

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern

**Gefährdung von Grundwasser durch Schiessanlagen:
Blei und Antimon**

Bericht Nr. 00174.3

Zollikofen, 9. Mai 2007 / Ws

Bearbeiter: Dr. Paul Wersin

\\Server1\lauftrag\2000\00174 Kugelfänge, BUWAL, Ab\AC03Ab_1, Schlussbericht Sb, Pb, 9-5-07, mit Logo.doc/Ab

Hauptsitz :
GEOTEST AG Tel 031 910 01 01
Birkenstrasse 15 Fax 031 910 01 00
CH-3052 Zollikofen zollikofen@geotest.ch

Filialen :
4587 Aetingen SO 1052 Le Mont-s.-L. VD 1920 Martigny VS
6055 Alpnach Dorf OW 7260 Davos Dorf GR 2000 Neuchâtel
6460 Altdorf UR 1762 Givisiez FR 9001 St. Gallen
6374 Buochs NW 6048 Horw LU 8045 Zürich

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
1.1 Ausgangslage	5
1.2 Zielsetzung	6
1.3 Gesetzliche Grundlagen	7
1.4 Durchgeführte Arbeiten	7
2. Feldkampagne 2001 und Laboruntersuchungen der EAWAG	10
2.1 Allgemeine Informationen	10
2.2 Ergebnisse Grund- und Oberflächenwasser	12
2.3 Laboruntersuchungen EAWAG	14
2.3.1 Gesamtgehalte von Kugelfängen	14
2.3.2 Eluate	16
2.3.3 pH-Abhängigkeit der Antimon-Sorption	18
2.4 Gesamtbewertung der Ergebnisse	19
3. Blei	21
3.1 Allgemeines	21
3.2 Blei aus Kugelfängen	22
3.2.1 Gesamtgehalte und Eluate	22
3.2.2 Belastung von 300m-Schiessanlagen	23
3.2.3 Auswirkungen auf Gewässer	24
3.2.4 Charakterisierung der Bleiphasen	25
3.3 Thermodynamische Betrachtungen	26
3.3.1 Einflussgrössen	26
3.3.2 Löslichkeit	27
3.3.3 Sorption	28
4. Antimon	30
4.1 Allgemeines	30
4.2 Antimon aus Kugelfängen	31
4.2.1 Gesamtgehalte und Eluate	31
4.2.2 Gehalte in Gewässern	32
4.2.3 Charakterisierung der Antimonphasen	33
4.3 Thermodynamische Betrachtungen	34
4.3.1 Einflussgrössen	34

4.3.2 Löslichkeit	34
4.2.3 Sorption	36
5. Transport im Untergrund	36
5.1 Qualitative Hinweise	36
5.2 Transportmodell	38
5.2.1 Konzeptionelles und mathematisches Modell	38
5.2.2 Definition von Referenzfällen	40
5.2.3 Ergebnisse Pb	41
5.2.4 Ergebnisse Sb	43
5.2.5 Anwendung des Modells auf "reale" Standorte	44
5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Unsicherheiten	47
6. Folgerungen	48
6.1 Risikobewertung	48
6.1.1 Schadstoffpotential	48
6.1.2 Verlagerung ins Grundwasser	48
6.1.3 Fazit	49
6.2 Empfehlungen für die Altlastenbearbeitung	50
6.2.1 Relevante Einflussgrössen	50
6.2.2 Bewertungsschema	53
6.2.3 Beprobung, Analytik	54
6.3 Ausblick	55
Literaturverzeichnis	56
ANHANG A: Daten Grundwasser, Laboruntersuchungen EAWAG	1
Tabelle A-1: Grundwasserdaten Feld	1
Tabelle A-2: Grundwasserdaten Labor (Bachema)	2
Tabelle A-3: Grundwasserdaten EAWAG (Juni 2001)	3
Tabelle A-5: XRF-Daten Kugelfangmaterial Gesamtgehalte < 0.5 mm	5
Tabelle A-6: XRF-Daten Kugelfangmaterial Gesamtgehalte in verschiedenen Fraktionen	6
Tabelle A-7: Berechnete Gesamtgehalte Pb und Sb	7
Tabelle A-9: Eluate (Batch) von Kugelfangmaterial (Fraktion <0.5 mm)	9
Tabelle A-10: Oxalatextraktionen (1g/l; Fraktion <0.5 mm)	10
Tabelle A-11: Desorptionsexperimente als Funktion des pH (100 g/l; <0.5 mm)	10
ANHANG B: Thermodynamische Grundlagen für geochemische Modellierung	12

Zusammenfassung

In der Schweiz gibt es Tausende von zivilen und militärischen Schiessanlagen, deren Zielbereiche stark mit Blei aus Kugelfängen belastet sind. Neben Blei kommen auch andere toxische Schwermetalle und Halbmetalle in den Geschossrückständen vor, wobei insbesondere das mobile Antimon eine potentielle Umweltgefährdung darstellt. Das Ziel dieser Arbeit war, die Grundwassergefährdung, die von Zielbereichen ausgeht, zu untersuchen und zu bewerten. Dabei konzentrierten wir uns auf die Leitsubstanzen Blei und Antimon.

Das Projekt umfasste gezielte Felduntersuchungen an ausgewählten Standorten sowie eine systematische Literaturstudie. Gestützt darauf wurde ein geochemisches Transportmodell entwickelt, das die Verlagerung von Blei und Antimon in der ungesättigten Zone beschreibt. Dieses Modell wurde auf typisierte und reale Standorte von Schiessanlagen angewendet. Daraus konnten quantitative und qualitative Erkenntnisse über die Grundwassergefährdung abgeleitet werden, wobei die Ergebnisse unserer Eluatuntersuchungen des Kugelfangmaterials und der Analysen des angrenzenden Grundwassers sich als besonders aussagekräftig erwiesen. Ein bedeutender Teil der Untersuchungen wurde fachlich durch die Forschungsanstalt EAWAG begleitet.

Die Untersuchungen des Kugelfangmaterials zeitigten ein erhebliches Gefahrenpotential für Gewässer, was sich in den gegenüber den Konzentrationswerten gemäss Altlastenverordnung deutlich erhöhten Werten im Eluat der Feinfraktion äusserte. Es ist deshalb für viele Standorte in der Schweiz von einer grundsätzlichen Grundwassergefährdung auszugehen. Allerdings wird dieses Risiko sowohl beim Blei als auch beim Antimon durch Rückhalteprozesse, die die Verlagerung dieser Stoffe wirksam verzögern, gedämpft. Unter den meisten Bedingungen ist die Rückhaltung von Blei viel ausgeprägter als beim Antimon. Unter sauren (carbonatfreien) Bedingungen allerdings erhöht sich die Mobilität des Bleis und ist dann mit derjenigen von Antimon vergleichbar.

Die obigen Aussagen werden durch die Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen bei verschiedenen Standorten gestützt. Diese zeigen für Antimon ein Belastungsbild, das tendenziell mit dem Schadstoffpotential (Gesamtgehalt und Eluat) korreliert. Beim Blei konnte lediglich bei einem „sauren“ Standort eine deutliche Belastung im Grundwasser festgestellt werden. Bei der Bewertung der Grundwassergefährdung ergeben sich aber auf Grund des rudimentären Prozessverständnisses noch erhebliche Unsicherheiten. Trotzdem stimmen die simulierten Daten unseres einfachen Transportmodells recht gut mit den gemessenen Daten im Grundwasser überein.

Auf Grund dieser Studie können verschiedene Empfehlungen für die Untersuchung und Bewertung der Grundwassergefährdung von Schiessanlagen gemacht werden. Dazu gehört eine einfache Abschätzung des auswaschbaren Antimons auf Grund der Gesamtbelastung der Feinfraktion im Kugelfangbereich. Die maximal mögliche Grundwasserbelastung im unmittelbaren Abstrom kann in vielen Fällen ohne aufwendige Felduntersuchungen abgeschätzt werden. Für die Beurteilung der Verlagerungsgeschwindigkeit in der ungesättigten Zone spielen der Anteil der Tonfraktion, der Carbonatgehalt, der Flurabstand und die Verteilung der Poren (z.B. präferentielle Fliesspfade) eine zentrale Rolle.

1. Einleitung

1.1 Ausgangslage

Die Zielbereiche von Schiessanlagen sind stark mit Munitionsrückständen belastet. Auf Grund der Zusammensetzung der Geschosse macht Blei weitaus den grössten Anteil der Belastung in den Kugelfängen und angrenzenden Bereichen aus. Deutliche Belastungen werden jedoch auch von den Nebenbestandteilen wie Antimon, Kupfer, Zink, Nickel, Cadmium und Arsen hervorgerufen. Tabelle 1.1 zeigt die Zusammensetzung des viel verwendeten Geschosses GP-11. Dabei ist u.a. der recht hohe Anteil von ca. 2% des Halbmetalls Antimon im Geschosskern bemerkenswert.

In der Schweiz und im Ausland existiert eine Reihe von Untersuchungen, welche die massive Belastung in Oberböden von Zielgeländen aufzeigt. In einigen Studien konnte eine Verlagerung in tiefere Schichten nachgewiesen werden. Solche belasteten Areale stellen somit grundsätzlich ein beträchtliches Gefahrenpotential für die Schutzgüter Boden¹, Grundwasser und Oberflächenwasser dar. Während die Auswirkungen auf das Schutzgut Boden vor allem beim Blei relativ gut bekannt sind, wurden diese bisher in Bezug auf die Gewässer erstaunlich wenig untersucht. Grosse Unsicherheiten bestehen insbesondere hinsichtlich des Risikos für das Grundwasser, das häufig im Abstrom von Schiessanlagen zu Trinkwasserzwecken genutzt wird.

Tab. 1.1 Zusammensetzung der GP-11 (nach EMD/BUWAL², 1997 und BUWAL et al., 2000)

Metall	Gewicht (g)	Gew. % bezogen auf Pb	Kommentar
Blei	8.38	100	Geschosskern
Antimon	0.17	2	Verwendung für Härtung der Bleilegierung
Kupfer	0.26	3	Verwendung für Plackierung
Nickel	0.04	0.5	Verwendung für Plackierung
Zink	0.02	0.2	Verunreinigung von Pb
Eisen	2.45	29	Stahlmantel

¹ Boden entspricht in der schweiz. Umweltgesetzgebung dem Bereich, in dem Pflanzen wachsen können. In der Fachliteratur wird Boden meist im allgemeineren Sinn, nämlich für den ganzen Bereich der ungesättigten Zone verwendet.

² Der Erstellung der vorliegenden Studie wurde durch das damalige Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL in Auftrag gegeben. In diesem Bericht wird zur Vermeidung von Missverständnissen - ausser in Literaturangaben - für das Bundesamt der seit 2006 gültige Name BAFU (Bundesamt für Umwelt) verwendet.

Das folgende einfache Rechenbeispiel hilft die Grundwasserproblematik zu veranschaulichen: Gemäss der Studie des EMD/BUWAL (1997) gelangen ca. 500 t Blei pro Jahr aus schweiz. 300m-Schiessanlagen in die Böden. Unter Annahme einer gleichbleibenden Schiessaktivität über die letzten 50 Jahre entspricht dies einer Gesamtbelastung von ca. 25'000 t Blei. Bei einem Trinkwassergrenzwert von 0.01 mg/l (gemäss FIV) hat diese Kontamination das Potential, ca. $2.5 \times 10^{11} \text{ m}^3$ (250 km³) Grundwasser bis zu diesem Wert "aufzufüllen". Diese Grundwassermenge ist sogar höher als die geschätzten Grundwasserreserven in der Schweiz (ca. 50 km³ gemäss Schädler, 1985). Beim Antimon, das in den Kugelfängen 2 - 5% der Bleigehalte aufweist, ist das landesweite Gefahrenpotential gemäss diesem Rechenbeispiel ebenfalls beträchtlich.

Der Wegleitung des EMD/BUWAL (1997) folgend, haben eine Reihe von Kantonen Bodenschutzmassnahmen bei Schiessanlagen in den letzten Jahren eingeleitet, was vor allem in Nutzungseinschränkungen mündete. In vielen Fällen wurde der hoch belastete Bereich des Kugelfangs und des Scheibenstands ("Bereich A") eingezäunt. Trotz dieser aus Sicht des Bodenschutzes pragmatischen und einfachen Massnahme bleibt in vielen Fällen die unbequeme Gewässerschutzproblematik bestehen. Gemeinhin wird zwar angenommen, dass sich Blei sehr träge im Boden verhält und sich deshalb kaum verlagert. Allerdings wies eine Studie des IUL Liebefeld bereits vor zehn Jahren (Desaules & Dahinden, 1995) eine beträchtliche Tiefenverlagerung von Blei und Kupfer aus Kugelfängen nach.

Neue Untersuchungen (z.B. Jäger, 2003) konnten auch eine beträchtliche Tiefenverlagerung von Antimon nachweisen. Über das Verhalten dieses Halbmetalls, das ähnliche chemische Eigenschaften wie Arsen und Bismut aufweist, ist in Böden wenig bekannt. Wegen seiner hohen Löslichkeit wird befürchtet, dass es relativ rasch ins Grundwasser eingetragen werden könnte. Bisherige Untersuchungen an Kugelfangmaterial (z.B. Bunge & Ernst, 1998) stellten hohe lösliche Antimon-Anteile fest. Andere relevante Schadstoffe, wie Kupfer, Zink und Nickel zeigen auf Grund tieferer Gesamtbelastung und/oder geringerer Löslichkeit deutlich geringere lösliche Gehalte in den Kugelfang-Eluaten.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Studie war die Bewertung der Grundwassergefährdung durch Schiessanlagen. Unsere Untersuchung konzentrierte sich auf die Gefährdung durch Blei und Antimon, die aus den oben dargelegten Gründen als Leitparameter für Belastungen, die durch Schiessaktivitäten verursacht werden, angesehen werden können. Die Studie bezieht sich auf Grund des ähnlichen Belastungsbilds nicht nur auf 300m-Schiessanlagen sondern auch auf andere Schiessaktivitäten, wie Jagdschiessanlagen ("Tontauben"), Pistolen-Schiessanlagen und Schiessplätze der Armee. Spezielle Schadstoffe in manchen Munitionsrückständen, wie Quecksilber oder organische Schadstoffe waren nicht Gegenstand dieser Studie.

Die Ergebnisse dieser Studie dienen als Grundlage für die neue BAFU-Richtlinie über Altlastenbearbeitung und Abfallentsorgung bei Schiessanlagen und -plätzen.

Auf Grund der Ausgangslage ergaben sich für diese Arbeit folgende Fragestellungen:

Blei:

- Welches sind die Konzentrationen im Kugelfang (Gesamtgehalt, Eluat) und im nahen Grundwasser?

- Kann Blei aus Kugelfängen, wie sie in der Schweiz vorkommen, überhaupt in nennenswerten Mengen ins Grundwasser verfrachtet werden?
- Wie beeinflussen verschiedene geochemische und physikalische Bedingungen die Verlagerung im Untergrund?
- Welche Gefährdung für das Grundwasser ist auf Grund von Felduntersuchungen und Transportberechnungen zu erwarten?

Antimon:

- Welches sind die Konzentrationen im Kugelfang (Gesamtgehalt, Eluat) und im nahen Grundwasser?
- In welcher chemischen Form liegt das aus den Kugelfängen stammende Antimon vor und wie löslich ist dieses in der Bodenlösung?
- Welche Gefährdung für das Grundwasser ist auf Grund von Felduntersuchungen und Transportberechnungen zu erwarten?

Konsequenzen für Untersuchung/Sanierung von Schiessanlagen:

- Welches sind die massgeblichen physikalischen und geochemischen Faktoren im Kugelfang und Untergrund, welche die Gefährdung für das Grundwasser beeinflussen?
- Welche Empfehlung können in Bezug auf die Bewertung der Grundwassergefährdung sowie die Erfassung, Untersuchung und Überwachung von Schiessanlagen gemacht werden?

1.3 Gesetzliche Grundlagen

Gemäss der Umweltschutzgesetzgebung handelt es sich bei Schiessanlagen um belastete Standorte. Die Beurteilung des Gefahrenpotentials für das Schutzgut Boden erfolgt gemäss der Verordnung vom 1. Oktober 1998 über die Belastungen des Bodens (VBBö). Die Verordnung vom 26. August 1998 über die Sanierung von belasteten Standorten (AltIV) liefert die Grundlage für die Beurteilung des Gefahrenpotentials für das Grund- und Oberflächenwasser. Die für Blei und Antimon relevanten Werte, bei deren Überschreitung Massnahmen getroffen werden müssen, sind in Tab. 1.1 dargestellt.

Gemäss der AltIV ist für die Bewertung des Schadstoff- bzw. Emissionspotentials das auswaschbare Blei und Antimon, das mit Hilfe eines Säulenversuches zu bestimmen ist, ausschlaggebend. Andere Testverfahren können ebenfalls Hinweise auf das Schadstoffpotential geben (BUWAL, 1996), auch wenn sie für die Beurteilung der Grundwassergefährdung keine rechtliche Bedeutung haben. Dazu gehören beispielsweise der Schütteltest gemäss der Technischen Verordnung vom 10. Dezember 1990 über Abfälle (TVA) oder die wässrige Extraktion von Schadstoffen gemäss VBBö bzw. früher gemäss der Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBö).

1.4 Durchgeführte Arbeiten

Die Arbeiten wurden in zwei Etappen durchgeführt. In der ersten Etappe untersuchten wir die Auswirkungen von Blei auf das Grundwasser und führten folgende Arbeiten aus, die wir in einem Zwischenbericht (Geotest-Bericht Nr. Z9917.1) zusammenstellten:

- Sichtung der bisherigen Untersuchungen von Schiessanlagen und der Fachliteratur (bis 1999),
- Gespräche mit verschiedenen Fachpersonen aus Hochschule und Behörde,
- Auswertung von geochemischen Daten und thermodynamische Berechnungen,
- Erarbeitung eines geochemischen Transportmodells für gelöstes Blei in der Bodensäule,
- Risikobewertung für das Schutzgut Grundwasser und Vorschläge für weiteres Vorgehen.

Im Zuge dieser Arbeiten wurde die Bedeutung von Antimon als Gefahrenstoff erkannt. Weil für dieses Element keine aussagekräftigen Arbeiten vorhanden waren, wurde in einer zweiten Etappe das Schwergewicht auf Antimon gelegt. Dazu wurden u.a. an sieben ausgewählten Standorten Untersuchungen des Kugelfangs und des nahegelegenen Grundwassers durchgeführt. Die Ergebnisse der Felduntersuchungen wurden in einem Kurzbericht (Geotest-Bericht Nr. 00174.1) zusammengestellt. Die Feldarbeiten wurden mit verschiedenen Laboruntersuchungen ergänzt, die in der Gruppe von Dr. Annette Johnson an der Forschungsanstalt EAWAG, Dübendorf durchgeführt wurden. Diese zweite Etappe beinhaltete folgende Arbeiten:

- Sichtung der Fachliteratur in Bezug auf Antimon (bis 2002),
- Felduntersuchung an sieben ausgewählten Standorten,
- Laboruntersuchungen an Kugelfangmaterial an der EAWAG,
- Auswertung von Schiessanlagen-Daten aus dem Altlastkataster des Kantons Bern (BALIS),
- Auswertung von anderen Antimon-Daten aus Kugelfängen, die vom BAFU zu Verfügung gestellt wurden,
- Anwendung des geochemischen Transportmodells für vier Standorte,
- Empfehlungen für Klassierung und Untersuchung von Schiessanlagen.

Der vorliegende Bericht ist folgendermassen gegliedert: Im Kapitel 2 werden die Untersuchungen an den sieben Standorten (Feldkampagne 2001 sowie die Laboruntersuchungen der EAWAG) zusammengefasst. Kapitel 3 liefert auswertete Angaben aus der Literatur zum Schadstoffpotential und zur Ausbreitung von Blei aus Kugelfängen. In Kapitel 4 wird auf das Schadstoffpotential und die Ausbreitung von Antimon eingegangen, wobei die wesentlichen Erkenntnisse aus dem Kapitel 2 eingearbeitet werden. Die quantitative Betrachtung der Gefährdung von Blei und Antimon wird in Kapitel 5 mit Hilfe eines Transportmodells beschrieben. In Kapitel 6 wird, gestützt auf die quantitativen Betrachtungen, die Gefährdung des Grundwassers durch Schiessanlagen bewertet. Ausserdem werden Empfehlungen für die Klassierung und Untersuchung von Schiessanlagen gegeben.

Tab. 1.1 Relevante Werte für Blei und Antimon hinsichtlich Boden- und Gewässerschutz

	Wert für Pb	Wert für Sb	Massnahme bei Überschreitung / Kommentar
<u>VBBo</u> ¹	mg/kg TS ²		
Richtwert Boden	50	-	Oberer Bereich der natürlichen Hintergrundbelastung
Prüfwerte Boden	200 / 300	-	Nutzungseinschränkung / Werte abhängig von Nutzungsart
Sanierungswerte Boden	1000 / 2000	-	Nutzungsverbot bzw. Sanierung / Werte u. Massnahmen abhängig von Nutzungsart
<u>AltIV</u> ³	mg/l	mg/l	
Konzentrationswert Eluat, Sickerwasser	0.05	0.01	Standort bez. Grund- bzw. Oberflächenwasser überwachungsbedürftig
Konzentrationswert Grundwasser	0.025 / 0.1	0.005 / 0.02	Standort bez. Grundwasser sanierungsbedürftig / 1. Wert: Gewässerschutzbereich A, 2. Wert: ausserhalb von Gewässerschutzbereich A
Konzentrationswert Oberflächenwasser	0.5	0.1	Standort bezüglich Oberflächenwasser sanierungsbedürftig
Trinkwasser-Grenzwert gemäss FIV ⁴	0.01	-	Grenzwert seit 31.1. 2000 von 0.05 auf 0.01 geändert

¹ Verordnung vom 1. Oktober 1998 über die Belastung des Bodens

² Trockensubstanz

³ Verordnung vom 26. August 1998 über die Sanierung von belasten Standorten

⁴ Fremd- und Inhaltstoffverordnung vom 26. Juni 1995

2. Feldkampagne 2001 und Laboruntersuchungen der EAWAG

2.1 Allgemeine Informationen

Die Kenntnisse über die Gefährdung des Grundwassers durch Schiessanlagen, die aus der Literatur erhältlich sind, sind sehr lückenhaft. Dies trifft besonders auf das Antimon zu, über dessen Verhalten in Böden und Gewässern sehr wenig bekannt ist. Deshalb wurde im Laufe des Projekts beschlossen, an sieben ausgewählten Standorten in der Schweiz Untersuchungen durchzuführen. Folgende Zielsetzungen standen dabei im Vordergrund:

- Verständnis über Transport und Verweildauer von Antimon und Blei aus Kugelfängen in der ungesättigten Zone,
- Chemisches Verhalten von Antimon in der ungesättigten Zone, d.h. Oxidationszustand, Löslichkeits- und Sorptionsverhalten in der Bodenlösung.

Daraus sollte eine verbesserte Bewertung des Gefahrenpotentials von Schiessanlagen bezüglich Grundwasser abgeleitet werden.

Die Untersuchung beinhaltete folgende Arbeiten:

- Beprobung und Analytik des Grundwassers im nahen Abstrom des Kugelfangs, wobei aus Kostengründen soweit wie möglich bestehende Messstellen verwendet wurden. In einigen Fällen wurden Rammpezometer abgeteuft.
- Beprobung des Kugelfangs. Bestimmung von Gesamtgehalten der einzelnen Korngrössenfraktionen und Bestimmung von Eluatgehalten aus der Fraktion <0.5 mm bei unterschiedlichen Fest/Flüssig-Verhältnissen im sog. Batchverfahren; Durchführung eines Säulen-Eluattests gemäss AltIV für einen Standort.
- Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Sorption von Sb an Kugelfangmaterial.

Die Felduntersuchungen sind in Geotest (2002) beschrieben. In diesem Bericht werden die pedologischen und hydrogeologischen Verhältnisse jedes Standorts, Details zur Probenahme sowie die Grundwasserergebnisse dargestellt. Im Folgenden sind die wichtigsten Angaben zu den sieben Standorten zusammengefasst. Alle Ergebnisse unserer Untersuchungen finden sich im Anhang A. Aus Vertraulichkeitsgründen wurden die Standortnamen anonymisiert, d.h. es wurden fiktive Namen den Standorten zugeordnet.

Dietfurt

Der Kugelfang des 50m-Pistolenstandes, ein geschütteter Erdwall, wurde anfangs 2001 abgetragen und entsorgt. Der Untergrund besteht aus sandreichen Flussablagerungen mit einem relativ hohen Tonanteil in der ungesättigten Zone. Der Flurabstand beträgt ca. 2 m. Die Grundwasser-Messstellen, die im Rahmen einer früheren Untersuchung eingerichtet wurden (Geotechnisches Institut, 2000), sind auf einer Linie im Zu- und Abstrom der Belastung angeordnet. Die Probenahme des Grundwassers wurde im Juni und Oktober 2001 durchgeführt.

Seebruck:

Der Kugelfang der 300m-Schiessanlage (13 Scheiben) besteht aus künstlich aufgeschüttetem sandig-kiesigem Material und befindet sich in Hanglage, ca. 5 m von einem Bach entfernt. Unter der natürlichen geringmächtigen feinkörnigen Deckschicht folgt ein ca. 5

m mächtiger Horizont aus sandig-siltigem Kies, der den lokalen Grundwasserleiter bildet. Für die Beprobung wurden vorgängig Ramppiezometer gesetzt. Der Flurabstand bei diesen Messstellen beträgt 0.8 m. Die Probenahme erfolgte im Juni und Oktober 2001.

Simbach:

Es handelt sich um eine 300m-Schiessanlage (12 Scheiben), wobei anzumerken ist, dass in der näheren Umgebung (insbesondere oberhalb des Kugelfangs) weitere Schiessaktivitäten (Jagdschiessanlagen) stattfanden. Der Standort wurde bereits eingehend im Zusammenhang mit der Erweiterung des angrenzenden Tierparks untersucht und mit verschiedenen Messstellen ausgerüstet (BUWAL, 2000). Der Untergrund ist recht inhomogen, bestehend aus Bergsturzmaterial sowie Bach- und Verlandungssedimenten. Der Flurabstand beträgt ca. 2 m. Wir mussten bei der Probenahme im Juni 2001 feststellen, dass die Messstellen im Abstrom des Kugelfangs entweder nicht mehr vorhanden oder nicht mehr funktionstüchtig waren. Deshalb konnte kein potentiell beeinträchtigtes Grundwasser entnommen werden. Auf eine zweite Probenahme wurde verzichtet. Zusätzliche Proben wurden von Oberflächengewässern entnommen (stehendes Wasser zwischen Kugelfang und Scheibenstand, Bachwasser oberhalb des Kugelfangs).

Altheim:

Der aus grobkörnigem Material bestehende Kugelfang der 300m-Schiessanlage (6 Scheiben), der sich am Hangfuss einer Schwemmebene befindet, wurde wegen des sauren Untergrunds für die Untersuchung ausgewählt. Der Untergrund (inkl. Grundwasserleiter) besteht aus sandigem Silt mit Kies. Der Flurabstand beträgt ca. 4 m. Es wurden drei Ramppiezometer als Grundwasser-Messstellen im Zu- und Abstrom gesetzt. Zusätzlich wurde der vom Kugelfang ca. 25 m entfernte Bach beprobt. Es fand eine Probenahme im November 2001 statt.

Uttendorf:

Der Kugelfang der 300m-Schiessanlage (10 Scheiben) befindet auf einem randlichen Talgrundwasserleiter, in der Grundwasser-Schutzzone. Der Bereich des Kugelfangs war bereits Gegenstand einer Bodenuntersuchung gewesen (AfU Solothurn, 1995). Über den Aufbau des Untergrunds unter der feinkörnigen Deckschicht ist nichts bekannt. Es wurden im Juni 2001 zwei Quellen im vermuteten Abstrom beprobt. Die beiden Entnahmestellen erwiesen sich jedoch als ungeeignet, weil die Herkunft des Grundwassers nicht schlüssig eruiert werden konnte. Deshalb wurde auf eine zweite Probenahme verzichtet.

Landau:

Es handelt sich um eine recht grossflächige Kontamination in Hanglage auf Grund von militärischen Schiessaktivitäten. Die Probenahme wurde im Frühjahr 2001 an zwei Trinkwasser-Brunnstuben im Zustrom und Abstrom (ca. 100 m unterhalb der Kontamination) durchgeführt. Zusätzlich wurde der Bach, der durch den Kugelfang fliesst, untersucht. Für die genauere Beurteilung der Grundwassergefährdung erwiesen sich die Probenahmestellen als ungeeignet, deshalb wurde auf eine zweite Probenahme verzichtet.

Neumarkt:

Es handelt sich um eine stillgelegte militärische Anlage und eine damit verbundene grossflächige Hangkontamination eines steilen Tobels. Der Standort war Gegenstand einer früheren Untersuchung gewesen (ABG, 2000). Der Untergrund ist sehr inhomogen. Die geringmächtigen (ca. 1 m) wasserführenden Schichten verlaufen sehr oberflächennah, 0.1 -

1 m unter Terrain. Darunter folgt die grundwasserstauende Molasse. Für die Probenahme, die im Juni und Oktober 2001 durchgeführt wurde, wurden PVC-Piezometer versetzt.

2.2 Ergebnisse Grund- und Oberflächenwasser

Das Analysenprogramm für die Grund- und Oberflächenwasserproben beinhaltete die Munitionsstoffe Blei, Antimon, Kupfer, Nickel, Zink und Cadmium, die Hauptionen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} und HCO_3^- , sowie den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC). Die Parameter pH, Sauerstoff und Leitfähigkeit wurden während der Probenahme bestimmt. Die Analytik der Munitionsstoffe wurde im Labor der Bachema, Schlieren durchgeführt. Die übrigen Stoffe wurden an der EAWAG analysiert. In diesem Institut erfolgte auch die Bestimmung des Anteils von Sb(V) und Sb(III). Alle Analysen sind im Anhang A, Tabellen A-1 bis A-4 dargestellt.

Wie im obigen Abschnitt erwähnt, können für die Standorte Simbach, Uttendorf und Landau auf Grund der unklaren hydrogeologischen Verhältnisse und/oder der nicht geeigneten Messstellen keine schlüssigen Aussagen bezüglich Grundwassergefährdung abgeleitet werden. Hingegen ist dies bei den Standorten Dietfurt, Seebruck, Altheim und Neumarkt sehr wohl der Fall. Die Ergebnisse für diese vier Standorte sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Die wichtigsten Ergebnissen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei allen vier Standorten sind im Kugelfang-nahen Grundwasser Immissionen nachzuweisen.
- Die Blei-Werte im unmittelbaren direkten Abstrom sind generell nur leicht erhöht (0.5 - 3 $\mu\text{g/l}$) ausser beim sauren Standort Altheim, wo eine deutliche Belastung beobachtet wird (ca. 30 $\mu\text{g/l}$).
- Für die anderen Schwermetalle Cu, Ni und Zn wurde im Abstrom, ausser bei Altheim, keine nennenswerte Erhöhung festgestellt.
- Die Antimon-Werte im unmittelbaren Abstrom sind merklich erhöht (2 - 50 $\mu\text{g/l}$), wobei der höchste Wert vom Standort Seebruck stammt.
- Der Anteil an oxidiertem Antimon(V) dominiert in allen untersuchten Grundwässern, der Anteil von Sb(III) ist unter $< 5\%$.
- Gewisse Vorbelastungen im Zustrom konnten in Seebruck (Zn) und Neumarkt (Pb) beobachtet werden.

Ausgewählte Resultate für Oberflächengewässer bei Simbach, Landau und Altheim finden sich in Tab. 2.2. Beim Standort Simbach zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Blei-Werte, vor allem beim kleinen stehenden Oberflächengewässer direkt neben dem Kugelfang. Die Bäche bei den anderen zwei Standorten sind kaum beeinflusst.

Tab. 2.1 Ausgewählte Grundwasserresultate. Bei Pb, Sb und pH ist der Bereich der Werte aus beiden Probenahmen angegeben. Bei Sb Analytik von Bachema und EAWAG berücksichtigt. Messstellen D-PM2, T-Ref2 und diejenigen von Altheim wurden nur einmal beprobt. Cu, Ni und Zn wurden nur bei ersten Probenahme erhoben.

Standort	Bez.Mess- stelle	Distanz Kugelfang	Pb µg/l	Sb µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Zn µg/l	pH
Dietfurt	A-1	Referenz	0.1 - 0.5	0.2 - 0.3	<5	9	<10	6.9 - 7.0
	A-2	<1 m	0.4 - 0.5	1.5 - 2.6	5	5	<10	6.9 - 7.0
	A-3	3 m	0.4 - 0.6	0.4 - 0.5	<5	5	<10	6.8 - 7.0
	A-4	10 m	0.2 - 0.3	0.1 - 0.2	<5	6	<10	7.0 - 7.1
Seebruck	D-P-10	Referenz	0.25	0.1 - 0.2	<5	6	1100	6.6
	D-Pm2	2.5 m	1.5	25 - 53	n.b.	n.b.	n.b.	7.2
	D-Pm1	15 m	0.6	2.7 - 17	n.b.	n.b.	n.b.	6.8 - 7.3
Altheim	M-Ref	Referenz	<0.1	0.1 - 1.8	<5	<5	22	6.5
	M-1	4 m	26.7	2.0 - 3.8	179	40	499	6.5
	M-2	6 m	4	2.5 - 3.0	32	8	529	6.4
	M-3	12 m	28.8	3.2 - 6.1	43	25	129	6.5
Neumarkt	T-Ref2	Referenz	1.5	0.2 - 0.8	<5	n.b.	n.b.	7.2
	T-1	<1 m	<0.1 - 0.8	0.3 - 0.4	<5	12	<10	7.1
	T-2	5 m	0.2 - 0.3	1.5 - 2.5	<5	<5	20	7.1
	T-3	<1 m	0.6 - 4.8	1.5 - 8.4	6	<5	20	7.2 - 7.5

n.b. nicht bestimmt

Tab. 2.2 Ausgewählte Ergebnisse für untersuchte Oberflächenwässer

Standort	Bezeichn. Messstelle	Distanz Kugelfang	Pb µg/l	Sb µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Zn µg/l
Simbach	G-PW u.	5 m	27	5.4	<5	<5	<10
	G-PW o.	?	5	1.7	<5	<5	<10
Altheim	M-Bach	25 m	<0.1	<0.1	<5	<5	13
Landau	Rö-Bach	0 m	<0.1	1.2	<5	<5	<10

2.3 Laboruntersuchungen EAWAG

2.3.1 Gesamtgehalte von Kugelfängen

Die Gehalte der Haupt- und Spurenelemente wurden mit Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (XRF) am Institut für Terrestrische Ökologie der ETH Zürich bestimmt (Anhang A, Tabellen A-5 bis A-7). Dabei wurden die Proben in die Kornfraktionen < 0.5 mm, 0.5 - 2 mm, 2 - 5 mm, 5 - 10 mm und >10 mm aufgetrennt und der Gesamtgehalt für jede Fraktion bestimmt. Der durchschnittliche Gehalt der Gesamtprobe für Pb und Sb wurde aus den Fraktionen sowie dem Gewicht der aussortierten Kugeln (Annahme: Sb ist 2 Gew.% von Pb) errechnet. Es sei darauf hingewiesen, dass das Gewicht der Ausgangsproben relativ gering war (3 - 5 kg), was vor allem bei signifikantem Anteil an grobkörnigen Komponenten zu grossen Fehlern führen kann.

In Tab. 2.3 sind ausgewählte Elemente von den Kugelfängen für die Fraktion <0.5 mm dargestellt. Im Allgemeinen korrelieren die Metalle und Metalloide, die von den Geschossen stammen, mit dem Hauptmetall Blei. Erwähnenswert sind die teilweise relativ hohen Konzentrationen von Bismut und teilweise auch von Thallium und Quecksilber, neben den bekannten Elementen Pb, Sb, Cu, Zn, und Ni. Der Kugelfang Altheim zeigt die höchsten Belastungen (>50 Gew.% Pb!), gefolgt von Simbach und Sebruck. Die vier anderen Standorte zeigen deutlich tiefere Belastungen im Bereich von 1000 - 3000 ppm Blei.

Tab. 2.3 Gesamtgehalte (XRF) in ppm für ausgewählte Elemente (Fraktion < 0.5 mm)

Standort	Pb	Sb	Cu	Bi	Ni	Zn	Hg
Dietfurt	1'886	36	160	8	67	117	2
Uttendorf	1'443	86	384	6	87	23	<1.3
Neumarkt	1'991	101	261	8	81	78	<1.3
Sebruck	35'140	1'881	917	342	180	93	13
Simbach	111'000	5'947	3'027	1'131	631	219	124
Landau	3'193	110	101	19	54	95	<1.4
Altheim	515'800	17'460	4'426	5'142	770	2'149	409

Der Anteil der Kontamination in den einzelnen Fraktionen variiert bei den verschiedenen Standorten, wie dies am Beispiel des Sb illustriert wird (Fig. 2.1). Es zeigt sich jedoch, dass der Anteil der gröberen Fraktionen (>5 mm) bei den Kugelfängen Dietfurt, Uttendorf, Landau und Neumarkt dominiert, während bei den stark belasteten Kugelfängen die Korngrössenverteilung recht homogen ist. Es sei jedoch noch einmal darauf hingewiesen, dass die tatsächliche Korngrössenverteilung in den Kugelfängen wegen der geringen Probenmenge recht unsicher ist.

Mittels Oxalatextraktion wurden die relativen Anteile des Sb(V) und Sb(III) bei der Kornfraktion <0.5 mm bestimmt (Tabelle A-10). Das residuale Sb, welches vor allem die elementare Fraktion darstellt, wurde aus der Differenz zwischen den Gesamtgehalten mittels XRF-Methode und mittels Oxalatextraktion bestimmt. Die Verteilung von Sb(V), Sb(III) und

residuaalem Sb in den verschiedenen Kugelfängen ist in Fig. 2.2 dargestellt. Der Anteil an oxidiertem Sb(V) ist recht hoch (20 - 70%), derjenige von Sb(III) ist deutlich tiefer, ausser für Altheim und Seebruck. Der Anteil von residuaalem Sb, d.h. nicht oxidiertem Sb, variiert zwischen 30 und 60%.

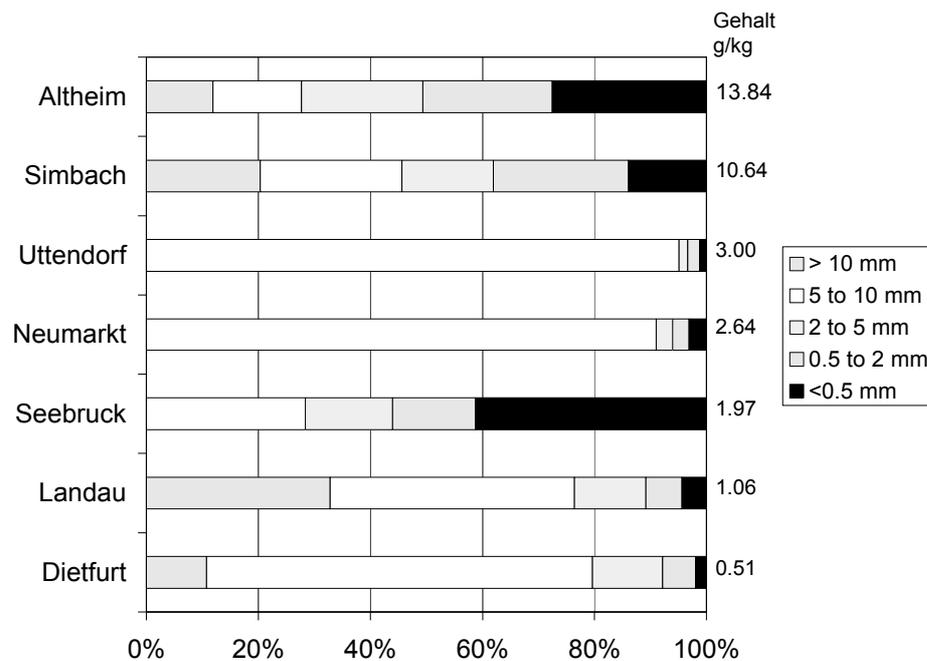


Fig. 2.1 Antimon-Gehalte der verschiedenen Siebfractionen der Kugelfänge

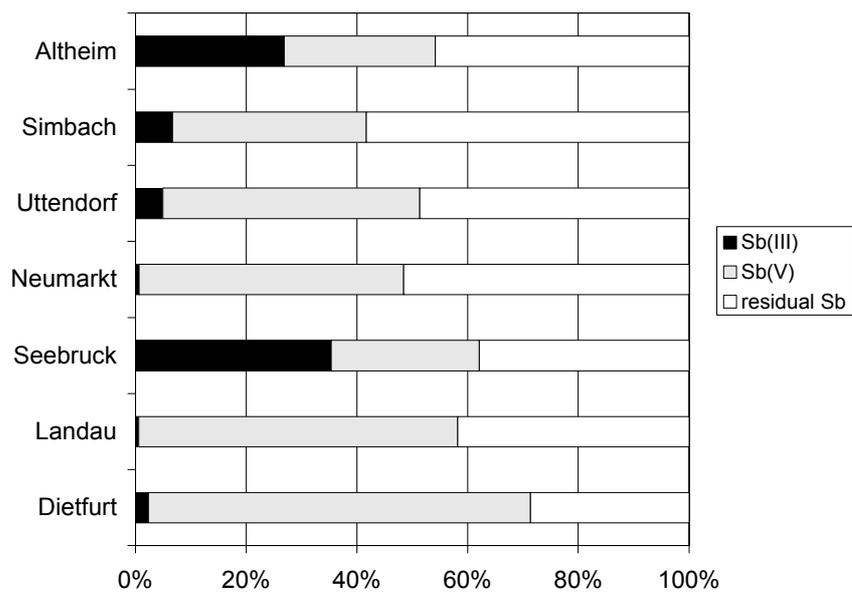


Fig. 2.2 Antimon-Speziation im Kugelfangmaterial (Fraktion < 0.5 mm)

2.3.2 Eluate

Das Ziel dieser Untersuchung war, das auswaschbare Antimon und Blei aus dem Kugelfang zu quantifizieren. Dazu wurden Festproben der Fraktion <0.5 mm mit destilliertem Wasser bei verschiedenen Wasser/Feststoff-Verhältnissen (W/F) während 24 h durch kontinuierliches Schütteln in Kontakt gebracht, danach zentrifugiert und der Überstand chemisch analysiert. Alle Ergebnisse sind tabellarisch im Anhang A (Tabellen A-8 und A-9) zusammengestellt. Diese beinhalten Analysen einer Reihe von kugelfangrelevanten Stoffen sowie Hauptionen, pH und DOC.

Die Eluatkonzentrationen für Sb und Pb sind generell erhöht, zeigen jedoch markante Unterschiede, wie dies in Tab. 2.4 illustriert wird (dargestellt für W/F = 10). Die Pb-Werte bewegen sich im Bereich von 0.04 - 0.7 mg/l, ausser für Simbach und Altheim. Bei Altheim wurden extrem hohe Werte (180 mg/l) bestimmt. Dieser Wert könnte sich aus den sehr alkalischen Bedingungen in den Eluaten erklären (pH = 10.6), welche die Pb-Löslichkeit stark erhöhen.

Beim Sb sind die Konzentrationen tendenziell höher als beim Pb (ausser bei Altheim) und bewegen sich im Bereich von 0.2 - 5 mg/l. Die Konzentrationen der anderen gemessenen Metalle, wie Cu, Ni, Zn, Hg, Bi sind generell deutlich tiefer als Sb und Pb und häufig unter der analytischen Bestimmungsgrenze (Anhang A Tabelle A-8). Auffällig sind die erhöhten Hg-Werte für den Kugelfang von Simbach.

Tab. 2.4 Eluate aus Batchexperimenten bei Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10:1 (Fraktion <0.5 mm). Konzentrationen in µg/l.

Standort	Pb	Sb	Ni	Cu	Zn	Hg	pH
Dietfurt	40	160	4	40	14	<20	8.1
Uttendorf	90	1160	2	42	10	<20	8.0
Neumarkt	110	360	4	52	12	<20	8.1
Seebruck	670	4586					8.4
Simbach	6060	4660	52	228	16	66	7.8
Landau	300	480	6	44	14	<20	8.2
Altheim	183000	2900					10.6

Das eluierbare Sb ist als Funktion des W/F in Fig. 2.3 dargestellt. Erwartungsgemäss sinkt generell mit zunehmender Verdünnung (W/F) die gelöste Sb-Konzentration. Bei den Standorten Simbach und Seebruck bleiben die Sb-Konzentrationen ziemlich konstant und sind im übrigen sehr hoch (4 - 6 mg/l). Diese Konzentrationen sind im Bereich der Löslichkeit der Festphase Calcium-Antimonat (Fig. 2.3, gestrichelte Linie) (→ 4.3.2). Die Sb-Konzentrationen des Eluates hängen von der Konzentration in der Festphase ab. Wie in Fig. 2.4 dargestellt, steigen generell die Eluatwerte mit steigender Kontamination an. Dies ist auch tendenziell beim Blei der Fall (nicht dargestellt).

Neben Batchexperimenten wurde für den Standort Seebruck ein Säuleneluat für Sb gemäss AltIV durchgeführt (Anhang A, Tabelle A-12). Die erhaltenen Eluat-Konzentrationen sind als

Funktion des kumulierten W/F bzw. der Elutionsdauer dargestellt (Fig. 2.5). Die anfänglichen Werte sind hoch, sie liegen bei ca. 4 mg/l, also im gleichen Bereich wie die Batch-Eluate (vgl. Fig. 2.5). Mit zunehmender Elutionsdauer zeigt sich aber eine deutliche Abnahme der Sb-Konzentrationen. Der Grund hierfür ist unklar.

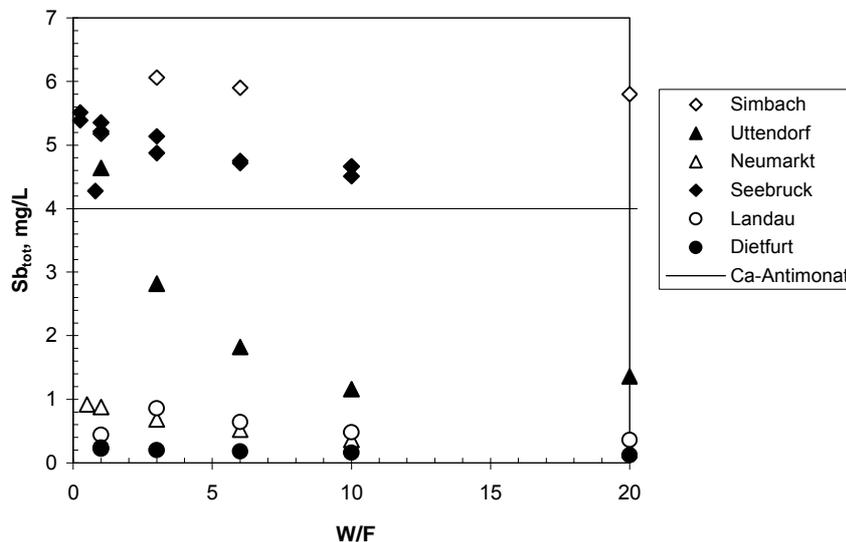


Fig. 2.3 Sb-Gehalte in den Eluaten als Funktion des Wasser/Feststoff-Verhältnisses (Fraktion <0.5 mm), Löslichkeit von Ca-Antimonat gestrichelt

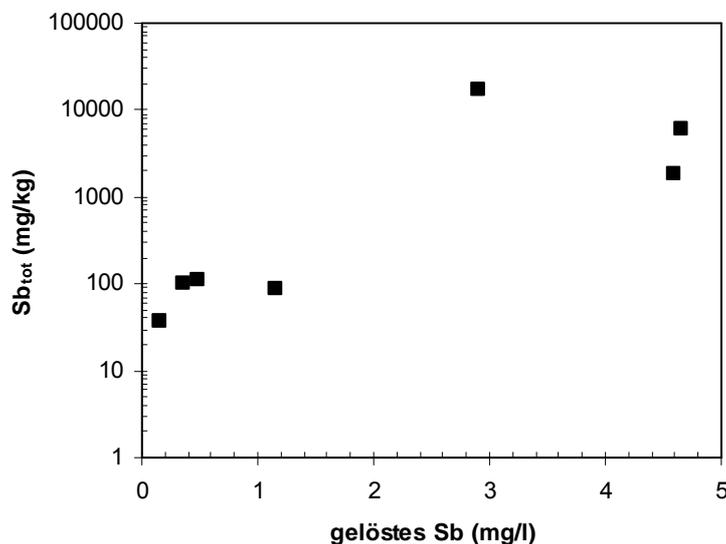


Fig. 2.4 Sb in den Eluaten in Abhängigkeit des Sb-Gesamtgehalts bei W/F = 10 (Fraktion <0.5 mm)

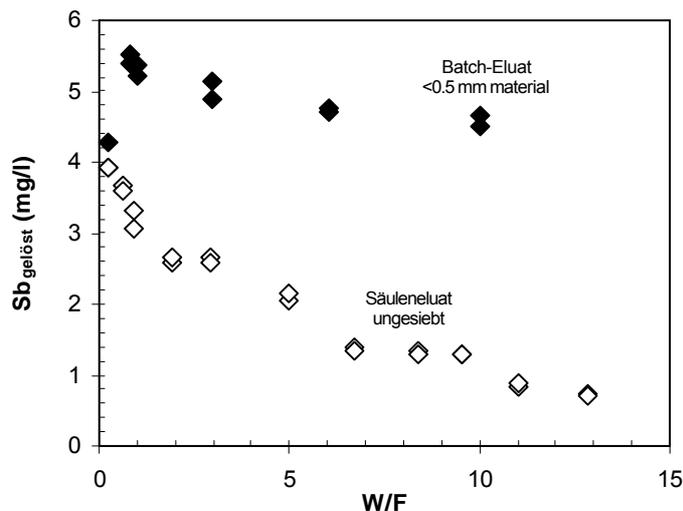


Fig. 2.5 Säuleneluat gemäss AltIV als Funktion des W/F für Standort Seebruck als Vergleich Batch-Eluat für Fraktion <0.5 mm

2.3.3 pH-Abhängigkeit der Antimon-Sorption

Die pH-abhängige Sorption und Desorption von Sb wurde mit Hilfe von Zugabe von Säure und Lauge in Suspensionen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10:1 (Fraktion < 0.5 mm) verfolgt (Tabelle A-11). Wie aus Fig. 2.6 ersichtlich ist, steigt bei hohem pH das gelöste Sb an, während bei pH<8 ein deutlich geringerer Einfluss des pH-Wertes auf die Sb-Konzentrationen zu beobachten ist. Beim Standort Neumarkt sind die Konzentrationen bei pH<8 nahezu konstant. Beim Standort Dietfurt zeigte sich eine etwas grössere Streuung mit einem Minimum bei pH-Werten um 7.

Die Ergebnisse zeigen eine ausgeprägte Sorption von Sb unterhalb von pH 8, welche für beide Standorte leichte Unterschiede aufweist, jedoch in erster Annäherung mit einem einfachen Verteilungskoeffizienten (K_d) zwischen sorbiertem und gelöstem Sb beschrieben werden kann:

$$K_d = \frac{\text{sorbierte Konzentration (mg / kg)}}{\text{gelöste Konzentration (mg / l)}} \text{ in l/kg}$$

Wie in Tabelle 2.5 ersichtlich, betragen die abgeleiteten K_d -Werte 21 ± 2 l/kg für Neumarkt und 19 ± 12 l/kg für Dietfurt.

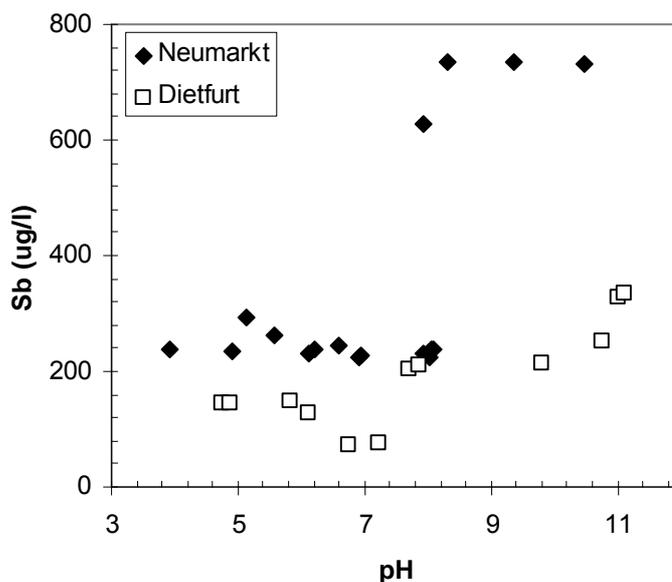


Fig. 2.6 Sorption-Desorption von Sb als Funktion des pH für zwei Standorte

Tab. 2.5 Ergebnisse aus Sorptions-Desorptionsexperimenten (Erklärungen im Text)

Standort	Sb _{tot} mg/kg	Sb _{gelöst} pH<8 mg/l	Sb _{sorb} pH<8 mg/kg	K _d pH<8 l/kg
Neumarkt	100.7	0.24 - 0.29	4.4 - 4.9	21 ± 2
Dietfurt	37.8	0.07 - 0.20	1.3 - 2.6	19 ± 12

2.4 Gesamtbewertung der Ergebnisse

Die Kugelfänge der einzelnen Standorte zeigen ein unterschiedliches Bild bezüglich Korngrößenverteilung und Belastung. Die folgenden Ausführungen betreffen die feinere Fraktion (<0.5 mm), die besonders für Antimon eine gute Korrelation zwischen Gesamt- und Eluatgehalten zeigt.

Während bei Uttendorf, Dietfurt, Neumarkt und Landau die Kugelfänge Pb-Werte von 1'500 - 3'000 ppm aufweisen³, sind diejenigen von Seebruck, Simbach und Altheim in einem viel höheren Bereich (40'000 – 500'000 ppm) angesiedelt. Die übrigen Schadstoffe sind generell mit Pb korreliert. Die Gehalte von Sb sind recht tief für die vier tiefer belasteten Standorte (40

³ Bei Dietfurt, Neumarkt und Landau gilt zu beachten, dass es sich nicht um 300m-Schiessanlagen handelt.

- 100 ppm), während sie für die höher belasteten Standorte im Bereich von 2'000 - 17'000 ppm sind.

Die Eluatgehalte für Pb und Sb sind ebenfalls sehr unterschiedlich und nehmen jedoch auch tendenziell mit zunehmender Belastung der Gesamtgehalte zu. Diese Korrelation zwischen Kontaminationsgrad und Eluatgehalt zeigt sich vor allem beim Sb deutlich. Bei sehr hohen Gesamtkonzentrationen hingegen bleiben die Eluatwerte für Sb ziemlich konstant. Dies lässt sich durch eine Löslichkeitsbegrenzung erklären (→ 3.3.2). Generell sind die Eluatwerte für Pb und Sb im toxikologisch relevanten Bereich (vgl. Tab. 1.2), stellen somit grundsätzlich ein Gefahrenpotential für das Grundwasser und gegebenenfalls für das Oberflächenwasser dar.

Für vier der Standorte können Aussagen bezüglich Grundwassergefährdung gemacht werden. Bei all diesen Standorten sind Immissionen aus dem Kugelfang nachweisbar. Die Gehalte für Pb und Sb variieren jedoch deutlich. Beim Sb kann tendenziell eine Korrelation zwischen Gesamtgehalt bzw. Eluat und Grundwasser beobachtet werden (Fig. 2.7). Dies deutet darauf hin, dass die Grundwassergefährdung durch Sb mit zunehmendem Schadstoffgehalt zunimmt. Allerdings müssen für die Bewertung der Gefährdung standortspezifische Aspekte, wie die hydrogeologischen Gegebenheiten auch berücksichtigt werden. Quantitative Betrachtungen zu diesen Standorten sind Gegenstand von Kap. 5.2.5. Beim Blei sind die beobachteten Konzentrationen im Grundwasser nicht sehr signifikant, ausser beim "sauren" Standort Altheim.

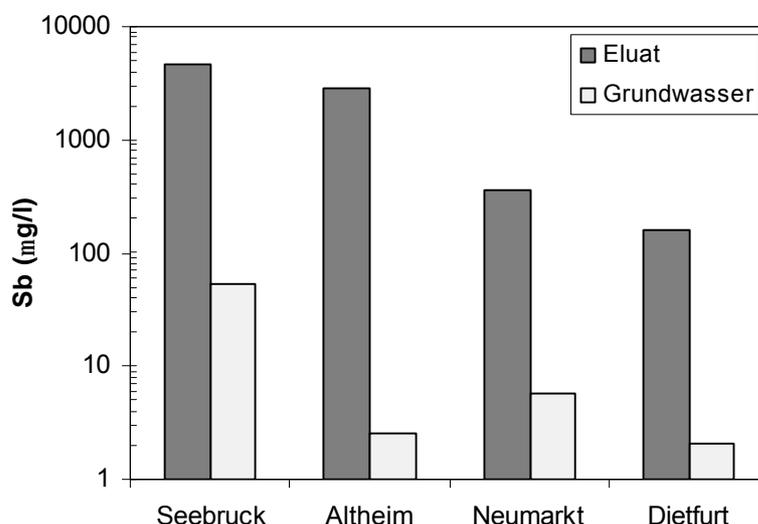


Fig. 2.7 Vergleich Sb-Konzentrationen im Eluat (W/F = 10) und im direkten Grundwasser-Abstrom

3. Blei

3.1 Allgemeines

Das Schwermetall Blei kommt in der Natur in den Wertigkeiten +2 und +4 vor, wobei der zweiwertige Oxidationszustand dominiert. Blei bildet schwerlösliche Salze mit Sulfiden, Carbonaten, Sulfaten und Phosphaten. Häufigstes Mineral ist Bleiglanz (PbS), gefolgt von Cerussit (PbCO₃) und Anglesit (PbSO₄), die auch als Erze abgebaut werden. Erze von Bleilagerstätten enthalten teilweise hohe Anteile an Zink-, Silber-, Kupfer-, Arsen-, Antimon- und Bismutverbindungen. Bleilegierungen eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen. Dazu gehören Akkumulatoren, Antiklopfmittel im Benzin, Farbpigmente, Gläser, Auskleidung von Behältern und Rohren sowie Projektile von Schusswaffen. Die Einschränkung von Tetraethyl-Blei als Antiklopfmittel in Benzin seit den 70er Jahren hat bereits zu geringeren Pb-Gehalten im Meerwasser geführt.

Durch den Erzabbau und die verarbeitende Industrie werden erhebliche Mengen an bleihaltigem Staub in die Atmosphäre freigesetzt. Konzentrierte Pb-Freisetzungen erfolgen über den Wasserpfad in Bergbaugebieten, Strassenrändern, bestimmten Deponietypen und Zielgeländen von Schiessaktivitäten.

Unbelastete Grundwässer zeigen Gehalte von einigen µg/l und weniger. Gemäss einer norwegischen Untersuchung von 476 kristallinen Grundwässern (Frenstad et al., 2000) wurden Pb-Gehalte von 0.1 - 26 µg/l angetroffen. Newcomb & Rimstidt (2002) geben einen 2.5 µg/l als Mittelwert von 9'061 Grundwasseranalysen in den USA an.

Toxizität:

Blei gehört nicht zu den essentiellen Spurenelementen. Seine Aufnahme in den Körper erfolgt über die Nahrung, die Atemluft und das Trinkwasser. Die Wirkungsweise von Blei ist vielfältig. Im Gegensatz zu akuten Vergiftungen sind chronische Schäden durch kontinuierliche Aufnahme in kleineren Mengen häufig. Dabei wird Blei vor allem in den Knochen, Zähnen und Haaren abgelagert. Die sog. Bleikrankheit äussert sich durch Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, Nervosität, Anämie und Muskelschwäche. Kleinkinder nehmen auf Grund grösserer Stoffwechselaktivität die vierfache Bleimenge, die von Erwachsenen sorbiert werden kann, auf und sind deshalb besonders gefährdet.

Die Hauptaufnahme bei Tieren erfolgt in der Regel über den Verzehr bleihaltiger Pflanzen. Bei hochkontaminierten Böden liefert die Aufnahme über die Erde den wichtigsten Beitrag zur Dosis. Die Anreicherung erfolgt vor allem in den Kochen, der Leber und Nieren der Tiere.

Pflanzen reagieren wesentlich unempfindlicher auf Bleiaufnahme als Menschen und Tiere. Die Aufnahme, die über die Wurzeln oder die Spaltöffnungen erfolgt, hängt sowohl von der Pflanzenart als auch von den Bodeneigenschaften (insbesondere pH-Wert) ab. Obwohl die toxische Wirkung bei Pflanzen recht gering ist, wird die mikrobiologische Aktivität im Boden gehemmt, was sich sekundär auf das Pflanzenwachstum auswirkt.

Verhalten in Böden

Auf Grund seiner Schwermetalleigenschaften besitzt Blei eine hohe Affinität zu organischen Bestandteilen und mineralischen Oberflächen und ist dadurch nur wenig mobil. In Oberböden ist Blei vor allem an Huminstoffe gebunden. In Unterböden, die oft geringe Anteile an

Huminstoffen enthalten, überwiegt generell die Bindung an Tonminerale sowie Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxide. Die Mobilität von Blei ist jedoch stark pH-abhängig. Bei pH-Werten unter 4.5 nimmt diese wegen der höheren Löslichkeit und geringeren Sorption stark zu (→ 3.3).

Die Pb-Gehalte in Böden bewegen sich im Bereich von etwa 1 - 100 ppm. In einer Untersuchung von schweiz. Waldböden wurden Gehalte von 10 - 70 ppm festgestellt, wobei die höchsten Gehalte in den obersten Horizonten auftraten (Blaser et al., 2000). Die Gehalte in Bodenlösungen sind stark abhängig vom pH-Wert. In sauren Böden wurden in einer englischen Untersuchung Gehalte von 0.2 - 45 µg/l gemessen (Goody et al., 1995). Bei pH-Bedingungen von 5.2 - 7.8 stellte eine schwedische Untersuchung Konzentrationen von 1 - 3 µg/l in Oberböden fest (Tyler & Olsson, 2001).

Im folgenden Abschnitt sind die Eigenschaften von Blei im Bereich von Kugelfängen zusammengestellt.

3.2 Blei aus Kugelfängen

3.2.1 Gesamtgehalte und Eluate

Von einer Reihe von Kugelfängen und Bodenmaterial im angrenzenden Bereich wurde neben Gesamtgehalten auch Eluate nach VSBo, TVA, und AltIV bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Dazu folgende Anmerkungen:

- Die Gesamtgehalte von Blei sind generell sehr hoch, deutlich über den Sanierungswerten gemäss VBBo. Die Gehalte nehmen zwar mit der Tiefe ab; es wurden jedoch bei einigen Untersuchungen (z.B. Desaulles & Dahinden, 1995) auch in tieferen Lagen beträchtliche Gehalte nachgewiesen (→ 5.1). Böden, die durch atmosphärische Einträge belastet wurden, zeigen um 1-3 Grössenordnungen geringere Bleigehalte.
- Die Eluate von Böden, die durch Geschossblei belastet sind, streuen über einen relativ weiten Bereich (0.02 - 180 mg/l), meistens werden jedoch beträchtliche Überschreitungen des Konzentrationswertes von 0.05 mg/l gemäss AltIV beobachtet.
- Die Eluatgehalte korrelieren tendenziell mit den Gesamtgehalten. Allerdings ist eine beträchtliche Streuung zu beobachten.
- Es existieren bei Schiessanlagen sehr wenige Angaben über tatsächlich gemessene Werte in der Bodenlösung. Eine Ausnahme bildet eine schwedische Lysimeterstudie an einem sandigen Kugelfang (SGI, 1996).

Tab. 3.1 Pb-Gesamtgehalte und Eluate / Sickerwässer von belasteten Böden

Studie	Bodentyp	Boden (mg/kg)	Eluat (mg/l)	Bemerkungen
Kugelfänge und angrenz. Bereiche				
Diese Studie (Kap. 2)	Oberboden	1'400 - 500'000	0.04 - 183	Eluat dest. H ₂ O, 0-20 cm, pH _{Boden} variabel
Desaules & Dahinden (1995)	Oberboden	1'400 - 154'000	4 - 26	Eluat VSBo, 0-20 cm, pH _{Boden} = 4-6
	Unterboden	35 - 20'000	0.4 - 5	Eluat VSBo, 20-40 cm, pH _{Boden} = 4-6
Bunge & Ernst (1998)	Oberboden	5'000 - 100'000	0.05 - 5	Eluat TVA (CO ₂), pH _{Eluat} = 5.1-5.9
	Oberboden	"	0.02 - 2	Säuleneluat AltIV (CO ₂), pH _{Boden} ca. 7.5
Burnier (1997)	Oberboden	3'000 - 14'000	0.1 - 0.4	Eluat TVA
BUWAL (2000)	Oberboden	20'000 - 130'000	0.1 - 0.9	Eluat VSBo
		"	0.9 - 3.9	Eluat TVA
		"	0.03 - 0.7	Säuleneluat AltIV
		"	0.5	"Porenwasser", pH = 8.3
Mergenthaler & Richner (2002)	Oberboden	12'000 - 230'000	1 - 4	Eluat dest. H ₂ O, 0-5 cm, pH _{Boden} = 6.5-7.2
Murray et al. (1997)	Oberboden	1'000 - 2'500	4	Eluat CaCl ₂ , 5-25 cm, pH _{Boden} = 6
	Unterboden	100 - 500	0 - 3	Eluat CaCl ₂ , 40-50 cm, pH _{Boden} = 6
SGL (1996)	Kugelfang-sand	?	ca. 0.5	Lysimeter, über 90% partikulär
Atmosphärische Belastungen				
Bens et al. (1996)	Oberboden	100 - 300	0.001 - 0.004	Lysimeter
	Unterboden		0.001	
Wang & Benoit (1997)	Oberboden	50 - 100	0.002 - 0.02	Lysimeter und Modellrechnung
	Unterboden	20	0.0002 - 0.002	"
McBride et al. (1997)	Oberboden	?	0.0002 - 0.001	Lysimeter

3.2.2 Belastung von 300m-Schiessanlagen

Die freundlicherweise vom Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft des Kantons Bern zur Verfügung gestellten 320 Datensätze von 300m-Schiessanlagen enthielten u.a. Angaben über durchschnittliche Schusszahlen pro Jahr, Ausdehnung des hochbelasteten Bereichs und Alter der Anlage. Aus diesen Angaben wurde der Belastungsgrad pro Standort und pro kg Boden⁴ abgeschätzt. Auf Grund der relativ grossen Anzahl der Standorte und der grossflächigen geographischen Verteilung gehen wir davon aus, dass die Ergebnisse für die Schweiz repräsentativ sind.

⁴ berechnet aus Annahmen: Trockendichte = 1'700 kg/m³, Belastungstiefe = 30 cm

Fig. 3.1 illustriert die breite Verteilung bezüglich Alter und durchschnittlichem Belastungsgrad im Boden. Die meisten Standorte weisen Alter über 40 Jahre und Belastungen >10 g/kg (bzw. > 10'000 ppm) auf.

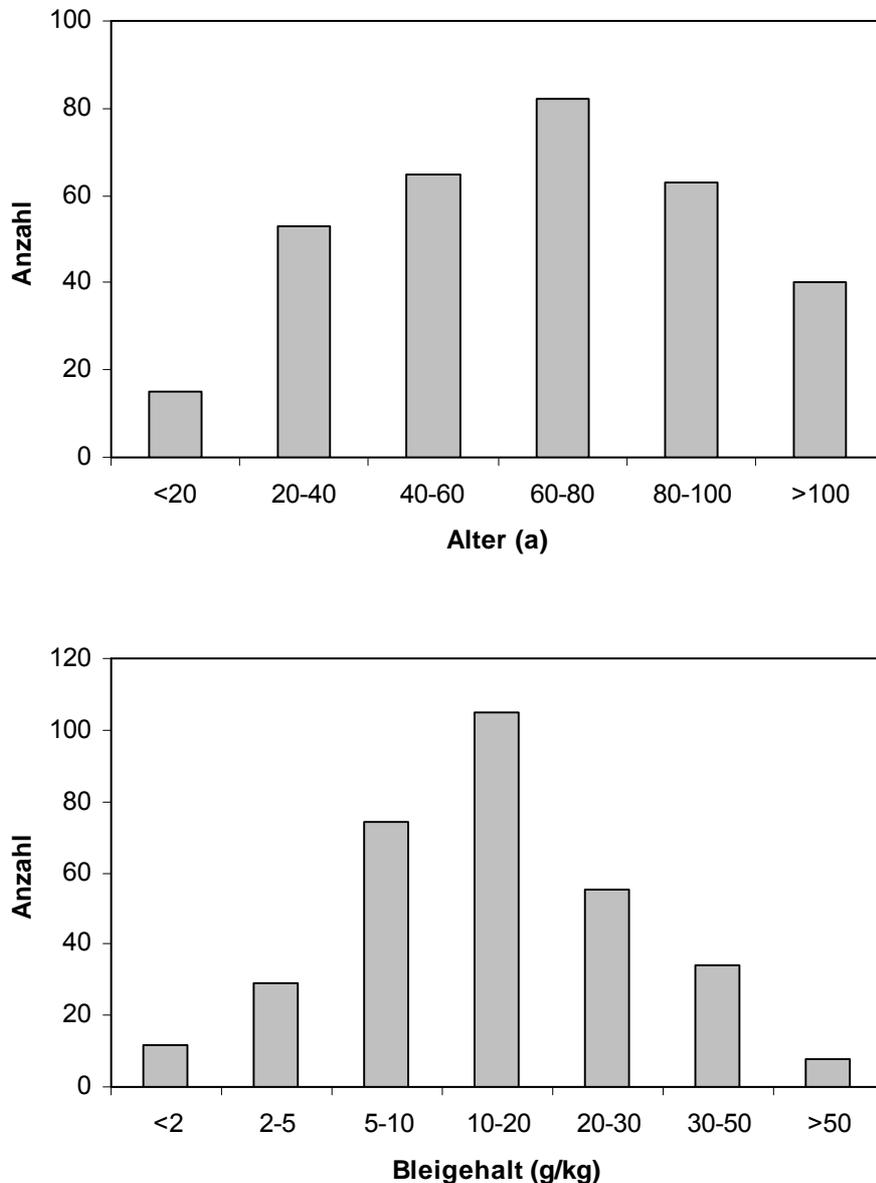


Fig. 3.1 Verteilung von 300m-Schiessanlagen im Kanton Bern bezüglich Alter und Bleigehalt des "Bereichs A"

3.2.3 Auswirkungen auf Gewässer

Die in der Literatursuche gefundenen Bleigehalte in Grund- und Oberflächenwässern im Abstrom von Schiessanlagen und anderen Belastungsquellen sind in Tab. 3.2 zusammengestellt. Dazu folgende Anmerkungen:

- Generell sind erstaunlich wenige Untersuchungen in der Literatur beschrieben.

- Die gemessenen Werte sind eher tief. Erhöhte Werte im Grundwasser wurden in der Schweiz bei Simbach und Altheim bestimmt (30 - 40 µg/l).
- Gemäss einer Untersuchung in Bergbaugebieten (Paulson, 1997) sind stark erhöhte Werte bei tiefen pH-Bedingungen möglich.

Tab. 3.2 Pb-Gehalte von Grund- und Oberflächenwässern im Abstrom von bleiblelasteten Standorten

Studie	Kontamination	Oberflächenwasser mg/L	Grundwasser mg/L	Bemerkungen
Diese Studie (Kap. 2)	Geschossblei	<0.1 - 30	0.4 - 30	Filtrierte Proben
BUWAL (2000)	Geschossblei	30 - 500	<2 - 40	Unfiltrierte Proben
SGI (1996)	Geschossblei	~ 50		Regenwasser
Petroff & Mahoney (1996)	Geschossblei	< 30	<30 - 160	Unfiltrierte Proben
Paulson (1997)	Umfeld Pb-Mine	0.5 - 30	0 - 400	Grundwasser: pH = 3-7

3.2.4 Charakterisierung der Bleiphasen

Elementares Geschossblei wird im Boden durch elektrochemische Korrosion zu Pb(+II) (selten zu +IV) oxidiert. An den Oberflächen der Bleipartikel wurden Bleicarbonat (Cerussit), Bleihydroxycarbonat (Hydrocerussit), Bleisulfat (Anglesit), Bleiphosphat (Pyromorphit), sowie Bleioxide (Massicot und Plattnerit) bestimmt (Uni Bern/infraconsult, 1997; Lin, 1996; Murray et al., 1997; Jørgensen & Willems, 1987; Müller et al., 2001; Chen et al., 2002). Das am häufigsten beobachtete Mineral in der Geschosskruste ist Hydrocerussit. In bleibelasteten Böden in der Nähe von Verhüttungswerken wurden u.a. stark unlösliche Bleiphosphate und -sulfate festgestellt (Juillot, 1998).

Die Umwandlung von Geschossblei in die deutlich löslicheren Bleicarbonate und -sulfate in Ober- und Unterböden erfolgt relativ rasch. Eine dänische Studie (Jørgensen & Willems, 1987) schätzte auf Grund von vier untersuchten Standorten eine Transformationsrate von ca. 10% in 10 Jahren. Gemäss einer schwedischen Untersuchung (Lin, 1996) von acht Kugelfängen wurden innerhalb von 20 Jahren ca. 10% der Bleikugeln in löslichere Blei(II)-Phasen umgewandelt.

Das durch elektrochemische Umwandlung entstehende Pb(II) wird gelöst und lagert sich grösstenteils an organisches Material und mineralische Oberflächen an. In Fig. 3.2 ist die Verteilung von Blei in den verschiedenen Fraktionen in einem Oberboden gemäss einer amerikanischen Untersuchung (Bricka, 1999) dargestellt. Ein signifikanter Anteil des Bleis kommt in sorbierter Form (austauschbare Fraktion, Eisen- und Manganoxid-Fraktion und organischer Fraktion) vor. Die Verteilung in Unterböden ist bisher kaum untersucht. Auf Grund des meistens viel geringeren Anteils an organischem Material in den meisten Unterböden ist anzunehmen, dass sich das gelöste Blei überwiegend an mineralische Oberflächen anlagert.

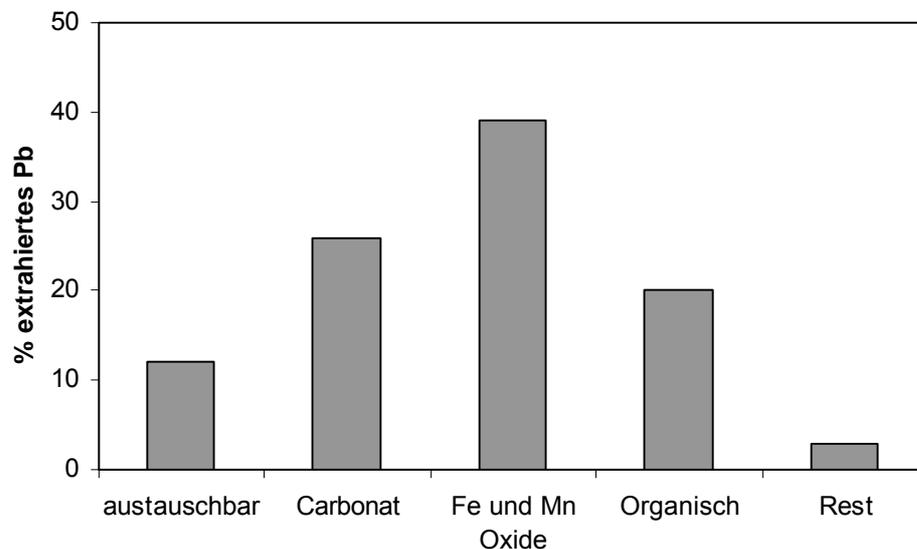


Fig. 3.2 Verschiedene Fraktionen von Blei in Kugelfängen; Bestimmung durch sequentielles Extraktionsverfahren (aus Bricka, 1999)

3.3 Thermodynamische Betrachtungen

3.3.1 Einflussgrößen

Das Verhalten von Blei wird von einer Reihe von Einflussgrößen bzw. Parametern gesteuert. Gelöste Salze (Carbonate, Sulfate, Chloride) können Blei komplexieren (Lumsdon et al., 1995) und dadurch seine Löslichkeit erhöhen. Bleicarbonate, -sulfate und -phosphate sind unter den meisten geochemischen Bedingungen die thermodynamisch stabilen Phasen, welche auch in kontaminierten Böden beobachtet werden (→ 3.2.4).

Den vielleicht wichtigsten Parameter in der Bodenlösung stellt der pH dar. Saure, aber auch sehr alkalische Bedingungen führen zu einem Anstieg der Löslichkeit (→ 3.2). Veränderungen im Redoxpotential (Eh) können ebenfalls eine Erhöhung des gelösten Bleis bewirken. Bei tieferen Eh-Werten findet eine Auflösung von Eisen- und Manganoxiden statt, was zu einer Freisetzung von sorbiertem Blei führen kann. Bei sehr tiefem Eh kann die Bildung von unlöslichem Bleisulfid wiederum eine tiefere Löslichkeit bewirken.

Gelöstes Blei zeichnet sich, mehr noch als die meisten anderen Schwermetalle, durch seine Eigenschaft aus, sich an mineralische und organische Oberflächen anzulagern (bzw. zu sorbieren). Dabei können zwei Sorptionsprozesse unterschieden werden: Ionenaustausch und chemische Adsorption. Durch Ionenaustausch, der an Tonmineralien und organischem Material stattfindet, können andere oberflächlich gebundene Kationen, wie Natrium oder Calcium durch Blei ersetzt werden. Ein signifikanter Anteil von Blei, insbesondere in Oberböden (Fig. 1), ist auf diese Art gebunden. Dieses ist jedoch durch veränderte

Lösungsbedingungen relativ leicht mobilisierbar. Eine stärkere, wenn auch deutlich pH-abhängige Bindung findet durch chemische Adsorption vorwiegend an Sesquioxiden (Eisen-, Mangan-, Aluminiumoxide) statt. In der Fachliteratur (Teutsch et al., 1999; Van Benschoten et al., 1998; Tsaplina, 1996) wird insbesondere die Bindung zwischen Blei und Eisenoxiden beschrieben.

Die Bedeutung des organischen Materials für die Mobilität von Pb ist gegenwärtig noch nicht eindeutig. Einerseits bildet dieses eine Bleisenke, was vor allem in organisch reichen Böden zu beobachten ist (McBride et al., 1997; Hornburg & Brümmer, 1993; Zimdahl & Skogerboe, 1977). Andererseits kann Blei durch organische Säuren (z.B. Carboxyl-, Humin- und Fulvinsäuren) komplexiert und mobilisiert werden (z.B. Hornburg & Brümmer, 1993; Jordan et al., 1997). Allerdings zeigten verschiedene experimentelle Studien, dass bei Zugabe von Huminsäuren sich die Sorption von Blei an Mineraloberflächen durch die Bildung von sog. ternären Komplexen verstärken kann (Schroth & Sposito, 1998). Grundsätzlich ist erst bei hohem Anteil an gelösten Huminstoffen eine signifikante Erhöhung der gelösten Schwermetallgehalte zu erwarten (z.B. Hummel, 1997).

3.3.2 Löslichkeit

Gemäss thermodynamischen Grundsätzen ist eine unbegrenzte Auflösung einer Substanz im Wasser nicht möglich. Eine Begrenzung der Löslichkeit erfolgt ab einer bestimmten Konzentration durch Fällung einer Festphase. Die maximale Konzentration von gelöstem Pb wird also durch das chemische Gleichgewicht mit einer festen Bleiphase erreicht. Diese Konzentration, die abhängig von der Zusammensetzung der Bodenlösung ist, wird in der Fachsprache, wie auch in diesem Bericht als "Löslichkeit" bzw. "Löslichkeitsbegrenzung" bezeichnet.

In diesem Abschnitt interessiert uns die Fragestellung, welches die Löslichkeit von Blei in der Bodenlösung unterhalb von Kugelfängen ist. Dabei wird angenommen, dass die Bodenlösung typische Gehalte an gelösten Salzen und CO₂ in Unterböden aufweist und im Gleichgewicht mit Bleicarbonat bzw. Bleisulfat steht (→ 3.2.4)⁵. Die Löslichkeitsberechnungen wurden mit dem geochemischen Programmpaket PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999; siehe auch Kap. 5.2) durchgeführt. Die hier berücksichtigten chemischen Gleichungen und zugehörigen Reaktionskonstanten finden sich in Anhang B.

Die unter dieser Annahme durchgeführten Berechnungen zeigen den maximal möglichen Konzentrationsbereich unter den gegebenen Bedingungen. Denkbar wären solche Bedingungen für ein stagnierendes Sickerwasser innerhalb eines sehr stark kontaminierten Bodens, dessen Sorptionskapazität erschöpft ist. Die Löslichkeit von Blei ist als Funktion des pH in Fig. 3.3A dargestellt.

Dazu folgende Anmerkungen:

- Die Löslichkeit ist unter allen pH-Bedingungen viel höher als der Konzentrationswert von 0.05 mg/l gemäss AltIV.

⁵ Auf Grund der unsicheren Datenlage werden natürliche organische Säuren im Modell nicht berücksichtigt. Diese dürften allerdings erst bei sehr hohen Konzentrationen (z.B. in Torfböden) für die Pb-Löslichkeit eine Rolle spielen.

- Unter sauren Bedingungen steigt die Löslichkeit sehr stark zwar an, zeigt jedoch auf Grund des Gleichgewichts mit Bleisulfat über einen weiten Bereich konstante Werte bei ca. 10 mg/l.
- Bei neutralen und alkalischen Bedingungen kontrolliert Bleicarbonat die Löslichkeit, die von pH 7 - 9 bei ca. 0.3 mg/l liegt.
- Bei stark alkalischen Bedingungen steigt die Löslichkeit wegen der Dominanz der Carbonatkomplexe.
- Die gemessenen Eluatgehalte befinden sich generell eher unterhalb der Löslichkeitskurve (vgl. Tab. 3.1).

3.3.3 Sorption

Neben der Löslichkeit spielen Sorptionsprozesse für die Mobilität von Blei eine wichtige Rolle (→ 3.2.1). Das Ausmass der Sorption ist stark von den Eigenschaften der Bodenmatrix abhängig. Beim Blei beeinflussen insbesondere Tongehalt bzw. Kationenaustauschkapazität und der Gehalt an Eisen- und Manganoxiden die Sorption. Die Sorption lässt sich durch thermodynamische Gleichgewichte zwischen der Lösung und den reaktiven Oberflächen beschreiben. Dieser Ansatz wurde für Pb in Böden mehrfach erfolgreich erprobt (z.B. Van Benschoten et al., 1998).

Wir wenden diesen thermodynamischen Ansatz an, um die durch Sorptionsprozesse gesteuerten Gehalte von Pb in der Bodenlösung unterhalb eines Kugelfangs zu beschreiben. Dabei wird angenommen, dass das Blei an Tonmineralien und Eisenoxiden sorbiert. Die Sorption bzw. die Komplexbildung an organischem Material wird auf Grund der mangelhaften thermodynamischen Daten und der für mineralische Unterböden eher untergeordneten Rolle (→ 3.2.1) nicht berücksichtigt. Es werden in diesem Beispiel 10% Ton und 0.05% Eisenoxid sowie die im vorigen Abschnitt erwähnten Bedingungen der Bödenlösung angenommen. Weitere Annahmen sind 20% für die wassergefüllte Porosität, 1'800 kg/m³ für die Trockendichte des Bodens sowie eine Pb-Totalkonzentration von 10 mg/l. Die Berechnungen wurden ebenfalls mit dem PHREEQC-Code durchgeführt. Die berücksichtigten chemischen Gleichungen und zugehörigen Reaktionskonstanten finden sich in Anhang B.

Zu den Ergebnissen, die in Fig. 3.3B dargestellt sind, folgende Anmerkungen:

- Die Pb-Sorption ist unter neutralen und alkalischen Bedingungen (pH 5.5 - 11) sehr stark. Dadurch sinkt die gelöste Pb-Konzentration um mehrere Grössenordnungen unterhalb des AltIV-Werts von 0.05 mg/l ab.
- Unter sauren Bedingungen steigt die Pb-Konzentration in Lösung signifikant an. Dies ist bedingt durch die positiv geladene Eisenoxidoberfläche, welche die positiv geladenen Bleiionen abstösst. Eine gewisse Pb-Sorption findet jedoch weiterhin an den negativ geladenen Tonoberflächen statt.

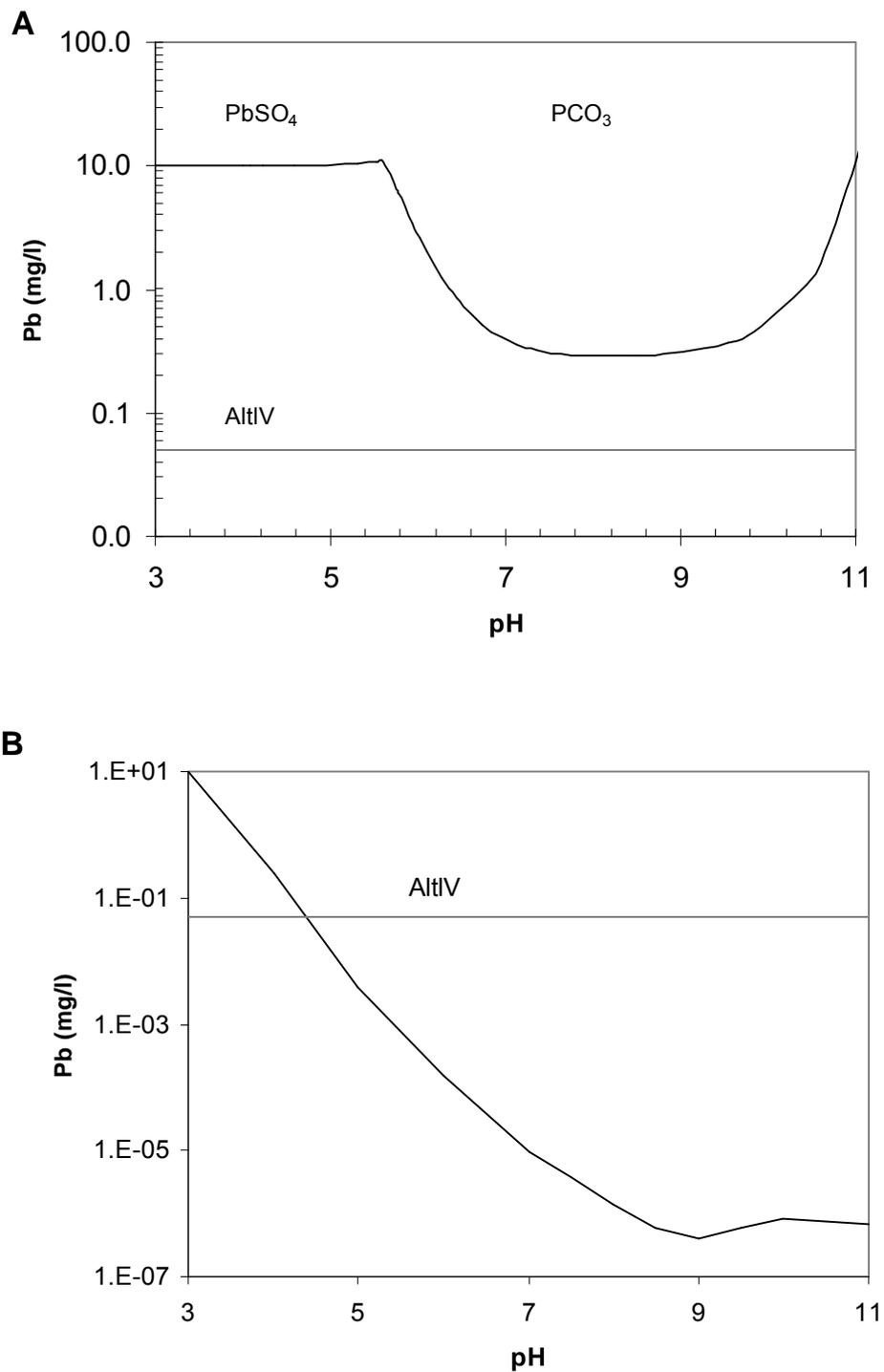


Fig. 3.2 Löslichkeit (A) und Sorption (B) von Blei unter bodentypischen Bedingungen, dargestellt als Pb(gelöst) als Funktion des pH; Berechnung unter Annahme folgender Bedingungen: Na = 3 mM, Cl = 2 mM, Ca, SO_4 = 0.5 mM, CO_3 (tot) = 1 mM; A: Gleichgewicht mit $PbCO_3$ und $PbSO_4$; B: Kationenaustauschkapazität (KAK) = 100 meq/kg, FeOOH = 0.05% und $30 \text{ m}^2/\text{g}$, Pb_{tot} = 10 mg/l, Feststoff-Wasserverhältnis = 9.1

4. Antimon

4.1 Allgemeines

Das Halbmetall Antimon kommt in der Natur als Sb(-III), Sb(0), Sb(III) und Sb(V) vor, wobei die letzteren zwei die dominierenden Wertigkeiten darstellen. Die chemischen Eigenschaften sind vergleichbar mit Arsen und Bismut, seine unmittelbaren Nachbarn im Periodensystem. Die häufigsten Sb-Verbindungen sind sulfidisch, wie beispielsweise Stibnit (Sb_2S_3). Daneben kommt Sb auch in Metalllegierungen, Sulfo-Oxiden und in Sauerstoffverbindungen vor.

Antimon wird schon seit mehr als 2000 Jahren in kosmetischen und medizinischen Präparaten verwendet. Der Verwendungszweck ist in der Zwischenzeit sehr breit gefächert. Für Blei- Zinn- und Kupferlegierungen wird Antimon wegen seiner Härtungseigenschaften und diesen Legierungen für Akkumulatoren, Lettern, Rohren und Geschosse verwendet. Weiter wird es für Keramik und Glaswaren, als Stabilisator in der Kunststoffindustrie, in Feuerfestausrüstungen für Chemikalien und Textilien und in der Zündholzproduktion eingesetzt. Durch die zunehmende Produktion von Antimon in den letzten Jahrzehnten ist seine Umweltrelevanz stark gestiegen (Merian, 1984).

Grosse Mengen von Antimon werden durch Verhüttungsprozesse sowie die Kohle- und Müllverbrennung in die Atmosphäre freigesetzt und können über grosse Distanzen transportiert werden. Anreicherungen von Sb finden sich vor allem in der Umgebung von Gold-, Blei- und Kupferlagerstätten, Deponien und Zielbereichen von Schiessaktivitäten.

Antimon kommt in aquatischen Systemen als Spurenelement in der Regel in Gehalten $<1 \mu\text{g/l}$ vor (Merian, 1984). Die höchsten Gehalte finden sich in hochsalinaren Solen ($>1 \text{ mg/l}$). Grundwässer weisen Sb-Gehalte meist deutlich unter $1 \mu\text{g/l}$ und selten über $0.1 \mu\text{g/l}$ auf. Gemäss einer norwegischen Untersuchung von 476 kristallinen Grundwässern (Frenstad et al., 2000) wurden Sb-Gehalte von $0.01 - 8 \mu\text{g/l}$ (Mittelwert $0.03 \mu\text{g/l}$) angetroffen.

Toxizität:

Antimon gilt als ähnlich toxisch wie Arsen, wobei der Kenntnisstand recht lückenhaft ist. Die meisten toxikologischen Daten stammen aus Beobachtungen bei der Therapie mit medizinischen Antimonpräparaten. Aus Analogiegründen mit Arsen wird angenommen, dass dreiwertige Antimonverbindungen ca. zehnmal toxischer als fünfwertige sind. Da Sb-Verbindungen wesentlich langsamer als Arsen die Magen- und Darmwand passieren, treten Vergiftungen deutlich seltener auf. Zudem verursachen Sb-Salze einen starken Brechreiz, wodurch ohnehin eine Ausscheidung stattfindet.

Der Mensch scheint empfindlicher als Versuchstiere wie Mäuse, Ratten und Kaninchen auf hohe Dosen zu reagieren. Die letale Dosis liegt bei ca. 100 mg/kg . Antimonbelastungen können Reproduktionsstörungen bei Frauen und verlangsamtes Säuglingswachstum auslösen. Eine cancerogene Wirkung ist bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden.

Pflanzen, wie Moose, Flechten und Pilze können erhebliche Mengen an Antimon akkumulieren. Ein Beeinträchtigung des Wachstums durch Antimon wurde bisher kaum beobachtet.

Verhalten in Böden

Die Kenntnisse über das Verhalten von Antimon in Böden und anderen Umweltkompartimenten sind sehr lückenhaft. Der Gehalt in Böden beträgt gemäss Boyle & Jonasson (1984) 0.05 - 1.5 ppm. In einer Untersuchung von sauren Böden in England wurden Gesamtgehalte von <0.02 - 0.06 ppm und 0.1 - 4.2 µg/l in der Bodenlösung gemessen (Goody et al., 1995). Eine Untersuchung von schwedischen Oberböden stellte Gesamtgehalte von 0.4 ± 0.03 ppm und gelöste Konzentrationen von 1 - 4 µg/l fest (Tyler & Olsson, 2001). Die gelöste Form in Böden besteht vorwiegend aus Sb(V) in der anionischen Form $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (Merian, 1984; diese Studie).

Sb(V) und Sb(III) zeigen eine hohe Affinität zu Eisen- und Manganoxiden und eine deutlich geringere zu Tonmineralen (Blay, 2000). Sb(V) zeigt ähnliches Sorptionsverhalten wie Phosphat. Deshalb ist eine Remobilisierung von sorbiertem Sb durch phosphatreiche Lösungen möglich, z.B. in landwirtschaftlich intensiv genutzten Böden. Sb(III) bildet starke Komplexe mit Huminstoffen. Hingegen ist die Bindung von Sb(V) mit Huminstoffen schwach.

4.2 Antimon aus Kugelfängen

4.2.1 Gesamtgehalte und Eluate

Trotz den im Vergleich zu Blei deutlich selteneren Untersuchungen zeigen vor allem neueste Arbeiten am Institut für Terrestrische Ökologie der ETH Zürich und an der EAWAG (Kap. 2) aufschlussreiche Ergebnisse. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen (siehe auch Tab. 4.1):

Tab. 4.1 Sb-Gesamtgehalte und Eluate / Sickerwässer von belasteten Böden

Studie	Bodentyp	Boden (mg/kg)	Eluat (mg/l)	Bemerkungen
Diese Studie (Kap. 2)	Oberboden	40 - 17'000	0.2 - 5	Eluat dest. H ₂ O, 0-10 cm, pH _{Boden} variabel
Bunge & Ernst (1998)	Oberboden	?	0.1 - 0.8	Säuleneluat AltIV, pH _{Eluat} ≈ 8
Mergenthaler & Richner (2002)	Oberboden	300 - 10'000	3 - 8	Eluat dest. H ₂ O, 0-5 cm, pH _{Boden} =6.5-7.2
Oschwald et al. (2002)	Oberboden	1'000 – 6'000	2 - 6	Eluat dest. H ₂ O, 0-25 cm, pH _{Boden} neutral
Umtec (2003)	Oberboden	1.5 - 722	0.02 - 1.3	TVA-Eluat neutral

- Die Gesamtgehalte von Sb entsprechen 2 - 5 % derjenigen von Pb. Wie beim Pb nehmen die Gehalte mit der Tiefe ab.
- Die Eluatgehalte sind gegenüber dem Konzentrationswert gemäss AltIV deutlich erhöht und erreichen mehrere mg/l.
- Die Eluate korrelieren bei Konzentrationen kleiner ca. 1'000 ppm recht gut mit den Gesamtgehalten der Fraktion < 2mm (Umtec, 2003). Diese Korrelation ist in Fig. 5.1 dargestellt,

- Bei höheren Gesamtgehalten sind die gelösten Konzentrationen praktisch unabhängig von den Gesamtgehalten und bewegen sich in einem engen Konzentrationsbereich von 4 - 5 mg/l (Fig. 4.1 und Kap. 2.3.2).
- Das Sb liegt in den Eluaten vorwiegend als Sb(V) vor (> 95%).

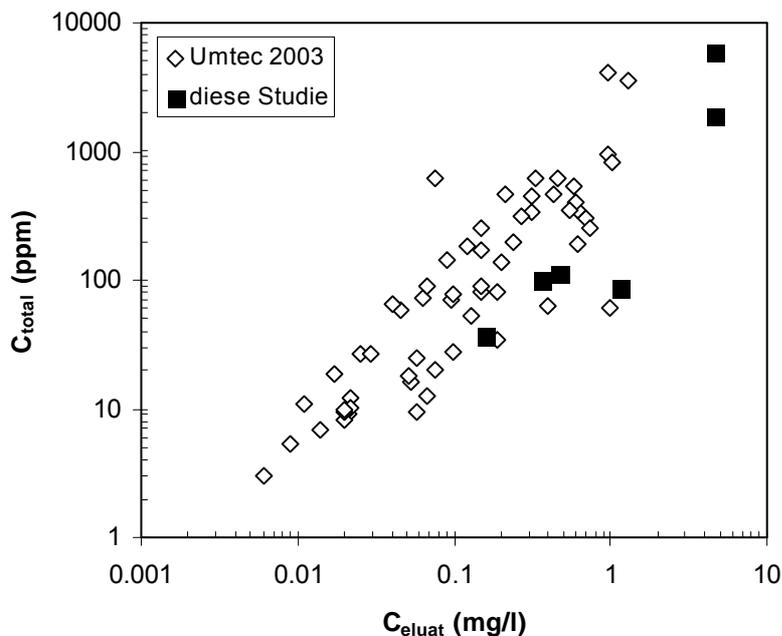


Fig. 4.1 Sb-Eluat in Abhängigkeit des Gesamtgehalts in Kugelfängen

4.2.2 Gehalte in Gewässern

Auf Grund der sehr geringen Anzahl an Untersuchungen stützen wir unsere Aussagen auf die hier durchgeführten Felduntersuchung ab (Kap. 2). Die beprobten Grundwässer zeigten im direkten Abstrom von Kugelfängen einen Einfluss der Kontamination. Die Gehalte lagen meist im Bereich von einigen $\mu\text{g/l}$. In einem Fall (Seebruck) zeigte sich eine deutliche Grundwasserbelastung (ca. $50 \mu\text{g/l}$).

Bei Oberflächengewässern ist es auf Grund der unsicheren Datenlage schwierig, allgemeine Aussagen abzuleiten. Eine Beeinflussung der Wasserqualität wurde jedoch z.B. bei Simbach festgestellt. Die Untersuchungen der EAWAG zeigen, dass der Anteil an Sb(V) in den untersuchten Grund- und Oberflächenwässern dominiert. In Tab. 4.2 sind einige Ergebnisse für den Abstrom von Kugelfängen dargestellt.

Tab. 4.2 Sb-Gehalte von Grund- und Oberflächenwässern im Abstrom von Kugelfängen

Studie	Kontamination	Oberflächenwasser mg/L	Grundwasser mg/L	Bemerkungen
Diese Studie (Kap. 2)	Kugelfang	<0.1 – 5	2 - 50	Filtrierte Proben
BUWAL (2000)	Kugelfang	<5 – 350	<5	Unfiltrierte Proben
Mergenthaler & Richner (2002)	Kugelfang	0.2	1 - 80	

4.2.3 Charakterisierung der Antimonphasen

Die Oxidation von elementarem Sb erfolgt relativ rasch. Wie in Kap. 2.3.1 erwähnt, zeigten die Untersuchungen der EAWAG an Kugelfangmaterial, dass ein signifikanter Anteil (20 - 70 %) der Fraktion <0.5 mm als Sb(V) vorlag. Der Anteil von Sb(III) war deutlich geringer, ausser bei den hoch belasteten Kugelfängen. Gemäss Laboruntersuchungen von Mergenthaler & Richner (2002) verlangsamt sich die Oxidation von Geschossen mit der Zeit in Folge der Bildung einer Oxidschicht.

Es gibt bisher keine uns bekannte mineralogische Untersuchung über Sb-Phasen, die sich aus der Korrosion der Geschossfragmente bilden. Gestützt auf Eluatmessungen wird vermutet, dass sich relativ unlösliche Antimonate (z.B. Ca-Antimonat) bilden. Auf Grund sequentieller Extraktionsversuche an Kugelfangmaterial können gewisse Aussagen über Verteilung bzw. Bildungsverhalten von Sb gemacht werden. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion (nach Zeien und Brümmer, 1989) von Jäger (2003) sind in Fig. 4.2 für verschiedene Tiefen dargestellt.

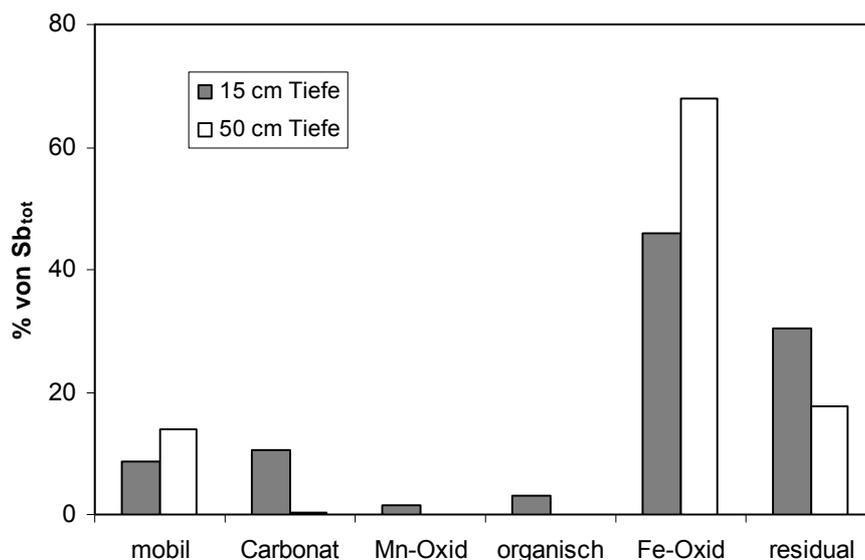


Fig. 4.2 Verschiedene Sb-Fractionen im Bereich eines Kugelfangs, Bestimmung durch sequentielle Extraktion (nach Jäger, 2003)

Auffallend ist die hohe Affinität zu Eisenoxiden sowie der geringe Anteil des an organischem Material und an Manganoxiden gebundenen Sb. Das "mobile" Sb, das die leicht lösliche und via Ionenaustausch gebundene Fraktion umfasst, macht gemäss Jäger (2003) 10 - 15% aus. Der Anteil von "mobilem" Sb kann auch aus Experimenten zur pH-abhängigen Sorption (→ 2.3.3) abgeschätzt werden. Die aus der Differenz zwischen Totalgehalt und der Summe von gelöstem und desorbierbarem Sb abgeleiteten Werte für die mobile Fraktion sind zwischen 8 - 10 % des Gesamtgehaltes, was in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der sequentiellen Extraktion ist.

4.3 Thermodynamische Betrachtungen

4.3.1 Einflussgrössen

Die thermodynamischen Kenntnisse über das Verhalten von Sb unter Umweltbedingungen sind mangelhaft (Merian, 1984). Dies betrifft insbesondere das Redoxverhalten von Sb(V) und Sb(III). Ausgehend von unseren Untersuchungen (Kap. 2) gehen wir davon aus, dass für die meisten kugelfangrelevanten Bedingungen die Oxidationsstufe +V stabil ist. Ähnlich wie Arsen(V) hydrolysiert Antimon(V) bereits unter sauren Bedingungen und bildet anionische Hydroxidkomplexe. Im Bereich der erwarteten pH-Bedingungen (4 - 8) ist der Komplex $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ stabil. Im Gegensatz zu Sb(III) bildet Sb(V) nur schwache organische Komplexe.

Sb(V) und Sb(III) zeigen eine hohe Affinität zu Eisenoxiden, welche viel grösser als zu Tonmineralen (Blay, 2000; Ambe, 1989) ist. Untersuchungen an Kugelfangmaterial deuten darauf hin, dass die Sorption von Sb unter relevanten pH-Bedingungen (4 - 8) relativ konstant bleibt. Ab pH 8 nimmt die Sorption stark ab.

4.3.2 Löslichkeit

Über die Löslichkeit von Sb(V) in natürlichen Systemen ist wenig bekannt. Neuere Untersuchungen der EAWAG deuten darauf hin, dass die Löslichkeit von Sb(V) durch relativ unlösliches Ca-Antimonat kontrolliert sein könnte. Die Löslichkeit von Sb(III) ist generell deutlich geringer.

Unter der Annahme der Löslichkeitsbegrenzung durch Ca-Antimonat führten wir thermodynamische Berechnungen mit dem PHREEQC-Code durch. Wie in Fig. 4.3A dargestellt, ist die Löslichkeit von Sb(V) bei ca. 4 mg/l unter bodentypischen Bedingungen und über einen weiten Bereich nicht vom pH-Wert abhängig. Der Konzentrationswert gemäss AltIV ist um einen Faktor 400 tiefer.

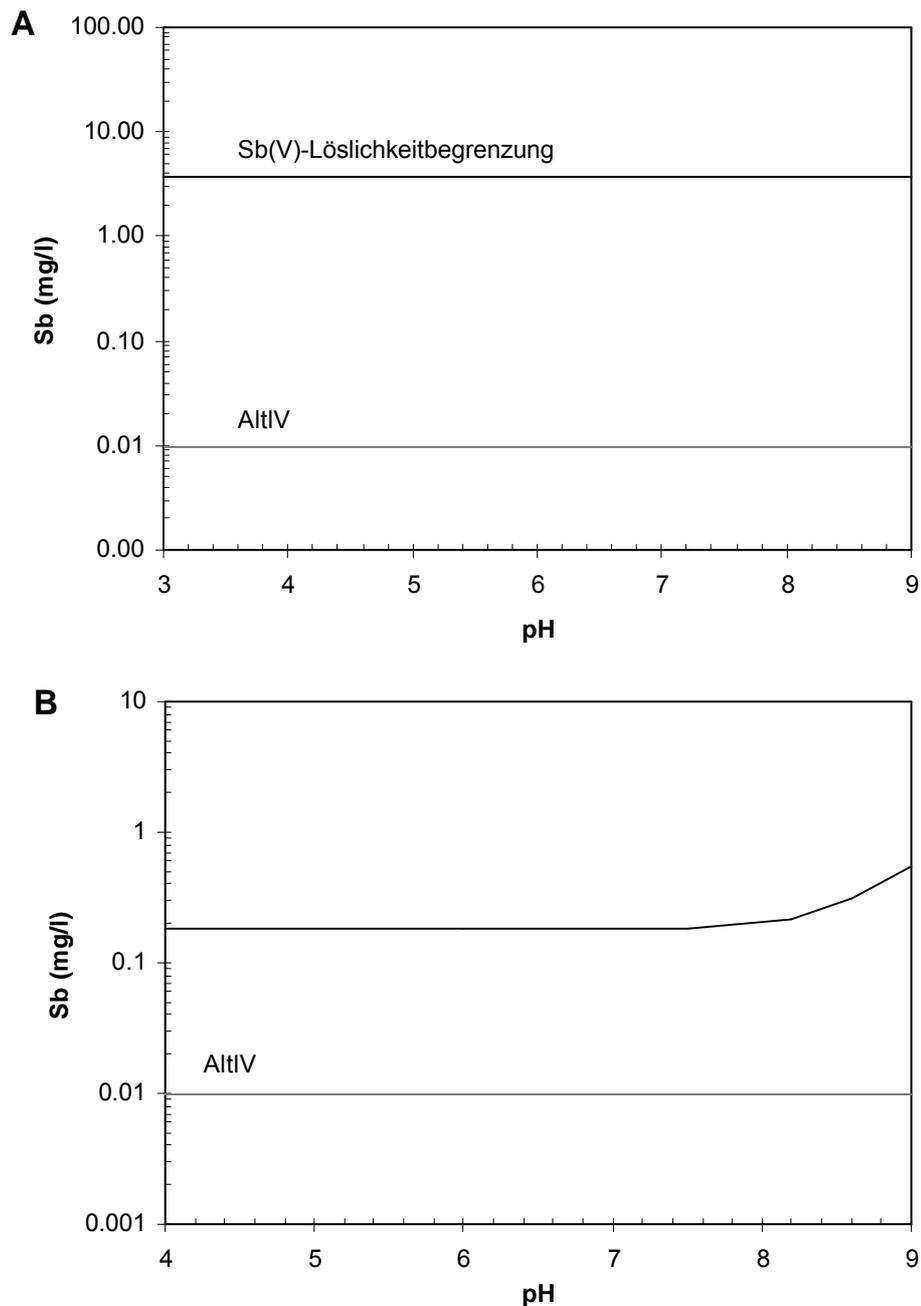


Fig. 4.3 Löslichkeit (A) und Sorption (B) von Antimon unter bodentypischen Bedingungen, dargestellt als Sb(gelöst) als Funktion des pH; Berechnung unter Annahme folgender Bedingungen: Na = 3 mM, Cl = 2 mM, Ca, SO₄ = 0.5 mM, CO₃(tot) = 1 mM; A: Gleichgewicht mit CaSb₂(OH)₁₂; B: K_d = 20 l/kg bei pH < 7.5 (empirischer Fit gemäss Laborergebnissen bei pH > 7.5), Sb_{tot} = 4 mg/l
AltIV: Konzentrationswert gemäss Altlasten-Verordnung

4.2.3 Sorption

Auf Grund des mangelhaften Wissenstandes ist eine thermodynamische Beschreibung der Sb-Sorption für Bodenbedingungen, wie sie für Blei gemacht wurde, nicht möglich. Es kann jedoch, basierend auf den Sorptions-Desorptionsexperimenten, der Anteil an sorbiertem und gelöstem Sb (\rightarrow 2.3.3) und daraus ein Verteilungskoeffizient (K_d -Wert) abgeschätzt werden. Dieser liegt gemäss den Ergebnissen für die zwei untersuchten Kugelfänge durchschnittlich bei 20 l/kg (Bereich 10 - 30 l/kg). Unter der Annahme einer Totalkonzentration von 4 mg/l, einer sorbierten Fraktion von 10% und eines K_d -Werts von 20 l/kg beträgt die gelöste Sb-Konzentration also 0.2 mg/l (siehe Fig. 4.3B). Erst bei pH-Werten von ca. 8 erhöht sich die gelöste Sb-Konzentration auf Grund der geringeren Sorption markant. Die Sorptionseigenschaften von Sb(V) sind ähnlich wie diejenigen von Phosphat (Blay, 2000).

Trotz den Unsicherheiten über die Sb-Sorption kann festgehalten werden, dass unter neutralen Bedingungen deutlich höhere Antimongehalte im Vergleich zu Blei in Lösung zu erwarten sind. Bei sauren Bedingungen hingegen verhalten sich die beiden Elemente genau umgekehrt (vgl. Fig. 3.3 und 4.3).

5. Transport im Untergrund

5.1 Qualitative Hinweise

Aufprall des Geschosses

Die Verlagerung von Blei und Antimon ist von den physikalischen und geochemischen Eigenschaften des Bodens abhängig (\rightarrow Kap. 3 & 4). Bei Schiessanlagen ist zusätzlich auch der Einfluss des Aufpralls des Geschosses auf die Verteilung und Verlagerung zu beachten. Durch den Aufprallschock resultiert eine Zersplitterung und das Eindringen der Geschossstücke in den Boden. Teilweise findet eine Aufschmierung oder Aufdampfung auf andere Partikel statt (Bunge & Ernst, 1998). Die Grössenverteilung der Geschossreste hängt von der Gründigkeit und dem Skelettanteil des Bodens ab. Dabei lassen sich vereinfacht zwei Bodentypen unterscheiden (Uni Bern/infraconsult, 1997):

- Feinkörnige, tiefgründige Böden: Eindringtiefe hoch, Zertrümmerung gering, Schadstoffe v.a. im Grobfraction;
- Grobkörnige und/oder flachgründige Böden: Eindringtiefe gering, Zertrümmerung hoch, Schadstoffe vor allem in Feinsand-, Silt- und Tonfraktion.

Mobilisierung in tiefere Schichten

Über die Tiefenverlagerung von Schadstoffen aus Kugelfängen gibt es nur wenige Untersuchungen. Desaulles & Dahinden (1995) untersuchten die Verlagerung von Pb und Cu von Oberböden in Unterböden. Die Studie ergab eine teilweise erhebliche Verlagerung der Schadstoffe bis in 80 cm Tiefe. Der lösliche Anteil von Pb war auch in den tieferen Schichten recht hoch, insbesondere bei den sauren Standorten, wo in einer Tiefe von 40 cm lösliche

Konzentrationen von über 1 ppm gemessen wurden. Auf Grund der Ergebnisse vermuten die Autoren, dass teilweise ein signifikanter partikulärer Transport von Pb stattgefunden hat (siehe unten).

Neuere Arbeiten am Institut für Terrestrische Ökologie der ETH Zürich bestätigten die Bedeutung der Tiefenverlagerung von Pb und Sb (Müller et al., 2001; Oschwald et al., 2002, Knechtenhofer et al., 2003; Jäger, 2003). Der Tiefenbereich, bei dem die Konzentrationen auf Hintergrundwerte absanken, variierte von 30 - 80 cm. Das Verhältnis der Gesamtgehalte von Sb/Pb war über die Tiefe teilweise recht homogen (Knechtenhofer et al., 2003); teilweise wurde eine gewisse Anreicherung von Sb festgestellt (Jäger, 2003; Oschwald et al., 2002). Ein präferentieller Wasserfluss konnte an zwei Standorten nachgewiesen werden (Knechtenhofer et al., 2003; Jäger, 2003). Dessen Bedeutung für die Verlagerung von Pb und Sb konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Transportprozesse

Grundsätzlich sind zwei Arten der Verlagerung von Schwermetallen im Untergrund zu unterscheiden: gelöster und partikulärer Transport:

Gelöster Transport: In den meisten Arbeiten wird implizit angenommen, dass lediglich die gelöste Form des Schadstoffs im Untergrund mobil ist. Wie in Kap. 4 ausführlich dargelegt ist, hängt die Mobilität von Pb und Sb von der Löslichkeit und dem Sorptionsverhalten ab. Beim Blei wird vor allem durch saure Bedingungen die Mobilität erhöht. Beim Sb haben Untersuchungen gezeigt, dass die Mobilität über einen weiten pH-Bereich nicht besonders variiert.

Partikulärer Transport: Einerseits ist eine physikalische Verlagerung der Bleipartikel infolge der Schwerkraft denkbar. Dieser Transportprozess ist auf Grund der Filterwirkung des Bodens eher von untergeordneter Bedeutung. Andererseits ist der Transport von sehr kleinen Partikeln (sog. Kolloide), an die Blei oder Antimon angelagert ist, möglich. Die Bedeutung des Kolloidtransports für die Verlagerung von Schwermetallen und anderen Schadstoffen ist gegenwärtig noch umstritten. Begünstigt wird dieser durch präferentielle Fliesswege in sog. Makroporen oder abrupte chemische Veränderungen in der Bodenlösung sowie hohe Versickerungsraten (Kretzschmar et al., 1999; Grolimund et al., 1996). Auf Grund der generell deutlich stärkeren Sorptionskapazität von Pb gegenüber Sb erscheint der Kolloidtransport für Pb eher relevant zu sein.

Einfluss von präferentiellen Fliesswegen: Physikalische Inhomogenitäten, die beispielsweise durch Baumwurzeln oder Wurmaktivität entstehen, können eine Rissbildung und damit einen präferentiellen Wasserfluss bewirken. Weitere begünstigende Faktoren für die Ausbildung von Makroporen sind ein stark schwankender Wassergehalt, Quellung von Tonmineralen, ein stark geschichteter Bodenaufbau sowie ein felsiger Untergrund (Beven & Germann, 1982).

Auf Grund der geringeren Filterwirkung wird der Kolloidtransport in präferentiellen Fliesswegen begünstigt.

Die Transportprozesse in der ungesättigten Zone sind im Zusammenhang mit Schiessanlagen bisher kaum untersucht worden. Hinweise aus der Literatur lassen eine eher untergeordnete Rolle des partikulären Transports über längere Fliessstrecken vermuten. Verschiedene Arbeiten über atmosphärisch belastete Böden (Wang & Benoit, 1997; Bens et al., 1996) zeigen eindeutig die Bedeutung des gelösten Bleitransports bei der Verlagerung in

den Unterboden. Allerdings deuten Untersuchungen von stark kontaminierten Kugelfängen darauf hin, dass unter bestimmten Voraussetzungen die Verlagerung vom Oberboden in den Unterboden via partikulärem Transport erfolgen könnte (Desaules & Dahinden, 1995; SGI, 1996).

5.2 Transportmodell

5.2.1 Konzeptionelles und mathematisches Modell

Das Transportmodell, das hier erarbeitet wurde, diente folgender Zielsetzung:

- Abschätzung der Verweilzeit in der ungesättigten Zone und "Durchbruchdauer" ins Grundwasser von Pb und Sb, das aus Kugelfängen ausgewaschen wird,
- Identifizierung und Gewichtung der relevanten Einflussgrössen beim Transport von Pb und Sb.

Das Vorgehen erfolgte iterativ, in vier Schritten. In einem ersten Schritt wurde ein konzeptionelles Modell erarbeitet. Im zweiten Schritt erfolgte mit Hilfe eines bestehenden Computercodes die mathematische Beschreibung des Modells. Im dritten Schritt wurde das Transportmodell auf sog. Referenzfälle angewendet. Schliesslich wurde die Plausibilität des Modells durch Anwendung auf vier reale Standorte getestet.

Konzeptionelles Modell

Die Gewichtung und Vereinfachung der verschiedenen Prozesse, welche die Ausbreitung beeinflussen, ist der entscheidende Teil bei der Ausarbeitung eines Transportmodells. Das Ziel dabei ist, alle massgeblichen physikalischen und geochemischen Einflussgrössen (Parameter) und Prozesse, soweit wie möglich, in das Modell zu integrieren. Weiter sollen durch konservative (d.h. ungünstige) und vereinfachende Annahmen die teilweise erheblichen Unsicherheiten bezüglich Prozessen und Parametern so berücksichtigt werden, dass keine zu optimistischen Ergebnisse resultieren.

Das konzeptionelle Modell für den Transport in der ungesättigten Zone ist schematisch in Fig. 5.1 dargestellt. Die Schadstoffquelle von Pb und Sb im Unterboden wird durch die Löslichkeit gemäss Kap. 3.3.2 & 4.3.2 begrenzt. Durch einen konstanten (stationären) Fluss von versickerndem Niederschlagswasser verlagern sich die Schadstoffe vertikal in einer "Bodenröhre" gegen das Grundwasser. Während dieser Zeit wird die Wanderung der gelösten Teilchen durch die Sorption an mineralische Oberflächen beeinflusst. Im Falle von Blei werden die geochemischen Bedingungen in der Bodenlösung (wie pH, CO₂-Gehalt) durch chemische Gleichgewichte bei der Sorption berücksichtigt. Im Falle von Sb wird ein konstanter Sorptionskoeffizient bzw. K_d-Wert angenommen. Ein Durchbruch ins Grundwasser erfolgt, wenn die Sorptionskapazität des Bodens erschöpft ist. Die getroffenen Annahmen sind schematisch in Fig. 5.1 dargestellt.

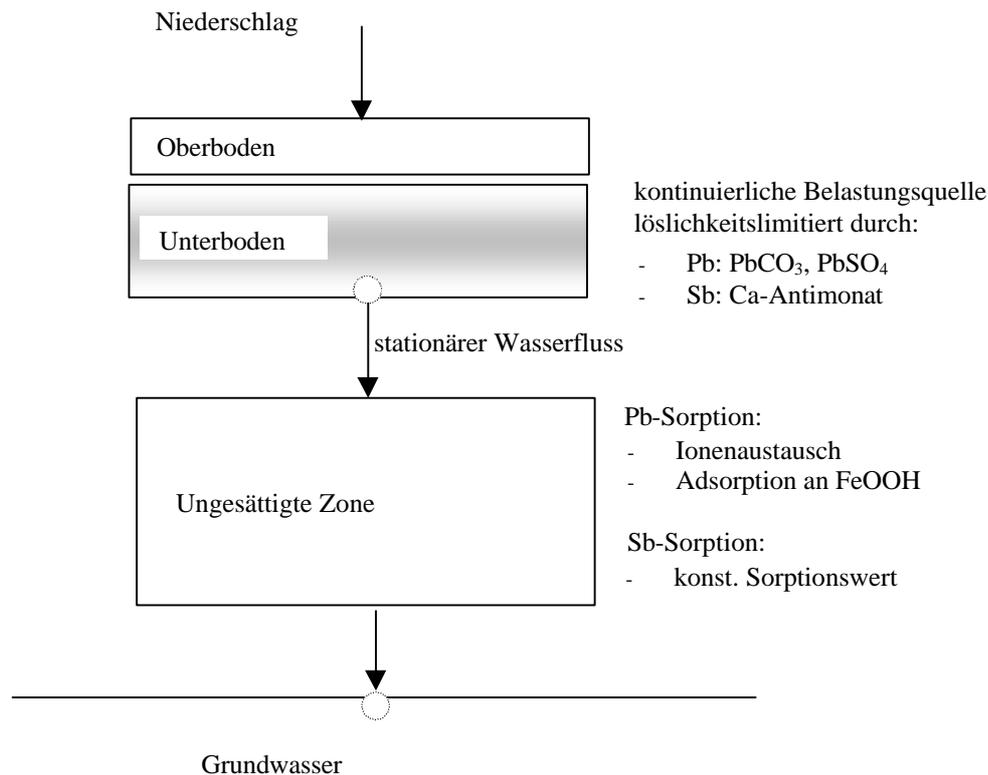


Fig. 5.1 Konzeptionelles Modell für Transport von Pb und Sb in ungesättigter Zone, Erklärungen im Text

Mathematische Beschreibung

Die mathematische Beschreibung des eindimensionalen stationären Transports eines gelösten Stoffs erfolgt gemäss der Advektions-Dispersions-Reaktions-Gleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial q}{\partial t}$$

wobei C die gelöste Konzentration (mol/l), v die Porenwassergeschwindigkeit (m/s), D die Dispersionskonstante (m^2/s) und q die Konzentration des sorbierten Stoffes (mol/Porenwasser) ist.

Das geochemische Computerprogramm PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999), das auch für die thermodynamische Modellierung verwendet wurde, löst die obige Differentialgleichung mit Hilfe eines numerischen finiten Differenzen-Schemas. Die Simulation von stationärem Transport und gleichzeitig ablaufenden chemischen Reaktionen erfolgt anhand der Methode der in Serie geschalteten Mischzellen. Hierbei wird die durchflossene Strecke (von der Schadstoffquelle bis zum Grundwasser) in Zellen aufgeteilt, wobei nach einem kleinen Zeitschritt jeweils chemische Gleichgewichtsreaktionen zwischen der Porenlösung und den umgebenden Festphasen stattfinden. Im nächsten Zeitschritt wird der Inhalt der Zelle in die nächste "geleert", wo wieder chemische Reaktionen stattfinden usw. Die numerische Lösung

erfolgt nach dem sog. "split operator" Verfahren, das den Advektionsteil vom Dispersions- und Reaktionsteil entkoppelt.

Wichtige Vorteile der Verwendung des Programms PHREEQC für die gegebene Fragestellung sind:

- Die Methode ist numerisch robust; das Problem des numerischen Rauschens wird bei genügender Anzahl von Mischzellen minimiert. Ausserdem benötigt das Programm, das für gängige PC-Systeme (Windows, DOS, Mac) konzipiert ist, geringe Rechenzeiten.
- Das Programm ist sehr flexibel in der Anwendung und kann eine Vielzahl von geochemischen Prozessen berücksichtigen. Beispielsweise kann das Sorptionsverhalten von Schwermetallen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Lösung und seiner Wechselwirkung mit den vorhandenen Festphasen beschrieben werden. Im Gegensatz dazu verwenden die meisten Transportmodelle (z.B. BMG, 1999) lediglich einen konstanten Verteilungskoeffizienten (K_d) zwischen Lösung und Festphase.
- Die Relevanz der einzelnen Prozesse und Parameter lässt sich durch die parallele Verwendung des statischen und dynamischen Modus auf anschauliche Weise verfolgen.

5.2.2 Definition von Referenzfällen

Standardisierte Kugelfangsituationen (Referenzfälle) wurden definiert, um den Transport unter realistischen Bedingungen im schweiz. Mittelland zu simulieren (Tab. 5.1). Die physikalischen Bedingungen sind für alle Fälle identisch. Der Abstand von der Bleiquelle zum Grundwasser beträgt 2 m, die Porosität 30%, wovon 2/3 mit mobilem Wasser gefüllt sind. Die Versickerungsrate ist 0.3 m/a (ca. 1/3 des durchschnittlichen Niederschlags), was gemäss Darcy-Gesetz eine Porenwassergeschwindigkeit von 1.5 m/a ergibt. Der Dispersionskoeffizient ist 1/10 des Fliesswegs (0.2 m).

Für den Sb-Transport wird eine konstante Quelle, die durch das chemische Gleichgewicht mit Ca-Antimonat kontrolliert ist, angenommen. Die Sb-Retention wird als konstanter Sorptionswert (K_d) von 15 l/kg beschrieben. Da die Sorption über einen weiten pH-Bereich und für unterschiedliche Totalgehalte recht konstant zu sein scheint (→ Kap. 2.3.3), erachten wir diese Vereinfachung als gerechtfertigt.

Weil beim Pb die Geochemie eine wichtige Rolle spielt, sind relevante geochemische Prozesse im Modell eingebaut. Es wurden zwei Referenzfälle definiert, die sich lediglich dadurch unterscheiden, dass im Fall A ein carbonathaltiger Boden und im Fall B ein carbonatfreier Boden angenommen wird. Der Ton- und Eisenoxidanteil des Bodens beträgt 10 bzw. 0.05 Gewichtsprozent. Die Anfangsbedingungen des infiltrierenden Sickerwassers sind ein pH von 4, ein gegenüber der Atmosphäre zehnfach erhöhter CO_2 -Partialdruck sowie typische Gehalte an Calcium, Natrium, Sulfat und Chlorid. Es steht im Gleichgewicht mit Bleisulfat (ca. 10 mg/l Pb). Während der Versickerung durch die Bodensäule ist die Lösung im Gleichgewicht mit Aluminiumhydroxid (Gibbsit) und im Fall A auch mit Calciumcarbonat (Calcit).

Tab. 5.1 Parameter für die verschiedenen Referenzfälle

Parameter	Wert	Referenzfall Sb	Referenzfall A Pb	Referenzfall B Pb
<i>Hydrologie/Hydrogeologie</i>				
Versickerungsrate	0.3 m/a	x	x	x
Gesamtporosität	0.3	x	x	x
"Transport"-Porosität	0.2	x	x	x
Trockendichte	1800 kg/m ³	x	x	x
Feststoff/Wasser-Verhältnis	9.1 kg/l	x	x	x
Abstand Quelle -Grundwasser	2 m	x	x	x
Dispersionskoeffizient	0.2 m	x	x	x
<i>Infiltrierende Bodenlösung</i>				
Ca, SO ₄	0.5 mmol/l		x	x
Na, Cl	2 mmol/l		x	x
Sb	4 mg/l	x		
Pb	10 mg/l		x	x
pH	4.0		x	x
Partialdruck CO ₂	0.005 atm		x	x
<i>Bodenmatrix</i>				
Sorptionskoeff. (K _d)	15 l/kg	x		
Kationenaustauschkapazität	10 meq/100g		x	x
Eisenoxid	0.05%, 30 m ² /g		x	x
Gibbsit	Gleichgewicht		x	x
Calcit	Gleichgewicht		x	

5.2.3 Ergebnisse Pb

Referenzfälle

Die Ergebnisse zeigen für beide Fälle eine beträchtliche Verzögerung gegenüber einem Stoff, der sich gleich schnell wie das Sickerwasser bewegt. Dieser würde bereits nach 1.3 Jahren in das Grundwasser durchbrechen. Die Rückhaltekapazität der ungesättigten Zone ist jedoch stark vom pH-Wert abhängig. Beim kalkhaltigen Boden (Fall A) findet ein Durchbruch ins Grundwasser erst nach ca. 300 Jahren statt, beim sauren Boden (Fall B) nach ca. 30 Jahren (Fig. 5.2 und Tab. 5.2). Ausserdem sind im Fall A die Bleigehalte deutlich geringer als bei Fall B auf Grund der bei neutralen Bedingungen geringeren Löslichkeit (Fig. 5.2). Ein weiterer pH-bedingter Unterschied betrifft den Sorptionsprozess. Bei pH>5 lagert sich das Blei praktisch ausschliesslich an Eisenoxide an, während bei pH-Werten unter 4.5 die Sorption an Tonmineralien eine wichtige Rolle spielt (Tab. 5.2).

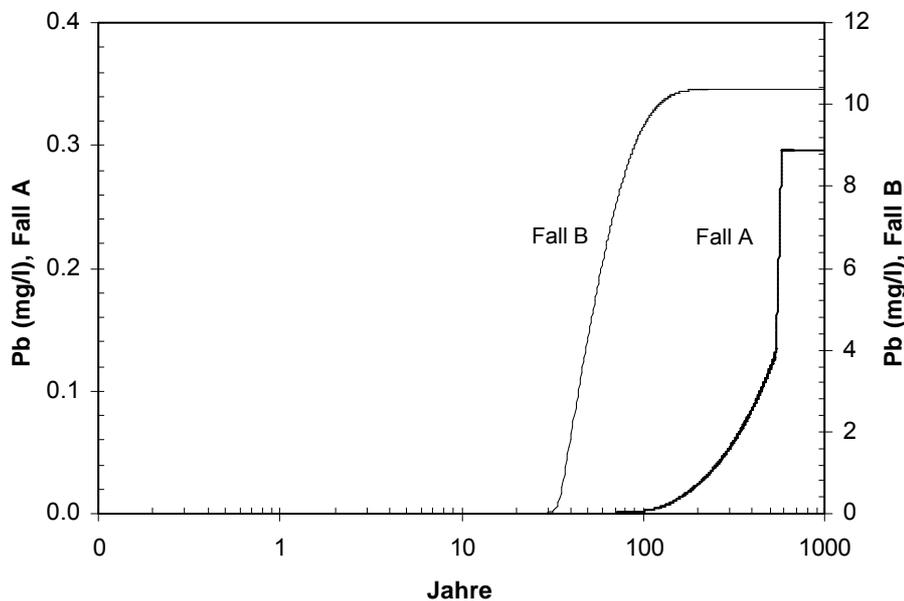


Fig. 5.2 Durchbruchkurven von Blei für die Referenzfälle A (mit Kalk) und B (ohne Kalk)

Tab. 5.2 Auszug aus Ergebnissen für beide Referenzfälle

	Referenzfall A mit Kalk	Referenzfall B ohne Kalk
Durchbruchzeit ins Grundwasser	287 a	32 a
Durchschnittlicher Sorptionswert, K_d -Wert	295 l/kg	21 l/kg
pH-Wert	7.4	4.5
an Ton sorbiertes Pb	0%	11%
an Eisenoxid sorbiertes Pb	100%	89%

Sensitivitätsanalyse

Für beide Referenzfälle wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf das Transportverhalten getestet.

Hydrologische Parameter: Der Bleitransport ist bei stationären Bedingungen linear abhängig von der Fließgeschwindigkeit. Bei bestimmten Bodentypen (z.B. in Karstgebieten) könnte ein beträchtlicher Anteil des Bleis über schnelle Fließpfade verlagert werden. Geringere Porositäten bzw. ein hoher Feinanteil führen zu einem höheren Festphasen/Wasser-

Verhältnis und zu einer höheren Sorptionskapazität. Grobkörnige Böden (z.B. Schotter) sind demnach als ungünstiger zu bewerten. Ein wichtiger Parameter ist der Flurabstand (Abstand der Terrainoberfläche zum Grundwasserspiegel). Bei einer Verdoppelung des Flurabstandes verdoppelt sich die Durchbruchzeit.

Mineralogische Parameter: Der Tonanteil bzw. die Kationenaustauschkapazität hat einen grossen Einfluss auf das Transportverhalten, insbesondere bei sauren Bedingungen (→ 4.3.1). Wird beim Fall B der Tonanteil um die Hälfte (auf 5%) reduziert, führt dies zu einer Reduktion der Durchbruchzeit um ca. 25%. Veränderungen des Eisenoxidgehalts wirken sich bei kalkhaltigen Böden sehr deutlich auf das Sorptionsverhalten aus. Bei geringerem Anteil an Eisenoxid wird zwar immer noch ein grosser Teil durch Ionenaustausch an Tonoberflächen gebunden. Diese Sorption ist jedoch wesentlich labiler (siehe nächsten Abschnitt).

Parameter in der Bodenlösung: Die zentrale Bedeutung des **pH** wurde bereits mehrfach erwähnt. Veränderungen im CO₂-Partialdruck, der über das Carbonatgleichgewicht mit dem Gleichgewichts-pH-Wert gekoppelt ist, wirken sich ebenfalls stark auf den Bleitransport aus. In einem kalkhaltigen Boden führt eine fünffache Zunahme des CO₂ zu einer Verkürzung der Transportzeit um einen Faktor 2.5.

Eine Abnahme des Redoxpotential (Eh) bewirkt ab einem bestimmten Grad die Auflösung von Eisenoxiden und kann dadurch die Mobilität erhöhen. Veränderungen in der Zusammensetzung der infiltrierenden Lösung wirken sich bei den zwei Referenzfällen sehr unterschiedlich aus. Während bei einer Erhöhung von Calcium oder Natrium der kalkhaltige Boden weitgehend inert reagiert, ist das an Tonoberflächen gebundene Blei im sauren Boden ziemlich labil. Bei einer fünffachen Erhöhung der Calciumkonzentration verringert sich für den Fall B die Durchbruchzeit um einen Faktor 2.5. Veränderungen von Chlorid, Sulfat und Bicarbonat, die als Komplexbildner wirken, zeigen einen geringeren Einfluss.

5.2.4 Ergebnisse Sb

Die Durchbruchkurve für den Referenzfall ist in Fig. 5.3 dargestellt. Der Durchbruch von Sb erfolgt nach ca. 50 Jahren. Die Verzögerung gegenüber einem nicht-retardierten Stoff ist beträchtlich. Durch die Dispersion steigt die Durchbruchkurve recht langsam an.

Die Sensitivitätsanalyse bezüglich hydrologischer Parameter ergibt analoge Ergebnisse wie diejenigen für Blei. Eine erhöhte Fliessgeschwindigkeit führt zu einer proportionalen Erniedrigung der Durchbruchdauer. Eine Verdoppelung des Flurabstandes führt zu einer äquivalenten Erhöhung der Durchbruchdauer.

Auf Grund des mangelnden Verständnisses wurden keine geochemischen Prozesse in das Modell eingebaut. Es ist jedoch anzufügen, dass konkurrierende Anionen, wie Phosphat die Sorption von Sb(V) (bzw. Sb(OH)₆⁻) beeinflussen könnten (Blay, 2000). So könnte z.B. in intensiv genutzten landwirtschaftlichen Böden die Sorption von Sb durch hohe Phosphatgehalte vermindert werden.

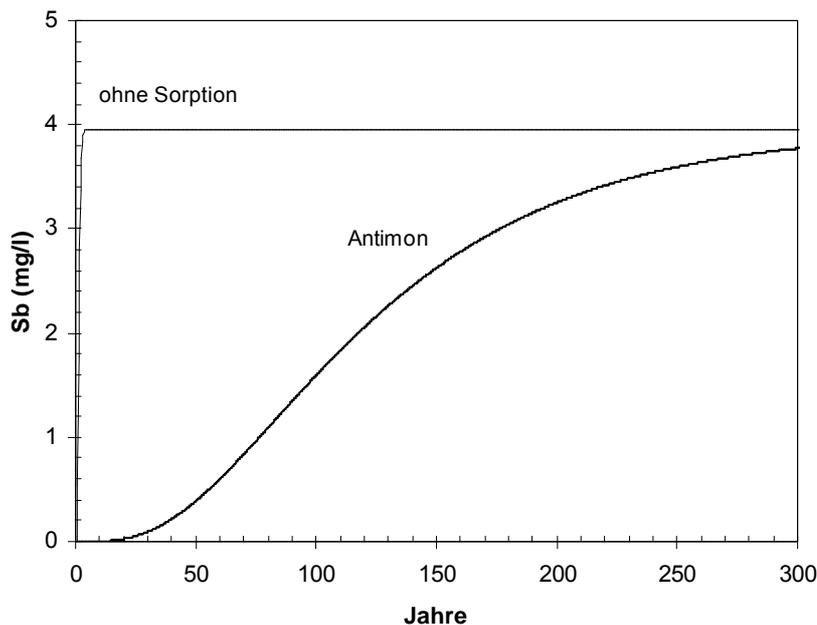


Fig. 5.3 Durchbruchkurve für Referenzfall Sb, als Vergleich Stoff ohne Sorption dargestellt

5.2.5 Anwendung des Modells auf "reale" Standorte

Eine Möglichkeit, das einfache Transportmodell bezüglich Plausibilität zu überprüfen, ergab sich durch die Anwendung auf die in dieser Studie untersuchten Standorte (Kap. 2). Es gilt jedoch festzuhalten, dass diese Untersuchungen keine detaillierten Abklärungen bezüglich Hydrologie und Hydrogeologie beinhalteten. Deshalb können die für das Modell erforderlichen Parameter nur grob abgeschätzt werden. Trotzdem kann durch den Vergleich der erhaltenen zeitabhängigen Sb- und Pb-Konzentrationen mit den beobachteten Konzentrationen im Grundwasser und dem Alter des Kugelfangs die Plausibilität des Modells getestet werden.

Das Transportmodell wurde auf die vier Standorte Dietfurt, Seebruck, Altheim und Neumarkt angewendet, die alle eine Beeinflussung des Grundwassers durch den Kugelfang zeigen (Kap. 2.2). Die erforderlichen Parameter, wie Fläche des Kugelfangs, Flurabstand, jährliche Versickerungsrate, Porosität, Tonanteil konnten grösstenteils aus Geotest (2002) übernommen werden. Eine wichtige Grösse ist der Verdünnungsfaktor von "Kugelfangwasser" mit Grundwasser bei der betreffenden Messstelle. Diese Grösse konnte nur annäherungsweise abgeschätzt werden, weil recht grosse Unsicherheiten über die Durchlässigkeit des Aquifers und die lokalen hydraulischen Bedingungen der Messstellen bestehen. Bessere Informationen liegen über die Gesamtgehalte und die Eluate von den Kugelfängen vor. Tab. 5.3 gibt eine Zusammenstellung der verwendeten Parameter für die vier Standorte.

Tab. 5.3 Verwendete Parameterwerte für die vier modellierten Standorte

Parameter	Dietfurt	Seebruck	Altheim	Neumarkt
Fläche Kugelfang (m ²)	400	500	200	3000
Versickerungsrate ¹⁾ (m/a)	0.33	0.3	0.57	0.27
"Transport"-Porosität ²⁾ (-)	0.2	0.2	0.2	0.2
Dispersionskoeffizient ³⁾ (m)	0.2	0.08	0.4	0.04
Abstand Kontamination-Grundwasser (m)	2.0	0.8	4.0	0.4
Feststoff/Wasser-Verhältnis ⁴⁾ (kg/l)	9.1	9.1	9.1	9.1
Verdünnungsrate Grundwasser ⁵⁾ (-)	12.5	32	10.8	17.5
Sb-Eluat in Kugelfang (mg/l)	0.2	5.0	1.0	0.9
Pb-Eluat in Kugelfang (mg/l)	0.04	0.7	10 ⁶⁾	0.2
Sorptionswert (K _d) für Sb (l/kg)	20	20	20	20
Tonanteil (%)	15	15	15	15
Eisenoxidanteil ungesättigte Zone (%)	0.5	0.5	0.5	0.5
Carbonat	ja	ja	nein	Ja

¹⁾ Annahme, dass 1/3 der der jährlichen Niederschlagsmenge (aus hydrologischem Jahrbuch)

²⁾ Annahme einer Porosität von 0.3 und einer durchschnittlichen Sättigung von 66%

³⁾ Annahme, dass 1/10 der Fließstrecke

⁴⁾ Aus angenommener Trockendichte von 1800 kg/m³ und Porosität berechnet

⁵⁾ Grundwasserfluss/Sickerwasserfluss, Angaben aus Geotest (2002)

⁶⁾ Der gemessene Wert von 180 mg/l gilt für alkalische Bedingungen (Tab. 2.4), die wahrscheinlich nicht für den Boden unterhalb des Kugelfangs relevant sind.

Ergebnisse

Für die vier Standorte wurden Durchbruchkurven für Sb und Pb, wie oben beschrieben, berechnet. In der Fig. 5.4 ist die erwartete Sb-Konzentration im Grundwasser im direkten Abstrom des Kugelfangs als Funktion der Zeit am Beispiel des Standorts Seebruck dargestellt. Unter der Annahme, dass der Transport der Schadstoffe durch die ungesättigte Zone seit Beginn der Anlage (88 Jahre) konstant erfolgt ist, können die modellierten Daten mit den gemessenen verglichen werden (vgl. Fig. 5.4). Gemäss Modell wäre die erwartete Sb-Konzentration bei 88 Jahren ca. 60 µg/l. Oder anders formuliert, sagt das Modell für Grundwasser-Konzentrationen von 25 - 50 µg/l (gemessen) ein Alter ca. 30 - 50 Jahren voraus. Dieser Vergleich ist in Tab. 5.4 für alle vier Standorte dargestellt. Dazu folgende Anmerkungen:

- In Anbetracht der grossen Unsicherheiten bezüglich Hydrogeologie und sehr einfachen Modellannahmen stimmen die Modellergebnisse generell erstaunlich gut mit den Beobachtungen überein.
- Die Modellergebnisse für Sb und Pb sind kompatibel, d.h. sie geben vergleichbare Alter der Standorte.

- Gemäss Modell würden die Konzentrationen bei den Standorten in Zukunft noch deutlich ansteigen. Allerdings würden hier nicht berücksichtigte Inhomgenitäten im Untergrund zu einer "Verschmierung" der Durchbruchkurven und damit zu geringeren Höchstkonzentrationen führen.

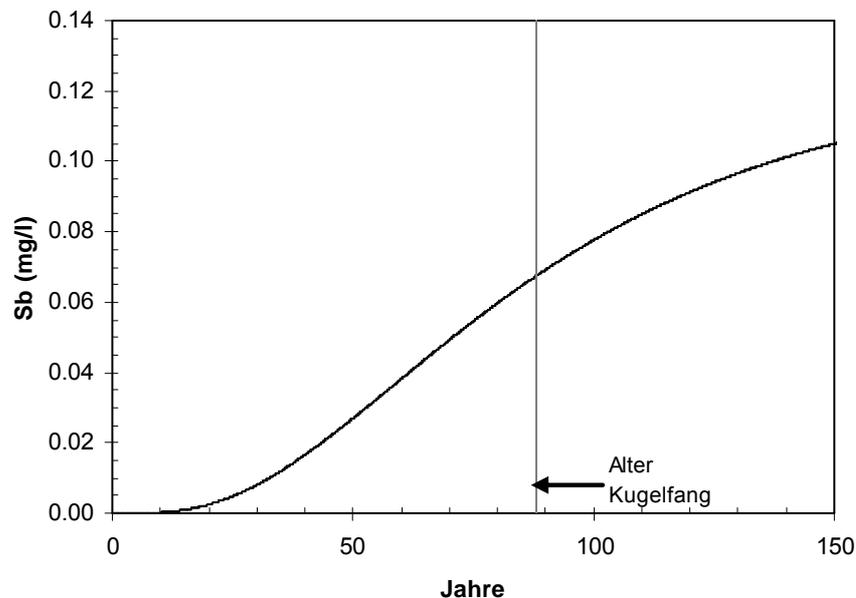


Fig. 5.4 Berechnete Durchbruchkurve für Standort Seebruck, Verdünnung Grundwasser berücksichtigt

Tab. 5.4 Vergleich der Modellergebnisse mit den Feldergebnissen (Erklärungen im Text)

Parameter	Dietfurt	Seebruck	Altheim	Neumarkt
<u>Ergebnisse Feldkampagne 2001</u>				
Alter Kugelfang, $t_{\text{Kugelfang}}$	ca. 50 a	88 a	>30 a	44 a
$[\text{Sb}]_{\text{gemessen}}$ bei Messstelle Abstrom	1.5 - 2.6 $\mu\text{g/l}$	25 - 53 $\mu\text{g/l}$	2 - 4 $\mu\text{g/l}$	1.5 - 9.4 $\mu\text{g/l}$
$[\text{Pb}]_{\text{gemessen}}$ bei Messstelle Abstrom	0.4 - 0.5 $\mu\text{g/l}$	0.7 - 1.5 $\mu\text{g/l}$	27 $\mu\text{g/l}$	0.6 - 4.8 $\mu\text{g/l}$
<u>Ergebnisse Transportmodellierung</u>				
Vorhersage $[\text{Sb}]_{\text{Modell}}$ bei $t = t_{\text{Kugelfang}}$	3.0 $\mu\text{g/l}$	65 $\mu\text{g/l}$	1.2 $\mu\text{g/l}$	22 $\mu\text{g/l}$
Vorhersage $[\text{Pb}]_{\text{Modell}}$ bei $t = t_{\text{Kugelfang}}$	0.4 $\mu\text{g/l}$	7.5 $\mu\text{g/l}$	30 $\mu\text{g/l}$	2 $\mu\text{g/l}$
Vorhersage $t_{\text{Kugelfang}}$ bei $[\text{Sb}]_{\text{gemessen}}$	50 - 65 a	30 - 50 a	33 - 40 a	10 - 20 a
Vorhersage $t_{\text{Kugelfang}}$ bei $[\text{Pb}]_{\text{gemessen}}$	40 - 50 a	160 a	30 a	15 - 60 a

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Unsicherheiten

Die Emissionen von Pb und Sb aus dem Kugelfang und die Verlagerung in der ungesättigten Zone wurde mit einem Transportmodell simuliert, das sich auf die Erkenntnisse der geochemischen Eigenschaften und Retardation (Sorption) der Schadstoffe stützt. Für die physikalische Beschreibung wurden sehr einfache Annahmen getroffen (eindimensionaler stationärer Transport, homogenes Medium). Anhand von "Referenzfällen" wurden realistische, aber eher ungünstige Bedingungen für einen Kugelfangstandort simuliert.

Die Ergebnisse für diese typisierten Standorte bestätigen für Blei eine sehr effiziente Retardation unter nicht-sauren Bedingungen. Eine signifikanter Eintrag ins Grundwasser ist erst nach mehreren Jahrhunderten zu erwarten. Hingegen ist im sauren Milieu eine deutlich erhöhte Verfrachtung von Pb zu erwarten. Im Falle von Sb wird auch eine signifikante Retardation vorausgesagt. Allerdings wird diese in den meisten Fällen deutlich geringer als beim Blei sein. Bei sauren Bedingungen hingegen werden Verfrachtungen in derselben Grössenordnung für beide Kontaminanten erwartet.

Die Sensitivitätsanalyse der Modellparameter zeigt die Bedeutung der hydraulischen Parameter wie Durchlässigkeit, Porosität und Flurabstand. Beim Blei ist zudem der pH eine zentrale Grösse, der die Löslichkeit und Sorption steuert. Weitere relevante geochemische Parameter sind Redoxpotential, sowie Kationenaustauschkapazität und konkurrierende Kationen unter sauren Bedingungen. Beim Antimon wurden wegen fehlender Grundlagedaten keine geochemischen Prozesse in das Modell integriert. Generell kann Sb(V), das als Anion gelöst ist, als weniger sensitiv bezüglich pH unter bodenrelevanten Bedingungen betrachtet werden. Obwohl nicht rechnerisch erfasst, ist qualitativ eine Verringerung der Retardation bei hohen Gehalten von Phosphat (ev. auch Sulphat) zu erwarten.

Die Plausibilität des einfachen Transportmodells konnte durch Anwendung auf vier reale Standorte gestützt werden. Trotz grosser Unsicherheiten bezüglich hydrologischer Verhältnisse sind die simulierten Grundwasserkonzentrationen mit den beobachteten konsistent. Gemäss Modell ist künftig mit steigenden Schadstoffkonzentrationen im Abstrom der Standorte zu rechnen. Dieser Sachverhalt ist jedoch wegen der vereinfachten Modellannahmen sehr unsicher und müsste durch zusätzliche Messungen verifiziert werden.

Verschiedene potentiell relevante Prozesse konnten wegen mangelndem Kenntnisstand nicht in unsere quantitativen Betrachtungen einfließen. Zu diesen gehört im Fall von Pb die Mobilisierung durch organische Säuren. Auf Grund des in Kap. 3.3.1 kurz dargelegten Sachverhaltes ist dieser Prozess für die tieferen Schichten aber eher von untergeordneter Bedeutung. Als grössere Unsicherheit ist der Einfluss von physikalischen und geologischen Inhomogenitäten, die als präferentielle Fliesswege für Schadstoffe wirken könnten, zu bewerten. In diesem Zusammenhang ist auch die Rolle des partikulären Transports zu erwähnen, der durch diese Strukturen begünstigt werden könnte. Gemäss den bisherigen Erkenntnissen scheint eine generelle Relevanz der präferentiellen Fliesswege für Kugelfangstandorte nicht gegeben (z.B. Knechtenhofer et al., 2003). Auch ergaben sich bei den hier untersuchten Standorten (ausser ev. Neumarkt) keine klaren Hinweise auf dieses Phänomen. Für bestimmte Standorttypen mit grossem Anteil an Makroporen (z.B. Wurzelbildung bis ins Grundwasser, geklüfteter Fels) ist hingegen eine erhöhte Mobilisierung durchaus möglich. Allerdings ist in den meisten dieser Fälle zwar ein schnellerer Eintrag,

jedoch eine geringere Fracht durch Makroporen ins Grundwasser zu erwarten, was wiederum die Konzentrationen im Grundwasser begrenzen würde.

6. Folgerungen

6.1 Risikobewertung

6.1.1 Schadstoffpotential

Böden im Bereich von Kugelfängen sind stark mit Blei (Pb), Antimon (Sb) und anderen Schadstoffen belastet. Gemäss den erfassten 300m-Schiessanlagen im Kanton Bern ist davon auszugehen, dass die meisten Kugelfänge für diese Anlagen über 40 Jahre alt sind und eine mittlere Bleibelastung von über 10'000 ppm aufweisen. Die Antimonbelastung, welche bei Kugelfängen 2-5% derjenigen von Blei entspricht, ist demnach ebenfalls als recht beträchtlich zu werten. Dies trifft auch auf Kupfer, Zink und Nickel zu, welche jedoch generell weniger mobil als Antimon einzustufen sind. Blei und Antimon sind gute Leitparameter, um das Gefahrenpotential von Schiessanlagen bezüglich Grundwasser zu bewerten.

Die Umwandlung von elementarem Blei und Antimon zu löslicheren Phasen erfolgt relativ rasch, d.h. innerhalb von wenigen Jahrzehnten ist mit einer weitgehenden Umwandlung der Geschosse zu rechnen. Der lösliche (und somit mobile) Anteil ist hoch, wie Untersuchungen an wässrigen Extrakten bzw. Eluaten aus Batch- und Säulentests zeigen. Der überwiegende Anteil der Kugelfänge zeigt gelöste Blei- und Antimongehalte, die deutlich über dem Konzentrationswert gemäss Altlastenverordnung (AltIV) liegen. Dies bedeutet, dass Standorte, die durch den Betrieb von Schiessanlagen belastet wurden, grundsätzlich eine potentielle Gefährdung für das Grundwasser darstellen.

Die Gehalte in den Eluaten hängen generell von den Gesamtgehalten ab. Diese Korrelation zeigt sich insbesondere beim Antimon. Bei tieferen und mittleren Sb-Belastungen steigen die Eluatwerte linear an. Bei sehr hohen Belastungen hingegen bleiben diese bei ca. 4 - 5 mg/l konstant, was durch die Löslichkeitsbegrenzung erklärt werden kann. Die Sb-Eluatgehalte sind tendenziell höher als diejenigen von Blei. Beim Blei zeigt sich die Korrelation zwischen Eluat und Gesamtgehalt weniger deutlich. Dies ist einerseits auf den viel höheren Gesamtgehalt und andererseits auf die geringere Löslichkeit und stärkere Sorption gegenüber Sb zurückzuführen.

6.1.2 Verlagerung ins Grundwasser

Verschiedene Arbeiten haben eine beträchtliche Verlagerung in den Unterboden nachgewiesen. Die Verlagerungstiefe der Belastung ist standortspezifisch und reicht von 30 - 80 cm. Die Grundwässer im direkten Abstrom der vier von uns untersuchten Standorte zeigen alle eine Beeinflussung durch die Kontamination. Dabei zeigt sich tendenziell eine Korrelation zwischen Grundwasserbelastung und Eluatwerten (bzw. Gesamtgehalt) des Kugelfangs. Beim Antimon wurden Grundwasserwerte von 2 - 50 µg/l festgestellt. Beim Blei waren die entsprechenden Werte generell tiefer, ausser bei einem "sauren" Standort, wo Werte von ca. 30 µg/l bestimmt wurden.

Die Verlagerung des gelösten Pb und Sb in der ungesättigten Zone wurde mit Hilfe eines einfachen Transportmodells unter Berücksichtigung der Kenntnisse über das Sorptionsverhalten betrachtet. Dieses Modell wurde auf Referenzfälle (typisierte Situationen) sowie auf die vier untersuchten Standorte angewendet. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Verlagerung von Blei wird in der Regel sehr wirksam durch die ausgeprägte Sorption an mineralischen und organischen Oberflächen verzögert. Ein signifikanter Durchbruch ins Grundwasser ist in den meisten Fällen erst nach mehreren hundert Jahren zu erwarten.
- Unter ungünstigen geochemischen Voraussetzungen kann jedoch ein deutlich rascherer Eintrag von Pb erfolgen. Dies betrifft in erster Linie saure Bedingungen. Die Sorption, wie auch die Löslichkeit werden stark vom pH in der Bodenlösung gesteuert. Unter sauren Bedingungen, d.h. im carbonatfreien Untergrund, erhöht sich die Mobilität deutlich. Gemäss den Ergebnissen des Transportmodells verkürzt sich dadurch die "Reisezeit" des Pb um ca. einen Faktor 10; d.h. mit einem Eintrag ins Grundwasser ist nach einigen Jahrzehnten zu rechnen.
- Die Verlagerung von Antimon wird ebenfalls durch die Sorption verzögert. Die Retention ist gegenüber Blei weniger stark, jedoch nicht besonders abhängig von den pH-Bedingungen. Ein signifikanter Durchbruch ins Grundwasser ist nach mehreren Jahrzehnten zu erwarten, d.h. in derselben Grössenordnung wie Pb unter sauren Bedingungen.
- Die Plausibilität des einfachen Transportmodells konnte durch Anwendung auf vier reale Standorte gestützt werden. Trotz grosser Unsicherheiten bezüglich hydrologischer Verhältnisse sind die simulierten Grundwasser-Konzentrationen mit den Beobachtungen konsistent.

6.1.3 Fazit

Kugelfänge haben ein erhebliches Schadstoffpotential, das Grundwasser gefährden kann. Die Verlagerung der Schadstoffe in den Untergrund wird jedoch durch Sorptionsprozesse wirksam verzögert. Auf Grund der höheren Löslichkeit und geringeren Sorption ist für Antimon in den meisten Fällen eine raschere Verlagerung ins Grundwasser im Vergleich zu Blei zu erwarten. Bei sauren Bedingungen hingegen erhöht sich die Mobilität von Blei und führt zu ähnlichen Transportgeschwindigkeiten wie für Antimon. Gemäss unseren Modellberechnungen erfolgt für typische Situationen ein signifikanter Grundwassereintrag von Sb, sowie unter sauren Bedingungen auch von Pb, nach einigen Jahrzehnten. Hingegen ist ein signifikanter Grundwassereintrag von Pb in der Regel erst nach einigen hundert Jahren zu erwarten.

Angesichts der Tatsache, dass der grosse Anteil der Belastung bereits vor Jahrzehnten in den Boden eingetragen wurde, ist demnach für viele Fälle durchaus mit Immissionen ins Grundwasser zu rechnen. Dies wird durch unsere Untersuchungen bestätigt, welche, insbesondere beim Antimon, eine Abhängigkeit der Grundwasserkonzentration mit dem Schadstoffpotential aufzeigen konnten. Allerdings werden die Gehalte durch das Verdünnungspotential des Grundwassers meist auf Gehalte von wenigen µg/l begrenzt.

Neben dem Schadstoffpotential und dem Verdünnungspotential des Grundwassers sind folgende standortspezifische Faktoren in der ungesättigten Zone für die Bewertung der Grundwassergefährdung besonders relevant: pH-Bedingungen, Feinanteil (Tone, Eisen- und Manganoxide), Flurabstand und Vorhandensein von Inhomogenitäten (Risse, stark geschichteter Bodenaufbau usw.). Weiter können veränderte chemische Bedingungen in der Bodenlösung, die z.B. durch veränderte Bodenbewirtschaftung erzeugt werden können, eine Mobilisierung von sorbiertem Pb und Sb auslösen.

Ferner gilt zu beachten, dass neben der ungesättigten Zone der Grundwasserleiter selber eine wirksame Barriere darstellt, die die Ausbreitung der Schadstoffe durch Sorptionsprozesse weiter verzögert.

Unsicherheiten

Die hier dargestellte Risikobewertung leitet sich aus unseren Felduntersuchungen und dem aktuellen technischen Kenntnisstand ab. Bis anhin existieren sehr wenige wissenschaftlich fundierte Untersuchungen zum Verhalten von Pb und Sb in stark belasteten Böden. Dementsprechend sind die Unsicherheiten bezüglich den Prozessen, die die Verlagerung beeinflussen, signifikant. Diesem Umstand wurde in unserem Transportmodell soweit wie möglich durch konservative Annahmen Rechnung getragen. Die Plausibilität des Transportmodells konnte durch Anwendung auf vier Standorte gestützt werden.

Die wichtigste relevante Unsicherheit betrifft präferentielle Fliesswege in sog. Makroporen. Für bestimmte Standorttypen mit hohem Anteil an grossen Poren (z.B. Wurzelbildung bis in tiefere Schichten, intensive Wurmaktivität, inhomogener Schichtaufbau, geklüftete Festgesteine) ist eine erhöhte Mobilisierung durchaus möglich. In dieser Hinsicht wirkt sich ein geringer Flurabstand als besonders ungünstig aus. Der Einfluss dieser schnellen Fliesswege auf die Auswaschung von Schadstoffen, insbesondere bei Starkniederschlägen, ist aus der Literatur bekannt. Der Transport von kleinen Partikeln (Kolloidtransport), die als Vehikel für sorbierte Schadstoffe fungieren könnten, könnte durch Makroporen begünstigt werden.

Allerdings konnten bisherige Untersuchungen an Kugelfangstandorten, die Relevanz dieser Phänomene nicht bestätigen. Zusätzlich gilt anzumerken, dass für viele Standorte, die solche Charakteristiken aufweisen, zwar eine raschere Verlagerung eines Teils der Gesamtfracht, daneben aber eine Verschmierung bzw. Dispersion der Transportfront zu erwarten ist, was wiederum den Konzentrationsanstieg im Grundwasser begrenzt.

Schliesslich ist im Fall von Blei die Unsicherheit bezüglich Komplexbildung durch organische Säuren zu nennen. Dieser Aspekt dürfte jedoch für die meisten Standorte von untergeordneter Bedeutung sein.

6.2 Empfehlungen für die Altlastenbearbeitung

6.2.1 Relevante Einflussgrössen

Die für die Bewertung der Grundwassergefährdung besonders relevanten Einflussgrössen sind in Tab. 6.1 zusammengestellt. Darin finden sich auch die Gründe für die Relevanz sowie praktische Hinweise für die Erfassung dieser Grössen. Dazu einige Anmerkungen:

- **Schadstoffpotential:** Dieser Risikoaspekt ist für die Bewertung der Grundwasser-gefährdung unerlässlich. Als Leitparameter eignet sich hierfür vor allem das mobilisierbare Antimon, das mit den Gesamtgehalten der feinen Siebfraction (<0.5 bzw. <2 mm) korreliert. Aus den vorhandenen Daten (→ 4.2.1, Fig. 4.1) kann eine Abhängigkeit zwischen Gesamtgehalt und Eluat abgeleitet werden. Wie in Fig. 6.1 dargestellt, lässt sich demnach mittels einer einfachen Korrelation eine grobe Abschätzung des Eluates aus dem Gesamtgehalt machen. Eine weitere wichtige Grösse ist die Tiefe der Kugelfangbelastung, die von verschiedenen standortspezifischen Faktoren abhängt. Hierfür ist eine Feldbeprobung z.B. mit Hilfe eines Hohlmeissels erforderlich.

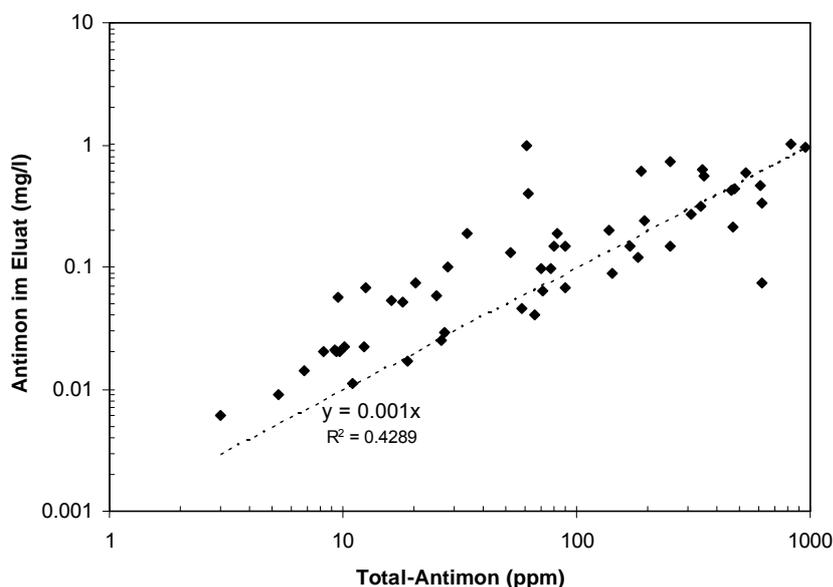


Fig. 6.1 Abhängigkeit zwischen Gesamtgehalt (Fraktion <2mm) und Eluat (gemäss TVA neutral). Daten von Umtec (2003). Siehe auch Fig. 4.1

- **Freisetzung ungesättigte Zone:** Die aufgeführten Grössen dienen dazu, die Transportgeschwindigkeit von Pb und Sb zu bewerten. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist vor allem die Charakterisierung der tieferen Schichten (Unterboden, Fels) und nicht so sehr des obersten Bodenbereichs. Besonders relevante Grössen sind der Flurabstand (bzw. Abstand zwischen Unterkante der Belastung und dem Grundwasserspiegel), Fliessgeschwindigkeit und gegebenenfalls vorhandene Inhomogenitäten (Risse usw.).
- **Verdünnungspotential Grundwasser:** Die Abschätzung der maximalen Konzentration im Grundwasser im direkten Abstrom ist für die Bewertung sehr hilfreich. Dazu werden hydraulische Parameter des Grundwassers benötigt, die am besten mittels Pumpversuch ermittelt oder sonst anhand von hydrogeologischen Karten und anderen vorhandenen Informationen grob abgeschätzt werden können.

Tab. 6.1 Wichtige Einflussgrössen für Abschätzung der Grundwassergefährdung

Einflussgrösse	Wichtig wofür?	Wie erfassen oder abschätzen?
<p>Schadstoffpotential</p> <p>Gesamtbelastung Kugelfang & angrenzender Bereich</p> <p>Belastung Fraktion <2 mm</p> <p>Belastungstiefe</p> <p>Mobilisierbares Pb</p> <p>Mobilisierbares Sb</p>	<p>Sanierung, Bewertung langfristige Gefährdung</p> <p>Angabe für mobilisierbares Sb und Pb</p> <p>Unterkante Belastung, präferentielle Fliesswege</p> <p>Gefahrenpotential GW, Berechnung max. GW-Belastung</p> <p>Gefahrenpotential GW, Berechnung max. GW-Belastung</p>	<p>Beprobung, Feld-XRF, Labor, aus Alter, Fläche und Schusszahlen/a</p> <p>Beprobung, Feld-XRF, Labor, Abschätzung wie für Gesamtbelast.</p> <p>Beprobung mit Humax-Gerät usw.</p> <p>Eluattest (Batch, Säule), max. 10 mg/l</p> <p>Batchtest, Säulentest, aus Korrelation mit Gesamtgehalt v. Fraktion <2 mm, max. 5 mg/l</p>
<p>Freisetzung / Verlagerung ins Grundwasser</p> <p>Carbonatgehalt ungesättigte Zone</p> <p>Tonanteil /Kationenaustauschkapazität</p> <p>Anteil organisches Material</p> <p>Versickerungsrate</p> <p>Gesamt- und Fliessporosität unges. Zone</p> <p>Fliessgeschwindigkeit</p> <p>Verteilung der Poren, Anteil an Makroporen</p> <p>Flurabstand / Abstand Kontamination - GW</p>	<p>beeinflusst Sorption und Löslichkeit von Pb</p> <p>korreliert meist mit Anteil an Eisen- und Manganoxiden, beeinflusst Sorption Pb und Sb</p> <p>beeinflusst Sorption und ev. Mobilisierung von Pb</p> <p>Berechnung Fliessgeschwindigkeit und Schadstofffracht</p> <p>beeinflusst Sorption, Berechnung Fliessgeschwindigkeit.</p> <p>beeinflusst Transport</p> <p>Einfluss von präferentiellen Fliesswegen</p> <p>beeinflusst Durchbruch ins Grundwasser</p>	<p>Beprobung, Bodenkarten, Hydrogeologische Unterlagen</p> <p>Feldbegehung/Beprobung, Bodenkarten, Hydrogeologische Unterlagen</p> <p>Feldbegehung/Beprobung, Bodenkarten, (Hydro)geolog. Karten</p> <p>Abschätzung aus Niederschlagsmenge (Hydrologisches Jahrbuch)</p> <p>Laborbestimmung, Abschätzung aus Korngrößenverteilung, Abschätzung Wassergehalt</p> <p>Berechnung aus Versickerungsrate und Fliessporosität</p> <p>Feldbeobachtung, (Hydro)geologische Karten</p> <p>Bestimmung an Messstelle, Hydrogeologische Unterlagen, frühere Untersuchungen</p>
<p>Verdünnungspotential Grundwasser</p> <p>Sickerwasserfluss Kugelfang</p> <p>GW-Fluss im Abstrom, Durchlässigkeit, Gradient</p> <p>max. Grundwasserbelastung</p>	<p>beeinflusst max. GW-Konz.</p> <p>Gefahrenpotential GW</p> <p>maximal mögliche Belastung</p>	<p>Fläche_{KF} x Versickerungsrate</p> <p>Pumpversuch bei Messstelle, Berechnung aus K-Wert und Gradient, Hydrogeologische Karten, Abschätzung aus empirischen Formeln</p> <p>aus Sickerwasserfluss, GW-Fluss und Kugelfangeluat</p>

6.2.2 Bewertungsschema

Nachfolgend wird ein qualitatives Bewertungsschema vorgeschlagen, das eine erste Klassierung der Standorte bezüglich Grundwassergefährdung und eine Priorisierung für die technische Untersuchung und Überwachung erleichtern soll. Dieses Schema sieht ein zweistufiges Vorgehen mit den zwei Bewertungskriterien max. Grundwasserkonzentration und "Rückhaltekapazität der ungesättigten Zone" vor:

1. Maximale Grundwasserkonzentration (GW_{max})

Diese wird gemäss den Ausführungen im obigen Abschnitt abgeschätzt. Auf Grund der generell höheren Mobilität ist hierfür Sb für die meisten Standorte der geeignete Leitparameter. Bei sauren Standorten sollte die GW_{max} auch für Pb abgeschätzt werden. Die Werte werden mit den Konzentrationswerten bzw. dem "Sanierungswerten" der Altlastenverordnung (AltIV) verglichen. Ist GW_{max} deutlich tiefer als der AltIV-Konzentrationswert, kann eine Grundwassergefährdung praktisch ausgeschlossen werden und der Standort muss bezüglich Grundwassergefährdung nicht weiter bearbeitet werden. Dies gilt natürlich auch für Fälle, bei denen kein Grundwasser betroffen ist. In sehr vielen Fällen wird jedoch GW_{max} im Bereich oder über dem AltIV-Wert liegen. In diesen Fällen ist das zweite Kriterium zu prüfen.

2. Rückhaltekapazität der ungesättigten Zone (RK_{uz})

Hier geht es um die qualitative Bewertung dieser Grösse. Gemäss unseren Erkenntnissen spielt der Anteil der Feinfraktion (Tonminerale, Eisen- und Manganoxide) eine zentrale Rolle bei der Retention von Pb und Sb. Der Carbonatanteil hingegen ist lediglich für die Retention von Pb von Bedeutung.

Die Verlagerungsgeschwindigkeit hängt insbesondere von den physikalischen Grössen Flurabstand (bzw. Abstand Belastungsunterkante - Grundwasserspiegel), Versickerungsrate, Porosität, und Porenverteilung ab. Eine wichtige Rolle für die Differenzierung spielt die Porenverteilung. Ungünstig in dieser Beziehung sind ein geringer Feinanteil in einem Lockergestein, weil dadurch die Wahrscheinlichkeit von präferentiellen Fließwegen erhöht wird. Dies trifft auch auf geklüftete Gesteine zu. Gestützt auf diese Betrachtungen schlagen wir vor, folgende Grössen zu bewerten:

Abstand Belastungsunterkante - Grundwasserspiegel: Bei fehlender Kenntnis kann diese Grösse aus dem Flurabstand minus 60 cm abgeschätzt werden.

- Tonanteil (Fraktion $<2 \mu\text{m}$): Dieser liefert Angaben über das Ausmass der Sorption sowie über die Porengrösse und Porenverteilung.
- Carbonatgehalt: Dieser kann oft nur grob geschätzt werden. Zu beachten ist die längerfristige Abnahme des Carbonatgehalts durch die generell zunehmende Bodenversauerung, was eine Mobilisierung des Bleis bewirken kann.
- Präferentielle Fließwege: Dies betrifft strukturelle Inhomogenitäten (Wurzelbildung, Risse, inhomogener Schichtaufbau) in Lockergesteinen sowie geklüftete Gesteine.

Ein qualitativer Bewertungsmaassstab ist in Tab. 6.3 dargestellt. Aus der Kombination dieser Parameter kann die Rückhaltekapazität qualitativ bewertet werden. Das Gesamtrisiko wird schliesslich aus den beiden Kriterien maximale Grundwasserbelastung und Rückhaltekapazität bewertet. Daraus können Risikoklassen gebildet und Priorisierungen für die technische Untersuchung und/oder Überwachung vorgenommen werden.

Tab. 6.3 Qualitative Bewertung Rückhaltekapazität

Einflussgrösse	Risikopotential Grundwasser		
	gering	mittel	hoch
Abstand Belastungsunterkante – GW-Spiegel	>5 m	3 - 5 m	<3 m
Tonanteil	> 15%	5 - 15%	<5%
Carbonatgehalt	> 2%	0.5 - 2	<0.5%
Präf. Fliesswege (Risse, Wurzelbildung etc.)	nein		ja

6.2.3 Beprobung, Analytik

Gesamtgehalte

Für die Bestimmung des Kugelfangs sollten repräsentative Mischproben von 0 - 20 cm Tiefe entnommen werden. Zusätzlich ist mindestens eine tiefenabhängige Beprobung im Zentrum des Kugelfangs empfehlenswert. Gemäss den bisherigen Erfahrungen kann die Belastung eine Tiefe von 80 cm erreichen. Wie in den früheren Kapiteln dargelegt wurde, wird die Auswaschung (insbesondere für Sb) vor allem von den Gehalten in der feineren Fraktion des Kugelfangs beeinflusst. Deshalb ist, wie für Bodenschutzaspekte, die Fraktion <2mm zu analysieren. Diese Fraktion wird auch für die Bestimmung der Eluatgehalte verwendet.

Für Entsorgungsfragen hingegen wird die Gesamtbelastung inkl. Geschossreste benötigt. Dies betrifft auch die Bewertung der langfristigen Gefährdung. Die Probenahmemenge richtet sich nach der Korngrösse, sollte jedoch mindestens 10 kg pro Probe betragen. Bei hohem Anteil an grobkörnigen Komponenten ist deutlich mehr Material erforderlich. Die Gesamtgehalte von Pb können auch mit einem portablen XRF-Gerät im Feld bestimmt werden.

Eluate

Für die Bestimmung des löslichen Gehaltes wird idealerweise ein Säulentest gemäss AltIV durchgeführt. Gemäss unseren Erfahrungen sowie denjenigen von Umtec (2003) hat sich auch das einfachere Batchverfahren, wie z.B. der 24 h TVA-Schütteltest unter neutralen Bedingungen bewährt. Für eine erste Abschätzung kann die Sb-Eluatkonzentration aus dem Gesamtgehalt gemäss der in Kap. 6.2.1 angegebenen Korrelation abgeschätzt werden. Bei Gesamtgehalten >1000 ppm Sb ist auf Grund der Löslichkeitsbegrenzung mit 4 - 5 mg/l im Eluat zu rechnen. Beim Pb ist die Korrelation Eluat-Gesamtgehalt weniger ausgeprägt. Bei Gesamtkonzentrationen >5000 ppm ist mit Eluatwerten von 0.3 - 10 mg/l zu rechnen.

Grundwasser

Die Probenahme ist wegen den meist nur im Spurenbereich vorliegenden Konzentrationen sehr sorgfältig durchzuführen, um eine Kontaminierung der Proben zu verhindern. Messstellen sollten nicht aus Metallkomponenten bestehen. Die Frage nach der Filtrierung der Grundwasserproben für die Bestimmung von Spurenmetallen ist unter Fachleuten

umstritten. Gemäss den in dieser Studie gemachten Erfahrungen hat sich die Filtrierung im Feld mit 0.45 µm Porengrösse bewährt und zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt.

Für die Beurteilung einer allfälligen Gefährdung sind Sb und Pb als Leitparameter geeignet. Bei erhöhten Belastungen durch diese zwei Schadstoffe sind teilweise auch erhöhte Gehalte von Cu, Ni und Zn festgestellt worden.

6.3 Ausblick

In den letzten Jahren sind wichtige Erkenntnisse über die Umweltproblematik von belasteten Zielbereichen von Schiessanlagen gewonnen worden. Ein wesentlicher Aspekt betrifft die Bedeutung von Antimon als Gefahrenstoff für das Grundwasser, was auch in dieser Studie erhärtet werden konnte. Aus unserer Sicht ist jedoch auch dem Blei, als Hauptschadstoff der Belastungsquelle, weiterhin Beachtung zu schenken, insbesondere für die längerfristige Grundwassergefährdung durch Schiessanlagen.

Die Verlagerungsprozesse von Pb und Sb im Boden und der ungesättigten Zone unter Feldbedingungen sind wissenschaftlich noch wenig untersucht. Grössere Unsicherheiten bestehen insbesondere bezüglich den geochemischen Prozessen, die den Transport von Antimon beeinflussen. Die vertikal abhängige Charakterisierung der Festphasen von Pb und Sb sowie der Zusammensetzung der Bodenlösung unterhalb von Kugelfängen würde wesentlich zum besseren Verständnis der Grundwassergefährdung beitragen. In dieser Hinsicht sind die jüngsten Initiativen an der ETH Zürich und der EAWAG, im Rahmen von Diplomarbeiten und Dissertationen die Verlagerungsprozesse bei Kugelfängen wissenschaftlich zu untersuchen, begrüssenswert.

Verdankung:

Viele Wissenschaftler und Experten haben zu dieser Studie beigetragen: Wir möchten dabei vor allem folgende Personen erwähnen: Annette Johnson und Hermann Mönch (EAWAG) haben unsere Arbeiten wissenschaftlich unterstützt und uns das anfänglich mysteriöse Antimon näher gebracht. Die Beratung von Gerhard Furrer (ITÖ/ETH) war ebenfalls sehr hilfreich. Ruedi Kläy (GSA Bern) wird für die Bereitstellung der Daten von Schiessanlagen aus dem Kanton Bern verdankt. Kaarina Schenk (BAFU) stellte uns wichtiges Datenmaterial von Eluatuntersuchungen zur Verfügung. Schliesslich danken wir Pia Kugler und Christoph Wenger vom BAFU für die Unterstützung und Mitgestaltung dieses Projekts.

Literaturverzeichnis

- ABG (2000) Neumarkt, Schiessplatz Allmendtobel. Voruntersuchung auf Altlasten. Bericht
- AfU Solothurn (1995) Schadstoffbelastung des Bodens und der Vegetation im Bereich von Schiessanlagen. Folge-Untersuchungen an drei Schiessanlagen im Kanton Solothurn, Amt für Umweltschutz des Kantons Solothurn, Berichte Nr. 17.
- Ambe S. (1989): Adsorption of no-carrier-added $^{119}\text{Sb(V)}$ ions onto metal oxide and hydroxide surfaces from aqueous solutions. *Radiochim. Acta* 46, pp. 145-150.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1993, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Balkema Press, Rotterdam, 536 pp.
- Bens O., Felix-Henningsen P., Scholten T. (1996) Verfügbarkeit und Mobilität von Schwermetallen in Böden unter dem Einfluss unterschiedlicher forstlicher Bewirtschaftungsmassnahmen. *Forum Städte-Hygiene* 47, pp. 397-403.
- Beven K., Germann P. (1982) Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research* 18, pp. 1311-1325.
- Blaser P., Zimmermann S., Luster J., Shotyk W. (2000): Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *The Science of the Total Environment* 249, pp. 257-280.
- Blay K. (2000): Sorption wässriger Antimon-Spezies an bodenbildenden Festphasen und Remobilisierung durch natürliche Komplexbildner. Technische Universität München, Dissertation.
- BMG Engineering AG (1999) TransSim, mathematisches Simulationsmodell zur Abschätzung des Schadstofftransports in der ungesättigten Zone zur Quantifizierung der "konkreten Gefahr" gemäss AltIV. Vollzugshilfe Altlastenverordnung, BUWAL.
- Boyle R.W., Jonasson I.R. (1984) The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochemical Exploration*, 20, pp. 223-302.
- Bricka R.M. (1999) Factors effecting the migration of lead and copper from military small arms firing ranges. *Proc. 5th Intern. Conf. on Biogeochem. of Trace Metals, Vienna 99*, pp. 128-129.
- Bruggenwert M.G.M, Kamphorst A. (1982) Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In *Soil Chemistry: B. Physico-chemical Models* (Ed. G.H. Bolt) Kap. 5, pp. 141-203. Elsevier.
- Bunge R., Ernst T. (1998) Umweltrelevante Aspekte von Kugelfängen. *Altlasten Spektrum* 6/98, Erich Schmidt Verlag.
- Burnier G. (1997) Elimination de matériaux provenant d'une butte pare-balles, essai pilote – étude de filière. Etat de Vaud, Service des Eaux et de la Protection de l'Environnement. Bericht.
- BUWAL (1996) Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus der Vorschrift anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und Beurteilung von Altlasten. Bericht.
- BUWAL (2000) Voruntersuchung einer Schiessanlage. Vorgehen am Beispiel des belasteten Standorts Grosswiyer Simbach SZ. *Umwelt-Materialien* Nr. 124. Bericht.

- Chen M., Daroub S.H., Ma L.Q., Harris W.G., Cao X.D. (2002) Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida USA. *Soil Sediment Contam.* 11, pp. 1-17.
- Desaules A., Dahinden R. (1995) Untersuchung von Blei- und Kupfergehalten in Bodenprofilen im Zielgelände von Schiessanlagen. IUL Liebefeld. Bericht.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. (1990), *Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York, 393 pp.
- EMD/BUWAL (1997) *Wegleitung Bodenschutz- und Entsorgungsmassnahmen bei 300m-Schiessanlagen*, Bericht, Bern.
- Frengstad B., Kjersti A., Skrede M., Banks D., Krog J.R., Siewers U. (2000): The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques. *The Science of the Total Environment* 246, pp. 21-40.
- Geotechnisches Institut (2000) *Grundwasseruntersuchung Pistolen-Schiessanlage Dietfurt*, Bericht.
- Geotest (2000) *Studie über mögliche Auswirkungen von Schiessanlagen auf das Grundwasser. Modell und Risikobewertung. Zwischenbericht. Bericht Nr. Z9917.1.*
- Geotest (2002) *Grundwassergefährdung durch Schiessanlagen, Feldbeprobung, Bericht Nr. 00174.1.*
- Goody D.C., Shand P., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H. (1995): Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *Europ. J. Soil Sci.* 45, pp. 265-285
- Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., Sticher H. (1996) Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30, pp. 3118-3123.
- Hornburg V., Brümmer W. (1993) Verhalten von Schwermetallen in Böden: 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156, pp. 467-477.
- Hummel W. (1997) *Binding Models for Humic Substances*, In: *Modelling in Aquatic Chemistry* (I. Grenthe and I. Puigdomènech, eds.), OECD Nuclear Energy Agency, Paris, pp.153-206.
- Jäger F. (2003) *Einfluss des Präferentiellen Wasserflusses auf die räumliche Verteilung von Blei und Antimon und deren Spezierung in einem Schiessplatzboden*. ETH Zürich, Diplomarbeit.
- Jordan R.N., Yonge D.R., Hathhorn W.E. (1997) Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved organic matter. *J. Contam. Hydrol.* 29, pp. 59-80.
- Jørgensen S.S., Willems M. (1987) The fate of lead in soils: the transformation of lead pellets in shooting-range soils. *Ambio* 16, pp. 11-15.
- Juillot F. (1998) *Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb*. Thèse, Université Paris 7 – Denis Diderot, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie. Dissertation.

- Knechtenhofer L.A., Xifra I.O., Scheinost A.C., Flühler H., Kretzschmar R. (2003) Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting range soil: Small-scale distribution and its relation to preferential water flow. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, pp. 84-92.
- Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M. (1999) Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. Agron.* 66, pp. 121-193.
- Lin Z. (1996) Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges from Örebro County, Sweden. *Environ. Geol.* 27, pp. 370-375.
- Lothenbach B. (1996): Gentle soil remediation: immobilisation of heavy metals by aluminium and montmorillonite compounds. Diss. ETH No. 11837, Zürich.
- Lumsdon D.G., Evans L.J., Bolton K.A. (1995) The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury, and zinc by soils. *J. Soil Contam.* 4, pp. 137-150.
- McBride M., Sauvé S., Hendershot W. (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Europ. J. Soil Sci.* 48, pp. 337-346.
- Mergenthaler B., Richner Th. (2002) Mobilität und geochemisches Verhalten von Antimon im Boden von Schiessanlagen, ETH Zürich, Diplomarbeit.
- Merian E. (1984) *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie.
- Müller R., Richner Th., Sigrist R. (2001) Schwemetallbelastung bei der Schiessanlage Joosrüti (Stadt St. Gallen) im Boden und im angrenzenden Fließgewässer, Semesterarbeit, ETH Zürich.
- Murray K., Bazzi A., Carter C., Ehler A., Harris A., Kopec M., Richardson J., Sokol H. (1997) Distribution and mobility of lead at an outdoor shooting range. *J. Soil Contam.* 6, pp. 79-93.
- Newcomb W.D., Rimstidt J.D. (2002): Trace element distribution in US groundwaters: a probabilistic assessment using public domain data. *Appl. Geochem.* 17, 49-57.
- Oschwald P., Rytz I., Sydler P. (2002) Blei- und Antimonbelastung bei Schiessanlagen. Fallbeispiel Luzerner Allmend. Semesterarbeit, ETH Zürich.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. , Lakewood, CO, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Paulson A.J. (1997) The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, U.S.A. *Appl. Geochem.* 12, pp. 447-464.
- Petroff D.M., Mahoney L.A (1996) Assessing the lead distribution in site media at a military shooting range. Air & Waste Management Association, 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville, Tennessee, June 23-28, 1996. Konferenzbericht.
- Schädler B. (1985) Der Wasserhaushalt der Schweiz. *Landeshydrologie Mitteilung* Nr. 6, Bern.
- Schroth B.K., Sposito G. (1998) Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 32, pp. 1404-1408.
- SGI (1996) Utlakningsegenskaper hos blyförorenad skjutbanesand från Försvaret, del 2: Lysimeterstudie (*Auswaschungseigenschaften bei bleiführenden Schiessanlagen des*

- Militärs, Teil 2: Lysimeterstudie*). Bericht des schwedischen staatlichen Geotechnischen Instituts. Auszugsweise übersetzt von M. Schenk, AfU St.Gallen.
- Teutsch N., Erel Y., Haliicz L., Chadwick O.A. (1999) The influence of rainfall on metal concentration and behavior in the soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, pp. 3499-3511.
- Tsaplina M.A. (1996) Transformation and transport of lead, cadmium, and zinc oxides in a sod-podzolic soil. *Euras. Soil Sci.* 28, pp. 32-40.
- Tyler G., Olsson T. (2001) Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to soil acidity, *Eur. J. Soil Sci.* 52, pp. 151-165.
- Umtec (2003) Antimonmobilität in Kugelfängen. Untersuchung der Antimonmobilität im Bereich von Schiessanlagen. Bericht.
- Uni Bern/infraconsult (1997) Studie über den Stoffeintrag in Schiessgelände durch die Armee. Schlussbericht.
- Van Benschoten J.E., Young W.H., Matsumoto M.R., Reed B.E. (1998) A nonlectrostatic surface complexation model for lead sorption on soils and mineral surfaces. *J. Environ. Qual.* 27, pp. 24-30.
- Wang E.X., Benoit G. (1997) Fate and transport of contaminated lead in spodosoils: a simple box model analysis. *Water, Air, Soil Poll.* 95, pp. 381-397.
- Zeien H., Brümmer G.W. (1989) Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 59, pp. 505-510.
- Zimdahl R.L., Skogerboe R.K. (1977) Behavior of lead in soil. *Environ. Sci. Technol.* 11, pp. 1202-1207.

ANHANG A: Daten Grundwasser, Laboruntersuchungen EAWAG

Tabelle A-1: Grundwasserdaten Feld

Probenbezeichnung	Entnahmetiefe, [m]	Vorpumpmenge, [l]	Temp. [°C]		LF im Feld, [mStkm] (25°C)		pH		O ₂ (%)		Bemerkung / (Piezo) Material / Probenahme
	Juni	Juni	Juni	Oktober	Juni	Oktober	Juni	Oktober	Juni	Oktober	
A-RB 1 (A-1)	3.5	0.5	13.5	15.1	770	786	6.9	7.0	16	19	starke Trübung/PVC/Nalgene[1]
A-RB 2 (A-2)	2.7	0.5	12.5	14.7	670	943	7	6.9	15	11	Zentrum des Kugelfangs/PVC/Nalgene
A-RB 3 (A-3)	2.6	1	12.3	14.2	770	878	7	6.8	17	11	-/PVC/Nalgene
A-RB 4 (A-4)	2.8	1.5	12.0	13.7	900	728	7.1	7.0	20	10	-/PVC/Nalgene
D-P 10 (Ref)	3	3	8.2	8.8	520	340	6.6	6.6	11	1	-/Metall (PVC?)/ Nalgene
D-Dränage	-	-	7.3	-	740	-	6.8	-	69	-	-/Eisen/geschöpft
D-Pm1 (4 1/2")	3.3	50	ca. 9	8.0	470	343	7.3	6.8	5	26	/PVC/Nalgene
D-Pm2 (4 1/2")	3.3	50	-	6.2	-	323	-	7.2	-	36	/PVC/Nalgene
Bach	-	-	-	7.3	-	207	-	7.3	-	94	
G-Ref	-	-	8.7	-	364	-	7.8	-	100	-	St. Katharinenquelle/geschöpft
G-RP 1	5	0.5	ca. 11	-	320	-	8.2	-	55	-	-/Eisen 1"/Nalgene
G-BS 3	5	15	11.1	-	530	-	7.4	-	51	-	/PVC 2"/Baugpumpe Honda WB10 mit
G-Porenwasser	-	-	10.7	-	420	-	8.26	-	100	-	-/Oberflächenwasser/geschöpft
G-Porenwasser	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-/Oberflächenwasser/geschöpft
RI-Quelle Ref.	2	-	11.0	-	560	-	7.6	-	30	-	-/Zementrohr/Nalgene
RI-Quelle oben	2.5[3]	-	10.0	-	650	-	7.4	-	80	-	-/Einlaufrohr Eisen/5L PP-Kübel
RI-Quelle unten	2.1	-	10.5	-	520	-	7.3	-	46	-	-/Beton/Nalgene
RÖ-Quelle 1 unten	-	-	7.8	-	360	-	7.3	-	74	-	-/PVC/geschöpft
RÖ-Quelle 2 oben	-	-	10.0	-	430	-	7.4	-	100	-	-/PVC/geschöpft
RÖ-Bach	-	-	17.8	-	320	-	8.1	-	98	-	-/Oberflächengewässer/geschöpft
T-Pm Ref	1.9	0.5	11.0	-	780	-	7	-	12	-	-/PVC 2"/Nalgene
T-Pm Ref2	-	-	-	12.0	-	721	-	7.2	-	40	-/PVC 4 1/2"/Nalgene
T-Pm 1 (T-1)	0.9	1	11.7	12.2	700	722	7.1	7.1	2	9	-/PVC 4 1/2"/Nalgene
T-Pm 2 (T-2)	1.7	1	13.1	12.3	580	622	7.1	7.1	58	50	-/PVC 2"/Nalgene
T-Pm 3 (T-3)	1.8	1	11.3	12.4	370	671	7.5	7.2	45	8	-/PVC 2"/Nalgene
	November	November	November		November		November		November		
M-PM1 (M-1)	-	0	12.5		342		6.5		20		-/Eisen 1"/geschöpft
M-PM2 (M-2)	-	0	12.0		188		6.5		20		-/Eisen 1"/geschöpft
M-PM3 (M-3)	-	0	12.7		582		6.4		20		-/Eisen 1"/geschöpft
M-PM-REF	-	1	11.5		141		6.5		15		-/Eisen 4 1/2"/Nalgene
[1] Handpumpe Nalgene™, PVC Schlauch, PP- bzw. PMP-Gefäss											
[2] OK Terrain											
[3] Einlauf											
A: Dietfurt, D: Seebruck, G: Simbach, RI: Uttendorf, RÖ: Landau, T: Neumarkt, M: Altheim											

Tabelle A-2: Grundwasserdaten Labor (Bachema)

Probe	Sb (µg/l)		Pb (µg/l)		Cd (µg/l)		Cu (µg/l)		Ni (µg/l)		Zn (µg/l)		DOC (mg/l)	
	Juni	Oktober												
A-RB 1 (A-1)	0.32	0.21	0.14	0.47	<0.1		<5		9		<10		1.8	
A-RB 2 (A-2)	2.6	1.5	0.38	0.45	<0.1		5		5		<10		4.1	
A-RB 3 (A-3)	0.53	0.41	0.43	0.62	<0.1		<5		5		<10		1.4	
A-RB 4 (A-4)	0.22	<0.1	0.18	0.26	<0.1		<5		6		<10		1.9	
D-P 10 (Ref)	0.21	0.2	0.22	0.3	<0.1		<5		6		1100		9.4	
D-Dränage	0.22		0.38		<0.1		<5		8		<10		9.6	
D-Pm1		17		0.58										
D-Pm2		53		1.5										
G-Ref	0.059		0.24		<0.1		<5		<5		<10		<1.0	
G-RP 1	0.072		<0.1		<0.1		<5		<5		29		5.8	
G-BS 3	2.5		1.3		<0.1		<5		<5		<10		1.9	
G-Porenw. u	5.4		27		<0.1		<5		<5		<10		1.5	
G-Porenw. o	1.7		5		<0.1		<5		<5		<10		2.8	
RI-Q. Ref.	0.11		0.29		<0.1		<5		<5		16		<1.0	
RI-Q. o	1.1		50		1.8		88		49		1400		21	
RI-Q. u	0.03		0.25		<0.1		<5		<5		13		1.5	
RÖ-Q. u	0.017		<0.1		<0.1		<5		<5		<10		<1.0	
RÖ-Q. o	0.01		<0.1		<0.1		<5		<5		<10		<1.0	
RÖ-Bach	1.2		<0.1		<0.1		<5		<5		<10		3.5	
T-Pm Ref	0.49	0.83	7.2	1.5	<0.1		<5		14		39		7.7	
T-Pm 1 o (T-1)	0.37	0.34	<0.1	0.77	<0.1		<5		12		<10		2.7	
T-Pm 2 u (T-2)	3.6	1.3	0.29	0.24	<0.1		<5		<5		20		5.2	
T-Pm 3 (T-3)	9.4	2.2	4.8	0.61	<0.1		6		<5		20		7.8	
	November		November		November		November		November		November		November	
M-PM1 (M-1)	2.03		26.7		0.7		179		40		499		29	
M-PM2 (M-2)	2.47		4		0.8		32		8		529		9.7	
M-PM3 (M-3)	3.21		28.8		0.3		43		25		150		59	
M-PM-REF (M-Ref)	0.095		<0.1		<0.1		<5		<5		22		1.5	
Bach	0.082		<0.1		<0.1		<5		<5		13			
PM/Bach (M-Bach)	0.26		0.6		<0.1		9		<5		64			

A: Dietfurt, D: Seebruck, G: Simbach, RI: Uttendorf, RÖ: Landau, T: Neumarkt, M: Altheim

Tabelle A-3: Grundwasserdaten EAWAG (Juni 2001)

Probe	Sb tot µg/l	Sb(III) µg/l	TOC mmol/l	Na mmol/l	K mmol/l	Mg mmol/l	Ca mmol/l	Cl mmol/l	NO3 mmol/l	SO4 mmol/l	HCO3- mmol/l
G-Ref	0.04	nb	nb	0.084	0.065	0.872	1.208	0.024	0.098	0.098	3.500
G-Porenw. u	4.80	0.04	nb	0.050	0.056	0.959	1.485	0.016	0.062	0.088	4.230
G-RP 1	0.13	nb	nb	0.058	0.071	0.991	0.715	0.022	<0.02	<0.05	nb
G-BS 3	2.47	0.10	nb	0.035	0.072	0.803	2.245	0.027	0.343	0.129	4.840
G-Porenw. o	2.30	0.08	nb	0.051	0.068	1.029	1.453	0.018	0.096	0.092	nb
Rö-Q. o	0.12	0.03	nb	0.173	0.017	0.073	2.144	0.052	0.253	0.076	3.920
Rö-Q. u	0.17	0.04	nb	0.091	0.015	0.062	1.909	0.040	0.111	0.045	3.460
Rö-Bach	1.19	0.02	nb	0.100	0.007	0.065	1.792	<0.02	<0.02	<0.05	3.290
Ri-Q. Ref.	0.09	nb	nb	0.311	0.026	1.099	1.923	0.102	0.165	0.194	5.310
Ri-Q. u	0.04	nb	nb	0.119	0.009	0.459	2.425	0.129	0.253	0.120	5.050
Ri-Q. o	0.09	nb	nb	0.104	0.014	0.214	3.667	0.030	0.180	0.235	6.320
T-Pm Ref2 (T-4)	0.19	nb	nb	0.201	0.095	0.960	3.278	0.051	<0.02	0.094	7.590
T-Pm 1 (T-1)	0.20	0.00	nb	0.080	0.014	0.927	3.115	0.027	<0.02	0.092	7.100
T-Pm 2 (T-2)	3.30	0.02	nb	0.058	0.016	0.678	2.864	<0.02	<0.02	0.066	6.270
T-Pm 3 (T-3)	6.17	0.08	nb	0.075	0.032	0.712	1.910	0.044	<0.02	0.096	4.280
A-RB 1 (A-1)	0.28	0.00	nb	0.085	0.076	0.847	3.858	0.209	<0.02	0.161	7.740
A-RB 2 (A2)	2.22	0.05	nb	0.139	0.138	0.489	3.400	0.035	0.230	0.116	6.680
A-RB 3 (A-3)	0.35	0.05	nb	0.046	0.044	0.818	3.704	0.057	0.219	0.158	7.980
A-RB 4 (A-4)	0.11	0.00	nb	0.251	0.173	1.222	4.107	0.326	0.018	0.817	8.050
D-P 10 (Ref)	0.10	0.01	nb	0.443	0.166	0.897	1.710	0.413	<0.02	0.401	3.900
D-Pm 1	2.72	0.17	nb	0.629	0.206	0.820	1.175	0.096	0.018	0.084	3.960
D-Pm 2	37.50	0.13	nb	1.976	0.554	0.782	1.264	0.614	0.089	0.603	nb

A: Dietfurt, D: Seebruck, G: Simbach, Ri: Uttendorf, Rö: Landau, T: Neumarkt, M: Altheim

Tabelle A-4: Grundwasserdaten EAWAG (Oktober/November 2001)

Probenbezeichnung	Sb tot µg/l	Sb(III) µg/l	TOC mmol/l	Na mmol/l	K mmol/l	Mg mmol/l	Ca mmol/l	Cl mmol/l	NO3 mmol/l	SO4 mmol/l	HC03- mmol/l
T-Pm Ref2 (T-4)	0.21	0.04	4.698	0.087	0.010	0.84	1.91	0.031	<0.015	<0.05	1.000
T-Pm 1 (T-1)	0.31	0.02	4.561	0.078	0.015	0.64	1.92	0.037	<0.015	<0.05	0.883
T-Pm 2 (T-2)	1.45	<0.02	3.848	0.222	0.056	0.73	1.36	0.051	<0.015	0.097	0.750
T-Pm 3 (T-3)	1.46	0.14	3.838	0.065	0.020	0.84	2.00	0.056	<0.015	0.554	0.808
A-RB 1 (A-1)	0.51	0.02	4.631	0.183	0.084	0.80	3.61	0.245	0.014	0.256	1.183
A-RB 2 (A-2)	1.64	0.02	5.383	0.070	0.110	0.74	4.50	0.031	0.286	0.180	1.650
A-RB 3 (A-3)	0.37	<0.02	5.050	0.061	0.051	0.82	4.31	0.068	<0.015	0.194	1.600
A-RB 4 (A-4)	0.10	0.02	4.674	0.235	0.125	0.89	3.10	0.231	<0.015	0.629	1.133
D-P 10 (Ref)	0.46	0.02	2.753	0.300	0.141	0.71	1.38	0.271	<0.015	0.300	1.183
D-Pm 1	13.71	0.02	0.269	0.074	0.046	0.69	1.12	<0.01	<0.015	<0.05	3.017
D-Pm 2	25.22	0.02	0.218	0.035	0.020	0.67	1.02	<0.01	0.014	<0.05	2.392
M-PM1 (M-1)	3.82	<0.06	1.708	0.322	0.169	0.32	0.48	0.158	0.114	0.132	0.874
M-PM2 (M-2)	3.00	0.06	0.597	0.209	0.097	0.06	0.29	0.099	0.064	0.082	0.424
M-PM3 (M-3)	6.12	<0.06	1.100	0.326	0.182	0.15	0.28	0.116	0.071	0.096	0.623
M-PM-REF (M-Ref)	1.82	<0.06	0.075	0.270	0.049	0.09	<0.25	0.324	0.050	0.102	0.248
Bach	1.57	<0.06	0.082	0.252	0.038	0.07	<0.25	0.265	0.071	0.100	0.118
PM/Bach (M-Bach)	1.23	<0.06									

A: Dietfurt, D: Seebruck, G: Simbach, RI: Uttendorf, RÖ: Landau, T: Neumarkt, M: Altheim

Tabelle A-5: XRF-Daten Kugelfangmaterial Gesamtgehalte < 0.5 mm

Proben-Nr.	Einheit	Dietfurt	Dietfurt	Uttendorf	Neumarkt	Seebruck	Simbach	Landau	Landau	Altheim
		1	1	2	3	4	5	6	6	7
Na	%	0,440	0,418	0,337	0,474	0,95	0,58	0,348	0,507	3.19
Mg	%	1,637	1,593	0,547	1,593	3,000	1,731	0,938	0,944	0.8
Al	%	6,823	6,799	2,020	7,054	5,098	2,724	5,990	5,924	0.293
Si	%	18,04	17,70	15,95	22,41	19,36	13,05	23,47	23,59	0.49
P	%	0,0660	0,0651	0,0254	0,0621	0,0782	0,0718	0,0592	0,05804	0.328
S	µg/g	812,3	776,7	558,9	820,4	< 52	< 120	1667	1445	520
Cl	µg/g	9,6	10,9	20,8	23,6	< 7,9	< 14	47,2	50,3	56
K	%	2,097	2,070	0,7796	2,088	1,917	0,7642	1,615	1,608	0.08
Ca	%	9,934	9,923	17,82	2,590	7,521	12,70	1,570	1,574	0.44
Ti	%	0,3675	0,3598	0,07521	0,3538	0,2749	0,1573	0,2734	0,2596	0.02
V	µg/g	103,7	107,2	39,4	78,5	73,4	25,6	65,5	67,0	5.5
Cr	µg/g	114,6	118,2	100,0	89,5	142,2	87,2	82,1	102,3	32.7
Mn	%	0,1019	0,1010	0,06181	0,04404	0,06155	0,06639	0,07215	0,07918	0.02
Fe	%	3,456	3,475	1,612	3,182	3,044	5,421	2,555	2,686	0.84
Co	µg/g	15,6	< 14	< 9,7	20,7	32,6	68	< 10	11,2	45
Ni	µg/g	63,5	70,0	86,6	80,6	180,3	631	56,1	52,8	770
Cu	µg/g	139,2	181,3	383,7	261,1	917,4	3027	105,3	97,4	4426
Zn	µg/g	104,5	129,8	23,1	78,1	93,1	219,1	96,1	93,0	2149
Ga	µg/g	13,7	11,6	< 2,2	11,3	< 11	235	8,4	8,1	2130
Ge	µg/g	< 0,8	0,4	< 0,8	1,1	< 3,2	< 9,1	< 0,8	< 0,8	39
As	µg/g	21,0	15,1	< 6,6	< 6,9	< 44	< 1,0	< 8,5	< 8,3	1
Se	µg/g	< 0,6	0,5	< 0,6	0,5	17,2	75,8	0,8	< 0,7	419
Br	µg/g	3,6	3,7	1,2	3,0	< 2,5	< 7,1	3,3	3,0	32
Rb	µg/g	115,7	114,9	44,1	110,4	167,8	239,9	98,6	96,8	762
Sr	µg/g	384,7	387,9	340,0	176,8	190,2	306,2	113,7	115,5	279
Y	µg/g	18,0	17,4	6,1	18,5	< 6,4	< 21	16,2	15,4	110
Zr	µg/g	114,7	119,8	57,2	180,3	129,0	199,2	178,0	168,2	515
Nb	µg/g	12,9	12,9	2,5	13,5	10,5	5,5	9,2	9,0	5.2
Mo	µg/g	1,4	0,9	1,4	0,7	2,5	< 2,2	< 0,8	0,8	8.3
Ag	µg/g	< 0,3	0,4	< 0,3	< 0,2	3,9	9,9	< 0,2	0,4	31.9
Cd	µg/g	0,6	< 0,3	0,6	0,5	5,3	14,8	0,5	0,5	84.8
In	µg/g	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,7	< 1,4	< 0,3	< 0,3	4.6
Sn	µg/g	7,2	6,2	1,9	3,3	< 0,8	< 1,7	2,1	3,1	6.3
Sb	µg/g	35.2	37.6	85.8	100.7	1881	5947	109.6	110.4	17460
Te	µg/g	0,4	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,4	4,0	0,6	< 0,3	2.6
I	µg/g	< 1,0	0,7	< 1,0	< 1,0	0,6	6,7	1,9	1,9	10
Cs	µg/g	6,9	5,5	< 1,8	2,7	< 2,1	< 3,4	2,8	3,5	8.3
Ba	µg/g	364,7	362,3	215,3	441,3	175,4	87,3	344,9	358,3	6.7
La	µg/g	20,6	16,9	8,2	22,7	5,2	< 4,1	18,5	19,6	8.5
Ce	µg/g	45,7	43,4	20,2	52,8	23,8	13,2	45,8	43,7	11
Pr	µg/g	< 7,3	< 7,4	< 7,5	12,2	< 7,3	< 8,5	8,9	11,2	20.2
Nd	µg/g	15,1	26,4	< 9,7	26,3	< 9,5	< 11	16,9	27,7	21
Sm	µg/g	17,0	16,2	15,2	15,7	16,1	24,1	15,5	14,5	33.6
Hf	µg/g	< 5,9	< 6,6	< 9,3	< 7,0	< 19	< 62	< 4,4	< 4,4	160
Ta	µg/g	< 12	< 13	< 19	< 15	< 36	< 100	< 9,6	< 9,2	220
W	µg/g	4,5	< 4,1	< 3,7	2,7	20,9	49	3,9	< 3,2	68
Hg	µg/g	2,0	1,3	< 1,3	< 1,3	13,1	123,5	< 1,4	< 1,4	409
Tl	µg/g	< 2,8	< 2,7	< 2,3	< 2,6	67,0	504	< 3,1	< 3,0	2151
Pb	µg/g	1919	1852	1443	1991	35140	111000	3257	3129	515800
Bi	µg/g	8,9	6,9	5,5	8,4	342,1	1131	19,2	18,7	5142
Th	µg/g	27,6	28,7	23,4	7,2	< 13	< 39	< 2,7	< 2,7	180
U	µg/g	< 2,2	< 2,2	< 1,6	< 2,0	7,6	< 10	< 1,9	< 1,9	48

Tabelle A-6: XRF-Daten Kugelfangmaterial Gesamtgehalte in verschiedenen Fraktionen

Seebuck	Seebuck	Neusarkt	Neusarkt	Neusarkt	Diefurt	Diefurt	Simbach	Simbach	Simbach	Landsau	Landsau	Landsau
6	7	8	9	10	11	12	13	13	14	15	16	17
2-5 mm	0.5-2 mm	5-10 mm	2-5 mm	0.5-2 mm	2-5 mm	0.5-2 mm	2-5 mm	2-5 mm	0.5-2 mm	5-10 mm	2-5 mm	0.5-2 mm
1.14	1.22	1.15	0.70	0.57	0.57	0.35	1.13	1.10	0.88	0.56	0.68	0.54
3.19	2.78	1.40	1.28	1.36	1.76	1.58	2.26	2.28	2.44	0.60	0.81	0.69
4.78	4.90	5.83	5.53	6.17	5.34	6.14	2.28	2.22	2.49	4.04	4.76	4.15
20.11	21.13	26.23	20.85	21.38	18.21	17.40	12.94	12.77	12.97	27.08	24.81	24.10
0.08	0.07	0.13	0.09	0.07	0.06	0.06	0.08	0.09	0.11	0.04	0.05	0.05
52.00	40.00	120.00	83.00	39.01	63.10	177.30	150.00	150.00	150.00	1518	38.00	36.40
9.00	6.90	16.00	11.00	8.50	65.10	101.60	20.00	19.00	20.00	352.10	61.90	118.10
1.89	1.94	1.81	1.85	1.76	1.23	1930.00	0.71	0.71	0.73	1.28	1.47	1.35
9.08	7.14	4.94	3.81	2.66	13.50	10.44	18.61	19.06	16.64	1.60	3.63	4.16
0.26	0.25	0.28	0.31	0.34	0.29	0.34	0.13	0.13	0.13	0.17	0.22	0.18
63.50	56.00	53.60	84.30	88.68	84.10	98.30	15.10	11.40	11.90	50.50	64.90	50.00
148.50	136.10	230.00	163.50	151.80	161.50	154.30	176.20	184.40	134.10	282.80	262.20	176.80
0.05	0.04	0.06	0.06	0.05	0.09	0.10	0.08	0.08	0.06	0.07	0.08	0.07
2.71	2.35	5.35	4.94	3.84	3.08	3.36	0.42	9.62	4.64	2.40	2.74	2.16
32.20	24.00	33.00	26.90	22.21	14.00	14.00	42.00	44.00	38.00	8.80	12.00	9.50
1.63	87	831	334	1.22	81.70	78.40	891	886	535	90	106	81
595	240	3847	1614	439	361	114	4109	4195	2495	158.10	190.10	184.10
51.40	53.10	88.10	88.10	87.51	94.90	101.60	153.00	163.00	171.20	53.70	139.90	68.30
12.00	8.10	310.00	29.40	7.80	7.20	4.00	434.00	451.00	445.00	3.30	7.00	4.00
3.30	2.20	10.00	5.10	2.20	2.00	1.30	15.00	15.00	15.00	0.80	1.80	1.10
47.00	30.00	1.00	71.00	29.01	26.00	15.00	1.00	1.00	1.00	10.00	26.00	13.00
19.20	9.30	95.00	26.40	8.90	7.50	2.20	135.30	133.90	134.80	1.60	7.40	2.30
2.70	1.70	7.80	4.00	7.50	10.90	6.00	11.00	12.00	11.00	2.80	7.40	3.70
1.61	148	230	1.65	1.40	1.14	1.21	3.23	3.37	3.50	70.70	116.80	83.30
207	193	283	306	260	434	364	369	389	377	61.00	164.20	154.10
6.80	4.30	22.00	11.00	4.20	3.60	4.60	34.00	36.00	36.00	1.30	3.70	1.90
126.20	117.50	217.80	192.90	185.60	108.10	114.90	260.80	275.90	275.90	116.70	145.20	113.50
8.90	9.00	6.50	8.60	13.31	11.20	13.20	2.20	2.00	1.90	5.60	9.80	5.30
3.20	3.30	6.40	3.40	1.50	2.30	2.60	3.60	3.20	3.20	10.60	7.50	4.70
0.50	0.40	1.20	0.70	2.70	0.40	0.30	17.30	16.40	14.20	0.70	0.40	0.30
5.90	2.70	23.80	10.90	3.70	2.10	1.20	23.50	25.10	20.30	1.20	3.00	1.10
0.70	0.60	1.40	0.60	0.60	1.10	0.30	1.80	2.00	1.90	0.30	0.50	0.40
0.80	0.50	2.00	1.10	0.50	99.50	19.20	2.70	2.70	2.70	0.30	0.50	0.30
2031	1894	6876	3086	1093	438	160	9319	9406	9322	380	973	348
1.50	0.90	4.40	2.70	1.50	0.30	0.30	6.20	4.20	5.80	0.40	1.00	0.30
1.10	1.00	5.60	2.90	1.00	1.20	1.00	10.20	10.50	7.50	0.80	1.00	1.00
2.10	1.90	3.30	1.90	1.90	1.70	3.10	4.70	4.80	4.90	1.20	1.90	1.50
149	182	109	176	370	234	332	45	48	61	193	246	256
5.80	4.40	3.60	6.00	13.31	9.00	13.80	4.80	4.80	5.20	7.70	11.50	15.90
15.60	21.10	5.20	20.00	42.91	31.80	41.80	6.00	6.00	11.80	19.90	25.70	31.20
7.90	7.20	7.50	6.30	7.10	10.70	13.40	9.60	9.60	10.00	7.10	7.30	7.40
11.30	9.30	8.60	8.20	25.71	12.00	8.40	12.00	12.00	13.00	9.30	11.80	12.70
16.10	15.10	26.50	22.30	19.41	15.60	16.70	28.90	27.90	27.20	14.80	16.80	15.50
16.00	9.40	73.00	32.00	11.01	10.00	6.50	92.00	85.00	71.00	5.40	7.20	6.20
30.00	17.00	120.00	57.00	23.01	21.00	14.00	140.00	150.00	110.00	12.00	15.00	13.00
25.20	20.30	85.00	52.80	18.91	17.10	5.00	96.00	82.00	52.00	4.00	14.30	8.30
10.40	5.60	148.00	42.30	5.90	5.50	5.00	165.00	204.00	164.00	1.70	3.20	1.90
92.50	27.80	563	193	16.71	8.60	5.20	788	794	797	3.70	13.10	4.60
38238	22380	124180	50428	21520	86760	7382	176908	182280	181480	4987	18978	6848
367	206	1248	561	193	154	56	1763	1866	1937	33	172	53
14.00	9.00	44.00	22.00	9.00	7.90	4.60	63.00	65.00	64.00	3.50	7.90	4.20
6.20	5.20	11.00	15.50	4.70	3.10	2.50	16.00	17.00	17.00	1.70	1.50	1.90

Tabelle A-7: Berechnete Gesamtgehalte Pb und Sb

	Probe	Gewicht (g)	Sb mg/kg	Pb mg/kg	Sb/Pb
Seebruck	Gesamtprobe o. Kugeln	2'464			
	> 10 mm	168			
	10 bis 5 mm	207	1882	37'500	0.05
	5.0 bis 2.0 mm	372	2031	38'230	0.05
	2.0 bis 0.5 mm	653	1094	22'380	0.05
	<0.5 mm	1064	1881	35'140	0.05
	Kugeln 5-10mm	20	20'000	1'000'000	0.02
	Durchschnitt Kugelfang		1713	37'721	0.05
Landau	Gesamtprobe o. Kugeln	2'191			
	> 10 mm	360			
	10 bis 5 mm	172	300	4'907	0.06
	5.0 bis 2.0 mm	303	973	18'970	0.05
	2.0 bis 0.5 mm	428	348	6'848	0.05
	<0.5 mm	928	110	3'193	0.03
	Kugeln >10mm	15	20'000	1'000'000	0.02
	Kugeln 5-10mm	19	20'000	1'000'000	0.02
Durchschnitt Kugelfang		578	21'069	0.03	
Dietfurt	Gesamtprobe o. Kugeln	2'202			
	> 10 mm	585			
	10 bis 5 mm	279			
	5.0 bis 2.0 mm	320	438	16'760	0.03
	2.0 bis 0.5 mm	407	160	7'302	0.02
	<0.5 mm	611	36	1'886	0.02
	Kugeln >10mm	6	20'000	1'000'000	0.02
	Kugeln 5-10mm	39	20'000	1'000'000	0.02
Durchschnitt Kugelfang		497	24'032	0.02	
Uttendorf	Gesamtprobe o. Kugeln	2'202			
	> 10 mm	50			
	10 bis 5 mm	31			
	5.0 bis 2.0 mm	348	299	4'894	0.06
	2.0 bis 0.5 mm	809	169	2'918	0.06
	<0.5 mm	963	86	1'443	0.06
	Kugeln >10mm	0	0	0	
	Kugeln 5-10mm	125	20'000	1'000'000	0.02
Durchschnitt Kugelfang		1'216	56'182	0.02	
Simbach	Gesamtprobe o. Kugeln	2'248			
	> 10 mm	176			
	10 bis 5 mm	480			
	5.0 bis 2.0 mm	412	9'486	176'000	0.05
	2.0 bis 0.5 mm	620	9'322	181'400	0.05
	<0.5 mm	560	5'947	111'000	0.05
	Kugeln >10mm	97	20'000	1'000'000	0.02
	Kugeln 5-10mm	121	20'000	1'000'000	0.02
Durchschnitt Kugelfang		7'048	188'654	0.04	
Neumarkt	Gesamtprobe o. Kugeln	3'398			
	> 10 mm				
	10 bis 5 mm	274	6'076	124'100	0.05
	5.0 bis 2.0 mm	84	3'086	59'420	0.05
	2.0 bis 0.5 mm	240	1'093	21'520	0.05
	<0.5 mm	2'800	101	1'991	0.05
	Kugeln 5-10mm	130	20'000	1'000'000	0.02
	Durchschnitt Kugelfang		1'437	50'972	0.03
Altheim	Gesamtprobe o. Kugeln	3'711			
	> 10 mm	296			
	10 bis 5 mm	922			
	5.0 bis 2.0 mm	887	12'560	370'800	0.03
	2.0 bis 0.5 mm	797	14'900	428'800	0.03
	<0.5 mm	809	17'460	515'800	0.03
	Kugeln >10mm	203	20'000	1'000'000	0.02
	Kugeln 5-10mm	271	20'000	1'000'000	0.02
Durchschnitt Kugelfang		11'139	373'180	0.03	

Tabelle A-8: Eluate (Batch) von Kugelfangmaterial (Fraktion <0.5 mm)

Proben- bezeichnung	W:S	Sb µg/l	Pb µg/l	Ni µg/l	Cu µg/l	Zn µg/l	Cd µg/l	As µg/l	Se µg/l	B µg/l	Bi µg/l	Tl µg/l	Hg µg/l
G-2	1	5160	20660	22	100	36	<2	<2	<2	68	18	<2	500
G-3	3	6060	3400	18	84	12	<2	<2	<2	32	6	<2	260
G-4	6	5800	660	14	68	10	<2	4	<2	24	2	<2	140
G-5	10	4660	6060	52	228	16	<2	<2	<2	12	2	<2	66
G-6	20	5800	37060	8	70	2	<2	<2	<2	10	10	<2	30
RI-2	1	440	38	20	84	6	4	2	2	26	60	<2	<20
RI-3	3	990	440	14	38	22	<2	4	<2	28	8	<2	<20
RI-4	6	640	380	10	58	12	<2	2	<2	10	4	<2	<20
RI-5	10	480	300	6	44	14	<2	<2	<2	<2	2	<2	<20
RI-6	20	390	260	4	40	16	<2	2	2	<2	2	<2	<20
RI-2	1	4640	180	12	90	14	<2	2	<2	68	2	<2	<20
RI-3	3	2620	140	4	48	8	<2	<2	<2	26	2	<2	<20
RI-4	6	1820	120	2	42	10	<2	2	<2	4	<2	<2	<20
RI-5	10	1160	90	<2	30	8	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<20
RI-6	20	1380	6180	<2	14	2	<2	2	12	280	200	<2	2280
T&1	0.5	920	320	18	194	32	<2	2	<2	<2	2	<2	<20
T&2	1	880	240	18	140	32	<2	<2	<2	4	<2	<2	<20
T&3	3	690	280	12	98	18	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<20
T&4	6	520	520	16	110	30	2	2	<2	<2	<2	<2	<20
T&5	10	360	110	4	52	12	<2	2	<2	<2	<2	<2	<20
T&6	20	200	70	<2	38	6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<20
A-2	1	220	4	12	76	4	<2	2	<2	34	<2	<2	<20
A-2	1	340	4	10	78	2	<2	4	<2	34	<2	<2	<20
A-3	3	200	28	8	64	12	<2	2	<2	12	<2	<2	<20
A-4	6	180	34	6	48	16	<2	2	<2	8	<2	<2	<20
A-5	10	190	40	4	40	14	<2	<2	<2	4	<2	<2	<20
A-6	20	120	560	10	56	24	<2	6	<2	<2	<2	<2	<20
D-1	0.25	5367											
D-1	0.25	5614	1290										
D-2	0.8	4276	2340										
D-3	1	5367	1330										
D-3	1	5215	1540										
D-4	3	4874	1250										
D-4	3	5138	1300										
D-5	6	4748	1110										
D-5	6	4717	1320										
D-6	10	4665	1240										
D-6	10	4507	960										
M-1	1	570	96000										
M-1	1	546											
M-2	3	2236	158000										
M-2	3	2660											
M-3	6	3824	195000										
M-3	6	4364											
M-4	10	2622	183000										
M-4	10	2878											
M-5	20	1188	218000										
M-5	20	1150											

A: Dietfurt, D: Seebuck, G: Simbach, RI: Uttendorf, RÖ: Landau, T: Neumarkt, M: Altheim

Tabelle A-9: Eluate (Batch) von Kugelfangmaterial (Fraktion <0.5 mm)

Proben- Bezeichnung	W:S	pH	TOC	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	NO3	HC03
			mg C/l	mmol/l							
G-2	1	8.21	2.22	0.043	0.010	0.250	0.3	0.056	0.198	0.066	1.185
G-3	3	7.51	1.28	0.026	0.003	0.070	0.58	0.020	0.049	0.071	1.060
G-4	6	7.76	1.13	0.017	0.002	0.050	0.46	0.011	0.033	0.049	0.921
G-5	10	7.81	0.82	0.009	0.002	0.040	0.41	0.006	0.025	0.029	0.863
G-6	20	7.86	0.69	0.004	0.001	0.020	0.3	0.006	0.020	0.021	0.718
Rö-2	1	8.54	8.49	0.067	0.004	0.100	3.1	0.254	0.229	<0.2	3.263
Rö-3	3	8.35	4.39	0.048	0.005	0.130	1.99	0.076	0.049	0.021	2.719
Rö-4	6	8.22	2.85	0.026	0.003	0.070	1.27	0.039	0.032	0.021	1.909
Rö-5	10	8.2	2.37	0.017	0.002	0.050	0.92	0.023	0.026	0.014	1.495
Rö-6	20	8.12	1.76	0.022	0.001	0.030	0.68	0.014	0.021	0.009	1.202
RI-2	1	7.75	1.59	0.304	0.008	0.200	0.3	0.085	0.260	<0.2	1.279
RI-3	3	7.93	1.69	0.100	0.003	0.070	0.36	0.031	0.095	0.021	1.078
RI-4	6	8.01	0.91	0.052	0.002	0.040	0.3	0.017	0.054	0.008	0.869
RI-5	10	7.98	0.96	0.035	0.001	0.030	0.26	0.011	0.041	0.004	0.799
RI-6	20	7.89	0.44	0.017	0.000	0.010	0.23	0.008	0.027	<0.2	0.668
Ta-1	1	8.59	3.85	0.067	0.016	0.400	1.9	0.197	0.239	<0.2	2.611
Ta-2	3	8.37	3.72	0.030	0.008	0.200	0.82	0.042	0.052	0.021	1.513
Ta-3	6	8.21	1.85	0.017	0.005	0.120	0.53	0.025	0.034	0.016	1.068
Ta-4	10	8.05	1.12	0.013	0.003	0.080	0.39	0.011	0.025	0.007	0.888
Ta-5	20	7.73	1.10	0.009	0.002	0.050	0.26	0.007	0.020	<0.01	0.714
Ta-6	1	8.43	4.16	0.067	0.012	0.300	2.1	0.065	0.239	0.214	3.237
A-3	3	8.25	4.41	0.043	0.008	0.190	1.44	0.031	0.073	0.254	2.215
A-4	6	8.28	2.46	0.026	0.005	0.110	0.99	0.014	0.036	0.150	1.656
A-5	10	8.13	2.29	0.017	0.003	0.080	0.75	0.011	0.027	0.164	1.322
A-6	20	8.16	1.29	0.009	0.002	0.050	0.54	0.006	0.021	0.107	1.015
D-1	0.25	8	5.53	<0.2				1.267	0.103		0.768
D-1	0.25			<0.2				1.219	0.096		
D-2	0.8	7.9		<0.2				0.346	0.034		1.633
D-2	0.8	7.88		<0.2				0.368	0.043		1.658
D-3	1	7.78	2.06	<0.2	0.087	0.230	1.17	0.263	0.044	0.257	1.675
D-3	1	7.65	1.96	<0.2	0.080	0.220	1.14	0.260	0.044	<0.02	1.667
D-4	3	8.1	0.57	<0.2	0.040	0.090	0.6	0.111	0.021	<0.02	1.033
D-4	3	8.09	0.67	<0.2	0.037	0.090	0.55			<0.02	1.133
D-5	6	8.23	0.23	<0.2	0.030	0.080	0.42	0.071	0.017	<0.02	0.867
D-5	6	8.25	0.27	<0.2	0.030	0.080	0.43	0.074	0.017	<0.02	0.967
D-6	10	8.37	0.13	<0.2	<0.03	<0.05	0.34	0.039	0.013	<0.02	0.760
D-6	10	8.35	0.30	<0.2	<0.03	0.050	0.37	0.050	0.014	<0.02	1.592
M-1	1	10.45	4.06	<0.2	0.067	<0.05	0.008	<0.01	<0.05	<0.02	0.211
M-2	3	10.5	1.73								
M-2	3	10.51	1.80	0	0	0	0	0	0	0	0.140
M-3	6	10.46	1.16								
M-3	6	10.46	1.05	0	0	0	0	0	0	0	0.068
M-4	10	10.4	0.81								
M-4	10	10.42	0.70	0	0	0	0	0	0	0	0.048
M-5	20	10.22	0.46								
M-5	20	10.24	0.51	0	0	0	0	0	0	0	0.023

A: Dietfurt, D: Seebruck, G: Simbach, RI: Uttendorf, Rö: Landau, T: Neumarkt, M: Altheim

Tabelle A-10: Oxalatextraktionen (1g/l; Fraktion <0.5 mm)

	Konz. in Lösung	Konz. in Lösung	XRF-Gehalt			
	Sb(III) µg/l	Sb(V) µg/l	Sbtotal mg/kg	Sb(III) %	Sb(V) %	Residual-Sb %
Dietfurt	1	25	36	2.3	69.0	28.7
Landau	1	63	110	0.6	57.7	41.8
Seebruck	665	503	1881	35.3	26.8	37.9
Neumarkt	1	48	101	0.7	47.8	51.5
Uttendorf	4	40	86	5.0	46.4	48.7
Simbach	396	2085	5947	6.7	35.1	58.3
Altheim	4695	4755	17460	26.9	27.2	45.9

Tabelle A-11: Desorptionsexperimente als Funktion des pH (100 g/l; <0.5 mm)

	pH	Sb	Total conc Sb	Sb _{desorbiert}
		µg/l	mg/kg	%
Neumarkt	3.92	238	100.7	2.4
	4.9	235		2.3
	5.13	293		2.9
	5.59	262		2.6
	6.13	231		2.3
	6.22	238		2.4
	6.6	245		2.4
	6.9	223		2.2
	6.94	227		2.3
	7.92	230		2.3
	8.01	224		2.2
	8.05	238		2.4
	8.1	238		2.4
	7.92	626		6.2
8.32	734	7.3		
9.36	733	7.3		
10.48	732	7.3		
Dietfurt	4.74	145	36.4	4.0
	4.87	146		4.0
	5.84	148		4.1
	6.11	127		3.5
	6.74	72		2.0
	7.23	77		2.1
	7.72	204		5.6
	7.88	209		5.7
	9.81	214		5.9
	10.75	253		7.0
11.03	328	9.0		
11.12	335	9.2		

Tabelle A-12: Säuleneluat nach BUWAL für Kugelfang (unsortiert) Seebruck

W:S	pH-Wert	Sb tot <i>µg/l</i>	Sb III <i>µg/l</i>	Pb <i>µg/l</i>	Na mmol/l	K mmol/l	Mg mmol/l	Ca mmol/l	Cl mmol/l	SO4 mmol/l	TIC mmol/l
0.25	7.88	3913	1.04	115	<0.2	0.142	0.410	1.950	0.137	0.016	1.542
0.25		3923									
0.63	8.10	3678	1.33	151	<0.2	0.082	0.220	1.610	<0.02	0.006	1.025
0.63		3596									
0.93	8.13	3315	2.13	193	<0.2	0.071	0.160	1.270	<0.02	0.006	0.767
0.93		3054									
1.94	8.10	2578	2.67	289	<0.2	0.048	0.110	0.880	<0.02	0.007	0.458
1.94		2670									
2.94	7.94	2653	3.36	220	<0.2	0.034	0.070	0.680	<0.02	0.003	0.317
2.94		2580									
5	7.98	2061	1.94	261	<0.2	<0.02	0.060	0.600	<0.02	0.000	0.208
5		2148									
6.71	8.16	1392	5.64	640	<0.2	<0.02	0.050	0.540	<0.02	0.001	0.175
6.71		1353									
8.41	8.00	1337	4.86	139	<0.2	<0.02	<0.05	0.420	<0.02	0.003	0.083
8.41		1303									
9.52	8.10	1291	4.96	892	<0.2	<0.02	<0.05	0.410	<0.02	0.000	0.117
9.52		1284									
11	8.03	832	4.31	79	<0.2	<0.02	<0.05	0.390	<0.02	0.001	0.117
11		875									
12.84	8.02	740	4.49	1361					<0.02	0.000	0.125
12.84		716	4.95								

ANHANG B: Thermodynamische Grundlagen für geochemische Modellierung

Die thermodynamischen Berechnungen wurden mit Hilfe des geochemischen Programms PHREEQC durchgeführt. Die relevanten chemischen Gleichungen und Gleichgewichtskonstanten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die verwendeten Konstanten wurden in den meisten Fällen aus der thermodynamischen Datenbank des PHREEQC übernommen. Angepasst wurden die Reaktionsgleichungen mit Blei und Tonoberflächen gemäss Bruggenwert und Kamphorst (1982) und Lothenbach (1996). Aus Übersichtsgründen sind für Lösungsgleichgewichte lediglich die Spezies, die Pb^{2+} und $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ als Komponente enthalten, angegeben. Für die Berechnungen wurden der Einfachheit halber Standardbedingungen (25°C, 1 bar) angenommen. Aktivitätskorrekturen für Lösungs- und Mineralgleichgewichte erfolgten gemäss der Debye-Hückel-Approximation; die Ionenaustauschreaktionen wurden gemäss der Gaines-Thomas-Konvention berücksichtigt (Appelo und Postma, 1993). Die Adsorptionreaktionen an Eisenoxid und Ton erfolgten gemäss dem diffusiven Doppelschichtmodell (Dzombak und Morel, 1990; Lothenbach, 1996).

Chemische Gleichung	$\text{Log}K_o^1$	Bemerkungen
Lösungsgleichgewichte		
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$	1.60	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2$	1.80	
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$	1.70	
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4$	2.75	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	3.47	
$\text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{PbHCO}_3^+$	2.90	
$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{PbCO}_3$	7.24	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10.64	
$\text{Sb}(\text{OH})_6^- = \text{SbO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	2.93	
$\text{Sb}(\text{OH})_6^- + 2\text{H}^+ = \text{SbO}_2^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	2.39	
Mineralgleichgewichte		
$\text{PbCO}_3(\text{s}) = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.13	
$\text{PbSO}_4(\text{s}) = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.79	
$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.48	nur für dynamisches Modell
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31.20	nur für dynamisches Modell
$\text{CaSb}_2(\text{OH})_{12} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	-12.55	Konstante abgeschätzt unter Annahme, dass Löslichkeit von Sb = 4 mg/l und Ca = 0.5 mmol/l
Ionenaustausch-Gleichgewichte		
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2$	0.80	nach Bruggenwert und Kamphorst (1982)
$\text{Na}^+ + \text{X}^- = \text{NaX}$	0.00	
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{CaX}_2$	0.80	

Chemische Gleichung	LogK ₀ ¹	Bemerkungen
$Al^{3+} + 3X^{-} = AlX_3$	0.41	nur für Transportmodell verwendet
$AlOH^{2+} + 2X^{-} = AlOHX_2$	0.89	nur für Transportmodell verwendet
$H^{+} + X^{-} = HX$	1.00	
Adsorptions-Gleichgewichte		
$>FeO_sOH + Pb^{2+} = >FeO_sOPb^{2+}$	4.65	$>FeO_sOH$: "starke" Oberflächengruppe von FeOOH
$>FeO_wOH + Pb^{2+} = >FeO_wOPb^{2+}$	0.30	$>FeO_wOH$: "schwache" Oberflächengruppe von FeOOH
$>FeO_{s,w}OH + H^{+} = >FeO_{s,w}OH_2^{+}$	7.29	$[>FeO_sOH] = 0.2 * [>FeO_wOH]$
$>FeO_{s,w}OH = >FeO_{s,w}O^{-} + H^{+}$	-8.93	
$>Z_wOH + Pb^{2+} = >Z_wOPb^{2+}$	-2.10	nach Lothenbach (1996), nur "schwache" Oberflächengruppe berücksichtigt
$>Z_wOH + H^{+} = >Z_wOH_2^{+}$	7.30	$>Z_wOH$: "schwache" Oberflächengruppe an Tonkanten
$>Z_wOH + = >Z_wO^{-} + H_2O + H^{+}$	-8.90	$[>Z_wOH] = 5\%$ der KAK

¹K₀: Gleichgewichtskonstante unter Standardbedingungen (25 °C, 1 bar, Ionenstärke = 0 eq/l)