



B. Merkel, H. Schaeben, Ch. Wolkersdorfer, A. Hasche (Hrsg.)
GIS - Geoscience Applications and Developments
Treatment Technologies for Mining Impacted Water



Wissenschaftliche Mitteilungen

INSTITUT FÜR GEOLOGIE

25

Freiberg

2004

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG
Institut für Geologie

Wissenschaftliche Mitteilungen

25

Freiberg
2004

B. Merkel, H. Schaeben, Ch. Wolkersdorfer, A. Hasche (Hrsg.)

GIS - Geoscience Applications and Developments /
Treatment Technologies for Mining Impacted Water

Proceedingsband zu den Workshops am Geologischen Institut
der TU Bergakademie Freiberg am 18. Juni 2004

*29 Beiträge, 173 Seiten, 117 Abbildungen, 23 Tabellen,
215 Literaturstellen*

Herausgeber: Technische Universität Bergakademie Freiberg
Institut für Geologie

Förderkreis Freiburger Geologie

Internet: http://www.geo.tu-freiberg.de/publikationen/wiss_mitteilungen.html

**Redaktion und
Manuskriptannahme:** TU Bergakademie Freiberg
Institut für Geologie
Dr. P. G. Dietrich
Gustav-Zeuner-Straße 12
09596 Freiberg
☎ + 49(0)3731/39-2789
Fax + 49(0)3731/39-2720
E-Mail dietrip@geo.tu-freiberg.de

Vertrieb: Akademische Buchhandlung
Inh. B. Hackel
Merbachstraße
Postfach 1445
09599 Freiberg
☎ + 49(0)3731/22198
Fax + 49(0)3731/22644

ISSN 1433-1284

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ist ohne die Zustimmung des Verlages außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Für den Inhalt sind allein die Autoren verantwortlich.

© Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2004
Gesamtherstellung: Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg

Printed in Germany

TU BERGAKADEMIE FREIBERG

55. Berg- und Hüttenmännischer Tag



“GIS – Geoscience Applications and
Developments”

“Treatment Technologies for Mining
Impacted Water”

18. Juni 2004



Institut für Geologie

Prof. Dr. Broder Merkel

Prof. Dr. Helmut Schaeben

Dr. Christian Wolkersdorfer

Dipl.-Geol. Andrea Hasche



Inhaltsverzeichnis

Vorwort	7
GIS – Geoscience Applications and Developments	9
<i>Apel, M.</i> Standards für den Datenaustausch in der Geologie – Pro und Contra GML.....	9
<i>Auräth, T.</i> Stand des „GeoGovernment“ in der sächsischen Landesverwaltung	13
<i>Baumann, P.</i> Die Verwaltung großvolumiger Geo-Rasterdaten in Standard-Datenbanken	15
<i>Elfers, H.</i> Informationssysteme Hydrogeologische Karten des Geologischen Dienstes NRW.....	23
<i>Haase, M.; Fritz, M.</i> Geographische Informationsverarbeitung ohne GIS – geht das?.....	25
<i>Hedel, R.</i> GIS-basierte Kompromissoptimierung und Fuzzy Modellierung als Methoden zur multikriteriellen Eignungsbewertung von Flächennutzungsoptionen	27
<i>Hild, S.</i> Multitemporale GIS-basierte Reisezeitmodellierung und -kartierung des sächsischen Bahnverkehrs	29
<i>Jany, S.</i> Basisgrundlage für Desastermanagement – Digitale Höhenmodelle generiert mit Airborne Laser Scanning – Anwendungen aus Projekten	33
<i>Kahnt, R.; Lochmann, K.</i> Datenbank-gekoppelte räumliche Interpolation	39
<i>Lochter, F.</i> XML-Exportformat der Staatlichen Geologischen Dienste Deutschlands (SGD) für Bohrdaten	43
<i>Spörlein, T.; Wagner, B.; Schäfer, B.; Strobl, Ch.; Mikulla, Ch.; Barth, A.; Sieste, M.</i> Flächendatenbank für die hydrogeologische Karte von Bayern: Konzept, Fachdatenmodell, Realisierung.....	47
<i>Steinborn, H.; Krentz, O.; Felix, M.</i> Aktueller Stand zur Einführung der 3D-Modellierungssoftware Gocad im LfUG am Beispiel von Zwickau-Schedewitz	53
<i>Torchala, B.; Wolfert, A.; Imm, M.; Kulke, M.; Barth, A.; Kunze, S.</i> Web-GIS-Technologie und Anwendungsbeispiele.....	61
<i>Zechendorf, U.</i> Webbasierte Geodienste der Landesvermessung Sachsen (Stand 1.5.2004).....	65
<i>Autorenverzeichnis</i>	175

Treatment Technologies for Mining Impacted Water	73
<i>Bilek, F.</i>	
Reduktive In-situ-Reinigung von bergbaubeeinflussten Grundwasserströmen durch aktive reaktive Zonen – Prognose einer Behandlungsmaßnahme unter kippentypischen geochemischen Randbedingungen	73
<i>Burghardt, D.; Kassahun, A.</i>	
Design of a treatment zone technology for in-situ immobilisation of uranium and arsenic	79
<i>Geistlinger, H.; Lazik, D.; Beckmann, A.; Krauss, G.</i>	
Interpretation von Gas-Tracer-Versuchen zur Abschätzung des Sättigungszustandes von in-situ Gaswänden	85
<i>Hasche, A.; Wolkersdorfer, Ch.</i>	
Mine Water Treatment with a Pilot Scale RAPS-System	93
<i>Hüttl, M.; Paul, M.</i>	
WBA Ronneburg – Wasserbehandlung nach dem HDS-Verfahren	101
<i>Kalin, M.</i>	
Passive mine water treatment: The correct approach?	107
<i>Kießig, G.; Kunze, Ch.; Kückler, A.; Zellmer, A.; Meyer, J.; Kalin, M.</i>	
Kostengünstige passive Nachsorgelösung mit einem Constructed Wetland auf der Grundlage von Prognosen der Entwicklung des Flutungswassers der Grube Pöhla	113
<i>Merkel, B.</i>	
Thermodynamic and kinetically modeling of arsenic removal from water	119
<i>Nordstrom, K.</i>	
Negative pH, efflorescent mineralogy, and the challenge of environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California	125
<i>Schmeide, K.; Bernhard, G.; Keil, D.; Buschmann, H.-J.; Praschak, D.</i>	
Separation of uranium(VI) from aqueous solution by textile bound calix[6]arenes	133
<i>Schöner, A.; Sauter, M.; Büchel, G.</i>	
Untersuchungen zur Rückhaltung von Uran in Wetlands	141
<i>Schöpke, R.</i>	
Gefährdungsminderung durch Untergrundbehandlung	147
<i>Stoica, L.; Irimia, A.; Constantin, C.</i>	
Removal of As(V) from Mine Waters by Sorptive Flotation	153
<i>Stoica, L.; Dima, G.; Constantin, C.; Roman, S.</i>	
Removal of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Mining Systems by Flotation Techniques	159
<i>Wisotzky, F.</i>	
Mitigation of acid mine drainage problems by addition of limestone at the Rhineland lignite mining area (Germany)	167
<i>Autorenverzeichnis</i>	175

Vorwort

GIS-Systeme und Reinigungstechnologien für Grubenwässer – zunächst scheinen die beiden Themen keine Berührungspunkte zu haben. Doch besonders in den Vereinigten Staaten von Amerika hat sich in den zurückliegenden Jahren eine Erkundungstechnik für Grubenwässer entwickelt, die auf Fernerkundungsdaten und GIS-Techniken basiert. Im Rahmen des EU-Entwurfs für eine „Bergbauabfallverordnung“ wird vermutlich eine flächenhafte Erhebung von Grubenwässern aus dem Bergbau vorgeschrieben werden. Auch in diesem Zusammenhang wird die Anwendung von GIS-Techniken – und nicht nur die Datendarstellung, sondern vor allem die Auswertung – große Bedeutung erlangen. Daher waren die Herausgeber der Meinung, ein gemeinsamer Tagungsband stellt für beide Disziplinen einen Erfahrungszuwachs dar. Gleichzeitig stehen die Organisatoren stellvertretend für die drei Säulen des Geo-Kompetenz-Zentrums Freiberg: beratende Unternehmen der Geobranche, Behörden und Ämter des öffentlichen Dienstes und die Technische Universität Bergakademie Freiberg.

GIS-Techniken und die Reinigung von Grubenwässern besitzen bei den beteiligten Geowissenschaftlern, Planern und Ingenieuren eine große praktische Bedeutung und sie sind von anhaltender Aktualität. Daher wollen wir im Rahmen des „55. Berg- und Hüttenmännischen Tages 2004“ durch die teilweise Zusammenlegung der beiden Kolloquien eine Gelegenheit zum interdisziplinären Erfahrungs- und Ideenaustausch bieten. Während das GIS-Kolloquium nunmehr zum dritten Male erfolgreich stattfinden kann, findet das Grubenwasser-Kolloquium an der Bergakademie erstmalig statt und konnte Fachleute aus der ganzen Welt anziehen.

In den GIS-Beiträgen sollen vor allem Ergebnisse und Erfahrungen bei geowissenschaftlichen Anwendungen von Geographischen Informationssystemen und weitergehende Anforderungen an zu entwickelnde geowissenschaftliche Informationssysteme aus der Praxis vorgestellt werden, die neue Entwicklungen in der Geoinformatik begründen, und methodische Neuheiten und ihre geowissenschaftliche Anwendbarkeit verbreitet werden. Die Autoren repräsentieren dabei das gleiche Spektrum wie die Organisatoren, ohne dabei auf die Region Freiberg oder Sachsen beschränkt zu sein. Einige Beiträge sind den aktuellen – nicht nur fachlichen, sondern auch politischen – Diskussionen und diversen Aktivitäten zur Entwicklung von „Geodaten – Infrastruktur“, „virtuellen Marktplätzen für Geodaten“, „eGovernment“ und „Geo-Portal“ sowie der grundlegenden Frage eines Standardmodells für Geodaten gewidmet.

Bei den Beiträgen über Grubenwasserreinigung wird ein guter Überblick über die derzeit wichtigsten Technologien gegeben und neue innovative Ansätze zur Behandlung von Grubenwässern dargestellt. Dabei zeigt sich, dass in den zurückliegenden Jahren seit der ersten Internationalen Tagung „Uranium Mining and Hydrogeology“ (UMH I) im Jahre 1995 eine positive Kehrtwende bei der Behandlung von Grubenwässern eingetreten ist. Während damals in Deutschland nur wenige von der praktischen Bedeutung passiver Systeme überzeugt waren, hat sich diese Sichtweise zwischenzeitlich gewandelt, wie die hier vorgestellten Beiträge zeigen. Dennoch haben aktive Systeme, wie einige der Beiträge belegen, vielerorts einen deutlichen ökonomischen und ökologischen Vorteil gegenüber anderen Verfahren.

Insgesamt versprechen wir uns von unseren Kolloquien, dass sie dazu beitragen, praktische Erfahrungen, Wissen und zukunftsweisende Ideen unter Anwendern und Entwicklern auszutauschen und dabei auch „Neulingen“ einen Einstieg in die Problematiken ermöglichen. Wir wünschen uns allen in diesem Sinne erfolgreiche Kolloquien und Ihnen einen angenehmen Aufenthalt an der Bergakademie und in Freiberg.

Freiberg/Sachsen, den 10. Juni 2004

Prof. Dr. Helmut SCHAE BEN

Dr. Andreas BARTH

Dr. Werner PÄLCHEN

Prof. Dr. Broder J. MERKEL

Dr. Christian WOLKERSDORFER

Dipl.-Geol. Andrea HASCHE



Standards für den Datenaustausch in der Geologie:

pro und contra GML

Marcus Apel

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Mathematische Geologie und Geoinformatik, Bernhard-von-Cotta-Straße 2, 09596 Freiberg/Sachsen, Email: marcus.apel@geo.tu-freiberg.de

GML ist eine XML- basierte Sprache zur Repräsentation von georeferenzierten Daten. Sie wurde vom OpenGIS Konsortiums (OGC) entwickelt. GML- kompatible Datenmodelle können zur Datenspeicherung in Datenbanken genutzt werden. Dieser Standard erlaubt darüber hinaus den effizienten Austausch von Geodaten zwischen Datenbanken, Mapservern, und Nutzeranwendungen wie z.B. GIS und Internet.

Dieser Artikel zeigt, wie GML für geologische Datenmodelle genutzt werden kann. Dabei werden Vor- und Nachteile im Hinblick auf geologische Aufschluss- und Modelldaten beleuchtet und eine GML-kompatible Lösung vorgeschlagen.

1 Einführung

1.1 Bedeutung von Standards für Geodaten

Mit der rasch zunehmenden Verbreitung und Vernetzung von GIS gewinnen Standards rasch an Bedeutung. Wichtige Ursachen sind:

- Produktivitätssteigerung von Unternehmen und Behörden durch die Nutzung standardisierter Programmschnittstellen, Austauschformate, und wieder verwendbarer Softwarekomponenten
- Standardisierung wird auf einer systemneutralen Daten- und Modellierungsebene geführt; damit Investitionsschutz durch Herstellerunabhängigkeit
- alle Beteiligten sprechen die gleiche "Sprache", damit bessere Konsistenz der Daten und Vermeidung von Informationsverlusten

1.2 Stellung des OpenGIS Consortium (OGC) und GML

OGC ist ein 1994 gegründetes internationales Konsortium mit Mitgliedern aus Industrie, Verwaltung und Hochschulen, welches sich die Schaffung von offenen Standards für den Umgang mit Geodaten zum Ziel gesetzt hat. GML ist Bestandteil einer ganzen Serie von Geonomen des OGC. Eine detaillierte Aufstellung aller OGC Standards ist unter www.opengis.org zu

finden. GML basiert auf weiteren wichtigen internationalen Standards:

- Object Management Group (OMG) Standards rund um UML (UML, MOF, XMI, MDA) zur objektorientierten Modellierung von Daten und Prozessen
- World Wide Web Consortium (W3C) Standards rund um XML (XML, XML Schema, XLink, XSLT etc.)

1.3 XML - Merkmale

In einer Mark-up Sprache wird der Inhalt eines Dokuments durch besondere Markup Elemente strukturiert. XML ist eine Metasprache zur Definition von Markup Sprachen, wie z.B. HTML, SVG und GML. Vorteile von XML-basierter Datenspeicherung sind:

- klare Trennung von Inhalt (Daten) und Darstellung (z.B graphisch oder Text)
- einfache Integration von geographischen und nicht-geographischen Daten
- ein Framework zur Entwicklung untereinander kompatibler Anwendungen.

XML als Datenformat bietet im Zusammenspiel mit XSLT und SVG viele Vorteile für die graphische Repräsentation und für Endnutzer editierbare Karten. Deren Definition erfolgt in XML Schema Dokumenten. XML Schema ist – wie XML selbst – zwar grundsätzlich durch Menschen lesbar, aber primär für eine möglichst einfache Verarbeitung durch Computer entwickelt.

Das Lesen und Interpretieren von XML Schema wird durch eine Reihe von XML Parsern in Programmiersprachen oder in vollständigen Softwaretools unterstützt. XML Schema ist mächtig genug, um die grundlegenden Konzepte von objektorientierten Sprachen abzubilden:

- Vererbung kann über die Elemente <extension> und <restriction> modelliert werden
- Abstrakte Klassen werden durch Substitution Groups unterstützt
- primitive Datentypen (String, Integer, Float, etc.) sind Teil der XML Schema Spezifikation XML Namespaces
- Verschiedene XML Schemas können gleichzeitig genutzt werden (durch import/ include)

Mit XLink kann man innerhalb eines XML Dokuments Beziehungen zwischen resources und locators definieren. Eine resource bezeichnet ein XML- Element im gleichen Dokument wie die Link-Definition. Ein locator identifiziert eine externe Quelle bei der es sich nicht um ein XML- Dokument handeln muss. Mit XLink kann man gerichtete Graphen beschreiben.

1.4 GML - Merkmale

GML ermöglicht es geographische Objekte entsprechend den OGC Abstract Specifications zu modellieren. In GML finden die folgenden 2 Datenmodell Darstellungen Verwendung:

- GML-Applikationsschema (normativ)
- UML-Klassendiagramm (informativ)

Die Modellbeschreibung erfolgt in GML primär in der Form von XML Schema. Allerdings sind sämtliche GML-Basis-Schemas, wie zum Beispiel feature.xsd oder topology.xsd auch in der Form von UML-Klassendiagrammen dokumentiert. Zurzeit laufen Bestrebungen zur Aufwertung von UML als eigentlichem Modellierungsmechanismus mit der Möglichkeit der Ableitung der entsprechenden GML-Applikationsschemas.

Als GML **Datentypen** können die ca. 42 Standard-Typen von XML-Schema, die in den GML-Basis-Schemas vordefinierten Datentypen und selbst definierte Typen verwendet werden. Eine Typendefinition kann dabei im ganzen Namensraum verwendet werden.

Das **Geometriemodell** von GML (XML Schema: geometry.xsd) folgt demjenigen vom Topic 1 der OGC Abstract Specification (entspricht

ISO 19107). Unter anderem können Punkte (Point, 0d), Polylinien und Polygone (Curve, 1d), triangulierte Flächen (Surface, 2d) und Volumenkörper (Solid, 3d) modelliert werden.

Abstrahierte Phänomene der Realwelt werden in GML als **Feature** (XML Schema: feature.xsd) bezeichnet und sind gleichbedeutend mit Geo-Objekt. Ein Feature kann als Typ (Abstraktion) oder auch als Instanz (Repräsentation) vorkommen. Eine Feature Collection, kann selbst auch als Feature betrachtet werden.

Der Zustand eines Features ist durch ein Set von **Properties** (Name, Typ und Wert) definiert. Typ-Definitionen legen die Anzahl, Namen und Wertebereiche von Eigenschaften fest, die ein Feature haben darf. Features können geometrische, aber auch andere Eigenschaften haben. Die geographischen Eigenschaften werden mittels den aus geometry.xsd importierten Geometrie-Typen gespeichert. Gewisse Eigenschaften wie etwa Position oder Ausdehnung werden sicher von den meisten Features benötigt. Um für solche gewöhnlichen Eigenschaften eine einheitliche Namensgebung zu erreichen definiert feature.xsd eine Reihe von Namen. Über die Semantik werden hier allerdings keine Aussagen gemacht.

Beziehungen zwischen GML-Features werden entweder durch das direkte Einsetzen des untergeordneten Elementes in das übergeordnete Element ("by value"), oder mit XLink ("by reference") beschrieben.

1.5 GML Application Schema

Geometry.xsd und feature.xsd bilden ein Framework für die Erstellung von Datenmodellen für Anwendungen (Application Schema), die GML Elemente erweitern oder einschränken. Für die Nutzung des Frameworks gelten die folgenden Richtlinien:

- die grundlegenden GML-Elemente dürfen nicht verändert werden, neue Typen/Elemente werden durch Erweiterung der GML Basistypen erzeugt
- neue Feature Elemente erweitern AbstractFeatureType
- neue Geometrie-Typen erweitern AbstractGeometryType
- neue geometrische Eigenschaften erweitern GeometryPropertyType

2 Bewertung des GML Daten-Modells für die Geologie

Das GML Datenmodell ist *feature*-orientiert. Die abgebildete Welt besteht aus Objekten, die beschreibende Eigenschaften (Attribute) und Verhalten (Funktionen) besitzen. Einige Attribute sind räumlich. Deren Werte definieren die Lage und Form geometrischer Objekte. Features sind durch Beziehungen verbunden und erhalten über Metadaten einen Zusammenhang, Semantik (*Feature Type*), und Semiotik (*Cartography*, vgl. Abbildung 1). Diese Sichtweise repräsentiert die geologischen Verhältnisse als eindeutig und unfragwürdig. Demgegenüber sind in den Geowissenschaften grundsätzlich zwei verschiedene Arten von Daten vorhanden:

- Fakten (z.B. Beobachtungen, Messwerte, Gesetzmäßigkeiten) und
- Modelle (z.B. geologische Karten und Profile, 3d Modelle).

Um Daten entsprechend zu qualifizieren, kann man in GML Metadaten - so genannte Feature Catalogs - nutzen. Damit ist jedoch die Semantik von Geomodellen unzureichend beschrieben. Vor allem in der Wissenschaft sind Modelle oft zahlreich, widersprüchlich, und Veränderungen unterworfen und daher nicht Fakten gleichzusetzen. Da geowissenschaftliches Arbeiten bestrebt ist räumlich-zeitliche Geomodelle zu erstellen, muss das Datenmodell sowohl Fakten als auch die Erstellung räumlich-zeitlicher Geomodelle unterstützen.

Das logische ISO/OpenGIS-Datenmodell umfasst vier Abstraktionsniveaus: *Meta-Metamodel*, *Metamodel*, *Model* und *Instance*. Das Meta-Metamodel spezifiziert Datenmodellierungssprachen wie UML, das Metamodel nutzt diese Sprache um Feature-Typen zu spezifizieren, die Modell-Ebene definiert darauf basierende nutzergruppen- und anwendungsspezifische Features, und Instanzen sind die eigentlichen Geodaten. Um geowissenschaftliches Modelldenken zu unterstützen, ist es notwendig Feature Catalogs (d.h. Modelle) als Daten zu betrachten und nicht als Meta-Daten. Damit können Geomodelle einen Zustand, Verhalten, und Beziehungen besitzen. Geologische Situationen können auf somit, auch in einer Menge, unterschiedlichen Modellen abgebildet werden.

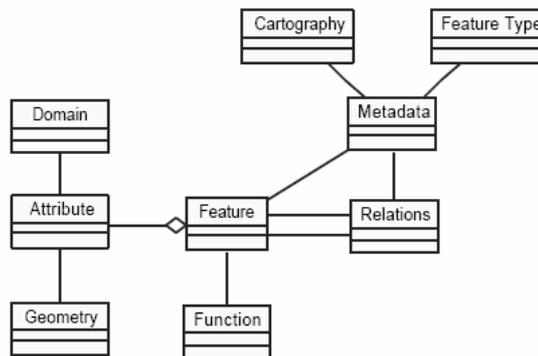


Abb. 1: Vereinfachtes GML Datenmodell.

3 Ein Geomodel-orientiertes Datenmodell

Im OpenGIS Datenmodell wird zwischen Feature Types und Attribute Domains unterschieden. Feature Types bezeichnen reale Objekte (z.B. "Bohrung"), während Attribute Domain den Wertebereich von Eigenschaften von Objekten (z.B. "Verrohrung") festlegt. Jedoch kann es vorkommen dass sich Feature Type und Attribute Domain überlappen: beispielsweise kann "Rhyolith" sowohl ein Feature (z.B. ein Polygon auf einer Karte) als auch einen petrographischen Domain-Wert eines Features repräsentieren. Eine Lösung wäre, Domain Value Definitions und Feature Definitions zusammenzufassen. Ein solcher Catalog entspräche einem konzeptionellen Klassifikationsschema für Geomodelle. Damit ihr Kontext umfassend festgelegt werden kann, sollten geowissenschaftliche Modelle Funktionen, Attribute und Beziehungen zu anderen Modellen, Feature Types und Instances besitzen.

Ein modellorientiertes Datenmodell erschwert die Identifikation von Feature Types und Instances. Das beruht auf Erkenntnis dass in einem Geomodel die Identität eine Features nicht eindeutig durch eine Menge von persistenten Eigenschaften bestimmt ist: Attribute, Funktionen, Beziehungen müssen transient definiert werden, da sie sich im Verlauf des Geomodellierungsprozesses ändern können. Demzufolge ist es notwendig, die Konzepte und Geomodellierungsparameter im Datenmodell zu erfassen. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- 1) Mit unterschiedlichen Konzepten erstellte Geomodelle, einschließlich Simulationen. Die einzelnen Geomodelle müssen durch Dokumentation der Konzepte und Modellierungsparameter im Datenmodell reproduzierbar gespeichert werden.

- 2) Mit unterschiedlicher Datengrundlage erstellte Geomodelle. Diese können durch Versionierung der konzeptionell identischen Geomodelle eines Gebietes gespeichert werden. Inkrementelle (d.h. lokale) Versionierung ist bei Geomodellierung mit lokal und global optimierenden Interpolationsalgorithmen wie z.B. DSI nicht sinnvoll.

Abbildung 2 zeigt ein Diagramm, das die wesentlichen konzeptionellen Elemente und Assoziationen enthält: Aufschlusspunkte (ObservationPoints) umfassen eine Eigenschaftsbeschreibung, die auf geowissenschaftlichen Konzepten beruht. Entsprechend geowissenschaftlicher Konzepte, wie z.B. Stratigraphie, wird ein Geomodel bestehend aus einer Menge von Geoobjekten erstellt. Diese Geoobjekte bestehen aus interpolierten Modelldaten und Aufschlussdaten (ObservationPoints). Diese Unterscheidung zwischen Modelldaten und Aufschlussdaten ist auch in Abbildung 3 zu ersehen, die in vereinfachter Form das logische Datenmodell in UML darstellt.

Ein Geomodellierungsprojekt ("GISTriXP") enthält eine Menge Aufschlusspunkte (ObservationPointSet) und geophysikalische Modelle (vorläufig nicht enthalten) als Referenz (in UML: Aggregation) und eine Menge von Geomodellen (in UML: als Komposition). Geomodelle sind 3d topologische Grenzflächenmodelle (boundary representation) zur Modellierung von Strukturen und 3d Gittermodelle (z.B. Voxel) zur Modellierung von Eigenschaften. Der wichtigste Unterschied zum GML-Datenmodell ist: Jedes Modellobjekt enthält Referenzen auf die Ausgangsdaten sowie eine konzeptionelle geologische Beschreibung und ist damit reproduzierbar und dynamisch veränderbar. Von der UML-Repräsentation wurden XML Schemas erstellt, die weitgehend GML-kompatibel sind. Das betrifft unter anderem die Geometrie, Eigenschaften, Metadaten und einfache Datentypen.

4 Zusammenfassung

Das dem GML-Standard des OpenGIS Consortium zugrundeliegende Datenmodell wurde auf die

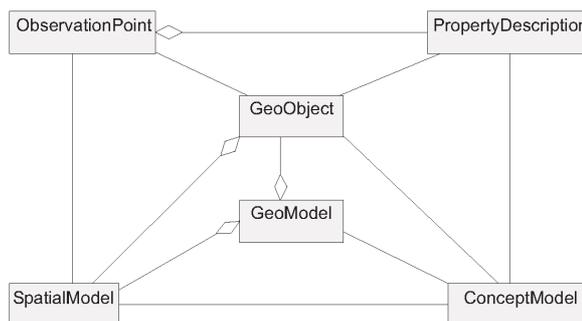


Abb. 2: UML-Entwurf eines konzeptionellen Datenmodells für Aufschlusspunkte und Geomodelle.

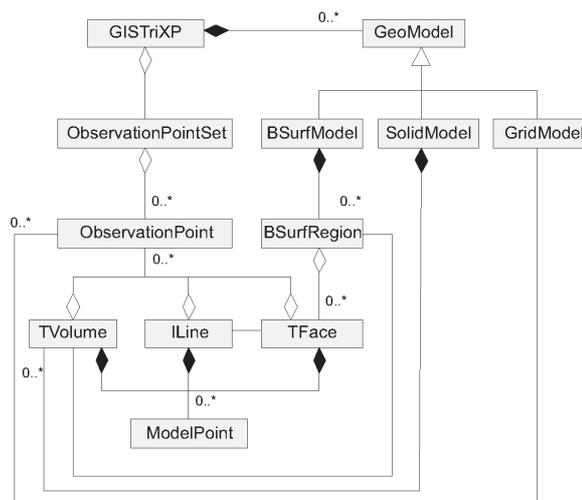


Abb. 3: Logisches Datenmodell eines Geomodellierungsprojektes.

Verwendbarkeit in den Geowissenschaften hin untersucht. Geomodelle besitzen im Gegensatz zu Features (wie z.B. ObservationPoints) eine intrinsische Semantik. Während unveränderliche geowissenschaftliche Primärdaten oft gut mit GML-Elementen abgebildet werden können, wird die GML-Speicherung von Geomodellen aufgrund der Trennung der Semantik von den Geoobjekten als Meta-Daten nicht empfohlen. Für Geomodelle wurde ein möglichst GML-konformes Geomodel-Applikationsschema entwickelt. Dieses umfasst eine Beschreibung der geologischen Konzepte und der Parameter der Modellerstellung.

Beitrag Stand des „geoGovernment“ in der Sächsischen Landesverwaltung

Tilo Auräth

Sächsische Staatskanzlei, Referat KoBIT, Archivstraße 1, 01097 Dresden,
E-Mail: tilo.auraeth@dd.sk.sachsen.de

1 Zusammenfassung des Vortrags

eGovernment ist heute für die öffentlichen Verwaltungen in der Bundesrepublik wichtiger denn je. Auch im Freistaat werden erhebliche Anstrengungen unternommen, öffentliche Verwaltungsdienstleistungen auf Basis moderner Informationstechnologien zur Verfügung zu stellen. Ziel dabei ist es, mehr Bürgernähe zu erreichen, günstigere Rahmenbedingungen für die Wirtschaft zu schaffen sowie das Verhältnis von Aufwand und Wirkung des Verwaltungshandelns zu verbessern. Der eGovernment-Fahrplan der sächsischen Landesregierung zeichnet den Weg für das Erreichen dieser Ziele vor. Erste konkrete Ergebnisse sind bereits messbar. So wurden bis zum März 2004 bereits zwanzig eGovernment-Projekte fertig gestellt.

Auch der Bereich des Geoinformationswesens ist eng verflochten mit dem eGovernment. Geoinformationen werden zukünftig einen wesentlichen Beitrag zur effektiven Abwicklung von

geschäftlichen Prozessen im Zusammenhang mit Regieren und Verwalten leisten. So ist es beispielsweise geplant, eine eGovernment-Basiskomponente für Geodaten in der sächsischen Landesverwaltung aufzubauen. Diese Basiskomponente soll Transparenz über vorhandene Geodaten schaffen sowie den Zugang zu Geoinformationen der Landesverwaltung über moderne Internettechnologien für autorisierte Nutzer ermöglichen. Um dies zu erreichen, sind jedoch verschiedene Voraussetzungen zu erfüllen. Technische Standards spielen eine entscheidende Rolle, um die dezentral verteilten Geodaten in einem heterogenen Anwendungsumfeld verfügbar zu machen. Erste Ansätze einer GeoDienste-basierten Infrastruktur sind in der Landesverwaltung zu erkennen.

Zukünftig gilt es – unter Berücksichtigung rechtlicher und organisatorischer Rahmenbedingungen – GeoDienste als feste Größe in das eGovernment einzubetten.



Die Verwaltung großvolumiger Geo-Rasterdaten in Standard-Datenbanken

Peter Baumann

Rasdaman GmbH, FORWISS (Bavarian Research Center for Knowledge-based Systems), E-Mail: baumann@rasdaman.com

Rasterdaten gewinnen als Ergänzung zu den klassischen Vektordaten im GIS rapide an Bedeutung. Die Gründe sind sowohl anwendungsseitig als auch technisch: Rasterdaten erhöhen den Nutzen kartographischer Produkte auf Grund ihrer Anschaulichkeit, der zusätzlichen Informationen sowie des oftmals höheren Aktualitätsgrads im Vergleich zu Vektordaten. Zudem wird der Zugang zu aktuellen Nah- und Fernerkundungsdaten immer kostengünstiger, und die verfügbaren Speichertechnologien sind mittlerweile ausreichend, um auch großvolumige Bildarchive im Direktzugriff zu halten.

Ein relativ junger Trend ist, diese Rasterdaten nicht wie bisher als Dateien vorzuhalten, sondern im Zuge einer integrierten Informationsverwaltung mit Meta- und Vektordaten zusammen in einer Datenbank vorzuhalten und via Internet anzubieten. Aus Datenbanksicht ergeben sich daraus neue Anforderungen, welche dazu zwingen, zentrale Systemkomponenten neu zu überdenken.

In diesem Beitrag diskutieren wir die Möglichkeiten der Datenbankunterstützung für Mehrwertdienste auf multidimensionalen Rasterdaten. Wie wir zeigen, lässt sich die Standard-Datenbanksprache SQL in natürlicher Weise um Operationen auf Rasterdaten erweitern, so dass sich ein breites Feld von Analyseaufgaben damit erledigen lässt. Wir veranschaulichen dies an Hand von implementierten Fallbeispielen auf Basis des Systems rasdaman, dem historisch ersten System mit Anfrageunterstützung für multidimensionale Rasterdaten.

1 Einleitung

Traditionell werden Luft/Satellitenbilder und andere Rasterdaten im Dateisystem gehalten, während die Ablage von Meta- und Vektordaten in Datenbanken heutzutage mehr oder weniger Standard ist. Nun ist flexible Suche und Auswertung auf großen Datenvolumina und unabhängig von Ausgangs- und Zielformaten die traditionelle Domäne von Datenbanksystemen (DBSen).

Das Konzept einer Anfragesprache, welche dem Anwender (besser: dem Anwenderprogramm, denn die Vorstellung von SQL als einer „natürlichen“ Sprache, geeignet für Endanwender, ist längst vom Tisch; SQL ist heute die Kommunikationssprache zwischen Anwendungsprogramm und Datenbanksystem) vielfältige Freiheit im Zugriff erlauben und gleichzeitig server-intern umfangreiche automatisierte Optimierungsmöglichkeiten zulassen, hat sich in vielen Anwendungsfeldern bewährt – von administrativbetriebswirtschaftlichen Applikationen über CAD bis zur Geoinformatik. Für Bilder und, allgemeiner, multidimensionale Rasterdaten sind adäquate Anfragetechniken allerdings erst in jüngerer Zeit entstanden.

Beispiele für solche multidimensionale Rasterdaten oder Multidimensionale Diskrete Daten (MDD) sind skalare Messreihen (1D) wie Temperatur oder Radioaktivität, 2D-Satellitenbilder kombiniert zu großen blattschnittfreien Karten der Erdoberfläche, 3D-Zeitreihen von Satellitenbildern (x/y/t) sowie geophysikalische Daten (x/y/z) und 4D-Klimamodelle (x/y/z/t).

Aus Datenbanksicht wird die Situation verkompliziert dadurch, dass offenbar eine große Vielfalt von MDD-Typen existiert. Herausforderungen ergeben sich aus der strukturellen Vielfalt, komplexen Auswertoperationen, und dem schieren Datenvolumen. In der Tat stellt sich heraus, dass es nicht ausreicht, einfach SQL um MDD-Operationen zu erweitern. Effiziente MDD-Unterstützung erfordert ein Überdenken der Architektur von Datenbanksystemen und die Komponenten auf die neuen Anforderungen auszurichten.

In diesem Beitrag stellen wir unsere Arbeiten auf dem Gebiet anwendungsunabhängiger Datenbankunterstützung für MDD vor. Basierend auf der Middleware rasdaman („raster data manager“) zeigen wir, wie MDD-Datenbanken so

analysiert werden können, dass dem Anwender semantisch angemessene Information präsentiert wird, welche direkt und ohne komplexe Applikationslogik aus den Basisdaten abgeleitet wird. Den Schwerpunkt legen wir auf die einheitliche Behandlung unterschiedlich-dimensionaler Rasterobjekte.

In Abschnitt 2 geben wir eine kurze Einführung in die *rasdaman*-Anfragesprache, gefolgt von einer Übersicht über die Systemarchitektur. In Abschnitt 3 diskutieren wir geo-relevante Anwendungen unterschiedlicher Dimensionalität. Eine Zusammenfassung mit Ausblick auf weitere Forschungsthemen findet sich in Abschnitt 4.

2 Dimensionsübergreifende Manipulation von Rasterdaten

Das konzeptuelle Modell von *rasdaman* basiert auf Arrays (im programmiertechnischen Sinn), welche von beliebiger Dimension und raumzeitlicher Ausdehnung sein können. Als Zellentypen sind alle in C/C++ möglichen Datentypen erlaubt, mit Ausnahme von Zeigern. Dem relationalen Paradigma folgend unterstützt *rasdaman* Mengen von Arrays. Eine *rasdaman*-Datenbank kann damit als eine Menge von zweispaltigen Tabellen aufgefasst werden, deren jede eine array-wertige Spalte (Attribut) enthält sowie einen systemgenerierten Objektidentifikator (OID).

Die Anfragesprache von *rasdaman*, *rasql*, basiert auf einer eigens dafür entwickelten Array-Algebra (BAUMANN 1999) und erweitert das ISO-standardisierte SQL92 um deklarative MDD-Operatoren. Wie bei SQL (vgl. www.sql.org) liefern *rasql*-Anfragen mengenwertige Resultate zurück. Die server-basierte Auswertung nutzt algebraische Optimierung (REINER et al. 2002) und eine spezialisierte Speicherverwaltung (FURTADO & BAUMANN 1999).

2.1 MDD-Retrieval

Wir stellen im Folgenden die wichtigsten Basisoperationen vor; sie lassen sich zu beliebig komplexen Ausdrücken kombinieren.

2.1.1 Ausschnittsbildung

Dies umfaßt *Trimmen* (rechteckige Ausschnitte) und *Schnitte* (Extraktion von niedrigerdimensionalen Schichten).

Beispiel 1

Die folgende Anfrage extrahiert einen 2000x3000 Ausschnitt von jedem Landsat-Bild in der Tabelle („Kollektion“) *LandsatCollection*:

```
SELECT c[ 1001:3000, 1001:4000 ]
FROM   LandsatCollection AS c
```

Beispiel 2

Nehmen wir an, *ClimateCollection* enthält einen 4D-Datenwürfel mit den Dimensionen *x*, *y*, *z* und *t*. Dann extrahiert die folgende Anfrage daraus einen 3D-Würfel bei Position *t=1020*:

```
SELECT c[ 1020, ** , ** , ** ]
FROM   ClimateCollection AS c
```

2.1.2 Induzierte Operationen

Für jede Operation, welche auf dem Zellentyp eines MDD-Objekts definiert ist, existiert eine korrespondierende sogenannte induzierte Operation, welche die Basis-Operation simultan auf jede Zelle eines MDD anwendet. Sowohl einstellige Operationen lassen sich induzieren (z.B. Record-Zugriff oder Kontrasterhöhung) als auch binäre Operationen (z.B. Maskierung eines Bilds).

Beispiel 3

"Band 3 von allen Landsat TM Bildern, mit Intensität reduziert um 2":

```
SELECT c.band3 / 2
FROM   LandsatCollection AS c
```

Beispiel 4

Klassifikation, also die Abbildung von Zellwerten auf andere Werte, ist eine gebräuchliche Operation auf Fernerkundungsdaten, aber auch in anderen Bereichen wie Analyse von Geschäftsdaten. Kann diese Aufgabe vom DBS erledigt werden, so erleichtert dies nicht nur die Anwendungsentwicklung, sondern erhöht potenziell auch die Antwortgeschwindigkeit deutlich. Unser Beispiel (Abbildung 1) klassifiziert 8-bit DGMs in der Kollektion *DEMCollection* in verschiedenen Höhenlevel:

```
SELECT (d>=64 AND d<128)*1
      + (d>=128 AND d<192)*2
      + (d>=192 AND d<256)*3
FROM   DEMCollection AS d
```

Beispiel 5

Abbildung 2 zeigt die drei sichtbaren Kanäle eines Satellitenbilds der spanischen Südküste. Die folgende Anfrage maskiert – basierend auf einem einfachen Farb-Schwellwert – alle Pixel aus, welche keine Vegetation enthalten.

```
SELECT c * (c.green > 130 AND c.red < 110 AND
c.blue < 140)
FROM LandsatCollection AS c
```

Beispiel 6

In realen Applikationen lassen sich bessere Aussagen beispielsweise durch den Normalisierten Vegetationsindex (NDVI) gewinnen. Das Ergebnis wird in der folgenden Anfrage auf den Grauwert-Bereich (0..255) skaliert und auf 8-bit-Integer abgebildet:

```
SELECT (char) ( 255c * abs(c.infrared - c.red)/
(c.infrared + c.red))
FROM LandsatCollection AS c
```

Im Allgemeinen können MDD-Ausdrücke im SELECT-Teil einer Anfrage und, wenn der Ergebnistyp des Ausdrucks Boolean ist, auch im WHERE-Teil verwendet werden. Wir benötigen daher noch ein Mittel, um multidimensionale Ausdrücke zu skalaren Werten “kollabieren” zu lassen. Dazu dienen die sogenannten Condenser.

2.1.3 Ableitung von aggregierten (summarischen) Daten

Die *Condenser* – in SQL *Aggregation* genannt – erlauben die Summation über alle Werte eines Gebiets. Beispielsweise liefert der Ausdruck `count_cells(a)` die Anzahl aller Zellen in `a`, welche den Wert `true` enthalten. Der Ausdruck `sum_cells(a)` liefert die Summe aller Zellwerte, `avg_cells(a)` den Durchschnitt.

Beispiel 7

“Die Anzahl grüner Pixel in einer Landsat-Szene” (naive Form).

```
SELECT count_cells(c.green > 130 AND c.red < 110
AND c.blue < 140 )
FROM LandsatCollection AS c
```

Um solche Anfragen effizient zu beantworten, sind zwei Merkmale besonders wichtig. Zum einen sind die Anfragen so abstrakt formuliert, dass die Reihenfolge der Auswertung nicht festgelegt ist; damit kann intern eine Partitionierung der Daten erfolgen, und die Auswertung kann in der geeignetsten Reihenfolge stattfinden. Zum anderen bewirken interne Optimierungsmecha-

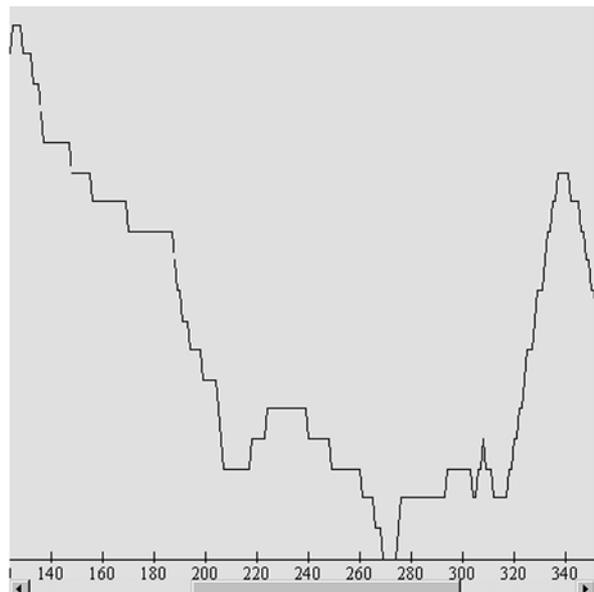
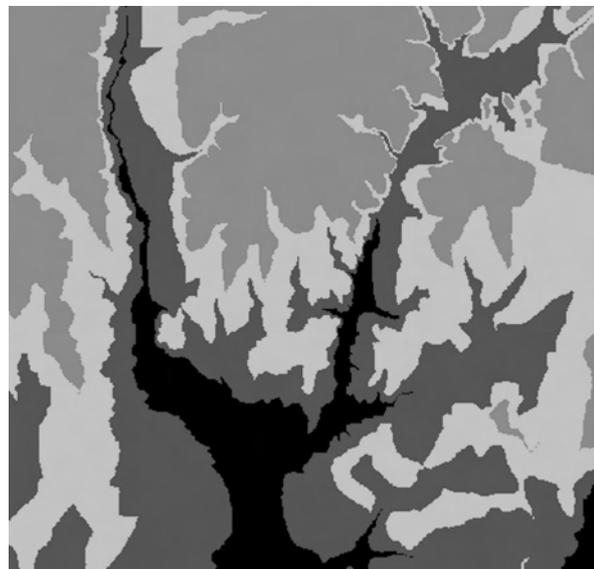
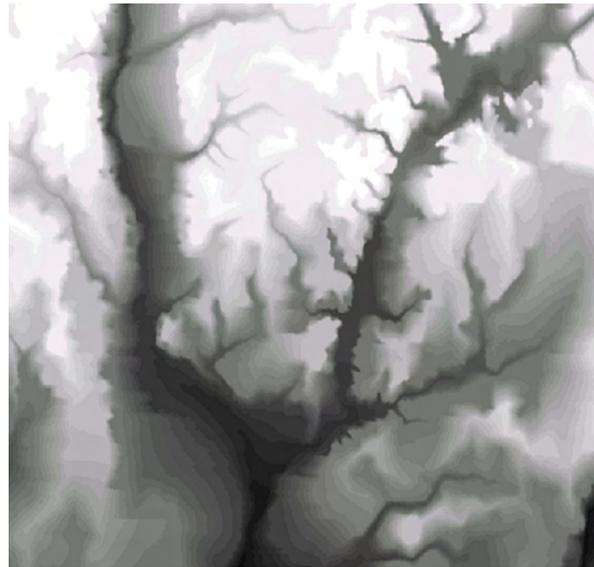


Abb. 1: Klassifikation eines 2D-DHM (oben) in 4 Höhenlevel (Mitte) und 1D-Geländeprofil (unten).

nismen, dass unabhängig von der Komplexität der Anfrage jede Zelle höchstens einmal gelesen wird.

2.1.4 Datenformate

In den bisherigen Anfragebeispielen liefert rasmadan die MDD-Resultate im Hauptspeicherformat des Clients zurück, bereit zur unmittelbaren Weiterverarbeitung. Auf Anforderung können MDDs auch in gängigen Datenformaten geladen bzw. geliefert werden (z.B. in einem Web-tauglichen Format).

Beispiel 8

“Band 3 aus den Landsat-Bildern, codiert in TIFF”:

```
SELECT tiff( c.band3 )
FROM LandsatCollection AS c
```

2.2 MDD-Speicherung

Anfragen werden möglichst nahe am großen Datenarchiv ausgewertet, nämlich im Server. Auch die Speicher- und Zugriffsoptimierung findet hier statt. Das unterliegende Speichermodell basiert auf einer multidimensionalen Partitionierung der Daten, also einer Zerlegung in kleinere MDD-Objekte, sogenannte *Kacheln* („tiles“, Abbildung 3). Mehrere Kachelungs-Strategien sind realisiert worden, von einem äquidistanten Gitter (TAMURA 1980) bis zu systemgenerierter Kachelung basierend auf Zugriffsmustern und „Hot Spots“ (FURTADO & BAUMANN 1999; FURTADO et al. 1997). Die Kacheln bilden die Einheit des Datenzugriffs im Server; jede Kachel wird in einem BLOB (Binary Large Object, also ein Bytestring ohne weitere Semantik; vgl. LORIE 1982) des relationalen DBS abgelegt, optional verlustfrei oder verlustbehaftet komprimiert. Ein Geo-Index hilft, die von einer Anfrage betroffenen Kacheln schnell zu bestimmen.

3 Anwendungsszenarien

Wir präsentieren drei ausgewählte Anwendungen, welche praktisch relevante zwei-, drei- und vierdimensionale MDD-Strukturen illustrieren (siehe N.N.) und die dort angegebene Literatur für weitere Details. Alle Applikationen werden durch dieselbe Datenbank-Technologie bedient, so dass die unterschiedliche Handhabung lediglich in den Front-Ends zum Tragen kommt.

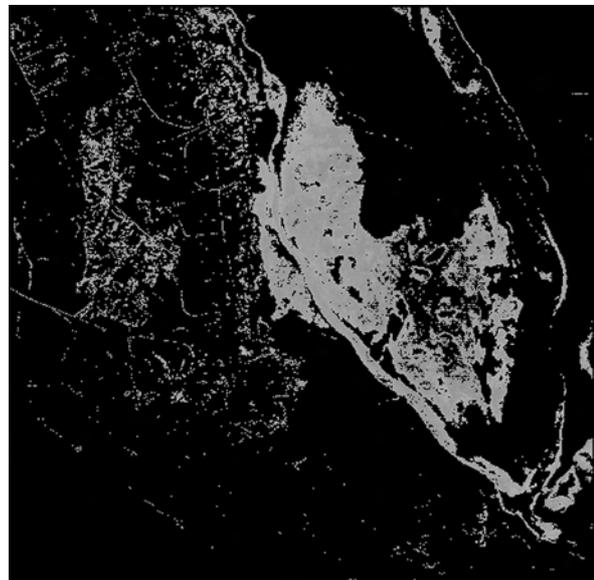
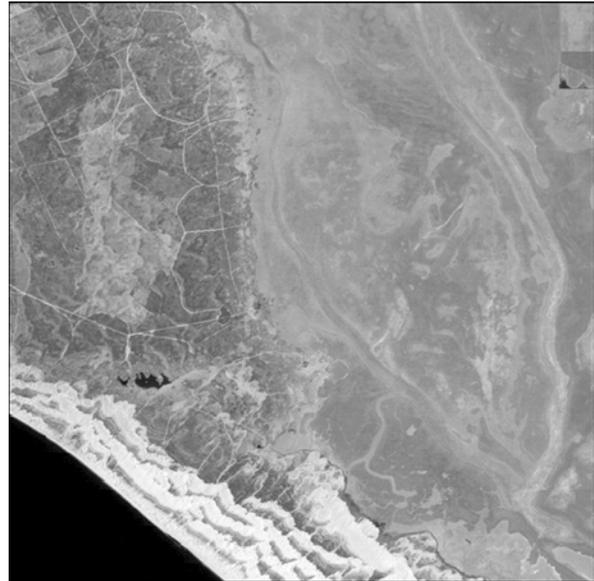


Abb. 2: Landsat-Szene (oben) und Vegetations-suche (unten).

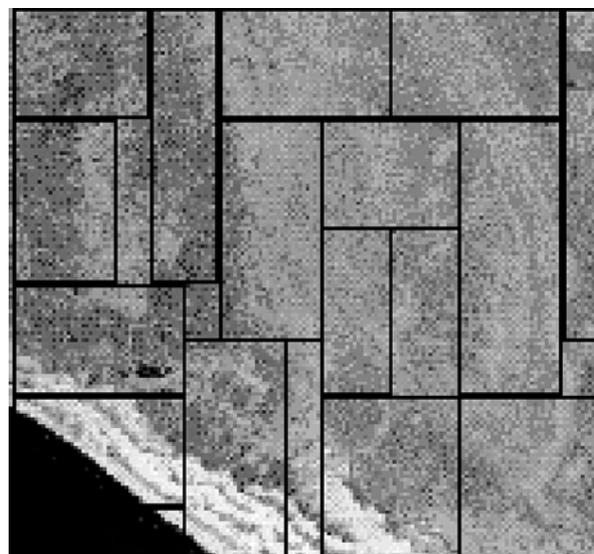


Abb. 3: Exemplarische 2D-Kachelung.

3.1 Szenario 1: 2-D Navigation

Größere Satellitenbild-Archive bewegen sich in den Größenordnungen multi-Terabyte bis mehrere Petabyte (1 Petabyte = 1 PB = 1.024 TB) von Mosaiken. Nachdem traditionell eigenentwickelte Nutzerschnittstellen zum Tragen kamen, existiert mit dem *Web Map Service* (WMS) des OpenGIS Consortiums (OGC) seit einiger Zeit ein Standard für den interoperablen Zugriff auf Geodaten (www.opengis.org).

WMS-Anfragen enthalten u.a. die Angabe der Zielkarten („Layer“), welche zu überlagern sind, Styles, nach denen Karten ggf. einzufärben sind, den geographischen Ausschnitt sowie die Zielfenstergröße in Pixeln, etwa wie folgt:

```
http://MeinServer/wmsServlet?
VERSI-
ON=1.1.0&SERVICE=WMS&REQUEST=GetMap&
SRS=EPSG:31464&BBOX=4636000.0,5717000.0,468
7000.0,5768000.0&
LAYERS=ortho_photo&STYLES=standard&
WIDTH=246&HEIGHT=300&
FOR-
MAT=image/jpeg&EXCEPTIONS=application/vnd.ogc.
se_inimage
```

Bei einem datenbank-gestützten Server wird aus diesen per URL übermittelten Parametern intern eine oder mehrere Datenbankabfragen generiert. Das Ergebnis einer Anfrage ist ein einziges Rasterbild, welches im Browser direkt angezeigt werden kann. Abbildung 4 zeigt das rasdaman-Frontend rasgeo (BAUMANN 2001) für Navigation, Konfektionierung, Bestellung und Auslieferung von komplexen Kartenprodukten.

3.2 Szenario 2: Satellitenbild-Zeitreihen (3-D)

Im Herbst 2003 wurde vom OpenGIS Consortium der Standard *Web Coverage Service* (WCS) 1.0.0 für den interoperablen Zugriff auf mehrdimensionale raum-zeitliche Rasterdaten verabschiedet und kann von der OGC-Website www.opengis.org heruntergeladen werden. Bereits zuvor war im EU-Projekt ESTEDI (www.estedi.org) auf Basis der Vorversion WCS 0.8 ein experimenteller Dienst auf 3D-Daten entwickelt worden. Dieser von der DLR auf Basis von rasdaman entwickelte Service-Prototyp für multitemporale blattschnittfreie Satellitenkarten realisiert exemplarisch Web-basierten Zugriff auf Satellitenbilder sowie eine nutzergesteuerte Datenaufbereitung. Der frei zugängliche Dienst wurde der OGC im Rahmen eines von ihr durch-

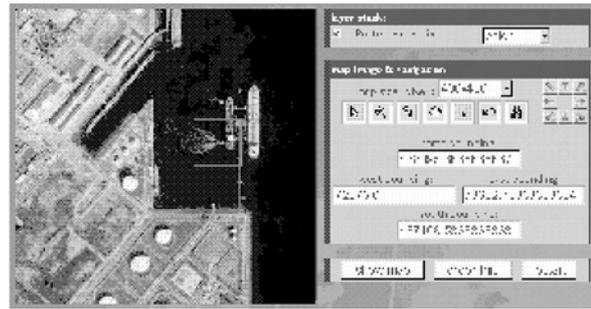


Abb. 4: Web-basierte Kartennavigation.

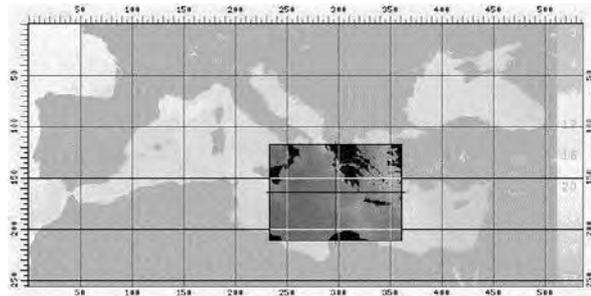


Abb. 5: Gebietsselektion auf dem 3D-Datenwürfel der DLR.

geführten Interoperability Testbeds Anfang 2002 vorgestellt und beeinflusste damit auch die weitere Ausgestaltung des Standards.

Die Datenbank enthält Bilder von AVHRR SST (Sea Surface Temperature) und LST (Land Surface Temperature), ERS-2 SAR GEC und X-SAR Radarbilder sowie vorberechneten NDVI (Normalized Difference Vegetation Index). Für uns von besonderem Interesse sind die SST/LST-Daten. Aus ihnen wurde ein blattschnittfreie Karte von Europa und dem Mittelmeerraum erstellt und diese entlang der Zeitachse in die dritte Dimension erweitert. Das Ergebnis ist ein x/y/t-Würfel, der laut Auskunft der DLR derzeit aus ca. 10.000 Bildern besteht.

Der Zugang geschieht über eine Übersichtskarte (Abbildung 5), aus der durch Aufziehen einer Box eine Region of Interest (RoI) definiert werden kann bzw. durch zweimaliges Klicken ein Zoom-Punkt. Alternativ können zur Auswahl eines Gebiets Geokoordinaten angegeben werden. Das Ergebnis wird spezifiziert durch die Auswahl eines Lagebezugssystems (spatial reference system, SRS), die Auflösung in x, y und t, das Ausgabeformat (z. B. GeoTIFF) und eine optionale Ausgabemosaikierung und -kompression.

Die Anfragesprache erlaubt auf dem Datenwürfel Extraktionen in allen Dimensionen. Ausschnitte in der x/y-Ebene mit Schnitt in der t-Achse zeigt

Abbildung 6 (oberes Bild) als Ergebnis der Anfrage „SST-Ausschnitt um Griechenland mit spezifizierter Boundingbox und vorgegebenem Zeitpunkt“. Abbildung 6 (Mitte) zeigt das Ergebnis der Anfrage „Temperaturkurve über Moskau für das Jahr 1999“, also einen Schnitt in x und y mit Trimming in t . Eine strukturell identische dreijährige NDVI-Kurve über dem Nildelta ist in Abbildung 6 (unteres Bild) dargestellt.

Abbildung 7 zeigt einen mit dem rasdaman-Werkzeug review extrahierten raum-zeitlichen Ausschnitt, dem beispielhaft die Kachelstruktur eingezeichnet wurde. Bei dem perspektivisch dargestellten $x/y/t$ -Würfel um Italien, Korsika, Sardinien und Sizilien erkennt man deutlich links entlang der Zeitachse die jahreszeitlichen Schwankungen der Meeresoberflächentemperatur.

Eine konventionelle Ablage als horizontale Schichten, wie sie sich aus den eingefügten Bildern ergeben, wäre offensichtlich hochgradig ineffizient bei Temperatur- und NDVI-Kurve – eine ganze Schicht bzw. ein ganzes Bild wäre in den Hauptspeicher des Servers zu lesen, nur um jeweils ein Pixel daraus zu bestimmen. Um die verschiedenen Zugriffsmuster zu berücksichtigen, nämlich sowohl horizontale als auch vertikale Schnitte und Ausschnitte wurde, aufbauend auf früheren Untersuchungen (FURTADO & BAUMANN 1999; FURTADO et al. 1997) eine Kachelstruktur gewählt, welche den Gesamtwürfel in kleinere 3D-Teilwürfel zerlegt (Abbildung 7). Beim Import wird jeder Bildinhalt an seine korrekte Position gemäß Georeferenzierung und Zeitstempel einkopiert.

Mit der letzten Anfrage wird besonders augenfällig, wie die serverbasierte Datenanalyse Client und Netzwerk entlasten kann. Das Anfrageergebnis umfasst nur wenige Kilobyte, und nur diese werden vom Server zum Client transportiert. Eine Auswertung der Anfrage auf Clientseite würde sich alleine schon aus Gründen der Netzlast verbieten.

Derartige Techniken lassen sich selbstverständlich auch im Bereich Geophysik anwenden, wenn $(x/y/z)$ -Daten statt $(x/y/t)$ -Würfeln zu Grunde liegen.

3.3 Szenario 3: Klimamodellierung (4-D)

Supercomputer liefern ihre Simulationsergebnisse als 4D-Datensätze in vorgegebener Auflösung

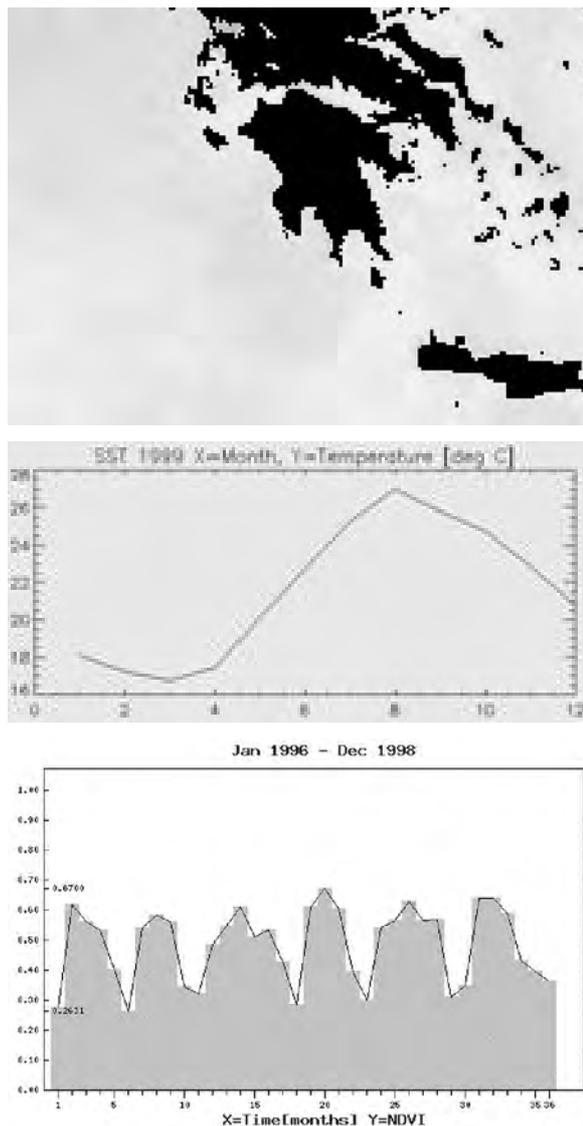


Abb. 6: Anfrageergebnisse aus dem $x/y/t$ -Würfel: (a) SST-Karte von Griechenland: x/y -Trim mit t -Schnitt; (b) Temperaturkurve über Moskau: t -Trim mit x/y -Trim; (c) NDVI-Kurve über dem Nildelta: t -Trim mit x/y -Trim.

(KLEESE et al. 2000); beispielsweise deckt das vergleichsweise niedrig auflösende Modell ECHAM5 T42 die gesamte Erdoberfläche in 128×64 Pixeln und 17 Höhengschichten ab. Bei einer Simulationszeit von 200 Jahren und einer Auflösung von sechs Stunden ergeben sich 2.190.000 Zeitscheiben. Für jeden physikalischen Parameter („Variable“), etwa Temperatur und Luftfeuchtigkeit, entstehen so 2.5 TB. Jeder Simulationslauf kann bis zu 50 und mehr Variablen umfassen. Während die Simulation fortschreitet, werden erzeugte Zeitscheiben in Dateien ausgeschrieben, üblicherweise mehrere Scheiben pro Datei (Abbildung 8).

Die Nutzer interessieren sich für Fragen wie “Klimabedingungen über einer bestimmten Region und einem Zeitintervall“, Trendanalyse und Standardstatistik wie Maxima, Durchschnitt und Minima.

Abbildung 9 zeigt einen Schnitt in der z-Achse für $z=z_{max}$, der die horizontale Komponente der Jetstreams in der oberen Atmosphäre als 3D-Würfel visualisiert.

Eine wesentliche Herausforderung an die Datenhaltung ist dabei, das von der Simulation vorgegebene Einfüge-Muster (Zeitscheiben) zu entkoppeln von den Zugriffsmustern der Benutzer-Anfragen (üblicherweise Bereichsanfragen über die Zeit, also orthogonal zur Einfüge-Reihenfolge).

4 Zusammenfassung

MDD gewinnen mehr und mehr Bedeutung im Bereich Online-Datenanalyse von Mess-, Bild- und Statistikdaten. Mehrere Gründe sprechen dafür, MDD-Unterstützung in den Kanon der Datenbank-Dienste einzubeziehen:

- Volle Informations-Integration: alle Information liegt logisch zentral an einem Platz, das DBS kann einen gewissen Grad an Konsistenz automatisch gewährleisten. Außerdem werden Aufgaben wie z.B. Archivierung deutlich vereinfacht und sicherer gemacht.
- Flexibilität der Dienste: durch die Anfragesprache lassen sich neue Fragestellungen ohne Programmierung direkt auf den Originaldaten beantworten.
- Wohldefinierte, offene Schnittstellen: sie erlauben die herstellernerneutrale Kopplung verschiedener Werkzeuge, erlauben so die Auswahl der jeweils besten Werkzeuge und fördern außerdem die Herstellerunabhängigkeit.
- Nutzung vorhandener Dienste: Die über mehrere Jahrzehnte entwickelten Mechanismen der Standard-Datenbanken wie Trigger/Constraints, Multi-User- und Transaktions-Unterstützung, Backup-Mechanismen und viele mehr lassen sich direkt einsetzen und müssen nicht neu erfunden werden.

Das rasdaman-System ist generisch europäische Technologie, entstanden aus mehreren EU-Projekten und seit einiger Zeit im kommerziellen Einsatz z.B. bei Landesvermessungsämtern (www.rasdaman.de). Parallel wird die Forschung

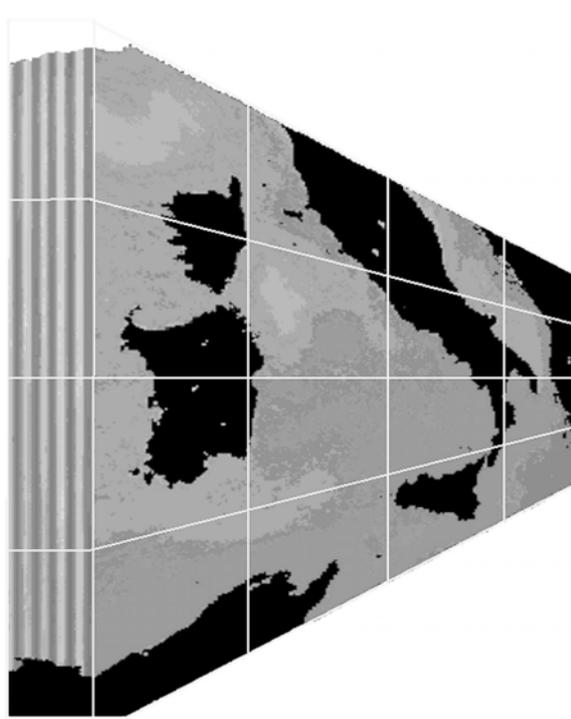


Abb. 7: Kachelstruktur der 3D-AVHRR-Datenbank der DLR an Hand eines 3D-Ausschnitts (Kachelgröße nicht maßstabsgetreu).

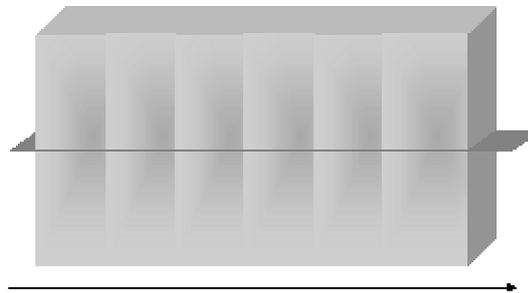


Abb. 8: Erzeugungsmuster bei Klimasimulationen (vertikale Zeitscheiben) und zeitorientierte Anfrage (horizontale Ebene).

an rasdaman fortgesetzt; aktuelle Themen sind unter anderem Anfrage-Parallelisierung und optimierte Tertiärspeicher-Anbindung (z.B. große Bandarchive).

Insgesamt ist das Feld der Rasterdatenbanken noch relativ jung, und eine Vielzahl von Fragestellungen erfordert weitere Forschungen. Exemplarisch seien hier einige wichtige Themen aufgezählt:

- Mächtigkeit von MDD-Anfragesprachen (wie wird sie bestimmt? Welche Erfordernisse ergeben sich aus der Praxis?)

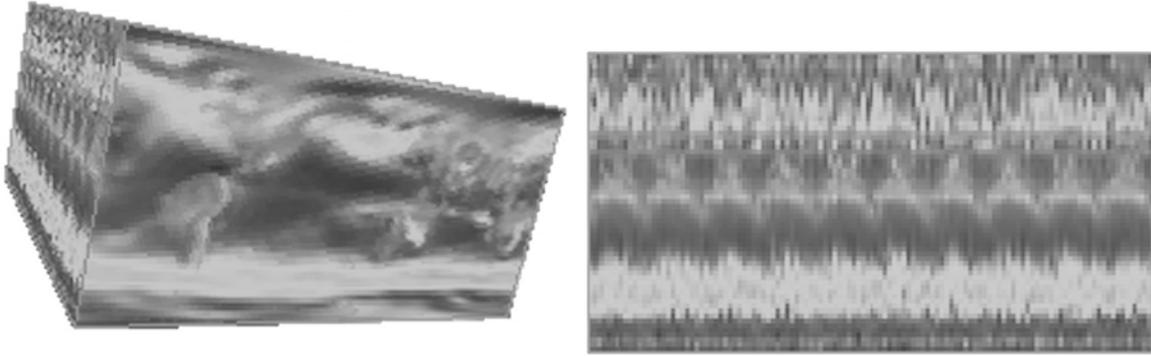


Abb. 9: 3D-Extrakt aus 4D-Klimamodell, Komponente horizontale Windgeschwindigkeit: Einfärbung (links) und Zeitverlauf (rechts).

- Entwurfs-Methodiken, sinnvollerweise aufbauend auf und eingebettet in Standard-Techniken wie UML
- Standardisierte Benchmarks
- Bestimmung optimaler Tuning-Parameter unter vorgegebenen Applikations- und Hardwareprofilen
- Vereinheitlichte Modellierung von Bild- und Statistikdaten (insbesondere OLAP, vgl. z.B. www.olapreport.com)

5 Literatur

BAUMANN, P. (1999): A Database Array Algebra for Spatio-Temporal Data and Beyond. – Proc. NGITS'99, Zikhron-Yaakov, Israel, July 5-8, 1999

BAUMANN, P. (2001): Web-enabled Raster GIS Services for Large Image and Map Databases. "Image-Based Geospatial Databases". – 5th Int'l Workshop on Query Processing and Multimedia Issues in Distributed Systems (QPMIDS'2001), September 3-4, 2001, Munich, Germany.

FURTADO, P. & BAUMANN, P. (1999): Storage of Multidimensional Arrays based on Arbitrary Tiling. – 15th Int. Conf. on Data Engineering (ICDE), March 23-26, Sydney, Australia, March 1999.

FURTADO, P. et al. (1997): Object-Oriented Design of a Database Engine for Multidimensional Discrete Data. – Proc. of the OOIS '97 Conference, Brisbane, Australia, November 1997.

HAHN, K. et al. (2002): Parallel Query Support for Multidimensional Data: Inter-object Parallelism. – 13th International Conference on Database and Expert Systems Applications (DEXA), September 2-6, 2002, Aix en Provence, France.

KLEESE, K. et al. (2000): Intelligent Support for High I/O Requirements of Leading Edge Scientific Codes on High-End Computing Systems - the ESTEDI Project. – Sixth European SGI/Cray MPP Workshop, 7-8 September 2000, Manchester, UK.

LORIE, R.A. (1982): Issues in Databases for Design Applications. – In: ENCARNACAO, J. & KRAUSE, F.L. (Hrsg.): File Structures and Databases for CAD, North-Holland Publishing, IFIP, 1982.

REINER, B. et al. (2002): Hierarchical Storage Support and Management for Large-Scale Multidimensional Array Database Management Systems. – 13th International Conference on Database and Expert Systems Applications (DEXA), September 2-6, 2002, Aix en Provence, France.

RITSCH, R. (1999): Optimization and Evaluation of Array Queries in Database Management Systems. PhD Thesis, Technische Universität München.

ROLAND, P. et al.: A database generator for human brain imaging. – Trends in Neurosciences, **24**(10): 562-564.

TAMURA, H. (1980): Image Database Management for Pattern Information Processing Studies. – In: CHANG, FU (ed.): Pictorial Information Systems. LNCS 80, pp. 198-227 (Springer).

N.N.: www.estedi.org, www.neurogenerator.org, foremms.nr.no, euroclim.nr.no.

Informationssysteme Hydrogeologische Karten des Geologischen Dienstes NRW

Heinz Elfers

Geologischer Dienst NRW, FB 23 – Fachinformationssystem Geologie (Geologie, Rohstoffe, Grundwasser, Ingenieurgeologie), De-Greiffstraße 195, 41812 Krefeld, Email: heinz.elfers@gd.nrw.de

1 Geologischer Dienst NRW

Hydrogeologische Karten sind in der Regel zweidimensionale fachspezifische Darstellungen. Sie stellen die hydrogeologischen Eigenschaften der im Untergrund anstehenden Gesteine in einem bestimmten Maßstab dar. In der Darstellung wird die Bewegung des Grundwassers, seine Beschaffenheit, seine Nutzung und Gefährdung berücksichtigt.

Die Bezugsfläche der Darstellung ist speziell in Übersichtskartenwerken, wie 1:500 000 und 1:100 000, die Geländeoberfläche. In den größermaßstäblichen Kartenwerken, wie 1:50 000 kann die Darstellung entlang der Grundwasser-oberfläche oder in einem anderen vom Bearbeiter festgelegten Niveau erfolgen.

Zweidimensionale Karten geben die hydrogeologischen Verhältnisse allerdings nur unzureichend wieder. Hydrogeologie spielt sich in einem durch das Gebirge geprägten dreidimensionalen Raum ab. Für Fließbewegungen kommt die Zeit noch als vierte zu berücksichtigende Dimension hinzu.

Um den dreidimensionalen Aufbau des Gebirges zu erfassen, wurden hydrogeologische Karten schon früh mit hydrogeologischen Schnitten versehen. Die Kombination zwischen Flächenkarte und Schnitten ergeben einen Eindruck vom hydrogeologischen Strukturmodell, das die Grundlage für das numerische Modell bildet.

2 Geschichte der hydrogeologischen Kartenwerke in NRW

Die erste umfangreiche kartenmäßige Darstellung zur Hydrogeologie wurde in den 40er-Jahren des 20. Jahrhunderts vom damaligen Reichsamts für Bodenforschung begonnen. Die Karte wurde im Maßstab 1:500 000 erstellt und deckte auf dem Gebiet des heutigen Nordrhein-Westfalens das Rheinland und Westfalen ab.

In der Nachkriegszeit wurde die Nachfrage nach genauen Darstellungen der Grundwasserverhältnisse, besonders infolge einer zunehmenden Versorgung der wachsenden Bevölkerung und der Nachfrage der aufstrebenden Industrie nach Brauchwasser, immer dringender. Der einsetzende Braunkohlentagebau wie auch der weiter umgreifende Steinkohlenbergbau erforderten in Verbindung mit den zu erwartenden Grundwasserproblemen die genaue Erfassung der hydrogeologischen Verhältnisse.

Der damalige Geologische Staatsdienst startete im Jahr 1954 im Vorfeld der geplanten Braunkohlenaufschlüsse auf der Erft-Scholle mit einer detaillierten hydrogeologischen Kartierung im Maßstab 1:25 000. 1956 stellte BREDDIN die Konzeption eines schon 1950 begonnenen hydrogeologischen Kartenwerkes für die südliche Niederrheinische Bucht vor – ein Kartenwerk im Maßstab 1:25 000, das bis heute unter der Bezeichnung „Hydrologisches Kartenwerk von Nordrhein–Westfalen“ vom Landesumweltamt NRW herausgegeben wird. Für die Steinkohlenbezirke im Ruhrgebiet und von Ibbenbüren erschien in der Zeit von 1961 bis 1990 ein hydrogeologisches Kartenwerk im Maßstab 1:10 000, das von der damaligen Westfälischen Berggewerkschaftskasse herausgegeben wurde. 1964 wurden die Arbeitsgebiete auf Moderation des damaligen Ministeriums für Landwirtschaft und Forsten (MELF) aufgeteilt. Das Geologische Landesamt Nordrhein-Westfalen erhielt den Bereich Münsterland und Ostwestfalen, für das bis Mitte der 70er Jahre über 70 Blätter im Maßstab 1:25 000 bearbeitet und handcoloriert herausgegeben wurden.

1990 wurde für die Bearbeitung ein neuartiges Konzept entwickelt (SCHLIMM, 1996). Dieses lehnte sich an BREDDIN (1956) an, stellte aber für die Darstellung auf der Karte ein digitales Strukturmodell in den Mittelpunkt der Bearbeitung. Bei dieser Entwicklung sind Karte, Schnitte

und sonstige Darstellungen Ableitungen aus dem Strukturmodell.

Die gegenwärtigen Entwicklungen gehen dahin, die noch vorhandenen unterschiedlichen Konzepte der hydrogeologischen Darstellungen in Nordrhein-Westfalen zu einem Erstellungs- und Darstellungskonzept zu vereinheitlichen. Das Ziel ist es, der Öffentlichkeit für Nordrhein-Westfalen ein einheitliches Kartenwerk über Web-Map und Web-Feature Services anzubieten.

3 Hydrogeologische Kartwerke im Vertrieb des Geologischen Dienstes NRW

Der Geologische Dienst NRW bietet hydrogeologische Kartenwerke im Maßstab 1:500 000, 1:100 000 und 1:50 000 an. Die Karten der Maßstäbe 1:500 000 und 1:100 000 bilden das Landesgebiet flächendeckend ab. In diesen Kartenwerken ist der Bezug der Darstellung die Geländeoberfläche.

Das hydrogeologische Kartenwerk im Maßstab 1:50 000 ist auf das Landesgebiet im Bereich des Münsterlandes und Teile von Ostwestfalen beschränkt. Die Darstellung erfolgt an der Grundwasser Oberfläche.

Alle Kartenwerke sind digital als Informationssysteme aufbereitet. Die Kartenwerke in den Maßstäben 1:500 000 und 1:100 000 sind blattschnittsfrei.

Das Informationssystem Hydrogeologische Übersichtskarte von Nordrhein-Westfalen 1:500 000 enthält als thematische Informationen

- die Grundwasserführung (mit Kennzeichnung der Grundwasserleiter nach Poren-, Kluft- und Karstdurchlässigkeit)
- eine Darstellung der Gesteinstypen (zur Kennzeichnung des geochemischen Milieus)
- die Grundwasservorkommen (gekennzeichnet nach der Ergiebigkeit der Schichten)

Entsprechend dem Maßstab sind alle Darstellungen stark generalisiert.

Das Informationssystem Hydrogeologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:100 000 ist eine praxisorientierte Interpretation und Erweiterung des Informationssystems Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:100 000. Es stellt die

hydrogeologischen Eigenschaften des oberen Grundwasserleiters flächendeckend dar. Bewertet sind

- die Durchlässigkeit
- der hydrochemische Gesteinstyp
- die Art des Hohlraums

Ergänzend zur Flächenkarte wurden alle vom GLA/GD in Lockergesteinsgebieten entwickelten Schnittserien zusammengetragen, digitalisiert und in eine Übersichtsdarstellung integriert. Die dargestellten geologischen Einheiten sind hydrogeologisch bewertet. Diese Darstellung gibt einen Überblick über den räumlichen Aufbau der Grundwasserkörper. Ergänzt wird der räumliche Eindruck durch die Sammlung und gemeinsame Darstellung der Isolinien der Quartärbasis.

Das Informationssystem Hydrogeologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:50 000 gibt Auskunft über die

- Verbreitung,
- Mächtigkeit und
- Durchlässigkeit von Grundwasserleitern und Grundwassergeringleitern.

Ein dreidimensionales Raummodell ermöglicht in den Lockergesteinsgebieten den Einblick in den hydrogeologischen Aufbau des Untergrundes an jeder beliebigen Stelle.

Zusätzlich sind Grundwassergleichen und Flurabstände, bezogen auf den Grundwasserstand April 1988, als Raster und Isolinienplan dargestellt.

In einem gesonderten Thema sind die Deckschichten über dem Grundwasser in Bezug auf ihre Schutzwirkung bewertet.

4 Literatur

BREDDIN, H. (1956): Ein neuartiges hydrogeologisches Kartenwerk für die südliche Niederrheinische Bucht. – *Z.d.geol. Ges.*, **106**: 94–112, 1 Taf.; Hannover.

SCHLIMM, W. (1996): Hydrogeologische Karten in Nordrhein-Westfalen: ein Beitrag zur Daseinsvorsorge. – *Geologisches Jahrbuch: Reihe A: Allgemeine und regionale Geologie Bundesrepublik Deutschland und Nachbargebiet*, **A 144**: 321–340, 9 Abb., 1 Tab.; Hannover.

Geographische Informationsverarbeitung ohne GIS – geht das?

Matthias Haase, Mathias Fritz

Wismut GmbH, Jagdschänkenstraße 29, 09117 Chemnitz, Email: m.haase@wismut.de

Bei der Sanierung der Hinterlassenschaften des Uranerzbergbaus in Thüringen und Sachsen durch die Wismut GmbH fallen eine Vielzahl unterschiedlicher Daten und Informationen über einen langen Zeitraum an. Viele dieser Daten haben einen Raumbezug: Sanierungsflächen, Verdachtsflächen, Liegenschaften, Lage von Messpunkten unterschiedlichster Art. Diese raumbezogenen Daten sind wiederum mit Informationen wie Bildern, Dokumenten, Messwerten oder Karten verknüpft.

Um eine umfassende Recherche in diesen Informationskomplexen für eine Vielzahl von Mitarbeitern der Wismut GmbH zu ermöglichen, muss das Datenmanagement ein Konzept entwickeln und realisieren, welches sowohl den Umgang mit raumbezogenen Daten als auch mit „klassischen“ Daten (Dokumente, Messwerte) erlaubt. Der Einsatz von Spezialarbeitsplätzen in Form von FIS mit GIS-Kopplung dafür ist relativ teuer und häufig nur einem begrenzten Mitarbeiterkreis zugänglich. Zudem zeigen diese Spezialarbeitsplätze meist nur einen begrenzten Ausschnitt aus dem gesamten Informationsangebot.

Die Wismut GmbH hat deshalb ein Intranet-basiertes Informationssystem aufgebaut, welches die unterschiedlichsten Informationskomplexe integriert und dem Nutzer auch ohne weitergehende GIS-Spezialkenntnisse bereitstellt.

Um eine umfassende Recherche in allen relevanten Informationskomplexen dem Nutzer zuzugestatten, ist ein System erforderlich, welches unter den Aspekten

- Strukturelle Suche
- Semantische Suche
- Suche über den Raumbezug

eine Verknüpfung zwischen den Komplexen zulässt.

Die strukturelle Suche, d.h. die Verknüpfung einzelner Tabellen über ID's ist die typische Suche in Relationalen Datenbanksystemen. Voraussetzung ist die Pflege der verwendeten Num-

mernsysteme sowie die gut organisierte Eingabe der Datenkomplexe auf der Basis dieser ID's.

Die Volltextsuche (Semantische Suche) in Dokumenten unterschiedlichster Art hat besonders mit der Einführung der Recherche im Internet Bedeutung erlangt.

Daten und Informationen mit Raumbezug ließen sich bisher aber nur mit großem Aufwand einer Recherche unterziehen. Die Suche nach den Lagebeziehungen von Messpunkten zu Flächen oder von Flächen zu Flächen war bisher eine Domäne von GIS-Arbeitsplätzen und somit nur einem eingeschränkten Nutzerkreis zugänglich.

Auswege wurden dadurch geschaffen, dass man versuchte, die Beziehungen von Daten mit Raumbezug über strukturelle Verknüpfungen zu erhalten. Die Pflege dieser Beziehungen ist aufwändig und sie geht bei der Aktualisierung einer der Geometrien (z. B. bei der Änderung der Fläche eines Flurstücks) wieder verloren.

Um die Recherche nach Raumbezügen von Daten gleichwertig in ein Recherchesystem zu integrieren sind zwei Dinge notwendig:

- die Geometrien der zu recherchierenden Daten müssen in der Datenbank selbst verfügbar sein und
- die Verknüpfung von Daten mit unterschiedlichen Geometrien sollte in der Datenbank mit entsprechenden SQL-Anweisungen erfolgen können.

Stellt eine Datenbank diese Funktionalitäten zur Verfügung, so lassen sich typische GIS-Anwendungen direkt in die Arbeit der Datenbank integrieren. Räumliche Abfragen auf Basis von SQL-Anweisungen stehen dann gleichberechtigt neben relationalen Tabellenverknüpfungen oder der Volltextsuche. Die aufwändige Nachpflege von Lagebeziehungen über ID's kann entfallen – ändert sich die Geometrie eines Objektes in der Datenbank so stehen die aktuellen Beziehungen zu anderen Objekten mit Geometrieigenschaften sofort zur Verfügung.

Seit wenigen Jahren stellen einige Datenbanksysteme die Speicherung und Verarbeitung von Geometrien in der Datenbank zur Verfügung. Diese Entwicklung geht einher mit der Entwicklung sogenannter Objekt-relationaler Datenbanken. ORACLE hat mit der Version 8 die Speicherung von Geometrien als Spatial Data Objects (SDO) eingeführt und für die Folgeversionen ausgebaut. Die Nutzung der SDO-Funktionalitäten kann auf einer Standard-Version (Locator-Funktionalität) oder einer erweiterten Spatial-Version in ORACLE geschehen.

Die Locator-Version von ORACLE unterstützt drei einfache Geometrietypen sowie daraus zusammengesetzte Typen: Punkt, Linien, N-Punkt-Polygon in 2 Dimensionen. Die Interaktion der Geometrien kann über Vergleichsoperatoren (SDO_RELATE) mit bestimmten Masken wie *contains*, *covers* oder *anyinteract* erfolgen. Damit sind solche Fragen wie „Welche Messpunkte liegen auf der Halde XY oder im Umkreis von x Metern um diese Halde?“ als SQL-Anfragen formulierbar.

Kernstück des Informationssystems der Wismut GmbH sind ORACLE-Datenbanken, welche die Speicherung und die Verarbeitung von raumbezogenen Daten erlauben. Die Einbeziehung von Kartenkomponenten ist möglich, aber keine Voraussetzung für die Recherche. Im vorliegenden Anwendungsfall hat sich der Umfang der Locator-Funktionalitäten für die Recherche in den Datenbeständen als ausreichend erwiesen.

Das Informationssystem bezieht seine raumbezogenen Daten aus den Spezialarbeitsplätzen (ArcView, ArcInfo, AutoCAD) und speichert sie in der ORACLE-Datenbank im SDO-Format.

Entsprechende Exportfunktionen erlauben den Nutzern nicht nur die Recherche auf den Datenbeständen, sondern auch die Weiternutzung im dxf-Format oder als Shape-File.

Das Recherchesystem selbst ist ein konsequent auf die Web-Technologie aufsetzendes System. Der Nutzer benötigt nur noch den MS-Internetexplorer auf dem Arbeitsplatz für eine umfassende Recherche.

Als Beispiele für die Daten, welche mit Raumbezug in den Datenbanken gehalten werden, seien genannt:

- die Flurstücke
- Lage von Messpunkten
- Sanierungsflächen
- das digitale Risswerk.

Dieser Auszug verdeutlicht, welcher Kreis von Beziehungen sich zwischen den einzelnen Daten mit Hilfe der Locator-Funktionen aufbauen lässt, ohne dass eine aufwändige Pflege derselben notwendig ist.

Die Lagebeziehung von Messpunkten oder von Flurstücken zu Sanierungsflächen lässt sich auch ohne Verwendung einer Karte jedem Nutzer in geeigneter Weise als Rechercheergebnis zur Verfügung stellen. Typische Analysen raumbezogener Daten werden durch die Datenbank einer breiten Nutzergemeinde angeboten. Der Einsatz teurer GIS-Software kann auf einige Spezialarbeitsplätze beschränkt bleiben. Diese dienen dann aber als wichtige Quelle für die Recherechensysteme und stellen ihre Informationen somit einem breiten Mitarbeiterkreis zur Verfügung.

GIS-basierte Kompromissoptimierung und Fuzzy Modellierung als Methoden zur multikriteriellen Eignungsbewertung von Flächennutzungsoptionen

Ralf Hedel

Leibniz-Institut für Ökologische Raumentwicklung, Weberplatz 1, 01217 Dresden,
E-Mail: Ralf.Hedel@mailbox.tu-dresden.de

Inherent conflicts between land utilisation and protection require comprehensible planning. Therefore evaluation of suitability of land utilisation types, as a preliminary stage in the process of decision making, has to meet the demands.

Purpose of the paper is to investigate two methods of suitability evaluation: Compromise Programming (CP) and Fuzzy Modelling. The first chapter gives a review of the methodological background of CP and Fuzzy Set Theory. Chapter 2 describes the implementation of CP as ARC/INFO environment using AML. The creation of hierarchical fuzzy models using the open source software “Spatial Analysis and Modelling Tool” is illustrated in Chapter 3. Chapter 4 presents results of the application of both methods on a research area nearby Dresden.



Multitemporale GIS-basierte Reisezeitmodellierung und -kartierung des sächsischen Bahnverkehrs

Steffen Hild

Beak Consultants GmbH, Am St. Niclas Schacht 13, 09599 Freiberg, Email: hild@beak.de

1 Zielstellung

Fahrtzeitanalysen verschiedener Verkehrssysteme stellen wesentliche Grundlagen für die Verkehrsplanung dar. Aus ihnen können, unter spezieller Berücksichtigung des Bedarfs der Nutzer, Aspekte für die Optimierung der Infrastruktur abgeleitet werden.

Das Ziel des Projektes war die Durchführung einer Reisezeitmodellierung in einem GIS für den sächsischen Bahnfernverkehr über einen mehrere Jahre umfassenden Zeitraum. Ausgehend von ausgewählten zentralen Orten des Freistaates sollte die Erreichbarkeit der übrigen Bahnhöfe des Landes zu verschiedenen Fahrplanperioden sowie deren Veränderung ermittelt und in geeigneten thematischen Karten dargestellt werden.

2 Untersuchungsgebiet

Die Untersuchung der Fahrtzeiten im Bahnstreckennetz beschränkt sich auf Sachsen und direkt erreichbare Zentren. Dem folgend werden in die thematische Untersuchung alle sächsischen sowie die auf den Bahnstrecken zu umliegenden Zentren liegenden Bahnhöfe einbezogen (vgl. Abbildung 1).

3 Ausgangsdaten

Als geometrische Ausgangsdaten standen die ATKIS-Daten des DLM 1000, als thematische die auf CD-ROM frei verfügbaren Fahrplan-CDs (Programm HAFAS) der Deutschen Bahn AG zur Verfügung.

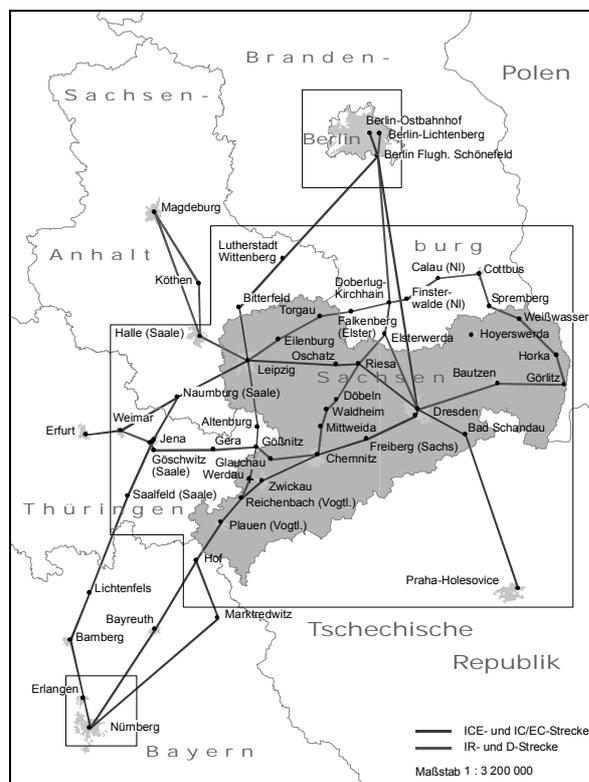


Abb. 1: Untersuchungsgebiet und Blattschnitt der Karten.

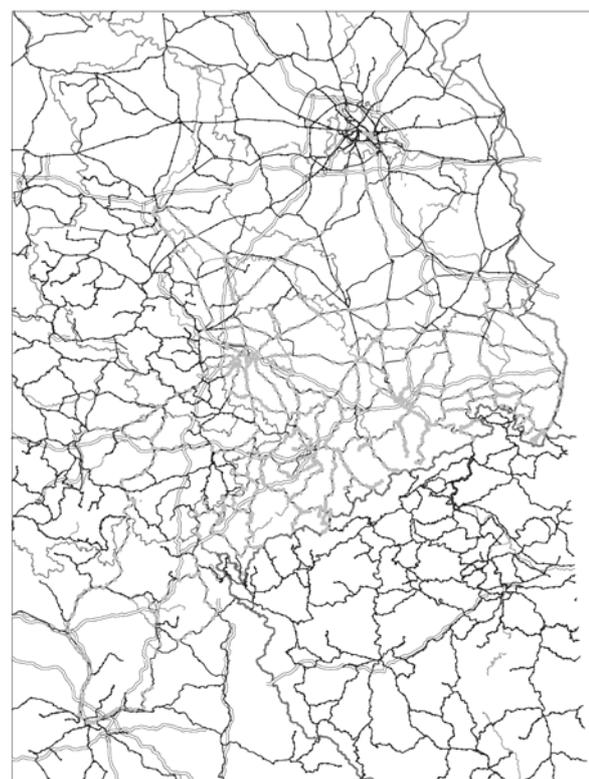


Abb. 2: ATKIS-Daten.

3.1 ATKIS-Daten des DLM1000

Auswahl der benötigten Daten nach Attributen:

- für die Routenmodellierung: Bahnstrecken und Bahnhöfe im Untersuchungsgebiet (hell)
- für die Darstellung in der Basiskarte: Flüsse, Grenzen und Autobahnen

3.2 Fahrplandaten von HAFAS-CD

Extraktion von PDF-Abfahrtstabellen aller Bahnhöfe im Untersuchungsgebiet aus der HAFAS-Programmoberfläche der Deutschen Bahn.

4 Bearbeitung der Ausgangsdaten

Für die Erstellung eines einheitlichen Datenmodells wurden zunächst die thematischen und topographischen Ausgangsdaten homogenisiert:

- Transformieren der HAFAS-Abfahrtstabellen von PDF- in ASCII-Dateien, Einlesen in INFO-Tabellen.
- Homogenisierung der ATKIS- und DB-Bahnhofsbenennungen durch Erstellen einer Referenztabelle, Einführen des eindeutigen Zuordnungsschlüssels IBNR (Internationale Bahnstationsnummer).

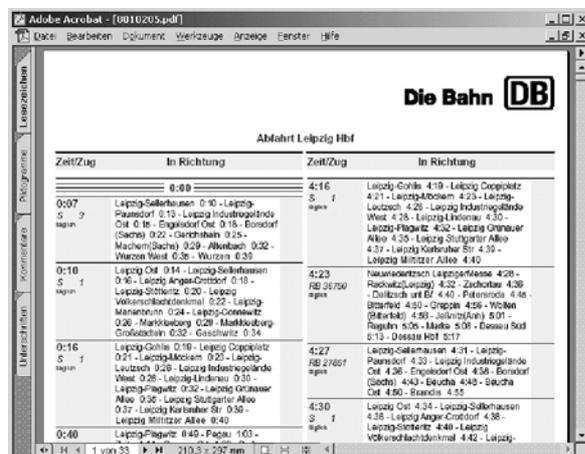


Abb. 3: aus HAFAS exportierte Abfahrtstabelle.

5 Routenmodellierung

Es wurden geeignete Verfahren zur Routenbestimmung untersucht, die alle Verbindungen eines repräsentativen Zeitraums von einem Startbahnhof zu allen im Untersuchungsgebiet erreichbaren Bahnhöfen ermitteln können. Auf Grundlage des Dijkstra-Algorithmus wurde ein Verfahren entwickelt, das diese Aufgabe auf topologischer Ebene löst (vgl. Abbildung 5). Die Fahrtzeiten der in ArcInfo eingelesenen Abfahrtstabellen dienen als Impedanzwerte der Routenberechnung, die Bahnhöfe stellen die Knoten des Berechnungsgraphen dar.

Ausgehend von einem Startbahnhof und einer Startzeit werden die nächstmöglichen Verbindungen zu allen anderen Bahnhöfen des Untersuchungsgebietes gesucht, die mit den ausgewählten Zugtypen erreichbar sind.

Um alle Verbindungen eines Tages zu ermitteln, wird die Berechnung mit verschiedenen Startzeiten wiederholt. Entsprechend des Bahn-Grundtaktes von 60 bzw. 120 Minuten wird ein Suchintervall von 60 Minuten gewählt, so dass die Berechnung zu jeder vollen Stunde eines Tages durchgeführt wird.

6 Analyse

An Hand der Ergebnisse der Routenbestimmung werden verschiedene Analysewerte berechnet, die die Qualität für jede Relation zwischen dem Startbahnhof und allen Zielbahnhöfen ausdrü-



Abb. 4: Analysewerte für Fernverkehrsverbindungen von Leipzig Hbf nach Chemnitz Hbf im Sommer 2000.

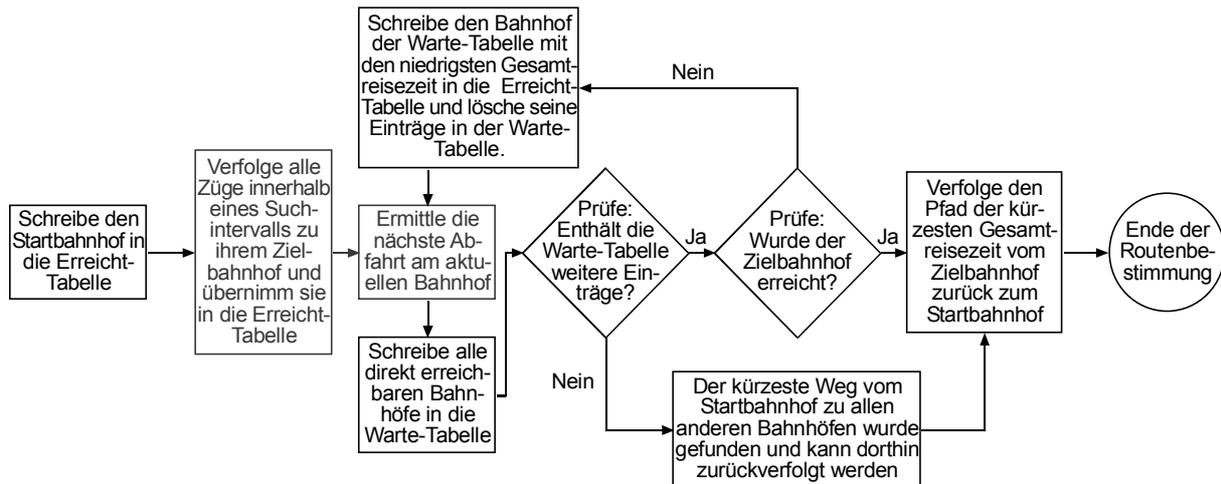


Abb. 5: Basis-Algorithmus der Routenmodellierung: erweiterter Dijkstra-Algorithmus.

cken. Die tatsächliche Qualität einer Verbindung lässt sich nur schwer objektiv beurteilen, da eine Vielzahl von Faktoren wie Gesamtfahrtzeit, Streckenlänge, Preis, Zahl der Umsteigevorgänge oder die nutzbaren Zugtypen eine Rolle spielen, die zudem von jedem Fahrgast unterschiedlich bewertet werden. Die ermittelten Einzelwerte für jede Fahrtrelation werden deshalb nicht zu einem gemeinsamen Qualitätsindex verschmolzen, sondern bleiben für eine individuelle Analyse erhalten. Abbildung 4 zeigt die möglichen Analysewerte am Beispiel aller Fernverkehrsverbindungen von Leipzig Hbf nach Chemnitz Hbf für den Sommerfahrplan 2000 an.

Für die Darstellung der Ergebnisse in thematischen Karten werden die für eine Qualitätsaussage wichtigsten Analysewerte ausgewählt und nebeneinander abgebildet. Dies sind:

- die Zahl der Verbindungen pro Tag sowie
- die durchschnittliche Reisegeschwindigkeit, die die Gesamtreisezeit inklusive aller Wartezeiten an Umsteigebahnhöfen zu der Streckenlänge in Relation setzt.

Diese Werte können in fünf verschiedenen thematischen Karten, die je nach den vom Nutzer gemachten Vorgaben direkt aus den Analyseergebnissen generiert werden, zur Anzeige gebracht werden:

- Zustandskarten einer Fahrplanperiode
 - alle Verbindungen (vgl. Abbildung 6)
 - nur Direktverbindungen
- Vergleichskarten: Vergleich zweier Fahrplanperioden

- absolute Vergleichswerte
- relative Vergleichswerte

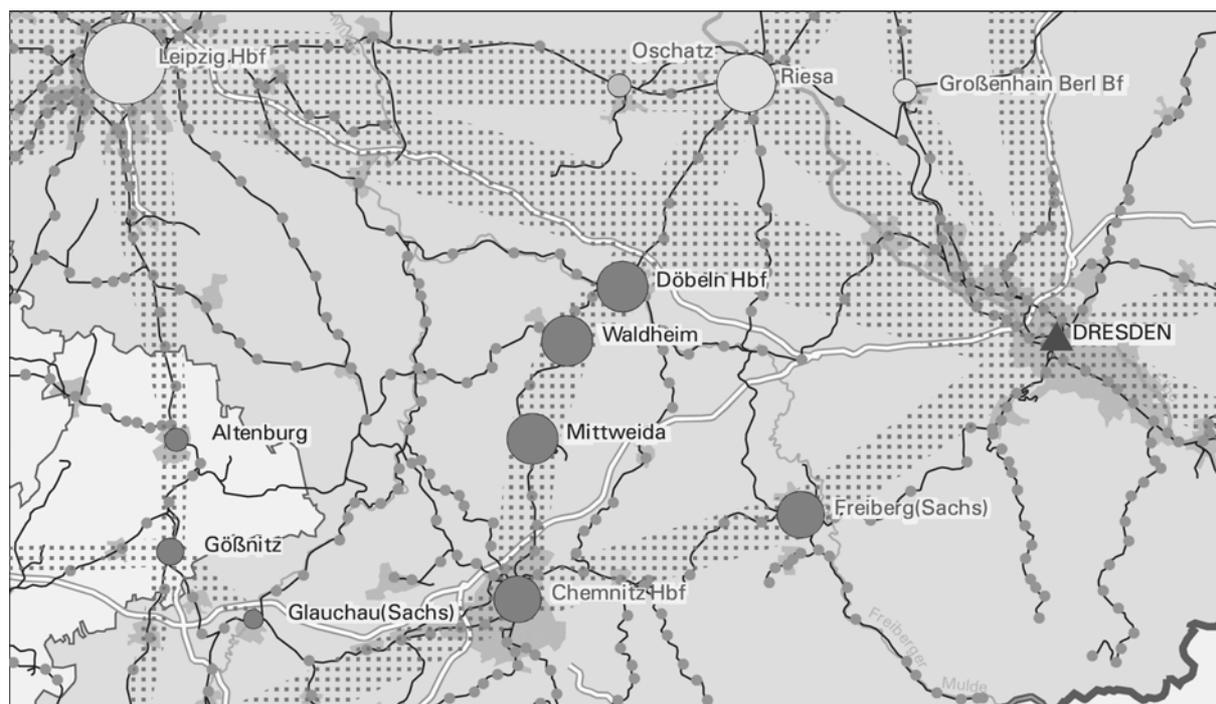
- Reisezeitkarten (geometrisch verzerrte Darstellung, Entfernung entspricht der Reisezeit)

Neben der ausschließlichen Betrachtung der Züge des Fernverkehrs wurden in einem weiteren Berechnungsschritt auch die Züge des Regionalverkehrs in die Betrachtung einbezogen. Dies erlaubt eine differenzierte Betrachtung der Veränderung des Verkehrsangebots im untersuchten Zeitraum.

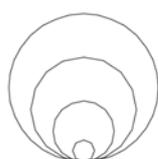
7 Ergebnisse

Es wurde eine auf Arc Macro Language (AML) basierende Programmoberfläche MEAS („Multi-temporale Erreichbarkeits-Analyse Sachsen“) entwickelt, die eine detaillierte interaktive Kartenausgabe aller Analyseergebnisse auf dem Bildschirm bzw. in EPS-Dateien ermöglicht. Außerdem sind alle für das Einlesen und Berechnen neuer Fahrplandaten benötigten Funktionen über Menüs zugänglich, so dass das Programm beliebig durch zusätzliche Daten erweitert werden kann.

Mit dem entwickelten Produkt wird ein voll funktionsfähiges Werkzeug zur Analyse der sächsischen Bahnverbindungen von ausgewählten Startbahnhöfen zur Verfügung gestellt. Die Ausgabemöglichkeit der Einzelwerte in Tabellenform sowie die Darstellung ausgewählter Werte in fünf verschiedenen Kartenarten bieten eine analytische Aufbereitung der Fahrplandaten zur weiteren Verwendung im Planungsbereich.



Verbindungen pro Tag



- 30 Verbindungen pro Tag
- 20 Verbindungen pro Tag
- 10 Verbindungen pro Tag
- 1 Verbindung pro Tag

Durchschnittsgeschwindigkeit

- bis 20 km/h
- > 20 bis 40 km/h
- > 40 bis 60 km/h
- > 60 bis 80 km/h
- > 80 bis 100 km/h
- > 100 km/h

Abb. 6: Der Kartenausschnitt stellt die Erreichbarkeit der abgebildeten Bahnhöfe vom Startbahnhof DRESDEN (Vereinigung von Dresden Hbf und Dresden-Neustadt) im Sommerfahrplan 2000 mit Zügen des Fernverkehrs dar. Neben den Bahnhofssignaturen werden die befahrenen Verkehrskorridore als direkte Verbindungslinien der benachbarten Bahnhöfe dargestellt. Ihre Breite an den Endpunkten entspricht der Zahl der Verbindungen, die zu den verbundenen Bahnhöfen existieren.

Basisgrundlage für Desastermanagement – Digitale Höhenmodelle generiert mit Airborne Laser Scanning – Anwendungen aus Projekten

Sven Jany

Milan Flug GmbH, Schäferestraße 24, 03130 Spremberg OT Schwarze Pumpe, Email: s.jany@milan-flug.de

Das Verfahren des Airborne-Laserscannings hat sich in den letzten 10 Jahren weltweit einen festen Platz bei der Generierung von digitalen Höhenmodellen (DHM) verschafft. Die Datenmodelle bilden, sowie sind Basis für Planungsgrundlage im Bergbau, der Wasserwirtschaft, des Straßen- und Städtebaues und vielen anderen Bereichen.

Aufgrund der Hohen Durchdringungsfähigkeit in Vegetationsbereichen mittels des Airborne Laser Scanning Verfahrens ist es möglich zwei separate aber flächenkonforme Digitale Höhenmodelle zu erzeugen:

- das DSM (digital surface model) Oberflächenmodell mit Vegetation und Bebauung
- das DTM (digital terrain model) Bodenmodell ohne Vegetation und Bebauung

Die Laser Scann Systeme sind im Flugzeug bzw. Helikopter fest integriert und es werden heute bis zu 90.000 Lasermesswerte pro Sekunde gesendet sowie empfangen. Aus den Lasser messwerten wird in der Regel ein geometrisches Raster mit variabler Rasterweite (1 m–100 m) erzeugt.

1 Prinzip- und Funktionsweise

Digitale Höhenmodelle, erzeugt mittels dem Airborne Laser Scanning, werden heute mit einer Rasterweite bis zu 1 m und besser sowie einer Höhenauflösung von 0,01 m erstellt. Die Lagegenauigkeit der Höhenmodelle ist (für jeden Rasterpunkt) besser als $\pm 0,5$ m und die absolute Höhengenaugigkeit (gegenüber dem lokalen Geoid) ist besser als 0,15 m (gültig für 95,7 % bzw. 2σ aller Rasterwerte).

Grundlage sind Laserscanner, die bei hohen Messraten (bis zu 100.000 Hz) eine mittlere Messdichte von etwa 4 Messwerten je m^2 erlauben. Die hohe Messdichte stellt sicher, dass auch relativ kleinräumige Strukturen wie Entwässerungsgräben, Dämme oder Bruchstrukturen zuverlässig erkannt werden. Darüber hinaus gewährleistet diese Messdichte die sehr genaue Lokalisierung von Bruchkanten oder Gebäudeumrissen. Das übliche Reihenhaus mit $80 m^2$ Grundfläche wird mit etwa 400 Messungen erfasst und im 1-m-Raster mit 80 Höhenwerten beschrieben.

Die Basisverarbeitung der Laserscannerdaten führt zu einem Höhenmodell, das präzise die Geländeoberfläche (Oberkante der Vegetation, Dachhöhen der Häuser etc.) beschreibt; ein derartiges Höhenmodell wird oft auch **DSM, Digital**

Surface Model genannt. In einem weiteren Arbeitsschritt können höhere Vegetation und auch Gebäude entfernt werden, so dass ein Höhenmodell der Erdoberfläche (**DTM, Digital Terrain Model**) berechnet wird.

Die hohe Messdichte bzw. die enge Rasterweite der Höhenmodelle gestattet weitergehende Auswertungen wie etwa die Vektorisierung der Gebäude, die Extraktion von Strukturelementen wie Gräben, Bruchkanten oder Dämmen.

2 Befliegung

Das zuvor bezeichnete Gebiet wird mit einem Laserscanner in einzelnen, parallelen Streifen vollständig befliegen, wobei alle für eine spätere Auswertung notwendigen Daten erfasst werden. Quer zur Flugrichtung überlappen sich diese Streifen. Damit die vorgeplanten Flugstreifen möglichst genau eingehalten werden, wird zur Flugführung eine Navigationseinrichtung mit dGPS Stützung eingesetzt.

Die Messdaten sämtlicher Sensoren (GPS, Inertial Navigation System (INS), Laserscanner, RGB-Scanner) werden synchron aufgezeichnet. Zusätzlich registriert mindestens eine Bodenstation GPS-Daten für die spätere dGPS Berechnung des Flugpfades.

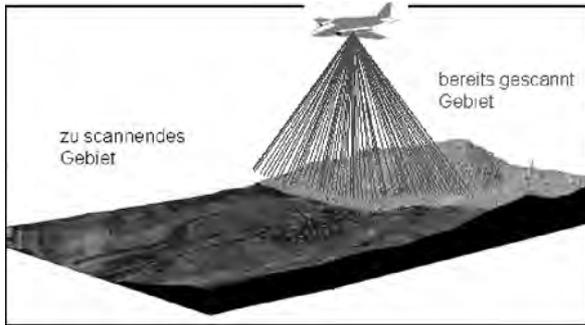


Abb. 1: Schematische Darstellung des Laserscanning-Verfahrens bei der Überfliegung eines Gebietes.

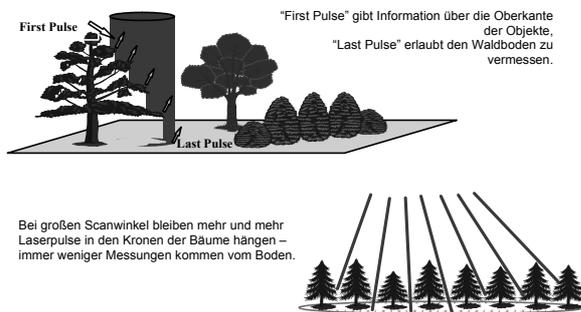


Abb. 2: First- und Last-Pulse Erfassung

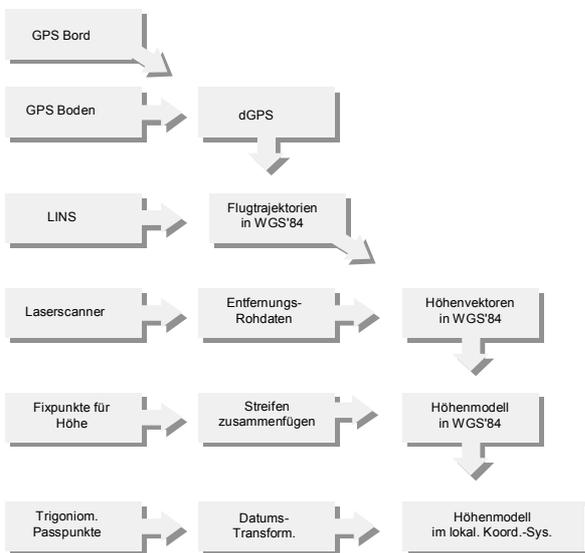


Abb. 3: Algorithmusablauf für die Erstellung eines Höhenmodells.

3 Erfassen der Höhendaten

Heutige Laserscanner führen bis ca. 100.000 Entfernungsmessungen in der Sekunde aus. Bedingt durch den Systemaufbau, ist die Messpunktdichte konstant und hängt nur von der gewählten Flughöhe ab. Bei einer Flughöhe von 850 m mit einem Flächenflugzeug bei einer Fluggeschwindigkeit von 60...70 m·s⁻¹ ergibt sich eine mittlere Messpunktdichte von etwa fünf Messungen pro m².

4 Datenverarbeitung

Der erste Verarbeitungsschritt ist die Synchronisation der Laserdaten und der Positionsdaten, die beide mit einer genauen GPS Zeit versehen wurden.

Bei den hohen Messraten der Laserscanner sind benachbarten Zeilen in Flugrichtung nur etwa 0,1 m entfernt. Daher wird hier schon auf eventuelle Fehlmessungen untersucht und die Datenmenge durch Plausibilitätsprüfungen reduziert. Die Art der Datenreduktion (sog. First- oder Last Pulse) orientiert sich an der Anwendung:

- Wird ein genaues Bodenmodell DTM gesucht, werden größere Entfernungen (niedrigere Bodenhöhe) bevorzugt.
- Für ein Oberflächenmodell DSM werden dagegen Messungen mit geringeren Entfernungen (größere Höhen) bevorzugt.
- Für spezielle Auswertungen kann die Datenreduktion in diesem Schritt unterdrückt werden.

Die Position des reflektierenden Objekts auf der Erdoberfläche wird aus der – nach Datenreduktion und Kalibrierung – berechneter Entfernung sowie der Position und der Orientierung des Sensors berechnet. Hierbei wird zusätzlich in das Zielkoordinatensystem umgerechnet und gleichzeitig die Geoidkorrektur angebracht (z.B. Deutschland nach Denker). Nach diesem Schritt liegen alle Messdaten im endgültig gewünschten Koordinatensystem (z. B. GK, Meridianstreifen 9°, Bessel Elipsoid, Datum Potsdam, Pegel Amsterdam) vor.

Sofern keine allgemeingültigen Transformationsparameter vorliegen oder der Kunde keine geeigneten Transformationsparameter beistellen kann, können lokale Transformationsparameter aus mindestens sieben sowohl in WGS84 als auch im lokalen Koordinatensystem bekannten Punkten ermittelt werden.

Am Ende dieses Arbeitsschrittes liegen die gemessenen Höhen für jeden Flugstreifen in metrischen Zielkoordinaten als Datei vor.

5 Verknüpfung der Daten

Im nachfolgenden Schritt wird aus den einzelnen Flugstreifen ein flächendeckendes Modell erzeugt. Hierzu werden die Daten des einzelnen Flugstreifens in ein regelmäßiges Raster überführt, das üblicherweise die doppelte Auflösung hat wie das zu liefernde Raster.

Bevor die Daten zu einem flächigen Modell zusammgeführt werden, wird geprüft, ob benachbarte Streifen in Lage und Höhe fehlerfrei zueinander passen. Hier ist festzuhalten, dass die Konstellation der GPS Satelliten je nach Befliegungszeitpunkt zu erheblichen Lage- und Höhenfehlern führen kann. Im Gegensatz zu stationären DGPS Berechnungen können bei den hohen Fluggeschwindigkeiten die Mehrdeutigkeiten (Ambiguities) nicht immer ausreichend genau berechnet werden. Daher ist eine Prüfung und eventuelle Anpassung benachbarter Flugstreifen (besonders wenn sie nicht kurz nacheinander befliegen wurden) unvermeidbar.

Zum Schluss wird das Höhenmodell auf die endgültige Rasterweite gebracht. Da hier immer noch wesentlich mehr Messwerte vorliegen, als benötigt werden, wird nochmals der jeweils plausibelste Wert ausgewählt.

Da in allen Arbeitsschritten wesentlich mehr Messwerte vorliegen als schlussendlich benötigt werden, kann auf eine Interpolation zwischen entfernten Werten verzichtet werden.



6 Filterung der Daten zu einem DTM (Bodenmodell)

Das Ergebnis der bisherigen Arbeitsschritte ist ein präzises Oberflächenmodell DSM im Zielkoordinatensystem und gewünschtem Raster (üblicherweise im 1-m-Raster).

In dichter bewachsenen Bereichen enthält allerdings das DSM noch Restvegetation und Bebauung, die für ein Bodenmodell DTM beseitigt werden müssen. Der nachfolgend beschriebene Arbeitsschritt ist für ein Oberflächenmodell nicht notwendig.

Für die Beseitigung der restlichen Vegetation und Bebauung sind mehrere Verfahren entwickelt worden, die je nach lokalen Gegebenheiten verwendet werden. Generell muss allerdings festgehalten werden, dass niedrige Vegetation (Höhe kleiner 1,5 m) nur sehr schwer automatisch von natürlichen Oberflächeneffekten zu unterscheiden ist. Im Allgemeinen können reine Filteralgorithmen ca. 80 % der Vegetation beseitigt werden, der Rest muss interaktiv nachbearbeitet werden.

In den bebauten Gebieten (Städte, Gemeinden) erhält man Messpunkte für die DTM-Herstellung überwiegend auf Straßen-, Hof- und Gartenflächen. Beim 1-m-Raster sind in bebauten Gebieten u.a. die Gebäude etc. nicht mit Höhendaten belegt. Von der möglichen Interpolation der nicht belegten Flächen wird abgeraten, da dies leicht zu Fehlinterpretationen des DTM bei der weitergehenden Nutzung führen kann.

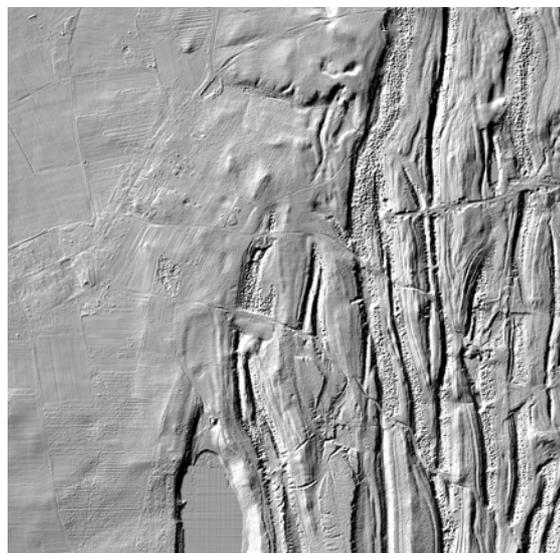


Abb. 4: Sanierungsgebiet Döbern Grube "Felix" bei Bohsdorf, RL 1214, 2 km * 2 km. Im rechten Bildausschnitt sind 4 Mio. Rasterpunkte im 1-m-Raster als sog. Shaded Relief visualisiert.

Für das erst Ende April 2000, mit einem hohen Grad an Vegetation, beflugene Sanierungsgebiet Döbern ist das Digitale Oberflächen Modell (DSM) und das Digitale Geländemodell (DTM) generiert worden (Ausschnitt siehe Abbildung 4). Nach Korrelation der Messpunkte sowie Filterung der Vegetationsbereiche ist die durch den Umgang des Braunkohlentiefbaus erschaffene

Bruchstruktur nicht nur darstellbar sondern auch signifikant messtechnisch erfasst.

Einen kleinen Eindruck von generierten Digitalen Höhenmodellen zeigen die nachfolgenden Abbildungen (5, 6, 7, 8a, 8b).

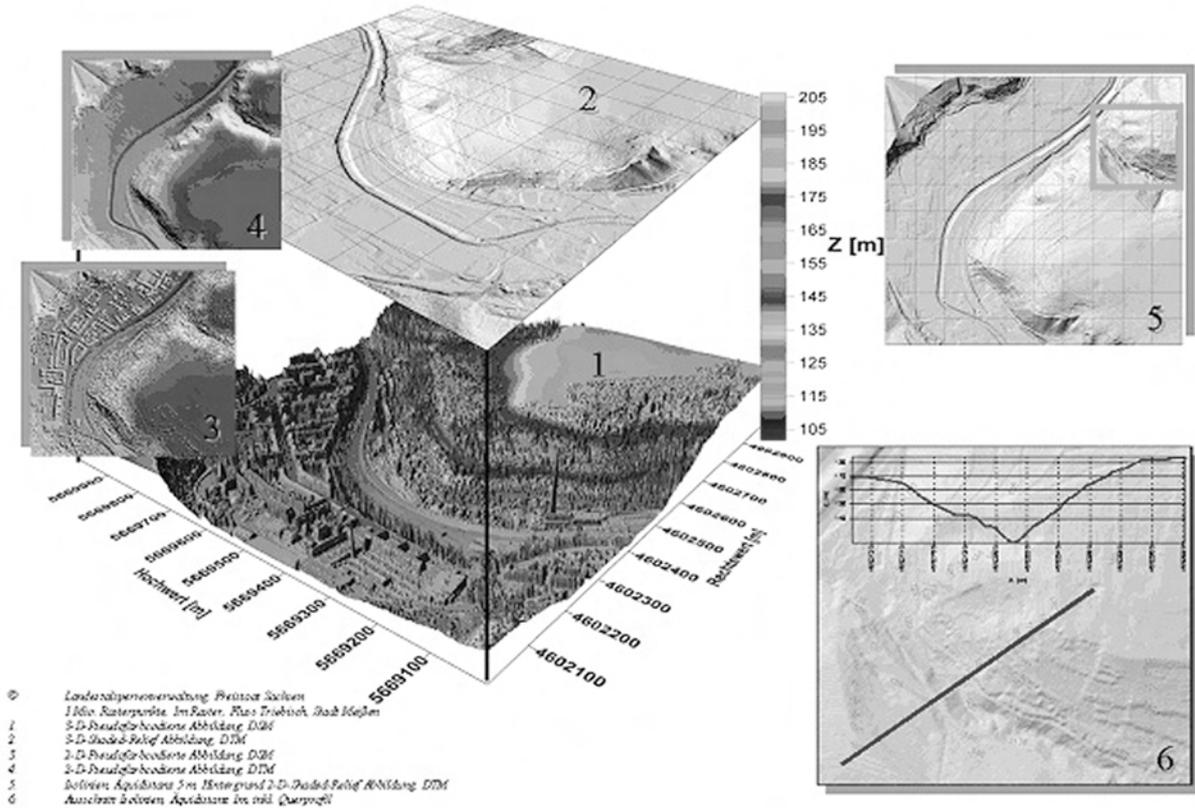


Abb. 5: LTV Freistaat Sachsen, 3-D-Stadt Meißen, 1 Mio. Rasterpunkte, 1m Raster.

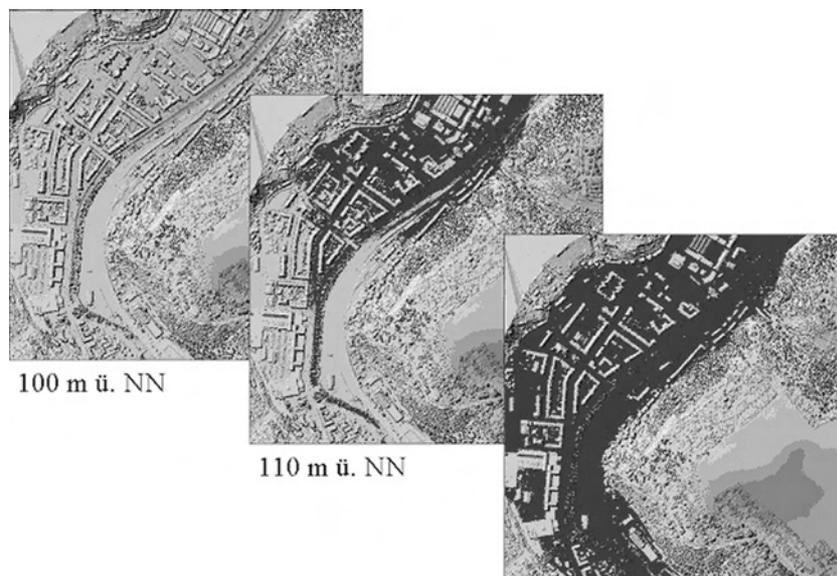


Abb. 6: LTV Freistaat Sachsen, 3-D-Stadt Meißen, Simulation Überflutung.

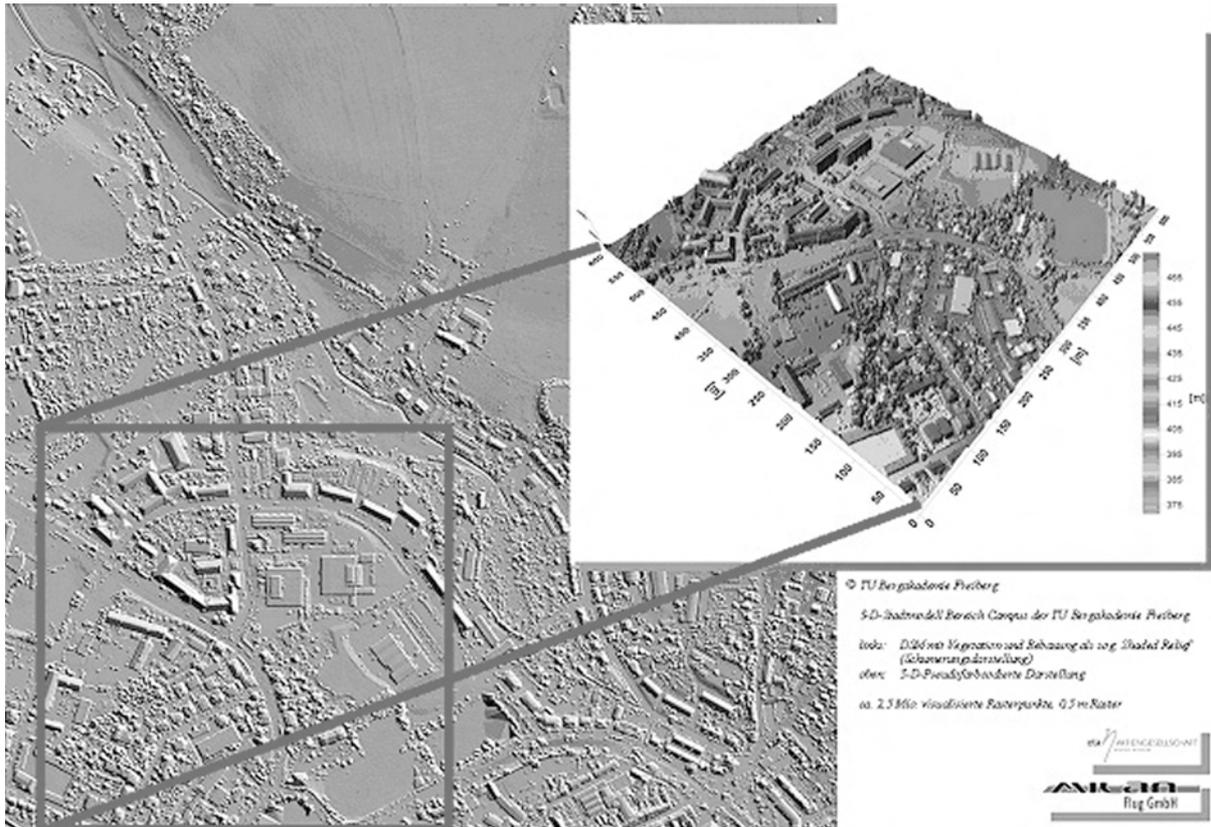


Abb. 7: 3-D-Stadtmodell, Campus TU Bergakademie Freiberg, ca. 2,5 Mio. Rasterpunkte, 0,5 m Raster.

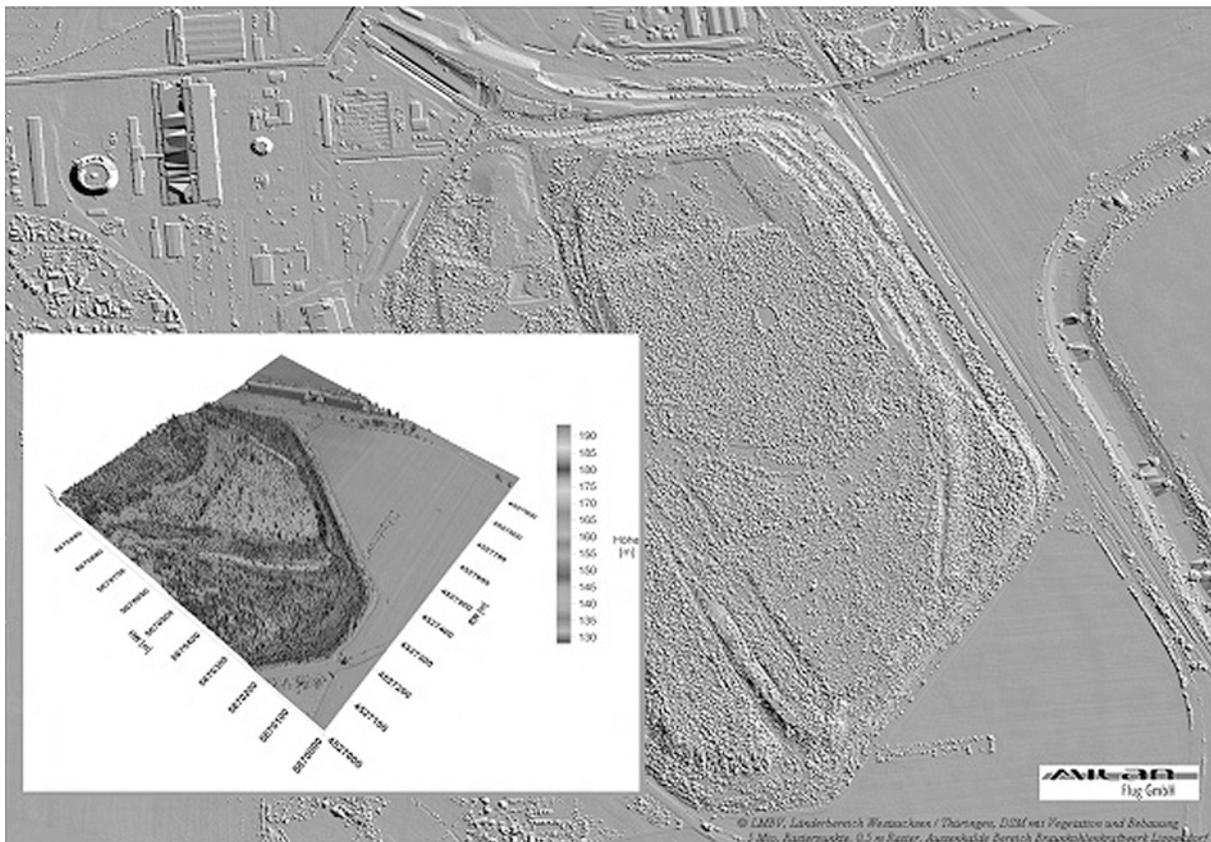


Abb. 8a: Bergbauhalde Lippendorf, AG Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft, ca. 5 Mio. Rasterpunkte visualisiert, Oberflächenmodell mit Vegetation und Bebauung.

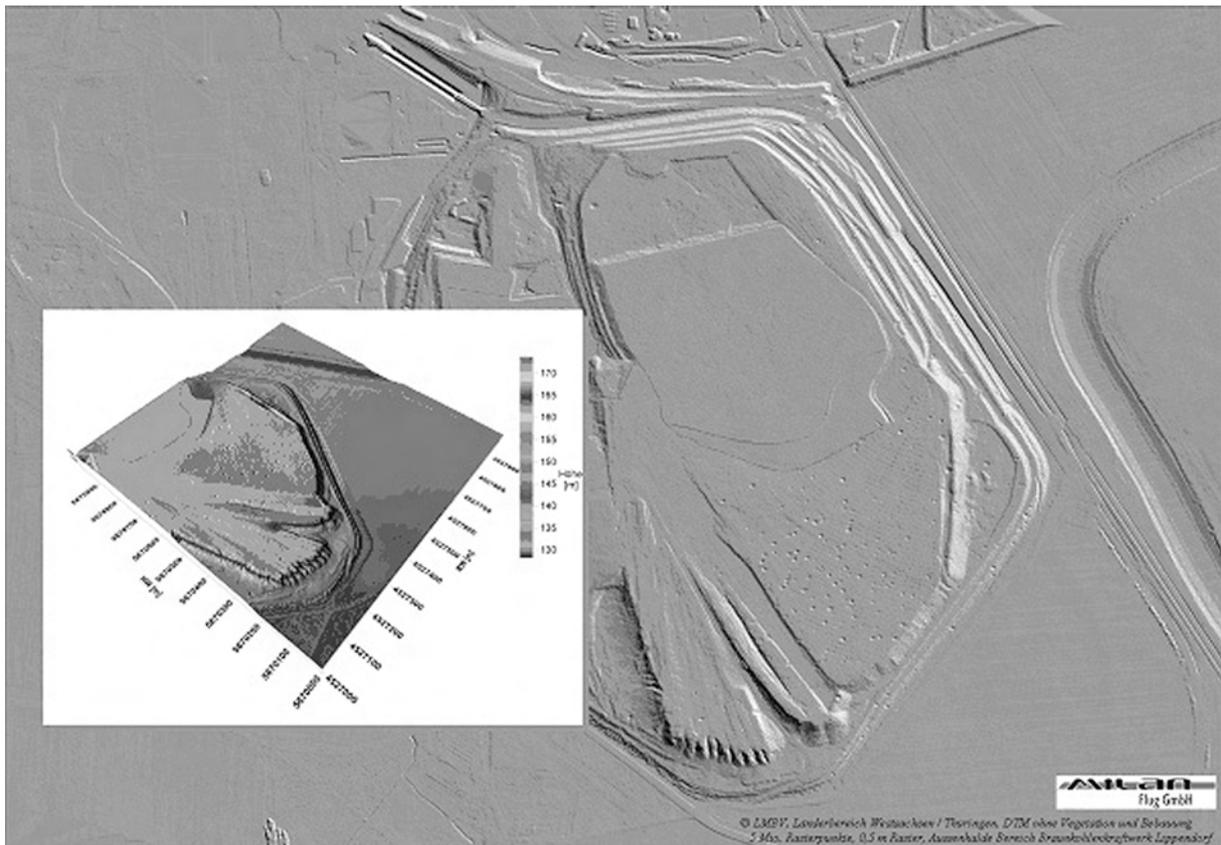


Abb. 8b: Bergbauhalde Lippendorf, AG Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft, ca. 5 Mio. Rasterpunkte visualisiert, Bodenmodell ohne Vegetation und Bebauung.

Datenbank-gekoppelte räumliche Interpolation

René Kahnt¹, Kristin Lochmann²

¹ Wismut GmbH, Jagdschänkenstraße 29, 09117 Chemnitz, Email: r.kahnt@wismut.de

² TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Mathematik und Informatik, Agricolastr. 1 09596 Freiberg, Email: lochmann@student.tu-freiberg.de

Das Wismut-Informationssystem basiert auf einer Oracle-basierten Datenhaltung und erlaubt die Browser-basierte Abfrage, welche die unterschiedlichsten Informationskomplexe integriert. Die Verknüpfung der Informationen erfolgt sowohl über Sanierungsobjekte als auch über den Raumbezug der verschiedenen Daten mit Hilfe der Locator-Funktion von Oracle. Neben Linien- und Flächengeometrien, liegen vor allem eine Vielzahl von Messpunkt bezogenen Daten vor. Dabei handelt es sich vor allem um Bodenproben, Grund- und Oberflächenwasserkonzentrationen, Setzungsmessungen, Radonkonzentrationen, Ortsdosisleistungen sowie weitere Umweltdaten.

Sämtliche Informationen dieser Messpunkte sind mit dem vorliegenden Infosystem recherchierbar. Mit dem Ausbau der Rechercheoberfläche wurde zunehmend deutlich, dass es aufgrund der Vielzahl von vorhandenen Datensätzen häufig sehr zeitaufwendig ist, sich einen Überblick zu einem bestimmten Standort bzw. zu einzelnen Sachverhalten zu verschaffen. Deshalb war es notwendig, Werkzeuge bereit zu stellen, mit denen diese Aufgabe effektiv gelöst werden kann. Diese Lösungen sind integraler Bestandteil der Rechercheoberfläche und sollen damit ebenso Browser-basiert funktionieren. Gleichzeitig sollten die vorhandenen GIS-Funktionalitäten des Systems benutzt werden.

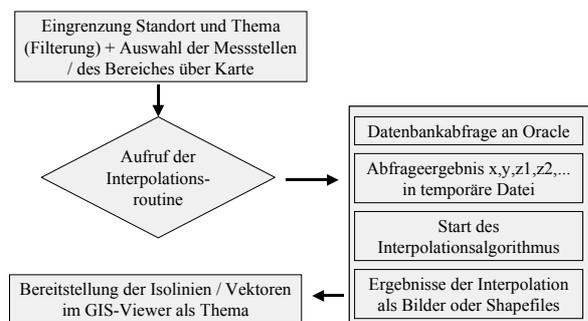


Abb. 1: Schematischer Ablauf zur Interpolationsroutine.

Als ein spezielles Werkzeug wurde hierzu ein Server-basierter Interpolationsalgorithmus unter Nutzung der kommerziell verfügbaren Software Surfer entwickelt. Damit ist es innerhalb weniger Sekunden möglich, raumbezogene Umweltdaten in der Umweltdatenbank zu recherchieren, Messwerte räumlich zu interpolieren und das Ergebnis zusammen mit den GIS-Daten im Internetexplorer darzustellen. Der Ablauf einer derartigen Recherche kann entsprechend Abbildung 1 schematisiert werden.

Dazu wurden die unterschiedlichen in der Umweltdatenbank vorhandenen Daten hinsichtlich der jeweils sachgerechten Interpolationsverfahren analysiert und geeignete Verfahren sowie Interpolationsparameter identifiziert. Dabei hat sich das Kriging-Verfahren als am besten geeignet erwiesen. An Interpolationsparametern müssen insbesondere der Variogrammtyp, die Korrelationsreichweite sowie der Anisotropiefaktor themen- und standortspezifisch ausgewählt werden. Insbesondere für die Anwendung des Interpolationsalgorithmus auf Grundwasserdaten wurden zudem weitere Aspekte vorgesehen:

- Zusätzliche Einbeziehung von Daten entlang von Punkten und Linien. So kann die Wirkung von an das Grundwasser angekoppelten Vorflutern bei der Interpolation berücksichtigt werden (Abbildung 2). Dazu ist es notwendig, die einzubeziehenden Geometrien für jeden Standort einmalig in der Datenbank abzulegen. Sie können dann immer bei der räumlichen Interpolation mit aktuellen Wasserstandsdaten einbezogen werden.
- Beschränkung der Interpolation auf den Bereich eines Polygons (Abbildung 3). Damit wird eine Interpolation nur in den Verbreitungsgebieten des Grundwasserleiters durchgeführt. Analog zur Einbeziehung von Vorflutern ist es hier notwendig, die Verbreitungsgebiete (Polygone für jeden Standort einmalig in der Datenbank abzulegen. Sie können dann bei der räumlichen Interpolati-

on mit jeweils aktuellen Daten einbezogen werden.

- Darstellung der Grundwasserfließrichtung anhand von Fließvektoren auf der Grundlage der Wasserstände.

Als Besonderheit der entwickelten Lösung wurde für Grundwasserkonzentrationen ein Interpolationsalgorithmus implementiert, bei dem die Anisotropieparameter aus der Grundwasserfließrichtung abgeleitet werden.

Die Interpolation der Konzentration berücksichtigt damit die aus einer vorlaufenden Abfrage der Grundwasserstände ermittelte Fließrichtung. Damit kann die richtungs-abhängige räumliche

Dispersion sachgerechter abgebildet werden. Die Ergebnisse dieses Vorgehens sind exemplarisch in Abbildung 4 dargestellt. Dabei ist allerdings immer zu berücksichtigen, dass die Wahl der Interpolationsparameter großen Einfluss auf das Ergebnis besitzt. Die Parameterwahl muss deshalb Standort und Themen bezogen in Abstimmung mit den Hydrogeologen erfolgen. Die so vorgegebenen Standardparameter können allerdings vom Nutzer geändert werden.

Die Abbildung 5 zeigt ein Beispiel für die ausgewählten Messpunkte und die innerhalb der Browserumgebung durch das Interpolationstool bereitgestellten Isolinienverteilung.

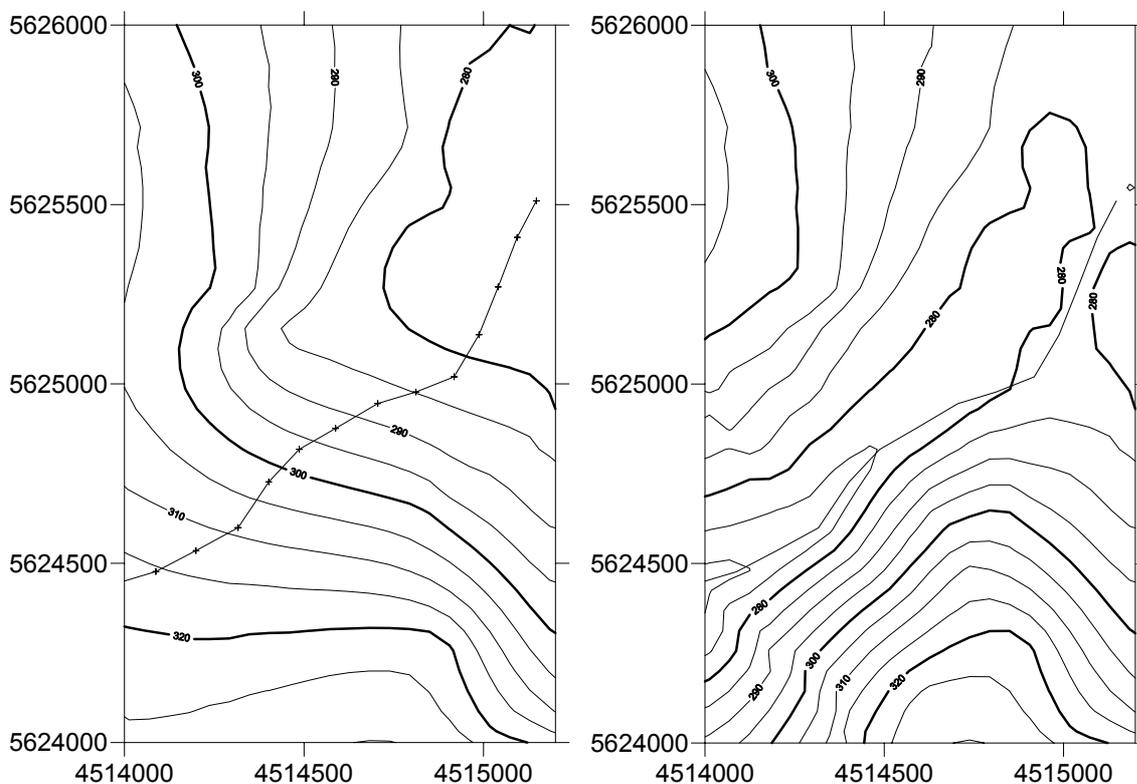


Abb. 2: Berücksichtigung eines Vorfluters als Randbedingung bei der Interpolation von Grundwasserständen.

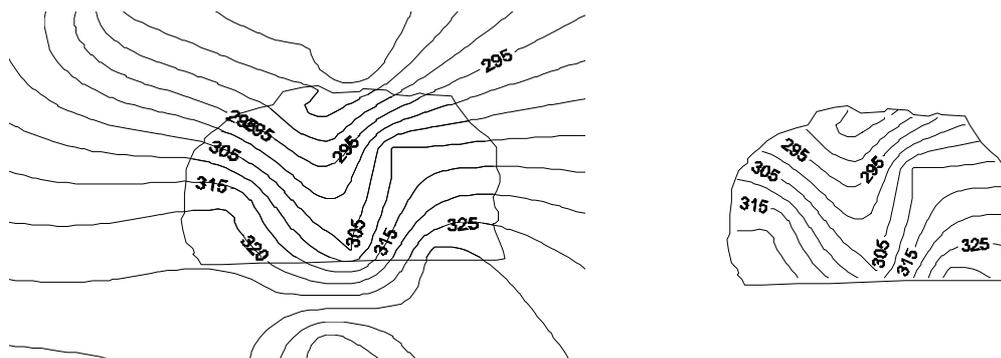


Abb. 3: Beschränkung der Interpolation auf einen Bereich innerhalb eines Polygons.

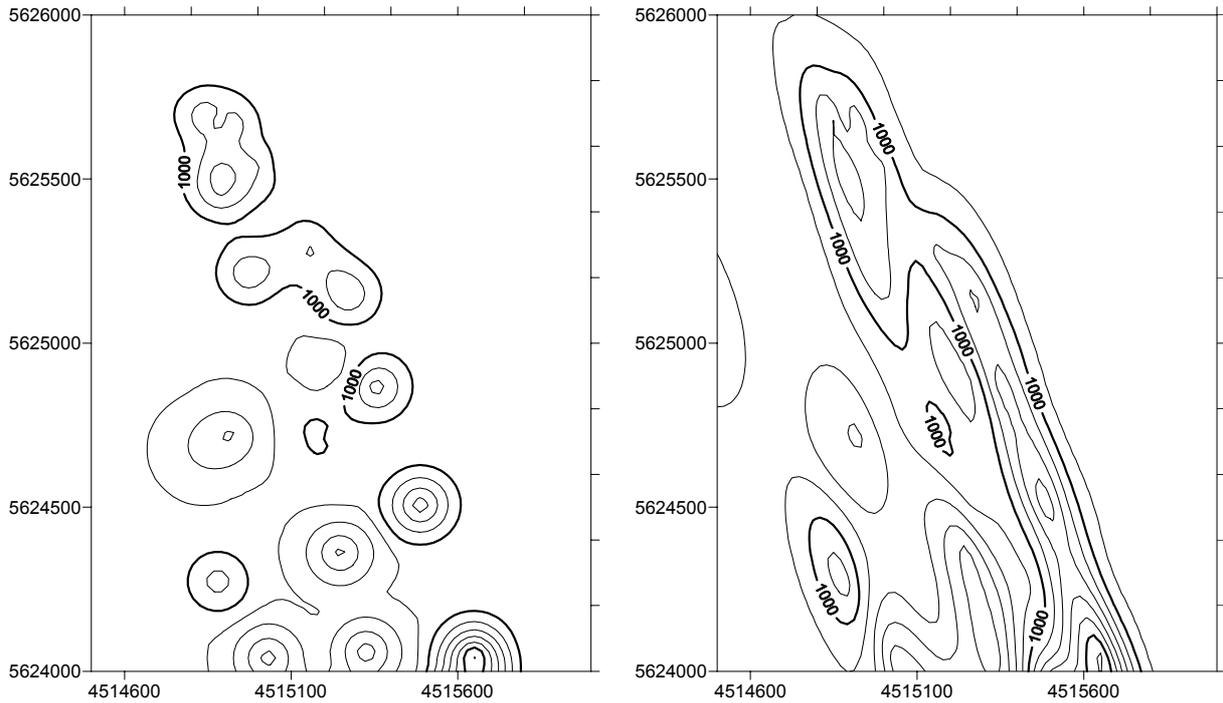


Abb. 4: Berücksichtigung der Grundwasserfließrichtung aus einer vorlaufenden Datenbankabfrage für die Interpolation von Grundwasserkonzentrationen.

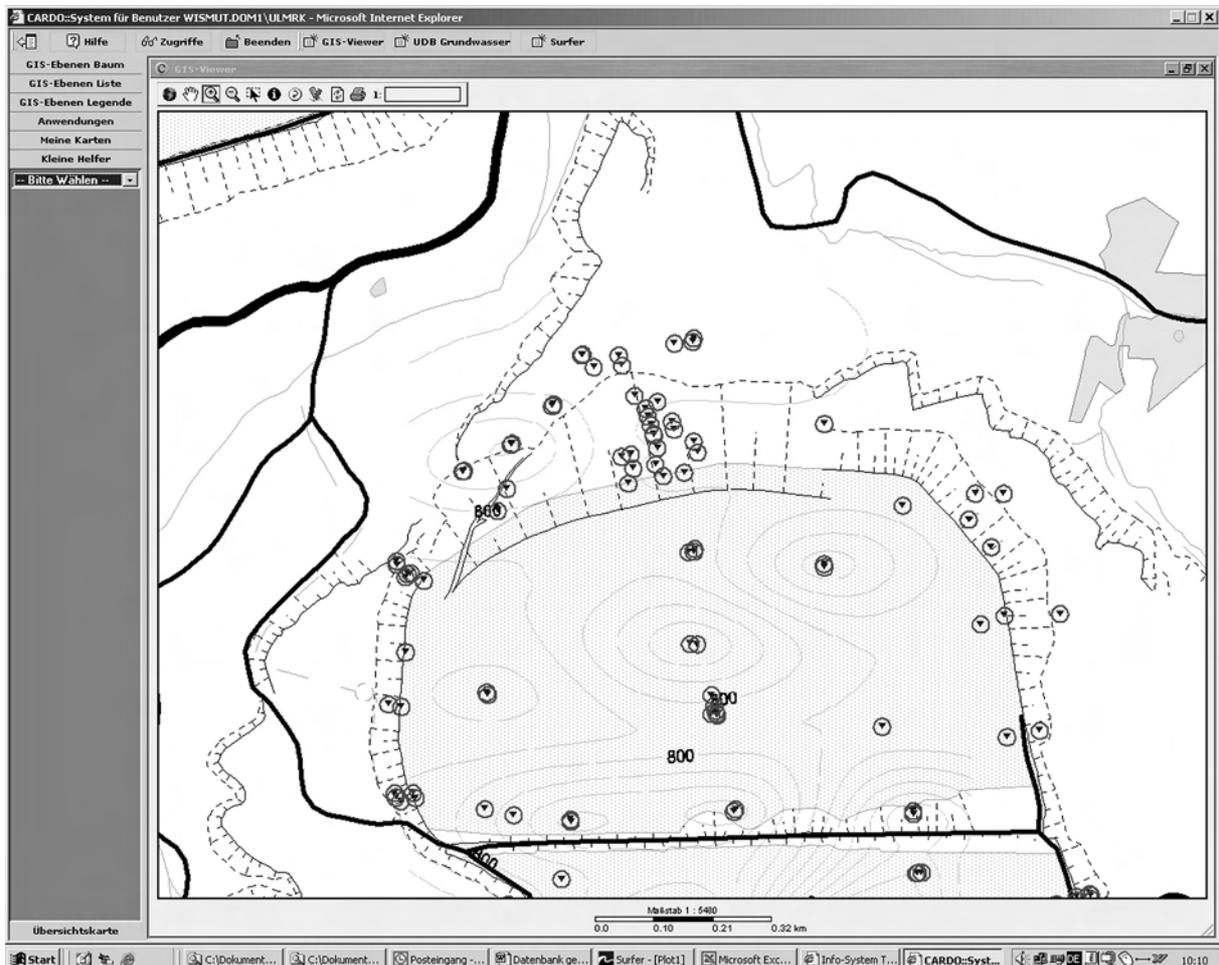


Abb. 5: Darstellung der Interpolationsergebnisse in der GIS-Umgebung.



XML-Exportformat der Staatlichen Geologischen Dienste Deutschlands (SGD) für Bohrdaten

Austauschformat für Bohrdaten per XML-Version 1.0 – Stammdaten –

Frank Lochter

Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg, Abteilung 1 – Dezernat 12, Stahnsdorfer Damm 77, 14532 Kleinmachnow, Email: Lochter@lgrb.de

Sprecher des PK „XML“ der SGD

1 Versionen des Formats

Historisch gewachsen und regional bedingt haben sich in den Bundesländern eigene Speicher- und Schlüsselsysteme für Bohrungen so entwickelt, so dass ihr Austausch über die Grenzen von Bundesländern hinweg sehr aufwendig bzw. unmöglich ist.

Bohrdaten stellen den wichtigsten Datenbestand der Geologischen Dienste dar. Ihre Wirksamkeit muss verbessert werden. Seitens der Mehrheit der Staatlichen Geologischen Dienste (SGD), der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), des Institutes für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben (GGA), der Firmen und Forschungseinrichtungen wurde ein großes Interesse an einem einheitlichen Exportformat bekundet. Deshalb wurde in enger Zusammenarbeit der geologischen Dienste mit Vertretern der Geoinformationswirtschaft und Vertretern geowissenschaftlicher Forschungseinrichtungen ein XML-Format entwickelt, das den Austausch der **Stammdaten** von Bohrungsdaten ermöglicht.

Dieses Format wurde technisch und inhaltlich spezifiziert und im SGD-Personenkreis „XML“ (PK-XML) umfangreich diskutiert. Es fanden gemeinsame Treffen und umfangreiche Diskussionen in einem elektronischen Verteiler statt.

Das XML-Format basiert auf der Beschreibungssprache Extensible Markup Language (XML) und sollte für die folgenden Klassen von Informationen prinzipiell geeignet sein:

- Stammdaten (**Version 1.0**)
- Proben-, Ausbau-, Mess- und Grundwasserdaten (**Version 2**)
- Schichtdaten (**Version 3**)

2 Dokumentation bisheriger Ergebnisse

Die Ergebnisse der Arbeit des PK werden auf dem WWW-Portal der SGD publiziert.

Unter dem URL: www.infogeo.de werden Verweise auf die Schema-Definition und zu Musterdokumenten eingestellt.

3 Weitere Arbeiten

An die Gruppe wurde der Auftrag erteilt, nun die Versionen 2 und 3 des Formats in enger Zusammenarbeit mit den Experten der SGD, aber auch anderen Partnern zu entwickeln. Das Format wurde auf der Frühjahrssitzung der Direktoren der Staatlichen Geologischen Dienste Deutschlands (SGD) zum Austausch der Stammdaten von Bohrungen für alle SGD empfohlen.

Der PK wurde beauftragt, das Format für den Austausch von Ausbau-, Mess- und Probenaten zu erweitern. Weiterhin ist das Format für den Austausch von Schichtdaten zu erweitern. Die Grundlagen hierfür werden von der ad hoc AG Geologie der SGD geliefert.

Auf der Basis der bisherigen Arbeiten ist ein Umsetzungskonzept für eine interaktive Bohrpunktkarte Deutschland zu erarbeiten.

Der PK hat schon jetzt Teilnehmer außerhalb der SGD und ist offen für jede Form der Kooperation.

4 Anlagen

Anlage 1: Musterdatei (alle Elemente) – automatisch aus dem Schema erzeugt

Anlage 2: Musterdatei (nur Mandatory Elements) – automatisch aus dem Schema erzeugt

4.1 Anlage 1: Musterdatei (alle Elemente)

```

<?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
<!--Sample XML file generated by XMLSPY v2004 rel. 2 U (http://www.xmlspy.com)-->
<borehole xmlns:xsi="http://www.w3.org/2001/XMLSchema-instance"
xsi:noNamespaceSchemaLocation="\\Kfs01\Dez_12\borehole\version1\SGD_borehole_V_1.0.xsd">
  <identificationInfo id="String" language="ger" fullName="String" shortName="String"
unitOfMeasure="Metrisches System" database="String">
    <location>
      <geographicLocation>
        <longitude>180.0</longitude>
        <latitude>90.0</latitude>
        <elevation>2000.0</elevation>
      </geographicLocation>
      <locationName>String</locationName>
    </location>
    <totalDepth>00000000.00</totalDepth>
    <drillEndDate>1967-08-13</drillEndDate>
    <origin>
      <xcoord>0000000000.00</xcoord>
      <ycoord>0000000000.00</ycoord>
      <coordSystem epsgCode="EPSG:31466">
        <description>Gauß-Krüger, Bessel, 2. Gitterstreifen</description>
      </coordSystem>
      <coordMeasure>aus der Karte abgelesen</coordMeasure>
      <height>00000000.000</height>
      <heightSystem>
        <heightSystemCode>HN</heightSystemCode>
        <heightSystemName>Normalhöhennull</heightSystemName>
      </heightSystem>
      <heightMeasure>aus der Karte abgelesen</heightMeasure>
    </origin>
    <lastHorizon>Quartär</lastHorizon>
    <purpose>Bodenkunde</purpose>
    <owner>String</owner>
    <project>String</project>
    <organization>
      <contactInfo>
        <phone>
          <voice>String</voice>
          <facsimile>String</facsimile>
        </phone>
        <address>
          <postalCode>String</postalCode>
          <city>String</city>
          <street>String</street>
          <number>String</number>
          <administrativeArea>Brandenburg</administrativeArea>
          <country>String</country>
        </address>
        <electronicMailAddress>a.@a.a</electronicMailAddress>
      </contactInfo>
      <organizationName>String</organizationName>
      <individualName>String</individualName>
    </organization>
    <exportDate>1967-08-13</exportDate>
    <groundwater>1</groundwater>
    <installation>1</installation>
    <boreholeMeasurement>1</boreholeMeasurement>
    <archiveData>1</archiveData>
    <samples>1</samples>
    <layer>1</layer>
  </identificationInfo>
</borehole>

```

4.2 Anlage 2: Musterdatei (nur Mandatory Elements)

```
<?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
<!--Sample XML file generated by XMLSPY v2004 rel. 2 U (http://www.xmlspy.com)-->
<borehole xmlns:xsi="http://www.w3.org/2001/XMLSchema-instance"
xsi:noNamespaceSchemaLocation="\\Kfs01\Dez_12\borehole\version1\SGD_borehole_V_1.0.xsd">
  <identificationInfo id="String" language="ger" fullName="String" shortName="String"
unitOfMeasure="Metrisches System" database="String">
    <location>
      <geographicLocation>
        <longitude>180.0</longitude>
        <latitude>90.0</latitude>
      </geographicLocation>
    </location>
    <totalDepth>00000000.00</totalDepth>
    <organization>
      <contactInfo>
        <address>
          <administrativeArea>Brandenburg</administrativeArea>
        </address>
      </contactInfo>
      <organizationName>String</organizationName>
    </organization>
    <exportDate>1967-08-13</exportDate>
  </identificationInfo>
</borehole>
```



Flächendatenbank für die hydrogeologische Karte von Bayern:

Konzept, Fachdatenmodell, Realisierung

Timo Spörlein¹, Bernhard Wagner¹, Birte Schäfer¹, Christian Strobl¹, Christian Mikulla², Andreas Barth³, Manja Sieste³

¹ Bayerisches Geologisches Landesamt, Heßstraße 28, 80797 München, Email: timo.spoerlein@gla.bayern.de

² Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Rosenkavalierplatz 2 81925 München

³ Beak Consultants GmbH, Am St. Niclas Schacht 13, 09599 Freiberg

Am Bayerischen Geologischen Landesamt wurde in Zusammenarbeit mit der Firma BEAK Consultants GmbH ein Fachdatenmodell zur Ablage hydrogeologischer Kartendaten in einer Flächendatenbank entwickelt. Die Umsetzung erfolgte zunächst prototypisch auf Basis einer ArcGIS 8.2-Extension unter Verwendung der Geodatabase als Datenbank für die Verwaltung der relational verknüpften Geometriedaten. Die Verwaltung der Schlüssellisten einschließlich der hydro-geologischen Generallegende erfolgt in einer externen MS Access Datenbank.

Die Tragfähigkeit des Fachdatenmodells, insbesondere im Hinblick auf die Konsistenz der Datenstrukturen, und damit die objektübergreifende Recherchierbarkeit der Flächendaten konnte mit der Anwendung nachgewiesen werden. Das Datenmodell soll nun auf das Bodeninformationssystem Bayern übertragen werden.

1 Einleitung

Aufgrund eines Landtagsbeschlusses wurde durch das Bayerische Geologische Landesamt (BayGLA) die hydrogeologische Landesaufnahme in jüngerer Zeit deutlich intensiviert. In verschiedenen Projekten werden derzeit bis Ende 2006 insgesamt 47 Kartenblätter hydrogeologischer Karten im Maßstab 1: 50.000 bearbeitet. Einschließlich der bereits vorliegenden Karten entspricht dies etwa 40 % der Landesfläche. Bis zum Jahr 2015 soll die hydrogeologische Landesaufnahme Bayerns flächendeckend abgeschlossen werden. Die hierdurch in den nächsten Jahren anfallenden großen Mengen an Flächendaten müssen in geeigneter Weise bearbeitet, verwaltet und den Nutzern zugänglich gemacht werden. Hierfür bietet sich der Aufbau einer Flächendatenbank an.

2 Anforderungen

Die Bearbeitung der Hydrogeologischen Karten 1:50.000 (HK50) erfolgt durch die Sachbearbeiter digital mittels GIS im Rahmen von Einzelplatzanwendungen. Die einzelnen Informationsebenen der Karten sollen nach ihrer Fertigstellung in das Bodeninformationssystem (BIS) Bayern übernommen werden. Die Anforderungen an ein modernes, nicht ausschließlich auf die

Karte als Darstellungsmedium fixiertes Informations- und Auskunftssystem sind umfangreich:

- Strukturierte Ablage der Flächen- und Liniendaten mit den dazugehörigen Eigenschaften als Grundlage für Datenabgabe und kartographische Aufbereitung
- Flächendeckende Konsistenz der Datenstrukturen
- Blattschnittfreiheit und projektübergreifende Recherchierbarkeit
- Abbildung der Zusammenhänge von Gestein und Grundwasser mit ihren komplexen Beziehungen sowie des 3-dimensionalen Charakters hydrogeologischer Sachverhalte
- Bereitstellung von Schnittstellen für die Weiterverarbeitung

Die unterschiedlichen Informationsebenen sollen sowohl als Ausdruck als auch digital ausgegeben werden können. Diese Konzeption trägt der Tatsache Rechnung, dass die digitale Abgabe hydrogeologischer Daten, z.B. für die Übernahme in numerische Grundwassermodelle, immer mehr in den Vordergrund rückt.

Gleichzeitig sollen die Sachbearbeiter durch die Bereitstellung geeigneter Werkzeuge bei der Erstellung konsistenter Flächendaten unterstützt

werden. Diese ergänzen die üblichen GIS-Funktionalitäten und ermöglichen z.B. den Import geologischer Eingangsdaten, die Flächenattributierung mit Einheiten einer hydrogeologischen Generallegende, Erstellung von Relationen, Recherchen, usw. und stellen Funktionen zur Integritäts- und Plausibilitätsprüfung mit einer zentralen Schlüssellistenverwaltung bereit. Die Projektdaten werden während der Bearbeitungsphase außerhalb des BIS bearbeitet und sollen nach Beendigung der fachlichen Bearbeitung mit möglichst geringem Aufwand in das BIS Bayern importiert werden.

3 Fachliche Beschreibung des Datenmodells

Am BayGLA wurden zusammen mit der Fa. BEAK als externem Partner im Rahmen einer Grundlagenstudie Arbeitsabläufe und Produkte der hydrogeologischen Kartierung analysiert und ein Datenmodell zur Abbildung der relationalen Zusammenhänge der unterschiedlichen Informationsebenen der hydrogeologischen Karte erarbeitet (BEAK CONSULTANTS GMBH 2002).

Die Arbeiten stützten sich auf die Konzepte in AG FIS HYDROGEOLOGIE DER GEOLOGISCHEN LÄNDESÄMTER (1997) sowie den Vorgaben in AD-HOC-ARBEITSGRUPPE HYDROGEOLOGIE (1997). Ferner wurden die Ansätze in SCHLIMM (1996) und RICHTER et al. (2001) berücksichtigt.

Die Umsetzung des Datenmodells erfolgte in mehreren Stufen: Zunächst wurde eine prototypische Version zur Ermittlung der Tragfähigkeit des Konzepts unter Nutzung von Standard-Software (MS Access, ArcGIS 8.2) entwickelt (Abbildung 1). Diese wurde dann bis zu einer

produktionsfähigen Version als Einzelplatzanwendung ausgebaut, die dem Sachbearbeiter die für seine Arbeit notwendigen Werkzeuge bietet (BEAK CONSULTANTS GMBH 2003).

Das Gesamtsystem besteht aus den folgenden Applikationen:

Datenbankanwendung „Schlüssellistenverwaltung und Generallegende Hydrogeologie“.

Die Datenbankanwendung (MS Access 2000) „Schlüssellistenverwaltung und Generallegende Hydrogeologie“ enthält die folgenden integralen Komponenten:

- Access-Datenbank zur Verwaltung der Daten (Daten-.mdb)
- Access-Datenbank mit Applikationslogik (Frontend-.mdb)

Beide Komponenten sind miteinander verlinkt. Mit Hilfe der Datenbankanwendung können Schlüssellistentabellen und die Generallegende Hydrogeologie durch das BayGLA zentral administriert werden.

Applikation ArcGIS 8.2-Extension „Flächendatenbank Hydrogeologie“

Die Applikation für hydrogeologische Flächendaten wird als Extension in ArcGIS 8.2 geladen und erweitert dessen Funktionalität um spezielle, für die Attributierung und Verknüpfung der Flächendaten notwendige Funktionen. Sie nutzt über ADO (Advanced Data Objects) die Schlüssellisten der Datenbankanwendung „Schlüssellistenverwaltung und Generallegende Hydrogeologie“.

4 Beschreibung der wichtigsten Objektarten

Die im Fachdatenmodell Hydrogeologie abzubildenden Objektarten ergeben sich aus den fachlichen hydrogeologischen Zusammenhängen, den Anforderungen der zukünftigen Nutzer an die im Informationssystem enthaltenen Daten und deren Recherchefähigkeit sowie die in den konkreten Karten abzubildenden Sachverhalte.

Die Schaffung eines nicht ausschließlich auf die Karte als Darstellungsmedium fixierten Informations- und Auskunftssystems erfordert die Berücksichtigung des 3D-Charakters der wesentlichen geologischen und hydro-geologischen Sachverhalte. Das Ziel der Schaffung eines redundanzfreien relationalen Datenmodells, welches geeignet ist, die hydrogeologischen Sachverhalte als Grundlage für die Erstellung der

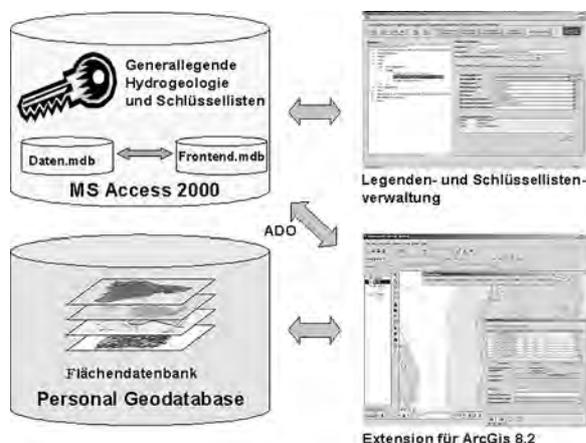


Abb. 1: Systemarchitektur der Einzelplatzanwendung der Flächendatenbank für die hydrogeologische Karte von Bayern.

Fachdatenbank abzubilden, setzt die entsprechende Abstraktion der zu speichernden Informationen bis auf das für die Datenmodellierung notwendige Niveau voraus.

Dementsprechend ist die allgemeinste im Datenmodell darzustellende Einheit das 3D-Geoobjekt (gleichzusetzen mit dem Begriff des Geoobjektes in der 2D-Welt). Dieses wird definiert als Körper mit einer Gruppe gleicher Eigenschaften. Wesentlichstes Merkmal ist dessen (auch nur theoretische) räumliche Abgrenzbarkeit gegenüber Nachbarkörpern. 3D-Geoobjekte können sich überlagern und auch durchdringen, ähnlich den verschiedenen auf thematischen Karten dargestellten Sachverhalten.

Im Fachdatenmodell Hydrogeologie erfolgt eine grundsätzliche Trennung zwischen Gesteinskörper und Grundwasserkörper. Die Gesteinskörper geben dabei den Rahmen für die Grundwasserkörper vor. Diese beiden Entitäten bilden die wesentlichen räumlichen Sachverhalte, deren räumliche Abgrenzung und Eigenschaften in der hydrogeologischen Kartierung ermittelt und dargestellt werden. Die Beziehungen im Modell müssen die fachlichen Zusammenhänge zwischen „Gestein“ und „Grundwasser“ abbilden und recherchierbar machen.

Der Kern des Fachdatenmodells bildet sich aus folgenden fachlichen Beziehungen (Abbildung 2):

- Jeder Gesteinskörper einer hydrogeologischen Einheit verfügt über n Flächenausbisse (i.e. Darstellung des Gesteinskörpers als Fläche in einer festgelegten Projektionsebene; z.B. oberer Grundwasserleiter), wobei auch Einheiten ohne Ausbissflächen abbildbar sein müssen.
- Der Grundwasser-Leiterkomplex ist die Schnittmenge zwischen Gesteinskörper und Grundwasserkörper.
- Ein oder mehrere hydraulisch in Verbindung stehende Gesteinskörper bilden einen Grundwasserleiterkomplex, wobei jeder Leiterkomplex einen Grundwasserkörper oder n Teile eines solchen (z.B. bei hydraulischen Fenstern) beinhaltet.
- Jedem Grundwasserkörper können wiederum in der Zeit unterschiedliche Grundwasserstände zugeordnet werden.

Die weiteren Objektarten wie z.B. hydrogeologische Punktinformationen oder Gleichpläne sowie zusätzliche Attribute wie z.B. chemische und physikalische Eigenschaften der Grundwasserkörper oder der Gesteinskörper können problemlos an das Datenmodell angekoppelt werden bzw. sind als separate Datenmodelle abbildbar. Im Folgenden werden die wichtigsten Objektarten der Flächendatenbank beschrieben.

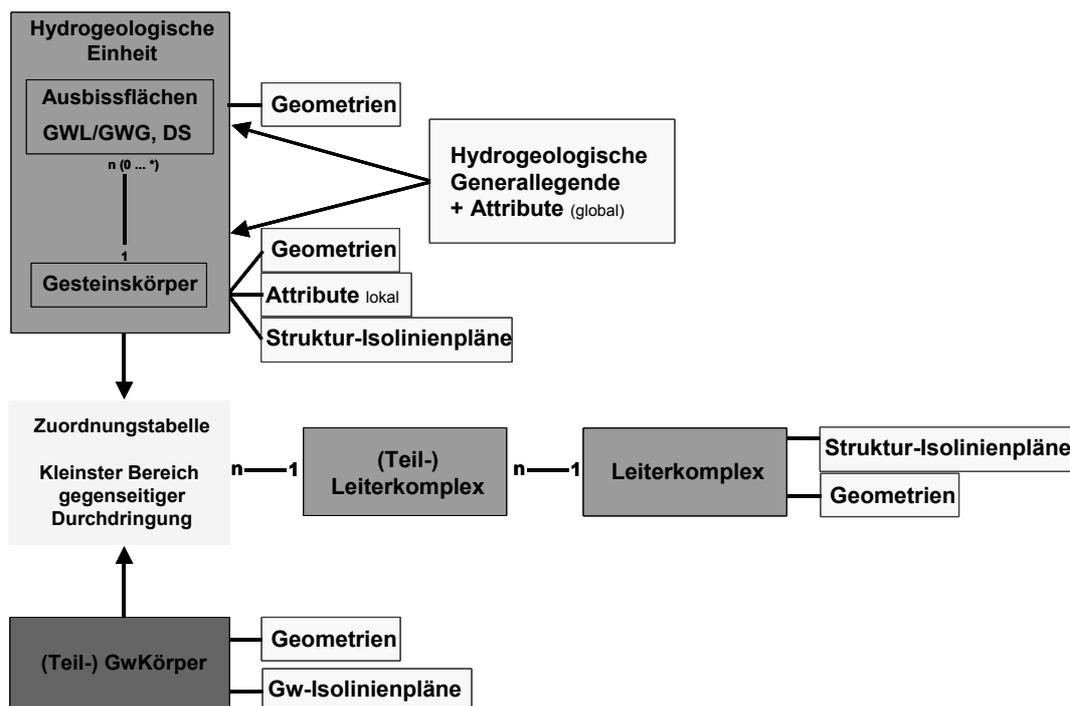


Abb. 2: Schematisches Datenmodell mit den wichtigsten Objektarten.

4.1 Hydrogeologische Einheit

Die hydrogeologische Einheit (HGE) bezeichnet einen Gesteinskörper, der aufgrund seiner Petrografie, Textur oder Struktur im Rahmen einer festgelegten Bandbreite einheitliche hydrogeologische Eigenschaften aufweist und durch Schichtgrenzen, Faziesgrenzen, Erosionsränder oder Störungen begrenzt ist. Die Bandbreite, innerhalb der ein Gesteinskörper als homogen betrachtet wird, ist in starkem Maße vom Bearbeitungs- und Darstellungsmaßstab abhängig. Eine hydrogeologische Einheit kann bei Lockergesteinen aus einem einzelnen oder einem Komplex von mehreren Sedimentationskörpern bestehen, bei Festgesteinen aus einer einzelnen Schicht oder einer Abfolge von Schichten ähnlicher Gesteinsausbildung und ähnlichen Durchtrennungsgrades (AD-HOC-ARBEITSGRUPPE HYDROGEOLOGIE 1997).

Das Ziel eines landesweit recherchierbaren hydrogeologischen Kartenwerks in einer Flächendatenbank erfordert die Erstellung einer Generallegende für den jeweiligen Kartiermaßstab.

Die Generallegende abstrahiert die realen Eigenschaften geologischer Körper auf das für die jeweilige hydrogeologische Aufgabenstellung erforderliche Maß. Die Legendeneinheiten werden zur einheitlichen Attributierung aller in den Karten ausgehaltenen hydro-geologischen Einheiten verwendet und enthalten als so genannte globale Attribute die wesentlichen geologischen und hydrogeologischen Eigenschaften der Einheiten wie Stratigraphie, Petrographie, Gesteinsart, Hohlraumart, Verfestigung, GwCharakter, hydrogeochemischer Gesteinstyp, kf-Wertebereich.

Eine solche Legende wurde bereits für die abgeschlossene Kartierung des oberen Grundwasserleiters zur HÜK200 erstellt (BÜTTNER et al. 2003). Für das Kartenwerk HK50 liegt ein Entwurf vor, der erst nach Beendigung der flächendeckenden Kartierung von Bayern im Maßstab 1:50.000 fertiggestellt werden kann.

Der Begriff der hydrogeologischen Einheit existiert zunächst abstrakt ohne konkrete räumliche Zuordnung als „Legendeneinheit“. Der räumliche Bezug wird in einem zweistufigen Verfahren durch Zuordnung der hydrogeologischen Legendeneinheit zu mindestens einem dreidimensionalen Körper, welcher seinerseits über Ausstrichflächen an der Erdoberfläche verfügen kann (aber nicht muss), hergestellt. Demzufolge besteht jede abstrakte hydrogeologische Einheit im Sinn

des Legendenbegriffs aus n realen Körpern und jeder reale Körper kann m Ausstrichflächen haben.

Dieses Verfahren ist von entscheidender Bedeutung für die Zuordnung konkreter hydrogeologischer Eigenschaften zu Ausstrichflächen und Körpern über die Attributierung mit den Generallegendeneinheiten sowie der Zuweisung von 3D-Eigenschaften (z.B. Isolinienpläne der Ober- und Unterkanten) zu Körpern und letztendlich zur Herstellung der Recherchebarkeit.

Die räumliche Ausdehnung des Gesteinskörpers wird zum einen über die Verbreitungsflächen im Grundriss sowie durch die flächigen Verteilungen von Ober- und Untergrenzen (mit Isolinien, Belegpunkten und Unstetigkeitsflächen) abgegrenzt.

Über die globalen Attribute der Legendeneinheiten hinaus können auf der Ebene der Gesteinskörper lokale Eigenschaften vergeben werden. Dies betrifft die Attribute Stratigraphie und Petrographie und die quantitativen Eigenschaften der Legendeneinheiten (statistische Parameter z.B. zur Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeit oder hydrogeochemischer Parameter). Hier können durch Vergabe lokaler Attribute die globalen Eigenschaften eingegrenzt werden.

Auf der Ebene der Ausstrichflächen hydrogeologischer Einheiten werden die Informationen zum Deckschichtcharakter und die hydrogeologische Klassifikation vergeben. Letztere beinhaltet Angaben zur Transmissivität bzw. zum Verwitterungsgrad der Gesteine und kann damit innerhalb der hydrogeologischen Einheit variieren.

Ein Sonderfall der hydrogeologischen Einheit sind die Deckschichten. Als Deckschicht wird eine oberflächennahe hydrogeologische Einheit oberhalb des ersten zusammenhängenden Grundwasserleiters verstanden, die in ihrer Gesamtheit keine nennenswerten Grundwasservorkommen aufweist. Sie liegt damit vollständig im Bereich der ungesättigten Gesteinszone (Ausnahme: schwebende Grundwasservorkommen).

Deckschichten werden in der Regel mit einer Übersignatur dargestellt, die deren hydraulische Eigenschaften klassifiziert.

4.2 Grundwasserkörper

Nach DIN4049 handelt es sich bei einem Grundwasserkörper (GWK) um ein Grundwasservorkommen oder Teil eines solchen, das ein-

deutig abgegrenzt oder abgrenzbar ist. Seine wesentliche räumliche Abgrenzung erhält der Grundwasserkörper durch die räumliche Verbreitung der wasserleitenden HGE und deren hydraulischen Verbindungen (der physische Rahmen) sowie der Grundwasseroberfläche (nicht die Potenzialhöhe).

Damit gelten die folgenden Objektbildungsregeln für Grundwasserkörper:

- Nur hydraulisch zusammenhängende Bereiche bilden Grundwasserkörper.
- Bereiche hydraulischer Fenster sind abzugrenzen. In diesem Fall erfolgt die Definition des Leiterkomplexes als Summe mehrerer Teil-Leiterkomplexe.

Die räumliche Ausdehnung des Grundwasserkörpers entspricht maximal derjenigen des ihn aufnehmenden geologischen Rahmens. Die Verbreitung des GWK wird in der Kartierung durch die folgenden Entitäten dargestellt:

- Räumliche Ausdehnung des GWK im Grundriss.
- Räumliche Verbreitung des GWK (flächige Verteilung von Ober- und Unterkante); in der Regel aus der räumlichen Verbreitung des geologischen Rahmens zu ermitteln.
- Flächige Verteilung der Potentialhöhe des GWK.

Zusätzlich zu berücksichtigende geometrische Elemente sind die Polygone der Potentialarten und die Belegpunkte.

4.3 Grundwasserleiterkomplex

Die Grundwasserleiterkomplexe (LK) beschreiben den räumlichen Zusammenhang zwischen Gesteins- und Grundwasserkörper und werden im Datenmodell relational über Zuordnungstabellen abgebildet.

Ein LK ist derjenige geologische Rahmen (ein oder mehrere hydraulisch verbundene HGE einschließlich des nicht grundwassererfüllten oberen Teils des Grundwasserleiters), in dem sich ein zusammenhängender Grundwasserkörper befindet. Dabei ist auch der komplexere Fall von hydraulischen Fenstern vorgesehen, bei dem die Grundwasserleiter nur in bestimmten Teilbereichen ihrer gesamten räumlichen Verbreitung miteinander hydraulisch verbunden sind.

In diesem Fall erfolgt für die Bereiche der unterschiedlichen räumlichen Zusammenhänge die

Bildung von Teil-Leiterkomplexen, die wiederum zu Leiterkomplexen zusammengefügt werden.

Ein Teil-Leiterkomplex als kleinste räumliche Einheit der Durchdringung von Gesteinskörper und Grundwasserkörper wird aus genau einem GWK und n HGE-Körpern ($1:n$ -Beziehung) aufgebaut.

Auf diese Weise kann ein Grundwasserleiter je nach den hydraulischen Gegebenheiten in Teilbereichen auch unterschiedlichen Grundwasserstockwerken (Leiterkomplexen) zugeordnet werden.

Im Datenmodell wird dies durch die Vorhaltung von Leiterkomplex-Teilkörpern und Leiterkomplexen in getrennten Featureklassen ermöglicht:

- Leiterkomplex-Teilkörper (Featureklasse LK_TK) werden aus n hydrogeologischen Einheiten gebildet, die den geologischen Rahmen für genau einen Grundwasserkörper bilden
- Leiterkomplexe (Featureklasse LK) setzen sich wiederum aus n Leiterkomplex-Teilkörpern zusammen.

Der LK ist damit die $n:m$ Beziehung zwischen GWK und HGE.

Es besteht die Möglichkeit, für Leiterkomplexe die Isolinienpläne (Ober- bzw. Unterkante des Gesteins, sowie Oberkante des Grundwasserspiegels) in einer separaten Datenstruktur vorzuhalten.

Unter Berücksichtigung der beschriebenen Objektbildungsregeln für Grundwasserkörper lässt sich für Leiterkomplexe die folgende Objektbildungsregel ableiten:

- Ein Leiterkomplex wird gebildet aus $1..n$ kleinsten räumlich definierten Einheiten, welche aus der Zuordnung der Grundwasser-teilkörper zu HGE entstehen.

5 Realisierte Funktionalitäten der ArcGIS-Extension

Über die generellen Funktionalitäten von ArcGIS zur Selektion, Bearbeitung und Attributierung von Geometrien hinaus unterstützt die Extension Flächendatenbank Hydrogeologie die folgenden Arbeitsschritte:

Allgemeine Funktionen und Import:

Automatische Erstellung der Datenstrukturen; Bereitstellung eines Übersichtsfensters mit den Inhalten der Geodatabase; Abgrenzung Projektgebiete, Angabe zu Projekten, Bearbeitungsmaßstäben und Bearbeitern; Zentrale Importfunktion für Eingangsdaten in die Geodatabase für z.B. digitale geologische Karten, bereits aufbereitete Ausbissflächen hydrogeologischer Einheiten oder Deckschichten, sonstige Verbreitungsflächen hydro-geologischer Körper oder Grundwasserkörper, Gw- und Strukturisolienpläne in vorgegebenen Formaten

Bereich Gesteinskörper:

Selektion und Attributierung geologischer Ausbissflächen von Grundwasserleitern/-geringleitern und Deckschichten mit hydrogeologischen Legendeneinheiten (globale Attribute) und weiteren hydrogeologischen Attributen; Trennung GWL/GWG und Deckschichten; Attributierung der Verbreitungsflächen (Umgrenzung) von Gesteinskörpern (globale und lokale Attribute); Automatische Verknüpfung der Ausbissflächen zu Gesteinskörpern; Referenzierung eingeladener Struktur-Isolinienpläne auf Gesteinskörper

Bereich Grundwasserkörper:

Attributierung der Umgrenzungsflächen der GwKörper; Referenzierung eingeladener GwIsolinienpläne auf GwKörper

Bildung (Teil-) Leiterkomplexe:

Bildung von Teilleiterkomplexen durch Zuordnung eines/mehrerer Gesteinskörper zu einem Grundwasserkörper nach räumlicher Abfrage; Bildung von Leiterkomplexen durch Zusammenfassung eines/mehrere Teilleiterkomplexe.

Recherche:

Recherchemöglichkeit über Grundwasserkörper oder hydrogeologische Legendeneinheiten; Anzeige des gewünschten Ergebnisumfangs (z.B.: Ausbissflächen, Gesamtverbreitungen, Isolinienpläne) im GIS.

Plausibilitätsprüfungen:

Verschiedene wichtige Funktionen zur Prüfung der Plausibilität und Datenintegrität während des Imports, der Bearbeitung bzw. beim Export.

Export:

Export ausgewählter Informationsebenen als Shapefile.

6 Ausblick

Erste Erfahrungen mit der Flächendatenbank Hydrogeologie in einem größeren Testgebiet (annähernd sechs TK50-Blätter) zeigen, dass mit dem erstellten Fachdatenmodell selbst komplexere hydrogeologische Zusammenhänge innerhalb des relationalen Datenmodells erstellt und konsistent abgelegt werden können. Mit Hilfe der Recherchefunktion konnte gezeigt werden, dass sich nun gezielt über einfache Abfragen die jeweiligen vorhandenen Objekte zu unterschiedlichen Fachthemen recherchieren lassen.

In einem weiteren Schritt soll die Flächendatenbank Hydrogeologie innerhalb des BIS umgesetzt werden. Für den Export der Daten aus dem Kartiertool soll eine XML- bzw. GML-Schnittstelle zur Übergabe der Geometrie- und Sachdaten ins BIS erstellt werden. Damit wird in naher Zukunft die Möglichkeit geschaffen, hydrogeologische Rauminformationen der Öffentlichkeit recherchefähig zur Verfügung zu stellen.

7 Literatur

- AG FIS HYDROGEOLOGIE DER GEOLOGISCHEN LÄNDESÄMTER (1997): Konzept zur Beschreibung hydrogeologischer Einheiten und von Informationsebenen in einer Datenbank. Unveröff. Dokumentation.
- AD-HOC-ARBEITSGRUPPE HYDROGEOLOGIE (1997): Hydrogeologische Kartieranleitung. – Geol. Jb., **G2**: 157 S, Hannover.
- BEAK CONSULTANTS GMBH (2002): Grundlagenstudie für das Grobkonzept Flächendaten Hydrogeologie. – 180 S., 39 Abb., 19 Tab., 7 Anl.; Freiberg.
- BEAK CONSULTANTS GMBH (2003): Planung und prototypische Entwicklung einer Anwendung zur Erstellung und Pflege hydrogeologischer Flächendaten in einer Datenbank. – 110 S., 28 Abb., 3 Tab., 1 Anl.; Freiberg.
- BÜTTNER, G., PAMER, R. & WAGNER, B. (2003): Hydrogeologische Raumgliederung von Bayern. – GLA Fachberichte, **20**: 85 S.; München (Bayer. Geol. L.-Amt).
- RICHTER, J., DUTELOFF, T. & FELIX, M. (2001): Das Fachinformationssystem Hydrogeologie im Umweltinformationssystem Sachsen – Stand und praktische Anwendung. – Grundwasser, **6** (3): 123–131; Berlin Heidelberg.
- SCHLIMM, W. (1996): Arbeitsunterlagen zur Rahmenlegende der Hydrogeologischen Karte in Nordrhein-Westfalen. – Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld.

Aktueller Stand zur Einführung der 3D-Modellierungssoftware Gocad im LfUG am Beispiel von Zwickau-Schedewitz

Henry Steinborn, Ottmar Krentz, Manfred Felix

Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Abteilung 5 – Referate 52, 55, Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden, Email: Henry.Steinborn@lfug.smul.sachsen.de

Der seit über 600 Jahren betriebene Steinkohlenbergbau im Steinkohlenrevier Zwickau hatte massive Bergbauschäden zur Folge. Diese waren und sind vor allem mit den Senkungen der Tagesoberfläche verbunden. So treten in der Stadt Zwickau gegenwärtig Absenkungstrichter des Grundwasserspiegels im flurnächsten Grundwasserleiter auf.

Auf der Basis einer intensiven Datenrecherche und -aufarbeitung bot sich im Steinkohlenrevier die Möglichkeit, ein 3D-Modell zur besseren räumlichen Erfassung und Analyse der geologisch-hydrogeologisch-tektonischen Situation zu erstellen und die 3D-Technologie des LfUG an Praxisdaten zu testen.

In Zusammenarbeit mit der TU Bergakademie Freiberg, die umfangreiche Erfahrungen bei der 3D-Modellierung geologischer Situationen mit der 3D-Programm Gocad besitzt, läuft dazu im Zeitraum 2002 – 2005 ein gemeinsames Forschungsprojekt mit dem Titel „Angewandte Modellierung im Schwerpunktgebiet Steinkohlenbergbaureviere Zwickau und Lugau/Oelsnitz mittels Gocad“

Der Aufbau der 3D-Technologie am Landesamt für Umwelt und Geologie (LfUG) erfolgt in Abstimmung mit den Geologischen Diensten anderer Bundesländer und wird im Vortrag vorgestellt.

1 Einleitung

Von 1348 bis 1978 wurde im Gebiet der Stadt Zwickau Steinkohlenbergbau betrieben. Insgesamt standen in Zwickau bis zu 11 Flöze, aus denen ca. 220 Mio. t Steinkohle gewonnen wurden, im Abbau. Vor allem ab der Zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde der Abbau bedingt durch den technischen Fortschritt deutlich intensiviert, wodurch in Zwickau massive Bergbaufolgen, vor allem in Form von Senkungen der Tagesoberfläche, auftraten.

Im Zuge des Bergbaus und den damit verbunden intensiven Erkundungsmaßnahmen wurde festgestellt, dass Zwickau regionalgeologisch im Kreuzungsbereich der Gera-Jachymov-Störungzone mit mehreren ergebirgisch streichenden Störungselementen liegt.

Heute hat die Stadt Zwickau in den Senkungsgebieten mit Grundwasserproblemen zu kämpfen, so dass im Senkungsgebiet Zwickau-Bockwa ein dauerhaftes Pumpen zur Verhinderung der Überflutung der Tagesoberfläche notwendig ist. Außerdem existieren Absenkungstrichter des Grundwasserspiegels im flurnächsten Grundwasserleiter im Raum Zwickau-Schedewitz und Zwickau-Innenstadt. Die Ursachen, welche die Wirkmechanismen und das Langzeitverhalten

der Trichter bestimmen, waren strittig. Als einen möglichen Wirkmechanismus für die Trichter wurde der Einfluss der Oberhohndorfer Hauptverwerfung als Teil der Gera-Jachymov-Störungzone diskutiert. Eine weitere Ursache wurde in den Folgen des Bergbaus, und speziell in den mit abgesenkten Abwassersystemen gesehen. Zur Klärung des Sachverhaltes wurde Zwickau zum geologisch-hydrogeologischen Schwerpunktgebiet im LfUG erklärt.

Infolge dessen erfolgte eine intensive Recherche, Aufarbeitung und Neuerfassung aller Daten im Bergbaurevier. Diese Daten bildeten die Basis für ein geologisch-hydrogeologisch-tektonisches 3D-Modell.

2 Konzeption zur Einführung von Gocad

Da das LfUG bisher noch keine Erfahrungen mit 3D-Gocad-Modellierungen besaß, wurde für den Zeitraum 2002 bis 2005 ein Forschungsprojekt mit dem Thema „Angewandte Modellierung im Schwerpunktgebiet Steinkohlenbergbaureviere Zwickau und Lugau/Oelsnitz mittels Gocad“ zwischen der TU Bergakademie Freiberg und dem LfUG initiiert. Die TUBAF arbeitet seit mehreren Jahren erfolgreich mit der Software Gocad und besitzt darüber hinaus die notwendi-

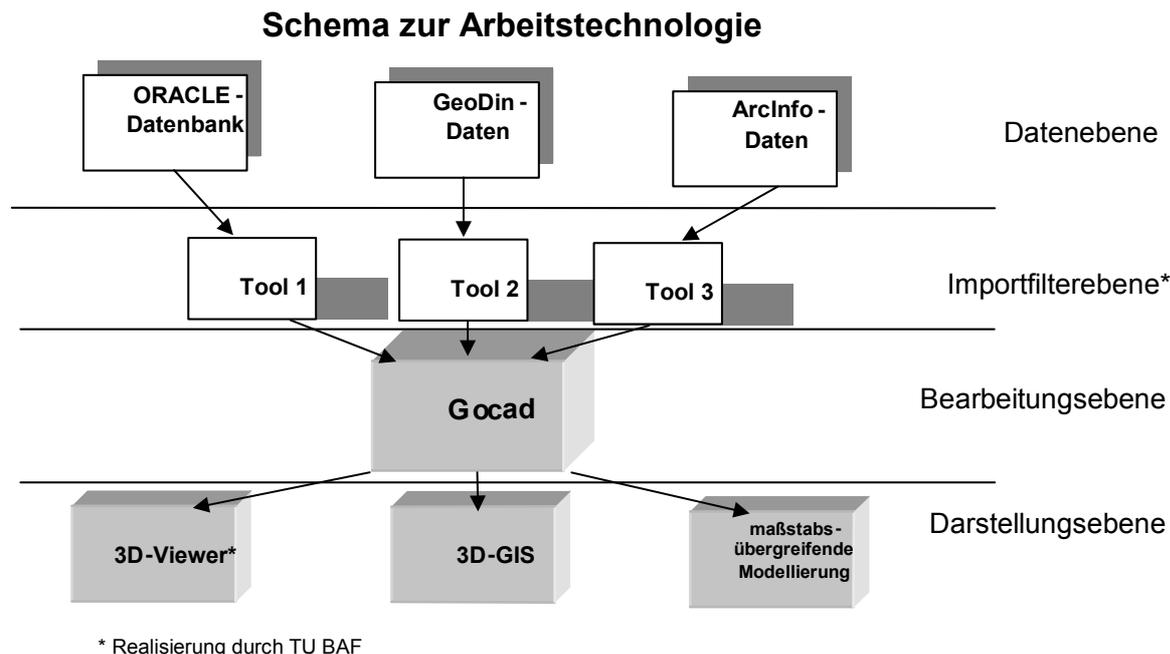


Abb. 1: Geplant Arbeitstechnologie zur Einführung von Gocad im LfUG.

gen Fachkenntnisse zur Geologie, Hydrogeologie und Tektonik im Raum Zwickau.

Das Forschungsvorhaben untergliedert sich in insgesamt 3 Teilprojekte.

Der Teil 1 des Projektes mit dem Thema „Wissenschaftliche Konzipierung der angewandten Softwareerweiterung/-anpassung von Gocad für das LfUG“ konzentrierte sich auf die Entwicklung und Anpassung verschiedener Filter und bestehender Programme zur Nutzung der Datenbestände des LfUG.

Die Abbildung 1 zeigt das Schema zur geplanten Arbeitstechnologie vor Beginn des Forschungsprojektes. Dabei beinhaltet die Datenebene alle im LfUG verfügbaren Datenbestände in Form von Bohrdaten (ORACLE 9), 2-dimensionale Profilschnitte (GeoDin 3.x) sowie Karten und Rasterdaten (ArcInfo 8). Die Importfilterebene wurde im Rahmen des Teilprojektes 1 neu entwickelt. Die Bearbeitungsebene bildet die 3D-Software Gocad. Den Abschluss des Schemas bildet die Darstellungsebene. In ihr sind die Möglichkeiten zur unabhängigen Visualisierung (3D-Viewer) sowie die Entwicklung zum 3D GIS enthalten.

Teil 2 des Projektes läuft seit 04/03 bis Ende 2005 als Eigenforschungsstelle am LfUG zum

Thema „Tektonik und Strukturbau des Permo-karbons Zwickau/Oelsnitz“. Ziel dieses Teilprojektes ist es, die entwickelten Filter und Programme an konkreten Beispielen zu testen und im Ergebnis ein bzw. mehrere unterschiedlich detaillierte geologisch-tektonische Modelle des Schwerpunktgebietes zu entwickeln. Im Ergebnis sollen aus diesen Modellen aktuelle Aussagen zur Tektonik und zum Strukturbau in der Region Zwickau und Lugau/Oelsnitz als Basis für die sachgerechte Bewertung der Bergbaufolgen getroffen werden.

Parallel zum Teilprojekt 2 läuft an der TUBAF der Teil 3 zum Thema „Hydrogeologische Aussagemöglichkeiten aus dem Strukturmodell“. Bei diesem Thema soll vor allem die Anwendung von 3D-Modellen im Vordergrund stehen. Hier ist das Ziel möglichst belastbare Aussagen zur Hydrogeologie treffen zu können.

3 Stand zur Einführung von Gocad

Anfang 2004 standen dem LfUG alle im Teilprojekt 1 neu entwickelten Funktionalitäten und Konzeptionen zur Verfügung. Da das LfUG Anfang 2004 eine eigene Gocad Lizenz erworben hat, finden z. Z. intensive Tests der entwickelten Technologie statt.

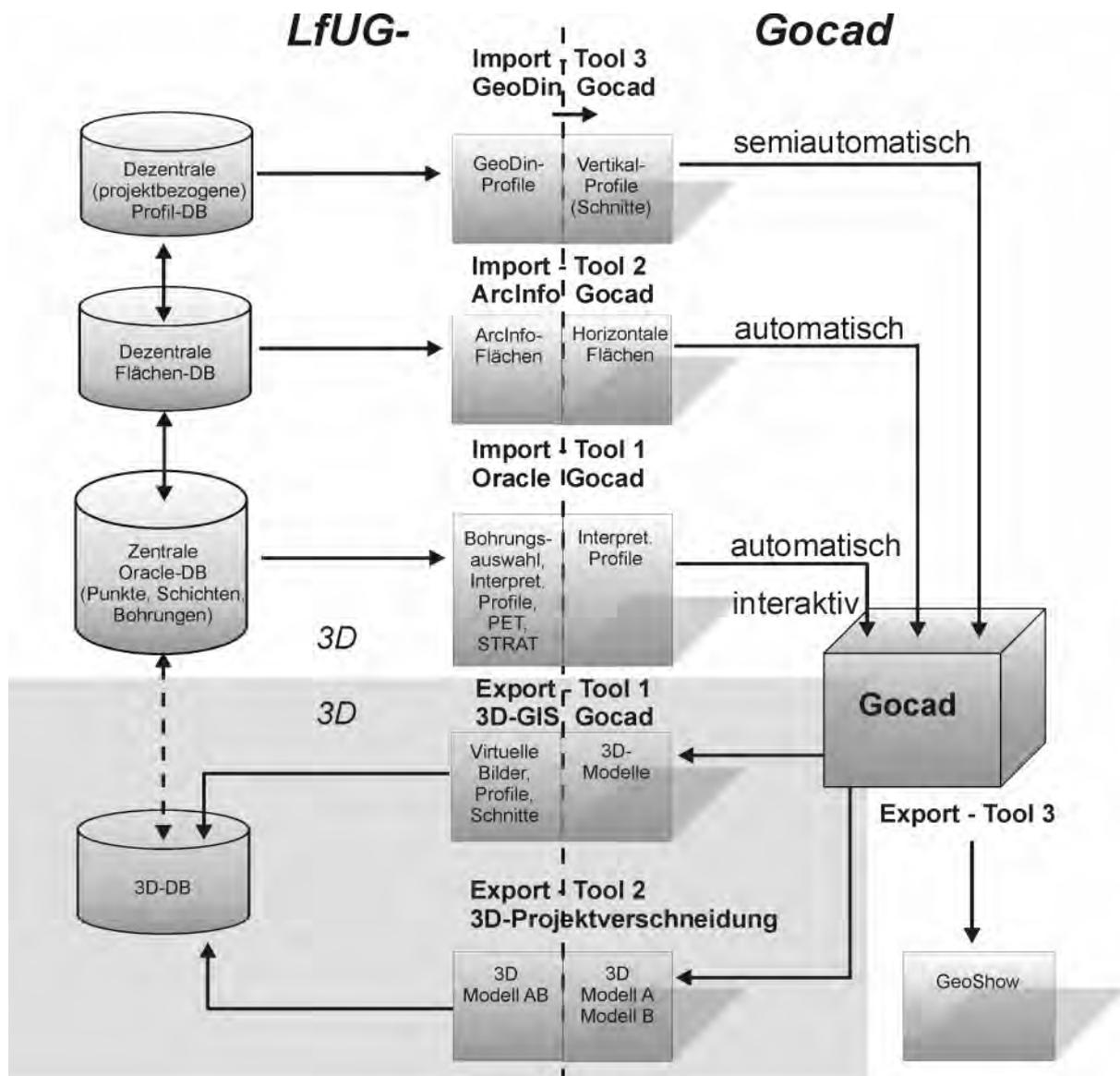


Abb. 2: Aktueller Arbeitsstand bei der Einführung von Gocad im LfUG.

Im Folgenden sollen die im Teilprojekt 1 entwickelten Funktionalitäten und Konzeptionen anhand von Auszügen aus dem Abschlussbericht "Wissenschaftliche Konzipierung der angewandten Softwareerweiterung/ -anpassung von Gocad für das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie" vom 15.12.2003 (M. APEL; I. RUPF; H. STEINBORN) in einem kurzen Überblick dargestellt werden. Dabei gibt die Abbildung 2 den bisher erreichten Arbeitsstand wieder. Der dunkel hinterlegte Bereich ist noch nicht realisiert.

3.1 Schnittstelle ORACLE – Gocad

Aufschlussdaten werden am LfUG gegenwärtig in einer von der RDS GmbH Dresden entwickelten Oracle-Datenbank gespeichert. Am Anfang

des Projektes wurde der Wunsch klar, Interpretationen/Ableitungen von den primären Schichtenverzeichnissen für 3D-Modellierungen zu nutzen. Daher entwickelt die RDS GmbH z. Z. ein Konzept zur Speicherung von Interpretationsprofilen in einer Oracle Datenbank.

Der Prototyp der Schnittstelle ermöglicht den Import von Bohrungsdaten aus einer Oracle-Beispieldatenbank direkt aus Gocad via Oracle Call Interface (OCI) über eine TCP/IP Verbindung. Die Schnittstelle wurde betriebsystemunabhängig in C++ programmiert. Die gegenwärtige Schnittstelle ermöglicht es, sowohl mit einem nutzerfreundlichen Menü als auch per SQL Bohrungen mit bestimmten Eigenschaften auszuwählen und in Gocad die entsprechenden Bohrungen mit Markern und numerischen Eigenschaften zu erzeugen. Das Auswahlmenü erlaubt die Aufschlussauswahl nach den Kriterien: "Pro-

jekt", "Datum", "Lage" (GK-Koordinaten und minimale Teufe) sowie als variable SQL-Abfrage, wobei diese auf jede der zu einem Interpretationsprofil gehörenden Tabellen angewendet werden kann und das Programm zugehörige Daten anderer Tabellen ermittelt. Die erstellten Gocad-Well-Objekte können wahlweise direkt eingelesen oder in einer Datei gespeichert werden.

Bei der Konversion wird der oberste Punkt (im Allgemeinen die Hangend-Schichtgrenze) einer geologischen Einheit einem Well-Marker zugeordnet. Zwischen zwei Markern wird eine Zone deklariert, die der Schnittlinie der Bohrung mit der geologischen Einheit entspricht. Dieser Zone wird als Name das Datenbankfeld "STRAT" zugewiesen. Die Felder "GENESE", und "GEF" werden numerisch kodiert und ebenso wie die Felder "PET" und "PROFIL_PARAM[1...5]" den Stützpunkten des Bohrfades in den jeweiligen Teufen zugewiesen.

Die Kodierung wird in einer erweiterbaren Tabelle in einer ASCII-Datei "konv.dat" im Programmverzeichnis gespeichert und zur Laufzeit vom Programm eingelesen. Mit Hilfe der Tabelle kann die Kodierung vom Nutzer leicht überprüft und geändert werden. Ein Ergänzen der Tabelle um weitere zu konvertierende Zeichenketteneigenschaften ist möglich.

3.2 Schnittstelle GeoDin – Gocad

Die Firma Fugro GmbH wurde beauftragt, die Software GeoDin um folgende Funktionalitäten zu erweitern:

- Implementation der Attributierung von Linien und Flächen als Pilotlösung für die Software GeoDin. Dabei werden für Flächenobjekte 4 Felder vorgesehen:
 - PET (Typ char[36]),
 - STRAT (Typ char[16]),
 - GENESE (Typ char[3]),
 - VAR(Typ char[16]).
- Für Linienattribute sind folgende Felder erforderlich:
 - LART (Typ num[4]),
 - LORIENT (Typ char[1]),
 - LGENAU (Typ char[2]).
- Konzept für die Validierung der Attribute mit Prüftabellen

- Export der Attribute in ASCII-Datei, von der Ungenerate-Datei mit ID referenziert.

Das **Austauschformat** ist wie folgt definiert: zu jedem Objekttyp (Linie, Polygon) werden je eine Geometrie- und eine Attributdatei erzeugt. Begonnen wird ein Objekt jeweils mit der ID. Jede ID wird unabhängig vom Objekttyp nur einmal vergeben. "END" schließt jeweils einen Geometrieobjekt oder Attributobjekt ab. Zusätzlich existiert eine Datei, welche die Schnittlinie des Profils mit der Geländeoberfläche enthält. Es ist beabsichtigt, in einer zukünftigen Version noch die Attribut-Datentypdefinition zu exportieren.

Der als Gocad-Plugin in C++ entwickelte **Import-Filter** ermöglicht die Kreation von Linien (Polylinien und Polygonen) in Gocad. Dabei wird pro GeoDin-Linie ein PLine-Objekt in Gocad erstellt, das beliebige numerische Attribute enthalten kann. Gegenwärtig ist es in Gocad nicht möglich, Zeichenketten als Attribute für Objekte zu verwenden. Ausnahmen bilden hier die "Features" = PET / LART, "Age"=STRAT sowie der Objektname.

Als Problem stellte sich heraus, dass das Datenmodell von GeoDin keine **Topologie** beinhaltet. Damit sind in GeoDin keine Beziehungen zwischen den geologischen Objekten definiert. Dies ist jedoch erforderlich, um die GeoDin-Schnitte für die Erstellung sinnvoller 3D-Modelle zu nutzen (beispielsweise kann es passieren, dass ein GeoDin-Schnitt einer Störungsfläche mit mehrfachen geometrisch identischen Linien abgebildet wird, was unzulässig ist).

Es wurde erwogen, das Problem in Arc/Info zu lösen, indem dort eine Topologie generiert wird. Das stieß jedoch auf erhebliche Probleme, da keine geeignete Möglichkeit zum Datenimport nach Arc/Info besteht, die mehrfache Z-Werte pro XY-Koordinate erlaubt. Das Erstellen topologischer Beziehungen zwischen den Objekten muss folglich in Gocad geschehen. Dazu wurde eine Gocad-Funktion entwickelt, die das Filtern von Liniensegmenten verschiedener Kurven mit geometrisch gleicher Lage erlaubt. Dazu werden die Polygone in einzelne Linien zerlegt, die jeweils bis an das nächste Objekt grenzen.

In Gocad werden einzelne Schichtgrenzen modelliert, wobei eine Grenzfläche gleichzeitig die Hangendgrenze der liegenden Schicht und Liegendgrenze der hangenden Schicht bildet. Dieses Konzept ist grundlegend anders als bei GeoDin, wo mit Polygonen die Schnittlinie der Schichtgrenze mit der Profilfläche abgebildet wird. Per

Standardeinstellung werden die GeoDin-Attribute des Hangendpolygons der erhalten bleibenden Grenzlinie zugewiesen, die restlichen Linien werden gelöscht. Wenn Polygonlinien von Störungslinien überlagert werden, werden die Polygonlinien gelöscht. Damit bleiben Attributinformationen erhalten und das Erstellen topologischer Objektbeziehungen wird möglich.

Dieser Filter wurde als Konsolenanwendung in C++ programmiert, die direkt von Gocad aufgerufen werden kann (Menü "File - Import Objects - GeoDin"). Damit ist der GeoDin-Import technisch möglich, jedoch ist der Nachbearbeitungsaufwand aufgrund des unterschiedlichen Datenmodells sehr hoch. Daher ist eine Arbeitstechnologie, die routinemäßigen und umfangreichen Datenaustausch zwischen GeoDin und Gocad beinhaltet, nicht zu empfehlen.

Der Filter konnte im LfUG erfolgreich getestet werden. Dabei stellte sich heraus, dass es beim Export von GeoDin zu Problemen mit dem Projektionsystem kommen kann. Weiterhin zeigte sich, dass die entstehenden Gocad Objekte zwar alle Objektlinien beinhalten, diese aber nochmals miteinander verbunden sind. Dadurch ist eine Zuordnung, welche Linie eine Profillinie ist, deutlich erschwert. Diese Probleme werden z. Zt. gemeinsam mit der TU BAF beseitigt.

3.3 Schnittstelle ArcInfo – Gocad

Für den Export von ArcInfo zu Gocad wurde von I. Rupf das Programm E002Gocad entwickelt. Das Programm konvertiert geometrische Objekte und dazugehörige numerische Attribute unkomprimierter ArcInfo-E00-Dateien (Version 8.0) in das Gocad-Ascii-Format.

3.3.1 Geometrie-Import

Jede E00-Datei beinhaltet Daten eines bestimmten Geometrietyps (= ArcInfo-Coverage-Typ). Das Programm verarbeitet ArcInfo-Punkt-, Polylinien- und Polygoncoverages. Da die Art des Coverages im Normalfall nicht beim Import bekannt ist, wird der Geometrietyp im Laufe des Konvertierungsprozesses bestimmt. Handelt es sich dagegen um eine Datei des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie des digitalen geologischen Kartenwerkes 1:25 000 bzw. 1:50 000, ist der Coverage-Typ bereits an der Benennung erkennbar:

- *_p.e00 (ArcInfo-Punktcoverage)
- *_l.e00, *_ll.e00, *_lin.e00 (ArcInfo-Polyliniencoverage)

- *_fl.e00 (ArcInfo-Polygoncoverage).

Sind derartige Bezeichnungen vorhanden, können die entsprechenden Daten gezielt konvertiert werden. Ansonsten müssen zunächst alle verfügbaren Informationen importiert werden. Letztere Variante ist weitaus zeitintensiver.

Das Programm E002Gocad ermöglicht die Konvertierung einfacher und zusammengesetzter Objektgeometrien. Zu den einfachen Objektgeometrien gehören Punkte, Polylinien und Polygone. Aus ihnen setzen sich die komplizierteren Gruppengeometrien, Polyliniengruppe und Polygongruppe bzw. Polygonsubgruppe zusammen.

Da in einem E00 – File nur Hoch- und Rechtswerte die Lage der Objekte beschreiben, werden beim Import in Gocad auch nur die Hoch- und Rechtswertkoordinaten übertragen. Die Höhenkomponente, welche im 3-dimensionalen Raum notwendig ist wird automatisch auf 0 m ü NN gesetzt. Koordinaten in E00-Files sind entweder mit einfacher oder mit doppelter Genauigkeit (8 bzw. 15 stellige Zahlen) abgelegt. Weil Gocad jedoch ausschließlich einfach genaue Koordinaten unterstützt, müssen entsprechende Angaben mit doppelter Genauigkeit umgewandelt werden. Dabei werden die letzten Ziffern abgeschnitten. Entsprechende Detailinformationen können bei diesem Vorgang verloren gehen. Deshalb ist vor der Konvertierung zu prüfen, ob eventuell die ArcInfo-Koordinaten einer Transformation bedürfen (beispielsweise durch Abschneiden der ersten Ziffern der Koordinaten). Dies ist dann vor der E002Gocad-Konvertierung durchzuführen.

Folgende Geometrie-Abschnitte des E00-Files enthalten keine relevanten Informationen und werden nicht in den Konvertierungsprozess mit einbezogen:

- SIN (funktionsloser Abschnitt)
- LNK (Abschnitt mit unklarer Bedeutung)
- LOG (Angaben über die Bearbeitungshistorie)
- PAR (Abschnitt mit unklarer Bedeutung)
- PRJ bzw. MTD (Abschnitt mit Metainformationen, wie Koordinatensystem, Bearbeiter etc.)
- TXT, TX6, TX7,... (Annotation - Text an Geometrieobjekten)
- TOL (Angaben zu Toleranzen bei der Erstellung des Coverages)

3.3.2 Attribut-Import

Der Attributimport ist derzeit nur bei den ArcInfo-Grundgeometrien möglich. Da Gocad ausschließlich numerische Angaben verarbeitet, ist der Import von Zeichenkettenattributen in das Konvertierungstool nicht sinnvoll (Ausnahme: numerische Kodierung LfUG-spezifischer Zeichenkettenattribute). Folgende numerische Datentypen können dagegen problemlos importiert werden:

- I (integer), B (binary integer), N (number)
- F (binary floating point).

Die Konvertierung von Standardattributen (Attribute, die routinemäßig von ArcInfo automatisch angelegt werden) ist in der Regel wenig sinnvoll. Attribute dieser Art tragen entweder nichtrelevante ArcInfo-spezifische Eigenschaften (z.B.: System-ID's) oder sie werden in Gocad neu berechnet (z. B.: Fläche, Durchmesser etc.). Eine Ausnahme bilden die ArcInfo-Nutzer-ID's.

Des Weiteren werden die landesamtsspezifischen Zeichenkettenattribute LGENAU und LORIENT numerisch kodiert und können somit in Gocad eingelesen werden.

Treten entsprechende Attribute auf, wird in der Logdatei der Kodierungsschlüssel abgelegt.

Derzeit können keine weiteren Attribute bzw. neue Attributuntereinträge während der Laufzeit eingelesen werden

Folgende Geometrie-Abschnitte des E00-Files enthalten keine relevanten Informationen und werden nicht in den Konvertierungsprozess mit einbezogen:

- .ACODE, .PCODE (Arc Lookup Table, Polygon Lookup Table)
- .BND (Angaben zur Grenzbox der Objekte des E00-Files)
- .TIC (Informationen zur Lage der TIC-Koordinaten des Coverages)

Eine ausführliche Beschreibung des Programms E002Gocad ist im Abschlussbericht enthalten.

3.4 3D-Visualisierungsprogramm

Die Entwicklung eines Gocad-unabhängigen Visualisierungsprogramms "GeoShow" erfolgte

auf der Grundlage des standardisierten internetfähigen 3D-Formats VRML. Das Visualisierungsprogramm ermöglicht das Betrachten von georeferenzierten Gocad-3D-Modellen im VRML-Format.

3.5 Vorliegende Konzeptionen

Im Ergebnis der bisherigen Arbeiten liegen dem LfUG zwei Konzeptionen vor. Die eine Konzeption „Verknüpfung von 3D Modellen mit verschiedener räumlicher Auflösung“ zeigt Möglichkeiten auf zwei 3D-Modelle mit unterschiedlicher räumlicher Auflösung miteinander zu verbinden. Die Grundlage dafür sind zwei Gocad-Flächenmodelle, die eine Bounding Box - Fläche besitzen. Das detaillierte Modell ("Detailmodell") muss im größeren Modell ("Regionalmodell") mindestens teilweise räumlich enthalten sein. Es ist auch möglich, anstatt des Regionalmodells zwei sich wenigstens teilweise räumlich überlappende Detailmodelle zu verwenden. Diese Bedingungen sind erforderlich, um eine konsistente ("wasserdichte") Topologie zu gewährleisten. Es ist auch möglich, die Grenzfläche (d. h. geschlossene Schnittfläche im Sinne einer Bounding Box) zwischen beiden Modellen als unregelmäßige Fläche zu definieren. Das ist jedoch mit höherem Arbeitsaufwand verbunden und daher nicht sinnvoll. Die nacheinander auszuführenden Arbeitsschritte, welche zur Verknüpfung notwendig sind, wurden in einem Gocad – Wizard zusammengefasst.

Die zweite Konzeption zeigt Wege zur „Speicherung von Gocad 3D-Modellen“ auf. Dabei wird vorgesehen die Datenspeicherung für Gocad-Modelle in der Oracle-Datenbank des SLfUG in relationalen Tabellen zu konzipieren.

3.6 Das Strukturmodell Zwickau-Schedewitz

Die Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem geologisch-tektonischen Model von Zwickau-Schedewitz. Die Datengrundlage für diese Model bildeten mehrere Grubenrisse des Zwickauer Steinkohlenbergbaus sowie sämtliche relevanten Bohr- und Schachtdaten aus den Archiven des LfUG.

4 Weitere Arbeitsschritte/Ausblicke

Die vorliegenden 3D - Technologie soll praxisnah getestet werden. Testobjekte sind die sächsischen Steinkohlenreviere von Zwickau und Lugau/Oelnitz. Anhand dieser Modelle sollen die

entwickelten Konzeptionen zur Praxisreife geführt werden. Langfristiges Ziel ist es, den geologischen Untergrund Sachsens 3-dimensional zu erfassen und in einer 3D-Datenbank speichern. Eine interaktive Anwendbarkeit der 3-dimensionalen Daten durch alle, insbesondere angewandten Fachbereiche, wird angestrebt.

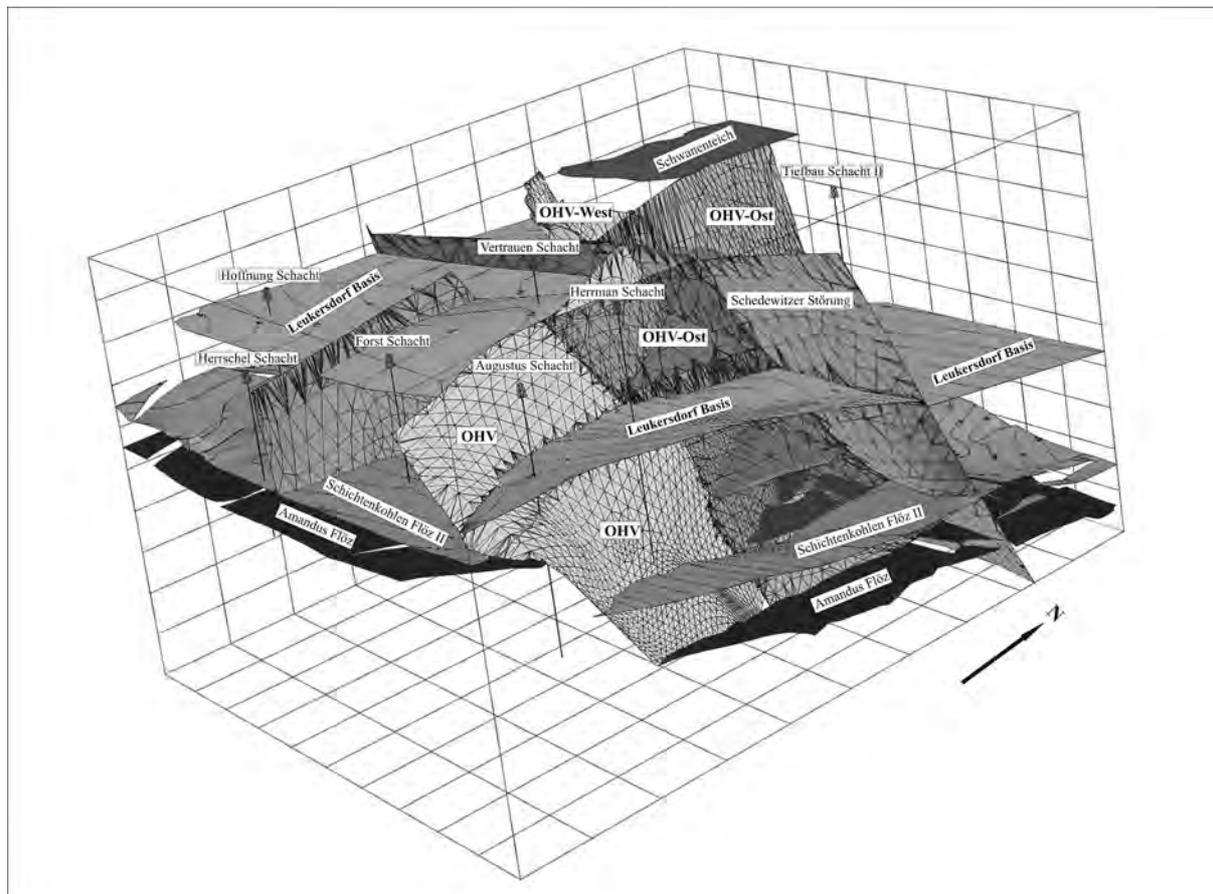


Abb. 3: Ausschnitt aus dem geologisch-tektonischen Modell Zwickau-Schedewitz.



Web-GIS – Technologie und Anwendungsbeispiele

Bernd Torchala¹, Anke Wolfert², Michael Imm³, Michael Kulke¹, André Barth¹, Sandra Kunze¹

¹ Beak Consultants GmbH Freiberg, Halsbrücker Straße 31a, 09599 Freiberg, Email: torchala@beak.de

² Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Archivstraße 1, 01097 Dresden,

³ Senat für Bau, Umwelt und Verkehr, Ansgaritorstraße 2, 28195 Bremen

1 Vor und Nachteile von GIS-Anwendungen im Internet

1.1 Einleitung

Probleme der GIS-Anwendung waren über viele Jahre die **Verteiltheit** (die Landwirtschaftsverwaltung hält die Landwirtschaftsdaten, die Landesvermessung hält die Geobasisdaten usw.) und die **Heterogenität** (z. B. jeder GIS-Anwender nutzt eine andere Software) der GIS-Daten.

Die Lösung besteht in der **Vernetzung** (nicht in der Zentralisierung) und der Anwendung von weltweit gültigen **Schnittstellen-Standards** (nicht in der Vereinheitlichung von Datenformaten).

Grundidee des Einsatzes der Web-Technologie ist, dass unterschiedliche GIS-Operationen, wie z. B. Projektionen, komplexe GIS-Analysen sowie Zugriff und Recherche von Daten von Servern ausgeführt werden, die den jeweils erforderlichen Dienst anbieten.

Die Services verstehen sich untereinander durch festgelegte Standardschnittstellen.

Wichtig vor allem ist, dass ein Endanwender, der an seinem Arbeitsplatz mit Hilfe des PC und einem Internet-Anschluss Karteninformationen auswertet, für seine Aufgabe nicht die GIS-Daten benötigt und ggf. auch keine spezielle GIS-Software installieren muss.

Es wird lediglich das Kartenbild des vom Anwender gewählten Ausschnittes in der von ihm gewählten inhaltlichen Tiefe (Layer) gesendet, das mittels des Internet-Browsers visualisiert wird. Alternativ werden die Daten für den Ausschnitt und die Layer als Feature (Linien, Flächen, Punkte) gesendet, die von einer hierfür dann jedoch erforderlichen (meist kostenfreien) Client-Software in ein Bild gewandelt werden.

Das heißt, einen Anwender interessieren nur noch die Informationsinhalte und die Funktionen, nicht mehr die eigentlichen GIS-Daten.

1.2 Vor- und Nachteile

Die Internettechnologie bietet hervorragende Möglichkeiten, geographische Informationen mit höchster Aktualität an nahezu jedem PC-Arbeitsplatz verfügbar zu haben.

Vorteile sind vor allem:

- kein Datentransport,
- keine Datenformatprobleme: Dies betrifft sowohl Datenträger als auch die Formate verschiedener GIS-Software. Auch die Projektion der Daten ist für den Endanwender ohne Bedeutung.
- garantiert aktuelle Informationen: Wenn ein Web-Mapping-Dienst beim Datenanbieter installiert ist, sind die Karteninformationen für den Endanwender immer aktuell. Es ist kein Daten-Update bei den Anwendern erforderlich.

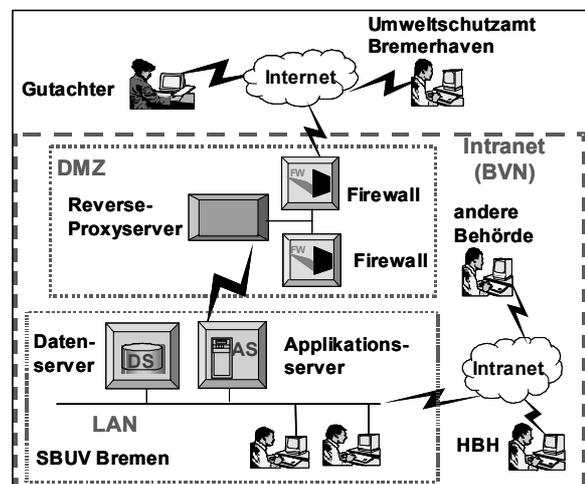


Abb. 1: Systemarchitektur der Bodenschutz-

Ein Nachteil ergibt sich aus der beschränkten Bandbreite in Internet. Insbesondere für Modem-Anbindungen ist die Performance von Web-GIS-Anwendungen unzureichend.

Auf Grund von Standards ist es für den Anwender möglich, unterschiedliche Kartendienste verschiedener Anwender zu nutzen und die Karten erforderlichenfalls wie an einem Lichttisch zu überlagern.

Mit einer zu strengen Zentralisierung der Server gehen Vorteile wie Aktualität der Daten und Reduzierung des Administrationsaufwand für die Daten verloren. Die Web-Technologie benötigt keine Zentralisierung.

2 Fachinformationssystem Bodenschutz der Freien Hansestadt Bremen

2.1 Ziel

Die Freie Hansestadt Bremen stellt im Bereich Bodenschutz eine serverbasierte Anwendung bereit, mit der an allen Arbeitsplätzen, auch in externen Dienststellen und bei Gutachtern, die Recherche und die Erfassung der Daten zu Altlasten möglich sind (Abbildung 1). Hierbei wird eine Datenbankapplikation mit GIS-Funktionen kombiniert.

2.2 dv-technische Architektur

Es werden ein Daten- und ein Applikationsserver betrieben. Der Applikationsserver ist sowohl im lokalen Netz und im Intranet (Bremer Verwaltungsnetz - BVN) erreichbar. Von einem innerhalb der DMZ platzierten Reverseproxy wird der Applikationsserver direkt geroutet. Dadurch ist der Applikationsserver auch vom Internet erreichbar, ohne gedoppelt werden zu müssen.

Der Anwender benötigt dem MS Internetexplorer und ein, beim ersten Aufruf zu installierendes, Browser-Plugin. Die Daten, auch die Geometriedaten, werden durch MS SQL-Server verwaltet. Für den Zugriff auf die Geometriedaten (Raster- und Vektordaten) wird das ESRI-Produkt ArcSDE eingesetzt.

2.3 Funktion

Das Bodeninformationssystem besteht aus zwei separaten Web-Applikationen, einer ASP-basierten Datenbankapplikation, die die Bildschirmformulare bereitstellt, und einer mittels ASP auf der Basis des ArcIMS (ActiveX-Connector) realisierten GIS-Applikation, die die Bildschirmkarte bereitstellt (Abbildung 2).

Beide Applikationen kommunizieren durch Austausch von Objekt-Identifikationen miteinander; beide Applikationen dienen der Recherche (die Bildschirmkarte mittels graphischer Selektion), der Visualisierung und der Erfassung von Daten-

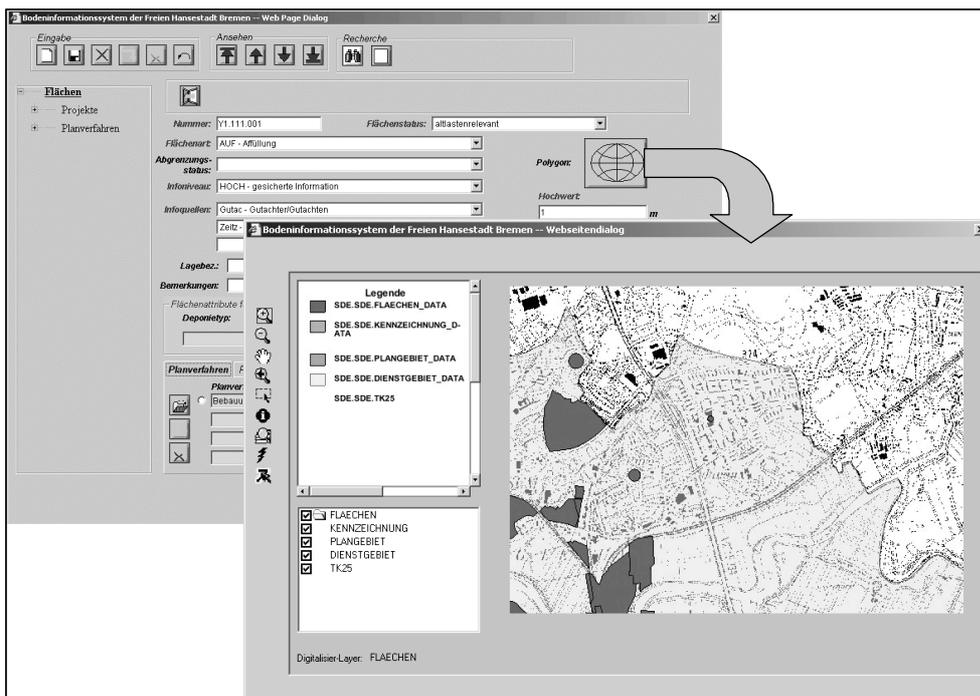


Abb. 2: Beispiel für die Bedienoberfläche des Bodeninformationssystems.

objekten. Mittels der Bildschirmkarte wird das Attribut Flächengeometrie als Polygon digitalisiert. Basis sind digitale Orthophotos und die Rastertopographie der deutschen Grundkarte 1:5.000.

3 InVeKoS-online GIS für die Beantragung landwirtschaftlicher Beihilfen.

3.1 Ziel

InVeKoS steht für „Integriertes Verwaltung- und KontrollSystem

Das Sächsische Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft (SMUL) stellt eine Web-Anwendung bereit, die es den Landwirten ermöglicht, Förderanträge zu stellen, ohne die jeweiligen staatlichen Ämter für Landwirtschaft aufsuchen zu müssen.

Für die Beantragung eines Schlags muss der Landwirt den Identifikator des Feldblockes (FLIK) kennen, in dem sein Schlag liegt (die folgende Abbildung 3 zeigt ausschnittsweise Feldblöcke vor einem Orthophoto). Außerdem ist eine Schlagskizze erforderlich, so dass dieser Schlag innerhalb des Feldblockes für eine spätere Vorortkontrolle identifizierbar ist.

Beides, die Information und die Erstellung der Schlagskizze, werden durch die Web-Applikation ermöglicht.

3.2 Architektur

Die Applikation InVeKoS-Online GIS ist auf der Basis von Java-Server-Pages programmiert und erfordert von der Clientanwendung einen der Browser Mozilla, Opera, Netscape Navigator oder MS Internet Explorer, für den jeweils JavaScript frei geschaltet sein muss. Für die Druckfunktion ist der Acrobat Reader erforderlich.

Die Applikation realisiert die GIS-Grundfunktionen, ein Digitalisieren, einen A4-Druck und spezielle anwendungsabhängige Funktionen. Sie ist serverseitig realisiert und kommuniziert mit den Clients mittels http, d. h. es wird lediglich der Port 80 benötigt.

Die Kartendarstellungen werden der Applikation von Web-Mappings-Services bereitgestellt. Das Feldblockkataster und die bereits digitalisierten Schläge stellt ein ArcIMS-Image-Service bereit, der wiederum auf ArcSDE-Layer einer SQL-Server-Datenbank zugreift. Für die Geobasisda-



Abb. 3: Feldblöcke in einem Orthophoto.

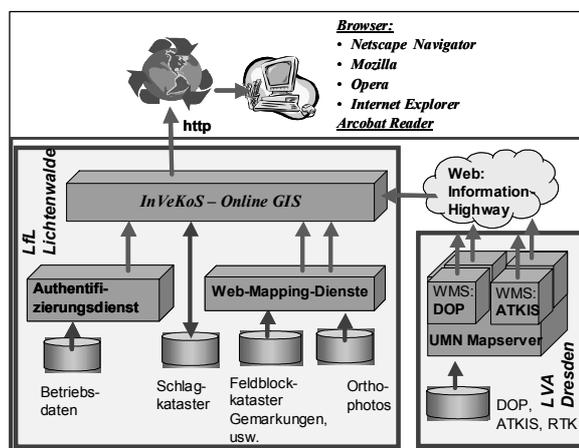


Abb. 4: Komponenten der Applikation InVeKoS-online GIS und deren Zusammenspiel.

ten (Digitale Orthophotos und ATKIS) werden Dienste der „Basiskarte Sachsen“ des Landesvermessungsamtes genutzt.

3.3 Funktion

Die Abbildung 5 stellt die Bedienoberfläche der Applikation dar. Je nach Maßstab der Bildschirmkarte werden unterschiedliche Kartenebenen eingeblendet. In einem sehr kleinen Maßstab ist die Übersichtskarte Sachsens, in großen Maßstäben sind die Luftbilder, das Feldblockkataster, ggf. bereits digitalisierte Schläge usw. sichtbar. Die ATKIS-Daten erleichtern es einem Anwender, sich im Luftbild zurechtzufinden.

Mit Hilfe von InVeKoS-online GIS kann ein Antragsteller die Nummer des Feldblockes ermitteln, in dem er einen Schlag (z. B. Dauergrünland) beantragen will. Hierfür sind Navigationshilfen vorhanden, die es ermöglichen z. B. eine Gemarkung zu finden und auf den entsprechenden Kartenausschnitt zu zoomen (Abbildung 6).

Darüber hinaus ist es möglich, wie in der Abbildung 7 dargestellt, die für die Beantragung erforderliche Schlagskizze am Bildschirm zu digitalisieren.

wie der anzubauenden Kulturart gehören zum Prozess der Skizzierung des Schlages.

Die Erfassung der betriebsinternen Schlagbezeichnung (Feldstück- und Schlagnummer) so-

Alle Schlagskizzen innerhalb eines Feldblockes, die zum landwirtschaftlichen Betrieb gehören, können abschließend als Feldblockantragskarte ausgedruckt und den Antragsunterlagen beigelegt werden (Abbildung 8).

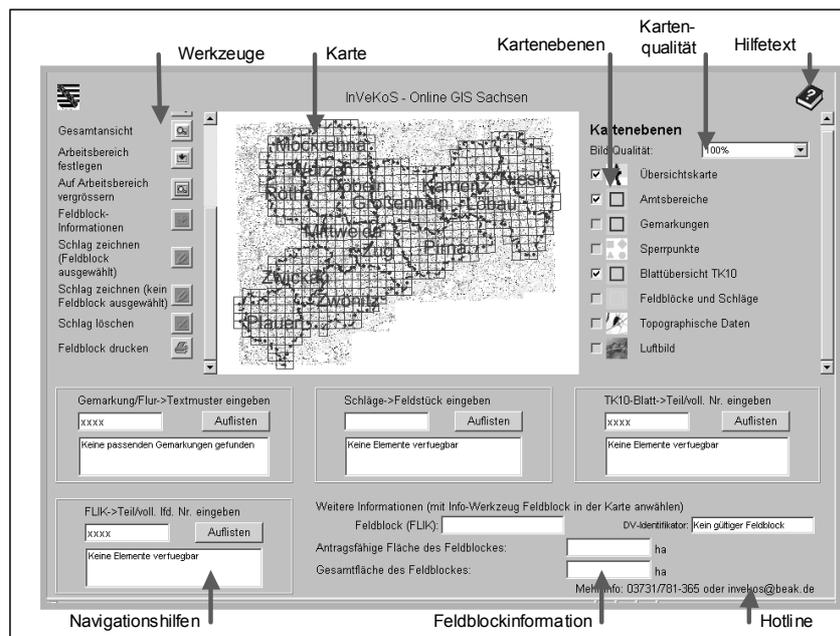


Abb. 5: Bedienoberfläche der Applikation InVeKoS-online GIS.

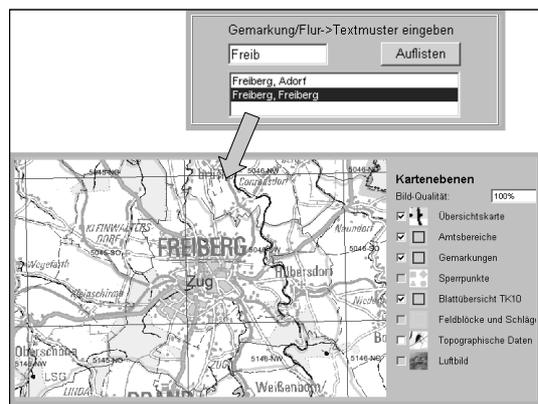


Abb. 6: Beispiel einer Navigationshilfe.

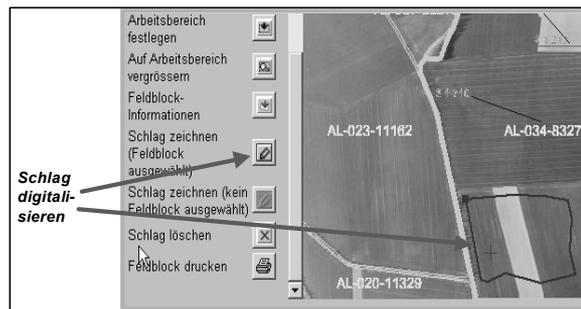


Abb. 7: Darstellung der Digitalisierungsfunktion.

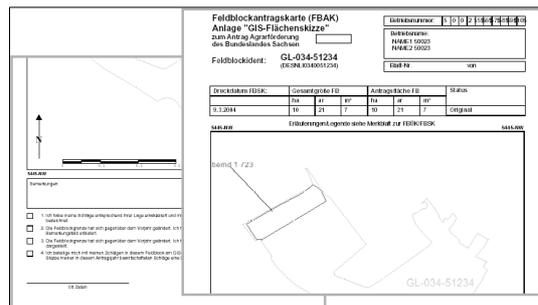


Abb. 8: Beispiel einer Feldblockantragskarte.

Webbasierte Geodienste der Landesvermessung Sachsen

Uwe Zechendorf

Landesvermessungsamt Sachsen, Referat 34 „Geodatenservice“, Olbrichtplatz 3, 01099 Dresden,
Email: Uwe.Zechendorf@lvs.n.smi.sachsen.de

Das Landesvermessungsamt Sachsen stellt für die Nutzung der Geobasisdaten über das Internet eine Reihe von Geodiensten bereit. Diese Geodienste unterliegen, soweit als Spezifikation verabschiedet, den Standards des OpenGIS-Consortiums. Zu den bereitgestellten Diensten gehören die „Basiskarte Sachsen“, ein Katalogdienst in Kopplung an ein Metadateninformationssystem sowie ein Adresssuchdienst. Die „Basiskarte Sachsen“ stellt nach einem hierarchischen Verständnis die Integration verschiedener Geobasisdienste dar. Dies sind ein WMS-Server auf die Geobasisdaten der Landesvermessung sowie verschiedene WMS-fähige Clients zur Visualisierung von Geodaten. Darüber hinaus verfügt die „Basiskarte Sachsen“ über Dienste zur Anbindung von weiteren WMS-Datenquellen, einen Dienst zur Erstellung von Geodokumenten sowie einen Dienst zum Download von Geobasisdaten in Original- und Abgabeformaten. Mit der Bereitstellung dieser Geodienste übernimmt die sächsische Vermessungsverwaltung einen entscheidenden Beitrag zum Aufbau einer sächsischen Geodateninfrastruktur sowie für die Realisierung der in verschiedenen E-Government-Vorhaben beschriebenen GIS-Komponenten.

1 Motivation für den Aufbau von webbasierten Geodiensten

Durch den hohen Nutzwert haben sich Geoinformationssysteme (GIS) in den vergangenen Jahren zu sehr effizienten Werkzeugen entwickelt. Die Einführung dieser Systeme erfolgt nach den Erfordernissen des jeweiligen Nutzers und dient vordergründig zur Erfassung und Führung seiner fachspezifischen Daten (Geofachdaten). In der bisherigen Herangehensweise werden darüber hinaus in erheblichem Umfang Daten Dritter importiert. Zu diesen gehören die Geobasisdaten der Vermessungsverwaltung (vgl. Anlage) aber auch Geofachdaten anderer Anbieter. Im Ergebnis entsteht eine Vielzahl von Sekundärdatenbeständen mit sehr hohen Redundanzen. Neben der zusätzlichen Hardware für die Haltung der Drittdaten müssen für deren Import Personal mit der entsprechenden Fachkenntnis vorgehalten, Konverter beschafft und die Konvertierung als Dienstleistung eingekauft werden. Diese Aufwendungen steigern sich weiter, wenn die Drittdaten einer laufenden Aktualisierung unterliegen. Noch rechtfertigt das Informationsbedürfnis die ständig zunehmenden Aufwendungen für diese proprietären Datenhaltungen.

Nicht nur der zunehmende Kostendruck hat dazu geführt, sich neuen Ansätzen zuzuwenden.

Durch den rasanten Einzug des Internets in sämtliche Lebensbereiche eröffnen sich auch für Geoinformationen völlig neue Nutzungspotenziale. Dies haben die GIS-Hersteller bereits sehr frühzeitig erkannt und ihre Produktpalette in diese Richtung weiterentwickelt. So befinden wir uns gegenwärtig am Anfang einer neuen GIS-Generation, welche den Zugang zu Geoinformationen über eine moderne Geodateninfrastruktur (GDI) nutzt. Als eine Geodateninfrastruktur bezeichnet man den Komplex aus Geodaten, Geodiensten, Netzwerken und Standards. Das entscheidende Wesensmerkmal einer GDI sind die offenen Strukturen, in denen jeder Geoinformationen und Geodienste mit beliebigen Netzwerken, Anwendungen und Plattformen nutzen kann. Das neue Verständnis besteht u.a. darin, dass die Geodaten bei ihren „Eigentümern“ verbleiben. Diese setzen verschiedene Geodienste darauf auf und stellen diese in Netzwerken für eine breite Nutzung zur Verfügung (vgl. Abbildung 1). Sowohl für die Geodienste selbst als auch die Kommunikation werden Standards eingesetzt. Dazu gehören in erster Linie die Spezifikationen des Open GIS Consortiums (OGC). Für das Funktionieren einer GDI ist es zwingend notwendig, dass bestimmte Geobasisdienste vorhanden sein müssen, auf denen weitere Anwendungen aufsetzen können.

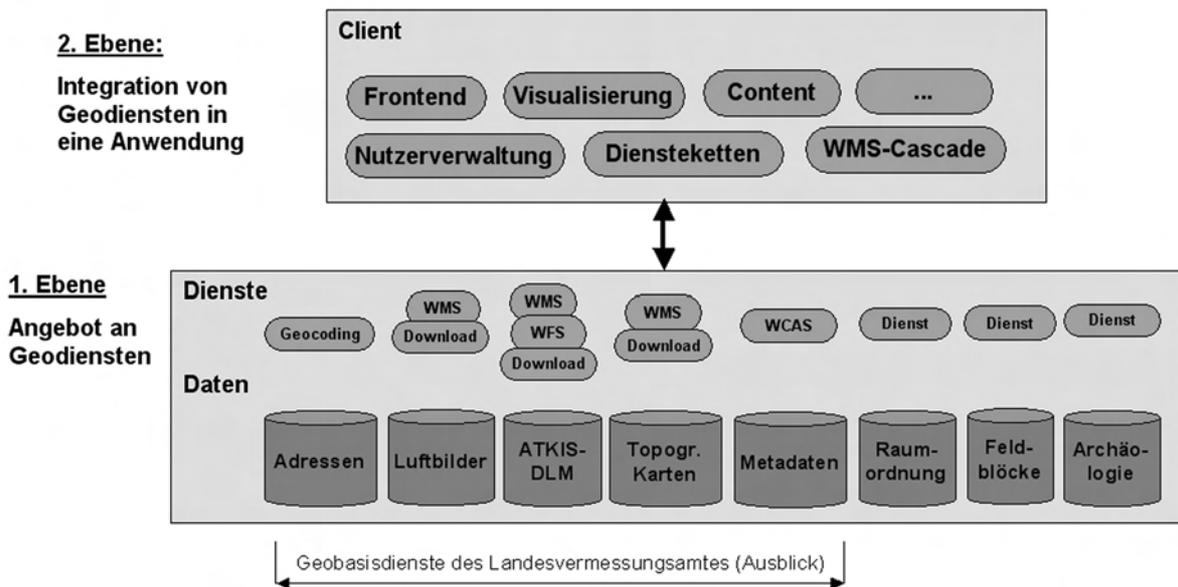


Abb. 1: Ebenen der Dienstbereitstellung und Dienstintegration.

Es entsteht die Frage nach der Zuständigkeit für die Umsetzung dieser Geobasisdienste. Die Erfassung, Führung und Bereitstellung der Geobasisdaten hat der sächsische Gesetzgeber auf die Vermessungsverwaltung übertragen. Durch die Verpflichtung zur Verwendung dieser Geobasisdaten als Grundlage für behördliche Geoinformationssysteme ist gewährleistet, dass alle Stellen ihre Geofachdaten auf eine sachsenweit einheitliche Datenbasis beziehen. Die sächsische Vermessungsverwaltung ist daher in der Pflicht, auch für die webbasierten Geoanwendungen entsprechende Geodienste bereitzustellen (vgl. Abbildung 1).

2 Basiskarte Sachsen

Das Landesvermessungsamt stellt seit einem Jahr die Basiskarte Sachsen bereit. Diese Anwendung ist ein Komplex verschiedener Dienste, die den staatlichen Behörden uneingeschränkt und kostenfrei zur Verfügung steht. Der Zugang erfolgt über das Landesweb. Es ist geplant, diesen Dienst auch für das Internet freizuschalten. Gegenwärtig werden dafür notwendigen rechtlichen Rahmenbedingungen geschaffen. In den nachfolgenden Unterabschnitten werden die einzelnen Komponenten entsprechend der Nummerierung der Abbildung 2 näher beschrieben. Die Anforderungen der Nutzer sowie die technologische Fortentwicklung machen eine ständige Weiterentwicklung erforderlich.

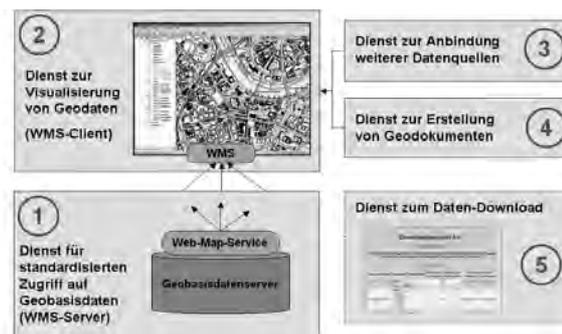


Abb. 2: Komponenten der Basiskarte Sachsen.



Abb. 3: Nutzer des WMS-Servers des LV.

logischer Denkmale vor dem Hintergrund von Luftbildern oder Topographischen Karten zu bewerten.

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung des WMS-Servers des Landesvermessungsamtes ist das GIS-unterstützte Verfahren des integrierten Verwaltungs- und Kontrollsystems für Ausgleichszahlungen für Landwirtschaftsbetriebe „InVeKoS-Online GIS“. Dadurch sind die Landwirte in der Lage, Web-GIS-unterstützt ihre Ausgleichszahlungen zu beantragen. Dazu werden in einem Webclient die digitalen Feldblockdaten des Landesamtes für Landwirtschaft zusammen mit den Luftbildern des Landesvermessungsamtes visualisiert. Wegen der nutzungsrechtlichen Besonderheiten wurde der Zugriff über eine Kaskade realisiert (vgl. Abbildung 5).

Beide Anwendungen sind Beispiele für die hohe Flexibilität dieser Technologie. Auf diese Art können nicht nur viele Unwägbarkeiten der Vergangenheit überwunden werden. Durch die Überlagerung verschiedener Geodaten erhalten die Nutzer eine neue Qualität von Informationen, welche sich aus den jeweiligen Ausgangsdatenbeständen nicht ergibt. Diese Art von Mehrwertgenerierung mit einfachsten technischen Werkzeugen, gesteuert durch den Nutzer, ist der Hintergrund für das hohe Marktpotenzial von Geodaten im Zeitalter des Internets. Die Beispiele sind zugleich eine Demonstration dafür, wie sich die teilnehmenden Behörden über ihre Geodaten öffentlichkeitswirksam präsentieren können, ohne dass ein Eingriff in die jeweilige Zuständigkeit erfolgt.

2.2 Dienst zur Visualisierung von Geodaten (WMS-Clients)

Innerhalb der Basiskarte werden zwei Anwendungen als Web-Clients bereitgestellt, mit denen auf WMS-fähige Geodienste zugegriffen und deren Geodaten visualisiert werden können. Dazu wird lediglich ein Ausgabegerät (PC, PDA) mit einem Browser benötigt. Eine Suche über die Gemeindenamen ermöglicht eine schnelle Navigation innerhalb der Kartendarstellung.

Bei dem ersten Client handelt es sich um ein Java-Applet, welches beim Start vom Server heruntergeladen wird (vgl. Abbildung 6). In einem Geodatenexplorer können die verfügbaren Geodaten wahlweise zugeschaltet und miteinander kombiniert werden. Innerhalb des Applets sind GIS-Werkzeuge in eingeschränktem Um-

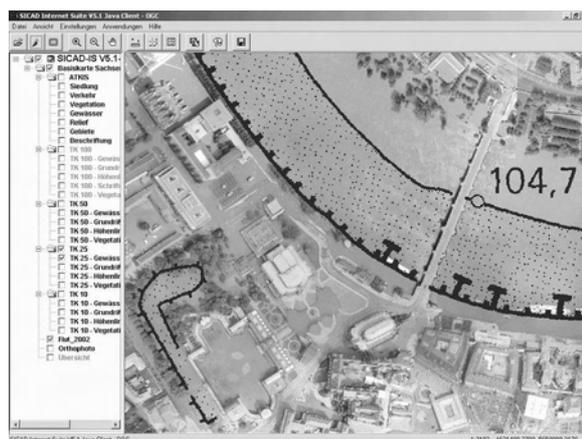


Abb. 6: Client als Java-Applet, Überlagerung eines Flutbildes mit dem Gewässerlayer der TK 25.



Abb. 7: HTML-Client mit einem Luftbild.

fang integriert (Zoom, Verschieben, Strecken messen, Flächen messen, Karte neu zeichnen, ...).

Die zweite Anwendung ist ein HTML-Client (vgl. Abbildung 7). Dieser Client wurde speziell für den mobilen Einsatz an einem PDA entwickelt. Entsprechend den Erfordernissen einer Feldtauglichkeit sowie der Bandbreite der Netz-anbindung weist die Anwendung entsprechend angepasste Funktionalitäten auf. Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit, den Maßstab, die Displayauflösung und die Displaygröße individuell einzustellen. Das gestattet eine performante Nutzung auch bei geringbandigen Netzanbindungen.

2.3 Dienst zur Anbindung weiterer Datenquellen

Mit dieser Funktionalität ist der Nutzer des Java-Applets in der Lage, zu den voreingestellten Geobasisdaten der Vermessungsverwaltung mit wenigen Handgriffen weitere WMS-Datenquellen einzubinden. Dazu wird in einem Eingabefeld die Netzadresse des gewünschten Geodienstes eingegeben (vgl. Abbildung 8). Nach erfolgreicher Anbindung erscheinen die Layer der neuen Datenquelle im Geodatenexplorer.

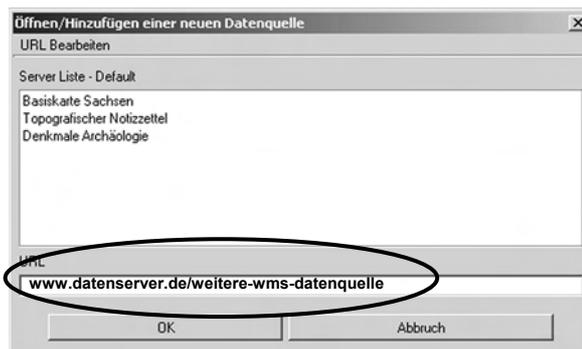


Abb. 8: Eingabemaske für weitere Datenquellen.

2.4 Dienst zur Erstellung von Geodokumenten

Mit dieser Funktionalität sind die Nutzer des Java-Applets in der Lage, das von ihnen konfektionierte Kartenbild als Dokument in den verschiedensten Formaten abzuspeichern (doc, pdf, htm) oder auf einen Drucker auszugeben (vgl. Abbildung 9). Die Bezeichnung „Geodokumente“ oder „Belegausdruck“ wird oft im Zusammenhang mit Fachanwendungen (z.B. Bauantragsverfahren) in Verbindung gebracht. Eine Fachanwendung wäre damit in der Lage, über einen WMS-Aufruf Kartenauszüge anzufordern und diese in ihre Geschäftsabläufe zu integrieren. In Kombination mit einem Geocoding-Dienst genügt es, wenn die abfragende Anwendung anstelle der Koordinaten die Straße und Hausnummer übergibt.

Map Print



Abb. 9: Druckvorschau auf ein Geodokument.

2.5 Dienst zum Datendownload

Diese Funktionalität ermöglicht dem autorisierten Nutzer, sich in einem von ihm gesteuerten Abrufverfahren, Geodaten in Original- und Abgabeformaten herunterzuladen. Nach der Selektion des gewünschten Bereiches in der Karte und der Angabe des Datenformates (vgl. Abbildung 10) werden die Daten in einem nutzerspezifischen Downloadbereich zum Herunterladen bereitgestellt (vgl. Abbildung 11).

3 Metadateninformationssystem und Katalogdienst (GeOMIS.Sachsen)

Ziel ist es, Transparenz über die vorhandenen Geodatenbestände in Sachsen zu schaffen. Dazu bedarf es einer Beschreibung der verfügbaren Geodatenbestände nach Inhalt, Umfang, Qualität,



Abb. 10: Dialogmaske für den Downloadvorgang.

Zugriffsmöglichkeit und weiteren Eigenschaften. Ein derartige Beschreibung von Geodatenbeständen bezeichnet man als Metadaten (auch „beschreibende Daten“ oder „Daten über Daten“). Es bedarf dafür der Schaffung eines offenen Systems zum Erfassen, Speichern, Abfragen und Präsentieren dieser Metadaten (Metadateninformationssystem – MIS). Der Gesetzgeber hat das Landesvermessungsamt verpflichtet, Metadaten über die bei den Landesbehörden, Landkreisen und Gemeinden existierenden Geodatenbestände in einer zentralen Datenbank vorzuhalten (GeoMIS.Sachsen). Ein Metadateninformationssystem für Geodaten ist neben der reinen Informationsfunktion auch für das Funktionieren einer GDI von zentraler Bedeutung. Ein sogenannter Katalogdienst (Web Catalog Service - WCAS) setzt auf einem Metadateninformationssystem auf und weist über standardisierte Schnittstellen Georeourcen (Geodaten und Geodienste) nach.

Bei dem in Sachsen in der Umsetzung befindlichen GeoMIS.Sachsen wird eine sog. Brokerlösung mit einer eigenen Datenhaltungskomponente nach dem Metadatenschema der ISO 19115 zum Einsatz kommen. Als kaskadierendes System kann es vorhandene oder zukünftige MIS einbinden (abfragen). Diese Lösung ist zugleich auch ein Angebot an alle kommunalen, staatlichen und privaten Geodatenhalter, die sich gegenwärtig in der Überlegung zur Einrichtung eigener MIS befinden.

4 Adresssuchdienst

Ein Adresssuchdienst ermöglicht es, über die Eingabe einer Adresse, deren Lage in einer Karte anzuzeigen. Dazu werden den Adressen ihre Koordinaten gegenübergestellt. Diese Bereitstellung bezeichnet man als georeferenzierte (Gebäude-) Adressen. Dem OGC liegt der Entwurf für eine Spezifikation mit der Bezeichnung „Geocoder“ vor. Dieser beabsichtigte Dienst widmet sich dem Thema, ist allerdings in seinem Funktionsumfang weiter gefasst. Viele Softwareanbieter bieten ihrerseits vergleichbare Dienste unter der Bezeichnung „Geocoding-Dienst“ an. Unabhängig von der Bezeichnung ist ein derartiger

Datum und Uhrzeit	Datenquelle [Dateiformat]	Vektordaten: Elementanzahl	Rasterdaten: Flächengröße	Koordinatenbereich (links/unten x rechts/oben)
02.09.2003 11:36:34	ATKIS [DWF]		2342	46213729565888 x 46221326565824
02.09.2003 11:33:35	TK_10_1-10000 [TIFF]		398068	462145365659041 x 462213795658623
02.09.2003 11:32:12	ATKIS [Shape] shc-Datei shc-Datei shc-Datei shc-Datei shc-Datei		1509	462145295659181 x 462215465658666
02.09.2003 11:18:00	Orthofotos 1:10000 [PDF]		290764	462137895659239 x 462200295659705

Abb. 11: Nutzerspezifischer Downloadbereich.

Dienst für die Navigation in Geodatenbeständen von zentraler Bedeutung. Die postalische Adresse ist nicht nur für Verwaltungsverfahren das zentrale Einstiegsthema in raumbezogene Anwendungen. Nahezu alle Nutzerkreise können Angaben über die Adresse eines gesuchten Objektes machen. Relativ selten hingegen sind Einträge über die Flurstücksnummer oder gar über Koordinaten.

Die Staatlichen Vermessungsämter verfügen über die von den Kommunen vergebenen Adressen. Als die „Lagebezeichnung eines Flurstückes“ werden diese in der Automatisierten Liegenschaftskarte georeferenziert erfasst und unterliegen einer ständigen Laufendhaltung. Gegenwärtig erfolgen die zentrale Zusammenführung dieser Adressdaten und der Aufbau eines entsprechenden Geodienstes.

5 Digitale Geobasisdaten der Vermessungsverwaltung Sachsen

Nachfolgend sind die wesentlichen Geobasisdatenbestände der Vermessungsverwaltung kurz dargestellt. Ausführliche Beschreibungen können unter www.landesvermessung.sachsen.de oder telefonisch unter (03 51) 82 83 – 34 01 abgefordert werden.



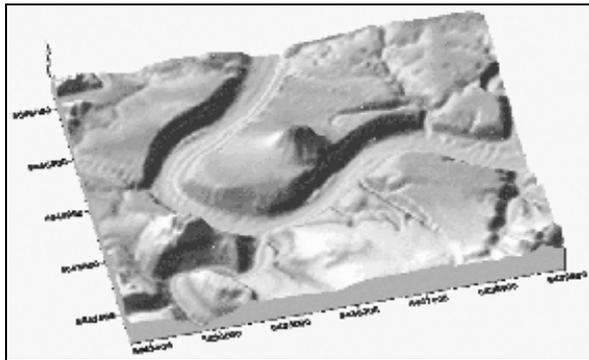
Digitales Landschaftsmodell (ATKIS-DLM)

- Vektordaten
- flächendeckend
- Darstellung der Topographie
- Lagegenauigkeit von 3 m bis 5 m
- laufende Aktualisierung



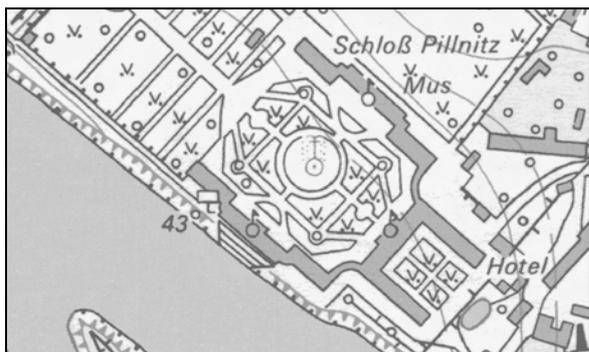
Digitale Orthophotos (ATKIS-DOP)

- Rasterdaten
- flächendeckend
- Bodenauflösung 40 cm
- Aktualität 1998 bis 2003



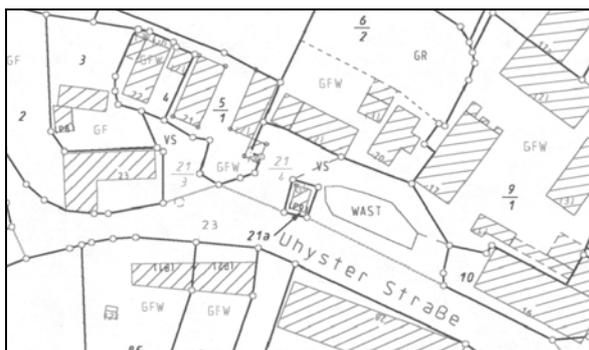
Digitale Geländemodelle (ATKIS-DGM)

- ASCII-Daten des Höhengitters
- flächendeckend ca. 2 m Höhengenaugigkeit
- gebietsweise mit ca. 0,5 m Höhengenaugigkeit
- laufende Aktualisierung



Digitale Topographische Karten

- Maßstäbe 1:10 000 bis 1: 100 000
- Rasterdaten
- flächendeckend
- Darstellung der Topographie
- turnusmäßige Aktualisierung



Automatisierte Liegenschaftskarte (ALK)

- Vektordaten
- Erfassungsstand: ca. 70 %
- Darstellung der Flurstücke mit Grenzen und Gebäuden
- laufende Aktualisierung



Reduktive In-situ-Reinigung von bergbaubeeinflussten Grundwasserströmen durch aktive reaktive Zonen

– Prognose einer Behandlungsmaßnahme unter kippentypischen geochemischen Randbedingungen –

Felix Bilek

Grundwasserforschungszentrum Dresden, Meraner Straße 10, 01217 Dresden, Email: fbilek@dgfz.de

1 Einleitung

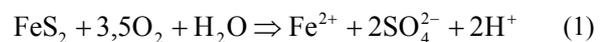
Die Kippen des ehemaligen Braunkohlentagebaus der Lausitz stellen Stoffspeicher für versauernd wirkende Verwitterungsprodukte der Pyritoxidation dar. In weiten Bereichen der Bergbaufolgelandschaft erfolgt im Zuge des Grundwasserwiederanstiegs nach Beendigung der Abbautätigkeiten eine Remobilisierung dieser Stoffe durch Lösung im Grundwasser. Die Kippenkörper werden dadurch zu Gefahrenquellen, aus denen hohe Mengen der Problemstoffe Eisen und Sulfatschwefel ausgetragen und in die oft abstromig liegenden Restseen eingetragen werden. Diese werden dadurch zu den Hauptschadstoff-Rezeptoren und versauern durch Oxidation des zuströmenden Fe(II).

Eine permanente Entkoppelung der Restseen von der öffentlichen Vorflut stellt keine nachhaltige Alternative dar. Nur wenn die Speicherfunktion der Seen zukünftig genutzt werden kann, wird der überregionale Wasserhaushalt über die Schwarze Elster und die Spree stabilisiert werden können. Bundesweit sind Schutzgüter wie der Spreewald oder die Wasserversorgung der Hauptstadt Berlin sowohl auf die Oberflächenwasser-Volumenströme, als auch auf deren heutige Qualität angewiesen. Daher ist die Integration der Seen in den regionalen und überregionalen Wasserhaushalt ohne Alternative.

Abgesehen davon sind die betroffenen Restseen und Fließgewässer Schutzgüter des öffentlichen Rechtes gemäß WHG/WRRL und daher von jedweder Verschlechterung der Wasserqualität durch kontaminierende Zuströme zu bewahren. Dies ist nur durch den **Rückhalt** von Schadstoffen im anstromigen Grundwasserleiter möglich.

2 Sanierung von Kippengrundwässern durch Eisensulfidfällung im Grundwasserleiter

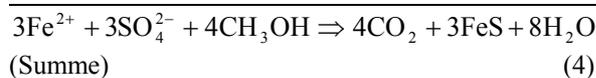
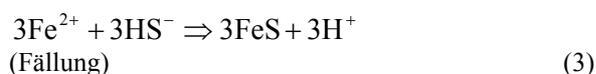
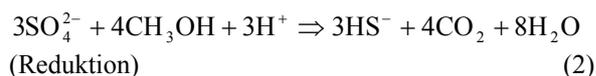
Die Kippengrundwässer sind durch die unter vorübergehend oxischem Milieu stattfindende Pyritverwitterung stark mit dem aziditätstragenden Fe(II) (Metallazidität) und Sulfat belastet (Gleichung 1). Bereits abgelaufene Pufferungsreaktionen wie die Karbonat- oder Silikatlösung sowie der oxidative Umsatz kippeneigener organischer Substanz führten weiterhin zu hohen Calcium- und TIC-Gehalten.



Die in den Kippenkörpern oft reichlich vorhandene tertiäre organische Substanz scheint nicht in großem Maße für Sulfatreduzierer verfügbar zu sein, weshalb die natürliche mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion als substratlimitiert eingestuft wird (WISOTZKY & KRINGEL 1998; WISOTZKY 2003). Natürliche Sulfidbildungsraten werden daher meist als so gering eingestuft (BERGMANN 1999; CHAPPELLE et al. 1987; CHAPPELLE & MCMAHON 1991, 1988; Schulte 1998), dass ein sanierungsrelevanter „natural attenuation“ Prozess nicht grundsätzlich erwartet werden kann. Vor diesem Hintergrund stellt die Zugabe leicht bioverfügbarer organischer Substanz zur Induzierung künstlicher Sulfidfällung einen vielversprechenden Sanierungsansatz dar. Diese Behandlung entzieht dem Grundwasser sowohl Eisen als auch Sulfat und ist im typischerweise anoxischen Milieu der Kippengrundwasserleiter gut durchführbar (N.N.).

Der zweistufige Sanierungsprozess besteht aus der mikrobiell katalysierten Sulfatreduktion (Gleichung 2) und der durch das Löslichkeitsprodukt der Eisenmonosulfide gesteuerten Fäl-

lungsreaktion (Gleichung 3). Die Summengleichung (Gleichung 4) verdeutlicht die Fixierung von 2 Mol Metallazidität in Form des Fe(II) pro Mol FeS. Es erfolgt im Vergleich zur Oxidationsreaktion des Pyrites (Gleichung 1) keine Abbindung der ursprünglich freigesetzten zusätzlichen 2 Mol Mineralazidität. Dies ist durch die fehlende Bindung eines zweiten Schwefelatoms in Form von formal nullwertigem Schwefel an den Feststoff begründet, der noch einmal zur Abbindung von 2 Mol Mineralazidität führt (Gleichung 5).



Die anoxischen Kippengrundwässer der Lausitz zeigen heute pH-Werte zwischen 4 und 6 (REICHEL & UHLMANN 1995). Damit wurde die durch Protonen transportierte Mineralazidität zu einem gewissen Teil bereits durch die Lösung von Karbonaten oder die Verwitterung von Silikatphasen gepuffert. Vorrangiges Ziel einer Sanierungsmaßnahme muss daher weniger die Abpufferung der Protonen als vielmehr die Verringerung der Eisen- und Sulfatkonzentrationen sein. Deshalb ist es für die Aziditätsverminderung oft ausreichend, die verbliebene Metallazidität des Wassers durch Fällung von Eisenmonosulfiden zu gewährleisten.

In den Jahren 2000 bis 2003 wurde am GFI Dresden in Zusammenarbeit mit der BTU Cottbus und der LMBV mbH ein Pilotversuch zur reduktiven Sulfat- und Eisenfixierung im gesättigten Aquifer im zukünftigen nördlichen

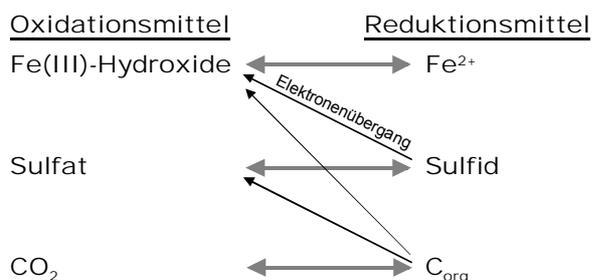


Abb. 1: Schematische Darstellung möglicher und relevanter Redoxreaktionen in Kippengrundwasserleitern.

Anstrom des Senftenberger Sees durchgeführt. Für die Dimensionierung einer solchen Sanierungsanlage ist die Abschätzung des zu behandelnden Massestromes und der dafür nötige Bedarf an Elektronendonatoren entscheidend. Deshalb musste bestimmt werden:

- 1) in welchem Umfang Redoxreaktionen im Untergrund zur Schadstoffbindung (natürliche Sulfidbildung und Fällung) bzw. Schadstofffreisetzung (fortgesetzte Pyritoxidation) beitragen,
- 2) in welchem Umfang Konkurrenzreaktionen zur Sanierungsreaktion wie z.B. Fe(III)-Hydroxid-Reduktion) oder Oxidation von natürlicher organischer Substanz auftreten und
- 3) wie hoch die zu erwartenden zu behandelnden Stoffströme sind. Diese ergeben sich aus dem, einem Schutzgut zuströmenden Grundwasservolumenstrom und seiner Schadstoffkonzentration.

3 Redox-Reaktionen im Kippenaquifer

Abbildung 1 veranschaulicht die in Kippenaquiferen bedeutsamen Redox-Paare und mögliche Elektronenübergänge. Organisches Material und Eisendisulfide stellen in den wieder aufgesättigten Kippengebäuden die mengenmäßig bedeutendsten potentiellen Elektronendonatoren dar, Fe(III)-Hydroxide und Sulfat treten dagegen als potentielle Elektronenakzeptoren auf. Für die Prognose der zukünftigen Beschaffenheit ist die Reaktionsrichtung der Redoxreaktionen und Elektronenübergänge bedeutsam.

Die zu charakterisierende Sedlitzer Kippe (Südfeld) wurde mit einer gekernten Tiefbohrung bis zu ihrer Basis durchteuft und anschließend als Multi-Level-Grundwassermesstelle ausgebaut. Die so mögliche teufenabhängige Beprobung des Sedimentes und des Grundwassers bildete die Basis der Kippengrundwasser- und Kippenkörpercharakterisierung (Abbildung 2).

In den mittelsandigen Kippensedimenten sind schluffig-tonige Aggregate mit Durchmessern von 0,1–10 cm eingeschaltet. Ihre Korngröße und meist plattiges (Laminae von 1–5mm Dicke) Gefüge sprechen für ihre Herkunft aus den Hangend- und Liegend-schluffen. Ihr Verband wurde durch die Umlagerung während des Abbauprozesses zerstört und sie wurden als separate

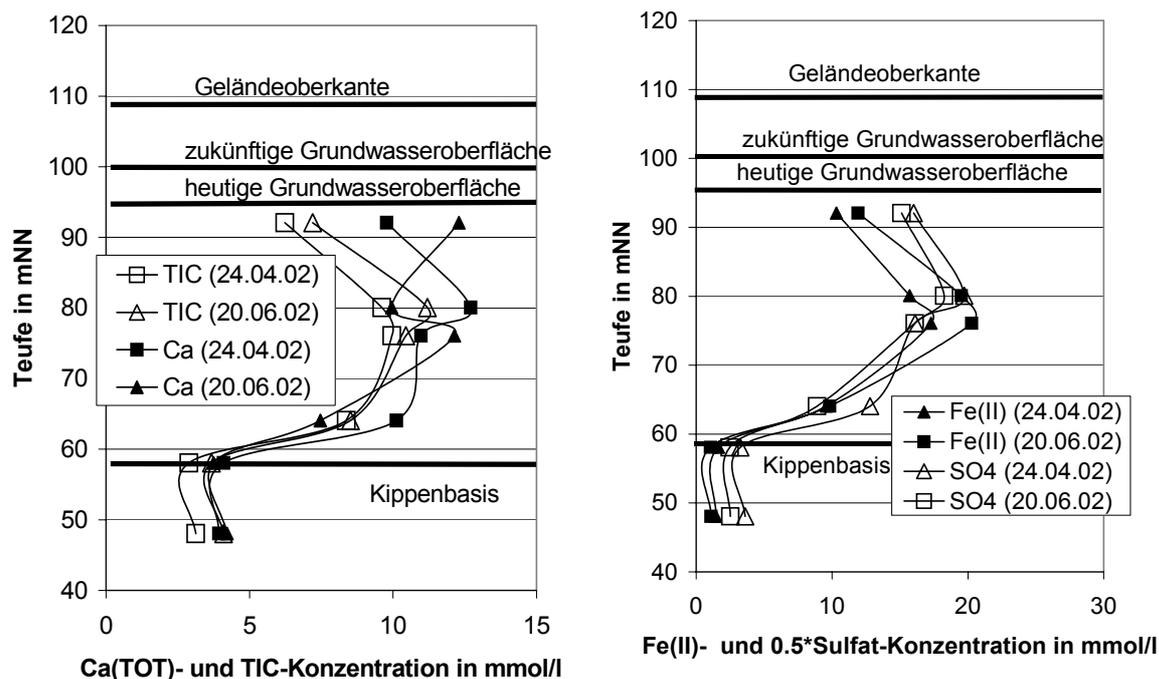


Abb. 2: Teufenprofil über den TIC- und den Calcium-Gehalt bzw. über den Fe(II)- und den Sulfat-Gehalt an der Multilevel-Kippengrundwassermessstelle. Die Sulfatkonzentration wurde halbiert, um ihre stöchiometrische Beziehung zur Fe(II)-Konzentration sichtbar zu machen.

Schluff-Aggregate in den übrigen Abraam mit eingemischt. Sie stellen den Hauptstoffspeicher an natürlicher organischer Substanz (bis 100 Massen-%), an Sulfiden (bis 3 Massen-%), an Metallhydroxiden und an schnell freisetzbarem Eisen, Aluminium und Sulfat dar. Bioverfügbare (nach CANFIELD (1989) oxalatlösliche) Fe(III)-Hydroxide liegen mit weniger als $2 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ in der Sedimentmatrix nur in geringen Konzentrationen vor. Karbonate sind in der gesättigten Zone nicht mehr vorhanden.

Das Kippengrundwasser zeigt hohe Eisen- (ca. $16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und Sulfatkonzentrationen (ca. $32 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) im stöchiometrischen Verhältnis des Pyrites und hohe Calcium und TIC-Konzentrationen (ca. $11 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Abbildung 2). Dabei führen Calcium und Sulfat im mittleren Bereich des Profils zur Gipssättigung. Das Grundwasser zeigt pH-Werte um 5 und ein Redox-Potential von 100 bis 400 mV. Die Beschaffenheit ist damit charakteristisch für die meisten Lausitzer Kippen (REICHEL & UHLMANN 1995).

3.1 Redoxpaar Fe(II)/Fe(III)

Nach PHILLIPS & LOVLEY (1987) findet in Aquiferen mit Konzentrationen unter $100 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ bioverfügbaren Eisenhydroxiden Sulfatreduktion statt. Damit scheint in den untersuchten Kippen-

sedimenten der gesättigten Zone der Großteil des bioverfügbaren Eisens bereits reduziert worden (oder nie entstanden) zu sein und Fe(III)-Hydroxide sind kein bedeutender Elektronenakzeptor mehr bzw. ihre Reduktion läuft mit sehr geringen Raten ab. Damit stehen Sulfatreduzierer nicht in Konkurrenz mit Eisenreduzierern um Elektronendonatoren.

3.2 Redoxpaar Sulfat_{gelöst} / Eisen-sulfid

Der feststoffgebundene Schwefel in der gesättigten Kippe wird von den Eisen-Sulfiden dominiert. Dessen **Oxidation** durch zudiffundierenden Sauerstoff kann aufgrund der hohen organischen Sedimentanteile und der geringen Diffusionskonstanten in der gesättigten Zone ausgeschlossen werden. Den einzigen potentiellen Elektronenakzeptor für eine Sulfidoxidation stellen die kaum noch vorhandenen Fe(III)-Hydroxide bzw. gelöstes Fe(III) dar. Selbst bei Bereitstellung von Fe(III) wäre eine Reaktion mit der in hohen Konzentrationen vorhandenen organischen Substanz zu erwarten. Damit ist nicht von einer heute noch stattfindenden Sulfidoxidation auszugehen.

Sulfidbildung durch **Reduktion** von Sulfat ist besonders in und auf den Schluff-Aggregaten

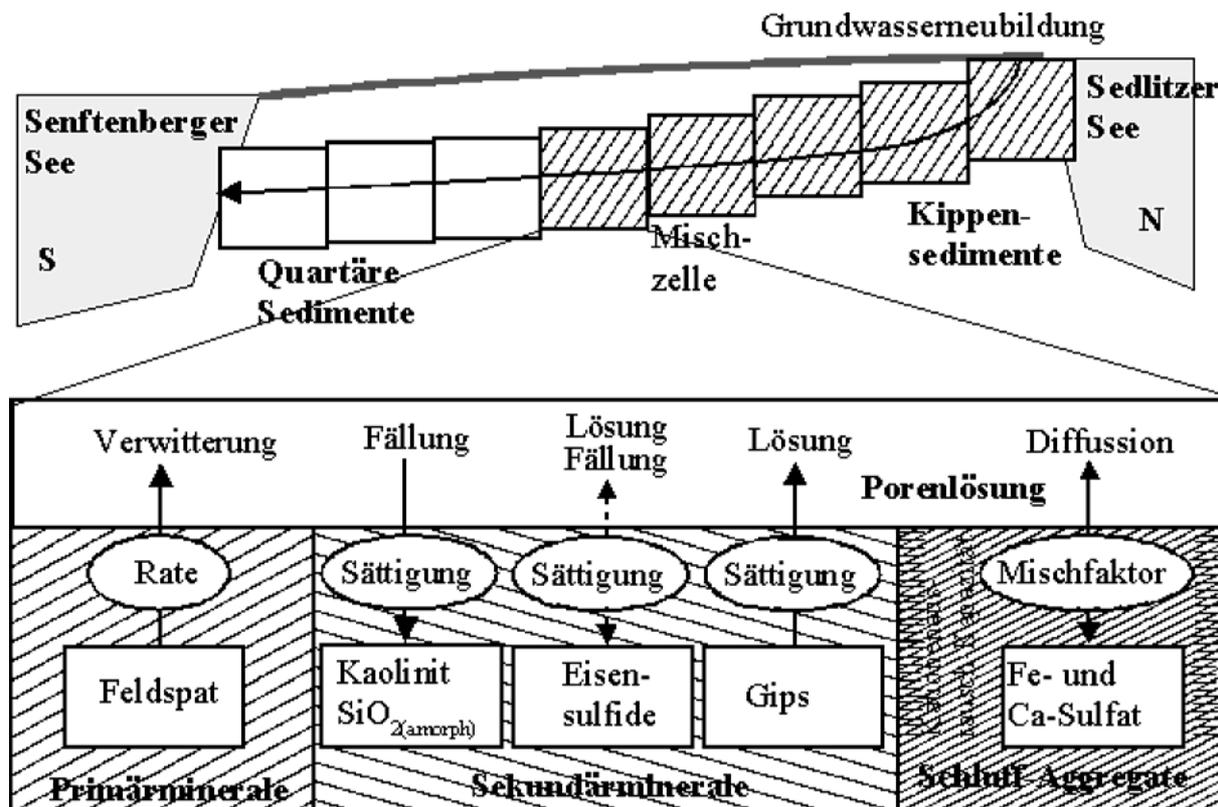


Abb. 3: Schematische Darstellung der 1D-Stromröhre und der relevanten beschaffenheitsbestimmenden Prozesse.

durch den dort vorhandenen organischen Kohlenstoff ein möglicher Prozess. Bei fortschreitender Sulfidbildung in den Schluff-Aggregaten wäre eine Nachlieferung von Sulfat aus der mobilen Phase in die Schluff-Aggregate hinein bzw. zu deren Oberfläche anzunehmen. Das Kippenrundwasser zeigt im mittleren Teufenbereich Gipssättigung. Damit käme es bei Sulfatverbrauch durch Pyritbildung zur Gipslösung. Diese müsste bei gleichzeitiger Sulfidbildung jedoch an einer relativen Calcium-Anreicherung im Grundwasser gegenüber der TIC-Konzentration und ggf. einer Gipsuntersättigung erkennbar sein, was nicht beobachtet wird.

3.3 Redoxpaar C_{org}/TIC

Die Korrelation zwischen Calcium- und der TIC-Konzentration und deren stöchiometrisches, dem Karbonat entsprechendes Verhältnis, besteht in allen Teufen (Abbildung 2). Es legt eine Herkunft beider Wasserinhaltsstoffe aus dem Karbonat nahe. Damit scheint die zusätzliche Nachlieferung von TIC, aus der Reduktion von organischem Material und dem Elektronenübergang beispielsweise auf Sulfid, ein unbedeutender Prozess zu sein.

Damit kann abschließend festgestellt werden, dass die im anoxischen gesättigten Kippenrundwasserleiter vorrätigen Sulfide nicht zum austragbaren Aziditätspotential beitragen. Jedoch ist auch keine natürliche Sulfidfällung zu erwarten, die zu einer Verminderung der Schadstofffracht führen würde. Damit repräsentiert die im Porenwasser gespeicherte und unter anoxischen Bedingungen leicht lösliche Eisen-, Aluminium- und Sulfatmenge das mobilisierbare und zu behandelnde Stoffpotential.

4 Prognose des zukünftigen Stoffstromes

Zur Berechnung der heutigen und zukünftigen hydraulischen Ströme im Umfeld des Senftenberger Sees wurde ein 3D-Modell eingesetzt. Mit diesem wurden für den Senftenberger See und die Sedlitzer Südkippe Wasserbilanzen, Strombahnen, Fließgeschwindigkeiten und Aufenthaltszeiten bestimmt. Durch Kopplung mit den Untersuchungen zum mobilisierbaren Stoffpotential konnte die Entwicklung der zukünftigen Grundwasserbeschaffenheit im Anstrom des Sees berechnet werden. Dazu wurde aus dem Strömungsfeld eine Strombahn abgegrenzt. Die

Beschaffenheitsentwicklung entlang dieser Strombahn wurde mit einem Transport- und Reaktionsmodell berechnet.

Stoffbindung, -freisetzung und -fällung im Untergrund wurden modelltechnisch entsprechend den Laborergebnissen einzelnen Kompartimenten (Schluff-Aggregaten und sandiger Sedimentmatrix) mit einem Doppelporositäts-Ansatz zugeordnet, die durch diffusiven Austausch gekoppelt sind (Abbildung 3). Dem immobilen Porenraum wurde entsprechend den Laborergebnissen die Kationen-Austauschkapazität zugewiesen.

Wie Laborversuche und die Ergebnisse der hydraulischen Berechnung gezeigt haben, erlangt die Silikatverwitterung durch die großen Aufenthaltszeiten der Kippengrundwasser und die Karbonatarmut als puffernder Prozess für die Wasserbeschaffenheitsentwicklung Bedeutung (BILEK 2004). Die Feldspatverwitterung wurde daher als kinetischer Prozess im Modell implementiert und der durchströmten Sedimentmatrix als irreversibler Prozess zugeordnet. Die Kontrolle der Konzentration der Verwitterungsprodukte in der Porenlösung erfolgt dabei über die gleichzeitige Fällung von Sekundärphasen. Weiterhin steht das strömende Porenwasser in direktem Kontakt mit den dort befindlichen Calciumsulfaten.

Im Falle der durch die Sanierungsmaßnahme induzierten Sulfatreduktion erfolgt im Modell die Zugabe künstlicher organischer Substanz in Abhängigkeit der jeweiligen zeitveränderlichen Fe(II)-Konzentration. Dadurch entsteht eine entsprechende Menge Sulfid, welche quantitativ mit Fe(II) als FeS gefällt wird. Dieser Prozess wird über das Löslichkeitsprodukt des Eisenmonosulfides gesteuert. Durch dieses Vorgehen wird die Spezierung der redox-sensitiven Spezies Sauerstoff, Eisen und Schwefel von der jeweiligen Menge an zugegebenen Elektronen (Randbedingung 2. Art für den Elektronendruck) in das System kontrolliert und nicht durch Vorgabe eines Redoxpotentials (Randbedingung 1. Art). Die zuzugebende Menge an Elektronen(-donatoren) kann so bilanziert werden.

5 Schlussfolgerungen

Für den Sanierungsbetrieb ist keine bedeutende Konkurrenzreaktion für den Umsatz der zuzugebenden organischen Substanz mit dem grundwassereigenen Sulfat zu erwarten.

Große Aufenthaltszeiten des Grundwassers im Kippenkörper (hydraulische Berechnung) erfordern die Berücksichtigung der Silikatverwitterung bei der Prognose der Wasserbeschaffenheitsentwicklung.

Aufgrund der heute streng anaeroben Verhältnisse in der gesättigten Kippe muss für die Bestimmung des im Kippenabstrom zu behandelnden Stoffstromes zwischen austragbarem (porenwasser verfügbarem) und absolutem versauernd wirkendem Stoffinventar unterschieden werden. Fortgesetzte Pyritoxidation oder sanierungswirksame natürliche Sulfidbildung sind im Falle der Sedlitzer Kippe nicht zu erwarten. Dies schränkt einerseits die erwartbare austragbare Stoffmenge ein, lässt andererseits eine „natural attenuation“ nicht im großen Umfang erwarten.

Durch künstlich induzierte Eisenmonosulfidfällung kann nur die Hälfte der durch Pyritverwitterung freigesetzten Azidität wieder gebunden werden. Sie eignet sich jedoch trotzdem zur Sanierung von Kippengrundwässern, da durch Karbonat- und Silikatverwitterung in der Vergangenheit bereits eine Pufferung der Mineralazidität der Kippengrundwässer stattgefunden hat. Jedoch verbleibt mindestens die Hälfte des Sulfates im Kippengrundwasser weshalb zukünftig an entsprechend betroffenen Standorten zusätzlich eine Behandlung der hohen Sulfatfrachten ins Auge gefasst werden muss.

6 Danksagung

Die durchgeführten und hier dargestellten Untersuchungen erfolgten im Forschungs- und Entwicklungsprojekt „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“ in den Jahren 2000 bis 2003. Das Projekt wurde von der LMBV mbH geleitet und teilfinanziert. Die weitere Finanzierung erfolgte über das BMBF (Förderkennzeichen: 02WB0068). Beiden Institutionen sei hier für die gemeinschaftliche Finanzierung und inhaltliche Unterstützung gedankt.

7 Literatur

- BERGMANN, A. (1999): „Hydrochemische Untersuchungen anoxischer Redox-Prozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht im Umfeld des Tagebaus Garzweiler 1“. – Bochumer Geologische und geotechnische Arbeiten Nr. 51. Ruhr- Universität Bochum. Dissertationsschrift.
- BILEK, F. (2004): „Transport- und Beschaffenheitsmodellierung zukünftiger Kippengrundwasserleiter auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten“. Dissertationsschrift in Vorbereitung.
- CANFIELD, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 619–632.
- CHAPELLE, F.H., MCMAHON, P.B. (1991): “Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO₂ production”. – *J. Hydrol.*, **127**: 85–108.
- CHAPELLE, F.H., ZELIBOR, J.L. JR., GRIMES, D.J. & KNOBEL, L.L. (1987): “Bacteria in deep coastal plain sediments of Maryland: a possible source of CO₂ to groundwater”. – *Water Resour. Res.*, **23** (8): 1625–1632.
- LEUCHS, W. (1988): „Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter“. – *Bes. Mitt. Dt. Gewässerk. Jb.*, **52**: S.106.
- NN: „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren zur Geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“, Teilprojekt 1 und 2. GFI Dresden und BTU Cottbus (in Vorbereitung). – Abschlussbericht des BMBF-geförderten Forschungsprojektes 02WB0068.
- PHILLIPS, E. & LOVLEY, D. (1987): Determination of Fe(III) and Fe(II) in Oxalate Extracts of Sediment. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**: 938–941.
- REICHEL, F. & UHLMANN, W. (1995): „Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen - Bergbaubedingte Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen-Analyse, Bewertung und Prognose - Untersuchungen im Lausitzer Braunkohlenrevier“. – Studien und Tagungsberichte, Band 6 des Landesumweltamtes Brandenburg
- SCHULTE, U. (1998): „Isotopengeochemische Untersuchungen zur Charakterisierung biologisch gesteuerter Redoxprozesse in Aquiferen der Niederrheinischen Bucht“. Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Naturwissenschaften). Dissertationsschrift.
- WISOTZKY, F. (2003): „Saure Grubenwässer (acid mine drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum-Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier“. – Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 61; Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen. Habilitationsschrift.
- WISOTZKY, F. & KRINGEL, R. (1998): „Möglichkeiten der Sanierung saurer Grundwässer durch induzierte pH-pe-Veränderungen in Braunkohlenabraumkippen“. – In: *Dresdner Grundwasserforschungszentrum (Hrsg.): Proceedings der 6. Dresdner Grundwasserforschungstage 1998, Dresden.*

Design of a Treatment Zone Technology for In-situ Immobilisation of Uranium and Arsenic

Diana Burghardt, Andrea Kassahun

Dresden Centre of Groundwater Research, Meraner Str. 10, 01217 Dresden, Germany/Saxony,
E-Mail: dburghardt@dgfz.de, akassahun@dgfz.de

In this study we investigated the geochemical and microbial as well as the technical basis for an effective in-situ immobilisation of arsenic and uranium. To do this, we combined microbial sulphate reduction with anaerobic corrosion of grey cast iron powder and nano scale iron, respectively. While nano scale iron showed an extremely high, but temporary reactivity, a lasting iron corrosion and environmental reduction was observed for grey cast iron powder. By adding methanol or H_2/CO_2 respectively, heterotrophic and Autotrophic sulphate reduction as well as iron sulphide precipitation were stimulated and therewith reducing conditions were maintained. In the tests, iron sulphide was shown to co-precipitate arsenic and to catalyse reductive uranium precipitation, which was indicated by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). However, an scanning electron microscopy (SEM) micrograph with an energydispersive X-Ray measurement pointed out, that most uranium was fixed directly to the surface of the grey cast iron particles.

For in-situ immobilisation, a suitable treatment zone technology must be developed. Using high injection pressure and volume flow after an initialhydraulic or pneumatic fracturing of the sediment we attained good results for nano scale iron and grey cast iron particle injection. In both cases injection range exceeded the test-barrel radius (0.74 in.) and generated amounts of 0.5–3 g Fe/kg sediment. No hydraulic conductivity loss was observed.

1 Introduction

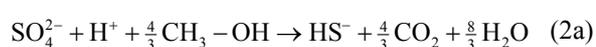
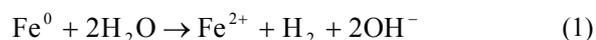
1.1 Motivation

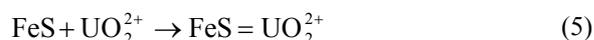
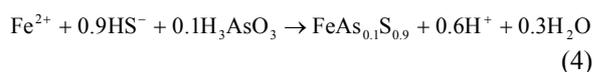
The intensive uranium ore mining which took place until the mid-seventies has resulted in many abandoned mine processing sites in East Germany which need to be restored. Residues have been dumped in waste disposal sites and tailings-lakes without aquifer sealing. Thus, groundwater run-off exceeds uranium and arsenic legal limit values. To prevent pollution of adjacent aquifers, in-situ immobilisation of uranium and arsenic has to be developed downstream of waste disposal sites and tailingslakes. The objectives of the study are both investigations to the geochemical and microbial immobilisation for arsenic and uranium as well as the technical basis for an iron particle injection.

1.2 Geochemical and microbial base

We use the anaerobic iron corrosion for initial redox reduction as well as for the ferrous iron and hydrogen supplies (Equation 1). For an in-situ application, it is necessary to focus on choice and verification of longterm reactive iron materi-

als. We selected a grey cast iron powder, because impurities like carbides counter passivation of the iron surface and therefore encouraging iron corrosion (FRIEDRICH et al., 2001). The development of nano scale iron by a Japanese company enabled another interesting possibility for pollutant immobilisation (VANCE 2002) in our research. In order to keep reducing conditions and to produce sulphide, microbial sulphate reduction is stimulated by adding methanole or H_2 and CO_2 . Equations (2a) and (2b) show heterotrophic and Autotrophic sulphate reduction. Under the adequate environmental conditions the produced sulphide precipitates with ferrous iron to amorphous iron sulphide (Equation 3). It is known that iron sulphides co-precipitate arsenic very well (MORSE 1987). The capacity of iron sulphides for sorption and the consequent reductive precipitation of uranium is presently under investigation (FIEDOR 1998; WERSIN 1994). Equations (4) and (5a), (5b) show the reaction patterns for pollutant immobilisation.





1.3 Technical base

For in-situ immobilisation of arsenic and uranium, a ZVI treatment zone technology is intended. This technology consists of the installation of a line of overlapping ZVI injection points perpendicular to the groundwater flow direction. Pilot tests with effective abiotic reduction of chlorinated solvents using ZVI treatment zone technology were described in several US-papers (LISKOWITZ 1999; SCHURING 1999; SIMPKIN 2003). In contrast to permeable reactive barriers (PRBs), no excavation and therefore no damage to the cover sealing of waste disposal sites is necessary. Furthermore PRBs are limited in depth (circa 70 ft), a ZVI treatment zone is only limited to the depth of the drilling equipment.

2 Materials and Methods

2.1 Batch Design

Geochemical and microbial immobilisation processes of uranium and arsenic were studied in anaerobic batch tests for 100 days at 12°C. Sediment and groundwater were gathered from the abandoned mine processing site in Lengenfeld, East Germany. The sediment consisted of weathered granite gravel, which was mixed in a ratio of 1:3 with silica sand. The groundwater contained about 5 mg·L⁻¹ organic carbon, 70 mg·L⁻¹ inorganic carbon, 300 mg sulphate and less than 1 mg·L⁻¹ oxygen. The pH was neutral and the redox potential was approximately +300 mV. Uranium (20–30 mg U/L as uranyl nitrate) and Arsenic (10–20 mg As/L as sodium arsenite) were enriched as well as cast iron powder (3 g·L⁻¹, particle size 20–63 µm) and nano scale iron (about 30 mg/L, 0,1µm-colloids) respectively. Sulphate reducing bacteria from the native groundwater were raised in separate microcosms under ideal conditions. They added to the tests. Then, heterotrophic and Autotrophic sulphate reduction was stimulated with methanol (200 mg·L⁻¹) and regular H₂/CO₂ gassing (1:1), respectively. Parallel attempts without sediment were carried out for mineralogical analyses of iron precipitates.

2.2 Batch Analyses

During the batch tests, sampling of the aqueous phase was carried out at regular intervals using plastic syringes. In addition to pH and redox, carbon was analysed by TOC-Analyser, elements were measured by ICP-OES, anions were analysed by IC and ferrous iron was measured by a photometer. Sulphide was detected by an amperometric H₂S-microsensor. According to the test, pollutant binding forms and iron sulphide concentration were analysed under strictly anaerobic conditions by means of a sequential sediment extractions and acid volatile sulphur (AVS) digestions. Via sequential extraction with pH-graded inorganic salt solutions cations were differentiated to six binding fractions (KRUMNÖHLER 1995):

- 1) exchangeable,
- 2) carbonatic and specific adsorbed,
- 3) organic and specific adsorbed or bound to amorphous iron hydroxides,
- 4) bound to weakly crystalline iron hydroxides,
- 5) bound to crystalline iron hydroxides and
- 6) sulphidic or residual bound.

Using the iron precipitates from the attempts without sediment, X-Ray Diffraction (XRD)-, SEM- and XPS- Analyses were carried out to identify newly formed minerals and the amounts of arsenic and uranium bound to the precipitates. Precipitates were dried via acetone and vacuum filtration in a nitrogen atmosphere.

2.3 Injection Test Design

A downstream perforated injection lance was placed in the centre of a closed barrel (height 1.97 feet, diameter 1.48 feet) filled with silica sand. Injection lance diameter and perforated zone was 2 in., respectively. The non-perforated zone of the lance was sealed with a packer. In order to avoid upward streaming, horizontal caulking plastic disks were set in the barrel around the lance. Preceding the iron particle injection preferential flow paths had to be created through hydraulic (HOCKING 1999) or pneumatic fracturing (LISKOWITZ 1999; SCHURING 1999). For this purpose water (15 minutes for nano scale iron injection) or gas (5 minutes for grey cast iron injection) were injected through the lance with a high pressure (about 3–4 bar) and volume flow (about 50 L·h⁻¹). Ensuing, 120 L and 200 L iron particle suspension (0.25 g

nano scale iron/L or 0.1 g cast iron/L < 20 µm) were delivered through the lance by means of a peristaltic pump with flow rates from 40 to 50 L·h⁻¹, respectively. To maintain the suspension of the iron particles, that was stirred in the storage tank and circulated through the lance with a pump.

sediment mass (g Fe/kg sediment) by means of a calibration curve. Therefore, six known amounts of cast iron powder and nano scale iron were eluted for six minutes in acidified distilled water with a pH of 1, respectively. A ‘6-minutes-corrosion-factor’ was derived from the ratio of ferrous iron released to total iron amount. Within this time, 50 % nano scale iron and about 20 % grey cast iron (< 20 µm) corroded. Column tests were conducted to control hydraulic conductivity loss of the treated sediment.

2.4 Injection Test Analyses

Following the injection test, sediment samples were collected around the lance and subsequently leached in acidified distilled water with a pH of 1. Ferrous iron, released within six minutes, was measured by ferrous-iron-strips and converted to

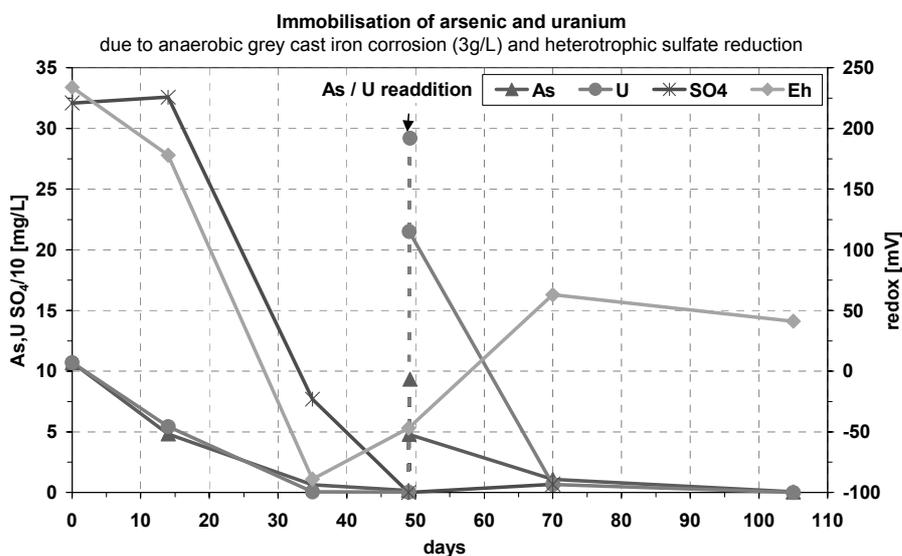


Figure 1: Trends of arsenic, uranium, sulphate and redox due to anaerobic grey cast iron corrosion and heterotrophic sulphate reduction.

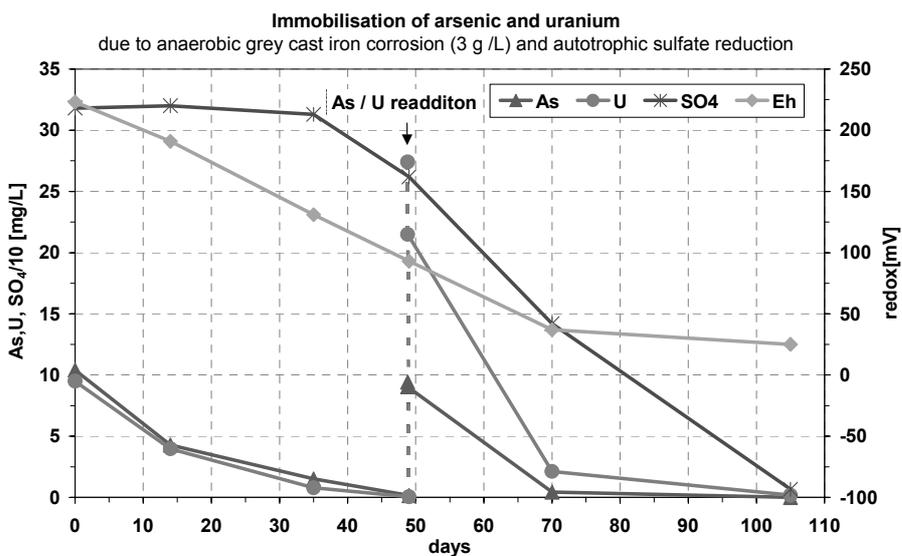


Figure 2: Trends of arsenic, uranium, sulphate and redox due to anaerobic grey cast iron corrosion and Autotrophic sulphate reduction.

3 Results and Discussion

3.1 Batch Tests

A lasting environmental change and ferrous iron release was observed in the test with cast iron powder addition. Both heterotrophic and Autotrophic sulphate reduction resulted in amorphous iron sulphide precipitation. Using AVS digestion at the end of the test 0.05 wt% and 0.04 wt % iron sulphide were detected respectively. According to a 14- day- lag time, heterotrophic sulphate reduction set in with a rate of $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Autotrophic sulphate reduction started after 35 days and averaged $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Remarkably, the rate of iron corrosion in

the latter test ($0.13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) was nearly double that with methanol addition for heterotrophic sulphate reduction ($0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). Due to CO_2 gassing iron corrosion was promoted because HCO_3^- is able to break through corrosion layers around iron particles (GU et al. 1999). Figure 1 presents trends of arsenic, uranium, sulphate and redox for the tests with anaerobic grey cast iron corrosion and heterotrophic sulphate reduction. Figure 2 presents the same for the parallel attempt with Autotrophic sulphate reduction.

In both tests uranium and arsenic were completely immobilised. While most uranium was immobilised by surface complexation, probably directly on the surface of grey cast iron particles,

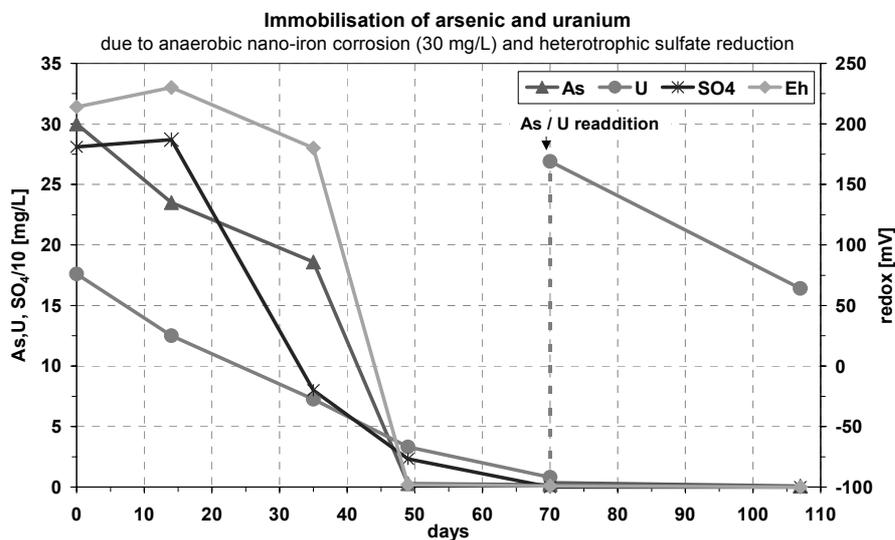


Figure 3: Trends of arsenic, uranium, sulphate and redox due to anaerobic nano iron corrosion and heterotrophic sulphate reduction.

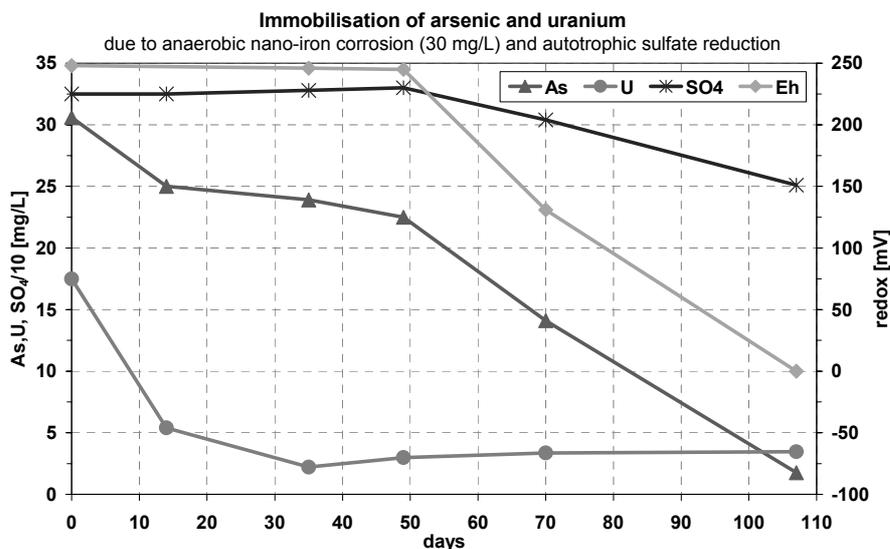


Figure 4: Trends of arsenic, uranium, sulphate and redox change due to anaerobic nano iron corrosion and Autotrophic sulphate reduction.

arsenic bound predominantly to newly formed amorphous iron hydroxides and co-precipitated with amorphous iron sulphide after sulphate reduction was initiated. These findings were obtained from an SEM-EDX analysis as well as sequential sediment extractions. Furthermore, an XPS-analysis and geochemical modelling (PHREEQC 2.7) indicated reductive precipitation of Uranium (VI) to amorphous uraninite in minor parts. These may have been catalysed by cast iron and iron sulphide surfaces. As shown in the diagrams, readded uranium and arsenic were immobilised too, retention capacity of reactive phases had not yet been exhausted.

In contrast to the tests with cast iron powder, the addition of nano scale iron resulted in a temporary, intensive environmental change. The nano scale iron was completely corroded within a few hours, long before sulphate reduction could set in. After a lag of 14 days heterotrophic sulphate reduction occurred at a rate of $0.08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, Autotrophic sulphate reduction was first observed after a 50 day-lag with only $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Significant amounts of aqueous sulphide were measured, indicating the lack of ferrous

iron for iron sulphide precipitation. After re-addition of arsenic, it was immediately precipitated as arsenic-sulphide.

The sequential sediment extraction indicated for arsenic mainly a sorption to newly formed amorphous iron hydroxides, and also a co-precipitation with (iron) sulphides in minor parts. Most of uranium was immobilised by sorption on older, poorly crystalline iron hydroxides from the sediment. The SEM/EDX-micrograph of the precipitate from the attempt with heterotrophic sulphate reduction (without sediment) show extremely high contents of uranium (Figure 5), whose homogeneous distribution indicated an independent, but amorphous uranium-phase. Uranium, arsenic, sulphate and redox trends for the nano scale iron tests are shown in Figure 3 (heterotrophic sulphate reduction) and Figure 4 (slight Autotrophic sulphate reduction).

3.2 Injection Tests

Using high injection pressure and volume flow after an initial fracturing of the soil we attained good results for nano scale iron and grey cast iron particle injection. The blackening of the

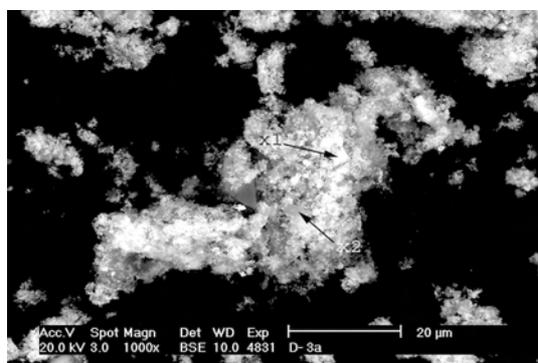


Figure 5: SEM Image and EDX analysis of iron precipitate from the attempt with nano scale iron and heterotrophic sulphate reduction.

x1:	7.5 mol% S, 8.1 mol% Fe, 25.6 mol% U
x2:	15.2 mol% S, 13.6 mol% Fe, 16.0 mol% U

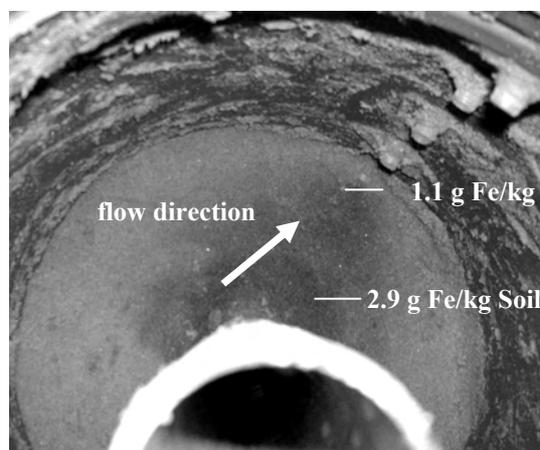


Figure 6: iron propagation in the nano scale injection test.

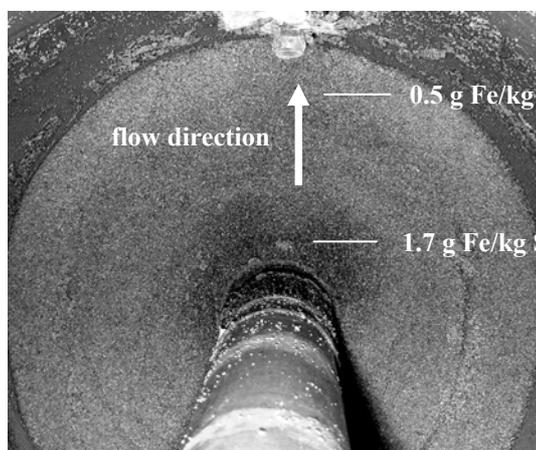


Figure 7: iron propagation in the grey cast iron injection test.

barrel outlet of both the nano scale iron and grey cast iron injection indicated an iron break through and therewith injection ranges, which exceeded the barrel radius (0.74 in.). Figure 6 and Figure 7 present clearly black coloured soil in the injection areas. Total amounts of 0.5–3 g Fe/kg soil were determined by means of the ‘6-minutes-corrosion-factor’. The treated sediment showed no hydraulic conductivity loss due to the low iron content and the initial hydraulic or pneumatic fracturing.

4 Conclusion

The injection of grey cast iron particles and subsequent, continuous H₂/CO₂ gassing was the best combination tested for in-situ treatment of arsenic and uranium. Both the stimulating force of CO₂ on iron corrosion and Autotrophic sulphate reduction and the microbial consumption of H₂ produced by iron corrosion promote a lasting and effective iron corrosion and environmental reduction. Through the stimulation of Autotrophic sulphate reduction reducing conditions were maintained and amorphous iron sulphide precipitation took place. The latter was able to coprecipitate arsenic and to catalyse reductive uranium precipitation. However, in our tests most uranium was attached directly to grey cast iron particles. Due to its high and only temporary reactivity, nano scale iron appears inapplicable for a lasting in-situ immobilisation technology. Using high injection pressure (about 3–4 bar) and volume flow (about 50 L h⁻¹) as well as an initial hydraulic or pneumatic fracturing we attained good results for nano scale iron and grey cast iron injection. In both cases injection range exceeded the test-barrel radius (0.74 in.) and generated amounts of 0.5 to 3 g Fe/kg sediment. No hydraulic conductivity loss was observed.

Recently, column tests were started to evaluate long-term reactivity of injectible iron particle amounts. Our study showed the need for further research into Autotrophic sulphate reduction and its effective contribution on arsenic and uranium immobilisation under flow conditions. Larger scale tests in order to verify injection range of the favoured injection technology are under way.

5 Acknowledgments

Funding of this research project was provided by the BMBF (FKZ 02WB0221). We would like to thank Kay-Uwe Hantsch (IGT, TU Dresden) for his work on the SEM- and XRD- analyses, Dr.

Jelka Ondruschka (ILB, TU Dresden) for the breeding of sulphate reducing bacteria, Michaela Michel for the ICP measurements and heavy metal digestions, Pia Helming for the IC analyses and AVS digestions and Elisabeth Stiebitz for the performance of sequential soil extractions.

6 References

- FIEDOR, J.N. et al. (1998): Understanding the Mechanism of Uranium Removal from Groundwater by Zero-Valent Iron Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. – *EST*, **32** (10): p.1466—1473.
- FRIEDRICH, H.J. and Knappik, R. (2001): Entwicklung pH-redoxaktiver Sicherungssysteme zur Sanierung von Uran- und Arsenkontaminationen im Bereich von Grundwasserleitern. VKTA Rossendorf e.V., Schlussbericht (4-7533-70-822-98/1).
- GU, B. et al. (1999): Biogeochemical Dynamics in Zero-Valent Iron Columns: Implications for Permeable Reactive Barriers. – *EST*, **33** (13): p.2170—2177.
- HOCKING, G. (1999): Construction and Performance Monitoring of In Situ Reactive Barriers. *Subsurf. Barrier Technol. Symp.*
- LISKOWITZ, J.W. et al. (1999): In-Situ decontamination of subsurface waste using distributed iron powder. US-Patent N° 5,975,798.
- KRUMNÖHLER, J. (1995): Optimierte sequentielle Extraktion nach Zeien und Brümmer (1989) (verändert). Laborvorschrift für das Institut für Bodenkunde, Bonn.
- MORSE J.W. et al. (1987): The Chemistry of the Hydrogen Sulphide and Iron Sulphide Systems in Natural Waters. – *Earth-Science Reviews*, **24**: p.1—42.
- SCHURING, J.R. et al. (1999): Treating non-naturally occurring subsurface soil contaminants with pneumatic injection of dry media. – US-Patent N° 5,908,267.
- SIMPKIN, TH.J. (2003): ‘Comparison of ZVI Treatment Zones and Standard PRBs as Groundwater Containment Barriers. AFCEE Technology Transfer Workshop, Texas, USA
- VANCE, D.B. (2002): The 4 Technology Solution: Treatment of Chlorinated Hydrocarbon Contaminated Groundwater with Injectible Nano scale Reactive Particles. <http://2the4.net/html/nanofe.htm>.
- WERSIN, P. et al. (1994): Interaction between aqueous Uranium (VI) and sulphide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: p.2829—2843.

Interpretation von Gas-Tracer-Versuchen zur Abschätzung des Sättigungszustandes von in-situ Gaswänden

Helmut Geistlinger, Detlef Lazik, Annika Beckmann, Gunnar Krauss

UFZ–Umweltforschungszentrum, Department Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Straße 4, 06120 Halle/Saale E-mail: helmut.geistlinger@ufz.de

Zur Beschreibung des Massentransfers zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen wurde basierend auf einer Sherwood-Zahl-Parametrisierung für die Massentransferkoeffizienten ein kinetisches Mehrkomponenten-Modell entwickelt. Gas-Tracer-Versuche dienen der Validierung des Modells. Während der Experimente wurde reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residualer Sauerstoff-Gasphasen unter dem Einfluss unterschiedlicher Gelöstgase im anströmenden Wasser (He, Ar, N₂) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchkurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandgeschwindigkeiten hinreichend gut beschreibt.

1 Einleitung

Das Einbringen von reaktiven Gasen in den Untergrund mittels Direktgasinjektion stellt eine vielversprechende und kostengünstige in-situ Technologie zur Sanierung kontaminierter Grundwasserleiter dar. Da Sauerstoff der am häufigsten limitierende Faktor für eine Vielzahl von Schadensfällen ist und eine Vielzahl von organischen Schadstoffen im Grundwasser aerob abbaubar ist, kann dieser Verfahrensansatz als eine „breitbandige“, d.h. relativ unselektive Sanierungsmassnahme für komplexe Schadstoffgemische aus Aliphaten und Aromaten, wie sie bei vielen Grundwasser-Schadensfällen ehemaliger Chemiestandorte Mitteldeutschlands anzutreffen sind, angewendet werden.

Neben den Untersuchungen zum Gastransport sind Kenntnisse zum Massentransfer (MT) zwischen den benachbarten Mischphasen, Gasphase-Wasserphase-Festphase' (siehe LUCKNER 2001) für das Prozessverständnis wesentlich. Gute Schätzwerte für die Ratenkonstanten und Transferkoeffizienten bilden die experimentelle Basis, um Gas-Tracer-Versuche zur Abschätzung des Sättigungszustandes interpretieren zu können.

Ein Prozessverständnis einer *Reaktiven Gaswand* zur Stimulation des aeroben Abbaus von Chlorbenzol erfordert die Beschreibung einer Mischgasphase, zusammengesetzt aus den wesentlichen Gelöst-Gaskomponenten, den volatilen Schadstoffen im Aquifer und den injizierten Gaskomponenten (siehe LAZIK et al. 2002).

2 Konzeptionelles Prozessmodell

Das konzeptionelle Prozessmodell für den MT zwischen residualen Mischgasphasen und mobilen Wasserphasen basiert auf dem stagnant-film-Modell. Wegen der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase wird die Ausbreitung der Diffusionsschicht δ_i von der jeweiligen Komponente abhängen. Für eine ausführliche Diskussion des stagnant-film-Modells siehe SCHWARZENBACH et al. (2003).

2.1 Definitionen

Die Mischgasphase besteht aus k Komponenten. Die Konzentration c_i^g [mol·L⁻¹] der i -ten Komponente ist

$$c_i^g = \frac{N_i^g}{V_g}, \quad (1)$$

wobei N_i^g die Anzahl der Mole und V_g das Volumen der Mischgasphase bezeichnet. Die entsprechenden Konzentrationen in der wässrigen Phase c_i^w [mol·L⁻¹] sind wie folgt definiert:

$$c_i^w = \frac{N_i^w}{V_w}, \quad (2)$$

wobei N_i^w die Anzahl der Mole und V_w das Volumen der Wasserphase bezeichnet. Die totalen Konzentrationen der i -ten Komponente im partiell gesättigten Porenraum (S_g – Gassättigung, S_w – Wassersättigung) sind

$$C_i = \frac{N_i}{V_p} = S_w \cdot c_i^w + S_g \cdot c_i^g. \quad (3)$$

An der Phasengrenzfläche gilt das mechanische Gleichgewicht:

$$p_g = p_w + p_c, \quad (4)$$

wobei p_g [Pa] den Druck der Gasphase, p_w [Pa] den Druck in der Wasserphase und p_c [Pa] den Kapillardruck bezeichnet. Der Gasdruck ist nach dem Daltonschen Gesetz durch die Summe der Partialdrücke p_i [Pa] gegeben:

$$p_g = \sum_i p_i = \sum_{i \neq H_2O} p_i + p_{H_2O} = \tilde{p}_g. \quad (5)$$

Da der Dampfdruck des Wassers – p_{H_2O} [Pa] – bei vorgegebener Temperatur konstant ist, kann man einen reduzierten Gasdruck \tilde{p}_g einführen.

2.2 Kinetische Mehrkomponenten-Theorie

Der Moltransfer oder MT zwischen Wasser- und Gasphase wird solange ablaufen, bis sich die chemischen Potentiale μ_g^i und μ_w^i beider Phasen ausgeglichen haben:

$$\mu_g^i = \mu_w^i. \quad (6)$$

Der i -Moltransfer für eine Gasblase wird durch die Flussdichte j_i [mol·s⁻²·m⁻²] durch die Phasengrenzfläche beschrieben:

$$j_i = \beta_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right), \quad (7)$$

wobei β_i den Massentransferkoeffizienten beschreibt.

Der Fluss J_i [mol·s⁻¹] ergibt sich dann als Produkt aus Phasengrenzfläche A_b^* [m²] und Flussdichte:

$$J_i = A_b^* \cdot \beta_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right). \quad (8)$$

Bezeichnet A_b^0 [m²] die Oberfläche der Gasblase, dann ist in erster Näherung die effektive Phasengrenzfläche

$$A_b^* \cong \phi \cdot A_b^0 = \phi \cdot 4\pi \cdot r_b^2. \quad (9)$$

Die Summation über alle Gasblasen bezogen auf das Volumen V [m³] der porösen Matrix liefert den bekannten Ausdruck für die effektive, spezifische Phasengrenzfläche:

$$\left(\frac{A_g}{V} \right)^* = \phi \cdot \frac{3\theta_g(t)}{r_b(t)}, \quad (10)$$

(θ_g - volumetrischer Gasgehalt)

mit dem zeitabhängigen Gasblasenradius

$$r_b(t) = r_b(0) \cdot \left(\frac{\theta_g(t)}{\theta_g(0)} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

wobei angenommen wurde, dass sich die Zahl der Gasblasen nicht ändert, d.h. $N_b(t) = const$.

Damit lässt sich für die zeitliche Änderung der i -ten Komponente der residualen Gasphase die folgende DGL aufschreiben (12):

$$\frac{d(\theta_g \cdot c_i^g)}{dt} = \left(\frac{A_g}{V} \right)^* \cdot \beta_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right) = k_i \cdot \left(\frac{c_g^i}{H_i} - c_w^i \right) = R_i^g = -R_i^w$$

wobei die letzten beiden Gleichheitszeichen in Gleichung 12 die Transferraten bezogen auf die Gas- bzw. Wasserphase definieren. Für die numerischen Algorithmen ist die Behandlung von Größen gleicher Größenordnung von Vorteil, deshalb wird im Folgenden mit den normierten Gaskonzentrationen \tilde{c}_i^g gerechnet:

$$\tilde{c}_i^g = \frac{c_i^g}{H_i}. \quad (13)$$

Das gesamte Differentialgleichungssystem für die kinetische Mehrkomponenten-Theorie lautet:

mobile Wasserphase:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i^w = \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial x} \theta_w \cdot D_i^w \frac{\partial}{\partial x} c_i^w - v_w \frac{\partial}{\partial x} c_i^w + \frac{R_i^w}{\theta_w} \quad (14a)$$

immobiler Gasphase:

$$\frac{\partial(\tilde{c}_i^g)}{\partial t} = - \frac{R_i^w}{\theta_g \cdot H_i} - \frac{\tilde{c}_i^g}{\theta_g} \cdot \frac{\partial \theta_g}{\partial t}$$

$$i = 1 \dots k - 1, i \neq H_2O \quad (14b)$$

Gassättigung:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial t} = \frac{-\frac{RT}{\tilde{p}_g} \sum_{i \neq H_2O} R_i^w - \rho_w \cdot g \cdot \frac{\theta_g}{\tilde{p}_g} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t}}{1 - \frac{p_c}{3\tilde{p}_g}} \quad (14c)$$

($h_w(x,t)$ – Druck der Wasserphase [m-WS]).

Dieses Differentialgleichungssystem (+ der DGL für die Strömung) wird mit Hilfe der Operator-Splitting-Methode gelöst. Das exakte System gewöhnlicher DGL's für den Reaktionsschritt wird mit einem zeitschritt-adaptiven Runge-Kutta-Solver (odeint-Solver aus PRESS et al. 1992) gelöst.

2.3 Massentransferkoeffizienten

Während die lokale Gleichgewichtstheorie einen im Vergleich zur Wasserbewegung hinreichend schnellen MT voraussetzt und folglich für die Berechnung nur die Henry-Koeffizienten benötigt, berücksichtigt die kinetische Theorie endliche Relaxationszeiten, welche über die Ratenkonstanten bzw. Massentransferkoeffizienten bestimmt sind.

Wie oben betont, muss ein Modell, welches unter heterogenen Strömungsbedingungen eingesetzt werden soll, in der Lage sein, einen geschwindigkeits-abhängigen MT zu beschreiben. In der Literatur wird zwischen den folgenden Fällen unterschieden:

- Gasblasen in einer ruhenden Flüssigkeit (no-flow-Regime oder rein diffusiver MT) und
- Gasblasen, welche durch eine vorbeifließende Wasserphase aufgelöst wird (flow-Regime oder konvektiver MT).

Für den rein diffusiven MT-Koeffizienten (MTK) geben SCHWARZENBACH et al. (2003, S. 871) den folgenden Ausdruck an:

$$\beta_i = \frac{D_i^w}{\delta_i} = D_i^w \cdot \left(\frac{1}{r_b} + \frac{1}{\tilde{\delta}_i} \right) \quad (15)$$

Eine Verallgemeinerung auf den konvektiven MT erhält man, wenn man die Filmschichtdicke mit Hilfe der Diffusionslänge abschätzt:

$$\tilde{\delta}_i(u) \approx \sqrt{D_i^w \cdot \tau} = \sqrt{\frac{D_i^w \cdot \pi \cdot r_b}{u}} \quad (16)$$

Setzt man (16) in (15) ein, dann erhält man für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des MTKs eine erste Näherung, das so genannte Kontakt-Zeit-Modell (HOLOCHER et al. 2002):

$$\beta_i(u) = D_i^w \left(\frac{1}{r_b} + \sqrt{\frac{u}{\pi \cdot r_b \cdot D_i^w}} \right) \quad (17)$$

Es hat sich gezeigt, dass das Kontakt-Zeit-Modell nicht in der Lage ist, unsere Säulen-Experimente zu erklären. Deshalb verwenden wir, ähnlich wie in der Literatur zur NAPL-Auflösung (siehe z.B. MILLER et al. 1990), die folgende Sherwood-Zahl-Parametrisierung (Auflösung von langsam im Wasser aufsteigenden Gasblasen (TREYBAL 1987):

$$\beta_i = \frac{D_i^w}{\delta_i(u)} = \frac{Sh_i}{2 \cdot r_b} \cdot D_i^w, \quad Sh_i = 2 + a \cdot Re^{0.779} \cdot Sc^{0.546} \quad (18)$$

Die Reynolds-Zahl Re bzw. Schmidt-Zahl Sc sind wie folgt definiert:

$$Re = \frac{2 \cdot u_w \cdot r_b}{\nu_w}, \quad Sc = \frac{\nu_w}{D_i^w} \quad (19)$$

wobei ν_w [$m^2 \cdot s^{-1}$] die kinematische Viskosität bedeutet und a eine für alle Komponenten gleiche Konstante. Dieser Parametrisierung liegt die Hypothese zugrunde, dass die geschwindigkeits-abhängige Schichtdicke allein durch bekannte physiko-chemische Parameter, wie Diffusionskoeffizienten in der wässrigen Phase und Viskosität der wässrigen Phase, bestimmt ist:

$$\delta_i(u) = f(r_b, u, D_i^w, \nu_w) = 2r_b \cdot Sh_i^{-1}(r_b, u, D_i^w, \nu_w) \quad (20)$$

3 Gas-Tracer-Versuche

Die durchgeführten Säulenversuche dienen der Validierung des entwickelten kinetischen Mehrkomponenten-Modells. Ziel war die Verifizierung der oben aufgestellten Arbeitshypothese und damit eine Bestimmung der MT-Koeffizienten bzw. der funktionalen Abhängigkeit (Gleichung 20) für relevante Gase. Während der Experimente wurde reines Sauerstoffgas in ein wassergesättigtes Sediment (Mittelsand) injiziert und die Auflösung residualer Sauerstoff-Gasphasen beobachtet. Dabei war es wichtig, die Anfangsbedingungen, wie Gassättigung und inhomogene Druckverteilung, experimentell zu bestimmen. Als Randbedingung wurde ein konstanter Volumenstrom von sauerstofffreiem Wasser am Säuleneingang realisiert. Da das sauerstofffreie Wasser durch Spülung mit anderen Gasen (Helium, Argon oder Stickstoff) hergestellt wurde, war das einströmende Wasser mit dem jeweiligen Spülgas vollständig gesättigt.

Damit entstehen 2-komponentige Mischgasphasen und der Auflösungsprozess der getrappten Gasblasen muss mit einem Mehrkomponenten-Modell beschrieben werden. Um experimentelle Unsicherheiten zu minimieren wurden grundsätzlich alle Versuche wiederholt.

In einer ersten Versuchsserie wurden die unterschiedlichen Einflüsse der Spüllösungen auf die Sauerstoffauflösung ermittelt. Insgesamt wurden sechs Experimente bei einer Abstandsgeschwindigkeit u von ungefähr $20 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ durchgeführt:

- Experiment 1 und 5 mit Stickstoff als Spülgas,
- Experiment 2 und 3 mit Helium als Spülgas,
- Experiment 4 und 6 mit Argon als Spülgas.

Der Einfluss der Abstandsgeschwindigkeit ($u = 10 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ und $5 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$) auf den Lösungsprozess wurde in einer zweiten Versuchsserie für die Mischgasphase O_2/N_2 untersucht:

- Experiment 7 und 8: $u = 10 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$,
- Experiment 9 und 10: $u = 5 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$.

3.1 Experimentelle Methodik

Bei den durchgeführten Säulenexperimenten wurden dynamisch eingespannte Sedimente verwendet, um eine Umordnung der Lockergesteins-Matrix durch die den Gasphasentransport dominierenden Kapillarkräfte zu verhindern. Letztere führen in ungespannten Sedimenten zu „air channeling“ bzw. „preferential flow“, wie Vorversuche mit versuchstechnisch dicht gepacktem Mittelsand (statisch eingespannt) gezeigt haben. Als Sediment wurde bei den Säulenexperimenten Mittelsand entsprechend Tabelle 1 verwendet.

Die Versuche wurden an einer vertikal stehenden Säule durchgeführt, die von unten nach oben durchströmt wurde. Das Zulaufsystem war so konzipiert, dass die Säule zum einen ausschließlich von Wasser durchströmt werden konnte, zum anderen eine gleichzeitige Injektion von Gas und Wasser über einen Eintragungspunkt am Boden der Säule erfolgen konnte. Ein neu entwickeltes Zulaufsystem ermöglichte die gleichmäßige, kleinvolumige Mischung und Dosierung von Wasser- und Gasvolumina. Dabei war die Volumenstromregelung weitestgehend unabhängig von den eingetragenen Wasser- und Gasvolumina. Für die direkte Bilanzierung der Wasser- und Gasflüsse am Säulenausgang wurde ein neues Messsystem entwickelt. Über ein Wägesystem am Säulenausgang konnten sowohl Gas- als auch

Tab. 1: Relevante Parameter der Säulenversuche.

Parameter	
Sedimenttyp	Mittelsand
Mittlerer Korndurchmesser d_{50} [mm]	0,3
Feststoffdichte ρ_s [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,65
Spez. Oberfläche [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	0,286
Lagerungsdichte ρ_b [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,69
Porosität ϕ [%]	36–37
Säulenlänge l [cm]	94,2
Säulendurchmesser d [cm]	2,14

Wasserfluss getrennt voneinander volumetrisch bilanziert werden. Über die Abtropfhöhe h_a konnte der hydrostatische Druck als konstante, phasenunabhängige Randbedingung vorgegeben werden.

Im Zu- und Ablauf der Säule wurden Bromid-Elektroden in speziell angefertigten Verschlusskappen angebracht. Diese ermöglichten eine Messung der Bromid-Konzentration im unmittelbaren An- und Abstrom der Säule. Die Druckmessung erfolgte über Differenzdruckmesser am Säulenein- und -ausgang. Die Gelöstsauerstoff-Konzentration wurde zum einen mit einer in der Säulenkappe angebrachten Clark-Elektrode gemessen, zum anderen erfolgte eine zusätzliche Aufzeichnung der Sauerstoff-Konzentration über eine im Ablauf der Säule angebrachten Durchflusszelle mit Hilfe eines fiber-optischen Sauerstoffsensors. Die computer-gestützte Messwerterfassung erfolgte kontinuierlich. Jedes Experiment begann mit der Injektion von gasförmigem Sauerstoff im Zulauf der Säule. Gleichzeitig wurde sauerstoff-gesättigtes Wasser mit einer langsameren Geschwindigkeit von unten nach oben durch die Säule gepumpt. Nach Erreichen eines statischen Sättigungszustandes (nur noch getrappte Gasblasen befinden sich im Sediment) wurde am Säuleneingang auf sauerstofffreies, aber mit Spülgas vollständig gesättigtes Wasser umgeschaltet. Damit fand ein MT von Spülgas in Richtung Gasphase und von Sauerstoff in Richtung Wasserphase statt. Wegen der vertikalen Richtung stellt sich ein linear abnehmender Gasdruck in den getrappten Gasblasen ein. Um Informationen über den Gasgehalt (d.h. über die sättigungsabhängige, effektive Porosität) und die longitudinale Dispersivität im Verlauf der Auflösung der Gasphase zu erhalten, wurden während des gesamten Experimentes aufeinander folgende konservative Bromid-Tracer injiziert. Alle Experimente wurden in einem Kühlraum bei konstanter Temperatur von

10 °C durchgeführt, welches die Temperaturbedingungen in natürlichen Aquiferen widerspiegelt.

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Erste Versuchserie: 3 Mischgasphasen bei $u = 20 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$

In Abbildung 1 ist der zeitliche Verlauf der relativen Permeabilität ($= k_f(S_g)/k_f(S_g=0)$) dargestellt. Aus den unterschiedlichen Anstiegen bis zum Erreichen des Maximalwertes für die verschiedenen Mischgasphasen, ist zu erkennen, dass sich die O_2/He - und O_2/N_2 -Mischgasphasen gleich schnell auflösen. Der Auflösungsprozess der O_2/Ar -Mischgasphase läuft wesentlich langsamer ab. Die ermittelten Zeiten t_{max} (Erreichen des Maximalwertes) stimmen mit den maximalen Durchbruchzeiten ($(C_{\text{O}_2}^w(x=L, t_{max}) \approx 0)$, siehe Abbildung 2) gut überein.

In Abbildung 2 sind die Durchbruchkurven für die Experimente 1–6 für eine mittlere Geschwindigkeit von ca. $20 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist der charakteristische Abfall der Durchbruchkurve für jede Mischgasphase, wobei korrespondierend zu dem Verlauf der relativen Permeabilität die O_2/He - und O_2/N_2 -Mischgasphasen ähnliche Durchbruchkurven erzeugen und die O_2/Ar -Mischgasphase ein qualitativ anderes Auflösungsverhalten aufweist.

3.2.2 Zweite Versuchserie: O_2/N_2 -Mischgasphase bei variabler Abstandsgeschwindigkeit

In der zweiten Versuchsserie wurden 4 weitere Experimente für die Mischgasphase O_2/N_2 bei reduzierten Abstandsgeschwindigkeiten ($u = 10 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ und $5 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$) durchgeführt. In Abbildung 3 sind die Durchbruchkurven für die Experimente 7–10 dargestellt. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in den Experimenten mit N_2 als Spülgas in der ersten Versuchsserie, wobei die Sauerstoffgasphase nach 0,4 und 0,8 Tagen aufgelöst wurde.

3.3 Diskussion

Vergleicht man die Henry-Koeffizienten in Tabelle 2, so erkennt man, dass Ar und O_2 nahezu gleiche Henry-Koeffizienten aufweisen, während die Henry-Koeffizienten für N_2 und He deutlich größer sind. Physikalisch bedeutet dies, dass die Ar-Molzahl, die von der Wasserphase in die

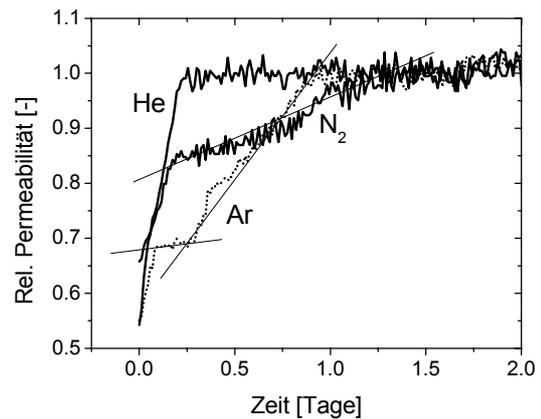


Abb. 1: Relative Permeabilität über die Zeit für 3 Mischgasphasen (O_2/He – dicke Linie, O_2/N_2 – dicke Linie, O_2/Ar – gepunktete Linie) bei einer Geschwindigkeit von ca. $20 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$. Die dünnen Linien charakterisieren den mittleren Anstieg.

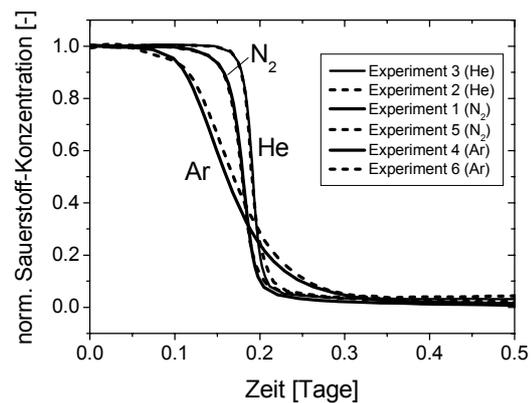


Abb. 2: Experimentelle Durchbruchkurven für 3 Mischgasphasen (O_2/He , O_2/N_2 , O_2/Ar) bei einer Geschwindigkeit von ca. $20 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$.

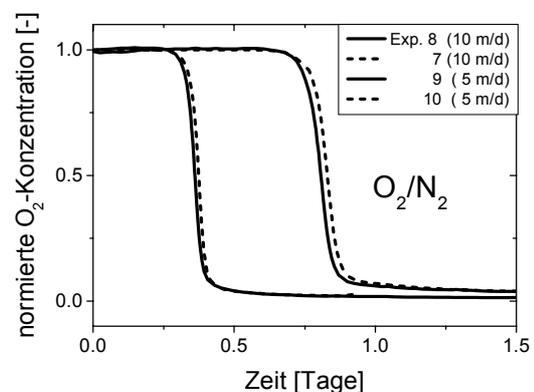


Abb. 3: Durchbruchkurven für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase ($u = 5 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ und $u = 10 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$).

Gasphase übergeht, fast durch die O_2 -Molzahl, die die Gasphase verlässt, kompensiert wird. Folglich bleibt das Volumen der Gasphase konstant und der O_2 -Partialdruck nimmt ab. Dies ist die Ursache für den langsameren Lösungsprozess. Im Fall von He kann nur ein Viertel der O_2 -Molzahl kompensiert werden. Folglich läuft der Lösungsprozess bei höherem O_2 -Partialdruck ab, d.h. wesentlich schneller.

Dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten der Durchbruchkurven kann man durch ein instruktives Beispiel (gleiche Anfangs- und Randbedingungen: Gassättigung $S_g = 0,09$, Darcy-Flussdichte $q = 6,3 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$) mit Hilfe der lokalen Gleichgewichtstheorie verstehen (siehe Abbildung 4).

Wie aus Abbildung 4a zu erkennen ist, beschreibt das lokale Gleichgewichtsmodell den in den Experimenten beobachteten qualitativen Verlauf der Durchbruchkurven. Interessant ist der in Abbildung 4b dargestellte Verlauf der Gassättigung in der Säule. Man erkennt 2 Lösungsfronten bei $x = 0,15 \text{ m}$ (vollständige Auflösung der 1-komponentigen Gasphase bestehend aus dem jeweiligem Spülgas) und $x = 0,6 \text{ m}$ (vollständige Sauerstoffauflösung). Während die Gassättigung für He und N_2 abnimmt, nimmt im Fall von Ar die Gassättigung zu. Man beachte, dass alle Gassättigungen am Auslauf der Säule größer als die Anfangssättigung (= 0,09) sind (ca. 0,1).

Der Vergleich zwischen Multikomponententheorie, lokaler Gleichgewichtstheorie und den experimentellen Werten ist für je ein Experiment pro Mischgasphase und pro Geschwindigkeit in den Abbildungen 5a–c und 6 dargestellt.

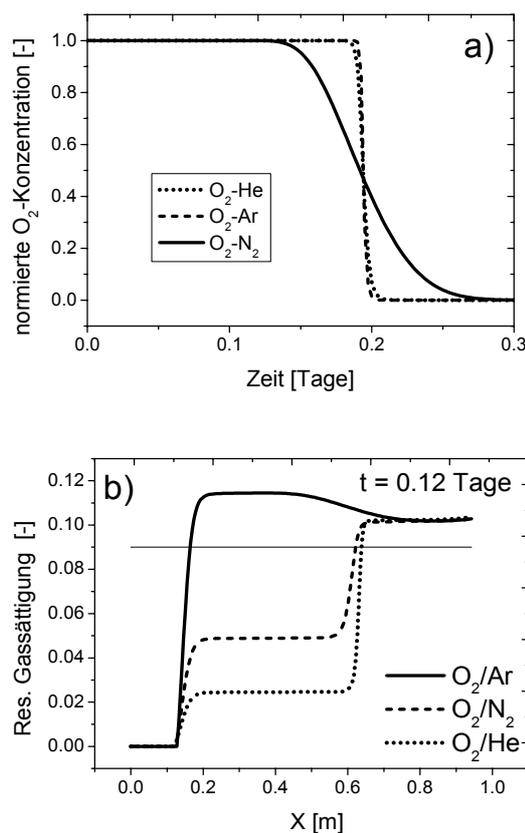


Abb. 4: Lokales Gleichgewichts-Modell für 3 Mischgasphasen (O_2/He , O_2/N_2 , O_2/Ar):

a) Durchbruchkurven

b) ortsabhängige Gassättigung in der Säule zum Zeitpunkt $t = 0,12$ Tage. Die Anfangssättigung von 0,09 ist durch die dünne horizontale Linie dargestellt.

Tab. 2: Henry-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten.

Gas	Diffusionskoeffizient in Wasser (10 °C) [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Henry-Koeffizient (10 °C) [-]	C_w für reines Gas (10 °C, 1,013 bar) [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$]
He	$5,68 \cdot 10^{-5}$	98,6	0,44
Ar	$1,89 \cdot 10^{-5}$	23,0	1,87
O_2	$1,59 \cdot 10^{-5}$	25,4	1,68
N_2	$1,31 \cdot 10^{-5}$	52,3	0,82

Wie aus den Abbildungen 5 und 6 ersichtlich, beschreibt die kinetische Mehrkomponenten-Theorie die Durchbruchkurven für unterschiedliche Mischgasphasen und Abstandsgeschwindigkeiten hinreichend gut. Wir betonen, dass allen Durchbruchkurven die gleiche funktionale Beziehung (20) zugrunde liegt ($a = 1,0$). Die experimentellen Parameter, die für die Modellierung verwendet wurden, sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die theoretischen Gassättigungen des

lokalen Gleichgewichtsmodell und des kinetischen Modells sind gleich und liegen innerhalb der Schwankungsbreite der experimentell ermittelten Werte.

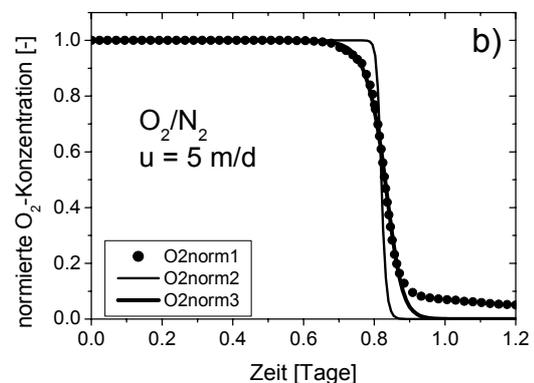
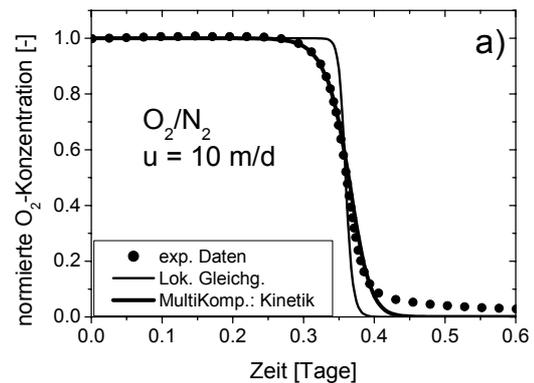
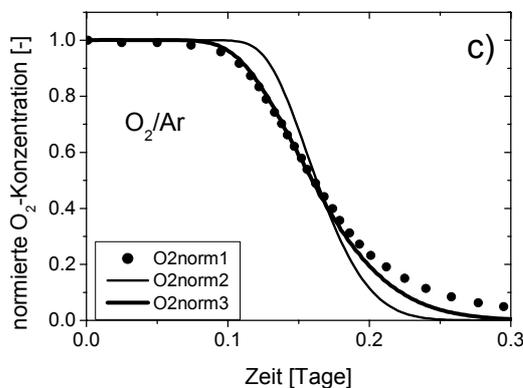
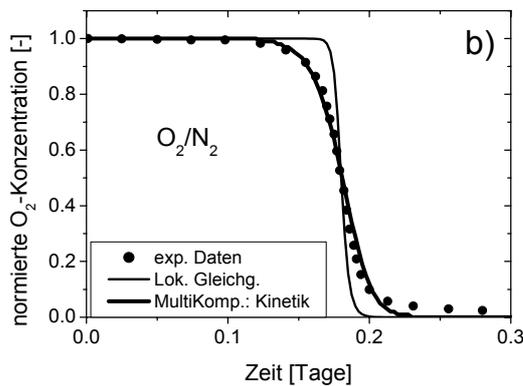
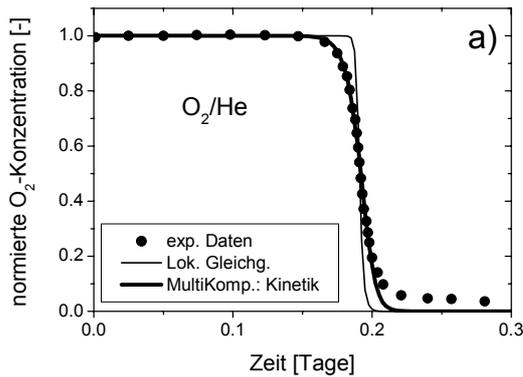


Abb. 5: Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie für verschiedene Mischgase: a) O_2/He , b) O_2/N_2 , c) O_2/Ar : dünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie - kinetisches Modell.

Abb. 6: Vergleich zwischen Experiment (dicke Punkte) und Theorie für verschiedene Geschwindigkeiten der mobilen Wasserphase: dünne Linie – lokales Gleichgewichtsmodell; dicke Linie - kinetisches Modell.

Tab. 3: Experimentell ermittelte Parameter der Säulenexperimente

Experiment	1	3	4	8	10
Spülgas	N2	He	Ar	N2	N2
totale Porosität [-]	0,376	0,378	0,376	0,373	0,376
patm [bar]	1,022	1,013	1,016	1,016	1,016
P _{w_top} [bar]	0,069	0,072	0,071	0,068	0,07
k _f [m·d ⁻¹]	16,42	18,4	17,8	15,38	19,01
q [m·d ⁻¹]	6,53	6,34	6,36	3,19	1,58
Dispersivität [m]	0,0027	0,0028	0,0026	0,0018	0,0018
S _g - Tracer [%] ¹	-	-	7,18	7,77	7,72
S _g - k _f [%] ²	9,77	9,75	7,17	6,28	13,58
S _g - Wägung [%] ³	6,99	6,84	7,38	6,79	4,33
S _g - LocEqu [%] ⁴	8,4	9,2	7,18	8,4	10
S _g - Multicomp [%] ⁵	8,4	9,2	7,18	8,4	10

¹ bei max. residualer Gassättigung S_g über Br-Tracer bestimmt

² bei max. residualer Gassättigung S_g über k_f-Wert bestimmt

³ bei max. residualer Gassättigung S_g über Wägung bestimmt

⁴ Gassättigung S_g mit lokaler Gleichgewichtstheorie bestimmt

⁵ Gassättigung S_g kinetischer Mehrkomponenten-Theorie bestimmt

5 Literaturverzeichnis

- HOLOCHER, J., PEETERS, F., AESCHBACH-HERTIG, W., KINZELBACH, W. & KIPFER, R. (2003): Kinetic Model of Gas Bubble Dissolution in Groundwater and Its Implication for the Dissolved Gas Composition. – *Environ. Sci. Technol.*, **37** (7): 1337—1343.
- LAZIK, D., GEISTLINGER, H., KRAUSS, G., BECKMANN, A. & SCHIRMER, M. (2002): Untersuchungen zum Strömungsverhalten und zur Lösungskinetik von Gasen im Mehrphasensystem „Aquifer“. – *Grundwasser*, **3**: 146—155.
- LUCKNER, L. (2001): Wirkung von Gasen auf den reaktiven Stofftransport im Mehrphasensystem Untergrund. – *Grundwasser*, **6** (4): 155—162.
- MILLER, C.T., POIRIER-MCNEILL, M.M. & MAYER, A.S. (1990): Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. – *Water Resour. Res.*, **26**: 2783—2796.
- PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T. & FLANNERY, B.P. (1992): *Numerical Recipes in C*. – 2nd Edition, Cambridge (University Press).
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. (2003): *Environmental Organic Chemistr.* – 2nd Edition, New York (Wiley & Sons).
- TREYBAL, R.E. (1987): *Mass-Transfer Operations*. – McGraw-Hill, New York.

Mine Water Treatment with a Pilot Scale RAPS-System

Andrea Hasche, Christian Wolkersdorfer

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Straße 12, 09596 Freiberg/Sachsen, E-mail: andrea.hasche@IMWA.info, c.wolke@web.de

This paper presents experimental studies and first results of a pilot scale RAPS-treatment system to reduce the high iron content of an iron rich mine water.

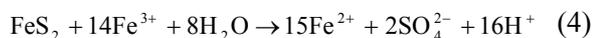
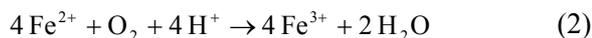
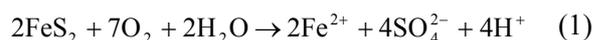
In 1985, economic reasons caused the closure of the fluorspar mine “Hohe Warte” near Gernrode in the German Harz Mountains. Though remediation works were conducted in the preceding years, mine water is currently flowing out freely of the dewatering adit and is impacting the environment and the receiving brook. The mine water is characterised by low pH-values, high conductivities and contains considerable amounts of iron, manganese, and arsenic. Annually, the mine discharges 0.7 Mio m³ of mine water with 7.8 tons of iron, 3.8 tons of manganese and 13 kg of arsenic. Therefore, the discharging mine water has a great potential to affect the quality of the receiving streams and resulted in a decrease of biological diversity. Based on hydrogeological and hydrochemical investigations, a passive treatment system would be able to treat the mine water. In February 2003 a pilot system was installed near the dewatering adit consisting of a settlement pond, a RAPS system and a constructed wetland. It could be shown that this passive system was able to treat an aliquot of the mine water down to ecologically acceptable standards.

1 Introduction

Discharges of contaminated mine water from abandoned mine sites associated with ground and surface water pollution are a major environmental problem in many parts of the world. Aggravating factors in association with abandoned underground mines commonly are large open, mined volumes with laterally extensive interconnections being usually flooded (YOUNGER 2000a, EGER & WAGNER 2000), access is restricted, and reliable mine maps are often unavailable (SKOUSEN et al. 2000).

Acid mine drainage (AMD) results from the exposure of sulphides and iron bearing minerals to erosion and weather. Percolation of water through these materials results in a discharge water with low pH and high metal concentrations. Although AMD is naturally occurring, mining activities may greatly accelerate its production since mining exposes new iron and sulphide surfaces (e.g. underground mine walls, open pit walls, and overburden and mine waste piles) to oxygen. As such, AMD is one of the primary environmental threats at mining sites (SKOUSEN et al. 2000; ZIEMKIEWICZ et al. 2003).

The following chemical reactions represent the chemistry of pyrite weathering upon exposure to air and water (STUMM & MORGAN 1996):



The first reaction in the weathering of pyrite includes the oxidation of pyrite by oxygen. Sulphur is oxidized to sulphate and soluble ferrous iron and acidity are released (equation 1).

The second reaction involves the conversion of ferrous iron to ferric iron by consuming acidity (equation 2). Certain bacteria increase the rate of oxidation from ferrous to ferric iron. This reaction rate is pH dependent, with the reaction proceeding slowly under acidic conditions (pH < 5) with no bacteria present (EVANGELOU 1995; HEDIN et al. 1994), at pH values > 8, the abiotic process is fast. This reaction is known to be the rate limiting step in the abiotic pyrite oxidation (SIGG & STUMM 1994).

The third reaction is the hydrolysis of iron (equation 3). The formation of ferric hydroxide precipitate (solid) is pH dependent. Solids form if the pH is above 3.5, but below pH 3.5, little or no solids will precipitate. Many metals are capable of undergoing hydrolysis (e.g. aluminium, manganese) and trace metals such as arsenic, cadmium, copper, lead, and zinc will coprecipitate with iron to some degree (FORD 2003).

The fourth reaction is the oxidation of additional pyrite (or other metals) by ferric iron (equation 4). The ferric iron is generated in reaction steps 1 and 2. This is the cyclic and self-propagating part of the overall reaction and takes place rapidly and continues until either ferric iron or pyrite (and other metals) is depleted. Note that in this reaction, iron is the oxidizing agent, not oxygen.

In view of the potential long time-scales over which water pollution from abandoned mines may persist (YOUNGER 1997; WOOD et al. 1999; ERMITE CONSORTIUM 2004), there has been an increasing interest in the development of methods for mine water treatment which can operate over decades or even centuries with little maintenance and low investment and operational costs (e.g. EGER & WAGNER 2002; FORD 2003; WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002; YOUNGER 2000b). Passive treatment systems are a relatively young technology that involves using sulphate-reducing bacteria or limestone or both to neutralize acidity and precipitate metals.

Advantages are low operating costs and low capital cost, usually no requirement to consume electrical power, and use of non-hazardous materials. Passive systems can often be directly integrated with surrounding ecosystems, and well-constructed passive systems can work for long time periods unattended (YOUNGER et al. 2002).

Disadvantages may be that it is a relatively new technology; hence, experiences are still scarce, precise control of treatment effluent quality is not practicable, relatively high construction costs, and large areas of land are required.

2 Site description

Situated in the Mid Harz Fault Zone at the northern boundary of the German Harz Mountains, the underground mine “Hohe Warte” is located 1.5 km south-west of the city Gernrode. From 1974 to 1985 the “VEB Harzer Fluß- und Schwerspat Betriebe, Werk Rottleberode” mined there for fluorspar (figure 1). Extensive exploration works were conducted in the preceding years and the fluorspar deposit was made accessible through a 1.4 km long dewatering adit (1st level at 300 m above sea level, also referred to as “Hagental adit”).

Host rocks of the mineralization are shales with inclusions of calcite and silica, and greywackes of the Blankenburger zone at Devonian and Carboniferous age. During the Variscian phase the Ramberg granite intruded (Upper Carboniferous



Figure 1: The working Fluorspar Mine “Hohe Warte” in 1983 (KAPPE & SCHEFFER 1990).



Figure 2: The mine entrance in 2000.

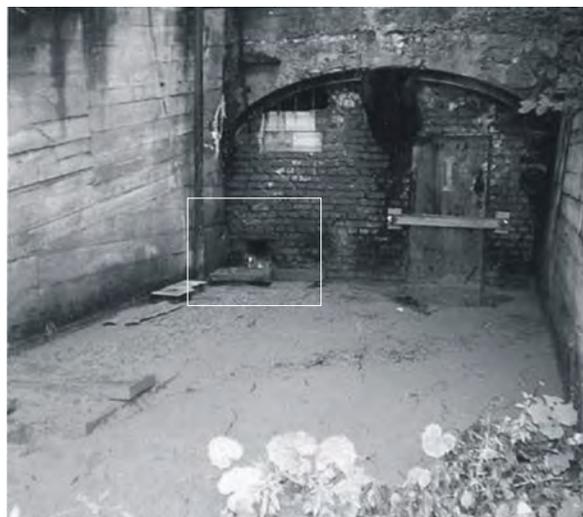


Figure 3: The mine in 2001 (light colour in front of the dam: ochre precipitates).

age: 290 Mio ± 10 Mio years; MOHR 1993) into the sediments of the Blankenburg zone, producing cherts by metamorphism. Trace minerals are sulphide minerals like pyrite, galena, sphalerite, and chalcopyrite; fluorite, haematite, and silica, crystallised in the fractures and fissures of the cherts and granites (STOLLE 1984).

During the production phase from 1978 to 1982, three underground levels (2nd and 2½ level at 350 m above sea level, and a 3rd level at 400 m above sea level) above the dewatering adit were mined, by which 200,000 tons of fluorite were extracted. Since 1981 production works above the 3rd level were conducted (STOLLE 1984; BODEMANN 1987).

On September 31st 1985, economic reasons caused the mine to stop production and in January 1987 the mine was finally closed, after remediation works were conducted in the underground mine (BODEMANN 1987). After the cessation of mining, the underground mine “Hohe Warte”, especially the 1st level, should have been used as a water reservoir. Based on hydrogeological investigations conducted in April 1984, a poor water quality was predicted and no use of the mine water took place (STOLLE 1984). Due to safety-engineering reasons, in 1987 the mine entrance was closed with a brick dam. In the mid 1990’s, after local people observed mine water seeping through the dam, a small hole has been broken into the wall to prevent the dam from failure (figures 2, 3).

Up to the beginning of 2004 nearly all the mine water was discharged through this hole (figure 4) into a 15 m long open channel and from there through a 30 m long pipeline to a natural cascade with a height of about 6 m. Since then construction works are going on but were not finished by the time this report has been written.

After the mine water passes the cascade, the water flows through a lagoon with an area of about 110 m², acting as a settlement basin. Thereafter, the mine water drains into the Hagentalbach, a brook with excellent surface water quality up to this confluent and flows into a north-eastern

direction to Gernrode and Bad Suderode.

Since 2000 the TU Bergakademie Freiberg has been monitoring the mine water and the brook. Table 1 summarises a comparison of parameters and metal ion concentrations of the mine water at the dewatering adit (MP1). The mine water is characterised by low pH-values, high conductivities and contains considerable amounts of soluble salts and sulphates, iron, manganese, and arsenic. Annually, the mine discharges 0.7 Mio m³ of mine water with 7.8 tons of iron, 3.8 tons of manganese and 13 kg of arsenic.

3 System Design

3.1 General Aspects

Over the last two decades, a variety of passive treatment systems has been developed and deployed for treating polluted mine waters. The primary passive treatment technologies are divided into three main types (YOUNGER et al. 2002):

- Inorganic media passive systems (e.g. anoxic limestone drains, oxic limestone drains, closed systems Zn removal reactors, and siderite-calcite reactors for Cd and As removal)
- Wetland-type passive systems (aerobic wetlands [reed beds], compost wetlands, reducing and alkalinity producing systems [RAPS; originally termed SAPS by their originators (KEPLER & MCCLEARY 1994) recently re-named by WATZLAF et al. 2000]).
- Subsurface flow bacterial sulphate reduction systems (in-situ permeable reactive barriers to treat contaminated mine water discharges)

Table 1: Summary of hydrogeochemical parameters of the Gernrode mine water.

	5.10.99	30.5.00	22.10.02	21.11.02	19.12.02	30.1.03	24.2.03	25.3.03	24.4.03	19.5.03	discharge per year
Flow (L·s ⁻¹)	115.0	10.0	–	29.2	26.1	–	25.5	26.5	27.7	–	720,823 (m ³ ·a ⁻¹)
T (°C)	–	–	11.8	11	10.5	10.5	10.9	11.1	11	11.3	–
pH	–	–	5.42	6.13	6	5.67	5.57	5.99	5.65	5.95	–
Lf (µS·cm ⁻¹)	–	–	5772	5741	5499	5693	5689	5637	5590	5578	–
Eh (mV)	–	–	338	336	305	400	391	385	380	369	–
O ₂ (mg·L ⁻¹)	–	–	–	9.91	9.81	9.11	10.45	10.96	10.42	9.84	–
TDS (ppm)	–	–	4616	4590	4373	4456	4451	4405	4365	4354	–
Fe _{total} (mg·L ⁻¹)	9.74	8.10	10.98	9.7	12.21	10.67	11.5	9.35	16.17	10.48	7,850 (kg·a ⁻¹)
Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	–	–	9.21	8.23	9.13	8.97	10.45	6.71	9.76	8.55	6,398 (kg·a ⁻¹)
Na ⁺ (mg·L ⁻¹)	203	–	253	250	245	248	252	249	243	235	174,439 (kg·a ⁻¹)
Ca ²⁺ (mg·L ⁻¹)	548	–	801	691	675	690	690	665	653	641	484,874 (kg·a ⁻¹)
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	1390	–	1887	1769	1782	1774	1805	1711	1694	1621	1.236 (t·a ⁻¹)
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	76.9	–	74.7	56	73.1	113	112	89.6	86.1	77	60,741 (kg·a ⁻¹)
F ⁻ (mg·L ⁻¹)	–	–	4.24	4.16	4.14	5.88	5.92	6.09	6.64	5.71	3,855 (kg·a ⁻¹)
Si (mg·L ⁻¹)	–	–	39.5	–	60.1	43.1	44.9	40.9	44.2	40.1	32,210 (kg·a ⁻¹)

Selection, design, and effectiveness of the passive system used are based on water chemistry, flow rate, local topography, and site characteristics (HEDIN et al. 1994; SKOUSEN et al. 2000; YOUNGER 2000B).

Based on the on-site conditions and the water chemistry of the fluorspar mine “Hohe Warte”, a passive pilot treatment system (figure 6) has been installed at the mine site in February 2003. The pilot system was designed to remove sufficient quantities of iron and manganese from the mine water. It consists of three containers with a length of 1.12 m, width of 0.96 m, and height of 0.95 m. Monitoring points (MP 11 – MP 13) are the inlets of the containers 1 – 3, and the outlet of container 3 (MP 14; SIMON 2003).

Because the use of aerobic wetlands (container 3) is limited to the treatment of net alkaline drainage where $\text{pH} > 6.5$ and the total alkalinity $>$ total acidity (EGER & WAGNER 2003; YOUNGER et al. 2002; HEDIN et al. 1994), the system is used after the alkalinity of the drainage water has been increased in container 2, the successive alkalinity producing system (RAPS). Before flowing into the RAPS-system of the pilot system, a settlement pond (container 1) is arranged to allow iron oxide precipitation.

In the following chapters, the design and construction of the three containers are explained.

3.2 Settlement Pond

An aliquot of the mine water flow is drained from the adit entrance (MP1) to the first container by a flexible tube. This container is used as a settlement pond, a preceding aeration cascade increasing the dissolved oxygen concentration and allowing the formation of iron oxide precipitates (figure 5, 6). The water inflow is $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ and is controlled by a “technical channel”. Due to the container’s size, the residence time is about 14 hours.

3.3 RAPS-System

After the initial settlement pond in the pre-treatment stage, the surface flow is converted to a subsurface flow in container 2 (figure 5) with substrate consisting of a 30 cm bottom layer of limestone gravel overlain by a mixture of limestone and horse manure, and an upper layer of horse manure. Total quantities of limestone are 780 kg with a CaCO_3 -content of 97–98 %, and the horse manure has a volume of 0.5 m^3 . The limestone dissolves in the acidic mine water, and



Figure 4: Discharge point at the dewatering adit (MP1).

because CO_2 cannot escape, conversion of bicarbonate occurs, thus adding alkalinity. The horse manure creates a reducing environment, hence converting ferrous iron to ferric iron and preventing the formation of ferric hydroxide precipitates. The RAPS-System aims to increase the pH value and to create a net alkaline mine water. Because such systems may never fall dry, sufficient water must always flow through the system.

3.4 Aerobic wetland

Since March 2003, the aerobic wetland (container 3) operates in the pilot system. The aerobic wetland (figure 7) is designed to provide a sufficient residence time to allow metal oxidation and hydrolysis, thereby causing precipitation and physical retention of Fe and Mn hydroxides. These dominant treatment processes make them applicable only to net alkaline mine water.

The bottom of the constructed wetland is covered by a 10–30 cm layer consisting of soil and is planted with *Typha* and *Juncus*. The flow of mine water through the constructed wetland was fairly constant and the flow length was in the range of 3–4 m as a result of wooden guides installed, but the main residence time evaluated by tracer tests was only 9 min due to the small area (1 m^2) involved.

4 Results and Discussion

In a first stage, about 10 L of mine water per minute were discharged through the pilot system. Tracer tests using Na-fluorescein and the chemical analyses of the treated water proved that the residence time was too low. Therefore the flow was continuously decreased to about $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

After optimisation of the flow rate, the pilot system was able to lower the Fe_{tot} content from about $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the pH could be raised from about 5.5 to 7. Acid capacity (Alkalinity) was increased from about $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ while the base capacity (Acidity) was reduced from $1.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nitrate concentrations in the discharged water after the RAPS decreased from about $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in March 2003 to $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in October 2003.

Unfortunately, the system was destroyed by vandalism in mid June 2003 and worked again until winter 2003; in spring 2004 the system had been destroyed again. Nevertheless, our field studies and the laboratory experiments proved that the system configuration chosen can treat the mine water on a long term basis.

5 Conclusion

It could be shown, that a RAPS system, based on intensive hydrogeological investigations and laboratory studies with the mine water that has to be treated, can be used at the abandoned Gernrode mine. Within the relatively small pilot plant,



Figure 5: View of the RAPS-System.

total iron could be reduced by about 50 %, the alkalinity increased, and the acidity decreased significantly, such resulting in a slightly net alkaline mine water.

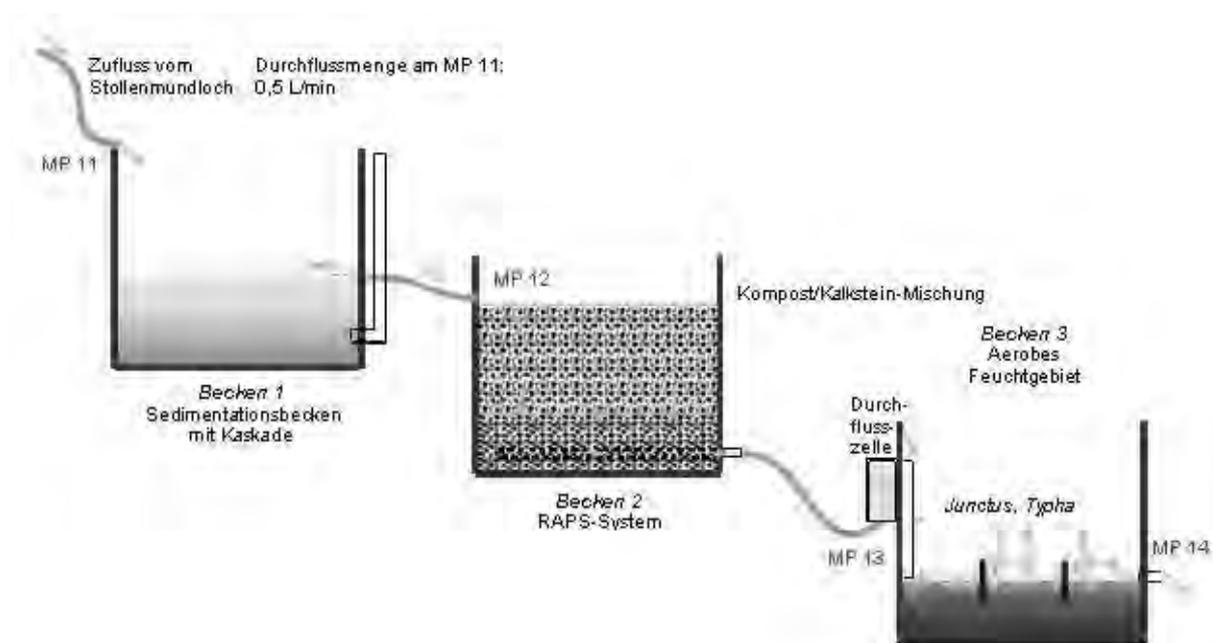


Figure 6: Schematically View of the Pilot Scale system with its three treatment processes (SIMON 2003).

We assume that even a comparatively small treatment plant would be able to increase the water quality of the receiving brook, the Hagentalbach, significantly. Based on the experiments we calculated the necessary area for such a treatment system and made a first sketch of the system (figure 8). Currently the responsible authorities and consultants are trying to find the best solution for the Gernrode mine site.

6 Acknowledgements

We would like to express our gratitude to the BST Mansfeld, the local community, the district government of Magdeburg, the local forestry, and the Gernrode rifle association. This work was partly financed by the EU projects PIRAMID (EVK1-CT-1999-00021) and also contributed as a case study to the EU project ERMITE (EVK1-CT-2000-00078).



Figure 7: View of the Aerobic wetland with *Juncus* and *Typha*.

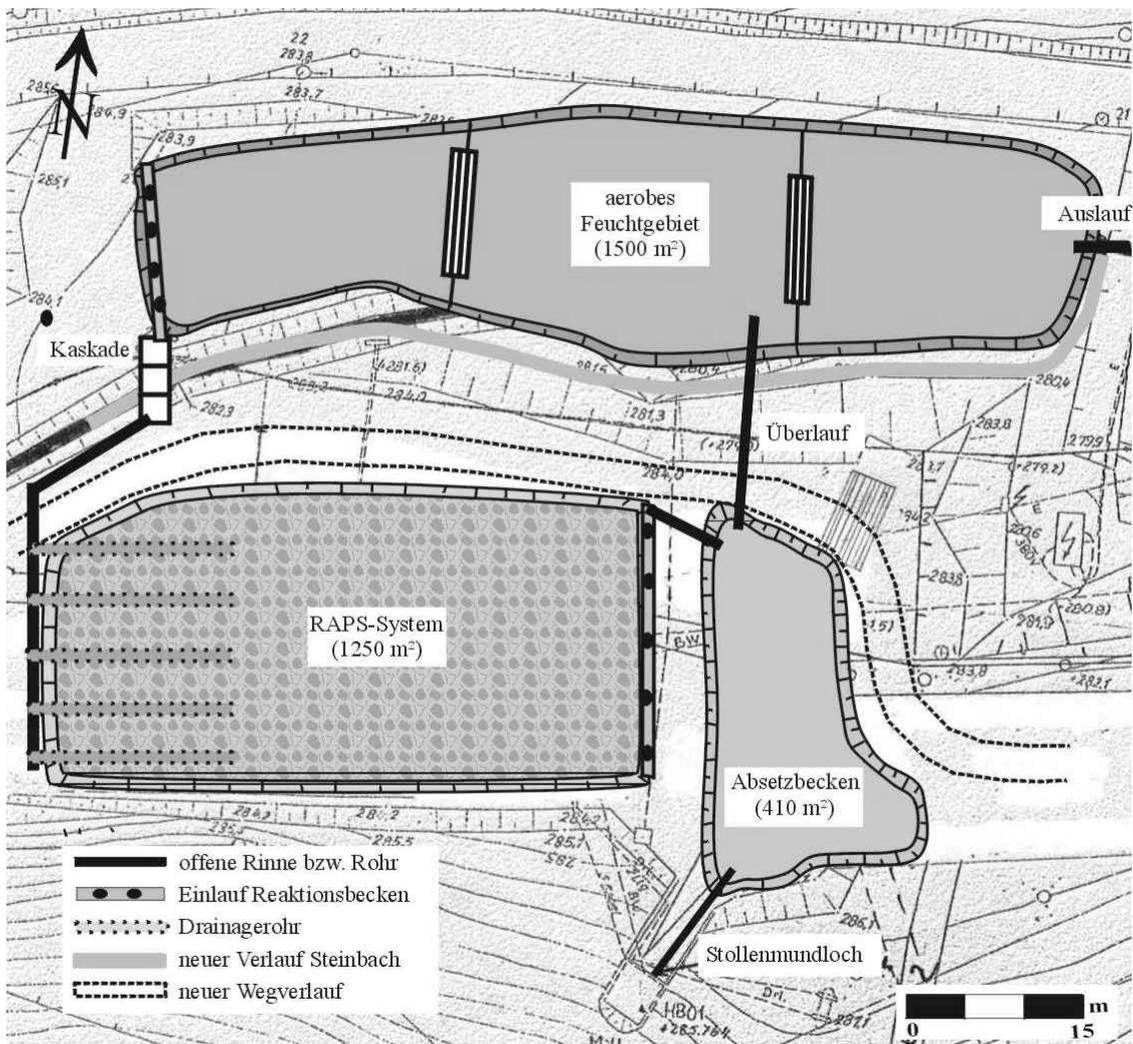


Figure 8: Recommended passive treatment scheme at the abandoned Gernrode mine.

7 References

- BODEMANN, H. (1987): Verwahrungsdokumentation vom Grubenrevier Hohenwarte in der Betriebsabteilung Straßberg, Rottleberode. VEB Fluss- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode: 12 p. (unpublished).
- EGER, P. & WAGNER, J. (2002): Wetland Treatment Systems – How long will they really work? – Sudbury 2003 Mining and the Environment: 14 p.
- ERMITE CONSORTIUM, [EDS. YOUNGER, P. & WOLKERSDORFER, CH.] (2004): Mining Impacts on the Fresh Water Environment: Technical and Managerial Guidelines for Catchment Scale Management. – *Mine Water and the Environment*, **23** (Supplement 1): S2—S80; Berlin.
- EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite oxidation and its control – solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorites and limitations, microencapsulation. – 293 p.; Boca Raton (CRC Press).
- FORD, K.L. (2003): Passive Treatment Systems for Acid mine Drainage – Technical Note 409 April 2003. – Bureau of Land Management; web-based report available online at (<http://www.blm.gov/nstc/library/techno2.htm>).
- HEDIN, R. S., NAIRN, R. W. & KLEINMANN, R. L. P. (1994): Passive Treatment of Coal Mine Drainage. – Bureau of Mines Information Circular, IC-9389: 1—35; Washington.
- KAPPE, H. & SCHEFFLER, H. (1990): Im Harz, Übertage – Untertage. – 143 p.; Haltern (Bode).
- KEPLER, D. A. & MC CLEARY, E. C. (1994): Successive Alkalinity-Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acid Mine Drainage **1**. –195-204; Pittsburgh (Proceedings International Land Reclamation and Mine Drainage Conference).
- MOHR, K. (1993): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes. – 2nd ed., 496 p.; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie – Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. – 498 p.; Zürich Stuttgart (Verlag der Fachvereine & B.G. Teubner Verlag).
- SIMON, J. (2003): Konzipierung einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage im Hagenbachtal bei Gemrode/Harz. – 169 p.; Freiberg (unpubl. Dipl.-Arb. TU Bergakademie Freiberg).
- SKOUSEN, J.G., SEXSTONE, A. & ZIEMKIEWICZ, P.F. (2000): Acid Mine Drainage Control and Treatment. – In: BARNHISEL, R. I., DARMODY, R. G. & DANIELS, W. L.: Reclamation of Drastically Disturbed Lands (6). – 131—168; Madison, Wis. (American Society of Agronomy).
- STOLLE, P. (1984): Bergschadenkundliche Analyse vom Grubenrevier Hohenwarte (WA Straßberg). VEB Fluss- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode: 26 p. (unpublished).
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. – 3rd ed, 1022 p.; New York (Wiley & Sons).
- WATZLAF, G.R., SCHROEDER, K.T. & KAIRIES, C.L. (2000): Long-term performances of Anoxic Limestone Drains. – *Mine Water and the Environment*, **19**: 98—110.
- WOLKERSDORFER, CH. & YOUNGER, P.L. (2002): Passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen. – *Grundwasser*, **2**: 67—77.
- WOOD, S.C., YOUNGER, P.L. & ROBINS, N.S. (1999): Long-term changes in the quality of polluted mine water discharges from abandoned underground coal workings in Scotland. – *Quarterly Journal of Engineering Geology*, **32**: 69—79.
- YOUNGER, P.L. (1997): The longevity of mine water pollution – a basis for decision-making. – *The Science of the Total Environment*, **194-195**: 457—466.
- YOUNGER, P.L. (2000a): Predicting temporal changes in total iron concentrations in groundwater flowing from abandoned deep mines: a first approximation. – *Journal of Contaminant Hydrology*, **44**: 47—69.
- YOUNGER, P.L. (2000b): The Adoption and Adaptation of Passive Treatment Technologies for Mine Waters in the United Kingdom. – *Mine Water and the Environment*, **19**: 84—97.
- YOUNGER, P.L. (2002a): Deep mine hydrogeology after closure: insights from UK. – In: MERKEL, B., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, CH. (eds): Uranium in the Aquatic Environment: 25—40; Heidelberg (Springer).
- YOUNGER, P.L. (2002b): Passive treatment of European mine waters: the European Commission's PIRAMID project. – 1st IMAGE-TRAIN Cluster Meeting "Innovative Groundwater Technologies" held at the Environmental Research Centre, Karlsruhe University – Germany from November 7 — 9, 2001: 14—22; Federal Environment Agency, Austria.
- YOUNGER, P.L., BANWART, S.A. & HEDIN, R.S. (2002): Mine Water – Hydrology, Pollution, Remediation. – 464 p.; Dordrecht (Kluwer).
- ZIEMKIEWICZ, P.F., SKOUSEN, J.G. & SIMMONS, J. (2003): Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. – *Mine Water and the Environment*, **22(3)**: 118—129.



WBA Ronneburg – Wasserbehandlung nach dem HDS-Verfahren

Michael Hüttl, Michael Paul

Wismut GmbH, Jagdschänkenstraße 29, 09117 Chemnitz, Email: m.huettl@wismut.de

1 Einleitung

Mit der Wasserbehandlungsanlage (WBA) Ronneburg wurde durch die WISMUT GmbH seit 1995 die siebente Anlage neu errichtet und in Betrieb genommen. Die Fertigstellung der WBA Ronneburg im Dezember 2001 bildet die Grundvoraussetzung, um die Flutung des Grubenfeldes Ronneburg aktiv steuern zu können und nach Abschluss der Flutung eine Beeinträchtigung der Gewässer durch austretendes, kontaminiertes Grundwasser verhindern zu können.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist eine Wasserbehandlungsanlage für einen Durchsatz von $450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ notwendig, die in der Lage ist, Schwermetalle und Radionuklide aus dem Wasser abzutrennen.

Das Konzept zum Betreiben der Wasserbehandlungsanlage sieht vor, dass die Zuführung des zu behandelnden Wassers sowohl von einem Tiefbrunnen als auch von der zentralen Pumpstation eines Wasserfassungssystems im Gessental erfolgen kann. Das behandelte Wasser wird in die Wipse (ca. 5 km Fließweg bis zur Weißen Elster) abgegeben. Bei Nichteinhaltung der genehmigten

Überwachungswerte besteht jedoch die Möglichkeit, das Wasser über ein Versturzbohrloch (auf dem Gelände der WBA) wieder nach unter Tage zu geben.

Im Zeitraum von Januar bis Dezember 2002 wurde ein erster Probetrieb durchgeführt. Dabei zeigte es sich, dass die Konzentrationen im gehobenen Flutungswasser dauerhaft höher waren, als dies im Ergebnis der Prognosen erwartet wurde. Unter diesen Umständen gelang es, die Funktionstüchtigkeit der Wasserbehandlungsanlage bis zu einem Durchsatz von $240 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ nachzuweisen.

Der Nachweis, dass die WBA Ronneburg eine Wassermenge von bis zu $450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ behandeln kann, konnte somit nicht geführt werden. Um diese Zielstellung zu erreichen, machte sich die Durchführung eines zweiten Probetriebes notwendig, bei dem eine weitere Optimierung des Anlagenbetriebes durchzuführen war. Dies erfolgte im Zeitraum September bis Dezember 2003.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Beobachtungen und Ergebnisse der beiden Pro-

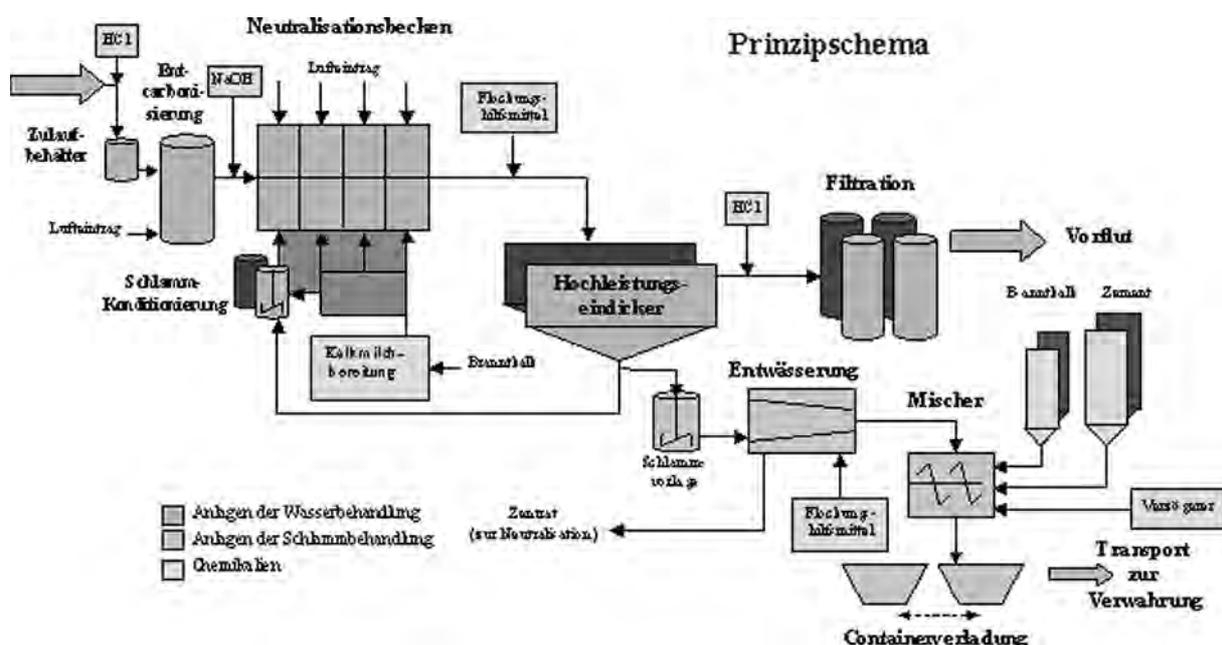


Abb. 1: Prinzipschema der WBA Ronneburg.

betriebsphasen vermittelt. In beiden Fällen wurde das zu behandelnde Wasser über den Tiefbrunnen, direkt aus der Grube entnommen.

2 Verfahrensbeschreibung

Im Rahmen der Vorplanung für die Errichtung der WBA Ronneburg erfolgte hinsichtlich möglicher Wasserbehandlungsverfahren eine Optimierung. Als günstigstes Verfahren wurde das HDS-Verfahren (**H**igh **D**ensity **S**ludge) für die Behandlung dieses speziellen, bergbaulich geprägten Wassers ermittelt. In Abbildung 1 ist das Schema der WBA Ronneburg dargestellt.

Im Folgenden sind die einzelnen Verfahrensstufen aufgelistet.

Wasserstrecke:

- Zugabe von Salzsäure zur Absenkung des pH-Wertes im Zulauf auf Werte < 4
- Austreibung des Hydrogenkarbonates in der Strippkolonne (Entcarbonisierung)
- Ausfällung der Metallhydroxide durch Anhebung des pH-Wertes auf Werte > 8 in den Neutralisationsbecken
- intensive Belüftung in den Neutralisationsbecken zur Durchmischung und Einstellung oxidierender Verhältnisse
- Zugabe von Flockungshilfsmittel zur Verbesserung der Flockenbildung
- Abtrennung des entstandenen Schlammes in Hochleistungseindickern
- Rückführung von 95 % des abgezogenen Schlammes, Vermischung mit Kalkmilch und erneute Zugabe im Neutralisationsbecken
- Immobilisierung von ca. 5 % des abgezogenen Schlammes
- Zugabe von Salzsäure zur Absenkung des pH-Wertes im Ablauf
- Schlussfiltration mit Druckfiltern
- Abförderung des behandelten Wassers in den Wipsegraben oder Aufgabe in das Versturzböhrloch

Schlammstrecke:

- Entwässerung von 5 % des abgezogenen Schlammes mittels Dekanter

- Immobilisierung des Schlammes durch Vermischung mit Zement und Kalk
- Einlagerung der Immobilisate

Bei dem HDS-Verfahren handelt es sich um ein modifiziertes Kalkfäll-Verfahren, bei dem ein sehr großer Anteil des abgetrennten Schlammes rezykliert wird. Dadurch werden sowohl die Schadstoffabtrennung als auch die Eigenschaften des entstehenden Schlammes positiv beeinflusst.

Die gelösten Metallionen werden im Wesentlichen als Hydroxide gefällt oder in die gebildeten Hydroxid-Flocken mit eingebunden (Co-Fällung). Die Abtrennung der Schadstoffe erfolgt durch eine Kopplung geeigneter chemisch/physikalischer und mechanischer Prozessschritte (biologische Verfahrensstufen sind nicht enthalten).

Durch die anschließende Vermischung der Schlämme aus der Wasserbehandlung mit Kalk und Zement erfolgt eine mechanische Verfestigung und es wird chemisch die Voraussetzung geschaffen, dass die abgetrennten Schadstoffe langfristig gebunden bleiben.

3 Konzentrationsentwicklung im gehobenen Grubenwasser

Während der Probebetriebsphasen 2002 und 2003 wechselten sich die Zeiträume mit Abgabe des Wassers in die Wipse und Rückführung in das Versturzböhrloch ab. Gleichzeitig wurde die behandelte Wassermenge zwischen $160 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ und $450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ variiert.

Ein erkennbarer Zusammenhang zwischen diesen stark wechselnden Bedingungen und der Konzentration im Zulauf zur WBA Ronneburg konnte jedoch nicht beobachtet werden. In Abbildung 2 sind für vier wesentliche Parameter die Zeitreihen dargestellt (in den Zeiträumen mit fehlenden Daten wurde kein Wasser aus der Grube gefördert).

Die Zeitreihen lassen folgende wesentliche Aussagen erkennen:

- der Wechsel zwischen Abgabe des Wassers in den Wipsegraben und Abgabe in das Versturzböhrloch einerseits und unterschiedliche Fördermengen andererseits hatten keine erkennbare Auswirkung auf die Qualität des gehobenen Wassers,

- nach längeren Pausen beim Ausfördern des Wassers aus der Grube ist bei vielen (Schwer-) Metallen ein deutlicher Peak zu verzeichnen, der nach 1 bis 2 Wochen Wasserhebung abgeklungen war und
- die Konzentration der Hauptinhaltsstoffe

Magnesium und Sulfat sind relativ konstant, weisen jedoch einen leichten Trend zu höheren Werten auf.

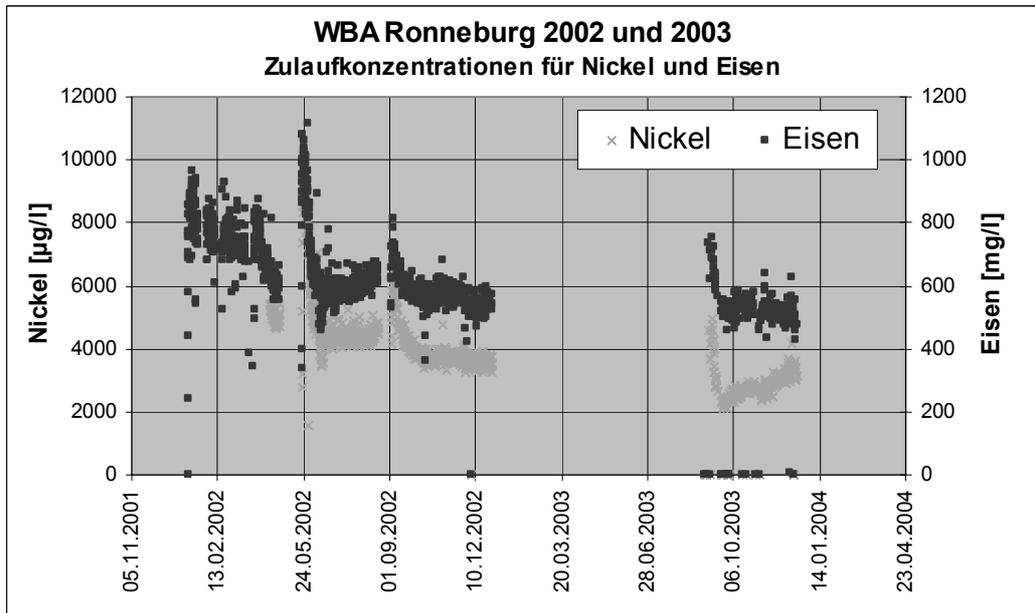
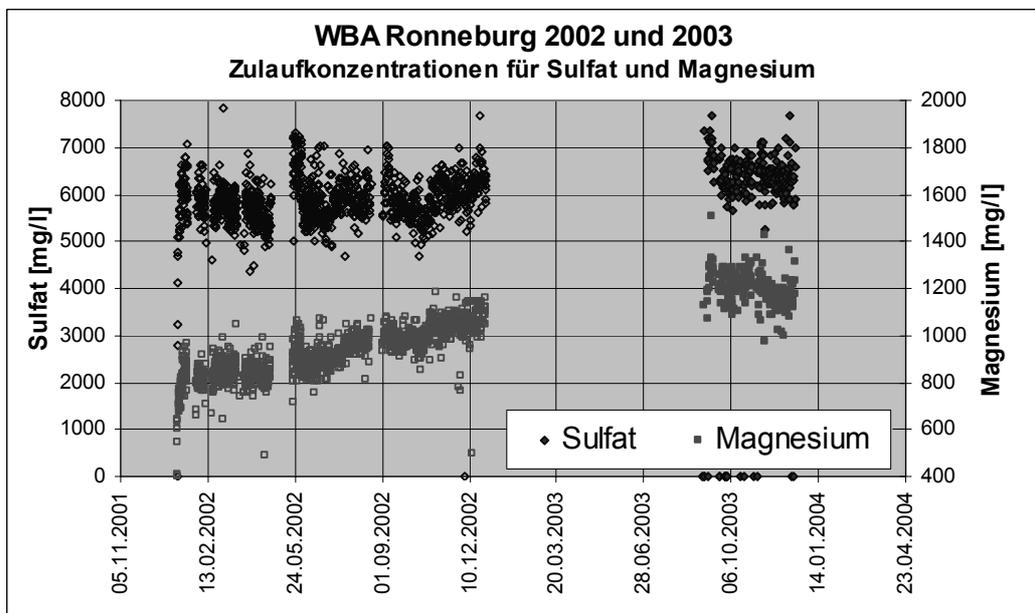


Abb. 2: Zeitreihen für ausgewählte Parameter im Zulauf der WBA Ronneburg.

Tab. 1: Eckzahlen des Probetriebes in 2002 und 2003.

Probetrieb	Dauer	Behandelte Wassermenge	Abstoß in Vorfluter	Rückstandsmenge
2002	Jan. – Dez.	1.125.000 m ³	735.000 m ³	11.250 t
2003	Sept. – Dez.	641.000 m ³	335.000 m ³	9.950 t

4 Ergebnisse der Wasserbehandlung

Die Charakterisierung der beiden Probetriebsphasen der WBA Ronneburg hinsichtlich Wasser- und Rückstandsmenge erfolgt in Tabelle 1. Die Zahlen lassen erkennen, dass 2003 erstens ein höherer Durchsatz durch die Anlage gefahren wurde und zweitens ein größerer spez. Rückstandsanteil zu verzeichnen war. Letzteres resultierte aus Versuchen zur aktiven Beeinflussung der Rückstandsmenge.

In Bezug auf die Einhaltung der Überwachungswerte musste besonderes Augenmerk auf die Parameter Mangan und Nickel gelegt werden. Bei beiden Parametern waren einerseits im Zulauf relativ hohe Werte zu verzeichnen, andererseits musste zur Einhaltung der Grenzwerte die Fahrweise der Wasserbehandlung z.T. gezielt verändert werden. Dass dies gelang, belegen die Diagramme in Abbildung 3.

Für die radioaktiven Inhaltsstoffe im Wasser gibt es Grenzwerte hinsichtlich Uran und Radium-226. Da die Konzentrationen im Zulauf zur WBA bisher sehr niedrig lagen, bereitete die

Abtrennung dieser Stoffe keine Schwierigkeit. Bei Radium lagen die Werte bereits im Zulauf der Wasserbehandlung unterhalb des behördlich vorgegebenen Grenzwertes. Die Ergebnisse der Abtrennung von Uran verdeutlicht Abbildung 4.

In Tabelle 2 erfolgt für den Probetrieb 2003 eine Gegenüberstellung der mittleren Konzentrationen im Zu- und Ablauf der WBA Ronneburg für die Parameter, für die durch die wasserrechtliche Erlaubnis Überwachungswerte festgelegt wurden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl 2002 als auch 2003 mit dem verwendeten Verfahren die vorgegebenen Grenzwerte sicher eingehalten werden konnten. Trotz der zum Teil sehr hohen Konzentrationen im Zulauf der WBA Ronneburg gelang dies sowohl 2002 bei einem Durchsatz bis $240 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ als auch im Jahr 2003 bei Behandlung von bis zu $450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Wasser.

Tab. 2: Probetrieb 2003: Mittelwerte der Konzentrationen im Zu- und Ablauf der WBA Ronneburg.

Parameter	Einheit	Zulauf WBA	Ablauf WBA	Überwachungswert
pH	-	5,9	7,3	6,5 - 8,5
AFS	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	20	6,5	20
Mg	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1200	511	720
Ca	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	491	422	600
Fe	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	534	0,89	2
Mn	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	19,2	0,281	1,8
Al	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6,02	<0,05	2
Cl	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	109	189	270
SO ₄	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6296	3023	4300
GH	°dH	345	177	230
As	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	153	<1	20
Cd	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	11	<1	3
Co	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	949	<20	100
Cu	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	229	<20	50
Ni	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2782	<20	100
Zn	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1498	14	200
Ra-226	$\text{mBq} \cdot \text{L}^{-1}$	295	47	400
U	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1,036	<0,1	0,50

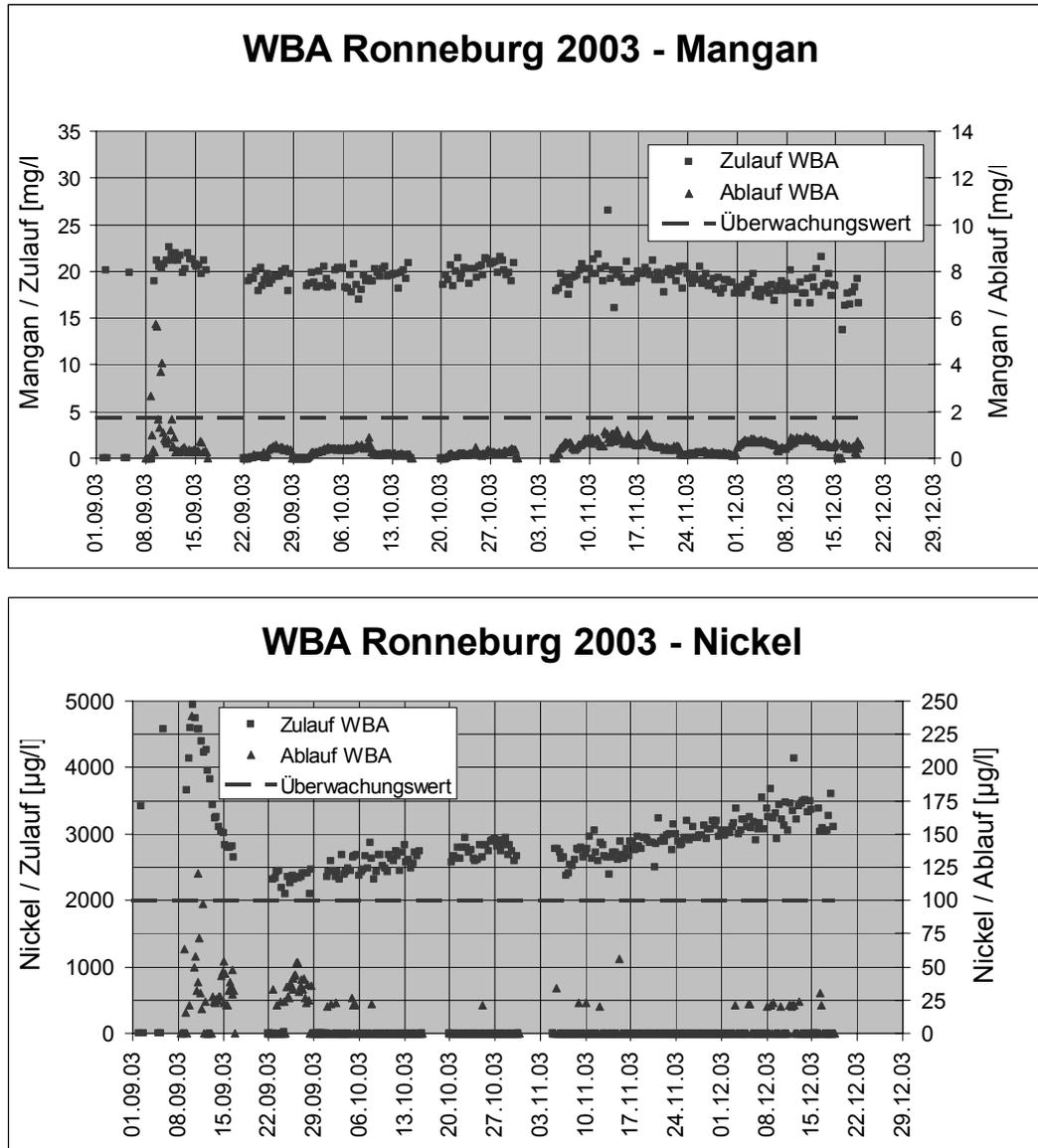


Abb. 3: Abtrennung von Mangan und Nickel in der WBA Ronneburg für 2003.

5 Vorteile des HDS-Verfahrens

Abschließend soll noch einmal auf die Vorteile des HDS-Verfahrens eingegangen werden. Diese bestehen in:

1. der Erzeugung eines Schlammes mit höherem Feststoffanteil (bzw. höherer Dichte)

- Feststoffgehalte $\geq 10\%$ im Unteraustrag der Eindicker

2. der Einsparung von Chemikalien bei der Neutralisation

- Nutzung des alkalischen Potentials des abgetrennten Schlammes

3. der Erzielung besserer Abtrenneffekte bei einigen (Schwer-) Metallen

- Das große Feststoffangebot bei der Neutralisation fördert die Ausfällung (Kristallisationskeime, Autokatalyse) und die Flockenbildung (Anlagerung kleiner Flocken an vorhandene größere).

Die ersten beiden Effekte konnten konkret für die WBA Ronneburg nachgewiesen werden.

- So konnte der Feststoffgehalt des Schlammes in einem weiten Rahmen variiert werden. Während des Probetriebes 2003 wurden Werte zwischen 10 % und 20 % im Unteraustrag der Eindicker registriert, während des Probetriebes 2002 wurden sogar Feststoffgehalte bis 30 % gemessen.

- Bei einer kurzfristigen Abschaltung der Schlammzyklisierung während des Probebetriebes 2003 stieg der Verbrauch an Natronlauge in der Neutralisation auf fast den 3-fachen Wert an.

Für Punkt 3 kann der Nachweis anhand von Daten aus dem Probebetrieb der WBA Ronneburg nicht geführt werden. Die gute Abtrennleistung der Anlage hinsichtlich der Schwermetalle kann höchstens als Indiz für diesen Effekt gewertet werden.

6 Zusammenfassung

Mit der Wasserbehandlungsanlage (WBA) Ronneburg wurde durch die WISMUT GmbH seit 1995 die siebente Anlage neu errichtet und in Betrieb genommen. Im Rahmen der Vorplanung für die Errichtung der Anlage erfolgte hinsichtlich möglicher Wasserbehandlungsverfahren eine Optimierung. Als günstigstes Verfahren wurde dabei das HDS-Verfahren (**H**igh **D**ensity **S**ludge) für die Behandlung dieses speziellen, bergbaulich geprägten Wassers ermittelt.

Im Rahmen des Probebetriebes 2003 wurde der Nachweis geführt, dass die WBA Ronneburg in der Lage ist, eine Wassermenge von bis zu

450 m³·h⁻¹ zu behandeln. Sowohl 2002 als auch 2003 wurden mit dem verwendeten Verfahren die vorgegebenen Grenzwerte sicher eingehalten. Dies gelang trotz der zum Teil sehr hohen Konzentrationen im Zulauf der WBA Ronneburg.

Die Vorteile des HDS-Verfahrens kamen im konkreten Fall nachweislich zum tragen. Es wurden Feststoffgehalte bis 30 % bereits im Unteraustrag der Eindicker registriert und die Nutzung des alkalischen Potentials des Schlammes führte zu einem deutlich geringeren Verbrauch an Natronlauge bei der Neutralisation des Wassers. Gleichzeitig war mit dem Verfahren die Einhaltung der z. T. sehr niedrigen Grenzwerte für einige Schwermetalle sehr sicher gewährleistet.

Nach Beendigung der Flutung des Grubenfeldes Ronneburg wird die WBA Ronneburg das in der Wasserfassung Gessental anfallende Wasser behandeln, wobei davon ausgegangen wird, dass sich die Konzentrationen im zu behandelnden Wasser gegenüber dem Zustand während der beiden Probebetriebsphasen deutlich verringern werden. Ab dem Jahr 2005 wird mit ersten Austritten von Wasser im Gessental gerechnet.

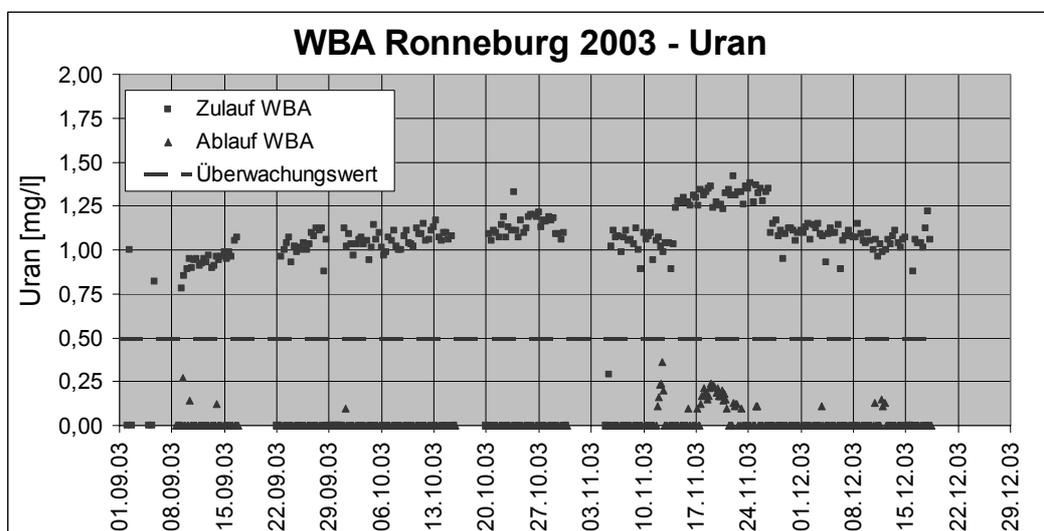


Abb. 4: Abtrennung von Uran in der WBA Ronneburg für 2003.

Passive mine water treatment: The correct approach?

Margarete Kalin

Boojum Research Ltd, Toronto, Ontario, Canada, Email: margarete.kalin@utoronto.ca

The implementation of passive, waste water treatment technologies by the mineral sector has been delayed by many factors. These are explored in this paper. A precise understanding of the contaminant generation process, is a prerequisite to any successful remediation strategy, whether active or passive, but is often marginal at best. The effectiveness of wetlands which bio-mineralize nutrients and organics, reduce metal acidity and improve pH has been widely demonstrated but the message doesn't seem to be getting out.

Weathering on the surface of the minerals is initially a geochemical process but is then accelerated by bacteria, a biogeochemical process; this sets in motion the secondary precipitation, dissolution and hydrolysis of the weathering products, a chemical process which again is accelerated by bacterial activity, entering again the realm of bio-geochemistry and bio-mineralization. The resulting contaminant stream is generated by hydrological as well as hydro-geological processes as atmospheric precipitation transports the weathering products to ground and surface water. Once the contaminants are in the water particulate formation and surface science are dominant disciplines which need to be evoked to optimize the treatment. A review of the recent literature on passive treatment in the mining sector is utilized in this paper to highlight areas of research that could bridge the gap between disciplines and further develop the geochemical and ecological treatment for mine waste management areas.

1 Introduction

In 1953 EUGENE ODUM published the Fundamentals of Ecology which defined the new science of ecology. Eugene and his brother Howard, both of whom died in 2002, taught us that systems are unified by the energy that flows through them and can be understood only by studying them in their entirety (MITSCH 2003). The Limits to Growth, by DENNIS MEADOWS (1972) and Our Common Future by the BRUNDTLAND COMMISSION (1987), taught us about sustainability and in 1989, MITSCH & ORGENSON carried those ideas further in Ecological Engineering: An Introduction to Ecotechnology. The roots of Ecological Engineering may go back all the way to the ancient Chinese view of the earth (yin) and heaven (yang) as a system composed of and defined by a series of ecological techniques which facilitate a synchronized development of economic benefits and ecological, environmental and social advantages.

Ecological Engineering is a scientific discipline aimed at applying knowledge of natural biological systems to achieve human (industrial) objectives in a natural self-sustaining way. It encompasses such diverse activities as the revitalization of rain forests, the construction and population of artificial marine reefs, the rejuvenation of depleted farming soils, the reversal of

desertification and the re-establishment of wetlands in previously drained riverbeds. A typical ecologically engineered project would be the restoration of wetlands to control eutrophication or degrade persistent organic pollutants.

Mining activities disturb the land, surface waters and ground water. The mining industry has made progress in growing vegetation on tailings deposits with a considerable investment in fertilizer and limestone, mostly to control dust. And it is beginning to learn that hardy, indigenous species can do a similar job and with this the acceptance of restoration ecology, remediation and conservation efforts grow. But the industry has never embraced the principles of Ecological Engineering or applied them to the major problem posed by mining wastes that is to the amelioration or prevention of Acid Mine Drainage.

Slow progress is also apparent in a recent issue of the journal Ecological Engineering, containing papers presented at a 1999 symposium Ecology of Post Mining Landscapes in Cottbus, Germany, (HUTTL & BRADSHAW 2001). The editors concluded in their introduction, that a narrow engineering approach to restoration is not enough. But only a single paper in the special issue dealt with the treatment of pyrite or pyritic wastes. It presents water management formulas to determine the rate at which fresh water must be pro-

vided and acidified groundwater removed from flooded coal pits to keep the overall acidity within acceptable levels. The old mantra – the solution to pollution is dilution – has been soundly discredited in the rest of the world but not apparently in the management of mining waste water. Surely there has to be a better way.

In the past 50 years we have finally recognized the size of the footprint we have left on the planet. But the gap between technological implementation and scientific understanding has only widened. We are building a municipal waste treatment plant in Singapore that will contain 90 km of deep tunnels, 170 km of linking sewers, two centralized waste treatment plants and a 6 km outfall pipe into the Straits of Singapore (SUTTER 2004). But the further study on bacteria that will drive that system are largely ignored. Similarly, the mining industry is building ever-bigger and more energy-intensive treatment plants. And it too has largely ignored the alternatives offered by bacteria. This objective of this paper is to examine the reasons for this.

2 Environmental management in mining

Environmental issues associated with mining have been known since Agricola, who stated in 1556 that "... further, when the ores are washed, the water used poisons the brooks and streams, and either destroys the fish or drives them away it is clear to all that there is a greater detriment from mining than the values of the metals which are produced" (AGRICOLA 1556).

Since then, metal values have become even more integral to society while larger rock volumes are mined and moved. As in other industries, the mining sector has largely ignored the economic consequences of clean air, water and soil. Consequently, the scale of mining increases exponentially, as do its detrimental effects

Typically, the mining industry seeks engineered solutions to its environmental problems. It looks for ways to confine wastes, retain the run-off, and isolate the waste from oxygen and water; no easy task given the million of tonnes of waste generated by even a small mine. The logic is that if less water gets to the surface of minerals, less oxidation occurs, less AMD is generated, fewer or smaller treatment plants are required and less disposal space is needed for the contaminated sludge that such plants generate. It is assumed such plants will operate for 100 to 1000 years, in

the case of uranium mines (WITTROP, pers comm), or 10 to 15 years for base metal mines; for the purposes of shareholders this means 'in perpetuity', a concept that no-one in the mining industry seems to think is unreasonable.

Meanwhile, scientists have begun to better understand the role of bacteria in the process of oxidation; the timetable by which mineral surfaces weather, the limitations imposed on contaminant generation by the transport of oxygen by advection, convection or diffusion and the movement of weathering products in surface run-off and groundwater (BARKER et al. 1997). Like the workings of a fantastically complex watch, each of these interlocking cycles rotates at a speed of its own, turning in seconds, decades or centuries. It follows that any effort to interrupt those cycles, must work on the same time scale. And more importantly; remediation efforts must be given appropriate time spans in which to prove themselves.

Typically when the mining industry wants a solution, it wants it yesterday. So for the past many decades it has lurched from one quick fix to the next. Mine managers used to dump mine wastes into any available water body, mostly on the theory that out of sight was out of mind. Then regulators decreed that acid generating wastes must be kept out of the water. Now we're back to sub-aqueous storage. Similarly, elements of the industry have embraced passive water treatment systems as a panacea, and have struggled to incorporate them into conventionally-engineered systems.

WIEDER & LANG (1982) were among the first to notice that acid mine drainage flowing through a bog was much improved. Soon, more than 100 constructed wetlands were being planned or built (BRODIE & WILDEMAN 1993). Microbial sulphate reduction was identified and acclaimed. The following years produced a flood of conferences on constructed wetlands (e.g. HAMMER 1989; COOPER & FINDLATER 1990). More recently, WILLSCHER (2001), to quote a European review, has compiled a list of reduction procedures used to reduce acid generation, including the exclusion of water and air, inhibition of microbial oxidation, and the promotion of sulphate reducing bacteria, to mention the most common practices worldwide. BROWN et al. (2002) produced a comprehensive compendium on mine water treatment including passive approaches. The literature on these topics is vast. In 2003, WILLSCHER elegantly summarized at least seven

different ways to utilize limestone in combination with wetlands. She concludes that passive and semi-passive treatment methods need to be improved and that we should adopt an interdisciplinary approach. In the same year, a similarly eloquent review of the natural alkalinity generating processes for extremely acidic mining lakes was compiled by TOTSCHKE & STEINBERG (2003) who concluded, sadly, that, there simply is no economic, practical way that those lakes can be saved.

In spite of the extensive resources expended by government, industry and academe, the short time horizon available for research, development and implementation is leading us to false conclusions. The best available economically achievable technologies are changing too fast and the not unexpected failures could have been avoided by bridging the gulf between scientific knowledge and its application. Ecological Engineering has been left off the technology treatment train. This is especially unfortunate because, after two decades of research and field testing, it is just now beginning to prove itself (FYSON et al. 1998; KALIN 1997, 1999, 2001a, b, c, 2003). This author contends that we are still not addressing the origins of the problem; that is reaction rates and the contaminant generating processes. Treatment approaches must be assessed for their effectiveness on appropriate time scales if we are to find truly sustainable solutions.

There is no doubt that passive treatment systems and/or constructed wetlands effectively reduce organic water pollution. But when the run-off from mining wastes flow through wetlands, the deposition of metals onto adsorption sites can overload them leading to system failure and wetland destruction (KALIN et al. 1995).

In a narrow sense, constructed aerobic and anaerobic cells as well as reactive walls, which establish ecological communities and for some limited time achieve specific objectives, can be considered Ecological Engineering. Those techniques have certainly advanced our understanding of the potential of natural systems. But they are not self-sustaining. Given their limited, functional life span, they are not true applications of Ecological Engineering.

To ensure that a wetland treatment system is self-sustaining, and long lasting, it must be protected from the metals and/or inorganic pollutants in mine waste run-off. This can be done in two natural treatment steps. First the metals must be adsorbed onto particulates, either inorganic (e.g.

clays) or organic (e.g. humic substances, living cells) forming organic metal complexes or colloids. This particulate matter then settles to the sediment where microbial mediated biomineralization takes place, supported by organic matter input. In the deeper portions of the sediments, the organically bound metals are mineralized into stable compounds. This approach can retain the metals within the mine management area but does not solve the problem of contaminant generation.

2.1 Knowledge Increases Complexity

Bacterial activity on minerals, which was recognized with the role of *Thiobacillus ferrooxidans* in copper bioleaching, has since been described for many minerals. The chemistry of weathering is better understood and so are the reactions of weathering products in water. Geomicrobiology and biogeochemistry have begun to study acid mine drainage on the micro-scale, looking at the corrosion pits on pyritic surfaces where it originates and the bio-films that prevent it. New concepts of dissolved and particulate matter have been defined and surface science has been advanced with newer microscopic techniques to advance our understanding. Academics have been thrilled to discover that bacteria are everywhere.

But, as the problem has become more multidisciplinary and more complex, a practicable solution is retreating over the horizon. Engineering solutions tend to break down problems into their component parts, so that each facet can be solved in isolation. Bacteria don't lend themselves well to such treatment and the industry has been slow to embrace them. Moreover, the inevitable conclusion of scientists to any investigation... that more study is needed... is not warmly received by the mining industry or the engineering fraternity. It is therefore useful to quote Prigogine (TIEZZI 2003): "I believe the days of the scientist in his ivory tower and of flights into pure reason are over. Today is a time of complete reimmersion in life, nature,..." And this quote only reminds us of what Pasteur proclaimed in 1871 (KARAVEIKO 1985): "No, thousand times no, there is no category of science which could be named applied science. There are science and application of science related to it as the fruit to the fruit-bearing trees." Ponder these statements, as they are borne out of a 25-year struggle to es-

establish Ecological Engineering to the management of mine wastes.

2.2 Mineral Surfaces: The Site of the Problem and the Solution

The oxidation of sulphide particles in tailings, waste-rock piles, underground workings of mines and open pit walls is limited by the transport of oxygen which in turn is determined by convection, advection or diffusion to the mineral surface where bacterial biofilms display various degrees of activity. Microbes are quick to respond to changes in the environment; and nothing changes the environment more than mining followed by changes due to "restoration".

Microorganisms populate the near earth surface, where mining takes place, at a rate greater than 10⁸ cells per gram of soil or sediment. Densities are lower on rock surfaces but even there one cell is present per μm^2 of mineral surface or 10⁶ per mm^2 (NORDSTROM & SOUTHAM 1997). Given those numbers it is no surprise that microbes accelerate the oxidation rates of pyrite change by orders of magnitude. Such densities speak to the importance of biofilms in the contaminant generation process and hence they should be realized as part of the solution: the arresting of the process. Microbial communities do not die. They merely become inactive when they deplete the available food source. Mining wastes should not be viewed as de facto toxic to microbes, but conditions should be created which keep them inactive, by physical and biological interference on the mineral surface which will reduce their access to the mineral. Since microbes are dependent on the oxygen transported to the mineral surface, coatings of biofilms with organic and or inorganic metal precipitates in the corrosion pit can lead to inactivity and dormancy.

It is here, at the mineral surface, where metals deteriorate and acid is generated, that the solution has to be found. Corrosion of metals is a surface deterioration phenomenon, very similar to that which takes place on the mineral surfaces in mining wastes. The formation of rust is inhibited with phosphate. And we know that phosphate is nature's control on iron availability in the environment. So why then have we not applied phosphate as a likely inhibitor of mineral weathering?

Phosphate dispersed by the same rainwater that stimulates the production of acidity, will produce

a precipitate on mine wastes that physically obstructs both oxygen transport and bacterial activity. Phosphate minerals placed on tailings or waste rock so that it can be weathered by rainwater, have produced promising results in field and laboratory experiments (FYSON et al. 1995; KALIN et al. 1997, 1998, 2003, 2004). Work is in progress to define the microbial and mineralogical composition and stability of the precipitate layer formed on the mineral surface (UESHIMA et al. 2002, 2004)

3 Conclusion

It has been said before; it merits saying again; the solution to acid mine drainage will be found only when geo-microbiology has been fully integrated into waste treatment strategies. Active/chemical treatment simply does not offer an economically or environmentally acceptable solution.

A substantial expansion of the field of ecological engineering is expected in the next quarter of the century. It will be the accepted and critical driver in the improvement of terrestrial and marine environments. Mature Ecological Engineering projects will demonstrate the power of this new field.

Wetlands, or passive treatments systems used appropriately, will become an essential component of ecological restoration because of their sediment generating capacity, rather than their treatment capacity, i.e. bio-mineralization. They generate TSS for metal binding in open ponds within the wetland and they provide the carbon source for the microbial ecology of the sediments to support bio-mineralization.

More work needs to be done, of course, with an emphasis on in-situ treatment and biological polishing. But we now know that ecosystems and their resources can be managed or modified to control biogeochemical cycles and so immobilize contaminants. All stakeholders need to take a fresh look at an old problem. Nature's repair mechanisms may be slow but they're thorough. We must find ways to assist and expedite them.

4 References

- AGRICOLA, G. (1556): *De Re Metallica*. – 1st Edition.
- BARKER, W.W, WELCH, S.A. & BANFIELD, J.F. (1997): *Biogeochemical Weathering of Silicate Minerals*. – In: BANFIELD, J.F. & NEALSON, K.H. (eds.): *Reviews in Mineralogy*. – Mineralogical Society of America, **35**: 391–428.

- BRODIE, G.A. & WILDEMAN, T.R. (1993; eds.): *Wetland Design for Mining Operations*. – Bitech Press, Vancouver, B. C., Canada.
- BROWN, M. BARLEY, B. & WOOD, H. (2002): *Mine Water Treatment. – Technology, Application and Policy*: 449 p. (IWA Publishing).
- BRUNDLAND (1987): *The World Commission on Environment. – Our Common Future*. – 352 p.; Oxford and New York (Oxford University Press).
- COOPER, F.P. & FINDLATER, B.C. (eds.): *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*. – Proc. IAWPRC meeting, Cambridge, Sept. 1990.
- FYSON, A., NIXDORF, B., KALIN M. & STEINBERG, C.E.W. (1998): *Mesocosm Studies to Assess Acidity Removal from Acidic Mining Lakes through Controlled Eutrophication*. – *Ecological Engineering*, **10**: 229—245.
- FYSON, A., KALIN M & SMITH, M.P. (1995): *Reduction of Acidity in Effluent from Pyritic Waste Rock Using Natural Phosphate Rock*. – Proceedings of the 27th Annual Meeting of Canadian Mineral Processors, Ottawa, Ontario, January 17-19, pp. 270—277.
- HAMMER, D.A. (1989): *Constructed Wetlands for Waste Water Treatment: Municipal, Industrial and Agricultural*. – 1891 p.; Chelsea, Michigan (Lewis Publisher).
- HUTTL R.F. & BRADSHAW, A.B. (2001): *Ecology of Post Mining Landscapes*. – *Ecological Engineering*, **17**: 87—323.
- KALIN, M., FYSON, A. & SMITH, M.P. (1995): *Passive Treatment Processes for the Mineral Sector*. – Proceedings of the 34th Annual Conference of Metallurgists: 'International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries', Vancouver, B.C., August 19–24: 363—376.
- KALIN, M. (1997): *The Role of Applied Biotechnology In Decommissioning Mining Operations*. – Proceedings of the 13th Annual General Meeting of BIOMINET, Ottawa, Ontario: pp.103—120.
- KALIN, M., SMITH, M.P. & FYSON, A. (1997): *The Use of Natural Phosphate Rock to Reduce Acidic Drainage from Pyritic Waste Rock*. – Proceedings of the WISMUT Conference/Workshop on "Water Treatment and Residues Management - Conventional and Innovative Solutions", Chemnitz, Germany, September 24–26: pp.1—13.
- KALIN, M., SMITH, M.P. & FYSON, A. (1998): *The Role of Phosphate in Applied Biotechnology in Mine Waste Management: Reduction in AMD from Pyritic Waste Rock*. – Proceedings of the International Symposium, the Metallurgical Society of the Canadian Institute for Mining, 'Waste Processing and Recycling', Calgary, Alberta, August 16–19: pp.15—31.
- KALIN, M. (2001b): *Biogeochemical and Ecological Considerations in Designing Wetland Treatment Systems in Post-Mining Landscapes*. – *Waste Management*, **21**: 191—196.
- KALIN, M., FYSON, A. & SMITH, M.P. (1999): *Maintenance-Free Microbial Treatment of AMD: Four Years of Performance*. – Proceedings of the Sudbury '99 Mining and the Environmental II Conference, Sudbury, Ontario, September 13–15: pp.1153—1161.
- KALIN, M., SMITH, M.P. & CAO, Y. (2000) *Sedimentation in a pit lake in relation to water quality changes*. – Proceedings of the International Symposium on the Process Metallurgy of Uranium, Uranium 2000, Saskatoon, Saskatchewan, September 9–15: 613—630.
- KALIN, M. (2001a): *Closure with Ecological Engineering of a Remote Cu/Zn Concentrator: Overview of 10 years R & D Field Program*. – Proceedings of the Fourth International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries, Toronto, August 26–29: pp.521—533.
- KALIN, M., CAO, C., SMITH, M.P. & OLAVESON, M.M. (2001c): *Development of the Phytoplankton Community in a Pit-Lake in relation to Water Quality Changes*. – *Water Research*, **35** (13): 3215—3225.
- KALIN, M., FYSON, A., SMITH, M.P. & WERKER, A. (2003): *Tailings surface cover development through integration of reactive phosphate and organic matter*. – Proc. Of Mining and the Environment III and Annual Meeting of CLRA, Sudbury, Ontario, Canada, May 25–28: PDF#80, 10p.
- KALIN, M. & CAETONO CHAVES, W.L. (2003): *Acid Reduction Using Microbiology (ARUM), Treating AMD Effluent Emerging from an Abundant Mine Portal*. – *Hydrometallurgy*, **71**: 217—255.
- KARAVAIKO, G.I. & GROUDEV, S.N. (1985; eds.): *Biotechnology of Metals*. – Proceedings of International Seminar and International Training Course, UNEP/CMEA/USSR, May 24–25 June 1982.
- MITSCH, W.J. & JORGENSEN, S.R. (1989): *Ecological Engineering, An introduction to Ecotechnology*. – 463 p.; John Wiley & Sons (ISBN 9-471-62559-0).
- MITSCH, W.J. (2003): *Ecology, ecological engineering and the Odum brothers*. – *Ecological Engineering*, **20**: 331—338.
- MEADOWS, D.H., MEADOWS, D.L., RENDERS, J. & BEHRENS, W.W. (1972): *The Limits to Growth*. – Universe Books, New York.

- NORDSTROM, D.K. & SOUTHAM, G. (1997): Geomicrobiology of Sulfide Mineral Oxidation. – In: BANFIELD, J.F. & NEALSON, K.H. (eds): *Reviews in Mineralogy*. – Mineralogical Society of America, **35**: 361–390.
- SUTTER, G. (2004): Deep tunnel sewage system for Signapore, RSB Roundtech GmbH www.rsbroundtech.com. – In: *World Water and Environmental Engineering*, **27**: 18.
- TIEZZI, E. (2003): *The essence of time*. – 121 p.; WIT Press (ISBN 1-85312-949-6).
- TOTSCHKE, O. & STEINBERG, C.E.W. (2003): Suche nach Neutralisationsstrategien für extreme saure Tagebauseen-eine Literaturstudie. – *Vom Wasser*, **100**: 111–140.
- UESHIMA, M., FORTIN, D. & KALIN, M. (2004): Development of Iron-phosphate biofilms on pyritic mine waste rock surfaces previously treated with natural phosphate rocks. – *Geomicrobiology Journal* (ISEB 16 presentation) (in press).
- UESHIMA, M., KALIN, M. & FORTIN, D. (2002): Microbial Effects of Natural Phosphate Rock (NPR) Addition to Mining Wastes. – *Proceedings of the 20th Annual National Meetings of ASMR and the 9th Billings Land Reclamation Symposium*, Billings, Montana, USA, June 3–6: pp. 1294–1309.
- WIEDER, R.K. & LANG, G.E. (1984): Influence of Wetlands and Coal Mining on Stream Water Chemistry. – *Water, Air and Soil Pollution*, **23**: 381–396.
- WILLSCHER, S. (2001): Lösungsansätze zur Minderung der Umweltbelastung durch saure Grabenwässer: I. Maßnahmen zu deren Minimierung und Verfahren der aktiven Behandlung. – *Vom Wasser*, **97**: 145–166.
- WILLSCHER, S. (2003): Lösungsansätze zur Minderung der Umweltbelastung durch saure Grabenwässer: II. Methoden der passiven und semi-passiven Behandlung. – *Vom Wasser*, **100**: 61–84.
- WITTROP, M. “Personal Communication” (2002) Director of Environmental CAMECO Corporation.

Kostengünstige passive Nachsorgelösung mit einem Constructed Wetland auf der Grundlage von Prognosen der Entwicklung des Flutungswassers der Grube Pöhla

Gunter Kießig¹, Christian Kunze¹, Annette Küchler¹, Anja Zellmer¹, Jürgen Meyer², Margarete Kalin³

¹ WISUTEC Wismut Umwelttechnik GmbH, Jagdschänkenstraße 33, 09711 Chemnitz, Email: c.kunze@wisutec.de

² Wismut GmbH, Jagdschänkenstraße 33, 09711 Chemnitz, Email: info@wismut.de

³ Boojum Research Ltd, Toronto, Canada, Email: margarete.kalin@utoronto.ca

In der seit Ende 1995 gefluteten Urangrube Pöhla der Wismut GmbH sind natürliche Verdünnungsprozesse durch spezifische hydrochemische Prozesse überlagert. Diese führen zur quantitativen Demobilisierung des Urans, während Radium und Arsen weiterhin emittiert werden. Die Behandlung der anfallenden Grubenwässer in einer konventionellen Wasserbehandlungsanlage führt aufgrund der abnehmenden Schadstofffrachten zu zunehmenden spezifischen Kosten, so dass der Übergang zu einer alternativen Nachsorgelösung erforderlich ist.

Seit 1998 werden an einer Pilotanlage intensive Untersuchungen zur passiven Behandlung des Flutungswassers mittels eines Constructed Wetland durchgeführt. Der Durchsatz der Pilotanlage variierte zwischen $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bis $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ausgehend von den stabil positiven Ergebnissen erfolgte 2003 die Planung und Errichtung einer Anlage, mit der das gesamte Flutungswasser der Grube Pöhla-Tellerhäuser (ca. $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) passiv behandelt werden kann. Zeitpunkt der Inbetriebnahme ist Juni 2004.

1 Einleitung

Während und nach der Sanierung der Hinterlassenschaften des Uranerzbergbaus und der Aufbereitung der gewonnenen Erze in den Freistaaten Thüringen und Sachsen der Bundesrepublik Deutschland fallen mit toxischen Elementen und Radionukliden belastete Wässer an, die nicht unbehandelt in die Vorflut eingeleitet werden können. Dazu zählen Wässer aus gefluteten Gruben, Frei- und Porenwässer aus Absetzbecken für Tailings sowie Haldensickerwässer.

Typische Inhaltsstoffe der belasteten Wässer sind neben den Radionukliden Uran und Radium vor allem Arsen, Eisen, und Mangan sowie weitere Schwermetalle.

Zur Abtrennung der Kontaminanten werden gegenwärtig konventionelle Wasserbehandlungstechnologien, wie z. B. die selektive Fällung und Flockung und der Ionenaustausch eingesetzt. Die Kosten für die Behandlung dieser Wässer werden ca. 1 Mrd. € betragen.

Infolge der Sanierungsarbeiten kommt es zu Veränderungen im Chemismus und in der Menge der zu behandelnden Wässer, die mit einer Senkung der abzutrennenden Radionuklid- und Schwermetallfrachten verbunden sind.

Aufgrund der geringer werdenden Frachten steigen trotz Optimierung die spezifischen Kosten für die Abtrennung einer Schadstoffeinheit der konventionellen Wasserbehandlung.

Passive, auf biologischen und physikochemischen Prozessen basierende Verfahren stellen ab einem bestimmten Niveau der abzutrennenden Frachten eine kostengünstige Alternative gegenüber konventionellen Verfahren dar. Die Abbildung 1 verdeutlicht diese Aussage.

Eine wichtige Aufgabe besteht somit in der Entwicklung und Einführung alternativer "low cost"-Technologien.

Die WISMUT GmbH und die WISUTEC GmbH befassen sich daher seit 1998 intensiv mit der Entwicklung von passiv/biologischen Verfahren zur Behandlung von Wässern aus der Sanierung des Uranerzbergbaus.

Dabei werden folgende Technologien einbezogen:

- Filter aus reaktivem Material zur Behandlung von Oberflächenwasser,
- permeable reaktive Wände zur Behandlung von Grundwasser,

- Constructed Wetlands.

Im folgenden Beitrag wird auf die Entwicklung und Einführung eines Constructed Wetlands zur Behandlung von Grubenwasser des ehemaligen Bergbaustandortes Pöhla der WISMUT GmbH eingegangen.

2 Ausgangssituation am Standort Pöhla

Pöhla ist ein Bergbaustandort der WISMUT im Westen des Erzgebirges.

Im September 1995 wurde mit dem Austritt der Grubenwässer an der Oberfläche die Flutung der Grube abgeschlossen. Die Grubenwassermenge betrug ca. $17 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Das Grubenwasser war mit Uran, Radium, Arsen, Mangan und Eisen belastet, so dass es ohne vorherige Behandlung nicht in den Vorfluter

eingeleitet werden konnte. Die Behandlung erfolgt in einer konventionellen Wasserbehandlungsanlage durch selektive Fällung und Flockung der Kontaminanten.

Die Tabelle 1 zeigt die Entwicklung der Konzentrationen von Uran, Radium, Arsen und Mangan im Zeitraum 1995 bis 2004.

Es wird deutlich, dass die Mangan- und Urankonzentrationen vergleichsweise schnell abnahmen und bereits 1998 unterhalb der behördlichen Grenzwerte für die Einleitung in den Vorfluter lagen. Die Arsen- und Radiumkonzentrationen dagegen stiegen im gleichen Zeitraum an. Sie überschreiten gegenwärtig die Grenzwerte noch erheblich.

Mittel- bis langfristig wird von einer Aufrechterhaltung behandlungsrelevanter Stoffkonzentrationen ausgegangen. Der zum stabilen Betrieb der Wasserbehandlungsanlage Pöhla erforderliche



Abb. 1: Effizienz konventioneller und passiver Wasserbehandlungssysteme.

Tab. 1: Entwicklung relevanter Schadstoffkomponenten im Grubenwasser.

Element/Einheit	Grenzwert	1995	1997	1998	2004
Mn $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2,0	3,68	1,6	1,14	0,3
As $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	100	487	2017	2200	2375
U $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0,2	1,75	0,2	0,19	0,04
Ra-226 $\text{mBq} \cdot \text{L}^{-1}$	300	1057	3910	4520	3532

Aufwand kann jedoch trotz geringer werdender Belastung des Wassers nicht beliebig verringert werden.

Die spezifischen Kosten der Wasserbehandlung betragen ca. $4 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$, demzufolge fallen jährlich Kosten von 0,6 Mio. € an. Die Kosten der Wasserbehandlung erfordern somit aus wirtschaftlicher Sicht die Einführung einer effizienten Nachsorgelösung für einen Behandlungszeitraum von ca. 15 Jahren.

3 Pilotanlage Pöhla

Um Optionen einer kostengünstigen passiven Behandlung des Grubenwassers untersuchen zu können, wurde 1998 eine Pilotanlage eines Constructed Wetlands errichtet und in Betrieb genommen. Der Aufbau erfolgte in einem am Standort vorhandenen Betonbecken. Der aktuelle Aufbau der Pilotanlage wird in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Seit 1988 wird die Pilotanlage mit einem mittleren Durchsatz von $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ betrieben. Bis April 2004 wurden mehr als 90.400 m^3 Grubenwasser passiv/biologisch behandelt.

Das Constructed Wetland umfasst fünf durch Trennwände unterteilte Reaktionszonen und eine vorgeschaltete Belüftungskaskade.

Das zu behandelnde Wasser passiert die einzelnen Stufen im eigenen Gefälle über Überläufe und am Beckenboden verlegte Drainagen.

In der Belüftungskaskade erfolgt die Oxidation des im Flutungswasser gelösten zweiwertigen

Eisens. Im neutralen Flutungswasser fällt Eisenhydroxid aus, an das adsorptiv Arsen und Radium gebunden wird. Die Eisenhydroxidflocken sedimentieren in den Becken 1 und 2 des Constructed Wetlands. Das Becken 2 ist mit speziellen Einbauten ausgerüstet.

Anschließend passiert das Flutungswasser zwei mit Kies und Schotter unterschiedlicher Körnung gefüllte Becken, wobei das Wasser am Beckenboden vom ersten zum zweiten Becken geführt wird. Das Material dient als Besiedlungsfläche für Mikroorganismen und als Filter.

Um die Ausbildung von Biofilmen zu fördern, wurde die Oberfläche des zweiten Kiesbeckens mit Helophyten bepflanzt.

Die letzte Stufe der Pilotanlage bildet ein bepflanzt Bodenfilter. Der Reaktionsraum ist mit Kompost und Kies gefüllt. Die Durchströmung erfolgt horizontal.

Für die Bepflanzung des zweiten Kiesbeckens und des Bodenfilters wurden nach vorlaufenden Tests einheimische Helophyten ausgewählt: *Typha latifolia*, *Juncus inflexus*, *Juncus effusus*, *Phragmites communis* und *Iris pseudacorus*. Neben der Funktion, mikrobiologische Prozesse zu aktivieren, wurde die Aufnahme von Schadstoffen in die pflanzliche Biomasse untersucht.

Dem Constructed Wetland nachgeschaltet, sind Filter mit reaktiven Materialien zur Reduzierung von Restkonzentrationen von Arsen und Radium. Eine reale Ansicht enthält die Abbildung 3.

Der aktuelle Aufbau der Pilotanlage ist das Er-

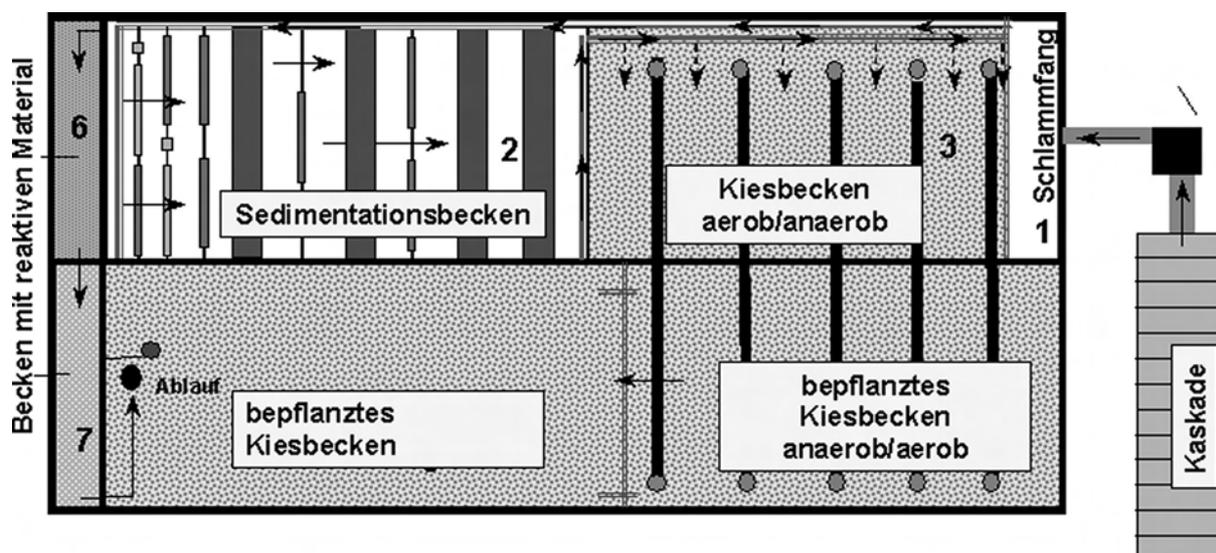


Abb. 2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Pilotanlage.

gebnis einer konsequenten Optimierung des Behandlungsprozesses. Die letzten verfahrenstechnischen Änderungen wurden Anfang des Betriebsjahres 2002 vorgenommen.

Der Hauptanteil der Schadstoffabtrennung erfolgt in den Prozessstufen Oxidation, Fällung und Sedimentation/Filtration. Parallel zur Eisenabtrennung erfolgt eine effektive Reduzierung der Konzentrationen von Arsen und Radium. Eine nahezu vollständige Eisenabtrennung wurde im Zeitraum 1998 bis 2001 erst nach der Filtration des zu behandelnden Grubenwassers im mit Kies gefüllten Becken 3 erreicht. In diesem Zeitraum waren im vorgelagerten Sedimentationsbecken, das Becken 2, keine Einbauten installiert.

Eine weitere Reduzierung der Arsen- und Radium-226-Konzentrationen erfolgt über biologische und physiko-chemische Prozesse wie Adsorption und Akkumulation in den bepflanzten Stufen. Prozentual höhere Abtrennraten werden dabei für Ra-226 erreicht. Bei Eisen wird in den Sommermonaten eine geringfügige Freisetzung im Becken 5, dem bepflanzten Bodenfilter, analysiert.

Innerhalb des Betriebszeitraumes 1998 bis 2001 konnte eine hohe Stabilität und Zuverlässigkeit der Prozessstufen nachgewiesen werden. Trotz der guten Ergebnisse überschritten jedoch die Ablaufwerte der Pilotanlage für Radium-226 und Arsen die für den Standort behördlich genehmigten Einleitwerte in die Vorflut.

Im Hinblick auf die sichere Einhaltung der behördlichen festgelegten Ablaufwerte wurden Alternativen zur bestehenden Technologie entwickelt und erprobt:

- Im Becken 2 der Pilotanlage wurden spezielle Filter- und Aufwuchsmaterialien installiert,



Abb. 3: Ansicht der Pilotanlage Pöhla.

- Versuche zur Anzucht von makrophytischen Algen zur Radiumabtrennung sowie zum
- Einsatz eines Filters mit reaktiven Materialien wurden durchgeführt.

Um das Aggregieren und die Sedimentation der Eisenflocken zu fördern, wurden im April 2002 folgende Einbauten im Becken 2 installiert:

- bepflanzte Schwimmmatten (deutsches Produkt)
- Koskosmatten (deutsches Produkt)
- AQUA-mats® (amerikanisches Produkt, Polymergewebe)

Neben der Funktion als Filtermedium stellen die Einbauten und das Wurzelsystem der bepflanzten Schwimmmatten eine ideale Besiedlungsfläche für Algen und Bakterien (Periphytonträger) dar. Der Biofilm trägt zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche für die Rückhaltung der feindispersen Eisenflocken bei. Weiterhin verfügt der Biofilm nach Literaturangaben über ein hohes Akkumulations-/Sorptionspotential für Arsen und Radium. Mit dem zusätzlichen Einbau der bepflanzten Schwimmmatten, Koskosmatten und AQUA-mats® konnte die Schadstoffabtrennung im Bereich des Beckens 2 deutlich verbessert werden. Obwohl nur eine begrenzte Anzahl von Testeinbauten installiert wurde, stieg die prozentuale Schadstoffabtrennung für Arsen um ca. 21 %, für Ra-226 um ca. 13 % und für Eisen um ca. 45 % an.

Ausgehend von vorlaufenden Tests wurde bei der Planung der Pilotanlage davon ausgegangen, dass die eingesetzten Helophyten neben der Unterstützung mikrobiologischer Prozesse ebenfalls zur Schadstoffaufnahme beitragen. Überschlägige Berechnungen ergeben jedoch, dass lediglich ca. 1 % des in den Becken 4 und 5 abgetrennten Radiums und Arsens in der sich erneuernden und erntebaren oberirdischen Biomasse der Helophyten festgelegt sind.

Ausgehend von diesen Ergebnissen werden Alternativen zu bepflanzten Bodenfiltern untersucht. Vorrangig besteht die Aufgabe, sowohl die Radiumabtrennung als auch die Arsenabtrennung über biologische Effekte zu intensivieren. Mit diesem Ziel wurden 2000 Untersuchungen zum Einsatz von makrophytischen Algen aufgenommen. Die Akkumulation von Radium-226 durch unterschiedliche Spezies von Algen ist Gegenstand intensiver Untersuchungen. In Untersuchungen von Boojum Research Ltd. konnte nachgewiesen werden, dass einzelne Arten von

Armleuchteralgen (Characeae) in der Lage sind, wesentlich höhere Aktivitäten an Radium zu akkumulieren.

Zum Nachweis der Radiumabtrennung mittels Characeen wird seit dem Herbst 2002 eine Containeranlage, bestehend aus 4 Container á 1m² Fläche, betrieben. Die vorliegenden Daten belegen, dass durch die Passage eine durchschnittliche Radiumabtrennung von ca. 680 mBq·L⁻¹ erreicht wird. Die mittlere Zulaufkonzentration im Untersuchungszeitraum beträgt ca. 1920 mBq·L⁻¹. Es wurde der Nachweis erbracht, dass Characeae sicher in der Lage sind, Radium und Arsen aus dem Grubenwasser abzutrennen. Die in der Biomasse ermittelten Schadstoffgehalte sind denen höherer Pflanzen weit überlegen.

Die Technologien der Oxidation, Fällung und Sedimentation sowie der Schadstoffabtrennung durch spezielle Einbauten in Freiwasserbereichen können als gesichert angesehen werden.

Um die Betriebssicherheit eines Constructed Wetlands auch in Zeiträumen sicherzustellen, bis algen- oder pflanzenbesetzte Areale ihre volle Leistungsfähigkeit erreicht haben oder saisonale Schwankungen in der Abtrennleistung auftreten, müssen zusätzliche Maßnahmen zur Einhaltung der Ablaufwerte in die Vorflut ergriffen werden.

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden von der WISUTEC reaktive Materialien speziell zur Abtrennung von Radium und Arsen aus bergbaulich kontaminierten Wässern entwickelt und erprobt.

Aus den Untersuchungen wurden zwei reaktive Materialien für die weitere Erprobung am Standort Pöhla ausgewählt. Dabei handelt es sich einmal um das Material „Ferosorp“, einem Eisen(III)hydroxid-Granulat. Das Material ist insbesondere für die Arsenabtrennung geeignet. Das zweite Material trägt die Produktbezeichnung „Hedulat“. Es handelt sich dabei ebenfalls um ein Granulat, bestehend aus in eine poröse Matrix eingebundenem Schwerspat. Das Produkt ist speziell auf die Abtrennung von Radium ausgerichtet.

Im Jahr 2001 wurde ein separater Versuchsabschnitt zur Abtrennung von Restkonzentrationen von Arsen und Ra-226 im Ablauf der Pilotanlage in Betrieb genommen. Diese Stufe ist im Schema der Pilotanlage als Behandlungsbecken 6 und 7 dargestellt.

Über den gesamten Untersuchungszeitraum von einem Jahr konnte die Arsenkonzentration von durchschnittlich 452 µg·L⁻¹ auf Werte

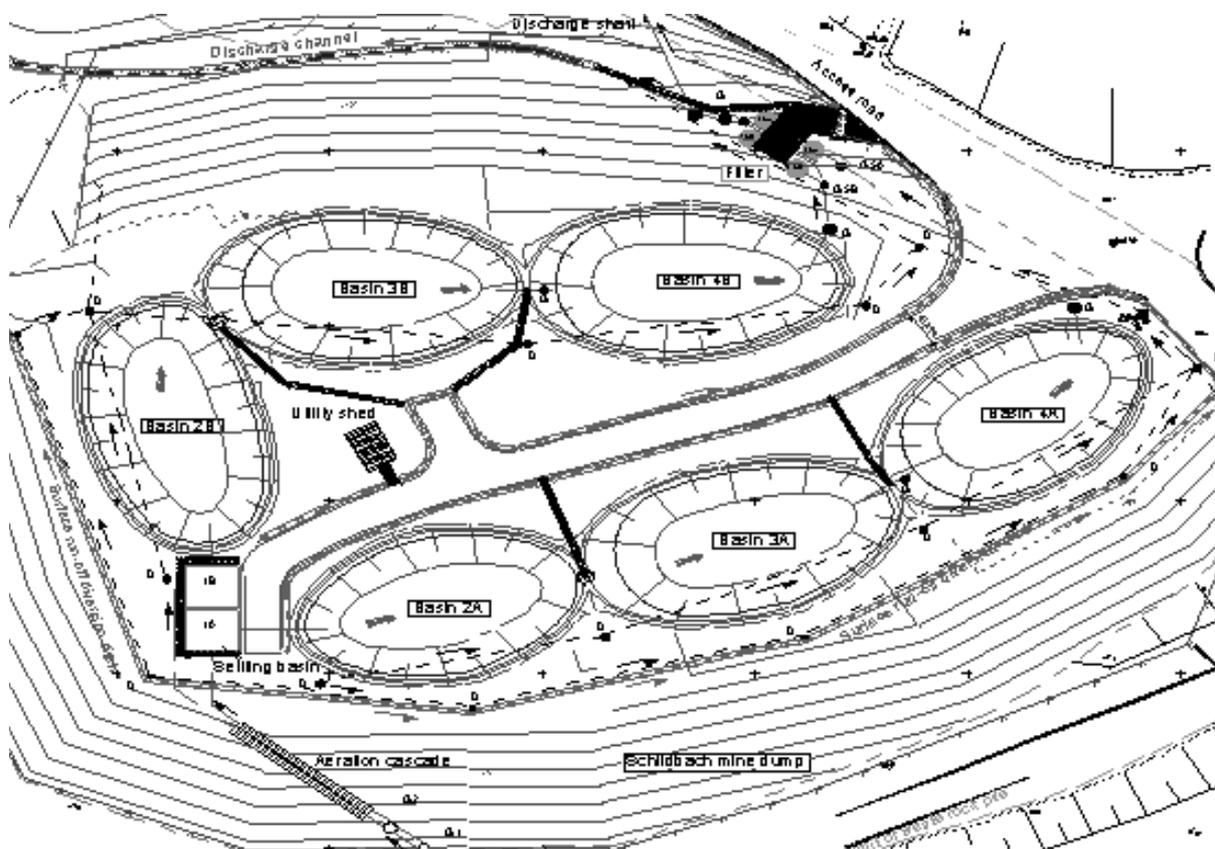


Abb. 4: Planerische Darstellung des großtechnischen Constructed Wetlands.

$< 30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ reduziert werden. Dies entspricht der Nachweisgrenze des verwendeten Analyseverfahrens. Ebenfalls kontinuierlich erfolgte eine Reduzierung der Aktivitätskonzentration von Radium. Es wurde eine Abreicherung von durchschnittlich $1210 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ auf $16 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht. Schwankungen der Gehalte im Zulauf hatten keinen Einfluss auf das Behandlungsergebnis. In der gesamten einjährigen Betriebszeit traten keine Veränderungen in der Abtrennleistung der reaktiven Materialien auf.

Nachdem die Untersuchungsergebnisse aus dem beschriebenen, umfangreichen Pilotversuch den Übergang von aktiven, konventionellen Verfahren zu passiven Verfahren der Wasserbehandlung rechtfertigen, wurde mit der Planung und dem Bau des großtechnischen Wetlands zur Behandlung der gesamten Grubenwassermenge ($17 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) begonnen. Die Inbetriebnahme erfolgt im Juni 2004. Eine planerische Darstellung enthält die Abbildung 4, eine fotografische Darstellung die Abbildung 5.

Die gesamte Anlage ist zweistraßig aufgebaut, um für Reparaturen und Instandhaltungsmaßnahmen eine Straße außer Betrieb nehmen zu können.

Das Grubenwasser durchströmt im ersten Prozessabschnitt eine Belüftungskaskade.

Die Becken 1 A und 1 B sind Sedimentationsbecken, in denen Lamellenklärer eingebaut sind. In den Becken erfolgt die Abtrennung der Eisenhydroxidschlämme. Die Becken müssen einmal im Jahr beräumt werden.

Den Sedimentationsbecken nachgeschaltet sind die Becken 2 A und 2 B, in denen mit Helophy-

ten bepflanzte Schwimmmatten und AQUA-mats[®] installiert sind. Die Fläche der Becken beträgt ca. 600 m^2 .

In den Becken 3 A und B sowie 4 A und B werden Characeae zur Reduzierung der Radium- und Arsenkonzentration auf einleitfähige Werte angesiedelt. Der Wasserstand in den Becken kann in einem weiten Bereich verstellt und somit dem jeweiligen Wachstum der Algen angepasst werden. Die Gesamtfläche der Becken beträgt ca. 1.200 m^2 .

Alle Becken wurden als Erdbecken mit einer Foliendichtung errichtet. Die Dichtheit der Becken wird durch Drainagen, die unterhalb der Becken verlaufen, überwacht.

Die Filter F 5 A / B und F 6 A / B sind mit reaktiven Materialien gefüllt. Das Wasser durchströmt zunächst den mit Ferrosorp gefüllten Filter zur Arsenabtrennung und anschließend den mit Hedulat gefüllten Filter zur Radiumabtrennung.

Über einen Ablaufkanal gelangt das behandelte Grubenwasser in den Vorfluter.

Die spezifischen Kosten für die Behandlung von Grubenwasser werden in der Anfangsphase, in der biologische Prozesse noch keinen Beitrag zur Schadstoffabtrennung liefern, ca. $1 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ betragen. Sie werden auf unter $0,2 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ sinken, wenn die in den Becken 2, 3 und 4 stattfindenden biologischen Prozesse, die Leistungsfähigkeit erreicht haben, die im Pilotversuch nachgewiesen werden konnte.



Abb. 5: Großtechnisches Constructed Wetland.

Modelling of Arsenic Removal from Water

Means and Limitations

Broder J. Merkel

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Straße 12, 09596 Freiberg/Sachsen,
Email: merkel@geo.tu-freiberg.de

1 Introduction

Arsenic is an element which has proven to be one of the most hazardous elements in surface and ground water. It may occur naturally in elevated concentrations but as well due to man made sources. Mining activities are often associated with significantly increased arsenic concentrations in mine water.

Arsenic is present in aquatic systems in inorganic and organic species with oxidation states +5, +3 and -3. However, in Arsenopyrite (FeAsS) arsenic has the formal oxidation state of 0 and in Loellingite FeAs_2 the nominal oxidation state is -1. Organic, mainly methylated, species may occur dissolved in water and as volatile gaseous species.

It has been proven that the toxicity of arsenic is depending on its oxidation state and the species in particular. The most toxic form of As is gaseous arsine, followed by inorganic and organic As(III), inorganic As(V), organic As(V) compounds, and elemental arsenic. Arsenosugars, Arsenobetaines, or Arsenocholines are the least toxic forms of arsenic. Thus, removal strategies of arsenic from water have to take into account the species both for toxicity reasons and for their individual migration behaviour in the environment.

Removal of arsenic from water may be managed by precipitation, co-precipitation, ion exchange, sorption, plant uptake, and volatilization. The common assumption that arsenic(V) is always more easily removed from water is wrong. The pH value is a master variable, since the solubility of many arsenic minerals is strongly dependent on it. Furthermore, one has to distinguish between technical treatment processes, where the precipitated or sorbed arsenic compounds can be further treated and stabilized before dumping at a land fill site, and passive treatment systems, where the reaction products remain in the envi-

ronment. In the latter case, sustainability is only reached if the solid arsenic bearing compound is stable on the long run and will not be resolved or desorbed.

Modelling the remediation measure, experiments with pilot plants, and finally constructing the treatment plant will be the chronological sequence. Modelling removal of arsenic or any other constituent from water may be straight forward or inverse. This paper briefly reviews the possibilities and limitations of modelling arsenic removal from water.

2 General remarks on Modelling

Since modelling nowadays is a routine task and models with graphical user interfaces (GUI's) are available for everybody, quality control and criteria for quality control have to cover all steps during a modelling procedure. Quality control has to focus in particular on the modeller (the person), system analysis, data collecting, conceptual and mathematical model, verification, calibration, validation, sensitivity analysis, prognosis, and heuristics. Data collection consists of field work (sampling and documentation) and analysis in the laboratory. While high quality standards are applied for laboratory work (GLP) they are frequently neglected during field work, which has to be seen as a big challenge. Another shortage has often to be addressed to data treatment. Although statistical methods are known and could be readily applied, analytical errors and uncertainties are often not taken into account during modelling procedures. Another trap a modeller might step in is the system analysis and the conceptual model: Using a thermodynamic approach will produce poor results if the process to be described is obviously not in thermodynamic equilibrium.

Assuming that thermodynamic parameters have been determined correctly and are recalculated to

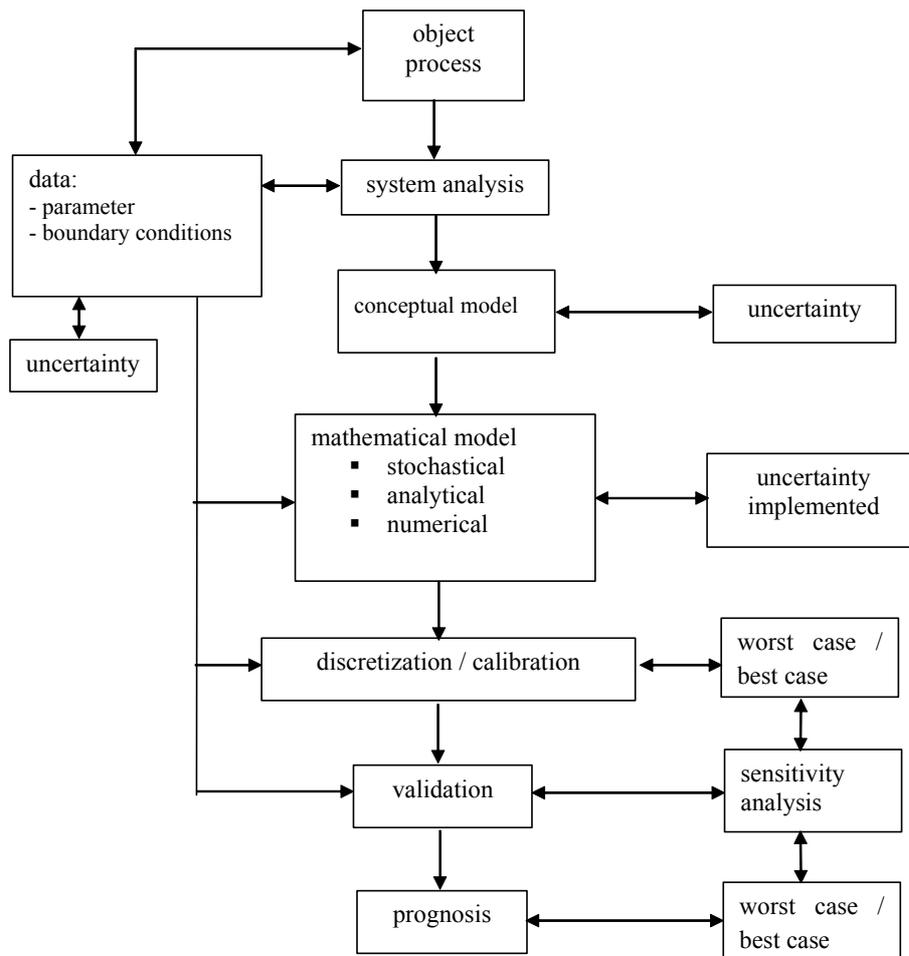


Figure 1: Work flow diagram of modelling steps taking into account data and uncertainties.

ionic strength of zero they are natural constants and thus not subject to a calibration procedure. However, this is not true for solid solution minerals, ion exchange, sorption, and kinetically controlled reaction (e.g. redox reactions).

Mathematical approaches to model chemical reactions in aquatic systems may either be based on equilibrium constants or on minimizing free enthalpies of formation. Programs based on equilibrium constants are e.g. WATEQ4F (BALL & NORDSTROM 1991), MINTEQA2 (ALLISON et al. 1991), SOLMINEQ (KHARAKA et al. 1988, EQ 3/6 (WOLERY et al. 1990), and PHREEQC (PARKHURST 1995). These 5 programs are frequently and commonly used by geoscientists and environmental scientists. ChemSage (N.N.a) is a direct descendant of a Gibbs energy minimizing program (SOLGASMIX) developed by Dr. Gunnar Eriksson. ChemSage was released in 1987 and represented a significant development of the former program. The ChemSage 'engine' also forms the basis for a number of other commercial software programs. EQS4WIN (N.N.b) solves equilibrium problems by minimizing the overall Gibbs free energy of systems involving up to 4

multi-species ideal-solution phases (a gas phase and up to 3 condensed liquid or solid solutions) and any number of pure (condensed) phases. Both minimizing-codes have not yet found significant usage and distribution in the geo- and environmental research community.

Verification of software according to ISO 9000-3 2000 (Guidelines for Applying ISO 9001 1994 to Computer Software) means that it has to be proven that software is doing fine in any cases and with any boundary conditions which is in the end impossible for a numerical code. Benchmarks and standard data sets might be used to test and compare different codes (NORDSTROM 2004; NORDSTROM et al. 1979).

While WATEQ4F may only calculate speciation and saturation index but is very convenient in maintaining excel files, MINTEQA2 offers the option to calculate the distribution of dissolved and adsorbed species (on solid phases). The application spectrum of SOLMINEQ, PHREEQC and EQ 3/6 is far greater. PHREEQC and EQ3/6 are the most versatile of the three, but Solmineq has more capabilities regarding high pressure and

high salinities. EQ3/5 and phrqpitz are also better models for high salinities.

3 Modelling arsenic speciation and removal

3.1 Speciation

Thermodynamic data about inorganic arsenic species are well known as long as the system As – H₂O is considered. Several analytical determination techniques are known to distinguish between As(III) and As(V). Thus, by means of a reliable pH determination it is possible to calculate the distribution of species like H₃AsO₃⁰, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻, H₄AsO₃⁺, H₃AsO₄⁰, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻.

However for species like AsO₃F²⁻, HAsO₃F⁻, AsF₃, AsF₅, AsF₆⁻, or AsCl₃, AsCl₆⁻ which may form at elevated concentrations of F or Cl reliable thermodynamic data are not available. Under reducing conditions and neutral to alkaline pH thioarsenites (AsS₃³⁻) might form (CULLEN & REIMER 1989), but thermodynamic data are not available as well. Volatile and methylated arsenic species are neither considered. Thus, the means of thermodynamic modelling of arsenic species distribution is limited, especially for aquatic environments where microbiological processes have to be taken into account modelling. While considerable progress is being made on the analytical methods for As speciation (on site species separation, HG-AAS under varying HG-conditions, HPLC-ICP-MS, CZE), the information can not be processed in nowadays hydrogeochemical modelling codes due to the described lack of thermodynamic data.

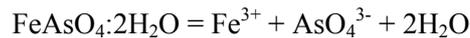
Considering aquatic systems where neither halogens, thioarsenites, nor methylated arsenic species have to be taken into account hydrogeochemical modelling can be applied in terms of speciation and based on this as well water rock interactions: solution and precipitation, ion exchange and sorption.

3.2 Precipitation

Solubility products of potential limiting arsenic minerals listed in common thermodynamic data bases are not always reliable (ZHU & MERKEL 2001; MERKEL et al. 2003). While the PHREEQC data base has no arsenic minerals, others list realgar, orpiment, and e.g. the arsenic oxides arsenolite and claudetite. WATEQ4F und MINTEQ present Ba-, Al, Ca-, Cu, Fe-, Mn-, Ni-

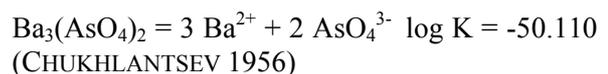
, Pb- und Zn-Arsenates, the LLNL-data set additional Cd-, Co- und Sr-Arsenates and a couple of As-U-minerals. Since iron-arsenate and barium-arsenate might be a limiting mineral the significant differences found in common data bases will be discussed in the following for both iron-arsenate and barium-arsenate:

Solubility products for scorodite (FeAsO₄*2H₂O) vary between logK -19.86 (CHUKHLANTSEV 1956) and logK -24.60 (ALLISON et al. 1991) for the following equation

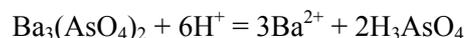


This is due to fact that boundary conditions (pH, ionic strength, experimental setup, concentrations etc) were pretty different and the experiments at that time were not performed with the objective of creating a consistent thermodynamic data set. It could be shown by (ZHU & MERKEL 2001) that if recalculation to ionic strength is done in a consistent way scorodite seems to be less stable than assumed before (logK -22.77).

As a second example barium arsenate data will be discussed briefly. A groundwater from Rioverde, Mexico was modeled; the water with a pH of 7.2, a temperature of 25.9 °C, a total mineralization of 7 mmol·L⁻¹ showed an arsenic concentration of 7 µg·L⁻¹ and 160 µg·L⁻¹ for barium (PLANER-FRIEDRICH 2000). PHREEC results using the recent WATEQ4F data base showed a significant over saturation (SI 8.3) with respect to Ba₃(AsO₄)₂



While PHREEQC, CHEMVAL, and LLNL offer no barium-arsenate-minerals MINTEQ uses the following equation and solubility product:



log K -8.91

By using the MINTEQ data the saturation index is calculated to be SI 8.4 and from this the assumption that Ba₃(AsO₄)₂ being a limiting mineral sounds plausible. A thorough literature review, however, showed that already RAI et al. (1984) assumed the solubility constant for Ba₃(AsO₄)₂ being deadly wrong by comparing the data with solubility products from magnesium-arsenate (log K -30.32), calcium-arsenate (log K -18.48) and strontium-arsenate (log K -18.79). ROBINS (1985) and ESSINGTON (1988) proved with their experiments (log K -16.58, respectively log K -21.62, that Ba₃(AsO₄)₂ is by far less stable. Using this data the calculated SI

showed to be -25.3 respectively -20.2 instead of +8.3 or +8.4.

Furthermore ESSINGTON (1988) showed that presumably $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with a solubility product of $\log k$ -24.64 may be a limiting phase. However, for the Rio Verde groundwater SI was calculated -0.4 with respect to $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. If the arsenic and barium concentrations would be 4 times higher over saturation would occur. Despite the fact that ESSINGTON already in 1988 published the mistake, databases in 2004 still contain the erroneous data.

Thus a thorough data check is recommended before using reported thermodynamic data. This, however, is a task a common user of any geochemical code will not be able to do. From this point of view the general availability of geochemical modelling codes carry a certain risk.

If solid solution minerals might be the limiting phase the situation is getting worse since very few reliable data are available. A similar situation appears if ion exchange or sorption is the governing process.

3.3 Sorption

Data from CHUKHLANTSEV (1956) may be used for sorption on iron hydroxides (table 1), however, experiments have shown that behaviour of iron hydroxides may differ significantly from these data. Thus, own time consuming laboratory experiments are mandatory, since data fitting or calibrating procedures do not solve the problem.

Modelling sorption e.g. by means of PHREEQC is not complicated as can be seen from the example listed in Figure 1. In this simple case only the impact of different phosphate concentrations was modelled using the published data from (DZOMBAK & MOREL 1990) without any site specific changes. The results are shown in Figure 2 and they appear to be logically. However, more than this can not be derived from the results without site specific investigations. Furthermore, it has to be considered that in this kind of forward modelling uncertainties of both input data (pH, measured concentrations etc.), thermodynamic data, and site specific sorption data are not implemented.

Table 1: Surface data from CHUKHLANTSEV (1956)

Reaction Arsenate	Log K
$\text{Hfo_wOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29.31
$\text{Hfo_wOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{Hfo_wHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	23.51
$\text{Hfo_wOH} + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Hfo_wOHAsO}_4^{3-}$	10.58
Arsenite	
$\text{Hfo_wOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5.41

<p>SOLUTION 2 units mmol/l pH 8 temp 10 pe 12 Ca 4 S(6) 2.2 C 4 P 0.1 Ba 30 ug/l As 1 mg/l</p> <p>REACTION Fe C13 0.0001 0.0003 0.0005 0.0008 0.001</p> <p>EQUILIBRIUM_PHASES 2 Fe(OH)3(a) 0 0 CO2(g) -3.5</p>	<p>SURFACE 2 Hfo_wOH Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.1 0.0001</p> <p>KNOBS -step_size 10 -pe_step_size 2 -diagonal_scale true -tolerance 1e-18 -iterations 600</p> <p>SELECTED_OUTPUT -file surf_complex.csv -reset false -pH -pe -reaction -totals As S(6) P</p>
--	---

Figure 2: Example of modeling sorption on weak binding sites considering different phosphate concentrations by means of PHREEQC.

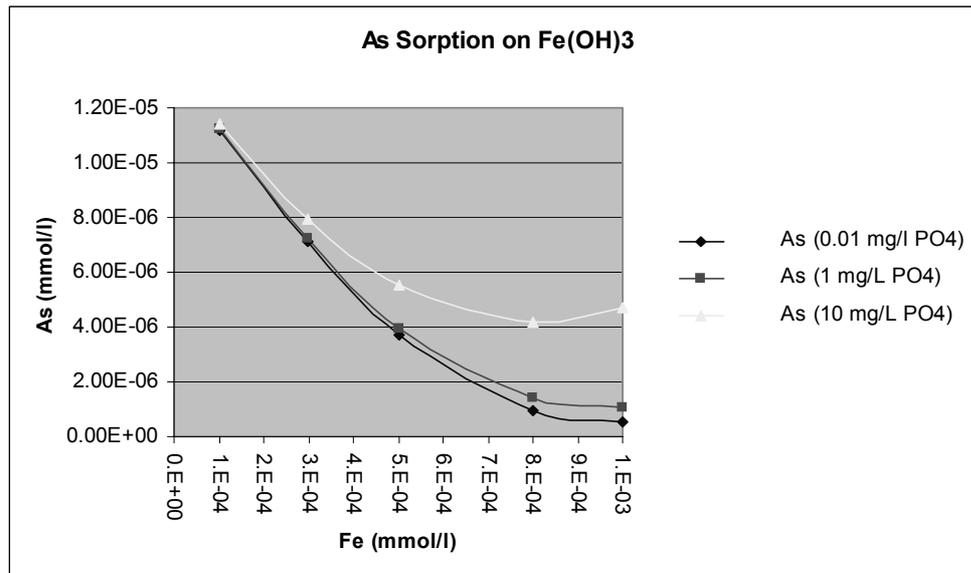


Figure 3: Sorption of arsenic(V) on iron hydroxide in relation to phosphate in solution.

3.4 Kinetics

For a more realistic scenario, PHREEQC offers the option of kinetically modelling. But again, the main problem is not how to model a kinetically controlled reaction but how to get reliable reaction rates including information about the uncertainty of the data obtained. Once both reaction rates and information about their uncertainty are available, the next problem is that codes nowadays available can not handle uncertainties (MEINRATH et al. 2002). Thus, improving hydro-geochemical codes in this direction will be a major task for the future.

4 References

- BALL, J.W. & NORDSTROM, D.K. (1991): User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters: U.S. Geological Survey Open-File Report 91-183: 189 p. (Revised and reprinted August 1992.)
- ALLISON, J. D., BROWN, D. S. & NOVO-GRADAC, K. J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. EPA/600/3-91/021, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, March 1991.
- KHARAKA, Y.K., GUNTER, W.D., AGGARWAL, P.K., PERKINS, E.H., & DEBRAAL, J.D. (1988): SOL-MINEQ.88: a computer program for geochemical modelling of water-rock interactions. – U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 88-4227; Menlo Park, CA, pp. 207.
- WOLERY, T.J., JACKSON, K.J., BOURCIER, W.L., BRUTON, C.J., VIANI, B.E., KNAUSS, K.G. & DELANY, J.M. (1990): Current Status of the EQ3/6 software package for geochemical modelling. – In: MELCHIOR, D.C. & BASSET, R.L. (eds): Chemical modelling of aqueous systems II. – Am Chem Soc Symp., **416**: 104—116.
- PARKHURST, D.L. (1995): User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 p.
- N.N.a: ChemSage <http://gtserv.lth.rwth-aachen.de/~sp/tt/chemsage/cs4.htm>
- N.N.b: EQS4WIN <http://thermo.hotbox.ru/pubs.htm>
- CULLEN, W.R. & REIMER, K.J. (1989): Arsenic Speciation in the Environment. – Chem Rev, **89**: 713—764.
- ZHU, Y. & MERKEL B. (2001): The dissolution and Solubility of Scorodite, FeAsO₄·H₂O - Evaluation and simulation with PHREEQC. – Wiss. Mitt. Inst Geol.TU BAF, Vol. 18, 72—87 (ISSN 1433-1284).
- MERKEL, B.J., MEINRATH, G. & PLANER-FRIEDRICH, B. (2003): Fehler in thermodynamischen Datensammlungen. – Jahrestagung Wasserchemische Gesellschaft. – Fachgruppe in der GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker), Mai 2003, Stade / Deutschland.
- CHUKHLANTSEV, V.G. (1956): Solubility products of arsenates. – J. Inorg. Chem. (USSR) **1**: 1975—1982.

- KRAUSE, E. & ETTTEL, V.A. (1988): The solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. – *American Mineralogist*, **73**: 850—854.
- PLANER-FRIEDRICH, B. (2000): Hydrogeological and hydrochemical investigations in the Rioverde basin, Mexico. – *Freiberg Online Geoscience III*; <http://www.geo.tu-freiberg.de/fog/issues.phtml> (ISSN 1434-7512).
- RAI, D., ZACHARA, J.M., SCHWAB, A.P., SCHMIDT, R.L., GAVIN, D.C. & ROGERS, J.E. (1984): Chemical attenuation rates, coefficients and constants in leachate migration - A critical review. – EPRI (Electric Power Research Institute) Rep. EA 3356; Vol.1; Palo Alto, California.
- ROBINS, R.G. (1985): The solubility of barium arsenates: Sherritt's barium arsenate process. – *Metall Trans B*, **16B**: 404—406.
- ESSINGTON, M.E. (1988): Solubility of barium arsenate. – *Soil Science Society of America*, 52 Division S-2 – *Soil Chemistry*: 1566—1570.
- DZOMBAK, D.A. & MOREL, F.M.M. (1990): *Surface complexation modelling – Hydrous ferric oxide*: New York, John Wiley.
- MEINRATH, G., MERKEL, B., SCHNEIDER, P. & DELAKOWITZ, B. (2002): The Role of Metrology and Statistics in Making Geochemical Modelling Defensible. – In: *Uranium in the aquatic environment*, p 355—358; Springer (ISBN 3-540-43927-7).
- NORDSTROM, K.D. (2004): *Modelling Low-temperature Geochemical Processes*. – *Treatise on Geochemistry*, **5**: pp. 37—72; Elsevier.
- NORDSTROM, D.K., PLUMMER, L.N., WIGLEY, T.M.L., WOLERY, T.J., BALL, J.W., JENNE, E.A., BASSETT, R.L., CRERAR, D.A., FLORENCE, T.M., FRITZ, B., HOFFMAN, M. JR, HOLDREN, G.R., LAFON, G.M., MATTIGOD, S.V., MCDUFF, R.E., MOREL, F., REDDY, M.M., SPOSITO, G. & THRAILKILL, J. (1979): *Chemical Modelling of Aqueous Systems: A Comparison of Computerized Chemical Models for Equilibrium Calculations in Aqueous Systems*. – *Am. Chem. Soc.*: pp 857—892.

Negative pH, Efflorescent Mineralogy, and the Challenge of Environmental Restoration at the Iron Mountain Superfund site or why not to plug a Mine

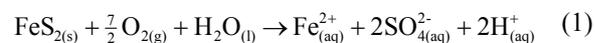
D. Kirk Nordstrom

US Geological Survey, 3215 Marine St., Suite E-127, Boulder, CO 80303 USA, E-Mail: dkn@usgs.gov

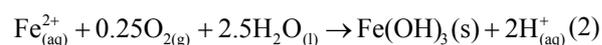
Investigations at the Richmond Mine of the Iron Mountain copper deposit in northern California have documented the most acidic waters, the highest metal concentrations (measured in $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), and the highest sulfate concentrations ($760\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) anywhere. Underground drip waters have been found with negative pH values, as low as -3.6 , and densities similar to those of some minerals, up to $1.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Copious quantities of soluble metal sulfate salts such as melanterite, chalcantite, coquimbite, rhomboclase, voltaite, copiapite, and halotrichite have been identified and some of these appear to be in equilibrium with the analyzed waters. Geochemical calculations show that, under a mine-plugging remediation scenario, these salts would dissolve and the resultant $600,000\text{ m}^3$ mine pool would have a pH of 1 or less and contain several grams per liter of dissolved metals, much like the current portal effluent water, but 100 meters head of this water would be sitting above the ground-water table in a rock that has no neutralization capacity. Plugging would not stop the ground-water flow from underground to the surface. Remedial actions have greatly reduced metal loads into downstream drainages primarily by capturing the major acidic discharges and routing them to a lime neutralization plant. Incorporation of geochemical modeling and mineralogical expertise into the decision-making process for remediation can save time, save money, and reduce the likelihood of deleterious consequences.

1 Introduction

Acid mine drainage is produced primarily by the oxidation of the common iron disulfide mineral, pyrite. Pyrite oxidation is a complex process that proceeds rapidly when this mineral and other sulfides are exposed to air (NORDSTROM 1982; NORDSTROM & SOUTHAM 1997; NORDSTROM 2000). A simplified representation of this chemical process is given by the reaction of pyrite with air and water,



in which the product is a solution of ferrous sulfate and sulfuric acid. The dissolved ferrous iron continues to oxidize and hydrolyze when the mine water is no longer in contact with pyrite surfaces,



producing additional acidity. Iron- and sulfur-oxidizing bacteria, especially *Acidithiobacillus ferrooxidans*, are known to catalyze these reactions at low pH, increasing reaction rates by several orders of magnitude NORDSTROM (2003). These processes occur naturally and, indeed, natural acidic drainage is well known from many

locations (RUNNELLS et al. 1992). Mining has the overall effect of dramatically increasing the oxidation rates by providing greater accessibility of air through mine workings, waste rock, and tailings, by creating greater surface area exposure through blasting, grinding, and crushing, and by concentrating sulfides in tailings. The rates of sulfide oxidation and metal discharge in mined areas are estimated to be orders of magnitude faster than natural rates.

Another process, the formation of soluble, efflorescent salts, plays an important role in the environmental consequences of mining. These often appear as white, blue-green, yellow to orange or red efflorescent coatings on surfaces of waste rock, tailings, and in underground or open-pit mines. Acidity and metals, formerly contained in the acid mine water, are stored in these salts that can quickly be dissolved by a rising ground-water table or by rain and flowing surface waters. The Iron Mountain Mine Superfund site is an extreme example of how the formation of soluble efflorescent minerals can make certain remediation alternatives much more risky and potentially disastrous than might otherwise be imagined.

2 Iron Mountain

Iron Mountain is located in Shasta County, California, approximately 9 miles northwest of the town of Redding (Figure 1), in the Klamath Mountains. “Iron Mountain Mine” is really a group of mines within Iron Mountain that include Old Mine, No. 8 Mine, Confidence-Complex, Brick Flat Open Pit Mine, Mattie Mine, Richmond and Richmond Extension Mines, and Hornet Mine. Gold, silver, copper, iron, zinc, and pyrite (for sulfuric acid production) were recovered at various times beginning in the early 1860's and ending with the termination of open-pit mining in 1962. Iron Mountain was once the largest producer of copper in California, and now it produces some of the most acidic waters in the world. Prior to the late 1980's when major remediation efforts began, approximately 2,500 tons of pyrite weathered every year from the Richmond Mine alone and water containing about 300 tons per year of dissolved cadmium, copper, and zinc drained into the Sacramento River. During periods of high runoff, sudden surges of acid mine waters have caused massive fish kills that state and federal agencies have investigated since 1939 (more than 20 fish kill events up to a maximum of 100,000 fish killed at one time since 1963). Furthermore, Redding (about 100,000 residents, Figure 1) receives its drinking water from the river, downstream from the mine site. Metal-rich sediments containing toxic porewaters deposited in Keswick Reservoir where Spring Creek empties into the Sacramento River.

Conditions at Iron Mountain are nearly optimal for the production of acid mine waters, and this mine drainage is some of the most acidic and metal-rich reported anywhere in the world (NORDSTROM & ALPERS 1999; NORDSTROM et al. 2000). In the Richmond Mine, about 8 millions tons of massive sulfide remain. At current weathering rates it would take about 3,200 years for the pyrite in the Richmond ore body to fully oxidize. The massive sulfide deposit is about 95% pyrite excavated by tunnels, shafts, raises, and stopes which allow rapid transport of oxygen by air advection. The sulfides are at or above the water table so that moisture and oxygen have ready access. Airflow is driven by the high heat output from pyrite oxidation. About 1,500 kJ of heat are released per mole (120 g) of pyrite. Air enters the main tunnel, heats up in the mine, then travels up through raises and shafts to the surface. The average flux of acid mine drainage from the Richmond portal indicates that about

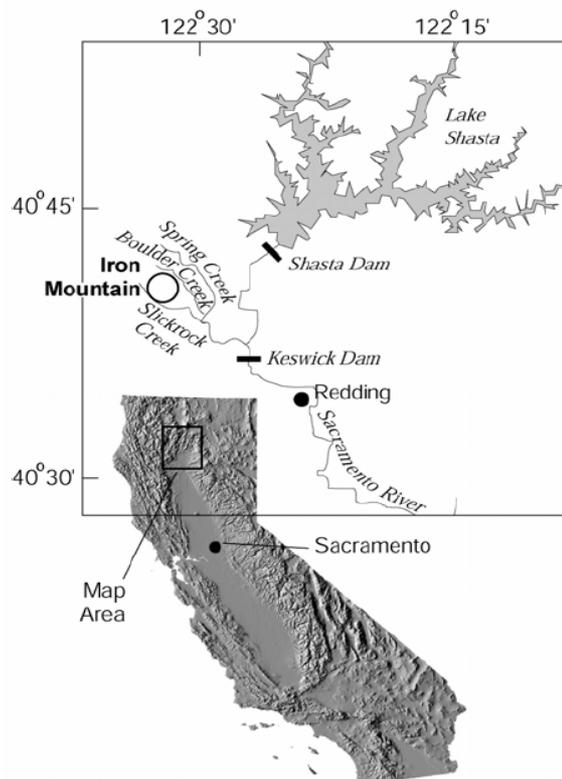


Figure 1: Map showing location of Iron Mountain, California (adapted from NORDSTROM et al. 1999).

2,400 moles of pyrite are oxidized every hour, producing about 1 kW of power or almost 9,000 kW per year. Water temperatures as high as 47°C have been measured underground and the amorphous silica geothermometer (16, 17) would suggest temperatures of at least 50°C in the subsurface. In the early days of mining at Iron Mountain, fires were frequent during underground excavation and temperatures of 430°F (221°C) were recorded at the ore surface (WRIGHT 1906).

One of the obvious options for remediation of the Richmond Mine was to plug it. Many mines have been plugged but the consequences have not been consistently favorable. The EPA wanted to know what the consequences of plugging the Richmond Mine might be, for example, what would the composition of the resultant mine pool be? There was, however, no basis on which to speculate without some idea of the underground conditions. Hence, one of the activities of the Second Remedial Investigation Phase (1986–92) under the Superfund Program, was an underground survey of the Richmond tunnel and part of the mine workings. Prior to underground renovations in 1989–90, the last underground tour, to the best of our knowledge, was in 1955

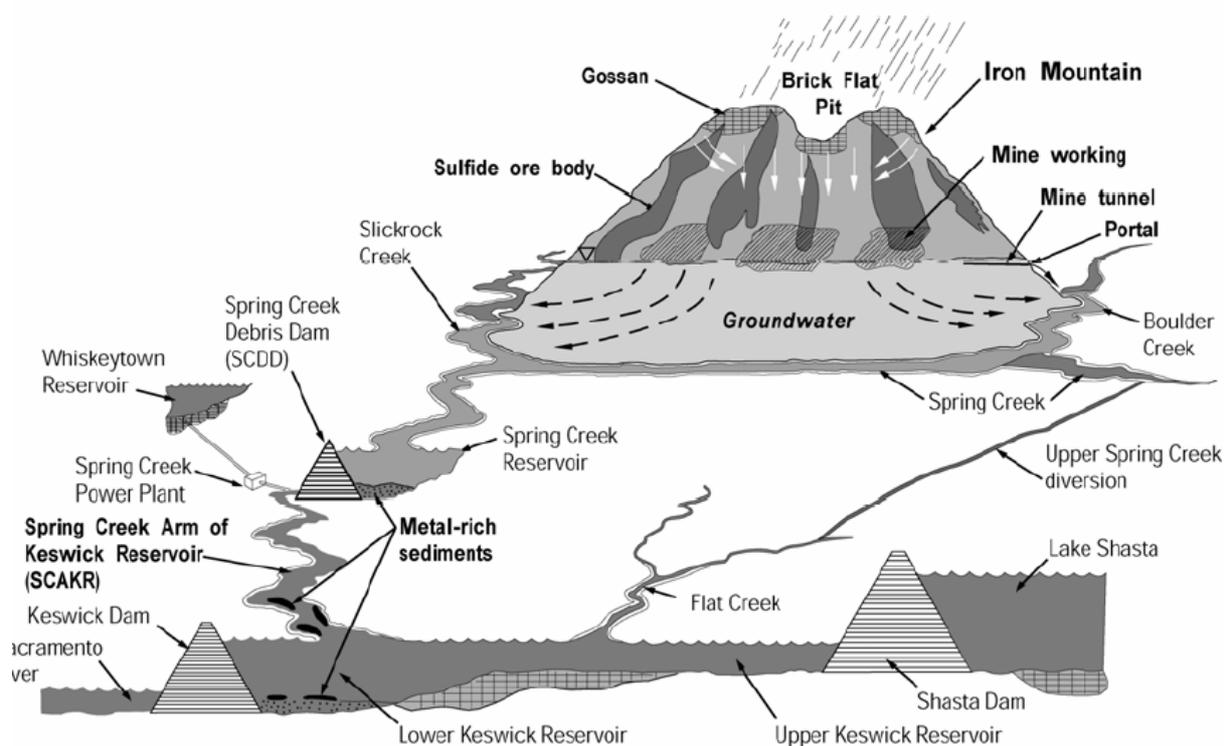


Figure 2: Schematic diagram showing metal sources and transport from Iron Mountain to the Sacramento river.

(DON WHITE, personal communication, 1989). The last mining had occurred in the late 1940's. Other than an occasional inspection by a company employee, there had been no recorded observation of the underground workings for 35–40 years. After underground renovations, entry was safe and on September 10–12, 1990, water and mineral samples were collected revealing extremely acidic seeps with pH values as low as -3.6 and total dissolved solids concentration of more than $900 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

The chemical compositions of three of the most acidic waters found underground in the Richmond Mine during 1990–91 are shown in table 1. These concentrations are the highest ever recorded for As, Cd, Fe, and SO_4 and nearly the highest for Cu and Zn in groundwater. The high subsurface temperatures have induced considerable evaporation, which, in addition to pyrite oxidation, has caused the high concentrations of dissolved metals and sulfate.

The reporting of negative pH values has been controversial, and for several good reasons. The conventional definition of pH based on the former National Bureau of Standards criteria and defined buffer systems limit the range of definable and measurable pH values to that of 1 to 13.

Outside this range, the concept and measurement of pH are difficult at best. Furthermore, a new definition of pH must be used that is consistent with the conventional definition, different buffers must be used, and electrode performance and interferences must be determined. The most acceptable model for activity coefficients at present for defining pH below 1.0 is the Pitzer ion-interaction approach. Acid mine waters are solutions of sulfuric acid so that the Pitzer model applied to sulfuric acid (PITZER et al. 1977) could serve as a definition for pH. Standardized sulfuric acid solutions would then serve as buffer solutions for calibration and the remaining question is the performance of standard glass membrane electrodes under these extreme conditions. Several Orion Ross glass membrane electrodes (Any use of trade, product, or firm names is for descriptive purposes only and does not imply endorsement by the U.S. Government) and a Sargent-Welch glass membrane electrode all performed well and could be calibrated up to a sulfuric acid concentration of about 8 molal. Another difficulty facing the definition of pH below 0.0 is scaling of individual ion activity coefficients. There is no generally accepted procedure for defining individual ion activity coefficients without some arbitrary assumptions. Two

common methods with the Pitzer approach include “unscaled” Pitzer equations and “MacInnes scaled,” using the MacInnes assumption. The MacInnes assumption is simpler, more flexible for a wide range of complex chemical compositions, and is more consistent with conventional speciation models applied to natural water. It could be argued that the MacInnes assumption becomes less defensible at high concentrations where the unscaled approach should be more appropriate but there is no obvious justification for using one approach over the other and the choice remains arbitrary. In the present investigations, the MacInnes scaling was used primarily because geochemists who have applied the Pitzer method to the interpretation of brines and saline waters find the MacInnes assumption more consistent with conventional practice. If the unscaled approach is used, the resultant pH values begin

to differ significantly from MacInnes scaling for sulfuric acid solutions with pH values below -0.5. For example, at a sulfuric acid concentration of about 5.0 molal a scaled pH would be -2 whereas the unscaled pH would be notably higher, about -1.2.

Some of these negative pH mine waters were in apparent equilibrium with prominent soluble salts. For example, a stalactite of zincian-cuprian melanterite had water dripping from the tip that had a pH of -0.7 (table 1). Enormous quantities of highly soluble iron-sulfate salts were found as efflorescences and precipitates, coating walls, ceilings, and floors of the mine and growing out of muck piles in colorful assemblages. Identification of these soluble salts made it possible to estimate what the composition of a mine pool formed by mine plugging might be.

Table 1: Three extreme acid mine water samples from the Richmond Mine. Dashed line indicates no determination was made.

Sample	90WA109	90WA110A	90WA110C
Temperature, °C	38	42	46
pH	-0.7	-2.5	-3.6
Element, mg·L⁻¹			
Aluminum	6,680	1,420	-
Antimony	16	29	-
Arsenic	154	340	-
Barium	0.1	0.2	-
Beryllium	0.1	0.2	-
Cadmium	48.3	211	-
Calcium	330	279	-
Chromium	0.75	0.6	-
Cobalt	15.5	5.3	-
Copper	2,340	4,760	-
Iron (II)	79,700	34,500	9,790
Iron (total)	86,200	111,000	16,300
Lead	3.8	11.9	-
Magnesium	1,450	437	-
Manganese	42	23	-
Molybdenum	1.0	4.2	-
Nickel	2.9	3.7	-
Potassium	1,170	194	-
Selenium	2.1	4.2	-
Silicon (as SiO ₂)	34	35	-
Silver	0.65	2.4	-
Sodium	939	416	-
Strontium	0.49	0.90	-
Sulfur (as SO ₄)	360,000	760,000	-
Thallium	0.15	0.39	-
Tin	15	41	-
Titanium	125	1.0	-
Vanadium	11	15	-
Zinc	7,650	23,500	-
Associated Minerals	Melanterite	rhombochase, rōmerite	rhombochase

3 Soluble salts and consequences of the mine-plugging scenario

Ten soluble iron-sulfate salts plus gypsum and chalcantite were identified in the Richmond Mine. Rhomboclase was found as stalactites and stalagmites and clusters of coquimbite, römerite, copiapite, and voltaite crystals were common throughout the mine. Rhomboclase was rarely found without voltaite crystals.

The chemical composition of the mine pool created by plugging the Richmond Mine can be estimated by allowing these salts to dissolve in a volume of water equivalent to the void space created by the underground workings. The exact proportion of the different type of salts is not known but the results of the calculations are not particularly sensitive to this factor. The amount of salts stored underground is a more critical factor and so that was considered a variable. Computations were made by inputting the mineral compositions to the PHREEQE program (now superseded by PHREEQC; PARKHURST & APPELO 1999) for a range of salt volumes. PHREEQE can calculate the speciation and chemical equilibrium for mass transfer processes such as precipitation, dissolution, oxidation-reduction reactions, ion exchange, and gas addition or removal. The results are shown in figure 3, where the resultant pH in the mine pool is plotted against the volume of added salts under two scenarios: active infiltration, or actively injecting clean water; and passive infiltration, letting the ground water naturally fill the void spaces. The latter scenario gives a worse picture because passive infiltration would allow more pyrite oxidation and the buildup of more acid waters. The salts probably occupy about 1% of the volume of the mine workings based on visual inspection from the limited subsurface survey. As can be seen in figure 3, however, an error in this value makes little difference. The consequences are that a mine pool of about 600,000 m³ with a pH at or below 1, with many grams per liter of dissolved metals (much like the current portal effluent), would likely form at or near the top of the ground-water table, in a rock with almost no neutralization capacity, and in which the hydrologic flow is governed by fractures, excavations, and drill-holes. Thus, plugging presents a remediation scenario that has a high degree of risk with potentially dangerous results.

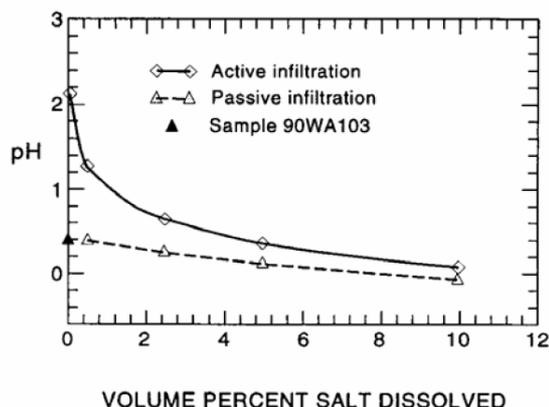


Figure 3: Change in pH with increase in dissolved salts.

It has been common engineering practice to plug abandoned or inactive mines without monitoring, modeling, or even considering the physical and chemical consequences. Major leaks or failures at plugs, widespread and disseminated seeps of enriched acid mine waters, and increases in subsurface head pressures of more than one hundred meters have occurred. For some mine sites, plugging may ultimately prove to be successful, but more careful planning and peer review are essential to lessen the probability of disastrous results.

4 Conclusions

Prevention and control of contamination at mine sites is a challenging task, and remediation of large inactive mine sites such as Iron Mountain has proven to be extraordinarily difficult, complex, and expensive, not to mention litigious. The physical and chemical nature of the site make it difficult to assess the effectiveness of remediation and the relative risks and costs of various alternatives and their contingencies. There are no easy solutions to these types of environmental problems, but several important points can be made about cleanup of mine waste sites based on our experiences at Iron Mountain.

First, there is tremendous value to having a technical advisory team of multi-disciplinary professionals, without an obvious conflict of interest, to advise the regulatory agencies, to review data and to make recommendations. Mine sites and their contaminants are complex functions of the geology, hydrology, geochemistry, pedology, meteorology, microbiology, and mining and mineral processing history, and their remediation is subject to considerations of economic limitations, available technology, and potential land

use. Furthermore, the risks of failed remediation or no action are often poorly known. Assessing such risks involves toxicology, epidemiology, wildlife biology and dealing with public perception. To ignore professionals in these areas, who can contribute to both the wisest choice of remediation strategies and to public awareness and education, is to invite mistakes.

Second, the effectiveness of a remedial alternative usually cannot be easily quantified or predicted. Hence, we must admit that remediation is experimental. Research is required to effect the best and most appropriate remediation available at a given time for a given site. Both long-term and short-term are needed. For the short-term, we need to fill in the knowledge gaps, especially as they pertain to a particular site. For the long-term, we need to continue to develop better remediation techniques and mining and processing techniques that can utilize mine wastes and mineral deposits of lower grade. Mineralogical and geochemical knowledge made it possible to foresee the potential consequences of a remedial option and to plan a remediation strategy. The results of long-term research at the USGS provided technical tools (computer programs for geochemical modeling and procedures for measuring pH) that could be used to answer important questions regarding remediation scenarios.

Third, it would seem prudent to proceed on mine waste cleanup in a phased, iterative approach. Our natural inclination is to identify the worst part of a hazardous waste site and attempt to clean it up. For Iron Mountain, there is no single remedial solution that would clean up 90% of the problem on a permanent and maintenance-free basis (with the exception of completely mining the mountain). There are, however, several options (most of which have been exercised) that are low-risk, low-cost and should reduce the discharge of acid mine waters. These options can be instituted while deliberations and research continue to find the long-term solution.

Fourth, mine waste sites commonly contain low-grade resources that are potentially mineable - it requires the right technology to make resource recovery economic. In an age of increasing recycling, recycling strategies should be applied to mine sites. Many mine wastes have already undergone further metals extraction and others could be stockpiled or tested for new uses. Additional research into metal recovery from acidic solutions could also provide economic incentive to recycling metals from mine drainage waste streams.

Finally, Iron Mountain has been an extraordinary and extreme environment in which to study and document the processes of acid mine water production and efflorescent mineral formation, the value of which goes far beyond just the immediate remediation needs. The processes and properties found at Iron Mountain are probably commonplace at metal sulfide mine and mineral processing sites, but usually on a smaller scale. We now have some direct observations of the composition of water that produces efflorescent minerals. We have some idea of the consequences of efflorescent mineral dissolution when a mine is plugged. We can estimate the geochemical consequences of various remediation scenarios for mine sites with better confidence. Unraveling the dynamic processes that affect water-mineral interactions is often critical to solving hazardous waste problems in the hydrogeologic environment.

5 Acknowledgments

We are grateful to Region 9 of the USEPA, especially Rick Sugarek, for their continued support of our investigations on this project and to personnel of CH₂M Hill for their help and assistance in our efforts to solve technically challenging questions. We thank the California Regional Water Quality Control Board in Redding and all the State agencies that have worked on Iron Mountain for their cooperation and support.

6 References

- NORDSTROM, D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. – In: KITTRICK, J.A., FANNING, D.S. & HOSSNER, L.R. (eds.): *Acid Sulfate Weathering*. – Soil Sci. Soc. Am. Publ.: 37–56.
- NORDSTROM, D.K. (2000): Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. – *Int. Geol. Rev.*, **42**: 499–515.
- NORDSTROM, D.K. (2003): Effects of microbiological and geochemical interactions in mine drainage. – In: JAMBOR, J.L., BLOWES, D.W. & RITCHIE, A.I.M. (eds.): *Environmental Aspects of Mine Wastes*, Mineralogical Association of Canada, Vol. 31: p. 227–238.
- NORDSTROM, D.K. & SOUTHAM, G. (1997): Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation, Chap. 11. – In: BANFIELD, J.F. & NEALSON, K.H. (eds.): *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*, Vol. 35. – *Reviews in Mineralogy*, Min. Soc. Am., Washington, DC, 361–390.

- NORDSTROM, D.K. & ALPERS, C.N. (1999): Negative pH efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. – *Proc. Nat'l. Acad. Sci.*, **96**: 3455—3462.
- NORDSTROM, D.K., ALPERS, C.N., COSTON, J.A., TAYLOR, H.E., MCCLESKEY, R.B., BALL, J.W., DAVIS, J.A. & OGLE, S. (1999): Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore waters in two reservoirs receiving acid mine drainage from Iron Mountain, California. – In: MORGANWALP, D.W. & BUXTON, H.T. (eds.): *Proc. U.S. Geol. Survey Toxic Substances Hydrology Program*. – U.S. Geol. Survey Water-Resources Invest. Report 99-4018A: 289—296.
- NORDSTROM, D.K., ALPERS, C.N., PTACEK, C.J. & BLOWES, D.W. (2000): Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. – *Envir. Sci. Tech.* **34**: 254—258.
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – U.S. Geol. Survey Water-Resour. Invest. Report 99-4259.
- PITZER, K.S., ROY, R.N., & SILVESTER, L.F. (1977): Thermodynamics of electrolytes. VII. Sulfuric acid. – *J. Am. Chem. Soc.*, **99**: 4930—4936.
- RUNNELLS, D.D., SHEPARD, T.A., & ANGINO, E.E. (1992): Metals in water: Determining natural background concentrations of dissolved components in water at mining, milling and smelting sites. – *Env. Sci. Tech.*, **26**: 2316—2322.
- WRIGHT, L.T. (1906): Controlling and extinguishing fires in pyritous mines. – *Eng. Min. J.*, **81**: 171—172.



Separation of Uranium(VI) from Aqueous Solution by Textile Bound Calix[6]Arenes

Katja Schmeide¹, Gerd Bernhard¹, Dietmar Keil², Hans-Jürgen Buschmann³, Dirk Praschak⁴

¹ Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institute of Radiochemistry, P.O. Box 510 119, 01314 Dresden, E-Mail: K.Schmeide@fz-rossendorf.de

² Sensient Imaging Technologies GmbH, Emil-Fischer-Straße 3, 06766 Wolfen

³ Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., Adlerstraße 1, 47798 Krefeld

⁴ Thomas Josef Heimbach GmbH & Co., An Gut Nazareth 73, 52353 Düren

The separation of uranium(VI) from aqueous solution by textile bound uranophile calix[6]arenes was studied as a function of pH value and uranium concentration in the absence and presence of competing ions by means of batch experiments. Furthermore, the kinetics of the uranium binding was studied as well as the possibility for remobilization of the bound uranium by solutions of various pH values.

The results showed that calixarene modified textiles are suitable for the separation of uranium from aqueous solution at pH values ≥ 4 . The applicability in the acidic pH range is limited. Maximal 7.6×10^{-7} mol uranium per 1 g of the calixarene modified textile is bound at pH 5. The influence of competing ions (sodium, potassium, calcium, magnesium, carbonate and sulfate) on the uranium separation at pH 5 is very small. At pH 7 in carbonate rich waters, calcium ions have a competing effect due to the formation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) complex.

Under environmentally relevant pH conditions (near-neutral pH range) the uranium is strongly bound to the calixarene modified textile and cannot be mobilized. On the other hand, under acidic conditions an almost complete regeneration of the calixarene modified textile is feasible. The regenerated textile filter material can be utilized for further uranium separation cycles.

1 Introduction

The remediation of former uranium mining and milling sites like those in Saxony and Thuringia (Germany) requires, amongst others, the purification of seepage and mine waters from radioactive and non-radioactive contaminants. For this, cost-effective water treatment strategies have to be selected considering the quantity of the contaminated water as well as the concentration of the contaminants. Besides conventional water treatment methods (e.g., application of ion exchangers, direct precipitation, flocculation, microbiological methods) further methods have been described in the literature. For instance, solvent extraction applying calix[6]arenes, functionalized with carboxylic or hydroxamic groups at the lower rim, has been shown to be effective in separating uranium(VI) from aqueous solution (e.g., SHINKAI et al. 1987; NAGASAKI & SHINKAI 1991; SCHMEIDE et al. 2001).

However, to facilitate the separation of uranium from uranium contaminated waters in practice the calixarenes should be immobilized on certain

substrates. For instance, the immobilization of calixarenes on silica gel (YAN et al. 2000) or on polymer resins (e.g., SHINKAI et al. 1988; AIHARA et al. 1992; GRAVETT et al. 1996) has been described in the literature.

Our objective is the development of a new procedure for purification of uranium contaminated waters by means of calixarenes immobilized on textile material. This procedure should enable the separation of uranium from diluted uranium solutions. Moreover, an easy handling of the calixarene material in the field is required (SCHMEIDE et al. 2004).

For this, a uranophile calix[6]arene (p-tert-butyl-calix[6]arene hexacarboxylic acid) is statistically functionalized by spacer groups that allow its permanent fixation onto textile substrates. That means, ideally one tert-butyl group is substituted by one n-nonyl group per calixarene molecule leading to mono-p-nonyl-penta-p-tert-butyl-calix[6]arene hexacarboxylic acid. For fixation, the diffusion of the n-nonyl group of the calixarene molecule into the textile material above its

glass transition temperature is used (JANSEN et al. 2002).

In this paper, we determined the binding properties of the calixarene modified textile towards uranium(VI) as a function of pH value and of initial uranium concentration in the absence and presence of competing ions by means of batch experiments. Furthermore, we studied the kinetics of the uranium binding as well as the possibility for remobilization of the bound uranium.

2 Experimental

2.1 Synthesis of calix[6]arene and its fixation onto textile material

In Figure 1 the formula of mono-p-nonyl-penta-p-tert-butyl-calix[6]arene hexacarboxylic acid is shown. Its synthesis and characterization is described in detail in JANSEN et al. (2002).

For fixation of Non¹But[6]CH₂COOH onto the textile material (polyester fabric) different experimental conditions were applied (cf. table 1). Four batches of the calixarene modified textile (A to D) were obtained by varying the amount of calixarene, the temperature and the finishing time, respectively.

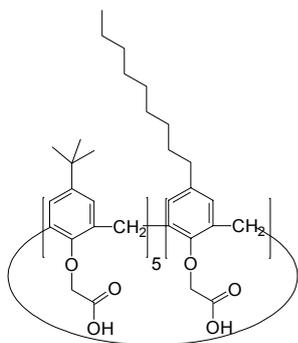


Figure 1: Calixarene used in this work (Non¹But[6]CH₂COOH).

2.2 Uranium separation and remobilization experiments

In separation experiments, 0.5 g calixarene modified textile was shaken with 20 mL uranium solution in 50 mL vials for 24 hours at room temperature. The initial uranium concentration was 1×10^{-6} M and 5.2×10^{-8} M to 2.2×10^{-4} M in experiments studying the uranium separation as a function of pH value, of competing ions and of uranium concentration, respectively. The pH value of the solution was initially adjusted, readjusted in the course of the experiments and measured after reaching equilibrium. The solution was filtered (450 nm, Minisart N) and subsequently, the initial and the equilibrium cation and anion content in aqueous solution was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), atomic absorption spectroscopy (AAS) and ion chromatography, respectively. From these data the amount of uranium bound by the material was calculated (results were corrected for uranium sorption onto vial walls).

For kinetic experiments, 2 g calixarene modified textile and 80 mL aqueous uranium solution (1×10^{-6} M) were applied. Samples were taken after different time intervals between 2.5 min and about 1600 min after addition of the components. The pH value of the aqueous solution was not readjusted in the course of the experiments. At each sampling time, a 3 mL aliquot of the continuously stirred solution was taken and filtered. The uranium content of each sample was determined by ICP-MS. The results were not corrected for uranium sorption onto bottle walls because of experimental reasons.

In remobilization experiments, 0.2 g uranium loaded calixarene modified textile from the separation experiments were washed 3 times with 7 mL Milli-Q water, subsequently 3 times with 7 mL 0.01 M HCl and finally 3 times with 7 mL 0.1 M HCl for 2 hours each time. The uranium content was determined in each washing solution by ICP-MS.

Table 1: Experimental conditions of preparation of the calixarene modified textile.

Batch	Amount of calixarene	Temperature	Finishing time
A	0.8 g	100 °C	1 h
B	0.8 g	100 °C	2 h
C	1.6 g	100 °C	1 h
D	0.8 g	130 °C	1.5 h

3 Results and discussion

3.1 Uranium separation in the absence of competing ions

The results of the separation experiments in dependence on pH value are shown in Figure 2. As shown for batch A and C at pH 3, the uranium separation is with 23.4 % and 30.2 %, respectively, low in the acidic pH range. This indicates that the applicability of the calixarene modified textile in the acidic pH range is limited. However, already at pH 4, 85.4 % to 89.3 % of the uranium present in the initial uranium solution (1×10^{-6} M) is separated by the batches A to D of the calixarene modified textile. At pH 5 and pH 7 even 94.9 % to 97.8 % and 91.9 % to 96.7 %, respectively, of the initial uranium is separated.

For the various batches of the calixarene modified textile, prepared under different experimental conditions, a slight increase of the uranium separation from aqueous solution is observed from batch A to batch D. That means, compared to the experimental conditions applied to preparation of batch A, a doubling of the finishing time (batch B), a doubling of the amount of calixarene (batch C), as well as an increase of the temperature and of the finishing time (batch D) have an increasingly favourable effect on the separation capability of the calixarene modified textile. This information is necessary to optimize the amount of calixarene bound onto the textile material.

A uranium loading test performed at pH 5 for the calixarene modified textile applying an increasing uranium concentration in aqueous solution (5.2×10^{-8} M to 2.2×10^{-4} M) shows that up to an

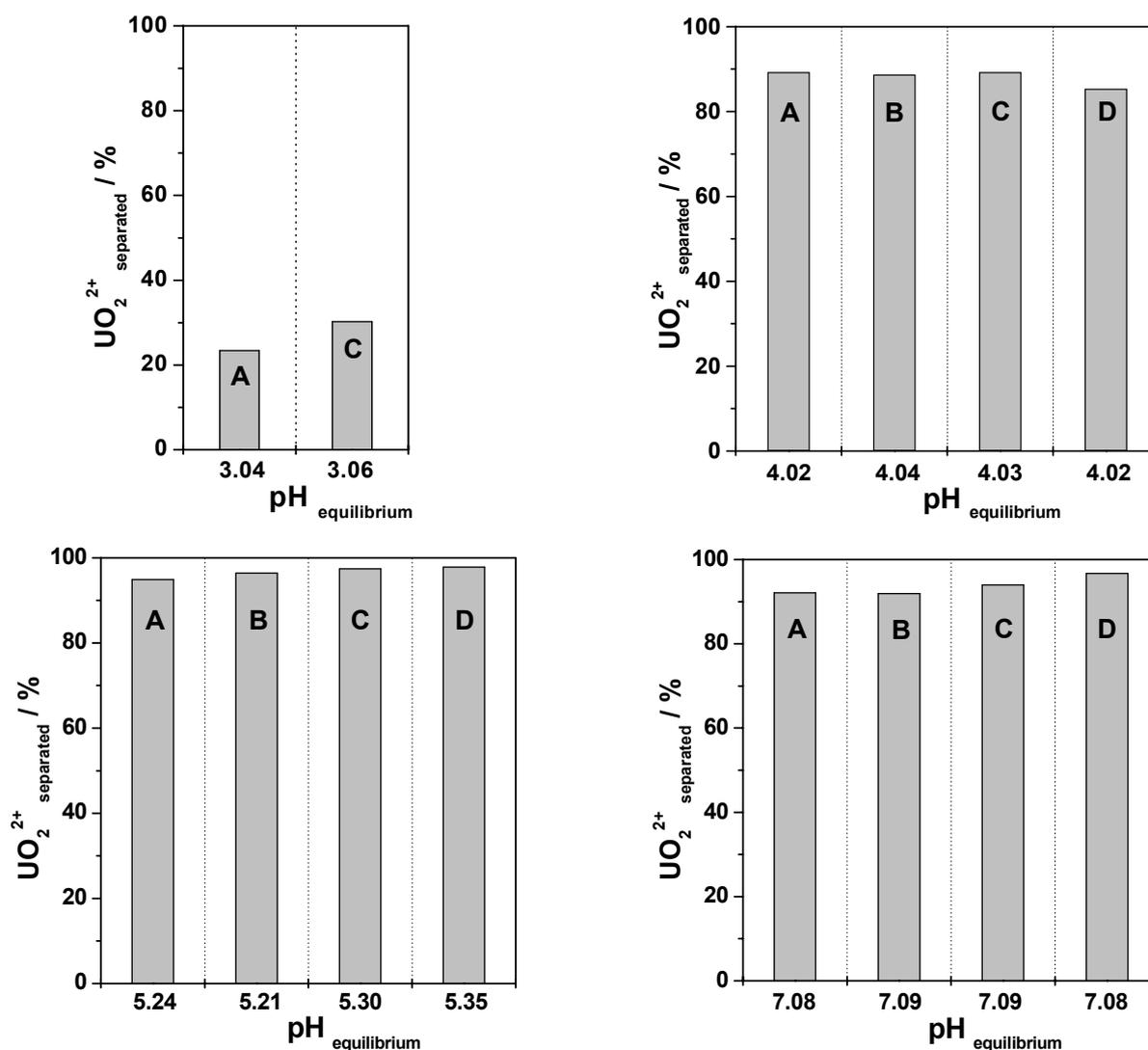


Figure 2: Separation of uranium from aqueous solution by calixarene modified textile (batches A to D) as a function of pH value ([UO₂²⁺] initial = 1×10^{-6} M).

initial uranium concentration of 9.8×10^{-6} M 92 % to 99 % of the uranium is separated by the calixarene modified textile. At higher initial uranium concentrations the uranium is only partly separated from the aqueous solution. Maximal 7.6×10^{-7} mol uranium is bound per 1 g of the calixarene modified textile.

The kinetics of the uranium separation from aqueous solution by calixarene modified textile was studied at pH initial 7. The results obtained for batch A and batch C (Figure 3) show that the uranium binding reaches equilibrium within about 165 min and 150 min, respectively. In contrast, using a previous batch of calixarene modified textile (batch PB) equilibrium was attained already within 30 min. This difference in the kinetics of the uranium separation can clearly be attributed to hydrophobicity differences of the samples. The lowest hydrophobicity was found for batch PB. That means to improve the kinetics of the uranium separation further the hydrophobicity of the textile material has to be lowered.

The remobilization of the bound uranium from the uranium loaded calixarene modified textile was studied to evaluate the binding strength as well as the possibility for regeneration of the calixarene modified textile. The results (Figure 4) show that merely 1 % to 5 % of the bound uranium is remobilized from the calixarene modified textile by rinsing the material with water. However, the uranium can be remobilized by washing this material successively with 0.01 M HCl (78 % to 90 %) and 0.1 M HCl (5 % to 22 %). These results indicate that the uranium is strongly bound by the calixarene fixed onto the polyester fabric in the near-neutral pH range and that under acidic conditions the textile filter material can be regenerated almost completely. The comparison of the various batches of calixarene modified textile shows that a part of the uranium is apparently more strongly bound by batch D since 22 % of the uranium can only be remobilized under very strong acidic conditions (0.1 M HCl). This again would mean that an increase of the temperature and the finishing time during the modification process, as applied to batch D, has a favourable effect on the uranium separation by calixarene modified textiles.

The suitability of the regenerated calixarene modified textiles for further uranium separation cycles was tested for batch B. The results show that by repeated use of the regenerated calixarene modified textile in a second and third uranium separation step again 91.9 % and 88.7 %, respec-

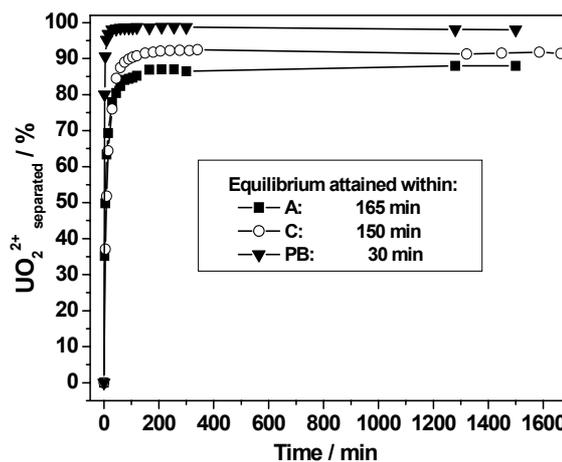


Figure 3: Separation of uranium from aqueous solution by calixarene modified textile (batches A, C, PB) as a function of time ($[UO_2^{2+}]_{\text{initial}} = 1 \times 10^{-6}$ M, $pH_{\text{equil.}} = 7.38 \pm 0.03$).

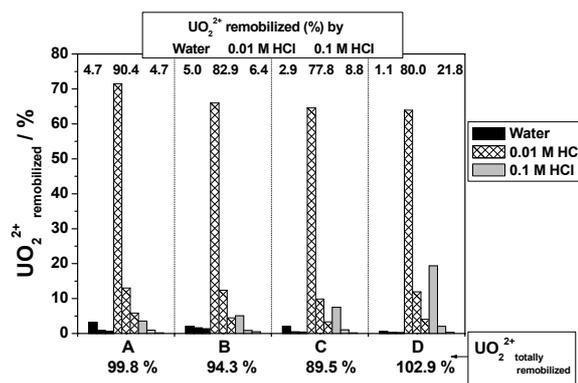


Figure 4: Remobilization of uranium from calixarene modified textile (batches A to D) by water, 0.01 M HCl and 0.1 M HCl.

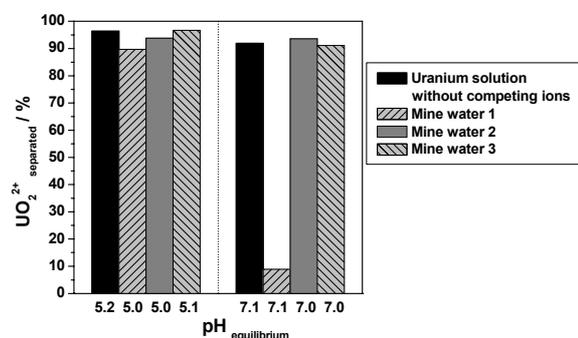


Figure 5: Uranium separation from a uranium solution without competing ions and from synthetic mine waters 1, 2 and 3 by calixarene modified textile (batch B) as a function of pH value ($[UO_2^{2+}]_{\text{initial}} = 1 \times 10^{-6}$ M).

tively, of the uranium present in the solution can be separated. That means, the textile filter material can be used for several uranium separation/remobilization cycles.

3.2 Uranium separation in the presence of competing ions

In order to test the separation capability of the calixarene modified textiles under real environmental conditions, the uranium separation from synthetic uranium mine waters was studied as a function of pH value and compared with that from uranium solutions without competing ions.

In table 2 and table 3, the composition and the uranium speciation, respectively, of the synthetic waters, used in this study, is given for pH 5 and pH 7. The uranium speciation was calculated with the geochemical computer code EQ3/6

(WOLERY 1992), based on the NEA TDDB (GRENTHE et al. 1992) with addition of the complexes $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) and $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (BERNHARD et al. 2001) and $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (AMAYRI 2002).

The mine water 1 contains in addition to uranium the competing ions sodium, potassium, calcium, magnesium, carbonate and sulphate. With regard to its chemical composition the mine water 1 resembles uranium contaminated seepage waters in the former uranium mining regions of East Germany. Figure 5 shows that at pH 5 the uranium separation from aqueous solution without competing ions is reduced by only 6 % due to the presence of competing ions in the mine water 1. That means, that the change of the uranium speciation from mainly UO_2^{2+} (68 %) in the absence of competing ions to mainly UO_2SO_4 (aq) (62 %) in the presence of competing ions (cf. table 3) has only a very small effect on the ura-

Table 2: Composition of synthetic mine waters at pH 5 and pH 7.

Component	Concentration / mmol/L		
	Mine water 1	Mine water 2	Mine water 3
Na^+	20	20	20
K^+	1.1	1.1	1
Mg^{2+}	11	12.4	11
Ca^{2+}	1.4	-	1.4
UO_2^{2+}	0.001	0.001	0.001
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	0.3 at pH 5; 6 at pH 7	0.5 at pH 5; 5 at pH 7	*; 0.07 at pH 7
SO_4^{2-}	19	19	21
Cl^-	-	-	2.8
Ionic strength / mol/L	0.05	0.05	0.06

* not detectable at pH 5

Table 3: Uranium speciation in a uranium solution without competing ions and in synthetic mine waters at pH 5 and pH 7 ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{initial}} = 1 \times 10^{-6}$ M).

Species	Without competing ions ^a		Mine water 1 ^b		Mine water 2 ^c		Mine water 3 ^{a,d}	
	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
UO_2^{2+}	68.2 %		18.1 %		18.0 %		18.0 %	
UO_2OH^+	19.3 %	1.3 %	5.0 %		5.0 %		4.9 %	1.0 %
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aq)	11.5 %	75.7 %	3.9 %		3.9 %		3.7 %	77.8 %
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	0.7 %							
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$		1.2 %						1.2 %
UO_2SO_4 (aq)			62.0 %		61.2 %		63.0 %	
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$			9.1 %		8.8 %		10.3 %	
$(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$		18.2 %						18.2 %
UO_2CO_3 (aq)		1.7 %	1.8 %		3.0 %	0.8 %		
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$		1.8 %		10.2 %		50.4 %		1.5 %
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$				11.7 %		47.2 %		
$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq)				75.0 %				
$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$				2.7 %				
$\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$						1.0 %		

^a p_{CO_2} : $10^{-3.5}$ atm

^c without calcium, high carbonate content

^b with calcium, high carbonate content

^d with calcium, low carbonate content

anium separation. However, at pH 7 the uranium separation is strongly reduced from 92 % to 9 % due to the presence of competing ions. This is attributed to the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) complex which is formed with 75 % in mine water 1 at pH 7. To verify the influence of calcium and carbonate ions on the uranium separation in mine water 1, the uranium separation from mine water 2 and 3 was studied.

In mine water 2 the calcium ions were replaced by magnesium ions, however, the carbonate content is comparable to that of mine water 1. At pH 7, the uranium separation from mine water 2 is comparable to that from the uranium solution without competing ions.

The same result was found for the mine water 3, which again contains calcium ions, however, has a very low carbonate content (it is comparable with the carbonate content in the uranium solution without competing ions and follows from the CO_2 content of the air ($p_{\text{CO}_2}: 10^{-3.5}$ atm)). For the experimental conditions applied in this study ($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{UO}_2^{2+}] = 1400$), the results show that calcium ions have only a competing effect in carbonate rich waters. At pH 5 the effect of calcium ions on the uranium separation is negligible. That means, the application of the calixarene modified textiles is possible even in calcium and carbonate rich waters in case the pH value is adjusted to pH 5 prior to the application of the textile material. Sodium, potassium, magnesium and sulphate ions influence the uranium separation by calixarene modified textiles neither at pH 5 nor at pH 7.

The remobilization of the uranium from the filter material which was previously loaded at pH 7 in the presence of competing ions (mine water 2) was again found to be quantitative with 98.9 %.

4 Conclusions

These first results have shown that calix[6]arene modified textiles are useful for remediation of uranium contaminated water. In our future studies we intend to optimize the amount of calixarene bound onto the textile material in order to increase the total amount of uranium that can be separated from aqueous solution.

In dependence on the specific requirements on-site the textile filter material can be used in batch or column operation. Especially for smaller remediation objects and for objects with lower contamination levels ($[\text{UO}_2^{2+}] \leq 1 \cdot 10^{-6}$ M) this method provides a lower cost alternative to con-

ventional water treatment methods. The applicability of this separation principle to further actinides is expected.

For a further improvement of the selectivity of the calixarene modified textile towards uranyl ions in real waters, calixarene derivatives with an enhanced selectivity towards uranyl ions should be fixed onto the textile material. Results of solvent extraction experiments showed that the selectivity towards uranyl ions in the presence of carbonate ions and competing metal ions (e.g., Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) is higher for the hexacarboxylate derivative of calix[6]arene-p-hexasulfonate (SHINKAI et al. 1986, 1987) as well as for calix[6]arenes bearing three carboxylate groups arranged in C_3 symmetry (ARAKI et al. 1993) or six hydroxamic groups (NAGASAKI & SHINKAI 1991) at the lower rim.

5 Acknowledgment

We thank the Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) for financial support (contract No. 0339917/3). Furthermore, we would like to thank B. Barz for assistance in laboratory work, U. Schaefer and D. Birnstein for ICP-MS, AAS and ion chromatography analyses and V. Brendler for uranium speciation calculations.

6 References

- AIHARA, T., GOTO, A., KAGO, T., KUSAKABE, K. & MOROOKA, S. (1992): Rate of adsorption of uranium from seawater with a calix[6]arene adsorbent. – *Separation Science and Technology*, **27**: 1655.
- AMAYRI, S. (2002): Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von Erdalkali-uranylcarbonaten $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; M: Mg, Ca, Sr, Ba. – *Wissenschaftl.-Technische Berichte, FZR-359*, Forschungszentrum Rossendorf.
- ARAKI, K., HASHIMOTO, N., OTSUKA, H., NAGASAKI, T. & SHINKAI, S. (1993): Molecular design of a calixarene-based super-uranophile with C_3 symmetry. High UO_2^{2+} selectivity in solvent extraction. – *Chem. Letters*, **5**: 829.
- BERNHARD, G., GEIPEL, G., BRENDLER, V., REICH, T., AMAYRI, S. & NITSCHKE, H. (2001): Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq.) species. – *Radiochim. Acta*, **89**: 511.

- GRAVETT, D.M. & GUILLET, J.E. (1996): Synthesis and photophysical properties of a novel water-soluble, calixarene-containing polymer. – *Macromol.*, **29**: 617.
- Grenthe, I., Fuger, J., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. & Wanner, H. (1992): *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Jansen, K., Buschmann, H.-J., Schollmeyer, E., Richter, A.M. & Keil, D. (2002): German-Patent No. 10210115.9 (08.03.2002).
- NAGASAKI, T. & SHINKAI, S. (1991): Synthesis and solvent extraction studies of novel calixarene-based uranophiles bearing hydroxamic groups. – *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1063.
- SCHMEIDE, K., BARZ, B., HEISE, K.H., BERNHARD, G. & GLOE, K. (2001): Solvent extraction of uranium(VI) by calix[6]arene. – In: FZR-318, Annual Report 2000. Forschungszentrum Rossendorf, Institute of Radiochemistry, Rossendorf 2001, p. 17.
- SCHMEIDE, K., HEISE, K.H., BERNHARD, G., KEIL, D., JANSEN, K. & PRASCHAK, D. (2004): Uranium(VI) separation from aqueous solution by calix[6]arene modified textiles. – *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261** (1): (in press).
- SHINKAI, S., KOREISHI, H., UEDA, K. & MANABE, O. (1986): A new hexacarboxylate uranophile derived from calix[6]arene. – *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **233**.
- SHINKAI, S., KOREISHI, H., UEDA, K., ARIMURA, T., MANABE, O. (1987): Molecular design of calixarene-based uranophiles which exhibit remarkably high stability and selectivity. – *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 6371.
- SHINKAI, S., KAWAGUCHI, H. & MANABE, O. (1988): Selective adsorption of UO_2^{2+} to a polymer resin immobilizing calixarene-based uranophiles. – *J. Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, **26**: 391.
- WOLERY, T.J. (1992): EQ3/6. A software package for the geochemical modeling of aqueous systems. – Report UCRL-MA-110662. Part I. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA.
- Yan, Z., Xiangzhu, X., Yuqi, F., Silu, D. & Jianqing, Q. (2000): Preparation and nuclear magnetic resonance characterizations of a silica-bound calix[4]arene stationary phase. – *Acta Physico-Chimica Sinica*, **16**: 65.



Untersuchungen zur Rückhaltung von Uran in Wetlands

Angelika Schöner¹, Martin Sauter², Georg Büchel³

¹ Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Geowissenschaften, Hydrogeologie, Burgweg 11, 07749 Jena, Email: angelika.schoener@uni-jena.de

² Georg-August-Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum, Angewandte Geologie, Goldschmidtstr. 3, 37077 Göttingen

³ Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Burgweg 11, 07749 Jena

Die Behandlung schadstoffbelasteter Sickerwässer mit sog. passiven Systeme, welche keinen oder nur einen geringen Wartungsaufwand erfordern, ist in Bergbaugebieten eine vielversprechende Alternative zur technologischen Wasserbehandlung. Zum Einsatz kommen z. B. Wetlandssysteme für Sicker- und Oberflächenwasser oder reaktive Wände im Grundwasser. Diese Studie richtet sich auf die Entfernung des toxischen Spurenelementes Uran aus Bergbauwässern und dessen Fixierung in Wetlandmilieus. Die geochemischen Untersuchungen inkl. TRIS-Extraktionen und Bindungsformanalysen wurden im Kontext mit der erfolgten Festlegung von Uran an Substraten natürlicher Wetlands im ehemaligen ostdeutschen Uranbergbaugebiet durchgeführt. In Kombination mit zum Teil noch ausstehenden Untersuchungen und einer ausführlichen Literaturstudie ist das Ziel, Empfehlungen für die Ausführung künstlicher Wetlands zur Uranrückhaltung auszusprechen.

1 Einleitung

Mit Uran belastete Grund- und Sickerwässer sind ein bekanntes Phänomen in der Umgebung von ehemaligen Uranbergbaugebieten. Da dieses toxische Element über längere Zeiträume in niedrigen Konzentrationen in den dort anfallenden Bergbauwässern auftritt, ist die Wasserbehandlung mittels konventioneller Technologien aufwändig. Alternative, sog. passive Systeme zur Entfernung von Uran aus der Wasserphase bieten entscheidende Vorteile hinsichtlich Kosten- und Wartungsaufwand. Dazu zählen z. B. reaktive Barrieren (PRB) und Wetlands. Der Begriff „Wetland“ beschreibt in diesem Zusammenhang natürliche und künstlich angelegte Feuchtgebiete, vergleichbar mit Pflanzenkläranlagen.

In natürlichen aquatischen Systemen ist Uran in Abhängigkeit von den Redoxbedingungen in 4- oder 6-wertiger Form stabil. Unter reduzierenden Bedingungen liegt Uran in nahezu unlöslichen U(IV)-Verbindungen vor. Oxidierte, sechswertige U(VI)-Verbindungen sind dagegen leicht löslich. Sie werden in der Wasserphase als Uranyl-Ion (UO_2^{2+}) meist in Form von Komplexverbindungen transportiert. Die Reduktion von U(VI) zu U(IV) bewirkt eine Uran-Fällung als stabile Sekundärminerale, die bei erneutem Wechsel zu oxidativen Verhältnissen nur bedingt wieder gelöst werden. Die (einer Sorption nach-

folgende) reduktive Uranfällung im Substrat eines Wetlands sollte somit eine Möglichkeit sein, den Schadstoff Uran aus Bergbauwässern zu eliminieren und unter anaeroben Bedingungen dauerhaft zu fixieren. Hinsichtlich der dafür notwendigen Redoxbedingungen findet man widersprüchliche Angaben (z. B. FRANCIS et al. 1994; ABDELOUAS et al. 1998; DUFF et al. 1999). Darüber hinaus bleibt zu untersuchen, ob in natürlichen Wetlands, welche als Maßstab für die Errichtung künstlicher Wetlands gelten können, die chemische Reduktion von Uran überhaupt den maßgeblichen Festlegungsmechanismus darstellt.

In diesem Beitrag werden einige Ergebnisse eines Promotionsvorhabens präsentiert, das Gelände- und Laboruntersuchungen zur Uranrückhaltung in Wetlands beinhaltet. Ein weiterer Schwerpunkt des laufenden Vorhabens liegt auf einer ausführlichen Literaturstudie hinsichtlich einer Bewertung der relevanten Rückhalteprozesse.

2 „Wetland-Uran-Projekte“

Geochemische Prozesse, die die Mobilisierung und Ausbreitung von Uran im aquatischen Milieu steuern, sind Inhalt zahlreicher internationaler Untersuchungen. Demgegenüber wurde der generelle Einsatz künstlicher Wetlands nur in

einer relativ begrenzten Anzahl von Studien thematisiert, die sich überwiegend mit der Behandlung von sauren, eisenreichen Bergbauwässern befassen. Die Kombination beider Themen, der Versuch der Uranrückhaltung mit künstlichen Wetlands, wurde bisher kaum behandelt (z. B. SHINNERS 1996; DUSHENKOV 1997; VESELIĆ et al. 2002). Allgemein beinhaltet die Mehrheit der bisher publizierten Projekte, die i.w.S. das Thema „Uranakkumulation in Wetlands“ aufgreifen, Untersuchungen natürlicher Wetlands bzw. Wetlandssubstrate, v. a. auch im Hinblick auf Lagerstätten erkundung oder Endlagerthematik (z. B. OWEN & OTTON 1995). Die darin enthaltenen Daten zeigen, dass Uran-Rückhaltung in Wetlands mit organischen, aber auch anorganischen Substraten prinzipiell funktioniert. Bei der Bewertung der Prozesse zur Uran-Fixierung handelt es sich vielfach um Vermutungen, da die maßgeblichen Mechanismen i.d.R. nicht eingehender untersucht wurden. Rund ein Dutzend der Projekte konzentriert sich auf die Konstruktion künstlicher Wetlands zur Behandlung von komplex belasteten Bergbauwässern, die u.a. Uran enthalten. Eine langfristige Anwendung künstlicher Wetlands zur Rückhaltung von Uran ist bisher nicht zufrieden stellend gelungen, v. a. aufgrund unerwünschter Begleiterscheinungen (z. B. hohe Ammoniakentwicklung; VESELIĆ et al. 2002) oder aber nachlassender Reinigungsaktivität innerhalb weniger Monate, deren Ursachen unklar sind. Die Prozesse, die die Immobilisierung von Uran steuern, sind nach wie vor ungeklärt, zumal deren zielgerichtete Untersuchung vielfach nicht im Mittelpunkt der Studien gestanden ist.

3 Standortuntersuchungen an natürlichen Wetlands

Im Rahmen eines Promotionsprojektes konnten natürlich entstandene, Uran-akkumulierende Wetlands auf dem Sanierungsgebiet des ehemaligen Uranbergbaus der Wismut GmbH beprobt werden. Es wurden insgesamt mehr als 20 Standorte im Bereich des ehemaligen ostthüringischen Uranbergbaugesbietes um Ronneburg, auf denen sich Wetlands natürlich gebildet haben, hydrogeologisch erkundet. Davon wurden 10 Wetlands hydrogeochemisch beprobt. Die Untersuchung der Boden- und Wasserproben zielte darauf, das Rückhaltevermögen dieser Wetlands für Uran zu beurteilen. Zusammengefasst ist Uran in den mineralischen Bodenhorizonten der untersuchten Feuchtflächen im Vergleich zu den Oberböden der Umgebung nicht angereichert.

Die Beobachtungen und Analysenergebnisse deuten darauf hin, dass dort keine geeigneten Rahmenbedingungen vorliegen, um Uran quantitativ aus der Wasserphase abzureichern und im Wetlandmilieu festzulegen.

Im Umkreis der ehemaligen Uranerzaufbereitung bei Seelingstädt und Zwickau konnten jedoch drei organikreiche Wetlands erkundet werden, in denen Uran seit Beginn der industriellen Erzaufbereitung vor rund 40 bis 50 Jahren deutlich akkumuliert wurde. Dort bot sich eine weiterführende Untersuchung der Redoxbedingungen und hydrogeochemischen Verhältnisse an. An diesen drei Standorten in Thüringen und Sachsen erfolgte eine hydrogeochemische Bestandsaufnahme mit detaillierter Charakterisierung von Sediment- und Wasserproben.

4 Untersuchungsstandorte

Zwei der drei ausgewählten Standorte enthalten sog. „volunteer wetlands“, die dadurch entstanden sind, dass während des aktiven Uranbergbaus in das Grund- und Sickerwasserregime eingegriffen wurde. Diese kleinen Feuchtgebiete mit wenigen m² großen, freien Wasserflächen sind jeweils am Dammfuß von industriellen Absetzanlagen entwickelt. Kleine Gerinne als Hauptlieferanten des Sickerwassers können als relativ gut definierter Zu- und Abstrom der Wetlands angesehen werden. Das dritte Wetland ist ein Waldgebiet mit bis zu 50 cm mächtigen Torfarealen. Auch hier stellt ein Bach, der in unmittelbarer Nähe entspringt, den Zu- und Abstrom des beprobten Wetlands dar. Aus diesen drei natürlich entstandenen Wetlands wurden Sedimentkerne (40–80 cm Länge) entnommen und im Gelände in Schutzgas-Boxen in visuell unterscheidbare Horizonte unterteilt, wodurch 22 Sedimentproben gewonnen werden konnten. Wasserproben wurden aus den Zu- und Abströmbereichen der Wetlands an mehreren Stichtagen entnommen. Zeitgleich erfolgten physikochemische Untersuchungen vor Ort. Die Standortbeprobung kann genutzt werden, um den Einfluss der Wetlands auf das Grundwasser zu beschreiben und die Uran-Immobilisierung zu quantifizieren.

5 Tiefenprofile der Uranverteilung

Aus der Analyse von Substrat und Porenwasser wurden u.a. Tiefenprofile der Uranverteilung erstellt und Anreicherungsfaktoren errechnet. Die Konzentration von Uran im Abstrom der

Wetlands ist jeweils niedriger als die Zustromkonzentration. Im Substrat ist Uran im Vergleich zum Porenwassergehalt bis zu 2000-fach angereichert. Diese Anreicherung steht jedoch nicht in direktem Zusammenhang mit den analysierten Gehalten an organischer Substanz (C_{org}) sowie den im Substrat und Porenwasser gemessenen Redoxpotentialen. Laut dieser Eh-Messungen könnte Uran in zwei Standorten prinzipiell chemisch reduziert und ausgefällt worden sein. Jedoch findet man die höchsten Urankonzentrationen in den Horizonten, in denen das gemessene Redoxpotential keine Reduktion von Uran zulässt. Paradoxerweise ist das meiste Uran auch in dem Wetland festgelegt, in dem bei der Beprobung weder anaerobe noch anoxische Bedingungen vorlagen. Diese widersprüchlichen Beobachtungen könnten auf folgende Ursachen zurückzuführen sein:

- 1) Die elektrochemischen Eh-Messungen sind nicht verlässlich (s. u.), oder
- 2) Uran wurde nicht in reduzierter Form immobilisiert.

Um weiterführende Aussagen zu den Milieubedingungen treffen zu können, wurden Extraktionen des anorganischen Schwefels durchgeführt (s. u.). Deren Ergebnisse zeigen, dass in den Wetlands substraten wenig Disulfidschwefel fixiert wurde. Das kann als Hinweis gewertet werden, dass mikrobiologische Sulfatreduktion in den Wetlands bisher keine dominante Rolle gespielt hat. Zur Aufklärung der Art der Uranimmobilisierung (z. B. Sorption, Reduktion) dienen Bindungsformanalysen, die an den Sedimenten der 22 Untersuchungshorizonte erfolgten. Sie sind an dem Protokoll von MILLER et al. (1986) orientiert. Die noch ausstehenden Analysendaten können zeigen, mit welchen Bodenfraktionen Uran konkret assoziiert ist. Zudem kann in den einzelnen Extraktionslösungen die Assoziation von Schwefelspezies mit reduzierten Schwermetallphasen untersucht werden.

An der vertikalen Verteilung von Uran in den untersuchten Profilen ist auffällig, dass die höchsten Urankonzentrationen in den obersten 20 cm des Wetlands substrates auftreten und darunter um 75 bis 90 % abnehmen, obwohl z. B. eines der Wetlands bis in 50 cm Tiefe homogen aus Torfmoosen aufgebaut ist. Das legt die Vermutung nahe, dass eine Kontaktzone intensiven Austausches zwischen Wasser und Wetlandsubstrat auf oberflächennahe Bereiche beschränkt ist. Aus dem implizierten Strömungsmuster, einer Durchströmung der obersten Dezi-

meter des Wetlandsedimentes, könnte die beobachtete Urananreicherung resultieren. Ähnliche Beobachtungen machten EGER et al. (1980) bei der Fixierung von Nickel und Kupfer aus Sickerwässern in Wetlandsedimenten.

6 Hydrochemie

Nach den ermittelten Redoxwerten (elektrochemische Eh-Messungen) und den jeweils gemessenen pH-Werten zu urteilen, müsste in den meisten der untersuchten Horizonte thermodynamisch eine Reduktion von Uran erfolgen. Gleichgewichtsberechnungen mit Hilfe des Modellierwerkzeuges Phreeqc auf Grundlage horizontweiser Porenwasseranalysen liefern für einzelne Horizonte eine Übersättigung oxidierter und reduzierter Uranminerale. So würden beispielsweise an einem der Standorte rein thermodynamisch in einer Tiefe von 8 bis 12 cm unter der Substratoberfläche folgende Uranpräzipitate auftreten: Na-Autunit ($Na_2(UO_2)_2(PO_4)_2$), Schoepit ($UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$), $(UO_2)_3(PO_4)_2$, Pechblende (UO_2), und Coffinit ($USiO_4$). Weitere Untersuchungen mit REM (Rasterelektronenmikroskop + Mikrosonde) und XPS (Röntgenspektrometrie) brachten diesbezüglich jedoch keinen positiven Befund.

So konnte mit diesen Methoden bisher in keiner der Proben Uran nachgewiesen werden. Das kann zum einen darin begründet sein, dass die gerätetechnische Nachweisgrenze für Uran nicht überschritten wurde bzw. die Uranpräzipitate zu klein waren, um sie mittels REM zu detektieren. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass die Präzipitation von Uranmineralen kinetisch nicht möglich war.

Um die Immobilisierungsfaktoren für Uran einzuengen, wurde z. B. Hinweise auf Sorption durch Korrelation der Urankonzentrationen mit pH-Werten und möglichen Liganden untersucht. Die stärkste Sorption des Uranylkations an Oberflächen findet bei schwach sauren bis neutralen pH-Werten statt (z. B. DUFF & AMRHEIN 1996). Bei niedrigeren pH-Werten wird Uran v.a. als freies oder komplexiertes Uranylion in der Lösung transportiert (z. B. LANGMUIR 1978). Eine Rolle spielt dabei die Konzentration möglicher Liganden im Porenwasser, sowie die Qualität und Quantität sorbierender Oberflächen im Substrat bzw. im kolloidalen Bereich. Im Vergleich der drei untersuchten Wetlands sind aus den Korrelationen keine eindeutigen Ergebnisse ableitbar, die dominante Uranassoziationen mit speziellen Liganden implizieren.

7 Schwefelextraktion (TRIS)

In die untersuchten Wetlands fließen Sickerwässer mit hohen bis sehr hohen Sulfatgehalten ein. Dennoch kann daraus keine verlässliche Vorhersage über die Schwefelgehalte der Sedimente getroffen werden (URBAN 1994). Abhängig von den herrschenden Redoxbedingungen nimmt Schwefel Wertigkeiten von $-II$ bis $+VI$ an, woraus unterschiedliche mineralische und organische Verbindungen resultieren: Sulfide ($-II$), elementarer Schwefel (0), Thiosulfate ($+II$), Sulfite ($+IV$) und Sulfate ($+VI$).

Aus den Anteilen der unterschiedlichen Schwefelspezies kann auf die jeweils vorliegenden Redoxbedingungen rückgeschlossen werden. Diese indirekte Ermittlung des Redoxzustandes hat gegenüber eines direkten Eh-Messverfahrens mittels Redoxelektroden den Vorteil, dass die Schwierigkeiten der elektro-chemischen Potentialbestimmungen (z. B. Dauer der Gleichgewichtseinstellung) umgangen werden können. So wurde an den untersuchten Wetlands als ein Ergebnis der horizontweisen Eh-Messung (WTW-Handmessgerät) im Gelände sowie im frisch zentrifugierten Porenwasser festgestellt, dass die ermittelten Redoxpotentiale in keinem Zusammenhang stehen mit den tatsächlich vorgefundenen Corg-Gehalten, Mineralphasen und Redoxpaaren in der Lösung, aus denen ebenfalls das Redoxmilieu abgeleitet werden kann. Es ist daher davon auszugehen, dass mit elektrochemischen Potentialmessungen in diesen Milieus trotz 20-minütiger Messdauer keine relevanten Eh-Werte ermittelt werden können. Diese Problematik wurde ebenfalls durch SCHULTE-EBBERT & HOFMANN (2000) bei Langzeit-Redoxmessungen in anaerobem Milieu beschrieben, als sich nach 60 Stunden Messzeit kein stabiles Gleichgewicht eingestellt hatte.

Um die vorherrschenden Redoxbedingungen in uranführenden Wetlands aus den ehemaligen ostdeutschen Uranbergbaugebieten verlässlicher zu ermitteln, wurde daher eine Schwefelspeziation an Profilen in rezenten Wetlandsedimenten vorgenommen und die Assoziation von Sulfid-schwefel und reduzierten Schwermetallphasen untersucht. Die Schwefel-extraktion erfolgte sequentiell, wodurch beim angewendeten Verfahren drei inorganische Schwefelfraktionen bestimmt werden konnten: AVS (acid volatile sulfur = Monosulfidschwefel und freies Sulfid als H_2S), CRS (chrome reducible sulfur = Disulfidschwefel und S^0) und DMFS (Dimethylformamid-extrahierbarer Schwefel: S^0). Das Extrak-

tionsverfahren orientiert sich an CANFIELD (1989), FOSSING & JØRGENSEN (1989) und HSIEH & YANG (1989).

Zusammengefasst lassen sich die Milieubedingungen in den drei untersuchten Wetlands anhand der Schwefelspeziation deutlich unterscheiden. Bei zwei Standorten dominieren beim anorganischen Schwefel die reduzierten Schwefelspezies (AVS, CRS), was auf Pyritbildung hinweist. An einem Standort ist nur wenig Schwefel anorganisch festgelegt, wobei elementarer Schwefel (DMFS) überwiegt. Dieser bildet sich z. B. durch mikrobielle Oxidation von H_2S , ist aber auch als Zwischenstufe der Pyritgenese anzusehen. In allen drei Wetlands beträgt der anorganisch fixierte Schwefel nur einen Bruchteil des gesamten, festgelegten Schwefels (v.a. S_{org}). Vereinfachend kann davon ausgegangen werden, dass sich bisher keine langanhaltenden, sulfatreduzierenden Bedingungen mit quantitativer Pyritbildung eingestellt hatten. Da anzunehmen ist, dass verschiedene Reduktionsbereiche in zeitlicher Variabilität durchlaufen werden (z. B. FIEDLER 1997), und die Uranreduktion vielfach in den Bereich der Sulfatreduktion eingeordnet wird (LOVLEY & PHILLIPS 1992; BARNES & COCHRAN 1993; DUFF et al. 1999), kann gefolgert werden, dass die Reduktion von Uran in diesem Milieu keine bedeutende Rolle spielen kann.

8 Vorläufiges Fazit der Standortuntersuchungen, Ausblick

Anhand der bisherigen Auswertung der Standortuntersuchungen sind folgende Aussagen möglich:

- Uran ist nach vorläufigen Berechnungen in einigen Porenwasser-Horizonten der untersuchten Wetlands thermodynamisch übersättigt.
- Der Standort mit den niedrigsten Gehalten an C_{org} weist die geringste Uran-Anreicherung auf. Dagegen treten in Horizonten mit den höchsten Gehalten an C_{org} nicht die höchsten Uran-Konzentrationen auf. Generell ist in den untersuchten Sedimentprofilen keine Korrelation zwischen C_{org} - und Urangehalt erkennbar. Das kann bedeuten, dass der Gehalt an organischem Kohlenstoff für die Rückhaltung von Uran nicht die entscheidende Rolle spielt. Aus der Bindungsformanalyse (Analysendaten werden erwartet) wird abzuleiten sein, in welchem Ausmaß

Uran mit der organischen Bodenfraktion assoziiert ist. Es ist geplant, daran Untersuchungen zur Differenzierung der organischen Substanz (u. a. Art der Huminstoffe) anzuschließen.

- Uran ist überwiegend in den obersten 20 cm im Substrat der Wetlands angereichert. Mögliche Ursachen dafür (z. B. Strömungspräferenzen, Urananreicherung durch Pflanzenbiomasse, mikrobielle Besiedlung) sind zu klären.
- Direkte Redoxmessungen in den untersuchten Standorten sind nicht interpretierbar und liefern im Vergleich zu anderen physikochemischen und mineralogischen Parametern paradoxe Messwerte. Das Redoxmilieu ist durch Kombination von Analyseergebnissen aus anorganischer Schwefelextraktion, sequentieller Extraktion und Röntgendiffraktometrie (Analysendaten werden erwartet) besser beschreibbar.
- In dem Wetland-Horizont, in dem das meiste Uran fixiert ist, ist Uran-Reduktion als Anreicherungsprozess auszuschließen (ableitbar aus O₂-Gehalt und indirekt ermitteltem Redoxmilieu). Wahrscheinlich sind dagegen physikochemische Wechselwirkungen für die Fixierung von Uran am Torfsubstrat verantwortlich (z. B. IDIZ et al. 1986). Nähere Aussagen dazu ermöglichen die noch ausstehenden Analyseergebnisse.

9 Dank

Wir bedanken uns bei der Wisutec GmbH für die Möglichkeit der Standortbeprobung. Ein besonderer Dank geht an das Umweltforschungszentrum (UfZ) Magdeburg, Dr. K. Friese, Dr. E. Bozau, C. Völkner, für die Ermöglichung der TRIS-Extraktionen.

Das Vorhaben wurde partiell durch das Thüringer Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst gefördert.

10 Literatur

- ABDELOUAS, A., LUTZE, W. & NUTALL, E. (1998): Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. – *J. Cont. Hydr.*, **34**: 343–361.
- BARNES, C.E. & COCHRAN, J.K. (1993): Uranium geochemistry in estuarine sediments: controls on removal and release processes. – *Geochim. – Cosmochim. Acta*, **57** (3): 555–569.

CANFIELD, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 619–632.

DUFF, M.C. & AMRHEIN, C. (1996): Uranium(VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**: 1393–1400.

DUFF, M.C., HUNTER, D.B., BERTSCH, P.M. & AMRHEIN, C. (1999): Factors influencing uranium reduction and solubility in evaporation pond sediments. – *Biogeochemistry*, **45**: 95–114.

DUSHENKOV, S., VASUDEV, D., KAPULNIK, Y., GLEBA, D., FLEISHER, D., TING, K.C. & ENSLEY, B. (1997): Removal of uranium from water using terrestrial plants. – *Env. Sci. Technol.*, **31**: 3468–3474.

EGER, P., LAPAKKO, K. & OTTERSON, P. (1980): Trace metal uptake by peat: Interaction of a white cedar bog and mining stockpile leachate. – *Proc. 6th Intern. Peat Congress, Duluth, Minnesota, U.S.A., 17-23 August 1980*, 542–547.

FIEDLER, S. (1997): In-situ-Langzeitmessungen des Redoxpotentials in hydromorphen Böden einer Endmoränenlandschaft im württembergischen Alpenvorland. – *Hohenheimer Bodenkundliche Hefte*, **42** (Stuttgart).

FOSSING, H. & JØRGENSEN, B.B. (1989): Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. – *Biogeochemistry*, **8**: 205–222.

FRANCIS, A.J., DODGE, C.J., LU, F., HALADA, G. & CLAYTON, C.R. (1994): XPS and XANES studies of uranium reduction by *Clostridium* sp. – *Env. Sci. Technol.*, **28**: 636–639.

HSIEH, Y.P. & YANG, C.H. (1989): Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. – *Limnol. Oceanogr.*, **34**: 1126–1130.

IDIZ, E.F., CARLISLE, D. & KAPLAN, I.R. (1986): Interaction between organic matter and trace metals in a uranium rich bog, Kern County, California, U.S.A.. – *Appl. Geochem.*, **1**: 573–590.

LANGMUIR, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. – *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **42**: 547–569.

LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J. (1992): Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. – *Appl. Environ. Microbiol.*, **58** (3): 850–856.

- MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W. & KORNEGAY, E.T. (1986): Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure. – *J. Environ. Qual.*, **15** (1): 69–72.
- OWEN, D.E. & OTTON, J.K. (1995): Mountain wetlands: efficient uranium filters - potential impacts. – *Ecol. Eng.*, **5**: 77–93.
- SCHULTE-EBBERT, U. & HOFMANN, T. (2000): Measurements of redox potentials in groundwater investigations at the test site “Hengsen Island”. – In: SCHÜRING, J., SCHULZ, H.D., FISCHER, W.R., BÖTCHER, J. & DUIJNISVELD, W.H.M. [eds] (2000): *Redox: Fundamentals, Processes, and Applications*. – 251 S., 110 Fig., 21 Tab; Springer (Berlin).
- SHINNERS, S. (1996): An overview of the application of constructed wetland filtration at ERA Ranger Mine. *Engineering Tomorrow Today – The Darwin Summit*. – The National Conference of the Institution of Engineers, Australia, Darwin, NT, 21-24 April 1996.
- URBAN, N.R. (1994): Retention of Sulfur in Lakes. – In: BAKER, L.A. [ed.] (1994): *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. – *Advances in Chemistry*, **237**: 627 S.; American Chemical Society (Washington DC).
- VESELIČ, M., GANTAR, I., KARAHODŽIČ, M. & GALIČIČ, B. (2002): Towards passive treatment of uranium mine waters. – In: Prokop, G. [ed.] (2002): *Proceedings of the 1st IMAGE-TRAIN Cluster Meeting, Karlsruhe, Germany, 7-9 November 2001*. Federal Environment Agency, Austria.

Gefährdungsminderung durch Untergrundbehandlung

Ralph Schöpke

BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, Siemens Halske Ring 8, Cottbus, E-Mail: schoepke@tu-cottbus.de

Zur Abwehr von Gefährdungen durch potenziell saure Grundwasserströme in der Bergbaufolgelandschaft wurde eine Untergrundbehandlung über induzierte Sulfatreduktion entwickelt. Dazu wurden Sanierungsversuche an einem Standort im Südanstrom des Senftenberger Sees, der bergbauversauertes Grundwasser führt, erfolgreich durchgeführt. Die quer zur Grundwasserströmung abfließenden substratangereicherten Wasserwolken reagieren auf dem weiteren Fließweg. Longitudinale und transversale Dispersionsvorgänge sorgen für die Verteilung des eingetragenen Substrates in die angrenzenden Wasserschichten. Die Versuche zeigten, dass bei niedrigeren pH-Werten längere Einarbeitungszeiten bis zum Erreichen der Eisensulfidfällung erforderlich sind. Die maximale Wirkung wurde dabei durch die Menge fällbaren Eisens begrenzt. Für die Auswahl und Genehmigung von alternativen Substraten wurden Kriterien entwickelt. Die Genehmigungsfähigkeit der Produkte muss von den zuständigen Behörden noch eingeschätzt und bewertet werden.

1 Einleitung

Der Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus bearbeitete gemeinsam mit dem GFI Dresden das Forschungsprojekt:

Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees

Ausgangspunkt ist der ansteigende Wasserspiegel im Sedlitzer See, dessen zukünftiger Wasserspiegel über dem des Senftenberger Sees liegen wird. Damit verbunden ist, dass bereichsweise potenziell saures Kippengrundwasser den Senftenberger See aus dem Norden anströmen wird. Dort fließt gegenwärtig noch Wasser in Richtung Sedlitzer See ab (Strömungsumkehr). Das von GFI (2003) bearbeitete Teilprojekt belegte, dass das befürchtete Horrorszenario (DGFZ/BTUC 2000)) noch etwas auf sich warten lässt und dadurch noch ausreichend Zeit zu einer geordneten Gefahrenabwehr besteht.

Mit dem hier vorgestellten, von der BTU bearbeiteten Teilprojekt 2, *Gefährdungsminderung durch Maßnahmen zur Untergrundbehandlung des nördlich den Senftenberger See zuströmenden Grundwassers*, wurde eine Untergrundsulfatreduktion entwickelt und an einem Versuchsstandort im bereits jetzt versauerten Südanstrom erfolgreich getestet.

2 Theoretische Grundlagen

Die Acidität von Grund- und Oberflächenwasser wird über das Neutralisationspotenzial NP nach Gleichung 1 quantifiziert, das die säurebildende Wirkung von Eisen, Aluminium und Manganionen mit berücksichtigt (SCHÖPKE 1999).

$$NP \approx K_{S_{4,3}} - 3 \cdot c_{Al^{3+}} - 2 \cdot c_{Fe^{2+}} - 2 \cdot c_{Mn^{2+}} \quad (1)$$

Das Neutralisationspotenzial eignet sich zur Definition von Sanierungszielen und zum Vergleich verschiedener Sanierungsverfahren. Die Säuremenge von $NP = -1$ mol entspricht einem Kalkbedarf von 28g CaO bei der chemischen Neutralisation. Abbildung 1 stellt die im Kippengebirge ablaufenden Reaktionen vereinfacht in der $(-NP/c_{SO_4})$ -Ebene dar. Das Kippengrundwasser entsteht aus Niederschlagswasser durch Eintrag saurer Pyritverwitterungsprodukte, Pufferung durch Calcitlösung, Ionenaustausch u.a. Mineralverwitterungsreaktionen, sowie Gipsausfällung. Beim Eintritt dieses Wassers in den Tagebausee sinkt durch Oxidation und Hydrolyse des Eisen(II) der pH-Wert stark ab, wobei sich aber das Neutralisationspotenzial nicht ändert.

Daneben sind zwei Sanierungsstrategien eingezeichnet. Durch Mischung mit gepuffertem Wasser (Fremdflutung) entsteht, je nach Mischungsverhältnis, ein Wasser auf der in Abbildung 1 eingezeichneten Verbindungsgeraden zwischen Grundwasser und dem gepufferten Wasser. Durch mikrobielle Sulfatreduktion und Fällung

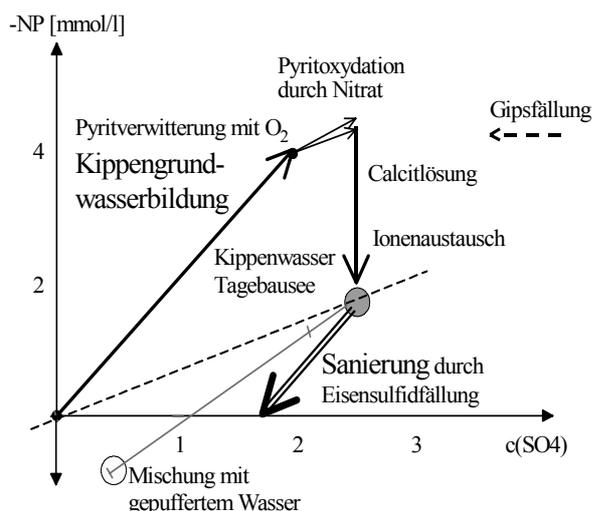
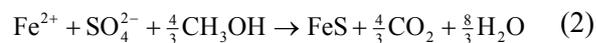


Abb. 1: Darstellung der verschiedenen, das negative Neutralisationspotenzial (-NP) beeinflussenden Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration bei der Bildung eines Kippen-(grund)wassers aus ionenarmem Niederschlagswasser. Die Genese der Wässer verläuft in Pfeilrichtung.

des Eisen(II) als Sulfid wird die Pyritverwitterung teilweise umgekehrt.

Die Gruppe der Bakterien, die Sulfate als Elektronenakzeptoren verwenden, werden sulfatreduzierende Bakterien (SRB) genannt und nutzen niedermolekulare Verbindungen, wie z. B. Lactat, Pyruvat, Formiat, Malat, Acetat, Ethanol, Methanol u.a. als Kohlenstoffquelle. Der optimale pH-Wert für SRB liegt im Bereich von 6,5 bis 7,5.

Mit Methanol als Substrat läuft die Sulfatreduktion nach Gleichung (2) ab.



Wenn nicht ausreichend gelöstes Eisen zur Verfügung steht, werden ggf. Eisenhydroxide gelöst oder es entsteht unerwünschter Schwefelwasserstoff. Die reduktive Behandlung von saurem Tagebauseewasser wird häufig durch das verfügbare Eisen limitiert. Die Sanierungsreaktionen laufen relativ unabhängig von den gewählten Anfangsbedingungen in zwei wesentlichen Stabilitätsbereichen ab:

- Sulfatreduktion unter Bildung hoher Schwefelwasserstoffkonzentrationen mit beginnender Eisensulfidfällung. Bereits eine sehr niedrige Kationenaustauschkapazität $\text{KAK} = 4 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ kann unter diesen Bedingungen zu erheblichen Verzögerungen der Einarbeitung führen.

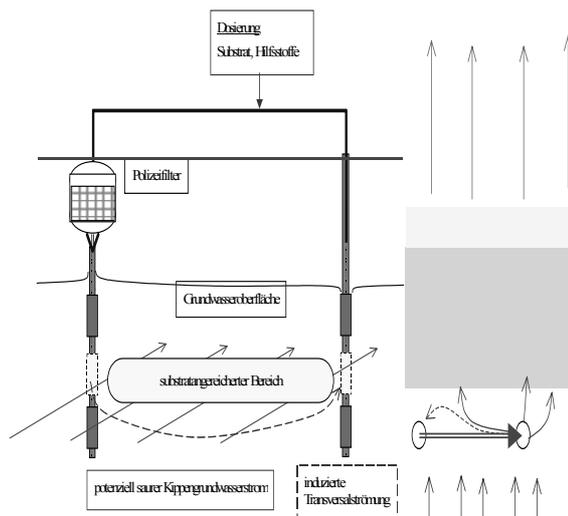


Abb. 2: Infiltrationsanlage INFILT® quer zur Grundwasserströmung und Aufsicht.

- Stabile Sulfatreduktion unter Fällung von Eisensulfid und Siderit, ggf. auch Calcit. Dabei kann die Hydrogencarbonatkonzentration auf mehrere $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ steigen, wobei Sulfid-schwefel kaum noch nachweisbar ist.

3 Durchführung von Sanierungsversuchen

Ein potenziell saures Grundwasser liegt im Nordanstrom des Senftenberger Sees in den nächsten Jahren noch nicht vor. Die Sanierungsversuche wurden deshalb an einem Standort im Südanstrom des Senftenberger Sees, der bergbauversauertes Grundwasser führt, erfolgreich durchgeführt. Die aktive Versuchsphase begann im März 2002 und reichte bis September 2003. Als Substrat wurde Methanol eingesetzt. Die auch nach der aktiven Versuchsphase noch nachgewiesenen Sanierungseffekte werden noch bis Juni 2004 beobachtet.

Das Substrat wurde quer zur Grundwasserströmung durch Kombinationen von Förder- und Schluckbrunnen (6 m Abstand) intermittierend eingemischt (siehe Abbildung 2). Der dadurch erzeugte Untergrundreaktor hatte eine Querschnittsfläche von ca. 50 m^2 . Die Sanierungsreaktionen setzten auf der weiteren Fließstrecke bis zum 16 m entfernten Multilevelpegel ein.

Tab. 1: Wasserbeschaffenheiten vor und nach dem Untergrundreaktor.

Parameter		Zustrom- beschaffenheiten		saniert mit Resteisen	Eisenmangelbereich
		von ...	bis		
pH	1	4,40	4,30	5,26	6,2
K _{S4,3}	mmol·L ⁻¹	<0,1	0	0,46	2,8
Fe	mg·L ⁻¹	180	120	102	<1
Sulfid-S	mg·L ⁻¹	<0,01	<0,01	<5	60
SO ₄	mg·L ⁻¹	1 900	1 100	1 200	600
NP ^a	mmol·L ⁻¹	-7,3	-4,8	-2,2	+2
Entsäuerungseffekt ΔNP _≈	mmol·L ⁻¹	●-----●----->		5	7
stöchiometrischer Methanolbedarf	g·m ⁻³			240	333

Der eingezeichnete Polizeifilter, der noch nicht Bestandteil der Versuchsanlage war, hat die Aufgabe, den Filterbereich des Schluckbrunnens vor möglichen Ausfällungen zu schützen. Durch Eintrag von Sauerstoffspuren, pH-Verschiebung durch Entgasung oder Reaktionen des zudosierten Substrates mit dem stark eisenhaltigen Grundwasser entsteht bei der Infiltration eine erhöhte Kolmationsgefahr.

Bei dem relativ niedrigen Grundwasser-pH-Wert benötigten die im Aquifer vorhandenen sulfatreduzierenden Bakterien eine mehrmonatige Einarbeitungszeit, bis erste Sanierungsreaktionen beobachtet werden konnten. Darüber hinaus mussten auch Stickstoff und Phosphor als Nährstoff zugegeben werden.

4 Ergebnisse der Sanierungsversuche

In dem heterogenen gewachsenen Grundwasserleiter floss das potenziell saure Grundwasser in einer 5 bis 8 m mächtigen Schicht, die behandelt wurde. Deshalb wurde der Sanierungseffekt nur an den in dieser Schicht liegenden Messstellen des Multilevelpegels nachgewiesen.

Die für diesen Behandlungseffekt (Tab. 1) erforderliche Methanoldosis wurde in den Grundwasserstrom eingetragen. Stöchiometrisch ist folgende Methanoldosis erforderlich:

- 760 g pro g Eisen(II)
- 21 g pro mol Acidität, gemessen als Neutralisationspotenzial NP

Bei niedrigeren pH-Werten sind längere Einarbeitungszeiten bis zum Erreichen der Eisensulfidfällung erforderlich und es treten vorübergehend höhere Schwefelwasserstoffkonzentrationen

im sanierten Grundwasser auf. Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Grundwasserbeprobungen in der Darstellung von Abbildung 1.

Die mit 2, 3 und 4 gekennzeichneten Wasserbeschaffenheiten wurden im Anstrom durch das Umwälzen gemischt und ergaben die mittlere Zulaufkonzentration B (Brunnen). Die Zulaufbeschaffenheit in der behandelten Schicht schwankte tiefenabhängig entlang der eingezeichneten Linie. Die daneben liegenden Messtellen wurden nicht (1, 4, 5) oder nur geringfügig (2) behandelt. Der maximale Sanierungseffekt war davon abhängig, welche Zulaufbeschaffenheit jeweils vorlag. Im Mittel wurde ein Entsäuerungseffekt von 5 mmol·L⁻¹ erreicht. Die maximale Wirkung wurde durch die Konzentration fällbaren Eisen(II)s begrenzt. Unter Eisenmangel führte die fortgesetzte Sulfatreduktion zur Anreicherung des behandelten Grundwassers mit toxischem Schwefelwasserstoff.

Die zugegebenen Nährstoffe und das Substrat wurden zum großen Teil gebunden und belasteten den sanierten Abstrom nur geringfügig. Zwischen der Infiltration und der Förderung bildete sich gelegentlich eine Kurzschlussströmung aus. Dadurch kam es im Filter des Infiltrationsbrunnens zu Kolmationserscheinungen durch Eisensulfid. Der aus Laborversuchen bekannte *Arbeitspunkt* des Verfahrens, d.h. die Koexistenz von Eisensulfid und Eisencarbonat (Siderit), konnte bei dem anstehenden sauren Grundwasser und der langsamen Einarbeitung nicht erreicht werden. Es ließ sich nur ein deutlicher Trend zu dieser zweiten Phase beobachten. Die mit dem Grundwasser wahrscheinlich koexistierenden Mineralphasen wurden durch geochemische Berechnungen nach PARKHURST (1995) ermittelt. Daraus ließen sich vereinfachte Prozessparame-

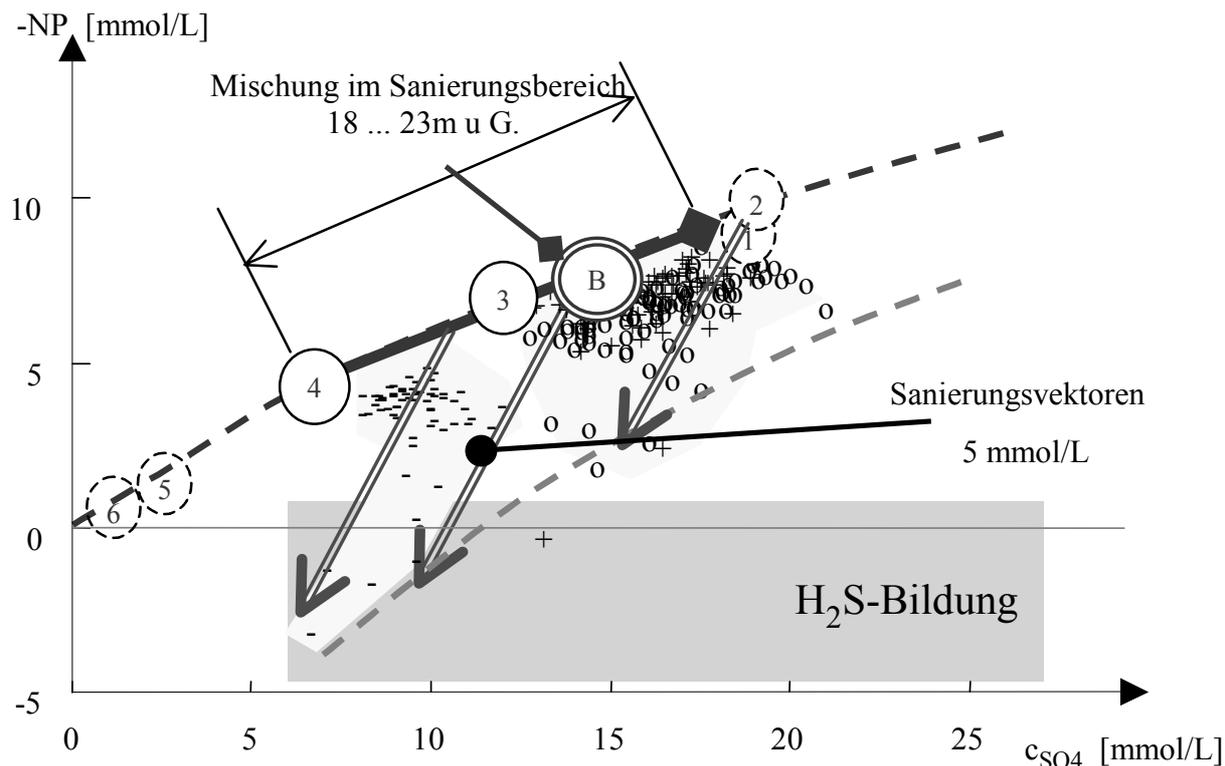


Abb. 3: Veränderungen des Grundwasserchemismus bei der Sanierung in der Darstellung nach Abbildung 1.

ter ableiten, mit denen das Betriebsregime technischer Anlagen festgelegt werden soll.

Die Brunnen sollten segmentiert werden und dabei nur wenige Meter tiefe Teufenbereiche erfassen. Dadurch wird die Verweilzeit im brunnenahen Raum so niedrig gehalten, dass dort noch keine Produkte abgeschieden werden können.

Das Verfahren ist für die Sanierung saurer Kippengrundwasserströme geeignet. Dabei sollte das als Substrat eingesetzte Methanol durch geeignete und genehmigungsfähige flüssige Abprodukte substituiert werden. In diesem Zusammenhang wurden im Labor Untersuchungen durchgeführt und Kriterien zur Eignungs- und Genehmigungsprüfung vorgeschlagen. Als Vertreter von milchsäurehaltigen Produkten zeigte dabei Molke die beste Eignung.

5 Übertragung der Ergebnisse auf andere Standorte

Entsprechend des gegenwärtigen Kenntnisstandes können die Versuchsergebnisse auf mehrere Sanierungsprobleme in der Lausitz übertragen werden. Mit den Ergebnissen des Teilprojektes 1 (GFI 2003) wurde die Anwendung dieses Verfahrens für die Versauerung des Senftenberger Sees

durch den zukünftig erwarteten Nordanstrom aus der Kippe Sedlitz (Gefahrenabwehr) kalkuliert.

Das heterogen verteilt, auf eine Strömungsfläche von $4\,000 \times 50 \text{ m}^2$ (200.000 m^2), anströmende potenziell saure Grundwasser kann ein Neutralisationspotenzial um $\text{NP} \approx -32 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Säurestrom um $70 \text{ kmol} \cdot \text{d}^{-1}$) mitführen. Zur Behandlung dieser Säurefracht sind voraussichtlich $1500 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ Methanol in den Grundwasserstrom einzutragen. Die zu wählende Eintragstechnologie ist der räumlich heterogenen Anstromsituation anzupassen. Der Eintrag des Substrates kann über mehrere Systeme nach Abbildung 2, getrennt durch kostengünstige Dichtwände (BUL-Injekt; KOCH 2002), erfolgen. Für die konkrete Bemessung liegen noch nicht genügend Erkundungsdaten vor. Die Betriebskosten werden allerdings von den Substratkosten bestimmt. Deshalb ist die Suche nach alternativen Substraten eine wichtige Aufgabe für die weitere Entwicklung.

6 Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des genannten Forschungsprojektes durchgeführt. Wir danken dem BMBF und der LMBV für die gewährten Finanzmittel.

7 Literatur

- BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees. – Eingereichter Abschlussbericht TP1: Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern; Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden am 17.12.2003
- KOCH, C. (2002): Sanierung von Kippengrundwasser durch Neutralisation und Sulfatreduktion mittels in-situ-Reaktionswänden am Beispiel des Tagebausees Nordrandschlauch (Restseekette Spreetal-Bluno). – Diplomarbeit BTU Cottbus LS Wassertechnik, Veröffentlichung in Vorbereitung: Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt.
- DGFZ/BTUC (2000): Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebauseen. – BMBF-Forschungsbericht 10.10.1999; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 5. (ISBN 3-934294-04-9 und 3-934294-05-7)
- GFI (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees. – Eingereichter Abschlussbericht TP1: Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern; Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden am 17.12.2003.
- PARKHURST, D. (1995): User's guide to phreeqc-a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. – Water-Resources Investigations Report, 95-4227.
- SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern. –Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2; (ISBN 3-934294-01-4).



Removal Of As(V) from Mine Waters by Sorptive Flotation

Ligia Stoica, Adriana Irimia, Carolina Constantin

University "POLITEHNICA" Bucharest, Faculty of Industrial Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Polizu St. No. 1, Bucharest, Romania, Email: l.stoica@oxy.pub.ro; ady_irimia@yahoo.com

The paper investigates the separation of As(V) from aqueous solutions by sorptive flotation (DAF technique). As(V) removal is achieved by adsorption/coprecipitation on ferric hydroxide introduced in solution as a support – in order to produce a floc. A collector (sodium dodecyl sulfate) is added to aqueous solution and adsorbs physically and chemically onto the floc, rendering it hydrophobic. The arsenic-bearing flocs formed are floated at the surface by ascending bubbles of air. The experiments were conducted to investigate the influencing factors (pH, molar ratio, As(V) concentration, presence of foreign anions (SO_4^{2-}), to determine the optimum parameters for operating the process.

1 Introduction

Arsenic is present, in different forms and concentrations, in underground water, ground water, soil, air, vegetables, marine flora and fauna, body fluids. The main source of arsenic pollution is industry, including mining activities. The discharge of wastewater containing arsenic such as effluents from the mining industry, especially from non-ferrous metal mines, to an aquatic system could severely alter the human health due to arsenic extremely high level of toxicity. Arsenic speciation exhibit very different toxicological properties, which varies from inorganic to organic species, oxidation states: organic compounds are less toxic than the inorganic forms; As(III) is more toxic than As(V) species. Arsenic is a cumulative toxic, and exposure to inorganic arsenic may increase the risk of cancer and increase DNA damage (ATSDR 1998)

In a clean environment, arsenic concentrations vary from a few $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to hundreds of $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, for example in seawater 6–30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, in surface waters 0–1300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, in geothermal springs 100–500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In urban or industrial areas arsenic concentration is much greater and could reach, in a polluted zone, even tens or hundreds of $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (over 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in drinking water, over 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in ground water; BURGUERA & BURGUERA 1997). All these values of arsenic concentrations show the potential threat of arsenic presence for the human health. The regulation for maximum As(V) level is 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ until the year 2006 when it will become more stringent: 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (U.S. Environmental Protection Agency, ATSDR 1998).

Taking all these into consideration, it is highlighted the importance of finding technologies and methods to reduce the hazard of contamination, to reduce pollution and to find very efficient separation techniques for wastewater treatment. In the last few years, the methods based on mass transfer as separation procedures by adsorptive bubbles have been continuously developed. Sorptive flotation is an adsorptive bubble separation method that applies surface properties at interfaces with the aim of ion-molecular and colloidal species separation from aqueous systems (STOICA 1997). Sorptive flotation had proved its feasibility in arsenic separation from aqueous solutions and is a flotation method which involves interactions in liquid phase between arsenic species and surfactant (collector) after coprecipitation or adsorption on the surface of a solid support (coagulant) and removal of hydrophobic complexes formed in solution by gas microbubbles using one of the flotation techniques (dispersed air flotation, dissolved air flotation, electroflotation). Sorptive flotation has several distinct advantages including the high efficiency of the separation process, the ability to treat low residual metal concentration, flexibility of application to various metals at various scales, small energy requirements, less need of surfactant, less space requirements, rapid operation, production of small volumes of sludge highly enriched with the contaminant, moderate costs.

2 Materials and Methods

2.1 Reagents

All chemicals used in this study were of analytical reagents grade. The following reagents were used: sodium arsenate ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as a coagulant agent, sodium dodecyl sulfate (SDS: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) as anionic surfactant and frother, sodium sulfate ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) as source of foreign anions, NaOH as precipitant agent and to adjust solution pH. Synthetic minewater (20 mg As per L) was prepared from a concentrated stock solution (1000 mg As per L) using deionized bi-distilled water.

2.2 Equipment

Measurements of pH were made using a digital pH-meter (Orion 290A). Residual concentrations of As(V) were determined with an atomic absorption spectrophotometer (Varian Spectr. AA 880, GTA 100). The removal of As(V) from aqueous solution was studied using a batch dissolved air flotation unit with a glass laboratory flotation cell and auxiliary units: an air compressor and a saturation vessel with manometer, release valve and needle valve.

2.3 Procedure

The feed water for each flotation test was prepared from 300 cm³ of 20 mg As per L solution in a beaker. Such values of arsenic concentrations are usually met in spent mine waters. A predetermined concentration of FeCl_3 was added in order to form in situ the solid support ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) for As(V) coprecipitation/adsorption. The pH of the solution was adjusted with NaOH to the desired value ± 0.05 pH units. The pH adjustment resulted in the formation of a colloidal precipitate $\text{Fe}(\text{OH})_3$. The mixed solution was stirred for 5 min using a magnetic stirrer to allow the reaction to proceed to completion, then a predetermined amount of SDS was added. The solution was stirred for another 3 min and its pH was set one more time to the desired value. The sample was quantitatively transferred to the flotation cell where the colloidal particles were floated with gas microbubbles generated by dissolved air (pressure) flotation technique (DAF). To start the flotation test, the sample was diluted with water pre-saturated with air at 4 bar ($V_{\text{sample}}:V_{\text{saturated water}} = 3:1$). At the top

of the flotation cell, a thin layer of foam was form, consisting of floated precipitate. The foam was generally a small amount of the original sample volume. After 10 min of flotation time a small amount of remaining solution was taken from the lower part of the flotation cell to determine the residual arsenic concentration. The temperature of solutions was constant and equal to the ambient temperature (18⁰ C). The samples for infrared analysis were measured using an IR Specord spectrophotometer.

3 Results and Discussion

3.1 Influence of Solution pH on As(V) Removal

The removal efficiency of As(V) as a function of pH is shown in figure 1. In order to investigate the influence of solution pH on the separation efficiency of arsenic by sorptive flotation using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ as support and SDS as collector, 4 sets of experiments were performed with various concentrations of Fe(III) at a pH range between 4.0 and 7.5.

The efficiency of the separation of As(V) is expressed as: $R (\%) = \left(1 - \frac{c_{\text{As(V)}}}{c_{\text{As(V),0}}} \right) \cdot 100$, where

$c_{\text{As(V)}}$ and $c_{\text{As(V),0}}$ are the final (residual) and initial concentrations of As(V) in solution, respectively. Experimental data are fitted with Microsoft Excel and the trendlines for each set of data are plotted. The polynomial equations and error coefficients (R-squared values) for each curve are displayed on charts. The exception is figure 3, where because of the complexity of the curves, the data are fitted with Table Curve 2D.

Dissolved air pressure was set at optimum value of 4 bar as the experimental data showed that lower values do not advantage the flotation process, and higher values may be destructive to the flocs, therefore reducing the separation efficiency.

Experimental data and the curves that best describe the curves are shown in figure 1.

On each of the 4 curves As(V) – removal efficiency there are two distinct segments:

- **a maximum removal** of As(V) over 99.5 % in the pH range of 4.0–4.5,

- **a decrease** of As(V) separation efficiency at pH above 5.0,

In the pH range 4.0–4.5, ferric hydroxide flocs bear positively charged surfaces, which are favorable for the adsorption of negatively charged ions: As(V) and DS⁻ ions from the surfactant (SDS). At higher values of pH, Fe(III) flocs tend to have less positive surface charges and the

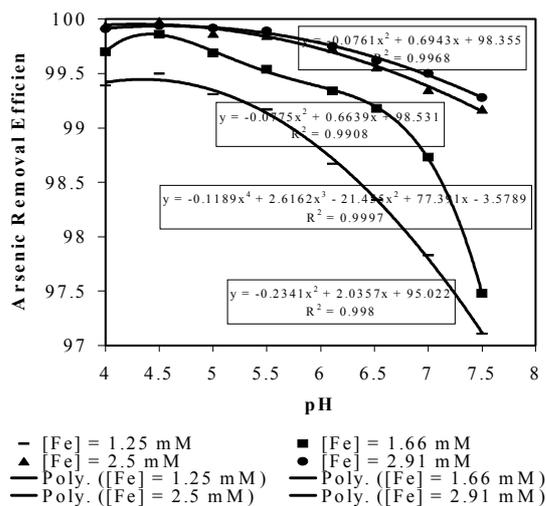


Figure 1: Influence of solution pH on arsenic removal by sorptive flotation. Experimental conditions: [As(V)] = 0.26 mM; [SDS] = 0.07 mM; flotation time = 10 min; dissolved air pressure = 4 bar.

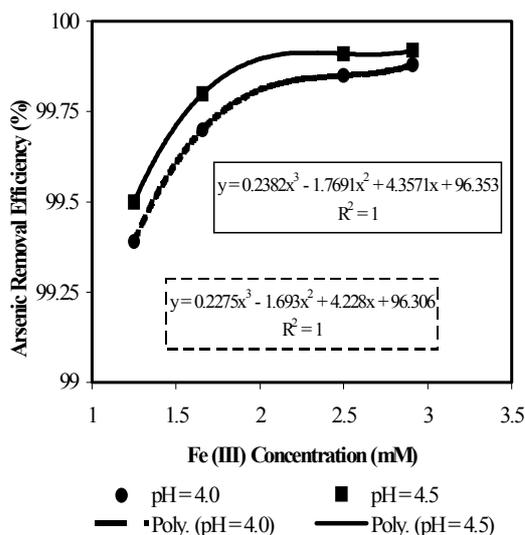


Figure 2: Removal of As(V) as affected by support (Fe(OH)₃) concentration. Experimental conditions: [As(V)] = 0.26 mM; [SDS] = 0.02 mM; flotation time = 10 min; dissolved air pressure = 4 bar.

positive charge decreases as the pH increases. At a pH value of 7 or higher, the flocs bear negatively charged surfaces, which are unfavorable for electrostatic adsorption of anions on the surface (PENG & DI 1994). Therefore, As(V) removal efficiency is decreasing.

The results show that the optimum pH range for arsenic removal by sorptive flotation with Fe(III) and SDS is the pH range of 4.0–4.5. The arsenic removal efficiency can be, for the optimum operating parameters, more than 99 %.

3.2 Influence of Support (Coprecipitant) Concentration

Figure 2 shows the influence of Fe₂O₃·x H₂O, used as colloidal support, on arsenic removal by sorptive flotation.

It can be observed that the efficiency of separation improves significantly as the concentration of Fe(III) increases. Higher concentrations of support provide a larger surface area available for the adsorption of arsenic oxyanions and collector (SDS).

The increase in removal efficiency is followed, over a value of 2.5 mM Fe(III), by a plateau, showing that an increase of Fe(III) concentration is no longer increasing the removal efficiency.

Experimental data are fitted and the equations that best describe the curves are 3-order polynomials as shown inside figure 2.

The only limitations in setting support concentrations are costs associated with the chemicals and the amount of solid wastes generated from the wastewater treatment.

3.3 Influence of Collector Concentration

Figure 3 shows the influence of anionic surfactant (collector), sodium dodecyl sulfate, concentration on arsenic removal efficiency.

Experimental data were fitted using *Table Curve* and the curve-fit is described by the following equations:

for pH = 4.5:

$$y = a + b \ln x + c(\ln x)^2 + d(\ln x)^3 + e(\ln x)^4 + f(\ln x)^5$$

$$R^2 = 0.9964$$

for pH = 4.0:

$$y = \frac{(a + c \ln x + e (\ln x)^2)}{(1 + b \ln x + d (\ln x)^2)}$$

$$R^2=0.9971$$

The highest efficiency of arsenic removal can be obtained for a relatively narrow range of surfactant concentrations. Very low concentrations can't remove completely the colloidal support

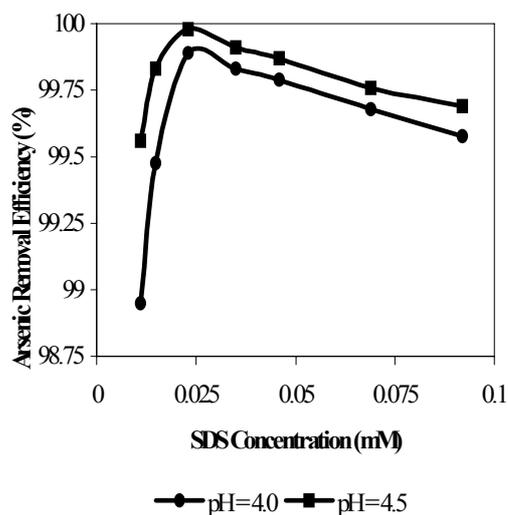


Figure 3: Removal of As(V) as affected by collector (SDS) concentration. Experimental conditions: [As(V)] = 0.26 mM; [Fe(OH)3] = 2.5 mM; flotation time = 10 min; dissolved air pressure = 4 bar.

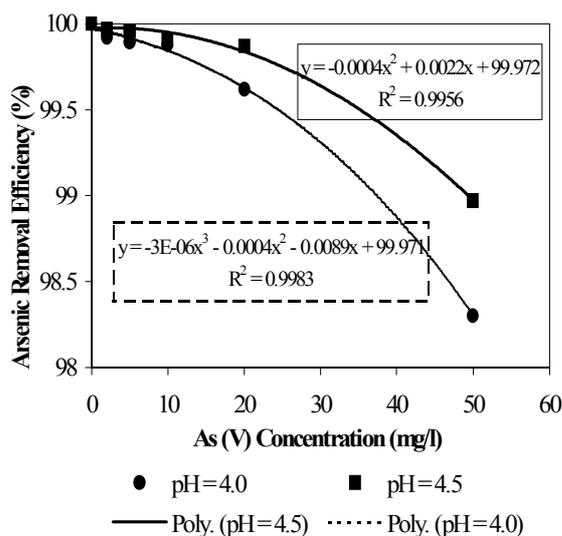


Figure 4: Removal of As(V) as affected by As(V) concentration. Experimental conditions: [Fe(OH)3] = 2.5 mM; [SDS] = 0.02 mM; flotation time = 10 min; dissolved air pressure = 4 bar.

and the foam layer is thin and unstable. On the other hand, excessive amounts of SDS may form hydrophilic micelles on the floc particle surfaces, thus causing the unfloatability of the flocs.

For a concentration of 0.02 mM SDS, the removal efficiency is maximum (99.9 %) and a stable form is formed. The optimum surfactant concentration was determined, for this study, at a value of 0.02 mM.

3.4 Influence of As(V) Concentration

Figure 4 shows the influence of arsenic oxyanions concentration on the separation efficiency by sorptive flotation, at pH = 4.0 and pH = 4.5, respectively.

Experimental data show that for concentrations of arsenic in solutions lower than 50 mg·L⁻¹ it can be achieved removal efficiency over 99.5 %. Equations that best fit experimental data are a 3-order, respectively 3-order polynomials.

3.5 Influence of Ionic Strength

In mine waters anions such SO₄²⁻ commonly co-exists with arsenic oxyanions. The presence of such "foreign" anions in mine wastewater is increasing the ionic strength of the system. Figure 5 shows the influence of foreign anions (SO₄²⁻) on the removal efficiency of As(V) by sorptive flotation.

The effect of an increase in the ionic strength by adding Na₂SO₄, as the source of SO₄²⁻ anions, is a significantly decrease of the efficiency of arsenic separation.

Accordingly to results found in literature (PENG & DI 1994; PACHECO & TOREM 2002) significant reduction in As(V) removal by sulfate anions may be due to: competitive adsorption of SO₄²⁻ anions and anionic surfactant (SDS) on the positively charged ferric hydroxide surfaces, or to some specific interactions with the ferric hydroxide surface. The adsorption of SO₄²⁻ anions on the positively charged floc surfaces reduces their attraction to the negatively charged As(V) species and SDS.

The presence of sulfate anions is increasing the ionic strength of the solution and is decreasing the separation efficiency of arsenic. Experimental data were fitted and the equation that best describe the decrease of the removal efficiency as a

function of sulfate anions is a 2-order polynom, as written inside the figure 5.

3.6 Interaction Mechanism between SDS and $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

The interaction As(V) – Fe(III) – SDS is a complex issue owed to all possible competitive equilibrium in aqueous solution. Some information regarding interaction mechanism are obtained from interpretation of IR spectra of the chemical species from the system.

The characteristic infrared frequencies and assignments of plain ferric hydroxide, of SDS, of ferric hydroxide conditioned with SDS and ferric hydroxide conditioned with DSD and As(V) are

presented in table 1.

By comparing infrared spectrum for Fe_2O_3 , SDS and $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SDS}$, there are changes at the adsorption bands which suggest a chemical adsorption between DS- anions from SDS molecules and Fe^{3+} ions from support Fe_2O_3 surfaces to form iron dodecyl sulfate.

The displacements of the characteristic frequencies for SO_4^{2-} species show stronger interactions with As(V) than into SDS single complex. The OH- species suffer displacements that indicate involvement into complex formation.

The model solution used in experimental research has a similar composition with those of aqueous systems of complex sulphur minerals where arsenic is associated.

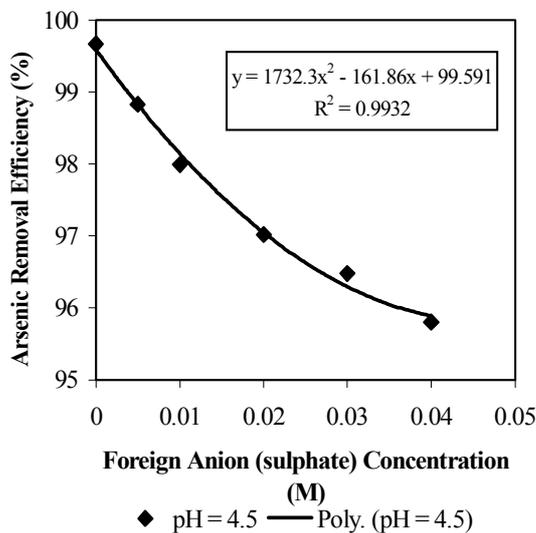


Figure 5: Removal of As(V) as affected by foreign anions (SO_4^{2-}) concentration. Experimental conditions: $[\text{As(V)}] = 0.26 \text{ mM}$; $[\text{Fe(OH)}_3] = 2.5 \text{ mM}$; $[\text{SDS}] = 0.02 \text{ mM}$; $\text{pH} = 4.5$; flotation time = 10 min; dissolved air pressure = 4 bar.

Table 1: Characteristic infrared frequencies and assignments.

	$\nu_{\text{OH}(s)}$	$\delta_{\text{HOH}(w)}$	$\nu_{\text{CH}_2(s)}$	$\nu_{\left[\begin{smallmatrix} \text{SO}_2(s) \\ \text{RSO}_3^- \end{smallmatrix}\right]}$	$\nu_{\left[\begin{smallmatrix} \text{SO}_2(as) \\ \text{RSO}_3^- \end{smallmatrix}\right]}$	$\nu_{\left[\begin{smallmatrix} \text{SO}(s) \\ \text{RSO}_3^- \end{smallmatrix}\right]}$	$\nu_{1\text{AsO}_4^3}$	$\nu_{2\text{AsO}_4^3}$	$\nu_{3\text{AsO}_4^3}$	ν_{FeO_6}
	IR frequencies (cm^{-1})									
Literature*	3400 - 3600	1640	2850	1220	1080	700	830	830	440	340 - 350
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	3600	1640	-	-	-	-	-	-	440	-
SDS	-	-	2855	1050	1180	700	-	-	-	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SDS}$	3550	1640	2850	1250	1170	650	-	-	450	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SDS} + \text{As(V)}$	3550	1630	2850	1045	1160	650	830	870	445	350

4 Conclusion

Arsenic in diluted or concentrated aqueous solutions (surface waters, industrial or mine waters) can be removed by sorptive flotation with Fe(III) as support and sodium dodecyl sulfate (SDS) as collector and frother, using dissolved air flotation technique (DAF). The high efficiency of the separation process (more than 99.5 %) and the extremely low residual arsenic concentration recommend this method.

The results of atomic absorption spectrophotometry (AAS) analysis for arsenic residual samples show that the concentration of As(V) in the treated aqueous solution can be, for the optimum operating parameters, less than $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. This value represents the maximum admissible concentration for drinking water recommended by World Health Organization. The limit imposed by actual regulations for arsenic in drinking water is still $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, until February 2006 when it will be reduced at $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

The experimental data show that the most important influencing factor is the pH of the solution. The pH is a critical factor for precipitation/coprecipitation of As(V) in solution as ferric arsenate, for the surface charges of colloidal particles of ferric hydroxide and for the physical or chemical adsorption of arsenic oxyanions and anionic surfactant onto the flocs.

The optimum parameters of the separation process are as follows: pH = 4.0–4.5; support concentration $[\text{Fe(III)}] = 2.5 \text{ mM}$ for a molar ratio

$\text{Fe(III)} : \text{As(V)} = 2.5 : 0.26$; surfactant concentration $[\text{SDS}] = 0.02 \text{ mM}$ for a molar ratio $\text{SDS} : \text{As(V)} = 0.02 : 0.26$.

The presence of sulfate anions in solution reduces the efficiency of arsenic removal.

The adsorption of anionic surfactant may be due to electrostatic adsorption at a pH range of 4.0–4.5 or/and may be due to chemical adsorption, as proved by infrared analysis.

5 References

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR; 1998): Toxicological Profile for Arsenic. – Draft for Public Comment. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service., August 1998.
- BURGUERA, M. & BURGUERA, J.L. (1997): Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. – *Talanta*, **44**(9): 1581–1604.
- STOICA, L. (1997): Ionic and Molecular Flotation. – Ed. Didactica si Pedagogica, R.A. Bucuresti.
- PENG, F.F. & DI, P. (1994): Removal of Arsenic from Aqueous Solution by Adsorbing Colloid Flotation. – *Industrial Engineering Chemical Research*, **33**(4): 922–928.
- PACHECO, A.C.C. & TOREM, M.L. (2002): Influence of ionic strength on the removal of As^{5+} by adsorbing colloid flotation. – *Separation Science and Technology* **37**(15): 3599–3610.

Removal of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Mining Systems by Flotation Techniques

Ligia Stoica, Gabriela Dima, Carolina Constantin, Sanda Roman

University "POLITEHNICA" Bucharest, Faculty of Industrial Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, 1 Polizu Street, Sector 1, Code 011061, Bucharest, Romania, Email: l.stoica@oxy.pub.ro; stoicaligia@yahoo.com

Metallic ions contained in mining waters are dangerous pollutants representing at the sometime potential sources of useful compounds. Significant levels of cadmium and lead have been reported in acid mine drainage ($440\text{--}1.000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for Cd(II) and $100\text{--}500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for Pb(II)).

The paper presents two methods for M(II) separation (M(II)=Cd and Pb) are proposed:

- precipitate flotation of the Cd(II) and Pb(II) hydroxospecies in interaction with a cationic collector,
- M(II) sorbtion on *Penicillium c.* support followed by flotation.

For the each method the influence factors were studied (pH, molar ratio (Collector: CM(II)), M(II) concentration, flow gas, respectively biomass concentration. The obtained results were interpreted for the selection of the most efficient method. The studied methods permit both mining waters cleanup and useful compounds recovery.

1 Introduction

Flotation is a selective and performant separation method, which can be applied for diluted aqueous systems ($10^{-6}\text{--}10^{-2}\text{M}$). These systems contain toxically ionic species which can become potential sources of useful compounds. Flotation achieves the separation of ionic species with good separation efficiency ($\% R \geq 95$) and simultaneously decreasing of ions concentration in aqueous phase to values less then $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which represent an important aspect from environmental protection point. The quantitative recovery of extracted compounds as well as the study of possibility to obtain useful compounds, maintain the applicability of this method in comparison with other clean up methods (GIHAZY 1995; LIN & LIU 1996; MATIS et al. 1995; MATIS & ZOUBOULIS 2001; SCORZELLI 1999).

The research design aims to the systematic study of monocompound aqueous solution, $[\text{M}(\text{OH}_2)_x]^{n+}$ type (where M=Cd(II) and Pb(II)), by flotation (BRECH & VOLGER 1993). The first condition for separation is preliminary hydrophobicity of ionic species by insolubilisation of these as hydroxospecies associates with intervention of a tensioactive agent, STA-alkylamine (A) and sorption on inactive biomass followed by flotation of loaded support (B) (GUNNERIUSON et al. 1994; JOULIVET et al. 1994).

The last ten years researches demonstrated that heavy metals removal from aqueous systems could be successfully accomplished by using active or inactive biomass, the process being already known as "biosorption". If the biosorption process is operated in stirred tanks using a suspended biomass (JACKSON et al. 1992), a subsequently solid/liquid separation stage is required. The specific characteristics of the sorbat/biomass system make difficult the separation by filtration (the process needs more time and may face filter blocking problems especially in the case of fine or ultrafine particles), centrifuging (apparent more expensive) or sedimentation (relatively slow process inadequate to biological materials which are usually of low density). Some flotation techniques were applied for microorganism separation (GADD 1988) with favourable results and this was the start point for combining biosorption with flotation for loaded biomass separation (MATIS et al. 1995; ZOUBOULIS & MATIS 1993).

The residual biomass, loaded with metallic ions retained by sorption in a preliminary step may be considered a very stable solid suspension. Meanwhile, being of organic nature, the biomass particles present a natural flotation tendency, a supplementary hydrophobic being not necessary.

Thus, flotation became of great interest among the bioseparation processes, too.

The main scope of research design is:

- reduction of metallic ions concentration from diluted solutions (10^{-6} – 10^{-2} M) under limits in force of law established;
- separation of complex species, simple oxide precursors, or salts obtained by recovery processing of the foam from flotation result.

The research design covers two major interest areas:

- environmental protection, clean up of aqueous systems and recovery of metallic ions as useful compounds,
- obtaining of oxide material precursors by wet way in mild thermal conditions to apply flotation technique.

2 Experimental

2.1 Reagents

Aqueous “model” systems of $[M(OH)_2]^{2+}$ type have been studied ($M=Cd, Pb$) by hydroxo-species flotation, in interaction with a suitable collector N donor (laurylamine and quaternary ammonium salt). The influencing factors, the separation efficiency and the ways of turning into account the extracted components have been also investigated.

$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, $Cd(NO_3)_2$ and $Pb(NO_3)_2$, high purity degree, (stock solution 10^{-3} M) has been used to prepare working solutions, according to metallic ions concentration in real systems; NaOH, high purity degree, as precipitation reagent, solution 2M; laurylamine (LA) solution 0.2 % in ethanol/water 2/1 v.v., as collector.

Cd(II) and Pb(II) aqua solutions were treated under stirring with the precipitation reagent and collector then submitted to flotation.

As biomass, a *Penicillium chrysogenum* residue resulting from industrial fermentation in a Romanian factory for antibiotics was used. The mycelial residue was pretreated by a succession of operations and the obtained biomass was also characterized by the authors [articol trimis spre publicare]. The biomass particles, in a spherical shape, were of $d < 0,25 \cdot 10^{-3}$ m.

The physico-chemical characterization revealed some important properties for performing good biosorption or biosorption-flotation in depolluting purposes: the specific surface value and the allure of adsorption isotherm indicates that the

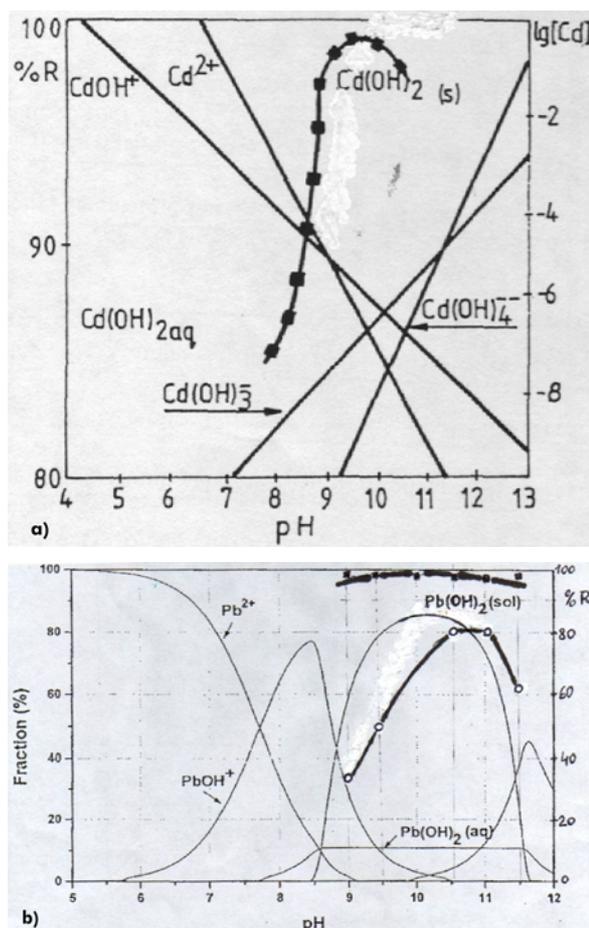


Figure 1: Flotation of M(II) hydroxides.

- a) $C_{iCd(II)}=500 \text{ mg L}^{-1}$
 ■ $Cd(OH)_2 \cdot nH_2O$ -LA ($C_C:C_{Cd(II)}=5 \cdot 10^{-2}$)
 — lg[Cd] ionic equilibria (GIHAZY 1995; STUMM & MORGAN 1981)
- b) $C_{iPb(II)}=100 \text{ mg L}^{-1}$
 ○ $Pb(OH)_2 \cdot nH_2O$ -LA ($C_C:C_{Pb(II)}=10^{-1}$)
 ■ $Pb(OH)_2 \cdot nH_2O$ -LA ($C_C:C_{Pb(II)}=10^{-1}$)
 for effluent supernatant
 — Pb(II) ionic equilibria (GIHAZY 1995; STUMM & MORGAN 1981)

biomass belong to the class of the macroporous and mezoporous solids, the sorption of metallic ion species may be partly achieved by the acidic functional groups emphasized by potentiometric titration and also by IR spectrometry, the filamentous structure revealed by electronic microscopy and also the organic structure proved by chemical and thermic analysis explains the very good floatability of the biomass.

The removal efficiencies were calculated with:

- $\% R = (1 - C_f/C_i) 100$
- where: C_i =initial M(II) concentration or of loaded biomass, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

- C_f =final M(II) concentration or of loaded biomass at the end of the separation process, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2 Methods and Apparatus

- A DAF cell were used for flotation experiments;
- The pH control was made with ORION 290 A
- M(II) concentrations were determined with Pye Unicam Atomic Absorption Spectrophotometer (SP9);
- For the foam collection (metalloided biomass) and for remaining solution sampling special arrangements were provided. Stirring of model samples (0.200 L), containing cadmium or lead ions and the biomass was carried on by an electrical stirrer;
- The concentration of biomass was measured gravimetrically, by standard solid suspension determination;
- Otherwise stated, the $V_{\text{sample}}:V_{\text{deionised water}}$ was 3:1, flotation time 4 minutes, biomass concentration $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, initial cadmium or lead concentration $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 Results and Discussions

3.1 Precipitate Flotation Separation

3.1.1 Reagents Selection

The divalent cations M(II), as stable aqueous complexes $[\text{M}(\text{OH})_4]^{2+}$ (M=Cd, Pb) are present in aqueous solutions at low pH values. In the presence of amine type collector, the M(II)-collector interactions are important and the process becomes more complex. The polymeric-hydroxospecies resulted by olation and/or oxolation process, $[\text{M}_p(\text{OH})_y(\text{OH}_2)_x]^{np-y}$ are involved in the flocculation process.

Flotation permits the separation of these complex species in which the collector has a double role, both as surfactant and ligand. In the latter case the sublates are the complex coordinative compounds of M(II) cations with amine (the collector molecules). It is important to establish the best separation conditions regarding the precipitation reagent and the collector type, in the first stage of the separation process. The structure of Cd(II),

Pb(II) specific hydroxospecies at $\text{pH}=8-10.5$ and the low values of the solubilities ($P_{\text{SCd}(\text{OH})_2}=1.2\cdot 10^{-14}$ $P_{\text{SPb}(\text{OH})_2}=3\cdot 10^{-16}$) permit the choice of NaOH as precipitation reagent and of the amine as collector. Collector reagent selection was based on Cd(II) and Pb(II) position in Ahrlund series (cations B type) with affinity for $\text{NH}_3>\text{HO}>\text{H}_2\text{O}$.

The descending aspect of the surface tension isotherm suggest the high surface activity of LA in connection with surface forces and the coordinating power of LA (through N-atom as donor) proving that LA could be among the suitable collector, for Cd(II) and Pb(II) separation.

In order to establish the best experimental conditions, the influence factors have been studied individually, in Cd(II) and Pb(II) removal.

3.1.2 pH Flotation

The concentrating tendency of hydrophobic species in foam depends on the pH flotation. In order to find the optimum pH flotation, the separation efficiency has been studied by $\%R=f(\text{pH})$ function. Figure 1a shows the influence of pH on efficiency separation in the Cd(II)-collector system and Pb(II)-collector system (figure 1b), in comparison with pH influence on the existent Cd(II) and Pb(II) hydroxospecies. These pH values correspond to the structure of metallic species and to the ligand role of the collector. Optimal pH flotation is 9.5 for Cd(II)-LA system and 10.0 for Pb(II)-LA system.

3.1.3 Collector Concentration

In precipitate flotation, the collector concentration is, generally, under stoichiometrical values and has to be established in correlation with maximum $\%R$; finally the collector concentration in aqueous solutions must be under allowed limits. Table 1 shows the experimental results regarding the relationship $\%R=f(C_C:C_{M(II)})$. The Cd(II) and Pb(II) removal by using LA as collector occurs with good efficiency even at $5\cdot 10^{-3}-1$ molar ratio.

3.1.4 Colligend Concentration

In the range of $5-1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ colligend concentration, flotation can be performed (under corresponding optimal pH and molar ratio) and the dependence $\%R=f(C_{M(II)})$ has been established. As can be observed in table 2, for the remaining concentration of metallic ions, $C_f < 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the good yields obtained prove the efficiency of the

chosen method, in Cd(II) -LA and Pb(II)-LA systems. Gas flow

The necessary gas flow in the DAF separation has been obtained by pressurizing the diluting water ($p=3.5-5 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$) followed by releasing the pressure in the flotation cell. Gas bubbles must have dimensional homogeneity and an optimum flow rate, in order to concentrate the sublate and avoid the collapse of the foam. The experimental results regarding the influence of the quality of air required, on the flotation efficiency were correlated with Cd(II)-LA and Pb(II)-LA sublates foam height.

The optimum dilution ratio was 3:1, for samples pressurised at $4 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. An increase over this pressure was not necessary.

3.2 Biosorption Flotation Separation

Loaded biomass characteristics, important for the flotation experiments were not modified as a consequence of the biosorption stage. The increasing of the specific height of biomass particles by Cd(II) or Pb(II) retention was not significant. The factors influencing the separation process were studied.

3.2.1 Biosorption pH

pH considered in the flotation process was the one resulted after the sorption stage, the results showing very high recoveries of the loaded biomass for the solution pH values (table 3a and 3b). The fact is of significant importance for the entire biosorption process meaning that a pH correction it is not necessary after the biosorption stage for the flotation to proceed well.

The flotation pH was less than the initial biosorption pH, the values being modified during the biosorption stage, the Cd(II) or Pb(II) recovering efficiency resulting in fact from this process

while the loaded biomass separation is the same for all the pH values.

3.2.2 Time

Flotation time is very important for the good development of the biosorption –flotation process being a significant technological parameter. The results showed (table 4a and 4b) that the process is really fast, as 1–2 minutes are enough to obtain loaded biomass recoveries over 80%. After 4 minutes practically the entire biomass is separate from the liquid phase.

3.2.3 Metallic Ions Concentration

Initial concentration of metallic ions in aqueous solution affects the global efficiency of biosorption-flotation process but not the recovery of the loaded biomass from the liquid phase. The experimental results are presented in table 5a and 5b showing the same high recovery of the loaded biomass.

4 Conclusions

- 1) The separation of Cd(II) and Pb(II) from aqueous mining solutions ($10-1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) by flotation, DAF variant, or biosorption-flotation.
- 2) The decreasing of metallic cations concentration under allowed limits.
- 3) The obtained foam to flotation optimum parameters could be process for Cd(II) and Pb(II) quantitative recovery.
- 4) The recovery over 99% for the loaded Penicillium biomass.
- 5) The biosorbtion-flotation method efficiency could be better then flotation because of: high separation yield, biomass recycle and reaction agents are not necessary.
- 6) The proposed methods appear to be cost effective and environmentally acceptable.

Table 1: %R= f(C_C:C_{M(II)}) dependence in M(II)-collector systems. (C_{iCd(II)}=500 mg·L⁻¹; C_{iPb(II)}=100 mg·L⁻¹; V_s=0.3 L; τ_{fl}=5 min.; V_s:V_w=3:1; p=4 10⁵ N·m⁻²).

M(II)	optimal pH	C _C :C _{M(II)}	C _{M(II)}	% R*
Cd(II)	9.5	5·10 ⁻³	40.0	92.0
		1·10 ⁻²	29.0	94.2
		2·10 ⁻²	23.0	95.4
		3·10 ⁻²	10.5	97.9
		5·10 ⁻²	0.5	99.9
		1·10 ⁻¹	0.5	99.9
Pb(II)	10.0	1·10 ⁻²	3.3	96.7
		1·10 ⁻¹	1.5	98.5
		5·10 ⁻¹	0.5	99.5
		1	0.4	99.6
		2	0.5	99.5

* C_{M(II)} from effluent supernatant**Table 2: %R= f(C_{M(II)}) dependence in Cd(II)-collector and Pb(II)-collector systems. (C_{iCd(II)}=500 mg·L⁻¹; C_{iPb(II)}=100 mg·L⁻¹; V_s=0.3 L; optimal pH flotation; τ_{fl}=5 min.; V_s:V_w=3:1; p=4 10⁵ N·m⁻² (recycling*)).**

C _{M(II)} (mg L ⁻¹)	C _C :C _{Cd(II)} =5·10 ⁻²		C _C :C _{Pb(II)} =5·10 ⁻²	
	C _{fCd(II)} (mg·L ⁻¹)	%R	C _{fPb(II)} (mg·L ⁻¹)	%R*
5	0.8	84.0		
10	0.8	92.0	0.7	91.1
20	1.1	94.5		
50	1.9	96.2	0.6	98.5
100	1.2	98.8	0.3	99.6
200	0.9*	99.5		
500	0.8*	99.9	0.9	99.7
1000	0.9*	99.9	0.6	99.8

* C_{M(II)} from effluent supernatant**Table 3a: R%= f(pH) for Cd(II) recovery by biosorption-flotation. (C_{iCd(II)} = 0.01g·L⁻¹).**

Biosorption stage			Flotation stage		
time(min)	pH (initial)	pH	C _f (mg·L ⁻¹)	Cd(II) R(%)	Biomass R (%)
10	6	4.9	1.9	81.0	99.7
	7	6.0	0.5	95.0	99.7
	8	6.5	0.65	93.5	99.7
	9	6.9	0.8	92.0	99.7
20	6	5.3	0.85	91.5	99.7
	7	6.6	0.4	96.0	99.7
	8	7.1	0.6	94.0	99.7
	9	7.6	0.8	92.0	99.7

Table 3b: R%= f(pH) for Pb(II) recovery by biosorption-flotation. (C_{iPb(II)} = 0.01g·L⁻¹).

Biosorption stage			Flotation stage		
time(min)	pH (initial)	pH	C _f (mg·L ⁻¹)	Pb (II) R (%)	Biomass R (%)
10	3	3.8	8.4	16.0	99.7
	4	4.2	0.92	90.8	99.7
	4.5	4.3	0.85	91.5	99.7
	5	4.7	0.9	91.0	99.7
20	3	3.9	8.1	19.0	99.7
	4	4.2	0.77	92.3	99.7
	4.5	4.3	0.58	94.2	99.7
	5	4.8	0.82	91.8	99.7

Table 4a: R%= f(time) for Cd(II) recovery by biosorption-flotation. ($C_i=10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7; $C_{\text{biomass}}=2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Biosorption stage		Flotation stage		
time (min)	time(min)	$C_f(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Cd(II) R(%)	Biomass R(%)
10	1	0.5	95.0	73.8
	2	0.5	95.0	82.1
	3	0.49	95.1	91.3
	4	0.48	95.2	99.7
20	1	0.41	95.9	73.6
	2	0.4	96.0	82.3
	3	0.4	96.0	91.2
	4	0.39	96.1	99.7
30	1	0.35	96.5	73.7
	2	0.35	96.5	82.3
	3	0.35	96.5	91.4
	4	0.34	96.6	99.8

Table 4b: R%= f(time) for Pb(II) recovery by biosorption-flotation. ($C_i=10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=4.5; $C_{\text{biomass}}=2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Biosorption stage		Flotation stage		
time (min)	time (min)	$C_f(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Pb(II) R(%)	Biomass R(%)
10	1	0.85	91.5	73.6
	2	0.85	91.5	82.2
	3	0.85	91.5	91.3
	4	0.84	91.6	99.7
20	1	0.58	94.2	73.7
	2	0.58	94.2	82.3
	3	0.57	94.3	91.2
	4	0.57	94.3	99.8
30	1	0.55	94.5	73.8
	2	0.55	94.5	82.4
	3	0.55	94.5	91.3
	4	0.56	94.6	99.7

Table 5a: R% = f(C_i Cd(II)) for Cd(II) recovery by biosorption-flotation. (biosorption time =20 min.; pH=7).

Biosorption stage		Flotation stage		
$C_i(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_f(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Cd(II) R(%)	Biomass R(%)	
100	17	83	99.7	
50	5	90	99.6	
10	0.5	95	99.7	

Table 5b: R% = f(C_i Pb(II)) for Pb(II) recovery by biosorption-flotation. (biosorption time =20 min.; pH=4.5).

Biosorption stage		Flotation stage		
$C_i(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_f(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Pb(II) R(%)	Biomass R(%)	
100	6.24	93.7	99.7	
50	0.64	98.72	99.7	
10	0.58	94.2	99.8	

5 References

- BRECH, A. & VOLGER, A. (1993): Photo-redox reaction lead(IV) and (II) hydroxo-complexes. – *Inorganic Chemistry*, **32**: 2835—2837.
- GADD, G.M. (1988): Accumulation of metals by microorganisms and algae. – *Biotechnology*, **VI**(b): 401—430.
- GIHAZY, S.E. (1995): Removal of Cd, Pb, Hg, Sn, Sb and As from drinking and sea water by colloidal precipitate-flotation. – *Separation Science and Technology*, **30**(6): 933—947.
- GUNNERIUSSON, L., LÖVGREN, L. & SJÖBERG, S. (1994): Complexation of Pb(II) at the goethite (α-FeOOH)/water interface: The influence of chloride. – *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **58**(22): 4973—4983.
- JACKSON, P.J., TORRES, A.P. & DELHAIZE, E. (1992): U.S. Patent 5,120, 441.
- JOLIVET, J.P., HENRY, M. & LIVAGE J. (1994): De la solution à l'oxide, *Savoirs Actuels*, Inter Édition/CNRS Édition, Paris.
- LIN, M.C. & LIU, J.C. (1996): Adsorbing colloidal flotation of Pb(II). – *Separation Science and Technology*, **31**(17): 2335—2349.
- MATIS, K.A., ZOUBOULIS, A.I. & HANCOCK, I.CH. (1995): Biosorptive flotation in metal ions recovery. – *Separation Science and Technology*, **29**(8): 1055—1059.
- MATIS, K.A. & ZOUBOULIS, A.I. (2001): Flotation techniques in water technology for metals recovery: The impact of speciation. – *Separation Science and Technology*, **36**(16), 3777—3800.
- SCORZELLI, I. B., FRAGOMENI, A.L. & TOREM, M.L. (1999): Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation. – *Mineral Engineering*, **12**(8): 905—917.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): *Aquatic Chemistry*. – A. Wiley Interscience Publication, New York-Brisbane, Toronto, Singapore.
- ZOUBOULIS, A.I. & MATIS, K.A. (1993): Flotation as a bioseparation process for fungi removal. – *Biotechnology Techniques*, **7**(12): p.867.



Mitigation of Acid Mine Drainage Problems by Addition of Limestone at the Rhineland Lignite Mining Area (Germany)

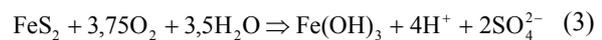
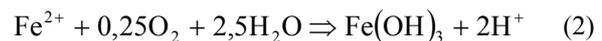
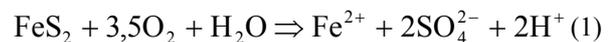
Frank Wisotzky

Chair of Applied Geology, Institute of Geology, Mineralogy and Geophysics, Ruhr-University Bochum, Germany; Email: wisotzky@geol3.rub.de

For the winning of lignite in a surface mine it is necessary to lower the groundwater table by pumping and to excavate the overburden material (mostly sand). This leads to a partly oxidation of pyrite minerals. To mitigate the resulting acid mine drainage problem, an addition of crushed limestone has been realised since 1998 at the Garzweiler mine. To investigate the later groundwater quality, pilot-scale experiments were conducted (5 container with each 10 metric tons of overburden). The resulting water quality was investigated over a period of 600 days. Hydrogeochemical computer calculations and column experiments (sequential extraction) were done to determine the binding forms of main and trace elements.

1 Einleitung und Problembeschreibung

Zur Gewinnung von Braunkohle in Tagebauen müssen der Grundwasserspiegel bis unter die Tagebausohle abgesenkt und die überlagernden und zwischengelagerten Nebengesteine abgebaggert werden. Die ursprünglich unter reduzierenden Bedingungen sedimentierten Lockergesteine enthalten jedoch häufig Metallsulfide (meist Eisensulfide wie Pyrit, FeS_2) geogenen Ursprungs. Ausgelöst durch den Kontakt der sulfidischen Mineralphasen mit Oxidationsmitteln wie dem Luftsauerstoff werden diese zum Teil oxidiert. Bei der Pyritoxidation werden Eisen(II)-Ionen, Sulfationen und Protonen (H^+) in einem ersten Schritt freigesetzt (Gleichung 1). Pro Mol oxidiertem Pyrit entstehen dabei 2 Mol Protonen (Sulfidacidität, Gleichung 1). Tritt zudem eine Oxidation der mobilisierten Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen (Gleichung 2) auf, so erfolgt bei pH-Werten ≥ 4 meist eine vollständige Fällung des entstandenen Eisens in Form von Eisenhydroxidmineralphasen (Gleichung 2-3, Gleichung 8). Durch die vollständige Eisen(II)-Oxidation und Ausfällung werden zusätzlich 2 Mol Protonen pro Mol Eisen (II) freigesetzt (Eisenacidität). Insgesamt führt die vollständige Oxidation des Sulfids und des Eisens zur Freisetzung von 4 Mol Säure (H^+) pro Mol Pyrit (Gesamtacidität, Gleichung 3), die meist im Abraum gespeichert werden.



Mit dem Sickerwasser oder dem wieder ansteigenden Grundwasser werden die Oxidationsprodukte der Metallsulfidoxidation gelöst und können damit Grund- und Oberflächengewässer langanhaltend belasten. Dieses Acid Mine Drainage Problem wird bei der Gewinnung und Aufbereitung von Erzen wie Metallsulfiden und Uranerzen, bei der Gewinnung von Steinkohle und von Braunkohle weltweit beobachtet. In Deutschland ist die Oxidation von Eisendisulfiden (überwiegend Pyrit) in Braunkohlengewinnungsgebieten wie dem Rheinischen Braunkohlengebiet von besonderer Bedeutung, da große Flächen betroffen sind und die Braunkohle gleichzeitig in Gebieten mit ergiebigen Porengrundwasserleitern gewonnen wird (BERGER 2000; BOEHM & VON SCHWARZENBERG 2000; FISCHER et al. 1987; FRIESE et al. 1998; OBERMANN & WISOTZKY 1998; SCHÖPKE 1999; VAN BERK & WISOTZKY 1995).

Die Tabelle 1 zeigt die Veränderung der hydrochemischen Situation durch Pyritoxidation an Hand einer exemplarischen Gegenüberstellung der Grundwasserchemie ohne Pyritoxidationseinfluss („nicht entwässertes Vorfeld“) und nach einer Teiloxidation der Pyritminerale („Grundwasser erfüllte Abraumkippe“) im Rheinischen Braunkohlenrevier. Während im nicht entwässerten Vorfeld neutrale pH-Werte beobachtet

Tab. 1: Exemplarische Gegenüberstellung der Grundwasserchemie (Mittelwerte) ohne Pyritoxidationseinfluss („nicht entwässertes Vorfeldes Garzweiler I/II“) mit der Wasserchemie nach einer Teiloxidation der Metallsulfide („Grundwasser erfüllte Abraumkippen“) im Rheinischen Braunkohlenrevier (¹ gering = < 0,15 Gew.%; mittel ≈ 0,15 Gew.%; hoch ≈ 0,23 Gew.% S_{Pyrit}-Gehalt; el. LF.: elektrische Leitfähigkeit).

Horizont/ S _{Pyrit} -Gehalt	Nicht entwässertes Vorfeld Tagebau Garzweiler I/II			Grundwasser erfüllte Abraumkippen Berrenrath			Zukunft/- West Kippe		
	8	6D	6B	Kippe/ gering ¹	Kippe/ mittel ¹	Kippe/ hoch ¹			
Starker möglicher Pyritoxidationseinfluss	pH	[-]	6,9	6,9	6,9	6,6	6,4	5,0	5,8
	el. LF.	[μS·cm ⁻¹]	722	637	607	1.862	2.420	3.510	1.837
	Fe _{ges.}	[mg·L ⁻¹]	1,5	3,0	5,1	64,3	171,8	914,5	68,0
	SO ₄ ²⁻	[mg·L ⁻¹]	47,4	14,5	4,1	483,4	1.412,1	2.622,8	1.616
Kationen (übrige)	Ca ²⁺	[mg·L ⁻¹]	93,9	86,1	63,8	293,9	501,9	415,1	489,0
	Mg ²⁺	[mg·L ⁻¹]	14,5	14,5	17,9	52,4	80,0	130,8	112,0
	Mn _{ges.}	[mg·L ⁻¹]	0,17	0,15	0,21	13,1	28,3	17,2	8,0
	Na ⁺	[mg·L ⁻¹]	9,2	8,4	18,6	41,7	25,4	35,8	19,6
	K ⁺	[mg·L ⁻¹]	1,4	2,1	4,3	9,6	8,9	16,9	13,9
	Al _{ges.}	[mg·L ⁻¹]	n.b.	n.b.	n.b.	0,9	0,3	23,5	4,5
Anionen (übrige)	HCO ₃ ⁻	[mg·L ⁻¹]	314,7	351,4	365,8	648,0	396,8	202,0	318,0
	Cl ⁻	[mg·L ⁻¹]	27,0	11,1	6,4	81,9	52,0	83,4	47,2
	NO ₃ ⁻	[mg·L ⁻¹]	5,8	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Spurenelemente	Ni _{ges.}	[μg·L ⁻¹]	3,6	1,5	1,3	228	616	2.685	132
	Co _{ges.}	[μg·L ⁻¹]	0,7	1,7	2,5	145	847	2.444	306
	As _{ges.}	[μg·L ⁻¹]	2,4	2,1	3,2	n.b.	n.b.	n.b.	33,9
Weitere Kennwerte	ΣCO ₂	[mg·L ⁻¹]	294,7	320,3	346,3	1.015	704,0	690,0	818,0
	O ₂	[mg·L ⁻¹]	1,0	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zitat			BERGMANN 1999			WISOTZKY 1994			OBER-MANN et al. 1998

werden, werden nach einer Teilpyritoxidation deutlich niedrigere mittlere pH-Werte in dem Grundwasser erfüllten Abraumkippen gemessen (Tabelle 1). Zusätzlich zur freigesetzten Säure (verminderte pH-Werte), sind ebenso erhöhte Eisen- und Sulfatkonzentrationen in den Abraumkippenwässern ein direktes Ergebnis der Pyritoxidation. Die Wirkung der Pyritoxidation selbst sowie der Aciditätsfreisetzung auf die Gesteine bewirkt zusätzlich eine Mobilisierung von umweltrelevanten Metallen und Halbmetallen wie Nickel, Kobalt, Arsen und Aluminium in das Grundwasser (Tabelle 1; WISOTZKY 2004). Der Abraum des intensiv untersuchten Tagebaues Garzweiler I/II im Rheinischen Braunkohlenrevier besitzt einen mittleren Pyritschwefelgehalt von 0,258 Gew.%, von dem nur ca.14 % unter Bergbaueinfluss oxidieren (0,036 Gew.%). Zur Bestimmung dieser zentralen Kenngröße können unterschiedliche Methoden genutzt werden, die hier jedoch nicht weiter vorgestellt werden (WI-

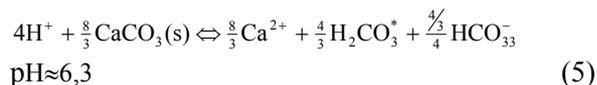
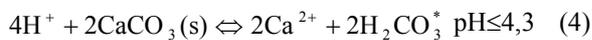
SOTZKY 2003). Da für die spätere Grundwasserqualität in der Abraumkippe des Tagebaus Garzweiler I/II ohne Gegenmaßnahmen ein verminderter pH-Wert mit hohen Eisen-, Sulfat- und Schwermetallkonzentrationen prognostiziert wurde (WISOTZKY 2003), besteht die Notwendigkeit, eine Qualitätsverbesserung bzw. Problemminderung herbeizuführen.

2 Möglichkeiten der Problemminderung und Wirkung einer Kalkzugabe

Dem Problem des Acid Mine Drainage kann generell durch die Minderung der Pyritoxidation, der Acidität (Säure) sowie durch eine Minderung der Ausbreitung oder durch Aufbereitung des belasteten Wassers entgegengewirkt werden. Im Tagebau Garzweiler I wird seit 1998 zur Minderung bzw. Neutralisation der Gesamtacidität eine

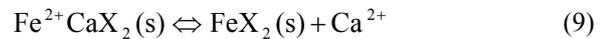
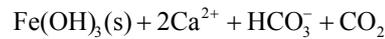
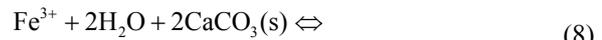
Zugabe von alkalisch wirkendem Zuschlagstoff zum Abraum vor dessen Verkipfung realisiert. Dazu wird dem Abraum mengenproportional Kalk in kleinen Mengen zugegeben. Die Kalkzugabe orientiert sich dabei am mittleren Gehalt des oxidierten Pyritschwefels in den Abraumgesteinen (ca. 0,036 Gew.%) und beträgt im Mittel ca. 0,08 Gew.% (WISOTZKY 2003). Die Abbildung 1 zeigt eine Schemazeichnung, welche die mengenproportionale Zugabe von Kalksteinmehl zum Abraumgestein vor dessen Verkipfung im Tagebau Garzweiler zeigt.

Die Kalkzugabe zielt auf eine Neutralisation der Acidität bzw. auf eine Anhebung des pH-Wertes. Die Gleichungen 4-6, die die Minderung der Acidität zeigen, sind für die bei vollständiger Pyritoxidation freigesetzte Protonenmenge von 4 Mol H^+ pro Mol oxidiertem Pyrit formuliert.

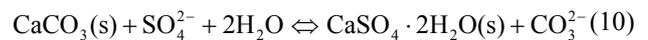


Die Bindung des freigesetzten Eisens (Gleichung 1-3) an die Festphase soll durch $FeCO_3$ -Bildung, $Fe(OH)_3$ -Bildung sowie in geringerem Umfang an den Kationen-austauschern des Ge-

steines (X) erfolgen (Gleichung 7–9).



Neben einer zusätzlich angestrebten Minderung der Gesamtmineralisation (u.a. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Bildung, Gleichung 10) soll die Kalkzugabe ebenso zu einer Demobilisierung der Schwermetalle bzw. Spurenelemente durch Sorption oder Mitfällung führen.



Als Ergebnis wird ein etwa pH-neutrales ($pH > 6$), eisen- und spurenmittellarmes Grundwasser, das im Löslichkeitsgleichgewicht mit der Mineralphase Gips steht, angestrebt. Durch die Kalkzugabe entstehen durch diese in-situ Methode keine zu entsorgenden Abfall- oder Reststoffe, wie sie bei der aktiven oder passiven Behandlung von belasteten Wässern anfallen.

Da das Grundwasser erst in einigen Jahren beginnen wird, die gekalkte Abraumkippe zu durchströmen, wurden Technikums-Containerversuche durchgeführt, um den Vorgang zu simulieren und die Entwicklung der Wasserquali-

Zugabe von Kalksteinmehl zu versauerungsfähigem Abraum zur Verbesserung der Grundwasserqualität

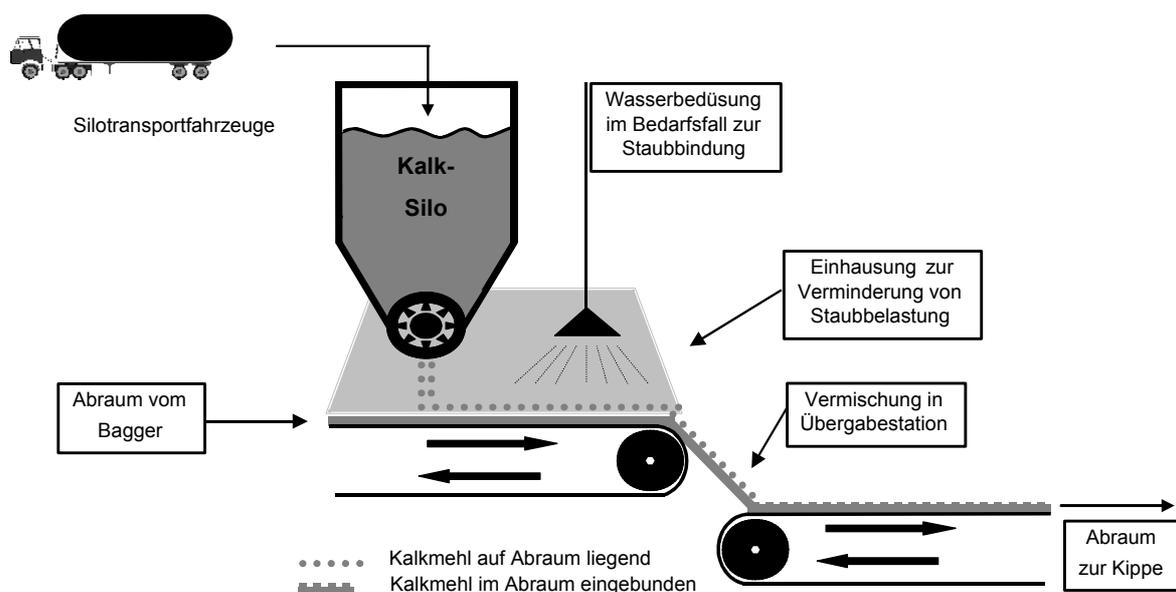


Abb. 1: Schemazeichnung zur mengenproportionalen Zugabe von Kalkmehl als alkalisch wirkendem Zuschlagstoff zum Abraum im Tagebau Garzweiler vor dessen Verkipfung (aus WISOTZKY 2003).

tät bereits heute untersuchen zu können. Ziel war es dabei, die Qualität des Grundwassers in einer mit alkalischen Zuschlagstoffen behandelten Abraumkippe im Vergleich zu einer unbehandelten Abraumkippe (Referenz) zu bestimmen und damit die Wirksamkeit der Qualitätsverbesserung aufzuzeigen. Vor den Technikums-Containerversuchen wurden Laborversuche als Batch- und Säulenversuche durchgeführt, die eine positive Qualitätsverbesserung durch alkalische Zuschlagstoffe grundsätzlich belegten (KRINGEL 1998). Zudem ließ die gemessene Wasserqualität in den Abraumkippen durch hohe Kalzium- und ΣCO_2 die positive Wirkung des geogenen Karbonatgehaltes erkennen (Tabelle 1). So ist die Kalziumkonzentration im Grundwasser der Abraumkippen im Vergleich zum nicht entwässerten Tagebau-Vorfeld Garzweiler I/II mindestens dreifach höher, die der ΣCO_2 mindestens doppelt so hoch. Durch den im Abraum enthaltenen Calcit-Gehalt ist somit von einer geogenen Säurepufferung auszugehen. Für die Technikums-Containerversuche wurden fünf Container (Volumen ca. 10 m^3) mit teiloxidiertem, typischem Abraummaterial des Tagebaus Garzweiler gefüllt und nach Ausschluss des Luftsauerstoffs mit unbeeinflusstem Grundwasser aus dem Tagebau-Vorfeld geflutet. Neben dem Referenzcontainer wurden drei Container mit einer definierten Kalkmenge unterschiedlicher Korngröße beaufschlagt (Kalk feinst, Kalk fein, Pellets). Der fünfte Container erhielt einen Zuschlag aus Kraftwerksflugasche und Kalk (Kalk + Asche). Die Veränderung der Wasserqualität über einen Zeitraum von 600 Tagen wurde untersucht und ausgewertet (Details WISOTZKY 2003). Die Erfolgskontrolle zur Verminderung der Versauerung von Containersedimenten erfolgt neben der Bestimmung von Bindungsformen ($\text{Fe}^{2+/3+}$, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Spuremetalle) in Säulenelutionen (mit Containersedimenten) in erster Linie durch die resultierende Wasserqualität in den jeweiligen Containern.

3 Ergebnisse der Untersuchungen

Nach der Reaktionszeit von ca. 600 Tagen lag der gemessene pH-Wert in den Zuschlagstoffcontainern zwischen pH 6,6 und 7,1. Den höchsten pH-Wert von ca. 7 wiesen die Wässer auf, deren Sedimente mit feinstkörnigem Kalk versetzt waren, gefolgt von feinkörnigem Kalk (pH 6,7) und Kalkpellets (pH 6,6). Im Referenzcontainer wurden hingegen stark saure pH-Werte

von am Ende ca. pH 3,7 ermittelt. Während im Referenzcontainer Sulfatkonzentrationen von ca. 4500 L gemessen wurden, liegen die Endkonzentrationen in den Zuschlagstoffcontainern zwischen ca. $2400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kalkpellets) und ca. $1500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Sulfat (Kalk feinstkörnig). Die im Vergleich mit dem Container bei feinkörniger Kalkzugabe (ca. $1900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ermittelten Sulfatendkonzentrationen erreichten aufgrund höherer Magnesiumkonzentrationen (ca. $170\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bei Kalk und Kraftwerksaschenzugabe einen Endwert von ca. $2200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Sulfat. Während im Referenzversuch maximale Eisenkonzentrationen von $1840\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bestimmt wurden, konnte durch die Zugabe der alkalischen Zuschlagstoffe die Eisenkonzentration nach 600 Versuchstagen auf einen Wertebereich zwischen ca. $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kalkpellets) und ca. $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kalk feinst) reduziert werden. Damit wurden die Eisenkonzentrationen im Container mit Feinstkalk-Zugabe auf ca. 5 % im Vergleich zum Referenzcontainer (Mittel: $1500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) gemindert. Die Wässer der Referenzcontainer zeigen stark erhöhte Konzentrationen bei fast allen Spurenelementen. Mit abnehmender Bedeutung sind dies die Elemente Aluminium, Silizium, Zink, Nickel, Kobalt, Arsen, Kupfer, Blei und Chrom. Im Vergleich zum Wasser des Referenzcontainers werden in den Zuschlagstoffcontainern nur geringe Spurenelementkonzentrationen gemessen, die nach einer Freisetzung durch die Pyritoxidation eine erneute Bindung am Feststoff anzeigen (s.u.). Die Zugabe der alkalisch wirkenden Zuschlagstoffe führt bei neutralen pH-Werten somit zu einer beabsichtigten drastischen Verminderung der Spurenelement-, Eisen- und Sulfatkonzentration.

Mit dem Computerprogramm PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 1999) wurden für jeden Container für die relevanten Mineralphasen Calcit (CaCO_3), Gips ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Eisenhydroxid (Ferrihydrid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$), Melanterit ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Siderit (FeCO_3), Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und amorphe Kieselsäure (SiO_2) Sättigungsberechnungen (SI-Werte) durchgeführt. Die Wässer des Referenzversuches sind aufgrund der niedrigen pH-Werte zwischen pH 2,5 und 3,7 und des dadurch verursachten hohen Anteils kalkaggressiver Kohlensäure am gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoff gegenüber der Mineralphase Calcit stark unter-sättigt. In Abhängigkeit von der Korngröße des Zuschlagkalkes wird nach 50 Tagen (Kalk feinstkörnig) bzw. 350 Tagen (Kalkpellets) das Sättigungsgleichgewicht mit Calcit erreicht. Die Sättigungsberechnung für das Eisensulfatmineral

Melanterit lässt mit Werten von $-1,6$ bis $-4,5$ eine ständige Untersättigung aller Wässer gegenüber dieser Phase in allen Containern erkennen. Gipssättigungsberechnungen verdeutlichen, dass sich die Wasserproben der mit Zuschlagstoffen behandelten Sedimente mit SI-Werten von ca. 0 im Sättigungsgleichgewicht mit der Mineralphase Gips befinden. Zusätzlich wurden Sulfatisotope ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$) wie auch Kohlenstoffisotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2, \text{Canorg}}$) gemessen und genutzt, um die beobachtete Minderung der Sulfatkonzentrationen in den Zuschlagstoff-containern gegenüber der des Referenzcontainers zu erklären. Als Minderungsprozesse kommen theoretisch eine Fällung von Sulfaten in Form von Gips wie auch eine Sulfatkonzentrationsminderung durch eine bakteriell katalysierte Sulfatreduktion in Betracht. Die Isotopendaten belegen, dass die Sulfatkonzentrationsminderung in den calcitischen Zuschlagstoffcontainern nicht auf eine ablaufende Sulfatreduktion zurückgeführt werden kann, sondern praktisch allein durch eine Sulfatmineralfällung als Gips verursacht wird. Trotz hoher Sulfatkonzentrationen wird im Wasser des Referenzcontainers mit SI-Werten kleiner 0 keine Sättigung gegenüber Gips erreicht, da für eine Gipsfällung nicht ausreichend hohe Ca^{2+} -Konzentrationen vorliegen. Die Gipsfällung in den Container-wässern mit Zuschlagstoffen führt zu einer Reduzierung der Sulfatkonzentrationen im Vergleich zum Referenzcontainer im Mittel um bis zu 65 %.

In den Zuschlagstoffcontainern kann mit Sättigungswerten von ca. 0 für die Mineralphase Ferrihydrit im Mittel von einer Sättigung der Containerwässer ausgegangen werden. Damit ist abweichend vom Referenzcontainer, in dem eine Untersättigung gegenüber Ferrihydrit ermittelt wurde, eine Kontrolle der Fe(III)-Aktivität durch Ferrihydrit in den Zuschlagstoffcontainern gegeben. Aufgrund niedriger pH-Werte sind die Wässer des Referenzversuches trotz sehr hoher Eisenkonzentrationen auch gegenüber Siderit stark untersättigt. Eine Ausfällung und somit Fixierung von gelöstem Eisen als Eisenkarbonat ist folglich in unbehandelten Sedimenten nicht möglich. Eine Verringerung der Eisenkonzentration durch Sideritbildung ist in den Versuchen mit einer Zugabe karbonatischer Zuschlagstoffe thermodynamisch möglich. Nach negativen SI-Werten zu Versuchsbeginn und einem starken

Anstieg in den ersten 50 Versuchstagen wurden im weiteren Versuchsverlauf Sättigungswerte zwischen $+1,5$ und $+2,1$ berechnet, die eine Eisenkarbonat-bildung zulassen.

Ein weiterer Bestandteil der Untersuchungen war die Durchführung von Säulenversuchen mit dem Ziel, die Bindungsformen insbesondere des Eisens und von Schwermetallen (incl. Arsen) als weitere Grundlage für eine anschließende hydrogeochemische Modellierung genauer zu ermitteln. Durch sequenzielle Extraktion wurden die operationell definierten Bindungsformen wasserlöslich, austauschbar, karbonatisch und hydroxidisch gebunden untersucht (WISOTZKY & CREMER 2003a/b). Durch Nutzung zunehmend aggressiverer Elutionsmittel wird die Bindungsform/-stärke am Feststoff bestimmt. Die eluierte wasserlösliche und austauschbare Fraktion ist nur schwach an die Feststoffe gebunden und wird am leichtesten mobilisiert. Im Gegensatz dazu sind die an Karbonate und Hydroxide gebundenen Elemente stärker fixiert und können nur durch Absenkung des pH-Wertes (Karbonate und Hydroxide) oder durch eine starke Reduktion (Hydroxide) erneut gelöst und damit mobilisiert werden. Der Verlauf des Sulfataustrages der Referenzsäule weist darauf hin, dass das gesamte Sulfat nahezu ausschließlich in der Wasserphase vorhanden war und bestätigt damit die berechnete Untersättigung des Referenzcontainerwassers an den Mineralphasen Gips und Melanterit, die als mögliche Sulfatspeicherminerale in Abraumpkippen fungieren können. Bei einer Elution der Säulensedimente aus dem Zuschlagstoffcontainer mit destilliertem Wasser weist ein länger anhaltender Sulfat- und Calciumaustrag auf die Lösung von Gips aus der Festphase hin und stimmt damit gut mit der berechneten Sättigung für die Mineralphase überein. Auch der Vergleich der Säulenergebnisse der Zuschlagstoffcontainer mit denen des Referenzcontainers lässt auf eine, durch die calcitischen Zuschlagstoffe verursachte Bildung von Eisenhydroxiden und eisenhaltigen Karbonaten im Feststoff schließen. Diese sekundäre Bindung des Eisens in den Zuschlagstoffsäulen bzw. -containern gegenüber der Referenz stimmt gut mit den Sättigungsberechnungen für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. FeCO_3 (Übersättigung) für die entsprechenden Containerwässer überein.

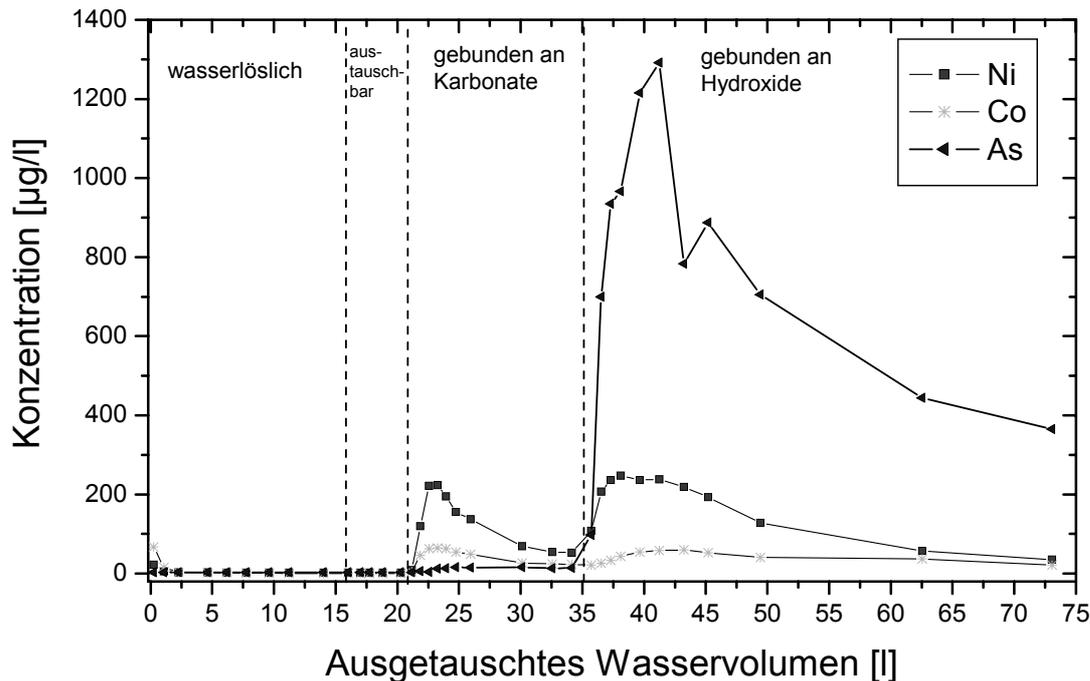


Abb. 2: Entwicklung der Nickel-, Kobalt- und Arsenkonzentrationen im Säulenelutionsversuch mit Kalkzugabe zur Bestimmung der Bindungsformen (aus WISOTZKY 2004).

Die Ergebnisse des Säulenversuches durch sequenzielle Extraktion mit unbehandeltem Material aus dem Referenzcontainer zeigen, dass Nickel und Kobalt in leicht mobilisierbarer Bindungsform (wasserlöslich, austauschbar) vorliegen. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse, dass der überwiegende Anteil des Arsens in der nur schwer mobilisierbaren, hydroxidischen Bindungsform fixiert ist. Im Gegensatz zum unbehandelten Referenzmaterial werden durch die Kalkzugabe die Schwermetalle an die Festphase fixiert. Die Abbildung 2 zeigt, dass ausgelöst durch die Kalkzugabe nur geringe Konzentrationen an Nickel, Kobalt und Arsen in der wasserlöslichen und austauschbaren Bindungsform vorliegen. Stattdessen werden Nickel- und Kobalt in der karbonatischen Bindungsform vorgefunden. Arsen wurde nahezu vollständig in hydroxidischer Bindungsform an die Feststoffe fixiert (Abbildung 2).

Ziel der abschließenden hydrogeochemischen Modellierung der Containerversuche war es, durch Nachbildung des hydrochemischen Endzustandes der Containerwässer aus den Ausgangswässern eine Berechnung der geochemischen Veränderungen der Festphase sowie der entgasten CO_2 -Menge durchzuführen. Gelingt diese

Nachbildung durch „Vorwärtsmodellierung“ mit den genutzten Mineralphasen, dem Kationenaustausch und unter Berechnung der entgasten CO_2 -Menge, so kann das konzeptionelle Modell der reaktiven Mineralphasen in diesem System als geeicht angesehen werden. Neben den homogenen Reaktionen in der Wasserphase werden bei der hydrogeochemischen Modellierung mit Hilfe des Computerprogrammes PHREEQC Mineral-lösungs-/ Mineralfällungsreaktionen und Kationenaustauschprozesse berücksichtigt, die nachgewiesen durch Sättigungsberechnungen und sequenziellen Säulenextraktion - Relevanz in dem untersuchten System haben. Insgesamt konnte die gemessene Zusammensetzung der Container-wässer sowie die gemessene Veränderung der Festphase durch die beschriebene hydro-geochemische Modellierung gut nachvollzogen werden. Eine Vertiefung des Prozessverständnisses der beteiligten hydro-geochemischen Reaktionen (Art der Reaktionen und deren Umsätze) in unbehandelten (Referenz) und mit alkalischen Zuschlagstoffen behandelten Abraumkippen wurde dadurch ermöglicht.

4 Literatur

- BERGER, W. (2000): Untersuchung zu Stoffinventar und Stoffänderungen durch Redoxreaktionen in Sedimenten des Niederlausitzer Braunkohlenreviers – Quantifizierung von Immissionen ins abstromige Grundwasser. Diss. Univ. Cottbus, 151 S.; Cottbus.
- BERGMANN, A. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen anoxischer Redoxprozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht - im Umfeld des Tagebaus Garzweiler I. – Bochumer Geologische und Geotechnische Arbeiten, **51**: 167 S.
- BOEHM, B. & VON SCHWARZENBERG, T. (2000): Kippenmaßnahmen zur Verbesserung der Grundwasserqualität im Rheinischen Braunkohlenrevier. – In: TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG (Hrsg.): Wasserwirtschaftliche Sanierung von Bergbaukippen, Halden und Deponien. – Freiburger Forschungshefte, **C 482** Geoingenieurwesen: S. 26–42.
- FISCHER, R., REISSIG, H., PEUCKERT, D. & HUMMEL, J. (1987): Untersuchungen zur Beeinflussung der Markasitverwitterung. – Neue Bergbautechnik, **2**: S. 60–64.
- FRIESE, K., HUPFER, M. & SCHULTZE, M. (1998): Chemical characteristics of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district. – In: GELLER, W., KLAPPER, H. & SALOMONS, W. (Hrsg.): Acidic mining lakes. – S. 25–45; Berlin, Heidelberg, New York (Springer Verlag).
- KRINGEL, R. (1998): Untersuchungen zur Verminderung der Auswirkungen der Pyritoxidation in Abraumsedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers auf die Chemie des Grundwassers. – Ökologische Reihe, **3**: 176 S (DDD Druck und Verlag).
- OBERMANN, P., WISOTZKY, F. & BÖDDEKER, M. (1998): Hydrogeochemische und hydraulische Situation des Grundwassers im Bereich der ehemaligen Braunkohlenabraumkippe Zukunft/West. – Unv. Bericht, RUHR-Universität Bochum, 81 S.; Bochum.
- OBERMANN, P. & WISOTZKY, F. (1998): Auswirkungen der Pyritoxidation im Bereich des Braunkohlentagebaus Garzweiler auf die Qualität des Kippengrundwassers - Möglichkeiten und Maßnahmen der Qualitätsverbesserung. – Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, **42** (6): 234–240.
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): PHREEQC2 – A computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. – U.S. Geological Survey water resources investigation report, **Vol. 99-4259**: 312 S.; Colorado.
- SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern. – Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, **2**: 135 S.
- VAN BERK, W. & WISOTZKY, F. (1995): Sulfide oxidation in brown coal overburden and chemical modelling of reactions in aquifers influenced by sulfide oxidation. – Environmental Geology, **26**: 192–196.
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. – Besondere Mitteilungen zum Dtsch. Gewässerkundl. Jb., **58**: 153 S.
- WISOTZKY, F. (2003): Saure Bergbauwässer (Acid Mine Drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum - Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier. – Besondere Mitteilungen zum Dtsch. Gewässerkundl. Jb., **61**: 167 S.
- WISOTZKY, F. & CREMER, N. (2003a): Sequential extraction procedure in columns – Part 1: Development and description of a new method. – Environmental Geology, **44**: 799–804.
- WISOTZKY, F. & CREMER, N. (2003b): Sequential extraction procedure in columns – Part 2: Application of a new method. – Environmental Geology, **44**: 805–810.
- WISOTZKY, F. (2004, in Druck): Freisetzung von Schwermetallen als Folge von Acid-Mine-Drainage-Effekten und deren Demobilisierung durch Zugabe alkalischer Zuschlagstoffe. – (IWW): Schriftenreihe: 17. Mülheimer Wassertechnisches Seminar – Ursachen und Lösungsmöglichkeiten für Probleme mit toxischen Schwermetallen bei der Trinkwassergewinnung und -aufbereitung, **40**: 14 S.



Autor	Seite	Autor	Seite
Apel, M.	9	Küchler, A.	113
Auräth, T.	13	Kulke, M.	61
Barth, A.	47, 61	Kunze, Ch.	113
Baumann, P.	15	Kunze, S.	61
Beckmann, A.	85	Lazik, D.	85
Bernhard, G.	133	Lochmann, K.	39
Bilek, F.	73	Lochter, F.	43
Büchel, G.	141	Merkel, B.	119
Burghardt, D.	79	Meyer, J.	113
Buschmann, H.-J.	133	Mikulla, Ch.	47
Constantin, C.	153, 159	Nordstrom, K.	125
Dima, G.	159	Paul, M.	101
Elfers, H.	23	Praschak, D.	133
Felix, M.	53	Roman, S.	159
Fritz, M.	25	Sauter, M.	141
Geistlinger, H.	85	Schäfer, B.	47
Haase, M.	25	Schmeide, K.	133
Hasche, A.	93	Schöner, A.	141
Hedel, R.	27	Schöpke, R.	147
Hild, S.	29	Sieste, M.	47
Hüttl, M.	101	Spörlein, T.	47
Imm, M.	61	Steinborn, H.	53
Irimia, A.	153	Stoica, L.	153, 159
Jany, S.	33	Strobl, Ch.	47
Kahnt, R.	39	Torchala, B.	61
Kalin, M.	107, 113	Wagner, B.	47
Kassahun, A.	79	Wisotzky, F.	167
Keil, D.	133	Wolfert, A.	61
Kießig, G.	113	Wolkersdorfer, Ch.	93
Krauss, G.	85	Zechendorf, U.	65
Krentz, O.	53	Zellmer, A.	113

