Untersuchungen zur NH4-Dekontamination eines anaeroben Grundwasserleiters durch insitu Naßoxidation

1. Zur Entwicklung eines insitu-Naßoxidationsverfahrens NH4-belasteter, anaerober Grundwasserleiter, war im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhabens NIDESI (Förderkennzeichen 02-WT9587/9) am Beispiel eines Rieselfeldstandortes zu klären, welche NH4-Mengen durch den Eintrag von gelöstem Sauerstoff im Untergrund austragbar sind und ob sich durch die ausgelösten Prozesse Freisetzungskinetiken ergeben, die zu einer Verkürzung von Sanierungszeiten führen.
2. Die Untersuchungen waren zur Minderung des Verfahrensrisikos der Dekontaminationsmaßnahme zur insitu-Naßoxidation auf die Forschungsschwerpunkte: Probennahme weitestgehend ungestörter, anaerobe Verhältnisse erhaltender, teufenorientierter Sediment-/Grundwasser-proben; mineralogisch geochemische Zustandsanalyse; laborative Untersuchungen zur Analyse der Freisetzung von Ammonium aus kontaminierten Feststoffen unter Zufuhr von unbelastetem Grundwasser und sauerstoffhaltigem Trinkwasser; einen Feldversuch zur Trinkwasserinfiltration mit hohen Sauerstoffkonzentrationen und Stofftransportbetrachtungen gerichtet.
3. Die untersuchte Grundwasserkontamination zeichnet sich bei reduzierenden Milieubedingungen durch hohe Ammonium-, Nitrat-, Eisen-, Mangan-, Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Sulfat- und Phosphatgehalte aus. Sie liegt im unmittelbaren Einzugsgebiet des Berliner Wasserwerkes Friedrichshagen im Berliner Urstromtal. Das kontaminierte Grundwasservorkommen besteht aus einem unbedeckten, überwiegend mittelsandigen Grundwasserleiter mit einer Mächtigkeit von ca. 50 m.
4. Sowohl der Einsatz kombinierter Spülbohrtechnik mit einem voreilenden modifizierten Rammkernrohr als auch die traditionelle Trockenbohrtechnik mit Linergewinnung führten zu Stoffeinträgen in die Kernproben. Von den eingesetzten Verfahren zur Probennahme für Labor- und Feldversuche konnten die besten Ergebnisse zur Gewinnung druckkonstanter Grundwasserproben unter vollständigem Ausschluß von Fremdstoffeinträgen in den Untergrund mit Hilfe von BAT-Technologie erzielt werden. Zur Entnahme wassergesättigter Feststoffproben wurde speziell für Drucksondierungen der FROSTAP35 entwickelt und patentiert.
5. In den Sanden des Grundwasserleiters treten Glimmer, Glaukonite und Tonminerale auf, die fixiertes, geogenes NH4-N mit 10-30 mg/kg enthalten. Die pleistozänen Sande enthalten auch dispers verteilte, hoch destruierte Xylite, dessen Reife an der Grenze Torf/Weichbraunkohle einzustufen ist und die aufgrund der quantitativ dominierenden Humuskomponenten und ihres hochporösen Habitus gute Sorptionseigenschaften aufweisen. Sie stellen die geogene Quelle für Ammonium im Aquifer dar.
6. Die anaeroben Sande beinhalten neben leicht und mäßig reduzierbaren Eisenbindungsformen insbesondere organisch und sulfidisch gebundenes Eisen. Das Auftreten von Calcit und Eisen- sowie Mangancarbonaten verdeutlicht den intakten Carbonatpuffer im Untergrund.

7. Die Größe des Kationenaustauschkomplexes korreliert mit dem Durchlässigkeitsbeiwert. Schluffige Feinsande weisen die höchste Ladungsdichte auf. Bei Änderung der Redoxverhältnisse in den Feststoffen ändert sich der S-Wert, was in der Stärke des Dissoziationsgrades der funktionellen Gruppen auf den Feststoffoberflächen begründet ist.

8. Der Rieselfeldeinfluß konnte zum einen durch austauschbares NH4-N am Feststoff mit 3-5 mg/kg zum anderen durch frisch fixiertes NH4-N mit ca. 1 mg/kg nachgewiesen werden. Im Grundwasser sind gelöst weitere 3-5 mgNH4-N/kg als primär mobiler Anteil vorhanden.

9. Die Untersuchungen zur Größe der Ammoniumfreisetzungskapazität, bezogen auf das gesamte in den Feststoffen vorhandene Ammoniumpotential, sowie die Analyse der Freisetzungskinetik erfolgten auf unterschiedlichen Maßstabsebenen mit Hilfe von Migrationsuntersuchungen in Batchexperimenten, Fluidzirkulationstests, Säulenversuche und abschließend einem Feldtest.

10. Durch die vorliegende Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Kombination von Verfahren der Bodenkunde (Istzustandsanalysen) und der Migrationsforschung möglich ist, wenn die Auswertungen auf eine Bilanzierung der Stoffaustragsmengen für jede Untersuchungsmethode bei Beachtung der unterschiedlichen Nachweisgrenzen gerichtet sind.

11. Bei Eintrag von Fremdwasser mit geringen Sauerstoffkonzentrationen in den anaeroben Grundwasserleiter erfolgte eine in-situ Dekontamination zunächst über eine Phase der Grobreinigung, in der das gelöste NH4-N schnell während eines Porenvolumenaustausches ausgespült und anschließend das austauschbare NH4-N im 2.-5. Porenvolumenaustausch vom Feststoff freigesetzt wird. In der sich anschließden, sehr langanhaltenden Feinreinigungsphase konnte auch frisch fixiertes NH4-N mit kleinen Freisetzungsraten (0,02 mg/kg TS*d) aus dem Aquifer entfernt werden.

12. Fremdwassereinträge mit hohen Sauerstoffkonzentrationen führen zur Hemmung der Freisetzung frisch fixierten Ammoniums, was sich in niedrigeren Freisetzungskapazitäten ausdrückt. Durch die chemische Zehrung des eingetragenen Sauerstoffs z.B. in Form einer Pyritoxidation kam es zur kurzzeitigen Versauerung des Grundwassers.

13. Das Reaktionsprodukt Eisen(III)-Sulfat wurde anschließend zu Goethit hydrolisiert und die sich bildende Schwefelsäure durch Carbonatlösungsprozesse weitestgehend neutralisiert. Infolge der Versauerung des Grundwasserleiters verringert sich die Kationenaustauschkapazität, was unter gleichzeitiger Aufsättigung des Austauschers durch gebildetes Calcium und stoffliche Veränderungen der Eisen und Manganbindungsformen zur Hemmung der NH4-Freisetzung aus den Randbereichen der Tonmineralzwischenschichten führt.

14. Durch den Sauerstoffeintrag kam es nicht zu Mineralisationsprozessen organischen Stickstoffs, der vorrangig in Xyliten vorhanden ist.

15. Das infolge der chemischen Lösungsprozesse gebildete Calcium führte in Konkurrenz mit den adsorbierten Ammoniumionen im Kationenaustauschkomplex zu einem beschleunigten NH4-Transfer von den Feststoffoberflächen ins Grundwasser, was sich in kurzen, hohen Ammoniumfreisetzungsbeträgen äußerte.

16. Der Dekontaminationsprozeß der Grundwasserleitermatrix ist im Fall der Anwendung eines insitu-Naßoxidationsverfahrens bereits nach dem ca. 3. Porenvolumenaustausch abgeschlossen, was im Vergleich zu Fremdwassereinsätzen ohne Sauerstoff (max. 5 facher Porenvolumenaustausch) eine deutliche Verkürzung der Sanierungszeit bedeutet. Hauptverantwortlich für die schnelle

Feststoffreinigung sind die sauerstoffinduzierten Ammoniumfreisetzungsprozesse in der Phase der Feststoffoberflächengrobreinigung, beginnend am Ende des ersten Porenvolumenaustausches.

17. Die mit einem insitu-Naßoxidationsverfahren auswaschbaren NH4-N Gehalte setzen sich nur aus dem Porenlösungsanteil und der austauschbaren Ammoniumfreisetzungskapazität zusammen. Frisch in den Randbereichen von Schichtsilikaten gebundenes und fest in den Mineralen fixiertes Ammonium wird bei den Dekontaminationsmaßnahmen nicht freigesetzt.

18. Nitrifikationsprozesse werden sich bei einem hydraulischen Ansatz der insitu-Naßoxidation ausgehend stromoberhalb von den Schadstoffeintragsorten in der Phase der Grobreinigung nicht einstellen, da der Elektronenakzeptor Sauerstoff infolger starker chemischer Zehrprozesse langsamer im Untergrund wandert, als das NH4 ausgespült wird.

19. Da sich in den Dekontaminationsmaßnahmen keine mikrobiellen Stoffumwandlungen des Ammoniums zum Nitrat zeigten, erfolgten numerische Berechnungen zur Ammoniumausbreitung im Grundwasser mit Hilfe des Stofftransportmodells FEFLOW 3D. Besondere Berücksichtigung fanden die in den Säulenversuchen sowie im Feldtest ermittelten sauerstoffinduzierten Ammoniumfreisetzungsraten (0,17-0,22 mgN/Kg*d), welche besonders in der Phase der Feststoffgrobreinigung vom ersten bis zweiten Porenlösungsaustausch zur Anwendung kamen. Neben den sauerstoffinduzierten Freisetzungsraten wurden weiterführend Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten (0,08 L/kg) für die Simulation der Feinreinigung benötigt. Sie wurden in 0-dimensionalen Batch-und Fluidzirkulationstests ermittelt.

20. Die Überprüfung der laborativen Erkenntnisse zur Ammoniumfreisetzung von anaeroben Feststoffmaterialien aus der Saturationszone pleistozäner Sande erfolgte in einem Feldversuch. Das Testfeld bestand aus einem Infiltrationsbrunnen und zwei Entnahmebrunnen zur Stoffaustragsbilanzierung. Die Anordnung der Förder- und Entnahmeelemente wurde mit Hilfe von 3D-Stofftransportsimulationen projektiert.

21. Der genutzte Bilanzraum hatte eine Länge von 35 m und eine maximale Breite von 12,5 m. Die durchströmte Mächtigkeit lag bei 25 m. Mit Hilfe von 6 Meßstellengruppen bestehend aus DN65 Meßstellen mit je 0,5 m langen Filtern erfolgte die hydrogeochemische Überwachung des Bilanzraumes. Die Trinkwasserinfiltration erfolgte an der Basis des Bilanzraumes.

22. Zur Bewertung der Migrationsgeschwindigkeit des eingetragenen Sauerstoffs, wurde unmittelbar vor Versuchsbeginn ein Tracertest auf der Grundlage des human- und ökotoxikologisch unbedenklichen, gut wasserlöslichen Xanthenfarbstoffs Uranin durchgeführt. Die Menge des infiltrierten Tracers wurde auf der Grundlage von 3D Stofftransportsimulationen berechnet. Die Berechnungen stützten sich dabei auf laborativ ermittelte Uraninmigrationsparameter (kd=0,04-0,06 L/Kg; Halbwertszeit 10 Tage).

23. Sowohl der Uranintransport als auch der Ammoniumaustrag konnten in den unterschiedlichen Tiefen des Bilanzraumes nur hinreichend genau durch die strömungsseitige Berücksichtigung von Anisotropiefaktoren der Durchlässigkeitsbeiwerte beschrieben werden. Die Faktoren wurden zuerst mit Hilfe von Drucksondierungstechnologie bestimmt. Aus den an mehreren Standorten aufgenommenen integralen Tiefenfunktionen zum Reibungsverhältnis wurden lithologische Fraktionen abgeleitet, denen nachfolgend basierend auf der k_f-Wert Klassifikation nach Bamberg horizontale Durchlässigkeitsbeiwerte zugeordnet wurden. Nach der räumlichen Regionalisierung

der Durchlässigkeitsbeiwerte wurden numerische Modellschichten schematisiert, für die wiederum vertikale Durchlässigkeitsbeiwerte berechnet wurden.

24. Basierend auf dem Einsatz hochauflösender, luftdruckkompensierter Grundwasserstandssensoren konnten mit Hilfe analytischer Berechnungen zur kugelsymmetrischen Strömung, bei der das reale anisotrope Feld zu einem fiktiven isotropen Feld verzerrt wird, die Makroanisotropiefaktoren plausibel in Größenordnungen von 2-5 nachvollzogen werden.

25. Der Ammoniumaustrag aus dem Bilanzraum des Feldtestgebietes führte zur vollständigen Stützung der Laborerkenntnisse. Durch den Sauerstoffeintrag wurde eine Hemmung der Freisetzung des frisch fixierten Ammoniums ausgelöst, der Austrag des austauschbaren Ammoniums durch eine sauerstoffinduzierte Freisetzung jedoch beschleunigt.

26. Für das kontaminierte Einzugsgebiet des Wasserwerkes konnte nachgewiesen werden, daß durch Nutzung chemischer Prozesse im Untergrund, ausgelöst durch den Eintrag gelösten Sauerstoffs der Grundwasserleiter, durch einen zwei bis dreimaligen Austausch des Porenvolumens soweit gereinigt werden kann, daß die Grundwasserkonzentrationen im Bereich der zulässigen Grenzwerte liegen.

27. Im Nachgang einer Trinkwasserfiltration mit hohen Sauerstoffkonzentrationen kommt es durch den Zustrom unbelasteten Grundwassers zur Verdrängung der Sauerstoffs und zu weiteren Zehrprozessen. Frisch fixiertes Ammonium gelangt nun in den Kationenaustauschkomplex und wird beim weiteren Übergang in das Grundwasser nitrifiziert. Die Nitrifikationsbeträge sind jedoch gering, da die Ammoniumfreisetzungsraten ebenfalls klein sind.

28. Schlußfolgernd wird eingeschätzt, daß die auf eine Bilanzierung von Prozeßabläufen ausgerichtete Untersuchungsmethodik geeignet ist, auch an anderen Standorten reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse zu liefern. Die ermittelten Migrationsparameter zur Ammoniumdekontamination anaerober Grundwasserkontaminationen sind auf andere Standorte (z.B. Kokereistandorten) in einem hohen Maße übertragbar, wenn der Ammoniumaustrag nicht begleitet wird durch Mineralisationsprozesse organischer Substanz die zur Ammoniumbildung führen oder durch Nitrifikationsprozesse.

29. Drucksondierungstechnologie sollte in zunehmendem Maße zum einen zur beprobungslosen kf-Wertgewinnung für den Aufbau hydrogeologischer Strukturmodelle, zum anderen zur Gewinnung druckkonstanter Grundwasserproben und weitestgehend ungestörter Feststoffproben, insbesondere hinsichtlich ihres Ausgangsfeuchtegehaltes eingesetzt werden.

Die Thesen sind Bestandteil einer an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau) eingereichten Dissertation.

Dipl. Hydrogeologe Frank Ingolf Engelmann

Fehrbellin, den 11.12.2000