

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**ENTWICKLUNG EINES IMMOBILISIERUNGSVERFAHRENS
FÜR SCHWERMETALLE
UNTER NUTZUNG DES GEOGENEN
SULFATGEHALTS IM GRUNDWASSER**

von

Norbert Klaas, Jürgen Braun, Sylvia Mackenberg

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau
VEGAS

Förderkennzeichen: BWR 25004

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Mai 2007



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung · VEGAS
Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart · Pfaffenwaldring 61 · D-70550 Stuttgart

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau

VEGAS - Leitung
Jürgen Braun, PhD 685 - 67018
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky 685 - 64716

Pfaffenwaldring 61
D - 70550 Stuttgart
Telefon +49 (0) 711 685 - 64717
Telefax +49 (0) 711 685 - 67020
internet: www.vegasinfo.de

Wissenschaftlicher Bericht
Nr. 2007/06 (VEG 23)

**ENTWICKLUNG EINES IMMOBILISIERUNGS-
VERFAHRENS FÜR SCHWERMETALLE
UNTER NUTZUNG DES GEOGENEN
SULFATGEHALTS IM GRUNDWASSER**

Förderkennzeichen: BWR 25004
Projektlaufzeit: 01.10.2005 – 31.12.2006
Projektförderung: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft
Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA)
Bereich Baden-Württemberg Programme (BWP)
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe
Projektleiter: Dr.-Ing. Norbert Klaas
Jürgen Braun, Ph. D.
Projektbearbeiter: Dipl.-Geogr. Sylvia Mackenberg

Mai 2007

(Dr.-Ing. Norbert Klaas)
Ph. D.)

(Jürgen Braun,

(Dipl.-Geogr. Sylvia Mackenberg)

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des BWPLUS unter dem Förderkennzeichen BWR 25004 gefördert.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	II
Tabellenverzeichnis.....	III
1 Kurzfassung	1
2 Motivation.....	1
3 Stand der Wissenschaft und Technik.....	2
4 Zielsetzung des Forschungsvorhabens	4
5 Arbeitsschritte	5
5.1 Vorarbeiten zur Planung und zum Aufbau des Säulenversuchs	5
5.1.1 Sulfatwasser	5
5.1.2 Molashine	6
5.1.3 Funktionstest zur Sulfatreduktion	6
5.1.4 Kontaminationserzeugung.....	6
5.1.5 Eignungstest der gewählten Schwermetallsalze	7
5.2 Ablauf des Säulenversuchs und Versuchsanordnung.....	7
5.3 Durchführung des Säulenversuchs	10
5.3.1 Erste Phase	10
5.3.2 Zweite Phase.....	11
5.3.3 Dritte Phase	12
6 Ergebnisse	12
6.1 Allgemeine Parameter	12
6.2 Schwermetalle	14
6.2.1 Chrom, Barium.....	14
6.2.2 Blei.....	15
6.2.3 Cadmium	16
6.2.4 Quecksilber.....	16
6.2.5 Zink.....	17
6.2.6 Arsen	18
6.3 Massenbilanzierung.....	19
7 Zusammenfassung.....	20
8 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	22
9 Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers.....	22
10 Voraussichtlicher Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen	22
11 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.	23
12 Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse.....	23
13 Literatur.....	24

Abbildungsverzeichnis

Abb. 5-1	Sulfatgehalte im Grundwasser von Baden-Württemberg, Quelle: LUBW)	5
Abb. 5-2	Kornsummenkurve für den verwendeten Sand	6
Abb. 5-3	Schematischer Aufbau des Säulenversuchs und der Probennahmestellen	8
Abb. 5-4	Säulenaufbau und gesamter Versuchsstand	9
Abb. 5-5	Schematisierter Versuchsaufbau – Erste Phase	10
Abb. 5-6	Sulfat-Konzentration im Auslauf der Säule SI	11
Abb. 5-7	Schematisierter Versuchsaufbau – Zweite Phase	11
Abb. 5-8	Schematisierter Versuchsaufbau – Dritte Phase	12
Abb. 6-1	Redoxpotenzial im Säulenauslauf	13
Abb. 6-2	Molashine-Zulauf	13
Abb. 6-3	pH-Wert im Säulenauslauf	13
Abb. 6-4	Cr-Konzentration der BaCrO ₄ ⁻ , Kombi- und Kombi 0-Säule	14
Abb. 6-5	Ba-Konzentration der BaCrO ₄ ⁻ , Kombi- und Kombi 0-Säule	14
Abb. 6-6	Pb-Konzentration der PbSO ₄ ⁻ und Kombi 0-Säule	15
Abb. 6-7	Cd-Konzentration der CdCO ₃ ⁻ , Kombi- und Kombi 0-Säule	16
Abb. 6-8	Hg-Konzentration der Hg ₂ Cl ₂ ⁻ , Kombi- und Kombi 0-Säule	17
Abb. 6-9	Zn-Konzentration der Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ⁻ , Kombi- und Kombi 0-Säule	17
Abb. 6-10	Löslichkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit des pH-Werts	18
Abb. 6-11	As-Konzentration der Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ⁻ und Kombi-Säule	18
Abb. 6-12	Massenbilanzierung	19
Abb. 6-13	Vergleich: theoretischer – tatsächlicher Schwermetallaustrag in 1,5 Jahren	20

Tabellenverzeichnis

Tab. 5-1	Übersicht über die eingesetzten Schwermetallsalze	7
Tab. 5-2	Gemessene Parameter und die jeweilige Analysenmethode	10
Tab. 7-1	Zusammenfassung der Ergebnisse	21

1 Kurzfassung

Im Gegensatz zu Kontaminationen mit organischen Schadstoffen, stehen für anorganische Schadstoffe, insbesondere für Schwermetalle, kaum in-situ Sanierungsverfahren zur Verfügung. Wenn auch die Zahl der betroffenen Standorte im Vergleich geringer ist, sind die durch Schwermetalle verursachten Auswirkungen auf die betroffenen Schutzgüter häufig gravierend.

In der vorliegenden von BW-Plus geförderten Machbarkeitsstudie sollte untersucht werden, ob es möglich ist, durch gezielte Dosierung von Elektronendonatoren (z.B. Melasse) den Aquifer durch mikrobielle Aktivität so anaerob zu machen, dass sich sulfatreduzierende Verhältnisse einstellen. Es sollte geprüft werden, ob sich mit dem entstehenden Schwefelwasserstoff schwerlösliche Schwermetallsulfide bilden und infolge dieser Immobilisierung der lösliche Anteil der Schwermetalle aus dem Grundwasser entfernen lässt. Als Spezialfall wurde Chromat untersucht, das zwar keine schwerlöslichen Sulfide bildet, aber nach Reduktion zu Chrom(III) als Hydroxid ebenfalls immobil wird.

2 Motivation

Nach Angaben des Bundesumweltamts existieren allein in Deutschland 12 860 Altlasten (Stand August 2005). Bis Januar 2006 wurden mehr als 271 000 weitere altlastverdächtige Flächen erfasst, deren Gefährdungsabschätzung noch nicht abgeschlossen ist (Bundesministerium für Umwelt 2006).

Schwermetallaltlasten stellen dabei ein besonderes Problem dar, da sie im Gegensatz zu organischen Schadstoffen, die im günstigsten Fall mineralisiert und damit entfernt werden können, nicht abgebaut werden. Aufgrund ihrer Persistenz reichern sie sich in der Umwelt und den Nährstoffkreisläufen an. Daraus ergibt sich in Verbindung mit ihrer hohen Toxizität ein außerordentliches Gefährdungspotenzial.

Hauptverursacher der Schwermetallaltlasten sind folgende Bereiche:

- Metallherstellende und -verarbeitende Industrie (z. B. Galvanisierung)
- chemische Industrie (z. B. Herstellung von Farben, Lacken, Pflanzenschutzmitteln)
- Elektronik- und Halbleiterindustrie (z. B. Batterie- und Akkumulatorenherstellung)
- Verarbeitende Industrie (z. B. Glas-, Keramikherstellung, Textil- und Papierverarbeitung, Kyanisierung, Spiegelherstellung)
- Deponien (z. B. Bauschutt, Sonderabfall, häusliche und gewerbliche Abfälle)
- Erzbergbau und Verhüttung
- militärisch genutzte Flächen

Grundsätzliche Strategien zur Verminderung der Schadstoffemission aus abgelagerten Materialien lassen sich in aktive und passive Dekontaminationsverfahren unterteilen. Die nachhaltigste Möglichkeit, Emissionen aus kontaminierten Materialien zu vermindern, ist die vollständige oder teilweise Entfernung der Schadstoffe aus dem Material. Je nach Vorliegen der Metalle kann dies durch Waschung mit geeigneten Reagenzien oder durch Klassierung und mechanische Abtrennung der belasteten Kornfraktionen realisiert werden. Für diese aktiven Verfahren sind jedoch der Aushub des Materials und eine Installation von Anlagentechnik in

erheblichem Ausmaß erforderlich. Daraus resultierenden sehr hohe Investitions- und Betriebskosten, die für derartige Sanierungsarbeiten zu veranschlagen wären.

Passive Verfahren beruhen auf hydraulischen oder immobilisierenden Maßnahmen. Hydraulische Maßnahmen, zum Beispiel Versiegelung oder Umspundung, verhindern oder vermindern den Austritt von kontaminiertem Sicker- oder Kontaktwasser. Beide Maßnahmen gehen jedoch mit festen Installationen einher, die eine weitere Nutzung des jeweiligen Geländes beeinträchtigen können.

Bei immobilisierenden Maßnahmen werden Schwermetallen biochemisch oder chemisch in schlecht verfügbare (schwerlösliche) Spezies überführt und so am Übertritt ins Wasser gehindert. Der Vorteil dieser Methodik beruht vor allem darin, dass sie kostengünstig, aber dennoch praktikabel und effizient ist.

3 Stand der Wissenschaft und Technik

Die Eigenschaft vieler Schwermetalle, schwerlösliche Sulfidverbindungen einzugehen, wurde bereits in einigen Bereichen zur Aufbereitung belasteter Wässer oder Abfälle ausgenutzt. Hierzu zählen beispielsweise die Aufbereitung schwermetallhaltiger Prozesswässer, belasteter Fluss- oder Seesedimente, Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen, Schlacken oder Abfälle metallurgischer Industriezweige. (HEINDL et al. 2001)

Eine wichtige Größe, welche die Mobilität der Schwermetalle im Boden in entscheidendem Maße beeinflusst, ist das Redoxpotenzial. Für die Immobilisierung durch Sulfid ist die mikrobielle Sulfatreduktion der wesentliche Redoxprozess, der durch Zugabe von organischer Substanz initiiert bzw. forciert wird. Die organische Substanz dient dabei den Mikroorganismen als Elektronendonator zur Reduktion des Sulfats zu Sulfid. Als Sekundärreaktion fällt das Sulfid mit den Metallen aus.

Unter oxidierenden und neutralen Bedingungen liegen vor allem Eisen und Mangan als Oxide, Hydroxide und Carbonate vor. Infolge reduzierender Verhältnisse können diese Fe- und Mn-Oxide und -Hydroxide aufgelöst werden und Schwermetalle freisetzen, die an oder in diesen gebunden waren. Problematisch erweist sich dies bei der Betrachtung der Arsenkonzentrationen. (ANAWAR et al. 2003, SMEDLEY 2003)

Chrom(VI) wird unter reduzierenden Milieubedingungen zu Chrom(III) reduziert, welches wiederum schwerlösliche Chrom(III)hydroxide bildet und so zu einer Immobilisierung des Chroms führt. Im Gegensatz zu dem leichtlöslichen Chrom(VI) ist Chrom(III) auch toxikologisch als unbedenklich anzusehen. (BURDICK et al. 2005, DIELS et al. 2005, VAINSTHEIN et al. 2003)

In den USA gab es bereits Ende der 90er Jahre eine Reihe von Forschungsvorhaben zur Immobilisierung von Schwermetallen mittels mikrobieller Sulfatreduktion im Bereich von Bergbauatlasten. Ein großes Problem an den alten Minenstandorten stellen die hohen Schwermetallkonzentrationen in den typischerweise sauren Grubenwässern (so genannte „acid mine drainage“) dar. Sowohl im Labormaßstab (Batch- und Säulenversuche) als auch im Feldversuch wurden für die Schwermetalle Cu, Cd und Zn deutliche Rückgänge der Konzentrationen im Zusammenhang mit mikrobieller Sulfatreduktion beschrieben (GAMMONS et al. 2000; CANTY et al. 2001; DRURY 1999). GAMMONS et al. (2000) beobachteten einen Rückgang der Konzentrationen von Cu, Cd, Zn von über 90% nach Passage der sulfathalti-

gen aeroben Minenwässer durch anaerobe, sulfatreduzierende Reaktionsbecken (so genannte „wetlands“), die mit unterschiedlichem anorganischen Material und einer Mischung aus Klärschlamm und Holzspänen gefüllt und mit Rohrkolbenschilf bewachsen waren. Als wahrscheinlichsten Mechanismus für den Rückgang wird die Ausfällung als Metallsulfid genannt. Für Arsen fand in den ersten Monaten des Betriebs ein signifikanter Anstieg der Konzentrationen statt. Auch während des gesamten Versuchszeitraums (über 2,5 Jahre) zeigten sich zeitweise Erhöhungen der Konzentrationen von Arsen und Eisen, die GAMMONS et al. (2000) mit einer reduktionsbedingten Auflösung von Eisenoxid/-hydroxidverbindungen in Verbindung bringen.

Durch eine permanente Installation eines nicht näher beschriebenen organischen Substrats in einen gefluteten Bergbauschacht wurde nach CANTY et al. (2001), abgesehen von saisonalen Schwankungen durch hohe Durchflüsse im Frühjahr, eine Abnahme der Schwermetalle Al, Cd und Cu von 85%-100% bzw. 70% für Zn durch Metallsulfidausfällung erzielt. Die im Grubenwasser vorhandenen Sulfatkonzentrationen und sulfatreduzierenden Bakterien reichten aus, um eine mikrobielle Sulfatreduktion zu erreichen. Der Prozess blieb über die siebenjährige Laufzeit des Projektes stabil.

Mehrere Studien, die sich mit der geogen bedingten Verteilung von Arsen im Grundwasser beschäftigten, stellten einen Zusammenhang der Arsenkonzentrationen mit der Verteilung von Sulfat, Eisen und organischem Kohlenstoff fest. Als Ursache für hohe Arsenkonzentrationen leiteten einige Studien daraus eine verstärkte Freisetzung von Arsen aus Eisenoxiden/-hydroxiden bei deren Zerstörung durch mikrobielle Eisenreduktion ab und erkannten, dass Sulfatreduktion zu einer möglichen Ausfällung von Arsen (direkt oder als Copräzipitat mit anderen Sulfid-Mineralen) führen kann. Im Gegensatz dazu steht die bakterielle Sulfatreduktion als limitierender Faktor für geogene Arsenkontaminationen im Grundwasser. Begründet wurde dies unter anderem mit der Tatsache, dass Eisenreduktion sowohl in Aquiferbereichen mit hoher als auch geringer Arsenbelastung des Grundwassers stattfindet. Geringe Arsenkonzentrationen von bis zu $< 10 \mu\text{g/l}$ wurden jedoch in Aquiferbereichen gleicher Arsengehalte fast ausschließlich nur dort beobachtet, wo Sulfatreduktion stattfand. (KIRK et al. 2004)

Die Ausfällung als Arsen(III)sulfid ist nach ROBINS (2002) auch einer der üblichsten Prozesse zur Behandlung von arsenkontaminierten wässrigen Prozessströmen. Er sieht jedoch die Ablagerung der As_2S_3 -Ausfällungen in unkontaminierten Standorten kritisch, da deren Löslichkeit signifikant über der bisher angenommenen liegt und diese bei pH-Werten über 4 noch deutlich ansteigt. Als weiteren Grund nennt ROBINS (2002) die leichte Oxidierbarkeit dieser Sulfide. Versuche zum Einbau von As_2S_3 in Deponien zeigten auch bei sauren reduzierenden Verhältnissen keine guten Erfolge.

In Forschungsvorhaben zur Immobilisierung von Chrom wurde ein deutlicher Rückgang der Konzentrationen in kontaminiertem Grundwasser bzw. der Austräge aus kontaminiertem Boden im Zusammenhang mit reduzierenden Verhältnissen erzielt. BURDICK et al. (2005) beobachteten im Rahmen von Säulenversuchen mit durch Chrom(VI) kontaminiertem Standortmaterial einen rapiden Rückgang ($> 99\%$ des Chrom(VI)) mit Erreichen reduzierender Bedingungen. Die reduzierenden Verhältnisse wurden durch Zugabe von Melasse zum zirkulierten Säulenauslauf und der dadurch forcierten mikrobiellen Reduktionsprozesse erreicht. Im Rahmen von Batch-Versuchen wiesen VAINSTHEIN et al. (2003) die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) und deren Ausfällung, unter Anwesenheit von aus einem Boden isolierten fakultativ anaeroben und aeroben Bakterien sowie organischer Substanz (Pflanzenmaterial, Fettsäuren) bei gleichzeitiger Anaerobisierung des Milieus, nach. Sie stellten

auch bereits im Zusammenhang mit der Nitratreduktion eine Abnahme der Chromkonzentrationen fest, die jedoch deutlich schneller unter sulfatreduzierenden Bedingungen ablief. Diese Beobachtungen wurden in Zusammenhang mit der jeweils vorherrschenden Mikroflora gebracht. Dabei wurden zwei Mechanismen der Beteiligung von Mikroorganismen an der Reduktion des Chrom(VI) und Ausfällung des Chrom(III) genannt: Eine enzymatische direkte Reduktion und Ausfällung oder auch eine indirekte durch ihre Produkte, wie z. B. Sulfatreduzierer (H_2S als starkes Reduktionsmittel). Neben den Ausfällungen in Abwesenheit von Sulfid, nennen VAINSTHEIN et al. (2003) bei Sulfidbildung auch die Ausfällung als Chromsulfide. Auch Studien von DIELS et al. (2005) zeigten, dass Chrom(VI) durch Zugabe verschiedener Elektronendonatoren leicht zu Chrom(III) reduziert und durch Ausfällung aus dem Grundwasser eliminiert werden kann.

DIELS et al. (2005) stellten heraus, dass die Art des Elektronenakzeptors einen entscheidenden Einfluss auf das Einsetzen und die Stabilität des so genannten „In-Situ Bioprecipitation Processes“ (ISBP) hat. In der Literatur werden verschiedene mögliche Elektronenakzeptoren genannt. Neben teuren und/oder reinen Substanzen wie Ethanol, Lactat, Wasserstoff, Acetat und Polyacetaten, bekannt unter dem Namen HRC[®] („hydrogen release compounds“ (REGENESIS 2007) werden auch Abfallprodukte wie z. B. Melasse aufgeführt. Es zeigen sich jedoch Unterschiede im Hinblick auf die Geschwindigkeit mit der der ISBP induziert bzw. stimuliert werden kann und auf die Stabilität der ablaufenden Prozesse. So stellten VANBROEKHOVEN et al. (2005) im Rahmen von Säulenversuchen beim Einsatz von Melasse ein schnelles Einsetzen der Sulfatreduktion fest. Diese konnte jedoch in den Folgewochen nicht aufrechterhalten werden und es wurde parallel ein Anstieg der Schwermetallkonzentrationen im Säulenauslauf beobachtet. Für einen stabileren Betrieb besser geeignet stellte sich Lactat vor allem mit Zusatz von Stickstoff und Phosphat und HRC[®] heraus, die sich aber aus wirtschaftlichen Gründen weniger anbieten. Neben der Art des Elektronendonators spielt auch die Zugabekonzentration eine wichtige Rolle für den ISBP. Zu hohe Konzentrationen können nach DIELS et al. (2005) zum Einsetzen von Methanogenese führen. Unter methanogenen Verhältnissen wurde keine weitere Ausfällung der Schwermetalle mehr beobachtet. Speziell für den Einsatz von Melasse können hohe Konzentrationen zu einer Absenkung des pH-Werts führen, die eine Freisetzung der Schwermetalle ins Grundwasser verursacht. Weiter wurde bei einer erhöhten Zugabe von Melasse eine durch Komplexbildung zu leichtlöslichen Metallkomplexen hervorgerufene verringerte Ausfällung festgestellt.

4 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Das Forschungsvorhaben diene – im Rahmen einer Machbarkeitsstudie – der Entwicklung eines In-Situ Immobilisierungsverfahrens für Schwermetalle mittels innovativer Verfahren. Mit dem eingesetzten Verfahren sollten mobile Schwermetallanteile im Boden und Grundwasser vorwiegend als schwerlösliche Metallsulfide dauerhaft immobilisiert oder zumindest die Mobilisierung so eingeschränkt werden, dass nur noch ökotoxikologisch irrelevante Konzentrationen in den Stoffkreislauf gelangen können. Als Spezialfall wurde Chromat untersucht, das zwar keine schwerlöslichen Sulfide bildet, aber nach Reduktion zu Chrom(III) als Hydroxid ebenfalls immobil wird.

Die Sulfidbildung sollte durch geogene Sulfatgehalte und die damit verbundene natürlich ablaufende Sulfatreduktion in anaeroben Grundwässern erreicht werden. Zur Anaerobisie-

nung aerober Zonen und zur Forcierung der Sulfatreduktion wurde die Eignung von Molashine als organische Kohlenstoffquelle untersucht. Es sollte mit diesem Verfahren eine Möglichkeit geschaffen werden, Grundwasserkontaminationen durch Schwermetalle mit relativ geringem Eingriff in den Aquifer und verhältnismäßig niedrigen Kosten zu sanieren. Molashine ist ein technisches Produkt, das auf Melasse basiert und dem Pflanzenöl zugesetzt wurde (TATE & LYLE Molasses Germany GmbH 2005). Herkömmlich wird es überwiegend als Viehfutterzusatz verwendet. Ein technischer Vorteil der Molashine für die Zugabe in den Aquifer könnte die im Vergleich zur Melasse geringere Viskosität sein. Durch den Anteil an Fetten lässt sich möglicherweise ein länger wirkendes Kohlenstoffdepot durch eine langsamere Freisetzung erzeugen (CROCOLL et al. 2005). Betrachtet wurden folgende Schwer- bzw. Halbmetalle:

- Cadmium
- Blei
- Quecksilber
- Arsen
- Zink
- Chrom

Die wesentlichen Prozesse für die Sanierbarkeit von Chrom sind dabei nicht die Immobilisierung als Sulfid, sondern die Reduktion des Chrom(VI) zu dem weniger toxischen und weniger mobilen Chrom(III) und dessen Festlegung als Hydroxid.

5 Arbeitsschritte

5.1 Vorarbeiten zur Planung und zum Aufbau des Säulenversuchs

5.1.1 Sulfatwasser

Anstelle von sulfathaltigem Grundwasser wurde für die Versuchsdurchführung mit Natriumsulfat versetztes entgastetes Leitungswasser eingesetzt. Es wurde eine Konzentration von 200 mg/l eingestellt. Für die Wahl der Sulfatkonzentration waren folgende Kriterien ausschlaggebend: Zum einen zeigten Erfahrungen aus anderen Forschungsvorhaben, dass die Sulfatreduktion bei Sulfatkonzentrationen < 100 mg/l nur nach gezielter Animpfung und durch Zugabe von Wasserstoff als Elektronendonator einsetzt (Diels et al. 2005). Zum anderen sollte eine Konzentration gewählt werden, die in realem Grundwasser vorzufinden ist. Abb. 5-1 zeigt die Verteilung der Sulfatkonzentrationen im Grundwasser Baden-Württembergs.

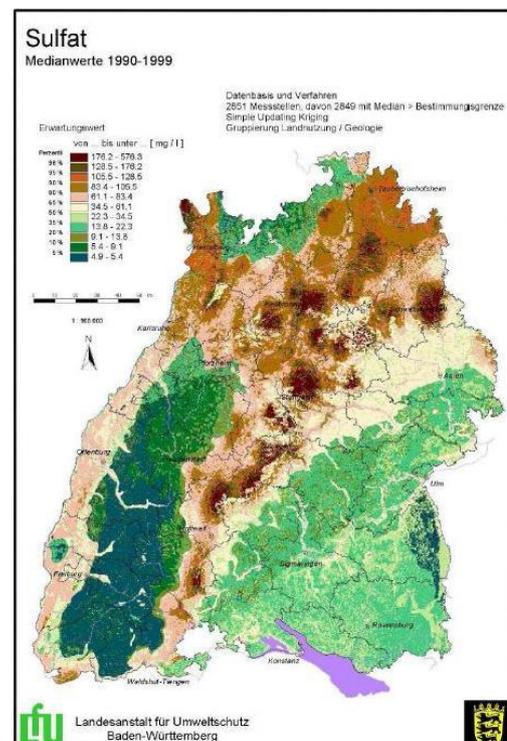
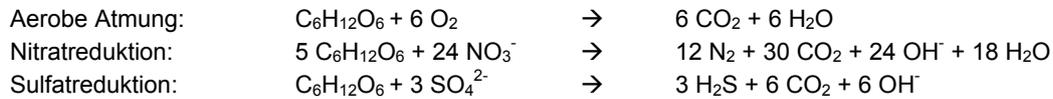


Abb. 5-1 Sulfatgehalte im Grundwasser von Baden-Württemberg, Quelle: LUBW)

5.1.2 Molashine

Für die Wahl der zuzugebenden Molashine-Menge wurde die Redoxzonierung bis zur Sulfat-reduktion berücksichtigt. Für die Molashine wird in den folgenden Reaktionsgleichungen vereinfacht die Gleichung für Glucose verwendet.



Mit Hilfe dieser Formeln, der Zusammensetzung des Sulfatwassers und einer angenommenen 100 %igen Umsatzrate wurde die für die Versuchsführung benötigte Molashine-Menge errechnet. Um den erforderlichen Massenstrom der Molashine mit praktikablen Pumpraten realisieren zu können, musste diese verdünnt werden. Als Verdünnungswasser wurde entgastes Reinstwasser verwendet. (Molashine-Konz.: 3,87 g/l – Fluss: 0,5 (bzw. 0,25) ml/min)

5.1.3 Funktionstest zur Sulfatreduktion

Vor dem Beginn des Säulenversuchs wurde ein prinzipieller Funktionstest zur Sulfatreduktion anhand von Batchversuchen (Standtest) durchgeführt. Dazu wurde Bodenmaterial bzw. Sand mit Sulfatwasser und Molashine versetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass bei allen Ansätzen Sulfid gebildet wurde (Überprüfung mit einem in Bleicarbonat getränktem Filterpapier, welches über die Testlösung gehängt wurde). Zunächst kam es zur Gasblasenbildung, im weiteren Verlauf verfärbten sich das Indikatorpapier und später das Wasser und der Sand schwarz.

5.1.4 Kontaminationserzeugung

Für den durchgeführten Säulenversuch wurde ein Sand mit folgenden Kenndaten verwendet:

- Korngrößenspektrum: 0-4 mm
- Korngröße nach DIN 4022: Grobsand
- d_{50} : 1
- Eisengehalt: 3 g/kg
- Korngrößenverteilung: vgl. Abb. 5-2

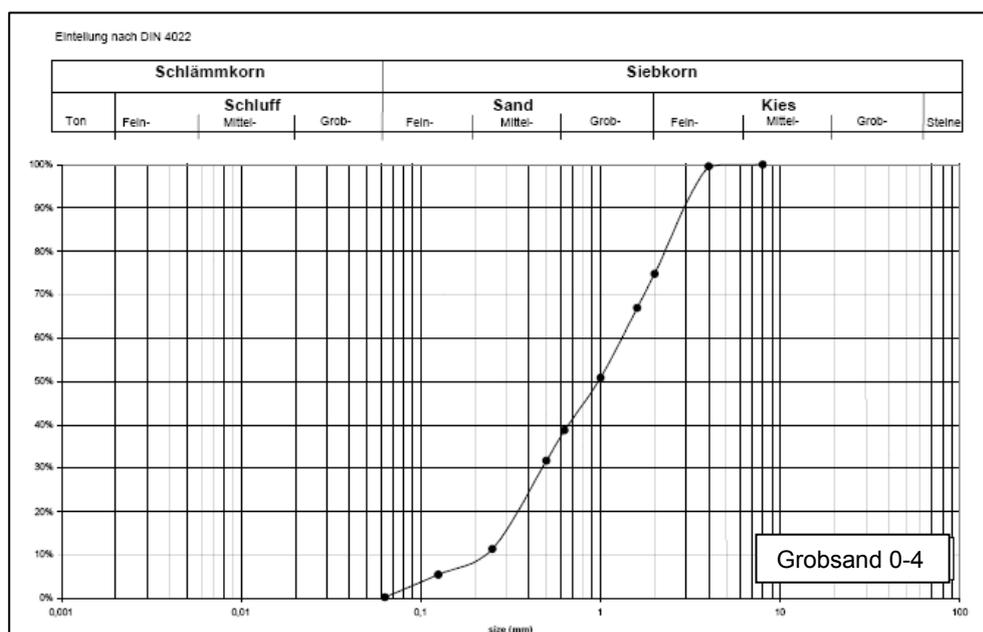


Abb. 5-2 Kornsummenkurve für den verwendeten Sand

Die Kontamination des Sandes wurde durch Zumischen ausgewählter Schwermetallsalze erzeugt. Die Konzeption der Versuchsplanung bestand darin, homogen verteilte Depots von Schwermetallkontaminationen als schwerlösliche Schwermetallverbindungen in Sandsäulen einzumischen. Die Depots wurden so dimensioniert, dass eine Emission von mindestens einem Jahr aufrechterhalten werden konnte (unter Annahme der maximalen Löslichkeit der Metallsalze in Wasser bei geplanter Flussrate).

Eine Übersicht über die Kontaminationen gibt folgende Tabelle:

SM	Verbindung	K_L (25°C)	β [mg/l]	β_{SM} [mg/l]	Konz. SM [mg/kg]	LAGA Z2 [mg/kg]
Hg	Hg_2Cl_2	$1,43 \cdot 10^{-18}$	8,163	6,937	711	10
Cd	$CdCO_3$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	0,429	0,280	143	10
Pb	$PbSO_4$	$2,53 \cdot 10^{-8}$	42,501	32,956	3379	1000
Cr(VI)	$BaCrO_4$	$1,17 \cdot 10^{-10}$	2,740	0,562	289	600
As	$Zn_3(AsO_4)_2$	$2,8 \cdot 10^{-28}$	0,573	0,181	93	150
Zn	$Zn_3(AsO_4)_2$	$2,8 \cdot 10^{-28}$	0,573	0,237	122	1500

Tab. 5-1 Übersicht über die eingesetzten Schwermetallsalze

Für jedes der Schwermetallsalze aus Tab. 5-1 wurde eine Säule (in homogener Mischung mit Sand) befüllt. Zusätzlich wurden jeweils eine Säule, die alle Schwermetalle enthält (Kombi-Säule) sowie eine Säule ohne Kontamination (Blindwert-Säule) befüllt. In der Kombi-Säule wurde anstatt $PbSO_4$ $PbCO_3$ eingesetzt. Dies ist jedoch so schwer löslich, dass in der Kombi-Säule die Pb-Konzentration fast kontinuierlich unter der Nachweisgrenze lag.

Ergänzend wurde eine weitere mit allen Schwermetallen beladene Säule mit SO_4 -Wasser durchströmt, um eine Gleichgewichtskonzentration als Referenzkonzentration ohne Molashine-Zugabe zu ermitteln (Kombi 0-Säule).

5.1.5 Eignungstest der gewählten Schwermetallsalze

Durch Batchversuche mit dem kontaminierten Sand wurde überprüft, ob mit den gewählten Schwermetallverbindungen ausreichende Schwermetallkonzentrationen erzielt werden können. Dazu wurde das mit Schwermetallsalzen dotierte Material mit Leitungswasser versetzt und in unterschiedlichen Zeitabständen beprobt.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Schwermetalle Chrom, Cadmium, Quecksilber und Arsen ausreichende Konzentrationen erzielt wurden. Da die Blei-Konzentration bei dem Einsatz von Bleicarbonat unter der Nachweisgrenze lag, wurde in den Folgeversuchen Bleisulfat verwendet (außer in der Kombi-Säule), da hier Konzentrationen im Bereich der Löslichkeitsgrenze nachgewiesen werden konnten.

5.2 Ablauf des Säulenversuchs und Versuchsanordnung

In einer ersten Phase stand die Eignung der Molashine als Elektronendonator zur Sulfatreduktion und die daraus resultierende Reduktion der Schwermetallausträge (Immobilisierung) im Vordergrund. Versuchstechnisch wurde dies anhand eines Laborsäulenversuchs mit verschiedenen schwermetalldotierten Sandsäulen realisiert. In einer zweiten Phase wurde eine Umbaumaßnahme durchgeführt, da das in der Säule SI entstandene Sulfid mit dem von Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduzierten Eisen sofort wieder gefällt wurde. In einer dritten Phase wurde unter-

sucht, welche Vorgänge sich nach dem Abschalten der Molashine-Zugabe im Boden einstellen. Die folgende Abb. 5-3 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanordnung.

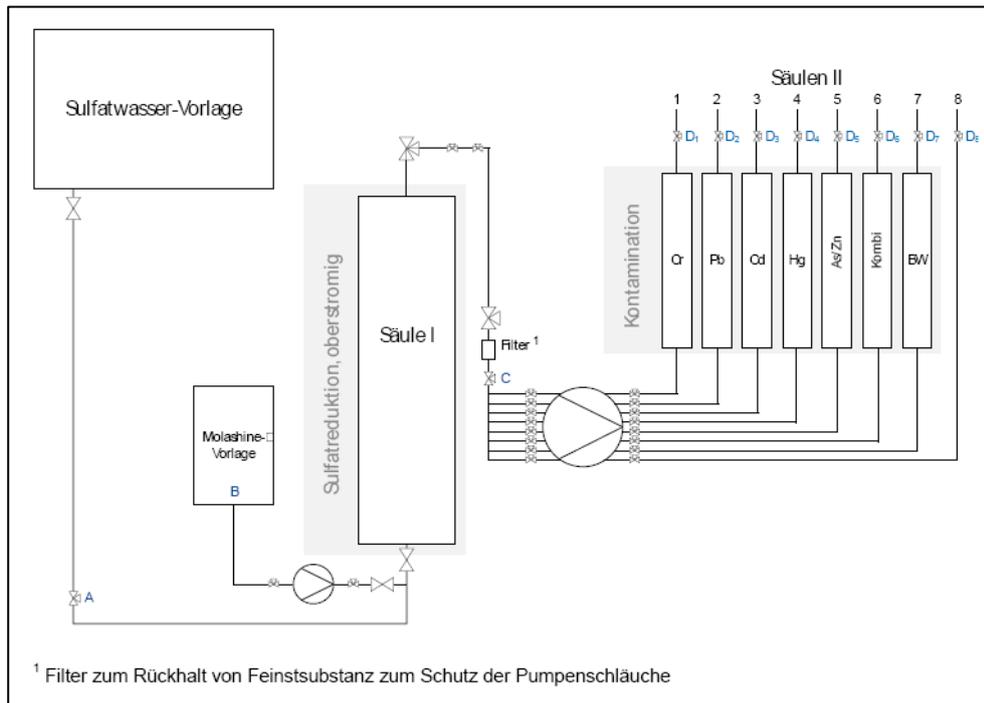


Abb. 5-3 Schematischer Aufbau des Säulenversuchs und der Probennahmestellen

Die vorgeschaltete große Säule (SI) diente als Reaktionsstrecke für die Sulfidbildung. Um für alle Schwermetallkontaminationen vergleichbare Zuflussbedingungen (Sulfidkonzentration, pH-Wert, Redoxpotenzial) zu erzielen, wurde der Auslauf der Säule SI durch eine Verteilervorrichtung und eine 8-Kanal-Schlauchpumpe auf die nachfolgenden 7 kleineren Säulen (SII 1-7) und einen Probenauslauf der SI aufgeteilt. Alle Säulen wurden von unten nach oben durchströmt.

Die Molashine wurde am Eintritt zu SI zugegeben, damit erst in der Säule eine Reaktion mit dem Sulfatwasser stattfindet. Die Zugabe erfolgte über eine Schlauchpumpe.

Für die Probennahme waren die in Abb. 5-3 mit A, B, C, D gekennzeichneten Probennahmestellen vorgesehen.

Die Säule SI bestand aus Plexiglas und hatte eine Höhe (h) = 1,11 m und einen Innendurchmesser (ID) = 0,3 m. Die Säulen SII bestanden aus Glas mit Teflonflanschen am Zu- und Ablauf und hatten die Maße h = 0,55 m und ID = 0,09 m. Am Auslauf der S II wurde ein aus versinterterem Quarz bestehender Filter eingesetzt, um den Feinstoffaustrag zu minimieren.

Die Säulen wurden trocken eingebaut und anschließend zur Vermeidung von O_2 -Einschlüssen mit CO_2 durchströmt.

Der Versuchsstand wurde abgedunkelt, um Algenwachstum zu verhindern und um sich den Aquiferbedingungen anzunähern. Als Material für die Verbindungsschläuche wurde aufgrund seiner Beständigkeit Teflon gewählt. Als Probensammler dienen gasdichte Tedlarbags (Firma ANALYT MTC).

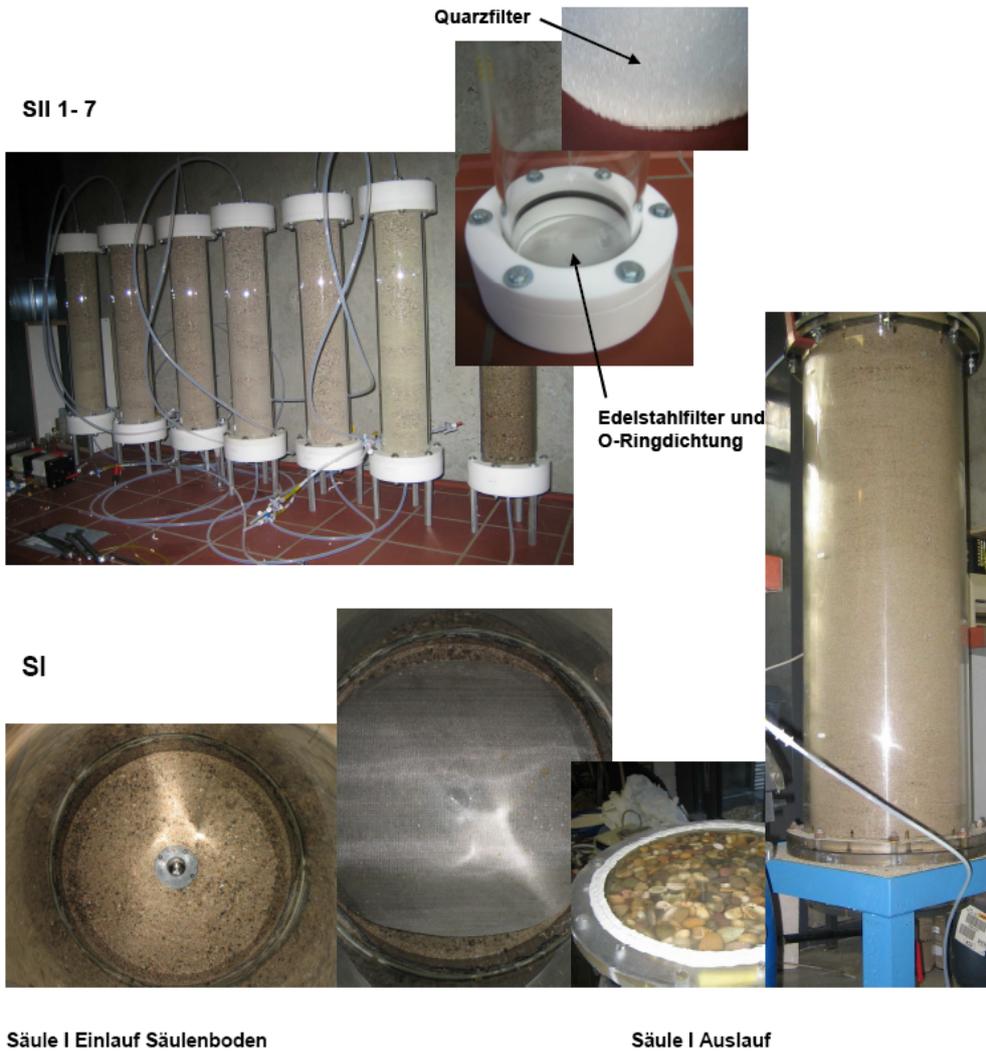


Abb. 5-4 Säulenaufbau und gesamter Versuchsstand

5.3 Durchführung des Säulenversuchs

5.3.1 Erste Phase

Die Säulenanlage war zunächst so konzipiert, dass in einer ersten, größeren Säule (SI) die Sulfatreduktion stattfinden sollte. Dazu wurde mit Molashine versetztes Sulfat-Wasser durch eine mit Rhein-Sand gefüllte Säule gepumpt. Die Aufenthaltszeit des Sulfat-Molashine Gemisches betrug ca. 5 Tage. Nach dem Durchströmen dieser SI-Säule erfolgte eine Aufteilung des Gesamtstroms in Teilströme auf die mit Schwermetallen versetzten Säulen 1 bis 7. Zudem erfolgte eine Beprobung vor der Aufteilung des Gesamtstroms (8). Die Vorlaufzeit bis zur Zugabe der Molashine zum Sulfat-Wasser betrug 12 Tage.

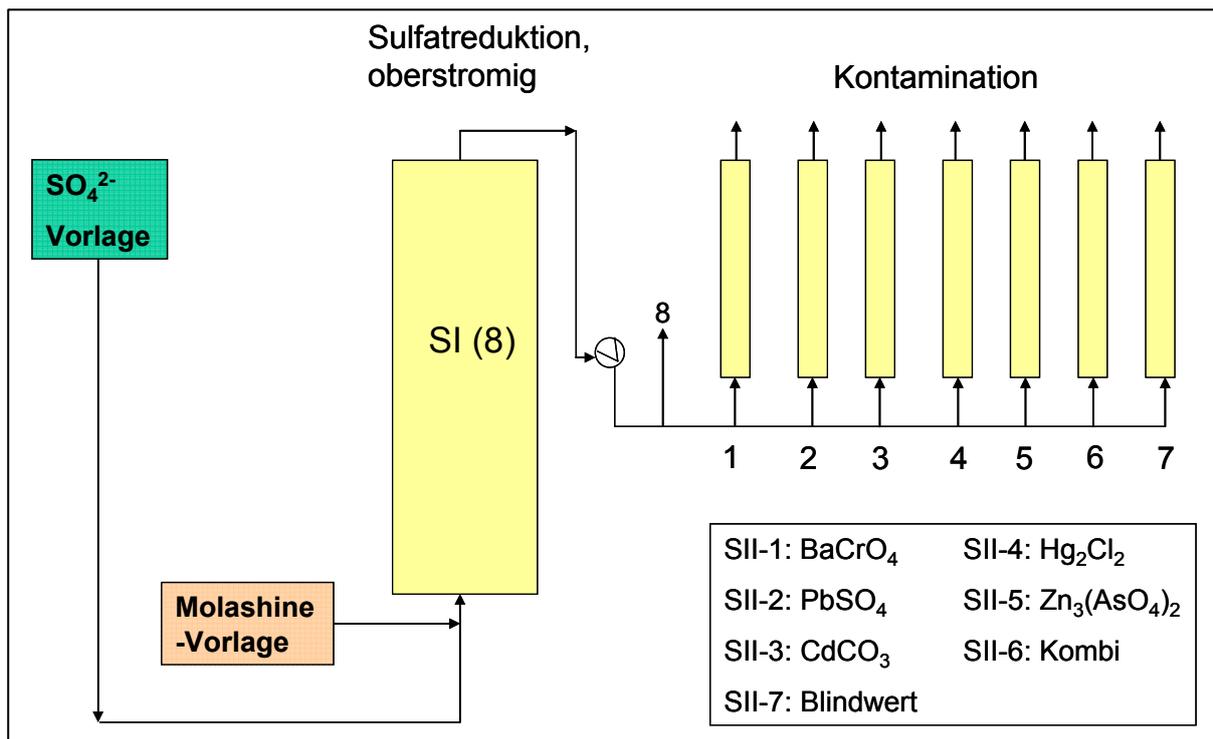


Abb. 5-5 Schematisierter Versuchsaufbau – Erste Phase

In Tab. 5-2 sind die untersuchten Parameter mit den jeweiligen Geräten bzw. Analysemethoden dargestellt.

Parameter	Geräte/Analysemethoden
DOC	Hochtemperatur-TOC-Analysator der Firma ELEMENTAR (LiquiTOC - Küvetten-Mehrkanal-IR-Detektor, Direktmethode)
pH	SenTix® 97 T
Temperatur	SenTix® 97 T
Redox	SenTix® ORP Referenzelektrode
Sulfat	Ionenchromatographen (IC) der Firma DIONEX (DX 120) mit Leitfähigkeitsdetektor
Sulfid	Schnelltest: Microquant® 1.14777.0001
Schwermetalle	OPTIMA 2000DV (ICP-OES) der Firma PERKIN ELMER

Tab. 5-2 Gemessene Parameter und die jeweilige Analysemethode

5.3.2 Zweite Phase

Die Ergebnisse der ersten Phase zeigen, dass bereits nach kurzer Zeit die erwartungsgemäße mikrobielle Sulfatreduktion in der ersten Säule (SI) einsetzte. Allerdings wurde das entstandene Sulfid spontan von Eisen(II) gebunden. Diese Konkurrenzreaktion war so effektiv, dass am Auslauf der Säule SI nur Spuren von Sulfid nachgewiesen werden konnten, obwohl die Sulfatkonzentration innerhalb der Säule von ca. 200 mg/l auf ca. 10 mg/l zurückging (vgl. Abb. 5-6).

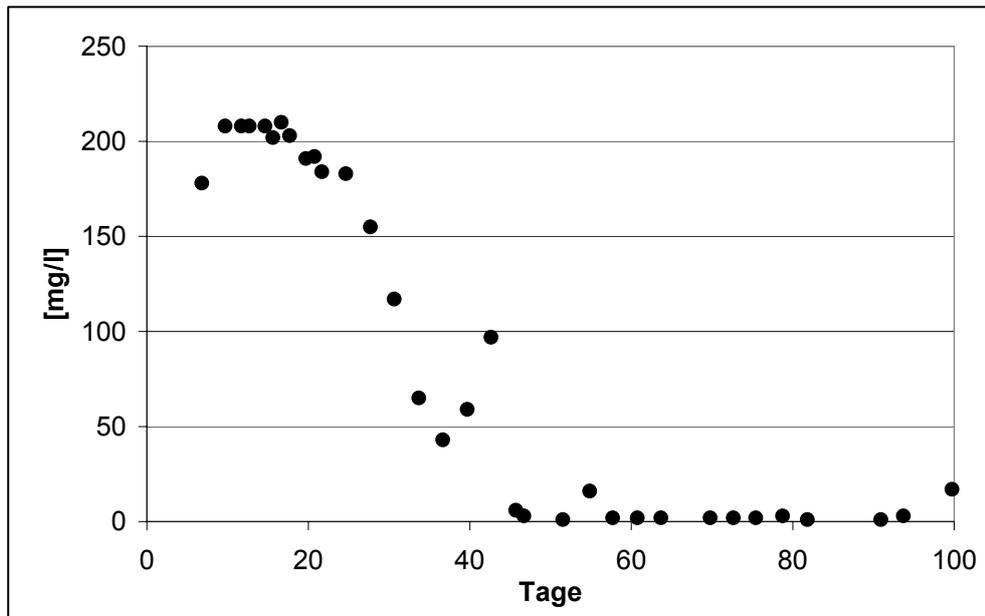


Abb. 5-6 Sulfat-Konzentration im Auslauf der Säule SI

Um diese Reaktion zu umgehen, wurde eine Änderung des Versuchsaufbaus vorgenommen, indem das mit Molashine versetzte Sulfat-Wasser in einer zweiten Untersuchungsphase direkt in die kontaminierten Säulen 1 bis 7 gepumpt wurde.

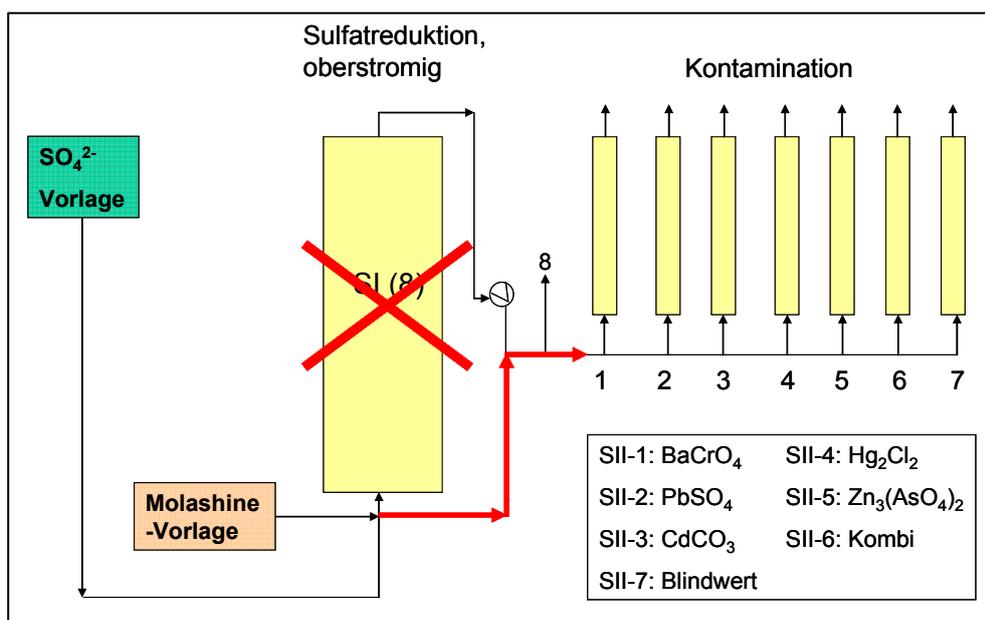


Abb. 5-7 Schematisierter Versuchsaufbau – Zweite Phase

5.3.3 Dritte Phase

In der dritten Phase wurde die Molashine-Zufuhr abgeschaltet. In dieser Phase wurde untersucht, wie sich die Metall-Austräge verändern, wenn die Sulfid-Bildung unterbunden wird und sich wieder aerobe Verhältnisse in den Säulen einstellen.

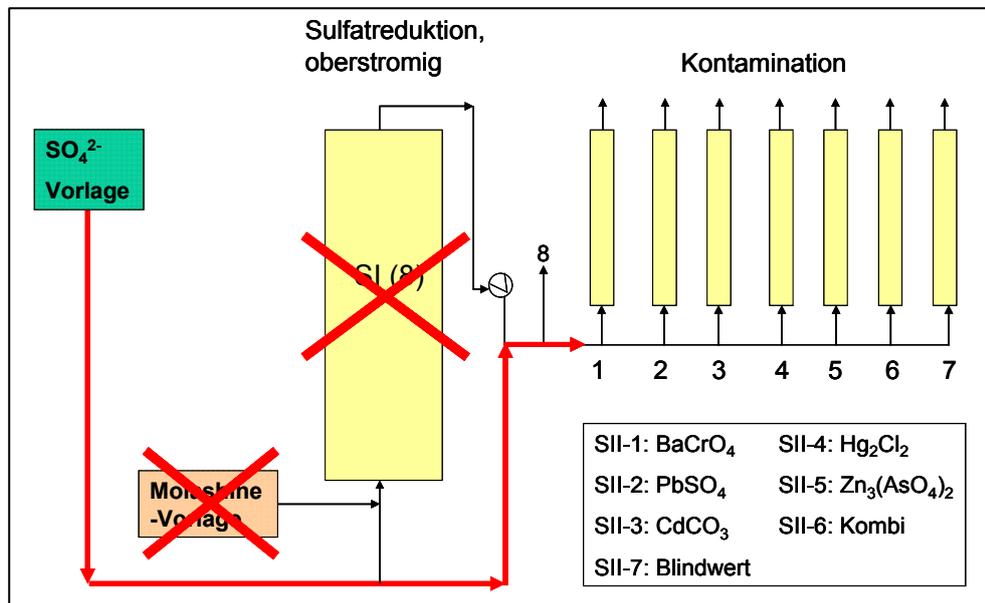


Abb. 5-8 Schematisierter Versuchsaufbau – Dritte Phase

6 Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse der einzelnen Phasen erfolgt in einem gemeinsamen Diagramm, um die Auswirkungen der einzelnen Versuchsumbauten besser miteinander vergleichen zu können. Die erste Phase wird in den Diagrammen jeweils mit einem gelben Rahmen gekennzeichnet, die zweite Phase mit einem roten Rahmen und die dritte Phase mit einem blauen Rahmen.

6.1 Allgemeine Parameter

Abb. 6-1 zeigt den Verlauf der Redoxpotenziale aller Säulen. In Phase 1 ist ein deutlicher Potenzialabfall zu erkennen, welcher auf einer Milieuänderung (reduzierende Verhältnisse) basiert.

Nach 100 Tagen steigen die Redox-Werte von -300 mV auf 0 mV an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Molashine-Zustrom auf die Hälfte reduziert wurde (vgl. Abb. 6-2).

Wie Abb. 6-3 zeigt, schwankt der pH-Wert der einzelnen Säulen nach einem anfänglichen Abfall von ca. pH 8 um pH 7.

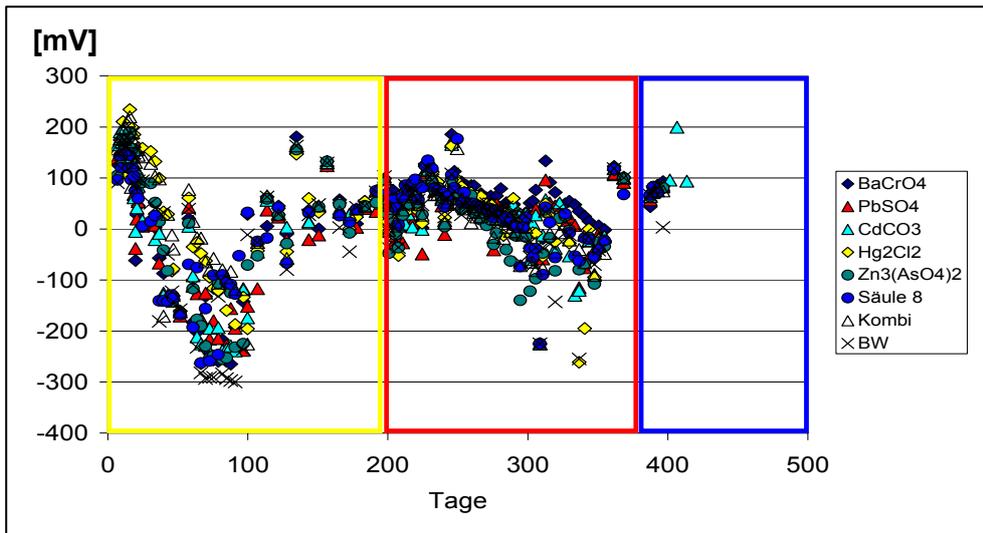


Abb. 6-1 Redoxpotenzial im Säulenauslauf

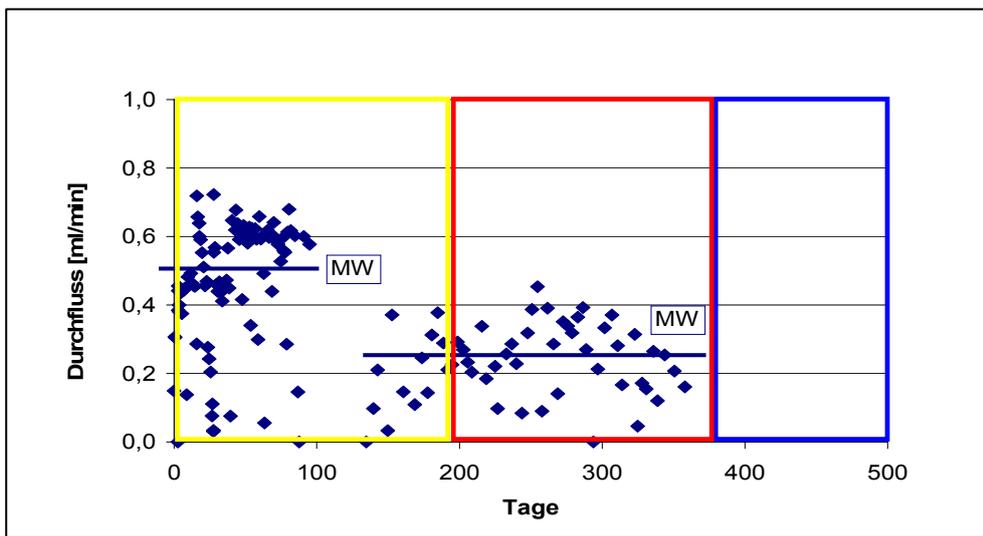


Abb. 6-2 Molashine-Zulauf

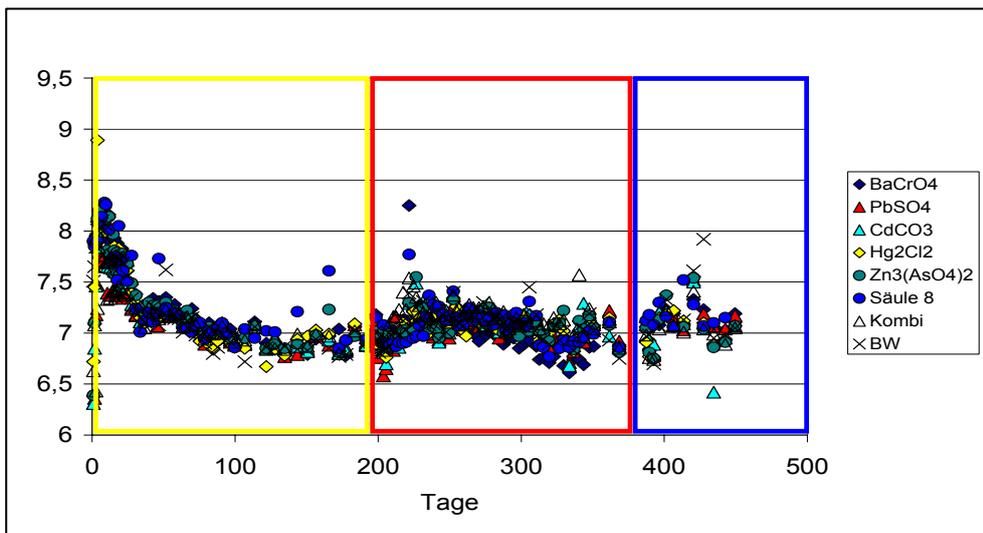


Abb. 6-3 pH-Wert im Säulenauslauf

6.2 Schwermetalle

Im Folgenden werden die Konzentrationsverläufe der einzelnen Schwermetalle in den drei verschiedenen Phasen dargestellt. In den Diagrammen sind jeweils die Konzentrationsverläufe der Einzelsäulen und der Kombisäule aufgetragen. So werden mögliche Einflüsse durch Konkurrenzreaktionen zwischen einzelnen Metallen, die in der Kombisäule stattfinden konnten, sichtbar. Zudem ist die Gleichgewichtskonzentration der Kombi 0-Säule als durchgezogene Linie eingetragen.

6.2.1 Chrom, Barium

Als erstes werden die Elemente der 1. Säule (BaCrO_4) im Vergleich zur Kombisäule betrachtet.

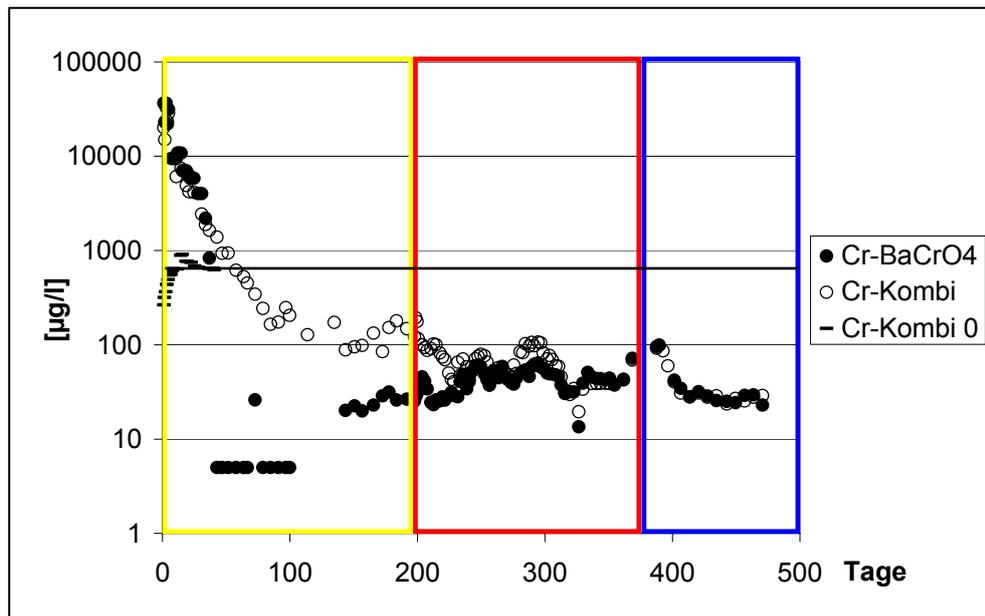


Abb. 6-4 Cr-Konzentration der BaCrO_4 -, Kombi- und Kombi 0-Säule

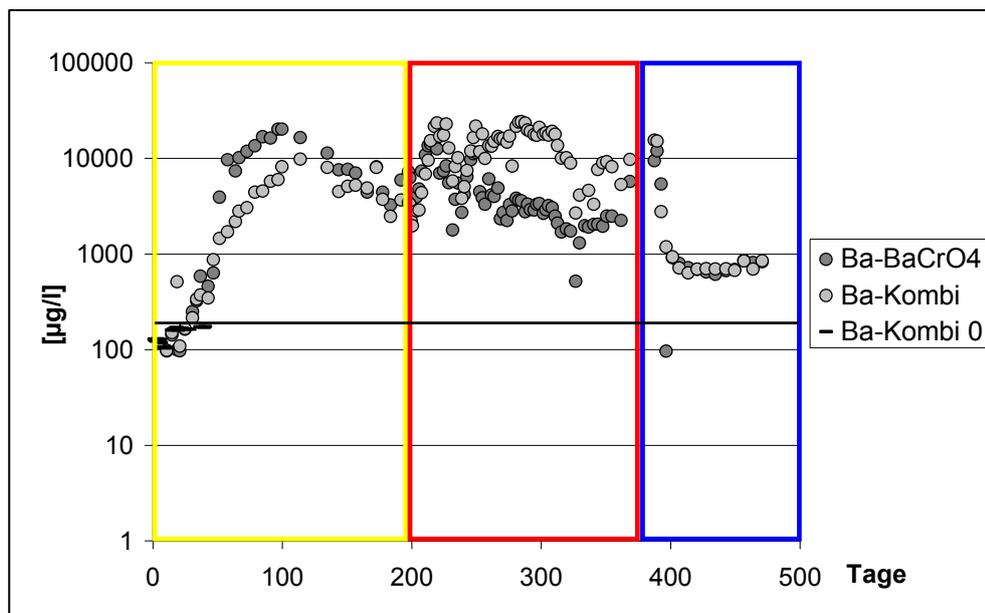


Abb. 6-5 Ba-Konzentration der BaCrO_4 -, Kombi- und Kombi 0-Säule

Chrom, welches in den betrachteten Säulen als Chromat vorlag, wurde unter den reduzierenden Bedingungen in der 1. Phase zu Chrom(III) reduziert und damit als schwerlösliches Hydroxid immobilisiert. Der verzögerte Konzentrationsabfall in der Kombi-Säule ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die in den Säulen heranwachsenden Mikroorganismen in der Kombi-Säule einem wesentlich höheren Schadstoffdepot entgegenwirken mussten als in der BaCrO₄-Säule. Für die sehr hohen Cr-Anfangskonzentrationen konnte bisher keine schlüssige Begründung gefunden werden. Die durchgezogene Linie zeigt die in der Kombi 0-Säule ermittelte Gleichgewichtskonzentration (ca. 700 µg/l). Wie die Ergebnisse zeigen, liegen die Chrom-Konzentrationen nach der Absenkung des Redoxpotenzials – und damit der Reduzierung des Chroms – deutlich unter dieser Gleichgewichtskonzentration.

Der starke Ba-Konzentrationsanstieg in der 1. Phase ist nicht mit einem Anstieg des Redoxpotenzials zu begründen, da sich Barium genau wie Calcium nicht redox-sensitiv verhält. Die Freisetzung ist auf die Reduktion des Chromats zu Chrom(III) zurückzuführen.

Da beide Parameter nicht durch die Sulfid-Zugabe beeinflusst wurden, weisen die Konzentrationen in Phase 2 lediglich leichtere Schwankungen auf (Redox-Änderung => Schwankung der Cr-Konzentration => Schwankung der Ba-Konzentration).

Nach dem Abschalten der Molashine-Zugabe in Phase 3 konnte bislang kein erneuter Anstieg der Cr-Konzentration detektiert werden. Die Messwerte bleiben weiterhin deutlich unterhalb der Gleichgewichtskonzentration der unbehandelten Kombi 0-Säule.

6.2.2 Blei

Die Pb-Konzentrationsverläufe lassen sich nicht eindeutig interpretieren. Zu Beginn der Phasen 1 und 2 kam es jeweils zu einer Pb-Mobilisierung, sodass die Messwerte deutlich über der Gleichgewichtskonzentration der Kombi 0-Säule liegen. Im weiteren Versuchsverlauf sanken die Messwerte jedoch unter die Nachweisgrenze.

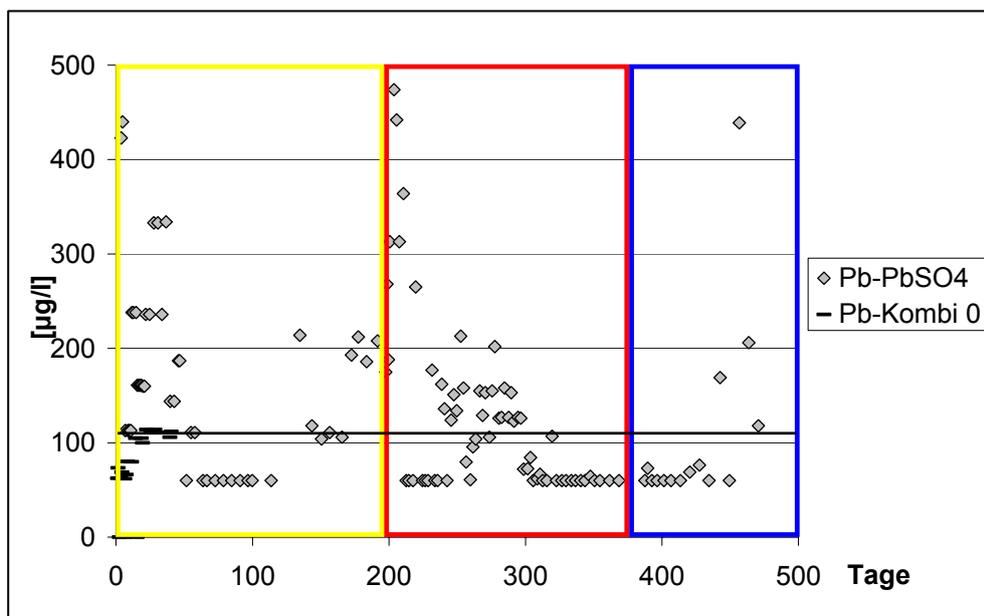


Abb. 6-6 Pb-Konzentration der PbSO₄- und Kombi 0-Säule

6.2.3 Cadmium

Abb. 6-7 zeigt den Konzentrationsverlauf von Cadmium in der CdCO₃-, der Kombi- und der Kombi 0-Säule.

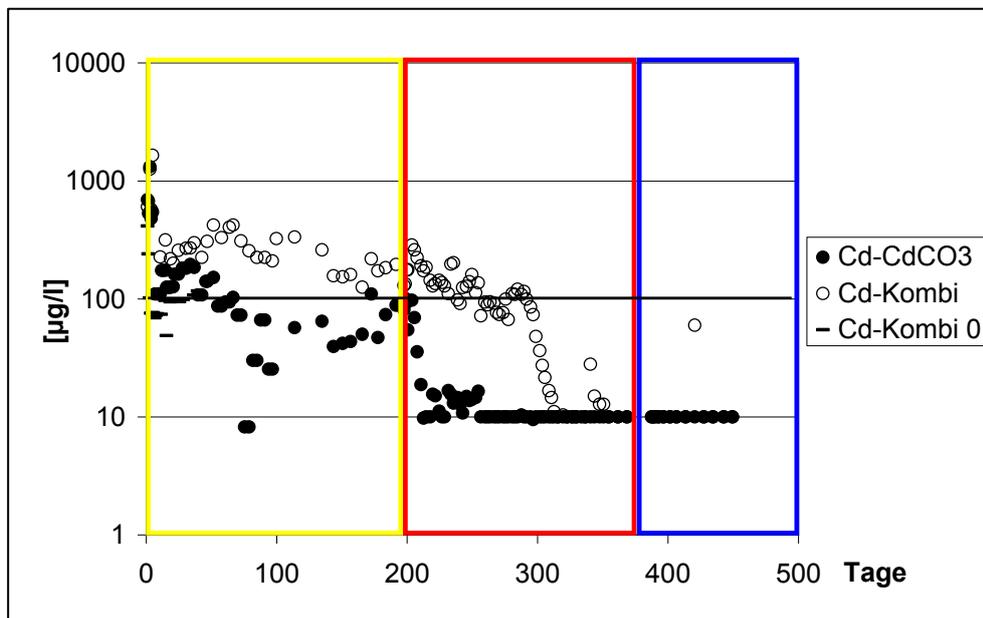


Abb. 6-7 Cd-Konzentration der CdCO₃-, Kombi- und Kombi 0-Säule

Direkt nach dem Start des Experiments zeigten alle drei Säulen einen verhältnismäßig starken Konzentrationsabfall, blieben aber im weiteren Verlauf der Phase 1 auf relativ gleichem Konzentrationsniveau. In Phase 2 – Sulfid-Zufuhr – kam es zur Bildung schwerlöslicher Cd-Sulfide, was es zu einem deutlichen Absinken der Cd-Konzentration führte. Auch hier reagierte die Kombi-Säule aufgrund des höheren Schadstoffdepots wieder verzögert.

Der Vergleich der Konzentrationskurven der behandelten Säulen mit dem Cd-Austrag aus der Kombi 0-Säule verdeutlicht den starken Einfluss der Sulfid-Zufuhr. Beide Säulen zeigten um eine Größenordnung geringere Konzentrationen im Säulenauslauf als die Kombi 0-Säule. Nach dem Abschalten der Molashine-Zugabe in Phase 3 konnte ebenfalls bislang kein erneuter Anstieg der Cd-Konzentration detektiert werden. Die Messwerte bleiben weiterhin deutlich unterhalb der Gleichgewichtskonzentration der unbehandelten Kombi 0-Säule.

6.2.4 Quecksilber

Zu Beginn der Phase 1 verliefen alle drei Konzentrationskurven auf etwa dem gleichen Niveau. Mit abnehmendem Redoxpotenzial fielen auch die Hg-Konzentrationen der Hg₂Cl₂- und der Kombi-Säulen. Dies kann eventuell damit begründet werden, dass Hg⁺ zu Hg⁰ reduziert wurde, welches eine deutlich geringere Löslichkeit aufweist.

Auch für Quecksilber ist bei der Kombi-Säule eine verzögerte Reaktion der Mikrobiozönose aufgrund des höheren Schadstoffgesamtpotenzials zu bemerken.

Das verwendete Messsystem des ICP-OES eignet sich für die Messung von Hg nur im hohen Konzentrationsbereich. Ab der Phase 2 lagen die Konzentrationen bei ≤1000 µg/l. Damit wurde die Bestimmungsgrenze des Messsystems unterschritten. Aus diesem Grund kann die

Wirksamkeit der Sulfid-Zugabe in Hinblick auf eine mögliche Hg-Sulfidbildung nicht überprüft werden.¹

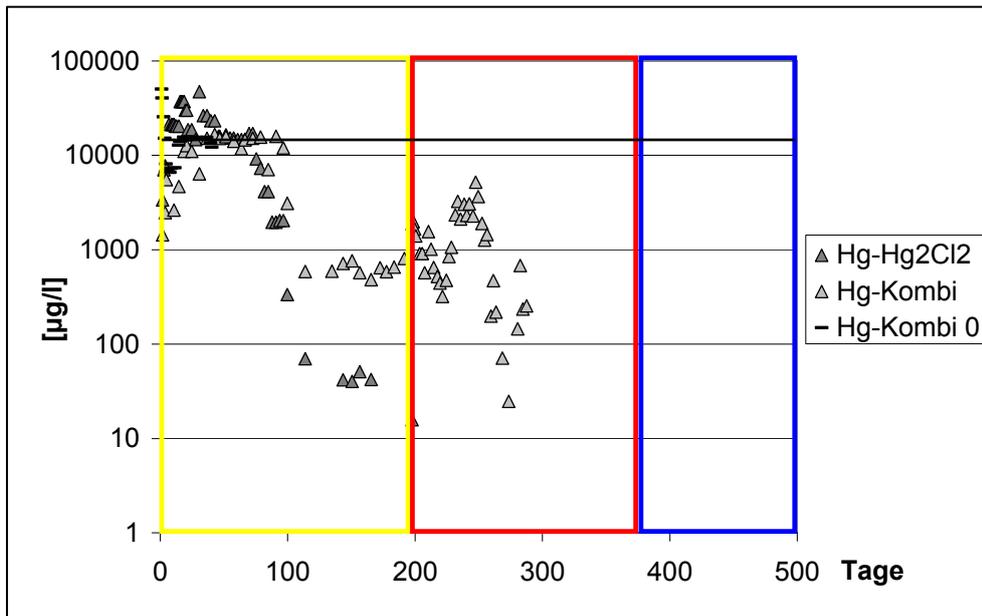


Abb. 6-8 Hg-Konzentration der Hg_2Cl_2 -, Kombi- und Kombi 0-Säule

6.2.5 Zink

Abb. 6-9 zeigt den Konzentrationsverlauf von Zn in der $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ -, Kombi- und Kombi 0-Säule. Innerhalb der ersten 50 Tage schwankten die Messwerte aller drei Säulen um ca. 50 µg/l. Erst dann stiegen die Messwerte in Phase 1 auf Werte um 300 µg/l. Der Blick auf den pH-Werteverlauf (vgl. Abb. 6-3) zeigt, dass der pH-Wert bis 80 Tage nach Versuchsbeginn abfiel. Ab dann blieben die Messwerte relativ konstant.

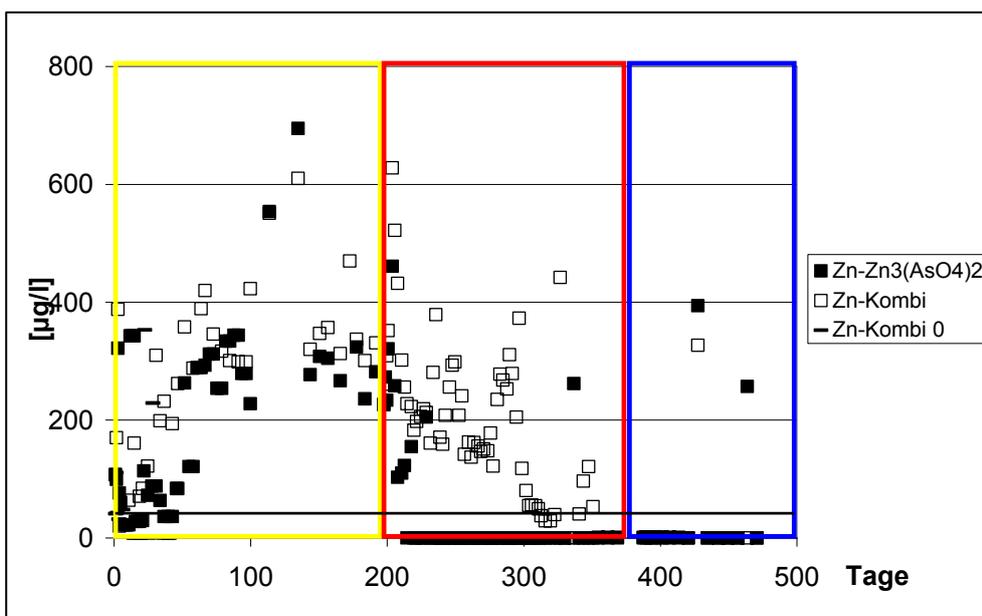


Abb. 6-9 Zn-Konzentration der $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ -, Kombi- und Kombi 0-Säule

¹ Einem beantragte Hg-Analysator wurde nicht stattgegeben.

Betrachtet man nun die Löslichkeit von Zink in Abhängigkeit des pH-Werts, stellt man fest, dass die Löslichkeit mit absinkendem pH-Wert zunimmt (vgl. Abb. 6-10).

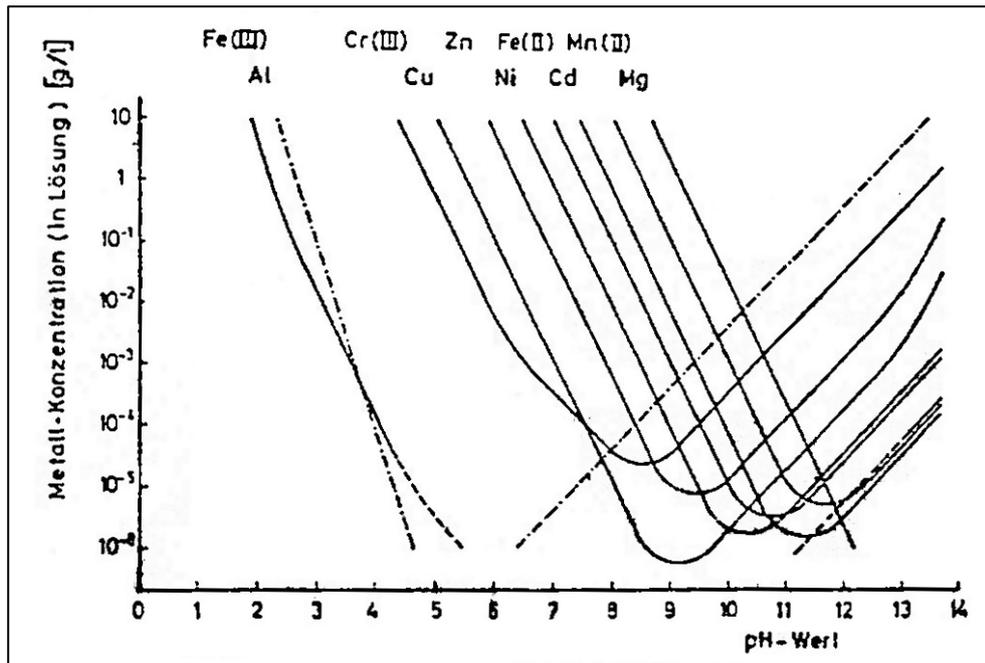


Abb. 6-10 Löslichkeit von Schwermetallen in Abhängigkeit des pH-Werts

In Phase 2 sanken die Zn-Konzentrationen in der $Zn_3(AsO_4)_2$ -Säule infolge der Bildung schwerlöslicher Zn-Sulfide sehr schnell ab. Die Zn-Sulfid-Bildung in der Kombi-Säule verzögerte sich wie auch bereits bei den anderen Schwermetallen aufgrund des höheren Schadstoffgesamtgehalts. Aber auch hier ist ein deutlicher Konzentrationsabfall bis unter die Nachweisgrenze zu vermerken.

6.2.6 Arsen

Der Vergleich der As-Konzentration im Auslauf der $Zn_3(AsO_4)_2$ -Säule mit der der Kombi-Säule zeigt einen deutlichen Unterschied. In der $Zn_3(AsO_4)_2$ -Säule kam es zu einer massiven

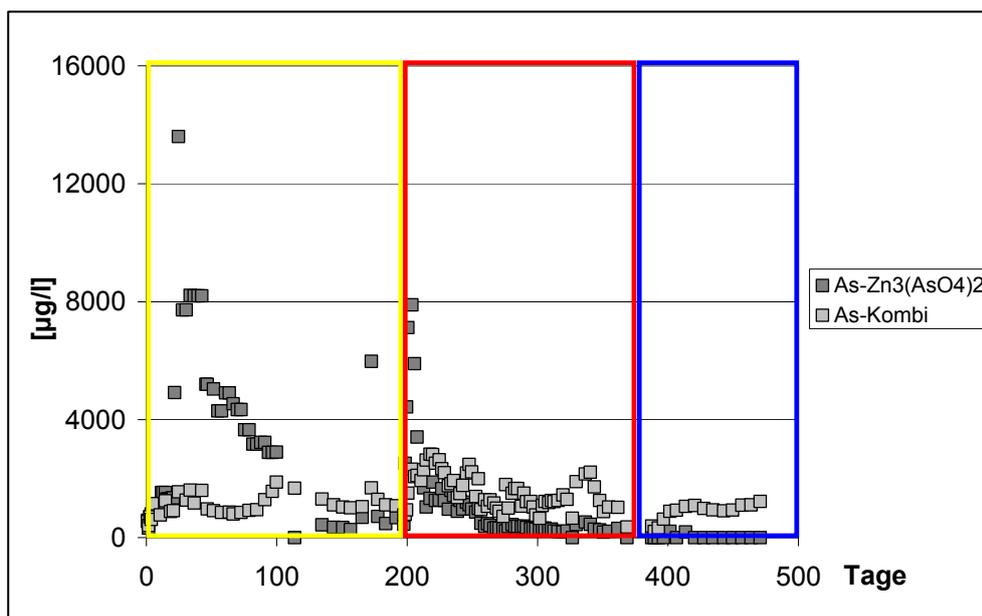


Abb. 6-11 As-Konzentration der $Zn_3(AsO_4)_2$ - und Kombi-Säule

As-Mobilisierung jeweils zu Beginn der Phasen 1 und 2. In Phase 1 ist dies auf die Reduktion des Arsen(V) zum mobileren Arsen(III) zurückzuführen. In der Kombi-Säule ist dieser deutliche Peak vermutlich aufgrund der Präsenz von Chrom deutlich abgeschwächt, da Cr ein höheres Standardpotenzial als As besitzt ($E_{H-Cr}^0 = 1,33 \text{ V}$, $E_{H-As}^0 = 0,56 \text{ V}$) und daher zuerst reduziert wurde.

Die Referenz-Konzentration der Kombi 0-Säule ist nicht in der Grafik enthalten, da die Messwerte konstant unterhalb der Nachweisgrenze $<190 \mu\text{g/l}$ lagen. Dies war zu erwarten, da hier keine reduzierenden Bedingungen vorherrschen und die rechnerisch ermittelte Löslichkeit für Arsenat bei ca. $180 \mu\text{g/l}$ liegt (vgl. Tab. 5-1).

6.3 Massenbilanzierung

Die folgende Abbildung Abb. 6-12 zeigt den jeweiligen Schwermetall-Austrag in den einzelnen Phasen. Die „Vorphase“ ist dabei Teil der in den bisherigen Abbildungen aufgeführten Phase 1. Sie beinhaltet die ersten 12 Tage, in denen noch keine Molashine in das System eingebracht wurde.

In der Graphik entsprechen 100 % jeweils der dotierten Schwermetallmenge der einzelnen Säulen.

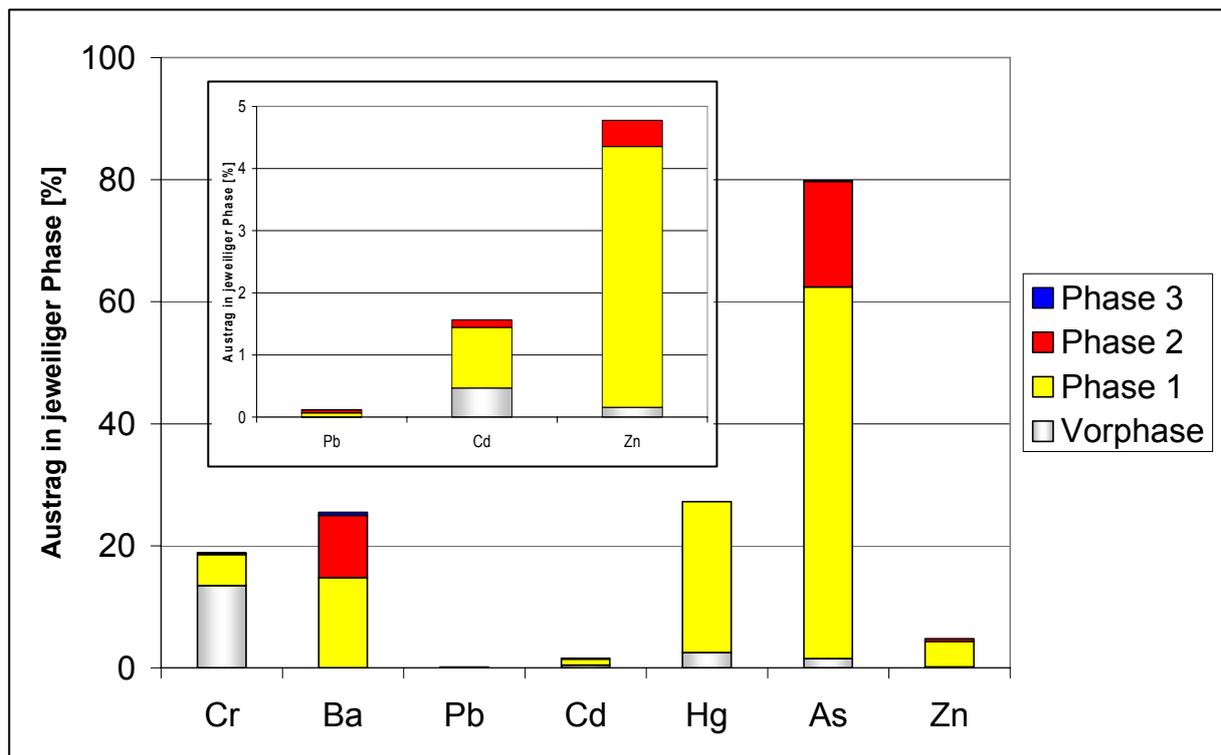


Abb. 6-12 Massenbilanzierung

Die Ergebnisse belegen, dass nach 1,5 Jahren Betriebszeit keine der Säulen verarmt ist. Einzig die Massenbilanz für Arsen zeigt mit 80 % einen sehr hohen Austrag, da die genannten Faktoren zu einer Mobilisierung des Schwermetalls führten.

In der folgenden Graphik wurde der tatsächliche Schwermetallaustrag mit dem theoretischen Austrag ohne immobilisierende Maßnahmen verglichen. Der theoretische Austrag basiert auf der Konzentration der Vorphase nach 12 Tagen – hochgerechnet auf 1,5 Jahre Versuchsdauer mit gleichbleibender Konzentration.

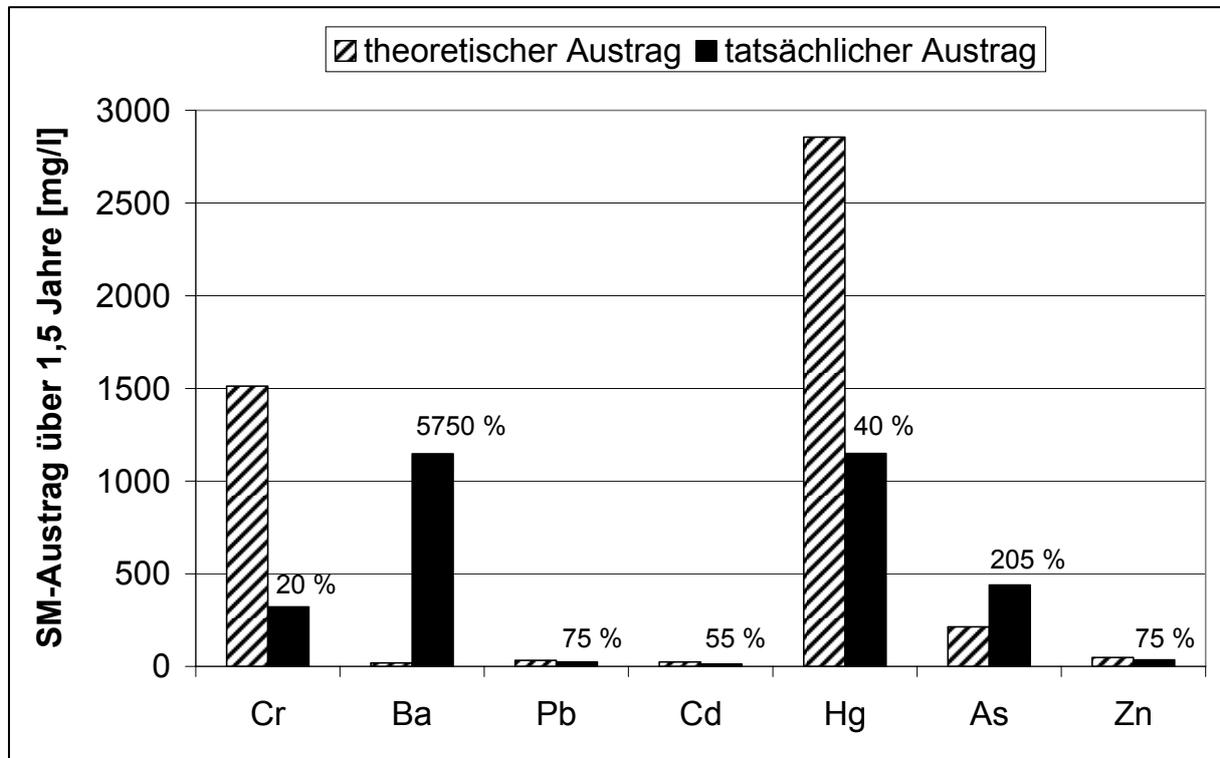


Abb. 6-13 Vergleich: theoretischer – tatsächlicher Schwermetallaustrag in 1,5 Jahren

Die Darstellung zeigt, dass die Schwermetalle aufgrund der durchgeführten Maßnahmen immobilisiert werden konnten. Ausnahmen bilden lediglich Barium und Arsen.

7 Zusammenfassung

Ziel des bei VEGAS durchgeführten Forschungsvorhabens war es, die Machbarkeit für ein Sanierungsverfahren zur Immobilisierung von Schwermetallen unter Nutzung des geogenen Sulfatgehalts zu untersuchen. Mit diesem Verfahren sollten mobile Schwermetallanteile im Boden und Grundwasser vorwiegend als schwerlösliche Metallsulfide dauerhaft immobilisiert werden oder zumindest die Mobilisierung so eingeschränkt werden, dass nur noch ökotoxikologisch irrelevante Konzentrationen in den Stoffkreislauf gelangen können. Als Spezialfall wurde Chromat untersucht, das zwar keine schwerlöslichen Sulfide bildet, aber nach Reduktion zu Chrom(III) als Hydroxid ebenfalls immobil wird.

Die Sulfidbildung soll im Feldfall unter Nutzung der geogene Sulfatgehalte und die damit verbundene natürlich ablaufende Sulfatreduktion in anaeroben Grundwässern erreicht werden. Im vorliegenden Forschungsvorhaben wurde zur Simulation sulfathaltigen Grundwassers (Trink)Wasser mit Natriumsulfat versetzt. Zur Anaerobisierung aerober Zonen und der Sulfatreduktion wurde die Eignung von Molashine als organische Kohlenstoffquelle untersucht.

Folgende Schwer- bzw. Halbmetalle wurden in die Untersuchungen einbezogen: Cadmium, Blei, Quecksilber, Arsen, Zink, Barium und Chrom.

Es zeigte sich, dass Molashine geeignet ist, um reduzierende Verhältnisse und ein schnelles Einsetzen einer massiven Sulfatreduktion zu erreichen.

Für Chrom konnten - wie auch in anderen Forschungsvorhaben - erfolversprechende Ergebnisse erzielt werden. Reduzierende Verhältnisse verursachen eine Reduktion des 6-wertigen Chromats zu Chrom(III), welches schlecht löslich ist und auch toxikologisch als weniger relevant angesehen werden kann. Ebenso verursachen reduzierende Verhältnisse einen Konzentrationsrückgang von Quecksilber. Hier wird vermutet, dass das Hg^+ zu Hg^0 reduziert wurde, was eine deutlich geringere Löslichkeit aufweist. Der Einfluss der Sulfidbildung und damit einer potenziell weiteren Immobilisierung in Form von Hg-Sulfiden konnte aufgrund zu hoher Bestimmungsgrenzen nicht untersucht werden.

Bei Cadmium und Zink kam es zur Bildung schwerlöslicher Sulfide und damit ebenfalls zu einer Immobilisierung der Schwermetalle.

Fraglich ist eine Anwendung des geplanten Sanierungsverfahrens für Arsen, da im Zusammenhang mit abnehmendem Redox-Potential zunächst eine deutliche Zunahme der Austragskonzentrationen stattfand. Erst im weiteren Versuchsverlauf gehen die Konzentrationen auf die Ausgangskonzentrationen zurück bzw. fallen durch As-Sulfid-Bildung unter die Nachweisgrenze. Ob diese Methode sich für Arsen als aktive Maßnahme (Arsenmobilisierung und hydraulische Entfernung) eignet, konnte im Rahmen dieser Studie nicht untersucht werden; die erhaltenen Ergebnisse legen allerdings die Vermutung nahe, dass hier ein gewisses Potenzial vorhanden wäre.

Der Konzentrationsverlauf von Blei konnte nicht schlüssig geklärt werden; eventuell ist das Verhalten durch die Verwendung von Bleisulfat als Kontaminationsquelle zu erklären.

Folgende Tabelle gibt zusammenfassend einen Überblick über den Zusammenhang zwischen den einzelnen Versuchsphasen und der Schwermetallkonzentration.

	1. Phase Zugabe der Molashine (red. Verhältnisse)	2. Phase Abschalten d. "Vorsäule" (direkter Sulfid-Eintrag in Säulen SII)	3. Phase Abschalten d. Molashine- Zugabe (zunehmend oxid. Verhältnisse)
Cr	Konzentration sinkt	kein Einfluss (Konzentration niedrig)	kein Einfluss
Pb	Konzentration steigt kurz sinkt dann aber unter Nachweisgrenze	Konzentration steigt kurz sinkt dann aber unter Nachweisgrenze	kein Einfluss
Cd	kein Einfluss	Konzentration sinkt	kein Einfluss
Zn	kein Einfluss	Konzentration sinkt	kein Einfluss
As	Konzentration steigt kurz	Konzentration steigt kurz	kein Einfluss

Tab. 7-1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Anschluss an die Untersuchungen unter anaeroben Bedingungen mit sulfatreduzierenden Verhältnissen wurden wieder zunehmend aerobe Bedingungen eingestellt, um eine eventuelle Rücklösung der als Sulfide gebundenen Metalle bei geänderten Redoxverhältnissen zu untersuchen. Dies könnte zum einen bei einem späteren Einsatz des Verfahrens im Feld z.B. durch Grundwasserschwankungen oder durch vermehrte Grundwasserneubildung geschehen. Zum anderen soll das Immobilisierungsverfahren nur eine endliche Zeit angewandt werden und nach der erfolgreichen Immobilisierung der Gefahrstoffe abgeschaltet werden. Daher werden sich auf Dauer im Boden, je nach Standortgegebenheiten, wieder oxidierende Verhältnisse einstellen.

Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zeigen jedoch bis zum Zeitpunkt der Berichterstattung, dass bei keinem der betrachteten Elemente ein erneuter Konzentrationsanstieg zu verzeichnen ist.

8 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Um den Praxisbezug des Forschungsvorhabens sicherzustellen und bei einer möglichen Feldanwendung die rasche Umsetzung zu garantieren, fand eine enge Zusammenarbeit mit den beiden Ingenieurbüros „Crocoll Consult“ und „Arcadis GmbH“ statt.

9 Beitrag der Ergebnisse zu den Zielen des Förderprogramms des Zuwendungsgebers

Das beschriebene Verfahren bietet eine einfache und kostengünstige Maßnahme zur Immobilisierung einiger Schwermetalle im Untergrund. Im Vergleich zu bisherigen Verfahren, die beispielsweise organische Schwefelverbindungen zur Immobilisierung nutzen (WILLET, KOENIGSBERG 2004), ist der Einsatz von Molashine aus toxikologischen Gründen weitaus weniger kritisch einzuschätzen. Zudem sind die Reaktionsmechanismen beim Einsatz bisheriger Elektronendonatoren deutlich komplexer, was eine Anwendung unter den natürlichen Bedingungen im Feld sehr viel schwieriger macht.

10 Voraussichtlicher Nutzen und praktische Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

Schwermetallaltlasten stellen in der Altlastenbearbeitung ein besonderes Problem dar, da sie im Gegensatz zu organischen Schadstoffen, die im günstigsten Fall mineralisiert und damit entfernt werden können, nicht abgebaut werden. Aufgrund ihrer Persistenz reichern sie sich in der Umwelt und den Nährstoffkreisläufen an. Daraus ergibt sich in Verbindung mit ihrer hohen Toxizität ein erhebliches Gefährdungspotenzial.

Bisher gibt es jedoch noch kein effektives und kostengünstiges Verfahren zur Sanierung von Schwermetallaltlasten. Die In-situ Immobilisierung durch Ausfällung schwerlöslicher Sulfide, bzw. im Fall von Chrom die Ausfällung als Hydroxid, ist ein neuer Ansatz, in den hohe Erwar-

tungen gesetzt werden. Die Zugabe von Molashine als Elektronendonator bietet dabei eine kostengünstige und effiziente Möglichkeit, mit einfachen Mitteln eine mikrobielle Sulfatreduktion zu induzieren, die zu reduzierenden Bedingungen und daraus resultierend zur Bildung schwerlöslicher Sulfide führt.

Auf diese Weise können immense Kosten eingespart werden, die in bisherigen Fällen bei physikalischen Sanierungsverfahren aufgebracht werden müssen.

Bei der kritischen Betrachtung bzgl. der wasserrechtlichen Zulässigkeit ist darauf hinzuweisen, dass es sich bei Molashine in seiner chemischen Form – Glucose = Zucker – um ein Nahrungsmittel handelt, welches laut Trinkwasserverordnung als irrelevant anzusehen ist. Zudem ist das Produkt biochemisch gut abbaubar, wodurch keine nachhaltigen Beeinträchtigungen des Grundwassers zu befürchten sind. Darüber hinaus würde ein Eingriff räumlich eng begrenzte Auswirkungen haben, und es werden sich im weiteren Abstrombereich wieder die ursprünglichen Grundwasserverhältnisse einstellen. Demnach dürfte die Genehmigungsfähigkeit keine allzu großen Schwierigkeiten aufwerfen.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Methodik der Anaerobisierung des Untergrunds durch Melasse bereits bei der Sanierung von LCKW-Kontaminationen im Grundwasser eingesetzt wurde (HELD et al. 2006).

Der Einsatzbereich dieses Immobilisierungsverfahrens ist nicht nur in Industriestaaten von Bedeutung. Auch in Entwicklungsländern kann der Einsatz eines solchen Verfahrens von großem Interesse sein. Hier können beispielsweise mit sehr geringem Kostenaufwand und geringem technischen Aufwand Sanierungen von kontaminierten Grundwassergebieten, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden, durchgeführt werden.

Die Problematik der Arsen-Mobilisierung könnte möglicherweise im Rahmen des beschriebenen Schwermetall-Immobilisierungsverfahrens zeitgleich unter dem Aspekt einer aktiven Sanierungsmaßnahme ausgenutzt werden.

11 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.

keine

12 Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Klaas, N., Mackenberg, S. (2006): Entwicklung eines Immobilisierungsverfahrens für Schwermetalle unter Nutzung des geogenen Sulfatgehalts im Grundwasser. In: Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Mitteilungen: VEGAS-Statuskolloquium 2006, Heft 150, S. 82-87

13 Literatur

- Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., Kato, K. (2003): Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: Sources and mobilization processes: *Journal of Geochemical Exploration*, Bd. 77, S. 109-131
- Burdick, J., Gisbert, T. (2005): Application of Insitu Reactive Zones (IRZ): In Situ Biological Stabilization of Hexavalent Chromium and other metals at a former industrial deposit, Northern France. Ninth International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems in cooperation with brgm, ConSoil 2005, October 3-7, Bordeaux, France, S. 137-138
- Canty, M., Hiebert, R., Harrington-Baker, M.A., Bless, D. (2001): Innovative, In Situ Use of Sulfate Reducing Bacteria to Remove Heavy Metals from Acid Mine Drainage. International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, June 10-13, Orlando, FL. URL: <http://containment.fsu.edu> [18.05.2006]
- Crocoll, R., Klaas, N., Reinhard, M. (2005): In-Situ-Immobilisierung von Schwermetallen im Grundwasser, Ressource Untergrund, 10 Jahre VEGAS: Forschung und Technologieentwicklung zum Schutz von Grundwasser und Boden. 28.-29. September 2005, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart. Heft 145, S. 122-130
- Diels, L., Geets, J., Dejonghe, W., Van Roy, S., Maesen, M., Szewczyk, A., Maline G., Vanbroekhoven, K. (2005): Heavy Metal Immobilization in Groundwater by In Situ Bioprecipitation: Comments and Questions about Efficiency and Sustainability of the Process. Second International Symposium on Permeable Reactive Barriers and Reactive Zones, PRB/RZ 2005, November 14-16, Antwerp, Belgium, S. 181-186
- Drury, W.J. (1999): Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid substrate reactors. In: *Water Environment Research*
- Gammons, C.H., Drury, W.J., Li, Y. (2000): Seasonal Influence on Heavy Metal Attenuation in an Anaerobic Treatment Wetland, Butte, Montana. Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, May 21-24, Denver, CO
- Heindl, A., Westermann, H. (2001): Stabilisierungsverfahren für gefährliche Abfälle, Chemische Betrachtung zum Langzeitverhalten. Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll FES, Rednitzhembach
- Held, T., Blotevögel, J., Jacob, H., Dörr, H., Schlorke, N., Gödel, H.-U. (2006): In-situ Reaktive Zone (IRZ) – Einsatz von Melasse zur mikrobiellen In-situ-Sanierung einer LCKW-Kontamination im Grundwasser. In: *Altlasten Spektrum*, April 2006, S. 208-215

- Kirk, M.F., Holm, Th.R., Park, J., Jin, Q., Sanford, R.A., Fouke, B.W., Bethke, C.M. (2004): Bacterial sulfate reduction limits natural arsenic contamination in groundwater. In: *Geology*, November 2004, Bd. 32, Nr. 11; S. 953-956
- REGENESIS (2007): Enhanced Anaerobic Bioremediation. URL: <http://www.regenesis.com> [30.04.2007]
- Robins, R.G. (2002): Some Chemical Relating to Arsenic Remedial Technologies. URL: <http://www.epa.gov/ttnrmrl/ArsenicPres/78.pdf> [13.11.2002]
- Smedley, P.L., Zhang, M., Zhang, G., Luo, Z. (2003): Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia: *Applied Geochemistry*, Bd. 18, S. 1453-1477
- Tate & Lyle Molasses Germany GmbH: Melasse, Vinasse & Molashine aus Hamburg. URL: <http://www.melasse.de/molashine.html> [08.05.2006]
- Vainsthein, M., Kusch, P., Mattusch, J., Vatsourina, A., Wiessner, A. (2003): Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater. In: *Water Research*, 37, S. 1401-1405
- Willett, A. Koenigsberg, S.S. (2004): Metals Remediation Compound (MRCTM): A New Slow-Release Product for In Situ Metals Remediation. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: The Fourth International Conference, 24.-27. Mai 2004, Monterey, California