

# Beschaffenheitsmodellierung des Kippengrundwassers von der Entstehung bis zur Sanierung

Ralph Schöpke

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau

03013 Cottbus, Postfach 10 13 44

[schoepke@tu-cottbus.de](mailto:schoepke@tu-cottbus.de)

## Zusammenfassung:

Der LS Wassertechnik der BTU Cottbus beschäftigt sich seit 1994 mit der Sanierung bergbauversauerter Wässer. Zur Simulation beschaffenheitsbestimmender Prozesse im Kippengrundwasser wird dabei das geochemische Berechnungsmodell PhreeqC eingesetzt. Die Genese bergbauversauerter Wässer lässt sich über ein einfaches Genesemodell beschreiben, mit dem sich auch Sanierungseingriffe in den Wasserchemismus veranschaulichen lassen. Die gewonnenen quantitativen Erkenntnisse über die Prozesse im Grundwasserleiter wurden in den vergangenen Jahren zur Entwicklung von Sanierungstechnologien (Neutralisation, biochemische Sulfatreduktion) genutzt. Aus Labor- und Pilotversuchen werden die Modellparameter ermittelt, die zur Maßstabsübertragung von Verfahren und zur Folgeabschätzung bei deren Anwendung notwendig sind.

## 1 Einleitung

Der Braunkohlebergbau in der Lausitz verursachte eine nachhaltige Versauerung von Kippen durch Pyritverwitterung und, in deren Folge, Säureeinträge in die sich bildenden Tagebauseen. Die sich im Grundwasser vollziehenden beschaffenheitsbestimmenden Prozesse lassen sich mit geochemischen Modellen nachvollziehen. Darauf aufbauend können auch Sanierungsverfahren durch Modellierung optimiert werden.

## 2 Beschaffenheit bergbauversauerter Wässer

Zur Quantifizierung der im Wasser und Kippensand enthaltenen Säure, bzw. deren Puffervermögens wird das Neutralisationspotenzial eingesetzt (Schöpke 1999, Schöpke et al. 2001), welches die säurebildenden Wasserinhaltsstoffe (Al, Fe, Mn) mit dem Pufferungsvermögen (Säurekapazität  $K_{S4,3}$ ) des Wassers bilanziert.

$$NP \approx K_{S4,3} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (1)$$

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

Als Beispiel dienen die in Tabelle 1 zusammengestellten Wasserbeschaffenheiten aus dem an den Tagebausee Skado angrenzenden Kippengrundwasserleiter. Das Wasser des Tagebausees ist durch eingetragene Pyritverwitterungsprodukte versauert. Dieses Wasser infiltriert in den Kippengrundwasserleiter und strömt zu einem tiefergelegenen Tagebausee. Die Analyse GW-H stammt aus dem Hauptstrom und das obere GW-Mix ist durch Grundwasserneubildung verdünnt. Die Säure im See- wasser wird im GWL unter pH-Anhebung anaerob in zweiwertiges Eisen überführt. Die noch vorhandene potenzielle Säure ist als negatives Neutralisationspotenzial zu erkennen.

Tabelle 1: Repräsentative Analysen von bergbaubeeinflussten Wässern (nach Koch et al. 2006)

Parameter	Einheit	Tagebausee	GW-H	GW-Mix
pH	1	2,8	5,61	4,5
Ltf	µS/cm	2350	2330	820
KS4,3	mmol/L	-7,8	0,6	0,3
Fe	mg/L	78	300	25
Fe <sup>2+</sup>	mg/L	1,6	256	25
Mn	mg/L	3,5	5,07	1,2
Al	mg/L	6,2	0,89	5,3
Ca	mg/L	300	428	109
SO <sub>4</sub>	mg/L	1300	1500	380
NP	mmol/L	-8,7	-8,8	-1,2

Die verschiedenen säurebildenden und puffernden Reaktionen, die die Genese bergbaubeeinflussten Wassers bestimmen, werden in Abbildung 1 zusammen mit den gemessenen Wasserbeschaffenheiten als Linearkombination von Reaktionsvektoren dargestellt. Dabei zeigt sich eine statistische Bandbreite der Beschaffenheiten als eine regional typische Eigenschaft.

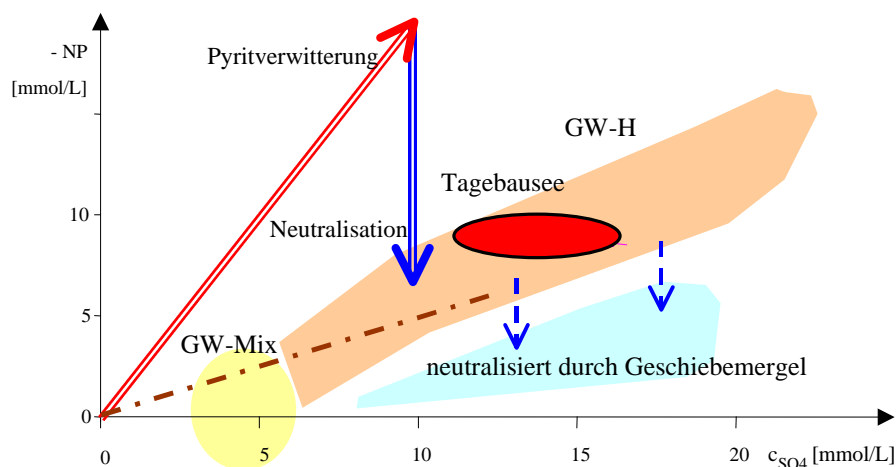


Abbildung 1. Zusammenstellung der Wasserbeschaffenheiten im -NP-Sulfat-Diagramm

Solange kein Gips ausgefallen oder gelöst worden ist, entspricht die Sulfatkonzentration dem Eintrag an verwittertem Sulfidschwefel. Durch Vergleich mit der potenziell vorhandenen Säure (-NP) lässt sich deren, durch unterschiedliche Pufferungsreaktionen abgebundener Anteil abschätzen. Dafür definierte Schöpke (1999) den Pufferungsquotient PQ, der entsprechend der Pyritverwitterungsstöchiometrie unter Idealbedingungen maximal 2 beträgt.

$$PQ = \frac{-NP}{c_{SO_4}} \leq 2 \quad (2)$$

Neben dem PQ spielt auch das Konzentrationsverhältnis der Erdalkalien zum Sulfat eine Rolle. Zwischen dem Pufferungsquotienten PQ und dem Stöchiometriequotienten  $c_{GH}/c_{SO_4}$  (Quotient aus Konzentrationssumme  $c_{GH}=c_{Ca}+c_{Mg}$  und Sulfatkonzentration  $c_{SO_4}$ ) besteht in kippenbürtigen Grund- und Oberflächenwässern ein linearer Zusammenhang nach Gl.(3) (Hüttl et al. 1999), der sich aus der Kombination der Reaktionsvektoren Pyritverwitterung, Pufferung und Gipsfällung ableitet.

$$PQ = 2 \cdot \left( 1 - \frac{c_{GH}}{c_{SO_4}} \right) \quad (3)$$

An Hand dieses Zusammenhangs lässt sich die Kippenherkunft von Wässern ohne komplizierte Verfahren ermitteln.

### 3 Modellierungsgrundlagen für Beschaffenheitsveränderungen im Grundwasserstrom

#### 3.1 Das geochemische Berechnungsmodell PhreeqC

Das als *public domain* bekannte geochemische Rechenprogramm PHREEQC2 (Parkhurst & Appelo 1999) ermöglicht Berechnungen chemischer Gleichgewichte,

wie Komplexbildung, Lösung, Fällung, Gasaustausch, Redoxreaktionen und Ionenaustausch. Letztere beschreibt das Zweischichtmodell für die Sorption definierter Oberflächenkomplexe an Oberflächen wesentlich genauer. Die im umfangreichen Basisdatensatz *Wateq4f.dat* zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit u.s.w. können beliebig erweitert werden.

Darüber hinaus lassen sich definierte chemische Reaktionen mit Kinetik, der Transport durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*, Abbildung 2) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion als Mischung modellieren.

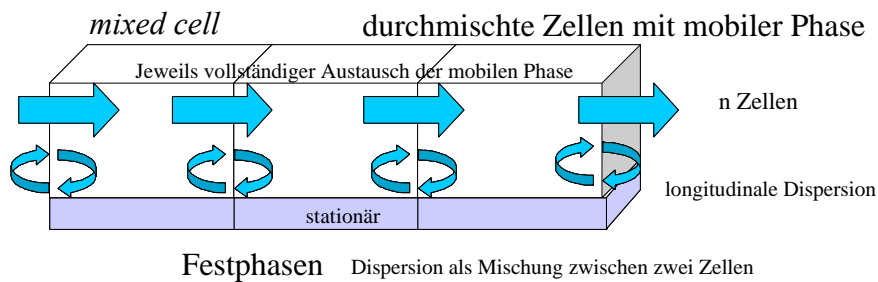


Abbildung 2. Rührstufenmodell

Die zu modellierende Stromröhre wird dabei in eine Kette von Mischreaktoren eingeteilt. Nach Gleichgewichtseinstellung und Ablauf weiterer definierter Reaktionen wird die mobile Phase in die nächste Zelle geschoben und die definierten Reaktionen laufen erneut ab.

### 3.2 Oberflächendefinition der Feststoffmatrix

Der Porengrundwasserleiter stellt ein komplexes Mehrphasensystem aus zahlreichen, auf engstem Raum koexistierenden, Phasen dar. Diese werden zum *Porengel*, als eine neue Phase zusammengefasst (Schöpke 2006, Abbildung 3). Es ist mit einem Kolloid im Gelzustand vergleichbar (analog den Bodenkolloiden). Die Oberflächen- und Mineralphasen werden im Modell einzeln definiert, wobei die Gleichgewichtskonstanten von den bekannten thermodynamischen Daten reiner Phasen teilweise abweichen.

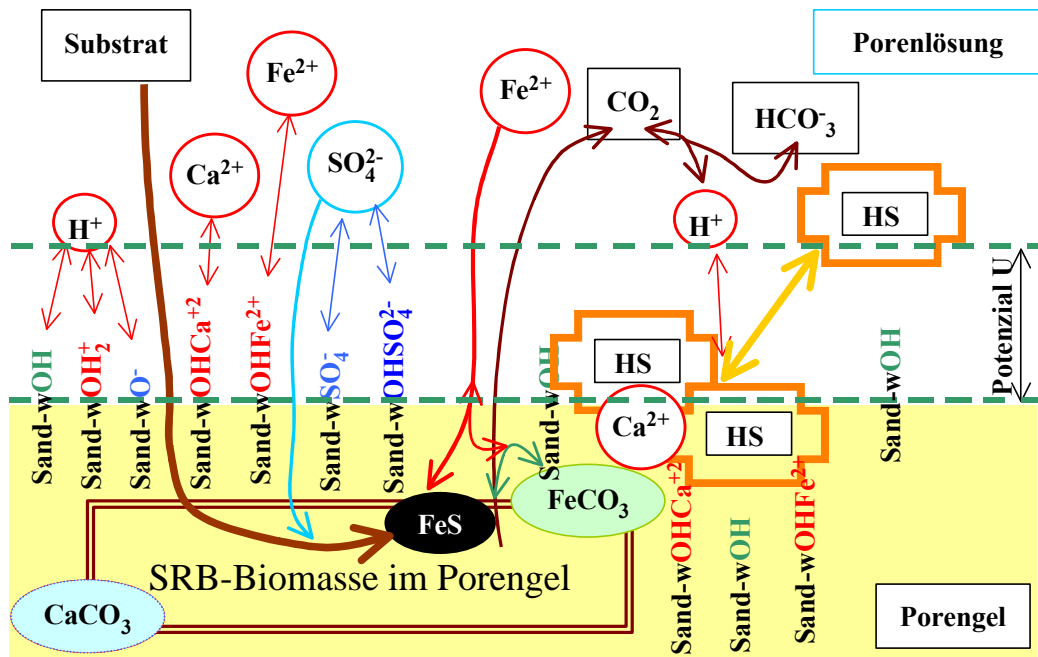
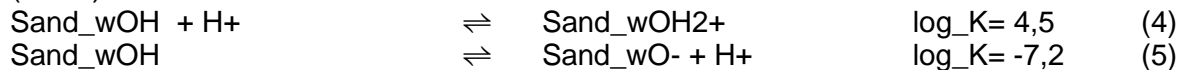
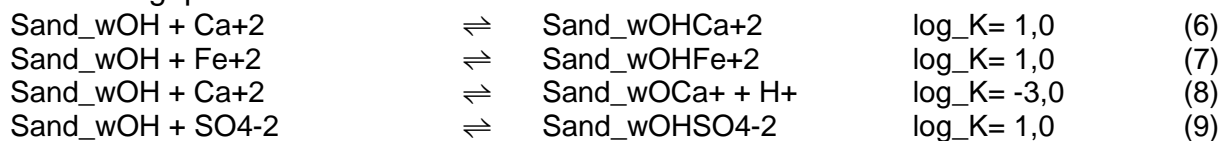


Abbildung 3. Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenwasser unter sulfatreduzierenden Bedingungen

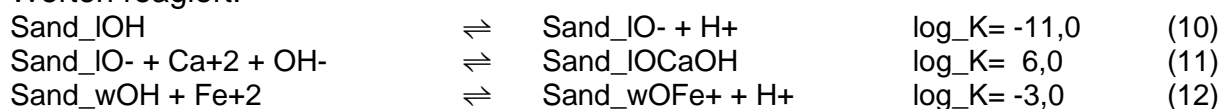
Die Oberflächenacidität von Quarzsand beschreiben Gl.(4) und Gl.(5) als Protonierung bzw. Protolyse einer Oberflächengruppe mit Konstanten nach Dzombak & Morel (1990).



Die Konzentration der Bindungsplätze, die im weitesten Sinne der Kationenaustauschkapazität entsprechen, beeinflusst das Pufferungsverhalten einer Bodenmatrix entscheidend. Die Oberflächenkomplexe mit Calcium, Eisen(II) und Sulfat wurden dem Basisdatensatz WATEQ4f von PhreeqC2 (Parkhurst & Appelo 1999) entnommen und die Konstanten Versuchsergebnissen von GFI/BTUC (2003) als *Sandmodell* angepasst.



In Laborfilterversuchen von Koch et al. (2006) zur Reaktion von Kippensand mit verdünnten Laugen fiel eine hohe Sorptionskapazität für Hydroxylionen auf, die sich mit dem üblichen Sandmodell nicht beschreiben ließ. Es wurde deshalb eine sehr schwach sorbierende Oberflächengruppe ( $l = \text{low}$ ) definiert, die erst bei hohen pH-Werten reagiert.



Für die Berechnungen wurde formal noch ein Eisen(II)komplex mit der gleichen Konstante, wie für Calcium hinzugefügt. Die orientierende Anpassung des Modells an den Versuchsverlauf ergab folgende Konzentrationen für die Oberflächengruppen:

- Sand\_wOH                    10    mmol/kg
- Sand\_IOH                    150   mmol/kg

Durch die unterschiedliche Adsorption von Kat- und Anionen lädt sich die Oberfläche elektrostatisch auf. Die sich bildende elektrische Doppelschicht beeinflusst die chemischen Gleichgewichte und wird durch ein Zweischichtmodell nach Dzombak & Morel (1990) beschrieben. Für die Modellrechnungen wurden die Standardbedingungen von PhreeqC verwendet. Die Oberfläche wurde dabei aus den Korngrößenanalysen unter Berücksichtigung der Partikel >6µm abgeschätzt.

### 3.3 Ermittlung der Gleichgewichte mit Mineralphasen

Für deren Löslichkeitsgleichgewichte in allgemeiner Schreibweise nach Gl. (13)



gilt das Löslichkeitsprodukt Gl. (14),

$$K = a_A \cdot a_B \quad (14)$$

das unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten  $f_X$  ( $X = A, B$ ) aus den Konzentrationen der beteiligten Species berechnet wird.

Die meisten Ionen bilden im Wasser lösliche, oft nicht bekannte Komplexe mit gelösten und oberflächenfixierten Liganden (an das Zentralion angelagerte Komplexbildner). Aus dem Grundwasser lassen sich allerdings nur die Gesamt-(Total)-konzentrationen  $c_{T,X}$  (mit  $X = A, B$ ) der diese Phasen aufbauenden Ionen messtechnisch erfassen. Die Konzentration der freien Ionenspecies ist, milieuabhängig, über einen Komplexbildungsfaktor  $f_{K,X}$  mit der Totalkonzentration verknüpft. Damit berechnen sich die Aktivitäten der reagierenden *freien* Ionen nach Gl.(15).

$$a_X = f_X \cdot f_{K,X} \cdot c_{T,X} \quad (15)$$

Eingesetzt in Gl. (14) entsteht ein Ausdruck aus gemessenen Konzentrationen und milieuabhängigen Faktoren. Die Totalkonzentrationen werden zum Ionenprodukt IP in Gl.(16) zusammengefasst.

$$IP_{AB} = c_{T,A} \cdot c_{T,B} = \frac{K}{f_A \cdot f_B \cdot f_{K,A} \cdot f_{K,B}} \quad (16)$$

Die Faktoren und Aktivitätskonstanten lassen sich für bekannte Lösungen über geochemische Modelle berechnen und zu  $\log f_{\text{korrr}}$  für jedes Mineralbildungsgleichgewicht zusammenfassen. Im Porengel des Grundwasserleiters weichen die Gleichgewichtskonstanten systematisch von den thermodynamisch definierten Konstanten ab. Durch statistische Auswertung verschiedener Zustände lassen sich diese Abwei-

chungen ermitteln und dadurch Phasenbetrachtungen im Porengel nach BTUC (2005) durchführen.

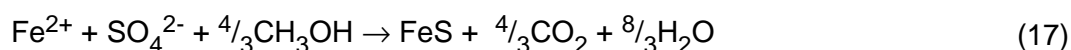
Tabelle 1. Ermittelte Mineralsättigungen (SI) im Kippengrundwasserleiter

Mineral	SI
Fe(OH)3(a)	-5,00
Siderite	0,20
Calcite	0,00
Sulfur	0,10
FeS(ppt)	0,20
Gypsum	0,00

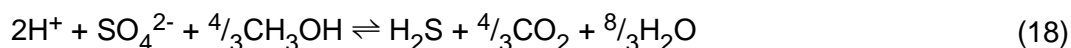
Mit den Mineralsättigungen werden beobachtete Abweichungen der Gleichgewichtskonstanten von den in PhreeqC tabellierten Standardwerten ausgeglichen. An die Feststoffmatrix fixierte Huminstoffe lassen sich über pH-abhängige Phasengleichgewichte (Schöpke 2004) beschreiben.

### 3.4 Biochemische Reaktionen

Unter den anaeroben Bedingungen des Grundwassers können sulfatreduzierende Prozesse als Rückreaktion der Pyritverwitterung ablaufen. Die sulfatreduzierenden Bakterien (SRB) nutzen Substrate des Grundwassers, können aber auch durch Substratzugabe stimuliert werden. Die Säurebindung durch Sulfatreduktion erfolgt nach GFI/BTUC (2003) unter Fällung fester Eisensulfide. Mit Methanol als Substrat beschreibt Gl.(17) die Bruttoreaktionen unter Bildung von Eisenmonosulfid mit gelöstem Eisen(II),



sowie Gl.(18) die Schwefelwasserstoffbildung unter Eisenmangel.



Auch die Bildung von elementarem Schwefel  $\text{S}^0$  ist als Nebenreaktion möglich. Unabhängig von der Nutzung von gelöstem Eisen(II) oder hydroxidisch gebundenem Eisen(III) ändert sich das Neutralisationspotenzial um das Doppelte des gefällten Eisensulfides.

Die Reaktion wird im Modell, rechentechnisch bedingt, durch die Zugabe von Methanol und Sauerstoff ( $\text{CH}_4 + \text{O}$ , gleiche Stöchiometrie wie Methanol) simuliert. Die Sulfatreduktion und alle anderen Folgereaktionen laufen anschließend entsprechend der jeweiligen Gleichgewichtsbedingungen ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich z. Z. über eine Monod-Kinetik nur orientierend mit recherchierten Konstanten beschreiben (Schöpke 2006).

#### 4 Modellierung einer Grundwassersanierung über Sulfatreduktion

Der beschriebene Grundwasserleiter wurde als stationäre Phase in einem mixed cell - Modell aus 20 Zellen eingesetzt und mit dem Grundwasser GW-H aus Tabelle 1 ins Gleichgewicht gebracht. Anschliessend wurde kontinuierlich Substrat (Methanol) zugegeben und die Sulfatreduktion auf dem Fließweg berechnet. Abbildung 4 zeigt die Konzentrationsprofile nach dem Austausch vom 1,3-fachen Stromröhrenvolumen. Die Sulfatreduktion läuft zwischen Zelle 2 und 20 ab. Der Umsatz steigt mit dem Fließweg, wodurch die Sulfatkonzentration bis zur Zelle 15 absinkt. Die Zellen 16 bis 21 enthalten noch teilreagiertes Wasser aus der Startphase.

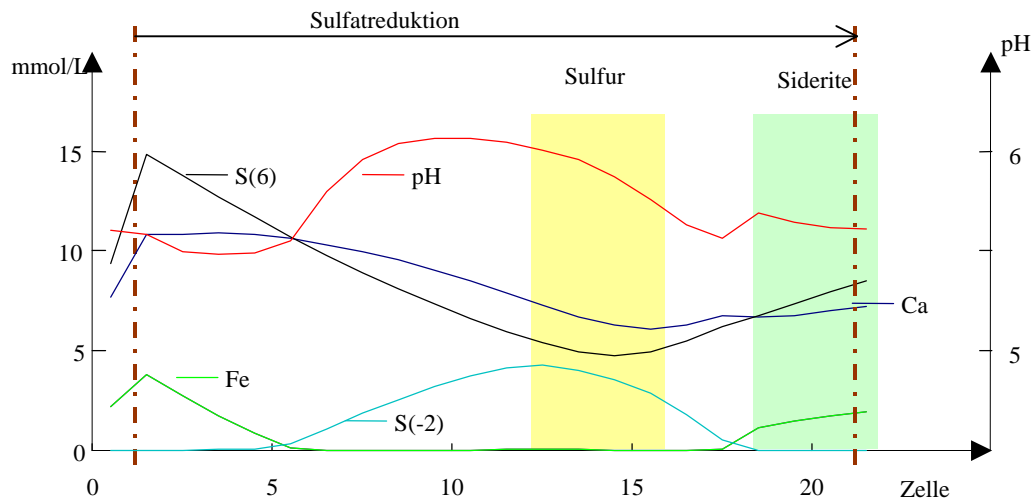


Abbildung 4. Konzentrationsprofile des Sulfates S(6), Sulfidschwefels S(-2), Eisens, Calciums und des pH-Wertes nach dem Austausch vom 1,3-fachen Stromröhrenvolumen

Das Eisen(II) wird, sofern noch gelöst oder adsorbiert vorhanden, als Sulfid gebunden. Unter Eisenmangel steigt die Sulfidschwefelkonzentration S(-2) unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Schwefel (Sulfur) auf über 130 mg/L an. Bis etwa zur Zelle 15 wurde bereits adsorbiertes Eisen gegen Calcium ausgetauscht. Davor (Zelle 15 - 20) erfolgt gerade die Einstellung des neuen Sorptionsgleichgewichtes, wobei das durch Calcium verdrängte Eisen(II) in diesem Bereich temporär als Siderit ausfällt. In diesem berechneten Szenario fällt wegen der Calciumadsorption noch kein Calcit aus. Der pH-Wert wird durch die unterschiedlichen chemischen Gleichgewichte eingestellt und steigt vor allem bei intensivem Substratumsatz.

Unter induzierten sulfatreduzierenden Bedingungen im Untergrund sind ähnliche Abläufe zu erwarten. Die berechneten Konzentrationsprofile und Durchbruchkurven nach vorgegebenen Fließstrecken werden von den weitgehend willkürlich eingesetzten Randbedingungen bestimmt und sind deshalb kaum übertragbar. Die sich einstellenden Phasengleichgewichte stabilisieren charakteristische Grundwasserbeschaffenheiten. Diese können mit denen in realen Systemen eher korrelieren. Abbildung 5 und 6 zeigen die berechneten Phasengleichgewichte in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration. Unter den vorgegebenen Randbedingungen wird tempo-



rär Eisen(II) als Siderit fixiert. Unter Eisenmangel fällt in gut gepufferten Wässern auch elementarer Schwefel aus.

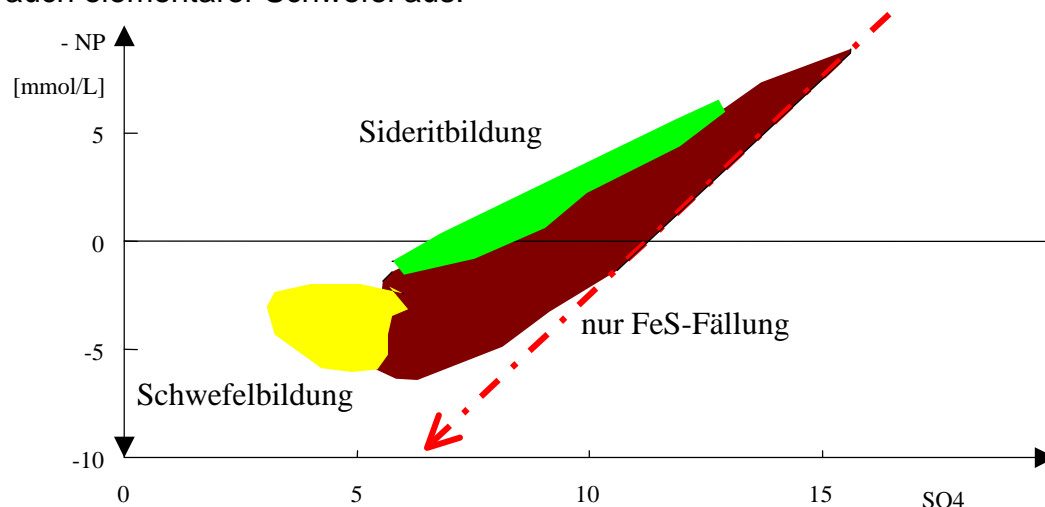


Abbildung 5. Mineralphasenbildungen im -NP-Sulfat-Diagramm

Die Schwefelbildung setzt allerdings erst bei hohen Sulfidschwefelkonzentrationen ein. Die verschiedenen Nebenreaktionen bewirken die Abweichungen von dem eingezeichneten Stöchiometrievektor (strichpunktiert) der Sulfatreduktion.

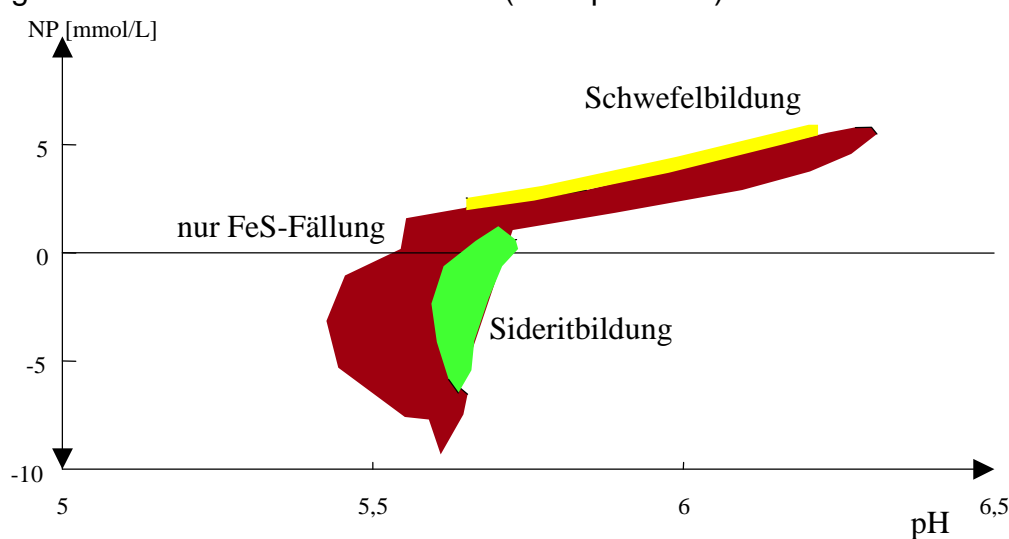


Abbildung 6. Mineralphasenbildungen im NP-pH-Diagramm

Dadurch, dass Eisen(II) durch Calcium an der Feststoffmatrix ausgetauscht wird und bei steigendem pH-Wert sich die Adsorptionskapazität erhöht, werden in den Modellrechnungen noch keine calcitabscheidenden Bedingungen erreicht.

## 5 Ausblick

Die Parametrisierung des vorgestellten Modells aus den das Porengele bildenden Phasengleichgewichten und der Sulfatreduktionskinetik wird mit Versuchsergeb-

nissen präzisiert. Damit kann langfristig die Prozesssteuerung vorgenommen werden.

Wie aus Abbildung 1 zu entnehmen, ist durch Untergrundbehandlung die Entsäuerung des Grundwassers möglich. Die verbleibende Sulfatkonzentration ist durch die Eisenlimitierung noch zu hoch. Unter Nutzung von schwefelabscheidenden Prozessen lassen sich niedrigere Restsulfatkonzentrationen erreichen. Die Beeinflussung des biochemischen Milieus lässt sich durch die Modellierung soweit abschätzen, dass Aufwand und Risiken von Versuchen minimiert werden können.

#### **Literaturangaben**

- BTUC (2005): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern (Ergebnisse der kostenneutralen Verlängerung BMBF 02-WB 0068); Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau 05/2005 -unveröffentlicht-
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M.(1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience
- GFI/BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; Abschlussbericht TP2; Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau - unveröffentlicht-
- Hüttl, R.; Klem,D.; Weber,E. (Hrsg., 1999): Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften; Walter de Gruyter Berlin New York
- Koch, R.; Schöpke, R.; Mangold, S.; Regel, R.; Striemann A. (2006): Herstellung reaktiver Wände aus Braunkohlefilterasche mittels RDV- Skadodamm; Abschlußbericht 2005 BTUC, LS Wassertechnik&SWB im Auftrag BUL-Sachsen GmbH, LMBV
- Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC; (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations; U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p
- 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. (2004): Vergleich verschiedener Modellierungen von komplexen Säure-Base-Systemen; In: Wittmann, J.; Wieland, R.(Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Münchenberg; Berichte aus der Umweltinformatik; Shaker Verlag Aachen
- Schöpke, R. (2006): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei Schaffung von Grundlagen für die Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Habilitationsschrift; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, in Vorbereitung
- 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.; 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