

# Dauerhafte *in-situ*-Immobilisierung von Arsen im Grundwasser

## Mechanismen & Fallstudien

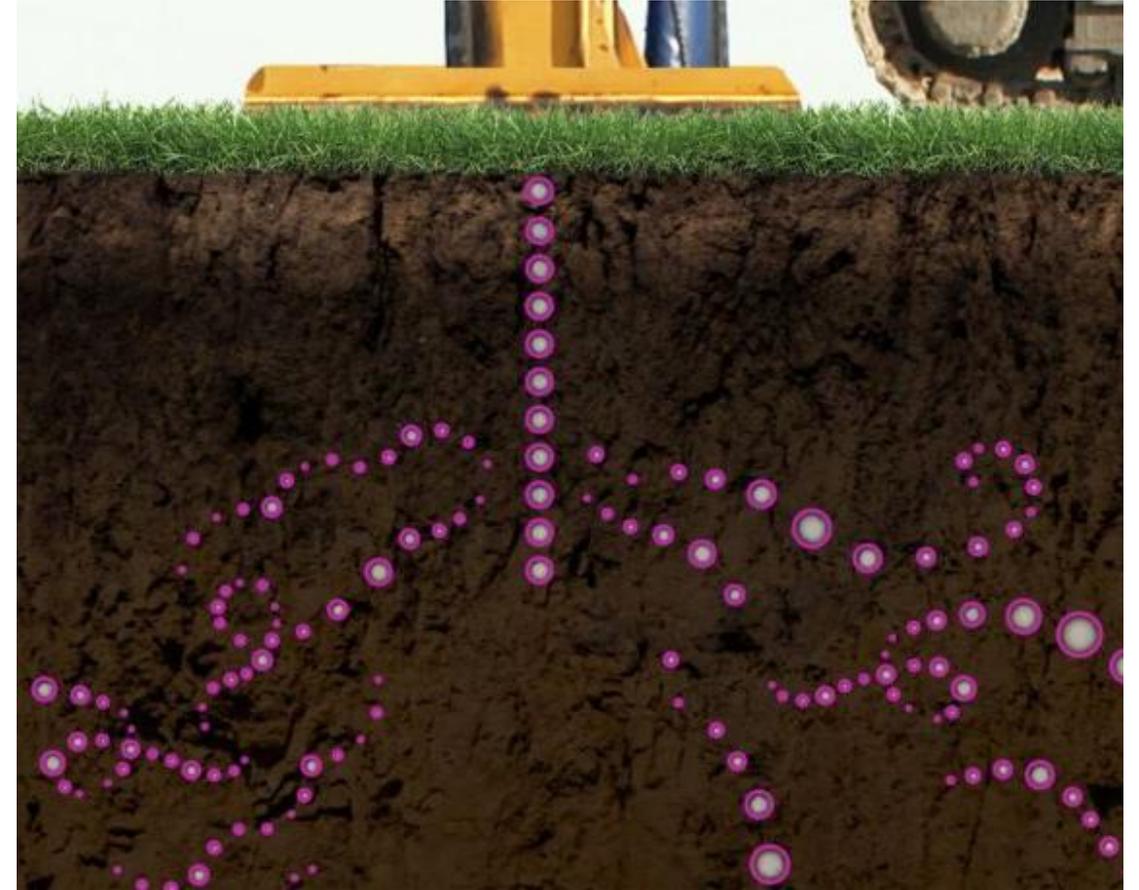
Dr. Alina Gawel  
Treffen der ITVA-Gruppe Mitte  
27. Februar 2024



# Agenda

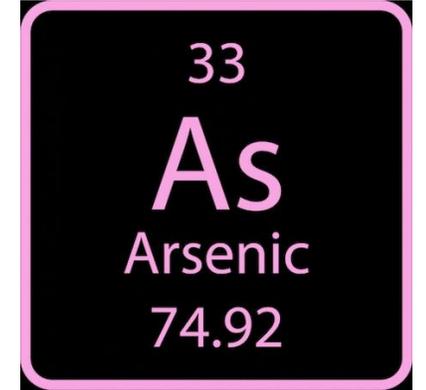
---

- Einführung: Arsen als Grundwasserschadstoff
- Mechanismen zur Arsenimmobilisierung
  - Redoxchemie
  - Biogeochemische Prozesse
- Nachweis der Immobilisierung im Feld
  - XRD
  - REM-EDX
  - AMIBA
- Laborstudien
  - Florida
  - Hunan, China
- Zusammenfassung



# Arsen ist global einer der prominentesten Grundwasserschadstoffe

- Metallisches Arsen & Arsensulfide sind nahezu ungiftig
- Dreiwertiges Arsen ist akut & chronisch toxisch sowie kanzerogen
- Arsenkontaminationen im Grundwasser haben verschiedene Ursachen:
  - Bewusster menschlicher Eintrag: Holzkonservierung & Schädlingsbekämpfung (in Deutschland seit 1976 verboten)
  - Versehentlicher menschlicher Eintrag: Haldensickerwässer, Kohleaschen & Kampfstoffe
  - Natürlicher Eintrag: Verwitterungsprozesse arsenhaltiger Eisenoxide, von Buntsandstein, Realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) & Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )
- Geogene Arsenkontaminationen des (tiefen) Grundwassers ist insbesondere in Südasien ein großes Problem



# Je nach Metall(oid) führen veränderte Redoxbedingungen zu Mobilisierung oder Immobilisierung

- Beispiel **Chromat**: Reduzierende Bedingungen, z.B. durch Eingabe von ZVI oder organischen Elektronendonoren, führen zur **Immobilisierung** durch Bildung von schwerlöslichem Chrom (III)
- **Arsen** wird unter reduktiven Bedingungen von weniger mobilem Arsenat in mobileres Arsenit überführt und somit **mobilisiert**

**Fest**      **Arsen** As[V]     $\longrightarrow$     As[III] **Löslich**

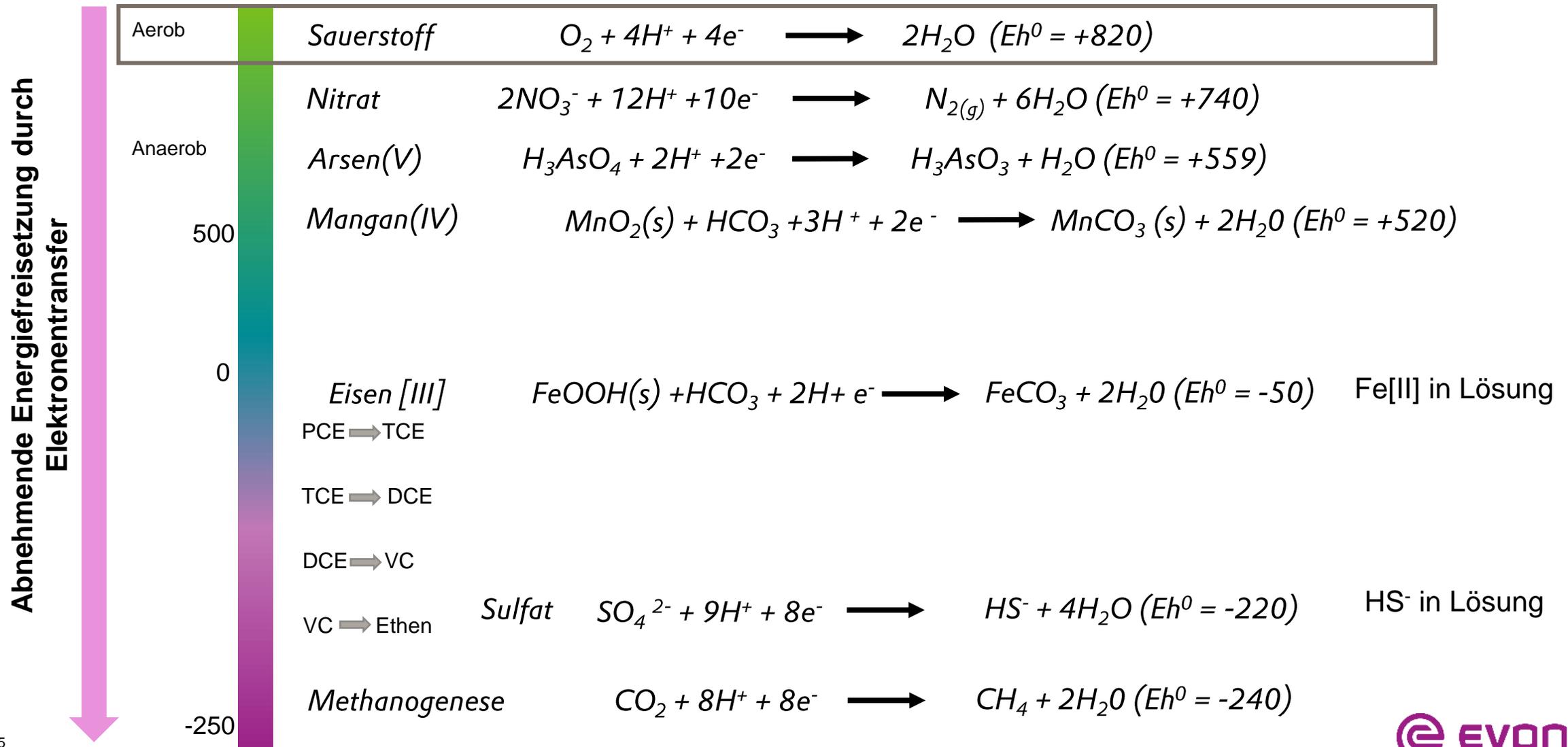
**Fest**      **Mangan** Mn [IV]  $\longrightarrow$  Mn[II]      **Löslich**

**Fest**      **Eisen** Fe[III]     $\longrightarrow$     Fe[II] **Löslich**

**Löslich**    **Chrom** Cr[VI]       $\longrightarrow$     Cr[III] **Fest**

# Arsen wird in anaeroben Aquiferen schnell mobilisiert

...& doch eignen sich reduktive Bedingungen bestens für die Immobilisierung



# Was zeichnet die biogeochemische Sanierung aus?

US EPA-Definition: **Prozess, bei dem Schadstoffe durch abiotische Reaktionen mit natürlich auftretenden & biologisch gebildeten Mineralien im Untergrund abgebaut werden**

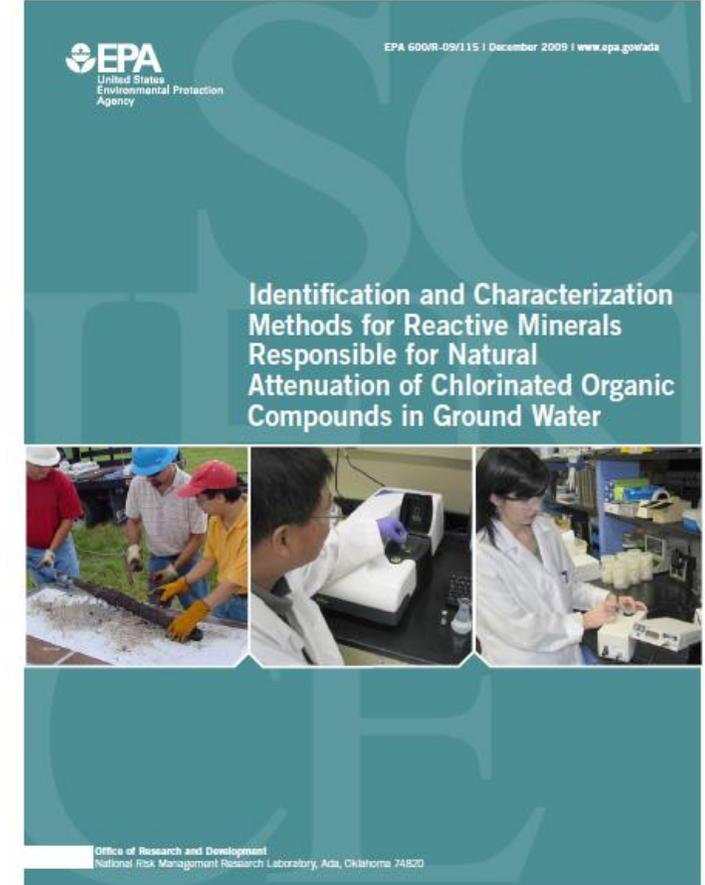
Unter sulfatreduzierenden Bedingungen bilden sich aus Sulfid ( $S^{2-}$ ) & Eisen ( $Fe^{2+}$ ) natürlich vorkommende Eisulfid-Mineralien



Pyrit ( $FeS_2$ )

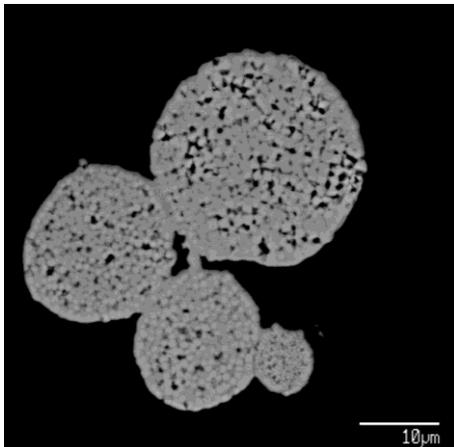
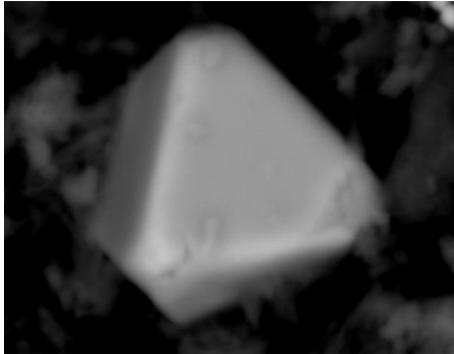


Mackinawit ( $Fe_{(1+x)}S$ )



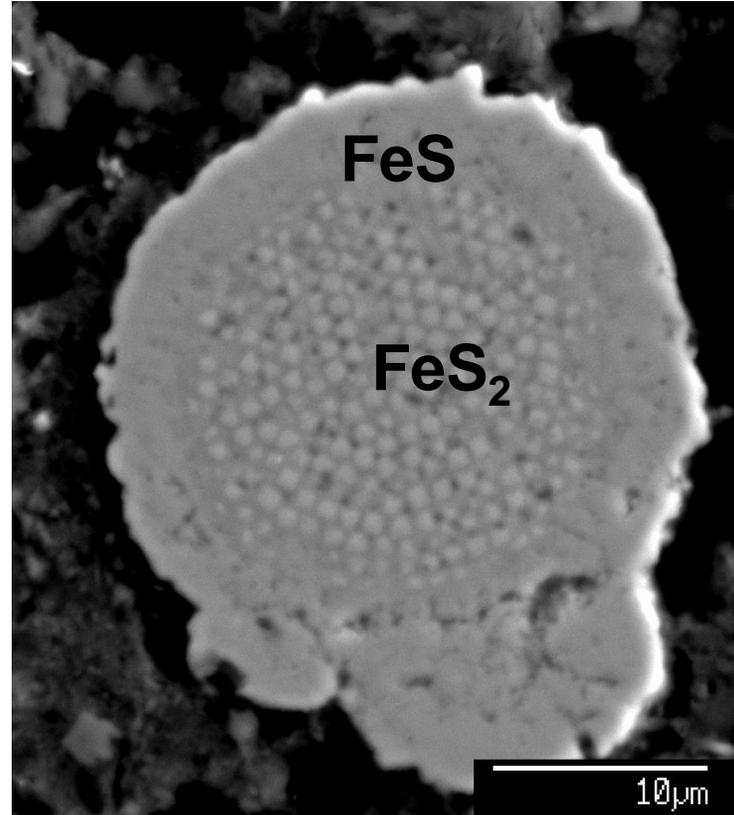
# Eisensulfidmineralien treten im Aquifer in diversen Formen auf

Euhedraler Pyrit ( $\text{FeS}_2$ )

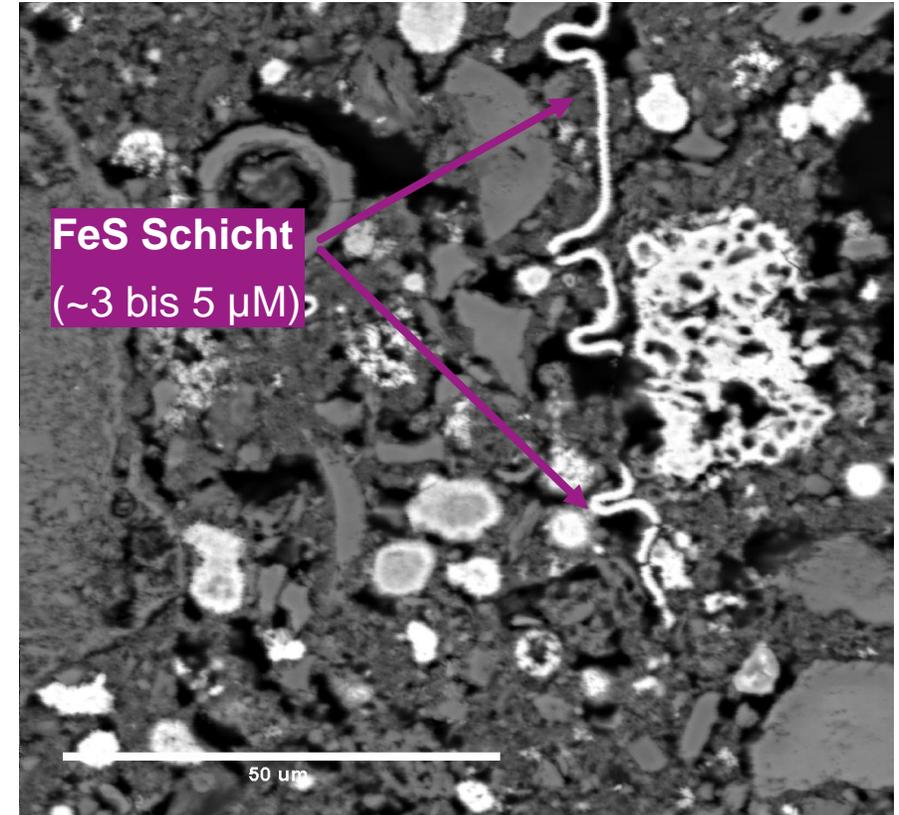


Framboidaler Pyrit ( $\text{FeS}_2$ )

Framboidales  $\text{FeS}_2$  & FeS-Schicht



Eisensubstitution, FeS-Schicht & nanoskaliges  $\text{FeS}_2$



Der Vorteil der sulfidischen Fällung *in-situ*:  
.....

## Erhöhte reaktive Oberfläche ohne Aquiferverschluss

- **Produziert eine sehr große Oberfläche:**

3.000 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  +  $\text{Fe}^{2+}$  erzeugen:

Bei einer 3  $\mu\text{M}$  dicken Schicht: ~ 0.21  $\text{m}^2$  pro Liter

~ 73.5  $\text{m}^2$  pro  $\text{m}^3$  Aquifer (@35% Porosität)

- **Produziert ein sehr kleines Volumen:**

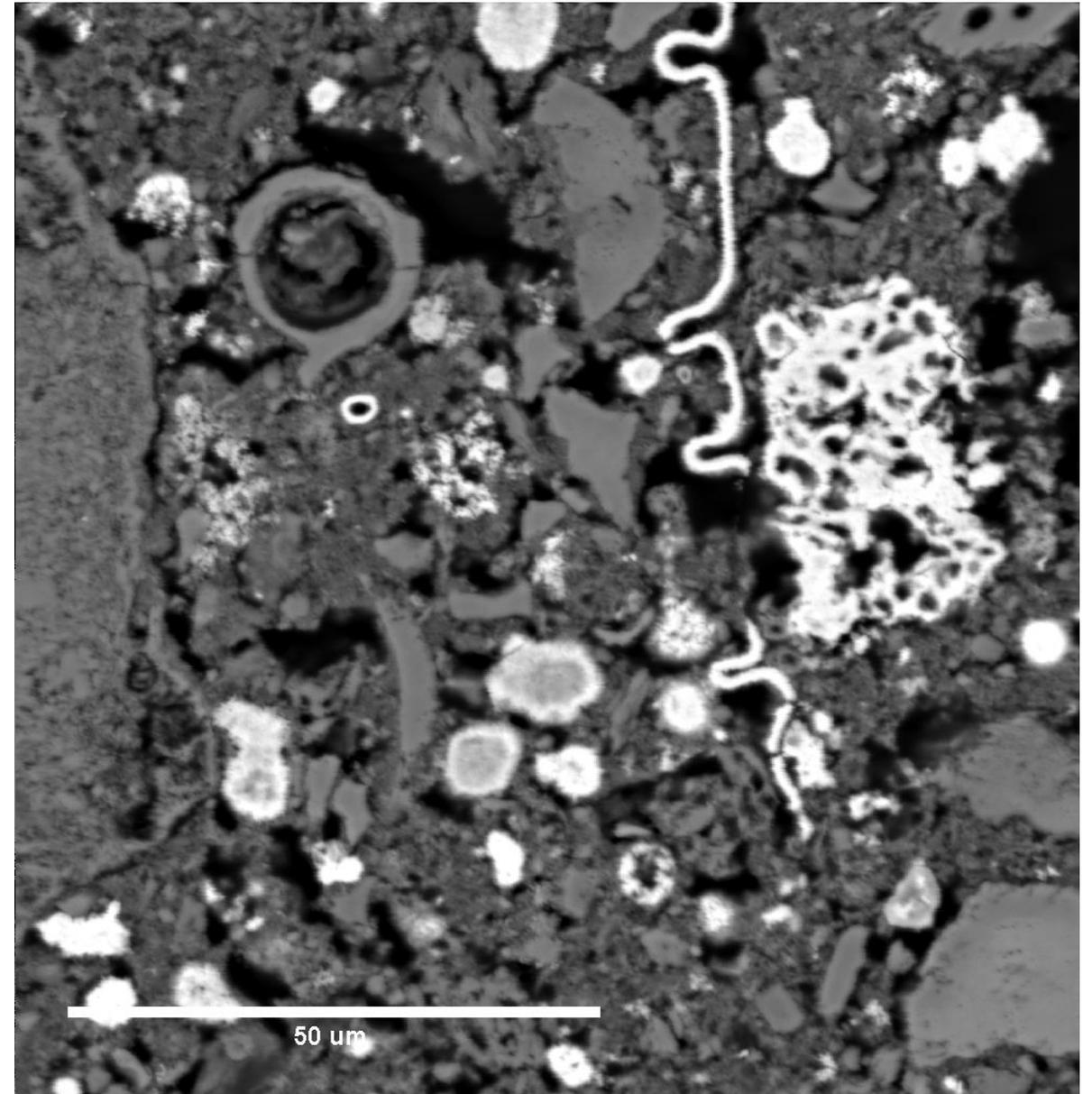
~2,7 g FeS pro Liter (@ $\text{SO}_4^{2-}$  = 3.000 mg/l)

~1,9 g  $\text{FeS}_2$  pro Liter (@ $\text{SO}_4^{2-}$  = 3.000 mg/l)

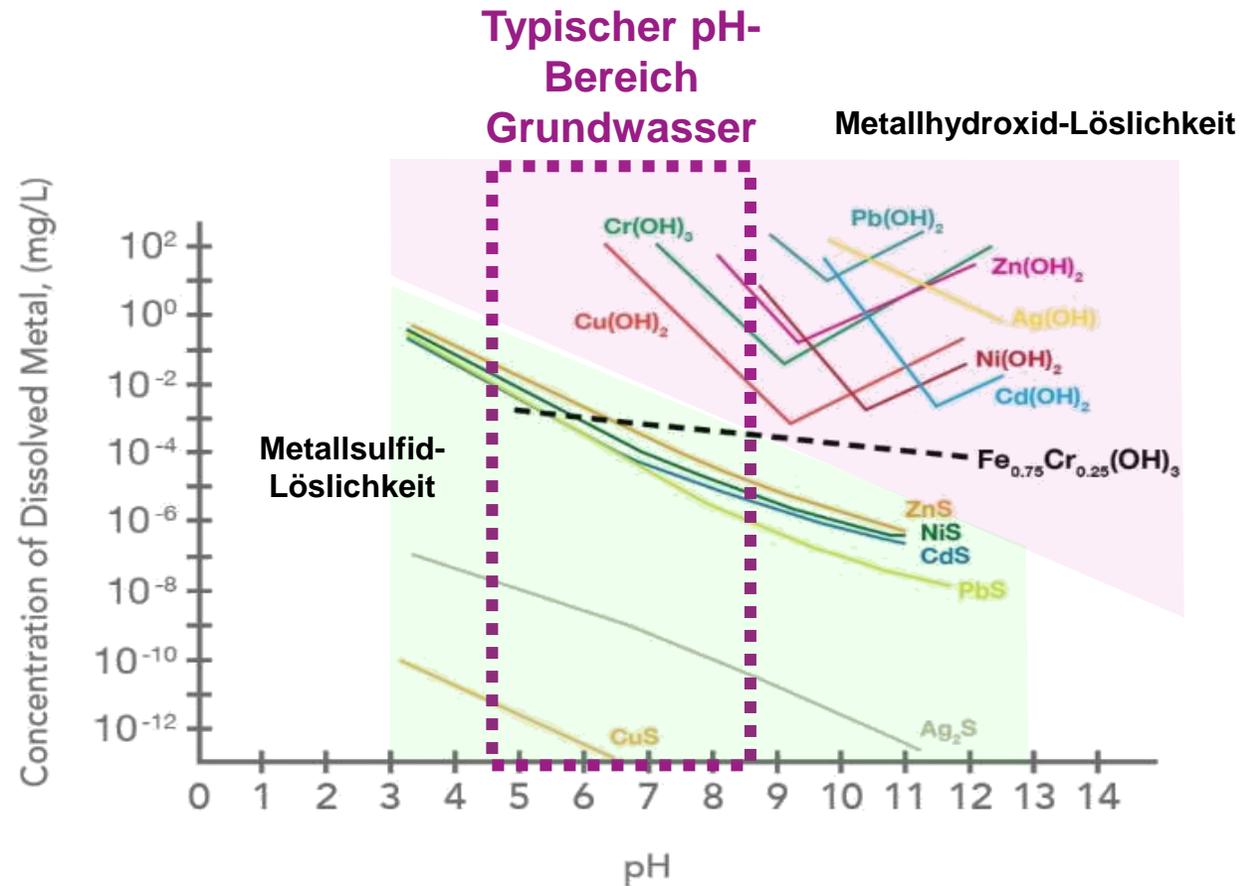
Volumen FeS~ 0.56  $\text{cm}^3$  pro Liter

Volumen  $\text{FeS}_2$  ~0.37  $\text{cm}^3$  pro Liter

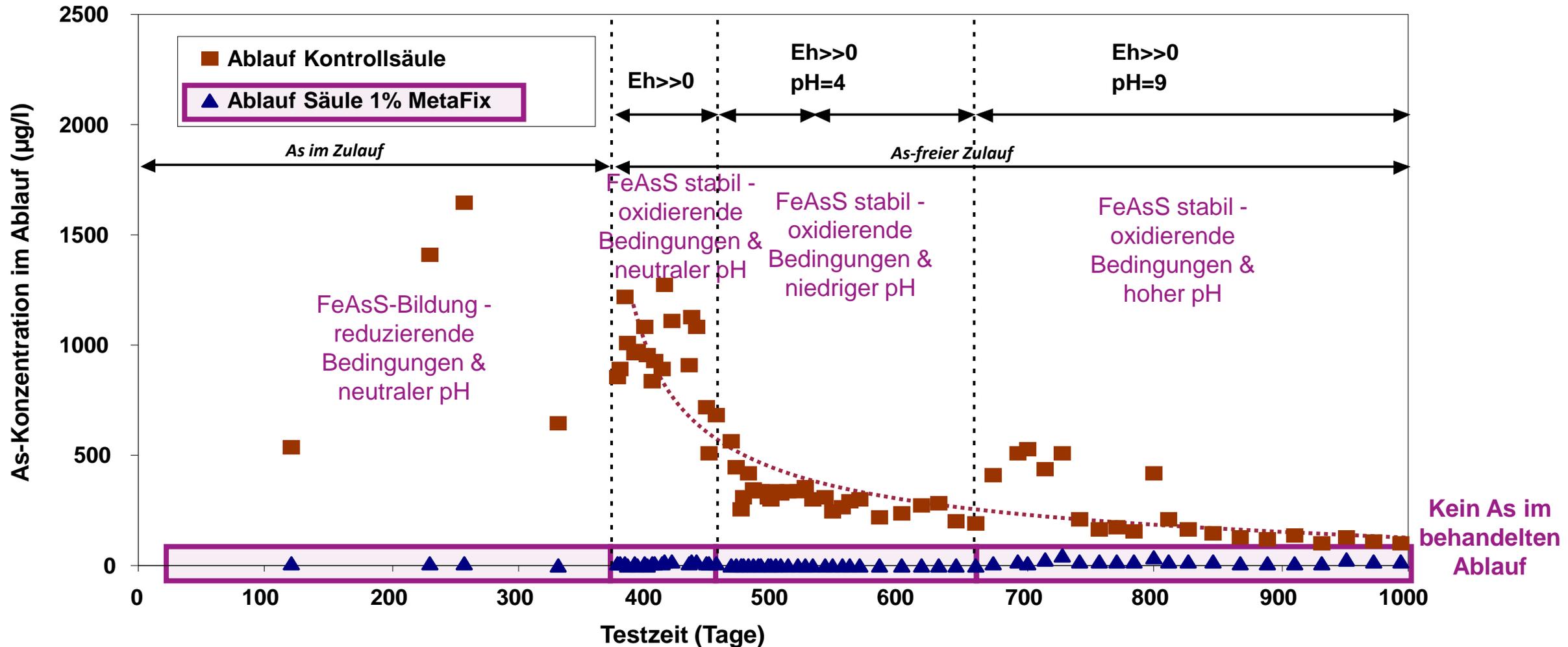
**~ 0.1% des Aquifer-Porenvolumens**



# Metallsulfide haben eine deutlich geringere Wasserlöslichkeit als Metallhydroxide



# Auch bei niedrigem pH-Wert & oxidierenden Bedingungen bleibt Arsenopyrit nach der Fällung stabil

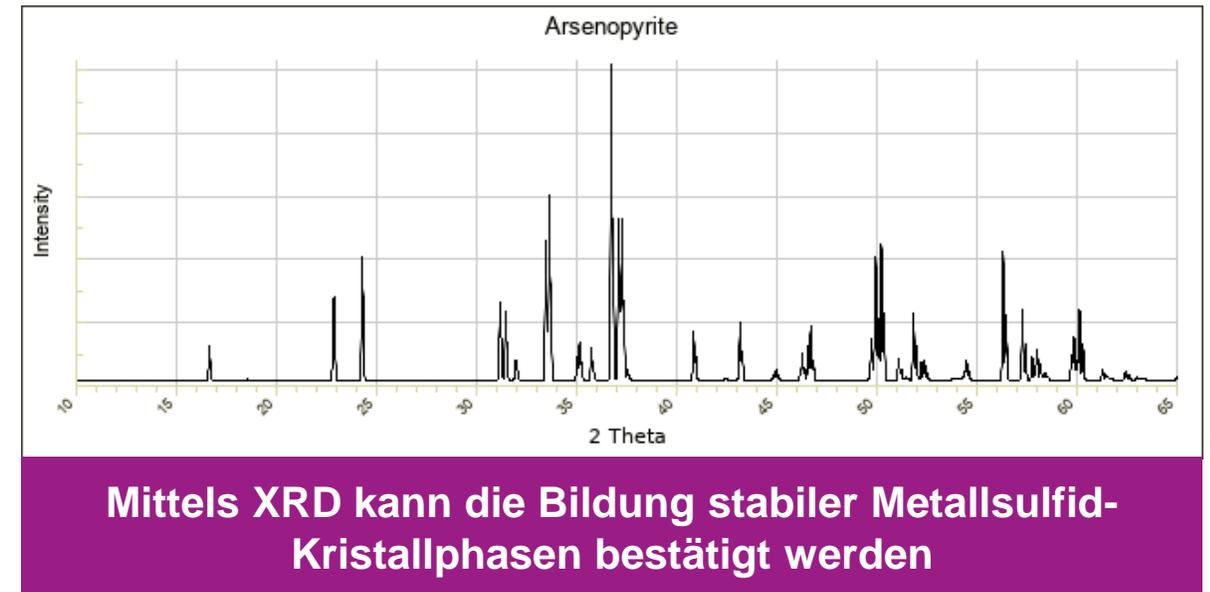




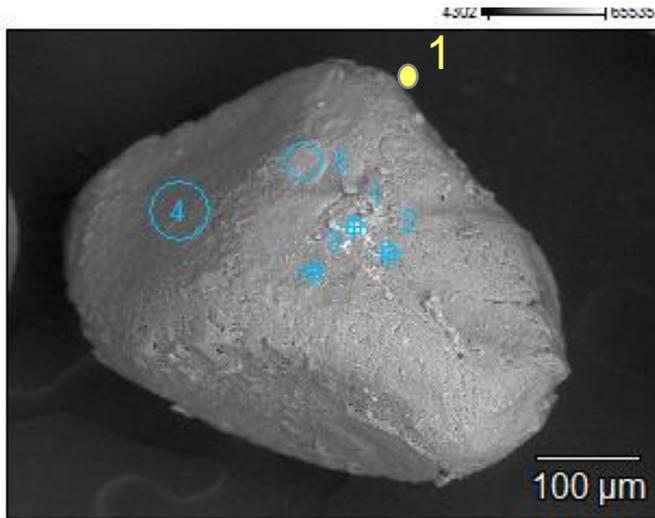
# Das Monitoring einer biogeochemischen Sanierung kann durch spezialisierte analytische Methoden ergänzt werden

Zusätzliche Analysen (zu Redoxpotenzial, Sulfat-, Arsenkonzentration) für den Nachweis einer biogeochemischen Reaktion:

- AMIBA (*Aqueous and Mineral Intrinsic Bioremediation Assessment*): Säurelösliches Fe & Sulfidbestimmung
- Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX): Nachweis der gemeinsamen Fällung von Eisen & Arsen
- Biologische Analysen: z.B. Nachweis sulfatreduzierender Bakterien
- Röntgenbeugung (*X-ray diffraction, XRD*): Nachweis der Bildung stabiler Kristallphasen

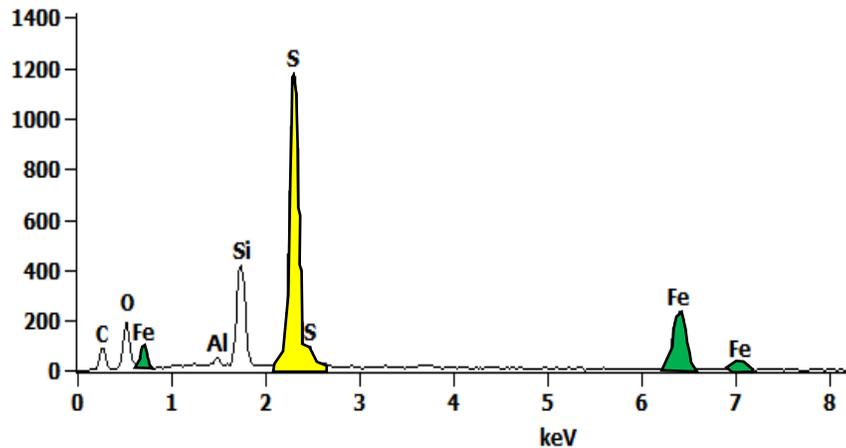


# REM-EDX-Bilder zeigen das überlappende Vorkommen von Eisen & Schwefel & ihre prozentualen Anteile



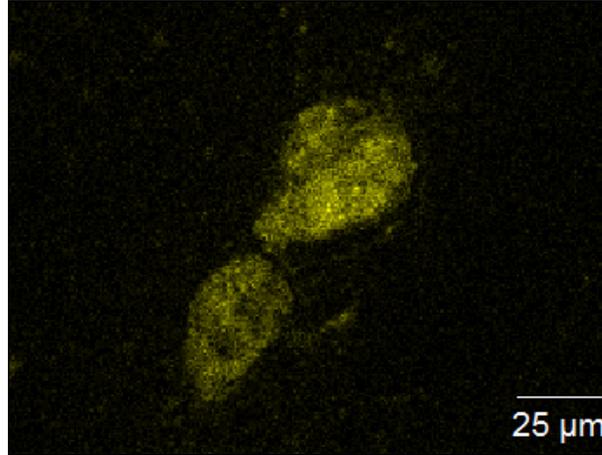
Full scale counts: 1180

14161ag0771(7)\_pt1



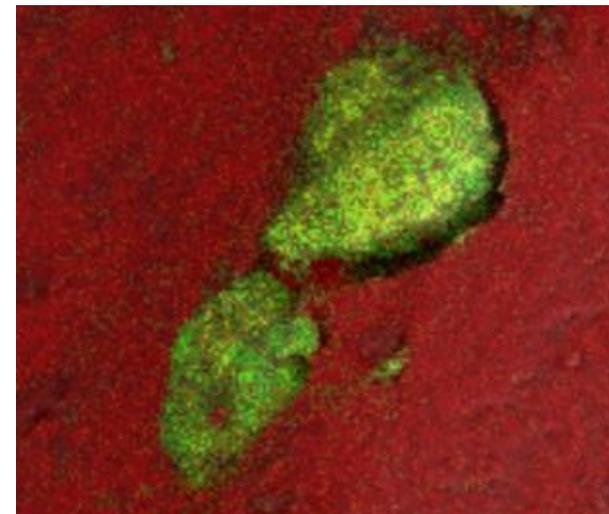
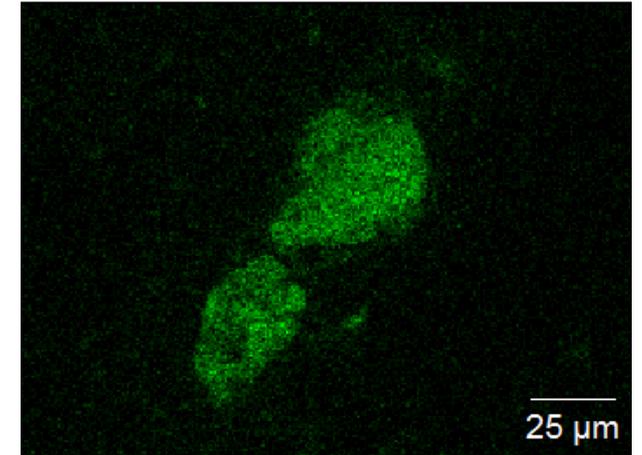
S K

0 33



Fe K

0 16



➤ Überlappendes Vorkommen von Fe & S

# AMIBA-Methoden zeigen vor der Behandlung das Potenzial und im Anschluss den Erfolg einer biogeochemischen Behandlung

## Vor der Behandlung (Aquifermatrix)

### Weak Acid Soluble Iron (WASFe)

- An der Oberfläche gebundenes Eisen
- Feststellung, ob Eisenreduktion begonnen hat
- Bewertung des Potenzials für abiotischen Abbau

### Strong Acid Soluble Iron (SASFe)

- Fähigkeit der Matrix zur Eisenreduktion
- Insbesondere nützlich bei Anwendung von Kohlenstoffsubstraten
- Wie viel Eisen muss reduziert werden, um zur Methanogenese oder Sulfatreduktion zu gelangen

## Nach der Behandlung (Aquifermatrix, Mintraps)

### Acid Volatile Sulfide (AVS)

- Messung von Eisen(II)-Sulfiden (z. B. Mackinawit, Greigit) als Produkte der Eisen- & Sulfatreduktion
- Nachweis der Sulfatreduktion auch ohne Beobachtung von freiem Sulfid im Grundwasser

### Chromium Extractable Sulfide (CrES)

- Messung von leicht gealterten und oxidierten Produkten der Sulfatreduktion (z.B. Pyrit) und elementarem Schwefel (S)
- Bewertung der historischen Beiträge der Sulfatreduktion

# Laborstudie:

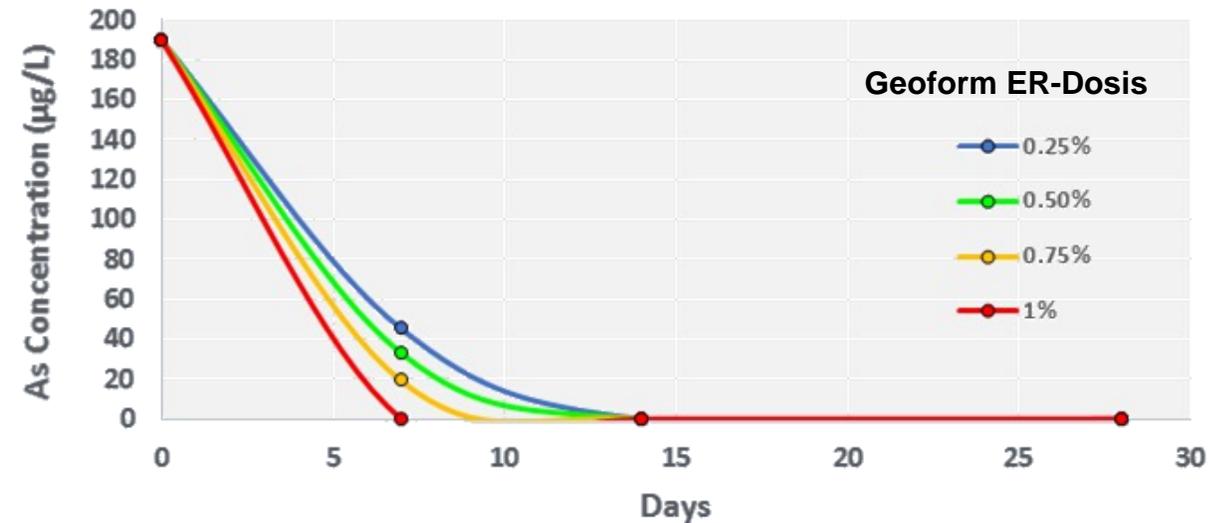
## Biogeochemische Behandlung von Arsen im Grundwasser von Florida

- Bis 1955 wurde Arsen in Florida als Mittel gegen Zecken bei Rindern eingesetzt
- Dadurch kam es zur Kontamination von Boden und Grundwasser
- Einige hundert  $\mu\text{g/l}$  Arsen im Grundwasser
- Durchführung von Laborversuchen zur Bewertung von GeoForm ER für die Behandlung von Arsen



# Mit einer Kombination aus mikrobieller & abiotischer Reduktion kann Arsen schnell und vollständig immobilisiert werden

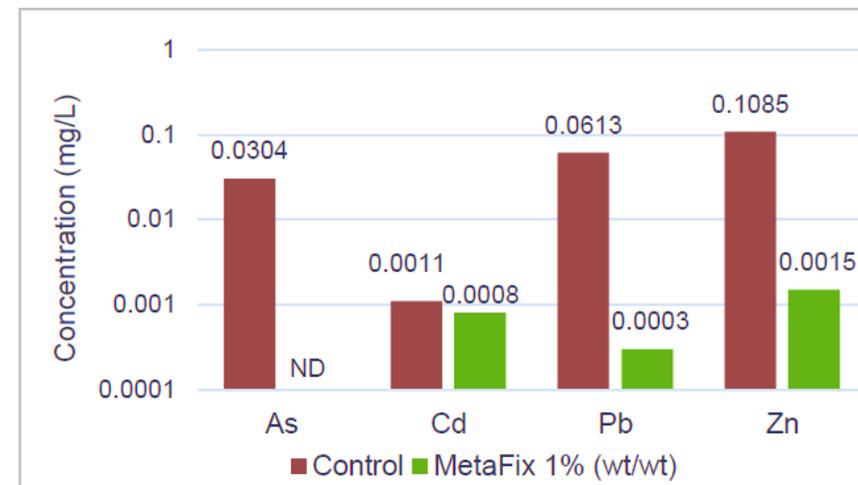
- Im Laborversuch wurden verschiedene Dosierungen eines biogeochemischen Reagenzes (GeoForm ER) getestet
  - Reagenz zur Stimulation biogeochemischer Sulfidbildung
  - Enthält Sulfat, Fe(II), ZVI, organischen Elektronendonator, pH-Puffer & Nährstoffe
- Mikrobielle & abiotische Reduktionsmechanismen
- Geschwindigkeit der Arsenimmobilisierung abhängig von Dosierung
- Zu Versuchsende annähernd vollständige Immobilisierung bei allen Dosierungen



# Auch die Auslaugbarkeit von Arsen aus kontaminiertem Boden kann durch die Immobilisierung deutlich verringert werden

- Bergbauregion in Hunan, China
- Kontamination mit diversen Schwermetallen
  - Stabilisierungs- & Auslaugungstest im Labor:
    - Anwendung von 1 Ma.-% MetaFix
    - Reaktive Mineralien, Reduktionsmittel, pH-Modifikationen
    - Feststoff, daher langlebig
    - > 99 % Stabilisierung im SPLP-Versuch
- Feldanwendung auf 13.340 m<sup>2</sup> Fläche:
  - Behandlung der oberen 20 cm Boden (feucht)
  - Untermischung mit Baggern
  - Keine offiziellen Daten vorliegend; Kundenaussage: Immobilisierung wie im Laborversuch

Bodenkonzentrationen [mg/kg]	
As	772 – 1037
Cd	4 – 13
Pb	950 – 1500
Zn	128 - 570



# Zusammenfassung: Die nachhaltige *in-situ*-Immobilisierung von Arsen im Grundwasser

## Arsen als Grundwasserschadstoff

- In Südasien ist geogenes Arsen im Grundwasser an vielen Orten ein Problem
- In Europa haben wir eher mit anthropogenen Arsenkontaminationen zu tun
- Unter aeroben Bedingungen liegt Arsen immobilisiert vor & wird im reduktiven Milieu mobilisiert

## Stabilität der sulfidischen Arsenimmobilisierung

- Metallsulfide haben eine sehr geringe Wasserlöslichkeit
- Haben sie sich einmal gebildet, sind Metallsulfide über einen breiten pH-Wert- und Redoxbereich stabil

## Sulfidische Mineralien

- Bei ausreichend reduktiven Bedingungen können im Grundwasser Eisen & Sulfat reduziert werden
- Diese fallen als natürlich vorkommende Mineralien (z.B. Pyrit) aus
- Andere Metall(oid)e inkl. Arsen werden durch inkorporiert & dauerhaft immobilisiert

## Nachweis der Arsenimmobilisierung im Feld

- Neben der Messung der üblichen Parameter (Arsen, Eisen, Sulfat, Redoxpotential) kann der Erfolg der Immobilisierung durch weitere Methoden belegt werden: XRD, REM-EDX, AMIBA

# Haben Sie Fragen?

**Dr. Alina Gawel**

Technical Sales Manager DACH

Evonik | Soil & Groundwater Remediation

E. [alina.gawel@evonik.com](mailto:alina.gawel@evonik.com)

T. +49 174 2339953

