

Studie zur Evaluierung von
isotopenhydrologischen
Beweissicherungsverfahren

Isotopenhydrologische Indikatoren zur Bewertung des
Gefährdungspotentials durch Müllsickerwässer

Endbericht zu Projekt 1.03.00042 – 2001
Auftrag U-AW-900001/2001-La vom 8. Juni 2001
des Amtes der OÖ Landesregierung, Abt. Umweltschutz, Abfallwirtschaft
A-4020 Linz, Stockhofstr. 40

Robert Spendlingwimmer

ARC Seibersdorf research GmbH
Bereich Umwelt- und Lebenswissenschaften
Geschäftsfeld Wasser

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung - Zielsetzung	2
2. Messstellenauswahl und Probenahme	3
3. Methodische Grundlagen.....	5
4. Messergebnisse und Interpretation.....	9
5. Isotopenhydrologische Beweissicherung am Beispiel einer Massenabfaldeponie	15
6. Zusammenfassung	17
7. Aussichten und weitere Möglichkeiten.....	18
8. Verwendete Unterlagen - Literatur	19

1. Einleitung- Zielsetzung

Die bei einigen Deponien in Österreich gemessenen Tritiumgehalte (^3H) von Müllsickerwässern ergaben gegenüber den natürlichen Tritiumgehalten von Grundwässern oder auch gegenüber den rezenten ^3H -Niederschlagskonzentrationen extrem stark erhöhte Konzentrationen.

Die Tritiumkonzentrationen (^3H) erreichten dabei Werte, die bis zum 200-fachen über den ^3H -Gehalten der rezenten Niederschläge liegen.

Aufgrund dieser Isotopenanreicherung in den Sickerwässern aus Deponien ergeben sich besonders in Hinblick auf die Beweissicherung neue Untersuchungs- und Nachweismöglichkeiten. Tritium (^3H) das überschwere Wasserstoffisotop fungiert dabei als nahezu idealer Tracer, da es als Bestandteil des Wassers selbst vorliegt.

Besonders in Hinblick auf eine rasche und kostengünstige Beurteilung von Grundwasserbeeinflussungen aus Hausmülldeponien (Massenabfalldeponien) könnte dieser Methode künftig eine hohe Bedeutung zukommen, da hydrochemische Einflussfaktoren, Wechselwirkungen und hydrochemische Hintergrundwerte dabei nicht berücksichtigt werden müssen. Da die hohen ^3H -Gehalte vermutlich hausmüllspezifisch sind, ist aufgrund der Indikatoreignung auch eine klare Unterscheidung bzw. Zuordnung der Emissionsquelle denkbar (Industrie, Gewerbe, Landwirtschaft, Deponien).

Die ebenfalls starke Anreicherung von Deuterium (^2H) im Sickerwasser von Hausmülldeponien erfolgt vorwiegend durch eine Fraktionierung im Zuge der Methanproduktion in der Deponie, so dass daraus vor allem Rückschlüsse auf die biologische Aktivität der Deponie erwartet werden können (^{18}O , ^2H , ^{13}C).

Während bei hydrochemischen Schad- und Inhaltsstoffen innerhalb der Bodenlösungen oder im Grundwasser komplexe und teilweise verschleiende Wechselwirkungen und Austauschvorgänge eine Rolle spielen, ist dies für Tritium ohne Bedeutung. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit wird eine Früherkennung bzw. Gefährdungsabschätzung von potentiellen Belastungen ermöglicht, noch ehe sie hydrochemisch nachgewiesen werden können.

Grundsätzlich sollte die Methode zum unmittelbaren Nachweis von Sickerwasseremissionen (Dichtheit von Deponien) und deren Emissionspfade möglich sein.

Gleichzeitig liefern die isotopehydrologischen Messergebnisse auch in Hinblick auf die hydrogeologische und hydrodynamische Standortbewertung wesentliche Hinweise (Grundwasser Erneuerung und -Dynamik).

Zur verlässlichen Bewertung, ob die vorgeschlagene Methode einer „isotopehydrologischen Beweissicherung“ als Überwachungsmaßnahme bei Deponien und Altlasten eingesetzt werden kann, wurde seitens ARC Seibersdorf research in einem Anbot vom 23. April 2001 (Anbot Nr. 0032/01/1242) eine Machbarkeitsstudie vorgeschlagen.

Durch den systematischen Einsatz von Isotopenmessungen als Indikatoren für die Beeinflussung von Grundwässern durch Sickerwässer aus Deponien sollte zunächst die Eignung und Anwendbarkeit der Methode an ausgewählten Deponien in Oberösterreich exemplarisch untersucht und beurteilt werden.

Die Beauftragung seitens des Amtes der OÖ Landesregierung, Abt. Umweltschutz, Abfallwirtschaft (U-AW 880005/1-2001 Ha/Schm) erfolgte am 19. Juli 2001.

In der gegenständlichen ersten Projektphase waren zunächst nur grundsätzliche Untersuchungen zur Beurteilung der Machbarkeit vorgesehen (feasibility study). Erst nach positiven Resultaten der Voruntersuchungen sollten in einer weiteren Untersuchungsphase sowohl der Anreicherungsmechanismus (Herkunft), die Sensitivität und unmittelbare Anwendbarkeit untersucht werden.

Um eine verlässliche Aussage zur generellen Anwendbarkeit treffen zu können, sollten an 6-8 Deponiestandorten und spezifischen Altlasten in Oberösterreich Sickerwasserproben gezogen und hinsichtlich ihrer Isotopengehalte Tritium, Deuterium und Sauerstoff-18 Gehalte analysiert werden. Nach Auswertung und Bewertung der Messergebnisse sollten die weiteren Möglichkeiten und Erfolgsaussichten diskutiert werden.

Leistungsumfang (Projektphase 1):

- Erhebung und Bewertung der vorhandenen regionalen und fachspezifischen Unterlagen und Messergebnisse (Vorerhebung und wissenschaftliche Recherche)
- Auswahl und Evaluierung von ausgewählten und geeigneten Deponiestandorten und Altlasten in Oberösterreich für Vergleichsmessungen an Sickerwässern
- Probenahme und isotopenchemische Analyse der Sickerwasserproben auf Tritium (^3H), Deuterium (^2H) und Sauerstoff 18 (^{18}O)
- Projektmanagement, Bewertung und Darstellung der Ergebnisse in einem Abschlussbericht sowie Präsentation beim Auftraggeber

2. Messstellenauswahl und Probenahme

Da in Hinblick auf die Fragestellung eine sorgfältige Auswahl der Probenahmestellen von großer Bedeutung war, wurden seitens des Auftraggebers (HR DI W.Habelsberger) insgesamt 18 Deponien bzw. Altlasten innerhalb des oberösterreichischen Landesgebietes ausgewählt. Neben Lageplänen (Übersichtslageplan OÖ und im M 1:25000) wurde auch eine Liste mit Angaben zum Ort, Deponietyp, Status, Betreiber und Ansprechpartner übergeben (Tab.1). Zusammen mit einem Empfehlungsschreiben des Amtes der OÖ Landesregierung war nach Kontaktaufnahme und Terminvereinbarung die Probenahme im Regelfall problemlos.

In der Zeit zwischen 29.8.2001 und 22.10.2001 wurden an 18 Deponiestandorten Sickerwasserproben gezogen. Da bei einigen Deponien mehrere Sickerwassererfassungsstränge vorliegen, wurden in diesen Fällen je Standort bis zu 4 Einzelproben entnommen.

Von den insgesamt über 30 gezogenen Proben wurden nach einer weiteren Auswahl schließlich 23 Einzelproben hinsichtlich ihrer Isotopengehalte von Tritium (^3H), Deuterium (^2H) und Sauerstoff-18 (^{18}O) im Isotopenlabor Arsenal der ARC Seibersdorf research analysiert (vgl. Tab.2).

Dep. Nr.	Probennummer	Datum Probenahme	Bezeichnung der Deponie/Altlast	Probenmenge [l]
1	1a	12.09.01	Massenabfall	2
1		12.09.01	Massenabfall	2
1		12.09.01	Massenabfall	2
1		12.09.01	Massenabfall	2
1		12.09.01	Massenabfall	2
1		12.09.01	Massenabfall	2
1		12.09.01	Massenabfall	2
1	1b	12.09.01	Massenabfall	2
2	2	13.09.01	Massenabfall	2
3	3	13.09.01	Massenabfall	2
4	4	13.09.01	Reststoff	2
5	5	17.09.01	Massenabfall	1
6	6	04.09.01	Massenabfall	2
7	7	04.09.01	Reststoff	2
7		04.09.01	Reststoff	2
7		04.09.01	Reststoff	2
8	8a	26.09.01	Massenabfall	1
8	8b	26.09.01	Massenabfall	1
9	9	12.09.01	Reststoff	2
10	10	12.09.01	Reststoff	2
11	11	04.09.01	Reststoff	2
12	12	04.09.01	Massenabfall	2
13	13	22.10.01	Massenabfall	2
14	14	04.09.01	Reststoff	2
14		04.09.01	Reststoff	2
14		04.09.01	Reststoff	2
15	15a	26.09.01	Massenabfall	1
15	15b	26.09.01	Massenabfall	1
16	16	17.09.01	Massenabfall	
17	17a	29.08.01	Massenabfall	2
17	17b	29.08.01	Massenabfall	2
17	17c	29.08.01	Massenabfall	2
18	18	05.09.01	Massenabfall, Reststoff	2

Tab. 1 Messtellenauswahl - Probenahmeplan

3. Methodische Grundlagen

Tritium (^3H)

Tritium, ein radioaktives Isotop des Wasserstoffes, entsteht einerseits in geringen Mengen nach der Reaktion $^{14}\text{N} (n, ^3\text{H}) - ^{12}\text{C}$ durch die kosmische Strahlung in der Stratosphäre (ca. 4-5 TE), andererseits bewirkten die atmosphärischen Kernwaffenversuche seit 1952 eine weltweite künstliche "Markierung" des gesamten natürlichen Wasserkreislaufes. Weitere lokale bis regionale künstliche Tritiumemissionen stammen aus Atomkraftwerken, der Uhrenindustrie und anderen industriellen Anwendungen (Leuchtstoffröhrenproduktion, Farbenindustrie etc.). Über die Produktions- und Abfallkette gelangen tritiumangereicherte Abfälle letztendlich auch in Deponien.

1 TU (Tritium unit) = 1 TE (Tritium Einheit) = 0.119 Bq/l = 3.21 pCi/l entspricht einer Tritiumkonzentration von einem ^3H -Atom auf 10^{18} H-Atome. Die Halbwertszeit von Tritium beträgt 12,35 Jahre, es zerfällt unter β -Strahlung zu ^3He . Die Messung von Tritium erfolgt durch Direktmessung im Flüssigkeitszintillationsspektrometer, aufgrund der derzeit niedrigen ^3H -Konzentrationen der Niederschläge und im Grundwasser ist zur Erhöhung der Messgenauigkeit bzw. Herabsetzung der Nachweisgrenze eine elektrolytische Anreicherung erforderlich.

Maximalwerte in den Niederschlägen bis annähernd 10 000 TE traten im Jahre 1963 auf. Seither nimmt der Tritiumgehalt in den Niederschlägen kontinuierlich ab und liegt derzeit bei der N-Station Wien (Hohe Warte) bei ca. 13 TE.

Auf Grund des jahreszeitlich bedingten unterschiedlichen Luftmassenaustausches in der Atmosphäre tritt der ^3H -Gehalt in den Niederschlägen in einem ausgeprägten Jahresgang auf. Das winterliche ^3H -Minimum lag in den vergangenen Jahren bereits um 8 TE, die sommerlichen Maximalgehalte erreichten ca. 20 - 25 TE.

Tritium kann somit als natürlicher Tracer angesehen werden, dessen Input durch die Niederschlagsgehalte und deren Infiltrationsanteil definiert wird.

Da der Infiltrationsanteil der Niederschläge im Winterhalbjahr in der Regel deutlich überwiegt (Ausnahme z.B. bei unbedecktem Karst etc.), sind als Input-Funktion bei der Interpretation unter Umständen nicht die Niederschlagsjahresmittel, sondern die gewichteten Monatsmittel Oktober bis April heranzuziehen.

Die Messung von Tritium (^3H) im Grundwasser ermöglicht eine Reihe hydrologischer Anwendungen. Die Isotopenzusammensetzung in Grund- und Oberflächenwässern ist durch die Werte der Niederschläge in ihren Einzugsgebieten und deren Modifikation durch Mischungsvorgänge und Isotopenfraktionierung - bei Tritium auch durch den radioaktiven Zerfall - auf dem Weg des Wassers vom Einzugsgebiet bis zur Messstelle gegeben.

Während die Wasserchemie bei Grundwasseruntersuchungen im wesentlichen Aussagen über den vom untersuchten Wasser durchströmten Grundwasserleiter liefert, geben die Isotopendaten Auskunft über das Wasser selbst, seine Herkunft, seinen Weg und vor allem über seine Verweilzeit im Untergrund.

Diese Abschätzung der Verweilzeit (Mittlere Verweilzeit) bedingt eine Vorstellung über eine hydrologisch begründete "Altersverteilung". Gebräuchliche Altersverteilungsmodelle und ihre Kombinationen gehen von einer exponentiellen, linearen oder dispersiven Altersverteilung aus. Als Sonderfall ist das Piston-Flow-Modell zu nennen.

Aufgrund der Tritiumgehalte und der daraus abgeleiteten "Wasseralter" ist bei Kenntnis der hydrologischen Rahmenbedingungen vielfach eine Abschätzung des Rezentwasseranteils bzw. der Erneuerung möglich.

Fehlt Tritium im Grundwasser (0.0 TE), so liegen Mittlere Verweilzeiten von mindestens 50 Jahren vor, d.h. diese Wässer waren innerhalb der letzten 50 Jahre am atmosphärischen Wasserkreislauf nicht beteiligt.

Die vielfach besonders wichtigen Fragen, ob ein zusammenhängender potenter Aquifer oder mehrere weniger ergiebige selbständige Aquifere vorliegen, oder ob eine vertikale Verbindung verschiedener GW-Horizonte besteht, kann bei gezielter Probennahme (teufenbezogen) durch Isotopenmessungen ebenfalls beurteilt werden. Aufgrund der Wasseralter und ihrer Variationen innerhalb einer Messreihe sind damit vielfach auch Rückschlüsse auf die generelle GW-Dynamik (Aquifertypisierung) und die Erneuerung möglich.

Da für die gegenständliche Fragestellung nicht das Tritium der Niederschläge als Inputfunktion fungiert, sondern die Tritiumquelle innerhalb der Deponie selbst gelegen ist, ergeben sich andere und neue Voraussetzungen. Besonders in Hinblick auf die Sickerwege, Verbreitung und Ableitung der Deponiesickerwässer, sind durch die Markierung der Sickerwässer mit dem Tracer Tritium qualitative und quantitative Aussagen möglich.

Da über die Frage nach der Herkunft der Tritiumanreicherung in Hausmülldeponien derzeit nur spekuliert werden kann, wären weitere gezielte Untersuchungen erforderlich. Mögliche Quellen für Tritium sind aus dem medizinischen oder industriell-gewerblichen Abfallbereich denkbar (Tritiumuhren, chemisch-pharmazeutischer Industrieabfall, Farbenrückstände, Leuchtstoffröhrenproduktion, medizinische Präparate etc.)

Sauerstoff-18 und Deuterium

Das stabile Sauerstoffisotop (^{18}O) bzw. Deuterium (^2H) als Bestandteil des natürlichen Wasserkreislaufes erlaubt, wie schon das Wasserstoffisotop ^3H , eine Reihe hydrologischer Anwendungen. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Isotopenspezies bedingen charakteristische Verteilungsreaktionen (Fraktionierungsprozesse). Dabei spielen vor allem die Dampfdruckunterschiede der verschiedenen Sauerstoff- oder Wasserstoff-Moleküle eine entscheidende Rolle (Phasenumwandlungen). Vor allem die starke Temperaturabhängigkeit führt bei verschiedenen Vorgängen im Wasserkreislauf zu einem markanten Fraktionierungsprozess.

Der Sauerstoff-18-Gehalt (^{18}O) wird wie auch der Deuteriumgehalt (^2H) wurde bis 1976 als Relativwert zum internationalen Wasser Standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) bezogen (Promilleabweichung $\delta^{18}\text{O}$).

$$\delta^2\text{H} \text{ bzw. } \delta^{18}\text{O} = [(R_{\text{probe}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] * 1000 \text{ ‰}$$

Seit 1976 werden die Messungen auf einen von der IAEA hergestellten Standard, dem sogenannten V-SMOW (Vienna SMOW) bezogen.

$$\text{V-SMOW : } ^2\text{H}/^1\text{H} = 155,76 \pm 0.05 \cdot 10^{-6} ; \quad ^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (2005,20 \pm 0.45) \cdot 10^{-6}.$$

Die mittels Massenspektrometer gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ -Gehalte der Wasserproben werden als Isotopenverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ bzw. $^2\text{H}/^1\text{H}$ angegeben.

Im Niederschlag zeigt sich ein in charakteristischer sinusartiger Jahresgang, der im wesentlichen durch die Lufttemperatur im Einzugsgebiet bestimmt wird und damit im Winter ein Minimum, im Sommer ein Maximum aufweist. Die jahreszeitlichen Amplituden im Niederschlag erreichen dabei Werte zwischen ca. -5 ‰ und -23 ‰.

Dieser Temperatureffekt führt dazu, dass mit zunehmender Seehöhe der ^{18}O -Gehalt im Durchschnitt sinkt. Somit können bestimmte ^{18}O -Gehalte bestimmten Einzugsgebietshöhen

zugeordnet werden, so dass Aussagen über die Herkunft der Wässer möglich sind. Beispielsweise können Wechselwirkungen zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser nachgewiesen und auch quantitativ beurteilt werden.

Auch für die Erkennung, ob ein einheitlicher Aquifer oder unterschiedliche getrennte Horizonte vorliegen, können sich aus den ^{18}O -Werten Hinweise ergeben.

Schließlich kann bei der Erfassung eines Jahresganges aus der Dämpfung gegenüber den Niederschlags-Amplituden auf die Verweilzeit und allfällige Verdünnungsvorgänge durch Frischwasser geschlossen werden. Auch eine jahreszeitlich differenzierte Infiltration wie z.B. bei der Zumischung von Schmelzwasser (rezentes Wasser) kann bei entsprechender Probenahmedichte erkannt werden.

Eine weitere hydrologische Anwendung ergibt sich durch eine Isotopenfraktionierung infolge von Phasenumwandlungen bei Verdunstungsvorgängen, so dass beispielsweise einsickernde Oberflächenwässer, die der Verdunstung ausgesetzt waren, im Grundwasser anteilig nachgewiesen werden können.

Die Anwendung der stabilen Isotope Sauerstoff-18 und Deuterium im Zusammenhang mit den Müllsickerwässern ermöglicht neben den Aspekten der Beweissicherung auch Aussagen über die biochemischen Umsetzungsprozesse innerhalb der Deponie.

Da Deponiesickerwässer gegenüber den Isotopengehalten der natürlichen Grundwässer wegen der Isotopenfraktionierung ein stark abweichendes Isotopenverhältnis aufweisen können Sickerwasseranteile in Grundwässern erkannt und unter günstigen Voraussetzungen auch quantitativ abgeschätzt werden.

Da die stabilen Isotope Sauerstoff-18 und Deuterium (^2H) normalerweise entlang der Niederschlagsgeraden korrelieren, sind vor allem Abweichungen der Deuteriumkonzentrationen auf Phasenumwandlungen innerhalb der Deponie zurückzuführen. Laboruntersuchungen (SOMMER, 1998) haben gezeigt, dass besonders innerhalb der anaeroben methanogenen Stufe und den dabei ablaufenden Wasserstoffumsetzungen innerhalb einer Reaktordeponie Phasenfraktionierungen bewirken. Dabei kommt es in den Deponiesickerwässern zu einer markanten Anreicherung von Deuterium. Das Ausmaß der Anreicherung erlaubt damit Aussagen über das Stadium der biochemischen Umsetzungsphasen. Mit Einsetzen der methanogenen Phase konnten charakteristische Deuteriumanstiege nachgewiesen werden (RANK et al 1992; HACKLEY et al 1996). In der acetogenen Phase liegen die Deuteriumwerte annähernd auf der Niederschlagsgeraden ($\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$).

Gleichzeitig kommt es entweder aufgrund von biochemischen Umsetzungen oder aufgrund von Temperatureffekten ($>50\text{ }^\circ\text{C}$) in den Deponiesickerwässern auch zu einer Anreicherung von Sauerstoff-18.

Kohlenstoff-13 ($\delta^{13}\text{C}$)

Die in der Literatur erwähnten Untersuchungen von Kohlenstoff-13 an Sickerwässern von Deponien zeigten gegenüber den Grundwässern bei anorganischem Kohlenstoff signifikante Konzentrationsunterschiede, so dass auch damit Hinweise auf eine Deponiesickerwasserbeeinflussung möglich erscheint (GAMES & HAYES, 1977).

$\delta^{13}\text{C}$-Gehalt	Sickerwasser	Grundwässer
Anorgan. Kohlenstoff	+20 ‰	-16.5 ‰

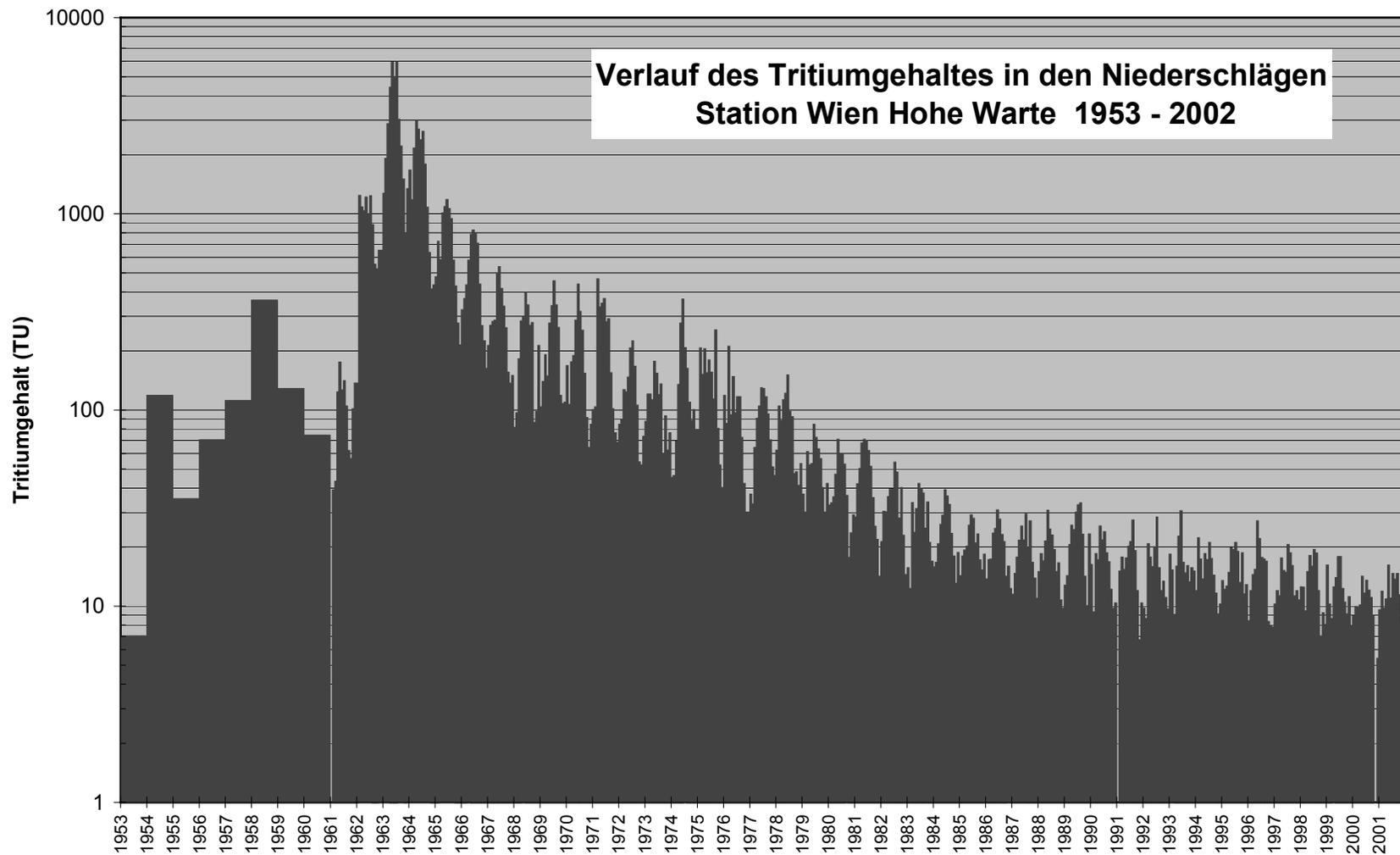


Abb. 1 Tritiumgehalte der Niederschläge der Station Wien 1953 - 2002 (gewogenes N-Mittel)

4. Messergebnisse und Interpretation

Tritium (^3H)

Wie aus der Analysenergebnissen (Tab.1) hervorgeht liegen die Tritiumgehalte der Sickerwässer der meisten Deponien wie erwartet weit über den ^3H -Gehalten der Grundwässer bzw. der rezenten Niederschlagskonzentrationen. Der Maximalwert von 690 Tritiumeinheiten (TE) wurde in der Probe 15b bestimmt (Massenabfalldeponie: Hausmüll, Sperrmüll, Gewerbeabfälle).

Gegenüber den derzeit in Österreich gemessenen Tritium-Niederschlagskonzentrationen von im Jahresmittel 11-14 TE ergibt sich damit ein Verhältnis von max. 1 : 60.

Ebenfalls hohe Tritiumkonzentrationen zwischen 300 und 500 TE zeigen die Sickerwasserproben der folgenden Massenabfalldeponien:

- 1b, 5, 8b, 12, 15a, 17b

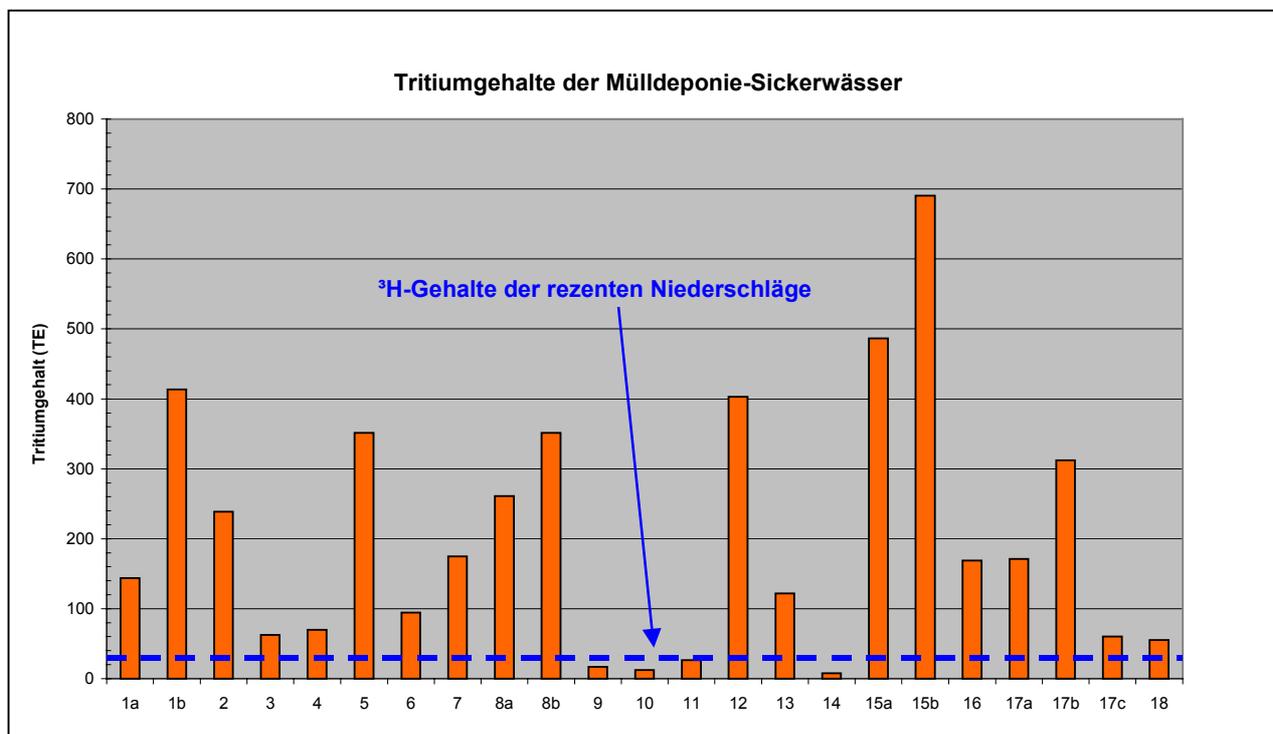


Abb. 2 Tritiumgehalte (^3H) verschiedener Deponie-Sickerwässer in Oberösterreich sowie die rezenten ^3H -Niederschlagskonzentrationen

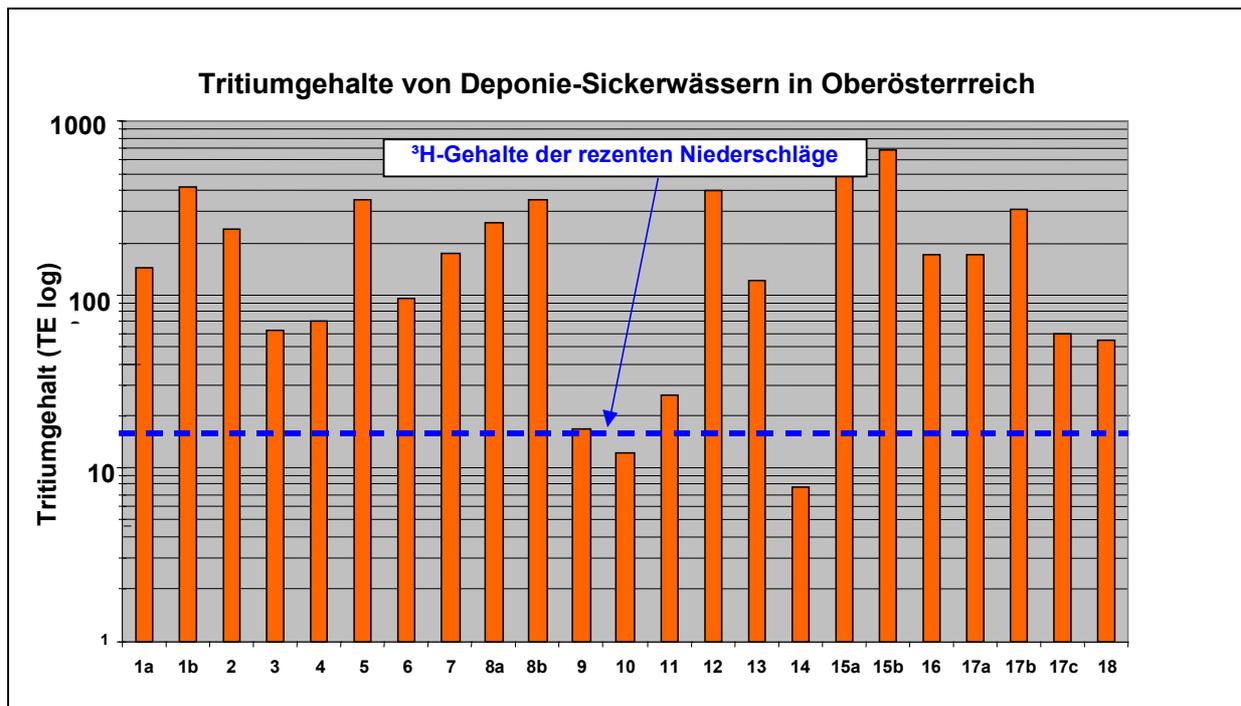


Abb. 3 Tritiumgehalte (^3H) verschiedener Deponie-Sickerwässern in Oberösterreich sowie die ^3H – Gehalte der rezenten Niederschläge (logarithmische Skalierung)

Tritiumwerte zwischen 100 und 300 TE waren bei folgenden 7 Deponien messbar, bei denen ebenfalls Haus- und Gewerbeabfälle abgelagert sind:

- 1a, 2, 7, 8a, 13, 16, 17a

Eine gegenüber den natürlichen ^3H -Konzentrationen noch deutliche Erhöhung zwischen 55 und 100 TE ergaben die Analysen bei diesen Deponien, bei denen auch Haus- und Gewerbeabfälle deponiert sind:

- 3, 4, 6, 17c, 18

Lediglich die Deponien

- 9, 10, 11, 14

weisen ^3H -Konzentrationen im Bereich der natürlichen Grundwässer bzw. der rezenten Niederschläge auf. Auf diesen Deponien bestehen die abgelagerten Abfälle entweder aus spezifischen gewerblichen Produktionsabfällen oder um Verbrennungsrückstände (Aschen und Schlacken).

Wie aus den Messergebnissen abgeleitet werden kann, weisen 19 Sickerwasserproben von Deponien, auf denen Hausmüll bzw. hausmüllähnliche Gewerbeabfälle abgelagert sind, signifikant hohe Tritiumgehalte auf. Lediglich die 4 Sickerwasserproben von hausmüllfreien Deponien zeigen keine Erhöhung der ^3H -Gehalte, so dass ein systematischer Einsatz von Isotopenmessungen (^3H) einerseits Hinweise auf die Müllzusammensetzung liefert, andererseits bei Hausmülldeponien (Massenabfalldeponien) der Einsatz von Tritium zur Beweissicherung unmittelbar anwendbar erscheint.

Die Kenntnis der ^3H -Gehalte der Sickerwässer, insbesondere unter Berücksichtigung der einzelnen Sickerwassersammelstränge bilden dafür eine Voraussetzung. Da über die Ursachen der ^3H -Konzentrationserhöhung derzeit nur spekuliert werden kann, wären gezielte Untersuchungen dafür angebracht.

Sauerstoff-18 ($\delta^{18}\text{O}$) und Deuterium ($\delta^2\text{H}$)

Wie aus den Analysenergebnissen der Tab.2 hervorgeht variieren vor allem die Deuteriumgehalte, aber auch die Sauerstoff-18-Gehalte in einem Ausmaß die weit über die natürliche Schwankungsbreite von Grundwässern hinausgeht. Besonders die Anreicherung von Deuterium um bis zu 25 % gegenüber den Niederschlagskonzentrationen (Niederschlagsgerade) belegt für diese Deponien einen starken methanogenen Anreicherungseffekt.

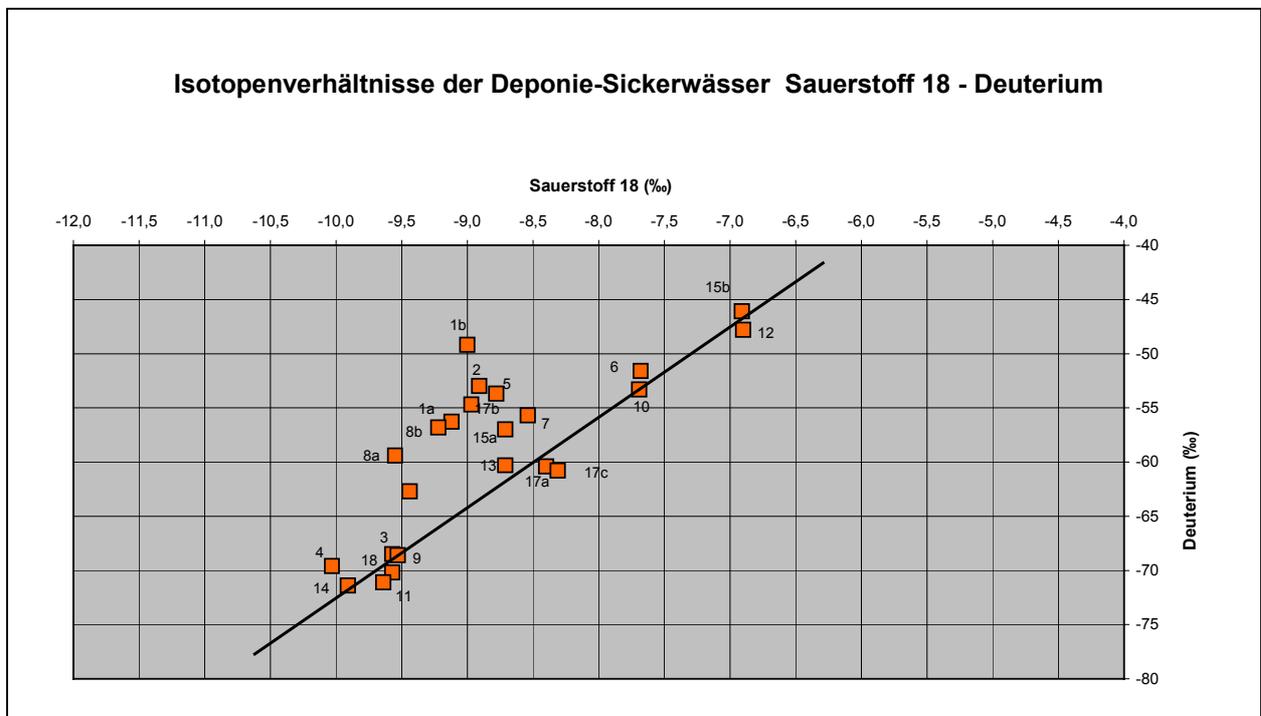


Abb. 4 Isotopenverhältnisse der Mülldeponie-Sickerwässer (OÖ)

In der Abb. 4 wurden diese Verhältnisse als Diagramm dargestellt. Während die Proben aus Deponien ohne hausmüllspezifische Abfälle (Nr.9,10,11,14) keine Deuteriumanreicherung aufweisen, zeigen die Proben aus Hausmülldeponien, Reststoff- und Massenabfalldeponien, sofern sie sich in der methanogenen Abbauphase befinden, eine unterschiedlich starke, zumeist aber klare $\delta^2\text{H}$ -Anreicherung, die sich von der Niederschlagsgeraden ($\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 10$) absetzt.

Sickerwasserproben von Hausmülldeponien die weitgehend den natürlichen Niederschlagsverhältnissen entsprechen (Nr.3, 6,12,15b,17a,17c,18), d.h. keine ^2H -Anreicherung aufweisen, sind entweder der aeroben, acetogenen oder nachmethanogenen Phase zuzuordnen. Sowohl vor als auch nach Abschluss der methanogenen Phase entspricht das $^2\text{H}:^{18}\text{O}$ -Verhältnis somit dem Gehalt der Niederschlagswässer. Eine weitere Ursache dieses Effektes könnte durch einen überdeckenden höheren Fremdwasseranteil bedingt sein.

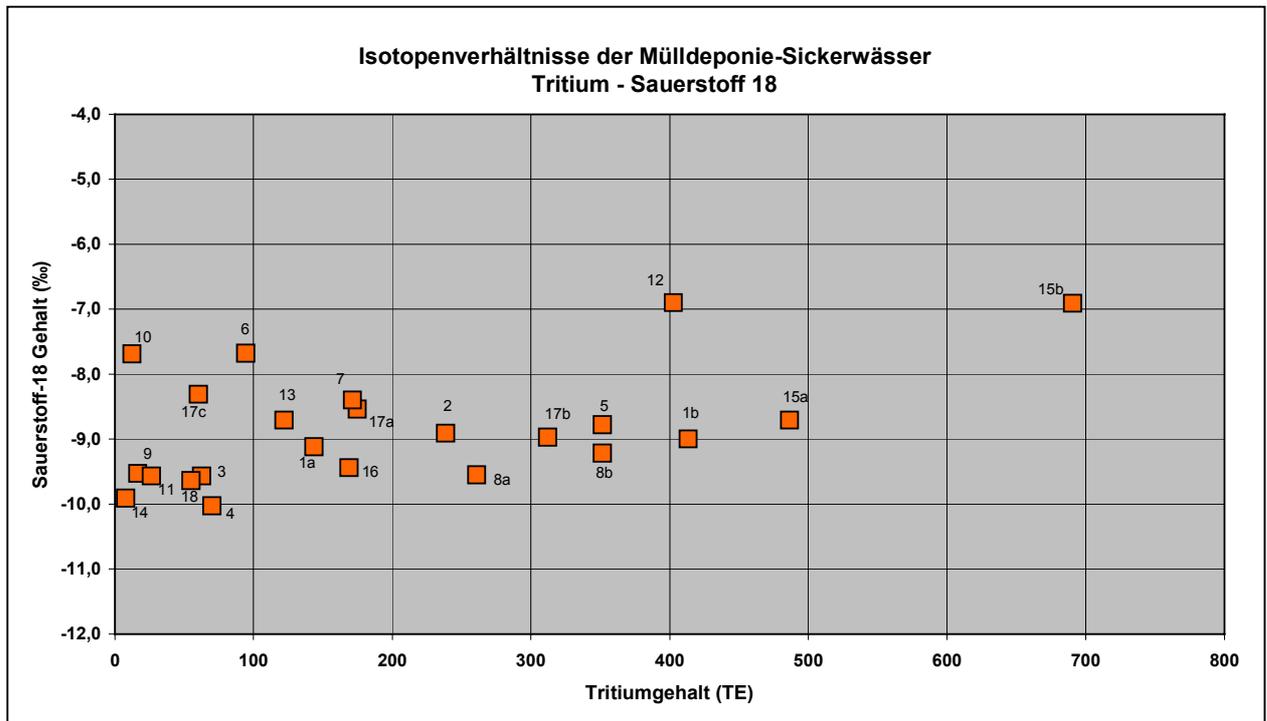


Abb. 5 Relation Tritium – Sauerstoff 18 ($\delta^{18}\text{O}$)

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist der hohe ^2H - und ^{18}O -Gehalt der Proben 12 und 15b. Obwohl es sich um Sickerwässer aus Hausmülldeponien handelt, deren Tritiumgehalte markant erhöht sind, liegt das ^2H : ^{18}O -Verhältnis exakt auf der Niederschlagsgeraden. Ob es sich dabei um einen Verdünnungseffekt handelt, der mit dem Rückgang der Methanproduktion einhergeht, oder um den Einfluss von Fremdwasser handelt, kann derzeit nicht beurteilt werden.

In der Abb. 5 wurden die Relationen Tritium - Sauerstoff-18 dargestellt. Erwartungsgemäß variieren die Tritiumgehalte entsprechend ihrem ^3H -Input in den einzelnen Deponien. Die Sauerstoff-18-Gehalte weisen Werte zwischen -6.9‰ und $-10,03\text{‰}$ auf, d.h. sie liegen weitgehend im Bereich der natürlichen Niederschläge.

Für die auffallend hohen Sauerstoff-18-Gehalte bei den Deponien [15b] (-6.91‰) und [12] (-6.9‰) könnten die aus der Literatur (RANK, 1997) erwähnten langfristig beobachteten ^{18}O -Anreicherungen verantwortlich sein, die auf biochemische Prozesse oder Verdunstung zurückgeführt werden. Beispielsweise führt auch die Kreislaufführung von Sickerwasser im Deponiebetrieb zu einer starken Isotopenfraktionierung durch die Verdunstung.

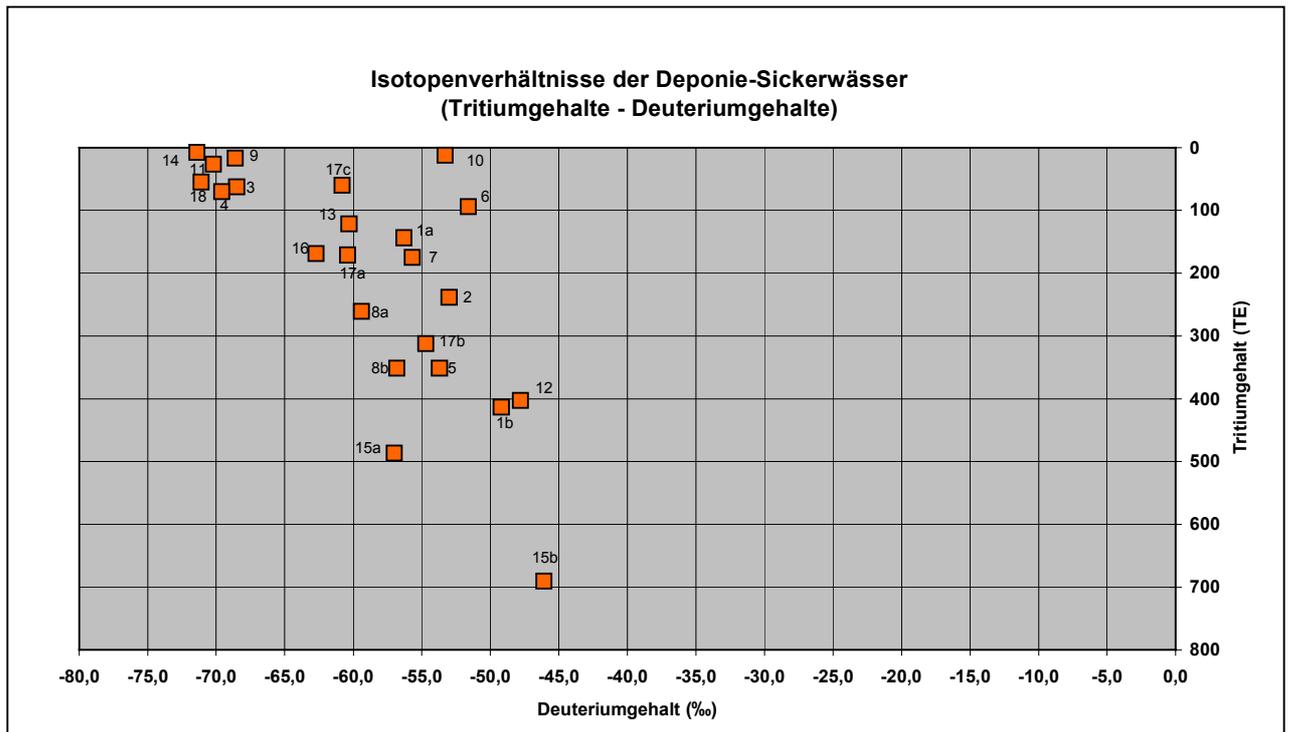


Abb. 6 Relation Tritium – Deuterium

Auffallend ist auch der gemessene niedrige ^3H - bzw. hohe ^{18}O -Gehalt in der Sickerwasserprobe 10 (Aschedeponie) (Abb.4 u.5). Da es sich um keine Hausmüllabfälle handelt und somit eine methanogene Isotopenanreicherung (^2H) nicht vorliegen kann, sind die hohen Isotopenwerte vorerst nur durch jahreszeitlich anders gewichtete Niederschlagswässer erklärbar.

Tab.2 Isotopenanalysen Sickerwässer						
Nr.	Probenahme Datum	Tritium (TE)	±	Std. abw.	Sauerstoff18 [‰]	Deuterium [‰]
1 a	2001-09-12	143,7	±	2,6	-9,12	-56,30
1 b	2001-09-12	413,4	±	5,9	-9,00	-49,20
2	2001-09-13	238,5	±	3,7	-8,91	-53,00
3	2001-09-13	62,5	±	1,7	-9,57	-68,50
4	2001-09-13	70,0	±	1,8	-10,03	-69,60
5	2001-09-13	351,5	±	5,0	-8,78	-53,70
6	2001-09-04	94,4	±	2,0	-7,68	-51,60
7	2001-09-04	174,9	±	2,9	-8,54	-55,70
8 a	2001-09-26	261,0	±	4,3	-9,55	-59,40
8 b	2001-09-26	351,5	±	5,5	-9,22	-56,80
9	2001-09-12	16,6	±	1,3	-9,53	-68,60
10	2001-09-12	12,3	±	1,2	-7,69	-53,30
11	2001-09-04	26,4	±	1,4	-9,57	-70,20
12	2001-09-04	402,7	±	1,4	-6,90	-47,80
13	2001-10-22	121,9	±	2,5	-8,71	-60,30
14	2001-09-04	7,8	±	1,4	-9,91	-71,40
15 a	2001-09-26	486,5	±	7,3	-8,71	-57,00
15 b	2001-09-26	690,5	±	10,0	-6,91	-46,10
16	2001-09-17	168,9	±	3,2	-9,44	-62,70
17 a	2001-08-29	171,3	±	3,2	-8,40	-60,40
17 b	2001-08-29	312,1	±	5,0	-8,97	-54,70
17 c	2001-08-29	60,2	±	1,9	-8,31	-60,80
18	2001-09-05	54,9	±	1,9	-9,64	-71,10

5. Isotopenhydrologische Beweissicherung am Beispiel einer oberösterreichischen Massenabfalldeponie (=Hausmülldeponie)

Bereits 1996 wurde in den Sickerwässern dieser Deponie erhöhte Tritiumgehalte nachgewiesen, wobei die Ursachen der Erhöhung zunächst nicht klar eruierbar waren. Die hier nur kurz dargelegten Ergebnisse der Messungen von 1996 und 2002 stellen eine erste systematische Anwendung dieser Isotopenmessungen dar. Danach ergeben sich sowohl in hydrologischer Hinsicht (Einsatz von Tritium als künstlicher Tracer innerhalb der Deponie), als auch in Hinsicht auf den Nachweis der Beeinträchtigung von Grundwasser durch Deponiesickerwässer unmittelbar anwendbare Untersuchungs- und Nachweismöglichkeiten.

Wie aus der Abb.7 u.8 hervorgeht, weisen die in Gasbrunnen und Sickerwassersammelleitungen erfassten Deponiesickerwässer generell einen gegenüber natürlichen Grundwässern extrem stark erhöhten Tritiumgehalt auf. Besonders in den neu errichteten Gasbrunnen, in denen das Sickerwasser erfasst und abgepumpt wird, konnten ^3H -Gehalte von über 800 TE gemessen werden. Dieser Wert liegt um ein Vielfaches über den derzeit gemessenen maximalen ^3H -Gehalten natürlicher Grundwässer.

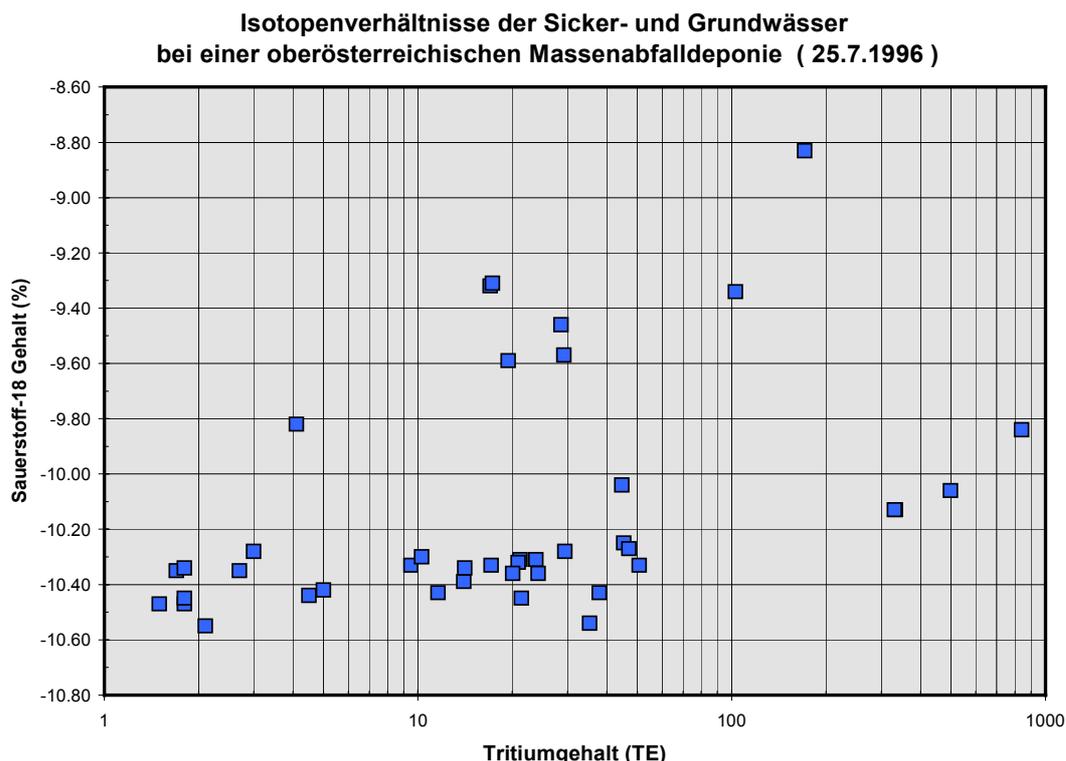


Abb. 7 Isotopenverhältnisse (^3H , ^{18}O) von Sicker- und Grundwässern im Bereich einer oberösterreichischen Massenabfalldeponie

In der Abb. 7 und 8 wurden die Isotopengehalte der untersuchten Grund- und Sickerwässer mit logarithmischer bzw. linearer Skalierung dargestellt. (Messserie 1996). Während Tritiumgehalte bis ca. 40 TE als zumeist natürliche Isotopengehalte interpretiert werden können, sind höhere ^3H -Gehalte vor allem in Hinblick auf die extrem hohen ^3H -Gehalte der Sickerwässer bereits als gering sickerwasserbeeinflusst zu bezeichnen.

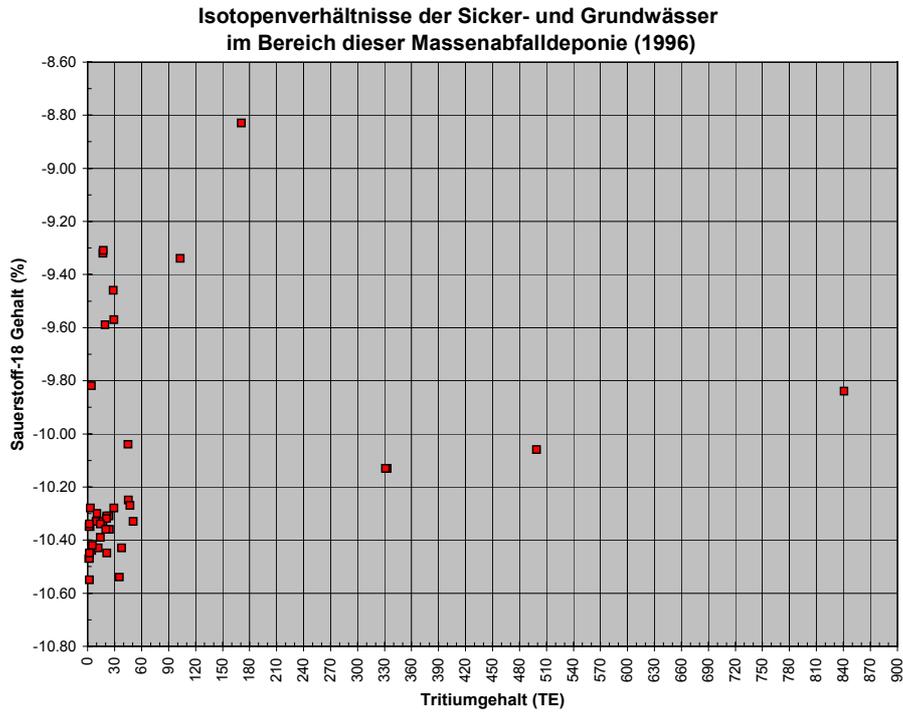


Abb.8 Isotopenverhältnisse (^3H , ^{18}O) von Grund- und Sickerwässern im Bereich dieser Deponie

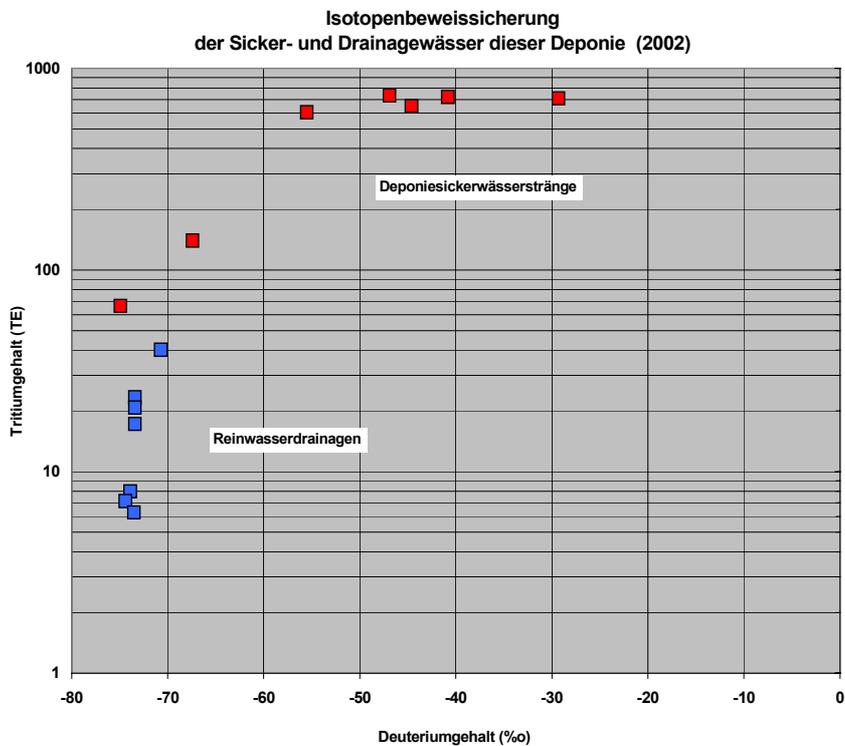


Abb. 9 Beweissicherung der Sickerwassererfassung dieser Deponie mittels Tritium und Deuterium

Im Zuge der Errichtung einer Deponieerweiterung kam es einerseits zu einer getrennten Erfassung der Sickerwässer, andererseits wurden sowohl an den Deponieflanken als auch unter der Deponiebasisabdichtung sog. Reinwasserdränagen errichtet. Aufgrund dieser Anordnung war eine unmittelbare Kontrolle der Basisabdichtung möglich.

Die nun durchgeführten Isotopenanalysen (^3H , ^2H , ^{18}O) zeigten sehr eindrucksvoll, dass die Sickerwassersammelstränge hohe Tritiumgehalte bis zu 734 TE aufweisen, die als Reinwasser abgeleiteten Dränagewässer hingegen Tritiumgehalte im Konzentrationsbereich der natürlichen Grundwässer aufweisen (Abb.9).

Bemerkenswert ist auch die Konzentrationsverteilung der Deuterium- und Sauerstoff-18 Gehalte. Während die Deponiesickerwässer signifikante ^2H -Anreicherungen aufweisen die klar einer methanogenen Phase zuzuordnen sind, liegen die ^2H - und auch ^{18}O -Gehalte der Reinwasserdränagen im Bereich der natürlichen Niederschlagsgehalte. Für das Gemeindegebiet, in dem sich die Deponie befindet liegen die ^2H -Gehalte bei ca. -71‰ bis -75 ‰, die ^{18}O -Gehalte erreichen Werte um -10,20 ‰ bis -10,50 ‰.

Durch Abgleich dieser Ergebnisse mit den ebenfalls gemessenen hydrochemischen Kennwerten der einzelnen Sammelstränge wird sowohl eine Beurteilung der derzeitigen Situation als auch eine längerfristige Prognose möglich.

6. Zusammenfassung

Isotopenuntersuchungen an Sickerwässern von 18 ausgewählten Mülldeponien in Oberösterreich zeigten, dass sowohl Tritium (^3H) als auch die stabilen Isotopen Sauerstoff-18 (^{18}O) und Deuterium (^2H) als Tracerisotope für hydrologische und abfallspezifische Anwendungen bestens geeignet sind.

Aufgrund der hohen Anreicherung von Tritium (^3H) in den Deponiesickerwässern gegenüber dem rezenten Niederschlagsinfiltrat eignet sich dieses Tracerisotop besonders in Hinblick auf die Grundwasserbeweissicherung besonders gut.

Deuterium (^2H) wiederum gibt Aufschluss über die biochemischen Reaktionen und Aktivitäten innerhalb der Reaktordeponie; insbesondere sind sie als Instrument zur Charakterisierung der unterschiedlichen Umsetzungsmechanismen und deren Altersentwicklung besonders geeignet.

Durch die charakteristischen Isotopenverhältnisse (^3H , ^2H , ^{18}O , ^{13}C , ^{34}S) in Deponiesickerwässern aber auch im Deponiegas aufgrund von Fraktionierungsprozessen sind neben hydrologischen Anwendungen (Isotope als Tracer zur Beweissicherung) auch spezifische Aussagen über die methanogenen Prozesse (Essigsäure-Fermentation und Kohlendioxid-Reduktion) möglich.

Bei einer Massenabfalldeponie in Oberösterreich konnten Isotopenuntersuchungen erstmals zur Beweissicherung praktisch genutzt werden.

7. Aussichten und weitere Möglichkeiten

- Weitere Verifizierung der erhöhten ^3H -Gehalte bei ausgewählten und vergleichbaren Deponien und Altlasten in Oberösterreich samt ausgewählter Vergleichs- und Kontrollanalysen in abstromigen Grundwasser-Kontrollsonden. Gleichzeitig sollten die Isotopendaten mit bestehenden hydrochemischen Analysenergebnissen abgeglichen werden.
- Evaluierung der Anwendbarkeit der isotopehydrologischen Beweissicherung im Vergleich zu den hydrochemischen Indikatoren durch Vergleichsanalysen und Korrelationen
- Exemplarische hydrogeologische Auswertung der Messergebnisse hinsichtlich der Wasseraltersverteilung, Austauschvorgänge, Konzentrationsverteilung und Erneuerung, so dass damit eine Bewertung und Beurteilung der "Dichtheit" von Deponien möglich wird. Gleichzeitig sind aufgrund der Altersbewertung der Wässer Prognosen über die weitere Entwicklung (Ausbreitung) zu erwarten.
- Erfassung des radioaktiven Belastungspotentials mittels Gammaskopmetrie (gamma-spektrometrisches Screening) der Sickerwasserproben und Zuordnung der möglichen Kontaminationsquellen ausgewählter Sickerwasserproben in Hinblick auf Herkunft und Vorkommen weiterer radioaktiver Isotope wie: Cs, Cr, S, P etc. (Radioaktivität der Sickerwässer).
- Detailuntersuchungen bei zwei bis drei ausgewählten Deponien in Oberösterreich. Probenahmeserien für Isotopen- und hydrochemische Analytik, Erfassung der Müllsickerwässer aus den unterschiedlichen Schüttabschnitten und Erfassungssträngen
- Untersuchung der Herkunft von Tritium im Müllsickerwasser: Da über die Ursachen der Tritiumerhöhung in Müllsickerwässern bisher nur vage Vermutungen bestehen, wären Lysimeterversuche mit ausgewählten Müllmaterial vorzusehen. Ziel der Untersuchung ist die Eruiierung jener Müllbestandteile die für die Erhöhung der ^3H -Konzentrationen tatsächlich verantwortlich sind (Untersuchung verschiedener Müllfraktionen in Lysimetern vor Ort und Beschickung mit ausgewählten Müllfraktionen nach Alter und Herkunft).
- Messung der stabilen Isotopenzusammensetzung in Hinblick auf die biochemischen Umsetzungsvorgänge innerhalb der Deponie (Methanbildung, Fraktionierungseffekte, Abreicherung etc.). Dabei könnten neben den Sickerwässern auch die Gasphasen (Methan, Kohlendioxid, etc.) hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung untersucht werden. Da die Methanumsetzung und die damit verbundene Isotopenfraktionierung auch bei allen anderen Rottevorgängen von Bedeutung ist, sind Abwässer und gasförmige Emissionen aus Rotteanlagen vermutlich ebenfalls isotopisch markiert. Diese Ergebnisse könnten zur Beurteilung, Bilanzierung und Prognose von Emissionen herangezogen werden.

8. Verwendete Unterlagen - Literatur

ARNETH, J.D. & HOEFS, J. (1988): Anormal hohe ^{13}C -Gehalte in gelöstem Bicarbonat von Grundwässern im Umfeld einer Altmülldeponie.- Naturwissenschaften, 75, 515-517, Springer Verlag 1988.

EHRIG, H.J.: (1988) Water and Element Balances of Landfills.- The Landfill Reactor and Final Storage.- Swiss workshop on Land Disposal of Solid Waste; Baccini (Gerzensee), 14.-17.März 1988.

FRITZ, S.J., BRYAN, J.D., HARVEY, F.E. & LEAP, D.I.: (1994) A Geochemical and Isotopic Approach to Delineate Landfill Leachates in an RCRA Study.- Groundwater, 32, No.5, S.743-750, 1994.

GAMES & HAYES (1977) Carbon isotopic studies of the Fate of Landfill Leachate in Groundwater. Journal of the Water Pollution Federation (WPCF). 1977 (49): 668-677

HACKLEY, K.C., LIU, C.L., AND COLEMAN, D.D.:(1996) Environmental Isotope Characteristics of Landfill Leachates and Gases Groundwater.- Groundwater, 34, No.5, S.827-836, 1996.

HEYER, J., HÜBNER, H., und MAASS, I.: (1976) Isotopenfraktionierung des Kohlenstoffs bei der mikrobiellen Methanbildung.- Isotopenpaxis, 12.Jahrgang, H 5, S. 202-205, 1976.

MOSER, H. und RAUERT, W.: (1980) Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd.8.; Isotopenmethoden in der Hydrologie.- 400 S., 227 Abb., 32 Tab., Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart 1980.

RANK, D., PAPESCH, W. & RAJNER, V. : (1995) Environmental isotopes study at a research Landfill (Breitenau, Lower Austria).- IAEA-SM 336/111P, (International Symposium on Isotopes in Water Resource Management; 301-302, Vienna, 20-24.März 1995.

RANK, D., PAPESCH, W. & RAJNER, V. RIEHL-HERWIRSCH, G.: (1992) Environmental isotopes study at the Breitenau Experimental Landfill (Lower Austria).- In :[Proceeding of the 6th international symposium on water tracing; Karlsruhe, 21-26 Sept.1992, Tracer Hydrology ;HÖLTZL, H. & WERNER, A.] S. 273-177, / Rotterdam/ Brookfield (AA.Balkema), 1992.

RANK, D., PAPESCH, W.: (1995) Isotopische Charakterisierung von Müllsickerwässern und die Verfolgung der Wasserbewegung in der Versuchsdeponie Breitenau (Südliches Wiener Becken).- Barbara Gespräche Payerbach 1995; Bd.2, S.257-269, Abb.1-9, Payerbach, 1997.

SOMMER, R. (1998) Isotopenuntersuchung an Hausmüll unter Verwendung von Deponiesimulationsreaktoren.- Diplomarbeit Univ.F.Bodenkultur, Institut f. Wasservorsorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft; 81 S., Wien Juni 1998.

Sachbearbeiter / Projektleiter
Dr.R.Spendlingwimmer

Wien, am 20.11.2002