

Reduktive In-situ-Reinigung von bergbaubeeinflussten Grundwasserströmen durch aktive reaktive Zonen

– Prognose einer Behandlungsmaßnahme unter kippentypischen geochemischen Randbedingungen –

Felix Bilek

Grundwasserforschungszentrum Dresden, Meraner Straße 10, 01217 Dresden, Email: fbilek@dgfz.de

1 Einleitung

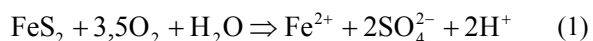
Die Kippen des ehemaligen Braunkohlentagebaus der Lausitz stellen Stoffspeicher für versauernd wirkende Verwitterungsprodukte der Pyritoxidation dar. In weiten Bereichen der Bergbaufolgelandschaft erfolgt im Zuge des Grundwasserwiederanstiegs nach Beendigung der Abbautätigkeiten eine Remobilisierung dieser Stoffe durch Lösung im Grundwasser. Die Kippenkörper werden dadurch zu Gefahrenquellen, aus denen hohe Mengen der Problemstoffe Eisen und Sulfatschwefel ausgetragen und in die oft abstromig liegenden Restseen eingetragen werden. Diese werden dadurch zu den Hauptschadstoff-Rezeptoren und versauern durch Oxidation des zuströmenden Fe(II).

Eine permanente Entkoppelung der Restseen von der öffentlichen Vorflut stellt keine nachhaltige Alternative dar. Nur wenn die Speicherfunktion der Seen zukünftig genutzt werden kann, wird der überregionale Wasserhaushalt über die Schwarze Elster und die Spree stabilisiert werden können. Bundesweit sind Schutzgüter wie der Spreewald oder die Wasserversorgung der Hauptstadt Berlin sowohl auf die Oberflächenwasser-Volumenströme, als auch auf deren heutige Qualität angewiesen. Daher ist die Integration der Seen in den regionalen und überregionalen Wasserhaushalt ohne Alternative.

Abgesehen davon sind die betroffenen Restseen und Fließgewässer Schutzgüter des öffentlichen Rechtes gemäß WHG/WRRL und daher von jedweder Verschlechterung der Wasserqualität durch kontaminierende Zuströme zu bewahren. Dies ist nur durch den **Rückhalt** von Schadstoffen im anstromigen Grundwasserleiter möglich.

2 Sanierung von Kippengrundwässern durch Eisensulfidfällung im Grundwasserleiter

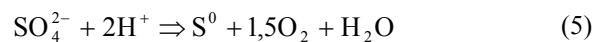
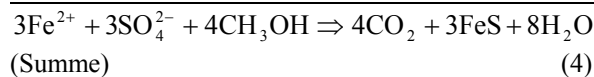
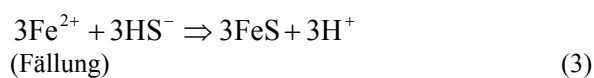
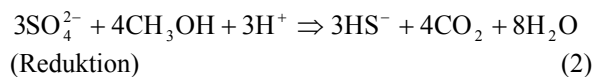
Die Kippengrundwässer sind durch die unter vorübergehend oxischem Milieu stattfindende Pyritverwitterung stark mit dem aziditätstragenden Fe(II) (Metallazidität) und Sulfat belastet (Gleichung 1). Bereits abgelaufene Pufferungsreaktionen wie die Karbonat- oder Silikatlösung sowie der oxidative Umsatz kippeneigener organischer Substanz führten weiterhin zu hohen Calcium- und TIC-Gehalten.



Die in den Kippenkörpern oft reichlich vorhandene tertiäre organische Substanz scheint nicht in großem Maße für Sulfatreduzierer verfügbar zu sein, weshalb die natürliche mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion als substratlimitiert eingestuft wird (WISOTZKY & KRINGEL 1998; WISOTZKY 2003). Natürliche Sulfidbildungsraten werden daher meist als so gering eingestuft (BERGMANN 1999; CHAPPELLE et al. 1987; CHAPPELLE & MCMAHON 1991, 1988; Schulte 1998), dass ein sanierungsrelevanter „natural attenuation“ Prozess nicht grundsätzlich erwartet werden kann. Vor diesem Hintergrund stellt die Zugabe leicht bioverfügbarer organischer Substanz zur Induzierung künstlicher Sulfidfällung einen vielversprechenden Sanierungsansatz dar. Diese Behandlung entzieht dem Grundwasser sowohl Eisen als auch Sulfat und ist im typischerweise anoxischen Milieu der Kippengrundwasserleiter gut durchführbar (N.N.).

Der zweistufige Sanierungsprozess besteht aus der mikrobiell katalysierten Sulfatreduktion (Gleichung 2) und der durch das Löslichkeitsprodukt der Eisenmonosulfide gesteuerten Fäl-

lungsreaktion (Gleichung 3). Die Summengleichung (Gleichung 4) verdeutlicht die Fixierung von 2 Mol Metallazidität in Form des Fe(II) pro Mol FeS. Es erfolgt im Vergleich zur Oxidationsreaktion des Pyrites (Gleichung 1) keine Abbindung der ursprünglich freigesetzten zusätzlichen 2 Mol Mineralazidität. Dies ist durch die fehlende Bindung eines zweiten Schwefelatoms in Form von formal nullwertigem Schwefel an den Feststoff begründet, der noch einmal zur Abbindung von 2 Mol Mineralazidität führt (Gleichung 5).



Die anoxischen Kippengrundwässer der Lausitz zeigen heute pH-Werte zwischen 4 und 6 (REICHEL & UHLMANN 1995). Damit wurde die durch Protonen transportierte Mineralazidität zu einem gewissen Teil bereits durch die Lösung von Karbonaten oder die Verwitterung von Silikatphasen gepuffert. Vorrangiges Ziel einer Sanierungsmaßnahme muss daher weniger die Abpufferung der Protonen als vielmehr die Verringerung der Eisen- und Sulfatkonzentrationen sein. Deshalb ist es für die Aziditätsverminderung oft ausreichend, die verbliebene Metallazidität des Wassers durch Fällung von Eisenmonosulfiden zu gewährleisten.

In den Jahren 2000 bis 2003 wurde am GFI Dresden in Zusammenarbeit mit der BTU Cottbus und der LMBV mbH ein Pilotversuch zur reduktiven Sulfat- und Eisenfixierung im gesättigten Aquifer im zukünftigen nördlichen

Anstrom des Senftenberger Sees durchgeführt. Für die Dimensionierung einer solchen Sanierungsanlage ist die Abschätzung des zu behandelnden Massestromes und der dafür nötige Bedarf an Elektronendonatoren entscheidend. Deshalb musste bestimmt werden:

- 1) in welchem Umfang Redoxreaktionen im Untergrund zur Schadstoffbindung (natürliche Sulfidbildung und Fällung) bzw. Schadstofffreisetzung (fortgesetzte Pyritoxidation) beitragen,
- 2) in welchem Umfang Konkurrenzreaktionen zur Sanierungsreaktion wie z.B. Fe(III)-Hydroxid-Reduktion) oder Oxidation von natürlicher organischer Substanz auftreten und
- 3) wie hoch die zu erwartenden zu behandelnden Stoffströme sind. Diese ergeben sich aus dem, einem Schutzgut zuströmenden Grundwasservolumenstrom und seiner Schadstoffkonzentration.

3 Redox-Reaktionen im Kippenaquifer

Abbildung 1 veranschaulicht die in Kippenaquiferen bedeutsamen Redox-Paare und mögliche Elektronenübergänge. Organisches Material und Eisendisulfide stellen in den wieder aufgesättigten Kippengebäuden die mengenmäßig bedeutendsten potentiellen Elektronendonatoren dar, Fe(III)-Hydroxide und Sulfat treten dagegen als potentielle Elektronenakzeptoren auf. Für die Prognose der zukünftigen Beschaffenheit ist die Reaktionsrichtung der Redoxreaktionen und Elektronenübergänge bedeutsam.

Die zu charakterisierende Sedlitzer Kippe (Südfeld) wurde mit einer gekernten Tiefbohrung bis zu ihrer Basis durchteuft und anschließend als Multi-Level-Grundwassermesstelle ausgebaut. Die so mögliche teufenabhängige Beprobung des Sedimentes und des Grundwassers bildete die Basis der Kippengrundwasser- und Kippenkörpercharakterisierung (Abbildung 2).

In den mittelsandigen Kippensedimenten sind schluffig-tonige Aggregate mit Durchmessern von 0,1–10 cm eingeschaltet. Ihre Korngröße und meist plattiges (Laminae von 1–5mm Dicke) Gefüge sprechen für ihre Herkunft aus den Hangend- und Liegend-schluffen. Ihr Verband wurde durch die Umlagerung während des Abbauprozesses zerstört und sie wurden als separate

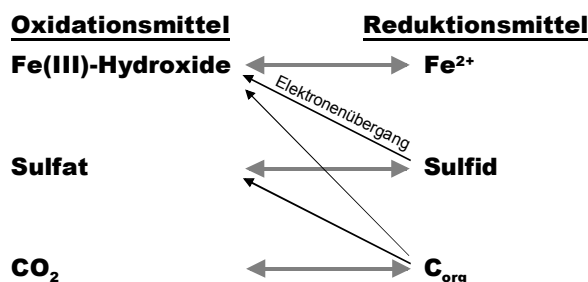


Abb. 1: Schematische Darstellung möglicher und relevanter Redoxreaktionen in Kippengrundwasserleitern.

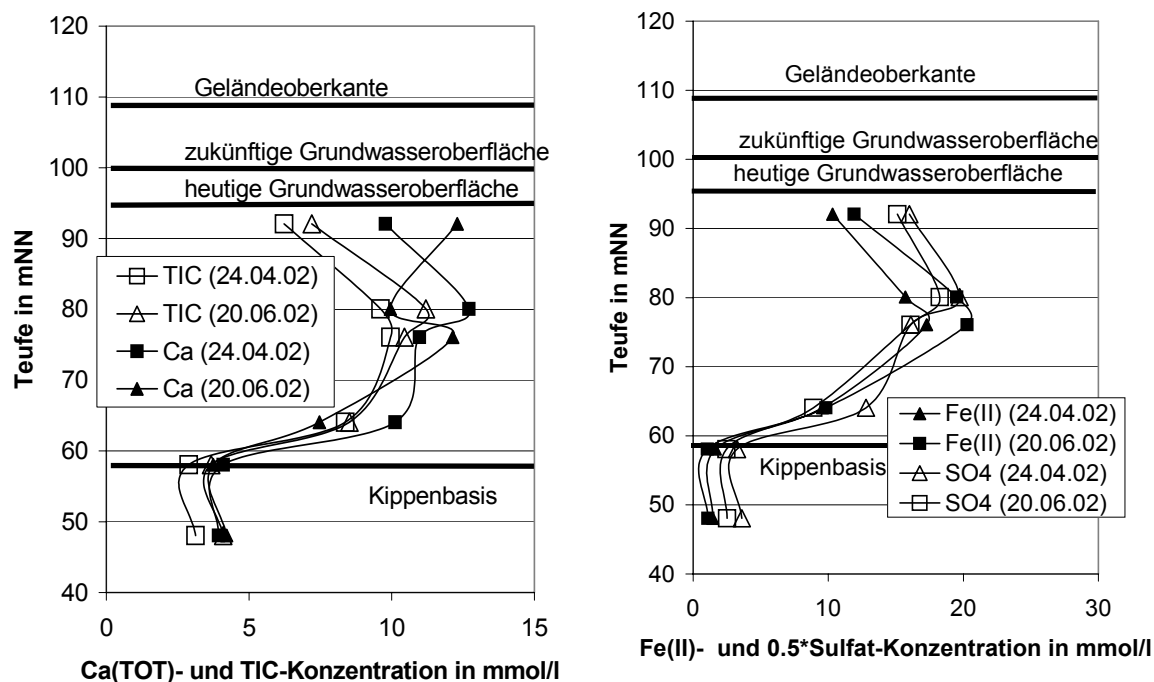


Abb. 2: Teufenprofil über den TIC- und den Calcium-Gehalt bzw. über den Fe(II)- und den Sulfat-Gehalt an der Multilevel-Kippengrundwassermessstelle. Die Sulfatkonzentration wurde halbiert, um ihre stöchiometrische Beziehung zur Fe(II)-Konzentration sichtbar zu machen.

Schluff-Aggregate in den übrigen Abraum mit eingemischt. Sie stellen den Hauptstoffspeicher an natürlicher organischer Substanz (bis 100 Massen-%), an Sulfiden (bis 3 Massen-%), an Metallhydroxiden und an schnell freisetzbarem Eisen, Aluminium und Sulfat dar. Bioverfügbare (nach CANFIELD (1989) oxalatlösliche) Fe(III)-Hydroxide liegen mit weniger als $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ in der Sedimentmatrix nur in geringen Konzentrationen vor. Karbonate sind in der gesättigten Zone nicht mehr vorhanden.

Das Kippengrundwasser zeigt hohe Eisen- (ca. $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und Sulfatkonzentrationen (ca. $32 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) im stöchiometrischen Verhältnis des Pyrites und hohe Calcium und TIC-Konzentrationen (ca. $11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Abbildung 2). Dabei führen Calcium und Sulfat im mittleren Bereich des Profils zur Gipssättigung. Das Grundwasser zeigt pH-Werte um 5 und ein Redox-Potential von 100 bis 400 mV. Die Beschaffenheit ist damit charakteristisch für die meisten Lausitzer Kippen (REICHEL & UHLMANN 1995).

3.1 Redoxpaar Fe(II)/Fe(III)

Nach PHILLIPS & LOVLEY (1987) findet in Aquiferen mit Konzentrationen unter $100 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ bioverfügbaren Eisenhydroxiden Sulfatreduktion statt. Damit scheint in den untersuchten Kippen-

sedimenten der gesättigten Zone der Großteil des bioverfügbaren Eisens bereits reduziert worden (oder nie entstanden) zu sein und Fe(III)-Hydroxide sind kein bedeutender Elektronenakzeptor mehr bzw. ihre Reduktion läuft mit sehr geringen Raten ab. Damit stehen Sulfatreduzierer nicht in Konkurrenz mit Eisenreduzierern um Elektronendonatoren.

3.2 Redoxpaar Sulfat_{gelöst} / Eisen-sulfid

Der feststoffgebundene Schwefel in der gesättigten Kippe wird von den Eisen-Sulfiden dominiert. Dessen **Oxidation** durch zudiffundierenden Sauerstoff kann aufgrund der hohen organischen Sedimentanteile und der geringen Diffusionskonstanten in der gesättigten Zone ausgeschlossen werden. Den einzigen potentiellen Elektronenakzeptor für eine Sulfidoxidation stellen die kaum noch vorhandenen Fe(III)-Hydroxide bzw. gelöstes Fe(III) dar. Selbst bei Bereitstellung von Fe(III) wäre eine Reaktion mit der in hohen Konzentrationen vorhandenen organischen Substanz zu erwarten. Damit ist nicht von einer heute noch stattfindenden Sulfidoxidation auszugehen.

Sulfidbildung durch **Reduktion** von Sulfat ist besonders in und auf den Schluff-Aggregaten

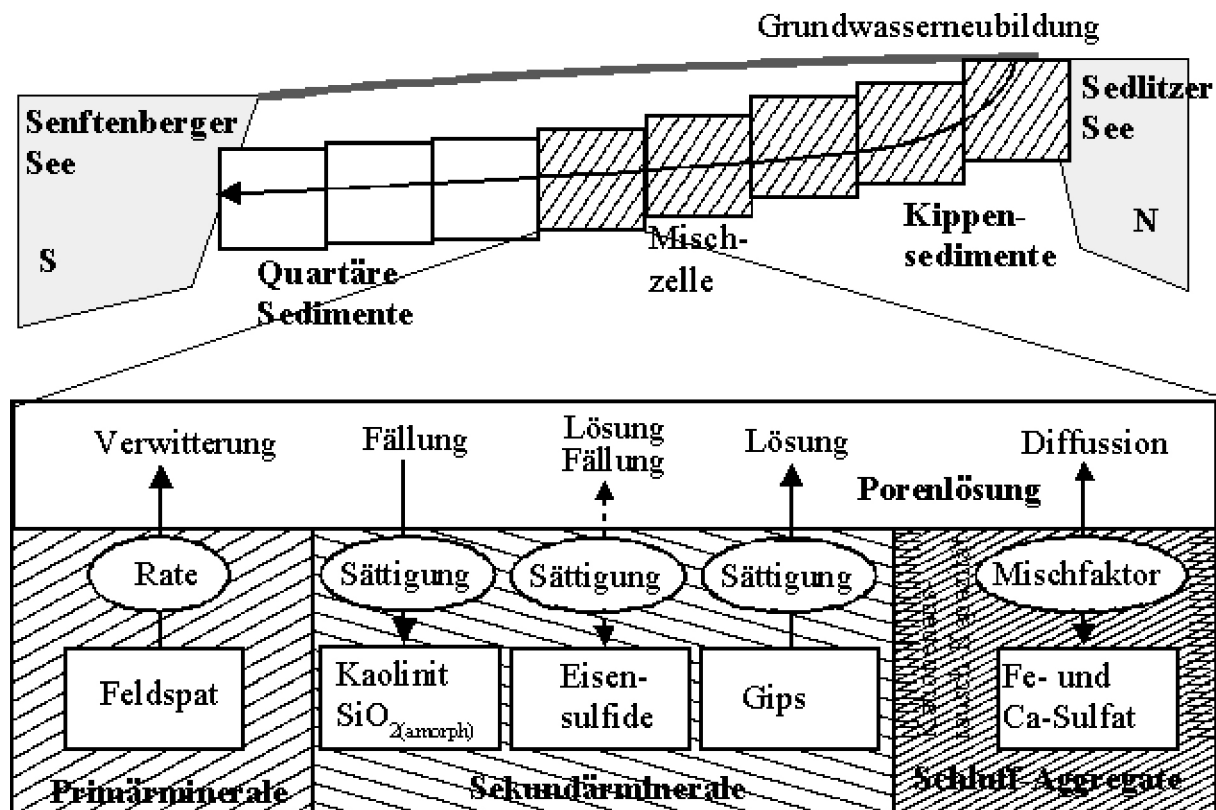


Abb. 3: Schematische Darstellung der 1D-Stromröhre und der relevanten beschaffenheitsbestimmenden Prozesse.

durch den dort vorhandenen organischen Kohlenstoff ein möglicher Prozess. Bei fortschreiten der Sulfidbildung in den Schluff-Aggregaten wäre eine Nachlieferung von Sulfat aus der mobilen Phase in die Schluff-Aggregate hinein bzw. zu deren Oberfläche anzunehmen. Das Kippenrundwasser zeigt im mittleren Teufenbereich Gips-sättigung. Damit käme es bei Sulfat-Verbrauch durch Pyritbildung zur Gipslösung. Diese müsste bei gleichzeitiger Sulfidbildung jedoch an einer relativen Calcium-Anreicherung im Grundwasser gegenüber der TIC-Konzentration und ggf. einer Gipsuntersättigung erkennbar sein, was nicht beobachtet wird.

3.3 Redoxpaar C_{org}/TIC

Die Korrelation zwischen Calcium- und der TIC-Konzentration und deren stöchiometrisches, dem Karbonat entsprechendes Verhältnis, besteht in allen Teufen (Abbildung 2). Es legt eine Herkunft beider Wasserinhaltsstoffe aus dem Karbonat nahe. Damit scheint die zusätzliche Nachlieferung von TIC, aus der Reduktion von organischem Material und dem Elektronenübergang beispielsweise auf Sulfid, ein unbedeutender Prozess zu sein.

Damit kann abschließend festgestellt werden, dass die im anoxischen gesättigten Kippenrundwasserleiter vorrätigen Sulfide nicht zum austragbaren Aziditätspotential beitragen. Jedoch ist auch keine natürliche Sulfidfällung zu erwarten, die zu einer Verminderung der Schadstofffracht führen würde. Damit repräsentiert die im Porenwasser gespeicherte und unter anoxischen Bedingungen leicht lösliche Eisen-, Aluminium- und Sulfatmenge das mobilisierbare und zu behandelnde Stoffpotential.

4 Prognose des zukünftigen Stoffstromes

Zur Berechnung der heutigen und zukünftigen hydraulischen Ströme im Umfeld des Senftenberger Sees wurde ein 3D-Modell eingesetzt. Mit diesem wurden für den Senftenberger See und die Sedlitzer Südkippe Wasserbilanzen, Strombahnen, Fließgeschwindigkeiten und Aufenthaltszeiten bestimmt. Durch Kopplung mit den Untersuchungen zum mobilisierbaren Stoffpotential konnte die Entwicklung der zukünftigen Grundwasserbeschaffenheit im Anstrom des Sees berechnet werden. Dazu wurde aus dem Strömungsfeld eine Strombahn ausgegrenzt. Die

Beschaffenheitsentwicklung entlang dieser Strombahn wurde mit einem Transport- und Reaktionsmodell berechnet.

Stoffbindung, -freisetzung und -fällung im Untergrund wurden modelltechnisch entsprechend den Laborergebnissen einzelnen Kompartimenten (Schluff-Aggregaten und sandiger Sedimentmatrix) mit einem Doppelporositäts-Ansatz zugeordnet, die durch diffusiven Austausch gekoppelt sind (Abbildung 3). Dem immobilisierten Porenraum wurde entsprechend den Laborergebnissen die Kationen-Austauschkapazität zugewiesen.

Wie Laborversuche und die Ergebnisse der hydraulischen Berechnung gezeigt haben, erlangt die Silikatverwitterung durch die großen Aufenthaltszeiten der Kippengrundwasser und die Karbonatarmut als puffernder Prozess für die Wasserbeschaffenheitsentwicklung Bedeutung (BILK 2004). Die Feldspatverwitterung wurde daher als kinetischer Prozess im Modell implementiert und der durchströmten Sedimentmatrix als irreversibler Prozess zugeordnet. Die Kontrolle der Konzentration der Verwitterungsprodukte in der Porenlösung erfolgt dabei über die gleichzeitige Fällung von Sekundärphasen. Weiterhin steht das strömende Porenwasser in direktem Kontakt mit den dort befindlichen Calciumsulfaten.

Im Falle der durch die Sanierungsmaßnahme induzierten Sulfatreduktion erfolgt im Modell die Zugabe künstlicher organischer Substanz in Abhängigkeit der jeweiligen zeitveränderlichen Fe(II)-Konzentration. Dadurch entsteht eine entsprechende Menge Sulfid, welche quantitativ mit Fe(II) als FeS gefällt wird. Dieser Prozess wird über das Löslichkeitsprodukt des Eisenmonosulfides gesteuert. Durch dieses Vorgehen wird die Spezifizierung der redox-sensitiven Spezies Sauerstoff, Eisen und Schwefel von der jeweiligen Menge an zugegebenen Elektronen (Randbedingung 2. Art für den Elektronendruck) in das System kontrolliert und nicht durch Vorgabe eines Redoxpotentials (Randbedingung 1. Art). Die zuzugebende Menge an Elektronen(-donatoren) kann so bilanziert werden.

5 Schlussfolgerungen

Für den Sanierungsbetrieb ist keine bedeutende Konkurrenzreaktion für den Umsatz der zuzugebenden organischen Substanz mit dem grundwassereigenen Sulfat zu erwarten.

Große Aufenthaltszeiten des Grundwassers im Kippenkörper (hydraulische Berechnung) erfordern die Berücksichtigung der Silikatverwitterung bei der Prognose der Wasserbeschaffenheitsentwicklung.

Aufgrund der heute streng anaeroben Verhältnisse in der gesättigten Kippe muss für die Bestimmung des im Kippenabstrom zu behandelnden Stoffstromes zwischen austragbarem (porenwasser- und absolutem versauernd wirkendem Stoffinventar) unterschieden werden. Fortgesetzte Pyritoxidation oder sanierungswirksame natürliche Sulfidbildung sind im Falle der Sedlitzer Kippe nicht zu erwarten. Dies schränkt einerseits die erwartbare austragbare Stoffmenge ein, lässt andererseits eine „natural attenuation“ nicht im großen Umfang erwarten.

Durch künstlich induzierte Eisenmonosulfidfällung kann nur die Hälfte der durch Pyritverwitterung freigesetzten Azidität wieder gebunden werden. Sie eignet sich jedoch trotzdem zur Sanierung von Kippengrundwässern, da durch Karbonat- und Silikatverwitterung in der Vergangenheit bereits eine Pufferung der Mineralazidität der Kippengrundwässer stattgefunden hat. Jedoch verbleibt mindestens die Hälfte des Sulfates im Kippengrundwasser weshalb zukünftig an entsprechend betroffenen Standorten zusätzlich eine Behandlung der hohen Sulfatfrachten ins Auge gefasst werden muss.

6 Danksagung

Die durchgeführten und hier dargestellten Untersuchungen erfolgten im Forschungs- und Entwicklungsprojekt „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“ in den Jahren 2000 bis 2003. Das Projekt wurde von der LMBV mbH geleitet und teilfinanziert. Die weitere Finanzierung erfolgte über das BMBF (Förderkennzeichen: 02WB0068). Beiden Institutionen sei hier für die gemeinschaftliche Finanzierung und inhaltliche Unterstützung gedankt.

7 Literatur

- BERGMANN, A. (1999): „Hydrochemische Untersuchungen anoxischer Redox-Prozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht im Umfeld des Tagebaus Garzweiler 1“. – Bochumer Geologische und geotechnische Arbeiten Nr. 51. Ruhr- Universität Bochum. Dissertationsschrift.
- BILEK, F. (2004): „Transport- und Beschaffenheitsmodellierung zukünftiger Kippengrundwasserleiter auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten“. Dissertationsschrift in Vorbereitung.
- CANFIELD, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 619–632.
- CHAPELLE, F.H., MCMAHON, P.B. (1991): “Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO₂ production”. – *J. Hydrol.*, **127**: 85–108.
- CHAPELLE, F.H., ZELIBOR, J.L. JR., GRIMES, D.J. & KNOBEL, L.L. (1987): “Bacteria in deep coastal plain sediments of Maryland: a possible source of CO₂ to groundwater”. – *Water Resour. Res.*, **23** (8): 1625–1632.
- LEUCHS, W. (1988): „Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter“. – *Bes. Mitt. Dt. Gewässerk. Jb.*, **52**: S.106.
- NN: „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren zur Geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“, Teilprojekt 1 und 2. GFI Dresden und BTU Cottbus (in Vorbereitung.). – Abschlussbericht des BMBF-geförderten Forschungsprojektes 02WB0068.
- PHILLIPS, E. & LOVLEY, D. (1987): Determination of Fe(III) and Fe(II) in Oxalate Extracts of Sediment. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**: 938–941.
- REICHEL, F. & UHLMANN, W. (1995): „Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen - Bergbaubedingte Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen-Analyse, Bewertung und Prognose - Untersuchungen im Lausitzer Braunkohlenrevier“. – Studien und Tagungsberichte, Band 6 des Landesumweltamtes Brandenburg
- SCHULTE, U. (1998): „Isotopengeochemische Untersuchungen zur Charakterisierung biologisch gesteuerter Redoxprozesse in Aquiferen der Niederrheinischen Bucht“. Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Naturwissenschaften). Dissertationsschrift.
- WISOTZKY, F. (2003): „Saure Grubenwässer (acid mine drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum-Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier“. – Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 61; Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen. Habilitationsschrift.
- WISOTZKY, F. & KRINGEL, R. (1998): „Möglichkeiten der Sanierung saurer Grundwässer durch induzierte pH-pe-Veränderungen in Braunkohlenabraumkippen“. – In: *Dresdner Grundwasserforschungszentrum (Hrsg.): Proceedings der 6. Dresdner Grundwasserforschungstage 1998, Dresden.*