

HYDROGEOLOGISCHE KRITERIEN ZUR BEURTEILUNG NATÜRLICHER REINIGUNGSVORGÄNGE IM UNTERGRUND EIN KUPFER-ARSEN- SCHADENSFALL IM LANDKREIS KITZINGEN

¹Dr. Thomas R. Rüde, ^{1,2}Thomas Hanauer, ²Dr. Johann Rietzler, ³Prof. Dr. Stefan Wohnlich

¹AG Hydrogeologie, Ludwig-Maximilians-Universität München

²Ingenieurbüro Dr. Rietzler & Heidrich GmbH

³Lehrstuhl Angewandte Geologie, Ruhr-Universität Bochum

1. MNA für Metalloide und Schwermetalle?

Natürliche Reinigungsprozesse umfassen prinzipiell Adsorptionsprozesse, Absorptionsprozesse, biologischen Abbau bzw. Schadstofftransformation z.B. durch Fällung und ggf. Verdünnungsprozesse. Für letzteren Prozess ist die Aufgabenstellung Verdünnungsprozesse als Hauptmechanismus einer Schadstofffracht- bzw. -konzentrationsminderung auszuschließen. Unabhängig von der zu treffenden Aussage verbleibt damit die Notwendigkeit die hydrogeologischen Bedingungen möglichst genau zu erfassen. Biologische Prozesse können anorganische Stoffe insofern beeinflussen, als neue Verbindungen entstehen, die von geringerer Toxizität sein können oder ein anderes Mobilitätsbild aufweisen. Neben der Möglichkeit der Schadstofffällung in hochkontaminierten Bereichen fokussiert die Beurteilung des natürlichen NA-Potential damit sehr stark auf die Einschätzung von Sorptionsprozessen und möglichst irreversiblen Absorptionsprozessen.

Brady et al. (1999) haben z.B. in ihrem Screening-Tool die hier skizzierten vier Prozesse in Faktoren gefasst:

$$NAF = HDF + SF + R_{inv} + BF$$

mit	NAF	Natural Attenuation Factor
	HDF	hydrologic dilution factor
	SF	sorption factor
	R _{inv}	irreversible uptake
	BF	biodegradation/chemical transformation factor

Dieses Tool soll hier nicht diskutiert werden, die angeführte Gleichung stellt aber noch einmal anschaulich die wesentlichen, zu erfassenden Größen zusammen. Von den vier Termen, die den Natural Attenuation Faktor bestimmen, ist der Zerfallsterm (BF) in dem untersuchten oxischen bis suboxischen System für Arsen unzutreffend. Nennenswerte Methylierung und ggf. Ausgasung flüchtiger Arsenverbindungen wurden von verschiedenen Autoren nur in anoxischen Milieus ermittelt. Die durch den 1. Term beschriebene Verdünnung im Grundwasser ist für den Modellfall zumindest in der von BRADY et al. vorgegebenen Form nicht anwendbar, da die Kontamination bereits im Grundwasser vorliegt und die Kontaminationsquelle zwischenzeitlich saniert worden ist. Im Sinne des eingangs gesagten ist in diesem Kontext der Ausschluss von Verdünnungsprozessen die Aufgabenstellung der hydrogeologischen Untersuchungen.

2. Schadenshistorie und derzeitige GwBelastung

Eine bis etwa 1912 betriebene Fabrik zur Herstellung von Farbpigmenten auf Basis des sog. „Schweinfurter Grüns“ ist ursächlich für die untersuchten Arsen- und Kupferbelastungen im Untergrund einer Gemeinde im Landkreis Kitzingen. Der Farbstoff besteht im wesentlichen aus Kupferarsenitacetat und wurde zur Imprägnierung von Schiffsrümpfen und als Fungizid im Weinbau eingesetzt. Seit 1987/88 wurden Erkundungsmaßnahmen im Ortskern, im Bereich des früheren Fabrikgebäudes und am westlichen Ortsrand durchgeführt. Dabei konnten drei Hauptschadensbereiche eingegrenzt werden:

- Das ehemalige Fabrikgelände im Ortskern
- Der Überflutungsbereich Mainlande zwischen dem Fabrikgebäude und dem Main
- Eine Ablagerungsfläche im Westen des Ortes, die nicht Gegenstand der Arbeiten des Vorhabens war

Im Bereich der Farbenfabrik wurden Bodenverunreinigungen mit Kupfer von im Mittel $2000 \mu\text{g g}^{-1}$ und mit Arsen von im Mittel $2300 \mu\text{g g}^{-1}$ festgestellt. Diese Hauptkontamination wurde zwischenzeitlich in einem aufwendigen Verfahren mit Großbohrungen durch Bodenaustausch saniert. Während die Kupferbelastungen auf die primären Eintragsorte und deren Umfeld beschränkt bleiben und die Kupferkonzentrationen im Grundwasser $50 \mu\text{g L}^{-1}$ nicht überschreiten, ist für Arsen eine Grundwasserbelastung mit Konzentrationen bis max. $9300 \mu\text{g L}^{-1}$ zu beobachten. Die Grundwasserbelastung wird derzeit aktiv saniert. Ausgehend von der Kontamination des ehemaligen Fabrikgeländes im Ortskern sind Arsenbelastungen des Grundwassers nach Süden zum Main hin und nach Nordwesten festzustellen.

Das Redoxsystem des Grundwasserleiters lässt sich über den Sauerstoffgehalt, die gemessenen Redoxspannung und auch über geeignete Redoxpaare kennzeichnen. Die Messungen zeigen für den quartären Grundwasserleiter und auch für den Muschelkalk generell relativ niedrige Sauerstoffgehalte. Die Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff steigen vom Bereich Mainlande nach Norden und Nordwesten von $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ bis auf ca. $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ an. Mit Ausnahme einer mainnahen Messstelle liegen nur sehr geringe Eisen-(II)-Konzentrationen im Grundwasser vor. Eine Redoxzonierung besteht hinsichtlich Mangan. Hier lässt sich deutlich ein Bereich erhöhter Mangankonzentrationen im Bereich Mainlande von Bereichen im Norden und Nordwesten mit unauffälligen Gehalten abgrenzen. Auf Grundlage dieser Daten lässt sich der Redoxzustand ausreichend beschreiben, um im Hinblick auf die Sicherheit des Natural Attenuation Konzeptes ein Monitoringprogramm abstimmen zu können.

Die Bestimmung der Speziation des Hauptkontaminanten Arsen zeigt, dass Arsen(V) die dominierende Spezies ist. Die thermodynamisch stabile Form ist Arsenat in der Form HAsO_4^{2-} . Arsen(III) liegt in Teilbereichen der kontaminierten Grundwasserzone vor, eine Ausbreitung über die Verbreitung des As(V) hinaus findet nicht statt. Das lokale Auftreten von As(III) ist an die Eintragsbereiche des Schadstoffes in der Nähe der Mainlande und in einem Bereich am westlichen Rand des Ortskernes gebunden. Die vorhandene Redoxzonierung ist jedoch nicht zwingend ursächlich für die Verteilung des As(III). Sie ist vielmehr als Relikt des ursprünglichen Eintrags von dreiwertigem Arsen aus dem Schweinfurter Grün zu werten. Die überlagerte Redoxzonierung des Grundwasserleiters mit überwiegend eisen-oxidierenden Bedingungen weist Zonen manganreduzierender suboxischer Bedingungen auf, in denen eine Erhaltung der Eintragsform als As(III) möglich war. Außerhalb der manganreduzierenden Bereiche erfolgt eine Oxidation zu As(V) und infolgedessen eine verstärkte Adsorption.

3. Faktoren des NA-Potentiales

3.1. Einfluss der Verdünnung

Der untersuchte Grundwasserleiter wird aus quartären Mittel- und Grobsanden aufgebaut, deren Mächtigkeit von 6 – 8 m im Ortsbereich nach Norden bzw. Nordwesten auf bis zu 23 m zunimmt. Diese Mächtigkeitszunahme markiert eine Urmairinne, deren Verlauf gestützt auf frühere geoelektrische Untersuchungen und durch geostatistische Bearbeitung vorliegender Bohrdaten erarbeitet worden ist und die nördlich der heutigen Mainschleife das Arbeitsgebiet durchzieht. Durch eine schluffig-feinsandige Lage werden die quartären Ablagerungen bereichsweise in eine obere und eine untere Einheit gegliedert. Die Basis des quartären GwLeiters bildet ein bis zu 1 m mächtiger toniger Schluff bis schluffiger Ton, der diesen vom liegenden GwLeiter des Oberen und Mittleren Muschelkalkes trennt. Der liegende GwLeiter zeigt meist ein höheres hydraulisches Potential, die Potentialbeziehung zwischen beiden GwKörpern wurde über mehrere Monate untersucht.

Hinsichtlich des ersten Faktors des MNA-Potentiales ist damit zu klären, ob eine Belastung des Vorfluters Main vorliegen kann und ob Verdünnungsprozesse das Ende der GwArsenbelastungen nach NW im Übergang zur Urmairinne verursachen.

Im Rahmen einer stationären numerischen Modellierung des quartären Grundwasserleiters kann auf die breite Datenbasis des hydrogeologischen Modells hinsichtlich Stratigraphie und hydraulischer und hydrochemischer Parameter zurückgegriffen werden. Die Erstellung hydrogeologischer Modelle als Vorstudie zur numerischen Modellierung ist daher ein unverzichtbarer Arbeitsschritt. Isotopenmessungen am Main und im Grundwasser sowie Vergleiche verschiedener Stichtagsmessungen liefern gute Hinweise zur Interpretation des Wasserhaushalts im hydrogeologischen System. Die bislang vertretene Ansicht eines dominierenden Einflusses durch den Main muss auf Grundlage der Isotopendaten revidiert werden. Bestimmend für den Grundwasserhaushalt ist vielmehr der Zustrom aus dem

Muschelkalkgrundwasserleiter im Bereich der Urmairrinne, der sich auch in hohen Sulfat- und Chloridwerten der GwProben mainferner GwMessstellen niederschlägt.

Die Ausbreitung des Arsens im Bereich der Mainlände ist auf Grundlage der Ergebnisse des Strömungsmodells durch verschiedene Strömungszustände erklärbar. Vor dem Bau einer Mainstaustufe unterstromig des Untersuchungsraumes dürfte der Main bei Mittel- und Niedrigwasserführung als Vorfluter für das System gewirkt haben. Die Ausbreitungsrichtung in diesem Fall ist vom Fabrikbereich zum Main gerichtet. Im Hochwasserfall ist eine kurzzeitige Ausbreitung der Schadstoffe nach Norden und Nordwesten möglich gewesen.

Nach dem Bau der Staustufen liegt bei ablaufendem Hochwasser und bei hohem Zustrom aus dem im Tiefsten der Urmairrinne erreichten Muschelkalk ein Abströmen von Schadstoffen in Richtung Main vor. Bei Mittel- und Niedrigwasserführung besteht im Bereich Mainlände Influenz. Die maingerichtete Komponente der Arsenfahne ist damit im wesentlichen ein ererbtes Relikt.

Zur Untersuchung der zweiten Fragestellung wurden tiefenorientierte GwProbennahmen durchgeführt und im Rahmen des Vorhabens neue GwMessstellen errichtet. Diese Arbeiten belegen geringere Belastungen des Grundwassers unterhalb des schluffigen Zwischenhorizontes. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen der Feststoffuntersuchungen überein, die ebenfalls höhere Arsenkonzentrationen im oberen GwLeiter-Bereich nachweisen. Die aktuelle hydraulische Situation im westlichen Zustrombereich zu den Sanierungsbrunnen lässt weiter den Schluss zu, dass die festgestellten Arsenbelastungen im Grundwasser auf Desorptionsvorgänge im Aquifer zurückgehen und nicht als abströmende gelöste Fracht aus dem Bereich des Schadenszentrums interpretiert werden können. Es ist festzustellen, dass die Arsenbelastungen des Grundwassers nach NW vor Erreichen der Urmairrinne im seichten Teil des quartären GwLeiters enden. Verdünnungseffekte bestimmen hier also nicht das Fahnenende.

3.2. Rückhalt durch Sorption

Zur Bestimmung der Bindungsform der Hauptkontaminanten Kupfer und Arsen wurden sequenzielle Extraktionen an Bodenproben aus gering- und hochbelasteten Bereichen durchgeführt. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung im Rahmen von Natural-Attenuation-Vorhaben kann dieses Verfahren bei ähnlichen Schadensfällen (Schwermetalle und Metall-Oxyanionen) nachdrücklich empfohlen werden. Besonderes Augenmerk ist jedoch auf die Interpretation der Daten zu lenken. Ein starres Konzept im Sinne einer Handlungsempfehlung kann dabei nicht an die Hand gegeben werden. Im Hinblick auf den Einsatz sequenzieller Extraktionen ist als wesentlicher Problemfaktor der aufwendige Trennungsgang und die daraus resultierende hohe Probenzahl zu nennen. Beides führt zu hohen Kosten. Zudem existiert für das Trennungsschema kein zertifiziertes Einheitsverfahren. Dies stellt hohe Anforderungen an die Planung und Überwachung der Arbeiten.

In Verbindung mit den Ergebnissen weiterer Untersuchungen zum Eisen- und Mangangehalt, zur Kationenaustauschkapazität, dem Glühverlust und zum Karbonatgehalt und unter Berücksichtigung des Extraktionsverhaltens des Originalpigmentes kann für Kupfer am Standort eine bevorzugte Bindung an Eisenoxide und Eisenhydroxide aber auch an organischem Material festgestellt werden. Im vorherrschenden neutralen bis leicht alkalischen pH-Regime des Grundwassers liegt an den Eisenoxidoberflächen bereits ein spürbarer Anteil an negativen Bindungsplätzen vor, für die eine unspezifische Adsorption von Kupfer angenommen werden kann.

Weitere Versuche zeigen, dass zwei Prozesse zu einer effektiven Immobilisierung des massiven Cu-Eintrags geführt haben. Das als Feststoff eingetragene Kupfer verbleibt bei Zersetzung der Pigmentfarbe residual in der Festphase, da seine Löslichkeit im vorliegenden Milieu auf maximal 23 mg L^{-1} stark begrenzt ist. Die relativ geringen, im Grundwasser auftretenden Kupferkonzentrationen können durch Adsorption an der Bodenmatrix gut zurückgehalten werden. In Adsorptionsexperimenten wurden Langmuir-Isothermen mit Langmuir-Konstanten von $0,56$ und $3,02 \text{ L mg}^{-1}$ und zu erwartenden Maximalbeladungen von $77,5$ und $60,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ermittelt. Der mittlere Wert von $68,8 \text{ mg kg}^{-1}$ liegt nur wenig über der experimentell erzielten Maximalbeladung von 60 mg kg^{-1} . Dieser entspricht eine Gleichgewichtskonzentration der Lösung von ca. $0,8 \text{ mg L}^{-1}$. Bereits bei einem weiteren Adsorptionsvorgang würde die Kupferkonzentration der Gleichgewichtslösung unter $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ sinken. Die Kupferkonzentrationen im Grundwasser weisen im Quartär und auch im Muschelkalk i.d.R. ein Konzentrationsniveau deutlich unter 50 µg L^{-1} auf.

Ähnlich wie für Kupfer ist auch für Arsen bei der Beurteilung der sequenziellen Extraktionen das spezifische Extraktionsverhalten der originären Schadstoffphase zu berücksichtigen. Der hohe Anteil des mit Ammoniumacetat mobilisierbaren Arsens in hoch belasteten Bodenproben ist nicht auf eine Bindung an Karbonate zurückzuführen,

sondern spiegelt das Verhalten des Originalpigments bei der sequenziellen Extraktion wieder. Eine Bindung des Arsens ist hingegen an Eisenoxide nachzuweisen. Daneben ist ein wesentlicher Anteil des Arsens leicht mobilisierbar unspezifisch festgelegt. Dies bestätigen Korrelationsanalysen der Arsengehalte in den Oxalatextrakten mit den Eisengehalten in diesen Fraktionen bzw. Vergleiche der Arsengehalte in den Extrakten mit deionisiertem Wasser, Ammoniumnitrat und Ammoniumfluorid und dem Gesamtarsengehalt der Bodenproben.

Röntgenabsorptionsfeinstrukturuntersuchungen (XAFS) am Hamburger Synchrotronlabor belegen für Proben aus der Mainlande das Vorliegen sowohl von As(III) als auch von As(V) in der Bodenmatrix. Der Arsen(III)-Anteil beträgt etwa 40%. Dies bestätigt die hydrochemischen Untersuchungen zur Arsenspeziation im Grundwasser des Abschnitts Mainlande. Der wesentliche Bindungsmechanismus des Arsens an der Bodenmatrix ist die innersphärische bidentat-binukleare Komplexbildung an Eisenoxid-Oberflächen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der sequentiellen Extraktionen. XAFS-Untersuchungen sind ein gutes Werkzeug, um über mechanistische Vorstellungen durch direkte Untersuchung der Festphase Sicherheit zu erlangen. Der Aufwand und die heute noch begrenzten apparativen und personellen Möglichkeiten limitieren diese Methoden aber weitgehend auf den Einsatz im Rahmen von Forschungs- und Demonstrationsvorhaben. Für den Modellstandort haben die sorgfältig ausgewerteten Extraktionsergebnisse unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur zu den gleichen Schlüssen geführt. Der Einsatz von XAFS ist hier letztlich der experimentelle Nachweis.

Die Adsorption von Arsen an das Sediment kann mit einer Langmuir-Isotherme gut beschrieben werden. Die Versuche liefern Langmuir-Konstanten von $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$ bis $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$ und Maximalbeladungen von 164 mg kg^{-1} bis 179 mg kg^{-1} . In Desorptionsexperimenten zeigt sich, dass eine Auflösung der Eisenphasen unter reduzierenden Bedingungen mit einer verstärkten Freisetzung von Arsen verbunden ist. Dies ist konsistent mit der ermittelten Vorstellung einer Arsensorption an Eisenoxidphasen. Zwischen der Gleichgewichtskonzentration im Desorptionsexperiment mit ca. $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ As bei einem Bodengehalt von ca. 280 mg kg^{-1} und den geringeren Beladungen im Adsorptionsexperiment, die mit Lösungskonzentrationen von $> 250 \text{ mg L}^{-1}$ korrespondieren, besteht eine deutliche Diskrepanz. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis auf langfristig wirksame Prozesse einer intrapartikulären Diffusion.

Der irreversible Rückhalt von Arsen an der Bodenmatrix ist im Vorhaben durch Austausch von Arsen mit dem spezifischen Konkurrenten Phosphat bestimmt worden. Er liegt bei höher kontaminierten Proben bei 0,7 – 0,8. Diese Werte sind geringer als der z.B. von Brady et al. (1999) angeführte Wert von 0,9 und belegen einen stärkeren Rückhalt von Arsen in der Bodenmatrix. Letztlich wird aber auch dieser, dritte Term sowie der Sorptionsfaktor durch den K_D -Wert bestimmt. Aus den im Vorhaben durchgeführten Adsorptionsexperimenten können K_D nicht über $1,5 \text{ L kg}^{-1}$ ermittelt werden. Dieser Wert ist für Arsen extrem niedrig. Die Desorptionsexperimente haben aber gezeigt, dass durch die lange Kontaminationshistorie Arsen sehr tief in die Bodenmatrix diffundieren konnte und dort stark zurückgehalten wird. Diesen Daten ergeben hohe K_D -Werte bis zu 230 L kg^{-1} und lassen auf ein gutes MNA-Potenzial schließen.

4. MNA-Potential des untersuchten Standortes

Auf Grundlage der vorliegenden Daten kann im Hinblick auf die Einschätzung des NA-Potenzials für Kupfer ein sehr hohes Rückhaltevermögen im natürlichen System abgeleitet werden. Die pH-gesteuerte geringe Löslichkeit des Kupfers in Verbindung mit dem Adsorptionsvermögen des Bodens bietet eine hohe Sicherheit gegenüber einer Ausbreitung erhöhter gelöster Kupferkonzentrationen. Dies ist insbesondere nach der Entfernung des hochkontaminierten Bodenbereiches im Untergrund des ehemaligen Fabrikareals zutreffend.

Das NA-Potenzial für Arsen ist differenzierter zu bewerten. Die Untersuchungsergebnisse weisen mit der spezifischen Adsorption an Eisenoxiden und Eisenhydroxiden einen Prozess nach, der zu einer stabilen Festlegung des Arsens führt. Das Potenzial an verfügbaren Eisenphasen in den natürlichen Sedimenten ist andererseits begrenzt. Die ermittelten Eisenkonzentrationen im Boden liegen im unteren Bereich der natürlichen Bandbreite. Dies bedeutet, dass die Adsorberplätze und damit das NA-Potenzial insgesamt begrenzt sind.

Das Sorptionsverhalten des Arsens ist am Modellstandort der entscheidende Prozess zur Beurteilung der Erfolgsaussichten von MNA. Nennenswerte Methylierung und ggf. Ausgasung flüchtiger Arsenverbindungen sind in dem geochemischen Milieu des Modellstandortes auszuschließen. Eine Verdünnung der Abstromfahne erfolgt nicht.

Der irreversible Rückhalt von Arsen an der Bodenmatrix liegt bei höher kontaminierten Proben bei 0,7 – 0,8. Aus den im Vorhaben durchgeführten Adsorptionsexperimenten ist für Arsen ein extrem niedriger Verteilungskoeffizient bestimmt worden. Die Desorptionsexperimente haben aber gezeigt, dass durch die lange Kontaminationshistorie Arsen sehr tief in die Bodenmatrix diffundieren konnte und dort stark zurückgehalten wird. Diesen Daten ergeben hohe K_D -Werte bis zu 230 L kg⁻¹ und lassen auf ein gutes MNA-Potential schließen.

Eine Ersteinschätzung mit MNA-Screening-Tools ist nach den Ergebnissen des Vorhabens nur sehr begrenzt aussagefähig. Für eine Standorteinschätzung muss insbesondere bei längerer Schadenshistorie unbedingt das Desorptionsverhalten am Standortmaterial untersucht werden. Literaturwerte zum K_D , die i.d.R. aus Adsorptionsexperimente gewonnenen werden, sind nur bedingt tauglich. Eine Entscheidung aufgrund von Literaturwerten kann zu einer Fehleinschätzung hinsichtlich des tatsächlich vorhandenen NA-Potenzials führen.

Der Einsatz von Natural Attenuation am Modellstandort erscheint daher sinnvoll, um Restkonzentrationen aufzunehmen, die nicht effektiv durch die Komplettsanierung der hochkontaminierten Bodenbereiche und durch aktive Grundwassersanierungsmaßnahmen entfernt werden können. Für diese kann ein effektiver Rückhalt an Eisenoxiden der Bodenmatrix erwartet werden, deren Stabilität aber gewahrt werden muss. Eine vollständige hydraulische Sanierung dürfte wiederum aufgrund des langsamen Desorptionsverhaltens sehr langwierig werden.

5. Literatur

BRADY, P.V., SPALDING, B.P., KRUPKA, K.M., WATERS, R.D., ZHANG, P., BORNS, D.J. & BRADY, W.D. (1999): Site screening and technical guidance for monitored natural attenuation at DOE sites.- SANDIA Report, SAND99-0464; Albuquerque.