

Lehrstuhl Wassertechnik der BTU Cottbus

### Hydrochemische Prozesse im Kippengrundwasser



## III. Themenübergreifende Ergebnisse

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.

# **Kippenchemismus**

#### Genesemodell des Kippengrundwassers

Das Entstehung des Neutralisationspotentials in Kippengrundwässern wird hauptsächlich auf drei, in beiden Richtungen ablaufende Reaktions-Bruppen, reduziert (BTUC 1999):
 Pyritverwitterung/Sulfatreduktion
 Calcium/Magnetium-Pufferung Pu

- Gipslösung/-fällung

Der Konzentrationsvektor des Grundwassers, bestehend aus den Komponenten Neutralisationspotential (N P), Erdalkalikonzentration und der Sulfatkonzentration (c so4) setzt sich aus Beiträgen dieser Grundreaktionen und dem Vektor des Ausgangswassers (NP $_0$ , c $_{GH0}$ , c $_{SO40}$ ) zusamme

NF Py Pu 0 1 CGH CGBD Cro 1 0 1 Gips CSOIG

Wird das Grundwasser aus ionenarmem Wasser oder Niederschlag gebildet, ergibt sich aus dem Gleichungssystem ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Pufferungsquotienten, der Gesamthärte und der Sulfat-konzentration, der in den Grundwässern der Kippen Schlabendorf/Seese wiedergefunden werden konnte (BTUC 1999)



Es wurden dabei Grundwässer aus Randriegeln (Q=Quartär, T=Tertiär, Q-T=durchgehend verfiltert) betrachtet, die bis über 8 hydrogencarbonatgepuffert waren und deren kippenbürtige Herkunft das Genesemodell erklärt.

#### Charakterisierung der Säurefracht von fließenden Grundwässern

Die im Anstrom des Senftenberger Sees untersuchten sauren Grundwässer ließen sich nicht durch das postulierte Genesemodell erklären.



Aus der Darstellung -NP(c<sub>so4</sub>) ist die Grundwässer (PQ) zu erkennen (DGFZ/BTUC 1999).

#### Erklärung charakteristischer Beschaffenheitsmuster im Kippengrundwasser

Die in der Kippe Schlabendorf dem Tagebausee zufließende Säure konzentriert sich auf die oberen 10 m des Kippengrundwassers und der Übergang zum tieferen Grundwasser verläuft kontinuierlich (HÜTTL et al. 1999). Es konnte der Durchzug von sauren Grundwasserkörpern, den mit stark negativem Neutralisationspotential beobach werden (BTUC 1999).



Während des Grundwasserwiederanstieges werden mit sauren Pyrityerwitterungsprodukten angereicherte Schichten durch aufsteigendes Grundwasser, zusammen mit den jeweils lokalen Grundwasserneubildungen eluiert. Die potentielle Säure (NP < 0) wird mit dem Grundwasserstrom in Richtung Tagebausee transportiert. Gleichzeitig strömt aus dem tertiären Grundwasserleiter leicht gespanntes, hydrogencarbonatgepuffertes Wasser ein und bildet dadurch den beobachteten Beschaffenheitsgradienten.

#### Puffervermögen von GWL-Feststoffen

Durch Wasserstoffperoxid oxidierter Pyrit setzt genausoviel Säure frei wie bei natürlicher Verwitterung. Vergleicht man die im Oxidationstest entstandene Säure (-NP) mit dem über den Schwefelgehalt berechneten theoretischen Wert, entspricht die Differenz dem natürlichen Puffervermögen der Probe.



Die Abbildung zeigt das Tiefenprofil der Säurebildung und des Puffervermögens eines Hangendschluffes. Bis zur Verwitterung etwa der Hälfte des Pyrits wird noch keine Säure abgegeben.

#### Einfluß der Speicherbewirtschaftung von Seen auf deren umliegenden Grundwasserleiter

Periodisch schwankende Wasserstände im Tagebausee eluieren einen Bereich des ufernahen Grundwasserleiters.



Aus Wasserstandsschwankungen von GWBR und Senftenberger See ließ sich der Einfluß dieser Elutionszoner abschätzen (S 1999, DGFZ/BTUC 1999).

## Prozesse im GWL

#### Stoffübergangskinetik

Bei einer transportkontrollierten Lösung bestimmt die Diffusion durch Grenzfilm zwischen der Feststoffoberfläche und der Konzentra tion in der freien Lösung den Stoffstrom und läßt sich über hydraulische Ahnlichkeitsbeziehungen abschätzen. Aus Gipslösungsversuchen in der Fluidzirkulationsanlage ermittelte Preuß (1999) für die den Stoffübergang charakterisierende Sherwood-Zahl (Sh) folgende Abhängigkeit von der Reynoldszahl (Re) im Strömungsbereich der Grundwässer:

 $Sh = 20,08 \cdot Re^{0.68}$ 

) ist die Pufferung der ansträmerklohrbeschrieben werden.

#### **Pvritverwitterung**

Die Beobachtung der Pyritverwitterung im Batch-Ansatz über die elektrische Leitfähigkeit ergibt bereits Hinweise auf deren Kinetik.



Unter konstantem Sauerstoffpartialdruck konnte vielfach eine pseudoerste Reaktionsordnung beobachtet werden.

$$\frac{\partial c_{FeS2}}{\partial t} = -k \cdot c_{FeS2}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k schwankten zwischen 0,007 und 0 0 2 , und lagen im Mittel etwa um 0,01 d DGFZ/BTUC 1999)

#### Beschreibung komplexer Phasengleichgewichte

Die Wechselwirkung von festen Reaktionsprodukten der Pyrityerwitterung im Kippensand mit dem Sicker- und Grundwasser wurden unter dem Begriff komplexes Phasengleichgewicht zusammengefaßt. Lägen nur Löslichkeitsgleichgewichte vor, wäre der Gehalt wasserlöslicher Stoffe über die Elution nach DIN 38 414-S4 aus der Massenbilanz bei Lösungsmittelüberschuß berechenbar.

### $w \cdot m_{Pr} = c \cdot V$

wobe1:			
$m_{\mathrm{Pr}}$	=	Masse der eingesetzten Feststoffprobe	[kg]
v	=	Volumen Elutionsmittel (Wasser)	[1]
z	=	$\frac{V \rho_W}{m_{Pr}}$ Phasenverhältnis	[1]
w	=	Gehalt wasserlöslicher Stoffe	$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{kg}}\right]$
с	=	Konzentration im Eluat	$\left[\begin{array}{c} \frac{\text{mmol}}{1} \end{array}\right]$
cs	=	Sättigungskonzentration	$\left[\frac{\text{mmol}}{1}\right]$
q	=	Feststoffbeladung mit einem Stoff	$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{kg}}\right]$
Daraus leitet sich der Einfluß des Phasenverhältnisses bei Lösungsmit- telüberschuß her.			



In vielen mit unterschiedlichen Phasenverhältnissen z durchgeführten Batch-Versuchen konnte der dargestellte Zusammenhang bestätigt werden, nur der Anstieg der Verdünnungsgeraden wich meistens von -1 ab, so daß die als en vichtsmodell bezeichnete den allgemeinen Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonzentration und Phasenverhältnis beschreibt. Durch Überlagerung von Lösungs-und Sorptionsgleichgewichten entspricht die Angabe wasserlöslicher Stoffe eher einer Beladungsgröße. Das empirische Gleichgewichtsmodell erhält dadurch die Form einer Freundlich-Isothermengleichung:

```
\rho_{\rm w} \cdot (10)^{\rm AB}
q = q_0 - K(c)^n mit
                                    n =
                                                     (1 - \frac{1}{B})
```

Diese formale Abhängigkeit läßt sich auch durch geoch e m i HØØdetlientungd mit P (P ARKHURST 1995) unter V Adsorptionsreaktionen an Oberflächen beschreiben. Über die Zusammenfassung von Versuchsergebnissen mit dem empirischen Phasengleichgewichtsmodell gelang S снорке (1999) die Kalibrierung Kippensandmodells, das in DGFZ/BTUC (1999) auch auf снорке (1999) die Kalibrierung ei atadsorption an pleistozänen Sanden erweitert werden konnte.

- and\_w0H + Ca+2 Sand\_w0HCa+2 og\_k 7 #statt log\_k -5.85 im Basisdatensatz Ausschnitt aus dem Inputfile k 7 #Midit avg. \_wOH + SO4-2 + H+ = Sand\_wSO4- + H2O k 5 #statt von log\_k 7.78 im Basisdatens \_wOH + SO4-2 = Sand\_wOHSO4-2 k -2#statt log\_k 0.79 im Basisdatensatz PhreeqC

#### Modellierung der Grundwasserbeschaffenheit

Die für einzelne Prozesse ermittelten Parameter können in Modellen des Grundwasserleiter/Grundwasser-Systems zusammengefaßt und für orientiernde Berechnungen eingesetzt werden. Nachstehende Diagram-me zeigen Beschaffenheitsprofile durch einen pleistozänen Grundwasserleiter (Rührstufenkaskade aus 40 Zellen) in den saures Kippengrundwasser einströmt (DGFZ/BTUC 1999).



Die Profile des pH-Wertes und des negativen Neutralisationspotentials sind für jeweils 20 und 40 Austauschschritte eingezeichnet. Die dabei auftretenden gut hydrogencarbonatgepufferten Grundwässer wurden im Umfeld der Kippe Seese nachgewiesen und auch durch das postulierte Genesemodell erklärt. Diese Modellierungen enthält DGFZ/BTUC (1999)