Einsatzmöglichkeiten passiver reaktiver Wände zur Entsäuerung potenziell saurer Kippengrundwasserströme und deren Nutzung in aktiven Untergrundbehandlungsverfahren

Ralph Schöpke[1], Volker Preuß[1], Roland Koch[1], Torsten Bahl[2]

[1]BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau, Karl-Marx-Straße 17, 03044 Cottbus, schoepke@wt.tu-cottbus.de

[2] BUL Sachsen GmbH, Spreetaler Straße 4, 02979 Elsterheide OT Sabrodt

Zwischen den Tagebauseen Skado und Sedlitz strömt potenziell saures Kippengrundwasser. Dieses sollte durch drei, durch Rütteldruckinjektion hergestellte passive reaktive Wände, die sich in den Ascheanteilen unterschieden, neutralisiert werden. Der Versuchsbetrieb zeigte jedoch, dass die Wände kaum durchströmt wurden und das eingesetzte Verfahren ausgezeichnet zur Herstellung hydraulisch dichtender Wände eingesetzt werden kann. Bei entsprechender Anordnung der dichtenden Wandabschnitte kann daraus ein funnel and gate - System hergestellt werden, in dem langsam strömendes Grundwasser aktiv durch Sulfatreduktion behandelt wird.

Between the mining lakes Skado and Sedlitz potentially acid tip groundwater flows. This is to be neutralised by means of three passive reactive walls which have different proportions of injected ash. However, test operation showed that the walls were hardly flown through and the process used is suitable for the preparation of hydraulic sealing tape. With an appropriate arrangement of the sealing wall segments a funnel and gate system can be established in which slowly flowing groundwater is actively treated by means of sulphate reduction.

1 Einleitung

In den Bergbaufolgelandschaften der Lausitz gibt es verschiedene Tagebauseen, die durch Säurefrachten aus den angrenzenden Kippenbereichen beeinträchtigt werden. Deren wirtschaftliche Nutzung ist erst möglich, wenn sie pH-neutral sind. Darüber hinaus gefährdet die hohe Sulfatkonzentration Betonbauwerke durch verstärkte Korrosion. Eine chemische bzw. biochemische Grund- bzw. Seewasserbehandlung ist in verschiedenen Fällen als Ergänzung zur Fremdwasserflutung unerlässlich.

Zwischen den Tagebausseen Skado und Sedlitz wurden innerhalb eines Pilotversuches von der BUL Sachsen GmbH im Auftrage der LMBV drei passive reaktive Wände mit dem BUL-Inject-Verfahren in das strömende, potenziell saure Grundwasser installiert. Die in den chemisch neutralen Kippengrundwasserleiter eingebrachte Asche sollte das durchströmende potenziell saure Grundwasser neutralisieren und damit eine Säurequelle für den angeströmten Tagebausee ausschalten. Monitoring und wissenschaftliche Begleitung führt der Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau BTU Cottbus, zusammen mit dem Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e. V. Finsterwalde (FIB) und dem Grundwasserforschungsinstitut Dresden (GFI) durch. Die Untersuchungen werden gegenwärtig weitergeführt.

2 Grundlagen

2.1 Aciditätsmaß für Oberflächen- und Grundwasser

Zur Quantifizierung der im Wasser und Kippensand enthaltenen Säure, bzw. dessen Pufferver-mögens wird das Neutralisationspotenzial eingesetzt (SCHÖPKE 1999; SCHÖPKE *et al.* 2001; SCHÖPKE *et al.* 2002), welches die säurebildenden Wasserinhaltsstoffe und das Pufferungsvermögen des Wassers bilanziert.

$$NP \approx K_{S4,3} - 3c_{Al3+} - 2c_{Fe2+} - 2c_{Mn2+} \quad \text{(Gl. 1)}$$

Bei der Übertragung auf die Lausitzer Verhältnisse sind die häufig erhöhten Konzentrationen von Eisen(II), Mangan(II) und Aluminium(III) über 0,1 mmol/l in der Bilanzierung zu berücksichtigen.

Eine potenzielle Säurewirkung des Wassers zeichnet sich durch ein negatives Neutralisationspotenzial aus. Diese potenzielle Säurekonzentration im Kippengrundwasser steht in

Tab. 1: Daten der drei Wandabschnitte (WA)

Wandabschnitt	Dichte der Aschesuspension [t/m³]	GWL-Basis	max. GW-Gefälle [m]
WA	1,4	Geschiebemergel	0,2
WA	1,6	Geschiebemergel	0,4
WA	1,75	Kippensand	0,2

Beziehung zum Sulfateintrag durch Pyritverwitterungsprodukte. Die säurebildenden und puffernden Reaktionen, die die Genese des Grundwassers bestimmen, lassen sich prinzipiell auch als eine Linearkombination ihrer Reaktionsvektoren (s. Abb. 3) veranschaulichen.

2.2 Chemische Entsäuerung von Kippengrundwasser

Im bereits pH-neutralen Kippengrundwasser ist die Neutralisation nicht als deutliche pH-Erhöhung zu erkennen. Eigentliche Sanierungsreaktionen sind nur die, welche das Neutralisationspotenzial anheben, d.h. die die säurebildenden Kationen Eisen und Aluminium aus dem Grundwasserstrom entfernen. Die eingebrachten carbonatischen und oxidischen Materialien binden Protonen und heben lokal den pH-Wert.

$$Me(OH)_2 + 2\,H^+ \rightarrow Me^{2+} + 2\,H_2O \qquad \text{(Gl. 2)}$$

$$MeCO_3 + 2\,H^+ \rightarrow Me^{2+} + H_2O + CO_2 \quad \text{mit Me = Ca, Mg} \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Dabei fallen aus hydrogencarbonatgepuffertem Grundwasser, unter Freisetzung von Protonen, säurebildende Kationen, also hauptsächlich Eisen(II) nach Gl. (4), als Festphasen aus.

$$Fe^{2+} + CO_2 \rightarrow FeCO_3 \downarrow + 2H^+ \qquad \text{(Gl. 4)}$$

In der Summe der Reaktionen steigt der pH-Wert des hydrogencarbonatgepufferten Wassers nur wenig an, während durch die Ausfällung des Eisens das Neutralisationspotenzial steigt. Bestehende Phasengleichgewichte mit Eisen-, Mangan- und Aluminiummineralphasen, sowie die Bildung von Gips, beeinflussen ohne Neutralisationsmittelzugabe nach Gl. (2) bzw. Gl. (3) das Neutralisationspotenzial nicht. Die eingebrachten festen Neutralisationsmittel sowie deren Fällungsprodukte beanspruchen im Grundwasserleiter freien Porenraum und mindern damit dessen hydraulische Leitfähigkeit.

3 Material und Methoden

3.1 Reaktive Wände und Messstellen

Es wurden insgesamt drei Wandabschnitte von jeweils ca. 75 m Länge bis in eine Tiefe von 24 m durch Rütteldruckinjektion einer Aschesuspension errichtet. Die hergestellten Säulen überlappten sich und bildeten eine geschlossene Wand. Bei der vorgegebenen vertikalen Ausdehnung von 16 m hatte jede Wand eine Fläche von 1200 m^2 quer zum Grundwasserstrom.

Die Unterkanten der WA 1 und 2 wurden in den Geschiebemergel eingebettet und damit eine Unterströmung unterbunden. Am Standort des WA 3 stand kein Geschiebemergel an.

Die Grundwassermessstellen vor und hinter den Wandabschnitten konnten erst nach deren Fertigstellung errichtet werden. Diese wurden als Mehrfachmessstellen (Multilevelpegel MLP), bestehend aus vier Grundwasserbeobachtungsrohren in verschiedenen Tiefen, ausgebaut. Bei der Errichtung der tiefsten Messstelle wurden jeweils Bohrkerne in Linern für weitere Laboruntersuchungen entnommen. Vor jedem Wandabschnitt ist jeweils ein in das obere Grundwasser reichender Einfachpegel eingerichtet worden. Die Mehrfachmessstelle im Grundwasseranstrom (AN2) diente noch vor Baubeginn der Standorterkundung.

Die einfachen Grundwassermessstellen vor den Wandabschnitten 1 und 2 (GP1 bzw. GP2) reichen, wie die Oberpegel der Messstelle im Anstrom (AN2) und hinter den Wandabschnitten WA1 und WA2, nur in das obere Grundwasser und können derzeit noch nicht für Grundwasserbeprobungen eingesetzt werden. Die Lage der Messstellen am dritten Wandabschnitt (WA3) wurde auf Grund der bis dahin vorliegenden Erfahrungen für Beprobungen ausgelegt. Anstelle der untersten Messstelle am MLP3 wurde eine weitere Messstelle (GP4; s. Abb. 1) im oberen Grundwasser eingerichtet.

3.2 Untersuchungsprogramm (Monitoring)

Die Feststoffproben wurden im Labor über Batch-Tests auf wasserlösliche saure und oxidierbare Bestandteile sowie mobilisierbare Schwermetalle untersucht. Die k_f-Werte wurden über Korngrössenanalysen eingeschätzt. Der Hauptstrom potenziell sauren Grundwassers fließt im Bereich zwischen 10 und 20 m u.G. und kann mit den jeweiligen Messstellen 2 und 3 erfasst werden. Die Vorgänge beim Infiltrieren von Aschesuspensionen sind anschließend in langwierigen Batch- und Säulenfilterversuchen untersucht worden.

Die Grundwassermessstellen wurden zur Beprobung mit einer Grundfos-Pumpe bis zur zeitlichen Konstanz von pH, Ltf und Temperatur abgepumpt. Die im Geschiebemergel ausgebauten Messstellen wurden gelegentlich mit einer Membranpumpe beprobt. Vor Ort werden pH, Redoxpotenzial, elektrische Leitfähigkeit (Ltf) und die Temperatur bestimmt, sowie Fe^{2+} mit Phenanthrolin konserviert. Im Labor des LS Wassertechnik wurden die Säure/Basekapazitäten ($K_{S4,3}$ bzw. $K_{B4,3}$) titriert, sowieSulfid (wenn vorhanden), DIC, DOC, N-Gesamt und das UV-Spektrum bestimmt. Fe_{ges}, Al, Mn, die übrigen Kationen und Anionen bestimmte nach Filtration das FIB. Von allen Messstellen liegen auch Schwermetalluntersuchungen vor. Aus ausgewählten Proben wurde die Molmasseverteilung der organischen Stoffe über LC-OCD-Untersuchungen bestimmt. Die Beprobungstermine und das detaillierte Analysenprogramm wurde an die jeweilige Beschaf-

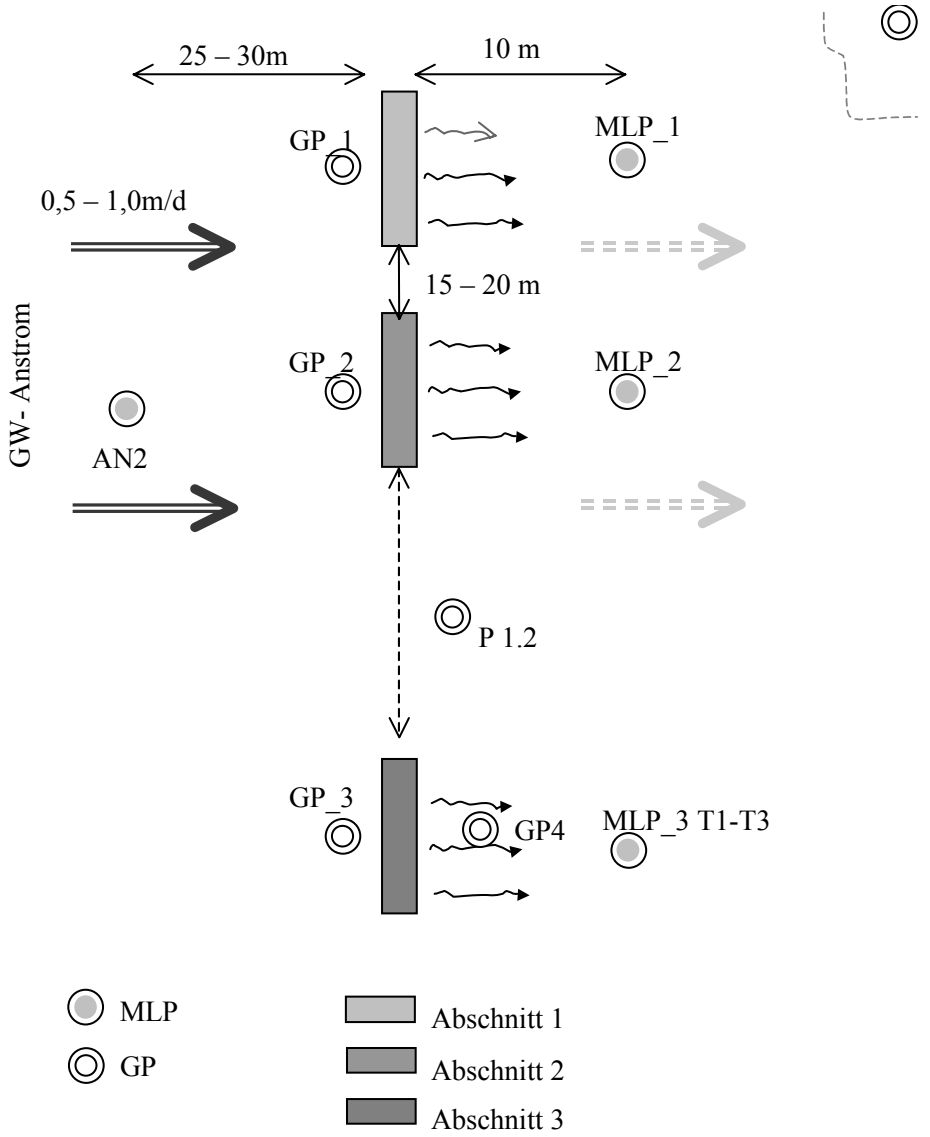

Abb. 1: Schema der Versuchsanlage mit pasiven reaktiven Wänden und Grundwassermessstellen

Tab. 2: Strömungsanteile [%] im Bereich der WA 1 und WA 2 ohne Unterströmungskomponente.

Szenario	Wände	Umströmung
0: ohne Wand (Nullzustand)	89,5	10,5
1: geringdurchlässige Wand ($k_f \approx 10^{-6}$)	12,2	87,8
2: dichte Wand ($k_f < 10^{-8}$)	0,14	99,86

fenheitssituation angepasst und wird bis Ende 2006 fortgeführt. Zu den Beprobungsterminen werden auch alle Grundwasserstände gemessen.

4 Ergebnisse

4.1 Strömung

Der Grundwasserleiter am Versuchsstandort besteht aus sandigen Schichten, die im Bereich des WA1 und WA2 im Liegenden durch Geschiebemergel begrenzt werden. Der hauptsächlich in einer Lamelle zwischen 10 und 20 m u.G von potenziell saurem Kippengrundwasser durchströmte Kippensand (k_f um 10^{-4}m/s) ist relativ inert und enthält keine wasserlöslichen und säurebildenden Stoffe sowie kein natürliches Sulfatreduktionspotenzial. Der als Stauer wirkende Geschiebemergel enthält neutralisierendes Calcit und verwitterungsfähige Sulfide.

Das Grundwasser im Untersuchungsgebiet stieg während der Versuche, abgesehen von einer Stagnation im zweiten Halbjahr 2005, um mehr als einen Meter an. Die Veränderungen im Strömungsfeld durch Einbau der passiven reaktiven Wände werden deshalb erst bei der Betrachtung von Druckspiegeldifferenzen deutlich. Nach dem Einbau jedes Wandabschnittes stieg jeweils die vor und nach der Wand auf einer Fliessstrecke von 15m gemessene Druckspiegeldifferenz von <0,05m auf 0,2 bis 0,4m, entsprechend Tab. 1. Sowohl die oberstromigen als auch die abstromigen Hydroisohypsen verlagerten sich durch die k_f-Wert-Verringerung auf die jeweilige Wand zu. Mit zunehmender Dichte der injizierten Aschesuspension nahm die Durchlässigkeit der Wände ab. Während an WA 1 noch ein geringer Restdurchfluss vorlag, scheint WA 2 dicht zu sein, wie auch die Beschaffenheitsuntersuchungen vermuten lassen. WA 3 wurde unterströmt und hatte nur deshalb eine geringere Absenkung als an WA 2 beobachtet worden ist.

Die k_f-Werte der Wandabschnitte ließen sich nicht direkt bestimmen und wurden über Modellierungsszenarien des neuen Strömungsfeldes (Tab. 2) für den Bereich mit Geschiebemergelbasis (WA 1 und WA 2) erschlossen. Die geschätzten k_f-Werte unter 10^{-6} m/s, bezogen auf 5 m Wandbreite, bewirkten die Umströmung der eingebrachten Wände.

Der durch die Wände behandelte Grundwasserstrom ist klein im Vergleich zum umströmenden Anteil. Mit dem eingesetzten Verfahren zur Errichtung der Wände lassen sich kostengünstig dichtende Wände hergestellen. Reaktive Wände, die den gesamten Grundwasserstom behandeln können, wurden nicht hergestellt.

Beim Einbau der Wände wird das Asche-Wasser-Gemisch mit pH > 10 seitlich in den GWL gepresst (infiltriert, Abb. 2) und erhöht vorübergehend die Wasserstände im Umfeld von 5 m von der errichteten Wand.

Das Infiltratwasser der Wandherstellung ist den Messpegeln am nächsten und wird diese zuerst erreichen. Der Fliessweg für das erste beeinflusste Wasser ist um den Eindringbereich des Infiltrates verkürzt. Unter Annahme einer dominierenden Horizontalströmung wurden aus den Wasserständen die zugehörige Filter- und Fliesszeiten von der Wand zur Messstelle auf 26 bis 54 Tage berechnet.

4.2 Beschaffenheitsveränderungen

Die hydrochemischen Vorgänge bei der Wandherstellung lassen sich nur aus den begleitend durchgeführten Laborversuchen rekonstruieren. Dabei kommt es durch den Ascheeintrag zu einer Durchlässigkeitsminderung. Beim Durchströmen des alkalischen Bereiches mit potenziell saurem Grundwasser wird Siderit (Eisen(II)carbonat) entsprechend Pkt.2.2, ausgefällt. Calciumhydroxid geht temporär in Calciumcarbonat (Calcit) über. Hydrochemisch ähnelt dieser Bereich dem Geschiebemergel. Das durchströmende Grundwasser löst anschließend Calcit und fällt Siderit aus.

Es schließt sich ein Bereich des Kippengrundwasserleiters an, in den bei der Wandherstellung alkalisches Aschewasser infiltriert worden ist. Mit der im Laborsäulenfilterversuch bestimmten Basenaufnahmekapazität > 50mmol/kg wird das

Infiltrat bereits innerhalb weniger dm neutralisiert. Infolge der erhöhten Sorption von Calcium- und Hydroxylionen nimmt die elektrische Leitfähigkeit vorübergehend von >1500µS/cm auf <200µS/cm ab. Die Base ist wahrscheinlich reversibel gebunden und vermag nachströmendes saures Grundwasser zu neutralisieren. Gleichzeitig werden Tonminerale (im Laborversuch bis zu bis zu 0,5% der eingesetzten Trockenmasse) und Huminstoffe (über 150mg/kg C) mobilisiert. An den 10m abstromig von den Wänden gelegenen Grundwassermessstellen konnten diese Effekte bisher noch nicht nachgewiesen werden.

Im Abstrom des WA1 wurde eine spontan einsetzende Sulfatreduktion nachgewiesen, die wahrscheinlich die lokale pH-Erhöhung hinter der Wand ausgelöst hat. Der Kippengrundwasserleiter enthält jedoch nicht genügend Substrat (als C-Quelle) zu einer sanierungswirksamen Sulfatreduktion, bei der Eisensulfide ausfallen.

4.3 Neutralisationswirkung auf den Restdurchfluss

Nach chemischer Neutralisation des Grundwassers sollte dieses mit Calcit und Siderit im Sättigungsgleichgewicht stehen. Im abströmenden Grundwasser konnte dieser Effekt noch nicht nachgewiesen werden. Die Neutralisationspotenziale des anströmenden Grundwassers sind räumlich und zeitlich inhomogen verteilt. Dadurch lassen sich Neutralisationswirkungen auch nicht durch Vergleich der NP von zu und abströmendem Grundwasser berechnen. Deshalb wurde die regionale Grundwasserbeschaffenheit statistisch, entsprechend Abb. 3, ausgewertet. Das Kippengrundwasser bildete sich durch Überlagerung von Pyritverwitterung und Pufferung (s. Pkt. 2.1).

Die unbehandelten Grundwässer liegen in der -NP-SO4-Ebene um eine Gerade geschart, die flacher als der Pyritverwitterungswirkungsvektor verläuft. Die im oberen Grundwasserbereich ausgebauten Oberpegel (GP3, GP4, MLP3-1)

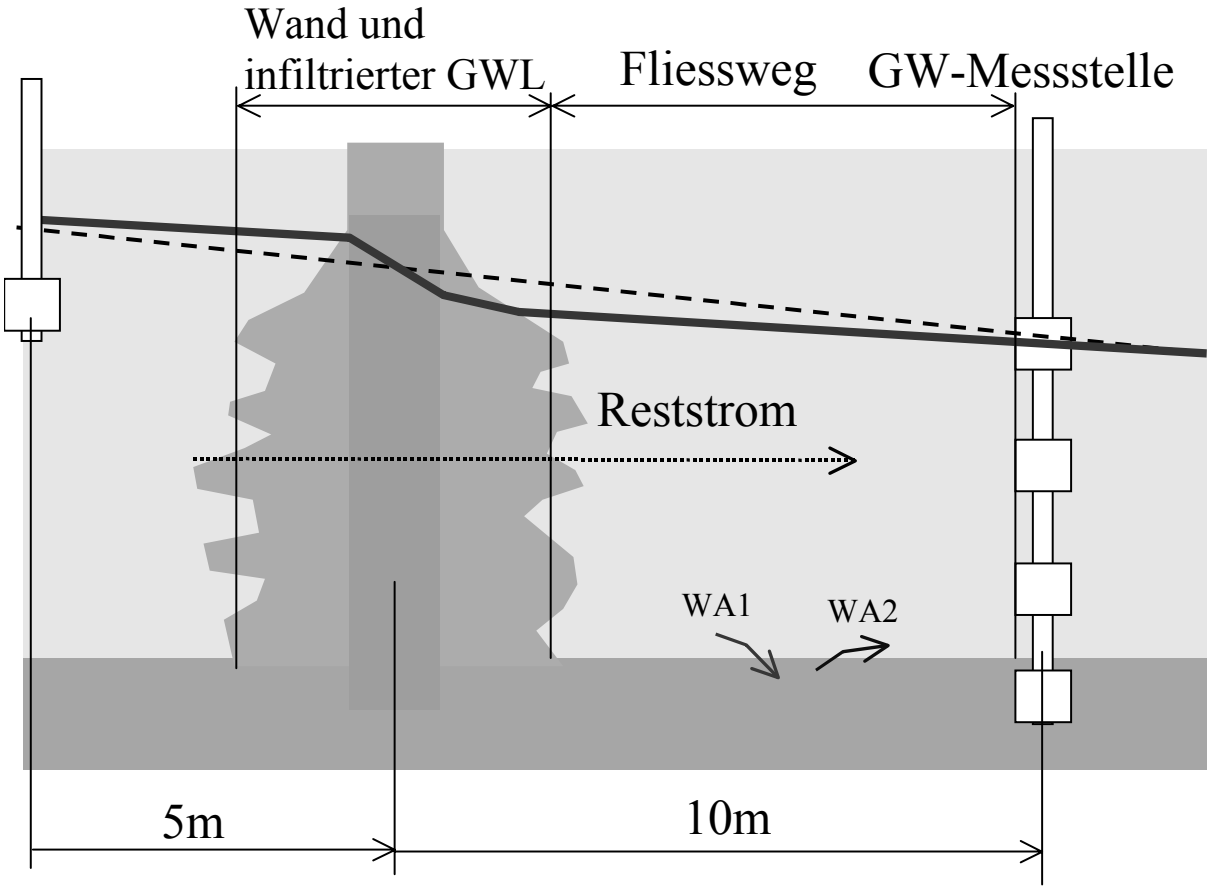

Abb. 2: Schema der Verhältnisse an den WA 1 und WA 2.

Tab. 3: Ergebnisse der Regressionsrechnungen

	σ_y	a	σ_a	b	σ_b	r^2	Anzahl
Pyritverwitterung - Theorie		0,00		2,000			-
GW-Zustrom	1,46	-0,99	0,63	0,647	0,05	0,8280	43
WA1	0,95	-1,77	0,79	0,610	0,08	0,8289	12
WA2-nicht auswertbar	-	-	-	-	-	0,1205	9
WA3	0,75	-1,05	0,34	0,444	0,04	0,8483	24

sind nur schwach potenziell sauer. Das deutet auf eine Mischung mit der Grundwasserneubildung auf dem Fliessweg bis zum Versuchsgebiet hin. Die im Geschiebemergel liegenden Messstellen erfassen stark gepuffertes Wasser, das wegen der geringen Durchlässigkeit bisher keinen Einfluss auf das strömende potenziell saure Grundwasser hatte.

Der in Abb. 3 durch eine Regressionsgerade nach Gl. (5) charakterisierte Zusammenhang kennzeichnet die regional typische Beschaffenheit.

$$-NP = a + b \cdot c_{SO4} \qquad \text{(Gl. 5)}$$

Die Koeffizienten der Gl. (5) wurden auch für die Beschaffenheiten der hinter den Wandabschnitten gelegenen Messstellen ermittelt (Tab. 3). Die Daten am WA 2 schwanken für eine sichere Bestimmung der Koeffizienten zu stark (Indiz für *stehendes Wasser*). Die Geradenanstiege des unbehandelten Grundwassers und des nach dem WA 1, unterscheiden sich nicht. Am WA3 verläuft die Gerade etwas flacher.

Die Regressionsgeraden der Beschaffenheiten hinter den WA1 und WA3 sind praktisch nur um einen konstanten Neutralisationsvektor verschoben. Daraus lässt sich eine mittlere Neutralisationswirkung der Wände um 1-2 mmol/L ableiten. Diese Wirkung beschränkt sich nur auf den Restdurchfluss nach Tab. 2.

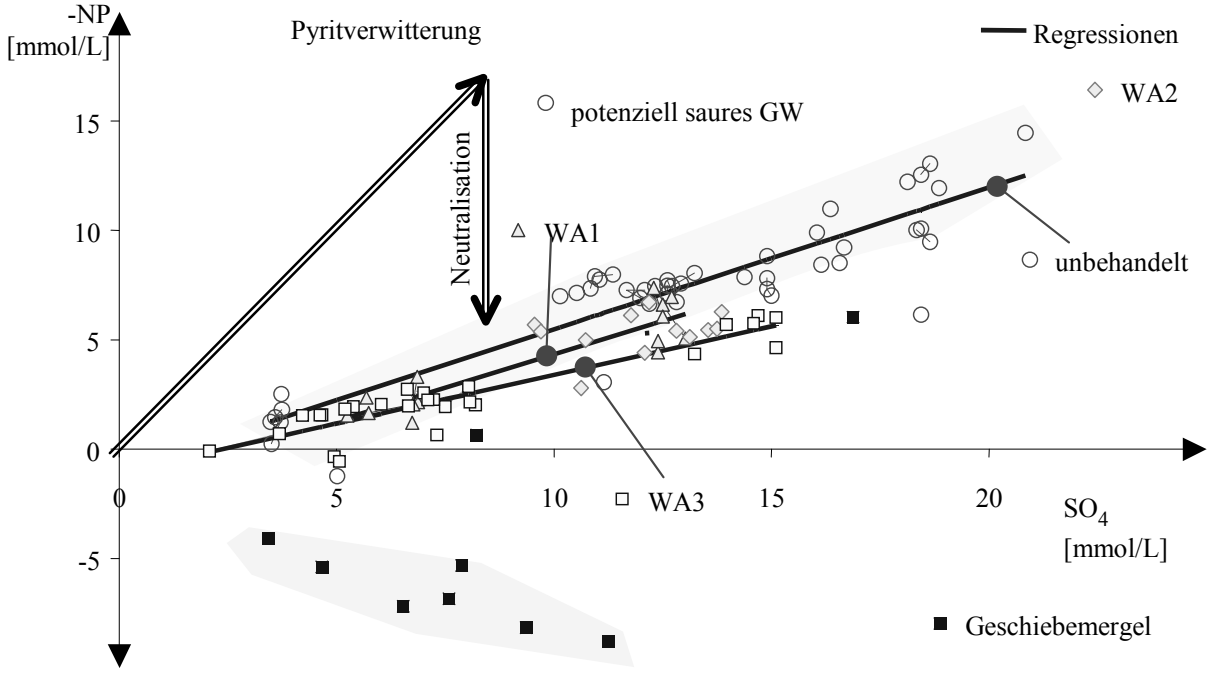

Abb. 3: Zusammenhang zwischen -NP und der Sulfatkonzentration für behandelte und unbehandelte Grundwässer.

5 Anwendung der erstellten Wände auf aktive Verfahren

Neben der Entsäuerung des Kippengrundwassers ist auch die Reduzierung der Sulfatreduktion von Bedeutung, die durch reine chemische Entsäuerung nicht möglich ist. Am Versuchstandort konnte das spontane Einsetzen der Sulfatreduktion nachgewiesen werden. Die Reaktion wurde aber durch nicht ausreichend verfügbares Substrat begrenzt und erreichte noch keine Sanierungswirkung. Die Versuche haben weiterhin gezeigt, dass die eingebrachten Wände hydraulisch dichtend wirken. Der chemische Behandlungseffekt auf den geringen Restdurchfluss war nicht befriedigend. Der Ascheanteil bei der Herstellung der Wände kann nicht beliebig gesenkt werden, da dann zwar eine höhere Durchlässigkeit erreicht werden kann, aber zu wenig reaktives Material verfügbar ist. Im Ergebnis der Erkundung und des Monitorings wurden Detailinformationen zum Grundwasser/Feststoffmatrix-System erhalten, die sich für eine Anwendung aktiver Untergrundbehandlungsverfahren nutzen lassen. Das fehlende Substrat kann in Form von Methanol in den Grundwasserstrom injiziert werden und die Sanierungsreaktion nach Gl. (6) auslösen.

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + {}^4\!/_3\, CH_3OH \rightarrow FeS + {}^4\!/_3\, CO_2 + {}^8\!/_3\, H_2O \quad \text{(Gl. 6)}$$

Die gegenwärtige Versuchsanlage aus weitgehend dichten Wänden und durchströmbaren Zwischenräumen, entspricht einem funnel and gate System. Bei dem relativ langsam strömenden Grundwasser (< 1 m/d) entsteht im Bereich eines gates ein divergentes Strömungsfeld (Abb. 4).

Dort lässt sich gezielt eine Sulfatreduktion durch Substratinjektion in den Grundwasserstrom (PATANM 2003), nach den vorliegenden positiven Versuchsergebnissen am Senftenberger See (BTUC 2006), initiieren. Eine Weiterführung der Behandlungsversuche unter Einsatz dieser Prozesse wird gegenwärtig vorbereitet.

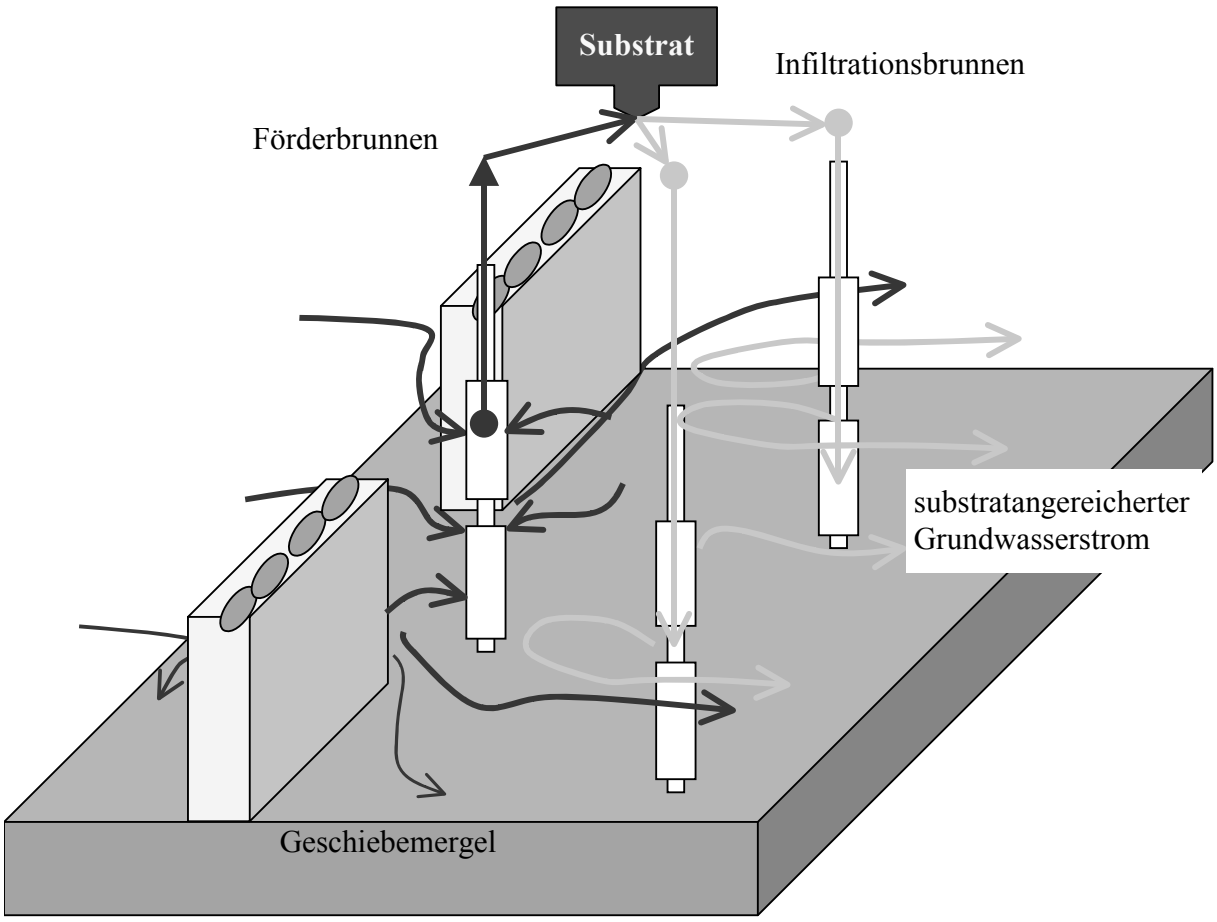

Abb. 4: Schema des Substrateintrages an dem funnel and Gate-System.

6 Literaturhinweise

SCHÖPKE, R.(1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2

SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; OUERFELLI, I.; STRIEMANN, A.; PREUß, V.; REGEL, R. (2001): Anwendung des Neutralisationspotenzials bei der Bilanzierung von Säure- Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues; Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 1/2001

SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; STRIEMANN, A.; PREUß, V.; REGEL, R. (2002): Experimentelle Bestimmung des maximalen Säurebildungs- bzw. Pufferungspotenzials von sulfidhaltigen Lockergesteinen; Grundwasser 7 (2002) 2, S.96-100

BTUC (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern (Ergebnisse der kostenneutralen Verlängerung BMBF 02-WB 0068); Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, in Vorbereitung

PatAnm (2003): Neue Deutsche Patentanmeldung: Anordnung und Verfahren zum Einbringen von Reagenzien in einen Grundwasserstrom; Patentanwalt Haschick COTTBUS, Akte: 606/04, 19.12.2003.