

Anwendung des Neutralisationspotenzials bei der Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues

Ralph Schöpke, Roland Koch, Indra Ouerfelli, Angelika Striemann, Volker Preuß, Ralf Regel

Kurzfassung

Zur Beschreibung der Versauerung bergbaubeeinflusster Grund- und Oberflächenwässer der Lausitz wurde das aus dem Aciditätsbegriff abgeleitete Neutralisationspotenzial auf die verschiedenen im Kippengrundwasser ablaufenden Reaktionen angewandt. Die Säurebildung und -pufferung lässt sich dadurch auf nur drei elementare Reaktionen reduzieren: die Pyritoxidation/Sulfatreduktion, die Carbonatpufferung und das Gipsgleichgewicht. Diese Reaktionen wurden in einem Genesemodell zusammengefasst. Damit wurden Grundwasserproben im Umfeld des Bergbaus auf ihre Herkunft überprüft. Aus der statistischen Auswertung der Pufferung bergbaubeeinflusster Wässer lassen sich geochemische Modelle zur Berechnung des ursprünglichen Kippengrundwassers kalibrieren. Die hier vorgestellte Methodik wird gegenwärtig bei der Vorbereitung von Sanierungsmaßnahmen eingesetzt.

Abstract

Acidic conditions of seepage and groundwater originating from open pit minings in Lusatia are described using the neutralization potential, which is based on the concept of acidity. Acid formation and buffer reactions can be reduced to three elemental reactions: oxidation of pyrit/reduction of sulfate, dissolution of carbonate and gypsum equilibrium. These reactions are combined in a genetic model in order to interpret the origin of mineral and acid contents of different groundwaters influenced by lignite mining. The statistical results of these calculations are summarised in order to calibrate parameters of a prognostic model. The method described here is used to prepare restoration measures.

Einleitung

Nach Belüftung des Untergrundes durch den Braunkohlebergbau laufen eine Reihe von Prozessen ab, die die Beschaffenheit des sog. Kippengrundwassers prägen: chemische und biogeochemische Reaktionen, die zur Versauerung der Sicker- und Grundwässer und in der Folge auch der entstehenden Tagebauseen führen. Die Prognose der Beschaffenheitsentwicklung von Tagebauseen der Lausitz beruht auf einer zwischen der Brandenburgischen Technischen Universität (BTU) Cottbus, den Behörden und dem Sanierungsträger (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH, LMBV) abgestimmten Methodik (REICHEL et al. 1994). Darin wird das Aciditäts-Alkalitäts-Konzept nach STUMM & MORGAN (1981) auf saure Wässer erweitert, um damit den Säureeintrag aus Bergbaukippen in die den Tagebauseen zufließenden Grundwässer zu beschreiben. Die mit Produkten der Pyritverwitterung angereicherten Wässer werden betrachtet als eine zusammengesetzte Mischung starker Säuren, d. h. vollständig dissoziierender Säuren ($pK_s < 2$), und starker Basen, d. h. Kationenhydroxide. Als Acidität A_{ci} einer wässrigen Lösung wird der Überschuss an starken Säuren im Vergleich zu starken Basen bezeichnet:

$$(1) \quad A_{ci} = \sum \text{starke Säuren} - \sum \text{starke Basen}.$$

Dr. rer. nat. R. Schöpke, Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch,
Dipl.-Ing. I. Ouerfelli, Dipl.-Chem.-Ing. (FH) A. Striemann,
Dipl.-Ing. V. Preuß, Dipl.-Geol. (FH) R. Regel,
Brandenburgische Technische Universität Cottbus,
Lehrstuhl Wassertechnik,
Postfach 101344, 03013 Cottbus,
Telefon: 0355-694311,
E-Mail: schoepke@wt.tu-cottbus.de

Eingang des Beitrages: 19.02.2000

Eingang des überarbeiteten Beitrages: 15.01.2001

Für die meisten natürlichen Wässer folgt aus Gleichung 1 durch Einsetzen der Konzentrationen von *Säure-Anionen* und *Base-Kationen* Gleichung 2:

$$(2) \text{ Aci} = c_{\text{Cl}^-} + 2c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{F}^-} - c_{\text{Na}^+} - 2c_{\text{Ca}^{2+}} - 2c_{\text{Mg}^{2+}} - c_{\text{NH}_4^+}$$

und für die Alkalität *Alk* folgt, erweitert auf saure Wässer STUMM & MORGAN (1981):

$$(3) \text{ Alk} = c_{\text{HCO}_3^-} + 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}.$$

Unter Berücksichtigung aller weiteren Säure- und Säureanionspezies ergibt sich formal:

$$(4) \text{ Alk} = -\text{Aci}.$$

Alkalität bzw. Acidität werden nach dieser Methodik aus der Bilanz der starken Säuren und Basen berechnet. Das erfordert aber eine ausgeglichene Ionenbilanz, die trotz modernster Analysentechnik bei bergbaubeeinflussten Wässern häufig messtechnisch nicht erreicht wird. Nach diesem Konzept entspricht eine Versauerung einem Aciditätszuwachs. Entsprechend Gleichung 5 werden auch Säure- und Basenverbrauch bis pH = 4,3 und pH = 8,2 zur Bestimmung der Acidität über den Säureverbrauch $K_{\text{S4,3}}$

$$(5) K_{\text{S4,3}} = -K_{\text{B4,3}} = -\text{Aci}(\text{pH}) + \text{Aci}(4,3)$$

für die Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen eingesetzt. Der über den festen Bezugs-pH-Wert als Titrationsendpunkt definierte Säureverbrauch ist für Bilanzrechnungen besser geeignet als die nur über geochemische Modellierung explizit darstellbare Aciditätsfunktion $\text{Aci}(\text{pH})$. In der Praxis (z. B. BTUC 1997, GRÜNEWALD et al. 1997a, b) wird die Acidität von Oberflächenwässern über den $K_{\text{B4,3}}$ -Wert bestimmt. Die Säurewirkung anoxischer Grundwässer beim Wechsel zum oxischen Milieu berechnet man über geochemische Simulation (PARKHURST 1995) der Aciditätsfunktion $\text{Aci}(\text{pH})$ unter Voraussetzung eines konstanten Partialdruckes des Kohlendioxides. Diese Methodik wird für die Prognose der Gewässergüte von Tagebauseen mit und ohne Fremdfutung erfolgreich eingesetzt, ist jedoch für die Bewertung der Grundwasserbeschaffenheiten im Umfeld der Tagebauseen zu umständlich. Unter Einfluss puffernder und reduzierender Verhältnisse im Tagebaurestseechemismus ist die Nutzung einer berechneten Aciditätsfunktion nicht ausreichend. Fehleinschätzungen können entstehen durch die Festlegung eines Partialdruckes im gesättigten Grundwasserleiter als Randbedingung geochemischer Simulationsrechnungen. In anoxischen Kippengrundwässern liegen häufig pufferndes Hydrogencarbonat und säurebildende Kationen wie Eisen(II), Mangan(II) und Aluminium(III) nebeneinander vor. Neben der Möglichkeit, den komplexen Grundwasserchemismus mit geochemischen Modellen darzustellen, sollte auch eine praktikable Säurebilanz für oxische und anoxische Wässer für die Bewertung von Erkundungsergebnissen und die Konzeption von Sanierungsverfahren verfügbar sein, ähnlich wie CALMANO et al. (1992) es für schwermetallbelastete Sedimente vorschlug. Auch können die zu berücksichtigenden Parameter für die Bilanzierung von säurebildenden und puffernden Reaktionen auf ein Mindestmaß reduziert werden. Die derzeit eingesetzte Methodik ist dazu nur bedingt geeignet.

Theoretischer Ansatz

Neutralisationspotenzial

EVANGELOU (1995) definierte über die Ionenbilanz bzw. das Aziditätskonzept für wässrige Medien das *Neutralisationspotenzial* NP.

$$(6) \text{ NP} = 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{HSO}_4^-} - c_{\text{H}^+} - 2c_{\text{Fe}^{2+}} - 3c_{\text{Al}^{3+}} - 2c_{\text{Cu}^{2+}}$$

Das Neutralisationspotenzial bilanziert die säurebildenden Wasserinhaltsstoffe bis zum Neutralpunkt sowie das Pufferungsvermögen des Wassers bis pH = 7. Die Kupferkonzentration kann in den Kippengrundwässern des Braunkohletagebaus vernachlässigt werden. Bei der Übertragung auf die Lausitzer Verhältnisse sind die häufig erhöhten Konzentrationen von Eisen(II, III), Mangan(II) und Aluminium(III) über 0,1 mmol/l in der Bilanzierung zu berücksichtigen.

$$(7) \text{ NP} = 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{HSO}_4^-} - c_{\text{H}^+} - 2c_{\text{Fe}^{2+}} - 3c_{\text{Fe}^{3+}} - 3c_{\text{Al}^{3+}} - 2c_{\text{Mn}^{2+}}$$

Das Neutralisationspotenzial *gewöhnlicher*, hydrogencarbonatgepufferter Oberflächenwässer lässt sich einfach über die Titration der Säurekapazität (DIN 38 409-H7-1-2) bestimmen oder aus der Hydrogencarbonatkonzentration berechnen. Die in der Wasseranalytik häufig verwendeten Ziel-pH-Werte 4,3 und 8,2 entsprechen den Umschlagspunkten in der Titrationskurve der Kohlensäure. Die Konzentrationen der gelösten Kohlensäure, der Hydrogencarbonat- und Carbonatkonzentration ausschließlich hydrogencarbonatgepufferter Wässer lassen sich durch Bestimmung der Säurekapazitäten bis pH = 4,3 und pH = 8,2 ermitteln. Die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen oder Mangan sowie von Aluminium in Wässern wirkt sich praktisch nicht auf die Säurekapazität bis pH = 4,3 aus, da diese während der Titration nicht ausfallen. Die Säurekapazität $K_{\text{S4,3}}$ bzw. negative Basenkapazität nach Gleichung 5 lässt sich mittels geochemischer Modellrechnungen auch aus der Wasseranalyse oder orientierend aus den Konzentrationen der Protonen, des Hydrogensulfats und des Eisen(III) als Säurebildner sowie dem Hydrogencarbonat als Puffer entsprechend Gleichung 8 berechnen.

$$(8) K_{\text{S4,3}} = -c_{\text{H}^+} - c_{\text{HSO}_4^-} - 3c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{HCO}_3^-}$$

In oxischen Wässern bilden entweder nur die positiven Terme (pH > 4,3) oder nur die negativen Terme (pH < 4,3) den Gesamtwert der Säurekapazität. Eisen(II) und Mangan(II) werden bei der Titration nicht gefällt. Aluminium(III) bleibt bei den betrachteten Wässern bis pH = 4,3 weitgehend in Lösung, verhält sich aber in höheren Konzentrationen (>1 mmol/l) nicht ganz unproblematisch.

Durch Einsetzen von Gleichung 8 in die Gleichung des Neutralisationspotenzials (Gl. 6) folgt die Definition Gleichung 9.

$$(9) \text{ NP} \approx K_{\text{S4,3}} - 3c_{\text{Al}^{3+}} - 2c_{\text{Fe}^{2+}} - 2c_{\text{Mn}^{2+}}$$

Zusätzlich zu den über Titration bestimmbareren säurebildenden bzw. puffernden Komponenten des Wassers werden die unter oxischen Bedingungen säurebildenden (bis pH = 7) Inhaltsstoffe mit bilanziert. Anstelle einer Aciditätsfunktion in der Methodik von REICHEL et al. (1994) tritt ein Wert, der die Säurebildung oder Pufferwirkung eines Wassers unter oxischen Bedingungen angibt. Da in geringen Konzentrationen vorliegende Hydroxokomplexe der Kationensäuren in ihren pH-abhängigen Beiträgen zum Neutralisationspotenzial nicht berücksichtigt werden, gilt Gleichung 9 rechnerisch nicht exakt.

Bei sehr schwach mineralisierten Wässern (z. B. Niederschlagswasser) sind geochemische Berechnungen vorzuziehen. Diese Definition des Neutralisationspotenzials berücksichtigt die in der Folge des Braunkohlebergbaus auftretenden Wasserinhaltsstoffe und ist z. B. für die Anwendung auf Kippen des Erzbergbaus entsprechend zu erweitern (s. ursprüngliche Definition von EVANGELOU (1995) Gl. 6).

Da in der Praxis nicht immer genug Probenwasser (z. B. bei Sickerwässern) zur Titration des $K_{S_{4,3}}$ zur Verfügung steht, leitete SCHÖPKE (1999) mittels geochemischer Berechnungen die Näherung Gleichung 10 zu deren Schätzung aus Analysendaten ab:

$$(10) K_{S_{4,3}} \approx - \left(1,18 + 0,024 c_{SO_4^{2-}} \right) \cdot 10^{3-pH} - 3c_{Fe^{3+}} + c_{HCO_3^-} \quad [\text{mmol/l}].$$

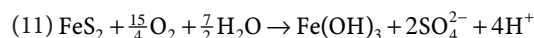
Gleichung 10 gilt für saure Kippensandeluate und Sickerwässer mit Calcium- und Sulfatkonzentrationen nahe der Gipssättigung und $K_{S_{4,3}} < -5$ mmol/l sowie für organische Komplexbildner weit unterhalb dieses Konzentrationsbereiches. Die Hydrogencarbonatkonzentration erscheint in Gleichung 10 nur formal.

Reaktionsneutralisationspotenzial und Pufferungsquotient

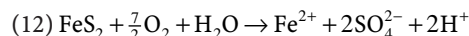
Das Neutralisationspotenzial ist nach Gleichung 7 als eine Linearkombination von Konzentrationsgrößen definiert und stellt damit einen Summenparameter dar. Die Änderungen des Neutralisationspotenzials infolge chemischer Reaktionen können deshalb wie die Änderungen thermodynamischer Zustandsgrößen (BAERNS et al. 1992) bilanziert werden.

Auf die gleiche Weise lässt sich die Änderung des Neutralisationspotenzials durch eine Reaktion bilanzieren. Die an der Reaktion beteiligten Komponenten werden nach der Definition des Neutralisationspotenzials entsprechend ihres Protonenbildungspotenzials bezüglich eines Formelumsatzes bewertet und als Reaktionsneutralisationspotenzial $\Delta_R NP$ angegeben.

Für die Pyritoxidation mit Sauerstoff lässt sich z. B. die Änderung des Neutralisationspotenzials bilanzieren. Nach Gleichung 11 ändert sich dieses um -4 je Formelumsatz.



Die gleiche Änderung erfolgt, wenn Eisen(II) in Lösung bleibt, weil nach der Definition des Neutralisationspotenzials (Gl. 9) das Reaktionsprodukt Eisen(II) mit -2 je Formelumsatz beiträgt.



Aus Gleichung 12 folgt für einen Formelumsatz durch Bilanzierung der Neutralisationspotenziale der Endprodukte abzüglich die der Ausgangsstoffe unter Berücksichtigung der Stöchiometrie:

$$(13) \text{Stoffbilanz: } \begin{array}{cccc} -1 \cdot FeS_2 & -3,5 \cdot O_2 & -1 \cdot H_2O & +1 \cdot Fe^{2+} \\ \Delta_R NP = & -1 \cdot 0 & -3,5 \cdot 0 & -1 \cdot 0 & +1 \cdot (-2). \end{array}$$

Pro Sulfat entstehen zwei Protonen. Ein Medium (Wasser oder Feststoff), in dem die Reaktionsprodukte der Pyritoxidation vollständig enthalten sind, muss auch zunächst Protonen und Sulfat im Verhältnis 2 : 1 enthalten. Das Reaktionsneutralisationspotenzial kann mit den stöchiometrischen Faktoren für die Änderung der Acidität verglichen werden. Unter Berücksichtigung der Definitionen Gleichung 8 und Gleichung 9 können mit dem Reaktionsneutralisationspotenzial säurebildende und puffernde Reaktionen hinsichtlich ihrer Wirkung auf das Neutralisationspotenzial bewertet werden.

Bei der Pyritverwitterung nach Gleichung 11 oder 12 wird stöchiometrisch Sulfat freigesetzt, welches sich weitgehend konservativ verhält:

$$(14) \Delta c_{SO_4^{2-}} = -2 \Delta c_{FeS_2}.$$

In geschlossenen, ungepufferten Systemen entsteht durch Pyritverwitterung ein stöchiometrisch begründetes Verhältnis zwischen Neutralisationspotenzial und Sulfatkonzentration von -2 (Gl. 15):

$$(15) \frac{\Delta NP}{\Delta c_{SO_4^{2-}}} = -2.$$

Die freigesetzte Säure bzw. das negative Neutralisationspotenzial kann durch unterschiedliche Reaktionen abgepuffert werden. Dabei ist zwischen Reaktionen, die nur den pH-Wert durch Bildung von Kationensäuren erhöhen ($\Delta_R NP = 0$), und Reaktionen, die das Neutralisationspotenzial erhöhen und damit die Acidität senken, zu unterscheiden (WISOTZKI 1996). Geochemische Berechnungsprogramme enthalten die Reaktionsstöchiometrien und die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen, wodurch bei richtiger Anwendung ein realitätsnahes Ergebnis erhalten wird. Die vielen bei der Genese realer Kippengrundwässer ablaufenden Pufferungsreaktionen sind meist nicht im einzelnen bekannt und entziehen sich dadurch auch der Modellierung.

Deshalb führte SCHÖPKE (1999) den Pufferungsquotienten PQ ein, mit dem der Pufferungsgrad ausschließlich pyritversauerter Grundwässer oder Lockergesteine angegeben werden kann, ohne im Einzelnen alle daran beteiligten Prozesse kennen zu müssen:

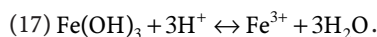
$$(16) PQ = - \frac{NP}{c_{SO_4^{2-}}} \leq 2.$$

Die Bestimmung des Pufferungsquotienten pyritversauerter Wässer oder Lockergesteine erlaubt damit eine Einschätzung über das Ausmaß von Pufferungsreaktionen im Verhältnis zur Pyritverwitterung.

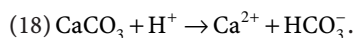
Bilanzierung der Pufferungswirkung von komplexen Reaktionen im Kippengrundwasserleiter

Zur Einschätzung der Bergbaufolgen oder der Vorbereitung von Sanierungsmaßnahmen ist die effektiv im Wasser oder Kippengebirge vorhandene Säure zu ermitteln, die durch das (negative) Neutralisationspotenzial oder die Acidität angegeben wird. Neben der Prognose der verwitternden Pyritmenge sind auch die Pufferungsprozesse aufzuklären. Dabei ist es hilfreich, sich nur auf die das Neutralisationspotenzial verändernden Prozesse zu beschränken und die nur den pH-Wert verändernden Reaktionen zunächst nicht zu berücksichtigen.

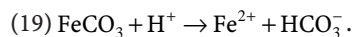
Bei der pH-Pufferung durch Lösung von Hydroxiden des Eisen(II, III), des Mangans oder des Aluminiums ändert sich das Neutralisationspotenzial nicht ($\Delta_R NP = 0$), weil dabei äquivalente Konzentrationen an Kationensäuren, wie z. B. in Gleichung 17 freigesetzt werden:



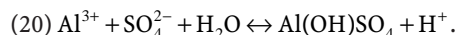
Die mit der Lösung von Eisen(III) verbundene Erhöhung des pH-Wertes ändert nicht das Neutralisationspotenzial. Dabei wird bei der Lösung von Calcit jeweils ein Proton verbraucht, und es entsteht ein pufferndes Hydrogencarbonat ($\Delta_R NP = +2$).



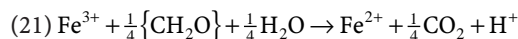
Bei der Lösung/Fällung von Siderit (14) wird dagegen das freigesetzte Neutralisationspotenzial des Carbonates durch das säurebildende Eisen(II) kompensiert ($\Delta_R NP = 0$):



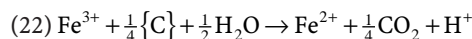
In Form von Eisen- und Aluminiumhydroxosulfaten (Jurbanit Gl. 20) kann temporär Säure gespeichert werden. Leider zerfallen diese Minerale wieder bei höherem pH-Wert:



Auch die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) durch organische Stoffe

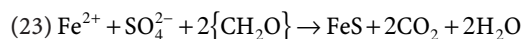


oder durch Kohlenstoff



verändert das Neutralisationspotenzial nicht ($\Delta_R NP = 0$).

Erst bei der Reduktion von Sulfat zu Sulfid und der Fällung von Eisensulfid (Gl. 23)



wird effektiv Säure gebunden. Diese Reaktion ist mit der Umkehr der Pyritoxidation vergleichbar.

Die Wirkung der das Neutralisationspotenzial und die Sulfatkonzentration beeinflussenden Reaktionen werden in Abbildung 1 grafisch als Vektoren dargestellt. Die Entwicklung eines Wassers ergibt sich als Linearkombination dieser Reaktionsvektoren. Der Anstieg der Geraden zwischen dem Koordinatenursprung und dem jeweiligen Zustand ($-NP$, c_{SO_4}) entspricht dem Pufferungsquotienten PQ.

Bei der Gegenüberstellung von (negativem) Neutralisationspotenzial und Sulfatkonzentration ist die Gipsfällung als mögliche Sulfatsenke mit zu berücksichtigen:

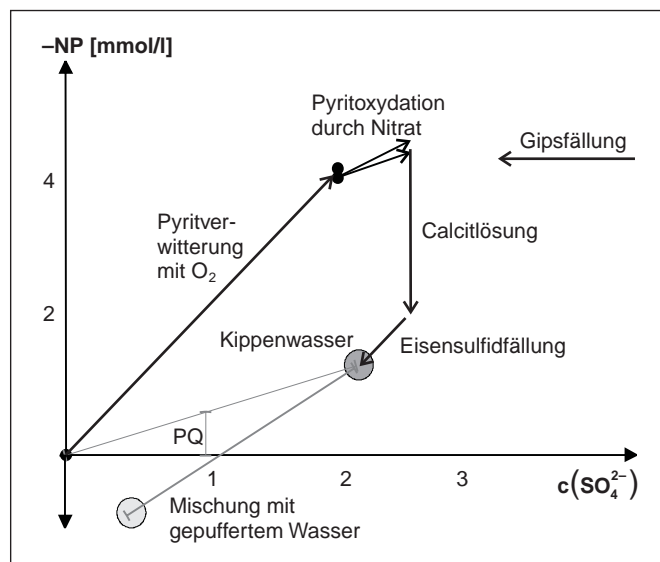
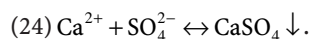


Abb. 1: Darstellung der verschiedenen, das negative Neutralisationspotenzial ($-NP$) beeinflussenden Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration bei der Bildung eines Kippen(grund)wassers aus ionenarmem Niederschlagswasser. Die Genese der Wässer verläuft in Pfeilrichtung.

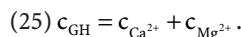
Ionenaustausch an der Feststoffmatrix und Calcitlösung haben in der Darstellung der Abbildung 1 die gleichen Wirkungslinien. Die Reaktionsvektoren der Pyritoxidation mit Sauerstoff (Gl. 11 und 12) und die der reduktiven Sulfidfällung (Gl. 23) sind parallel und verlaufen in entgegengesetzter Richtung, weil das Verhältnis zwischen der Änderung des Neutralisationspotenzials und der Sulfatkonzentration bei beiden gleich ist ($PQ = 2$). Abbildung 1 zeigt, dass Qualität und Quantität des Bergbaueinflusses auf ein Wasser im einfachsten Fall auf die Betrachtung des Neutralisationspotenzials, das die säurebildenden und puffernden Inhaltstoffe zusammenfasst, und die Sulfatkonzentration reduziert werden kann.

Ableitung eines Genesemodells für Kippengrundwasser

Entsprechend Abbildung 1 werden die das Neutralisationspotenzial von Kippengrundwasser hauptsächlich bestimmenden Reaktionen auf drei formal in beide Richtungen ablaufende Reaktionen vereinfacht (SCHÖPKE et al. 2000):

- Pyritverwitterung/Sulfatreduktion *Py* (Gl. 11, 12 und 23)
- Calcium/Magnesium-Pufferung *Pu* (Gl. 18 erweitert auf Mg)
- Gipsgleichgewicht *Gips* (Gl. 24)

(Die erste Reaktionsrichtung ist jeweils positiv definiert.) Calcium liegt allgemein im Überschuss vor. Das bei der Mineralverwitterung und beim Ionenaustausch freigesetzte Magnesium wird mit dem Calcium in der Gesamthärte GH zusammengefasst. Die Mineralverwitterung, bei der Erdalkali- und die hier vernachlässigten Alkalionen entstehen, verläuft bezüglich der Säurepufferung nach der gleichen Stöchiometrie wie der Ionenaustausch und die Carbonatlösung:



Die Reaktionen, die das Neutralisationspotenzial nicht ändern ($\Delta_R NP = 0$), brauchen in diesem System nicht berücksichtigt zu werden. Die Änderung der drei Konzentrationsgrößen in Abhängigkeit von den drei definierten Reaktionen wird in Vektorschreibweise nach BAERNS et al. (1992) formuliert.

Für die Änderung des Konzentrationsvektors, bestehend aus den Komponenten *Neutralisationspotenzial* (NP), *Erdalkalikonzentration* (c_{GH}) und der *Sulfatkonzentration* ($c_{\text{SO}_4^{2-}}$), besteht folgender Zusammenhang mit o. g. Grundreaktionen und Berücksichtigung eines Anfangszustandes (NP_0 , c_{GH_0} , $c_{\text{SO}_4^{2-}0}$):

$$(26) \begin{pmatrix} NP \\ c_{\text{GH}} \\ c_{\text{SO}_4^{2-}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Py} \\ \text{Pu} \\ \text{Gips} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} NP_0 \\ c_{\text{GH}_0} \\ c_{\text{SO}_4^{2-}0} \end{pmatrix}.$$

In der Koeffizientenmatrix sind die Stöchiometrikoeffizienten der definierten Reaktionen zusammengefasst. Das Gleichungssystem Gleichung 26 ist unterbestimmt, d. h. es können nicht eindeutig aus Konzentrationsangaben die Anteile der einzelnen Reaktionen berechnet werden. Nach Division des Gleichungssystems durch die aktuelle Sulfatkonzentration und Einsetzen des Pufferungsquotienten nach Gleichung 16 erhält man Gleichung 27:

$$(27) \begin{pmatrix} -PQ \\ c_{\text{GH}} / c_{\text{SO}_4^{2-}} \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} \begin{pmatrix} NP_0 \\ c_{\text{GH}_0} \\ c_{\text{SO}_4^{2-}0} \end{pmatrix} = \frac{1}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Py} \\ \text{Pu} \\ \text{Gips} \end{pmatrix}.$$

Durch Subtraktion der Zeile 3 von Zeile 2 wird der Einfluss der Gipslösung/Fällung eliminiert:

$$(28) \begin{pmatrix} -PQ \\ c_{GH}/c_{SO_4^{2-}} - 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{c_{SO_4^{2-}}} \begin{pmatrix} NP_0 \\ c_{GH_0} - c_{SO_4^{2-}0} \end{pmatrix} = \frac{1}{c_{SO_4^{2-}}} \begin{pmatrix} -2 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} Py \\ Pu \end{pmatrix}.$$

Nach Multiplikation mit -2 der entstandenen 2. Zeile und Addition mit der ersten Zeile folgt:

$$(29) -PQ - 2 \frac{c_{GH}}{c_{SO_4^{2-}}} + 2 + \frac{-NP_0 + 2c_{GH_0} - 2c_{SO_4^{2-}0}}{c_{SO_4^{2-}}} = 0.$$

Die Abhängigkeit des Pufferungsquotienten PQ von den Anfangsparametern ergibt sich nach Umstellen von Gleichung 29:

$$(30) PQ = 2 \left(1 - \frac{c_{GH}}{c_{SO_4^{2-}}} \right) + \frac{-NP_0 + 2c_{GH_0} - 2c_{SO_4^{2-}0}}{c_{SO_4^{2-}}}.$$

Postuliert man ionenarmes Initialwasser, z. B. Niederschlagswasser, dann müssten sich die diesem Postulat genügenden Grundwässer auf einer Geraden (1. Term in Gl. 30) darstellen lassen. Der Einfluss möglicher Fremdionen nimmt mit zunehmender Sulfatkonzentration ab (2. Term in Gl. 30 $\rightarrow 0$) und so gilt für überwiegend pyritversauerte Kippengrundwässer:

$$(31) PQ = 2 \left(1 - \frac{c_{GH}}{c_{SO_4^{2-}}} \right).$$

Wenn Grund- und Oberflächenwasseranalysen einer Region sich statistisch nach Gleichung 31 beschreiben lassen, können sie als kippenbürtig bezeichnet werden.

Anwendung

Überprüfung des Genesemodells anhand von Grundwasseranalysen

Nachfolgend werden Grundwasseranalysen aus den Lausitzer Kippengebieten Seese und Schlabendorf (GRÜNEWALD et al. 1997a, b, SCHÖPKE et al. 2000) und aus dem Grundwasseranstrom des Senftenberger Sees (ehemaliger Tagebau Niemtsch, DGFZ/BTUC 2000) ausgewertet. Repräsentative Grundwasseranalysen enthält Tabelle 1.

- A: Randriegel mit saurem Mischgrundwasser aus dem Tertiär und Quartär der Kippen Seese Ost und West
- B und C: hydrogencarbonatgepufferte Kippengrundwässer der Kippen Seese
- D: saures Kippengrundwasser aus einem Multilevelpegel Schlabendorf-Nord
- E: saures Wasser aus einem Altbergbauggebiet südlich des Senftenberger Sees (aus ungünstigen Analysen zusammengestellt)
- F: saures Grundwasser aus einem Multilevelpegel im direkten Grundwasseranstrom des Senftenberger Sees
- G: hypothetisches ursprüngliches Kippengrundwasser der Innenkippe im Senftenberger See (worst case)

Tabelle 1 enthält neben den repräsentativen Beschaffenheitsparametern auch die daraus berechneten Neutralisationspotenziale und den jeweiligen Pufferungsquotienten.

Durch grafische Darstellung der Analysendaten (Abb. 2) und der nach Gleichung 31 berechneten Gerade lässt sich überprüfen, ob die Grundwässer in einem Gebiet mit dem Genesemodell für Kippengrundwässer beschrieben werden können. Der Bereich für die Einzelwerte der Erkundungen Seese sind in Abbildung 2 als gerasterte Fläche dargestellt. Die Lage der Beschaffenheitsdaten im Südanstrom des Senftenberger Sees wurden durch eine Linie gekennzeichnet.

Die Analysen aus den Kippen Seese und Schlabendorf-Nord scharen sich entlang der durch Gleichung 31 beschriebenen Geraden und sind somit direkt in der Kippe gebildet worden. Überraschend ist, dass auch sehr gut gepufferte Wässer, darunter Analyse C, ebenfalls kippenbürtig sind. Der Hydrogencarbonatpuffer des Ursprungsgesteins konnte bei diesen gut gepufferten Wässern noch die aus der Pyritverwitterung entstandene Säure neutralisieren. Dabei stieg die Hydrogencarbonatkonzentration. Aus den hydrogencarbonatgepufferten Grundwässern A, B und D entsteht nach der Oxidation und Hydrolyse des gelösten Eisens an der Luft saures Tagebauseewasser. Über den Pufferungsquotient $PQ < 1,3$ ist zu erkennen, dass mindestens ein Drittel der bei der Pyritverwitterung entstandenen Säure bereits bei der Grundwasserneubildung abgepuffert wird.

Parameter	Kippengebiete Seese / Schlabendorf				Grundwässer am Senftenberger See		
	A	B	C	D	E	F	G
pH 1	2,80	5,60	6,90	4,53	2,44	5,30	5,1
Ca ²⁺ mmol/l	10,5	13,6	21,2	12,94	18,00	5,50	12,7
Mg ²⁺ mmol/l	1,7	5,6	2	< 10	4,90	2,10	0
Fe ²⁺ mmol/l	7,1	25,9	1,8	7,63	8,20	2,50	12,9
Al ³⁺ mmol/l	1,5	0,01	0,02	1,52	3,20	0,02	0
Mn ²⁺ mmol/l	0,15	0,4	0,05	0,11	0,30	0,06	0
SO ₄ ²⁻ mmol/l	24,9	39,2	14,3	23,60	39,00	12,50	25,0
HCO ₃ ⁻ mmol/l	0	3,1	13,4	0,44	0,00	0,44	1,6
NP mmol/l	-25,1	-49,7	9,6	-19,60	-39,00	-3,30	-24,2
PQ 1	1,01	1,27	-0,67	0,83	1,00	0,26	1,0

Tab. 1: Repräsentative Grundwasserzusammensetzungen unterschiedlicher Kippengrundwässer mit berechnetem Neutralisationspotenzial (NP) und Pufferungsquotienten (PQ). Die entsprechenden Wässer sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

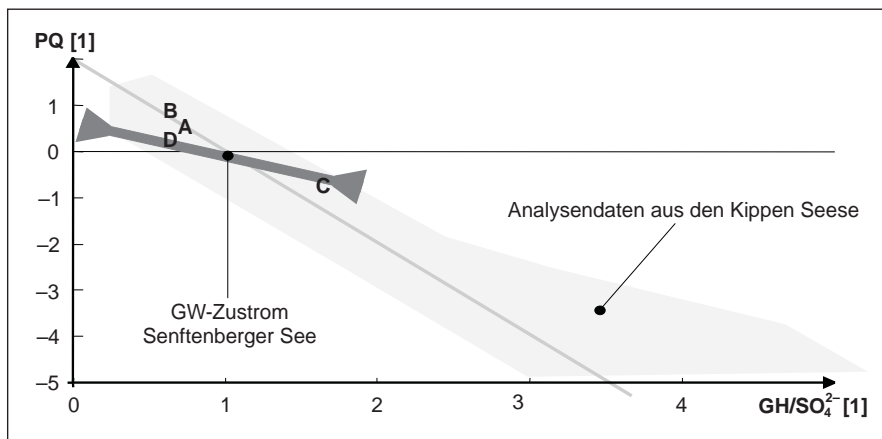


Abb. 2: Darstellung des Pufferungsquotienten (PQ) gegen die Gesamthärte durch den Sulfatgehalt ($\text{GH}/\text{SO}_4^{2-}$) von Grundwässern aus den Kippengebieten Seese/Schlabendorf und aus dem Anstrom des Senftenberger Sees. Die Gerade kennzeichnet die theoretischen Werte für Kippengrundwässer nach Gleichung 31.

Im Gegensatz zu den Kippengrundwässern aus den ehemaligen Tagebaugebieten Seese und Schlabendorf-Nord können die Grundwässer aus dem Anstrom des Senftenberger Sees nicht ausreichend mit diesem Genesemodell für Kippengrundwässer beschrieben werden. Sie fließen teilweise aus ca. 3 km entfernten Altbergbaugebieten zu, und bei ihrer Genese wirkten weitere nicht im Genesemodell berücksichtigte Reaktionen mit (z. B. Verdünnungs- und Mischungseffekte).

Bewertung des Einflusses verschiedener Grundwässer auf einen Tagebausee mit Innenkippe

Im folgenden wird der Einfluss der dem Senftenberger See zuströmenden Grundwässer auf die Freiwasserbeschaffenheit des Sees untersucht. Die Ergebnisse der Grundwassererkundungen wurden analog Abbildung 1 in Abbildung 3 zusammengestellt und zeigen folgende Besonderheiten: Das dem See aus dem Süden direkt zuströmende Grundwasser (darunter Analyse F) zeigt bergbaubedingte Versauerungseinflüsse, ist aber (nach Abb. 2) kein reines Kippengrundwasser. Wasseranalysen von Vulpus (Analyse E, zit. in DGFZ/BTUC 2000) aus den weiter südlich gelegenen Altbergbaugebieten, die auch mit Hilfe von Gleichung 10 ausgewertet worden sind, zeigen eine extrem hohe Versauerung. Zusätzlich wurden die in den Kippengebieten Schlabendorf/Seese gemessenen Daten eingetragen. Die Wässer des Altbergbaugebietes enthalten im Mittel nur noch etwa die Hälfte der bei der Pyritverwitterung entstan-

nen Säure ($\text{PQ} \approx 1$). Das gegenwärtig am Senftenberger See untersuchte Grundwasser (Analyse F) ist noch stärker gepuffert ($\text{PQ} \approx 0,3$).

Zur Einschätzung des Einflusses der Innenkippe auf den Senftenberger See war es erforderlich, das ursprüngliche Kippengrundwasser zu rekonstruieren. Nach einer Vermutung (DGFZ/BTUC 2000) könnte dieses in Teilen hydraulisch eingeschlossen sein und nur bei starker Absenkung des Wasserspiegels in den See freigesetzt werden. Grundwasserbeprobungen auf der Innenkippe waren aus Sicherheitsgründen nicht möglich. Deshalb musste ein Szenario (worst case) für die Grundwasserbeschaffenheit der Innenkippe im Senftenberger See entwickelt werden. Aus Erkundungsergebnissen und Laborversuchen mit Materialien (SCHÖPKE 1997), die bei Multilevelpegelbohrungen anfielen, wurde ein ursprüngliches Beschaffenheitsszenario für die Kippe konstruiert. Bei einem Anteil von 5 bis 10 % tertiären Materials im verkippten Abraum konnte ein Anfangspyritgehalt von 50 mmol/kg angenommen werden. Die Pufferungsabschätzung über Laboroxidationstests stimmte grundsätzlich mit der in den Altbergbaugebieten überein ($\text{PQ} \approx 1$). Die sich daraus ergebenden Kippengrundwässer ließen sich nicht nach Gleichung 27 allein berechnen, da bei diesen hohen Stoffeinträgen in das Grundwasser Gips und andere Festphasen ausfallen. Die Modellierung mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) berücksichtigte zusätzlich das Phasenverhältnis Wasser/Feststoff, das Vorhan-

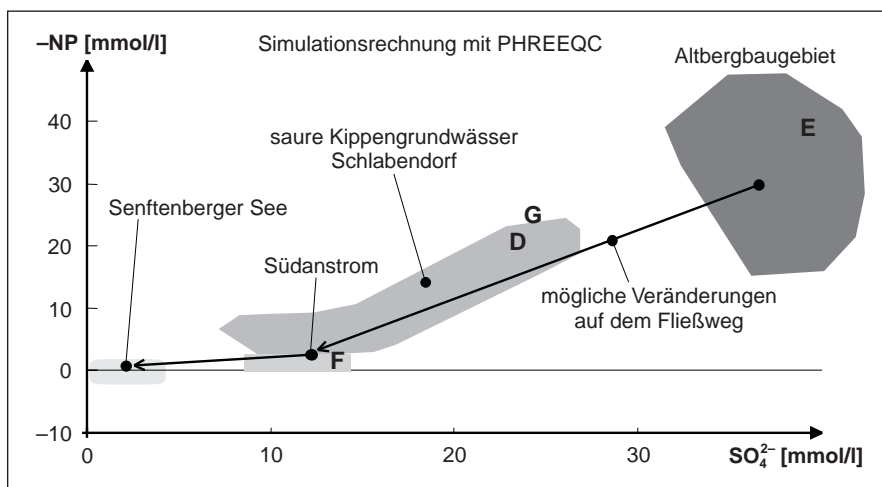


Abb. 3: Simulation der Grundwassergenese extremer Grundwässer (Pfeile) im Vergleich mit denen des Senftenberger Seegebietes mit Hilfe geochemischer Modellierung (PHREEQC).

densein von Eisenhydroxiden, Sorptionseffekte an der Feststoffoberfläche sowie Siderit- und Gips-Gleichgewichte. Der Anteil des verwitterten Pyrits wurde variiert und aus der Lösungsmenge der entstandenen Kippengrundwässer die Analyse G als mit den Erkundungsergebnissen plausibel ausgewählt.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Die zur Neutralisation von sauren Tagebauseen durch Fremdfutung erforderliche Menge an Oberflächenwasser lässt sich direkt aus deren Neutralisationspotenzialen berechnen, was durch die im Rahmen von BTUC (1997) durchgeführten Labormischungsversuche vielfach bestätigt werden konnte. Ebenso lässt sich analog der Einsatz chemischer Neutralisationsmittel (Kalk, Kraftwerksasche, Lauge) im Grund- und Oberflächenwasser vorbereiten. Für die Prognose der Beschaffenheitsentwicklung von Tagebauseen mit und ohne Fremdfutung hat die Methodik von REICHEL et al. (1994) bisher ausgereicht. Für die Vorbereitung von geeigneten Untergrundreaktoren, in denen sulfatreduzierende Prozesse initiiert werden sollen, wird das hier vorgestellte Konzept auf der Basis des Neutralisationspotenzials eingesetzt. Auch bei der Kalibrierung geochemischer Modellansätze über die Auswertung von Beobachtungs- und Versuchsdaten ist es von Vorteil, wenn durch Zusammenfassung aller säurebildenden Komponenten in einer Größe (NP) die Anzahl der Freiheitsgrade minimiert wird.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen der genannten Forschungsprojekte durchgeführt. Wir danken der DFG, dem BMBF und der LMBV für die gewährten Finanzmittel. Dem Zentralen Analytischen Labor der Fakultät 4 sowie den Mitarbeitern des gemeinsamen Wasserlabors der Lehrstühle Wassertechnik, Abwassertechnik, Allgemeine Hydrologie und Gewässerschutz danken wir für die Betreuung der Versuche und für analytische Arbeiten.

Literatur

- BAERNS, M., HOFMANN, H., RENKEN, A. (1992): Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1; Stuttgart, New York.
- BTUC (1997): Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebaurestseen der Lausitz als Basis für deren ... Nutzung – Ergebnisse 1996, LMBV & BTU Cottbus.
- CALMANO, W., HONG, J., FÖRSTNER, U. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen im kontaminierten Sediment. - Vom Wasser 78: 245–257.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1979): DIN 38 409 – H7 – 1–2 (1979): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H7); Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im Deutschen Institut für Normung e. V. Mai 1979

- DGFZ/BTUC (2000): Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotenzials von Innenkippen in Tagebauseen, BMBF- Forschungsbericht 10.10.1999.- Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt 5/2000.
- EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control; New York.
- GRÜNEWALD, U. et al. (1997a): Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebauseen der Lausitz ...; Gutachten zur Entwicklung der Wasserbeschaffenheit im Schönfelder See (RL4), Senftenberg/Cottbus 15.09.97.
- GRÜNEWALD, U. et al. (1997b): Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebauseen der Lausitz ...; Gutachten zur Entwicklung der Wasserbeschaffenheit im Bischdorfer See (RL23), Senftenberg/Cottbus 15.12.97.
- PARKHURST, D.L. (1995): User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations. - Water-Resour. Invest. Rep. 95-4227.
- 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. Surv. Water-Resour. Invest. Rep. 99-4259. - 312 S.
- REICHEL, F., UHLMANN, W., GRÜNEWALD, U. (1994): Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestlöchern bei aufsteigendem Grundwasser, Teil 1: Erarbeitung einer wissenschaftlichen Methodik zur Voraussage der Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestlöchern. Gutachten IB Fritz Reichel, Cossebaude, IB für Wasser und Boden, Possendorf und BTU Cottbus, LS Hydrologie und Wasserwirtschaft
- SCHÖPKE, R. (1997): Einsatz einer REV-Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile in Kippсандen. - Wasser & Boden 49 (10): S. 51–54 .
- SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern, Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt 2/1999.
- SCHÖPKE, R., KOCH, R., PIETSCH, W. (1999): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers. - In: HÜTTL, R., KLEM, D., WEBER, E. (1999) (Hrsg.): Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften; Berlin, New York.
- SCHÖPKE, R., KOCH, R., PIETSCH, W. (2000): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers (Teilprojekt 10). - In: Autorenkollektiv: BTUC Innovationskolleg Ökologisches Entwicklungspotenzial der Bergbaufolgelandschaften im Lausitzer Braunkohlerevier – Abschlussbericht; Leipzig, Wiesbaden.
- STUMM, W., MORGAN, J.J. (1981): Aquatic chemistry – an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2nd ed.; New York.
- WISOTZKI, F. (1996): Hydrogeochemische Reaktion im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohlentagebaukippen. - Grundwasser 1 (3): 129–136.

