussagen liefern die ‚Basisgutachten‘ zu den Blei- und Zink-Mineralphasen.

lungsreaktionen sekundär neu-bildenden Mineralphasen). Für solche Parameter-Werte müssen Annahmen getroffen werden. Weitere Parameter-Werte sind von den angenommenen Parameter-Werten (z.B. von der Porosität) abhängig oder stehen damit im Zusammenhang, so wie die Abstandsgeschwindigkeit v_a des Porenwassers, der Durchlässigkeitsbeiwert k_f , und auch die Menge an primär vorhandenen Reststoff-bürtigen Mineralphasen in den Zellen/Reaktoren des numerischen 1D-Stofftransportmodells. Bei den instationären Modellierungen der Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von 1×10^{-8} m/s und 1×10^{-9} m/s sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

Die prinzipielle Vorgehensweise beim Aufbau solcher 1D-PHREEQC-Modelle ist ausführlich in den vorlaufenden Kapiteln 5.7.1 und 5.7.2 beschrieben; ebenso sind die auf der Fließstrecke ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse und ihre Auswirkungen auf das Porenwasser – vom Prinzip her – beschrieben und erläutert worden.

Zum Aufbau des 1D-Stofftransportmodells wird zunächst ein konzeptionelles Modell erarbeitet und dessen Parametrisierung dokumentiert. Danach wird auf die Begrenzung der Aussagesicherheit von genutzten Parameter-Werten und des Modellierungsansatzes selbst eingegangen sowie die Anforderungen an eine Kalibrierung und eine Plausibilitätsprüfung beschrieben.

In den Tabellen 11 bis 12 in diesem Abschnitt werden

- die geohydraulischen und die hydrogeochemischen Parameter sowie ihre zugehörigen Parameter-Werte für den zu modellierenden BHV-Bereich und
- der Aufbau des hydrogeochemischen 1D-Stofftransportmodells mit diesen geohydraulischen und hydrogeochemischen Parameter-Werten

zusammenfassend dokumentiert. Darin wird auch dargestellt, auf welche Aussagen des Modells sich die Parameter auswirken und wie sicher die angegebenen Parameter-Werte einzuschätzen sind.

Es folgt eine ausführliche Beschreibung des konzeptionellen Modells und des Modellaufbaus für die PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘.

5.7.3.1 Das konzeptionelle Modell und der Modellaufbau

Modelliert wird die Stofffreisetzung innerhalb des BHV-Bereichs auf eindimensionalen Fließstrecken des den BHV-Bereich durchströmenden Porenwassers, die, wenn sie 10 Meter lang sind, vertikal (vom Hangenden zum Liegenden) über die Mächtigkeit des BHV-Bereichs ausgerichtet sind. Längere Fließstrecken von 100, 50 oder 25 Metern bilden eine Durchströmung des BHV-Bereichs ab, die auch horizontale Komponenten aufweist, die sich in Abhängigkeit vom 3D regionalen Strömungsfeld (Projektpartner delta h) ergeben können.

Für insgesamt 5000 Zeitschritte wird berechnet, wie sich die chemische Zusammensetzung des Porenwassers auf den Fließstrecken entwickelt, wenn der Stofftransport durch Advektion und Diffusion angetrieben wird. Die Dispersion beim Stofftransport bleibt unberücksichtigt, weil keine auch nur annähernd plausible und belegbare Annahme zur Dispersivität eines BHV-Bereichs gemacht werden kann.

Als ‚Quellterm‘ für die numerische Modellierung der Stoffausbreitung im ‚Nahfeld‘ und ‚Fernfeld‘ des BHV-Bereichs (Projektpartner delta h) wird diejenige chemische Zusammensetzung des Porenwassers angegeben und an den Projektpartner delta h übergeben, die zu den 5.000 einzelnen Zeitschritten am Ende der jeweiligen Fließstrecke des Porenwassers durch den BHV-Bereich auftreten.

Entlang dieser Fließstrecken im BHV-Bereich bewegt sich das aus dem ‚Nahfeld‘ in den BHV-Bereich übergetretene Tiefengrundwasser (Analyse Z2; Wedewardt; Detailbericht 3) auf Wegsamkeiten vorwiegend durch Bereiche mit verstürztem Gebirge, und insbesondere im Kontaktbereich zum Versatz – so die Annahme (Abbildung 44).

Der Anteil an versetzten, mineralischen Bestandteilen der Reststoffe (ohne glasige Bestandteile) in dem BHV-Bereich, der mit einer Mächtigkeit von 10 Metern zum Ansatz kommt, beträgt 2%; der Anteil der mineralischen Bestandteile der RAA-Schlämme und der Gesteinsbruchstücke des verstürzten Gebirges im BHV-Bereich macht entsprechend 98% aus, einschließlich ihrer jeweiligen, gleichgroßen durchflusswirksamen (Poren-) Hohlraumgehalte.

Konzeptionell bildet das Modell damit solche Verhältnisse ab, unter denen der den BHV-Bereich durchströmende 1D-Porenwasserdurchfluss Q_{BHV} [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$] – entlang der gesamten Fließstrecke und auch am Ende der jeweiligen Fließstrecke – sowohl mit den mineralischen Bestandteilen der Reststoffe als auch mit den Mineralphasen des verstürzten Gebirges und der RAA-Schlämme (als Teil des Versatzmaterials) in Reaktionskontakt kommt und danach in das unmittelbar ‚abstromige Nahfeld‘ übertritt.

Alle modellrelevanten Parameter-Werte sind homogen im gesamten Modell-BHV-Bereich verteilt; Versatz und Bruchstücke des Nebengesteins in dem BHV-Bereich werden im konzeptionellen Modell als eine, räumlich nicht aufgelöste Einheit bzw. Mischung abgebildet.

Der durchflusswirksame (Poren-) Hohlraumanteil des BHV-Bereichs wird mit 5 % angenommen; der zugehörige K_r -Wert mit $10^{-08} \text{ m s}^{-1}$ – bei langfristiger Betrachtung. Bei den instationären Modellierungen der Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von $1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ und $1 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

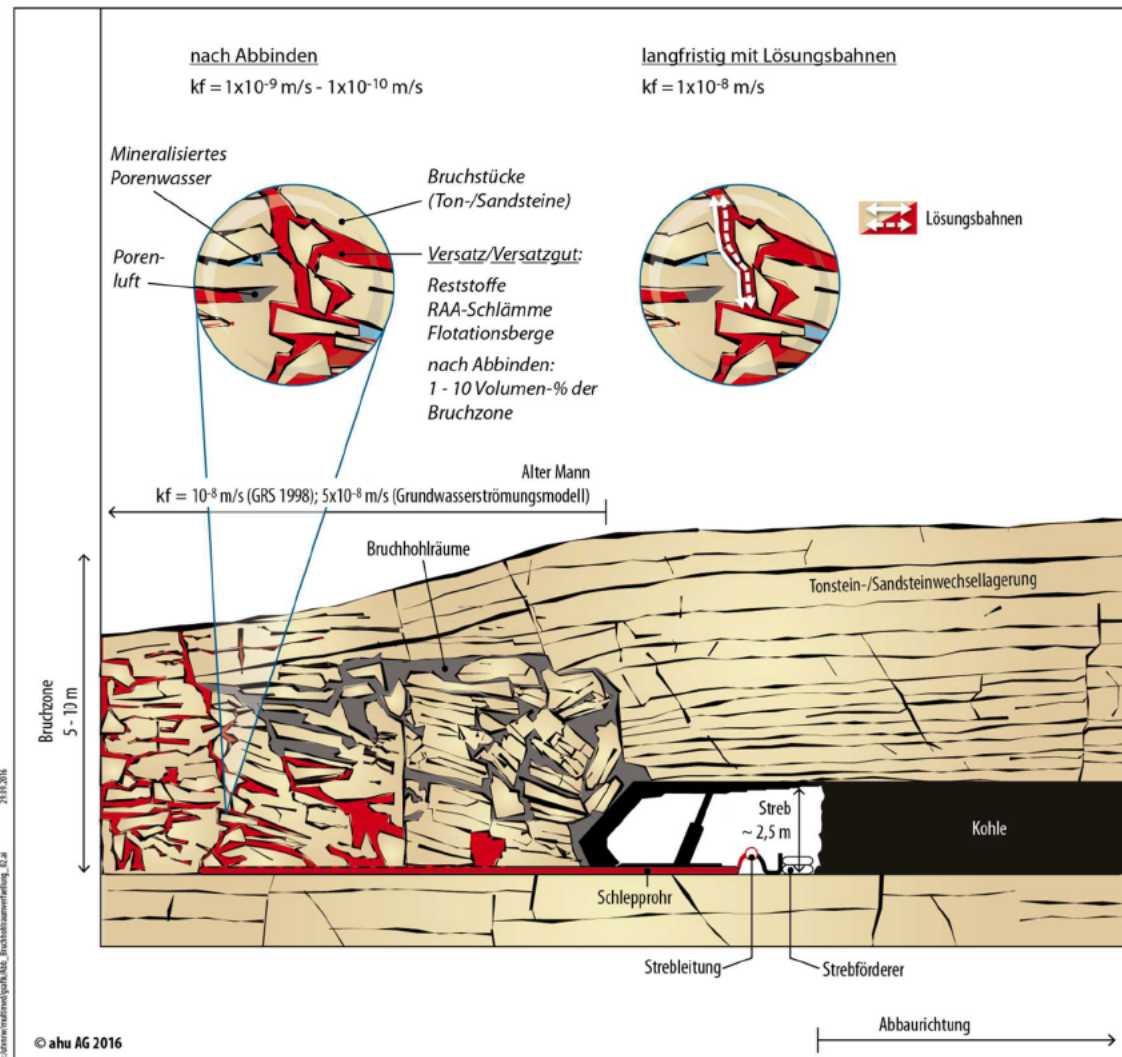


Abb. 44: Prinzipskizze zum Aufbau des BHV-Bereichs
Das konzeptionelle Modell vereinfacht diesen inhomogenen Aufbau.

Entlang der Länge des BHV-Bereichs von beispielsweise 100 Metern (in Fließrichtung) treibt eine Standrohrspiegelhöhendifferenz Δh von 1,0 Meter die Strömung des Tiefengrundwassers/Porenwassers entlang der Fließstrecke an. Daraus ergibt sich eine konzeptionelle Abstandsgeschwindigkeit v_a von (in der Größenordnung) 0,1 Meter pro Jahr (bzw. 1,0 Meter in 10 Jahren).

$$v_f = k_f \times \Delta h \times \Delta t^{-1} = 10^{-08} \times 1,0 \times 100^{-1} = 10^{-10} \text{ m s}^{-1} = 0,0032 \text{ m a}^{-1}$$

$$v_f \times n^{-1} = v_a = 0,0032 \text{ m a}^{-1} \times 20 = 0,063 \text{ m a}^{-1}$$

Diese berechnete Abstandsgeschwindigkeit ($0,063 \text{ m a}^{-1}$) wird zu $0,1 \text{ m a}^{-1}$ gerundet, um die 1D-Stofftransportmodellierung mit der Zellenlänge von 1,0 Meter und der Zeitschrittlänge von 10 Jahren durchführen zu können und auch auf den kürzeren Fließstrecken (von 50, 25 und 10 Meter) zum Ansatz gebracht – unabhängig davon, ob die Durchströmung ausschließlich horizontal (100 Meter Fließstrecke) oder bevorzugt horizontal mit vertikaler Komponente (50 und 25 Meter Fließstrecke) oder ausschließlich vertikal (10 Meter Fließstrecke) erfolgt.

Das konzeptionelle Modelle vereinfacht damit die mit dem Strömungsmodellen des Projektpartners delta h berechnete instationäre Bewegung des Tiefengrundwassers zu einer stationären 1D-Strömung. Entsprechend der mit dem Strömungsmodellen des Projektpartners delta h berechneten Ergebnisse erfolgt die Durchströmung innerhalb einer Zeitspanne von einigen Jahren unmittelbar nach der Aufsättigung des Gebirges und des BHV-Bereichs mit recht kurzen Zeitspannen für den einmaligen Austausch des Porenwassers (PWA) auf der Fließstrecke durch den BHV-Bereich. In der Zeit danach erfolgt die Durchströmung des BHV-Bereichs mit deutlich längeren Zeitspannen für den einmaligen Austausch des Porenwassers auf der Fließstrecke. Während also das 1D-Modell mit einer konstanten Abstandsgeschwindigkeit rechnet, verändert sich die Abstandsgeschwindigkeit des den BHV-Bereich durchströmenden Porenwassers in der Realität und im Strömungsmodell des Projektpartners delta h. Innerhalb des vom 1D-Stofftransportmodell betrachteten Zeitraums dominiert die vertikale Durchströmung des BHV-Bereichs vom Hangendem zu dessen Liegendem.

Konzeptionell wird eine 100 Meter lange Fließstrecke mit 100 durchströmten, hintereinander geschalteten Reaktoren/Zellen unterteilt, die in der Fließrichtung jeweils eine Länge von 1,0 Meter aufweisen und deren wassererfülltes (Poren-) Hohlraumvolumen von 1,0 Liter einmal in 10 Jahren durch nachströmendes Porenwasser verdrängt und ausgetauscht wird: $Q_{BHV} = 1,0 \text{ Liter in 10 Jahren}$. Entsprechend baut sich die 10 Meter lange Fließstrecke aus 10 durchströmten, hintereinander geschalteten Reaktoren/Zellen auf, die in der Fließrichtung jeweils eine Länge von 1,0 Meter aufweisen und deren wassererfülltes (Poren-) Hohlraumvolumen von 1,0 Liter einmal in 10 Jahren durch nachströmendes Porenwasser verdrängt und ausgetauscht wird: $Q_{BHV} = 1,0 \text{ Liter in 10 Jahren}$

Alle hier in diesem Zusammenhang gemachten Aussagen zu zeitlichen Aspekten basieren auf der Annahme, dass die fiktive, konditionale und konstante Abstandsgeschwindigkeit des sich durch den BHV-Bereich bewegendes Porenwassers den auf Annahmen basierenden Betrag von 0,1 Meter pro Jahr (bzw. 1,0 Meter in 10 Jahren) aufweist. Der Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft hat mit seinen Modellierungen zur Strömung des Tiefengrundwassers (s. Detailbericht 5) konkrete Abstandsgeschwindigkeiten berechnen und damit konkrete Zeitspannen mit den Angaben zur Anzahl der Porenwasseraustausche $N [-]$ und zum kumulierte Wasser/Feststoffverhältnis verknüpfen.

Die in diesem Abschnitt des Berichts dokumentierten grafischen Darstellungen der mit dem 1D-Stofftransportmodell berechneten chemischen Zusammensetzung des Porenwassers in dem jeweils letzten Reaktor auf der Fließstrecke („Quellterm“) zeigen die Entwicklung dieser chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Anzahl N der Porenwasseraustausche.

Bei einem wassererfüllten Hohlraumvolumen von 1,0 Liter, der sich in dem 5% (Poren-) Hohlraumanteil befindet, beträgt das Gesamtvolumen eines einzelnen Reaktors (V_{tot}) 20,0 Liter ($0,020 \text{ m}^3$).

$0,020 \text{ m}^3 \times 0,05 [-] = 0,001 \text{ m}^3$ bzw. 1,0 Liter wassererfülltes Hohlraumvolumen

Von den 20,0 Litern des Gesamtvolumens eines Reaktors werden also 19,0 Liter durch Feststoffe (Mineralphasen des Versatzes und des verstürzten Gebirges) eingenommen. Bei einer (angenommenen) mittleren Dichte der Feststoffe von $2,65 \text{ kg l}^{-1}$ entspricht das einer Feststoffmasse von 50,35 kg im Reaktor. Davon bestehen 2 % aus den Mineralphasen der versetzten Reststoffe (ca. 1,0 kg; ohne glasige Bestandteile) sowie 98 % aus den Mineralphasen der RAA-Schlämme und des verstürzten Gebirges im BHV-Bereich (ca. 49 kg). Bei angenommenen mittleren Molmassen i) des Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischs von ca. 200 g mol^{-1} und ii) der Mineralphasen in den Flotationsbergen und im verstürzten Nebengestein von ca. 70 g mol^{-1} sind dies: ca. 5,0 mol Mineralphasen der versetzten Reststoffe sowie 700 mol Mineralphasen der Flotationsberge und des verstürzten Gebirges.

Angenommen wird, dass jeweils nur ein Zehntel dieser Molmengen in Reaktionskontakt mit dem einem Liter Porenwasser im Reaktor kommt und entlang der ‚Lösungsbahnen‘ (s. Abb. 44) für die hydrogeochemischen Wechselwirkungen als Vorrat in jedem Reaktor zur Verfügung steht: 0,5 mol Reststoff-bürtige Mineralphasen und 70 mol Mineralphasen der RAA-Schlämme und des verstürzten Gebirges im BHV-Bereich. Diese Annahme zum ‚hydrogeochemisch reaktiven‘ Phasenvorrat der Minerale im Reaktor ‚ein Zehntel dieser Molmengen steht für die Wechselwirkungen als Vorrat im Reaktor zur Verfügung‘ begründet sich qualitativ mit den in der Abbildung 44 skizzierten Vorstellungen.

Die 100 Reaktoren/Zellen auf der 100 Meter langen Fließstrecke enthalten $100 \times 1,0 \text{ kg}$ Wasser ($100 \text{ kg H}_2\text{O}$ des Tiefengrundwassers), die von $100 \times 50,35 \text{ kg}$ (5.035 kg) Feststoff umgeben sind. Zu Beginn der Durchströmung, wenn das (Poren-) Hohlraumvolumen des BHV-Bereich erstmalig mit $100 \text{ kg H}_2\text{O}$ des Tiefengrundwassers gefüllt ist, beträgt das Wasser/Feststoff-Verhältnis ($\text{WFV}_{\text{kum}} [\text{kg/kg}]$) also $100 \text{ kg}/5035 \text{ kg}$ ($= 0,019861$). Mit dem folgenden Porenwasseraustausch N für die gesamte Fließstrecke – $100 \text{ kg H}_2\text{O}$ des Porenwassers werden innerhalb von 100 Zeitschritten verdrängt und ersetzt durch ‚frische‘ $100 \text{ kg H}_2\text{O}$ des zutretenden Tiefengrundwassers – erhöht sich also das WFV von $100 \text{ kg}/5035 \text{ kg}$ ($= 0,019861$) auf ‚kumulierte‘ $200 \text{ kg}/5035 \text{ kg}$ ($= 0,039722$). Mit jedem weiteren vollständigen Porenwasseraustausch N für die gesamte Fließstrecke nimmt das ‚kumulierte‘ Wasser/Feststoffverhältnis WFV_{kum} zu. Auf diese Weise hängt die Anzahl der Porenwasseraustausche N mit dem sich dabei ändernden ‚kumulierten‘ Wasser/Feststoffverhältnis ($\text{WFV}_{\text{kum}} [\text{kg/kg}]$) zusammen.

Hinsichtlich der Zusammensetzung dieser Phasenvorräte in jeweils einem der Reaktoren auf der Fließstrecke wird angenommen, dass die 0,5 mol Reststoffe jeweils 0,05 mol an Halit/NaCl, Sylvit/KCl, Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ettringit/ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Glauberit/ $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, Anhydrit/ CaSO_4 , Calcit/ CaCO_3 enthalten; dazu kommen jeweils 0,005 mol an Cerrusit/ PbCO_3 und Smithsonit/ ZnCO_3 ; 0,09 mol Quarz vervollständigen den ‚hydrogeochemisch reaktiven‘ Phasenvorrat an Reststoff-bürtigen Mineralphasen im Reaktor, der insgesamt für die Reaktion mit dem Porenwasser zur Verfügung steht. Quantitative Angaben zur mineralischen Zusammensetzung des versetzten Reststoff-bürtigen Mineralgemischs liegen nicht vor; insofern sind die Anteile der einzelnen Phasen am Gemisch lediglich nicht näher begründbare Annahmen; die Gesamtmolmenge des Reststoff-bürtigen Mineralgemischs ergibt sich jedoch aus den zuvor hergeleiteten Angaben. Mit jeweils 0,005 mol machen die Molmengen an Cerrusit/ PbCO_3 und Smithsonit/ ZnCO_3 im Reaktor jeweils ein Prozent der Gesamtmolmenge des Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischs (0,5 mol) aus; das begründet sich mit den in den ‚Basistgutachten‘ angegebenen Gehalten an Blei und

Zink (Größenordnung) in den Reststoffen. Diese hier erwähnten Gehalte betreffen die chemische (elementare) Zusammensetzung der Reststoffe – nicht aber deren mineralische Zusammensetzung.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der ‚nicht-Reststoff-bürtigen‘ Phasenvorräte in jeweils einem der Reaktoren auf der Fließstrecke wird angenommen, dass die 70 mol Mineralphasen des verstürzten Gebirges und der RAA-Schlämme im Versatz 1,0 mol Kaolinit, 0,1 mol Calcit, 0,01 mol Siderit und 0,001 mol Pyrit sowie 68,889 mol Quarz enthalten. Konkret verwertbare quantitative Angaben zur mineralischen Zusammensetzung liegen nicht vor; insofern sind die Anteile der einzelnen Phasen am Gemisch lediglich nicht näher begründbare Annahmen – die Gesamtmolmenge ergibt sich jedoch aus den zuvor hergeleiteten Angaben. Weitere Szenarien der Modellierung könnten unterschiedliche mineralische Zusammensetzungen der ‚nicht-Reststoff-bürtigen‘ Phasenvorräte berücksichtigen.

Die mit diesen Phasenvorräten und dem einem Liter Porenwasser (das in den BHV-Bereich übergetretene Tiefengrundwasser) ausgestatteten Reaktoren auf der 100 Meter langen Fließstrecke weisen bei einer Länge von jeweils 1,0 Meter und bei einer Mächtigkeit von 10,0 Meter eine durchströmte Breite von 2,0 Millimeter auf.

$$0,020 \text{ m}^3 (V_{\text{tot}}) = 1,0 \text{ m} \times 10,0 \text{ m} \times 0,002 \text{ m}$$

Das konzeptionelle Modell für die PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich bildet also den BHV-Bereich in der Form eines lediglich 2,0 Millimeter dicken (Y-Achse) Profilschnitts ab, der 100 Meter lang (X-Achse) und 10 Meter hoch (Z-Achse) ist und aus 100 einzelnen, jeweils (in Fließrichtung; X-Achse) 1,0 Meter langen Reaktoren aufgebaut ist. Auf die gesamte durchströmte Breite des realen BHV-Bereichs bezogen, bedeutete dies, dass hier entsprechend viele dieser lediglich 2,0 Millimeter dicken Profilschnitte nebeneinander liegen. Bei 100 Meter durchströmter Breite sind dies 50.000 vom Aufbau her identische Profilschnitte. Die Berechnung erfasst lediglich einen dieser Profilschnitte. Mit einem Zeitschritt von 10 Jahren wird das sie füllende Porenwasser vollständig verdrängt: in dem ersten der hintereinander geschalteten Reaktoren von 1,0 Liter zutretenden ‚frischen‘ Tiefengrundwasser, in den ‚nachgeschalteten‘ Reaktoren durch 1,0 Liter Porenwasser aus dem jeweils ‚vorgeschalteten‘ Reaktor. Für jeden der Reaktoren auf der dominierenden, vorwiegend vertikal ausgerichteten Fließstrecke der Durchströmung des BHV-Bereichs gilt ebenfalls: Die mit den genannten Phasenvorräten und dem einem Liter Porenwasser (das in den BHV-Bereich übergetretene Tiefengrundwasser) ausgestatteten Reaktoren auf der 10 Meter langen Fließstrecke weisen bei einer Länge von jeweils 1,0 Meter (in Fließrichtung; Z-Achse) ein Gesamtvolumen von $0,020 \text{ m}^3$ auf.

$$0,020 \text{ m}^3 (V_{\text{tot}}) = 1,0 \text{ m} \times 10,0 \text{ m} \times 0,002 \text{ m}$$

Vor dem ersten Zeitschritt ist der (Poren-) Hohlraum auf der gesamten Fließstrecke des Modells mit – aus dem Hangendem des BHV-Bereichs – zugetretenem Tiefengrundwasser gefüllt.

Die Modellierung geht davon aus, dass sich innerhalb des Zeitschritts, also innerhalb der Aufenthaltszeit der Porenwässer in den einzelnen Reaktoren, der chemisch-thermodynamische Gleichgewichtszustand bei den Reaktionen zwischen den Mineralphasen und dem Porenwasser – also bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen – so einstellt, wie er durch die entsprechenden Gleichgewichtskon-

stanten für die Gleichgewichtsreaktionen vorgegeben ist (Datensatz wateq4f.dat; llnl.dat). Je länger der reale, einmalige Porenwasseraustausch andauert, umso wahrscheinlicher ist es, dass sich ein solcher chemisch-thermodynamischer Gleichgewichtszustand auch einstellt. Relativ gut wasserlösliche Mineralphasen wie Halit/NaCl, Sylvit/KCl, Ca-Hydroxochloridphasen/ $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Portlandit/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Glauberit/ $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ und Anhydrit/ CaSO_4 werden wahrscheinlich die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts schneller erreichen als dies für relativ schlecht wasserlösliche Phasen wie Quarz möglich ist.

Als ‚Quellterm‘ für die numerische Modellierung der Stoffausbreitung im ‚Nahfeld‘ und ‚Fernfeld‘ des BHV-Bereichs (Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft) wird diejenige chemische Zusammensetzung des Porenwassers angegeben, die zu den 5000 einzelnen Zeitschritten am Ende der jeweiligen Fließstrecke des Porenwassers durch den BHV-Bereich auftreten. Der die beiden Modellierungen – die hydrogeochemische 1D-Modellierung der Stofffreisetzung im BHV-Bereich und die 3D-Strömungs- bzw. Transportmodellierung für das ‚Nahfeld‘ und ‚Fernfeld‘ – verknüpfende Parameter ist die Anzahl der Porenwasseraustausche N auf der gesamten Fließstrecke mit dem zutretenden Tiefengrundwasser bzw. dem ehemaligen Tiefengrundwasser, das sich hydrogeochemisch zum Porenwasser im BHV-Bereich entwickelt.

Für die jeweils letzte Zelle auf der Fließstrecke des Tiefengrundwassers als Porenwasser durch den BHV-Körper, aus dem dieses Porenwasser in den Tiefengrundwasserraum des unmittelbaren Nahfeldes übertreten wird, wird angegeben

- die jeweilige Anzahl der Porenwasseraustausche N [-] im gesamten BHV-Bereich (auf 10 Meter, 25, 50 oder 100 Meter der Fließstrecke)
- das dementsprechende kumulierte Wasser/Feststoffverhältnis (WFV_{kum} [kg/kg]) im gesamten BHV-Bereich, das sich mit der Anzahl der Porenwasseraustausche N kontinuierlich erhöht und
- für die jeweilige Anzahl der Porenwasseraustausche N und das kumulierte Wasser/Feststoffverhältnis (WFV_{kum} [kg/kg]) die berechnete chemische Zusammensetzung des Porenwassers – einschließlich der pH-Werte und der Blei- und Zinkkonzentrationen in der Einheit mol/kgw und mg/kgw (kgw: ‚Kilogramm H_2O ‘ wird hier vereinfachend ‚Liter Lösung‘ gleichgesetzt).

Die Anzahl N der Porenwasseraustausche im gesamten BHV-Bereich ergibt sich aus der Abstandsgeschwindigkeit v_a von 0,1 Meter pro Jahr, der gesamten Länge der jeweiligen Fließstrecke und derjenigen Fließzeit des Porenwassers, die dementsprechend notwendig ist, damit das zugetretene Tiefengrundwasser vom ersten der Reaktoren bis zum jeweils letzten der Reaktoren auf der jeweiligen Fließstrecke gelangt. In dieser Fließzeit ist dann das gesamte (Poren-) Hohlraumvolumen des BHV-Bereichs einmal durch das zugetretene Tiefengrundwasser ausgetauscht worden: Dann ist $N = 1$.

10 m Fließstrecke/0,1 m a⁻¹ Abstandsgeschwindigkeit = 100 a Fließzeit für 10 m;
Somit ist $N = 1$ für die gesamte Fließstrecke von 10 Meter nach 100 Jahren Fließzeit bzw. nach 10 Zeitschritten von jeweils 10 Jahren erreicht.

25 m Fließstrecke/0,1 m a⁻¹ Abstandsgeschwindigkeit = 250 a Fließzeit für 25 m;

Somit ist $N = 1$ für die gesamte Fließstrecke von 25 Meter nach 250 Jahren Fließzeit bzw. nach 25 Zeitschritten von jeweils 10 Jahren erreicht.

50 m Fließstrecke/0,1 m a⁻¹ Abstandsgeschwindigkeit = 500 a Fließzeit für 50 m;

Somit ist $N = 1$ für die gesamte Fließstrecke von 50 Meter nach 500 Jahren Fließzeit bzw. nach 50 Zeitschritten von jeweils 10 Jahren erreicht.

100 m Fließstrecke/0,1 m a⁻¹ Abstandsgeschwindigkeit = 1000 a Fließzeit für 100 m;

Somit ist $N = 1$ für die gesamte Fließstrecke von 100 Meter durch den BHV-Körper nach 1000 Jahren Fließzeit bzw. nach 100 Zeitschritten von jeweils 10 Jahren erreicht.

Für die einheitlich gewählte Zeitspanne von 50.000 Jahren als die betrachtete Dauer des Zutritts von Tiefengrundwasser, für die einheitliche Abstandsgeschwindigkeit, für den einheitlichen Zeitschritt von 10 Jahren und die einheitliche Länge der Reaktoren in Fließrichtung durch den BHV-Bereich ergeben sich also unterschiedliche Anzahlen N der Porenwasseraustausche für die unterschiedlich langen Fließstrecken:

N von 0,1 bis 500 für die Fließstrecke von 10 Meter Länge;

N von 0,04 bis 200 für die Fließstrecke von 25 Meter Länge;

N von 0,02 bis 100 für die Fließstrecke von 50 Meter Länge;

N von 0,01 bis 50 für die Fließstrecke von 100 Meter Länge.

Für die Fließstrecke von 10 Meter Länge mit N bis zu 500 (nach 50.000 Jahren) kumuliert das WFV_{kum} von anfänglich 0,019861 (bei oder nach dem ersten Zeitschritt von 10 Jahren) auf $500 \times 0,019861 = 9,9305$ (bei oder nach dem 5000. Zeitschritt von 10 Jahren).

Für die Fließstrecke von 25 Meter Länge mit N bis zu 200 (nach 50.000 Jahren) kumuliert das WFV_{kum} von anfänglich 0,019861 (bei oder nach dem ersten Zeitschritt von 10 Jahren) auf $200 \times 0,019861 = 3,9722$ (bei oder nach dem 5000. Zeitschritt von 10 Jahren).

Für die Fließstrecke von 50 Meter Länge mit N bis zu 100 (nach 50.000 Jahren) kumuliert das WFV_{kum} von anfänglich 0,019861 (bei oder nach dem ersten Zeitschritt von 10 Jahren) auf $100 \times 0,019861 = 1,9861$ (bei oder nach dem 5000. Zeitschritt von 10 Jahren).

Für die Fließstrecke von 100 Meter Länge mit N bis zu 50 (nach 50.000 Jahren) kumuliert das WFV_{kum} von anfänglich 0,019861 (bei oder nach dem ersten Zeitschritt von 10 Jahren) auf $50 \times 0,019861 = 0,99305$ (bei oder nach dem 5000. Zeitschritt von 10 Jahren).

Die hier gemachten Angaben zu zeitlichen Aspekten mit konkreten Zeitangaben in Jahren gelten lediglich für die willkürlich gewählte Abstandsgeschwindigkeit der Porenwasserdurchströmung. Der Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft hat mit seinen Modellierungen zur Strömung des Tiefengrundwassers (s. Detailbericht 5) konkrete Abstandsgeschwindigkeiten berechnen und damit konkrete Zeitspannen mit den Angaben zur Anzahl der Porenwasseraustausche N [-] und zum kumulierte Wasser/Feststoffverhältnis verknüpfen.

Die Tabellen 11 bis 14 geben einen zusammenfassenden Überblick über die Parameter, mit denen das 1D-Stofftransportmodell ausgestattet ist.

Tab. 11: Tabellarischer Überblick über die geohydraulischen Parameter für den zu modellierende BHV-Bereich
(*: noch zu definieren)

Geohydraulische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Auswirkung im 1D-Stofftransportmodell	Sicherheit der Angabe
1D-Fließstrecke des Porenwassers Ausgewählte Werte für eine – in der Realität und im 3D-geohydraulischen Modell des regionalen Strömungsfeldes auftretende – beliebig große Zahl von Fließstreckenlängen zwischen 1 und 100 Meter durch den BHV-Bereich	- 100 Meter bei überwiegender horizontaler Durchströmung des BHV - 50 Meter bei horizontaler/vertikaler Durchströmung des BHV - 25 Meter bei horizontaler/vertikaler Durchströmung des BHV - 10 Meter bei ausschließlich vertikaler Durchströmung des BHV Werte ergeben sich aus der Geometrie des BHV-Bereichs und dem regionalen 3D-Grundwasserströmungsfeld	- 1D-Fließzeit des Porenwassers durch den BHV-Bereich - <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u>, zu dem und in der „relevante“ Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das „Nahfeld“ übertreten (Stoffaustrag)	Anhand der 3D-geohydraulischen Modellierung des regionalen Strömungsfeldes kann die vorrangige Fließstrecke abgeschätzt werden
Hydraulischer Gradient (Größenordnung; Annahme) I	0,01 m/m 1,0 Meter Δh auf 100 Meter Fließstrecke Δl Wert in der Größenordnung aus der 3D-geohydraulischen Modellierung des regionalen Strömungsfeldes (Projektpartner delta h)	- 1D-Fließzeit des Porenwassers durch den BHV-Bereich - <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u>, zu dem und in der „relevante“ Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das „Nahfeld“ übertreten (Stoffaustrag)	So sicher, wie die 3D-geohydraulische Modellierung des regionalen Strömungsfeldes (Projektpartner delta h) es vorgibt
Durchlässigkeitsbeiwert (Größenordnung; Annahme) k_f für Tiefengrundwasser/ Porenwasser mit 39°C und hohen Konzentrationen gelöster Stoffe	10E-08 m/s In der langfristigen Sicht (siehe Abbildung 1) Im 3D-Grundwassermodell auch 10E-09 m/s	- 1D-Fließzeit des Porenwassers durch den BHV-Bereich - <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u>, zu dem und in der „relevante“ Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das „Nahfeld“ übertreten (Stoffaustrag)	Unsichere Annahme Durchlässigkeitsbeiwert ändert sich in der Zeit infolge der Mineral-Auflösungs-, -Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen. Tendenziell und langfristig wird die Durchlässigkeit durch die Lösung größer. Durch eine große Anfangsdurchlässigkeit (10E-08 m/s) wurde dies berücksichtigt
Porosität n (Durchflusswirksam)	0,05 [-] Im 3D-Grundwassermodell auch 0,005 Bei mehreren WD-Tests an einem BHV-Bereich im BW	- 1D-Fließzeit des Porenwassers durch den BHV-Bereich - <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u>, zu dem und in der „relevante“ Zink- und Blei-	Unsichere Annahme Porosität ändert sich in der Zeit infolge der Mineral-Auflösungs-, -Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen

Geohydraulische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Auswirkung im 1D-Stofftransportmodell	Sicherheit der Angabe
	Walsum wurde nach acht Monaten ein sehr geringes durchflusswirksames Porenvolumen des noch nicht gefluteten BHV-Bereichs oder des Versatzes festgestellt Beton kann einen ähnlichen (Luft-) Porenanteil von ca. 0,01 bis 0,07 aufweisen	Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das „Nahfeld“ übertreten (Stoffaustrag)	Änderungen sind quantitativ nicht einzuschätzen
Durchströmte Mächtigkeit m	10 m (siehe Abbildung 1)	Geometrie und räumliche Diskretisierung der Zellen/Reaktoren	Gut einzuschätzen
Abstandsgeschwindigkeit (Annahme) v_a	0,1 Meter pro Jahr (in der Größenordnung)	- 1D-Fließzeit des Porenwassers durch den BHV-Bereich - <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u>, zu dem und in der „relevante“ Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das „Nahfeld“ übertreten (Stoffaustrag)	Unsichere Einschätzung Unter Berücksichtigung i) der nicht exakt bekannten und in der Zeit veränderlichen Werte für I, k_f und n sowie ii) der realen inhomogenen räumlichen Verteilung von k_f, n und der Anteile von Versatz zu verstürztem Gebirge ist einzuschätzen, dass v_a zwischen 0,01 und 0,1 Meter pro Jahr variieren kann
1D-Fließzeit des Porenwassers Bei einer Abstandsgeschwindigkeit v_a von 0,1 Meter pro Jahr (in der Größenordnung)	Fließzeit für die ausgewählten Fließstrecken - 1000 Jahre für 100 Meter - 500 Jahre für 50 Meter - 250 Jahre für 25 Meter - 100 Jahre für 10 Meter	- <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u>, zu dem und in der „relevante“ Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das „Nahfeld“ übertreten (Stoffaustrag)	Unsichere Einschätzung Die Fließzeit ist – über die Abstandsgeschwindigkeit v_a – von der Porosität n und dem Durchlässigkeitsbeiwert k_f des BHV-Bereichs abhängig und n und k_f können sich in der Zeit infolge der Mineralauflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen ändern

Tab. 12: Tabellarischer Überblick über den Aufbau des hydrogeochemischen 1D-Stofftransportmodells mit den geohydraulischen Parametern für den BHV-Bereich

Alle Angaben gelten für die gesamte BHV-Modell-Fließstrecke, für eine räumlich homogene Verteilung und ohne zeitliche Änderung. Berechnet wird der advektiv-diffusive Stofftransport.

Geohydraulische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Umsetzung im 1D-Stofftransportmodell	Anmerkung
1D-Fließstrecke des Porenwassers	- 100 Meter bei überwiegender horizontaler Durchströmung des BHV - 50 Meter bei horizontaler/vertikaler Durchströmung des BHV - 25 Meter bei horizontaler/vertikaler Durchströmung des BHV - 10 Meter bei ausschließlich vertikaler Durchströmung des BHV	100 Zellen/Reaktoren von jeweils 1,0 Meter Länge in Fließrichtung 50 Zellen/Reaktoren von jeweils 1,0 Meter Länge in Fließrichtung 25 Zellen/Reaktoren von jeweils 1,0 Meter Länge in Fließrichtung 10 Zellen/Reaktoren von jeweils 1,0 Meter Länge in Fließrichtung	Die Zellen/Reaktoren sind in Fließrichtung ‚in Reihe hintereinander geschaltet‘ Das die Zellen/Reaktoren füllende Porenwasser wird vollständig aus deren (Poren-) Hohlraumvolumen verdrängt; in dem ersten der hintereinander geschalteten Reaktoren von zutretenden ‚frischen‘ Tiefengrundwässern aus dem ‚Nahfeld‘; in den ‚nach-geschalteten‘ Reaktoren durch Porenwasser aus dem jeweils ‚vorgeschalteten‘ Reaktor
Hydraulischer Gradient /	0,01 Meter pro Meter Wird mit einer konzeptionellen Abstandsgeschwindigkeit v_a im Modell zum Ansatz gebracht	Kann nicht direkt als Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-Stofftransportmodells umgesetzt werden	$v_f = k_f \times \Delta h \times \Delta t^{-1} =$ $= 10^{-08} \times 1,0 \times 100^{-1}$ $= 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ $= 0,0032 \text{ m a}^{-1}$ $v_f \times n^{-1} = v_a$ $= 0,0032 \text{ m a}^{-1}$ $\times 20$ $= 0,063 \text{ m a}^{-1}$ Wird zu $0,1 \text{ m a}^{-1}$ gerundet, um die 1D-Stofftransportmodellierung mit - der Zellenlänge (= 1,0 Meter) und - der Zeitschrittlänge (= 10 Jahre) durchführen zu können
Durchlässigkeitsbeiwert k_f für Tiefengrundwasser/ Porenwasser mit 39°C und hohen Konzentrationen gelöster Stoffe	10E-08 m/s Wird mit einer konzeptionellen Abstandsgeschwindigkeit v_a im Modell zum Ansatz gebracht	Kann nicht direkt als Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-Stofftransportmodells umgesetzt werden	$v_f = k_f \times \Delta h \times \Delta t^{-1} =$ $= 10^{-08} \times 1,0 \times 100^{-1}$ $= 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ $= 0,0032 \text{ m a}^{-1}$ $v_f \times n^{-1} = v_a$ $= 0,0032 \text{ m a}^{-1}$ $\times 20$ $= 0,063 \text{ m a}^{-1}$

Geohydraulische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Umsetzung im 1D-Stofftransportmodell	Anmerkung
			Wird zu $0,1 \text{ m a}^{-1}$ gerundet, um die 1D-Stofftransportmodellierung mit - der Zellenlänge (= 1,0 Meter) und - der Zeitschrittlänge (= 10 Jahre) durchführen zu können
Porosität n (Durchflusswirksam)	0,05 Geht in die Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit v_a ein Geht in geometrische Dimensionierung der Zellen/Reaktoren ein Bestimmt die Masse der initial in den Zellen/Reaktoren vorhanden Versatz-Mineralphasen	Kann nicht direkt als Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-Stofftransportmodells umgesetzt werden	$v_f = k_f \times \Delta h \times \Delta t^{-1} =$ $= 10^{-08} \times 1,0 \times 100^{-1}$ $= 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ $= 0,0032 \text{ m a}^{-1}$ $v_f \times n^{-1} = v_a$ $= 0,0032 \text{ m a}^{-1}$ $\times 20$ $= 0,063 \text{ m a}^{-1}$ Wird zu $0,1 \text{ m a}^{-1}$ gerundet Die Zellen/Reaktoren sind normiert durch ein wasser-erfülltes (Poren-) Hohl-raumvolumen von 1,0 Liter Bei einem (Poren-) Hohlraumanteil von 5% (auf 1,0 Liter normiert) beträgt das Gesamtvolumen eines einzelnen Reaktors (V_{tot}) 20,0 Liter ($0,020 \text{ m}^3$). $0,020 \text{ m}^3 \times 0,05 [-]$ $= 0,001 \text{ m}^3$ bzw. 1,0 Liter wassererfülltes Hohl-raumvolumen Von den 20,0 Litern des Gesamtvolumens eines Reaktors werden also 19,0 Liter durch Feststoffe (Mineralphasen des Versatzes und des verstückten Gebirges) eingenommen
Durchströmte Mächtigkeit m	10 Meter Bestimmt zusammen mit der Länge und dem Gesamtvolumen der Zellen/Reaktoren (V_{tot}) die Breite der durchströmten Querschnittsfläche	Kann nicht direkt als Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-Stofftransportmodells umgesetzt werden	$0,020 \text{ m}^3 (V_{\text{tot}}) =$ 10 m Mächtigkeit $\times 1,0 \text{ m Länge}$ $\times 0,002 \text{ m Breite}$
Abstandsgeschwindigkeit v_a	0,1 Meter pro Jahr	Kann nicht direkt als Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-	

Geohydraulische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Umsetzung im 1D-Stofftransportmodell	Anmerkung
	Wird als konzeptionelle Abstandsgeschwindigkeit im Modell definiert durch die Länge der Zellen/Reaktoren in Fließrichtung (1,0 Meter) und durch die Länge des Zeitschritts (10 Jahre), in dem das wassererfüllte (Poren-) Hohlraumvolumen der Zellen/Reaktoren von 1,0 Liter einmal vollständig ausgetauscht wird	Stofftransportmodells umgesetzt werden Der Zeitschritt ('time_step') ist der Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-Stofftransportmodells	1,0 m (Zellen-Länge) / 10 a (Zeitschritt) = 0,1 m a ⁻¹
1D-Fließzeit des Porenwassers für die Fließstrecke	1000 Jahre für 100 Meter: 100 Jahre für 10 Meter Ergibt sich aus der der Länge der Fließstrecke und der Abstandsgeschwindigkeit	Kann nicht direkt als Eingabe-Parameter des PHREEQC-1D-Stofftransportmodells umgesetzt werden	100 m / 0,1 m a ⁻¹ = 1000 a 10 m / 0,1 m a ⁻¹ = 100 a
Betrachteter Zeitraum der Durchströmung	50.000 Jahre Ergibt sich aus dem Zeitschritt ('time_step') und der Anzahl seiner Wiederholung ('shifts')	10 a ('time_step') x 5000 ('shifts') = 50.000 a	Zunächst frei gewählt. Die Machbarkeitsstudie (1991) nennt Zeiträume von mehr als Zehntausend Jahren.
Anzahl der Porenwasser-austausche der gesamten Fließstrecke im betrachteten Zeitraum <i>N</i>	<i>N</i> = 50 für 100 Meter Fließstrecke In diesem BHV-Bereich wird in 50.000 Jahren das gesamte Porenwasser 50-mal vollständig ausgetauscht <i>N</i> = 500 Für 10 Meter Fließstrecke In diesem BHV-Bereich wird in 50.000 Jahren das gesamte Porenwasser 500-mal vollständig ausgetauscht	„shifts“ = 5000 „shifts“ = 5000	5000 „shifts“ / 100 m = 50 5000 „shifts“ / 10 m = 500

Tab. 13: Tabellarischer Überblick über die hydrogeochemischen Parameter für den zu modellierenden BHV-Bereich
 Alle Angaben gelten für den gesamten BHV-Bereich und für eine räumlich homogene Verteilung.

Hydrogeochemische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Auswirkung im 1D-Stofftransportmodell	Sicherheit der Angabe
Art der Mineralphasen des Versatzes (initial vorhanden)	Halit/NaCl Sylvin/KCl Quarz/SiO ₂	- <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u> , zu dem und in der 'relevante' Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das 'Nahfeld' übertreten (Stoffaustrag)	Es ist fraglich, ob diese Auflistung vollständig ist – und korrekt insbesondere hinsichtlich der Zink- und Bleiphasen
Reststoffe	Ca-Hydroxochlorid/Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O Ettringit/Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O Portlandit/Ca(OH) ₂ Glauberit/Na ₂ Ca(SO ₄) ₂ Anhydrit/CaSO ₄ Calcit/CaCO ₃ Cerrusit/PbCO ₃ Smithsonit/ZnCO ₃		Zusätzlich sind 'glasige' Bestandteile im Versatz vorhanden, die nicht in die Modellierung eingehen
& Gesteinsbruchstücke des verstürzten Gebirges RAA-Schlämme	Angaben der 'Basisgutachten' (bis auf Smithsonit/ZnCO ₃) Quarz/SiO ₂ Kaolinit/Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Calcit/CaCO ₃ Siderit/FeCO ₃ Pyrit/FeS ₂		In Abhängigkeit von der Art und der Menge nicht berücksichtigter Phasen können insbesondere die Zink- und Blei-Konzentrationen in den Porenwässern beeinflusst werden
Anteil Versatz	2 bis 5%		Aus Messwerten sicher einzuschätzen
Anteil (am Feststoff im BHV) Reststoff-Mineralphasen (ohne glasige Bestandteile)	1 bis 3% (bei ca. 80% Reststoffen im Versatz)	- <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u> , zu dem und in der 'relevante' Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das 'Nahfeld' übertreten (Stoffaustrag)	Aus Messwerten sicher einzuschätzen
Anteil (am Feststoff im BHV) Mineralphasen der Gesteinsbruchstücke des verstürzten Gebirges plus Flotationsberge	99 bis ca. 97,0%		Aus Messwerten sicher einzuschätzen
Chemische Zusammensetzung des zutretenden Tiefengrundwassers	Analyse des Tiefengrundwassers 'Z2-Haus Aden/Monopol' (Wedewardt), das rechnerisch (mit PHREEQC) in das Löslichkeitsgleichgewicht mit Quarz/SiO ₂ Kaolinit/Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Calcit/CaCO ₃ Siderit/FeCO ₃ Pyrit/FeS ₂ gebracht wurde	- <u>Zeitpunkt</u> und <u>Zeitspanne</u> , zu dem und in der 'relevante' Zink- und Blei-Konzentrationen mit den Porenwässern aus dem BHV-Bereich in das 'Nahfeld' übertreten (Stoffaustrag)	Aus Messwerten einer plausiblen Wasseranalyse gut einzuschätzen (Plausibilität mittels PHREEQC-Berechnungen von ELF und IBF geprüft) Fraglich ist, ob diese Analyse auch für die sich zukünftig (in Tausenden bis zu Zehntausenden von Jahren) entwickelnden Tiefengrundwässer als repräsentativ gelten kann.

Hydrogeochemische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Auswirkung im 1D-Stofftransportmodell	Sicherheit der Angabe
			Allerdings ist die Sensitivität bei Verdünnung gering (Kapitel 5.7.4).

Tab. 14: Tabellarischer Überblick über den Aufbau des hydrogeochemischen 1D-Stofftransportmodells mit den hydrogeochemischen Parametern

Alle Angaben gelten für die gesamte BHV-Modell-Fließstrecke und für eine räumlich homogene Verteilung. Innerhalb eines Zeitschritts von 10 Jahren stellt sich für alle beteiligten das chemische Gleichgewicht so ein, wie es durch die chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten vorgegeben ist.

(*: Die vollständige Herleitung dazu findet sich im Text.)

Hydrogeochemische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Umsetzung im 1D-Transportmodell	Anmerkung
Art der Mineralphasen des Versatzes (initial vorhanden) Reststoffe & Gesteinsbruchstücke des verstürzten Gebirges und RAA-Schlämme	Halit/NaCl Sylvit/KCl, Quarz/SiO ₂ Ca-Hydroxochlorid/Ca ₂ Cl ₂ (OH) ₂ ·H ₂ O Ettringit/Ca ₈ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O Portlandit/Ca(OH) ₂ Glauberit/Na ₂ Ca(SO ₄) ₂ Anhydrit/CaSO ₄ Calcit/CaCO ₃ Cerrusit/PbCO ₃ Smithsonit/ZnCO ₃ Quarz/SiO ₂ Kaolinit/Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Calcit/CaCO ₃ Siderit/FeCO ₃ Pyrit/FeS ₂ Bekannte chemisch-thermodynamische Daten zur Löslichkeit (wateq4f.dat; lnl.dat)	Diese Mineralphasen bauen mit einem definierten (initialen) Vorrat den Feststoff-anteil der Zellen/Reaktoren auf Diese Mineralphasen bauen mit einem definierten (initialen) Vorrat den Feststoff-anteil der Zellen/Reaktoren auf	Es ist fraglich, ob diese Auflistung vollständig und korrekt ist – insbesondere hinsichtlich der Zink- und Bleiphasen. Für eine weitere Absicherung fehlen Laboruntersuchungen zur Plausibilitätsprüfung der bekannten chemisch-thermodynamischen Daten zur Löslichkeit (wateq4f.dat; lnl.dat) und zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen Zusätzlich sind ‚glasige‘ Bestandteile im Versatz vorhanden, die nicht in die Modellierung eingehen
Art der Mineralphasen die potentiell neu gebildet werden können bei Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen	Insgesamt 83 Mineralphasen (siehe Tabelle 14; potentielle sekundäre Phasen in der PHREEQC-Eingabedatei) Aufgebaut aus Komponenten der initial vorhandenen Phasen und des zutretenden Tiefengrundwassers Bekannte chemisch-thermodynamische Daten zur Löslichkeit (wateq4f.dat; lnl.dat)		Es ist fraglich, ob diese Auflistung vollständig und korrekt ist Für eine weitere Absicherung fehlen Laboruntersuchungen zur Plausibilitätsprüfung der bekannten chemisch-thermodynamischen Daten zur Löslichkeit (wateq4f.dat; lnl.dat) und zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen
Vorrat der Mineralphasen	Quantifiziert die Menge der genannten Phasen (in mol), die in einer Zelle/einem Reaktor für die Reaktion mit dem 1,0 Liter Porenwasser zur Verfügung steht	Diese Mineralphasen-Vorräte bauen den Feststoffanteil der Zellen/Reaktoren auf	In die Berechnung dieses Vorrates gehen ein*: - V _{tot} = 20,0 Liter für einen Reaktor - V _{Feststoff} = 19 Liter - V _{Hohlraum} = 1,0 Liter - Mittlere Feststoffdichte

Hydrogeochemische Parameter	Parameter-Wert und Erklärung	Umsetzung im 1D-Transportmodell	Anmerkung
			(2,65 kg/l) - $M_{\text{Feststoff}}$ = ca. 50 kg - ca. 1,0 kg Reststoff-bürtige Phasen - ca. 49 kg nicht-Reststoff-bürtige Phasen - mittlere Molmasse der Reststoff-bürtigen Phasen: ca. 200 g/mol - ca. 5 mol Reststoff-bürtige Phasen - mittlere Molmasse der nicht-Reststoff-bürtigen Phasen: ca. 70 g/mol - ca. 700 mol nicht-reststoffbürtige Phasen - angenommener Anteil des Vorrates, der mit dem strömenden Porenwasser in Reaktionskontakt kommt: 10%; 0,5 mol bzw. 70 mol

5.7.3.2 Begrenzung der Aussagesicherheit – Parameter-Werte und Modellierungsansatz

Die auf der Grundlage dieses konzeptionellen Modells errechneten Ergebnisse, nämlich die räumlich-zeitliche Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Porenwässer auf der Fließstrecke durch den BHV-Bereich und der ‚Quellterm‘, werden vom Zusammenwirken aller im Modell zum Ansatz gebrachten Parameter-Werte bestimmt. Insbesondere die folgend aufgeführten Parameter und ihre Werte sind dabei von großem Einfluss u.a. darauf, zu welchem Zeitpunkt und über welche Zeitspanne ‚relevante‘ Zink- und Blei-Konzentrationen aus dem BHV-Bereich austreten werden.

- Abstandsgeschwindigkeiten und Fließzeiten des Porenwassers (über 50.000 Jahre Betrachtungszeitraum) in den Zellen / Reaktoren des BHV-Bereichs, die abhängen von
 - den hydraulischen Gradienten
 - dem Durchlässigkeitsbeiwert
 - der Porosität
- Molmengen der einzelnen Bestandteile des versetzten Reststoff-Mineralphasengemischs in den Zellen / Reaktoren des BHV-Bereichs, die abhängen von
 - der Zusammensetzung der versetzten Reststoffe
 - der Porosität in den Zellen/Reaktoren des BHV-Bereichs

- dem Anteil der Molmengen des versetzten Reststoff-Mineralphasengemischs im BHV-Bereich, der in den Zellen/Reaktoren für die Reaktion mit Porenwasser zur Verfügung steht
- Art der sich potentiell bei den Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen neu-bildenden Mineralphasen
- Zusammensetzung des dem BHV-Bereich zutretenden Tiefengrundwassers.

Es ist davon auszugehen, dass alle diese Parameter

- mit ihren Werten in der Zeit veränderlich sind und/oder
- mit ihren (initialen) Werten räumlich inhomogen verteilt sind und/oder
- nicht mit exakten, belegbaren, bekannten Werten quantifiziert werden können.

Deshalb müssen die jeweiligen Parameter-Werte abgeschätzt bzw. dazu plausible Annahmen getroffen werden. Es ist im Rahmen des Auftrages nicht möglich, aufwendige Parameterstudien bzw. Sensitivitätsanalysen durchzuführen, bei denen die Parameter-Werte systematisch, einzeln und in allen (sinnvoll erscheinenden) Kombinationen verändert werden.

Da es ohne entsprechende Modellierungsstudien nicht möglich ist, ‚worst case‘ Szenarien zu identifizieren, kann die PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘ auch nicht mit solchen Parameter-Werten – und deren Kombinationen – durchgeführt werden, die zu ‚worst case‘ Auswirkungen führen würden. Das gilt insbesondere deshalb, weil noch nicht definiert ist, was denn ‚worst case‘ Auswirkungen der Stofffreisetzung sein sollen:

i) *‚Sehr hohe‘ Zink- und/oder Bleikonzentrationen* am Ende der jeweiligen Fließstrecke durch den BHV-Bereich?

ii) *‚Relevante‘ (oberhalb background; Faktor 10 oberhalb background; Faktor 100 oberhalb background?) Zink- und/oder Bleikonzentrationen, die am Ende der Fließstrecke durch den BHV-Bereich schon nach relativ kurzen Zeiträumen (Zehner; Hunderte; Tausende; Zehntausende Jahre?) auftreten?*

iii) *Zeitlich sehr lang anhaltende Kontamination des Porenwassers* am Ende der Fließstrecke durch den BHV-Bereich – mit ‚relevanten‘ Zink- und/oder Bleikonzentrationen?

iv) *Insgesamt große, in das Porenwasser freisetzbare Stoffmassenströme* – losgelöst von zeitlich-räumlichen Aspekten?

Die PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich basiert auf den Prinzipien und Gesetzmäßigkeiten der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik für wässrige Lösungen in Reaktion mit Feststoffphasen. Konkret auf die Reaktoren/Zellen des Modells bezogen, bedeutet das: Innerhalb eines Zeitschritts von 10 Jahren, der der Aufenthaltszeit des Porenwassers in einem Reaktor

entspricht, stellt sich für alle beteiligten Reaktionen bei den Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen das chemische Gleichgewicht so ein, wie es durch die chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten (Datensatz wateq4f.dat; llnl.dat) vorgegeben ist. Ob das tatsächlich so der Fall ist, ob mehr Zeit zur Gleichgewichtseinstellung benötigt wird, weil reaktionskinetische Prozesse die Gleichgewichtseinstellung verzögern und/oder ob der sich tatsächlich einstellende Gleichgewichtszustand durch die genutzten chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten korrekt beschrieben wird, dazu liegen keine Beobachtungen und Messwerte vor. Da bei diesen Reaktionen meist eher strukturell einfach aufgebaute ‚Salze‘ bzw. ‚salz-artige‘ Mineralphasen beteiligt sind, erscheint diese Annahme ‚Reaktionsgleichgewichtseinstellung innerhalb von 10 Jahren‘ zwar nicht als ungerechtfertigt, muss aber mit aufwendigen Plausibilitätsprüfungen des Modells abgesichert (oder widerlegt) werden.

Bei den durchgeführten 1D-Stofftransportmodellierungen sind betrachtet und als ‚Quellterm‘ an Δh übergeben worden: pH-Wert, Zink, Blei; sowie (in alphabetischer Reihung) Aluminium, Barium, Carbonat-Kohlenstoff, Calcium, Chlorid, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Sulfat- und Sulfid-Schwefel, Silizium und Strontium.

5.7.3.3 Anforderungen an eine Kalibrierung – Plausibilitätsprüfung

Da der BHV-Bereich noch nicht geflutet bzw. wassergesättigt ist, was erst ein stationäres Durchströmen mit Porenwasser ermöglicht, liegen keine Messwerte zur räumlich-zeitlichen Entwicklung der chemischen Zusammensetzung von realen Porenwässern auf ihrer Fließstrecke durch existierende BHV-Bereiche vor – das gilt aus naheliegenden Gründen insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Langzeitperspektive im Bereich von einigen Zehner bis zu einigen Tausend Jahren. Eine Kalibrierung der Modellierungen in dem Sinne, dass modellierte und gemessene Werte zur räumlich-zeitlichen Entwicklung realer chemischen Zusammensetzungen der Porenwässer auf der Fließstrecke durch existierende BHV-Bereiche mit einander verglichen werden, ist aus diesem Grund nicht möglich. Das PHREEQC-Modell des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘ ist deshalb semi-generischer Natur. Dies bedeutet:

- Das Modell bildet den BHV-Bereich unter geohydraulischen und hydrogeochemischen Gesichtspunkten als einen intern homogen aufgebauten Körper ab
- Es vereinfacht zudem die komplexen geohydraulischen Prozesse zu einer stationären und gleichförmigen Advektion
- Es berücksichtigt keine reaktionskinetischen Aspekte¹¹¹
- Es vereinfacht zudem den Stofftransport zu einem advektiv-diffusiven Prozess

¹¹¹ Allerdings ist es auch wohl begründete hydrogeochemische Modellierungspraxis, zunächst mit chemisch-thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen zu prüfen, ob und in welche Richtung bestimmte Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen ablaufen, bevor man – eventuell dann für chemisch-thermodynamisch ‚unmögliche‘ Reaktionen reaktionskinetische Betrachtungen anstellt oder sie gar modelliert!

- Es ist – anhand von Vergleichen zwischen gemessenen und modellierten Werten zur räumlich-zeitlichen Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der Porenwässer auf Fließstrecken durch BHV-Bereiche – nicht kalibriert
- Es ist nicht auf seine Plausibilität getestet. Dies könnte anhand von Batch-Laborversuchen erfolge, wo gemessenen Werte mit den modellierten Werten der Zusammensetzung von Wässern und Mineralgemischen im Reaktionsgleichgewicht verglichen werden
- Es erlaubt nur Aussagen auf Grundlage der gewählten Parameter-Werte und deren Kombination sowie für die definierten Rand- und Startbedingungen.

Für eine Kalibrierung eines solchen Modells müssten v.a. folgende Daten und Informationen zu den Eigenschaften des BHV-Bereichs beigebracht werden. Dabei sollen diese Daten und Informationen sowohl die initialen Verhältnisse (vor dem Beginn der Füllung des Hohlraumanteils mit zutretendem Tiefengrundwasser) als auch deren zeitliche Entwicklung unter *in situ* Bedingungen und in räumlicher Verteilung angeben:

- Abstandsgeschwindigkeiten und Fließzeiten des Porenwassers, die abhängen von
 - den hydraulischen Gradienten im BHV-Bereich
 - dem Durchlässigkeitsbeiwert im BHV-Bereich
 - der Porosität im BHV-Bereich
- Molmengen der einzelnen Bestandteile des versetzten Reststoff-Mineralphasengemischs, die abhängen von
 - der mineralischen Zusammensetzung der versetzten Reststoffe
 - der Porosität des Versatzes
 - dem Anteil der Molmengen des versetzten Reststoff-Mineralphasengemischs im BHV-Bereich, der für die Reaktion mit Porenwasser zur Verfügung steht
- Art der sich potentiell bei den Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen neu-bildenden Mineralphasen
- Chemische Zusammensetzung des dem BHV-Bereich zutretenden Tiefengrundwassers
- Chemische Zusammensetzung des Porenwassers auf der Fließstrecke durch den BHV-Bereich.

Es ist fraglich, insbesondere in der Langzeitperspektive, ob und in wie weit diese Anforderungen an eine Kalibrierung auch praktisch zu erfüllen sind. Als realistisch anzusehen ist folgende Vorgehensweise: Ein erster Schritt beim weiteren Vorgehen, mit dem die Aussagesicherheit des PHRREQC-Modells ‚1D-Stofftransport bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des Quellterms‘ gestärkt werden könnte, wäre die Durchführung einer Plausibilitätsprüfung des hydrogeochemischen Modells. Eine solche Plausibilitätsprüfung der PHREEQC-Modellierungen kann – aus offensichtlichen Gründen – nicht auf einer beobachteten, mit gemessenen Werten zur räumlich-langzeitlichen Entwicklung der chemischen Zusammensetzung

von Wässern in Reaktionskontakt mit BHV-ähnlichen Mineralphasengemischen beruhen, eben weil keine Messwerte dazu vorliegen und diese für eine lange Zeit noch nicht vorliegen werden. Eine jedoch rein prinzipielle hydrogeochemische Entwicklung, die losgelöst von räumlichen-zeitlichen Dimensionen – sozusagen ‚Null-dimensional‘ – betrachtet wird, ist ein ausreichend aussagekräftiges hydrogeochemisches Signal für eine Plausibilitätsprüfung. Ein solches Signal kann bei aufeinander abgestimmten ‚Becherglas-Versuchen‘ im Labor und – dazu vollständig analog aufgebauten – PHREEQC-‚Batch‘-Modellierungen erzeugt werden.

Die Plausibilitätsprüfung besteht darin, die ‚im Labor‘ bei ‚Becherglas-Versuchen‘ gemessenen Werte (Stoffkonzentrationsveränderungen in wässrigen Lösungen und dazugehörige chemisch-mineralogische Veränderungen der BHV-ähnlichen Mineralphasengemische durch Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen) mit den durch die PHREEQC Batch-Modellierung erzeugten Werten zu vergleichen. Als plausibel sollten Ergebnisse solcher Batch-Modellierungen akzeptiert werden, die mit dem chemisch-thermodynamischen Ansatz der Einstellung von Gleichgewichten (entsprechend den verwendeten Gleichgewichtskonstanten) hinreichend exakt die beobachteten bzw. gemessenen Stoffkonzentrationsveränderungen in den wässrigen Lösungen, die chemisch-mineralogischen Veränderungen der BHV-ähnlichen Mineralphasengemische und damit die Wirkung der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen nachvollziehen können. Als Maßstab zur Bewertung einer ‚hinreichenden Exaktheit‘ können die ‚Exaktheit und Reproduzierbarkeit‘ der gemessenen Werte genutzt werden. Plausible ‚Batch‘-Modellierungen, welche die bei Becherglasversuchen gemessene Wirkung der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen nachvollziehen können, dürfen genutzt werden, um daraus – zusammen mit einem geohydraulischen Modellteil (Zelllänge, Zeitschritt, Abstandsgeschwindigkeit) – den hydrogeochemischen Modellteil eines 1D-PHREEQC-Modells des reaktiven Stofftransports aufzubauen.

Die Projektpartner delta h und Prof. [REDACTED] haben eine solche Vorgehensweise zur Plausibilitätsprüfung bei der PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports von Uran mit Flutungswässern der Uranerzgrube ‚Königstein‘ (Bundeseigene WISMUT GmbH) erfolgreich eingesetzt. Damit liegen Erfahrungen vor, die auf den BHV-Bereich – prinzipiell – übertragbar wären.

5.7.3.4 Das PHREEQC-Modell des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘ - Eingabedatei

Dem konzeptionellen Modell entsprechend aufgebaut ist die PHREEQC-Eingabedatei (‚1D_AdvektionDiffusion_10‘) für die Fließstrecke von 10 Meter durch den BHV-Bereich (Tabelle 15).

Tab. 15: Ein-dimensionales PHREEQC-Modell für die Stofffreisetzung im BHV-Bereich und den reaktiven, advektiv-diffusiven Transport von Stoffen auf einer Fließstrecke von 10 Metern durch diesen BHV-Bereich (Kommentierte Eingabedatei ,1D_AdvektionDiffusion_10')

```

TITLE 1D_AdvektionDiffusion_10

PRINT
-reset false # es wird keine umfangreiche Ausgabedatei erzeugt

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000
Ca++ + 38.0000 H2O
  log_k          62.5362
  -delta_H       -382.451      kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction
Ettringite
# Enthalpy of formation:-4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k          26.2901
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Ca2Cl2(OH)2:H2O
# Enthalpy of formation:0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k          0.8459
  -delta_H       17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation:-104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k          -5.4690
  -delta_H       0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
Glauberite
# Enthalpy of formation:0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
-file 1D_AdvektionDiffusion_10.xls
#-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
#Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
#Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite
#Dolomite Epsomite Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydromagnesite
#Jarosite(ss) Jarosite-K Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite Magnesite
#Melanterite Mirabilite Nahcolite Natron Nesquehonite Phillipsite Pyrite Siderite
#Silicagel SiO2(a) Strontianite Sulfur Thenardite Thermonatrite
#Trona Witherite Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
#Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
#Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
#Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO:0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
#Smithsonite Bianchite Sphalerite Zincite(c) Zincosite Zn(OH)2-a Zn(OH)2-b Zn(OH)2-c
#Zn(OH)2-e Zn(OH)2-g Zn2(OH)2SO4 Zn2(OH)3Cl Zn3O(SO4)2 Zn4(OH)6SO4 Zn5(OH)8Cl2
#ZnCl2 ZnCO3:H2O ZnMetal ZnO(a) ZnS(a) ZnSiO3 ZnSO4:H2O
-totals Li Pb Zn Al Ba C(4) Ca Cl Fe K Mg Mn Na S(6) S(-2) Si Sr
-water

SOLUTION 0
# Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)
# im Löslichkeitsgleichgewicht mit Quartz, Kaolinite, Calcite,
#Siderite, Pyrite
# tritt dem BHV-Körper zu und durchströmt ihn

-pH      6.316
-pe      -2.493
-temp    39.0
-density 1.0976 # gemessen

```



```

-units mol/kgw
Al      8.706e-09
Ba      1.871e-02
Br      1.882e-03
C       1.267e-03
Ca      2.368e-01
Cl      2.542e+00
Fe      5.945e-04
K       1.140e-02
Mg      9.462e-02
Mn      2.091e-05
Na      1.819e+00
Pb      2.509e-07
S       4.131e-05
Si      7.148e-05
Sr      5.646e-03
Zn      8.364e-08
Li      1.000e-09 # Tracer

SOLUTION 1-10 # Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)
# im Löslichkeitsgleichgewicht mit Quarz, Kaolinite, Calcite, Siderite,
#Pyrite
# füllt vor dem Beginn der Durchströmung des BHV-Körpers dessen
#Hohlraumanteil in den 10 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke

-pH      6.316
-pe      -2.493
-temp    39.0
-density 1.0976 # gemessen
-units mol/kgw
Al      8.706e-09
Ba      1.871e-02
Br      1.882e-03
C       1.267e-03
Ca      2.368e-01
Cl      2.542e+00
Fe      5.945e-04
K       1.140e-02
Mg      9.462e-02
Mn      2.091e-05
Na      1.819e+00
Pb      2.509e-07
S       4.131e-05
Si      7.148e-05
Sr      5.646e-03
Zn      8.364e-08

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10 # 10 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper
Quartz      0.0 0.09 dissolve_only # Reststoff-bürtig
Halite      0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Sylvite     0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Ca2Cl2(OH)2:H2O 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Ettringite  0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Portlandite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Glauberite  0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Anhydrite   0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Calcite     0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Cerrusite   0.0 0.005 # Reststoff-bürtig
Smithsonite 0.0 0.005 # Reststoff-bürtig
#Quartz     0.0 23.4 dissolve_only # Verstärktes Nebengestein & Kondit.
#Calcite    0.0 0.1 # Verstärktes Nebengestein & Kondit.
#Kaolinite  0.0 1.0 # Verstärktes Nebengestein & Kondit.
#Siderite   0.0 0.010 # Verstärktes Nebengestein & Kondit.
#Pyrite     0.0 0.001 # Verstärktes Nebengestein & Kondit.
#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)
#Adularia   0.0 0.0 # KAlSi3O8
Al(OH)3(a)  0.0 0.0 # Al(OH)3
#Albite     0.0 0.0 # NaAlSi3O8
AlumK       0.0 0.0 # KAl(SO4)2:12H2O
Alunite     0.0 0.0 # KAl3(SO4)2(OH)6
Analcime    0.0 0.0 # NaAlSi2O6:H2O
Anglesite   0.0 0.0 # PbSO4
#Annite     0.0 0.0 # KFe3AlSi3O10(OH)2
#Anorthite  0.0 0.0 # CaAl2Si2O8
Aragonite   0.0 0.0 # CaCO3

```

Artinite	0.0	0.0	# MgCO ₃ :Mg(OH) 2:3H ₂ O
Barite	0.0	0.0	# BaSO ₄
Basaluminite	0.0	0.0	# Al ₄ (OH) 10SO ₄
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg _{0.5}) 0.11Al ₂ .33Si ₃ .67O ₁₀ (OH) 2
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH) 2
Celestite	0.0	0.0	# SrSO ₄
#CH ₄ (g)	0.0	0.0	# CH ₄
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO ₂
#Chloritel4A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) 8
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) 8
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) 4
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO ₃
#CO ₂ (g)	0.0	0.0	# CO ₂
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl ₂
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO ₂
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO ₃) 2
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO ₄ :7H ₂ O
Fe(OH) 3(a)	0.0	0.0	# Fe(OH) 3
#Fe ₃ (OH) 8	0.0	0.0	# Fe ₃ (OH) 8
#FeS(ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg ₂ SiO ₄
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH) 3
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) 4
#Greigite	0.0	0.0	# Fe ₃ S ₄
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO ₄ :2H ₂ O
#H ₂ (g)	0.0	0.0	# H ₂
#H ₂ O(g)	0.0	0.0	# H ₂ O
#H ₂ S(g)	0.0	0.0	# H ₂ S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
Huntite	0.0	0.0	# CaMg ₃ (CO ₃) 4
Hydrocerrusite	0.0	0.0	# Pb(OH) 2:2PbCO ₃
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg ₅ (CO ₃) 4(OH) 2:4H ₂ O
#Illite	0.0	0.0	# K _{0.6} Mg _{0.25} Al ₂ .3Si ₃ .5O ₁₀ (OH) 2
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K _{0.77} Na _{0.03} H _{0.2}) Fe ₃ (SO ₄) 2(OH) 6
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe ₃ (SO ₄) 2(OH) 6
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe ₃ (SO ₄) 2(OH) 6
JarositeH	0.0	0.0	# (H ₃ O) Fe ₃ (SO ₄) 2(OH) 6
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO ₄
#Kmica	0.0	0.0	# KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) 2
Larnakite	0.0	0.0	# PbO:PbSO ₄
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ :4H ₂ O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ :7H ₂ O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi ₇ O ₁₃ (OH) 3:3H ₂ O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO ₃
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe ₃ O ₄
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO ₄ :7H ₂ O
Minium	0.0	0.0	# Pb ₃ O ₄
Mirabilite	0.0	0.0	# Na ₂ SO ₄ :10H ₂ O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK) 0.14Mg _{0.45} Fe _{0.33} Al _{1.47} Si _{3.82} O ₁₀ (OH) 2
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK) 0.09Mg _{0.29} Fe _{0.24} Al _{1.57} Si _{3.93} O ₁₀ (OH) 2
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca _{0.165} Al ₂ .33Si ₃ .67O ₁₀ (OH) 2
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO ₃
Natron	0.0	0.0	# Na ₂ CO ₃ :10H ₂ O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO ₃ :3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	# O ₂
Pb(OH) 2	0.0	0.0	# Pb(OH) 2
Pb ₂ (OH) 3Cl	0.0	0.0	# Pb ₂ (OH) 3Cl
Pb ₂ O(OH) 2	0.0	0.0	# PbO:Pb(OH) 2
Pb ₂ O ₃	0.0	0.0	# Pb ₂ O ₃
Pb ₂ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	# PbO:PbCO ₃
Pb ₂ SiO ₄	0.0	0.0	# Pb ₂ SiO ₄
Pb ₃ O ₂ CO ₃	0.0	0.0	# PbCO ₃ :2PbO
Pb ₃ O ₂ SO ₄	0.0	0.0	# PbSO ₄ :2PbO
Pb ₄ (OH) 6SO ₄	0.0	0.0	# Pb ₄ (OH) 6SO ₄

```

Pb4O3SO4      0.0  0.0  # PbSO4:3PbO
PbMetal        0.0  0.0  # Pb
PbO:0.3H2O     0.0  0.0  # PbO:0.33H2O
PbSiO3         0.0  0.0  # PbSiO3
Phillipsite    0.0  0.0  # Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite    0.0  0.0  # KMg3AlSi3O10 (OH) 2
Phosgenite     0.0  0.0  # PbCl2:PbCO3
Plattnerite    0.0  0.0  # 46.82 PbO2
#Prehnite      0.0  0.0  # Ca2Al2Si3O10 (OH) 2
#Pyrophyllite  0.0  0.0  # Al2Si4O10 (OH) 2
#Sepiolite     0.0  0.0  # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)  0.0  0.0  # Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite(d) (3) 0.0  0.0  # FeCO3
Silicagel      0.0  0.0  # SiO2
SiO2(a)        0.0  0.0  # SiO2
Strontianite    0.0  0.0  # SrCO3
Sulfur         0.0  0.0  # S
#Talc          0.0  0.0  # Mg3Si4O10 (OH) 2
Thenardite     0.0  0.0  # Na2SO4
Thermonatrite  0.0  0.0  # Na2CO3:H2O
#Tremolite     0.0  0.0  # Ca2Mg5Si8O22 (OH) 2
Trona          0.0  0.0  # NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite     0.0  0.0  # CaAl2Si4O12:2H2O
Witherite      0.0  0.0  # BaCO3
Bianchite      0.0  0.0  # ZnSO4:6H2O
Sphalerite     0.0  0.0  # ZnS
#Zincite(c)    0.0  0.0  # ZnO
Zincosite      0.0  0.0  # ZnSO4
Zn(OH) 2-a     0.0  0.0
Zn(OH) 2-b     0.0  0.0
Zn(OH) 2-c     0.0  0.0
Zn(OH) 2-e     0.0  0.0
Zn(OH) 2-g     0.0  0.0
Zn2(OH) 2SO4   0.0  0.0
Zn2(OH) 3Cl    0.0  0.0
Zn3O(SO4) 2    0.0  0.0
Zn4(OH) 6SO4   0.0  0.0
Zn5(OH) 8Cl2   0.0  0.0
ZnCl2          0.0  0.0
ZnCO3:H2O      0.0  0.0
ZnMetal        0.0  0.0
ZnO(a)         0.0  0.0
ZnS(a)         0.0  0.0
#ZnSiO3        0.0  0.0
ZnSO4:H2O      0.0  0.0
#Willemite     0.0  0.0  # Zn2SiO4
#Wurtzite      0.0  0.0  # ZnS

TRANSPORT
-cells          10
-lengths        10*1.0      # Meter
#-dispersivities 0.05      # Meter
-diffusion_coefficient 1.0e-10
-flow_direction forward
-boundary_conditions flux flux
-time_step      3153.6e05   # Sekunden = 10 Jahre
-shifts        5000
END

```

Für die Fließstrecken von 25, 50 und 100 Meter durch den BHV-Bereich werden – im Vergleich zur Eingabedatei ,1D_AdvektionDiffusion_10‘ lediglich folgende Zeilen in den Eingabedateien ,1D_AdvektionDiffusion_25‘, ,1D_AdvektionDiffusion_50‘ und ,1D_AdvektionDiffusion_100‘ geändert:

SOLUTION 1-25 # Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)
 SOLUTION 1-50 # Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)
 SOLUTION 1-100 # Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)

EQUILIBRIUM_PHASES 1-25 # 25 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper
 EQUILIBRIUM_PHASES 1-50 # 50 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper
 EQUILIBRIUM_PHASES 1-100 # 100 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper

-cells	25	
-lengths	25*1.0	# Meter
-cells	50	
-lengths	50*1.0	# Meter
-cells	100	
-lengths	100*1.0	# Meter

Die zugehörigen Modellierungsergebnisse für die Eingabedateien ,1D_AdvektionDiffusion_10', ,1D_AdvektionDiffusion_25', ,1D_AdvektionDiffusion_50' und ,1D_AdvektionDiffusion_100' sind mit den Abbildungen 45 bis 48 dargestellt – hinsichtlich der Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des jeweils letzten der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche.

Im letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich treten hohe Zinkkonzentrationen von 37 mg/kgw (entspricht ~ 37 mg/l) nach einigen wenigen PWA (ca. 15) erstmals bei Durchströmung des BHV-Bereichs auf. Diese Belastung der Porenwässer hält über einige PWA an (ca. 5) und geht zurück auf eine Belastung mit Zinkkonzentrationen, die sich rhythmisch zwischen ca. 6 und 0,2 mg/kgw verändert – innerhalb der folgenden PWA.

Im letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich treten hohe Bleikonzentration von 30 mg/kgw (entspricht ~ 30 mg/l) nach 360 PWA erstmals bei der Durchströmung des BHV-Bereichs auf. Diese Belastung der Porenwässer hält über ca. 20 PWA an und geht zurück auf eine Belastung mit Bleikonzentrationen, die sich zunächst auf ca. ein mg/kgw und danach auf Werte unterhalb von 0,5 mg/kgw vermindert. Zur Einordnung dieser berechneten Konzentrationsentwicklung: In den Tiefengrundwässern des Bergwerkes ,Haus Aden/Monopol', in den Teufen mit BHV-Bereichen, traten – nach Analysen von Wedewardt, 1995 – Mittelwerte der Zinkkonzentration von 0,5 mg/l auf. Alle gemessenen Bleikonzentrationen lagen unterhalb von 0,5 mg/l (die damalige Bestimmungsgrenze lag bei Wedewardt (1995) bei sehr hohen 0,5 mg/).

An den Projektpartner delta h wird als ,Quellterm' für die Modellierung der Stoffausbreitung im ,Nah- und Fernfeld' des BHV-Bereichs eine EXCEL-Datei übergeben, die für jeden der 5000 Zeitschritte mit den PWA die berechneten Werte in dem letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich für u.a. folgende Parameter in der angibt:

Am Ende der 25 Meter langen Fließstrecke durch den BHV-Bereich zeigt sich die in der Abbildung 45 dargestellte zeitliche Entwicklung der Porenwasserzusammensetzung.

Tab. 16: ‚Quellterm‘ (ausschnittsweise) für die Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich

N: Anzahl der Porenwasseraustausche der gesamten Fließstrecke;
 WfV_{kum}: Kumulierte Wasser/Feststoff-Verhältnis; Konzentrationsangaben
 in mol/kgw, falls nicht anders angegeben

Zusätzlich angegeben, hier jedoch als Platzgründen nicht dargestellt, sind neben den Konzentrationen von Lithium (Tracer), Blei und Zink die Konzentrationen von Aluminium, Barium, Karbonatkohlenstoff, Calcium, Chlorid, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Sulfat, Sulfid, Silizium, und Sr sowie der pe-Wert.

Zelle/Reaktor	N [-]	WfV _{kum} [-]	step	pH [-]	pe	Li	Pb	cBlei [mg/kgw]	Zn	cZink [mg/kgw]
10	15.3	0.30387	153	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	0.019	3.02E-05	1.971
10	15.4	0.30586	154	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	0.019	3.02E-05	1.971
10	15.5	0.30785	155	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	0.019	3.02E-05	1.971
10	15.6	0.30983	156	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	0.019	3.02E-05	1.971
10	15.7	0.31182	157	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	0.019	3.02E-05	1.971
10	15.8	0.31380	158	7.99406	-4.30008	1.00E-09	1.74E-06	0.361	2.55E-04	16.645
10	15.9	0.31579	159	7.76866	-4.02898	1.00E-09	4.92E-06	1.020	5.67E-04	37.096
10	16.0	0.31778	160	7.76425	-4.02367	1.00E-09	5.02E-06	1.041	5.77E-04	37.688
10	16.1	0.31976	161	7.76412	-4.02351	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.2	0.32175	162	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.3	0.32373	163	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.4	0.32572	164	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.5	0.32771	165	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.6	0.32969	166	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.7	0.33168	167	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.8	0.33366	168	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	16.9	0.33565	169	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.0	0.33764	170	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.1	0.33962	171	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.2	0.34161	172	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.3	0.34360	173	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.4	0.34558	174	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.5	0.34757	175	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.6	0.34955	176	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.7	0.35154	177	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.8	0.35353	178	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	17.9	0.35551	179	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	18.0	0.35750	180	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	18.1	0.35948	181	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707
10	18.2	0.36147	182	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	1.042	5.77E-04	37.707

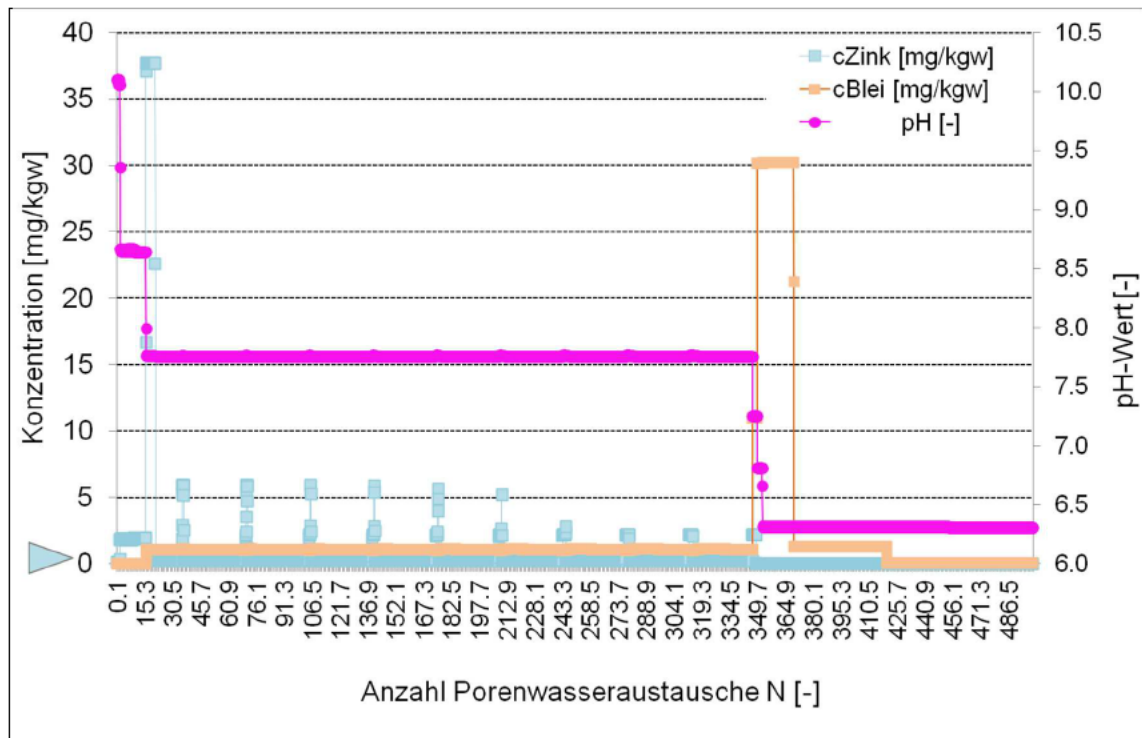


Abb. 45: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10“¹¹²

¹¹² Zeit auf der Zeitachse mit dem „Tausender Trennungsstrich“; Anzahl Porenwasseraustausche: Dezimalpunkt entspricht dem Dezimalkomma

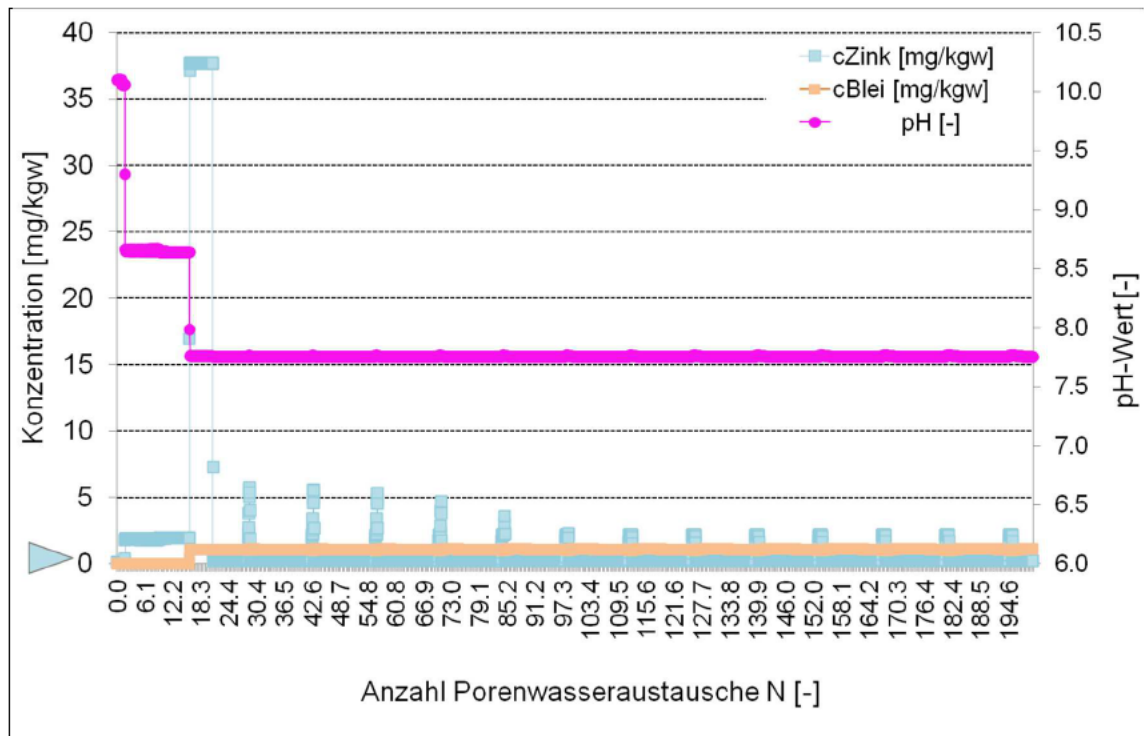


Abb. 46: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 25.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_25“

An den Projektpartner delta h wird als „Quellterm“ für die Modellierung der Stoffausbreitung im „Nah- und Fernfeld“ des BHV-Bereichs eine EXCEL-Datei übergeben, die für jeden der 5.000 Zeitschritte die berechneten Werte in dem letzten (im 25.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 25 Metern durch den BHV-Bereich für die zuvor genannten Parameter angibt.

Am Ende der 50 Meter langen Fließstrecke durch den BHV-Bereich zeigt sich die in der Abbildung 47 dargestellte zeitliche Entwicklung der Porenwasserzusammensetzung.

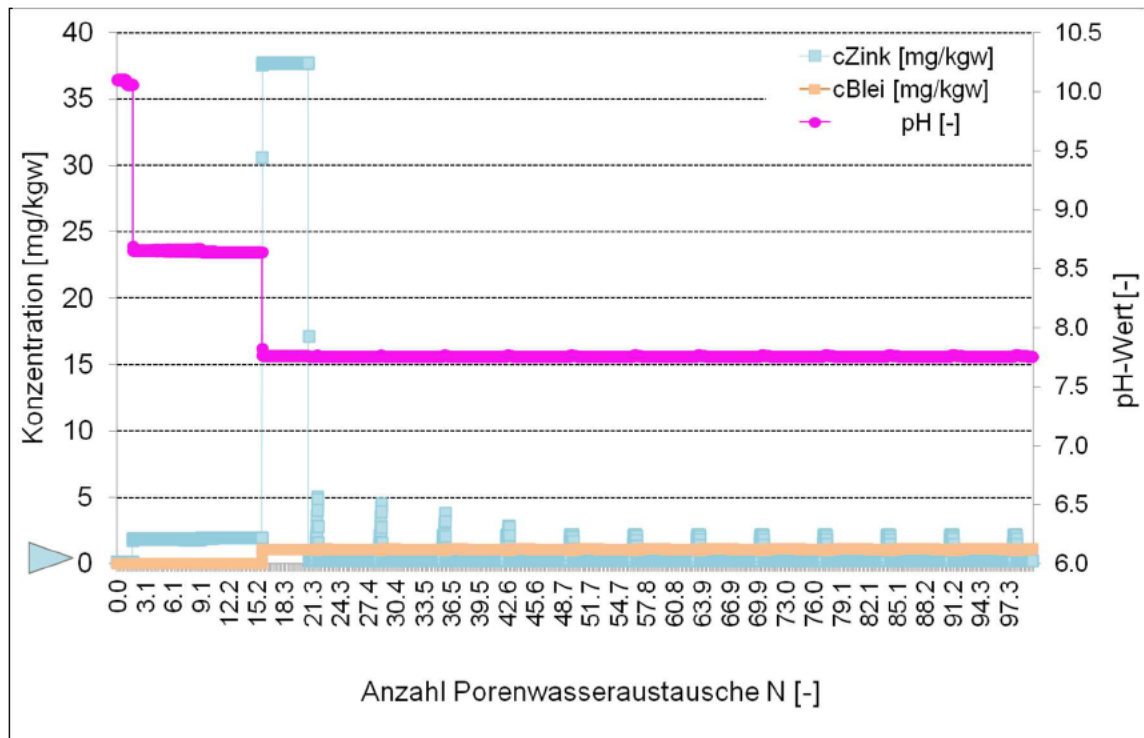


Abb. 47: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 50.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_50‘

An den Projektpartner delta h wird als ‚Quellterm‘ für die Modellierung der Stoffausbreitung im ‚Nah- und Fernfeld‘ des BHV-Bereichs eine EXCEL-Datei übergeben, die für jeden der 5.000 Zeitschritte die berechneten Werte in dem letzten (im 50.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 50 Metern durch den BHV-Bereich für die zuvor genannten Parameter angibt.

Am Ende der 100 Meter langen Fließstrecke durch den BHV-Bereich zeigt sich die in der Abbildung 48 dargestellte zeitliche Entwicklung der Porenwasserzusammensetzung.

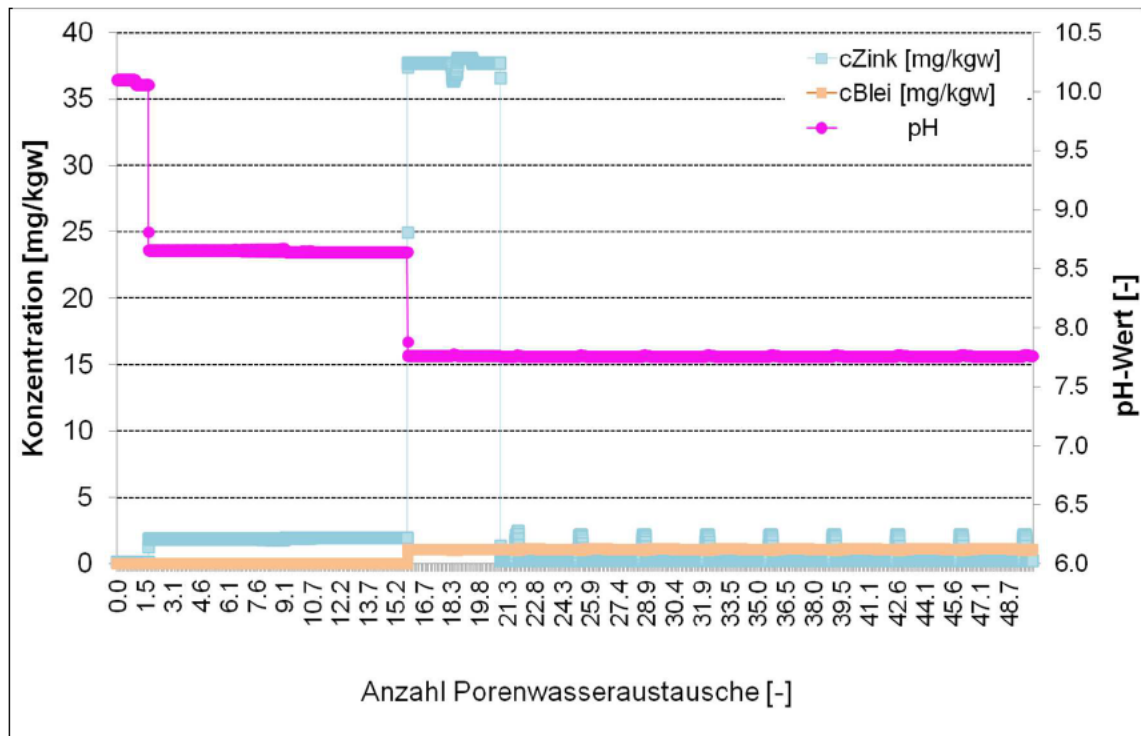


Abb. 48: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 100.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche. Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_100‘

An den Projektpartner delta h wird als ‚Quellterm‘ für die Modellierung der Stoffausbreitung im ‚Nah- und Fernfeld‘ des BHV-Bereichs eine EXCEL-Datei übergeben, die für jeden der 5.000 Zeitschritte die berechneten Werte in dem letzten (im 100.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 100 Metern durch den BHV-Bereich für die zuvor genannten Parameter angibt.

Die Abbildungen 45 bis 48 machen deutlich, dass sich bei sonst gleicher Parametrisierung und bezogen auf die chemische Zusammensetzung der Porenwässer am Ende der jeweiligen Fließstrecke mit der Zunahme der Länge der Fließstrecke durch den BHV-Bereich

- die auftretenden Niveaus der Zink- und Bleikonzentrationen nicht ändern (weil sich pH-abhängig Löslichkeitsgleichgewichte einstellen),
- das Auftreten der Zink- und Bleikonzentrationen zwar zu gleichen Anzahlen der PWA erfolgt, aber sich zu absolut späteren Zeitpunkten hin verschiebt, weil ein PWA für die 10 Meter Fließstrecke weniger Zeit in Anspruch nimmt als ein PWA für den kompletten Austausch des Porenwassers auf der 100 Meter Fließstrecke,
- das Auftreten der hohen Zink- und Bleikonzentrationen über eine größere Anzahl von PWA bzw. eine größere Zeitspanne anhält und

- das Auftreten der hohen Zink- und Bleikonzentrationen an eine identische Entwicklung der pH-Werte zu niedrigeren pH-Niveaus gebunden ist (siehe dazu auch Kap. 5.7.1 und 5.7.2).

Das Standardszenario mit 15 Meter Fließstrecke und 20 Jahren Fließzeit

Der Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft hat mit seinen Modellierungen zur instationären und 3D-Strömung des Tiefengrundwassers (Detailbericht 5) konkrete Abstandsgeschwindigkeiten für die Porenwässer innerhalb der BHV-Bereiche berechnet. Damit ist es möglich, für die verschiedenen BHV-Bereiche (BHV_1_1 bis BHV_3_9) die unterschiedlichen Fließzeiten (in Jahren) und Fließstrecken (in Metern) des Tiefengrundwassers/Porenwassers durch den jeweiligen BHV-Bereich anzugeben und den hier im Detailbericht 4 verwendeten PWA konkrete Zeitmaßstäbe zuzuordnen.

Aus den Ergebnissen dieser Modellierungen hat die delta h Ingenieurgesellschaft eine (über alle BHV-Bereiche) mittlere Fließzeit von 34 Jahren für eine mittlere Fließstrecke von 15 Meter durch die BHV-Bereiche ermittelt. Unter Berücksichtigung der dort auf dieser Fließstrecke zur Reaktion mit Porenwässern kommenden Mengen der rückstandsbrütigen Mineralphasen des Versatzes (Anteil 10%; Annahme) ist damit das Standardszenario „1D_15_34_Standard“ für die Modellierung definiert. Dafür ist die entsprechende PHREEQC-Eingabedatei (1D_15_34_Standard; Tabelle 16) aufgebaut sowie der ‚Quellterm‘ berechnet worden (Tabelle 17).

Tab. 17: Eingabedatei 1D_15_34_Standard

```
TITLE 1D_15_34_Standard

PRINT
-reset false # es wird keine umfangreiche Ausgabedatei erzeugt

PHASES # from llnl.dat
Ettringite
  Ca6Al2(SO4)3(OH)12:26H2O +12.0000 H+ = + 2.0000 Al+++ + 3.0000 SO4-- + 6.0000 Ca++ +
38.0000 H2O
  log_k 62.5362
  -delta_H -382.451 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Ettringite
# Enthalpy of formation: -4193 kcal/mol
  -analytic -1.0576e+003 -1.1585e-001 5.9580e+004 3.8585e+002 1.0121e+003
# -Range: 0-200

Ca2Cl2(OH)2:H2O
  Ca2Cl2(OH)2:H2O +2.0000 H+ = + 2.0000 Ca++ + 2.0000 Cl- + 3.0000 H2O
  log_k 26.2901
  -delta_H 0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction Ca2Cl2(OH)2:H2O
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

Sylvite
  KCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 K+
  log_k 0.8459
  -delta_H 17.4347 kJ/mol # Calculated enthalpy of reaction Sylvite
# Enthalpy of formation: -104.37 kcal/mol
  -analytic -8.1204e+001 -3.3074e-002 8.2819e+002 3.6014e+001 1.2947e+001
# -Range: 0-300

Glauberite
  Na2Ca(SO4)2 = + 1.0000 Ca++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4--
  log_k -5.4690
  -delta_H 0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction Glauberite
# Enthalpy of formation: 0 kcal/mol

SELECTED_OUTPUT
```

```

-file 1D AdvektionDiffusion_15_StandardSzenario.xls
#-equilibrium_phases Quartz Halite Sylvite Ca2Cl2(OH)2:H2O Ettringite Portlandite
#Glauberite Anhydrite Calcite Al(OH)3(a) AlumK Alunite Analcime Aragonite
#Artinite Barite Basaluminite Brucite Celestite Chalcedony Cristobalite
#Dolomite Epsomite Fe(OH)3(a) Gibbsite Gypsum Huntite Hydromagnesite
#Jarosite(ss) Jarosite-K Jarosite-Na JarositeH Jurbanite Kaolinite Magadiite Magnesite
#Melanterite Mirabilite Nahcolite Natron
#Nesquehonite Phillipsite Pyrite Siderite Silicagel SiO2(a) Strontianite Sulfur Thenardite
#Thermonatrite
#Trona Witherite
#Cerrusite Galena Laurionite Pb(OH)2 Phosgenite
#Anglesite Cotunnite Hydrocerrusite Larnakite Litharge Massicot Minium
#Pb2(OH)3Cl Pb2O(OH)2 Pb2O3 Pb2OCO3 Pb2SiO4 Pb3O2CO3 Pb3O2SO4
#Pb4(OH)6SO4 Pb4O3SO4 PbMetal PbO:0.3H2O PbSiO3 Plattnerite
#Smithsonite Bianchite Sphalerite Zincite(c) Zincosite Zn(OH)2-a Zn(OH)2-b Zn(OH)2-c
#Zn(OH)2-e Zn(OH)2-g
#Zn2(OH)2SO4 Zn2(OH)3Cl Zn3O(SO4)2 Zn4(OH)6SO4 Zn5(OH)8Cl2 ZnCl2 ZnCO3:H2O ZnMetal
#ZnO(a) ZnS(a) ZnSiO3 ZnSO4:H2O CdMetal Cd(gamma) Otavite CdCl2 CdCl2:H2O CdCl2:2.5H2O
-totals Li Pb Zn Al Ba C(4) Ca Cl Fe K Mg Mn Na S(6) S(-2) Si Sr
#-water

SOLUTION 0 # Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)
# im Löslichkeitsgleichgewicht mit Quarz, Kaolinite, Calcite, Siderite, Pyrite
# tritt dem BHV-Körper zu und durchströmt ihn

-pH 6.316
-pe -2.493
-temp 39.0
-density 1.0976 # gemessen
-units mol/kgw
Al 8.706e-09
Ba 1.871e-02
Br 1.882e-03
C 1.267e-03
Ca 2.368e-01
Cl 2.542e+00
Fe 5.945e-04
K 1.140e-02
Mg 9.462e-02
Mn 2.091e-05
Na 1.819e+00
Pb 2.509e-07
S 4.131e-05
Si 7.148e-05
Sr 5.646e-03
Zn 8.364e-08
Li 1.000e-09 # Tracer

SOLUTION 1-15 # Tiefengrundwasser/HausAden/Z2/Ohne B, J, Li, N(-3) und N(5)
# im Löslichkeitsgleichgewicht mit Quarz, Kaolinite, Calcite, Siderite, Pyrite
# füllt vor dem Beginn der Durchströmung des BHV-Körpers dessen Hohlraumanteil
# in den 15 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke

-pH 6.316
-pe -2.493
-temp 39.0
-density 1.0976 # gemessen
-units mol/kgw
Al 8.706e-09
Ba 1.871e-02
Br 1.882e-03
C 1.267e-03
Ca 2.368e-01
Cl 2.542e+00
Fe 5.945e-04
K 1.140e-02
Mg 9.462e-02
Mn 2.091e-05
Na 1.819e+00
Pb 2.509e-07
S 4.131e-05
Si 7.148e-05
Sr 5.646e-03
Zn 8.364e-08

EQUILIBRIUM_PHASES 1-15 # 15 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper
Quartz 0.0 0.09 dissolve_only # Reststoff-bürtig
Halite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Sylvite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Ca2Cl2(OH)2:H2O 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Ettringite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Portlandite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Glauberite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Anhydrite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Calcite 0.0 0.05 # Reststoff-bürtig
Cerrusite 0.0 0.005 # Reststoff-bürtig

```

Smithsonite	0.0	0.005	# Reststoff-bürtig
#Quartz	0.0	23.4	dissolve_only # Verstärktes Nebengestein & Flotationsberge
#Calcite	0.0	0.1	# Verstärktes Nebengestein & Flotationsberge
Kaolinite	0.0	1.0	# Verstärktes Nebengestein & Flotationsberge
Siderite	0.0	0.010	# Verstärktes Nebengestein & Flotationsberge
Pyrite	0.0	0.001	# Verstärktes Nebengestein & Flotationsberge
#----- Potentielle sekundäre Phasen (ohne führendes #-Zeichen)			
#Adularia	0.0	0.0	# KAlSi ₃ O ₈
Al(OH) ₃ (a)	0.0	0.0	# Al(OH) ₃
#Albite	0.0	0.0	# NaAlSi ₃ O ₈
AlumK	0.0	0.0	# KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
Alunite	0.0	0.0	# KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Analcime	0.0	0.0	# NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O
Anglesite	0.0	0.0	# PbSO ₄
#Annite	0.0	0.0	# KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
#Anorthite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Aragonite	0.0	0.0	# CaCO ₃
Artinite	0.0	0.0	# MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O
Barite	0.0	0.0	# BaSO ₄
Basaluminite	0.0	0.0	# Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄
#Beidellite	0.0	0.0	# (NaKMg _{0.5}) _{0.11} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
#Boehmite	0.0	0.0	# AlOOH
Brucite	0.0	0.0	# Mg(OH) ₂
Celestite	0.0	0.0	# SrSO ₄
#CH ₄ (g)	0.0	0.0	# CH ₄
Chalcedony	0.0	0.0	# SiO ₂
#Chlorite14A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
#Chlorite7A	0.0	0.0	# Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
#Chrysotile	0.0	0.0	# Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Clinoenstatite	0.0	0.0	# MgSiO ₃
#CO ₂ (g)	0.0	0.0	# CO ₂
Cotunnite	0.0	0.0	# PbCl ₂
Cristobalite	0.0	0.0	# SiO ₂
#Diaspore	0.0	0.0	# AlOOH
#Diopside	0.0	0.0	# CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	0.0	0.0	# CaMg(CO ₃) ₂
Epsomite	0.0	0.0	# MgSO ₄ ·7H ₂ O
Fe(OH) ₃ (a)	0.0	0.0	# Fe(OH) ₃
#Fe ₃ (OH) ₈	0.0	0.0	# Fe ₃ (OH) ₈
#FeS (ppt)	0.0	0.0	# FeS
#Forsterite	0.0	0.0	# Mg ₂ SiO ₄
Galena	0.0	0.0	# PbS
Gibbsite	0.0	0.0	# Al(OH) ₃
#Goethite	0.0	0.0	# FeOOH
#Greenalite	0.0	0.0	# Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
#Greigite	0.0	0.0	# Fe ₃ S ₄
Gypsum	0.0	0.0	# CaSO ₄ ·2H ₂ O
#H ₂ (g)	0.0	0.0	# H ₂
#H ₂ O (g)	0.0	0.0	# H ₂ O
#H ₂ S (g)	0.0	0.0	# H ₂ S
#Hematite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
Huntite	0.0	0.0	# CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Hydrocerussite	0.0	0.0	# Pb(OH) ₂ ·2PbCO ₃
Hydromagnesite	0.0	0.0	# Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O
#Illite	0.0	0.0	# K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.35} Si _{3.50} O ₁₀ (OH) ₂
Jarosite(ss)	0.0	0.0	# (K _{0.77} Na _{0.03} H _{0.2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-K	0.0	0.0	# KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jarosite-Na	0.0	0.0	# NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
JarositeH	0.0	0.0	# (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Jurbanite	0.0	0.0	# AlOHSO ₄
#Kmica	0.0	0.0	# KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Larnakite	0.0	0.0	# PbO·PbSO ₄
#Laumontite	0.0	0.0	# CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
Laurionite	0.0	0.0	# PbOHCl
#Leonhardite	0.0	0.0	# Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ ·7H ₂ O
Litharge	0.0	0.0	# PbO
#Mackinawite	0.0	0.0	# FeS
Magadiite	0.0	0.0	# NaSi ₇ O ₁₃ (OH) ₃ ·3H ₂ O
#Maghemite	0.0	0.0	# Fe ₂ O ₃
Magnesite	0.0	0.0	# MgCO ₃
#Magnetite	0.0	0.0	# Fe ₃ O ₄
Massicot	0.0	0.0	# PbO
Melanterite	0.0	0.0	# FeSO ₄ ·7H ₂ O
Minium	0.0	0.0	# Pb ₃ O ₄
Mirabilite	0.0	0.0	# Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
#Montmorillonite-Aberdeen	0.0	0.0	# (HNaK) _{0.14} Mg _{0.45} Fe _{0.33} Al _{1.47} Si _{3.82} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-BelleFourche	0.0	0.0	# (HNaK) _{0.09} Mg _{0.29} Fe _{0.24} Al _{1.57} Si _{3.93} O ₁₀ (OH) ₂
#Montmorillonite-Ca	0.0	0.0	# Ca _{0.165} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂
Nahcolite	0.0	0.0	# NaHCO ₃
Natron	0.0	0.0	# Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
Nesquehonite	0.0	0.0	# MgCO ₃ ·3H ₂ O
#O ₂ (g)	0.0	0.0	# O ₂
Pb(OH) ₂	0.0	0.0	# Pb(OH) ₂
Pb ₂ (OH) ₃ Cl	0.0	0.0	# Pb ₂ (OH) ₃ Cl

Pb2O(OH)2	0.0	0.0	# PbO:Pb(OH)2
Pb2O3	0.0	0.0	# Pb2O3
Pb2OCO3	0.0	0.0	# PbO:PbCO3
Pb2SiO4	0.0	0.0	# Pb2SiO4
Pb3O2CO3	0.0	0.0	# PbCO3:2PbO
Pb3O2SO4	0.0	0.0	# PbSO4:2PbO
Pb4(OH)6SO4	0.0	0.0	# Pb4(OH)6SO4
Pb4O3SO4	0.0	0.0	# PbSO4:3PbO
PbMetal	0.0	0.0	# Pb
PbO:0.3H2O	0.0	0.0	# PbO:0.33H2O
PbSiO3	0.0	0.0	# PbSiO3
Phillipsite	0.0	0.0	# Na0.5K0.5AlSi3O8:H2O
#Phlogopite	0.0	0.0	# KMg3AlSi3O10(OH)2
Phosgenite	0.0	0.0	# PbCl2:PbCO3
Plattnerite	0.0	0.0	# 46.82 PbO2
#Prehnite	0.0	0.0	# Ca2Al2Si3O10(OH)2
#Pyrophyllite	0.0	0.0	# Al2Si4O10(OH)2
#Sepiolite	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Sepiolite(d)	0.0	0.0	# Mg2Si3O7.5OH:3H2O
#Siderite(d)(3)	0.0	0.0	# FeCO3
Silicagel	0.0	0.0	# SiO2
SiO2(a)	0.0	0.0	# SiO2
Strontianite	0.0	0.0	# SrCO3
Sulfur	0.0	0.0	# S
#Talc	0.0	0.0	# Mg3Si4O10(OH)2
Thenardite	0.0	0.0	# Na2SO4
Thermonatrite	0.0	0.0	# Na2CO3:H2O
#Tremolite	0.0	0.0	# Ca2Mg5Si8O22(OH)2
Trona	0.0	0.0	# NaHCO3:Na2CO3:2H2O
#Wairakite	0.0	0.0	# CaAl2Si4O12:2H2O
Witherite	0.0	0.0	# BaCO3
Bianchite	0.0	0.0	# ZnSO4:6H2O
Sphalerite	0.0	0.0	# ZnS
#Zincite(c)	0.0	0.0	# ZnO
Zincosite	0.0	0.0	# ZnSO4
Zn(OH)2-a	0.0	0.0	
Zn(OH)2-b	0.0	0.0	
Zn(OH)2-c	0.0	0.0	
Zn(OH)2-e	0.0	0.0	
Zn(OH)2-g	0.0	0.0	
Zn2(OH)2SO4	0.0	0.0	
Zn2(OH)3Cl	0.0	0.0	
Zn3O(SO4)2	0.0	0.0	
Zn4(OH)6SO4	0.0	0.0	
Zn5(OH)8Cl2	0.0	0.0	
ZnCl2	0.0	0.0	
ZnCO3:H2O	0.0	0.0	
ZnMetal	0.0	0.0	
ZnO(a)	0.0	0.0	
ZnS(a)	0.0	0.0	
#ZnSiO3	0.0	0.0	
ZnSO4:H2O	0.0	0.0	
#Willemite	0.0	0.0	# Zn2SiO4
#Wurtzite	0.0	0.0	# ZnS

TRANSPORT

-cells	15	
-lengths	15*1.0	# Meter
#-dispersivities	0.05	# Meter
-diffusion_coefficient	1.0e-10	
-flow_direction	forward	
-boundary_conditions	flux flux	
-time_step	71.4816e06	# Sekunden = 2.26666 a (pro Meter) (bzw 15X2.27 = 34 a)
-shifts	6000	
END		

Tab. 18: Der mit der Eingabedatei „1D_15_34_Standard“ für das Standardszenario berechnete Quellterm (auszugsweise mit dem beginnenden Konzentration-Peak von Zn)

N: Anzahl der Porenwasseraustausche der gesamten Fließstrecke von 15 Meter; Konzentrationsangaben in mol/kgw, falls nicht anders angegeben. Zusätzlich angegeben, hier jedoch als Platzgründen nicht dargestellt, sind neben den Konzentrationen von Lithium (Tracer), Blei und Zink die Konzentrationen von Aluminium, Barium, Karbonatkohlenstoff, Calcium, Chlorid, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Sulfat, Sulfid, Silizium, und Sr sowie der pe-Wert.

Zelle/Reaktor	N [-]	step	pH	pe	Li	Pb	Zn	cPb [mg/kgw]	cZn [mg/kgw]
15	15.6	234	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	3.02E-05	1.85E-02	1.97E+00
15	15.7	235	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	3.02E-05	1.85E-02	1.97E+00
15	15.7	236	8.6423	-5.07829	1.00E-09	8.94E-08	3.02E-05	1.85E-02	1.97E+00
15	15.8	237	8.60068	-5.02836	1.00E-09	1.08E-07	3.42E-05	2.24E-02	2.23E+00
15	15.9	238	7.76502	-4.0246	1.00E-09	5.01E-06	5.75E-04	1.04E+00	3.76E+01
15	15.9	239	7.76412	-4.02351	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.0	240	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.1	241	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.1	242	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.2	243	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.3	244	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.3	245	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.4	246	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.5	247	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.5	248	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.6	249	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.7	250	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.7	251	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.8	252	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.9	253	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	16.9	254	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.0	255	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.1	256	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.1	257	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.2	258	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.3	259	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.3	260	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.4	261	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.5	262	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.5	263	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.6	264	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.7	265	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.7	266	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.8	267	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.9	268	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	17.9	269	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	18.0	270	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	18.1	271	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	18.1	272	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	18.2	273	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	18.3	274	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01
15	18.3	275	7.76411	-4.0235	1.00E-09	5.03E-06	5.77E-04	1.04E+00	3.77E+01

Mit dem vollständigen ‚Quellterm‘ für das Standardszenario modelliert der Projektpartner delta h Ingenieurgesellschaft die (nicht-reaktive) Ausbreitung dieser aus den BHV-Bereichen austretenden Porenwässer (Detailbericht 5).

Die Abbildung 49 stellt die Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 15.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche und der entsprechenden Zeit (34 Jahre für einen Porenwasseraustausch) dar.

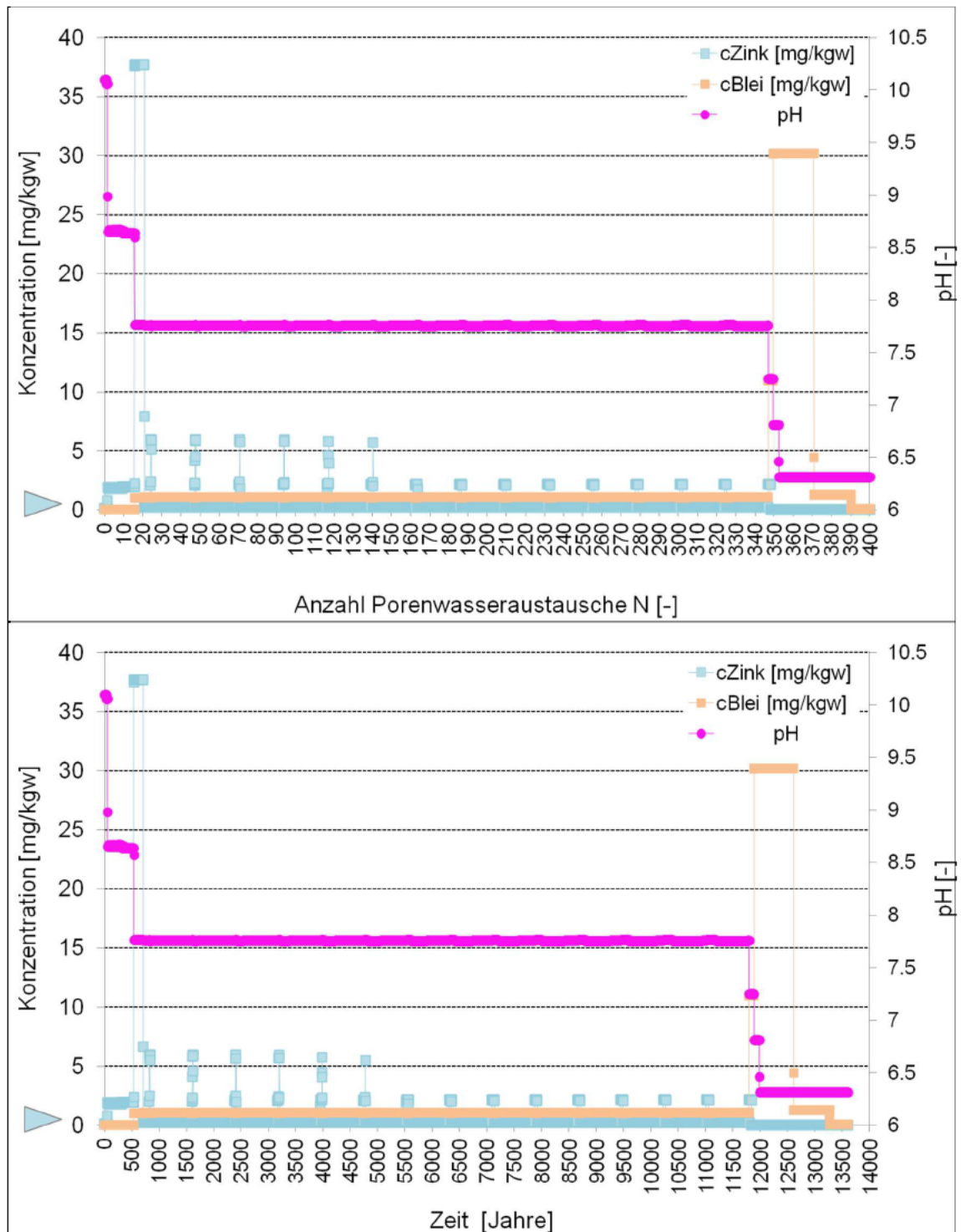


Abb. 49: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 15.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche und der entsprechenden Zeit (34 Jahre für einen Porenwasseraustausch). Eingabedatei „1D_15_34_Standard“

5.7.4 PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘: Parameterstudien bzw. Sensitivitätsanalysen und Modellerweiterungen

Die auf der Grundlage dieses konzeptionellen Modells errechneten Ergebnisse (Abbildungen 45 bis 47; Tabelle 16) werden vom Zusammenwirken aller im Modell zum Ansatz gebrachten Parameter-Werte bestimmt. Insbesondere die folgend aufgeführten Parameter und ihre Werte sind dabei von großem Einfluss u.a. darauf, zu welchem Zeitpunkt und über welche Zeitspanne ‚relevante‘ Zink- und Blei-Konzentrationen aus dem BHV-Bereich austreten werden.

- Abstandsgeschwindigkeiten und Fließzeiten des Porenwassers (über 50.000 Jahre Betrachtungszeitraum) in den Zellen/Reaktoren des BHV-Bereichs, die abhängen von
 - den hydraulischen Gradienten
 - dem Durchlässigkeitsbeiwert
 - der Porosität
- Molmengen der einzelnen Bestandteile des versetzten Reststoff-Mineralphasengemischs in den Zellen/Reaktoren des BHV-Bereichs, die abhängen von
 - der Zusammensetzung der versetzten Reststoffe
 - der Porosität in den Zellen/Reaktoren des BHV-Bereichs
 - dem Anteil der Molmengen des versetzten Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischs im BHV-Bereich, der in den Zellen/Reaktoren für die Reaktion mit Porenwasser zur Verfügung steht
- Art der sich potentiell bei den Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen neubildenden Mineralphasen
- Zusammensetzung des dem BHV-Bereich zutretenden Tiefengrundwassers.

Hinzu kommt ein möglicher Einfluss der zusammen mit den Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischen im BHV-Bereich versetzten RAA-Schlämme.

Es ist davon auszugehen, dass alle diese Parameter

- mit ihren Werten in der Zeit veränderlich sind und/oder
- mit ihren (initialen) Werten räumlich inhomogen verteilt sind und/oder
- nicht mit exakten, belegbaren, bekannten Werten quantifiziert werden können.

Für die PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ sind deshalb die jeweiligen Parameter-Werte abgeschätzt bzw. dazu plausible Annahmen getroffen worden (Tabellen 11 bis 14; Konzeptionelles Modell).

Es ist im Rahmen des Auftrags nicht möglich,

- zunächst mit aufwendigen Parameterstudien bzw. Sensitivitätsanalysen, mit einer großen Zahl von Modellierungen herauszufinden, welche die Prozess-dominierenden Parameter sind, die relativ am stärksten über unterschiedliche Parameter-Werte den Austrag von Zink und Blei beeinflussen und danach
- bei weiteren aufwendigen Parameterstudien bzw. Sensitivitätsanalysen die Parameter-Werte systematisch, einzeln und in allen (sinnvoll erscheinenden) Kombinationen innerhalb einer großen Spannbreite zu ändern, um zu berechnen, wie die Auswirkungen auf den Austrag von Zink und Blei aus dem modellierten BHV-Bereich dadurch beeinflusst werden.

Deshalb beschränken sich weitere Modellierungsszenarien¹¹³ im Rahmen der Parameterstudien bzw. Sensitivitätsanalysen auf veränderte Molmengen des versetzten Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischs im BHV-Bereich, der in den Zellen/Reaktoren des Modells für die Reaktion mit Porenwasser zur Verfügung steht. In drei Szenarien werden die Annahmen getroffen, dass i) lediglich die Hälfte, ii) lediglich ein Zehntel und iii) das Zehnfache der im Standardszenario (entsprechend Tabellen 11 bis 15) zum Ansatz gebrachten Molmengen des versetzten Reststoff-bürtigen Mineralphasengemischs im BHV-Bereich für die Reaktion mit dem Porenwasser zur Verfügung steht. Das betrifft alle Reststoff-bürtigen Mineralphasen – einschließlich der primären (initial vorhandenen) Zink- und Bleiphasen.

In zusätzlichen Modellierungsszenarien wird getestet, ob ergänzende, im Standardszenario nicht berücksichtigte hydrogeochemische Prozesse

- der Kationenaustausch
- die ‚Sorption‘ bzw. die Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-Hydroxiden und
- die Anwesenheit calcitischer/sulfatischer RAA-Schlämme (Gipsschlämme)

einen wesentlichen Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich haben.

Veränderte Molmengen des versetzten reststoffbürtigen Mineralphasengemischs im BHV-Bereich

A1) Halbierter Phasenvorrat

Wie alle übrigen Modellierungsszenarien zu veränderten Phasenvorräten wird auch das Modellierungsszenario ‚halbierter Phasenvorrat‘ für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind deshalb in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde. Allerdings wird in

¹¹³ Die Modellierungen zu den unterschiedlich langen Fließstrecken des Porenwassers durch den BHV-Bereich (10, 25, 50 und 100 Meter), die für das 1D-Modell stark vereinfachend die unterschiedlichen Richtungen der real 3D-Durchströmung des BHV-Bereichs abbilden, sind in diesem Sinne ebenfalls Modellierungsszenarien.

den folgenden Abbildungen die Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen lediglich in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche dargestellt.

Auf die Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei (1D_AdvektionDiffusion_10VX0.5) wird hier verzichtet.

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚halbierter Phasenvorrat‘ sind in der Abbildung 50 dargestellt.

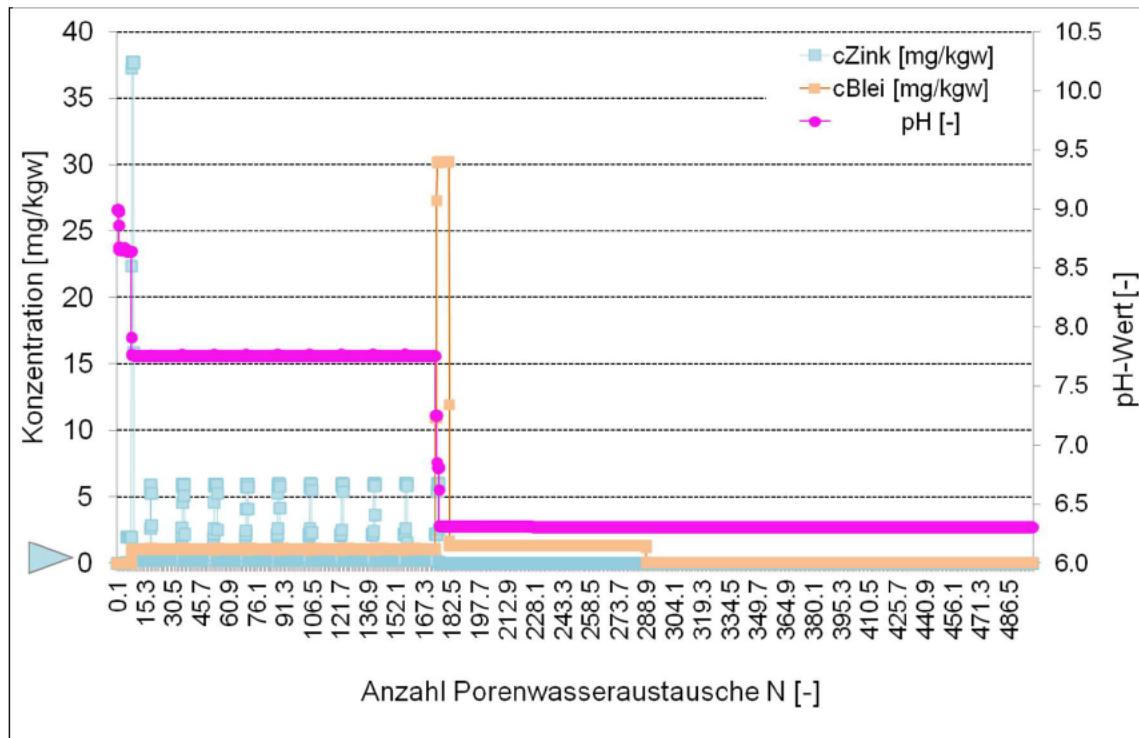


Abb. 50: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚halbierter Phasenvorrat‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10VX0.5‘)

Im letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich treten hohe Zinkkonzentrationen von 37 mg/kgw (entspricht ~ 37 mg/l) schon nach ca. 8 Porenwasseraustauschen (ca. 16 Porenwasseraustausche im Standardszenario; Abbildung 45) der stationären Durchströmung des BHV-Bereichs auf. Diese Belastung der Porenwässer hält über lediglich ein bis zwei Porenwasseraustausche an (ca. 5 Porenwasseraustausche im Standardszenario; Abbildung 45) und geht zurück auf eine Belastung mit Zinkkonzentrationen, die sich rhythmisch zwischen ca. 6 und 0,2 mg/kgw verändert – über ca. 170 Porenwasseraustausche.

Im letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich treten hohe Bleikonzentration von 30 mg/kgw (entspricht ~ 30 mg/l) nach ca. 175 Porenwasseraustauschen (ca. 350 Porenwasseraustausche im Standardszenario; Abbildung 45) bei der Durchströmung des BHV-Bereichs auf. Diese Belastung der Porenwässer hält über ca. 6 Porenwasseraustausche an und geht zurück auf eine Belastung mit Bleikonzentrationen, die sich zunächst auf ca. ein mg/kgw und danach auf Werte unterhalb von 0,5 mg/kgw vermindert.

Zusammenfassend und im Vergleich zum Standardszenario lässt sich die Auswirkung des halbierten Phasenvorrats auf die Entwicklung der Zink- und Blei-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit wie folgt beschreiben.

- Der Austrag von Blei und Zink mit hohen Konzentrationen (ca. 37 bzw. 30 mg/l) erfolgt bei halbiertem Phasenvorrat deutlich früher nach dem Beginn der stationären Durchströmung des BHV-Bereichs.
- Der Austrag von Blei und Zink mit hohen Konzentrationen (ca. 37 bzw. 30 mg/l) hält bei halbiertem Phasenvorrat deutlich kürzer an.
- Das Konzentrationsniveau von Zink und Blei – sowohl der Spitzenkonzentration (ca. 37 bzw. 30 mg/l) wie auch der übrigen Konzentrationen in der Zeit vor und/oder nach der Spitzenkonzentration ist gleich.

A2) Auf ein Zehntel verminderter Phasenvorrat

Wie alle übrigen Modellierungsszenarien zu veränderten Phasenvorräten wird auch das Modellierungsszenario ‚auf ein Zehntel verminderter Phasenvorrat‘ für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde. Allerdings wird in den folgenden Abbildungen die Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Blei-Konzentrationen lediglich in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche dargestellt.

Auf die Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei (1D_AdvektionDiffusion_10VX0.1) wird hier verzichtet.

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚auf ein Zehntel verminderter Phasenvorrat‘ sind in der Abbildung 51 dargestellt.

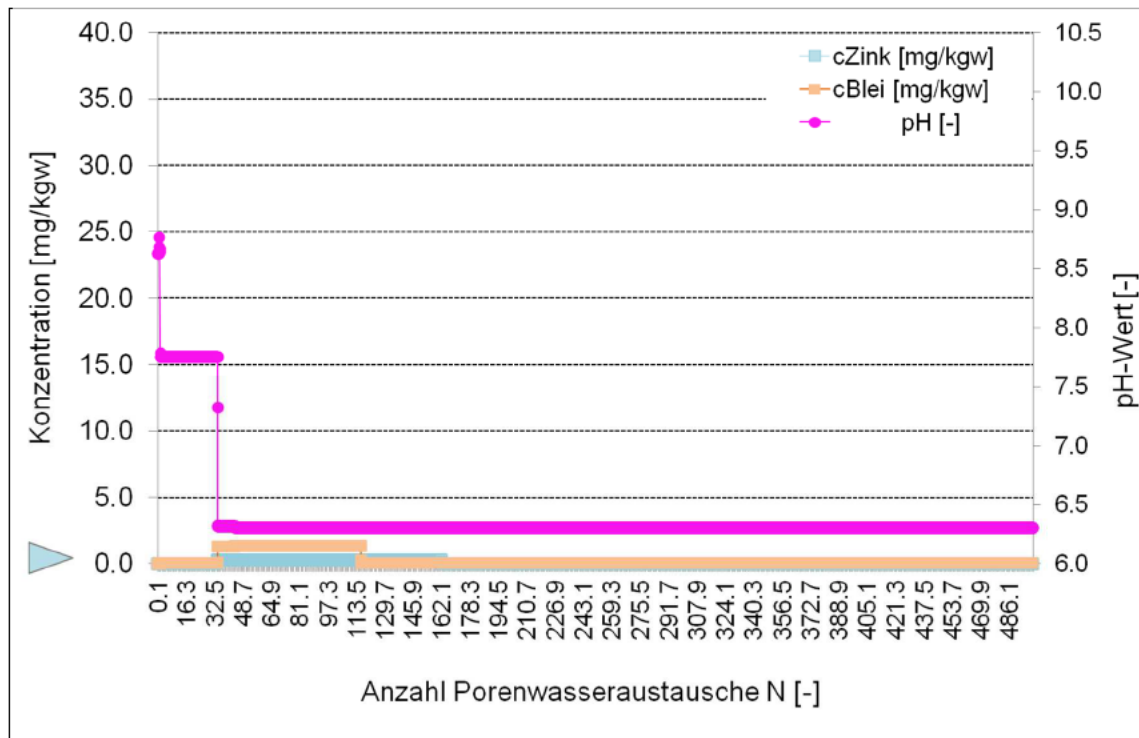


Abb. 51: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario 'auf ein Zehntel verminderter Phasenvorrat'; Eingabedatei '1D_AdvektionDiffusion_10VX0.1')

Im letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich treten keine hohen Spitzenkonzentrationen von Zink (ca. 37 mg/l; Standardszenario und Szenario 'halbierter Phasenvorrat') auf. Das gilt entsprechend auch für Blei. Auch die pH-Werte (maximal ca. 8,7) erreichen nicht mehr das hohe Niveau von ca. 10,1 (Standardszenario; Abbildung 45) bzw. 9,0 (Szenario 'halbierter Phasenvorrat'; Abbildung 49).

Die höchsten auftretenden Konzentrationen liegen bei ca. 0,3 mg/l Zink bzw. 1,3 mg/l Blei. Sie zeigen einen relativ lang anhaltenden Austrag von Zink und von Blei an.

A3) Auf das Zehnfache erhöhter Phasenvorrat

Wie alle übrigen Modellierungsszenarien zu veränderten Phasenvorräten wird auch das Modellierungsszenario 'auf das Zehnfache erhöhter Phasenvorrat' für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standard-Szenario gewählt wurde.

Auf die Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei ('1D_AdvektionDiffusion_10VX10') wird hier verzichtet.

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚halbierter Phasenvorrat‘ sind in der Abbildung 52 dargestellt.

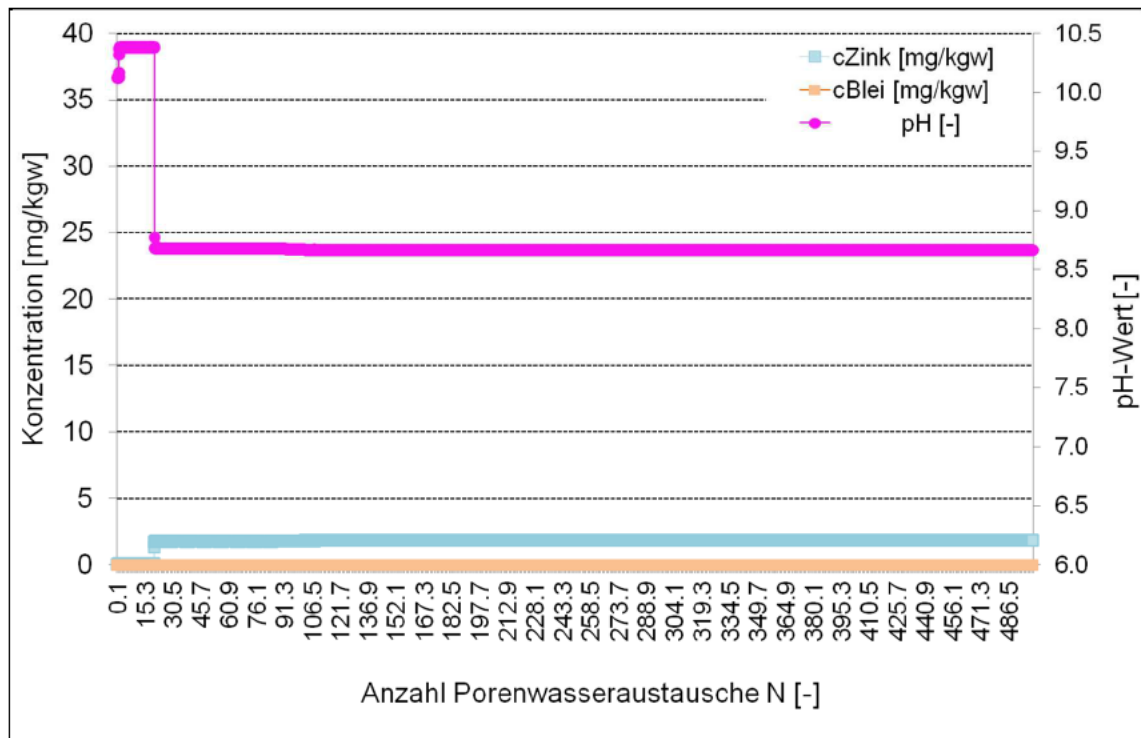


Abb. 52: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚auf das Zehnfache erhöhter Phasenvorrat‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10VX10‘)

Im letzten (im 10.) der Reaktoren auf der Fließstrecke von 10 Metern durch den BHV-Bereich treten keine hohen Spitzenkonzentrationen von Zink (ca. 37 mg/l; Standardszenario und Szenario ‚halbierter Phasenvorrat‘ auf – innerhalb des betrachteten Zeitraumes von 500 Porenwasseraustauschen. Das bedeutet nicht, dass ein solcher Stoffaustrag mit Spitzenkonzentrationen von ca. 37 mg/l gar nicht auftritt. Im Gegenteil, er wird zu späteren Zeitpunkten (> 500 PWA) und dann lang in der Zeit anhaltend auftreten. Das gilt entsprechend auch für Blei.

Innerhalb des betrachteten Zeitraums von 500 Porenwasseraustauschen treten deshalb keine hohen Spitzenkonzentrationen von Zink (ca. 37 mg/l; Standardszenario und Szenario ‚halbierter Phasenvorrat‘) und von Blei (ca. 30 mg/l; Standardszenario und Szenario ‚halbierter Phasenvorrat‘) auf, weil das pH-Wertniveau während der 500 Porenwasseraustausche nicht unter pH 8,7 bzw. unter pH 7,7 abfällt. Bei der pH-Werterniedrigung von 8,7 auf 7,8 würde Zink mobilisiert und mit Spitzenkonzentrationen auftreten; bei der pH-Werterniedrigung von 7,8 auf 6,3 würde Blei mobilisiert und mit Spitzenkonzentrationen auftreten.

Die höchsten, innerhalb von 500 Porenwasseraustauschen auftretenden Konzentrationen liegen bei ca. 2 mg/l Zink bzw. 0,02 mg/l Blei, weil die pH-Werte nicht unter 8,7 absinken.

B) Sorption

In den GRS- und DMT-Berichten wurde der ‚Sorption‘ eine relevante Bedeutung zugeordnet (s. Kapitel 7).

Im Folgenden werden hierzu die Auswirkungen mehrerer Prozesse, die einer ‚Sorption‘ zugerechnet werden können, abgeschätzt. Hierzu gehören der Kationenaustausch (v.a. an Tonmineralen), der im Reaktionskontakt der Porenwässer mit den Gesteinsbruchstücken innerhalb der BHV-Bereiche eine Rolle spielen kann sowie die Oberflächenkomplexierung an neu gebildeten Eisen(III)hydroxiden.

Berücksichtigung des Kationenaustauschs

Ohne dass dazu Messwerte vorliegen, wird angenommen, dass die gesamte Kationenaustauschkapazität in den einzelnen Reaktoren des 1D Modells entweder bei 1,0 oder bei 10,0 mol liegt.

B1) 1,0 mol Kationenaustauschkapazität in den Reaktoren

Wie alle übrigen Modellierungsszenarien mit berücksichtigter Kationenaustauschkapazität wird auch das Modellierungsszenario ‚1,0 mol Kationenaustauschkapazität‘ für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind deshalb in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde.

Auf die Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei (‚1D_AdvektionDiffusion_10KA‘) wird hier verzichtet. Es wird in die Eingabedatei für das Standardszenario lediglich eingefügt:

```
EXCHANGE 1-10
X 1.0 # KAK in moles
-equilibrate 1-10 # Initiale Austauscherbelegung
```

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚1,0 mol Kationenaustauschkapazität‘ sind in der Abbildung 53 dargestellt. Mit den Ergebnissen des Modellierungsszenarios ‚1,0 mol Kationenaustauschkapazität‘ (Abbildung 53) zeigt sich, dass eine Kationenaustauschkapazität in der Größenordnung von einem Mol im Reaktor keinen relevanten Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Zink- und Bleikonzentrationen hat.

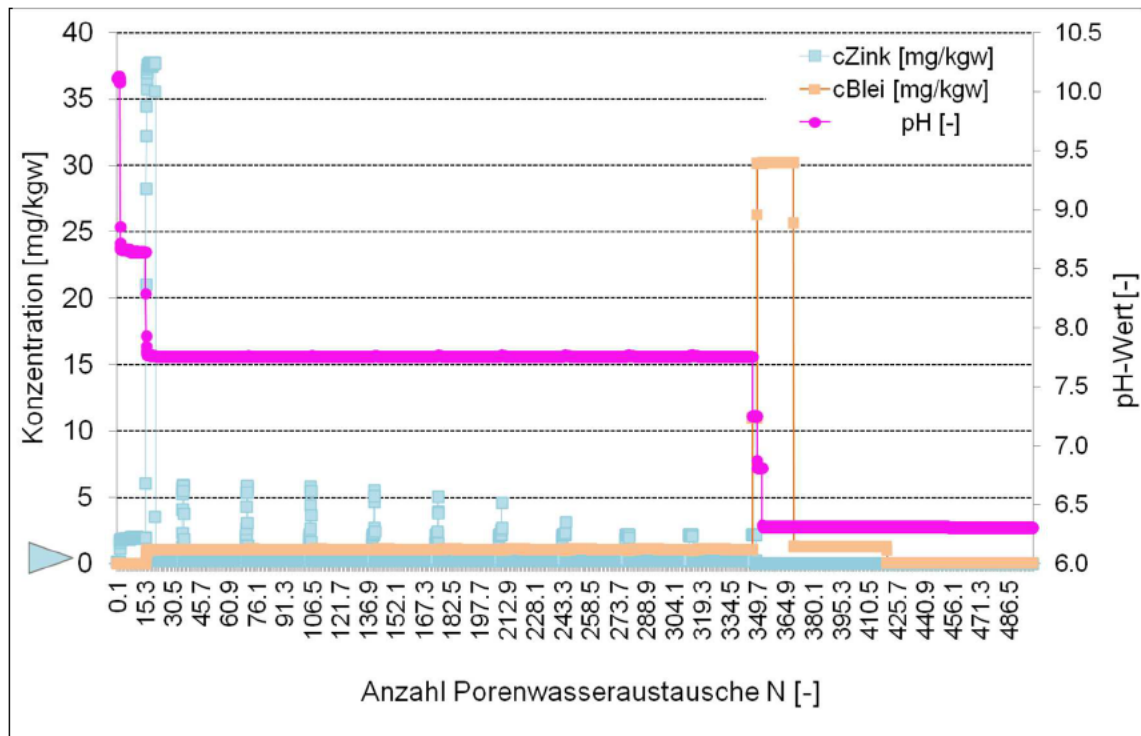


Abb. 53: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚1,0 mol Kationenaustauschkapazität‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10KA‘)

B2) 10,0 mol Kationenaustauschkapazität in den Reaktoren

Wie alle übrigen Modellierungsszenarien mit berücksichtigter Kationenaustauschkapazität wird auch das Modellierungsszenario ‚10,0 mol Kationenaustauschkapazität‘ für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind deshalb in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde.

Auf die Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei (‚1D_AdvektionDiffusion_10KA10‘) wird hier verzichtet. Es wird in die Eingabedatei für das Standardszenario lediglich eingefügt:

```
EXCHANGE 1-10
X 10.0 # KAK in moles
-equilibrate 1-10 # Initiale Austauscherbelegung
```

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚10,0 mol Kationenaustauschkapazität‘ sind in Abbildung 54 dargestellt.

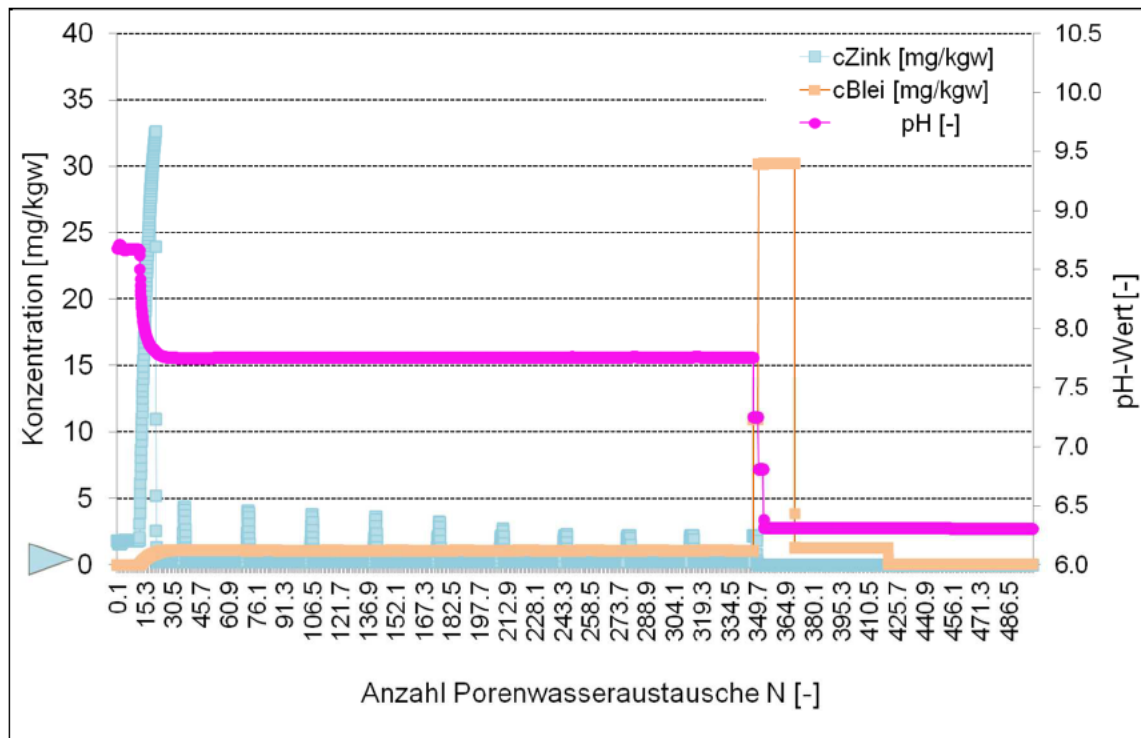


Abb. 54: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs dargestellt (Modellierungsszenario ‚10,0 mol Kationenaustauschkapazität‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10KA10‘)

Mit den Ergebnissen des Modellierungsszenarios ‚10,0 mol Kationenaustauschkapazität‘ (Abbildung 54) zeigt sich, dass eine Kationenaustauschkapazität in der Größenordnung von zehn Mol im Reaktor keinen relevanten Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Zink- und Bleikonzentrationen hat. Der schwache Einfluss einer sehr großen Kationenaustauschkapazität macht sich lediglich dahingehend bemerkbar, dass die Spitzenkonzentrationen von Zink nicht ca. 37 mg/l (Standardszenario ohne Kationenaustauschkapazität) sondern nur ca. 33 mg/l erreichen – dafür aber über eine etwas längere Zeitspanne verteilt auftreten, im Vergleich zum Standardszenario. Zudem macht sich der schwache Einfluss einer großen Kationenaustauschkapazität auf den pH-Wert bemerkbar: die hohen Anfangs-pH-Werte von ca. 10,1 (Standardszenario) werden nicht erreicht, es stellen sich anfänglich lediglich pH-Werte um 8,7 ein.

C) Berücksichtigung der Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-Hydroxiden

In einem zusätzlichen Modellierungsszenario wird getestet, ob der im Standardszenario nicht berücksichtigte hydrogeochemische Prozess der ‚Sorption‘ bzw. der Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-Hydroxiden (Surface_Complexation in der

PHREEQC-Begrifflichkeit) einen wesentlichen Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich hat.

Auch das Modellierungsszenario ‚mit Surface_Complexation‘ wird für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind deshalb in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde.

Auf die Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei (‚1D_AdvektionDiffusion_10SC‘) wird hier verzichtet. Es wird in die Eingabedatei für das Standardszenario lediglich eingefügt:

```
SURFACE 1-10
-equilibrate 1-10
  Hfo_w Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.91 5.0e4
  Hfo_s Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.01
```

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚mit Surface_Complexation‘ sind in der Abbildung 55 dargestellt.

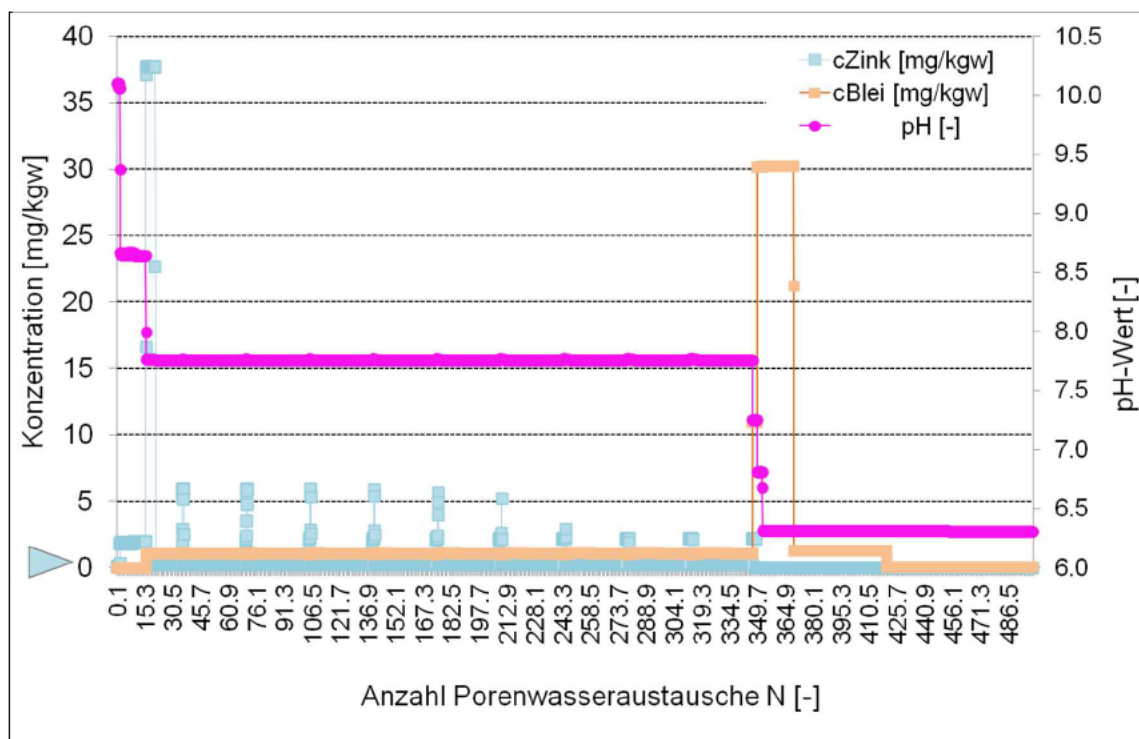


Abb. 55: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario ‚mit Surface_Complexation‘; Eingabedatei ‚1D_AdvektionDiffusion_10SC‘)

Mit den Ergebnissen des Modellierungsszenarios ‚mit Surface_Complexation‘ (Abbildung 55) zeigt sich, dass hydrogeochemische Prozess der ‚Sorption‘ bzw. der Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-Hydroxiden keinen relevanten Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich hat.

Im Kapitel 7 findet sich eine bewertende Stellungnahme zur ‚Sorption‘.

D) Berücksichtigung calcitischer/sulfatischer RAA-Schlämme im Versatz

Bei den RAA-Schlämmen handelt es sich überwiegend um Gips-Schlämme aus der Abwasseraufbereitung der Rauchgasentschwefelung (s. Detailbericht 3). Zwar sieht die Aufgabenstellung vor, sich allein auf die Darstellungen in den ‚Basisgutachten‘ zu beziehen. Dort wird nicht darauf eingegangen, dass die in ‚Haus Aden/Monopol‘ versetzten rückstandsbürtigen Mineralphasengemische zusammen mit RAA-Schlämmen in BHV-Bereiche verbracht wurden. Trotzdem soll hier mit einem weiteren Modellierungsszenario getestet werden, ob die im Standardszenario nicht berücksichtigte potentielle Reaktion solcher RAA-Schlämme einen wesentlichen Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich hat.

Auch das Modellierungsszenario ‚mit calcitischen/sulfatischen RAA-Schlämmen‘ wird für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind deshalb in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde.

Auf die vollständige Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei wird hier verzichtet. Es wird in die Eingabedatei für das Standardszenario lediglich geändert:

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10 # 10 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper
Calcite          0.0  0.05          # Reststoff-bürtig
```

zu

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1-10 # 10 Zellen/Reaktoren auf der Fließstrecke durch den BHV-Körper
Calcite          0.0  0.5          # Reststoff-bürtig plus RAA (0.05 + 0.45)
```

Die Ergebnisse dieses Modellierungsszenarios sind in der Abbildung 56 dargestellt.

Mit den Ergebnissen des Modellierungsszenarios ‚mit calcitischen RAA-Konditionierungsstoffen‘ (Abbildung 53) zeigt sich, dass die Anwesenheit von calcitisch/sulfatischen RAA-Schlämmen im BHV-Bereich sowie deren hydrogeochemische Reaktion keinen relevanten Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich hat.

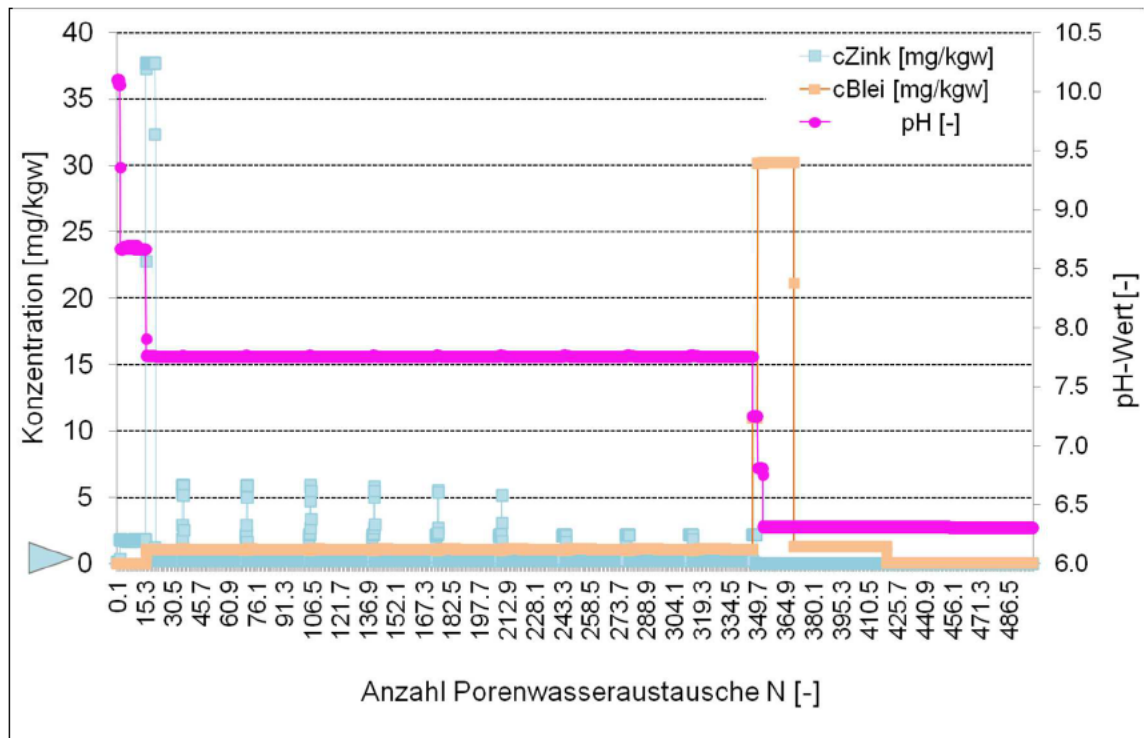


Abb. 56: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario „mit calcitischen/sulfatischen RAA-Schlämmen“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10RAA“)

E) Veränderte Zusammensetzung des zutretenden Tiefengrundwassers

Mit einem weiteren Modellierungsszenario soll getestet werden, ob eine gegenüber dem Standardszenario veränderte chemische Zusammensetzung des zutretenden Tiefengrundwassers einen wesentlichen Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich hat. Das entsprechende Modellierungsszenario nutzt ein Tiefengrundwasser, das aus dem Tiefengrundwasser Z2 (Standardszenario) durch Verdünnung mit einem 10%-Volumenanteil der Lösung 2 („so gut wie reines Wasser“)

```
SOLUTION 2
-pH      6.84
-temp    39.0
#density 1.08 # geschätzt
-units    mmol/l
Na        0.00000001 charge
errechnet wurde.
```

Bei der Gleichgewichtseinstellung dieser verdünnten Mischung mit den primären, im Steinkohlengebirge vorhandenen Mineralphasen

```

EQUILIBRIUM_PHASES 12
# Im Steinkohlengebirge vorhanden; stellen Löslichkeitsgleichgewicht ein
Quartz      0.0 10.0
Kaolinite   0.0 10.0
Calcite     0.0 10.0
Siderite    0.0 10.0
Pyrite      0.0 10.0

```

entwickelt sich das verdünnte Tiefengrundwasser, das den Hohlraumanteil des BHV-Bereichs füllt und ihn durchströmt.

```

-pH      6.397
-pe      -2.589
-temp    39.0
#-density 1.0976          # gemessen
-units   mol/kgw
Al        1.060e-08
Ba        1.684e-02
Br        1.694e-03
C         1.145e-03
Ca        2.131e-01
Cl        2.288e+00
Fe        5.267e-04
K         1.026e-02
Mg        8.516e-02
Mn        1.882e-05
Na        1.637e+00
Pb        2.258e-07
S         3.718e-05
Si        7.776e-05
Sr        5.081e-03
Zn        7.528e-08

```

Auf die vollständige Darstellung der entsprechenden PHREEQC-Eingabedatei (1D_AdvektionDiffusion_10_VerdZ2_B') wird hier verzichtet.

Auch das Modellierungsszenario ‚Verdünnt‘ wird für die Fließstrecke von 10 Meter gerechnet – die Ergebnisse sind deshalb im Vergleich zur Abbildung 45 zu betrachten. Die Ergebnisse der Modellierung sind deshalb in der Form grafisch dargestellt, wie sie auch in der Abbildung 45 für das Standardszenario gewählt wurde. Allerdings wird in den folgenden Abbildungen die Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Blei-Konzentrationen lediglich in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche dargestellt.

Die Ergebnisse des Modellierungsszenarios ‚Verdünnt‘ sind in der Abbildung 57 dargestellt.

Mit den Ergebnissen des Modellierungsszenarios 1D_AdvektionDiffusion_10_VerdZ2_B' (Abbildung 54) zeigt sich, dass eine veränderte chemische Zusammensetzung des zutretenden Tiefengrundwassers einen erkennbaren, allerdings keinen wesentlichen Einfluss auf den Stoffaustrag von Zink und Blei aus dem Modell-BHV-Bereich hat. Die Spitzenkonzentrationen von Zink und Blei sind leicht vermindert (gegenüber dem Standardszenario), und die Blei-Spitzenkonzentrationen treten erst nach einer größeren Anzahl von Porenwasseraustauschen auf – im Vergleich zum Standardszenario. Die generelle Entwicklung der Stofffreisetzung und des Stoffaustrags aus dem BHV-Bereich entspricht jedoch derjenigen des Standardszenarios.

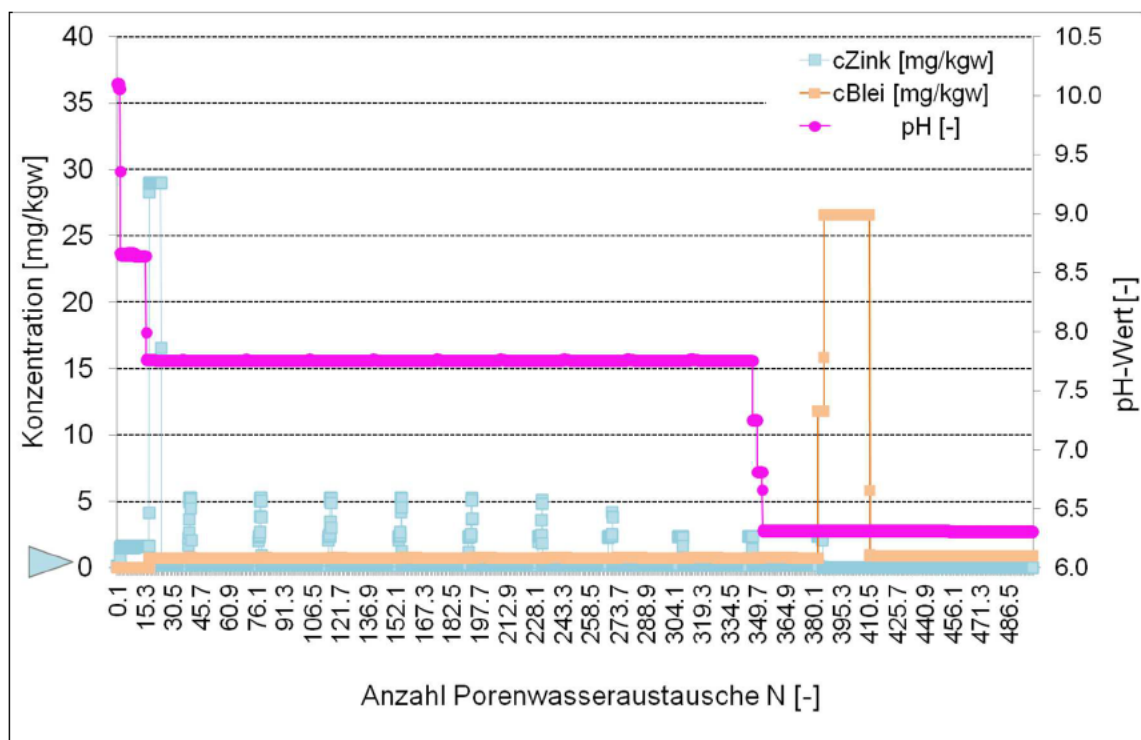


Abb. 57: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink- und Bleikonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs (Modellierungsszenario „Verdünnt“; Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10_VerdZ2_B“)

5.7.5 Einbeziehung von Cadmium und Quecksilber

Zusätzlich zu den Elementen Zink und Blei wird in diesem Abschnitt das Element Cadmium in die Modellierungen zur Stofffreisetzung und zum Stofftransport innerhalb des BHV-Bereichs einbezogen. Dabei wird davon ausgegangen, ohne dass dazu mit den „Basisgutachten“ konkrete Hinweise oder Informationen bzw. Daten vorliegen, dass Cadmium – so wie auch Zink und Blei – primär in karbonatischer Bindungsform im rückstandsbürtigen Mineralphasengemisch auftritt. Der Gehalt an Cadmium in dem versetzten rückstandsbürtigen Mineralphasengemisch wird in der Modellierung mit einem Zehntel des Gehalts von Zink und Blei angenommen.

Deshalb enthält die um Cadmium erweiterte Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10_Cd“ – im Vergleich zur Eingabedatei „1D_AdvektionDiffusion_10“ (Tabelle 14) die Zeile

Otavite 0.0 0.0005 # Reststoff-bürtig

zusätzlich zu den Angaben für Blei- und Zink-Karbonat

Cerrusite	0.0	0.005	# Reststoff-bürtig
Smithsonite	0.0	0.005	# Reststoff-bürtig

Als potentielle sekundäre Cadmium-Phasen werden in der Eingabedatei ,1D_AdvektionDiffusion_10_Cd' die Mineralphasen

CdMetal
Cd (gamma)
CdCl2
CdCl2:H2O
CdCl2:2.5H2O
Cd (OH) 2 (a)
Cd (OH) 2
CdOHCl
Cd3 (OH) 4SO4
Cd3 (OH) 2 (SO4) 2
Cd4 (OH) 6SO4
Monteponite
CdSiO3
CdSO4
CdSO4:H2O
CdSO4:2.7H2O
Greenockite

berücksichtigt.

Die Abbildung 55 zeigt, wie sich die Cadmium-Konzentration im Porenwasser des letzten (des 10.) Reaktors auf der 10 Meter langen Fließstrecke durch den BHV-Bereich unter diesen Bedingungen mit zunehmendem Porenwasseraustausch entwickeln. Zum Vergleich sind die entsprechenden Entwicklungen der Zink- und der Blei-Konzentrationen dargestellt.

Cadmium zeigt ein dem Zink vergleichbares Stofffreisetzungsverhalten: Zeitlich parallel zum Zink wird es in die Porenwässer freigesetzt (nach ca. 15 Porenwasseraustauschen beginnend) – deutlich vor der Freisetzung des Bleis. Allerdings sind die sich dabei einstellenden Cadmium-Konzentrationen am Ende der Fließstrecke durch den BHV-Bereich mit ca. 0,2 bis 0,3 mg/l deutlich geringer als die entsprechenden Zink-Konzentrationen (ca. 35 bis 40 mg/l).

Kommt jedoch der gesamte Vorrat des Reststoff-bürtigen Mineralgemischs – und damit auch der gesamte Vorrat an Cadmiumkarbonat (Otavite) – in Reaktionskontakt mit dem Porengrundwasser (Modellierungsszenario ,auf das Zehnfache erhöhter Phasen-vorrat'), dann können auch Cadmium-Spitzenkonzentrationen im Bereich von wenigen Zehner Milligramm pro Liter (20 bis 25 mg/l) am Ende der Fließstrecke durch den BHV-Bereich auftreten (Abbildung 58; vgl. auch Abbildung 49). Diese Cadmiumfreisetzung erfolgt schon in sehr frühen Phasen des Porenwasseraustauschs.

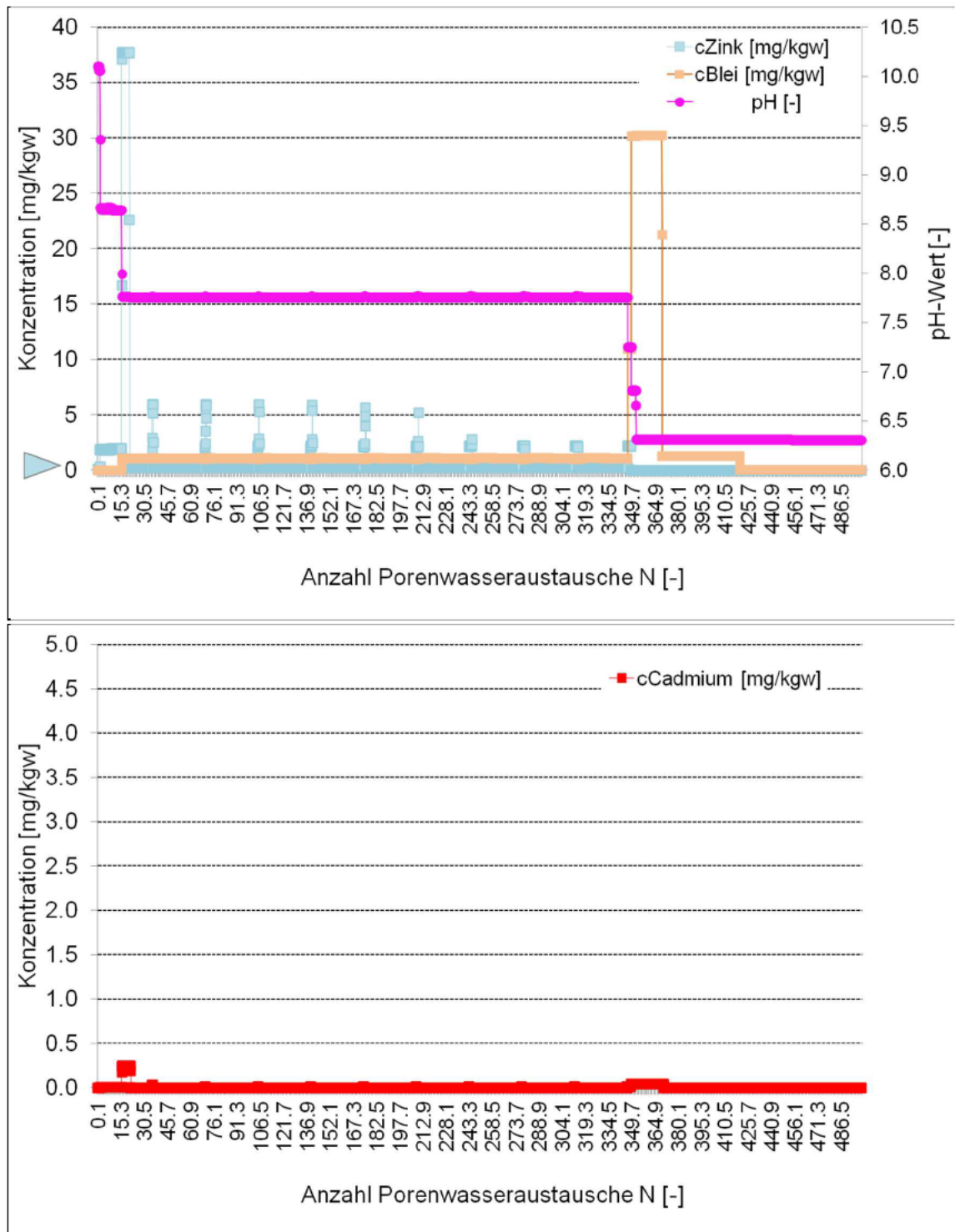


Abb. 58: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink-, Blei- und Cadmiumkonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von Anzahl der Porenwasseraustausche (Eingabedateien '1D_AdvektionDiffusion_10' und '1D_AdvektionDiffusion_10_Cd')

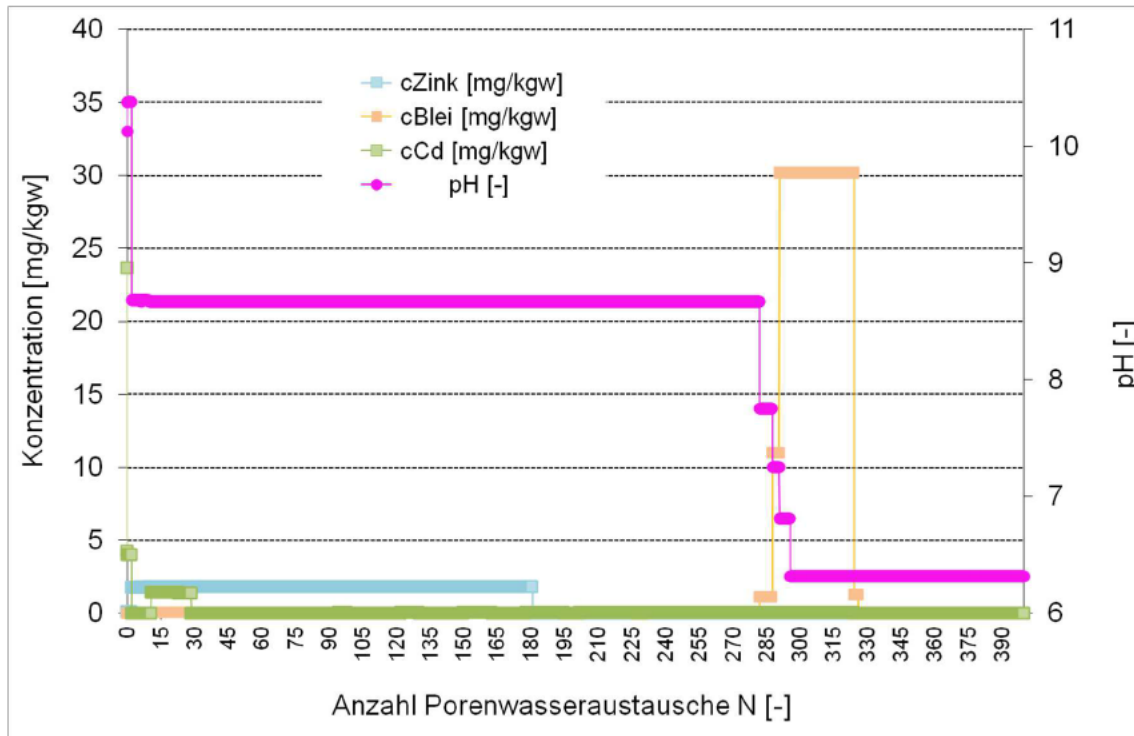


Abb. 59: Entwicklung der pH-Werte sowie der Zink-, Blei- und Cadmiumkonzentrationen in den Porenwässern des letzten (des 10.) der Reaktoren/Zellen auf der Fließstrecke, in Abhängigkeit von der Anzahl der Porenwasseraustausche bei der Durchströmung des BHV-Bereichs. Modellierungsszenario ‚auf das Zehnfache erhöhter Phasenvorrat‘

Einbeziehung von Quecksilber

Quecksilber ist in den Reststoffen mit vergleichsweise geringen Gehalten enthalten. In der Bauhöhe Gb2 liegt der Mittelwert bei 6 mg/kg; der Z2-Wert liegt bei 5 mg/kg. Für die anderen Bauhöhen liegen keine Werte vor (s. Detailbericht 3).

Aufgrund der Bedeutung von Quecksilber in der Umweltdiskussion und der sich ergebenden Unsicherheiten wird beispielhaft ein ‚Quellterm‘ für das Element Quecksilber mit einem Ansatz hergeleitet, der auf Worst-case-Annahmen beruht. Hiermit kann die Stofffreisetzung und Stoffausbreitung im BHV-Bereich abgeschätzt werden.

Auf der chemischen Thermodynamik für Reaktionsgleichgewichte beruhende 1D-Stofftransportmodellierungen zeigen, dass die Konzentration von Schwermetallen wie Zink und Blei im Porenwasser, das aus BHV-Bereichen austritt, durch die Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten begrenzt wird: ‚Mehr an einer bestimmten Schwermetall-Mineralphase löst sich nicht unter diesen hydrogeochemischen Bedingungen; die Sättigung des Wassers an dieser Löslichkeitskontrollierenden Schwermetall-Mineralphase ist erreicht; die Konzentration des Schwermetalls im Porenwasser kann nicht höher werden – unter diesen hydrogeochemischen Bedingungen‘ (vgl. Kap. 5).

In der Konsequenz dieser Einstellung von Löslichkeits-kontrollierenden Gleichgewichtsreaktionen bestimmter Schwermetall-Mineralphasen wird auch der Zeitpunkt und die Zeitspanne beeinflusst, zu dem und über die die limitierten Konzentrationen freigesetzt werden. So beginnt beispielsweise die Freisetzung der höchsten Bleikonzentrationen erst nach vergleichsweise oftmaligem Porenwasseraustausch („spät und stark verzögert“) im BHV-Bereich (vgl. Kap. 5).

Der für den ‚Quellterm‘ des Elementes Quecksilber genutzte ‚worst-case‘-Ansatz lässt eine solche ‚Limitierung/Begrenzung/Verzögerung‘ unberücksichtigt. Dementsprechend wird sich deshalb die gesamte, in einem BHV-Bereich vorhandene Menge des rückstandsbürtigen Elements Quecksilber

- nach kurzer Zeit und
- über lediglich kurze Zeitspannen verteilt und entsprechend konzentriert

in das Porenwasser des BHV-Bereichs freisetzen bzw. darin lösen. Daraus ergibt sich der ‚Worst-case-Quellterm‘ für solche Bestandteile des anorganischen Stoffinventars, die – aus den zuvor genannten Gründen – einer aussagesicheren, chemisch-thermodynamisch basierten hydrogeochemische Gleichgewichts- und Stofftransportmodellierung zu den Auflösungs-, Umwandlungs- und Fällungsreaktionen in den Rückständen im Kontakt mit Tiefengrundwässern (bei der derzeitigen Daten- und Erkenntnis-Lage) nicht zugänglich sind.

5.7.6 Fazit aus den PHREEQC-Modellierung des 1D-Stofftransports bei der Stofffreisetzung im BHV-Bereich ‚Haus Aden/Monopol‘ zur Abschätzung des ‚Quellterms‘

Die Ergebnisse der hier vorgestellten 1D-Modellierungsszenarien erlauben es – von der Größenordnung her und mit Einschränkungen hinsichtlich der Aussagesicherheit – auf die zu erwartenden Stoffausträge aus realen BHV-Bereichen zu schließen. Dabei sind folgende Zusammenhänge von zentraler Bedeutung zu berücksichtigen.

- Die reale Durchströmung des BHV-Bereichs erfolgt instationär in einem 3D-Strömungsfeld, während im Modell die Durchströmung in einem stationärem 1D-Strömungsfeld vereinfachend abgebildet wird. Die sich daraus ergebenden Unterschiede im Stoffaustragsverhalten des BHV-Bereichs werden – näherungsweise – durch die Modellierung der unterschiedlich langen Fließstrecken durch den Modell-BHV-Bereich (10, 25, 50 und 100 Meter) abgebildet und gehen in den ‚Quellterm‘ ein.
- Auf den unterschiedlich langen Fließstrecken des Porenwassers durch den BHV-Bereich kommt dieses Wasser in Reaktionskontakt mit Versatzmaterial, das mit unterschiedlichen Mengen, mit unterschiedlichen Anteilen verschiedener rückstandsbürtiger Mineralphasen und mit unterschiedlicher Porosität sowie unterschiedlicher Durchlässigkeit am Aufbau des BHV-Bereichs beteiligt ist.

Die das Standardszenario ergänzenden Modellierungsszenarien geben u.a. an, wie sich unterschiedlichen Mengen und unterschiedlichen Anteile der rückstandsbürtigen Mineralphasen auf den ‚Quellterm‘ auswirken (s. Kapitel 5.7.4).

- Im gesamten BHV-Bereich sind diese Eigenschaften (Mengen, Anteile verschiedener rückstandsbürtiger Mineralphasen, Porosität, Durchlässigkeit) inhomogen verteilt. Im Gegensatz dazu ist der BHV-Bereich im 1D-Transportmodell gleichförmig aufgebaut.

Während die Porosität des Versatzmaterials die Mengen und Anteile verschiedener rückstandsbürtiger Mineralphasen im Versatz und im BHV-Bereich beeinflusst und damit auf die hydrogeochemische Entwicklung einwirkt, wirkt sich die Durchlässigkeit rein geohydraulisch über die Abstandsgeschwindigkeit auf die zeitliche Entwicklung des Stoffaustrags aus. Diese Zusammenhänge lassen sich realitätsnah nur mit einem entsprechend inhomogen aufgebauten 3D-Modellierungsansatz für den Stofftransport abbilden – nicht aber mit einem einfachen 1D-Modell.

Porosität und Durchlässigkeit des eigentlichen Versatzes sowie des gesamten BHV-Bereichs sind nicht nur inhomogen verteilt; sie ändern sich zudem in der Zeit in Folge der Auflösungs-, Umwandlungs- und Ausfällungsreaktionen bei dessen Durchströmung mit Tiefengrundwasser. Bei den instationären Modellierungen der Grundwasserströmung wurden diese möglichen Veränderungen der Durchlässigkeit der BHV-Bereiche berücksichtigt. In einer Sensitivitätsanalyse wurden für die Durchlässigkeit der BHV-Bereiche Werte von 1×10^{-8} m/s und 1×10^{-9} m/s sowie Porositäten von 0,05 und 0,005 angenommen (s. Detailbericht 5).

Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge und der modellierten Szenarien können folgende Aussagen zum Stoffaustrag von Zink, Blei und Cadmium mit Porenwässern aus dem BHV-Bereich über dessen abstromige Ränder gemacht werden.

- I. Die eingebrachten Reststoffe wirken auf Grund ihrer mineralogischen Zusammensetzung – mit ihrem Vorrat an OH-Ionen-haltigen Mineralphasen – als ein wirksamer Puffer gegen eine pH-Absenkung im Porenwasser des BHV-Bereichs (von ca. pH 11 oder 10 ausgehend), die zwangsläufig und langfristig durch die zutretenden Tiefengrundwässer mit pH-Werten zwischen ca. 6,5 und 7,0 einsetzen muss. Je größer der Vorrat an OH-Ionen-haltigen Mineralphasen ist, umso mehr OH-Ionen werden daraus in das Porenwasser freigesetzt, umso höher wird der pH-Wert des Porenwassers sein und desto länger bleibt der pH-Wert auf dieser Höhe. Der pH-Wert kennzeichnet die ‚Konzentration‘ der OH-Ionen.

Die diese pH-Puffer-Wirkung beeinflussende Größe ist der Vorrat an OH-Ionen-freisetzenden Mineralphasen im BHV-Bereich, der in Reaktionskontakt mit dem Tiefengrundwasser kommt. Deshalb sind sowohl die eingebrachte Menge der rückstandsbürtigen Mineralphasen, ihre Zusammensetzung, ihr Anteil im Reaktionskontakt als auch die Fließstrecke des Porenwassers durch den BHV-Bereich in diesem Sinne Prozess-dominant.

- II. Da nicht bekannt ist, welche Anteile der versetzten Reststoffe in Reaktionskontakt mit dem Tiefengrundwasser kommen werden – im Laufe der zeitlichen Entwicklung dieser stofffreisetzenden Reaktionen, wurden entsprechende Bandbreiten dieser Anteile zum Ansatz gebracht: Anteil 1%, 5%, 50 % und 100 % (Abb. 47 bis 49).

Da die Fließstrecken des Porenwassers durch den BHV-Bereich unterschiedlich lang sein werden, wurden auch unterschiedliche Fließstrecken zum Ansatz gebracht (10, 25, 50 und 100 Meter; Abb. 43 bis 46).

- III. Der Zeitraum, der von den Modellierungen abgebildet wird, ist auf 50.000 Jahre begrenzt.
- IV. Stellvertretend für die relativ mobilen (schnell und leicht freisetzbaren) Schwermetalle wurde das Verhalten von Zink modelliert; stellvertretend für die weniger leicht mobilisierbaren Schwermetalle wurde das Verhalten von Blei modelliert; Cadmium zeigt das Verhalten eines relativ mobilen (schnell und leicht freisetzbaren) Schwermetalls.
- V. Es werden – zeitweise – Zink- und Bleikonzentrationen von jeweils einigen Zehner Milligramm pro Liter in den aus dem BHV-Bereich abströmenden Porenwässern auftreten.
Im Vergleich dazu werden deutlich geringere Cadmiumkonzentrationen von einigen Hundert Mikrogramm pro Liter auftreten.
- VI. Diese Zink- und Bleikonzentrationen sowie die deutlich geringeren Cadmiumkonzentrationen in den abströmenden Porenwässern werden auf den verschiedenen lokalisierten abstromigen BHV-Rändern zu unterschiedlichen Zeitpunkten erstmalig auftreten. Je nach der Länge der Fließstrecke durch den BHV-Bereich und den dort auf der jeweiligen Fließstrecke zur Reaktion mit Porenwässern gekommenen Mengen der rückstandsbürtigen Mineralphasen des Versatzes setzt das Auftreten der Zink- und Bleikonzentrationen nach einigen Jahren bis einigen Tausend Jahren ein – kann aber auch erst nach einigen Zehntausend bis zu Hunderttausend Jahren beginnen. Cadmium wird dabei ein dem Zink ähnliches Stofffreisetzungsverhalten in der Zeit zeigen.
- VII. Die Zinkkonzentrationen und die Cadmiumkonzentrationen treten zeitlich früher als die Bleikonzentrationen auf.
- VIII. Auch die Zeitdauer, über die die Zink- und Bleikonzentrationen von jeweils einigen Zehner Milligramm pro Liter in den aus dem BHV-Bereich abströmenden Porenwässern auftreten, hängt von der Länge der Fließstrecke durch den BHV-Bereich und den dort zur Reaktion mit Porenwässern gekommenen Mengen der rückstandsbürtigen Mineralphasen des Versatzes ab. Das gilt auch für die deutlich geringeren Cadmiumkonzentrationen.

Setzt der Stoffaustrag solcher Zink- und Bleikonzentrationen relativ rasch nach der ‚Aufsättigung des BHV-Bereichs‘ mit Tiefengrundwasser nach nach einigen Jahren bis einigen Hundert Jahren bzw. nach einigen Tausend bis einigen Zehntausend Jahren ein, dauert der Stoffaustrag auch nur über eine relativ kurze Zeitspanne von einigen Jahren bis Zehner Jahren bzw. von einigen Tausend Jahren bis zu einigen Zehntausend Jahren an – auf relativ kurzen Fließstrecken durch den BHV-Bereich.

Auf relativ langen Fließstrecken durch den BHV-Bereich setzt der Stoffaustrag der Zink- und Bleikonzentrationen vergleichsweise spät ein (ca. eine Zehnerpotenz im Vergleich zu den relativ kurzen Fließstrecken) und hält der

Stoffaustrag über eine längere Zeitspanne (ca. eine Zehnerpotenz im Vergleich zu den relativ kurzen Fließstrecken) an.

- IX. Zeitlich vor und nach dem Auftreten der Zinkkonzentrationen in den abströmenden Porenwässern sind die Porenwässer mit Zinkkonzentrationen von maximal einigen Zehntel bis zu wenigen Milligramm pro Liter belastet, solange bis der in den Reststoff-bürtigen Mineralphasen gebundene Zinkvorrat ausgetragen ist.
- X. Zeitlich vor und nach dem Auftreten der Bleikonzentrationen in den abströmenden Porenwässern sind die Porenwässer mit Bleikonzentrationen von maximal einigen Zehntel bis zu wenigen Milligramm pro Liter belastet, solange bis der in den Reststoff-bürtigen Mineralphasen gebundene Bleivorrat ausgetragen ist.
- XI. Die räumlich-zeitliche Entwicklung und Differenzierung des Austrages der Zink- und Bleikonzentrationen sowie von deutlich geringeren Cadmiumkonzentrationen in den abströmenden Porenwässern ist an die Entwicklung der pH-Werte in den über die BHV-Ränder austretenden Porenwässer gebunden.
- XII. Von anfänglich hohen pH-Wertniveaus zwischen pH 11 und pH 9 vermindert sich der pH-Wert – über bestimmte ‚Pufferniveaus‘ – auf das Niveau des zutretenden Tiefengrundwassers.

6 Das Geosystem, soweit es für die Standort-unabhängige Beschreibung von Stofffreisetzungspotentialen relevant ist

6.1 Grundannahmen zum Geosystem

Die GRS-Berichte unterteilen das Geosystem ,Tiefengrundwasser im nahen und fernen Festgesteinsumfeld von BHV-Bereichen anhand der sich in diesem Umfeld räumlich-zeitlich entwickelnden hydraulischen und hydrogeochemischen Prozesse.

Hinsichtlich der hydrogeochemischen Prozesse definieren sie – wie auch der Abschlussbericht der DMT– eine „innere geochemische Barriere“ (vgl. Abschnitt 5). Hier können, so argumentiert der GRS-Bericht 140, die „verbrachten Abfälle“ (Rückstände) „chemisch mit den Inhaltsstoffen der Sickerwässer reagieren und damit eine Schadstoffausbreitung verhindern“. Dieser Teil des Geosystems umfasst neben den versetzten Rückständen selbst und den verstürzten Nebengesteinen auch die Rand- bzw. Kontaktbereiche der verfüllten Hohlräume zu den geklüfteten Festgesteinen des Karbons.

Den Gesteinen außerhalb dieser „inneren geochemischen Barriere“ ordnet der GRS-Bericht 140 ebenfalls eine „geochemische Barrierewirksamkeit“ zu und definiert sie damit als „äußere Barriere“.

Losgelöst von dieser Sichtweise, dass das gesamte Geosystem (einschließlich der verbrachten, bergbaufremden Rückstände), für das ein Tool zum Langzeitsicherheitsnachweis entwickelt wurde, aus geochemischen Barrieren (vgl. dazu Abschnitt 5) aufgebaut ist, gliedern die GRS-Berichte folgende räumliche Teile des Geosystems und zeitliche Entwicklungsabschnitte aus:

Zusammen mit den verstürzten Nebengesteinen der ausgekohnten Flöze (ca. 95 Vol.-%) bauen die bergbaufremden Rückstände (ca. 5 Vol.-%) den BHV-Bereich auf. Dessen konzeptionelle Mächtigkeit liegt in der Größenordnung von zehn Metern (Abbildung 42). Nach den Zeiträumen, in denen die potenziellen Wasserwegsamkeiten für das Tiefengrundwasser im umgebenden Festgestein (Kluft- und Porenhohlräume) noch wasserungesättigt und mit Sickerwasser, Haftwasser und/oder Gas gefüllt sind, werden mit und nach dem Wiederanstieg des Grundwassers die wasserwegsamten Hohlräume in diesem Kontaktbereich und in dem BHV-Bereich selbst vom ansteigenden Tiefengrundwasser gefüllt und durchströmt. Dann wird dieser Kontaktbereich zum Transferbereich durch den hindurch Stoffausträge aus den Rückständen in das umgebende (vorwiegend Kluft-) Tiefengrundwasser erfolgen können. Nach der stark instationären Phase des Wiederanstiegs des Tiefengrundwassers („Flutungsphase“) kann dieser Transferbereich für lange Zeiträume vom Tiefengrundwasser durch- oder auch teilweise umströmt werden, je nach den Unterschieden der Gebirgsdurchlässigkeit von verfüllten Hohlräumen, Transferbereichen im Kontakt zum umgebenden Festgesteinen und in diesen Festgesteinen selbst.

Aus den verfüllten rückstandsbürtigen Mineralphasen freigesetzte Stoffe gelangen in solche Tiefengrundwässer (Porenwässer), welche die in den Rückständen vorhandenen, leitend miteinander verbundenen Hohlräume füllen und diese dann durchströmen¹¹⁴. Zunächst sind dies Sickerwässer und später Tiefengrundwässer in

¹¹⁴ Bei sehr geringen Durchlässigkeitsbeiwerten.

der instationären und in der stationären Phase der Tiefengrundwasserbewegung im Strömungsfeld. Mit den aus den BHV-Bereich abströmenden Porenwässern (ehemalige, zugetretene Tiefengrundwässer) und auch durch molekulare Diffusion gelangen die mobilisierten, gelösten Stoffe in das außerhalb des BHV-Bereichs gelegene Festgesteinsumfeld: zunächst durch die Transferbereiche in die durch bergbauliche Eingriffe überprägten Bereiche und dann nach mehreren hundert Meter Fließstrecke durch das umgebende karbonische Gebirge – solange noch die Grubenwasserhaltung aktiv ist – in das gehobene Grubenwasser, nachdem sie zuvor erheblich verdünnt wurden („Röhrenströmung“). Ohne eine Grubenwasserhaltung werden die Porenwässer aus dem BHV-Bereich in das regionale Strömungsfeld des Tiefengrundwassers aufgenommen.

Auf die weiteren, abstromig zu dem BHV-Bereich gelegenen karbonischen Gesteinsfolgen und das Deckgebirge, in denen sich das regionale Strömungsfeld des Tiefengrundwassers entwickelt, kann der Transport rückstandsbürtiger Stoffe mit solchen strömenden Tiefengrundwässern einwirken, die im unmittelbaren Kontakt mit den Rückständen standen. Je nach den geologischen Verhältnissen am Standort kann das nicht-karbonische Deckgebirge aus Schichtfolgen des Zechsteins bis zum Bottroper Mergel aufgebaut sein.¹¹⁵

Wo (in welchen Teufen; in welchen Grundwasserleitern; erst im Vorfluter) das regionale Strömungsfeld des Tiefengrundwassers in Kontakt mit Biosphäre kommt oder möglicherweise zum Teil der Biosphäre wird, ist einer noch nicht erfolgten Definition überlassen.

Der DMT-Abschlussbericht beschreibt das Geosystem im Hinblick auf das Stoffaustauschverhalten der versetzten Rückstände folgendermaßen: „Modellrechnungen für die Phase 3 nach dem Volllaufen aller Grubenbaue und vollständiger Sättigung des Kluftnetzes zeigen, daß bei überwiegend horizontaler Grundwasserströmung“ „der größte Teil der Grundwässer in den noch offenen Grubenbauen fließen und der Deponekörper“ (der BHV-Bereiche; „K_f-Wert 3.0⁻⁹ m/s“, vgl. 2.2.2.) umströmt werden müßte, was einen sehr langsamen Schadstoffaustrag zur Folge hätte.“ „Dennoch scheint eine Prüfung der chemischen Barrierewirkung als zusätzliche Langzeitsicherung für den Fall des Versagens des vollständigen Einschlusses unverzichtbar.“¹¹⁶

6.2 Bewertende Stellungnahme zu den Grundannahmen zum Geosystem

Die an den jeweils ablaufenden Prozessen ausgerichtete räumlich-zeitliche Unterteilung des Geosystems ‚Tiefengrundwasser im nahen und fernen Festgesteinsumfeld von BHV-Bereichen‘ ist in den GRS-Berichten konsistent hergeleitet, sachgerecht und nachvollziehbar dargestellt. Soweit die Machbarkeitsstudie und der DMT-Abschlussbericht auf die Art und den prinzipiellen Aufbau des Geosystems Bezug nehmen, gilt diese Aussage auch für diese Basisgutachten – mit der Ausnahme, dass ein Durchlässigkeitsbeiwert von 3×10^{-09} m/s für den BHV-Bereich auch unter

¹¹⁵ Diese Ausführungen beziehen sich nicht spezifisch auf die Verhältnisse im BW ‚Haus Aden / Monopol‘.

¹¹⁶ Obwohl unverzichtbar, ist eine solche Prüfung, sowohl im Labor als auch unter in-situ Bedingungen, im Rahmen der ‚Basisgutachten‘ jedoch nicht erfolgt.

Langzeitsicherheitsaspekten als gültig akzeptiert werden kann (nähere Erläuterungen dazu in den Abschnitten 4 und 5 des hier vorliegenden Berichtes ‚Stofffreisetzung‘).

Gemessen an der Menge und Qualität von Daten, die zur Beschreibung konkreter Geosystemteile realer Standorte und der sich darin zeitlich entwickelnden Prozesse verfügbar sind oder verfügbar gemacht werden könnten, ist diese Unterteilung auch angemessen detailliert bzw. ausreichend fein auflösend. Das gilt auch im Hinblick darauf, wie detailliert die Modellierungen des sorptions-kontrollierten Stofftransports zum Langzeitsicherheitsnachweis die Struktur des Geosystems abbilden und entsprechend mit Parametern und zugehörigen Messwerten ausstatten können.

Allerdings geht aus den Ausführungen der GRS-Berichte nicht hervor, welcher Teil des gegliederten Geosystems der Biosphäre zugeordnet wird. Eine solche Zuordnung ist aber die Voraussetzung dafür, dass der Langzeitsicherheitsnachweis nach dem Prinzip des ‚vollständigen Einschlusses‘ u.a. für die Schwermetalle Blei und Zink geführt werden kann. Die Modellierung des sorptions-kontrollierten Stofftransports zum Sicherheitsnachweis mit dem Langzeitsicherheits-Tool errechnet die Konzentrationen von Schwermetallen im Tiefengrundwasser für gewählte räumliche Koordinaten des Geosystems und gewählte Zeitpunkte der zeitlichen Prozessentwicklung im Geosystem. Damit stellt sich folgende Frage im Zusammenhang mit dem Sicherheitsnachweis.

- Welche dieser räumlichen Koordinaten repräsentieren die Biosphäre im untergliederten Geosystem und im Transportmodell?

Dass die Aussagen der GRS-Berichte hinsichtlich der räumlich-zeitlichen Unterteilung des Geosystems konsistent hergeleitet, sachgerecht und nachvollziehbar dargestellt sind, gilt allerdings nicht für die Aussage des GRS-Berichts 140, dass die „verbrachten Abfälle“ (Rückstände) „chemisch mit den Inhaltsstoffen der Sickerwässer reagieren und damit eine Schadstoffausbreitung verhindern“. Damit wird der Teil des Geosystems, der mit seinem „toxischen Potential“ in Form der darin „enthaltenen Schwermetalle“ einen Langzeitsicherheitsnachweis über komplexe Stofftransportmodellierungen erforderlich macht, von einer potenziellen Quelle des Schadstoffaustrags („Quellterm“) zu einer finalen Senke für Schadstoffe umgedeutet. Träfe diese Deutung zu, würden hier, so die Konsequenz aus dieser Deutung, sowohl die rückstandsbürtigen Schadstoffe selbst als auch die möglicherweise mit Sicker- oder Grundwässern zutretenden Schadstoffe feststoffgebunden bleiben bzw. gebunden werden und nicht – auch langfristig nicht – in wässrige Lösungen freigesetzt (vgl. dazu Kap. 5).

7 Die aus Laboruntersuchungen zur Ermittlung des Sorptionsverhaltens der Schwermetalle hergeleiteten ,Grundannahmen und Kernaussagen‘ und deren Bewertung

Mit den ‚Basisgutachten‘ ist ein Langzeitsicherheits-Tool für eine Sicherheitsanalyse der Verbringung bergbaufremder Rückstände erarbeitet worden, auf dem damaligen Stand von Wissenschaft und Technik. Dieses Tool arbeitet mit numerischen Modellierungen (Simulationen) des Transports von in Grundwässern gelösten Schwermetallen – unter Berücksichtigung des „toxischen Potentials der Versatzstoffe“. Die GRS hat im Rahmen einer „Sicherheitsanalyse Standortmodelle zur Beschreibung der Grundwasserströmungssituation und des Schadstofftransports“ entwickelt „und in numerische Rechenmodelle umgesetzt. Mit diesen Rechenmodellen wurden dann die Transportvorgänge simuliert“. Damit soll das Transportverhalten rückstandsbürtiger Schwermetalle im Geosystem ‚Tiefengrundwasser im BHV-Bereich und in dessen Festgesteinsumfeld‘ abgebildet werden.

Die Ausführungen in den GRS-Berichten zu den „Geochemischen Eingangsdaten für die Stofftransportmodellierung“ machen deutlich, dass diese numerische Modellierung der hydrogeochemischen Prozesse beim reaktiven Stofftransport allein auf stoffspezifischen Sorptionskennwerten¹¹⁷ für Schwermetalle beruht. Die in dieser Modellierung mit den stoffspezifischen Sorptionskennwerten quantifizierte ‚Sorption‘ ist konzeptionell der einzige hydrogeochemische Prozess, mit dem das Modell die Mobilität der Schwermetalle abbildet. Die Untersuchungen, Aussagen, Grundannahmen und Modellierungen der GRS-Berichte zur hydrogeochemischen Mobilität bzw. zur Stoffausbreitung beziehen auch das Element Blei ein.

Seitens der GRS¹¹⁸, die das Langzeitsicherheits-Tool entwickelt und angewandt hat, wird klar dargelegt, dass diese Modellierungen zur ‚Sorption‘ u.a. von Blei bei dessen Stoffausbreitung im BHV-Bereich sowie in den Festgesteinsgrundwasserleitern im ‚Nahfeld‘ der BHV-Bereiche, welche das bei Labor-Sorptionsversuchen ermittelte ‚Sorptionsverhalten‘ u.a. von Blei numerisch modellierend berücksichtigen, nicht auf andere hydrogeochemische Verhältnisse¹¹⁹ übertragen werden darf: „Eine Interpolation“ (der bei Labor-Sorptionsversuchen ermittelten stoffspezifischen Sorptionskennwerte) „auf andere Milieubedingungen“ (hydrogeochemische Verhältnisse) „ist nicht zulässig“¹²⁰. „Darüber hinaus müssen bei der Anwendung dieser Isothermen“ (das Sorpti-

¹¹⁷ Der Verteilungskoeffizient K_D -Wert bzw. der K_F -Wert mit dem zugehörigen N-Werten für Freundlich Isothermen. Diese Werte kennzeichnen die Mobilität der Schwermetalle in wässrigen Lösungen, die in Sorptions-Wechselwirkung mit den Gesteinskörpern stehen. Modellierungen dieser Sorptionswechselwirkungen („Sorptionsverhalten“) erlauben es – unter der Annahme, dass die Sorption der einzige mobilitätsbestimmende Prozess ist – zu berechnen, wie hoch die Konzentration der Schwermetalle in solchen wässrigen Lösungen (z.B. Grundwässer im Festgestein) ist, wenn sich das Sorptionsgleichgewicht zwischen wässriger Lösung und sorbierendem Festgestein eingestellt hat. Die dazu notwendigen K_D - bzw. K_F -und zugehörigen N-Wert werden empirisch für unterschiedliche hydrogeochemische Milieus ermittelt. Dazu wurden entsprechende Laborversuche durchgeführt.

¹¹⁸ Brasser, Th., J. Mönig, C. Scherschel und M. Verhoff (2002): Sorptionsdatenbank SODA, Datenbank zur Bestandsaufnahme und Bewertung geochemischer Informationen zum Verhalten von Abfallinhaltsstoffen im Deckgebirge einer UTD/UTV; GRS-Bericht GRS – 182; 116 Seiten.

¹¹⁹ Von den bei den Laborversuchen herrschenden hydrogeochemischen Verhältnissen abweichende Verhältnisse, die durch pH, E_H , und die Konzentrationen/Aktivitäten aller gelösten Stoffe gekennzeichnet sind.

¹²⁰ Zitat aus GRS – 182; Seite 14.

onsverhalten u.a. von Blei kennzeichnenden Funktionen für ein bestimmtes hydrogeochemisches Milieu), so die GRS weiter, „in Stofftransportberechnungen folgende Bedingungen erfüllt sein“: Es dürfen u.a. sowohl keine Veränderungen des hydrogeochemischen Milieus als auch „keine Fällungsreaktionen“¹²¹ ablaufen.

Die mit dem hier vorliegenden Bericht dargestellten Modellierungsergebnisse zum reaktiven 1D-Stofftransport bei der Freisetzung von Stoffen aus BHV-Bereichen (Abschnitt 5) lassen aber klar erkennen, i) dass sich im BHV-Bereich selbst wie auch in dessen ‚Nahfeld‘ das hydrogeochemische Milieu insbesondere hinsichtlich des wesentlichen Parameters pH-Wert drastisch in der Zeit ändert (von pH 6,5 auf pH 10 und danach wieder auf pH 6,5) und ii) dass über lange Zeiträume Ausfällungsreaktionen (und auch Auflösungs- bzw. Umwandlungsreaktionen) u.a. von Bleiphasen ablaufen¹²².

Insofern sind die mit dem Langzeitsicherheits-Tool erarbeiteten ‚Kernaussagen‘ der ‚Basisgutachten‘ hinsichtlich der Stoffausbreitung, dass „kein nennenswerter Anteil des Schadstoffes aus dem Versatzbereich in den umgebenden Modellraum des Nahbereichs freigesetzt“ wird und dass „die aus dem Abfall gelösten Schadstoffe im Verbruchbereich der Auffahrung (Abfall und verbrochenes Gebirge definieren den Versatzbereich) wieder sorbiert“, also wieder an Feststoffe gebunden, demobilisiert und aus dem Tiefengrundwasser an die Feststoffe umverteilt werden, unzulässig¹²³ (s. Kapitel 5.7.4; s. die folgenden Absätze).

Auf der Grundlage der mit diesem Bericht vorgestellten Modellierungsergebnisse sind die ‚Kernaussagen‘, dass „kein nennenswerter Anteil des Schadstoffes aus dem Versatzbereich“ (BHV-Bereich) „in den umgebenden Modellraum des Nahbereichs freigesetzt“ wird und dass „die aus dem Abfall gelösten Schadstoffe im Verbruchbereich der Auffahrung (Abfall und verbrochenes Gebirge definieren den Versatzbereich) wieder sorbiert“ werden, als zumindest ‚nicht vollständig sachgerecht‘, als ‚nicht nachgewiesen‘ und insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Langzeitsicherheit als ‚nicht gültig‘ zu bewerten (s. Kapitel 5.7.4; s. die folgenden Absätze)..

Bei der argumentativen Inanspruchnahme der ‚Sorption‘ in dem Sinne, dass das ‚sorbierte‘ Feststoffgerüst der Grundwasserleiter u.a. Schwermetallionen bindet und damit aus dem Porenwasser heraus an das Feststoffgerüst umverteilt, müssen folgende Zusammenhänge berücksichtigt werden

i) ‚Sorption‘, wie sie mit den K_D - und K_{Fr} -Wert sowie mit dem zugehörigen N-Werten in Simulationen abgebildet wird, erfolgt als reversibler Prozess. ‚Sorbierte‘ Stoffe werden langfristig wieder desorbiert, vom Feststoffgerüst wieder an das Porenwasser umverteilt, abgegeben, wenn sich die hydrogeochemischen Bedingungen wieder derart ändern, dass z.B. geringere Schwermetallkonzentration in den Porenwässern in Reakti-

¹²¹ Zitat aus GRS – 182; Seite 14.

¹²² Auch wenn das ‚Sorptionsverhalten‘ von Blei im Labor für unterschiedliche hydrogeochemische Milieus ermittelt wurde, so muss doch ein Transportmodell, das ein solches ‚Sorptionsverhalten‘ simuliert und dabei den Kriterien der GRS für die Zulässigkeit solcher Berechnungen entspricht, simultan auch die Entwicklung aller daran gekoppelten hydrogeochemischen Reaktionen berechnen, insbesondere die sich dabei einstellenden pH-Werte. Das leistet das mit den ‚Basisgutachten‘ vorgestellte Langzeitsicherheits-Tool für eine Sicherheitsanalyse nicht.

¹²³ Den von der GRS selbst definierten Gültigkeitsbedingungen entsprechend; weil sich eben doch Veränderungen der hydrogeochemischen Milieubedingungen entwickeln und zudem auch Fällungsreaktionen ablaufen.

onskontakt mit dem ‚sorbierenden‘ Feststoffgerüst kommen. Damit ist die Umverteilung z.B. der gelösten und mobilen Schwermetalle an das Feststoffgerüst nicht dauerhaft; sie führt lediglich zur Verzögerung („Retardation“) des Schwermetalltransports und zur und zeitlich-räumlichen ‚Verschmierung‘ der gelösten Schwermetallkonzentrationen.

ii) ‚Sorbiert‘ werden nicht ausschließlich die im Fokus der Argumentation stehenden Stoffe (z.B. Schwermetallionen) sondern alle, unter den vorgegebenen Bedingungen ‚sorbierbaren‘ Stoffe, seien es Anionen oder Kationen, seien sie freie Ionen oder komplexe Anionen oder Kationen. Je nach ihren Eigenschaften (u.a. Art und Größe der Ladung, Größe des hydratisierten Stoffes) und ihrer Konzentration bzw. Aktivität in der wässrigen Lösung konkurrieren diese Stoffe um die ‚Sorptionsskapazität‘ des Feststoffgerüsts. So konkurrieren die Schwermetallionen (Anionen oder Kationen, freie Ionen oder komplexe Anionen oder Kationen) mit den gelösten ionaren Hauptbestandteilen der aus dem BHV-Bereich austretenden Porenwässer, deren Konzentration um einige Zehnerpotenzen größer ist, als die der Schwermetallionen.

Einzelne, der mit dem Sammelbegriff ‚Sorption‘ umschriebenen hydrogeochemischen Prozesse, wie der Austausch von im Tiefengrundwasser gelösten Kationen mit der kationenaustauschenden Kapazität des Feststoffgerüsts und die komplexierende Bindung bestimmter Anionen und Kationen an bestimmten, mit komplexierenden Oberflächen ausgestatteten Mineralphasen (z.B. SURFACE_COMPLEXATION an $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$) können mit den chemisch-thermodynamisch basierten 1D-Stofftransportmodellierungen (PHREEQC) abgebildet werden (s. Kapitel 5.7.4). Allerdings müssen für eine solche Modellierung auch die spezifischen Eigenschaften des Feststoffgerüsts bzw. der es aufbauenden Mineralphasen bekannt sein, u.a. die zur Reaktion zur Verfügung stehende Kationenaustauschkapazität und die Art der Belegung dieser Kapazität sowie die ‚Bindungskapazitäten‘ der komplexierenden Oberflächen. Dazu machen die ‚Basisgutachten‘ keine Angaben (s. Kapitel 5.7.4).

Allerdings muss an dieser Stelle nochmals deutlich gemacht werden, dass die mit dem hier vorliegenden Bericht vorgestellten Modellierungsergebnisse zur Stofffreisetzung im BHV-Bereich (und zur Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘) mit einem einfachen Modell erzeugt wurden, das i) nicht kalibriert ist, ii) nicht auf Plausibilität geprüft ist, iii) dessen geohydraulischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter (Durchlässigkeit, Porosität, hydraulischer Gradient) beruht, iv) dessen hydrogeochemischer Teil auf vereinfachenden Annahmen zu noch unbekannten und in der Zeit veränderlichen Werten der chemischen Beschaffenheit des Tiefengrundwassers beruht, v) dessen hydrogeochemischer Teil lediglich auf vereinfachenden Annahmen zu noch nicht vollständig bekannten und in der Zeit veränderlichen Werten mehrerer Parameter des versetzten Rückstandes (u.a. mineralogische Zusammensetzung, Porosität, Verhältnis der Masse des Tiefengrundwassers im Porenhohlraum zur Masse der damit in Reaktionskontakt stehenden rückstandsbürtigen Feststoffe) beruht, vi) und das deshalb lediglich semi-generischer Natur ist.

Dessen ungeachtet sind diese Modellierungen in der Lage, die prinzipielle Entwicklung solcher Systeme mit ihrer Entwicklungsrichtung und den Größenordnungen der dabei auftretenden Stoffkonzentrationen im Wasser, der Mineralphasenvorräte sowie der räumlichen und zeitlichen Dimension solcher Entwicklungen zu beschreiben. Denn eine solche Entwicklung ist die unabwendbare Folge der chemisch-thermodynamischen Natur solcher Prozesse, die an die Bewegung von Wasser in porösen/geklüfteten Medien gekoppelt sind.

8 Die Grundannahmen/Kernaussagen zu den hydrogeochemischen Prozessen in den Teilen des Geosystems und die Abbildung dieser Prozesse in den Modellen des Langzeitsicherheit-Tools

8.1 Die Grundannahmen/Kernaussagen zu den hydrogeochemischen Prozessen in den Porenräumen der versetzten Rückstände bei der Stofffreisetzung

Die ‚Basisgutachten‘ versuchen die hydrogeochemischen Prozesse der Stofffreisetzung aus den versetzten Rückständen in die sie füllenden Porenwässer mit rein empirisch ermittelten Daten, den Ergebnissen kleinmaßstäblicher Kurzzeit-Laborversuche, abzubilden. Dazu stellen die ‚Basisgutachten‘ selbst bewertend fest, dass die angewandten „üblichen Labormethoden“ (kleinmaßstäbliche Kurzzeit-Laborversuche), „seien es Batch- oder Perkolationsversuche mit hohen hydraulischen Gradienten und kurzen Reaktionszeiten, die vielfältigen geochemischen Prozesse im Versatz“ (beim Kontakt mit wässrigen Lösungen) „nicht widerspiegeln können“. Hierzu sind sicherlich noch weitere Forschungsarbeiten sinnvoll und notwendig. „Einen Schritt in die Richtung zu *in situ* nahen Bedingungen stellen Containerversuche im Technikumsmaßstab dar“.

Weiterhin treffen die ‚Basisgutachten‘ folgende generelle Aussage zu den hydrogeochemischen Prozessen der Stofffreisetzung: „Das Szenario von Auflösung und Ausfällung von Stoffen wird von den element- und mineralspezifischen thermodynamischen Eigenschaften sowie von dem, auch durch die Zusammensetzung des Stoffgemischs selbst bedingten, chemischen Milieu der Lösungsphase und den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und der Festsubstanz, Kontaktfläche, Kontaktzeit usw. bestimmt“. „Alle theoretischen Beschreibungen dieser Reaktionen stellen durch die Reduzierung auf wenige Teilaspekte und Elemente immer Vereinfachungen gegenüber den komplexen realen Systemen dar, und können somit lediglich Anhaltspunkte zur Interpretation von Lösungsreaktionen bieten.“ Damit verweisen auch die ‚Basisgutachten‘ deutlich darauf, dass chemisch-thermodynamisch kontrollierte Löslichkeitsgleichgewichte zwischen Feststoffphasen und wässrigen Lösungen sowie andere Gleichgewichtsreaktionen der aquatischen Speziesverteilung die Freisetzung von Stoffen aus den Rückständen bzw. das physikalisch-chemischen Verhalten der Rückstände beim Reaktionskontakt mit Tiefengrundwässern steuern können. Allerdings werden diese Erkenntnisse (zur „Auflösung und Ausfällung von Stoffen“ und deren „element- und mineralspezifischen thermodynamischen Eigenschaften“) in den ‚Basisgutachten‘ nicht zu quantitativen Aussagen, und zu praktisch nutzbaren Ergebnissen umgesetzt – insbesondere nicht hinsichtlich langfristiger Entwicklungen.

8.2 Die Grundannahmen/Kernaussagen zu den hydrogeochemischen Prozessen bei der Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘

Zu den Grundannahme/Kernaussagen der ‚Basisgutachten‘ zu den hydrogeochemischen Prozessen bei der Stoffausbreitung im unmittelbaren ‚Nahfeld‘ von BHV-Bereichen (‚Sorption‘) geht ausführlich der Abschnitt 7 des hier vorliegenden Berichtes ein, auf den hier verwiesen wird.

9 Für weitere Detailberichte anderer Projektarbeitsgruppen bereitgestellte Sachverhalte, Überlegungen und Einschätzungen

9.1 Chemische Beschaffenheit der Tiefengrundwässer im ‚Nahfeld‘ im Hinblick auf die Bewertung einer ‚immissionsneutralen Ablagerung‘ sowie auf eine Abgrenzung der chemischen Beschaffenheit der Tiefengrundwässer von der Beschaffenheit von Porenwässern, die aus den versetzten Rückständen in die Tiefengrundwässer des ‚Nahfelds‘ übertreten können

Der Teil 1 des Gutachtens betrachtet die Bruchhohlraumverfüllung im BW ‚Haus Aden/Monopol‘, die nach dem Prinzip des vollständigen Einschlusses durchgeführt wurde. Der – noch nicht bearbeitete – Teil 2 des Gutachtens soll auch dem Prinzip der Immissionsneutralität entsprechend bewerten. Die bisher erarbeiteten Ergebnisse geben hierzu erste Hinweise.

Zum Nachweis eines immissionsneutralen Versatzes von bergbaufremden Rückständen in BHV-Bereich, der tatsächlich Ursache/Wirkungs-Beziehungen berücksichtigt, wäre es notwendig,

- die chemische Beschaffenheit der jeweils in den BHV-Bereich eindringenden Tiefengrundwässer hinsichtlich ihrer pH-Werte und der Stoffkonzentrationen aller relevanten Parameter¹²⁴ mit ihrer zeitlichen und räumlichen Veränderlichkeit zu messen¹²⁵
- die chemische Beschaffenheit der jeweils aus dem BHV-Bereich austretenden Porenwässer/Tiefengrundwässer in dessen unmittelbares, ‚abstromiges Nahfeld‘ hinsichtlich ihrer pH-Werte und der Stoffkonzentrationen aller relevanten Parameter mit ihrer zeitlichen und räumlichen Veränderlichkeit zu messen sowie
- diese beiden Beschaffenheiten zu vergleichen.

Angesichts des komplexen Aufbaus des zu untersuchenden Geosystems, der Zeitskala, auf der sich die hydrogeochemischen Prozesse entwickeln werden und angesichts der zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Beprobung und des dazu notwendigen Aufwandes scheint eine solche Vorgehensweise ‚praktisch nicht umsetzbar‘. Sollten deshalb alternative, leichter umsetzbare Vorgehensweisen zum tatsächlichen Nachweis eines immissionsneutralen Versatzes vorgeschlagen werden, muss gefragt werden, ob denn damit tatsächlich ein kausaler Zusammenhang nachgewiesen werden kann.

¹²⁴ Als relevant gelten alle die Stoffe, die aus den bergbaufremden Rückständen freigesetzt werden können. Weder die Untersuchungen mit den kleinmaßstäblichen Kurzzeit-Elutionsversuchen an den bergbaufremden Rückständen noch die mit dem hier vorliegenden Bericht vorgestellten Modellierungsergebnisse können dazu vollständige, sichere und auf Plausibilität geprüfte Aussagen liefern.

¹²⁵ Über einen Zeitraum von Jahrzehnten bis Jahrzentausenden, in dem sich die Stofffreisetzung und die Stoffausbreitung mit unterschiedlichen hydrochemischen Beschaffenheiten der Poren- und Tiefengrundwässer entwickeln kann.

Eine Bewertung einer potentiellen Immissionsneutralität allein anhand von Messwerten zur Beschaffenheit von Wässern aus Grubenwasserhaltungen muss angesichts

- der zu erwartenden ‚Verdünnungseffekte‘ bzw. der Anteile der aus dem BHV-Bereiche austretenden ehemaligen Porenwässer an dem gesamten gehobenen Volumenstrom an ‚Grubenwasser‘,
- der auf der Fließstrecke der ehemaligen Porenwässer möglicherweise ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse und
- der räumlich-zeitlich stark variierenden Beschaffenheit der geogenen Tiefengrundwässer und gehobenen Grubenwässer

mit großer Aussage-Unsicherheit behaftet sein.

Zu solchen Unsicherheiten tragen künstliche, ungewollte Beeinflussungen bei, die u.a. bei der Beprobung und in der Zeit zwischen Beprobung und Analyse auf die Beschaffenheit der untersuchten Tiefengrundwässer verändernd einwirken (insbesondere auf den pH-Wert). Auf solche Effekte gehen die ‚Basisgutachten‘ nicht ein. Zusammenfassend gilt, dass – aus den vorgenannten Gründen – keine, den Ansprüchen an eine Bewertung der Immissionsneutralität genügenden Daten zur chemischen Beschaffenheit der Tiefengrundwässer im ‚Nahfeld‘ vorliegen.

Mehr noch, die mit diesem hier vorliegenden Bericht vorgestellten Ergebnisse der semi-generischen, chemisch-thermodynamisch basierten Modellierungen erlauben es nicht, abzuleiten,

- welche hydrochemischen und geochemischen Parameter zur Beschreibung geogener/anthropogener Hintergrundwerte im Hinblick auf die numerische Modellierung des Stofftransports für einen Langzeitsicherheitsnachweis besonders relevant sind,
- welche hydrogeochemischen Prozesse im Hinblick auf die numerische Modellierung des Stofftransports im ‚Nah- und Fernfeld‘ für einen Langzeitsicherheitsnachweis besonders relevant sind,
- welche durch die Probenahme der tiefen Grundwässer (meist mit der Wasserhaltung gehobene Grubenwässer) verursachten Effekte auf die gemessene Beschaffenheit der Wässer so eingewirkt haben können, dass deren Beschaffenheit sich deutlich von der *in situ* Beschaffenheit der Tiefengrundwässer unterscheidet¹²⁶.

¹²⁶ Das betrifft auch die Beprobung der *in situ* Tiefengrundwässer z.B. im BW ‚Haus Aden / Monopol‘ (‚Z2-Wasser‘).

9.2 Bedeutung geohydraulischer Modellierungen für den Nachweis eines „vollständigen Einschlusses“ der Rückstände und ihrer Stoffausträge aus den BHV-Bereichen

Ist – wie zuvor beschrieben – ein Nachweis einer potentiellen Immissionsneutralität unter den Bedingungen der Praxis nicht möglich, kommt dem Nachweis, dass „die Abfälle“ (Rückstände) „und deren Stoffausträge von der Biosphäre weitgehend und dauerhaft ferngehalten werden“ (Prinzip des vollständigen Einschlusses), die entscheidende Bedeutung bei der Bewertung der Auswirkungen zu.

Zwar können dazu solche geohydraulischen Stofftransportmodellierungen eingesetzt werden, welche die mit dem ‚Quellterm‘ eingetragenen Stoffe lediglich als ‚nicht-reaktive, ideale Tracer‘ behandeln. Allerdings dürfen sie nur dann eingesetzt werden, wenn nachgewiesen ist, dass keine hydrogeochemischen Prozesse der wiederholten Stoff-Demobilisation und der nachfolgenden Stoff-Remobilisation (‚Roll-Front Transportverhalten‘) auf der Fließstrecke des durch den Stoffaustrag aus dem BHV-Bereich beeinflussten ehemaligen Porenwassers/Tiefengrundwassers über die Grubenwasserableitungen zur Biosphäre ablaufen.

Das ist bisher weder nachgewiesen noch ausgeschlossen. Ein solches ‚Roll-Front Transportverhalten‘ könnte, ähnlich dem bekannten Redox-Roll-Front Transportverhalten von Uran, dazu führen, dass auf der Fließstrecke lokal und zeitweilig – an der jeweiligen ‚Front‘ – Stoffkonzentrationsspitzen im Tiefengrundwasser auftreten, die sich auf der Fließstrecke bewegen. Das wäre die Folge einer temporären, stabilen Bildung von u.a. Schwermetallfeststoffphasen im Feststoffgerüst der betroffenen Grundwasserleiter und der damit verbundenen Demobilisierung der daran beteiligten Schwermetalle. Dabei reichern sich diese Schwermetalle dort an. Werden diese, zunächst stabil gebildeten Schwermetallfeststoffphasen – im Zuge der weiteren zeitlichen Entwicklung des Stofftransportprozesses – wieder instabil (weil sich u.a. die pH/ E_H -Bedingungen verändert haben), lösen sie sich mit ihren zuvor angereicherten Phasenvorräten in den davon betroffenen Grundwässern wieder auf. Damit verbunden wäre ein Anstieg der Konzentrationen derjenigen Schwermetalle im Grundwasser, aus denen sich die ausgefallenen Schwermetallfeststoffphasen aufgebaut haben (Remobilisation). Auf der weiteren Fließstrecke können auch diese mit den Konzentrationsspitzen verfrachteten Schwermetallmengen wieder demobilisiert und anschließend wieder remobilisiert werden. Laufen solche hydrogeochemischen Prozesse ab, kann die Stoffausbreitung – auf der Grundlage von ‚Quelltermen‘ – nicht mit solchen rein geohydraulischen numerischen Transportmodellierungen abgebildet werden, welche die mit dem ‚Quellterm‘ eingetragenen Stoffe lediglich als ‚nicht-reaktive, ideale Tracer‘ behandeln.

Mit den einfachen, semi-generischen, chemisch-thermodynamischen basierten Modellierungen zur Stofffreisetzung aus dem rückstandsbürtigen Mineralphasengemisch und zur Stoffausbreitung im BHV-Bereich (Kapitel 5) konnte der Frage nach dem Auftreten solcher ‚Roll-Front Transportprozesse‘ nicht nachgegangen werden. Sollten solche ‚Roll-Front Transportprozesse‘ u.a. von Schwermetallen nicht ausgeschlossen werden können, werden Modellierungen des reaktiven Stofftransports notwendig, deren hydrogeochemischer Modellteil auf chemisch-thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten beruht; lediglich empirisch begründete und nachgewiesenermaßen unzulässige Modellierungen des ‚Sorptions-Verhaltens‘ können nicht dazu beitragen, das ‚Roll-Front Transportverhalten‘ von Schwermetallen sachgerecht einzuschätzen (siehe dazu auch Kapitel 7). Auch die für den Detailbericht 4 durchgeführten Modellierungen wurden nicht eigens dazu aufgebaut, solche Roll-Front-Transportprozesse abzubilden.