

# Mitigation of Acid Mine Drainage Problems by Addition of Limestone at the Rhineland Lignite Mining Area (Germany)

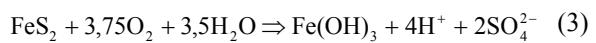
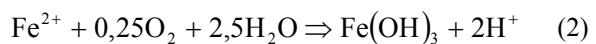
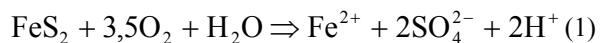
Frank Wisotzky

Chair of Applied Geology, Institute of Geology, Mineralogy and Geophysics, Ruhr-University Bochum, Germany; Email: [wisotzky@geol3.rub.de](mailto: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,  $\text{FeS}_2$ ) 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 ( $\text{H}^+$ ) 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  $\geq 4$  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 ( $\text{H}^+$ ) 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 Eisensulfiden (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 Teilstörung der Metallsulfide („Grundwasser erfüllte Abraumkippen“) im Rheinischen Braunkohlenrevier (<sup>1</sup> gering = < 0,15 Gew.%; mittel ≈ 0,15 Gew.%; hoch ≈ 0,23 Gew.% S<sub>Pyrit</sub>-Gehalt; el. LF.: elektrische Leitfähigkeit).**

Horizont/ S <sub>Pyrit</sub> -Ge- halt	Nicht entwässertes Vor- feld			Grundwasser erfüllte Abraumkippen				Zu- kunfts- West	
	Tagebau Garzweiler I/II			Berrenrath					
	8	6D	6B	Kippe/ gering <sup>1</sup>	Kippe/ mittel <sup>1</sup>	Kippe/ hoch <sup>1</sup>			
Starker möglicher Pyritoxi- dations- einfluss	pH	[-]	6,9	6,9	6,9	6,6	6,4	5,0	5,8
	el. LF.	[ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	722	637	607	1.862	2.420	3.510	1.837
	Fe <sub>ges.</sub>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	1,5	3,0	5,1	64,3	171,8	914,5	68,0
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	47,4	14,5	4,1	483,4	1.412,1	2.622,8	1.616
Kationen (übrige)	Ca <sup>2+</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	93,9	86,1	63,8	293,9	501,9	415,1	489,0
	Mg <sup>2+</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	14,5	14,5	17,9	52,4	80,0	130,8	112,0
	Mn <sub>ges.</sub>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	0,17	0,15	0,21	13,1	28,3	17,2	8,0
	Na <sup>+</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	9,2	8,4	18,6	41,7	25,4	35,8	19,6
	K <sup>+</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	1,4	2,1	4,3	9,6	8,9	16,9	13,9
	Al <sub>ges.</sub>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	n.b.	n.b.	n.b.	0,9	0,3	23,5	4,5
Anionen (übrige)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	314,7	351,4	365,8	648,0	396,8	202,0	318,0
	Cl <sup>-</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	27,0	11,1	6,4	81,9	52,0	83,4	47,2
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	5,8	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Spuren- elemente	Ni <sub>ges.</sub>	[ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	3,6	1,5	1,3	228	616	2.685	132
	Co <sub>ges.</sub>	[ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	0,7	1,7	2,5	145	847	2.444	306
	As <sub>ges.</sub>	[ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	2,4	2,1	3,2	n.b.	n.b.	n.b.	33,9
Weitere Kennwerte	$\Sigma\text{CO}_2$	[mg·L <sup>-1</sup> ]	294,7	320,3	346,3	1.015	704,0	690,0	818,0
Zitat	O <sub>2</sub>	[mg·L <sup>-1</sup> ]	1,0	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	OBER- MANN et al. 1998
			BERGMANN 1999			WISOTZKY 1994			

werden, werden nach einer Teilstörung deutlich niedrigere mittlere pH-Werte in dem Grundwasser erfüllten Abraumkippen gemessen (Tabelle 1). Zusätzlich zur freigesetzten Säure (verminderter 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 Tagebaus Garzweiler I/II im Rheinischen Braunkohlenrevier besitzt einen mittleren Pyritschwefelgehalt von 0,258 Gew.%, von dem nur ca. 14 % unter Bergbaueinfluss oxidiert werden (0,036 Gew.%). Zur Bestimmung dieser zentralen Kenngröße können unterschiedliche Methoden genutzt werden, die hier jedoch nicht weiter vorgestellt werden (WI-

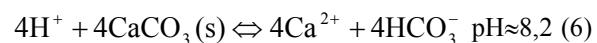
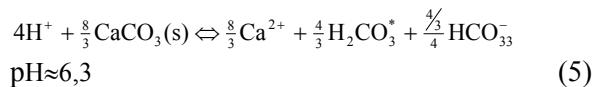
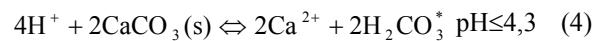
SOTZKY 2003). Da für die spätere Grundwasserqualität in der Abraumkippe des Tagebaus Garzweiler I/II ohne Gegenmaßnahmen ein verminderter pH-Wert mit hohen Eisen-, Sulfat- und Schwermetallkonzentrationen prognostiziert wurde (WISOTZKY 2003), besteht die Notwendigkeit, eine Qualitätsverbesserung bzw. Problemminderung herbeizuführen.

## 2 Möglichkeiten der Problem- minderung 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

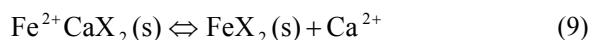
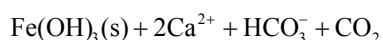
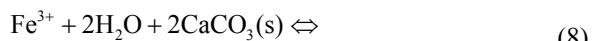
Zugabe von alkalisch wirkendem Zuschlagstoff zum Abraum vor dessen Verkipfung realisiert. Dazu wird dem Abraum mengenproportional Kalk in kleinen Mengen zugegeben. Die Kalkzugabe orientiert sich dabei am mittleren Gehalt des oxidierten Pyritschwefels in den Abraumgesteinen (ca. 0,036 Gew.%) und beträgt 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.

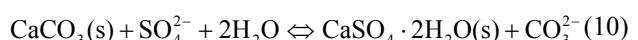


Die Bindung des freigesetzten Eisens (Gleichung 1-3) an die Festphase soll durch  $FeCO_3$ -Bildung,  $Fe(OH)_3$ -Bildung sowie in geringerem Umgang an den Kationen-austauschern des Ge-

steines (X) erfolgen (Gleichung 7-9).



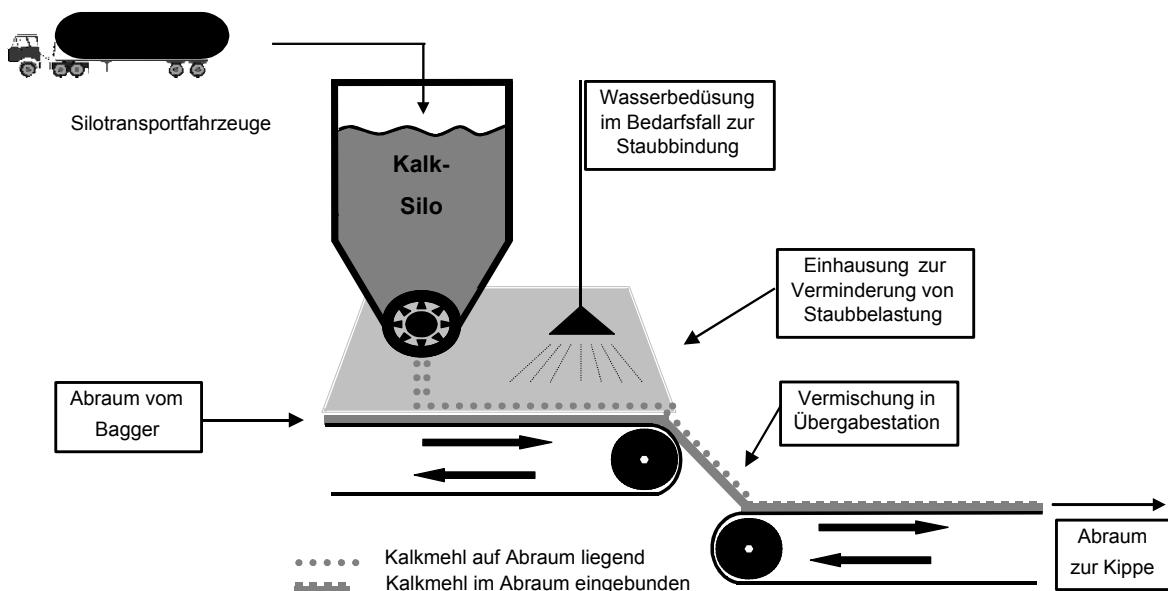
Neben einer zusätzlich angestrebten Minderung der Gesamtmineralisation (u.a.  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Bildung, Gleichung 10) soll die Kalkzugabe ebenso zu einer Demobilisierung der Schwermetalle bzw. Spurenelemente durch Sorption oder Mitfällung führen.



Als Ergebnis wird ein etwa pH-neutrales ( $pH > 6$ ), eisen- und spurenmetallarmes 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  $\Sigma\text{CO}_2$  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  $\Sigma\text{CO}_2$  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<sup>3</sup>) mit teilstoxidiertem, typischem Abraummaterial des Tagebaus Garzweiler gefüllt und nach Ausschluss des Luftsauerstoffs mit unbefeuertem 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 Container sedimenten erfolgt neben der Bestimmung von Bindungsformen ( $\text{Fe}^{2+/\text{3}+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Spurenmetalle) in Säulenelutionen (mit Container sedimenten) 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 mg·L<sup>-1</sup> (Kalkpellets) und ca. 1500 mg·L<sup>-1</sup> Sulfat (Kalk feinstkörnig). Die im Vergleich mit dem Container bei feinkörniger Kalkzugabe (ca. 1900 mg·L<sup>-1</sup>) ermittelten Sulfatendkonzentrationen erreichten aufgrund höherer Magnesiumkonzentrationen (ca. 170 mg·L<sup>-1</sup>) bei Kalk und Kraftwerksaschenzugabe einen Endwert von ca. 2200 mg·L<sup>-1</sup> Sulfat. Während im Referenzversuch maximale Eisenkonzentrationen von 1840 mg·L<sup>-1</sup> bestimmt wurden, konnte durch die Zugabe der alkalischen Zuschlagstoffe die Eisenkonzentration nach 600 Versuchstagen auf einen Wertebereich zwischen ca. 600 mg·L<sup>-1</sup> (Kalkpellets) und ca. 80 mg·L<sup>-1</sup> (Kalk feinst) reduziert werden. Damit wurden die Eisenkonzentrationen im Container mit Feinstkalk-Zugabe auf ca. 5 % im Vergleich zum Referenzcontainer (Mittel: 1500 mg·L<sup>-1</sup>) 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 Spuren-elementkonzentrationen 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 Spuren-element-, Eisen- und Sulfatkonzentration.

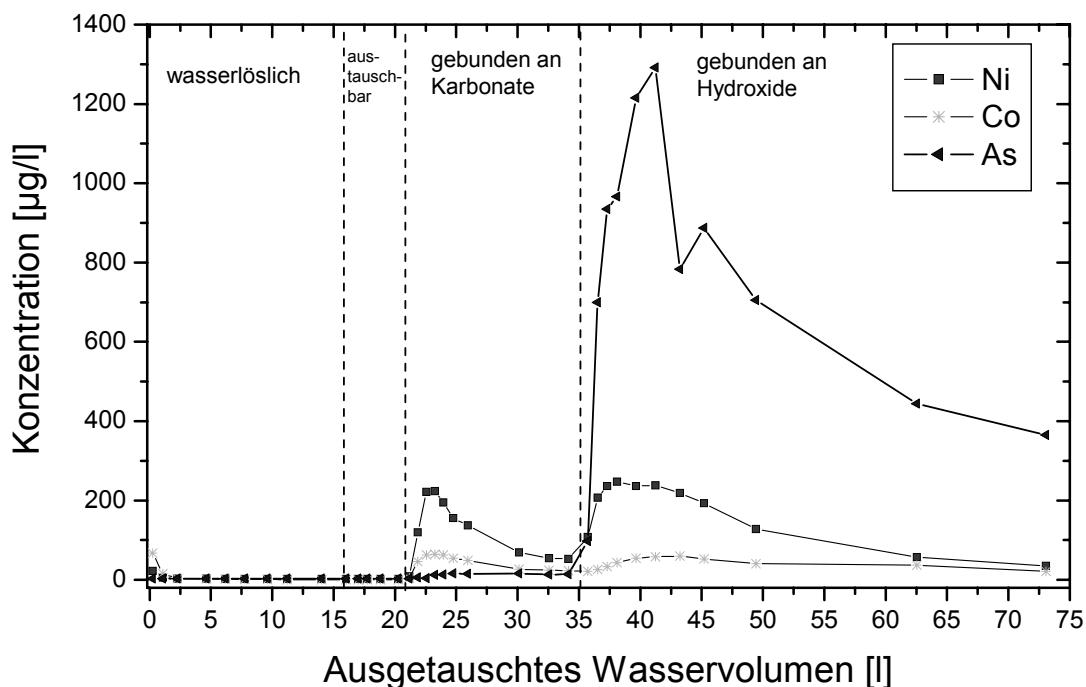
Mit dem Computerprogramm PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 1999) wurden für jeden Container für die relevanten Mineralphasen Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Eisenhydroxid (Ferrihydrid,  $\text{Fe(OH)}_3$ ), Melanterit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), Aluminiumhydroxid ( $\text{Al(OH)}_3$ ) und amorphe Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) 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 untersättigt. 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 Sulfatistotope ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ ) 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 Mindeungsprozesse 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 Sulfatmineraffällung 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  $\text{Ca}^{2+}$ -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  $\text{Fe}(\text{III})$ -Aktivität durch Ferrihydrid 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 Eisen-konzentration 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 hydroxydisch gebunden untersucht (WISOTZKY & CERMER 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 Abraumkippen fungieren können. Bei einer Elution der Säulensedimente aus dem Zuschlagstoffcontainer mit destilliertem Wasser weist ein langer 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 Zuschlagstoffssäulen bzw. -containern gegenüber der Referenz stimmt gut mit den Sättigungsberechnungen für  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bzw.  $\text{FeCO}_3$  (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 Arsen 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 entgassten CO<sub>2</sub>-Menge durchzuführen. Gelingt diese

Nachbildung durch „Vorwärtsmodellierung“ mit den genutzten Mineralphasen, dem Kationenaustausch und unter Berechnung der entgassten CO<sub>2</sub>-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. – Freiberger 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 Veränderung 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. – Univ. 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 Kipengrundwasserleitern. – 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 Wasser-technisches Seminar – Ursachen und Lösungsmöglichkeiten für Probleme mit toxischen Schwermetallen bei der Trinkwassergewinnung und –aufbereitung, **40**: 14 S.