Quellen-Sanierung eines Arsen-Grundwasserschadens mittels innovativer in-situ Arsen-Mobilisierung

Dr. agr. Wolfgang Balzer, CDM Smith Europe GmbH, Darmstädter Straße 63, 64404 Bickenbach, Tel. 06257/504-320, E-Mail wolfgang.balzer@cdmsmith.com

Dipl.-Ing. Anja Wolf, HIM GmbH – Bereich Altlastensanierung, Waldstraße 11, 64584 Biebesheim, Tel. 06258/895-3719, E-Mail a.wolf@him.de

Dipl.-Geol. Dieter Riemann (†), HIM-GmbH – Bereich Altlastensanierung, Waldstraße 11, 64584 Biebesheim

Dipl.-Geogr. Christian Knöchel, CDM Smith Consult GmbH, Darmstädter Straße 63, 64404 Bickenbach, Tel. 06257/504-306, E-Mail christian.kneoechel@cdmsmith.com

Dipl.-Ing. Jörn Müller, CDM Smith Consult GmbH, Darmstädter Straße 63, 64404 Bickenbach, Tel. 06661/1539-226, E-Mail joern.mueller@cdmsmith.com

Dr. Martin Maier, Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg (GEOW), Im Neuenheimer Feld 234-236, 69120 Heidelberg, Tel. 06221/54-6004, E-Mail martin.maier@geow.uni-heidelberg.de

Dipl.-Geol. Christian Scholz, Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg (GEOW), Im Neuenheimer Feld 234-236, 69120 Heidelberg, Tel. 06221/54-4849, E-Mail christian.scholz@geow.uni-heidelberg.de

1. Vorbemerkungen

Seit 1991 saniert die HIM GmbH – Bereich Altlastensanierung (HIM-ASG) im Auftrag des Landes Hessen den Altstandort „ehemaliges Betriebsgelände der chemischen Fabrik Neuschloß, in Lampertheim-Neuschloß“, unweit von Mannheim. In dieser Fabrik hat der *Verein chemischer Fabriken zu Mannheim* von 1829 bis 1927 unter anderem Soda nach dem sogenannten *LeBlanc*-Verfahren sowie Schwefelsäure und Superphosphatdünger produziert. Aus den Produktionsprozessen und der Ablagerung von Rückständen sowie aus der Versickerung kontaminierter Prozesswässer resultierten massive Boden- und Grundwasserbelastungen. Diese machten sowohl umfangreiche Bodensanierungsmaßnahmen im Bereich des seit den 50er Jahren als Wohngebiet genutzten Altstandortes als auch eine Sicherung der vorhandenen Arsen-Schadstofffahne im Grundwasser erforderlich.

Die Bodensanierungsmaßnahmen erfolgten von 2003 – 2013, Sanierungsleitbild und die Maßnahmen selbst wurden von Urban & Schirra (2014) vorgestellt und beschrieben. Die Maßnahmen hatten den Schutz des Menschen und den Schutz des Grundwassers zum Ziel (s. Abb. 1 - Sanierungsleitbild). Im Zuge der Sanierung wurden insgesamt rd. 178.000 t kontaminierter Boden und Bauschutt ausgehoben und einer ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt. Darin enthalten waren unter anderem ca. 49 t Arsen, 185 t Blei sowie ca. 300 g Dioxine und Furane.

Vor Beginn der Bodensanierung, wurde eine ortsfeste Wasseraufbereitungsanlage eingerichtet (s. Abb. 2), mit deren Fertigstellung Anfang 2003 die Pump&Treat-Maßnahme zur Sanierung der Arsen-Schadstofffahne in Betrieb ging. Diese Maßnahme diente dem Schutz einer nahegelegenen Trinkwasserentnahme als auch der Sicherung der bei der Bodensanierung zu erwartenden, erhöhten Schadstoffeinträge durch die Versickerung von Niederschlagswasser in den offenen Baugruben.

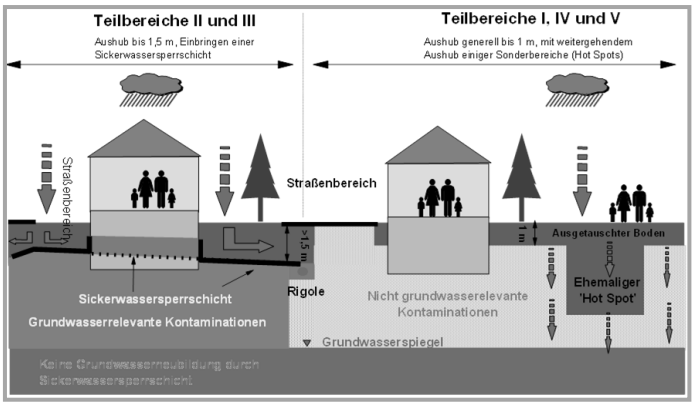

Abbildung 1: Sanierungsleitbild Boden

Abbildung 2: Wasseraufbereitungsanlage

In 2009, also deutlich vorlaufend zum Abschluss der Bodensanierung 2013, begannen die Projektbeteiligten unter Federführung der HIM-ASG Überlegungen zur vermeintlichen Laufzeit der Pump&Treat-Maßnahme und auch zur Optimierung derselben anzustellen. Diese Überlegungen führten in letzter Konsequenz dazu, dass die laufende Sanierungsmaßnahme effizienter gemacht werden sollte – und zwar durch eine Kombination der laufenden Pump&Treat-Maßnahme mit einer in-situ Mobilisierung der im Aquifer vorhandenen Arsen-Quelle im Schadenszentrum. Den Weg dorthin und die ersten Ergebnisse der großtechnischen Umsetzung der in-situ Mobilisierung beschreibt dieser Artikel.

2. Die Pump&Treat-Maßnahme 2003 - 2013

Die seit 1995 erhobenen Ergebnisse aus der chemisch-analytischen Überwachung des Oberen Grundwasserleiters (OGWL) belegten im Abstrom der ehemaligen chemischen Fabrik Lampertheim-Neuschloß eine großflächige Arsenfahne, die eine Längsausdehnung von rd. 1.100 m und eine maximale Breite von rd. 250 m aufwies (s. Abb. 3). In Grundwasserfließrichtung, ca. 1,5-2 km entfernt, befinden sich die Trinkwasserfassungsanlagen des Wasserwerks Bürstädter Wald.

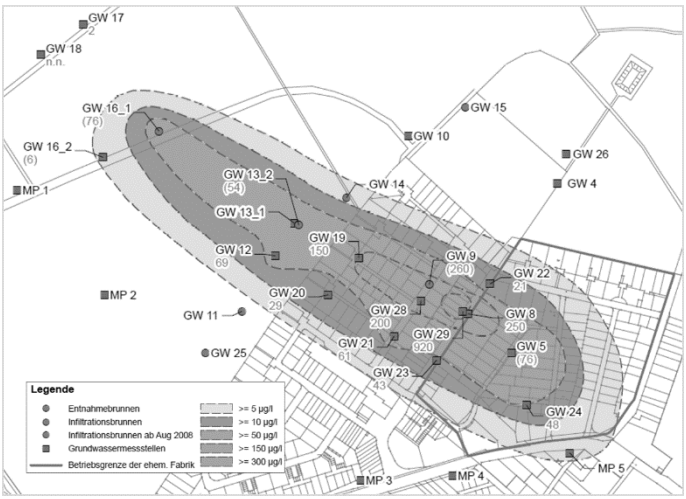

Abbildung 3: Arsen-Schadstofffahne im Jahr 2011

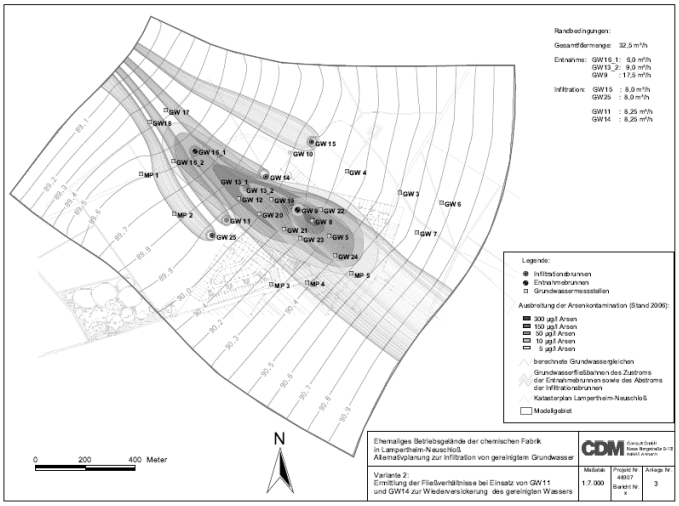

Abbildung 4: Hydraulisches Modell zur Pump&Treat-Maßnahme

Die Pump&Treat-Maßnahme wird seit März 2003 betrieben, Entnahme und Infiltration wurden über ein hydraulisches Modell geplant (s. Abb. 4). Die Entnahme des Grundwassers erfolgte zunächst über 4, später nur noch über 2 Entnahmebrunnen. Das entnommene Wasser wird über eine 2-stufige Fällungs-/Flockungsanlage gereinigt und in den Aquifer über 4 Infiltrationsbrunnen reinfiltriert.

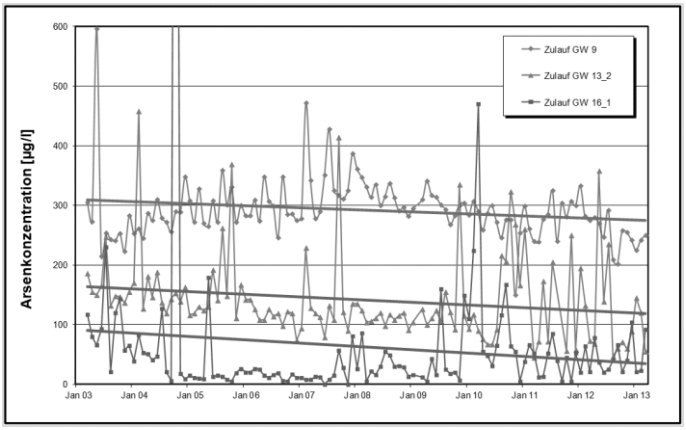

Abbildung 5: Entwicklung der Arsengehalte in den Entnahmebrunnen von 2003 bis 2011

Die Aufbereitungsanlage lief in den Jahren bis 2013 mit einer Verfügbarkeit der Anlage von ca. 99 % und mit stetiger Einhaltung des Sanierungszielwertes in Höhe von 10 µg/l Arsen weitestgehend störungsfrei und genehmigungskonform. Die in der Überwachung der Grundwassersanierungsmaßnahme erhobenen

Langzeitergebnisse dokumentierten bis zum Ende der Bodensanierung allerdings eine nur in geringem Maße abnehmende Tendenz bei den Arsengehalten im Bereich des Schadenszentrums bzw. in den zentralen Bereichen der Schadstoffahne (s. Abb. 5). In den abstromigen Fahnenbereichen, vor allem jedoch der Fahnenspitze, zeigte sich dagegen eine Reduktion der Arsenbelastungen und damit ein deutlicher Sanierungserfolg, so dass die Entnahme und Sanierung von kontaminiertem Grundwasser an der Fahnenspitze 2013 eingestellt werden konnte.

3. Sanierungsuntersuchungen zur Optimierung der Pump&Treat-Maßnahme

Mit Blick auf das vorhersehbare Ende der laufenden Bodensanierung erstellte CDM Smith im Auftrag der HIM-ASG 2009 in Zusammenarbeit mit dem Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg (GEOW) sowie dem Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) ein zielgerichtetes Konzept für vertiefende Sanierungsuntersuchungen. Schwerpunkte dieser Sanierungsuntersuchungen waren:

1. Geoprobe-Untersuchungen zur Lokalisierung und Eingrenzung eines außerhalb des ehemaligen Fabrikgeländes vermuteten Schadenszentrums im gesättigten Bereich
2. Ermittlung des Schadstoffpotenzials in diesem Schadenszentrum
3. Entwicklung eines dreidimensionalen hydraulischen Grundwasser- und Schadstofftransport-modells zu Prognosezwecken und zur Prüfung geeigneter hydraulischer Maßnahmen für eine Optimierung der laufenden Maßnahme
4. Durchführung von Batch- und Säulenversuchen zur Überprüfung der prinzipiellen Machbarkeit einer in-situ Mobilisierung von Arsen im gesättigten Bereich des Aquifers
5. Erstellung einer Variantenstudie zur Überprüfung und ggf. Neubewertung der Schadenssituation im Grundwasser, einschl. der Prüfung geeigneter Verfahren zur Optimierung der laufenden Pump&Treat-Maßnahme.

Letztlich dienten diese Untersuchungen der Vorbereitung einer behördlichen Verhältnismäßigkeitsprüfung und zur Beantwortung der Frage, ob es zielführend sei, die Maßnahmen in der bestehenden Form oder ggf. auch unter Umsetzung von Optimierungsmaßnahmen fortzuführen.

3.1 Lokalisierung und Eingrenzung der Schadensquelle im Aquifer

Ausgangspunkt für die Durchführung der Geoprobe-Untersuchungen (s. Abb. 7) war die Hypothese, dass neben dem flächenhaften Eintrag von Arsen aus dem ehemaligen Betriebsgelände insbesondere ein Schadstoffpool im direkten Abstrom einer ehemaligen Sickergrube, in der nach Zeitzeugenberichten Arsen-kontaminiertes Prozesswasser versickert wurde, für die Grundwasserkontaminationen verantwortlich sein könnte (s. Abb. 6).

Die Untersuchungen brachten den Nachweis, dass sich im unmittelbaren Abstrom der ehemaligen Sickergrube durch die Versickerung von Prozesswässern tatsächlich Arsen an den Aquifersedimenten angereichert hatte. Aus den Daten ließ sich eine Arsenmenge von ca. 6,6 t hochrechnen. Durch Elutionsversuche am Sedimentmaterial, mit denen der mobilisierbare Anteil des Gesamtarsengehalts bestimmt werden kann, wurde ein Anteil von 4,4 t als mobilisierbar eingestuft. Dieser Schadstoffpool stellt eine stetige Quelle für die Nachlösung von Arsen in das durchströmende Grundwasser dar.

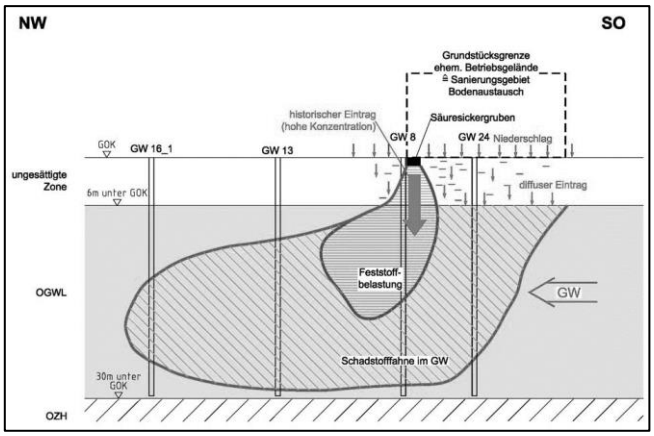

Abbildung 6: Schematische Darstellung der Arsen-Eintragsquellen und Verteilung im Aquifer

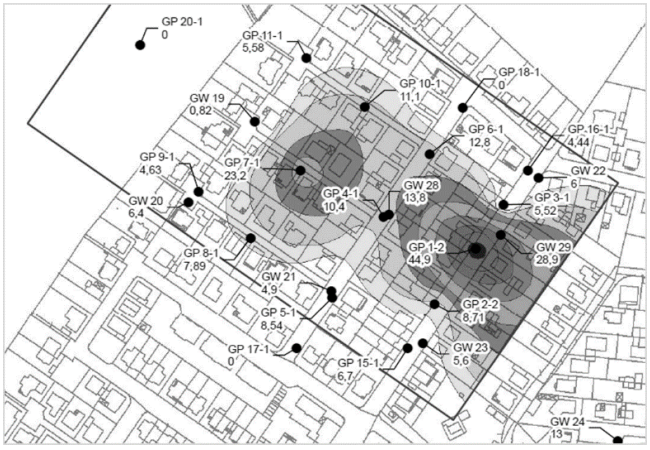

Abbildung 7: Geoprobe-Untersuchungen des GEOW

3.2 Das Schadstofftransportmodell

Schadstoffpool und Mobilisierbarkeit waren damit so groß, dass sich bei den im hydraulischen Grundwassermodell angesetzten Kennparametern im Schadstofftransportmodell eine nachhaltige Wanderung der Schadstofffahne prognostizieren ließ (s. Abb. 8).

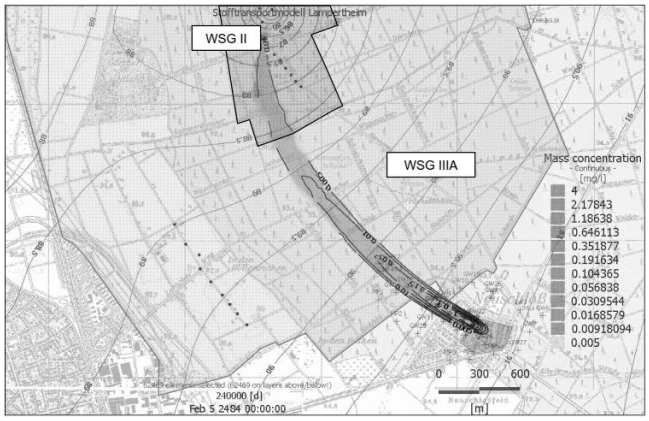

Abbildung 8: Schadstofftransportmodell, Szenario „keine hydraulische Sicherung" - die As-Fahne im Jahr 2484

Nach diesen Modellrechnungen musste davon ausgegangen werden, dass ohne hydraulische Sicherungsmaßnahmen die Fahne in ca. 300 Jahren im nahegelegenen Wasserwerk Bürstädter Wald ankommt.

3.3 Batch- und Säulenversuche zur Mobilisierung (GEOW)

Ergänzend zur Stofftransportmodellierung wurden Säulenversuche mit Bodenmaterial aus Linerbohrungen einiger neu eingerichteter Grundwassermessstellen durchgeführt. Diese hatten zum Ziel, die Mobilität von Arsen bei unterschiedlichen Milieubedingungen zu untersuchen. Die in Argon-Atmosphäre gefüllten Säulen wurden mit Wasser durchströmt, das in der Zusammensetzung weitestgehend dem Grundwasser am Standort entsprach. (s. Abb. 9).

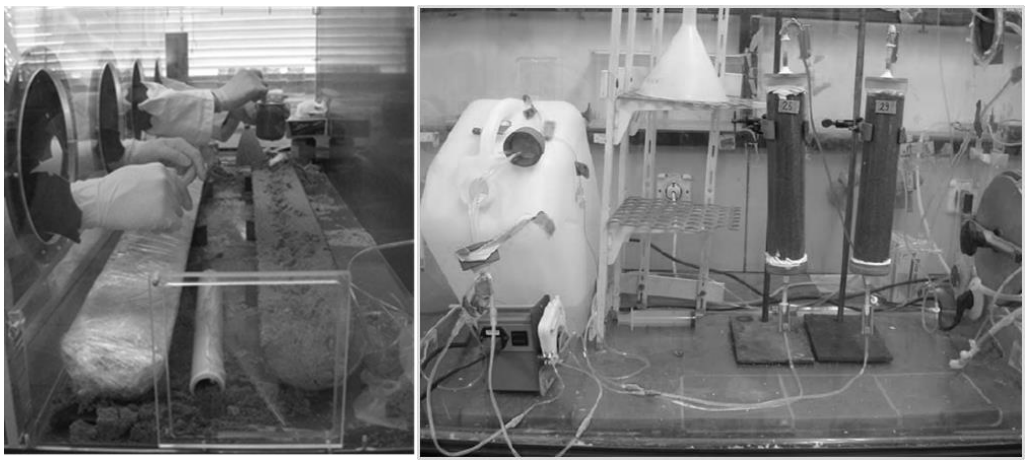

Abbildung 9: Säulenversuche: links Probenvorbereitung unter Argon, rechts Versuchsanordnung

Die Sorption von Arsen und die Veränderung der Speziesverteilung wurden unter dem Wechsel der Milieubedingungen von oxisch zu anoxisch und in einer weiteren Versuchsreihe von anoxisch zu oxisch beobachtet. Als Ergebnis der Versuche wurde festgestellt, dass Arsen überwiegend unter oxischen Bedingungen in oxidierter Form als As(V) ausgetragen wird. Bei einem Wechsel zu reduzierenden Milieubedingungen wurde das Arsen vorwiegend in die reduzierte und mobilere Spezies As(III) umgewandelt. Arsen war sowohl unter oxischen als auch unter reduzierenden Milieubedingungen mobilisierbar, allerdings ist die Mobilisierbarkeit unter reduzierenden Bedingungen deutlich größer.

Im Hinblick auf eine Mobilisierung leitete sich aus den Ergebnissen ab, dass der im Bereich des eher anoxischen Schadenszentrums vorhandene Arsenpool prinzipiell weitgehend mobilisiert werden kann. Für eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf eine großtechnische Umsetzung waren die Säulenversuche im Labormaßstab allerdings nicht ausreichend, hierzu waren weitere Untersuchungen notwendig,

3.4 Machbarkeitsstudie zur Frage der Optimierung der laufenden Maßnahmen

Die Ergebnisse der vorgenannten Sanierungsuntersuchungen ergaben zusammen mit den bisherigen Daten aus den vorauslaufenden Untersuchungen und dem laufenden Sanierungsbetrieb wichtige Erkenntnisse für eine neuerliche Gefährdungsabschätzung und eine Überprüfung der Frage nach der Optimierbarkeit der laufenden Maßnahmen. So war einerseits festzuhalten, dass nach den geltenden hessischen Regelungen (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2008) weiterhin Sanierungsbedarf bestand und bei Abschalten der Sicherungsmaßnahme auch die Gefahr eines weiteren, sehr langwierigen „Ausblutens“ von Arsen aus dem Schadenszentrum zu besorgen war. Andererseits zeigten die Untersuchungen, dass der Schadstoffpool von begrenzter Ausdehnung ist und basierend aus den Vorversuchen eine Optimierung der laufenden Pump&Treat-Maßnahme durch die Kombination mit einer in-situ Mobilisierung denkbar war.

In der 2013 vorgelegten Variantenstudie wurde nicht nur dieses Verfahren, sondern auch eine Vielzahl anderer möglicher Maßnahmen (z.B. Bodenaustausch durch Großlochbohrungen, Immobilisierung, MNA,

Funnel&Gate oder Reaktive Wand, etc.) betrachtet, geprüft und vergleichend bewertet. Insgesamt gingen aus dieser Studie drei Varianten hervor, die eine grundsätzliche Eignung zur dauerhaften Sicherung und/oder Sanierung der Arsenbelastungen aufweisen. Neben einer Fortsetzung von Pump&Treat in der aktuellen Betriebsweise sowie der Fortsetzung in optimierter Betriebsweise wurde eine Verfahrenskombination aus in-situ Arsen-Mobilisierung und Pump&Treat präferiert. Die Kosten-Nutzen-Betrachtung sprach für die letzte Variante, das innovative Mobilisierungsverfahren.

Die Mobilisierung sollte durch die Zugabe einer Phosphat-Lösung bewerkstelligt werden. Das große Potenzial des Verfahrens hatten die Batch- und Säulenversuche gezeigt (Maier, 2014; Maier et.al., 2019). Die schnelle und weitreichende Freisetzung von Arsen, die bei den Mobilisierungsversuchen festgestellt wurde, wurde dabei als eine vielversprechende Möglichkeit angesehen, die sehr langsam ablaufenden Lösungsprozesse der Feststoff-gebundenen Arsenverbindungen im Schadenszentrum deutlich zu beschleunigen und dadurch die Sanierungs- und Kosteneffektivität zu steigern.

Auf der Grundlage dieser Variantenbetrachtung und den Empfehlungen der beteiligten Experten wurde in Abstimmung mit den Fachbehörden beschlossen, das Verfahren zur Arsenmobilisierung im Rahmen eines Lysimeter- und eines Pilotversuches im Feld zu erproben und bei entsprechenden Ergebnissen damit auch in einen großtechnischen Ansatz zu gehen. Ziel der innovativen in-situ Mobilisierung sollte die Optimierung der laufenden Grundwassersanierungsmaßnahme durch Erhöhung der Schadstofffracht und damit einhergehender Reduzierung der Sanierungsdauer sein.

4. Der Weg zur großtechnischen Umsetzung der in-situ Mobilisierung

In den folgenden Jahren von 2014 bis 2018 wurden mit den Lysimeterversuchen und vor allem mit dem Pilotversuch im Schadenszentrum im unmittelbaren Abstrom der ehemaligen Sickergrube die Grundlagen für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens geschaffen. Diese Versuche, die vom GEOW weiterhin begleitet wurden, dienten insbesondere dazu, die wesentlichen Randparameter der Mobilisierung und deren Steuerung in-situ besser zu verstehen und zu steuern.

4.1 Lysimeter- und Pilotversuche im Feld

Abbildung 10 zeigt links die beiden Lysimeter, die innerhalb der Wasseraufbereitungsanlage mit Material aus dem Schadenszentrum befüllt und über einen Zeitraum von annähernd 4 Jahren zur Durchführung verschiedenster Versuche genutzt wurden. Die Lysimeterversuche brachten wesentliche Erkenntnisse für den Pilotversuch, z.B. zu den Fragen

- der Dosiermengen an Phosphat zur Mobilisierung des Arsens,
- der Vermeidung von Ausfällungen,
- der insgesamt mobilisierbaren Arsen-Anteile,
- der optimalen Milieubedingungen für die Mobilisierung, insbesondere im Hinblick auf pH-Wert und Sauerstoffgehalt

Letztlich belegten die Lysimeterversuche aber wie die vorhergegangenen Batch- und Säulenversuche, dass mit der Zugabe von Phosphat sowohl im oxischen als auch im anoxischen Milieu eine nennenswerte Mobilisierung von Arsen aus den Standortmaterialien möglich ist (s. Abb. 10, rechts).

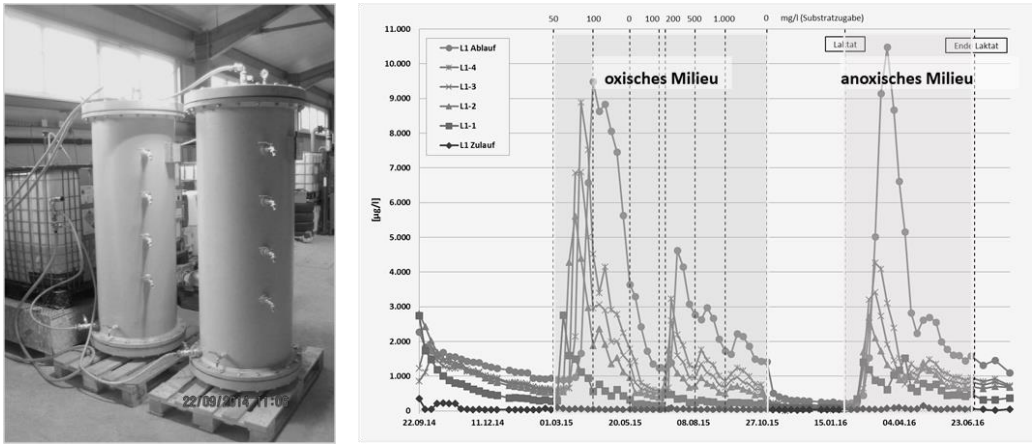

Abbildung 10: links Lysimeterbehälter; rechts Entwicklung der Arsengehalte in Lysimeter 1 im Versuchszeitraum

Das Pilotversuchsfeld im Schadenszentrum wurde im Straßenbereich im direkten Abstrom der ehemaligen Sickergrube eingerichtet. Hierfür wurden 3 Infiltrationsbrunnen, 7 Beobachtungsmesspegel sowie 1 Entnahmebrunnen zur Sicherung der Grundwasserkontaminationen eingerichtet. Der Entnahmebrunnen wurde an die Wasseraufbereitungsanlage angeschlossen, so dass die zu erwartenden höheren Arsenfrachten gefasst und abgereinigt werden konnten. Die notwendige Entnahmemenge zur Sicherung des gesamten Bereiches wurde über eine hydraulische Berechnung bestimmt. Die Infiltrationsbrunnen wurden an eine Dosier- und Messstation angeschlossen, über die die Phosphatzugabe in die Brunnen erfolgte. Die Infiltrationsbrunnen wurden mit einem Scheibenpacker ausgestattet, um eine Grundwasserzirkulation und damit eine bessere Verteilung des Substrates zu initiieren; die Substratzugabe erfolgte in den oberen, höher belasteten Bereichen des Aquifers. Die Anordnung der Brunnen im Versuchsfeld zeigt Abbildung 11.

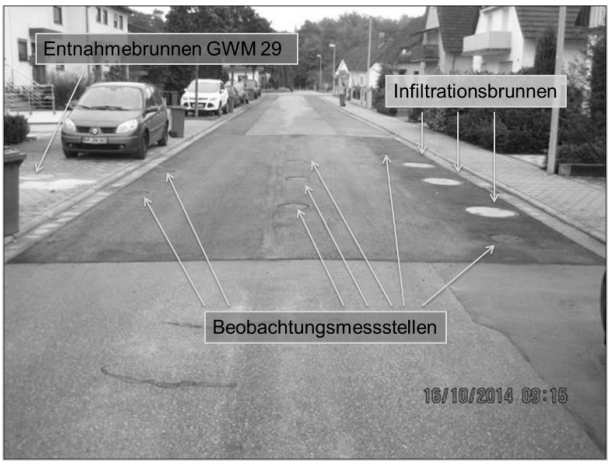

Abbildung 11: Das Pilotversuchsfeld im direkten Abstrom der ehem. Säuregrube

Die Ergebnisse der Lysimeterversuche, z.B. zur Frage, wie die optimalen Milieubedingungen eingestellt werden können, wurden zeitlich nachlaufend in den Pilotversuch übertragen. Ziel war es

- mit der Substratzugabe den natürlich vorhandenen Chemismus möglichst wenig zu beeinflussen, d.h. die vorhandenen anoxischen Bedingungen nicht zu verändern,
- eine optimale Phosphatkonzentration zu ermitteln, bei der möglichst viel Arsen mobilisiert wird, es aber nicht zu Ausfällungen kommt,
- den pH-Wert bei ca. 6,5 +/- 0,3 einzustellen bzw. zu halten.

Der annähernd vierjährige Pilotversuch hatte zum Ergebnis, dass auch im Feld mit einer Phosphatzugabe ein deutlich höherer Arsenaustrag initiiert werden konnte. Insgesamt wurden in der Versuchszeit ca. 40 % des in diesem begrenzten Behandlungsraum verfügbaren Arsens über die in-situ Mobilisierung ausgetragen (s. Abb. 12).

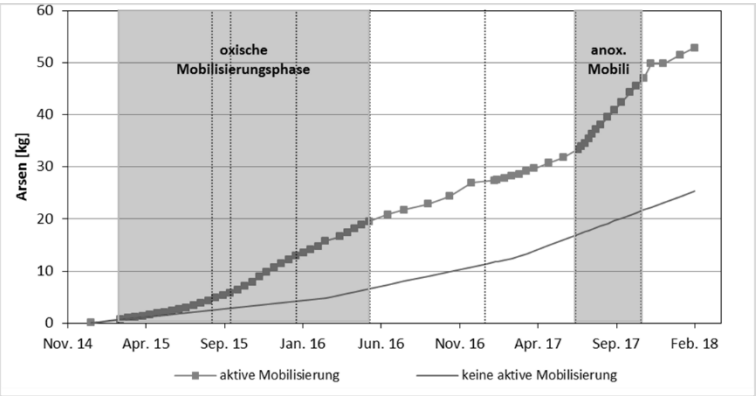

Abbildung 12: Pilotversuch: Arsen-Austrag (kumuliert) im Entnahmebrunnen nach Mobilisierung, der hypothetischen Austragskurve einer Pump/Treat-Maßnahme ohne Mobilisierung gegenübergestellt

Die Ergebnisse des Pilotversuches waren somit sehr erfolgversprechend im Hinblick auf eine mögliche Implementierung einer großtechnischen Umsetzung des Verfahrens.

Die vorab beschriebenen Sanierungsuntersuchungen wurden 2017 in einer Fallstudie einer abschließenden und zusammenfassenden Bewertung unterzogen, auf deren Grundlage die Implementierung einer großtechnischen Umsetzung des Verfahrens empfohlen wurde. In dieser Fallstudie wurden Schadstoff-austragsszenarien betrachtet und Kosten-Nutzung-Überlegungen für das Mobilisierungsverfahren angestellt.

Die in-situ Mobilisierung mittels Zugabe von Phosphat in den Aquifer sollte eine erhebliche Steigerung des Schadstoffaustrags ermöglichen und damit die spezifischen Kosten der Wasseraufbereitung nachhaltig senken, so dass letztlich mit diesem Verfahren eine Beendigung der Sanierung greifbar werden sollte. Die Fallstudie war zugleich Grundlage der behördlichen Genehmigung für die großtechnische Umsetzung der Erweiterung des Pilotversuchs zum Full-Scale-Ansatz der Arsen-Mobilisierung.

4.2 Umbau der Wasseraufbereitungsanlage

Die Zugabe nennenswerter Phosphatmengen in der großtechnischen Umsetzung bedeutete, dass die vorhandene Wasseraufbereitungsanlage für die Entfernung von Phosphat aus dem Förderwasser zunächst umgerüstet werden musste.

Die Anlage musste zur Bewältigung der zu erwartenden großen Schlammmengen zusätzlich im Wesentlichen mit einer Vorfällung mit Kalkmilch und einer Schlammentwässerung mittels Vakuumbandfilter ausgestattet werden (s. Abb. 13). Der notwendige Umbau der Wasseraufbereitungsanlage erfolgte in den Jahren 2018 bis 2019.

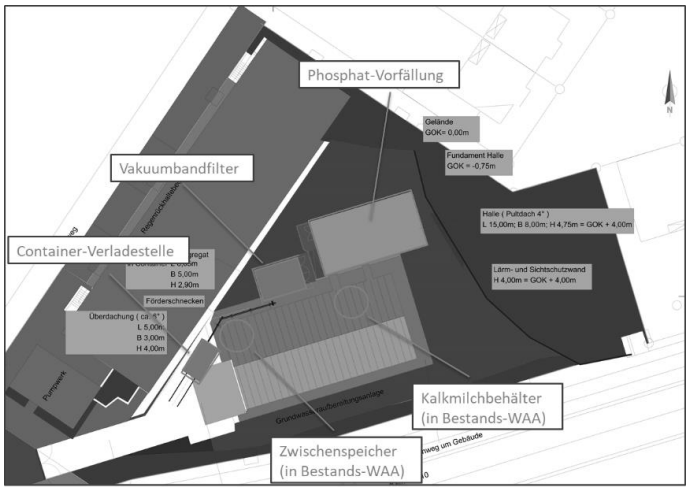

Abbildung 13: Anpassung der Anlagen- und Verfahrenstechnik der bestehenden Wasseraufbereitungsanlage

4.3 Großtechnische Umsetzung der Arsen-Mobilisierung

Die Rahmenbedingungen für die großtechnische Umsetzung der in-situ Arsen-Mobilisierung im Bereich des gesamten Schadenszentrums ergaben sich aus der auf Grundlage der vorlaufenden Versuche und der hierauf aufbauenden technischen Detailplanung (s. Abb. 14):

- die Substratzugabe erfolgt im Schadenszentrum über 8 Infiltrationsbrunnen (IB),
- in den Infiltrationsbrunnen wird eine Zirkulationsströmung zur besseren Verteilung des Substrats aufgebaut (s. Abb. 14, rechts),
- für den Ansatz der Phosphatlösung und die Zugabe von Reduktionsmittel in der Ansetz- und Dosieranlage wird standorteigenes Grundwasser verwendet,
- anteilig wird hier auch Phosphorsäure zugegeben (pH-Einstellung und Phosphatquelle),
- der behandelte Bereich wird über 5 Entnahmebrunnen (EB) gesichert,
- eine zusätzlich Sicherung erfolgte über einen weiter abstromig gelegenen Entnahmebrunnen,
- die Leitungsinfrastruktur wurde so errichtet, dass ohne neuerliche Baumaßnahmen eine Strömungsumkehr (d.h. Tausch von Infiltrations- und Entnahmebrunnen) möglich ist.

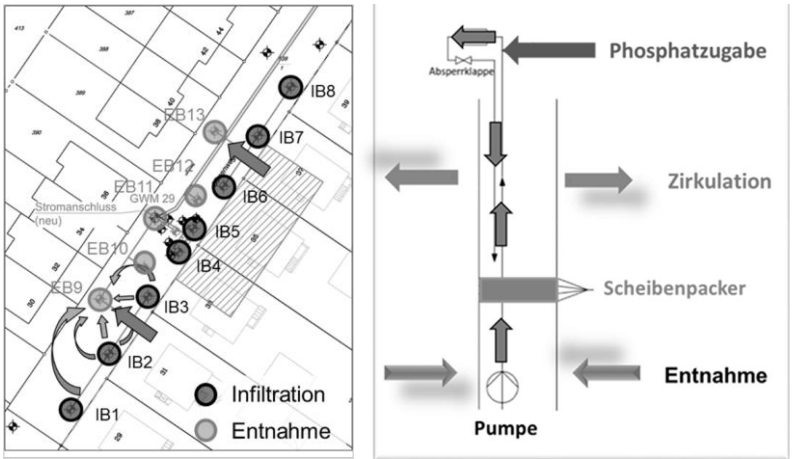

Abbildung 14: links Detailplanung Sanierungsbrunnen; rechts Grundwasserzirkulation

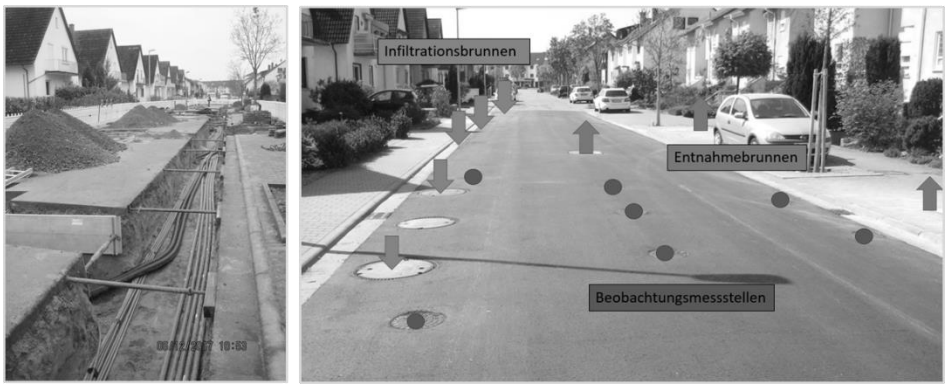

Abbildung 15: links Leitungsbau; rechts ein Teil der fertiggestellten Brunnengalerie für die großtechnische Umsetzung der in-situ Mobilisierung

Abbildung 15 zeigt die Baumaßnahme zur Verlegung der notwendigen Leitungsinfrastruktur und die fertiggestellte Brunnengalerie im Sanierungsbereich.

Die Phosphatlösung wird in einer Ansetz- und Dosierstation angesetzt (s. Abb. 16). Neben der Phosphatlösung werden hier zu standorteigenem Grundwasser (um das Milieu nicht zu ändern), sowohl Phosphorsäure (zur Einstellung des pH-Wertes) als auch Natriumhydrogensulfit (als Reduktionsmittel zur Anaerobisierung des zugeführten Wassers) zugesetzt. Dosierpumpen fördern die Phosphatlösung zu den jeweiligen Infiltrationsbrunnen, d.h. die Dosiermengen können je nach Erfordernissen an den Infiltrationsbrunnen unterschiedlich ausgelegt werden.

Abbildung 16: links Container für Ansetz- und Dosieranlage; rechts: Dosierpumpen

Die Infiltration der Ansetzlösung erfolgt im oberen Bereich der Infiltrationsbrunnen über einen Scheibenpacker (s. Abb. 14), da in diesem Tiefenbereich die höchsten Arsengehalte an den Aquifersedimenten gemessen wurden.

Zur Herstellung einer Zirkulationsströmung wird aus den Tiefenhorizonten unter den Scheibenpackern Wasser entnommen und über den oberen Bereich der Brunnen wieder infiltriert. Die Reichweite, d.h. der Sanierungsbereich der Mobilisierung wurde im Vorfeld über das hydraulische Modell durch Simulation mit verschiedenen Förder- und Infiltrationsmengen modelliert.

4.4 Ergebnisse des 3-jährigen Betriebes der großtechnischen in-situ Arsen-Mobilisierung

Nachdem die geplanten zusätzlichen Infiltrations- und Entnahmebrunnen eingerichtet und die Leitungsinfrastruktur vollständig hergestellt waren, konnte die großtechnische in-situ Mobilisierung 2019 beginnen, zunächst allerdings mit reduzierter Phosphatzugabe, da die Wasseraufbereitungsanlage zu

diesem Zeitpunkt noch nicht erweitert und somit technisch nicht geeignet war, die geplanten Phosphatmengen aus dem geförderten Wasser zu eliminieren. Mit der Fertigstellung des Umbaus der Aufbereitungsanlage wurden zu Beginn 2020 schließlich die Phosphatzugaben schrittweise und moderat (zur Vermeidung von Ausfällungen) erhöht, um schließlich die gewünschte Phosphatkonzentration (ca. 100 mg/l) im Sanierungsbereich zu erreichen.

Die in-situ Arsen-Mobilisierung im Full-Scale Maßstab läuft somit seit 3 Jahren, wie bereits angemerkt allerdings erst seit 1 Jahr mit den gewünschten Mengen an Phosphatzugaben. Da das Verfahren innovativ ist und so noch nicht angewendet wurde, sind die Herausforderungen, die Mobilisierung in-situ zu stimulieren, natürlich vielfältig. Abbildung 17 zeigt anschaulich, welche Faktoren für Monitoring und Steuerung der Sanierungsmaßnahme wesentlich sind:

- Die kontinuierliche Überwachung der Maßnahme
- Die Einstellung bzw. Wahrung der optimalen Milieubedingungen
- Die Verteilung der Phosphatlösung im Aquifer durch Zirkulation und Steuerung der Entnahmemengen

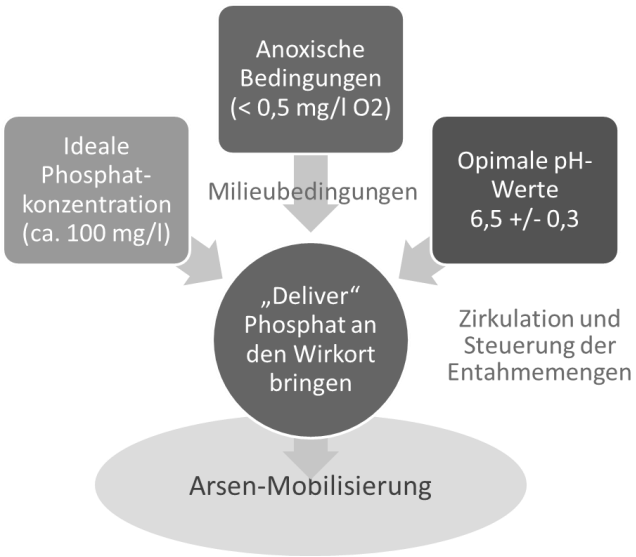

Abbildung 17: Einflussgrößen und Stellfaktoren für die in-situ Mobilisierung im Sanierungsgebiet

Die Einstellung der Milieubedingungen gelingt recht wirksam, pH-Werte und Sauerstoffgehalte blieben bisher in den gewünschten Bereichen. Die Einstellung der Phosphatgehalte reagierte etwas langsamer, da die Phosphationen auf ihrem Weg durch den Aquifer freie Oberflächenplätze am Sediment belegen und ihr Transport somit retardiert wird. Abb. 18 zeigt die Entwicklung der Phosphorgehalte (Konzentration Phosphat = Konzentration Phosphor x Faktor 3) und der Arsen-Konzentrationen in den Entnahmebrunnen im Zeitraum von Ende 2019 bis Mitte Mai 2021.

Die Fördermengen liegen im Durchschnitt bei 30 m³/h, davon etwa 20 m³/h aus dem unmittelbaren Schadenszentrum, in dem die in-situ Mobilisierung erfolgt. Eine Fördermenge von 10 m³/h wird aus dem weiter entfernt gelegenen Sicherungsbrunnen entnommen, um eine unerwünschte Verfrachtung des mobilisierten Arsens zu unterbinden.

Innerhalb des Schadenszentrumsbereichs werden die Förderraten an den Entnahmebrunnen in Abhängigkeit von den höchsten Arsen-Konzentrationen und der daraus zu erwartenden Fracht, variiert, um

durch hohe Fördermengen aus den am höchsten belasteten Brunnen möglichst hohe Schadstofffrachten zu generieren und damit die spezifischen Betriebskosten zu reduzieren.

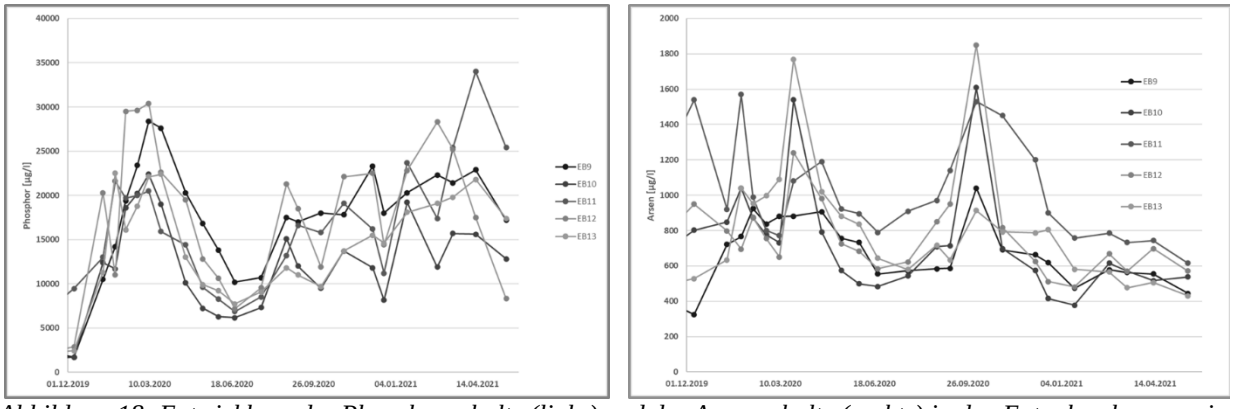

Abbildung 18: Entwicklung der Phosphorgehalte (links) und der Arsengehalte (rechts) in den Entnahmebrunnen im bisherigen Sanierungsverlauf.

Bei der Pump&Treat-Maßnahme vor der Arsenmobilisierung wies das geförderte Mischwasser im Mittel Gehalte von ca. 200 µg/l Arsen auf, im Durchschnitt wurden dabei jährlich ca. 50 kg Arsen aus dem Grundwasser entfernt. Im ersten Jahr der großtechnischen Umsetzung der Arsen-Mobilisierung, 2020, wurden ca. 150 kg Arsen ausgetragen, 2021 folgten ca. 130 kg Arsen, ohne dass die Förderraten in der Summe nennenswert erhöht wurden. Dies bedeutet, dass die Mobilisierung etwa zu einer Verdreifachung der Arsenausträge führt. Die Arsengehalte im Schadenszentrum lagen, wie die Grafik in Abb. 18 zeigt, bei im Mittel etwa 600 µg/l, phasenweise lagen die Werte aber auch deutlich darüber.

Gleichwohl ist zu konstatieren, dass diese Ergebnisse unter den Erwartungen liegen, die in der Fallstudie von 2017 postuliert wurden. Dies betrifft sowohl die Stärke des Mobilisierungseffektes und die damit zusammenhängenden Arsenfrachten als auch – damit zusammenhängend – die Senkung der spezifischen Betriebskosten der laufenden Sanierung. In Abbildung 19 sind die Arsenausträge und die spezifischen Betriebskosten der in-situ Mobilisierung der Pump&Treat-Maßnahme ohne Optimierung (hypothetische Daten) gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt, dass die mit der Optimierungsmaßnahme verbundenen hohen Investitionen bereits in 2021 durch die höheren Arsenausträge und die Senkung der spezifischen Betriebskosten kompensiert wurden, auch wenn diese deutlich geringer ausfiel, als prognostiziert.

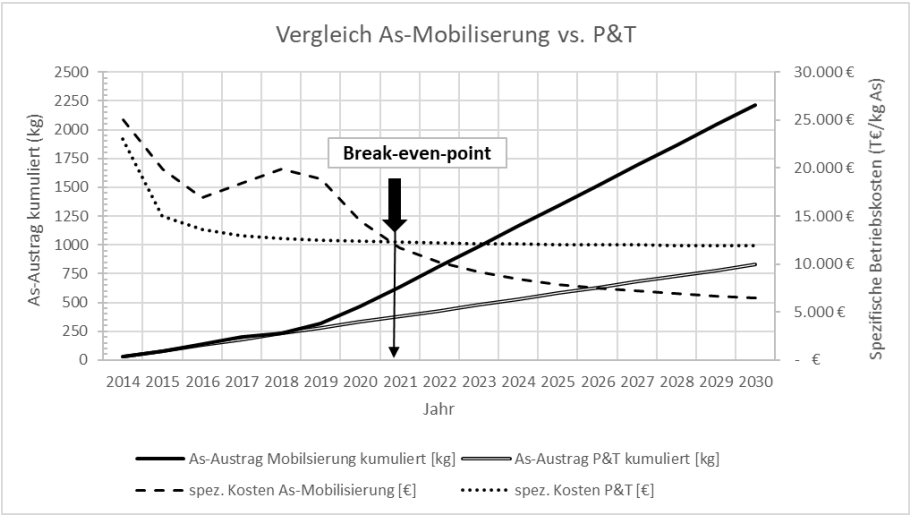

Abbildung 19: Vergleich Arsen-Austrag und spezifische Betriebskosten der in-situ Mobilisierung und der (hypothetischen) Pump&Treat-Maßnahme ohne Optimierung

Die in-situ Arsen-Mobilisierung ist zwar nicht so erfolgreich, wie gewünscht, aber dennoch effizienter als die reine Pump&Treat-Maßnahme, die von 2003 - 2014 am Standort betrieben wurde. Höhere Arsenausträge gehen mit einer Senkung der spezifischen Betriebskosten einher. In Absprache mit den beteiligten Fachbehörden wird die Maßnahme stetig optimiert und beobachtet, aber auch jährlich auf den Prüfstand gestellt.

5. Literatur

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, (2008): Handbuch Altlasten Band 3, Teil 7, Arbeitshilfe zur Sanierung von Grundwasserverunreinigungen, Wiesbaden, 2008

Maier, M. (2014): Untersuchungen zum reaktiven Transport von Arsen im Grundwasserleiter - Prozessstudie und Entwicklung einer neuartigen Sanierungsmethode an einem Altstandort in Hessen, Deutschland; Doktorarbeit an der Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, Heidelberg 2014

Maier, V. M., Wolter Y., Zentler, D., Scholz, C., Stirn, C.N., Isenbeck-Schröter, M. (2019): Phosphate Induced Arsenic Mobilization as a Potentially Effective In-Situ Remediation Technique—Preliminary Column Tests. *Water* 11: 2364.

Riemann, D., Müller, J., Knöchel, C., Maier, M., Isenbeck-Schröter, M. (2017): Mobilisierung von Arsen – eine Alternative der Grundwassersanierung. ITVA-Altlastensymposium, 30.-31.03.2017

Urban, U. & Schirra, E. (2014): Lampertheim-Neuschloß – 8 Jahre Großbaustelle im Wohngebiet. ITVA Altlastensymposium, 20.-21.03.2014