

# In situ Neutralisation von sauren Bergbaurestseen – Prozesse im Sediment und begrenzende Faktoren

Matthias Koschorreck, Katrin Wendt-Pothoff, Elke Bozau, Peter Herzsprung & Walter Geller

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH (UFZ), Department Seenforschung, Brückstr. 3a, 39114 Magdeburg, matthias.koschorreck@ufz.de

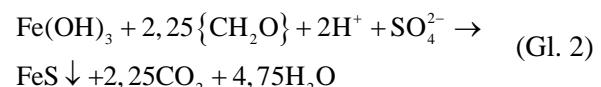
Die Stimulation neutralisierender mikrobieller Reaktionen durch Zugabe geeigneter Substrate ist eine erfolgversprechende Strategie zur Behandlung extrem saurer Bergbaurestseen. In einem großen Enclosure-Experiment im Restsee 111 (Lausitz) wurde dieser Ansatz getestet. Nach Zugabe der Substrate Carbokalk und Stroh bildete sich im Sediment eine neutrale Sanierungsschicht, in der die gewünschten Reaktionen Sulfat- und Eisenreduktion sowie die Fällung von Eisensulfiden abliefen. Aufbauend auf geochemischen und mikrobiologischen Untersuchungen wurde ein konzeptionelles Modell der Prozesse in der Sediment-Wasser Kontaktzone entwickelt. Die Oxidation von  $H_2S$  durch  $Fe^{3+}$  im anoxischen Sediment bewirkte eine immer stärkere Diskrepanz zwischen Brutto- und Netto-Rate der Sulfatreduktion. Im Versuchsverlauf kam es durch Ausfällung von Eisenmineralen zur Ausbildung einer neuen, sauren Sedimentauflage. In dieser Sedimentschicht konnten Eisensulfide nicht ausfallen, freies  $H_2S$  und  $Fe^{2+}$  diffundierten ins überstehende Wasser, wo sie wieder oxidiert wurden.

The stimulation of neutralising microbial reactions is a promising strategy for the remediation of extremely acidic pit lakes. This approach was tested in a big enclosure-experiment in Mining Lake 111 (Lusatia, Germany). After addition of the substrates carbokalk and straw a neutral sediment layer formed, in which microbial sulphate and iron reduction as well as sulphide precipitation occurred. Basing on detailed geochemical and microbiological investigations a conceptual model of the processes in the sediment-water contact zone was developed. Oxidation of  $H_2S$  by ferric iron in the anoxic sediment lowered the net sulphate reduction rate. During the experiment precipitation of ferric minerals formed an acidic sediment layer at the sediment surface. In this layer sulphides did not precipitate, but  $H_2S$  diffused into the overlying water, where it was oxidised.

## 1 Einleitung

Die Stimulation der alkalinitätsbildenden mikrobiellen Prozesse Sulfat- und Eisenreduktion ist eine erfolgversprechende Strategie zur Neutralisierung von sauren Bergbauseen bei gleichzeitiger Entfernung von Sulfat (BRUGAM *et al.* 1995; TOTSCHE & STEINBERG 2003; LU 2004). Aufbauend auf Laborversuchen (FRÖMMICHEN *et al.* 2003; FRÖMMICHEN *et al.* 2004) untersucht das UFZ Leipzig-Halle GmbH zusammen mit den Partnern BTU Cottbus, und den mittelständischen Unternehmen Ingenieurbüro Horn und UF GmbH Fehrbellin *in-situ*-Verfahren zur Behandlung schwefelsaurer Restseen am Beispiel des Restsees 111 in der Lausitz. Mittels Carbokalk und Stroh als Sedimentauflage (*passives Verfahren*) wird die Neutralisation des stark sauren Wassers und die Verminderung der Sulfat- und Eisenkonzentrationen angestrebt. Durch die Zugabe der Substrate sollen die mikrobielle Reduktion von Sulfat und Eisen und die anschließende Fällung der Reaktionsprodukte

stimuliert werden (Abb. 1). Die Reaktionen zur Neutralisierung und Ausfällung von Eisensulfid nach Zugabe von organischem Substrat folgen der Summengleichung (Gl. 1):



Auf Grund der oxischen Bedingungen läuft diese Reaktion im Freiwasser nicht ab. Die primären Reaktionsprodukte  $Fe^{2+}$  und  $H_2S$  könnten aufgrund des niedrigen pH nicht als  $FeS_x$  ausfallen. Im anoxischen Sediment bildet sich die aktive Reaktionszone und die Depositionszone zur Präzipitation der Eisensulfide aus. Die netto Neutralisationleistung des Verfahrens ( $NR_{tot}$ ) ist die Summe aus der Neutralisation durch TRIS (Total Reduced Inorganic Sulfur)-Bildung ( $NR_S$ ) und der Bildung nicht-sulfidischer reduzierter Eisenfestphasen ( $NR_F$ ) nach folgender Formel (FRÖMMICHEN *et al.* 2004):

$$NR = \frac{V \times 20}{t \times A} \sum_{i=1}^n \left( \frac{[TRIS]_i + [NSFe(II)R]_i}{\Delta_i T_{Ri}} \right) \Delta_i T_{Ri} \quad (Gl. 2)$$

Dabei ist NR die Neutralisationsrate (eq m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), [TRIS] die Akkumulation reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen (eq g<sup>-1</sup>), [NSFe(II)<sub>R</sub>] die Akkumulation nicht-sulfidischen reaktivem Fe(II) (eq g<sup>-1</sup>),  $\Delta$  Dichte des frischen Sedimentes (kg dm<sup>-3</sup>)  $T_R$  Trockenrückstand des Sedimentes (%), V Volumen einer Sedimentschicht, A Fläche (m<sup>2</sup>), t Zeit der Akkumulation (a), i Sedimentschicht und n die Anzahl der Sedimentschichten.

Die Funktion und Effizienz des Verfahrens hängt vom Zusammenspiel der Schlüsselprozesse Sulfatreduktion, Eisenreduktion und Sulfidfällung ab. Diese Prozesse können mit unterschiedlicher Rate ablaufen und hängen teilweise von verschiedenen Umweltparametern ab (Abb. 1). Zur Einschätzung und Optimierung des Verfahrens ist es wichtig zu wissen,

1. welcher Verfahrensschritt die Geschwindigkeit der Neutralisierung limitiert und
2. welcher regulatorische Parameter zur Optimierung des Verfahrens genutzt werden kann

## 2 Enclosure Experiment

Der Tagebaurestsee 111 bei Plessa wurde in Vorlaufprojekten des UFZ und anderer Forschungseinrichtungen eingehend limnologisch untersucht und sein hydrologisches Umfeld anhand eines Messnetzes und mit einer Modellierung charakterisiert. Der See ist tief genug, um während der warmen Jahreszeit eine thermische Schichtung zu entwickeln, die eine Durchmischung bis zum Grund verhindert, und hat ein Wasservolumen, das für einen Freilandversuch geeignet erscheint (KARAKAS *et al.* 2003).

In einem Enclosure (30 m Durchmesser, A=700 m<sup>2</sup>, V=4500 m<sup>3</sup>; LUTHER *et al.* 2003) wurde im Juli 2001 ein großer Feldversuch zum Test des passiven Verfahrens gestartet. Am 31.5.2001 wurden 2800 kg Carbokalk durch Schaufeln von einem Schlauchboot aus gleichmäßig in das Enclosure gestreut. Mit einer Harke wurde der Carbokalk in das Sediment eingearbeitet. Mit dieser Maßnahme sollte die Mächtigkeit der reaktiven Sedimentschicht erhöht werden. Vom 5.6. bis 13.6.2001 wurden 400 Strohballen in das Enclosure eingebracht (Abb. 2).

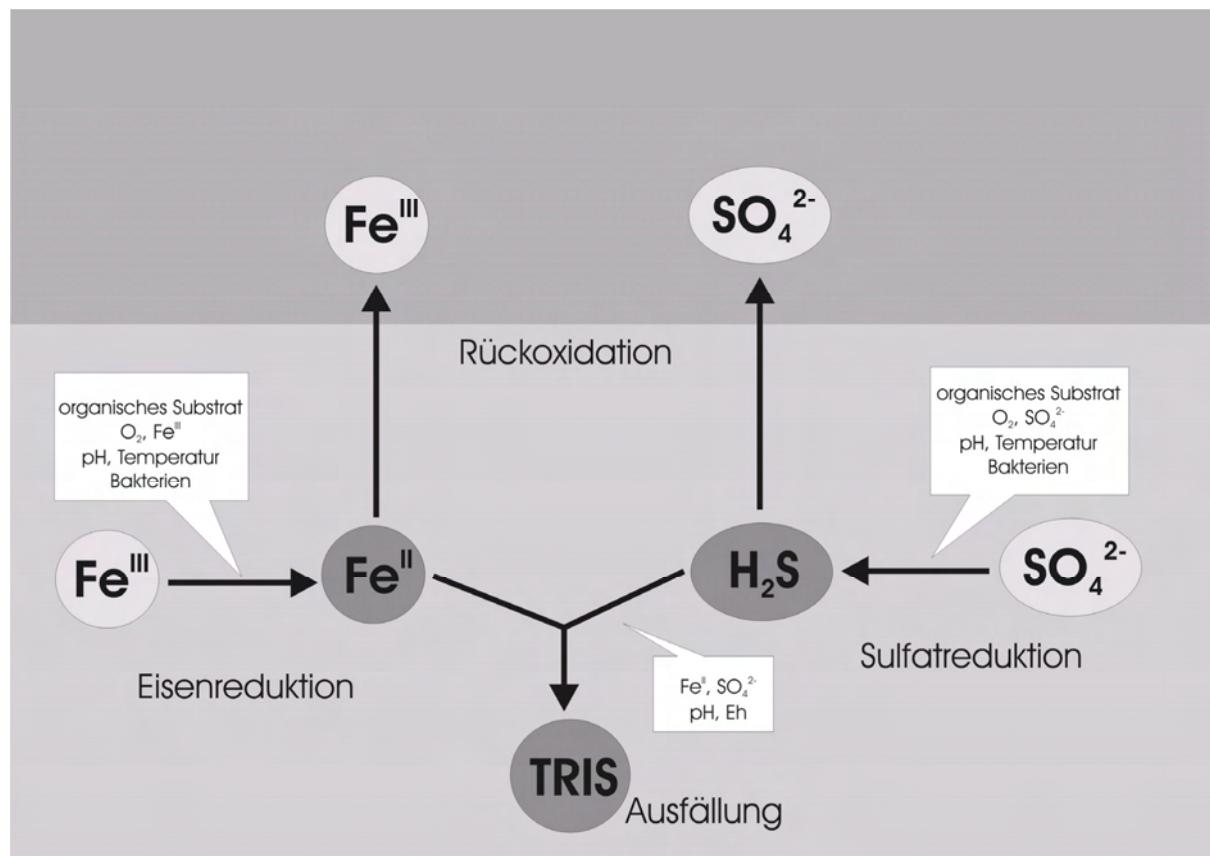


Abb. 1: Schlüsselprozesse bei der passiven Sanierung saurer Bergbaurestseen und regulierende Faktoren.

**Tab. 1: Morphometrische und chemische Charakterisierung von Restsee 111.**

Azidität = $[H^+]$ aq + 3 $[Fe^{3+}]$ aq + 3 $[Al^{3+}]$ aq + $[HSO_4^{2-}]$ aq	17.6 meq/l
max. Tiefe	10 m
Oberfläche	10.5 ha
Wasservolumen	505 000 m <sup>3</sup>
pH-Wert	2,6
Leitfähigkeit (25°C)	2500 $\mu$ S/cm
Calcium	230 mg/l
Magnesium	30 mg/l
Kalium	3 mg/l
Natrium	10 mg/l
Sulfat	1200 mg/l
Eisen	150 mg/l
Aluminium	35 mg/l
Mangan	8 mg/l
Chlorid	12 mg/l
Ammonium-N	3 mg/l
Nitrat-N	0.32 mg/l
Nitrit-N	< 0.001 mg/l
Gesamt-N	3.5 mg/l
o-Phosphat (SRP)	0.011 mg/l
Gesamt-P (TP)	0.014 mg/l
Silizium	17.5 mg/l
TIC	< 1 mg/l
DOC	< 1 mg/l
TOC	< 1 mg/l

Die Strohballen wurden mit Hilfe einer neu entwickelten Vorrichtung kettenartig aneinander gebunden und mit Eisenschrott beschwert. Die Strohballenkette war zusätzlich zur Verhinderung der Auflösung der Ballen mit einem Netzschnauch umgeben. Die Strohketten wurden in mehreren konzentrischen Ringen an der Wasseroberfläche angeordnet. Nach Zugabe weiterer Eisengewichte waren am 20.6.2001 alle Strohballen auf den Gewässergrund abgesunken. Am 26.6. wurden weitere 1400 kg Carbokalk zur Überdeckung der Strohballen ausgebracht. Die Gesamtdosierung waren 6 kg m<sup>-2</sup> Carbokalk (= 10,7 mol TOC m<sup>-2</sup>) und 0,6 Strohballen m<sup>-2</sup> (entspricht ca. 8,5 kg Stroh m<sup>-2</sup> = 436 mol TOC m<sup>-2</sup>). Im Projektverlauf wurden die Entwicklung der Wassergüte im Enclosure, die neutralisierenden Prozesse an der Sediment-Wasser Grenze sowie die Mikrobiologie im Sediment detailliert untersucht.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Zugabe der Substrate bewirkte eine sofortige chemische Neutralisierung der obersten Sedimentschicht (Abb. 3). Im Versuchsverlauf dehnte

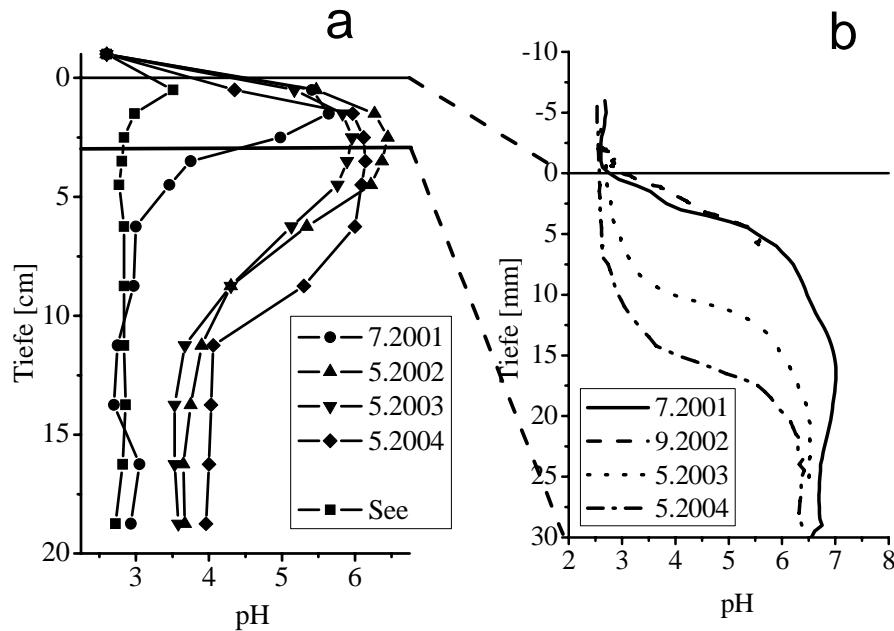
sich diese Schicht nach unten ins Sediment hin aus. Gleichzeitig kam es zu einem Wiederverbauern der Sedimentoberfläche (Abb. 3 b). Dies wurde wahrscheinlich durch die Ausfällung und Sedimentation von  $Fe^{III}$ -Mineralen verursacht. Aus der Zunahme der Schichtdicke dieser sauren Sedimentauflage lässt sich eine Sedimentationsrate von 5,4 mm Jahr<sup>-1</sup> ermitteln. Das Fe/S Verhältnis des neu gebildeten Sedimentes von  $5 \pm 4$  (n=24) legt nahe, dass es sich im Wesentlichen um Schwertmannit (Fe/S = 4,7) und nicht um Jarosit (Fe/S = 1,5) handelt.

In den obersten 4 cm des Sedimentes kam es zu einer Akkumulation von TRIS (Abb. 4). Aus der zeitlichen Zunahme der TRIS Gehalte lässt sich eine Rate der Netto-Sulfatreduktion (=TRIS Ausfällung) von 2,3 mmol m<sup>-2</sup> Tag<sup>-1</sup> berechnen (Abb. 5). Aufgrund der starken Streuung der Meßwerte ist es jedoch schwierig, einen eindeutigen zeitlichen Trend zu erkennen. Je nach gewähltem Modell ergibt sich eine konstante oder abnehmende Rate der Netto-Sulfatreduktion (Linien in Abb. 5). Im Gegensatz dazu nahm die brutto Rate der Sulfatreduktion über den Versuchsverlauf zu (Quadrate in Abb. 5) und blieb

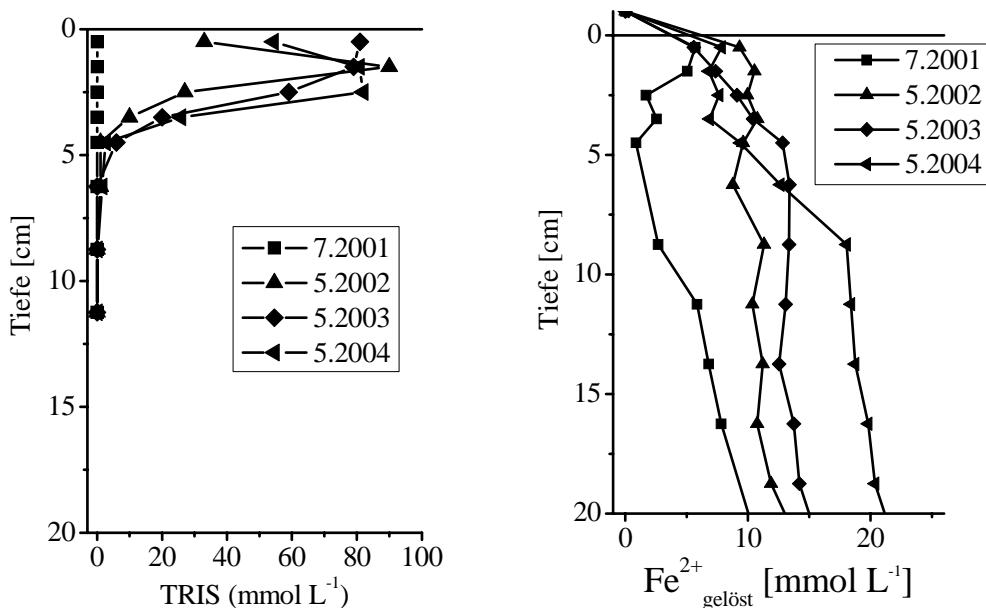
**Abb. 2: (oben links) Ausbringen des Carbokalks und (oben rechts) der Strohballen im Enclosure LE8.**

auch bis Versuchsende um ca. eine Größenordnung höher als die Netto-Rate. Dies belegt eindeutig, daß die Rate der TRIS-Fällung nicht direkt durch eine niedrige Sulfatreduktionsrate begrenzt wurde. Die tendenzielle Abnahme der TRIS Akkumulation im Versuchsverlauf wurde

also nicht durch die Erschöpfung der Substrate der Sulfatreduktion verursacht, und es ist unwahrscheinlich, dass eine erneute Zugabe von organischem Substrat die Rate der Netto-Sulfatreduktion erhöhen würde.



**Abb. 3:** Zeitliche Entwicklung des pH im Sediment des Enclosures bis zur Nachdosierung. Die Makroprofile (a) wurden mit konventionellen pH-Elektroden in Sedimentkerzen gemessen. Die Mikroprofile (b) wurden mit einem in-situ Profiler direkt am Gewässergrund gemessen (KOSCHORRECK *et al.* 2003).



**Abb. 4:** (links) Vertikalprofile des TRIS Gehaltes im Sediment (Polarographische Analyse nach FRÖMMICHEN *et al.* 2004); (rechts) Im Porenwasser gelöstes Fe<sup>2+</sup> (Methode nach HERZSPRUNG *et al.* 2002).

Im Porenwasser des Sedimentes wurden erhöhte Konzentrationen von gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  gefunden (Abb. 4 rechts). Der  $\text{Fe}^{2+}$  Gehalt nahm über den Versuchsverlauf kontinuierlich zu. Damit war die TRIS Fällung nicht durch die Verfügbarkeit von  $\text{Fe}^{2+}$  und damit nicht durch die Rate der Eisenreduktion limitiert.

Die Diskrepanz zwischen Brutto- und Netto-Sulfatreduktion zeigt, dass es einen zur TRIS Fällung konkurrierenden Prozeß geben muß, der  $\text{H}_2\text{S}$  verbraucht. Naheliegend ist, dass  $\text{H}_2\text{S}$  wieder oxidiert wurde. Dies kann im aeroben Milieu durch Sauerstoff geschehen, oder anaerob durch  $\text{Fe}^{III}$  (PFEIFFER 1994). Für beide Prozesse gibt es Hinweise.

Wegen des niedrigen pH Wertes an der Sedimentoberfläche konnte in dieser Zone gebildetes Sulfid nicht ausfallen. Für die Fällung von Eisen-sulfid ist ein  $\text{pH} > 5$  nötig. Mit Mikrosensormesungen konnte tatsächlich freies  $\text{H}_2\text{S}$  in der sauren Sedimentzone nachgewiesen werden (Abb. 6). Als Folge diffundierte  $\text{H}_2\text{S}$  ins überstehende Wasser, wo es letztlich zu Sulfat oxidiert wurde. Ähnliches gilt auch für  $\text{Fe}^{2+}$  dass aufgrund des Konzentrationsgradienten (Abb. 4b) ins überstehende Wasser diffundierte und dort durch Sauerstoff oxidiert wurde. Die aus dem  $\text{H}_2\text{S}$  Gradienten berechnete  $\text{H}_2\text{S}$ -Oxidation reicht jedoch nicht aus, um die geringe Netto-Sulfatreduktion erklären. Ein großer Teil des Sulfides wurde offensichtlich unter anoxischen

Bedingungen im Sediment oxidiert. Als Elektronenakzeptor dafür kommt unter den gegebenen Bedingungen nur  $\text{Fe}^{III}$  in Betracht.

Um die Leistung des passiven Verfahrens zur Neutralisierung saurer Bergbaurestseen zu verbessern, bieten sich zwei Strategien an:

1. Der Zutritt von Oxidationsmittel ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{III}$ ) zur Sanierungsschicht im Sediment muß verhindert werden. Dazu ist es günstig, wenn zumindest der Tiefenwasserkörper anoxisch ist
2. Sulfatreduktion darf nur in Bereichen mit ausreichend hohem pH ablaufen, damit Sulfide gefällt werden können. Dazu muß die Ausbildung einer sauren Sedimentschicht verhindert werden, z.B. durch Nachdosierung von Carbokalk

## 4 Danksagung

Den Partnern BTU Cottbus, GKSS - Forschungszentrum Geesthacht, Ingenieurbüro Horn und UF GmbH Fehrbellin sei für die gute Zusammenarbeit im gemeinsamen Projekt gedankt. Dank an Martin Wieprecht und Corinna Völkner für die exzellente Unterstützung bei Arbeiten am See und im Labor. Diese Studie wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU Projekt AZ 19296) finanziell unterstützt.

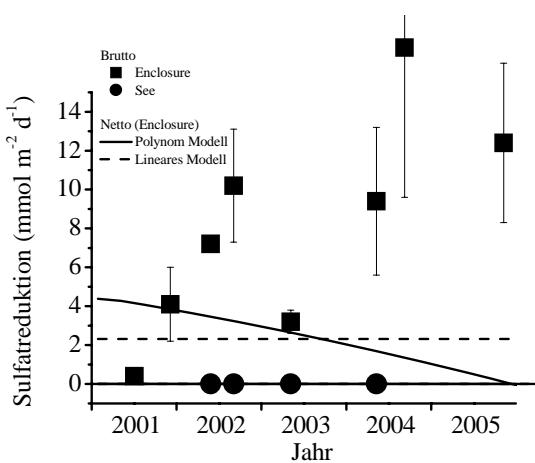


Abb. 5: Brutto Sulfatreduktion (■) gemessen mit  $^{35}\text{S}$ -Tracer Technik (MEIER *et al.* 2000) und netto Sulfatreduktion (=TRIS Ausfällung) gemessen als TRIS Akkumulation im Sediment.

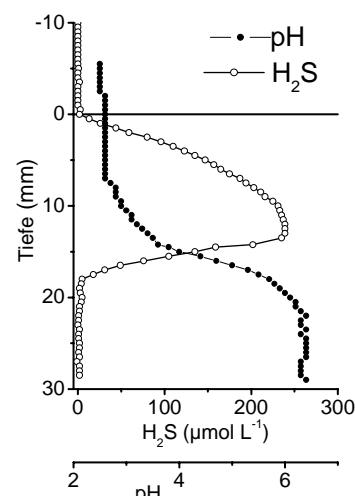


Abb. 6: Mikroprofile vom Mai 2004. Messung mit einem Mikro-Profilier direkt am Gewässergrund (KOSCHORRECK *et al.* 2003).

## 5 Literatur

- BRUGAM, R. B., GASTINEAU, J. & RATCLIFF, E. (1995): The neutralization of acidic coal mine lakes by addition of natural organic matter: a mesocosm test. *Hydrobiologia*, 316: 153-159.
- BRUGAM, R.B. & STAHL, J.B. (2000): The potential of organic matter additions for neutralizing surface mine lakes. *Transactions of the Illinois State Academy of Science*, 93: 127-144.
- FRÖMMICHEN, R., KELLNER, S. & FRIESE K. (2003): Sediment conditioning with Organic and/or Inorganic Carbon Sources as a First step in alkalinity generation of acid Mine Pit Lake Water (pH 2-3). *Env. Sci. Technol.*, 37: 1414-1421.
- FRÖMMICHEN, R., WENDT-POTTHOFF, K., FRIESE, K. & FISCHER, R. (2004): Microcosm studies for neutralization of Hypolimnetic Acid Pit Lake Water (pH 2.6). *Env.Sci.Technol.*, 38: 1877-1887.
- HERZSPRUNG, P., FRIESE, K., FRÖMMICHEN, R., GÖTTLICH, J., KOSCHORRECK, M., V.TÜMPLING JR., W., WENDT-POTTHOFF, K. (2002) Chemical changes in sediment pore-waters of an acidic mining lake after addition of organic substrate and lime for stimulating lake remediation. *Water, Air, and Soil Pollution – FOCUS*, 2: 123-140.
- KARAKAS, G., BROOKLAND, I. & BOEHRER, B. (2003) Physical characteristics of Acidic Mining Lake 111. *Aquat. Sci.*, 65: 297-307.
- KOSCHORRECK, M., BROOKLAND, I. & MATTHIAS, A. (2003) Biogeochemistry of the sediment-water interface in the littoral of an acidic mining lake studied with microsensors and gel-probes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 285-286: 71-84.
- LU, M. (2004) Pit lakes from sulphide ore mining, geochemical and limnological characterization before treatment, after liming and sewage sludge treatments. Dissertation. Lulea University of Technology.
- LUTHER, G., HORN, M., KOSCHORRECK, M., MÜLLER, M., PREUB, V. & SÖDING, Z. (2003) Neutralisation schwefelsaurer Seen in der Lausitz: Vom Enclosure zum in situ-Bio-Reaktor. *Vom Wasser*, 101: 123-136.
- MEIER, J., VOIGT, A., BABENZIEN, H. D. (2000) A comparison of 35S-SO42- radiotracer techniques to determine sulphate reduction rates in laminated sediments. *J.Microbiol.Meth.*, 41: 9-18.
- PEIFFER, S. (1994): Reaction of H2S with ferric oxides. *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, 11: 371-390.
- TOTSCHÉ, O. & STEINBERG, C. (2003): Suche nach Neutralisationsstrategien für extrem saure Tagebausseen – eine Literaturstudie. *Vom Wasser*, 100:111-140.