Lehrstuhl Wassertechnik der BTU Cottbus

Hydrochemische Prozesse im Kippengrundwasser

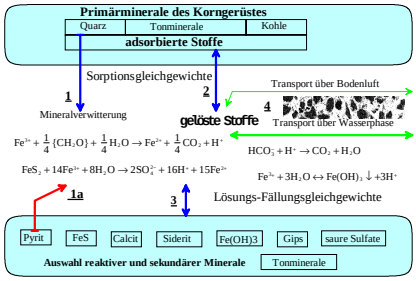
II. Methodischer Ansatz und Methodenentwicklung

Der Lehrstuhl Wassertechnik gehört zur Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus. Die Mitarbeiter wirken im Lehr- und Forschungskomplex "Wasser" eng mit den Lehrstühlen Hydrologie und Wasserwirtschaft, Abwassertechnik sowie Gewässerschutz zusammen. Im Rahmen verschiedener wissenschaftlicher Projekte zur Sanierung des Lausitzer Wasserhaushaltes wurden neue methodische Ansätze zur Aufklärung der in Braunkohlenbergbaukippen ablaufenden grundwasserbeschaffenheitsbildenden Prozesse entwickelt.

Konzept

Prozesse im Porengerüst

Die Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit laufen im Porensystem des Grundwasserleiters ab.



Der Grundwasserleiter wird aus Primärmineralen aufgebaut (**1**). Daneben liegen eine Reihe reaktiver und sekundärer Minerale vor, die im Gleichgewicht mit den gelösten Stoffen im Grundwasser stehen (**3**). An den Phasengrenzflächen Grundwasser-Feststoff bilden sich *Adsorptionsfilme* (**2**). Die sich vielfach überlagernden Lösungs- und Sorptionsgleichgewichte zwischen Grundwasser und Feststoff werden im Rahmen dieser Untersuchung als ein *komplexes Phasengleichgewicht* (**2** + **3**) beschrieben. Unter den Mineralverwitterungsprozessen (einschließlich RedOx-Reaktionen) nimmt die Pyritverwitterung (**1a**) eine Sonderstellung ein, da sie tiefgreifende Veränderungen im Kippengrundwasserleiter ausgelöst. Entlang der Strombahnen erfolgt über die mobilen Phasen Grundwasser und Bodenluft ein Stofftransport (**4**).

Versauerung

Die Pyritoxydation durch Sauerstoff und nachfolgender Fällung des entstanden Eisens als Hydroxid verläuft nach der Bruttogleichung.

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

Die bevorzugte Oxydation des Pyrits im sauren Milieu erfolgt durch Reaktion mit Eisen(III)-Ionen die dabei zu Eisen(II) reduziert werden. Die unterschiedlichen in Folge der Pyritverwitterung freigesetzten Säureformen faßt das Neutralisationspotential *NP* (EVANGELOU 1995) in einem Summenparameter zusammen, der sich ähnlich wie thermodynamische Zustandsgrößen für bekannte Reaktionen im Grundwasserleiter bilanzieren läßt. Aus der Säurekapazität des Wassers (DIN 38 409-H7-1-2) und unter Berücksichtigung des gelösten Eisen(II), Mangan(II) und Aluminium(III) folgt für das Neutralisationspotential:

$$NP = \underbrace{2c_{CO3} + c_{HCO3} + c_{OH} - c_{H+} - c_{HSO4} - 3c_{Fe3}}_{K_{S4,3}} - 2c_{Fe2} - 3c_{Al} - 2c_{Mn}$$

$$NP = K_{S4,3} - 2c_{Fe2} - 3c_{Al} - 2c_{Mn}$$

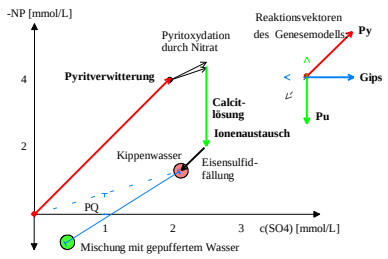
Aus Modellrechnungen konnte eine Arbeitsgleichung für die Berechnung fehlender Säurekapazitäten saurer Kippengrundwässer abgeleitet werden:

$$K_{S4,3} = -\left(1,18 + 0,024c_{SO4}\right) \cdot 10^{3-pH} - 3c_{Fe3+} + c_{HCO3-} \quad [\text{mmol/L}]$$

Der Pufferungsgrad eines ausschließlich pyritversauerten Grundwassers oder Feststoffes läßt sich auch als Pufferungsquotient *PQ* für Feststoffe und deren Eluate, d.h. als Quotient aus dem gemessenen Neutralisationspotential und dem gebildeten Sulfat definieren.

$$PQ = -\frac{NP}{c_{SO4}} \leq 2$$

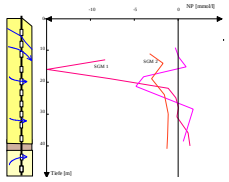
Die Wirkung der verschiedenen Reaktionen auf das negative Neutralisationspotential und die Sulfatkonzentration eines beliebigen Wassers oder Feststoffes können als Linearkombinationen ihrer Reaktionsvektoren dargestellt werden.



Erkundung

Kippenmaterial

- Probengewinnung u.a. beim Ausbau von Grundwassermeßstellen



Sondierungen

Kernbohrungen

Multilevelpegel-installation

- einfache Labortests im Batch-Ansatz (20 g Probe auf 0,2L aqua dest.)

Orientierungsbatchversuche (2h, 1:10, pH, Ltf)

sowie

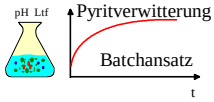
TR, GR, C, S, Pyrit-S

Erstbewertung

Probenvorauswahl

Oxidationstest mit H2O2

maximales Säurebildungspotential



Pyritverwitterung im Batchansatz

Hinweise zur Pyritverwitterungskinetik bei Luftsättigung über die elektrische Leitfähigkeit

- weitere Batch-Versuche

Der entwickelte 4-Stufen-Batch-Versuch erlaubt, den Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Konzentration der aus der Feststoffprobe gelösten Stoffe mit Hilfe eines empirischen Phasengleichgewichtsmodells zu quantifizieren.

4-Stufenbatchversuche

aqua dest. oder spez. Lösungen

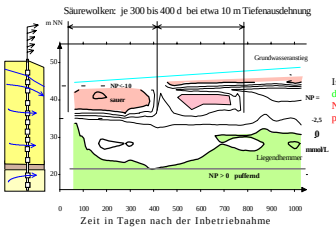
wasserlösliche Stoffe

Sorptionsprozesse im GWL

in Verbindung mit Fluidzirkulations- und Säulenversuchen sowie geochemischen Modellierungen

Grundwasser

- Stichtagsmessungen der Grundwasserstände
- Ermittlung des Grundwasserströmungsfeldes
- Beprobung von Altpegeln mit kritischer Bewertung der Analysenergebnisse
- Orientierungsbeprobung der Multilevelpegel im Abstand von 4...12 Wochen mit Messung der für die Berechnung des Neutralisationspotentials relevanten Parameter (pH, Ltf, E, Fe(II), $K_{S4,3}$)



- Umfangreichere Analytik nach Aufgabenstellung

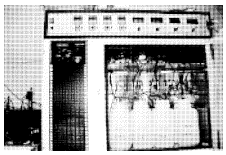
Tab. Wasserbeschaffenheiten

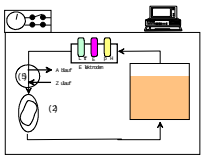
Parameter		Multilevelpegel		Altpegel	Tagebausee
		Kippen-GWL	tertiärer GWL		
Bez	Einheit				
pH	1	4,5...6,4	7	4,4..6,5	2,8
Ltf	µS/cm	800...3000	400	1800...5800	2.900
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,5...4	1,6	0...7	-3,8
Ca^{++}	mg/l	140...700	80	300..600	290
Mg^{++}	mg/l	11...50	6	20...80	24
Fe	mg/l	50...500	12	2.300	130
SO_4^{--}	mg/l	500...2200	100	1600...3600	1300
NP	mmol/l	-15...0	> 0,5	-75...+3	-11
PQ	1	0...0,8	-	0...2	0,8

Laborversuche

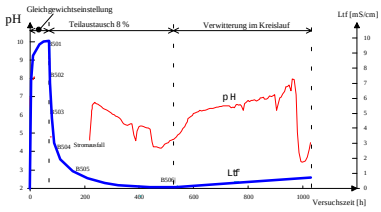
Fluidzirkulationsversuche

In der REV-(**R**epräsentatives **E**lementar **V**olumen) Fluidzirkulationsanlage wird durch eine poröse Feststoffprobe (z.B. Kippensand) im Kreislauf eine Probelösung geleitet, die nach Erfordernis automatisch teilweise ausgetauscht werden kann. Mit ausgeklügelten Versuchsanordnungen lassen sich Prozesse im strömenden Grundwasser untersuchen.



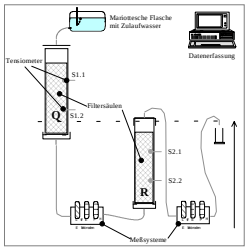


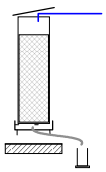
Mit der Versuchsanordnung *durchströmter Kreislaufreaktor* lassen sich Kippensandproben kontinuierlich eluieren, während Stoffübergangskinetik über die Veränderung der Leitfähigkeit erfaßt wird. Die Abbildung zeigt den Verlauf von pH und elektrischer Leitfähigkeit während der kontinuierlichen Elution eines sauren Kippensandes mit 4 % des Kreislaufstromes als Teilaustausch.



Der Gehalt an wasserlöslichen Stoffen berechnet sich kumulativ aus den entnommenen Ablaufproben. Über die Leitfähigkeitskinetik erhält man indirekte Informationen zur Größe der Phasengrenzfläche der sich lösenden Stoffe in der Probe.

Filterversuche



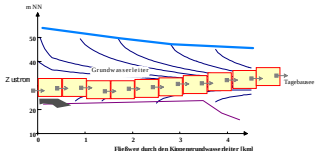


Filterversuche in einer Säulenversuchsanlage oder als Langzeitsickerversuch

Unter Nutzung von Bohrkernen für Säulensickerversuche wird die Beschaffenheit des Sickerwassers erfaßt, welche aus der Überlagerung von Pyritverwitterung mit verschiedenen Säurepufferungsreaktionen und komplexen Phasengleichgewichtseinstellungen resultiert.

Modellierung

Für die Beschreibung hydrogeochemischer Zusammenhänge wird das geochemische Modell PHREEQC eingesetzt, das auch den Transport des Grundwassers durch definierte Zellen (*mixed cells*) des Grundwasserleiters modelliert.



Die mit unterschiedlichen Methoden erfaßten Prozesse im Grundwasserleiter werden zu einem einheitlichen *Prozeßmodell* (SCHÖPKE 1999, DGFT/BTUC 1999)zusammengefaßt, das die Zusammenhänge quantifiziert und mit den skizzierten Transportvorgängen verbindet.