

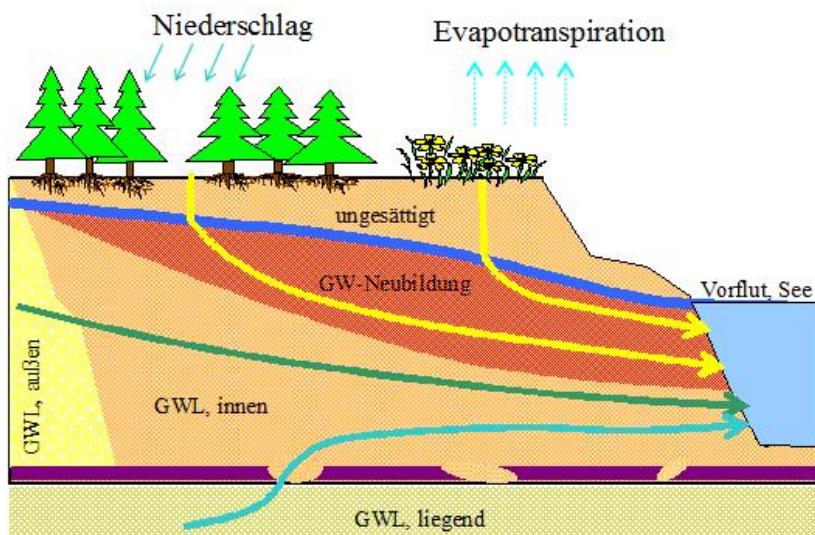


Schriftenreihe
Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

Heft
32

RALPH SCHÖPKE
Hydrochemische Aspekte der Erkundung und Behandlung von
bergbaubürtigen Sauerwässern (AMD)

Ergebnisse von 25 Jahren Forschung und Entwicklung



Cottbus 2024

Herausgeber: Dr.-Ing. Konrad Thürmer
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg

ISBN 934294-39-1

Herausgeber: Dr.-Ing. Konrad Thürmer
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg
Siemens-Halske-Ring 8
03046 Cottbus
Tel.: 0049-355-69-4303
Fax: 0049-355-69-3025
e-mail: konrad.thuermer@b-tu.de

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des
Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus- Senftenberg,
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus-Senftenberg

Cottbus 2024

ISBN 934294-39-1

1	Einleitung	7
1.1	Problemstellung	7
1.2	Konventionen der Arbeit	8
1.3	Zusammenstellung der eigenen Arbeiten.....	9
1.3.1	Versuchsstandorte.....	9
1.3.2	Erkundungen im Altbergbaugebiet Schlabendorf.....	9
1.3.3	Migration von gipsgesättigter Porenlösung durch einen pleistozänen GWL.....	10
1.3.4	Untersuchungen zur Abwehr der Versauerungsgefahr am Senftenberger See	11
1.3.5	Untersuchung von Grundwasserbeschaffenheitsentwicklungen unter Bergbaueinfluss	12
1.3.6	Neutralisierende Passive Reaktive Wände und Reaktionsteppiche	12
1.3.7	Verfahrensentwicklungen zur mikrobiellen Sulfatreduktion	15
1.3.8	Behandlung des Verkippten Abraums im Tagebaubetrieb (Quellenbehandlung).....	19
1.3.9	Untertage-AMD-(Quellen) Behandlung der Wismut GmbH.....	20
1.4	Sanierungsmethoden.....	22
1.4.1	Eingriffsorte und qualitative Sanierungsziele	22
1.4.2	Quellenbehandlung	23
1.4.3	Pfadbehandlung	24
1.4.4	end of pipe - Behandlung.....	25
2	Theoretische Grundlagen.....	25
2.1	Mathematische Auswertungsmethoden	25
2.1.1	Regressionsanalyse mit Anpassung an Summen nichtlinearer Ansatzfunktionen	25
2.1.2	Erstellung und Auswertung von Häufigkeitsverteilungen	27
2.1.3	Geochemische Modellierung	28
2.2	Säure-Base-Gleichgewichte und Acidität von AMD	29
2.2.1	Brønstedt-Definition für wässrige Lösungen.....	29
2.2.2	Aciditätsmaße	30
2.2.3	Biogeochemische Versauerungsmechanismen im Kippengebirge	36
2.2.4	Zusammenfassende Reaktionsbeschreibungen von AMD	41
2.2.5	Klassifizierung bergbaubeeinflusster Wässer	43
2.3	Mineral- und Gasphasengleichgewichte	45
2.3.1	Thermodynamische Beschreibung von Mineralphasengleichgewichten	45
2.3.2	Mineralphasensättigung in der Lösung	46
2.3.3	Genauigkeit von Sättigungsindices.....	46
2.3.4	Gasphasengleichgewichte	50
2.4	Gelöste Organische Stoffe NOM (Natural Organic Matter)	51
2.4.1	Summarische Erfassung des organischen Stoffkomplexes	51
2.4.2	Huminstoffe als Hauptbestandteil der refraktären NOM	52
2.4.3	Biofilm und Extrapolymere Substanzen EPS	54
2.4.4	Anwendung der UV/VIS-Spektrometrie (Methodenentwicklung)	55
2.5	Sorptionsprozesse und das Kompartiment - Porengel	58
2.5.1	Das Porengel als eigene komplexe Phase	58
2.5.2	Adsorption an der Festphase als Oberflächenkomplexierung.....	60
2.5.3	Elektrostatis - Modelle der Ladungsverteilung an Oberflächenphasen	62
2.5.4	Das NICA-Donnan-Modell für competitive Adsorption mit Gelphasen	63
2.6	Verfahrenstechnische Beschreibung von Sicker- und Filterstrecken.....	64
2.6.1	Parametrisierung durchströmter körniger Medien (Filter)	64
2.6.2	Druckverlust in durchströmten porösen Medien als Filterwiderstand	70
2.6.3	Stoffbilanzen einer Filterstrecke	75
2.6.4	Heterogene Reaktionen an Partikeln.....	82

2.7	Biochemische Reaktionen im Kippengebirge	89
2.7.1	Biochemische Redoxprozesse.....	89
2.7.2	Reaktionsmechanismen der Pyritverwitterung	94
2.7.3	Pyritoxidationskinetik	95
2.7.4	Bildung des Oxidationsmittels Eisen(III).....	97
2.7.5	Kinetik von Nebenreaktionen	99
2.7.6	Mikrobiologische Sulfatreduktion	101
3	Methodische Ansätze zur Quantifizierung der Versauerungsprozesse	104
3.1	Näherungen für hydrochemische Zusammenhänge	104
3.1.1	Elektrische Leitfähigkeit als Summen- und Ersatzparameter für eingetragene Pyritverwitterungsprodukte.....	104
3.1.2	Aciditätsverhalten von AMD (Titrationen).....	106
3.1.3	Sauerstoffzehrungsverhalten von Grundwässern mit biologisch verfügbaren Stoffen (BSB _t , Hausmethode).....	110
3.2	Feststoffuntersuchungen	114
3.2.1	Hydraulische Kennwerte aus geologischen Aufschlüssen	114
3.2.2	Orientierungsbachversuch mit Oxidationstest für potenziell saures Lockergesteinsmaterial	116
3.2.3	Schnelltitration.....	119
3.2.4	Langzeitverwitterungsversuche im Batch-Ansatz.....	120
3.3	Elektronenmikroskopische Bewertung	123
3.3.1	Angewandte Untersuchungsmethodik	123
3.3.2	Elektronenmikroskopische Elementarzusammensetzungen (EDX-Spektren)	123
3.3.3	Schätzung der Porosität aus Helligkeitsstatistiken.....	125
3.4	Anwendung der REV-Fluidzirkulationsanlage	126
3.4.1	Versuchsanordnung und Betriebsabläufe.....	126
3.4.2	Versuchsstart.....	129
3.4.3	Anlagendimensionierung	129
3.4.4	Kontinuierliche Elution von Kippenmaterialien	131
3.4.5	Elutionstitration im angenäherten Phasengleichgewicht.....	131
3.4.6	Auswertung der Versuche.....	132
3.5	Feuchtzellen und Säulenversuche	135
3.5.1	Einsatz von Feuchtzellen und Filtersäulen.....	135
3.5.2	Feuchtzellen	135
3.5.3	Sickersäulenversuche	136
3.5.4	Säulenfilterversuche.....	140
4	Chemikalien zur Gefahrenabwehr	141
4.1	Neutralisationsmittel auf Kalkbasis und Laugen	141
4.2	Eisenhydroxid-, Behandlungsschlämme und Gewässersedimente.....	142
4.2.1	Vorkommen und Zusammensetzung	142
4.2.2	Pufferverhalten von Eisenhydroxidschlämmen	144
4.2.3	Abschätzung Neutralisationsmittelpotenzials von Feststoffen und Schlämmen	146
4.3	Zehrstoffe.....	146
4.3.1	Zehrstoffe aus der Kreislaufwirtschaft.....	146
4.3.2	Eisenhydroxidhaltige Sedimente aus der Fließgewässerberäumung.....	149
4.3.3	Zehrstoff Natriumsulfit zur Behandlung oxischer AMD	150
4.4	Chemikalien zur Pyritoxidationshemmung	152
4.5	Algorithmus für die Eignungsprüfung von Reagenzien.....	154

5	Das Lockergesteinsgebirge unter Bergbaueinfluss	155
5.1	Elektronenmikroskopische Aufklärung	155
5.1.1	Korngefüge	155
5.1.2	Pseudopartikel	157
5.1.3	Porengel im Porengerüst	158
5.1.4	Fallbeispiel: Kippenmaterial aus dem aktiven Tagebau Nohken	161
5.1.5	Phasengrenzflächen und Porengele in reaktiven Materialien	163
5.2	Fallbeispiele: Verteilung von Versauerungsparametern in Lockergesteinsgebirgen der Lausitz	166
5.2.1	Braunkohlebergbaukippe Sedlitz	166
5.2.2	Braunkohlebergbaukippen Schlabendorf	167
5.2.3	Hochbelasteter Hangendschluff Meuro	168
5.2.4	Absenkungstrichter im pleistozänen Grundwasserleiter an der Ruhlmühle	168
5.3	Bildung hochbelasteter anaerober Kippengrundwässer (AMD)	169
5.3.1	Kippenelution durch Sicker- und aufsteigendes Grundwasser	169
5.3.2	Beschaffenheitsübergang von hochbelastetem Sickerwasser in anoxisches Kippen-AMD	171
5.3.3	Lautitzer Tagebauseen unter Einfluss von AMD	174
5.3.4	Aciditätsstatistik von AMD	175
5.3.5	Huminstoffe und Aromatizitätenstatistiken von AMD	178
5.4	Mineralphasengleichgewichte	180
5.4.1	Statistische Erfassung von beschaffenheitsprägenden Mineralphasengleichgewichten	180
5.4.2	Datengrundlage für die statistischen Untersuchungen	181
5.4.3	Begrenzung der Sulfatkonzentration durch Erdalkalisulfatlöslichkeit	182
5.4.4	Alumosilikate und Tonminerale	184
5.4.5	Begrenzung der Eisen(II)-Konzentration über Mineralphasengleichgewichte mit Eisensulfiden bei der Behandlung über Sulfatreduktion	190
5.5	Hydraulische Durchlässigkeit	191
5.5.1	Vergleich von Verfahren zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes k_f	191
5.5.2	Hydraulische Auswirkung von Reaktionen im Porengerüst	193
6	Labor- und Technikumsversuche zur AMD-Bildung und Verhalten	195
6.1	Pyritoxidation in wässriger Suspension (Langzeitverwitterungsversuch)	195
6.1.1	Auswertung über eine erste Reaktionsordnung	195
6.1.2	Ansätze zur Approximation komplexer Oxidationskinetiken	197
6.1.3	Oberflächenabhängige Verwitterungskinetik	199
6.2	Wasserlösliche Stoffe in Lockergesteinskippen und Grundwasserleitern	200
6.2.1	Elution von Kippensanden in der REV-Fluidzirkulationsanlage	200
6.2.2	Orientierende Ermittlung der Lösekinetik über den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der kontinuierlichen Elution	209
6.2.3	Korngrößenveränderungen (Siebungen)	212
6.2.4	Verwitterung von Restpyrit	213
6.3	Säure-Base-Verhalten der Feststoffmatrix von Grundwasserleitern	215
6.3.1	Untersuchungsumfang	215
6.3.2	Titrationen in der REV-Fluidzirkulationsanlage	216
6.3.3	Aciditätsbilanzen verschiedener Titrationsmethoden	217
6.3.4	Wechselwirkung von Kippenmaterialien mit alkalischem Zufluss in Filtersäulen- und REV-Versuchen	219
6.3.5	Kolloidaler Austrag von Tonmineralen und Huminstoffen	221

6.3.6	Säure-Base-Verhalten der Eluate im Zusammenhang mit der Huminstoffmobilisierung	224
6.4	Sickersäulenversuche	227
6.4.1	Untersuchte Materialien	227
6.4.2	Stoffausträge der untersuchten Materialien	228
6.4.3	Stoffaustragsverhalten des Kippenmaterials Nochten (R*, Pkt. 1.3.8)	231
6.5	Organik, speziell Huminstoffe	236
6.5.1	In REV-Fluidzirkulationsversuchen mobilisierte Stoffe	236
6.5.2	Beschreibungsmodelle für die Mobilisierung von Huminstoffen	237
6.5.3	Löslichkeitsverteilung von Huminstoffen im Porengel untersuchter Grundwasserleiter	239
7	Untersuchungen zur AMD-Behandlung	240
7.1	Verdünnung	240
7.1.1	Mischungsberechnung	240
	,Mischreaktor mit Stoffzufuhr aus einem Totraum	242
7.1.2	Maximale Pufferung von AMD im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (Seewässer)	245
7.2	Kompensation der Acidität von Kippensanden mit Alkalien	246
7.3	Reduzierung des Sickerwasseraustrags über Zuschlagsstoffe bei der Abraumverkippung (Quellenbehandlung)	247
7.3.1	Konfiguration der Sickerversuchsansätze am Beispiel Tagebau Nochten	247
7.3.2	Versuchsdurchführung	248
7.3.3	Austragsverhalten der verschiedenen konfigurierten Abraummaterialien	249
7.3.4	Zusammenfassung der Wirkungen	256
7.4	Alkalische Passive Reaktive Wände	260
7.4.1	Vorstellungen zur anaeroben Alkalisierung eines AMD-Grundwasserstromes	260
7.4.2	Verfahrensbeschreibung Passiver Reaktiver Wände	261
7.4.3	Erfahrung mit Passiven reaktiven Wänden aus Braunkohlefilterasche	263
7.5	Konditionierung von AMD-Grundwasserströmen im Untertagebergbau	265
7.5.1	Versuchsgestaltung und Durchführung	265
7.5.2	Verweilzeitverhalten der Horizontalfilterversuche	270
7.5.3	Überblick über die Beschaffenheitsveränderungen	273
7.5.4	Neutralisationswirkung von Natriumsulfit	274
7.5.5	Veränderungen am Gesteinsbruch	274
7.5.6	Zusammenfassende Bewertung der Sanierung von AMD in Kluftgrundwasserleitern mit Lockergesteinsbereichen durch alkalische Konditionierung	276
7.6	Untergrundsulfatreduktion	278
7.6.1	Technische Beschreibung des Untergrundreaktors als Filter	278
7.6.2	Substratzugabetechnologien	279
7.6.3	Wirkung	280
8	Modellierung und ausgewählte Anwendungen	282
8.1	Grundlagen für die Modellierung von Prozessen in AMD	282
8.1.1	Kopplung von PHREEQC mit EXCEL (angewandte Softwarelösung)	282
8.1.2	Prozesswässer	286
8.1.3	Porengel	287
8.1.4	Stromröhren	288
8.2	Simulation der Genese von anoxischem AMD an einem Beispiel	288
8.2.1	Aciditätsbildung in einem vorübergehend belüfteten Absenkungstrichter (Aufgabenstellung)	288
8.2.2	Modellansatz	288
8.2.3	Ergebnisse der Beispieldurchführungen	290

8.3	Phasengleichgewicht mit Gasphasen	291
8.3.1	Simulation mit PHREEQC	291
8.3.2	Analytische Näherung	291
8.3.3	Anwendungen	293
8.4	Simulation des durchströmten Kreislaufreaktors (Teildurchlauf α)	294
8.4.1	Simulation des Teilaustausches	294
8.4.2	Formulierung der Reaktionen Gipslösung	294
8.4.3	Auswertung	296
8.5	Ersatzfunktionen für Kornverteilungen und Gemische zur Simulation der Lösekinetik	296
8.6	Migration von AMD durch den GWL im chemischen Gleichgewicht	297
8.6.1	Aufgabenstellung	297
8.6.2	Parametrisierung des Modells	298
8.6.3	Ergebnisse der modellierten Szenarien	303
8.7	Einschätzung des Einflusses von Huminstoffen	309
8.7.1	Definition der NOM als Huminstoff	309
8.7.2	Repräsentative Modellwässer	310
8.7.3	Komplexierung durch Huminstoffe (Ergebnisse Modellrechnungen)	311
9	Zusammenfassung der Ergebnisse	314
9.1	Beschreibung von Acid Mine Drainages (AMD)	314
9.1.1	Definition der Acidität als negatives Neutralisationspotenzial	314
9.1.2	AMD-Genese als Bergbaufolge	315
9.1.3	Klassifizierung von Sauerwässern (AMD)	315
9.2	Analogie von Grundwasserfließstrecken mit Aufbereitungsfiltren	316
9.2.1	Parametrisierung von Stromröhren als Filter	316
9.2.2	Poresystem und Porenengel	316
9.2.3	Veränderung der hydraulische Durchlässigkeit bei Stoffumsätzen	316
9.3	Methodische Neuerungen	317
9.3.1	Aciditätsbestimmung von Feststoffen	317
9.3.2	Pyritverwitterung	317
9.3.3	Sauerstoffzehrungsverhalten	317
9.3.4	Statistische Erfassung der hydrogeochemischen Eigenschaften von Grundwasserkörpern	317
9.4	Verallgemeinerbare Ergebnisse	318
9.4.1	Kippengrundwasserbildung	318
9.4.2	Beschaffenheitssprünge Kompartimentwechsel	318
9.4.3	Mobilisierung von Tonmineralen und Huminstoffen (NOM)	319
9.5	Empfehlungen für hydrogeochemische Standorterkundungen	319
9.6	Bemessung von Sanierungsverfahren	321
10	Verzeichnisse	322
10.1	Öffentliche Literatur und Quellen	322
10.2	Unveröffentlichtes	328
10.3	Abkürzungen und Symbole	331
10.4	Abbildungsverzeichnis	333
10.5	Tabellenverzeichnis	355
10.6	Anlagenverzeichnis	362

1	REV-Fluidzirkulationsversuche	362
2	Statistische Erfassung von beschaffenheitsprägenden Mineralphasengleichgewichten	363
3	Langzeitverwitterungsversuche	363

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

In den Regionen mit aktivem Tage- und Untertagebergbau sowie in Bergbaufolgelandschaften ist der natürliche Wasserhaushalt beeinträchtigt. Nachteilige Auswirkungen sind großflächige und langfristige Veränderungen von Menge und Beschaffenheit sowohl des Sicker- und Grundwassers als auch der angrenzenden Fließ- und Standgewässer. Eine Ursache ist die bergbaubedingte Grundwasserabsenkung und die damit verbundene Sauerstoffzufuhr. Das Mineral Pyrit und seine Modifikation Markasit sind in tertiären Lockergesteinen und pleistozänen Flachmooren enthalten. In Folge des Sauerstoffeintrages kommt es zur Verwitterung der Sulfidminerale mit der Freisetzung großer Mengen an Sulfat und Eisen, (Abb. 1.1-1).

In Abhängigkeit von den Redoxbedingungen und puffernden Mineralien bildet sich ein (potenziell) saures Grubenwasser (AMD = acid mine drainage), Abb. 1.1-1. Diese Prozesse laufen auch in den belüfteten Grundwasserabsenkungstrichtern des Bergbaus, sowie in durch Meliorationsmaßnahmen entwässerten Bodenschichten ab und führen in anliegenden Oberflächen- und Grundwasserkörpern zu bergbautypischen Versauerungserscheinungen.

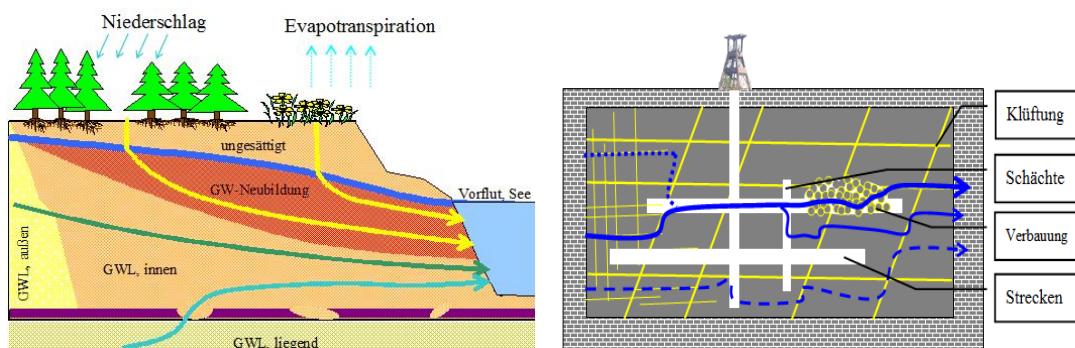


Abb. 1.1-1: Tagebaukippe nach Stilllegung mit aufgehendem Grundwasser und Füllung des sauren Tagebausees (links) und Untertagebergbau (rechts).

In dieser Publikation werden die Ergebnisse von über 25 Jahren Forschung und Entwicklung des Lehrstuhles Wassertechnik & Siedlungswasserbau an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg zusammengestellt. Diese Ergebnisse liegen in diversen Abschlussberichten, Vorträgen und Veröffentlichungen verstreut vor. Es werden hier die übergreifenden, mit der internationalen Forschung kompatiblen Ergebnisse zusammengefasst. Dabei wird auf noch offene Fragen hingewiesen, die unter den wechselnden Aufgabenstellungen und den begrenzten eigenen Mitteln offen geblieben sind. Das heißt aber auch, dass zahlreiche Erfolg versprechende Ansätze noch auf ihre Weiterentwicklung warten. In der Zusammenfassung werden die aus fast 3 Jahrzehnten projektbezogener Maßnahmen folgenden Erkenntnisse zusammengestellt Pkt. 9. Der eilige Leser möge dort beginnen. Den internationalen Stand der Grubenwasserreinigung stellte WOLKERSDORFER (2021) ergänzend zu dieser Publikation zusammen.

1.2 Konventionen der Arbeit

Die umfassende Bewertung des Verhaltens in Grundwasserleitern, einschließlich anthropogener Eingriffe, erfordert ein interdisziplinäres Prozessverständnis von Mikrobiologie, Wasserchemie, Wasserbehandlung, Geochemie, Hydrogeologie bis hin zur Verfahrens- und Anlagentechnik. Alle diese Fachgebiete nutzen ihre eigenen Terminologien und Methodenkataloge. Für die Beschreibung von Untergrundverfahren wurde deshalb aus diesen Fachgebieten, eine die gesamten wissenschaftlichen Zusammenhänge beschreibende theoretische Basis zusammengestellt. Der vorliegende Bericht benutzt daher auch verfahrenstechnische Termini, die in der geologischen Praxis ungebräuchlich sind und umgekehrt. Es wird weiterhin vereinbart:

- Die eingesetzte Datenerfassung und Verarbeitung basiert noch auf Office-XP und ist auch in den aktuellen Versionen von Office verfügbar (einschließlich Makros und Arbeitshilfen).
- Zitierte hydrogeologische Zuarbeiten verwendeten ihre eigenen Softwarelösungen.
- In der geochemischen Prozessmodellierung wurden PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 2006) und teilweise die PHREEQC Version 3—A (PARKHURST & APPELO 2013) eingesetzt. Die im *interactiven tool* PHREEQ-N-AMD für passive Behandlungen verwendeten theoretischen Ansätze (CRAVOTTA 2021) fließen in die Grundlagen mit zum Teil mit ein, Pkt. 2.
- Eigene Programmzeilen sind in Courier New 9 pt. geschrieben.
- Stoffumsätze werden konsequent auf das Mol, bzw. Millimol bezogen.
- Zur Unterscheidung von Lösungskonzentrationen werden die von Feststoffen generell als *Gehalt* bezeichnet.
- Zweiwertiges Eisen wird allgemein mit Fe(II) angegeben. In Analysen und Berechnungen erscheint es aber auch in der PHREEQC-Schreibweise als Fe(2).
- Bei den in Pkt. 1.3 erwähnten Fluidzirkulationsversuchen handelt es sich um spezielle Kreislauffilter mit Materialien aus der geologischen Erkundung, die im Pkt. 3.4 detailliert beschrieben werden und in Anlage 1 zusammengestellt sind.
- In der Maßnahmenaufzählung Pkt. 1.3 werden die später verwendeten Versuchsbezeichnungen genannt.
- Unveröffentlichte Quellen sind mit einem "*" gekennzeichnet.

In den ersten Jahren nach Gründung der Brandenburgischen Technischen Universität mit seiner Umweltfakultät traten noch systematische Analysenfehler von bergbauversauerten Wässern auf, die sich in unausgeglichenen Ionenbilanzen zeigten, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt wurde.

1.3 Zusammenstellung der eigenen Arbeiten

1.3.1 Versuchsstandorte

Seit 1994 wurden am Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau eine Reihe Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Entstehung, Bewertung und Behandlung von Sauerwässern (AMD) durchgeführt. Regionaler Schwerpunkt war die Lausitzer Bergbaufolgelandschaft, Abb. 1.3-1. Zusätzlich wurden auch einige Probleme des ehemaligen Uranbergbaus und der Altlastensanierung der Wismut-AG bzw. dem Rechtsnachfolger Wismut-GmbH bearbeitet. Die Arbeiten zur Seewasserkalkung und der Membranbehandlung bleiben hier weitgehend unberücksichtigt.

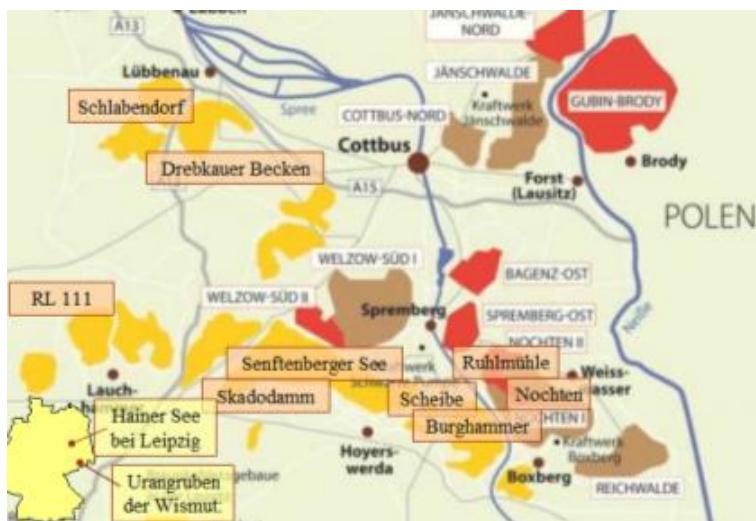


Abb. 1.3-1: Untersuchungsstandorte im Lausitzer Braunkohlerevier und in Sachsen (links unten).

1.3.2 Erkundungen im Altbergbaugebiet Schlabendorf

Im Rahmen des Teilprojektes 10, Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers im BTUC Innovationskolleg *Ökologisches Entwicklungspotential der Bergbaufolgelandschaften im Lausitzer Braunkohlerevier* wurden intensive Untersuchungen am Standort der Kippe Schlabendorf-Nord durch Beprobung von Grundwassermessstellen und zwei Multilevelpegeln durchgeführt (SCHÖPKE 1999, SCHÖPKE & PIETSCH 1999 und SCHÖPKE & PIETSCH 2000).

Der Multilevelpegel SGM1 enthielt 12 Probenahmesysteme, davon zwei im unverwitterten Tertiär und zwei im anfangs noch trockenen Grundwasserwiederanstiegsbereich. Der Multilevelpegel SGM2 in der Nähe des äußeren Kippenrandes enthielt 7 Probenahmesysteme, davon einem im Tertiär. Die Einrichtung der beiden Multilevelpegel wurde durch umfangreiche Laborversuche mit Kippenmaterialien der jüngeren Kippe Seese/Ost und Stichproben weiterer Standorte (Seese, Meuro, Domsdorf, ...) begleitet. Drei 1 Meter-Bohrkerne des Grundwasserleiters am Standort SGM 2 wurden nach Entnahme der oberen 20 cm für Feststoffuntersuchungen und Fluidzirkulationsversuche für Sickersäulenversuche genutzt, Pkt. 3.5.3.

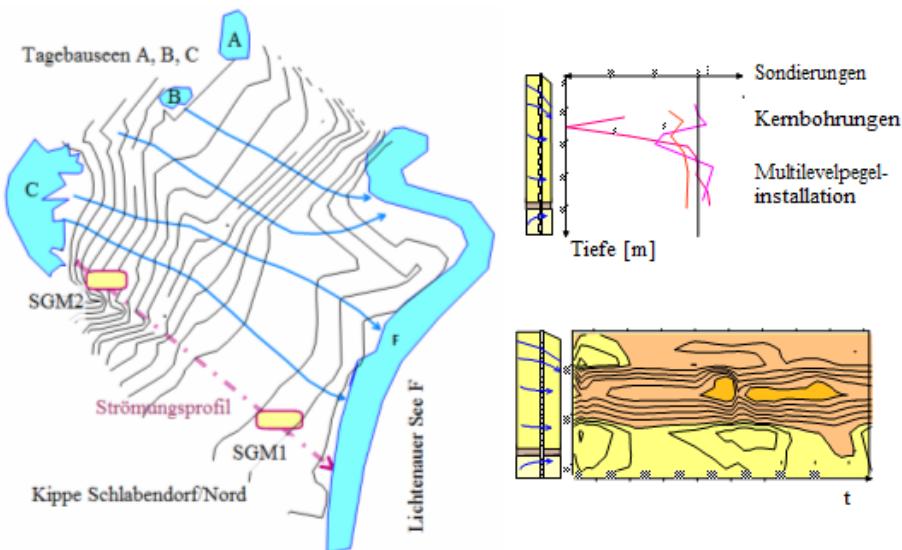


Abb. 1.3-2: Links: Lageskizze des Versuchsgebietes Schlabendorf/Nord mit Grundwasserisohypsen (5/1997) und Stromlinien (blau), den Tagebauseen (A,B,C,F) und der Lage der Multilevelpegel SGM 1 und SGM2. Rechts: Schematische Darstellung von Tiefenprofilen verschiedener Feststoffparameter (oben) und Isolinien von Beschaffenheitsentwicklung (unten), SCHÖPKE & PIETSCH (1999)

Die Laborversuche sind mit folgenden Präfixen gekennzeichnet:

- SN* für Schlabendorf/N,
- SEES* für Seese/Ost, sowie für die Referenzuntersuchungen
- GRB* für Innenkippe Gräbendorf,
- BAE* für Kippe Bärwalder Höhe,
- MEU* für Kippe Meuro,
- DOM* für Kippe Domsdorf,
- NCZ* für die Kippe Nowe Caple im polnischen Teil des Muskauer Faltenbogens,
- SCHB* für die Innenkippe Scheibe.

Der "*" steht dabei für die jeweilige Versuchsnummer der Serie mit diesem Material.

1.3.3 Migration von gipsgesättigter Porenlösung durch einen pleistozänen GWL

Die Kraftwerke Trattendorf bei Spremberg verspülten vom Ende der 1920-iger Jahre bis Mitte der 1990-iger Jahre ihre Asche auf einer Hochhalde und infiltrierten das geklärte Aschewasser über Sickerbecken in den Grundwasserleiter. Etwa 300 m nördlich der Aschehalde, befinden sich die Fassungen des Wasserwerkes Spremberg. Mitte der 1980-iger Jahre wurde die Versickerung näher an das Wasserwerk verlagert. Nach einigen Jahren stieg die Eisenkonzentration in dem der Aschehalde nächstgelegenen Wasserwerksbrunnen auf über 50 mg/L, worauf dieser stillgelegt werden musste (MÜLLER & SCHÖPKE* 1992).

Das im Untergrund schnell neutralisierte Aschewasserinfiltrat war zunächst eisenfrei. Koch & Schöpke* (1996) vermuteten, dass das Infiltrat im Grundwasserleiter adsorbiertes Eisen mobilisiert. Diese Beobachtungen konnten mit einem Migrationsmodell bestätigt werden (SCHÖPKE 2014, Pkt. 8.6.3.1).

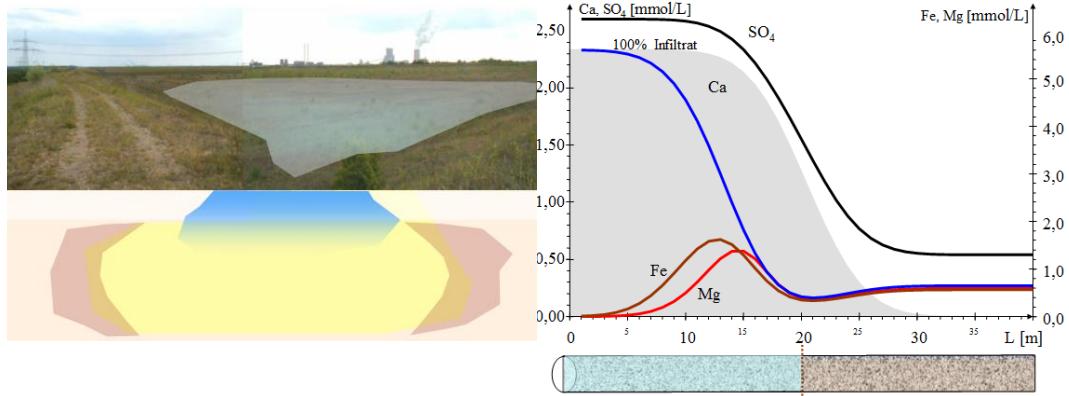


Abb. 1.3-3: Links: Verspülung von Aschesuspensionen mit anschließender Infiltration des alkalisch gipsgesättigten Wassers, das im Untergrund nach wenigen 10 Metern bereits neutralisiert war und horizontal durch einen schwach mineralisierten pleistozänen Grundwasserleiter migrierte. Rechts: Längsschnitt der modellierten Verdrängungsfront mit erhöhten Konzentrationen von Eisen(II) und Magnesium nach 20 m Eindringweg des Aschewasserinfiltrates.

1.3.4 Untersuchungen zur Abwehr der Versauerungsgefahr am Senftenberger See

Anlässlich von Versauerungseignissen im Senftenberger See Ende der 1990-iger Jahre wurden gemeinsam mit dem Grundwasserforschungszentrum Dresden (DGFZ) die Ursachen mit dem Forschungsprojekt *Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebaurestseen* gesucht, DGFZ/BTUC (2000).

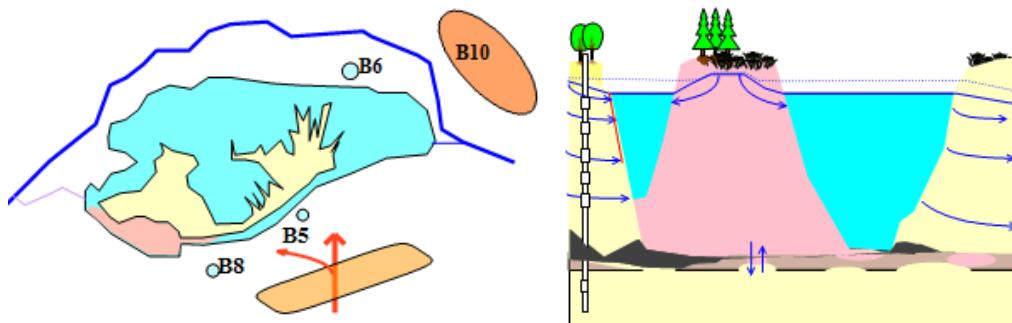


Abb. 1.3-4: Links: Lageskizze mit zu Grundwassermessstellen ausgebauten Erkundungsbohrungen. Rechts: Schematischer Schnitt durch einen Tagebausee mit Innenkippe und dem Multilevelpegel B5.

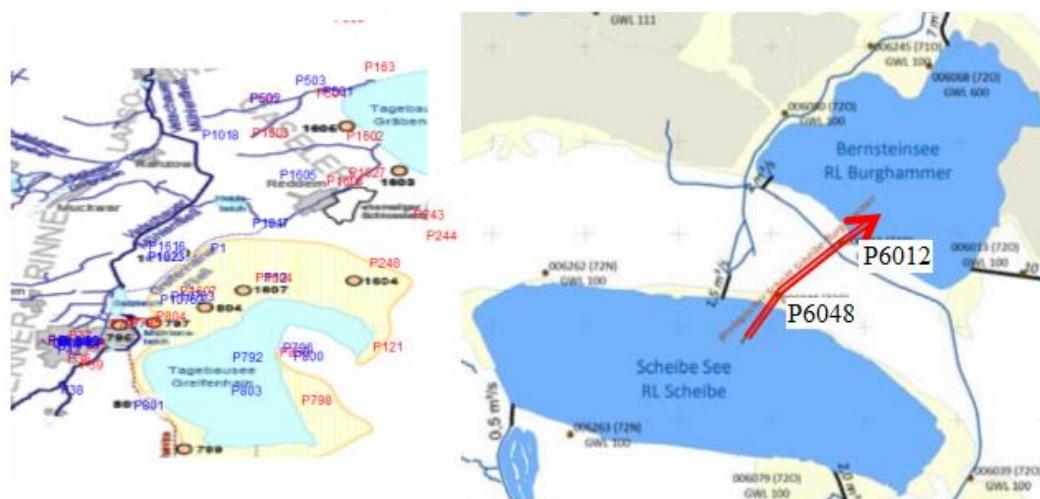
Der 1995 beobachtete vorübergehende Säureeinbruch konnte auf die verminderte Zufuhr von Pufferkapazität über die Schwarze Elster, einer längerfristigen Absenkung des Seewasserstandes mit verstärktem potentiell sauren Zufluss aus der Innenkippe und geringerem sauren Grundwasserabstrom zurückgeführt werden. Dabei wurde erkannt,

dass zukünftig aus der Kippe Sedlitz ein hochacider Grundwasserzufluss zu erwarten ist, der über die Durchleitung der Schwarzen Elster nicht mehr kompensiert werden könnte. Die durchgeführten Laborversuche sind gekennzeichnet mit dem Präfix:

BM* Materialien aus den Erkundungsbohrungen

1.3.5 Untersuchung von Grundwasserbeschaffenheitsentwicklungen unter Bergbaueinfluss

Die Wechselwirkungen der Wasserbeschaffenheit zwischen Tagebauaufgeseen und dem anliegenden Grundwasser wurden an verschiedenen Standorten untersucht. PREUß et al.* (2013) werteten umfangreiche Bestandsdaten zur Geologie und Hydrogeologie im Umfeld der Wasserfassung Altdöbern mit der Zielstellung, den Einfluss der ehemaligen Tagebaue Greifenhain und Gräbendorf, einschließlich ihrer Absenkungstrichter auf das künftige Rohwasser zu untersuchen. PREUß & KOCH (2013) betrachteten im Nachsorgemonitoring der Primärneutralisation des Scheibe-Sees die Beschaffenheitsentwicklungen an den abstromigen Grundwassermessstellen zum Bernsteinsee (RL Burghammer). Die im Seewasserkörper sehr schnell erzielten Veränderungen wurden auf der Fließstrecke mit extremer Verzögerung wirksam.



nachgewiesen werden. Die Fällprodukte verdichteten die durchflossenen Schichten und minderten als Diffusionsbarrieren den Stoffumsatz an den alkalischen Partikeln.

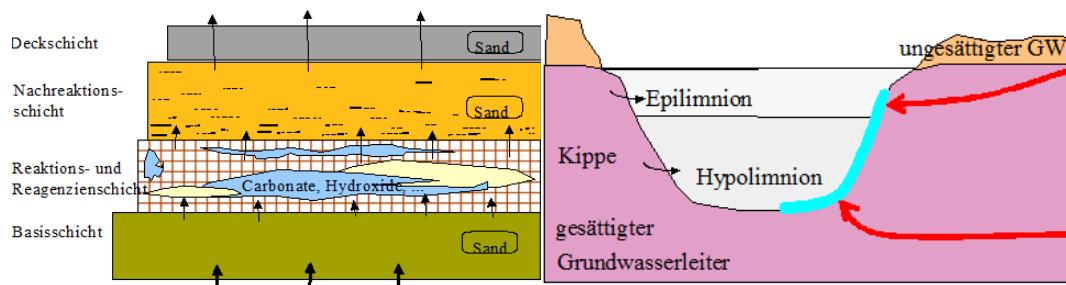


Abb. 1.3-6: Links Aufbau und rechts vorgesehener Einsatz eines Reaktiven Teppichs.

Im Auftrag der η -AG wurden dazu Eignungstests verschiedener Kalkprodukte (Alkalien) im Labor (SCHÖPKE 2002*) über Fluidzirkulationsversuche und kleintechnische Filterversuche an der Grubenwasserreinigungsanlage Rainitz durchgeführt (KUNZE & RABE* 2003).

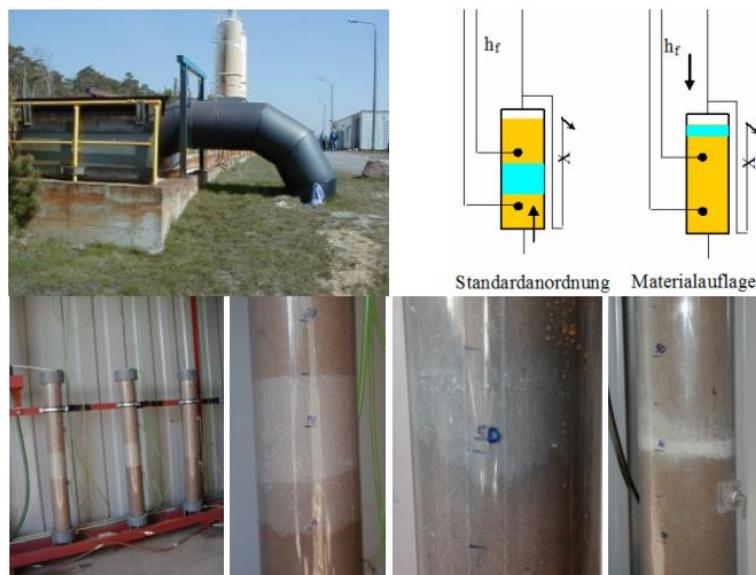


Abb. 1.3-7: Versuchsanlage für Grundwasser mit der Wasserentnahme am Zulauf der Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) Rainitz, den Versuchsanordnungen (rechts oben) und drei von sechs Versuchsfilters (rechts unten).

Die Laborversuche sind mit den Präfixen

KOLM* alkalienangereicherte Kippensande mit saurem Seewasser aus dem RL111 gekennzeichnet.

1.3.6.2 Voruntersuchungen der BUL-Sachsen für Passive Reaktive Wände am Skadodamm (Pkt. 1.3.6.3)

In Vorbereitung eines Demonstrationsversuches wurden Laborversuche mit Kippensedimenten aus dem Tagebau Spreetal/Ost und ein Pilotversuch mit eingebrachten Aschesäulen als Reaktive Wand in einem als Graben mit Kippenmaterial

gefüllten Horizontalfilter erfolglos durchgeführt, Abb. 1.3-8 REGEL & SCHÖPKE* (2001).

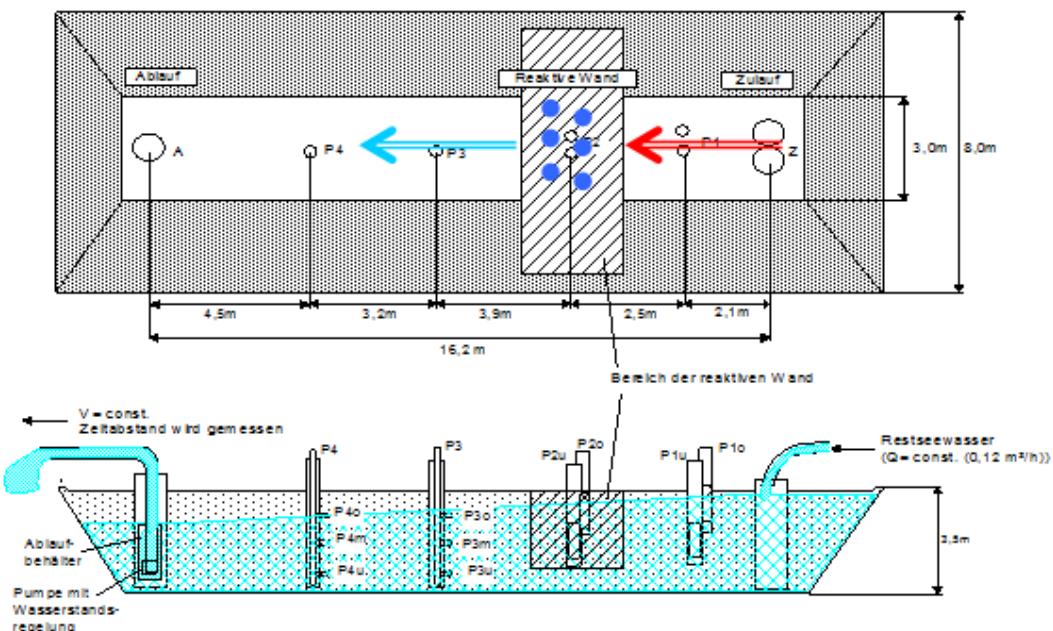


Abb. 1.3-8: Pilotanlage zur Behandlung von saurem AMD durch eine Passive Reaktive Wand, die in einen mit Kippenmaterial gefüllten Graben installiert ist (Graben-GWL). Darin bilden mehrere mit Kraftwerksasche versetzte Säulen die Reaktive Wand. Fließrichtung ist von rechts nach links.

Die Laborversuche sind mit den Präfixen

BULL* allgemein, sowie

BULL0* für die Fluidzirkulationsversuche

gekennzeichnet.

1.3.6.3 Demonstrationsanlage im Skadodamm

Die Diskussionen um den Einsatz Passiver Reaktiver Wände wurden mit den Ergebnissen des Demonstrationsversuches am Kippenfeiler Skadodamm zwischen den Tagebauseen Skado und Sedlitz beendet (SCHÖPKE et al. 2007 /). Dort wurden drei passive reaktive Wände (PRW) aus Braunkohlefilterasche mittels Rütteldruckverfahren zur Behandlung des potenziell sauren Grundwasserstroms aus dem Tagebausee Skado eingerichtet. Die Kraftwerksasche wurde in eng nebeneinander stehenden Säulen eingerüttelt, wobei die Zwischenräume durch das alkalische Treibwasser konditioniert wurden.

Die nur mit einer begrenzten Menge neutralisierender Materialien herstellbaren Wände verloren durch Eisen(II)fällung schnell ihre Durchlässigkeit und wurden nach ihrer Dichtung unterströmt, Abb. 1.3-9. Mit statistischen Methoden war nur eine maximale Neutralisationswirkung um 1 mmol/L nachweisbar. Der Standort wurde anschließend für die Entwicklung der Untergrundsulfatreduktion genutzt, Pkt. 1.3.7.5.

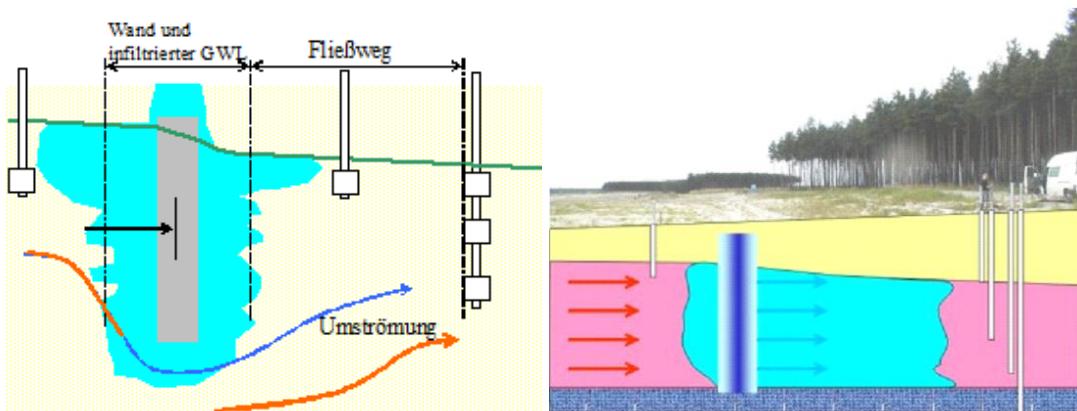


Abb. 1.3-9: Links: Schnitt durch den Fließweg einer Passiven Reaktiven Wand mit alkalischem Material als Schema und rechts Demonstrationsversuch auf dem Skadodamm, SCHÖPKE et al. (2007).

Die zugehörigen Laborversuche sind über die Präfixe
SKAD* Materialien aus den Bohrungen zur Erkundung und Einrichtung von
Messstellen (GWBR)
gekennzeichnet.

1.3.7 Verfahrensentwicklungen zur mikrobiellen Sulfatreduktion

1.3.7.1 Untersuchungsstandorte (Übersicht)

Die verschiedenen Untersuchungsstandorte unterscheiden sich in ihrer Geo- und Hydrochemie, Tab. 1.3-1. Am Standort Ruhlmühle (e) wurde das beste Sanierungsergebnis auf einer Grundwasseranstrombreite von 100 m erzielt.

Tab. 1.3-1: Versuche zur Sulfatreduktion die der Verfahrensentwicklung zu Grunde liegen.

	Standort	Zeitraum	Zulauf	Substrat	Besonderheiten	Referenz
a	RL 111	2001 - 2004	See	Methanol, Molke	pH < 3,5, aerob	Preuß (2004)
b	Senftenberger See	2002 - 2003	GWL-Tertiär	Methanol	Mobilisierung von NOM	Koch et al. (2006)
c	Skadodamm	2008 - 2010	GWL-Kippe	Glycerin	pH > 4,8, Al < 0,2 mg/L	Schöpke et al. (2011a)
d	Hainer See	2011	See	Fe ⁰ , Melasse	pH ≈ 7, aerob, Fe < 1 mg/L	Schöpke et al.* (2012)
e	Ruhlmühle	2014 - 2019	GWL-Pleistozän	Glycerin	pH < 4,1, Al > 10 mg/L	SCHÖPKE et al. (2020)

1.3.7.2 Behandlung des stark sauren Tagebausees RL111 (end of pipe-Behandlung)

Vorbereitend unterstützt wurde die Entwicklung dieser Anaerobverfahren durch Laborfilterversuche zur mikrobiellen Sulfatreduktion (PREUß 2004) im Rahmen des HGF-Strategiefondsprojektes *Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern*. Das Teilprojekt 1, *In situ-Steuerung von mikrobiellen Schwefelumsetzungen in schwefelsauren Braunkohletagebaurestseen und deren hydrogeologischem Umfeld*

(PREUß et al.* 2000a) hatte zum Ziel, über biologische Technologien eine effektive Verbesserung der Wasserqualität in den Tagebaurestseen langfristig zu sichern, Abb. 1.3-10. Eingesetzt wurde saures Wasser aus dem Restloch 111 der *Kleinen Lausitzer Restlochkette*. Nach der Zehrung des gelösten Sauerstoffs musste zugegebenes Eisenhydroxid zur Bindung des gebildeten Sulfidschwefels zusätzlich reduktiv gelöst werden. Neben dem zusätzlichen Substratverbrauch und zu langen Reaktionszeiten wurden die im Sediment abgelagerten sulfidischen Reaktionsprodukte reoxidiert, so dass die angestrebten schwimmenden Bioreaktoren sich als ungeeignet erwiesen.

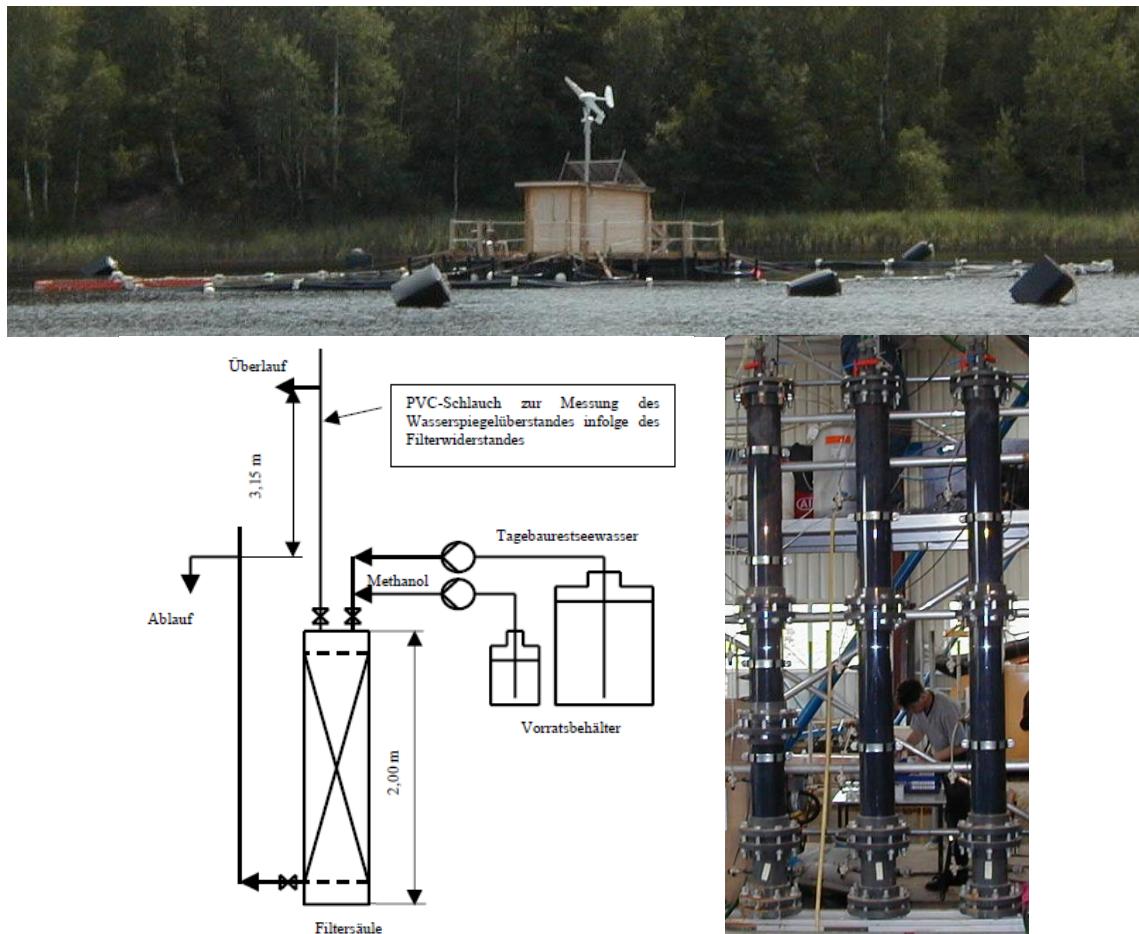


Abb. 1.3-10: Oben: Schwimmende Bioreaktoren. Unten Schema der Technikumsversuchsanlage (links) und Technikumsanlage (rechts).

1.3.7.3 Reduktive Sulfatentfernung aus dem Oberflächenwasser des neutralen Hainer Sees

Im Auftrag der LMBV führte die Bioplanta GmbH Leipzig einen kleintechnischen Demonstrationsversuch zur Sulfatreduktion von neutralem sulfatreichen Wasser des Hainer Sees bei Leipzig durch. Der Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau übernahm dabei die wissenschaftliche Begleitung (SCHÖPKE et al.* 2012). Dieses passive Verfahren verwendete Melassesubstrat in einem Kies-Eisengranulat-Festbett mit nachgeschalteter Kohlenstoffabbaustufe, Abb. 1.3-11. Das Fe^0 bildete Wasserstoffsubstrat und konnte als Korrosionsprodukt den gebildeten

Schwefelwasserstoff binden. Ergänzend wurde Eisenhydroxid (*Ferrosorp®*) zur Sulfidbindung eingesetzt. Eine Weiterentwicklung erfolgte nicht.

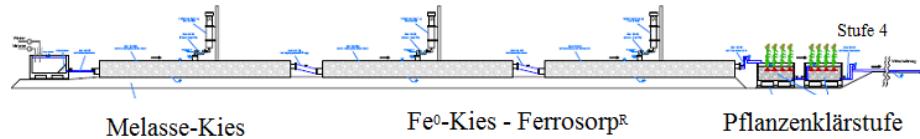


Abb. 1.3-11: Versuchsanlage am Hainer See, bestehend aus drei Horizontalreaktoren und einem nachgeschaltetem Pflanzenbeet zum Abbau überschüssigen Substrates.

1.3.7.4 Behandlung eines potenziell sauren Grundwasserstroms zum Senftenberger See

Mit dem Vorhaben *Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees* (LMBV / BMBF 02-WB 0068 im Anschluss von Pkt. 1.3.4) wurde das Grundkonzept für die Grundwasserstromsanierung bergbaubeeinflusster Wässer in einem Versuchsbetrieb entwickelt (KOCH et al. 2006), Abb. 1.3-12. Damit sollte eine Abwehrmöglichkeit gegen den befürchteten Säureschub aus der nördlich gelegenen Kippe Sedlitz vorbereitet werden. Die angewendete Technologie zum Einbringen von Reagenzien in einen Grundwasserstrom wurde patentiert (SCHÖPKE et al. 2005). Dabei fiel eine Mobilisierung von Huminstoffen bei ansteigendem pH-Wert auf, die in den folgenden Laborversuchen BULL04 und BM106 untersucht wurde, Pkt. 6.3.5.

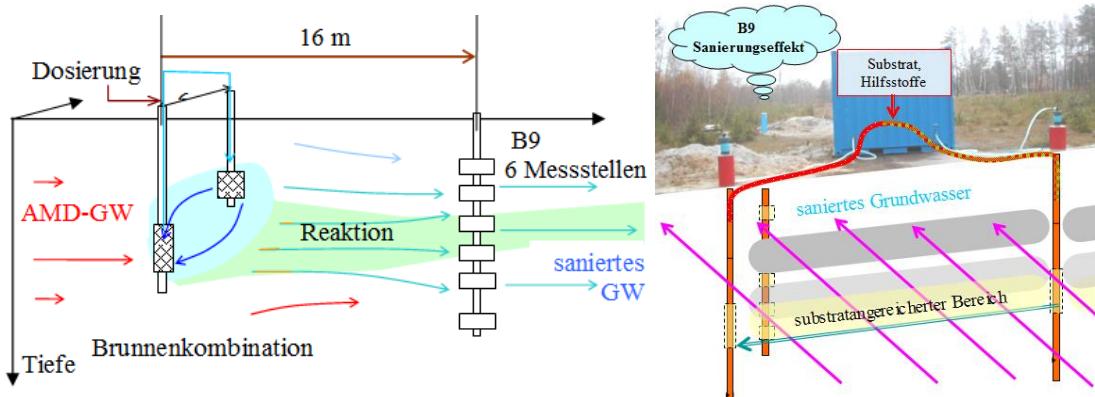


Abb. 1.3-12: Links: Längsschnitt durch den Untergrundreaktor am Südanstrom zum Senftenberger See (B5 in Abb. 1.3-4) mit Messeinrichtung B9 und dem Substrateintrag zwischen Förder- und Infiltrationsbrunnen in 6 m Abstand. Rechts: Ansicht in Grundwasserfließrichtung.

1.3.7.5 Demonstrationsversuch zur Untergrundsulfatreduktion im Skadodamm

Im Nachgang zu den Versuchen zur Neutralisation beim Durchfließen einer Passiven Reaktiven Wand (Pkt. 1.3.6.3) wurde eine Lücke zwischen den gedichteten Reaktionswänden (Wand 2 und 3) zur Einrichtung eines sulfatreduzierenden Untergrundreaktors genutzt. Die Pilotanlage behandelte einen Grundwasserstrom von ca. 13 m³/d auf einer Breite von 20 m, Abb. 1.3-13. Die Substrate Methanol (anfangs)

und Glycerin wurden über zwei Infiltrationslanzen, zwischen denen sich der Förderbrunnen für den Dosierkreislauf befand, in den Grundwasserstrom eingebracht.

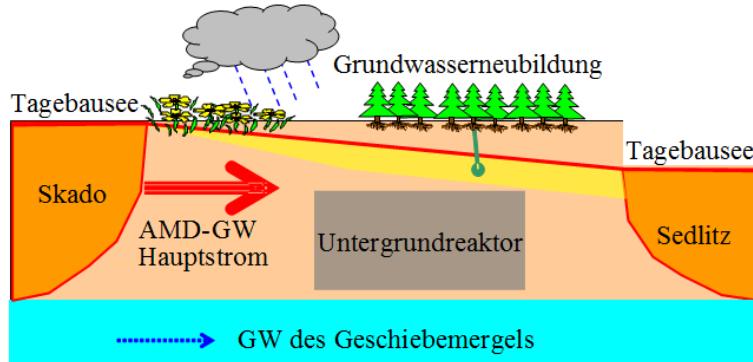


Abb. 1.3-13: Sulfatreduzierender Untergrundreaktor im Grundwasser(haupt)strom zwischen den Tagebauseen Skado und Sedlitz (SCHÖPKE et al. 2011a).

Die Laborversuche einschließlich der vorangegangenen erfolglosen *Passiven Reaktiven Wand* (Pkt. 1.3.6.3) sind ebenfalls durch die Präfixe

SKAD* Materialien aus den Bohrungen zur Erkundung und Einrichtung von Messstellen (GWRB)

gekennzeichnet.

1.3.7.6 Demonstrationsversuch zur Untergrundsulfatreduktion an der Ruhlmühle (Spree)

Dieser Versuch sanierte 6 m³/h potenziell saures Grundwasser auf einer Anstrombreite von 100 m. Die Einarbeitung und beginnende Behandlung mit Glycerinsubstrat lief über 31 Monate. Dem schlossen sich 30 Monate Nachbeobachtung an, Abb. 1.3-14.

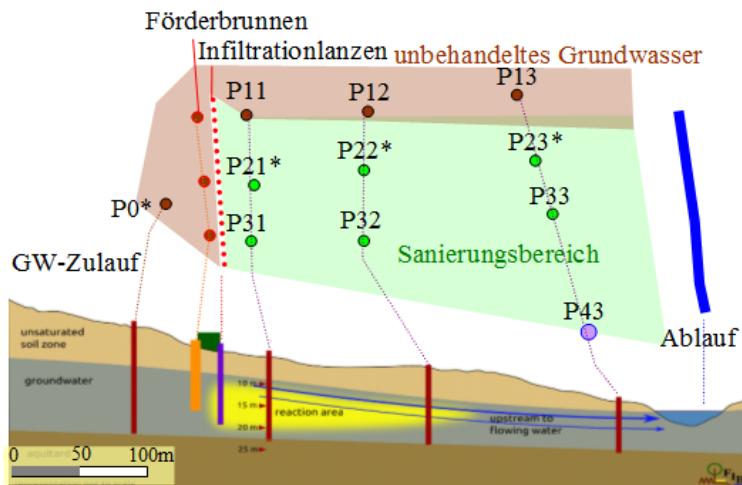


Abb. 1.3-14: Unten: Schnitt durch die Grundwasserfließstrecke zwischen dem Zustrom und den Ablauf in einen Altarm der Spree. Darüber: Kartografisches Schema der Breitenausdehnung mit den Förderbrunnen und Infiltrationslanzen, sowie den Grundwassermessstellen in drei Längs- und Querreihen. Der weitgehend unbehandelte grundwasserführende Bereich ist braun und der sanierungsaktive Bereich grün markiert.

Als Ergebnis liegen Bemessungsrichtlinien für sulfatreduzierende Untergrundreaktoren vor (SCHÖPKE et al. 2020, SCHÖPKE & WALKO 2022). SCHÖPKE (2023) publizierte das Fließstreckenmodell.

1.3.8 Behandlung des Verkippten Abraums im Tagebaubetrieb (Quellenbehandlung)

Das Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann führte zusammen mit dem Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus-Senftenberg Behälterversuche zur Pyritverwitterung im ungesättigten Haldenmaterial des Tagebaus Nohchten als Projekt *Maßnahmen gegen die Kippenversauerung in Bergaufgelandshäfen der Braunkohle* (Projektphase 2) durch, Abb. 1.3-15 (UHLMANN et al. 2015*). Die Versuche hatten ursprünglich das Ziel, eine Quellenbehandlung im aktiven Tagebaubetrieb über Einmischung verschiedener Zuschlagsstoffe in den Abraum vorzubereiten. Die Ergebnisse sind auf andere Standorte übertragbar.



Abb. 1.3-15: Links: Anordnung der Fässer mit unterschiedlichen Zuschlägen (Fassversuche). Rechts: Schematischer Schnitt durch einen *Versuchsbehälter* mit in 4 Lagen verdichteten Materialgemischen.

Dem pyrithaltigen Abraummaterial wurden in 26 Versuchsbehältern Kalkschlämme, Eisenhydroxidschlämme Kraftwerksaschen und Zehrstoffe zugemischt und deren Einfluss auf die Pyritverwitterung bis zur darauf folgenden Wassersättigung untersucht, Abb. 1.3-16.

1. In der ersten 10-monatigen Phase lief die Pyritverwitterung in den Versuchsbehältern unter ungesättigten Bedingungen ab, so wie sie in Kippen während des Tagebaubetriebs erfolgt. Die durchgesickerten Wassermengen wurden jeweils durch Wägung bestimmt.
2. In der zweiten 3-monatigen Ausspülphase wurden 24 der 26 Behälter von unten mit entionisiertem Wasser aufgesättigt, um die Prozesse beim Grundwasserwiederanstieg abzubilden.

Von den jeweiligen Abläufen wurden Vor-Ort-Kennwerte wöchentlich (Durchflussmesszellen) bestimmt und jede zweite Woche nach einem erweiterten Programm analysiert. Die zwei Versuchsansätze R0-3 und R1-1 wurden nach der Sickerphase für tiefenorientierte Feststoffuntersuchungen *geschlachtet*.

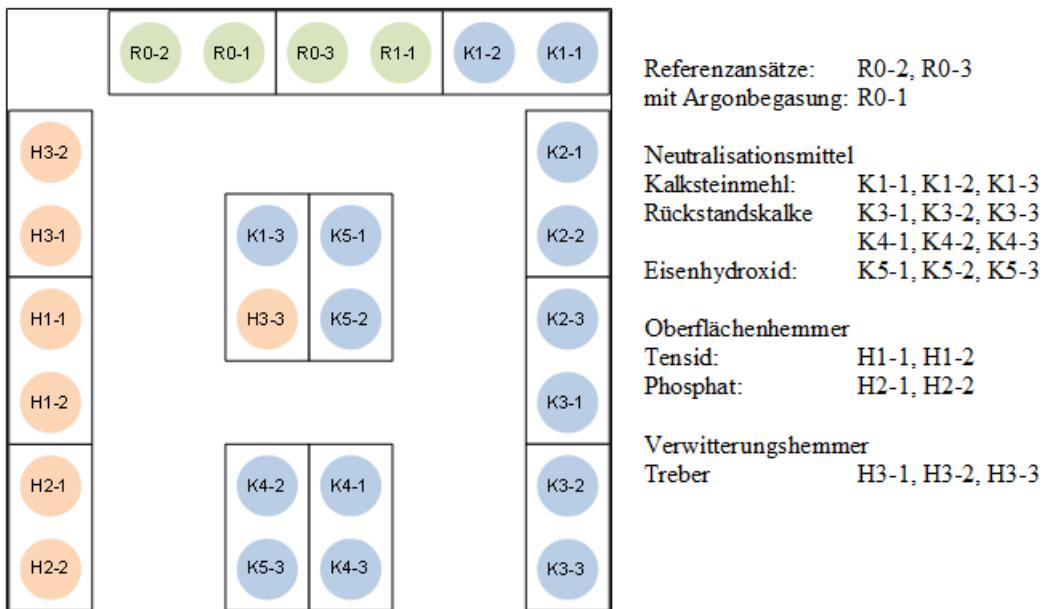


Abb. 1.3-16: Anordnung der Sickerfässer im Technikum der BTU, deren Bezeichnungen und Zuschlagstoffe (Siehe auch Abb. 1.3-15).

Die Versuche werden in Pkt. 7.3 diskutiert.

1.3.9 Untertage-AMD-(Quellen) Behandlung der Wismut GmbH

1.3.9.1 Flutung der Urangrube Königstein

Die Wismut GmbH suchte nach Maßnahmen, die Schadstofffreisetzung während der kontrollierten Flutung der ehemaligen Urangrube Königstein durch in-situ-Beeinflussung zu reduzieren (JENK et al. 2014). Im Unterschied zur Flutung von Tagebaurestlöchern mit Oberflächenwasser wird im Untertagebergbau das geförderte Grubenwasser als *Flutungswasser* bezeichnet. Dieses muss im Gegensatz zum Flutungswasser der Tagebauseen meist aufwendig behandelt werden. Uran wurde auch durch Laugung mit Schwefelsäure aus zertrümmerten Gesteinsblöcken gewonnen. Die Flutung der Grube erfolgte schrittweise ab Januar 2001. Das hydrochemische Milieu des Flutungswassers war stark sauer und oxidierend und wird zum Schutz des Biosphärenreservates *Sächsische Schweiz* bis zum Abschluss der Sanierung in einer Aufbereitungsanlage (AAF) behandelt. Neben Sulfat und Acidität sind hier auch Schwermetalle und Radionuklide relevant.

Mit der Zielstellung den bergbaugeschädigten Gebirgskörper hydrochemisch in einen den vorbergbaulichen Verhältnissen analogen Zustand zurückzuführen, wurden die Versuche zur chemischen Milieubeeinflussung des Flutungswasserkörpers durchgeführt, Abb. 1.3-17. Nach Erreichen dieses Zielzustandes sollen alle hydrochemischen Sanierungsmassnahmen eingestellt werden.

Das bedeutet:

- Senkung des hohen Redoxpotenzials,
- Anhebung des pH-Wertes,
- Reduzierung gelöster anorganischer Schadstoffe, wie Schwermetalle und natürliche Radionuklide und
- Unterdrückung fortlaufender Schadstoffmobilisierung (Nachlösung)

durch Konditionierung des der Förderung zuströmenden Grundwassers.

Für eine entsprechende Verfahrensentwicklung wurden auf der Grundlage von Laborversuchen vier Pilotversuche mit einer Horizontalfiltersäule durchgeführt. Auf deren Ergebnissen wurde ein Feldversuch konzipiert und begleitet (SCHÖPKE & THÜRMER* 2010), Tab. 1.3-2.

Tab. 1.3-2: Versuche zur Behandlung von Grundwasser in der Grube Königstein in dem Horizontalfilter Abb. 1.3-17. H4 begleitete den Feldversuch F.

Phase	Zeitraum	Konditionierung
H1	05/2007 - 02/2008	Natriumsulfit
H2	03/2008 - 02/2009	Natronlauge bis zur Hannebachitsättigung anschließend Natriumsulfit
H3	02/2009 - 02/2010	unkonditioniertes AMD mit Remobilisierungsprozessen
H4	07/2010 - 01/2011	AMD, Kalilauge, Natriumsulfit
F	08/2010 - 10/2010	Treibwässer aus Grund- und Grubenwasser mit Kalilauge, Natronlauge, Natriumsulfit Konditionierung

Durch Konditionierung mit Natriumsulfatlösung oder Natronlauge wurde in den Horizontalfilterversuchen die vorgesehene Schadstoffablagerung in Trümmerkammern der gefluteten Urangrube simuliert und auf die darauf folgenden Feldversuche übertragen (SCHÖPKE & THÜRMER* 2010). Begleitend lief dazu der vierte Horizontalfilterversuch (*Begleitversuch*), unter vergleichbaren chemischen Bedingungen (SCHÖPKE & THÜRMER* 2011).

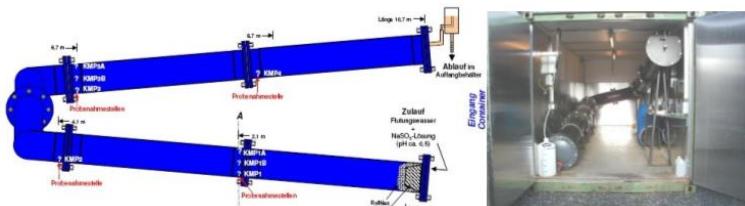


Abb. 1.3-17: Schema der Horizontalfilteranlage mit den Probenahmestellen (SCHÖPKE & KOCH* 2008), bestehend aus einem 10 m langen u-förmigen Rohr, gefüllt mit Gesteinsbruch aus der Grube Königstein und einem Volumenstrom von 0,3 L/h.

Die Feldversuche gliederten sich in drei Teilversuche (TV1-TV3), von denen hier nur TV3 betrachtet wird, Pkt. 7.5. Die Untersuchungen zur kontrollierten Flutung der Grube Königstein werden fortgeführt (JENK et al. 2023). Die anschließenden Untersuchungen, sowie deren administrativen und technischen Konsequenzen daraus sind nicht bekannt.

1.3.9.2 Flutung der Urangrube Schlema-Alberoda

Die ehemalige Uran-Ganglagerstätte Schlema-Alberoda im Südwesten Sachsen umfasst über 60 Sohlen, deren tiefste bei 1800 m u. GOK liegt. Das Grubengebäude ist

mit 35,6 Mio. m³ AMD gefüllt, Abb. 1.3-18. Nach Einstellung des Bergbaubetriebes 1991 wurde die Grube bis zum *Überlauf* im Jahr 2000 über die natürliche Grundwasserneubildung geflutet. Das gepufferte AMD unterliegt einer durch Temperaturdifferenz und Grubengaseinträge angetriebenen Konvektion. Überschüssiges Flutungswasser wird nach einer Grubenwasserbehandlung in die Vorflut abgeleitet. Die AMD-Beschaffenheit, und damit der Behandlungsaufwand werden durch Verdünnungs- und Stoffeinträge bestimmt. Dazu führten SCHÖPKE & THÜRMER* (2012a) eine modellgestützte Trendabschätzung der AMD-Beschaffenheitsentwicklung durch. Dabei wurden auch Untersuchungen von WOLKERSDORFER (1995) und WOLKERSDORFER (1995a), sowie Daten der gefluteten Grube Pöhla mit einbezogen.

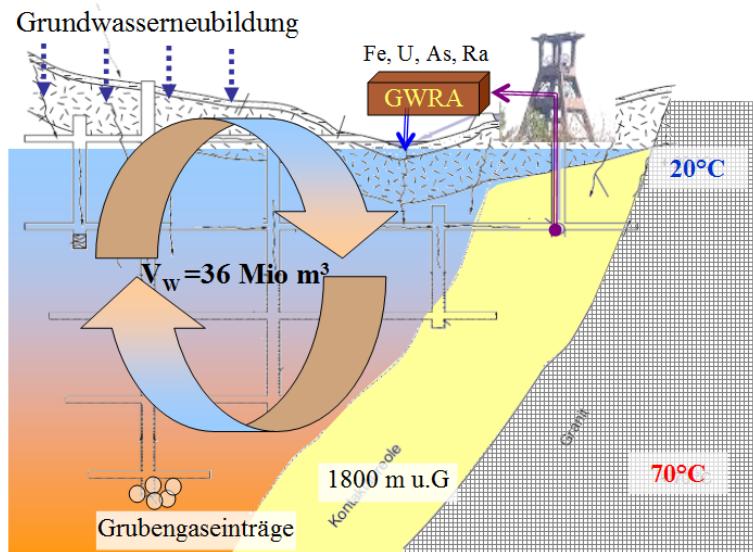


Abb. 1.3-18: Schnitt durch die geflutete und durchmischte Urangrube Schlema-Alberoda mit Kennzeichnung der Grundwasserneubildung, der Temperaturdifferenz zwischen der tiefsten Sohle und dem abfließenden AMD, den Grubengaseinträgen und der Grubenwasserreinigungsanlage GWRA

1.4 Sanierungsmethoden

1.4.1 Eingriffsorte und qualitative Sanierungsziele

1.4.1.1 Behandlungsorte

UHLMANN et al. (2010) übertrugen aus der Altlastenbehandlung bekannte Begriffe und definierten damit fünf Kategorien möglicher Eingriffe zwischen der Quelle über den Transport zum Schutzgut Oberflächenwasser, Abb. 1.4-1. Über die Behandlung des Schutzgutes Grundwasser werden Oberflächengewässer (Vorfluter) vor Schadstoffeinträgen bewahrt. Die Maßnahmen B und D sind hydrogeologischer oder bergmännischer Natur. Zu den *End of pipe* Behandlungen (E) gehören Flusskläranlagen oder die Seekalkung. Die Verfahren der mikrobiologischen Untergrundsulfatreduktion sind den Kategorien A und C zuzuordnen, d. h. sie können bereits an der Quelle (Kippengebirge) oder auf dem Transportpfad zu den Vorflutern eingesetzt werden.

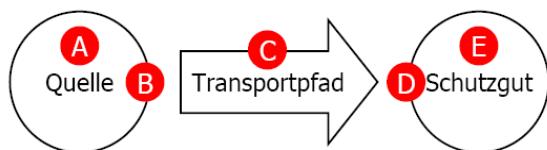


Abb. 1.4-1: Maßnahmekategorien, nach UHLMANN et al. (2010) mit

- A Quelle, d. h. Pyritverwitterung in Kippen oder Absenkungstrichter,
- B Barriere an der Quelle, d. h. Verhinderung der Ausbreitung,
- C Transportpfad, d. h. Abstrom durch den Grundwasserleiter zur Vorflut
- D Barriere zum Schutzgut, d. h. Verhinderung des Schadstofftransports,
- E end of pipe Behandlung in der Vorflut (Schutzgut).

1.4.1.2 Anforderungen an die sanierte Wasserbeschaffenheit

Allgemeine Anforderungen an Sanierungsverfahren formulierten bereits von KOCH et al. (2006) bei der Entwicklung von Untergrundreaktoren zur mikrobiologischen Sulfatreduktion über die Kriterien **ok1** bis **ok6**, die von den Genehmigungsbehörden akzeptiert worden sind:

ok1 Nachweis der angestrebten Sanierungsreaktionen unter den jeweiligen Verfahrensparametern.

ok2 Keine eutrophierende Wirkung des behandelten Wassers.

ok3 Keine schädliche sauerstoffzehrende Wirkung des behandelten Wassers in Oberflächengewässern.

ok4 Keine akute Toxizität des behandelten Wassers.

ok5 Begrenzung potentiell bioakkumulierbarer Stoffe.

ok6 Keine unzulässige Erhöhung von Inertstoffen.

Die einzelnen Grenzwerte und Regelungen richten sich nach Umweltstandards und nachfolgenden Nutzungsansprüche.

1.4.2 Quellenbehandlung

Die Maßnahmen der Quellenbehandlung unterscheiden sich hinsichtlich ihres Anwendungsbereichs und ihrer Wirkprinzipien, die schon den Prozess der Pyritoxidation hemmen und solche, die durch chemische Kompensation oder Stoffumwandlung der Reaktionsprodukte die Kippenversauerung mindern oder umkehren, Abb. 1.4-2 und Pkt. 7.3.

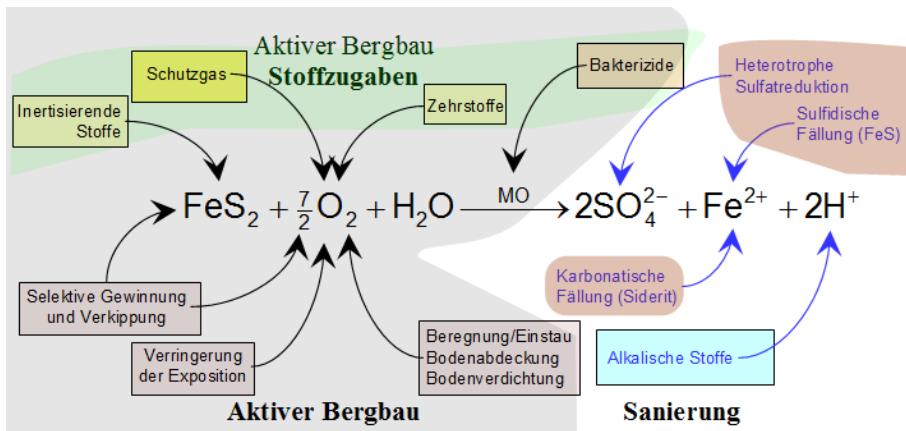


Abb. 1.4-2: Eingriffsmöglichkeiten in den Versauerungsprozess nach UHLMANN, SEILER & HIEKEL* (2013)

Zu den bergbautechnologischen Möglichkeiten, die Pyritverwitterung im aktiven Tagebau zu hemmen gehören die selektive Gewinnung und Verkipfung sowie die Verringerung von Expositionszeiten und -flächen versauerungsempfindlicher Materialien, Abb. 1.4-2. Diese Maßnahmen sind jedoch gerätetechnisch und geotechnische begrenzt. Dadurch lassen sich bodenmechanische, hydraulische und technologische Maßnahmen (Schutzgas, Beregnung/Einstau, Abdeckung, Verdichtung) zur Verhinderung bzw. Minderung der Pyritverwitterung und der Kippenversauerung nur partiell einsetzen.

Der Einsatz von Bakteriziden (z. B. Tenside) zielt darauf ab, das Wachstum und die Vermehrung speziell von eisen- und schwefeloxidierenden Bakterien und damit den biotischen Anteil der Pyritoxidation zu hemmen. Mit dem Einbringen inertisierender Stoffe wird eine chemische Einkapselung der Pyritminerale beabsichtigt. Hierzu sind besonders Phosphate geeignet. Der Einbau respiratorisch wirkender Substrate (Zehrstoffe) verfolgt das Ziel, in der Verwitterungszone sauerstoffzehrende Konkurrenzreaktionen zur Pyritoxidation zu etablieren. Alkalische Zuschlagstoffe, wie Kalkstein und Aschen, dienen vor allem der Erhöhung des Pufferpotenzials und der chemischen Kompensation der sauren Pyritverwitterungsprodukte.

1.4.3 Pfadbehandlung

Das strömende Grundwasser ist anaerob und dessen Acidität liegt hauptsächlich als Eisen(II) vor. Die Behandlung über mikrobielle Sulfatreduktion oder Alkalien erfordert den Eintrag von entsprechenden Reagenzien (leichtverwertbare Substrate, Kalk o. ä.) mit Hilfsstoffen. Dafür sind folgende Eintragsmethoden möglich, Abb. 1.4-3:

- 1 Untergrundbehandlung durch Injektion von Reagenzien (auch als Herdbehandlung einsetzbar).
- 2 Reaktive Wände mit anschließender Nachreaktion im Untergrund.

Im Abstrom laufen verschiedene Folgereaktionen ab.

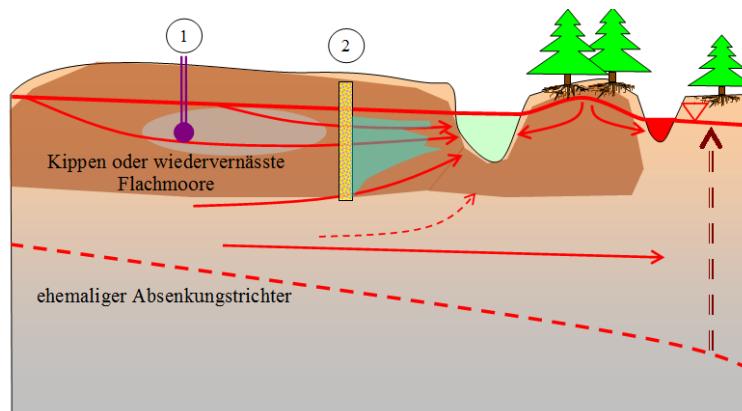


Abb. 1.4-3: Verfahren zur Behandlung von bergbauversauertem Grundwasser vor dem Eintritt in die Vorflut.

- (1) In den Grundwasserstrom injizierte Reagenzien,
- (2) Reaktive Wand mit abstromigem diffusen Untergrundreaktor.

Auf Grund der sehr vielfältigen geologischen, hydrochemischen Standortbedingungen ist jede Anwendung individuell zu gestalten.

1.4.4 end of pipe - Behandlung

Erst wenn das bergbauversauerte Wasser für die weitere Nutzung behandelt werden muss, spricht man von *end of pipe*. Die Nutzungseinschränkung kann eine Wasserfassung zur Trinkwasserversorgung, ein korrosionsempfindliches Bauwerk oder die Oberflächenwasserqualität betreffen.

Zu den klassischen *end-of-pipe*-Verfahren zählen:

- Seeneutralisation,
- Fremdflutung,
- Passive Grubenwasserbehandlung,
- klassische Grubenwasserbehandlung,
- die induzierte mikrobielle Sulfatreduktion in technischen Filtern.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mathematische Auswertungsmethoden

2.1.1 Regressionsanalyse mit Anpassung an Summen nichtlinearer Ansatzfunktionen

Gemessene und simulierte Größen y , die sich aus der Summe vieler Einzeleffekte zusammensetzen, lassen sich häufig auf ein lineares Gleichungssystem reduzieren, dessen Elemente mit nichtlinearen Prozess- oder Zustandsvariablen verknüpft sind. Signifikante Zusammenhänge können in diesen Fällen über lineare Mehrfach-

regressionen mit einem möglichst gegen Eins strebenden Regressionskoeffizienten erfasst werden, Gl.(2.1-1).

$$y = A \cdot f(x_1) + B \cdot f(x_2) + C \cdot f(x_3) + \dots | R^2 \rightarrow 1 \quad (2.1-1)$$

In nachfolgenden Anwendungen werden die Koeffizienten mit den Großbuchstaben A, B, ... bezeichnet.

Für eindimensionale Abhängigkeiten (nur "x") als Summen von Ansatzfunktionen entwickelte SCHÖPKE (2007) den zweistufigen Anpassungsalgorithmus Gl.(2.1-2) mit indizierten $f_i(x, x_m, i, const_i)$ Ansatzfunktionen und den jeweilig zugehörigen Konstantensätzen $x_{m,i}, const_i$, Tab. 2.1-1.

$$y(x) = \sum_{i=1}^n c_{0,i} \cdot f_i(x, x_m, const_i) \quad (2.1-2)$$

In einem zweiten Anpassungsschritt werden alle Konstantensätze bis zur besten Übereinstimmung mit der vorgegebenen Funktion $y(x)$ variiert, wobei die Regressionskoeffizienten $c_{0,i}$ den jeweiligen Anteil der Funktion $f_i(x, const_i)$ an dem Wert $y(x)$ angeben. Die Optimierung der Konstantensätze nach $R^2 \rightarrow 1$ ergibt häufig unplausible Verläufe der gewählten Ansatzfunktionen, z. B. alternierend positive und negative $c_{0,i}$. Deshalb wird der zweite Anpassungsschritt manuell unter grafischer Kontrolle und Anwendung des Anpassungskriteriums KRT durchgeführt, Gl.(2.1-3). Die $(x_m, const)$ werden in diskreten Schritten mit der Schrittweite *Schritt* verändert.

Aus der invertierten Regressionsmatrix lassen sich die den Regressionskoeffizienten zugeordneten Standardabweichungen $\sigma_{0,i}$ entnehmen. Die relativen Fehler dieser Pseudokomponentenkonzentrationen reagieren wesentlich empfindlicher auf Variationen der Konstanten in den Ansatzfunktionen. Daraus leitet sich das Anpassungskriterium KRT als Mittelwert der relativen Fehler ab, Gl.(2.1-3). Dabei steht n für die Anzahl der verwendeten Anpassungsfunktionen.

$$KRT = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{0,i}}{c_{0,i}} \right) \rightarrow \min \quad (2.1-3)$$

Nichtplausible Anpassungen treten dabei seltener als bei der Minimierung des Regressionskoeffizienten auf. Die visuelle Überprüfung jedes Anpassungsschrittes verhindert nichtplausible Lösungen, während die Ansatzfunktionsarten und deren Anzahl vom Bearbeiter gewählt werden.

Für diese Anpassung wurde eine EXCEL-Tabellenkalkulationen für maximal 10 unterschiedliche Ansatzfunktionen und maximal 10000 Datensätze $y(x, const)$ entwickelt, Tab. 2.1-1. Wahlweise kann das absolute Glied *const* zugelassen werden.

Tab. 2.1-1: Ansatzfunktionen zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern und Verweise auf ihre Anwendungen. Die boolean-Variable wf bestimmt, ob die Gauß-Verteilung (wf = falsch) oder dessen Integral (wf = wahr) ausgegeben wird.

Anwendung	y	x	const	Ansatzfunktionen $f_i(x)$	Pkt.
Häufigkeitsverteilungen	$y_{0,i}$	x	σ_x	$\text{NORM.VERT}(x; x_m; \sigma_{x,\text{Excel}}; \text{falsch})$	2.1.2
Häufigkeitssumme	$y_{0,i}$	x	σ_x	$\text{NORM.VERT}(x; x_m; \sigma_{x,\text{Excel}}; \text{wahr})$	6.2.1.3
Frontendurchbruch	$y_{0,i}$	t	σ_t	$\text{NORM.VERT}(t; t_0; (\sigma_{t,\text{Excel}} \cdot \sqrt{t}), \text{wahr})$	2.6.3
Sauerstoffzehrung	BSB_i	t	λ	$(e^{-\lambda_i t} - 1)$	3.1.3.1
Titration	cs	pH	Ks	$1/(1+10^{(K_{Si}-pH)})$	2.2
Elementarspektren	$E_{\max,i}$	λ	λ	$\exp\left(-\text{diff}_i^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\max,i}}{\lambda} - 1\right)^2\right)$	SCHÖPKE (2007)
Sigmoid	$y_{0,i}$	x_m	K	$\frac{1}{\left(1 + e^{\frac{(x-x_m)}{K}}\right)}$	
Sinusperiode	y_i	x_m		$\sin(2\pi \cdot (x - x_m)) + 1$	
Exponentiell	y_i	t, x	λ	$e^{-\lambda_i t}$	

2.1.2 Erstellung und Auswertung von Häufigkeitsverteilungen

Für die Bestimmung einer Häufigkeitsverteilung werden die Messwerte in Klassen eines gewählten Kriteriums eingeteilt. Die Wurzel des Stichprobenumfangs gibt eine Orientierung für die optimale Anzahl der Klassen. Es wird jedoch empfohlen, verschiedene Klasseneinteilungen zu prüfen. Mit steigender Anzahl der Klassen steigt die Trennschärfe, allerdings mit zunehmendem statistischem Rauschen. Durch Übereinanderlegen der Häufigkeitsverteilungen verschiedener Klassenbreiten lässt sich eine optimale Klassenbreite wählen.

Die absoluten Häufigkeiten der zu diesen Klassen zugehörigen Messwerte werden aufsteigend kumuliert und daraus die *Summenhäufigkeitsfunktion* konstruiert. Die erste Ableitung nach dem Kriterium stellt die *Häufigkeitsdichte* dar, Gl.(2.1-4),

$$\text{Häufigkeitsdichte} = \frac{\text{Anzahl der Messwerte}}{\text{jeweilige Klassenbreite} \Delta x} \quad (2.1-4)$$

aus der, auf das Maximum der Verteilung normiert, die *Dichtefunktion(x)* folgt, Gl.(2.1-5).

$$\text{Dichtefunktion}(x) = \frac{\text{Häufigkeitsdichte}(x)}{\max(\text{Häufigkeitsdichte})} \quad (2.1-5)$$

Die Häufigkeitsdichte ist unabhängig von der Klassenbreite und erlaubt damit eine flexible Klasseneinteilung. Entscheidend ist vielmehr die Auflösung, mit der sich überlagernde (Normal-)Verteilungen unterscheiden lassen.

Die absolute Größe der Häufigkeitsfunktionen ist weniger von Bedeutung. Von Interesse ist vielmehr die Auflösung, mit der sich überlagernde (Normal-) Verteilungen unterscheiden lassen; deshalb auch die Normierung auf das Maximum der jeweiligen

Verteilungsfunktion. Die ermittelte Dichtefunktion lässt sich fallweise in mehrere Normalverteilungen für weitere Interpretationen separieren, Abb. 2.1-1, Pkt. 2.1.1. Für die Ermittlung von Häufigkeitsverteilungen mit vorgegebenen Klassenanzahlen wurde eine EXCEL-Tabellenkalkulation entwickelt.

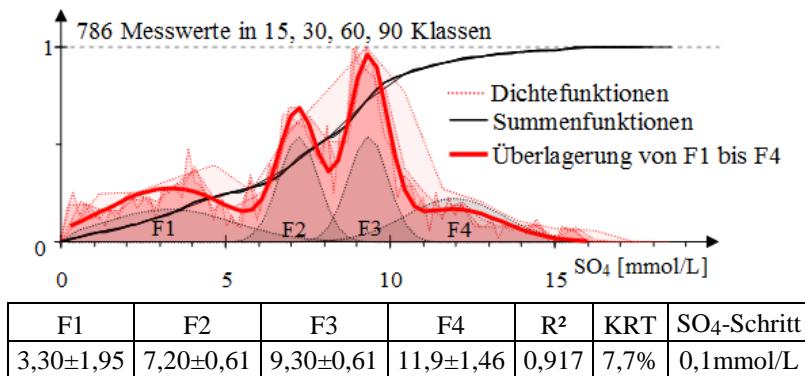


Abb. 2.1-1: Überlagerung von Häufigkeits-Dichtefunktionen aller Sulfatkonzentrationen des Untersuchungsstandortes Ruhlmühle, die mit unterschiedlichen Klasseneinteilungen ermittelt wurden (rote Flächen). Während alle Summenhäufigkeitskurven nahezu übereinander verlaufen, lassen die Dichtefunktionen mindestens vier Gruppierungen erkennen. Die Dichtefunktion aus 60 Klassen wurde an die vier sich überlagernden Gaußfunktionen (graue Flächen F1 bis F4) angepasst (SCHÖPKE et al. 2020).

2.1.3 Geochemische Modellierung

Das hier genutzte, als *freeware* zu beziehende geochemische Rechenprogramm PHREEQC3 (PARKHURST & APPELO 2013), seine Vorläufer (PARKHURST & APPELO 1999, PARKHURST & APPELO 2006), sowie eine neuere Versionen (CRAVOTTA 2022) ermöglichen die Berechnungen komplexer chemischer Gleichgewichte und Reaktionssysteme mit den im Wasser gelösten An- und Kationen. Die im jeweiligen Basisdatensatz zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit u.s.w. lassen sich unter Beachtung der programmeigenen Syntax erweitern. Weiterhin können auch irreversible Reaktionen mit ihren Zeitgesetzen implementiert werden. Alle Vorgänge werden in der Batch-Modellierung auf ein Standardzellvolumen von 1 Liter, bzw. eine Phasenmasse von 1 Kilogramm bezogen.

Der eindimensionale Transport wird über eine Rührstufenkaskade unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion (Rückvermischung) dargestellt. Der dem entsprechende Filter oder Stromröhre wird dazu in eine Kette von Mischreaktoren *mixed cells* eingeteilt. Nach Gleichgewichtseinstellung und Ablauf weiterer definierter Reaktionen wird die mobile Phase in die jeweils nächste Zelle geschoben und die definierten Reaktionen laufen erneut ab. Jede Zelle enthält alle relevanten Gleichgewichtsreaktionen in der Lösung, mit Mineralphasen und Oberflächen. Dadurch werden auch die Konzentrationsänderungen bei allen Reaktionen mit berücksichtigt. Die Adsorption wird über Oberflächenkomplexe beschrieben.

Die über DOS laufenden batch-Versionen von PHREEQCx werden über Makros in den eigens dafür entwickelten EXCEL-Dateien angewendet. Diese generieren die *inputfiles*, definieren die zugehörigen *selected_outputfiles* und starten die *phreeqc.exe*, Pkt. 8.1.

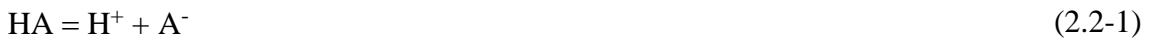
Die Berechnungsergebnisse werden anschließend eingelesen, flexibel grafisch ausgewertet und dokumentiert. Damit lassen sich in schneller Folge verschiedene Varianten über Simulation prüfen (SCHÖPKE et al. 2020).

Die Bestätigung getroffener Annahmen über das meist gegenläufige Zusammenwirken der untersuchten Prozesse lassen sich über deren Modellierung erhalten. Nur wenn diese Arbeitshypothesen den Beobachtungen nahe kommen, sind prognostische Aussagen unter veränderten Randbedingungen zulässig.

2.2 Säure-Base-Gleichgewichte und Acidität von AMD

2.2.1 Brønstedt-Definition für wässrige Lösungen

Protolysegleichgewichte von Brønstedt-Säuren werden über das Massenwirkungsgesetz beschrieben (STUMM & MORGAN 1996), Gl.(2.2-1) und Gl.(2.2-2).



$$K_s = f_R \cdot \frac{c_A \cdot a_{\text{H}^+}}{c_{\text{HA}}} \quad \text{mit } f_R = \frac{f_A}{f_{\text{HA}}} \quad (2.2-2)$$

Die Aktivitäten sind dabei über deren Aktivitätskoeffizienten f_R verknüpft, die ihrerseits von der Ionenstärke I [mol/L] abhängen.

Mit den Konzentrationen der Säureanionen c_A und der undissoziierten Säure c_{HA} , sowie deren in f_R zusammengefassten Aktivitätskoeffizienten wird der Dissoziationsgrad α auf Gesamtsäurekonzentration c_{ges} bezogen, Gl.(2.2-4) und Gl.(2.2-3).

$$c_{\text{ges}} = c_{\text{HA}} + c_A \quad (2.2-3)$$

$$\alpha = \frac{c_A}{c_{\text{ges}}} \quad (2.2-4)$$

Bei der Titration einer Säure HA mit der starken Base, z. B. Natronlauge NaOH (c_B), folgt aus der Elektroneutralitätsbedingung für den Dissoziationsgrad α , Gl.(2.2-5), Gl.(2.2-6) und Gl.(2.2-7).

$$c_{\text{Na}^+} + c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-} \quad (2.2-5)$$

$$c_B = c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+} = \alpha \cdot c + c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+} \quad (2.2-6)$$

$$\frac{c_B}{c_{\text{ges}}} = \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{ges}}} + \frac{c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}}{c_{\text{ges}}} = \alpha + \frac{c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}}{c_{\text{ges}}} \quad (2.2-7)$$

Als Titrationskurve versteht man allgemein die verdünnungskorrigierte pH-Funktion in Abhängigkeit von Säure bzw. Basenzugabe. Damit teilt sich die gemessene Titrationskurve, ausgehend von der eingesetzten Lösung in einen *Säure-* ($c_B < 0$) und einen *Baseast* ($c_B > 0$) auf.

Im Bereich $3,5 < \text{pH} < 10$ können die Protonen- und Hydroxylionenkonzentration vernachlässigt werden. In diesem Intervall hängt die Titrationskurve vom Dissoziationsgrad des korrespondierenden Säure-Base-Paars ab, Gl.(2.2-8).

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pH}(\alpha) = \text{pK}_s + \lg\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \\ \alpha &= \alpha(\text{pH}) = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_s}}{1+10^{\text{pH}-\text{pK}_s}} \end{aligned} \quad (2.2-8)$$

Bei $\text{pH} = \text{pK}_s$ bzw. $\alpha = 0,5$ liegen undissoziierte Säure (HA) und korrespondierendes Säureanion (A^-) in gleichen Konzentrationen vor. Die Stabilisierung des pH-Wertes, beschreibt die erste Ableitung von Gl.(2.2-8), dessen Minimum (Wendepunkt der Titrationskurve) einer maximalen Pufferung entspricht, Gl.(2.2-9).

$$\frac{\partial \text{pH}(\alpha)}{\partial \alpha} = \ln(10) \cdot \frac{\partial (\ln(\alpha) - \ln(1-\alpha))}{\partial \alpha} \quad (2.2-9)$$

Liegen mehrere Säuren c_i mit unterschiedlichen Säurekonstanten $\text{pK}_{s,i}$ vor, überlagern sich deren einzelne inverse Titrationskurven $c_B(\text{pH})$, Gl.(2.2-10).

$$\begin{aligned} c_B(\text{pH}) &= -c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-} + c_1 \alpha_1(\text{pH}) + c_2 \alpha_2(\text{pH}) + \dots \\ &= -c_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-} + \sum c_i \alpha_i(\text{pH}) \end{aligned} \quad (2.2-10)$$

$c_B(\text{pH})$ wird dabei aus der Summe der $\alpha_i(\text{pH})$ nach Gl.(2.2-8) als Linearkombination der einzelnen inversen Titrationskurven und deren Konzentrationen der undissoziierten Säuren c_i gebildet. Bei der gemessenen Titrationskurve definiert der Anfangs-pH-Wert den Nullpunkt $c_{B0}(\text{pH}_0)$ von dem aus die Maßlösungen zugegeben werden. Die sich überlagernden Reaktionen lassen sich in speziellen Fällen durch Anpassungsrechnung als Pseudokomponenten mit charakteristischen $\text{pK}_{s,i}$ separieren (Pkt. 2.1.1, demonstriert in Abb. 3.1-3).

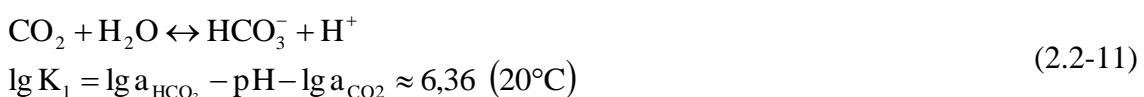
- Säure-Base-Systeme mit $\Delta \text{pK}_s \approx 1$ erscheinen mit verbreitertem Pufferbereich.
- Ab $\Delta \text{pK}_s > 2$ lassen sich die einzelnen Säurekomponenten auch über Kurvendiskussion erfassen, wie z. B. für die Kohlensäure, Abb. 2.2-1. Dabei wird c_B auf die Gesamtsäure, als relativer Titer Q_{TOT} bezogen, Gl.(2.2-13).

2.2.2 Aciditätsmaße

2.2.2.1 Acidität natürlicher Wässer im Hydrogencarbonatpuffer

Die in der Chemie *natürlicher Wässer* verwendeten Aciditätskonzepte bauen auf den dort dominierenden Hydrogencarbonatpuffer auf. Der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) setzt sich aus den drei Species der zweibasischen Kohlensäure zusammen, die untereinander in zwei chemischen Gleichgewichten stehen und darüber das Pufferungsvermögen bestimmen, Gl.(2.2-11) und Gl.(2.2-12), .

1. Dissoziationsgleichgewicht



2. Dissoziationsgleichgewicht



Den relativen Titer Q_{TOT} der postulierten Kohlensäure H_2CO_3 definiert Gl.(2.2-13),

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{c_{\text{HCO}_3} + 2 \cdot c_{\text{CO}_3}}{\text{DIC}} = 0 \dots 2 \quad (2.2-13)$$

der dem gebrochenen Protolysestöchiometriekoeffizienten entspricht, Gl.(2.2-14).

$$Q_{\text{TOT}} = \frac{c_{\text{HCO}_3} + 2c_{\text{CO}_3}}{\text{DIC}} \approx \frac{K_{S4,3}}{\text{DIC}} \text{ mit } H_{(2-Q_{\text{TOT}})}\text{CO}_3^{-Q_{\text{TOT}}} \quad (2.2-14)$$

Die temperatur- und ionenstärkeabhängige Funktion $\text{pH}(Q_{\text{TOT}})$ wird auch als allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure bezeichnet, Abb. 2.2-1. Ausgehend vom gelöstem Kohlenstoffdioxid wird diese durch Basenzugabe zunächst in Hydrogencarbonat und anschließend in Carbonat umgesetzt. Bedingt durch den Unterschied der Säurekonstanten von vier Größenordnungen überlagern sich beide Gleichgewichte nicht und die pH-Sprünge zwischen den Pufferbereichen lassen sich in Abwesenheit weiterer Puffersysteme titrimetrisch zur Bestimmung der Kohlensäurespezies einsetzen (DIN 38 409-H7-2).

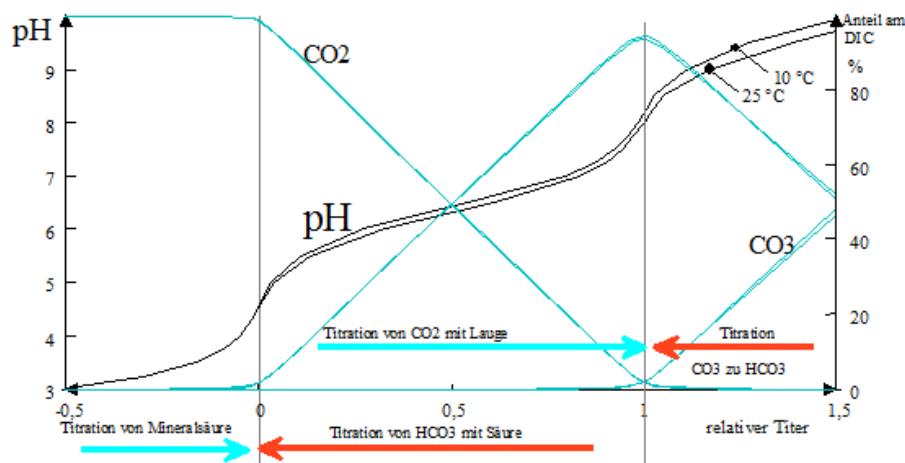


Abb. 2.2-1: Allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure, berechnet für eine Ionenstärke $I \approx 10 \text{ mmol/L}$ bei 10°C bzw. 25°C mit Anteilen [%] der DIC-Species CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Der Carbonatpufferbereich um $\text{pH} = 10,5$ ist unvollständig dargestellt.

Dabei nutzt man aus, dass bei $\text{pH} < 4,3$ praktisch kein Hydrogencarbonat und ab $\text{pH} > 8,2$ kein gelöstes Kohlenstoffdioxid (Kohlensäure) mehr vorliegt und definiert darüber die Titrationsendpunkte:

Säurekapazität bis $\text{pH} = 4,3$: $K_{S4,3} \approx \text{Hydrogencarbonatkonzentration}$

Basenkapazität bis $\text{pH} = 8,2$: $K_{B8,2} \approx \text{Kohlenstoffdioxidkonzentration}$

(Man beachte die Indices.)

Die Zugabe von Säure anstelle von Base wird als Vorzeichenumkehr definiert, Gl.(2.2-15).

$$K_{S,pH} = -K_{B,pH} \quad (2.2-15)$$

Die Konzentration anorganischen Kohlenstoffs DIC setzt sich somit aus der Summe der Säurekapazität bis pH = 4,3 und der Basenkapazität bis pH = 8,2 zusammen, Gl.(2.2-16).

$$DIC = K_{S4,3} + K_{B8,2} = K_{S4,3} - K_{S8,2} \quad (2.2-16)$$

2.2.2.2 Acidität und Neutralisationspotenzial

STUMM & MORGAN (1996) definierten die Acidität Aci als Bilanz der Konzentrationen starker Säuren und Basen, Gl.(2.2-17).

$$Aci = \sum \text{starke Säuren} - \sum \text{starke Basen} \quad (2.2-17)$$

Starke Säuren/Basen dissoziieren nicht innerhalb des Kohlensäurepuffers, umfassen also die Hauptkat- und Anionen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ... Cl^- , SO_4^{2-}). Die schwachen Säuren/Basen wechselwirken innerhalb des Kohlensäurepuffers mit Wasserstoffionen (DIC, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Phosphate und div. Schwermetallionen). Für saure, oxische AMD (saure Sickerwässer und Tagebauseen) mit niedrigem gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC) folgt aus Gl.(2.2-17) mit den Hauptan- und Kationen Gl.(2.2-18).

$$Aci = c_{\text{Cl}} + 2c_{\text{SO}_4} + c_{\text{NO}_3} + c_F - c_{\text{Na}} - 2c_{\text{Ca}} - 2c_{\text{Mg}} - c_{\text{NH}_4} \quad (2.2-18)$$

Die Acidität saurer Tagebauseen im atmosphärischen Gleichgewicht, d. h. mit vernachlässigbarem anorganischem Kohlenstoff (TIC), beschreibt damit annähernd die Basenkapazität $K_{B8,2}$. In der Bilanz müssen alle Säurespezies berücksichtigt werden. Das ist nur mittels umfangreicher Simulationsrechnungen (PHREEQC) möglich. Die aus der Wasseranalyse berechnete Basekapazität gilt folglich nur annähernd, Gl.(2.2-19) und Abb. 2.2-2.

$$K_{B8,2} \approx c_{\text{H}^+} + c_{\text{HSO}_4} + 3c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{DIC}} - c_{\text{HCO}_3} + 2c_{\text{Fe}^{2+}} + 2c_{\text{Mn}^{2+}} + 3c_{\text{Al}} + \sum z_i \cdot c_{\text{Me},i} \quad (2.2-19)$$

Bis pH < 4,3 fallen nur ein Teil der Schwermetalle aus und z_i wird zu einer Funktion des pH-Wertes, Gl.(2.2-20).

$$\begin{aligned} K_{S4,3} &= -K_{B4,3} = -Aci(\text{pH}) + Aci(4,3) \\ &\approx -c_{\text{H}^+} - c_{\text{HSO}_4} - 3c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{HCO}_3} + \sum_{\text{pH}} z_i(\text{pH}) \cdot c_{\text{Me},i} \end{aligned} \quad (2.2-20)$$

Die Titration ist auch durch verzögerte Reaktionen, wie bei der Oxidation des Eisen(II) und Mangan(II) nicht unproblematisch. Die bis pH = 4,3 nicht dissoziierenden Ionen lassen sich ersatzweise rechnerisch berücksichtigen. SCHÖPKE (1999) formulierte dementsprechend das die Alkalität (-Aci) quantifizierende Neutralisationspotenzial NP [mmol/L] von EVANGELOU (1995) um, Gl.(2.2-21).

$$NP \approx c_{\text{HCO}_3} - c_{\text{H}^+} - c_{\text{HSO}_4} - 3 \cdot c_{\text{Fe}^{3+}} - 3c_{\text{Al}^{3+}} - 2c_{\text{Fe}^{2+}} - 2c_{\text{Mn}^{2+}} - \sum z_i \cdot c_{\text{Me},i} \quad (2.2-21)$$

Fallweise sind neben Aluminium weitere bis $\text{pH} \approx 7$ hydrolysierte Schwermetalle, wie z. B. Zn^{2+} , mit einzubeziehen. Nach Einsetzen der Säurekapazität $K_{S4,3}$ lässt sich das Neutralisationspotenzial sowohl für saure als auch für hydrogencarbonatgepufferte Wässer aus Analysenergebnissen berechnen, Gl.(2.2-22).

$$\text{NP} \approx K_{S4,3} - 3c_{\text{Al}^{3+}} - 2c_{\text{Fe}^{2+}} - 2c_{\text{Mn}^{2+}} = -\text{Aci} \quad (2.2-22)$$

Diese Definition gilt auch für Feststoffe [mmol/kg].

Da in geringen Konzentrationen vorliegende Hydroxokomplexe der Kationensäuren mit ihren pH-abhängigen Beiträgen zum Neutralisationspotenzial nicht berücksichtigt werden, gilt Gl.(2.2-21), bzw. vereinfacht Gl.(2.2-22) rechnerisch nicht exakt.

Das Neutralisationspotenzial ist annähernd gleich der negativen Acidität, Gl.(2.2-23).

$$\text{Aci} \approx K_{B8,2} \approx -\text{NP} \quad \text{DIC vernachlässigbar} \quad (2.2-23)$$

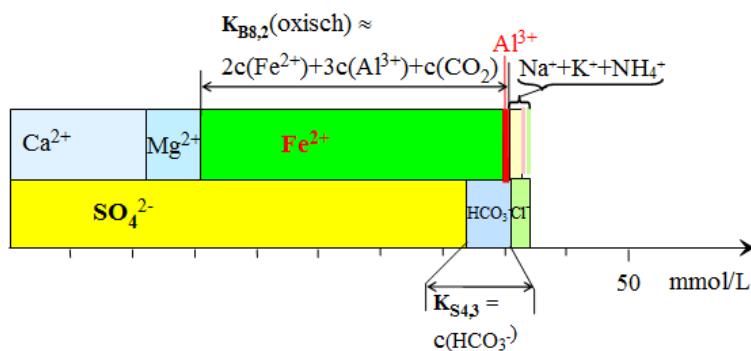


Abb. 2.2-2: Ionenbilanz eines anoxischen AMD mit Kennzeichnung der Messwerte von $K_{S4,3}$ und $K_{B8,2}$.

2.2.2.3 Aciditätsbegriffe für Braunkohlebergbaufolgen in Deutschland

Die LMBV vereinheitlichte für ihre Sanierungsaufgaben relevanten Methoden und Begriffe, aufbauend auf GRÜNEWALD et al. (2012), in dem Glossar LMBV* (2018).

- Säure- und Basekapazitäten

$K_{B4,3}$ gemäß DIN 38409-H7-3 (MHM-Methode) ist die Menge an Base (mmol/L), die einem Wasser mit $\text{pH} < 4,3$ (saure AMD) zugegeben werden muss, um den Ziel-pH-Wert von 4,3 einzustellen. Ohne Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung) werden praktisch nur die Protonen starker Mineralsäuren und die aus der Eisen(III)-Hydrolyse erfasst. Gelöstes CO_2 wird dabei durch Rühren bei der Titration zur Gleichgewichtseinstellung mit der Luft ausgetrieben und damit nicht erfasst. Allerdings wird gelöstes Fe(II) nur unvollständig umgesetzt.

Dabei wird unterschieden in den **$K_{B8,2}$ gemäß DIN 38409-H7-4-1** (MHM-Methode, oft als **Acidität** bzw. **aktuelle Acidität** bezeichnet) für Wasser mit $\text{pH} < 8,2$ als Menge an Base (mmol/L), die zugegeben werden muss, um einen Ziel-pH-Wert von 8,2 einzustellen. Auch hier wird kein Maskierungsreagenz zugesetzt, weshalb bei bergbaulich beeinflussten Wässern die aktuell vorhandenen Protonen und die bei der Hydrolyse von Metallionen freiwerdenden Protonen erfasst werden, ohne dass

Oxidationsreaktionen vollständig abgeschlossen sein müssen. Die gelöste Kohlensäure (H_2CO_3 und $\text{CO}_{2\text{aq}}$) wird vollständig titriert, sofern bei der Probennahme und dem Titrationsvorgang keine Verluste auftreten. Dafür werden geeignete Analysenanordnungen empfohlen.

Wird der Wasserprobe eine Tartrat-Citrat-Lösung als Maskierungsreagens zugegeben ($\text{pH} < 8,2$ gemäß DIN 38409-H7-4-2) wird nur das gelöste Kohlenstoffdioxid ($\text{CO}_{2\text{aq}}$) erfasst.

Alternativ werden auch Titrationen **K_{B6,0}** oder **K_{B7,0}** erwogen. LMBV* (2018) schränkt dazu ein, dass bei der Titration bis pH 6,0 oder bis pH 7,0 hauptsächlich Hydrolyse-Reaktionen von Eisen und Aluminium als protonenliefernde Prozesse erfasst werden. Mangan, einige organische Säuren und Hydrolyse-Spezies des Aluminiums, sowie die gelöste Kohlensäure bleiben dabei weitgehend unberücksichtigt.

Demgegenüber werden bei der Titration bis $\text{pH} = 8,2$ zwar sämtliche protonenliefernden Prozesse erfasst und das gelöste CO_2 vollständig in HCO_3^- überführt. Aus kinetischen Gründen sind diese Oxidationsreaktionen meist unvollständig. Zudem kann es ab $\text{pH} > 7,6$ zu einer Ausfällung von Calcit kommen, wodurch eine zu hohe Acidität vorgetäuscht wird.

Mittels geochemischer Simulation (PHREEQCx) lässt sich eine Titrationskurve unter der Voraussetzung vollständiger Gleichgewichtseinstellung aus der Wasseranalyse berechnen.

LMBV* (2018 /) bezeichnet die **Säurekapazität K_{s,4,3}** eines Wassers als die Menge an Säure (mmol/L), die einem Wasser im Hydrogencarbonatpufferbereich zugegeben werden muss, um einen Ziel-pH-Wert von 4,3 einzustellen. Unter Ausschluss von Störeinflüssen entspricht der gemessene $\text{K}_{\text{s},4,3}$ näherungsweise der Hydrogencarbonatkonzentration, wobei die titrierte Wasserstoffionenkonzentration abzuziehen ist. Diese liegt im Bereich von 0,05 mmol/L bei $\text{pH} > 5,8$ bis 0,01 mmol/L bei $\text{pH} = 4,0$, also nahe der Titrationsgenauigkeit. Deshalb ist bei kleinen $\text{K}_{\text{s,pH}}$ oder Anfangs-pH-Werten in der Nähe des Umschlagpunktes die Berechnung aus dem DIC vorzuziehen.

- Aciditäten

Nach LMBV* (2018 /) ist eine positive **Netto-Acidität ACI_{net}**, wenn protonengenerierende Reaktionen in Summe *mehr* Protonenäquivalente liefern als gleichzeitig protonenkonsumierende Reaktionen zu neutralisieren vermögen ($\text{K}_{\text{B8,2}} - \text{K}_{\text{s},4,3} > 0$). Da hierbei mehrere Puffersysteme bei unterschiedlichen pH-Wert-Bereichen wirksam werden, müssen eindeutige Referenzzustände definiert und dazu geeignete Methoden gewählt werden. Entscheidend sind dabei die Vorgaben des Partialdruckes von CO_2 und O_2 . Die Netto-Acidität und die komplementäre Netto-Alkalität werden deshalb nicht für die Anwendung auf AMD empfohlen.

Die vereinfachte potenzielle Acidität **ACI_{ox}** wird aus der vollständigen Aciditätsbilanz einer (Grund-)Wasserprobe im Vergleich zu einem Referenzwert im neutralen Bereich berechnet und entspricht annähernd dem negativen Neutralisationspotenzial Gl.(2.2-21), wobei per Definition Mangan nicht und Hydrogensulfat für $\text{pH} < 3,5$ durch eine Näherung berücksichtigt wird.

Die **erweiterte potenzielle Acidität ACI_{pot}** wird dagegen aus der Wasseranalyse für den atmosphärischen Kohlenstoffdioxidpartialdruck als Randbedingung berechnet und entspricht dem negativen Neutralisationspotenzial.

2.2.2.4 Aciditätsdefinitionen im englischsprachigen Raum

Im Gegensatz zum hier konsequent angewandten Molbegriff, wird die Acidität im englischsprachigen Raum als Konzentration der zur Neutralisation erforderlichen Calciumcarbonatäquivalente (CaCO_3)_{0,5} [mg, g, kg, t] $M_{\text{eq}} = 50 \text{ g/mol}$ angegeben. Aus dessen Äquivalentmasse von 50 g/mol folgt der Proportionalitätsfaktor, Gl.(2.2-24). In der Definition der $\text{acidity}_{\text{calculated}}$ [mmol/L] bleiben das Hydrogensulfat, die Aktivitätskonstante der Wasserstoffionen und die mögliche Pufferung durch Hydrogencarbonat (Alk) unberücksichtigt.

$$\text{acidity}_{\text{calculated}} = 50((1000 \cdot 10^{-\text{pH}}) + (2c_{\text{Fe}2} + 3c_{\text{Fe}3}) / 56 + 2c_{\text{Mn}} / 55 + 3c_{\text{Al}} / 27) \quad (2.2-24)$$

KIRBY & CRAVOTTA (2005), KIRBY & CRAVOTTA (2005a) diskutieren ausführlich weitere Aciditäts- und Alkalitätsdefinitionen für verschiedene Randbedingungen, woraus sich eine verwirrende Anzahl von Begriffen ableitet.

Für die Betrachtung der Wirkung passiver Behandlungsanlagen (so genannter SAPS) wurde u. a. zusätzlich in Mangan- und Nichtmangan-Acidität unterschieden, Gl.(2.2-25).

$$\text{nonMnacidity} = \text{acidity} - 1,82 \cdot \text{Mn} [\text{mg/L}] \quad (2.2-25)$$

Der Faktor zum Ausschluss der Manganacidität folgt aus der Stöchiometrie unter Berücksichtigung der Äquivalentmasse des Calciumcarbonates (50 g/mol) und der Molmasse des Mangans (55 g/mol).

Alkalität und Acidität werden häufig getrennt angegeben. Das Neutralisationspotenzial NP leitet sich demgegenüber aus der Bilanz säurebildender und puffernder Species ab, Gl.(2.2-26).

$$\text{NP} = \text{Alk} - \text{Aci} \quad (2.2-26)$$

Deshalb sind Literaturangaben genau auf den ihnen zu Grunde liegenden Definitionen zu prüfen.

2.2.2.5 Aciditätsangabe von Feststoffen

Für die Bewertung anoxischer, heterogener Sediment/Wasser-Systeme mit hohem Remobilisierungspotenzial von Schwermetallen definierten CALMANO et. al (1992) eine *Säurebildungskapazität* und eine *Säureneutralisationskapazität*:

Säureneutralisationskapazität = acid neutralisation capacity = ANC

Säurebildungskapazität = acid producing capacity = APC

Die Gesamtneutralisierungskapazität (heterogene Pufferkapazität) setzt sich aus der der Feststoffe ANC_s und der Neutralisationskapazität der gelösten Phasen ANC_{aq} zusammen.

$$\text{ANC} = \text{ANC}_s + \text{ANC}_{aq} \quad (2.2-27)$$

$$\text{ANC}_{aq} = c_{\text{HCO}_3} + 2c_{\text{CO}_3} + 2c_s + c_{\text{HS}} + c_{\text{NH}_3} - c_{\text{H}^+} \quad (2.2-28)$$

$$\text{ANC}_s = 2c_{\text{CaO}} + 2c_{\text{MgO}} + 2c_{\text{Na}_2\text{O}} + 2c_{\text{K}_2\text{O}} + 2c_{\text{MnO}} + 2c_{\text{FeO}} - 2c_{\text{SO}_3} - 2c_{\text{P}_2\text{O}_5} - c_{\text{HCl}} \quad (2.2-29)$$

Die Feststoffzusammensetzung geben sie in Oxidform an. Die an den Feststoff gebundene Säureneutralisationskapazität ist meist viel größer als die der gelösten Phasen.

Die *Säurebildungskapazität APC* bezieht sich auf die bei der Oxidation und Hydrolyse freigesetzte Säure ohne Berücksichtigung von Pufferungsreaktionen Gl.(2.2-30).

$$\text{APC} - \text{ANC} = c(\text{H}^+)_{ox} - c(\text{H}^+)_0 \quad (2.2-30)$$

mit

$c(\text{H}^+)_0$ = Konzentration der Protonen vor der Oxidation

$c(\text{H}^+)_{ox}$ = Konzentration der Protonen nach der Oxidation und Fällung

Für die Bestimmung der Säurebildungskapazität von Kippensanden wurde alternativ ein Oxidationstest auf der Grundlage des Neutralisationspotenzials [mmol/kg] entwickelt, Pkt. 3.2.2.

2.2.3 Biogeochemische Versauerungsmechanismen im Kippengebirge

2.2.3.1 Änderung des Neutralisationspotenzials Δ_{RNP} durch Reaktionen

Die molare Größe Δ_{RNP} gibt die Bilanz des Neutralisationspotenzials einer Reaktion an, Gl.(2.2-31). Die Änderung der Acidität (-NP) wird dabei von der pH-Änderung entkoppelt.

$$\Delta_R \text{NP} = \text{NP(Produkte)} - \text{NP(Edukte)} \quad (2.2-31)$$

Die Neutralisationspotenziale der Produkte und Edukte (Ausgangsstoffe) berechnen sich aus den Stöchiometriekoeffizienten, Tab. 2.2-1 und Tab. 2.2-2.

Sulfat als konservatives Endprodukt der bergbauversauernden Sulfidverwitterung wird über die Schwefelanalytik als Reaktionsprodukt (Sulfat) oder als Differenz von Gesamtschwefel minus Sulfid- und Organoschwefel analytisch erfasst. Es bietet sich an, die Folgen der Sulfidverwitterung mit dem Schwefelumsatz in Beziehung zu setzen. Der Bezug zur Änderung der Acidität (-NP) wird als Pufferungsquotient Gl.(2.2-32) definiert, Tab. 2.2-1.

$$PQ_R = \frac{-\sum \Delta_R \text{NP}}{\sum \Delta_R c_{\text{SO}_4}} \quad (2.2-32)$$

Entsprechend der Pyritverwitterungsstöchiometrie Gl.(2.2-34) und Gl.(2.2-35) nimmt PQ theoretisch maximal den Wert von 2 an, Gl.(2.2-33).

$$PQ = \frac{-\text{NP}}{c_{\text{SO}_4}} \leq 2 \quad (2.2-33)$$

Gemessene Werte über zwei können durch Nebeneffekte, wie Gipsfällung und/oder zusätzliche Säureeinträge verursacht werden.

2.2.3.2 Pyritverwitterung

Das häufigste oxidationsanfällige Sulfidmineral in Gruben und Kippengebirgen ist der Pyrit FeS_2 , Tab. 2.2-1. Dessen Oxidationsprodukte Eisen(II)- und Wasserstoffionen entfalten die saure Wirkung der acid mine drainages (AMD).

Tab. 2.2-1: Pyritoxidationsreaktionen und ihre Aciditätsbildung als $\Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}$.

Reaktion		$\Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}$	Gl.
<u>Pyritoxidation</u>			
$\text{FeS}_2 + 3,75\text{O}_2 + 3,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-4	(2.2-34)	
$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	-4	(2.2-35)	
$\text{FeS}_2 + 2,8\text{NO}_3^- + 0,8\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 0,4\text{H}_2\text{O} + 1,4\text{N}_2$	-1,2	(2.2-36)	
$\text{FeS}_2 + 1,75\text{NO}_3^- + 1,5\text{H}^+ + 2,75\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 1,75\text{NH}_4^+$	-0,5	(2.2-37)	
$\text{FeS}_2 + 7,5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-4	(2.2-38)	

Die Reaktionen können prinzipiell auch umgekehrt ablaufen, wobei statt Sauerstoff ein (meist biologisch verwertbares) Reduktionsmittel verbraucht wird. Die durch die Sulfidverwitterung eingetragenen sauren Bestandteile bilden in Summe die Acidität des Porenwassers oder der Feststoffmatrix.

2.2.3.3 Folgereaktionen

Speicherminerale binden im sauren Milieu Sulfat und Acidität in gleicher Stöchiometrie, wie die Sulfidverwitterung und geben diese mit steigendem pH-Wert wieder ab, Tab. 2.2-2.

Tab. 2.2-2: Zusammenstellung relevanter Folgereaktionen der Sulfidverwitterung mit ihren jeweiligen $\Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}$ (blau = puffernd, rot = aciditätsgenerierend).

Reaktion		$\Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}$	Gl.
<u>Pufferung</u>			
$\text{MeCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ Me=Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , ...	2	(2.2-39)	
<u>Ionen austausch</u> $\text{X-Me} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{X-H} + \text{Me}^+$	1	(2.2-40)	
<u>Aciditätsneutrale Reaktionen</u>			
$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-41)	
$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-42)	
$\text{Fe}^{2+} + 0,25\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 0,5\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-43)	
$\text{Fe(OH)}_3 + 2\text{H}^+ + 0,25\{\text{CH}_2\text{O}\} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 0,25\text{CO}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-44)	
$\text{FeCO}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	0	(2.2-45)	
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-46)	

Reaktion		Δ_R NP	Gl.
(Alumo-)Silikatverwitterung			
Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-47)	
Montmorillonit-Ca $\text{Ca}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 0,165\text{Ca}^{2+} + 2,33\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+$	0,33	(2.2-48)	
Illit $\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11,2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 0,6\text{K}^+ + 0,25\text{Mg}^{2+} + 2,3\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,5\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,2\text{H}^+$	1,1	(2.2-49)	
Chlorit7A $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	10	(2.2-50)	
Pyrophyllit $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+$	0	(2.2-51)	
Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	1	(2.2-52)	
Basaluminit $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 + 10\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	-2	(2.2-53)	
Sulfat- und Aciditätsspeicherminerale			
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-54)	
Melanterit ¹⁾ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2	(2.2-55)	
Jurbanit $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-2	(2.2-56)	
Alunit $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-3	(2.2-57)	
Jarosit-H $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-4	(2.2-58)	
Jarosit-Na $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-3	(2.2-59)	
Schwertmannit ¹⁾ $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4,8}(\text{SO}_4)_{1,6} + 20,8\text{H}^+ \leftrightarrow 8\text{Fe}^{3+} + 1,6\text{SO}_4^{2-} + 12,8\text{H}_2\text{O}$	-3,2	(2.2-60)	
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{(8-2x)}(\text{SO}_4)_x + (24-2x)\text{H}^+$ nach SCHOEPPER & BURTON (2021) $\leftrightarrow 8\text{Fe}^{3+} + x\text{SO}_4^{2-} + (16-2x)\text{H}_2\text{O}$	-2x		
$\text{FeS}(\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	0	(2.2-61)	
Greigit $\text{Fe}_3\text{S}_4 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{HS}^-$	0	(2.2-62)	

2.2.3.4 Bildung von AMD vom belüfteten Gebirge bis zum AMD-Grundwasser

In einer Bodensäule sickert von oben die Grundwasserneubildung ein während Luftsauerstoff in das ungesättigte Poresystem eindringt. Der in der Kippe fein verteilte Pyrit wird nach Reaktionen zu Sulfat und Wasserstoffionen oxidiert, wobei im neutralen Milieu Eisenhydroxid ausfällt, Gl.(2.2-41). Mit absinkendem pH-Wert werden die gefällten Eisenoxidhydrate rückgelöst und das mobilisierte Eisen(III) gelangt mit dem Sickerwasser bis in sauerstofffreie Bereiche. Dort wirkt es als starkes Oxidationsmittel und oxidiert weiteren Pyrit, Gl.(2.2-35). Sofern noch Sauerstoff vorhanden ist, wird das dabei gebildete Eisen(II), geschwindigkeitsbestimmend, mikrobiell wieder zu Eisen(III) oxidiert (Autokatalyse). Dabei beeinflussen die Folgereaktionen (Tab. 2.2-2) die sich bildende Sickerwasserbeschaffenheit, Abb. 2.2-3.

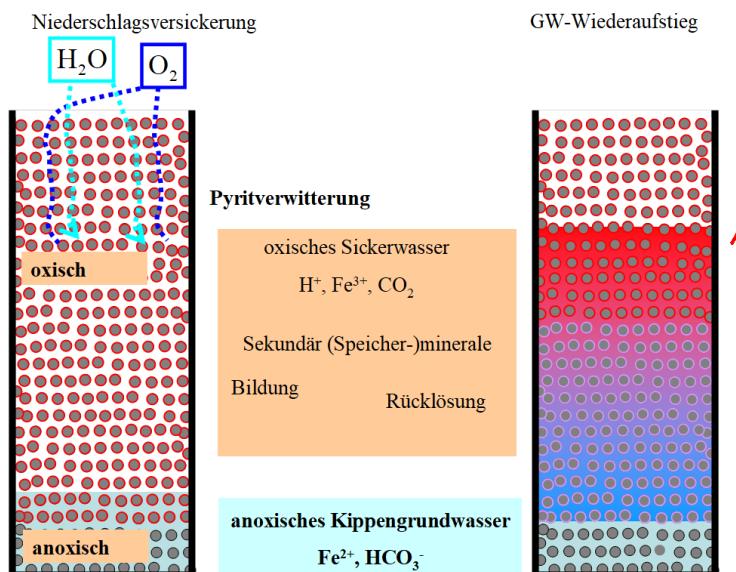


Abb. 2.2-3: Reaktionsorte während der Sickerwasserbildung (links) und dem Grundwasserwiederanstieg (rechts).

Die im sauren Sickerwasser hoch angereicherten Kat- und Anionen können in Form von Sekundärmineralen Acidität und Sulfat im Sickerwasserbereich vorübergehend gespeichert werden. Darüber hinaus prägt der Austausch von an der Feststoffmatrix adsorbierten Kationen gegen Wasserstoffionen das Sickerwasser. Die gut wasserlöslichen Speicherminerale werden vom aufsteigenden Grundwasser rückgelöst und mit dem Grundwasserstrom abtransportiert. Nach der Sättigung des Kippengebirges mit Grundwasser befinden sich die Pyritverwitterungsprodukte überwiegend in Lösung. Die Pyritverwitterung ist nach dem Grundwasserwiederanstieg wegen behinderter Oxidationsmittelzufuhr von untergeordneter Bedeutung.

Wenn der gelöste Sauerstoff verbraucht ist, wird das Eisen(III) auch über den biochemischen Abbau von organischen Stoffen zu Eisen(II) reduziert, Gl.(2.2-44). Dabei bildet sich ein hydrogencarbonatgepuffertes Kippengrundwasser, in dem ein Teil des ebenfalls gebildeten Eisen(II) als Eisencarbonat (Siderit) ausfällt, Gl.(2.2-45). Es entsteht das typische anoxische, hydrogencarbonatgepufferte Kippengrundwasser mit hohen Eisen-, Calcium- und Sulfatkonzentrationen.

2.2.3.5 Migration von AMD im Porengrundwasserleiter

Die verschiedenen im Gleichgewicht mit der zugehörigen Feststoffmatrix stehenden Porenlösungen lassen sich zu charakteristischen Wasserkörpern schematisieren.

- oxisches Kippeneluat (Sickerwasser, Grundwasserneubildung),
- daraus hervorgegangenes anoxisches Kippengrundwasser,
- einströmende Grundwässer aus dem Pleistozän oder Tertiär,
- daraus hervorgegangenes Oberflächenwasser (Tagebausee, Fließgewässer).

Die gebildeten AMD migrieren auf unterschiedlichen Wegen durch die aquatische Umwelt und wechseln bei jedem Übergang in einen anderen geologischen Bereich (Kompartiment) ihr hydrochemisches Milieu, Abb. 2.2-5.

Die Wasserkörper werden durch Übergangsbereiche in denen die Beschaffenheit des Porenlösung/Feststoff-Systems wechselt, getrennt. Strömt ein Wasserkörper in ein anderes Kompartiment bildet sich eine Verdrängungsfront aus, wie z. B. im Anstrom an einen Tagebausee, Abb. 2.2-4. Die hydrochemischen Wechselwirkungen beim Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen neuen lassen sich, auf eine eindimensionale Stromröhre mit Filterströmung reduziert, mittels Modellierung nachvollziehen, Pkt. 8.6. Monitoringergebnisse bilden dagegen meist nur einen unvollständigen Augenblickszustand ab.

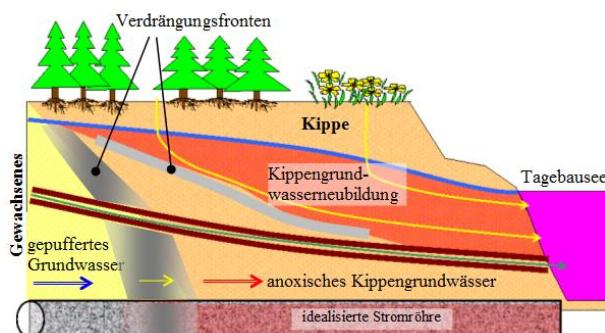


Abb. 2.2-4: Stromröhre in einer Bergbaukippe in Richtung Tagebausee mit Stromlinien, Wasserkörpern und Übergangsfronten (SCHÖPKE, PREUß & THÜRMER 2011). Darin die Lamelle saurer Kippengrundwasserneubildung, anoxisch-potentiell saures Kippengrundwasser, zuströmendes gepuffertes Grundwasser und oxisch-saures Tagebauseewasser. Die sich verdrängenden Wasserkörper sind durch Übergangs-(Verdrängungs)fronten getrennt. Unten: Idealisierte Stromröhre als Horizontalfilter.

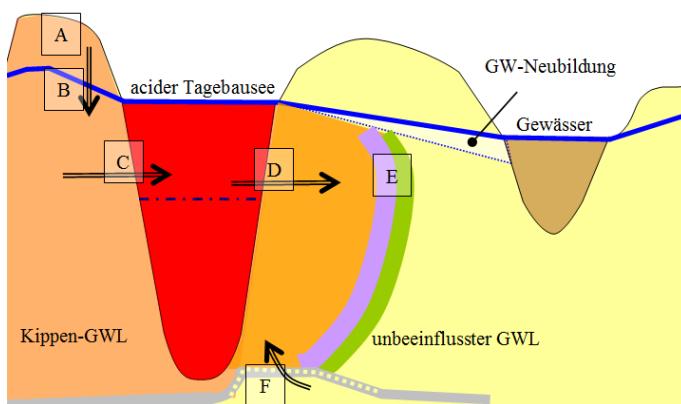


Abb. 2.2-5: Bildung und Migrationspfade von AMD durch Umweltkompartimente:
A: Ungesättigtes Kippengebirge mit Pyritverwitterung und Sekundärmineralfällungen.
B: Gesättigter Kippengrundwasserleiter mit Übergang in den anoxischen Zustand.
C: Übergang von anoxischem Kippengrundwasser in aerobes Tagebauseewasser.
D: Infiltration von aerob-saurem Tagebauseewasser in den Grundwasserleiter mit Übergang in den anoxischen Zustand.
E: Migration von anoxischem AMD durch einen natürlichen GWL.
F: Migration von natürlichem Grundwasser in den Kippengrundwasserleiter.
(SCHÖPKE et al. 2016).

2.2.4 Zusammenfassende Reaktionsbeschreibungen von AMD

2.2.4.1 Aciditäts-Sulfat-Diagramm und Aciditäts-pH-Darstellung

Das Verhalten von AMD von ihrer Bildung über deren Migration durch verschiedene Umweltkompartimente bis hin zur Behandlung lässt sich über deren Acidität als negatives Neutralisationspotenzial, der Sulfatkonzentration und ihrem pH-Wert verfolgen. Die potenzielle Säurekonzentration im Kippengrundwasser steht in Beziehung zum Sulfateintrag über Pyritverwitterung. Die verschiedenen säurebildenden und puffernden Reaktionen, die die Genese des Grundwassers bestimmen, werden als Linearkombination der einzelnen Reaktionsvektoren im Aciditäts(-NP)-Sulfatdiagramm dargestellt, Abb. 2.2-6. Die Richtung der Vektoren entspricht der Reaktionsstöchiometrie (PQ_R) und deren Länge dem jeweiligen Umsatz. Der Vorteil dieser von der international verwendeten Verfahrensweise abweichenden Betrachtungsweise liegt in der zusammenfassenden Darstellung aller wesentlichen Prozesse. In der ergänzenden Aciditäts(-NP)-pH-Darstellung lassen sich die Prozesse nur durch nichtlineare Pfeile darstellen, weil der pH-Wert nicht in direktem stofflichen Zusammenhang mit dem Reaktionsumsatz steht.

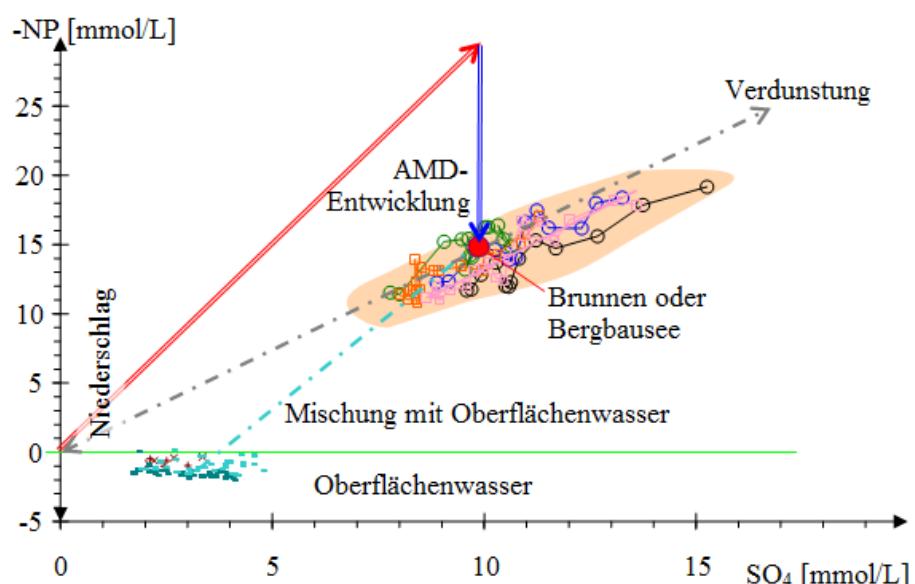


Abb. 2.2-6: Aciditäts (-NP)-Sulfat-Diagramm für die Entwicklung von AMD im Grundwasser (anoxisches AMD) durch Sulfidverwitterung und Pufferung (roter und blauer Vektor) und einem angeschlossenen Bergbausee, dessen Beschaffenheit sich aus der Mischung verschiedener Grundwässer ergibt. Zwischen den Grundwasseraciditäten und den Sulfatkonzentrationen lässt sich häufig ein regionaltypischer linearer Zusammenhang erkennen. Die Beschaffenheit des Oberflächenwassers kann durch Verdunstung bzw. Niederschlag (graue Wirkungslinie) oder durch Mischung mit einem Oberflächenwasser (blaue Wirkungslinie) verändert werden.

Die Vektoren der meisten Speicherminerale liegen auf der Wirkungslinie der Pyritoxidation/Sulfatreduktion mit $PQ_R = 2,0$. Die Minerale Alunit Gl.(2.2-57) und Jarosit-Na Gl.(2.2-58) bilden eine Ausnahme mit $PQ_R = 1,5$. Davon weichen auch die Pyritoxidationsreaktionen mit Nitrat Gl.(2.2-36) bis zum molekularen Stickstoff mit $PQ_R = 0,6$ und bis zum Ammonium Gl.(2.2-37) mit $PQ_R = 0,25$ ab.

PQ_R gibt den Anstieg der Reaktionsvektoren an, Abb. 2.2-6 links. Beim Übergang vom oxischen zum anoxischen Milieu unter Anwendung der Reaktionen in Tab. 2.2-1 und Tab. 2.2-2 steigt der pH-Wert und umgekehrt. Dabei bleibt die Acidität (-NP) konstant, Abb. 2.2-7 rechts.

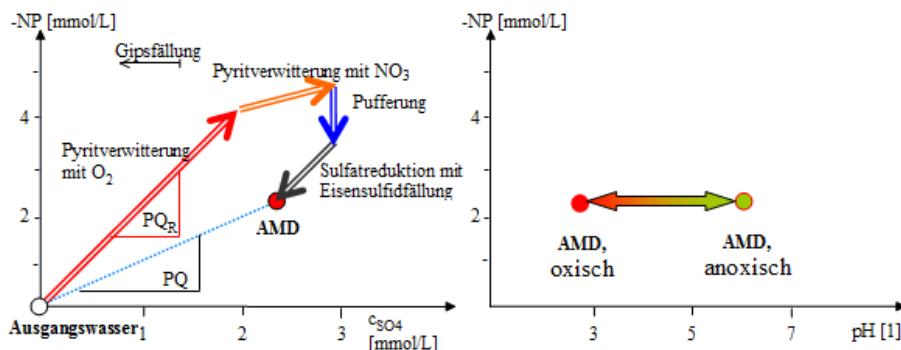


Abb. 2.2-7: Entwicklung eines Kippengrundwassers aus ionenarmem Ausgangswasser (Niederschlag). Links: Kombination säurebildender und puffernder Reaktionsvektoren. Rechts: Übergang zwischen oxischem und anoxischem AMD (SCHÖPKE & PIETSCH 1999).

2.2.4.2 Einfaches Genesemodell für die AMD-Bildung

SCHÖPKE & PIETSCH (2000) formulierten über die Summe der drei wichtigsten Reaktionsvektoren ein Genesemodell für AMD. Dabei bilden das Neutralisationspotenzial, zusammen mit der Erdalkalien- ($GH = Ca + Mg$) und der Sulfatkonzentration den

- Konzentrations(spalten)vektor $(NP, c_{GH}, c_{SO4})^T$.

Der Säureeintrag in das Wasser erfolgt direkt über Pyritverwitterung oder über die Lösung bzw. Aufnahme der Speicherminerale, quantifiziert durch den

- Reaktionsvektor **Py**.

Die gebildete Säure wird überwiegend durch Lösung von Calciumcarbonat und auch durch Ionenaustausch von Erdalkalien ($GH = Ca + Mg$) gegen Wasserstoffionen gepuffert, quantifiziert durch den

- Reaktionsvektor **Pu**.

Da die potentiell sauren Kippengrundwässer mit Calciumsulfat (Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) gesättigt sind, ist auch dessen Lösung/Fällung zunächst zu berücksichtigen:

- Reaktionsvektor **Gips**.

Der Konzentrations(spalten)vektor des gebildeten Kippengrundwassers setzt sich demzufolge aus dem des Ausgangswassers (Index 0) und dem Produkt der Stöchiometriematrix mit dem Reaktionsvektor $(Py, Pu, Gips)^T$ zusammen, Gl.(2.2-63). In der Stöchiometriematrix sind die relevanten Reaktionen der Tab. 2.2-1 und Tab. 2.2-2 zusammengefasst.

$$\begin{pmatrix} \text{NP} \\ c_{\text{GH}} \\ c_{\text{SO}_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Py} \\ \text{Pu} \\ \text{Gips} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{NP}_0 \\ c_{\text{GH},0} \\ c_{\text{SO}_4,0} \end{pmatrix} \quad (2.2-63)$$

Wird der Einfluß der Gipslösung/Fällung eliminiert durch Subtraktion der Zeile 3 von Zeile 2 folgt Gl.(2.2-64).

$$\left(\begin{pmatrix} -\text{PQ} \\ \left(\frac{c_{\text{GH}}}{c_{\text{SO}_4}} - 1 \right) \end{pmatrix} - \frac{1}{c_{\text{SO}_4}} \cdot \begin{pmatrix} \text{NP}_0 \\ (c_{\text{GH},0} - c_{\text{SO}_4,0}) \end{pmatrix} \right) = \frac{1}{c_{\text{SO}_4}} \cdot \begin{pmatrix} -2 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{Py} \\ \text{Pu} \end{pmatrix} \quad (2.2-64)$$

Durch Einsetzen erhält man Gl.(2.2-65).

$$-\text{PQ} - 1 \cdot \frac{c_{\text{GH}}}{c_{\text{SO}_4}} + 2 + \frac{-\text{NP}_0 + 2c_{\text{GH},0} - 2c_{\text{SO}_4,0}}{c_{\text{SO}_4}} = 0 \quad (2.2-65)$$

Die Zusammensetzung von Kippengrundwässern charakterisieren Quotienten bezüglich der Sulfatkonzentration. Neben dem PQ spielt auch das Konzentrationsverhältnis der Erdalkalien (GH = Ca + Mg) zum Sulfat (GH/SO₄) eine Rolle. Zwischen dem Pufferungsquotienten PQ und dem Stöchiometriequotienten c_{GH}/c_{SO₄} besteht in kippenbürtigen Grund- und Oberflächenwässern ein linearer Zusammenhang, Gl.(2.2-66).

$$\text{PQ} = 2 \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{GH}}}{c_{\text{SO}_4}} \right) \quad (2.2-66)$$

Gl.(2.2-66) bezeichneten SCHÖPKE & PIETSCH (2000) als *Allgemeines Genesemodell von AMD*. An Hand dieses Zusammenhangs lässt sich die Herkunft von Wässern über bergbauliche Versauerungseffekte prüfen.

2.2.5 Klassifizierung bergbaubeeinflusster Wässer

WOLKERSDORFER (2021) teilte die vorkommenden Grubenwässer nach ihrer Acidität (-NP) und deren Chloridanteil in fünf Kategorien ein, Tab. 2.2-3 und Abb. 2.2-8 links. Diese Klassifizierung umfasst auch hochsaline AMD. Die Chloridkonzentrationen der Lausitzer AMD und der des untersuchten Altbergbaus der Wismut-GmbH liegen unter 100 mg/L (0,01 %) und werden deshalb nur nach deren Neutralisationspotenzial (negative Acidität) und Sulfatkonzentration klassifiziert, Abb. 2.2-8 rechts.

Tab. 2.2-3: Einteilung von Grubenwässern im Younger-Rees-Diagramm (WOLKERSDORFER 2021).

I.	Saure Lösungswässer von Halden, Absetzteichen und oberflächennahen Abbauen in pyrithaltigen Gesteinen oder Sedimenten mit Luftkontakt.
II.	Überwiegend frische, oberflächennahe eisenhaltige Grubenwässer.
III.	Neutralisierte, ehemals saure Grubenwässer.
IV.	Tiefe, salinare Grubenwässer.
V.	Bereich, in dem nur wenige Grubenwässer zu finden sind.

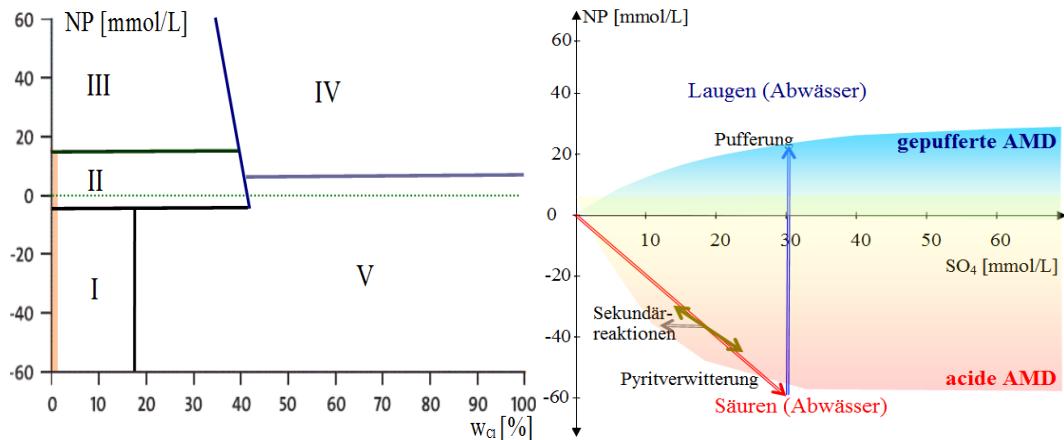


Abb. 2.2-8: Links: Idealisiertes Younger-Rees-Diagramm (WOLKERSDORFER 2021) zur Einteilung von Grubenwässern. Die hier betrachteten Wässer gehören zu den chloridarmen Kategorien I und II, die mit dem roten Strich markiert sind. Rechts: Klassifizierung der hier betrachteten AMD im NP-Sulfat-Diagramm mit ihren Bildungsvektoren.

Anoxische Grundwässer, die stark hydrogencarbonatgepuffert sind, werden hier abweichend von internationalen Gepflogenheiten als gepufferte AMD eingeordnet und mit der Beschaffenheitsstatistik teilweise bergbaubeeinflusster Wässer begründet, Abb. 2.2-9. Im Intervall $6 < \text{pH} < 7,8$ liegen sie als gut gepufferte Wässer bis $\text{NP} = c_{\text{HCO}_3} < 17 \text{ mmol/L}$ vor. Der Zusammenhang mit der Pyritverwitterung zeigt sich erst bei der Anwendung des Genesemodells. Die Pufferungsquotienten scharen sich in Abhängigkeit von Gesamthärte/Sulfatquotienten um die Gerade des Genesemodells Gl.(2.2-66) siehe auch Pkt. 5.3.2.

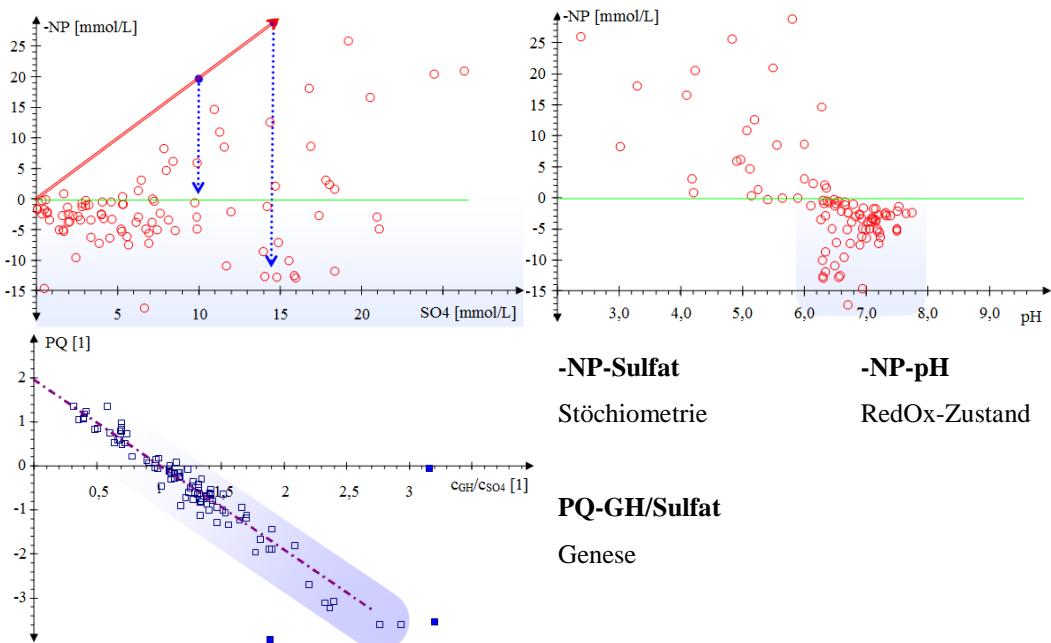


Abb. 2.2-9: Zusammenstellung von Grundwasserbeschaffenheiten (-NP, SO₄, pH, PQ, GH/SO₄) einer Region unter Bergbaueinfluss. Die Hydrogencarbonatpufferung ist jeweils blau unterlegt.

2.3 Mineral- und Gasphasengleichgewichte

2.3.1 Thermodynamische Beschreibung von Mineralphasengleichgewichten

Die thermodynamischen Grundlagen sind einschließlich zahlreicher Konstanten und möglicher Nebenreaktionen in geochemischen Berechnungsmodellen (PARKHURST & APPELO 2006) implementiert und in SCHÖPKE et al. (2020) auf die Prozesse in AMD spezifiziert. Mineralphasengleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben, Gl.(2.3-1).



Dabei haben reine Festphasen die Aktivität 1. Daraus folgt die Formulierung des Löslichkeitsproduktes Gl.(2.3-2).

$$K_L = a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \quad (2.3-2)$$

Die Konzentration der freien Ionenspecies lässt sich über einen Komplexbildungsfaktor $f_{K,X}$ mit der gemessenen Totalkonzentration verknüpfen und mit den Aktivitätskoeffizienten der *freien* Ionen f_X zu deren Aktivität a_X verrechnen, Gl.(2.3-3).

$$a_X = f_{K,X} \cdot f_X \cdot c_{T,X} \quad (2.3-3)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden die Aktivitätskoeffizienten in dem Reaktionsaktivitätskoeffizienten f_R zusammengefasst.

Für Mineralphasen mit variabler Zusammensetzung, so genannten *festen Lösungen*, wird den Festphasenkomponenten eine Aktivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischphase zugeordnet. Im einfachsten Fall sind sie den Molenbrüchen proportional. PARKHURST & APPELO (2013) bieten in PHREEQC neben nichtidealen binären Mischphasen auch eine lineare Näherung an, Gl.(2.3-4) bis Gl.(2.3-10).

Bilden die Minerale AY und BY eine Mischphase mit konstanter Zusammensetzung Gl.(2.3-4),

$$(AY)_{v_A} : (BY)_{v_B} = A_{v_A} B_{v_B} Y | v_A + v_B = 1 \quad (2.3-4)$$

folgt daraus das Lösungsgleichgewicht Gl.(2.3-5).



Gl.(2.3-5) wird umformuliert zu Gl.(2.3-6)

$$(AY)_{v_A} : (BY)_{v_B} \leftrightarrow v_A A + v_B B + (v_A + v_B) Y \quad (2.3-6)$$

und die Aktivitäten durch die zugehörigen Molenbrüche ersetzt. In der kondensierten Phase werden diese über die Stöchiometriekoeffizienten abgeleitet.

$$a_{AY} = f_{AY} \cdot v_A \quad (2.3-7)$$

Das Löslichkeitsgleichgewicht von *solid_solutions* beschreibt das Massenwirkungsgesetz unter Berücksichtigung der Aktivitäten der Festphasenkomponenten, Gl.(2.3-8).

$$K_{ABY} = \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot a_Y^{v_A+v_B}}{a_{AY}^{v_A} \cdot a_{BY}^{v_B}} = \frac{K_{AY}^{v_A}}{(f_{AY} \cdot v_A)^{v_A}} \cdot \left(\frac{K_{BY}}{f_{BY} \cdot v_B} \right)^{v_B} \quad (2.3-8)$$

Logarithmiert folgt daraus Gl.(2.3-9).

$$\log(K_{ABY}) = v_A \cdot \log(K_{AY}) + v_B \cdot \log(K_{BY}) - v_A \cdot \log(f_{AY} \cdot v_A) - v_B \cdot \log(f_{BY} \cdot v_B) \quad (2.3-9)$$

Gleiches wird für den Ionenaktivitätsbruch IAP formuliert, Gl.(2.3-10).

$$IAP_{ABY} = \log \left(\frac{a_A \cdot a_Y}{f_{AY} \cdot v_A} \right)^{v_A} + \log \left(\frac{a_B \cdot a_Y}{f_{BY} \cdot v_B} \right)^{v_B} \quad (2.3-10)$$

2.3.2 Mineralphasensättigung in der Lösung

Der Sättigungsindex SI beschreibt den Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einer Mineralphase und berechnet sich aus den Ionenaktivitätsprodukt und dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstante, Gl.(2.3-11).

$$SI = IAP - \log(K_L) = \lg \left(\frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}{K_L} \right) \quad (2.3-11)$$

Im Gleichgewicht gilt $SI = 0$. Ionen bilden im Wasser lösliche, nicht immer bekannte Komplexe mit gelösten und oberflächenfixierten Liganden (an das Zentralion angelagerte Komplexbildner). Aus dem Grundwasser lassen sich allerdings nur die Gesamt-(Total)konzentrationen $c_{TOT,X}$ erfassen.

Für *solid solution* nimmt Gl.(2.3-11) die Gestalt von Gl.(2.3-12) an, wobei sich die Aktivitätseinflüsse der Festphasen unter den definierten idealen Verhältnissen gegenseitig aufheben.

$$SI_{ABY} = v_A \log(a_A \cdot a_Y) + v_B \log(a_B \cdot a_Y) - v_A \cdot \log(K_{AY}) - v_B \cdot \log(K_{BY}) \quad (2.3-12)$$

Gl.(2.3-13) ermöglicht, die Sättigung einer idealen *solid_solution* aus den Sättigungsindices der in ihr kondensierten Mineralphasen zu berechnen.

$$SI_{ABY} = v_A SI_{AY} + v_B SI_{BY} + \Delta SI_{solidsolution} \quad (2.3-13)$$

Im Idealfall gilt $\Delta SI_{solidsolution} = 0$. Für die meisten Mischphasen ist deshalb Gl.(2.3-13) nur eingeschränkt gültig. Auch Einflüsse in abgegrenzten kleinräumigen Milieus (z. B. *Porenele*) können scheinbare Abweichungen von den thermodynamischen Konstanten bewirken, die als Abweichung ΔSI erscheinen.

2.3.3 Genauigkeit von Sättigungsindices

2.3.3.1 Temperatureinflusskorrektur verschiedener Autoren

Die thermodynamischen Gleichgewicht werden gewöhnlich für eine Temperatur von 25 °C angegeben. Die Temperaturabhängigkeiten differieren allerdings in den einzelnen Datensätzen voneinander. Das kann sich bereits auf die berechneten Sättigungsindices bei der Grundwassertemperatur von 10 °C auswirken, Abb. 2.3-1.

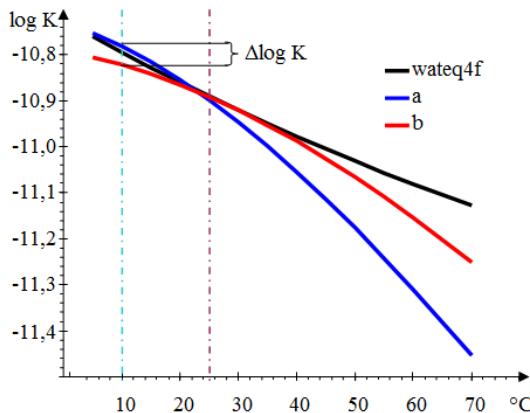


Abb. 2.3-1: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sideritlöslichkeitskonstante mit den Daten aus wateq4f, a = BÉNÉZETH et al. (2009) und b = SUN et al. (2009). Die Gleichgewichtskonstanten schneiden sich um die Referenztemperatur 25 °C, differieren aber bei der Grundwassertemperatur von 10°C bis zu $\Delta \log K \approx 0,03$ (SCHÖPKE et al. 2020).

Ermittelte Abweichungen von der berechneten Sättigung (meist Übersättigung) müssen nicht zwangsläufig auf unberücksichtigte Mechanismen, z.B. Komplexe oder kinetische Effekte, verursacht werden.

2.3.3.2 Schätzung des Analysenbedingten Fehlers berechneter Sättigungsindices über das totale Differenzial des Ionenaktivitätsproduktes IAP

Scheinbare Abweichungen von bestehenden Phasengleichgewichten werden auch durch Analysenfehler bzw. Fehlinterpretation von Analysendaten aber auch durch ungenaue Berechnungsgrundlagen verursacht. Die Streubreite der Analysenungenauigkeiten lässt sich über die Fehlerfortpflanzung abschätzen.

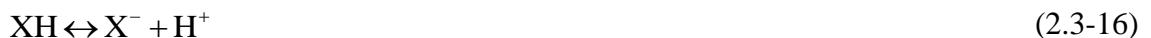
Das Ionenprodukt Gl.(2.3-2) wird unter gesonderter Angabe der pH- und Redox-abhängigen Parameter umformuliert, Gl.(2.3-14).

$$\sum_i v_i \cdot \ln(X_i) + v_H \cdot H^+ + v_e \cdot e^- + \sum_j v_j \cdot f_j(pH, p\epsilon, X_{TOT,j}) = 0 \quad (2.3-14)$$

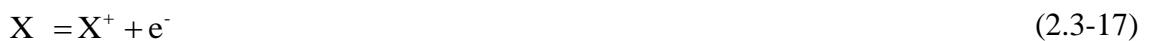
Der daraus abgeleitete dekadische Logarithmus des Ionenaktivitätsproduktes IAP enthält auch alle Messfehler, Gl.(2.3-15).

$$IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_i v_i \cdot \ln(a_i) - v_H \cdot pH - v_\epsilon \cdot p\epsilon \quad (2.3-15)$$

In dem zu betrachtenden pH- und Redoxbereich liegen u. a. die Protolysegleichgewichte von H_2S , H_2CO_3 , ... mit ihren zugehörigen Gleichgewichtskonstanten $\log(K)$ bzw. pK , Gl.(2.3-16).



Analog gilt das für Redoxreaktionen, wie $Fe(2)/Fe(3)$, Gl.(2.3-17).



Die Aktivitäten bestimmter Spezies, wie Carbonat oder Eisen(III) lassen sich vorteilhafter aus ihren Totalkonzentrationen, wie dem DIC oder dem gesamten gelösten

Eisen $c_{Fe,TOT}$ angeben. Dafür werden die Funktionen F_j formuliert, die sich aus den zugehörigen Massenwirkungsgesetzen Gl.(2.3-16) oder Gl.(2.3-17) ableiten. Eingesetzt folgt Gl.(2.3-18).

$$IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_i v_i \cdot \ln(a_i) + \sum_j v_j \cdot \log F_j(a_{TOT,j}) - v_{pH} \cdot pH - v_{pe} \cdot pe \quad (2.3-18)$$

Index i: direkte Speziesaktivitäten a_i

Index j: über $F_j(a_{TOT,j})$ berechnete Aktivitäten a_j

Für die Dissoziation der Säure Gl.(2.3-16) folgt pH-abhängig F_j , Gl.(2.3-19).

$$F_{X^-}(a_{TOT,X}) = \frac{10^{pK-pH}}{(1+10^{pK-pH})} \cdot a_{TOT_X} \quad (2.3-19)$$

Für Redoxreaktionen Gl.(2.3-17) berechnet sich ein analoger pe abhängiger Ausdruck, Gl.(2.3-20).

$$F_{X^+}(a_{TOT,X}) = \frac{10^{pK-pe}}{(1+10^{pK-pe})} \cdot c_{TOT,X} \quad (2.3-20)$$

Logarithmiert folgt Gl.(2.3-21), Abb. 2.3-2.

$$\lg\left(\frac{a}{a_{TOT}}\right) = \lg(a_{X^-}) - \log(a_{TOT_X}) = \log\left(\frac{10^{pK-pH}}{(1+10^{pK-pH})}\right) \text{ für } pH \text{ und } pe \quad (2.3-21)$$

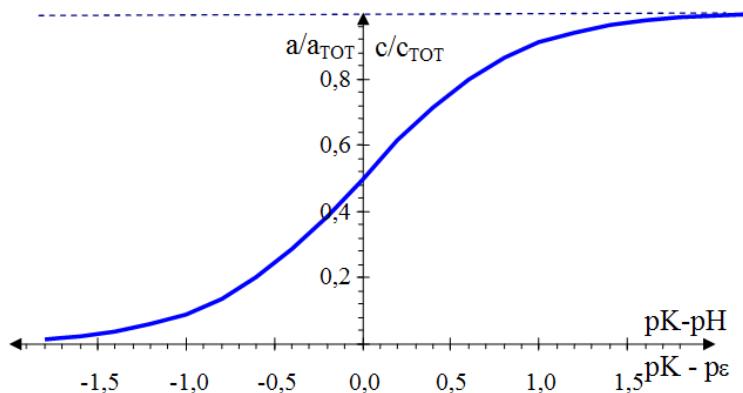


Abb. 2.3-2: Zusammenhang zwischen den Differenzen ($pK-pH$) und den Quotienten c/c_{TOT} bzw. a/a_{TOT} . Die Funktion gilt auch für ($pK-pe$).

Für pH oder pe gilt:

- o $pK-pH << -1,5$ hat die Spezies X keinen Einfluss auf IAP und für
- o $pK-pH >> 1,5$ besteht ein linearer Einfluss der Total aktivität/-konzentration.

Der maximale Fehler des Ionenaktivitätenproduktes lässt sich annähernd über das totale Differenzial abschätzen, Gl.(2.3-22).

$$\begin{aligned}\partial \text{IAP} = & \frac{1}{\ln(10)} \sum_i v_i \cdot \frac{\partial a_i}{a_i} - v_{\text{pH}} \cdot \partial \text{pH} - v_{\varepsilon} \cdot \partial \text{p}\varepsilon \\ & + \sum_j v_j \cdot \frac{\partial a_{\text{TOT},j}}{a_{\text{TOT},j}} + \sum_j v_j \cdot \left(1 - \frac{1}{(1+10^{\text{pK}_i-\text{pH}\text{p}\varepsilon})} \right) \cdot \partial \text{pH} | \partial \text{p}\varepsilon\end{aligned}\quad (2.3-22)$$

mit je einem pH- und einem $\text{p}\varepsilon$ -abhängigen Term. Die relativen Differenzen bzw. Fehler [1, %] der Aktivitäten entsprechen denen der Konzentrationen, Gl.(2.3-23).

$$\frac{\partial a_i}{a_i} \approx \frac{\partial c_i}{c_i} \quad (2.3-23)$$

Zur Fehlerbetrachtung werden die Absolutwerte der Terme im totalen Differenzial aufsummiert (Fehlerfortpflanzung), Gl.(2.3-24).

$$\begin{aligned}\Delta \text{IAP} = & \frac{1}{\ln(10)} \sum_i |v_i| \cdot \frac{\Delta c_i}{c_i} + |v_{\text{pH}}| \cdot \Delta \text{pH} + |v_{\varepsilon}| \cdot \Delta \text{p}\varepsilon \\ & + \sum_j |v_j| \cdot \frac{\Delta c_{\text{TOT},j}}{c_{\text{TOT},j}} + \sum_j |v_j| \cdot \left(1 - \frac{1}{(1+10^{\text{pK}_i-\text{pH}\text{p}\varepsilon})} \right) \cdot \Delta \text{pH} | \Delta \text{p}\varepsilon\end{aligned}\quad (2.3-24)$$

Tab. 2.3-1: Eingesetzte Standardabweichungen der Analysenparameter und daraus resultierende Standardabweichungen für die relevanten Sättigungsindices (STABW σ , SCHÖPKE et al. 2020).

Parameter	σ	Parameter	σ
pH	0,05	Mg	10%
pE	4,1	Al	10%
Fe	10%	Si	10%
S(2)	10%	K	10%
S(6)	10%	Na	10%
Ca	10%	Cl	10%

Tab. 2.3-2: Nach Tab. 2.3-1 kalkulierte Standardabweichungen des Ionenaktivitätenproduktes bzw. des Sättigungsindices.

Mineral	Gl.	pH	ΔIAP	Mineral	Gl.	pH	ΔIAP
Calcit	(2.2-39)	5 - 8	0,11	Gypsum	(2.2-54)		0,09
Fe(OH)3	(2.2-41)		0,19	Melanterit	(2.2-55)	2,5	0,10
Al(OH)3	(2.2-42)		0,19	Melanterit		4,0	0,09
Siderit_DIC	(2.2-45)	5 - 8	0,11	Jurbanit	(2.2-56)		0,14
SiO2	(2.2-46)		0,04	Alunit	(2.2-57)		0,56
Kaolinit	(2.2-47)		0,47	Jarosit-H	(2.2-58)		0,47
Montmorillonit-Ca	(2.2-48)		0,37	Jarosit-Na	(2.2-59)		0,56
Illit	(2.2-49)		0,35	Schwertmanit	(2.2-60)		1,46
Chlorit7A	(2.2-50)		1,23	FeS	(2.2-61)	6,4	0,15
Pyrophyllit	(2.2-51)		0,36	FeS		8,0	0,14
Albit	(2.2-52)		0,22	Greigit	(2.2-62)	5,0	0,53
Basaluminit	(2.2-53)		0,72	Greigit		8,0	0,51

Unter Beachtung erschwerter Analytik von AMD werden die Analysenfehler mit 10 % je Species angesetzt, Tab. 2.3-1. Bei der Berechnung der Sättigungsindices mit PHREEQC werden nicht die gemessenen $\text{p}\varepsilon$, sondern die aus dem AMD-Milieu

berechneten Werte verwendet, also $\Delta p\epsilon = 0$. Daraus leiten sich für die verschiedenen Mineralphasen die zugehörigen Unsicherheiten ΔIAP ab, die dem Fehlerbereich der Sättigungsindices SI entsprechen.

2.3.4 Gasphasengleichgewichte

Gas-Wasserphasengleichgewichte sind eine Form der Absorption, zu der auch Flüssig/Flüssig-Gleichgewichte gehören. Der Stoff i ist im Gleichgewicht zwischen beiden Phasen homogen verteilt. Die freie Reaktionsenthalpie für den Phasenübergang ist im Gleichgewicht Null, was gleicher chemischer Potenziale μ_i des Stoffes in beiden Phasen entspricht. Die chemische Potenziale setzen sich jeweils aus dem phasenspezifischen Standardpotenzial μ^* und einemaktivitätsabhängigen Term zusammen, Gl.(2.3-25) für die Lösungsphase.

$$\mu_i(aq) = \mu_i^*(aq) + RT \cdot \ln(a_i) = \mu_i^*(aq) + RT \cdot \ln(f_{i,aq} \cdot c_i) \quad (2.3-25)$$

Die Konzentration eines Stoffes in einer idealen Gasphase wird auch über deren Partialdruck p_i angegeben, der mit dem Gesamtdruck p_{ges} und dem Molenbruch des Stoffes x_i im Gas verknüpft ist, Gl.(2.3-26).

$$p_i = x_i \cdot p_{ges} \quad (2.3-26)$$

Das chemische Potenzial von $\mu_i(g)$ ist mit dem zugehörigen Partialdruck verknüpft, Gl.(2.3-27). Die Atmosphäre auf der Erdoberfläche lässt sich näherungsweise als ideales Gas beschreiben. Der bei Gasen als Fugazitätskoeffizient bezeichnete Aktivitätskoeffizient $f_{i,g}$ ist bei idealen Gasen Eins.

$$\mu_i(g) = \mu_i^*(g) + RT \cdot \ln\left(f_{i,g} \cdot \frac{p_i}{1\text{atm}}\right) = \mu_i^*(g) + RT \cdot \ln\left(f_{i,g} \cdot x_i \cdot \frac{p_{ges}}{1\text{atm}}\right) \quad (2.3-27)$$

Aus der Gleichsetzung von Gl.(2.3-25) mit Gl.(2.3-27) folgt die Definition des Verteilungskoeffizienten K_H , auch Henrykoeffizient K_H , Gl.(2.3-28).

$$\ln(K_H) = \ln\left(\frac{c_i}{p_i/1\text{atm}}\right) = \frac{(\mu_i^\circ(g) - \mu_i^\circ(aq))}{RT} - \log f \quad (2.3-28)$$

Daraus folgt das HENRY'sche Gesetz für die Gleichgewichts- oder Sättigungskonzentration c_i mit der temperaturabhängigen Henrykonstante K_H , Gl.(2.3-29), Tab. 2.3-3.

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (2.3-29)$$

Bei der Partialdruckberechnung aus dem Molenbruch x idealer Gase und dem Gesamtgasdruck p_{ges} ist der Dampfdruck des Wassers zu berücksichtigen, Gl.(2.3-30).

$$p_i = x_i \cdot (p_{ges} - p_{H_2O}) \quad (2.3-30)$$

Innerhalb der wässrigen Phase wird die Gaslöslichkeit überschritten, wenn die Summe der Partialdrücke den Gesamtdruck überschreitet. In diesem Fall bildet sich unter Gleichgewichtsbedingungen eine neue Gasphase, deren Zusammensetzung sich aus den einzelnen Partialdrücken ableitet.

Tab. 2.3-3: Henrykonstanten und deren dekadische Logarithmen verschiedener Gase in Wasser (a: MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002, b: wateq4f PARKHURST & APPELO 2006, c: Wikipedia 30.09.2010).

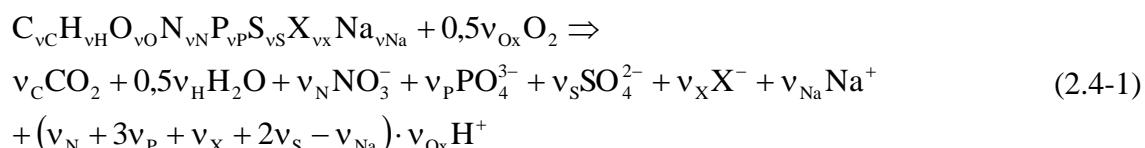
Gas	Luft Vol%	K _H mmol/(L·atm)				log(K _H)	
		a_25°C	a_10°C	b	c	a	b
Stickstoff	N ₂ (g)	78,082	0,65	0,81	0,55	0,61	-3,19
Sauerstoff	O ₂ (g)	20,947	1,28	1,68	1,26	1,30	-2,89
Argon	Ar(g)		1,39		1,40	-2,86	
Kohlenstoffdioxid	CO ₂ (g)	0,035	34,3	53	34,0	34,0	-1,46
Methan	CH ₄ (g)		1,31		1,38	-2,88	-2,86
Ammoniak	NH ₃ (g)		57741		58884	1,76	1,77
Schwefeldioxid	SO ₂ (g)		1266			0,10	
Ozon	O ₃ (g)		9,52			-2,02	
Wasserstoff	H ₂ (g)				0,71	0,78	-3,15

2.4 Gelöste Organische Stoffe NOM (Natural Organic Matter)

2.4.1 Summarische Erfassung des organischen Stoffkomplexes

Der gelöste organische Kohlenstoff DOC (Dissolved Organic Carbon) gibt die Summe des in allen organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs an. Der Totale organische Kohlenstoff TOC erfasst zusätzlich noch den partikulären Anteil.

Die Konzentration organischer Stoffe wird auch als chemischer Sauerstoffbedarf CSB angegeben. Der CSB ist ein Maß für den Sauerstoffverbrauch bei vollständiger chemischer Oxidation und wird über die annähernd vollständige Oxidation mit Kaliumdichromat bestimmt, Gl.(2.4-1). Der CSB lässt sich für reine Stoffe aus deren stöchiometrischer Zusammensetzung berechnen, Gl.(2.4-2) und Gl.(2.4-3).



mit $Na := Na + K + Ca/2 + Mg/2$.

$$v_{Ox} = 2v_C + 0,5v_H - v_O + 2,5v_N + 2,5v_P + 3v_S - 0,5v_X + 0,5v_{Na} \quad (2.4-2)$$

oder als CSB massebezogen angegeben, Gl.(2.4-3).

$$CSB(stöch) = v_{Ox} \cdot M_O = \frac{v_{Ox}}{2} \cdot M_{O_2} \text{ [mg O}_2/\text{mol}] \quad (2.4-3)$$

Der CSB(stöch) bildet die obere Grenze für das maximale Reduktionsvermögen eines beliebigen organischen Stoffes.

Mit dem **Biochemischen SauerstoffBedarf BSB_t** werden nur die in einer vorgegebenen Zeit biochemisch leichtabbaubaren (fäulnisfähigen) organischen Stoffe oxidativ erfasst. Damit gilt $BSB \leq CSB \leq CSB(stöch)$.

Konzentrationen an gelösten organisch gebundenen Heteroelementen werden als DON (Stickstoff), DOS (Schwefel) oder DOX (Halogen), u. s. w. angegeben,

Die Eigenschaft vieler organischer Stoffe, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren nutzen kolorimetrische Summenparameter durch Messung des gesamten UV/VIS-Spektrums oder nur den Spektralen AbsorptionsKoeffizient bei $\lambda = 254$ nm (SAK₂₅₄), sowie verschiedener Farbextinktionen im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Bezüglich des Umweltverhaltens unterscheidet man in konservative-, persistente- und refraktäre organische Stoffe. Diese Einteilung ist für die Beurteilung des Aufbereitungsverhaltens eines Wassers hilfreich.

- Konservative Stoffe sind keinen Stoffwandlungs- und Austauschprozessen unterworfen.
- Persistente Stoffe sind keinen biochemischen Prozessen unterworfen.
- Refraktäre organische Stoffe, haben geringe Umwandlungs- oder Abbaugeschwindigkeit im Ökosystem mit im jeweiligen System großer Verweil- oder Lebensdauer so dass sich ihre summarische Konzentration kaum ändert. Meistens werden Huminstoffe darunter verstanden.

Bezüglich des Wasseraufbereitungsverhaltens von organischen (Ab-)wasserinhaltsstoffen unterscheidet man auch in

- biologisch abbaubare Stoffe,
- Wasserwerksrelevante Stoffe (**WWR**), die biologisch resistent sind und deren
- nicht an Aktivkohle adsorbierbarer Anteil als trinkwasserrelevant (**TWR**) definiert wird.

Angegeben werden diese Fraktionen in verschiedenen Summenparametern. Der organische Stoffkomplex im Grundwasser besteht überwiegend aus der natural organic matter **NOM** und ggf. zugegebenen Stoffen/Altlasten, nebst Metaboliten.

2.4.2 Huminstoffe als Hauptbestandteil der refraktären NOM

SCHÖPKE et al. (2020) recherchierten die für AMD relevanten Eigenschaften von Huminstoffen, bestehend aus den Fulvinsäuren und den höhermolekularen Huminsäuren. Acidität und Komplexbildungseigenschaften von Huminstoffen werden auf Reaktionen mehrbasischer Säuren in Kombination mit sphärischen elektrostatischen und kolloidchemischen Effekten zurückgeführt. Sie können aus über Wasserstoffbrücken und elektrostatische Kräfte zusammengehaltenen Untereinheiten bestehen, die sich unter veränderten Milieuverhältnissen ständig umorganisieren. Auch deshalb variieren die Molmasseangaben supramolekularer Anordnungen, wie Huminstoffen in Abhängigkeit von der jeweiligen Bestimmungsmethode (TAN 2013). Zur Orientierung werden, basierend auf gelchromatografischen Ergebnissen folgende Summenformeln zugeordnet. Den Äquivalentcharakter kennzeichnen die geschweiften Klammern "{}".

Huminsäuren: {C₁₀₀H₁₀₀O₄₈N_{4,8}S_{0,53}P_{0,08}Cl_{0,02}} bzw.

M = 2148 g/mol C₁₀₀(2Ar-π)₂₅(COO-H)₂₂(ArO-H)_{7,9}(RO-H)₁₆(C=O)_{6,1}(OCH₃)_{4,5}

Fulvinsäuren: {C₂₅H₃₅O₁₈N₁S_{0,38}S_{0,53}P_{0,024}Cl_{0,006}} bzw.

M = 657 g/mol C₂₅(2Ar-π)_{6,25}(COO-H)_{5,5}(ArO-H)₂(RO-H)_{4,0}(C=O)_{1,3}(OCH₃)_{0,5}

Die Stöchiometrien schwanken in der Größenordnung über ± 50 %. Die angegebenen Molmassen sind nur Präzedenzfälle für typische Fraktionen (Pseudokomponenten).

Huminstoffe kondensieren zusammen mit organischen und anorganischen Stoffen und Biomasse zu dem das Poresystem auskleidende Porengel (Pkt. 2.5.1, Tab. 2.4-2).

Die Acidität und Komplexbildungseigenschaften von Huminstoffen werden auf Reaktionen mehrbasischer Säuren in Kombination mit elektrostatischen und kolloidchemischen Effekten beschrieben. Die darauf aufbauenden Modelle V, VI und VII postulieren jeweils mehrere phenolische und carboxyliche protonen- und kationenbindende Oberflächengruppen an Huminkolloiden und deren sphärischen elektrischen Doppelschichten. TIPPING (1998) ordnet den Fulvin- und Huminsäuremakromolekülen je vier carboxyliche und phenolische Säuregruppen zu. Die einzelnen Säure- und Komplexbildungskonstanten ergeben sich über komplizierte Reihenentwicklungen, jeweils für Humin- und Fulvinsäuren, Gl.(2.4-4) und Gl.(2.4-5).

$$pK_i = pK_A + \frac{2i-5}{6} \Delta pK_A \quad \text{für } i = 1..4 \text{ bzw. a, b, c, d} \quad (2.4-4)$$

$$pK_i = pK_B + \frac{2i-13}{6} \Delta pK_B \quad \text{für } i = 5..8 \text{ bzw. e, f, g, h} \quad (2.4-5)$$

Kationenkomplexe werden ein- zwei- und/oder dreizähnig mit entsprechenden Algorithmen definiert. Die komplexbildenden funktionellen Gruppen bedecken die Oberfläche der jeweiligen Molekülaggregate mit einer sphärischen elektrischen Doppelschicht. Die Kationenadsorption wird als Bildung von Oberflächenkomplexen formuliert. Entsprechende Konstantenkonfigurationen wurden bisher nur für definierte Humin- und Fulvinisolate ermittelt (TIPPING 1998, BOSIRE & NGILA 2017, GUSTAVSON & VAN SCHAIK 2003, GUSTAFSSON 2020a, u.s.w.), die sich in PHREEQC-Version 3 (PARKHURST & APPELO 2013) implementieren lassen. Die umfangreichen Konstantenkonfigurationen beschreiben in diskretisierter Form die kontinuierliche Verteilung der Bindungskonstanten, Tab. 2.4-1.

Orientierungsrechnungen zum Einfluss von Huminstoffen auf den Wasserchemismus werden in Pkt. 8.7 vorgestellt.

Tab. 2.4-1: Bereits vereinfachte Definition von Säuregruppen auf Humin- und Fulvinkolloiden nach TIPPING (1998, Modell VI) mit ausgewählten ein- und zweizähnigen Bindungsplätzen für mehrfach geladene Kationen.

SURFACE_SPECIES			
Carboxylysch -CO-OH			
einzähnig	zweizähnig		
Hs_aOH	Hs_abOH2		
Hs_bOH	Hs_cdOH2		
Hs_cOH	Hs_aeOH2		
Hs_dOH	Hs_bfOH2		
Phenolisch Ar-OH			
Hs_eOH	Hs_cgOH2		
Hs_fOH	Hs_dhOH2		
Hs_gOH	Hs_efOH2		
Hs_hOH	Hs_ghOH2		
Hs_aOH = Hs_aO- + H+			
Hs_abOH2 = Hs_abOH- + H+			
Hs_aOH + Me+2 = Hs_aOMe+ + H+			
Hs_adOH2 + Me+2 = Hs_adOMe + 2H+			

2.4.3 Biofilm und Extrapolymere Substanzen EPS

Mikroorganismen leben in einer selbstproduzierten Matrix hydratisierter extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS), die Biofilme bilden. EPS bestehen hauptsächlich aus Polysacchariden, Proteinen, Nukleinsäuren, Lipiden und Huminstoffen. Sie sorgen für die mechanische Stabilität von Biofilmen, vermitteln deren Adhäsion an Oberflächen und bilden ein kohäsives, dreidimensionales Polymernetzwerk, das Biofilmzellen verbindet und transient immobilisiert. Darüber hinaus fungiert die Biofilmmatrix als externes Verdauungssystem, indem extrazelluläre Enzyme nahe an den Zellen gehalten werden, so dass sie gelöste, kolloidale und feste Biopolymere metabolisieren können (FLEMMING & WINGENDER 2010).

Tab. 2.4-2: Repräsentative Summenformeln und daraus abgeleitete Molmassen für C₁₀₀-Äquivalente und spezifische Masseanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Oxidierbarkeit der EPS nach Recherchen von KOSOBUCKI & BUSZEWSKI (2014).

Stoffäquivalent	Summenformel	M g/mol	DOC _{spez}	DON _{spez}	CSB _{spez}
				g/g	
Huminsäuren	{C ₁₀₀ H _{89,5} O _{41,4} N ₆ }	2038	0,59	0,041	1,71
Fulvinsäuren	{C ₂₅ H _{27,4} O _{18,8} N _{1,3} }	647	0,46	0,028	1,19
Peptide	{C ₁₀₀ H _{157,7} O _{30,7} N _{25,9} }	2214	0,54	0,164	2,26
Cellulose	{C ₁₀₀ H _{167,6} O _{83,4} }	2704	0,44		1,19
Kohlehydrate	{C ₆ H _{9,7} O _{4,8} }	159	0,45		1,22
Lignine	{C ₁₀₀ H _{105,3} O _{33,8} }	1848	0,65		1,89

2.4.4 Anwendung der UV/VIS-Spektrometrie (Methodenentwicklung)

2.4.4.1 Aromatizität und Stoffbezug

SCHÖPKE (2007), SCHÖPKE et al. (2011a) bis zu SCHÖPKE et al. (2020) interpretieren den Messwert des organischen Kohlenstoffs DOC mit dessen spektralen Absorptions-eigenschaften von elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich. Die in Aromaten, Doppelbindungen und Heteroatomen vorkommenden delokalisierten Elektronen bestimmen deren Absorptionsspektrum im visuellen und ultravioletten Spektralbereich (UV/VIS-Spektroskopie). Der negative dekadische Logarithmus des Quotienten der Strahleintensität I/I_0 einer Küvette der Schichtlänge L ist als Extinktion E_L definiert, Gl.(2.4-6).

$$E_L = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot L \quad (2.4-6)$$

oder als schichtlängenunabhängiger Extinktionskoeffizient E_λ bei der Wellenlänge λ [nm], Gl.(2.4-7).

$$E_\lambda = SAK_\lambda = \frac{E_L}{L} \quad (2.4-7)$$

Der Spektrale Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge λ , SAK_λ wird hier kurz als Extinktionskoeffizienten E_λ bezeichnet. Der spezifische Extinktionskoeffizient ε_λ ist im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes eine von der Wellenlänge λ abhängige Stoffkonstante, Gl.(2.4-8).

$$\varepsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{c_{DOC}} \left[\frac{m^2}{mol} \right] \quad (2.4-8)$$

Abweichend vom gebräuchlichen Bezug auf 1 mg/L DOC wird die Aromatizität ε_{254} hier auf das Mol Kohlenstoff bezogen, Gl.(2.4-9).

$$\text{Aromatizität} = \frac{E_\lambda}{DOC} \left[\frac{m^{-1}}{mg/L} = \frac{m^{-1}}{g/m^3} \right] = \frac{\varepsilon_\lambda}{12 g/mol} \quad (2.4-9)$$

Die Definition als partielle molare Größe lässt sich auf beliebige Wellenlängen als ε_λ übertragen. Das ermöglicht es, den Spektrenverläufen weitere Informationen abzugewinnen. Der Extinktionskoeffizient E_λ wird formal als Konzentrationsmaß angewendet. Die zugehörige *Stoffmenge* ergibt sich dabei aus dem Produkt *Konzentration * Volumen*, Gl.(2.4-10).

$$\begin{aligned} \text{Menge Absorptionseinheiten } E_{n,\lambda} &= E_\lambda \cdot V \frac{m^3}{m} = m^2 \\ \text{Stoffmenge (Objektmenge)} n &= c \cdot V \quad mol = 10^3 mmol \end{aligned} \quad (2.4-10)$$

Die Menge an lichtabsorbierenden Einheiten erhält damit die Dimension m^2 . Man kann sich diese Größe als im Strahlengang statistisch verteilte kleine Absorptionsflächen vorstellen.

2.4.4.2 Molmassenverteilung und Aromatizität

Die Molmassenverteilung organischer Stoffgemische wird über Gelchromatographie mit diversen angeschlossenen Detektionsmethoden (LC-OCD: *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*) aufgeklärt (HUBER et al. 2011). Die NOM der Wasserprobe wird dabei in Fraktionen der Tab. 2.4-3 aufgeteilt. Deren hydrophober Anteil ist dabei nicht chromatographisch erfassbar (HOC).

Tab. 2.4-3: Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes (vereinfacht nach HUBER et al. 2011).

	Bezeichnung	g/mol	Beschreibung
TOC-Signal	Säuren	< 350	einbasische Säuren
Building Blocks	Neutralstoffe	< 350	Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone
Huminstoffe	Building Blocks	350-500	niedermolekulare Huminsäurevorstufen, Polycarboxylsäuren
Biopolymere	Huminstoffe	500-1500	Polycarboxylsäuren und substituierte Phenole
hochmolekular	Biopolymere	> 20000	hochmolekular
niedermolekular			Retentionszeit

Ausgangsstoffe der Humingenese sind Polyphenolverbindungen (u. a. Gerbsäuren) und andere niedermolekulare organische Substanzen, meist aus biochemischen Reaktionsketten. Die vielfältige polyphenolische Grundstruktur mit ungesättigten Bindungen und Heteroatomen bewirkt auch deren kontinuierliche UV-Spektren und ihre gelbbraune Färbung. Sie sind kaum bioverfügbar und zehren kaum Sauerstoff (BSB).

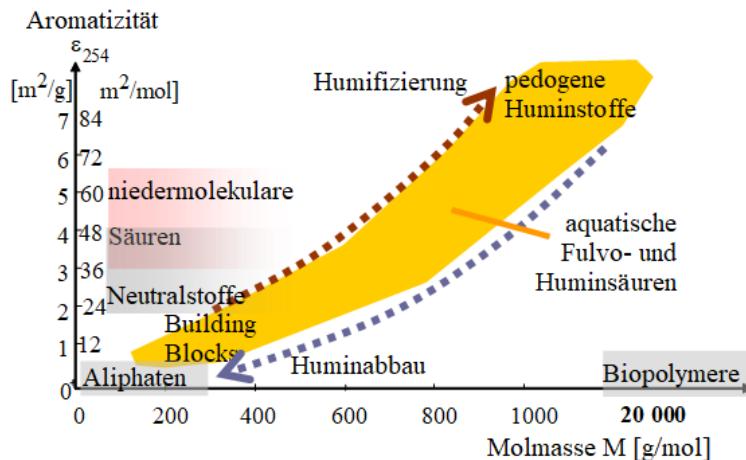


Abb. 2.4-1: Zusammenfassung der organischen Pseudokomponenten (Tab. 2.4-3) mit den Vorgängen im Huminsystem in der Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse (SCHÖPKE et al. 2020).

2.4.4.3 Pseudokomponentendefinition auf Grundlage verschiedener Aromatizitäten

Liegen in einer Mischung Stoffgruppen mit sich stark unterscheidenden UV-Spektren vor, z. B. Aliphaten und Huminstoffe, so lassen sie sich rechnerisch über ihre unterschiedlichen Aromatizitäten separieren. Der gelöste organische Kohlenstoff DOC(Pr) einer Probe wird über die unterschiedlichen Aromatizitäten der vordefinierten Pseudokomponenten, in Pseudo 1 und Pseudo 2 rechnerisch separiert (SCHÖPKE et al. 2011a).

$$\text{DOC(Pseudo 1)} = \frac{(\varepsilon_{\text{Pr}} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \cdot \text{DOC(Pr)} [\text{mg/L C}] \quad (2.4-11)$$

$$\text{DOC(Pseudo 2)} = \text{DOC(Pr)} - \text{DOC(Pseudo 1)} [\text{mg/L C}] \quad (2.4-12)$$

Aus der Häufigkeitsverteilung der Aromatizität ε_{254} mit Glycerin als Substrat angereicherter Grundwässer zur mikrobiellen Sulfatreduktion werden die charakteristischen Aromatizitäten (*Eckwerte*) für die Pseudokomponenten definiert. Dabei werden negative Rechenwerte für NOM und Met weitgehend vermieden (SCHÖPKE et al. 2020).

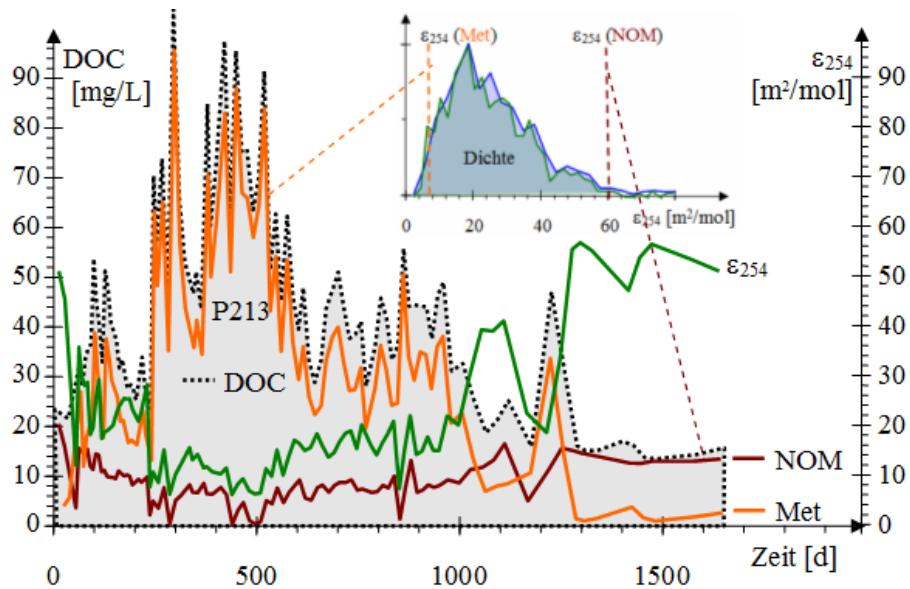


Abb. 2.4-2: Einteilung des DOC-Verlaufes in die Pseudokomponenten Metabolite und NOM im Abstrom wechselnder Substratzugaben für die mikrobielle Sulfatkonzentration an einer Messstelle (SCHÖPKE et al. 2020). Die beiden Pseudokomponenten aus den Randbereichen der Aromatizitäts-Häufigkeitsverteilung definieren ($\varepsilon_{\text{Met}} = 6 \text{ m}^2/\text{mol}$ und $\varepsilon_{\text{NOM}} = 60 \text{ m}^2/\text{mol}$). Die erhöhten DOC lassen sich auf Substratreste und deren Metabolite zurückführen, während die Grundbelastung mit stoffwechselinternen Huminstoffen (NOM) etwa konstant bleibt. Der leichte Rückgang während hoher Metabolitkonzentrationen beruht auf dem Näherungscharakter der Pseudokomponenteneinteilung.

Die vorteilhafte Einteilung der Pseudokomponenten richtet sich nach den jeweilig vorgefundenen Bedingungen. Die Untergrundssulfatreduktionsversuche wurden im Grundwasserhauptstrom durchgeführt, Abb. 2.4-3. In diesem Falle eigneten sich $\varepsilon_{\text{Met}} = 0 \text{ m}^2/\text{mol}$ und $\varepsilon_{\text{NOM}} = 110 \text{ m}^2/\text{mol}$ zur Unterscheidung zwischen Substrat/Metabolit-Kohlenstoff und NOM-Kohlenstoff. Die Aromatizitätsverteilung des oberen Grundwassers spielte bei der Bewertung des Substratumsatzes keine Rolle. Alle Versuche, mehr als zwei Pseudokomponenten aus der Aromatizitätsverteilung zu definieren, waren nicht zielführend. Dagegen konnten SCHÖPKE et al. (2020) durch Zerlegung der UV/VIS-Spektren in Elementarbanden zusätzliche standortspezifische Informationen gewinnen.

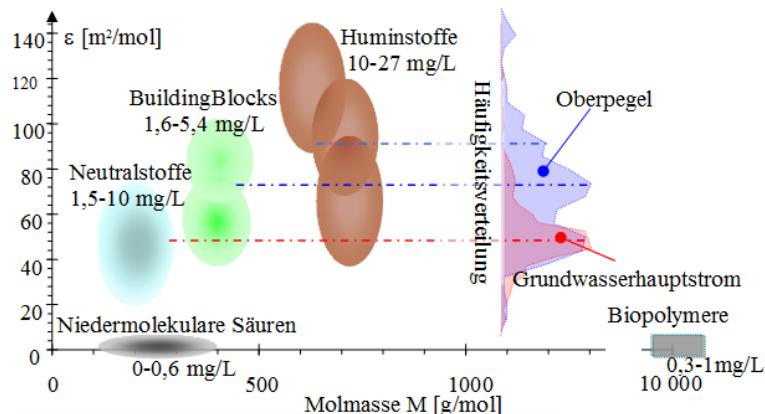


Abb. 2.4-3: Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes von drei Grundwasserproben des Skadodamms analog Abb. 2.4-1 im Vergleich mit den um 90° gekippt dargestellten Häufigkeitsverteilungen der Aromatizitäten der Oberpegel und des Grundwasserhauptstromes im dortigen Untergrundreaktor (SCHÖPKE et al. 2011a).

2.5 Sorptionsprozesse und das Kompartiment - Porengel

2.5.1 Das Porengel als eigene komplexe Phase

An der Phasengrenzfläche der Feststoffmatrix befinden sich je nach Material funktionelle Gruppen, die mit der Flüssigphase wechselwirken, z. B. als Adsorptionsplätze. Diese verschiedenen Phasen mit ihren Grenzflächen, die im engsten Porenraum über die Lösungsphase aggregiert sind und miteinander wechselwirken, werden zum *Porengel* als eine gesonderte Phase zusammengefasst. Dieses umfasst adsorbierte Phasen und Beläge aus Biofilmen, Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiden, Tonmineralen sowie verschiedenen organischen Stoffen (Huminstoffe, Extra polymere Substanzen EPS), Abb. 2.5-1 und Abb. 2.5-2.

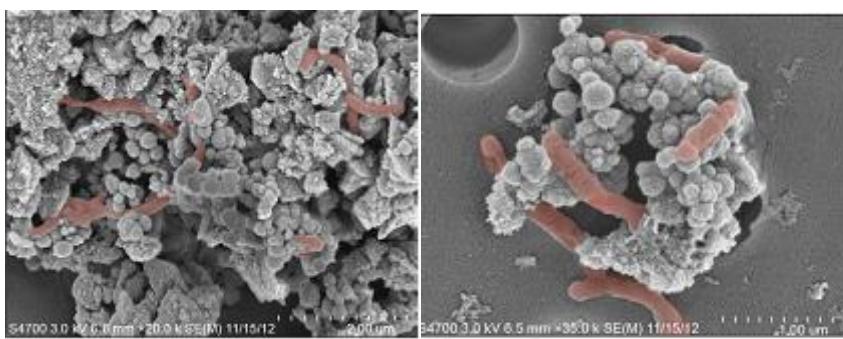


Abb. 2.5-1: Zell-Mineral-Assoziationen (Zellen falschfarben orange) nach PERCAK-DENNELL et al. (2017).

Jeder Oberflächenbelag mit oder ohne Biofilm bildet eine eigene Porengelphase mit zugehörigen Wechselwirkungen. Die klassische Unterscheidung zwischen Absorption und Adsorption ist für Porengelle durch Beschreibungen von festen Lösungen und Oberflächenkomplexen bis hin zu kolloidchemischen Modellen zu ersetzen, Abb. 2.5-3.

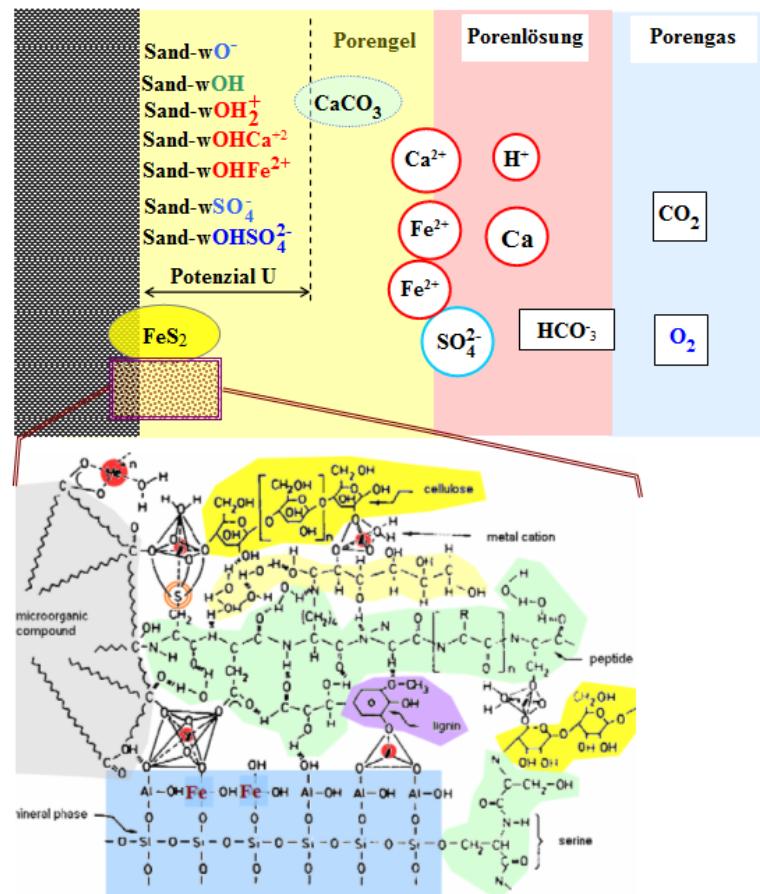


Abb. 2.5-2: Schema der komplexen Zusammensetzung und deren Wechselwirkungen zwischen Porengele und Porenwasser mit Ergänzung organischer Anteile (unten) nach KOSOBUCKI & BUSZEWSKI (2014).

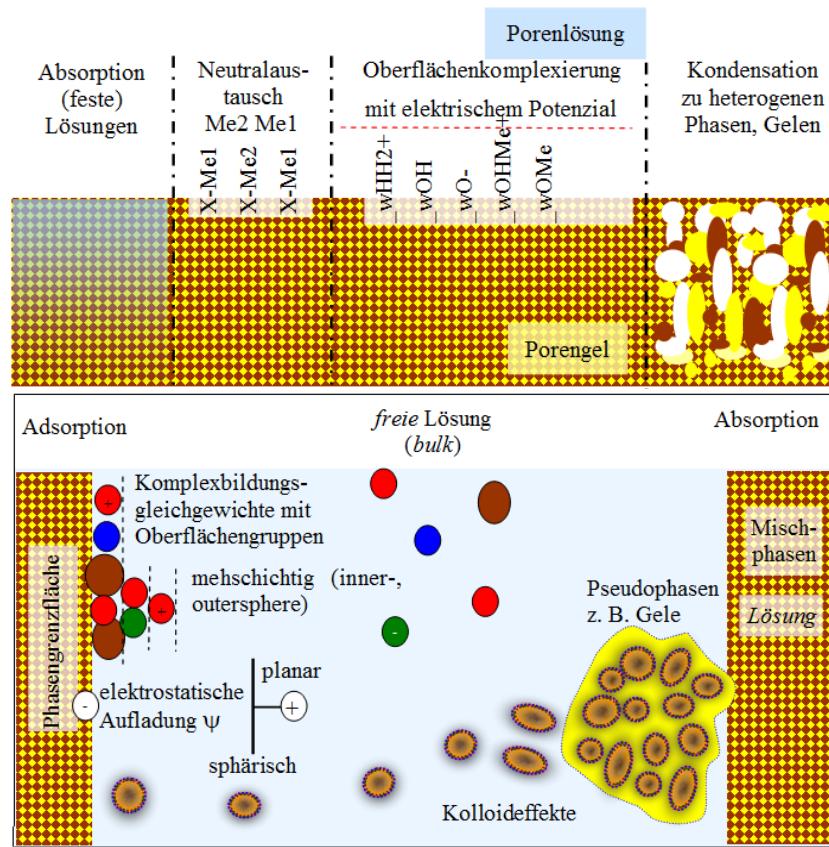


Abb. 2.5-3: Formen von Phasengleichgewichten zwischen Porengel mit einer amorph strukturierten Oberfläche und der Porenlösung. Oben: Beschreibungsansätze. Unten: Übergänge zwischen Phasengrenzfläche und Porenlösung.

2.5.2 Adsorption an der Festphase als Oberflächenkomplexierung

DZOMBAK & MOREL (1990) beschrieben die Adsorption an einer zweidimensionalen Polyelektrolytoberfläche mineralischer Phasen durch Oberflächenkomplexe. Die Grenzflächen hydroxidischer Oberflächen sind durch Adsorption von Wassermolekülen aus der Porenlösung hydratisiert und bilden zusammen eine *reaktive Oberfläche* mit spezifischen Bindungsplätzen (Koordinationsplätze) aus. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung dissoziieren diese oder werden protoniert (Oberflächenacidität). Die verschiedenen Oberflächengruppen bilden darüber hinaus mit Lösungsbestandteilen definierte Oberflächenkomplexe, Tab. 2.5-1. Daneben lassen sich auch hydrophobe Oberflächenplätze, die organische Stoffe binden, definieren.

Tab. 2.5-1: Optimierte Oberflächenkomplexbildungskonstanten \log_K der Ruhlmühle im Vergleich mit denen des *Untergrundreaktors Skadodamm* und der *Aschewand Skadodamm*. Sand_o bindet unpolare Stoffe. (# nicht verwendet, **fett** erheblicher Unterschied). Ruhl SCHÖPKE et al. (2020), Skado SCHÖPKE et al. (2011a), Skado-A SCHÖPKE et al. (2007).

Oberflächengruppe	Adsorptionsdefinition	Ruhl	Skado	Skado-A
Sand_o	Sand_o = Sand_o	nicht bewährt	#	#
Sand_oSubstrat	Sand_o + Substrat = Sand_oSubstrat		#	#
Sand_1OH	Sand_1OH = Sand_1OH	#	#	0
Sand_1O-	Sand_1OH = Sand_1O- + H+	#	#	-6
Sand_1OCaOH	Sand_1O- + Ca+2 + OH- = Sand_1OCaOH	#	#	4
Sand_1OMgOH	Sand_1O- + Mg+2 + OH- = Sand_1OMgOH	#	#	#
Sand_wOH	Sand_wOH = Sand_wOH	0	0	#
Sand_wOH2+	Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+	5,50	5,50	4,5
Sand_wO-	Sand_wOH = Sand_wO- + H+	-8,20	-8,20	-7,2
Sand_wOAl+2	Sand_wOH + Al+3 = Sand_wOAl+2 + H+	5,20	9,50	#
Sand_wOArmH	Sand_wOH + ArmH+ = Sand_wOArmH + H+	0,00	-3,99	#
Sand_wOCa+	Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOCa+ + H+	#	#	-3
Sand_wOFe+	Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOFe+ + H+	#	#	-3
Sand_wOMg+	Sand_wOH + Mg+2 = Sand_wOMg+ + H+	#	#	#
Sand_wCMn+	Sand_wOH + Mn+2 = Sand_wCMn+ + H+	#	#	#
Sand_wONa	Sand_wOH + Na+ = Sand_wONa + H+	-5,27	-5,27	#
Sand_wOK	Sand_wOH + K+ = Sand_wOK + H+	-4,02	-4,02	#
Sand_wOH2Cl	Sand_wOH2+ + Cl- = Sand_wOH2Cl	0,00	0,54	#
Sand_wOH2H2PO4	Sand_wOH2+ + H2PO4- = Sand_wOH2H2PO4	0,50	1,61	#
Sand_wOH2HCO3	Sand_wOH2+ + HCO3- = Sand_wOH2HCO3	0,86	0,86	#
Sand_wOH2HSO4	Sand_wOH2+ + HSO4- = Sand_wOH2HSO4	#	#	#
Sand_wOHSO4-2	Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2	-3,76	-3,76	1
Sand_wOH3S	Sand_wOH + H2S = Sand_wOH3S	1,75	#	#
Sand_wOHCa+2	Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2	7,00	7,50	1
Sand_wOHFe+2	Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2	7,54	7,54	1
Sand_wOHMg+2	Sand_wOH + Mg+2 = Sand_wOHMg+2	6,75	7,25	#
Sand_wOHMn+2	Sand_wOH + Mn+2 = Sand_wOHMn+2	6,80	7,30	#

Mit den optimierten Parametersätzen wird die Oberflächenphase im Gleichgewicht mit der Porenlösung konfiguriert, Tab. 2.5-1. Die definierten Oberflächenkomplexbildungskonstanten repräsentieren ein Mittel der im Porengel nach gleicher Stöchiometrie ablaufenden Reaktionen (*Pseudokomponenten*). Da sich die damit zusammengefassten Reaktionen selten einzeln erfassen lassen, variieren sie je nach untersuchtem Porengel und müssen aufwändig angepasst werden. Der für überwiegend Quarzoberflächen ermittelte Parametersatz *Ruhl* (SCHÖPKE et al. 2020) unterscheidet sich dementsprechend von dem Parametersatz *Skado* (SCHÖPKE et al. 2011a) aus dem tonmineralangereichertem Kippengrundwasserleiter im Gleichgewicht mit hydrogencarbonatgepuffertem Kippengrundwasser. Prozesse bei hohen pH-Werten beschreibt der Parametersatz *Skado-A*.

2.5.3 Elektrostatik - Modelle der Ladungsverteilung an Oberflächenphasen

Geladene Oberflächengruppen bilden eine Potenzialdifferenz zur freien Lösung aus, die auf die Komplexbildungsgleichgewichte rückwirkt. STUMM & MORGAN (1996) unterscheiden u.a. in *constant capacitance model* (CCM), *diffuse double layer model* (DLM) und *triple layer model* (TLM). Die Differenzen zwischen den verschiedenen Modellen ergeben sich aus den unterschiedlichen Vorstellungen zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht, insbesondere durch die Zuordnung der sorbierten Spezies innerhalb der verschiedenen Sorptionsschichten. Im daraus resultierenden funktionellen Zusammenhang zwischen dem Oberflächenpotential und der Oberflächenladung unterscheiden sich die Modelle. Ein weiterer Unterschied besteht in der Definition der Oberflächenkomplexbildung der Ionen (HADELER 1999). Die Gleichgewichtskonstanten eines Modells können deshalb nicht ohne weiteres auf andere Modelle übertragen werden.

Das Modell ***constant capacitance model*** betrachtet die Flächen zwischen fester und flüssiger Phase als Plattenkondensator. Die Überschussladung an der Feststoff-Oberfläche wird durch eine Anzahl der Oberflächenladung entsprechende Menge an Gegenladungen aus der flüssigen Phase ausgeglichen. Die einzelnen diskreten Ladungen werden idealisiert als flächenhafte Ladungsverteilung angenommen und verläuft somit linear.

Beim ***diffuse double layer model*** wird die thermische Molekularbewegung der Ionen berücksichtigt. Alle Ionen in wässriger Lösung besitzen demnach infolge der ungeordneten Wärmebewegung auch kinetische Energie, die der attraktiven Wirkung der Coulombkräfte entgegen wirkt. Die Verteilung der freibeweglichen Ladungsträger (Gegenionen) erfolgt daher ungeordnet im Raum in einer so genannten *diffusen Doppelschicht*. Innerhalb der Grenzschicht verläuft das Potenzial exponentiell von der Entfernung zur Festkörper-Oberfläche.

Beim ***triple layer model*** wird die elektrochemische Doppelschicht in eine immobile Adsorptions- und eine mobile Diffusionsschicht eingeteilt. In der mobilen Schicht sind die Ionen locker gebunden, und der Einfluss der Ladungen der Feststoff-Oberfläche nimmt mit wachsender Entfernung ab. Im weiterentwickelten CD-MUSIC-Modell werden die Oberflächenkomplexe zwischen den verschiedenen Ebenen unter Berücksichtigung elektrostatischer Effekte positioniert.

Das ***NICA-Donnan*-Modell** kombiniert die Adsorption in homogenen geladenen Gelphasen mit diffuse layer-Übergängen in die Lösung (Pkt. 2.5.4).

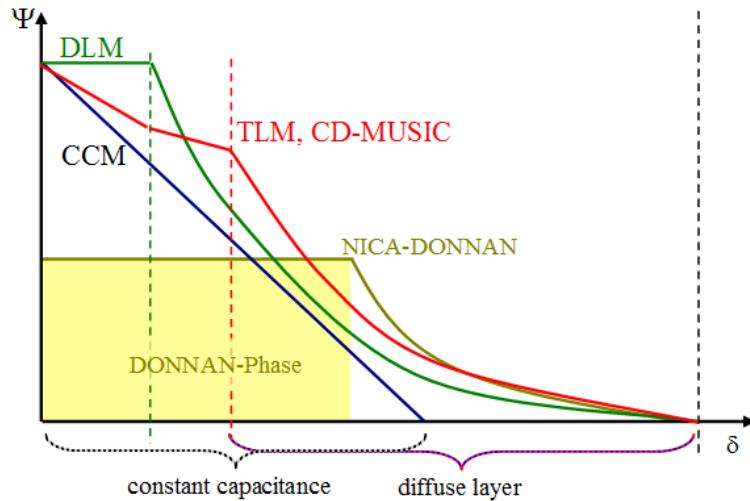


Abb. 2.5-4: Postulierte Ladungsverteilungen in Abhängigkeit vom Abstand δ von der Oberfläche. CCM- constant capacitance, DLM-diffuse layer, TLM-triple layer und CD-MUSIC, sowie die DONNAN-Phase. Dabei werden Bereiche mit konstanten Kapazitäten und diffusen Schichten unterschiedlich miteinander kombiniert.

2.5.4 Das NICA-Donnan-Modell für competitive Adsorption mit Gelphasen

Das Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Modell beschreibt die Bindung von Kationen an Makromoleküle, speziell Huminstoffe, in großen Konzentrationsbereichen und über einen weiten Bereich von Umgebungsbedingungen (pH-Wert, Ionenstärke, SAITO et al. 2004). Für die vielen verschiedenen polaren Gruppen der Polymermoleküle postulierten MILNE et al. (2003) ein Gel mit homogener Ladung und exponentieller Abnahme nach außen. Mit der Einbeziehung der Gelphase steht diese Modellvorstellung zwischen den klassischen Adsorptions- und Absorptionsdefinitionen.

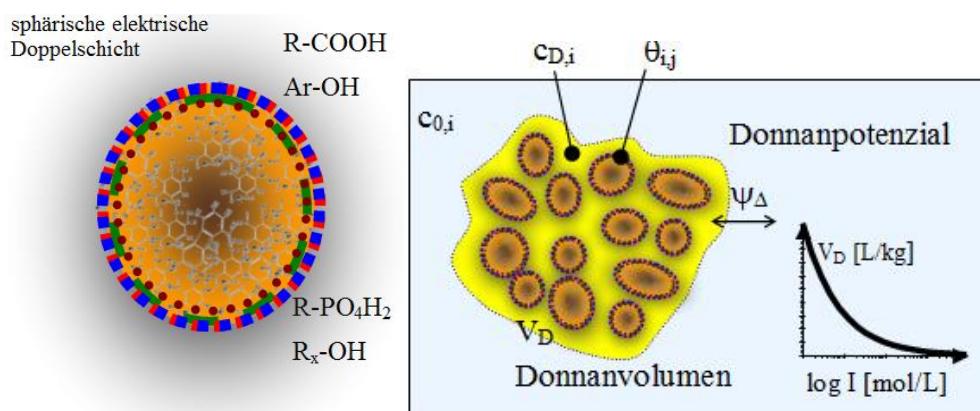


Abb. 2.5-5: Links: Polymere mit Carboxyl-(rot) und Phenyl-(blau) Bindungsstellen (Huminstoffe), sowie Phosphat (grün) und sonstigen (braun) Bindungsstellen an deren Moleküloberfläche. Rechts: Gelaggregat in der freien Lösung mit dem Donnanvolumen für Huminstoffe Gl.(2.5-2).

Es wird postuliert, dass die Kationenbindung an den Polymeroberflächen durch

- spezifische Wechselwirkungen an den verfügbaren Bindungsstellen (NICA-Teil) und durch
- nichtspezifische (elektrostatische) Bindung an eine verbleibende negative Ladung (Donnan-Teil)

erfolgt.

Zwischen dem Gelinneren und der umgebenden Lösung bildet sich ein Potenzialunterschied - das Donnan-Potenzial. Dem Gel wird das so genannte Donnanvolumen V_D zugeordnet. Dieses wird angepasst und ist nicht identisch mit dem wahren Gelaggregatvolumen. Allgemein wird das Volumen der Donnanphase V_D [L/kg] durch eine empirische Beziehung mit den Parametern α , β für den Einfluss der Ionenstärke [mol/L] verwendet, Gl.(2.5-1).

$$\log(V_D) = \alpha + \beta \log(I) \quad [\text{L/kg}] \quad (2.5-1)$$

Die Donnanvolumen V_D von Huminstoffen konvergieren bis zur Ionenstärke von 10 mol/L zu $V_D = 0,1$ L/kg, aus der die Vereinfachung von GUSTAFSSON (2020a) folgt, Gl.(2.5-2).

$$\log(V_D) = 0,5 \cdot (1 - \log(I)) - 1 \quad [\text{L/kg}] \text{ oder } \alpha = \beta = -0,5 \quad (2.5-2)$$

Demnach sinkt das Donnanvolumen der Humingele von 3 L/kg im Trinkwasserbereich ($I = 10$ mmol/L) auf 1,4 L/kg der hier betrachteten AMD ($I = 50$ mmol/L).

Die Aufladung der Gelaggregate und damit deren Potenzialdifferenz zur Lösung, dem folgen aus der Ladungsbilanz. Dieses Donnanpotenzial ψ_D wirkt sich auf die Konzentrationen der im Donnanvolumen gelösten Ionen c_i aus, Gl.(2.5-3). Die Konzentrationen im Donnanvolumen stehen im Gleichgewicht mit der adsorbierten Phase.

$$c_{D,i} = c_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \cdot F \cdot \psi_D}{RT}\right) \quad (2.5-3)$$

In der PHREEQC-Version 3 (PARKHURST & APPELO 2013) sind Oberflächenkomplexbildung nebst Huminsäureacidität und Komplexierung und das NICA-Donnan-Modell für Gelphasen implementiert. Beschreiben lassen sich damit supramolekulare Huminsäuren und die Poren-Gelphasen. Die Anwendung dieser Modellvorstellung auf Prozesse im Grundwasserleiter ist wegen der hohen stofflichen Komplexität nur begrenzt möglich.

2.6 Verfahrenstechnische Beschreibung von Sicker- und Filterstrecken

2.6.1 Parametrisierung durchströmter körniger Medien (Filter)

2.6.1.1 Reaktordimensionierung

Die Vorgänge bei der Durchsickerung, bzw. Durchströmung von gesättigten und ungesättigten Grundwasserleitern lassen sich durch Filterprozesse beschreiben. Die

räumlich-zeitliche Lage im Gebirge spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Bei mehr als einer Dimension (Stromröhrenbündel) erhalten die Begriffe *unten*, *oben*, *Seite* eine verfahrenstechnisch sinnvollere Bedeutung als die geologische Betrachtungsweise mit Koordinaten und Datum. Die Beibehaltung der üblichen geologischen Betrachtungsweisen würde die verfahrenstechnische Interpretation der Monitoringdaten und die darauf aufbauende Übertragung auf andere Standorte erschweren. Das verwendete Bezugssystem lässt sich erforderlichenfalls rücktransformieren, wie das auch Mathematiker mit *Fourier* und *Lagrange* tun.

- Geologische Ortskoordinaten werden auf ein xyz-Koordinatensystem eines Reaktionsraumes transformiert. Jedem Ort im Untergrundreaktor kann darüber ein Fließweg L zugeordnet werden.

Damit verliert auch das *Datum* gegenüber der *Betrachtungs-/Versuchszeit* seine Bedeutung.

- Zeitkoordinaten werden auf den Versuchsbeginn analog einer *Filterlaufzeit* bezogen. Unter der Voraussetzung weitgehend stabiler Fließwege lässt sich jedem Ort im *Untergrundreaktor* auch eine Fließzeit zuordnen.

Mit diesen Transformationen werden Wasseraufbereitungsfilter und Grundwasserstromröhren miteinander kompatibel und lassen sich mit den gleichen Parametern dimensionieren, (Abb. 2.6-1) und Tab. 2.6-1. Das betrifft auch die Reaktionen, z. B. in einer Sickerschicht, Abb. 2.6-2.

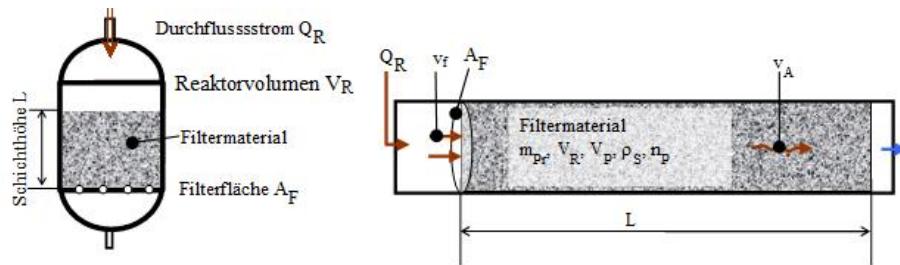
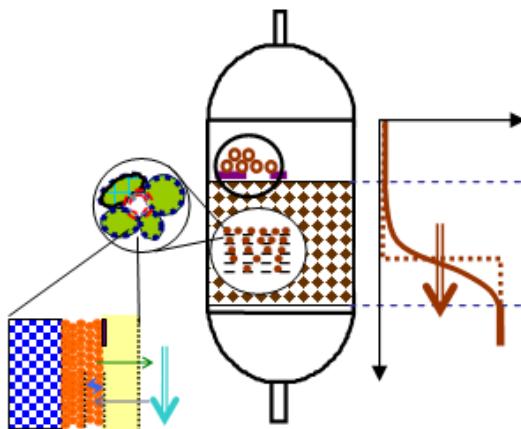


Abb. 2.6-1: Dimensionierung eines abwärts betriebenen Filters und einer horizontal durchflossenen Stromröhre (rechts) mit Parametern aus Tab. 2.6-1.



- ungesättigtes Poresystem mit Mineralen und Grenzflächen
- Stofftransport
- Pyritoxidation
- Reaktionen an Phasengrenzflächen
- Lösung/Fällung, Stoffaustrag, als Kolben idealisiert

Abb. 2.6-2: Prozesse bei der Kippenversauerung in der Sickerströmung.

Tab. 2.6-1: Dimensionierung des Filterreaktors Abb. 2.6-1.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Schichtlänge	L	m, dm		
Filterfläche (Strömungsquerschnitt)	A _F	m ² , dm ²		
Reaktorvolumen	V _R	m ³ , dm ³	V _R = A _F · L	(2.6-1)
Volumenstrom, Durchfluss	Q _R	m ³ /s, m/h		
Filtergeschwindigkeit	v _f	m/d, m/h	v _f = $\frac{Q_R}{A_F}$	(2.6-2)
Raumzeit	t _F	d, h	t _F = $\frac{V_R}{Q_F} = \frac{L}{v_f}$	(2.6-3)
durchgeflossene Wassersäule	H	m	H = $\frac{1}{A_F} \int_{t_0}^t (Q_R) dt = \int_{t_0}^t v_f dt$	(2.6-4)
Anzahl der durchflossenen Bettvolumen	BV	1	BV = $\frac{H}{L}$	(2.6-5)

2.6.1.2 Schüttungen aus porösen körnigen Materialien

Der Reaktionsraum gliedert sich in einen mobiles und ein durch das Filtermaterial als *Feststoffmatrix* eingenommenes stationäres Volumen, Tab. 2.6-2. Aufgebaut wird die Feststoffmatrix aus einer Schüttung von Partikeln unterschiedlicher Größe, Gestalt und Beschaffenheit, Abb. 2.6-4. Die miteinander verbundenen Hohlräume zwischen den Partikeln bilden das Poresystem. Ist dieses

- vollständig mit Porenlösung gefüllt, nennt man es gesättigt, andernfalls
- mit Gaseinschlüssen wird es als ungesättigt (Dreiphasensystem) bezeichnet.
- Mehrphasensysteme enthalten weitere mobile Phasen, z. B. mit Wasser nichtmischbare Flüssigphasen.

Die das Filtermedium aufbauenden Partikel sind selten von gleicher Größe und Gestalt, wie z. B. die ideale Kugelschüttung. Die Korngrößenverteilung wird über Siebung und/oder Schlammung bestimmt und als Kornverteilungskurve (Siebkurve, Sieblinie) dargestellt (BUSCH et al. 1993 oder SCHÖPKE 2007). Dabei wird der kumulierte relative Siebdurchgang w(d) [1, %] gegen den Logarithmus der jeweiligen Korngröße d [mm] (Maschenweite) aufgetragen. Als Unterkorn oder Feinkornanteil UT wird in der Hydrogeologie häufig das Material d < 63 µm angegeben (BILEK 2004). SZYMCZAK et al. (2009) bezeichnen die Fraktion < 20 µm in Kippengrundwasserleitern als Pellit. Die Wasserbehandlung verwendet als wirksamen Korndurchmesser den aus der Sieblinie ermittelten mittleren Korndurchmesser Gl.(2.6-22), der bei engklassierten Körnungen mit der Ungleichförmigkeit U < 1,5 Gl.(2.6-23) annähernd dem äquivalenten Kugeldurchmesser d_w entspricht (d_w ≈ d_m).

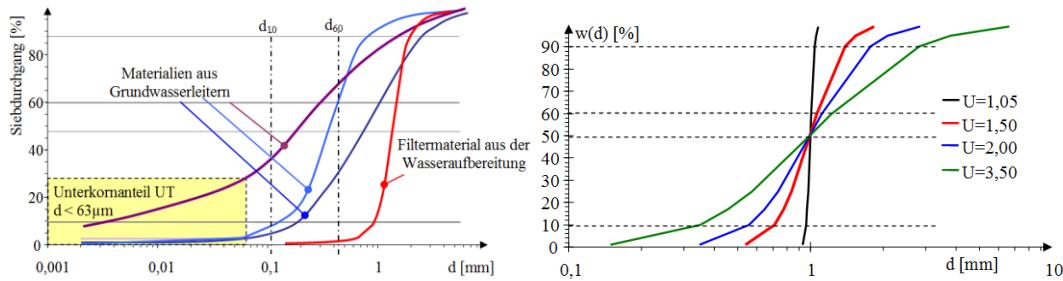


Abb. 2.6-3: Links: Sieblinien verschiedener körniger Medien mit Partikelgrößenverteilung der abgeschlämmten Feinkornfraktion (UT63). Die Perzentile für die Berechnung der Ungleichförmigkeit sind für die hellblaue Kurve angegeben. Die violette Kornverteilung ist reich an Unterkorn UT. Rechts: Logarithmisch normalverteilte Kornverteilungskurven $w(d)$ für $d_{50} = 1 \text{ mm}$ und verschiedene Ungleichförmigkeiten U . Die für die Berechnung von Korngrößenangaben verwendeten Siebdurchgänge sind gestrichelt markiert.

Natürliche Körnungen sind häufig bezüglich des Korndurchmessers logarithmisch normalverteilt. Sie können auch aus mehreren derartig verteilten Kornfraktionen zusammengesetzt werden. Die einzelnen normalverteilten Körnungen lassen sich über Anpassungsrechnung numerisch separieren und jeweils durch die Größen $\{d_{50}, \sigma_{\text{EXCEL}}\}$ nach Pkt. 2.1.1 charakterisieren. Vergleichsrechnungen ergaben den Zusammenhang Gl.(2.6-6) zwischen der angepassten Standardabweichung σ_{EXCEL} und der Ungleichförmigkeit.

$$\log(U) = \frac{\sigma_{\text{EXCEL}}}{0,6514} \quad (2.6-6)$$

Jede logarithmisch verteilte Verteilung wird durch Gl.(2.6-7)

$$w(d_{50}, d) = \text{erfc}\left(\frac{\lg(d_{50}) - \lg(d)}{0,651 \cdot \lg(U)}\right) \quad (2.6-7)$$

oder Gl.(2.6-8)

$$w(d_{50}, d) = \text{NORMVERT}(\lg(d_{50}); \lg(d); 0,651 \cdot \lg(U); \text{wahr}) \quad (2.6-8)$$

beschrieben.

Die spezifische Oberfläche einer Schüttung Gl.(2.6-24) aus gleichem Material mit der Partikeldichte ρ_{SS} folgt aus der Integration der Kornverteilung über Gl.(2.6-9).

$$O_{\text{Sp}} = \frac{6}{\rho_{\text{SS}}} \cdot \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \frac{\partial w(d)}{d} \quad (2.6-9)$$

2.6.1.3 Idealisierung des porösen Filtermaterials als ideale Kugelschüttung und Rohrbündel

Eine ideale homodisperse Kugelschüttung wird durch deren Kugeldurchmesser d_K , dem sich aus der Lagerungsdichte ergebenden Porosität n_P und der Schichtlänge vollständig beschrieben, Abb. 2.6-4. Dabei hat das Verhältnis der Kugel- bzw. Porenoberflächen (O_R) zum Porenvolumen (V_w) mit dem der realen Schüttung übereinzustimmen

(Äquivalenzkriterium). Alternativ lässt sich über das Äquivalenzkriterium auch ein Bündel von Zylinderporenkanälen mit dem Durchmesser d_p übertragen, Gl.(2.6-10).

$$d_p = \frac{2}{3} \cdot \frac{n_p}{(1-n_p)} \cdot d_w = \frac{4 \cdot z}{O_{sp}} \quad (2.6-10)$$

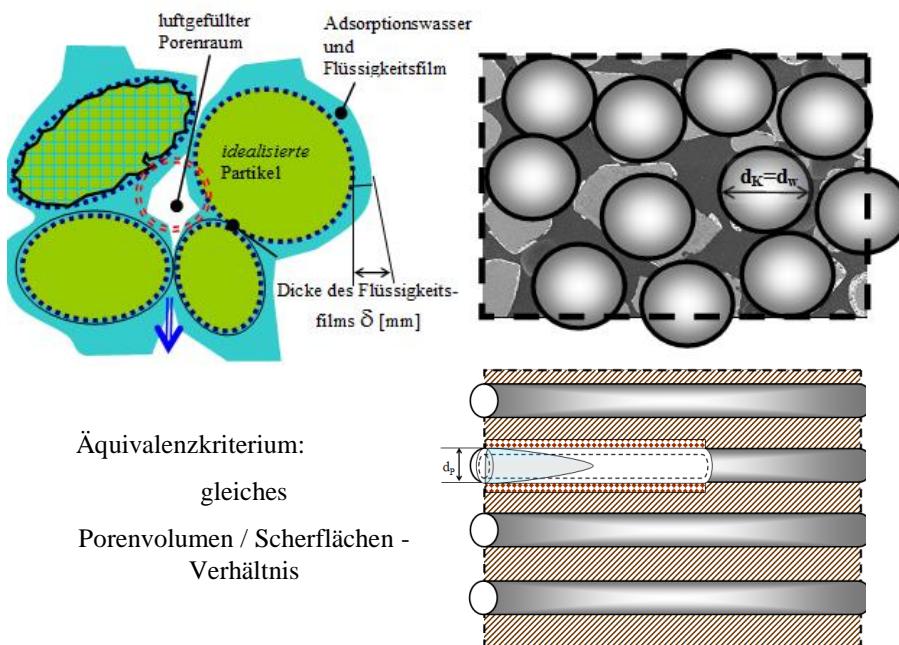


Abb. 2.6-4: Oben: Schema des Poresystems und Überführung in eine äquivalente Kugelschüttung (Gasblasen nicht dargestellt). Unten: Überführung in ein Bündel aus Zylinderporen. In eine Pore ist das Geschwindigkeitsprofil der laminaren Strömung eingezeichnet.

Als Adsorptions-, Adhäsions- bzw. Haftwasser wird der auf dem Partikel unmittelbar anhaftende Flüssigkeitsfilm bezeichnet. Dessen Filmdicke steigt bei abnehmender Elektrolytkonzentration (Ionenstärke). BUSCH et al. (1993) geben für den Übergang vom Adsorptionswasser zur strömenden Lösungsphase einen Bereich um $5 \cdot 10^{-7}$ m ($0,5 \mu\text{m}$) an. Diese stationäre Wasserschicht bildet die Scherfläche zur mobilen Porenlösung. Zwinkelkapillarwasser bezeichnet das Wasser an den Kontaktstellen zwischen den Partikeln. Unebenheiten an der Partikeloberfläche bilden eine die Oberfläche erhöhende *Rauigkeit*. Die Partikeloberfläche ist damit eine fractale Größe. Liegt diese *Rauigkeit* innerhalb der stationären Wasserschicht haben sie keinen Einfluss auf die Scherfläche, nicht aber auf die darunterliegenden diffusiv zugänglichen Grenzflächen. Auf dem mineralischen Korngerüst befinden sich, verbunden mit den Oberflächengruppen verschiedene Beläge, dem *Porenbelag*, Pkt. 2.5.1.

Tab. 2.6-2: Dimensionierung des Filters mit einem porösen (körnigem) Filtermaterial.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Porenvolumen oder Wasservolumen	$V_P = V_W$	m^3, dm^3		
Feststoff-(Probe-)masse	m_{Pr}	kg		
Schütttdichte	ρ_S	kg/dm^3	$\rho_S = \frac{m_{Pr}}{V_R}$	(2.6-11)
Korndichte (Material)	ρ_{SS}			
Porenvolumen	V_P	m^3, dm^3		
Porosität (spezifisches Porenvolumen)	n_P	1	$n_P = \frac{V_P}{V_R}$	(2.6-12)
spezifisches Volumen der Porenlösung (Wasser W)	n_W	1		
spezifisches Porengasvolumen (G)	n_G	1	$n_G = n_P - n_W$	(2.6-13)
Abstandsgeschwindigkeit	v_A	$m/d, m/h$	$v_A = \frac{V_f}{n_P}$	(2.6-14)
Verweilzeit	VWZ	d, h	$VWZ = n_P \cdot t_F$	(2.6-15)
Verweilzeit der Sickerlösung	VWZ_w	d, h	$VWZ_w = n_W \cdot t_F$	(2.6-16)
Anzahl der durchflossenen Porenvolumen	PV	1	$PV = \frac{H}{n_P \cdot L}$	(2.6-17)
Feststoff-(Korn-)dichte	ρ_{SS}	kg/dm^3	$\rho_{SS} = \frac{m_{Pr}}{V_R - V_P} = \frac{\rho_S}{(1 - n_P)}$	(2.6-18)
Phasenverhältnis der Filterschüttung	z	dm^3/kg	$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_P}{\rho_S}$	(2.6-19)
Relativer Siebdurchgang	$w(d)$	1, %		
Kugeldurchmesser	d_K	mm		
Wirksamer Korndurchmesser (Äquivalenter Kugeldurchmesser)	d_w	mm	$f_O = \frac{1}{d_w} = \int_{d_{min}}^{d_{max}} \frac{\partial w(d)}{d}$	(2.6-20)
Formfaktor	f_O	1	$f_O = \frac{d_w}{d_K}$	(2.6-21)
Mittlerer Korndurchmesser (klassischer wirksamer Korndurchmesser)	d_m	mm	$d_m = \frac{d_{10} + d_{90}}{2}$	(2.6-22)
Ungleichförmigkeit	U	1	$U = \frac{d_{60}}{d_{10}}$	(2.6-23)
Spezifische Oberfläche einer Kugelschüttung	O_{Sp}	m^2/kg	$O_{Sp} = \frac{6}{d_w \cdot \rho_{SS}}$	(2.6-24)
Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Phase (Scherfläche)	O_F	m^2/m^3	$O_F = O_{sp} \cdot \rho_S$	(2.6-25)
Konzentration des Stoffes X	c_X	$mmol/L$		
Reaktionsgeschwindigkeit, homogen	r	$mmol/(L \cdot h)$	$r(L, t, c_{X_1}, \dots)$	(2.6-26)

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
kumulierter Stoffdurchgang von X	$n_{\text{spez},X}$	mol/m ² , mmol/m ²	$n_{\text{spez},X} = \int_{t_0}^t (c_X \cdot v_A) \cdot dt$	(2.6-27)
spezifischer Durchsatz	Q_{spez}	L/(kg d)	$Q_{\text{spez}} = \frac{Z_{\text{Filter}}}{t_L} = \frac{Q_F \cdot t_L}{m_{\text{Pr}}}$	(2.6-28)
Filterwiderstand als Druckhöhenverlust	h_f	m WS	$h_f = \frac{\Delta p}{\rho \cdot g}$	(2.6-29)
hydraulische Durchlässigkeitsbeiwert	k_f	m/s, m/h	$k_f = \frac{v_f}{h_f / L}$	(2.6-30)

2.6.1.4 Porenlösungsaustausch

Das Filterbettvolumen entspricht dem Volumen der Filtermaterialfüllung V_R . Der Reaktionsablauf im Filter wird häufig auf die Anzahl durchflossener Bettvolumen BV bezogen, Gl.(2.6-5). Geochemische Simulationsmodelle (PHREEQC) beziehen sich dagegen auf die mobile Lösungsphase, dem ausgetauschten Porenvolumen PV , Gl.(2.6-17). Bei der Betrachtung ungesättigter Systeme ist zur Berechnung der Verweilzeit und der Lösungs- bzw. Porenwasseraustausche für n_P der porenlösungsgefüllte Anteil n_W einzusetzen, Abb. 2.6-4.

In der ungesättigten Sickerströmung wird der Bezug auf die Feststoffmasse über das Phasenverhältnis z Gl.(2.6-19) hergestellt, das die Schüttichte ρ_S Gl.(2.6-11) berücksichtigt und aus dem das Phasenverhältnis z bezüglich der durchflossenen Wassersäule H folgt, Gl.(2.6-31).

$$z = \frac{V_W}{m_{\text{Pr}}} = \frac{H \cdot A_F}{\rho_S \cdot A_F \cdot L} = \frac{H}{\rho_S \cdot L} = \frac{\int_0^t v_f dt}{\rho_S \cdot L} \quad (2.6-31)$$

Eine weitere Kompartimentierung und/oder Erweiterung auf mehrdimensionale Räume ist nach den gleichen Prinzipien mit entsprechender Rechentechnik und unter rapide abnehmender Übersichtlichkeit durchführbar.

2.6.2 Druckverlust in durchströmten porösen Medien als Filterwiderstand

2.6.2.1 Ableitung der Carmann-Kozeny-Gleichung aus der Rohrströmung

Die Rohr- oder Filterströmung erzeugt in skalenübergreifenden Grundwasserleitersystemen den hydraulischen Widerstand im linearen oder Darcy-Bereich, in dem der Druckverlust proportional zum Strömungswiderstand wächst. Der viskose Strömungswiderstand entsteht an der Grenzfläche zur mobilen Phase, die als Scherfläche definiert ist. Im (laminaren) Darcy-Bereich ist dieser von der dynamischen Viskosität ν der mobilen Phase und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Porengerüstkanäle, bei denen sich die stationären Haftwasserschichten gegenseitig überlagern sind nur diffusiv zugänglich und nehmen am advektiven Stofftransport nicht teil. Dazwischen liegt der so genannte prälineare Bereich (Tone, Schluffe) in dem die Diffusion die Durchlässigkeit nichtlinear in Abhängigkeit vom Druckgradienten

bestimmt. Im so genannten postlinearen Bereich beginnt der Übergang in die turbulente Strömung.

Die Strömungsverhältnisse (laminar bis vollturbulent) charakterisiert die Reynoldszahl Re , für die die charakteristische Länge unterschiedliche definiert wird. DAVID (1998) postulierte für Kugelschüttungen den mittleren Poredurchmesser der durchströmten als charakteristische Länge, Gl.(2.6-32).

$$Re = \frac{d_w \cdot v_f}{(1 - n_p) \cdot v} \quad (2.6-32)$$

Der streng laminare Strömungsbereich erstreckt sich bis $Re \leq 10$. Darauf folgt der Übergang zu turbulenten Strömungsverhältnissen. VAUCK & MÜLLER (2000) geben $Re = 20$ als kritischen Wert an.

Der Filterwiderstand von laminar durchflossenen gesättigten Kornschüttungen (Darcy-Bereich), also Sandfiltern, entsteht als Reibungsverlust an den Kornscherflächen, Gl.(2.6-33). Der Umwegfaktor f_L beschreibt den längeren Fließweg beim Umströmen der kugelförmig angenommenen Partikel.

$$h_f = \frac{v_f \cdot L}{k_f} = \left(72 \cdot \frac{v}{g} \cdot f_L^2 \right) \cdot \frac{(1 - n_p)^2}{n_p^3} \cdot \frac{v_f \cdot L}{d_w^2} \quad (2.6-33)$$

mit

$$\text{Erdbeschleunigung} \quad g \quad 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\text{dynamische Viskosität} \quad v \quad 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s} \quad \text{bei } 10^\circ\text{C}$$

$$\text{Umwegfaktor, Tortuosität } f_L \approx 1,44 \quad \text{für ideale Kugelschüttungen}$$

Gl.(2.6-33) ist auch als Carmann-Kozeny-Gleichung bekannt. Anstelle des Filterwiderstandes verwendet die Grundwasserhydraulik das Potenzialgefälle h_f/L , das über den hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwert k_f Gl.(2.6-30) mit der Filtergeschwindigkeit v_f des Grundwassers verknüpft ist, Gl.(2.6-34). Die Porosität kann durch Verdichtung, z. B. beim Rütteln verändert werden.

$$k_f = \frac{g}{72 \cdot v \cdot f_L^2} \cdot \frac{n_p^3}{(1 - n_p)^2} \cdot d_w^2 \quad (2.6-34)$$

Durch Einsetzen der dynamischen Viskosität v bei 10°C und der Erdbeschleunigung g erhält man die Arbeitsgleichung für den Durchlässigkeitsbeiwert des Grundwasserleiters, Gl.(2.6-35).

$$k_{f10} = \frac{1}{\left(2,65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{m/h}} \right)} \cdot \frac{n_p^3}{f_L^2 (1 - n_p)^2} \cdot d_w^2 = \frac{1}{\left(1,178 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{m/h}} \right)} \cdot \frac{n_p}{f_L^2} \cdot d_w^2 \quad (2.6-35)$$

Den Druckverlust der Filterströmung bis in den turbulenten Bereich erweiterten GIMBEL & NAHRSTEDT (2004) mit einem den turbulenten Anteil der Druckverlusthöhe beschreibenden Term k_2 , Gl.(2.6-36). Der mit k_1 beginnende Term beschreibt die laminare Strömung.

$$\frac{h_f}{L} = k_1 \cdot \frac{v}{g} \cdot v_f \cdot \frac{(1-n_p)^2}{n_p^3} \cdot \frac{1}{d_w^2} + \frac{k_2}{g} \cdot v_f^2 \cdot \frac{(1-n_p)}{n_p^3} \cdot \frac{1}{d_w} \quad | \quad k_1 = 150 \text{ und } k_2 = 1,75 \quad (2.6-36)$$

In der Grundwasserhydraulik ist der Turbulenzterm mit der sogenannten Forchheimer-Gleichung äquivalent. Die aus k_1 folgende Tortuosität $f_L = 1,44$ ist geringfügig niedriger als sich für die Umströmung aneinander gereihter Kugeln ($f_L = \pi/2=1,57$) ergibt und damit geometrisch plausibel, Gl.(2.6-37).

$$f_L = \sqrt{\frac{k_1}{72}} = 1,44 \quad (2.6-37)$$

2.6.2.2 Näherungen für den k_f -Wert aus der Grundwasserhydraulik

SZYMCAK et al. (2009) fassten die meisten gängigen numerischen Verfahren zur k_f [m/s]-Bestimmung zusammen, die einen ausgewählten Durchmesser ($d_{\text{Perzentil}}$ [mm]) mit der Ungleichförmigkeit U Gl.(2.6-23) der Kornverteilung miteinander verknüpfen.

- Das Verfahren nach Hazen Gl.(2.6-38) ist anwendbar für Sande mit

$$0,1 < d_{10} < 0,6 \text{ mm}$$

$$k_f = 0,0116 \cdot d_{10}^2 \quad 1 < U < 5 \quad (2.6-38)$$

- Das Verfahren nach Beyer Gl.(2.6-39) ist anwendbar für Sande im Bereich:

$$2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} < k_f < 4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s.}$$

$$k_f = C(U) \cdot d_{10} \quad [\text{m/s}] \quad (2.6-39)$$

mit den numerischen Korrekturfunktionen Gl.(2.6-40) bis Gl.(2.6-42):

$$C(U) = 0,01 \cdot \begin{pmatrix} 1,452405 - 0,321185U + 0,07894U^2 \\ -0,01089U^3 + 0,00075U^4 - 0,00002U^5 \end{pmatrix} \quad 1 < U < 12 \quad (2.6-40)$$

$$C(U) = 0,01 \cdot (0,722 + 0,0092 \cdot (12 - U)) \quad 12 < U < 20 \quad (2.6-41)$$

$$C(U) = 0,000648 \quad U > 20 \quad (2.6-42)$$

Die Hydrogeologie verwendet noch weitere Näherungen, u. a. nach Mallet/Paquan und Seelheim (BUSCH et al. 1993).

Die Berechnung des k_f -Wertes für Kippengrundwasserleiter nach Kaubisch (1986, zit. BILEK 2004) gilt nur für Unterkornanteile ($UT = \text{Anteil} < 0,063 \text{ mm}$) über 10 %.

$$k_f = 10^{0,0005UT^2 - 0,12UT - 3,59} \quad (2.6-43)$$

SZYMCAK et al. (2009) definierte den Feinkornanteil davon abweichend.

Alternativ dazu entwickelten SCHÖPKE et al. (2011a) eine auf Gl.(2.6-36) basierende Näherung für die Berücksichtigung von Feinkorneinlagerungen, Pkt. 2.6.2.4.

Empirisch lassen sich die hydraulischen Eigenschaften eines Grundwasserleiters durch Pumpversuche, den sogenannten Aquifertests ermitteln. Auf Grundlage der Kenntnis der räumlichen Ausdehnung des Grundwasserleiters (Lage, Mächtigkeit, Begrenzungen) und weiterer Randbedingungen (stauende Schichten, gespannte Verhältnisse, Anschlüsse an andere GW-Leiter und Vorfluter) werden die hydraulische Durchlässigkeit, das Speichervermögen (Speicherkoefizient) sowie die Transmissivität (integrale Durchlässigkeit über den gesamten Aquifer oder einer bestimmten Querschnittsfläche) aus den ermittelten Daten berechnet.

2.6.2.3 Hydraulische Wirkung von Abscheidungen/Lösungen im Porensystem

Bei Partikelrückhalt, Mineralabscheidungen und -lösungen verändern sich zwei strömungshydraulisch relevante Parameter, Abb. 2.6-5:

1. Änderung der durchströmbaren Porosität n_p als φ und
2. Änderung der Scherfläche durch fiktive Partikeldurchmesser $d_i(\varphi)$.

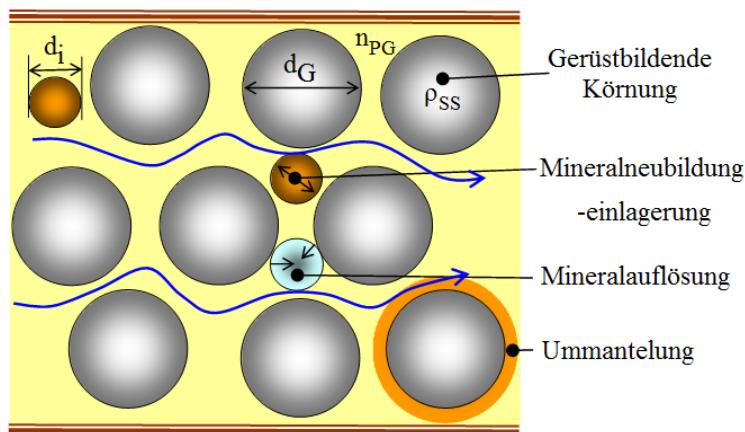


Abb. 2.6-5: Durchströmung einer Kugelschüttung mit Mineralneubildungen und -auflösungen mit der Gerüstporosität n_{PG} und den äquivalenten Kugeldurchmessern des Korngerüstes d_G und der Mineraleinlagerung/-auflösungen d_i .

Modellrechnungen (PHREEQC) beziehen die Mineralphasen auf das Porenwasservolumen [mol/L]. Ausgangszustand ist das Porengerüst $m_{Pr0} = m_G$. Der Raumbedarf von Mineralphasen berechnet sich über deren Molvolumen V_s , das aus der Molmasse M_s und deren Partikeldichte ρ_{ss} folgt, Gl.(2.6-44) und Aus der Summe der einzelnen Stoffeinträge w_i [mmol/kg], deren Molvolumina $V_{s,i}$ (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**) und deren Schüttdensitäten $\rho_{s,i}$ [kg/L] berechnet sich der Volumenanteil φ der Abscheidungen, Gl.(2.6-45).

Tab. 2.6-3.

$$V_s = \frac{M_s}{\rho_{ss}} \quad (2.6-44)$$

Aus der Summe der einzelnen Stoffeinträge w_i [mmol/kg], deren Molvolumina $V_{S,i}$ (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**) und deren Schüttdensitäten $\rho_{S,i}$ [kg/L] berechnet sich der Volumenanteil φ der Abscheidungen, Gl.(2.6-45).

Tab. 2.6-3: Stoffausträgen zugeordnete Minerale und deren Molvolumina. Das Molvolumen von Huminstoffaggregaten (DOC*) wurde geschätzt.

Stoff / Ion	Mineral	V_S
		L/mol
0,5 SO ₄	Pyrit	0,024
Sulfid-S	Mackinawit	0,021
Fe-Bilanz	Eisenhydroxid	0,035
Al	Aluminiumhydroxid	0,032
Mn	Braunstein	0,017
Ca	Calcite	0,037
Mg	Magnesite	0,028
Si	Quarz	0,044
DOC*	hydratisierte Organik	≈ 0,100

$$\varphi = \sum V_{S,i} \cdot \rho_{S,i} \cdot w_i \quad [L/L] \quad (2.6-45)$$

Daraus folgt die Porenraumveränderung mit der am Anfang unbeladenen Gerüstporosität $n_{PG} = n_{P0}$, Gl.(2.6-46).

$$n_P = n_{PG} + \varphi \quad (2.6-46)$$

Den Partikeln wird ein das Oberflächen/Volumen-Verhältnis beschreibender Partikel-durchmesser d_i zugeschrieben. Dieser fiktive äquivalente Kugeldurchmesser jeder abgeschiedenen Phase i beschreibt die Veränderung der Oberfläche im Verhältnis zur Porenraumbelegung, was bedeutet:

$d_i >> d_G$ Kornummantelung: Die Scherfläche bleibt etwa konstant.

$d_i << d_G$ Es werden sehr kleine Partikel eingelagert oder an die Oberfläche angelagert. Die so erzeugte hydrodynamische Rauigkeit vergrößert die Scherfläche.

$d_i < 0$ entspricht einer Abnahme der Scherfläche, z. B. durch Auflösung oder Verfüllung von *Porenwickeln*.

Belagbildende oder lösende Behandlungsprozesse, wie die autokatalytische Enteisenung/Entmanganung, die Entsäuerung über alkalische Materialien oder Biofilmbildungen lassen sich als Ummantelung annähernd mit dem Verhältnis $d_i >> d_G$ beschreiben. Unter Berücksichtigung der Porenraum- und Scherflächenänderung folgt aus Gl.(2.6-36) der laminare Filterwiderstand Gl.(2.6-47).

$$h_f = \left(72 \frac{v}{g} \cdot f_L^2 \right) \cdot v_f \cdot L \cdot \frac{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \varphi)^2}{n_p^3 \cdot (1 - \varphi)^3} \cdot \left(\frac{1}{d_G} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right)^2 \quad (2.6-47)$$

2.6.2.4 Berücksichtigung des Feinkornanteils UT über dessen Porenraumbelegung

Die Feinkornfraktion liegt als Trockenmasseanteil UT [Masse %] mit einem aus der Schwemmanalyse abgeleiteten mittleren Partikeldurchmesser d_{UT} vor. Die Adsorptionswasserschicht um $\delta = 0,5 \mu\text{m}$ gehört zum *stationären Partikelvolumen*. Die stationäre Wasserschicht um die Partikel ist von deren Oberflächenchemismus und der Zusammensetzung der Porenlösung abhängig, ähnlich dem Quellverhalten. Aus der Trockendichte der Feinkornminerale ρ_{ss} und dem Volumen der sie umgebenden ruhenden Wasserschicht (δ) berechnet sich die hydraulisch wirksame Dichte ρ_{UT} des Unterkorns, Gl.(2.6-48).

$$\rho_{UT} = \frac{\rho_{ss} \cdot \frac{\pi}{6} d_{UT}^3}{\frac{\pi}{6} \cdot (d_{UT} + \delta)^3} = \rho_{ss} \cdot \left(\frac{d_{UT}}{d_{UT} + \delta} \right)^3 \quad (2.6-48)$$

Bezüglich des Korngerüstes blockiert das Feinkorn den Porenanteil φ , wobei von der Schüttichte $\rho_{s,G}$ und die Gerüstporosität n_{PG} der Feinkornanteil abgezogen werden muss. Daraus folgt nach Gl.(2.6-45) der blockierte Porenraumanteil φ , Gl.(2.6-49).

$$\varphi_{UT} = \frac{V_{UT}}{V_{PG}} = \frac{m_{Pr,G} \cdot \frac{UT}{\rho_{UT}}}{n_{PG} \cdot V_R} = \frac{UT}{n_{PG}} \cdot \frac{\rho_{s,G}}{\rho_{UT}} \quad (2.6-49)$$

Da der Fein- oder Unterkornanteil UT meist aggregiert an den Kornoberflächen oder als Pseudopartikel vorliegt, wird die Vergrößerung der Scherfläche durch das Feinkorn als vernachlässigbar angenommen und nur die zusätzliche Porenraumbelegung durch das Feinkorn berücksichtigt werden, Gl.(2.6-50).

$$k_f \approx \frac{g}{72 \cdot v \cdot f_L^2} \cdot \frac{n_{PG}^3 \cdot \left(1 - \frac{UT}{n_{PG}} \frac{\rho_s}{\rho_{UT}} \right)^3}{\left(1 - n_{PG} + UT \cdot \frac{\rho_s}{\rho_{UT}} \right)^2 \cdot d_G^2} \quad (2.6-50)$$

Von den gleichen Voraussetzungen gehen WANG et al. (2021) für Ton- und Schluffdurchlässigkeiten aus, wobei sie deren Porenverhältnisse exakter berücksichtigen.

2.6.3 Stoffbilanzen einer Filterstrecke

2.6.3.1 Analytische Lösung der eindimensionalen Bilanzgleichung für einen Tracer

Die aus der allgemeinen Bilanzgleichung abgeleitete partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung mit dem longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_L [m^2/s] ist für die eindimensionale Filterströmung in einem porösen System mit der Abstandsgeschwindigkeit v_A und mit dem Reaktionsvektor r als Quell/Senkenterm gültig, Gl.(2.6-51).

$$\dot{c} = \left(\frac{\partial}{\partial t} c \right)_L = \frac{v_f}{n_p} \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + \frac{\partial c}{\partial L} \left(D_L \cdot \frac{\partial c}{\partial L}(c) \right) + r(\bar{c}) = v_A \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + D_L \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial L^2} + r(\bar{c}) \quad (2.6-51)$$

RAUSCH et al. (2002) zitieren deren analytische Lösung ohne Reaktion und unter Vorgabe der Sprungfunktion als Anfangsbedingung am Zulauf, die das Verweilzeitverhalten einer Fließstrecke beschreibt, Gl.(2.6-52).

$$(L=0, t=0) \Rightarrow t_0 = 0 \quad (2.6-52)$$

Zum Zeitpunkt $t = t_0$ wird der Zulaufstrom bei $L = 0$ mit der Konzentration c_0 durch einen gleich großen Strom mit konstanter Konzentration c_1 ersetzt, der die im Reaktor vorhandene Lösung *verdrängt* oder umgekehrt eine tracerhaltige Porenlösung durch einen tracerfreien Strom austauscht, Gl.(2.6-53) und Abb. 2.6-6 links.

$$c(t) = \begin{cases} c_0 & \text{für } t < t_0 \\ c_1 & \text{für } t \geq t_0 \end{cases} \quad (2.6-53)$$

Alternativ kann auch ein Tracerimpuls in den Zulauf gegeben werden. Die den Impuls beschreibende *Dirac-Funktion* stellt die differenzierte Sprungfunktion dar, bei der der Tracer in einer infinitesimal kurzen Zeit zugegeben wird, Gl.(2.6-54) und Abb. 2.6-6 rechts.

$$c(x, t=0) = \frac{\Delta n}{A_F} \cdot \delta(x) \quad \Delta n = \text{zugegebene Stoffmenge} \quad (2.6-54)$$

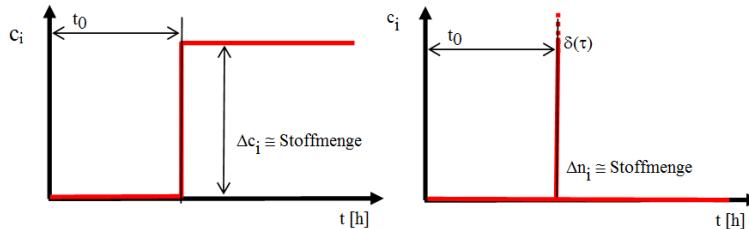


Abb. 2.6-6: Sprung- und Dirac-Funktion am Filterzulauf aus der das Verweilzeitverhalten abgeleitet wird (RAUSCH et al. 2002).

Die analytische Lösung $F(t)$ von Gl.(2.6-51) als System-*output* beschreibt das Verweilzeitspektrum mit der Verweil- oder Durchbruchszeit t nachdem der Konzentrationssprung die Fließstrecke L passiert hat, Gl.(2.6-55). Darin enthalten ist das Gauß'schen Fehlerintegral mit der Varianz σ^2 , Gl.(2.6-56).

$$F(t) = c(L, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_A \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (2.6-55)$$

mit

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.6-56)$$

Die Lösung für die Anfangsbedingung Dirac-Funktion enthält die Gauß-Funktion, Gl.(2.6-57).

$$c\left(\frac{L}{v_A}, t\right) = c(t_0, t) = \frac{\Delta n}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{v_A^2 \cdot (t_0 - t)^2}{2 \cdot D \cdot t}\right) \quad (2.6-57)$$

Ohne Reaktionsterm wird die Massenbilanz im Reaktor gewahrt, obwohl der Konzentrationssprung am input über Dispersionsvorgänge *verschmiert* wird, wobei die im input zugegebene Stoffmenge ohne Reaktionen am output wieder integral ausgegeben wird. Die Dispersion ist bei näherungsweiser Kolben-/Pfropfenströmung für einen vorgegebenen Weg unabhängig von der Fließzeit und ist als Dispersivität α_L eine charakteristische Eigenschaft des porösen Mediums, Gl.(2.6-58).

$$\alpha_L = \frac{n_p \cdot D_L}{f_L \cdot v_f} \quad (2.6-58)$$

Mit den Zusammenhängen Gl.(2.6-59).

$$\begin{aligned} L &= v_A \cdot t = n_p \cdot v_f \cdot t \\ D_L &= \alpha_L \cdot v_A \end{aligned} \quad (2.6-59)$$

Reaktionen können auch Konzentrationssprünge auslösen, die anschließend durch die Filterstrecke migrieren. Die Sprungfunktionen stellen in diesen Fällen partikuläre Lösungen der eindimensionalen allgemeinen Bilanzgleichung Gl.(2.6-51) dar, die Bestandteil der gesamten Lösung sind.

2.6.3.2 Beschreibung durch EXCEL-Funktionen

Die eindimensionalen Lösungen ohne Reaktion enthalten die Gaußverteilung oder ihr Integral. Bei der Auswertung von Konzentrationsverläufen mit EXCEL werden auch die darin verfügbaren Funktionen NORM.VERT() verwendet, Gl.(2.6-60).

wf = wahr: Gaußverteilung,

wf = falsch: integrierte Gaußverteilung als Fehlerintegral, Gl.(2.6-56).

$$\text{NORM.VERT}(t; t_0; \sigma_t \cdot \sqrt{t}; wf = \text{falsch}) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot t \cdot \sigma_t^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(t_0 - t)^2}{2 \cdot \sigma_t^2 \cdot t}\right) \quad (2.6-60)$$

Unter Verwendung der mit Excel ermittelten Varianzen folgt für den longitudinalen Dispersionskoeffizienten Gl.(2.6-61),

$$D_L = \alpha_L \cdot v_A = v_A^2 \cdot \sigma_{t,\text{Excel}}^2 = v_A \cdot \sigma_{H,\text{Excel}}^2 \quad (2.6-61)$$

sowie für die Dispersivität α_L (SCHÖPKE et al. 2020) Gl.(2.6-62).

$$\alpha_L = v_A \cdot \sigma_{t,\text{Excel}}^2 = \sigma_{H,\text{Excel}}^2 \quad (2.6-62)$$

2.6.3.3 Zusammensetzung von Konzentrationsverläufen aus Sprungfunktionen

Über die Anpassung von Konzentrationsverläufen durch eine Summe von Sprungfunktionen mit den jeweiligen Parametersätzen (Δc_i , t_i , σ_i) lässt sich dieser

glätten (Pkt. 2.1.1). Die ermittelten einzelnen Sprungfunktionen werden anschließend bestimmten Veränderungen der Randbedingungen zugeordnet, Abb. 2.6-7. Für die Bilanzierung wird anschließend der geglättete Konzentrationsverlauf in die flächengleiche Summe von Rechteckfunktion transformiert, Gl.(2.6-63).

$$c(t) = c_0 + \sum_i \Delta c_i \cdot \begin{cases} 0 & |t < t_i| \\ 1 & |t \geq t_i| \end{cases} \quad (2.6-63)$$

Diese Verfahrensweise wird am Beispiel des Calciumkonzentrationsverlaufes der Grundwassersanierungsmaßnahme an der Ruhlmühle (Pkt.1.3.7.6) demonstriert, Abb. 2.6-7.

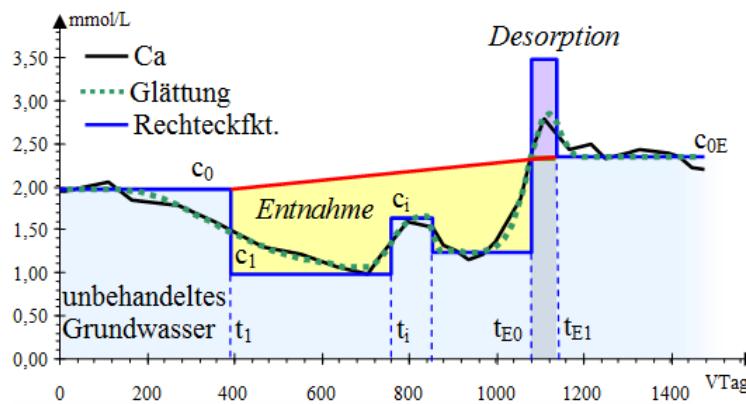


Abb. 2.6-7: Calciumkonzentrationsverlauf im Grundwasserabstrom nach mikrobieller Sulfatreduktion (schwarz), über angepasste Sprungfunktionen (nicht eingezeichnet), geglättet (grün gepunktet) und in eine Summe von Rechteckfunktionen (blau) transformiert. Die Versuchszeit wird ab dem Beginn der Maßnahme als VTag [d] angegeben. Die t_i entsprechen dabei dem jeweiligen i-ten Ereigniszeitpunkt, an dem sich die Konzentration in der transformierten Rechteckfunktion um Δc_i sprunghaft ändert. Die Fläche unter der Rechteckfunktion ist hellblau unterlegt und die Zunahme der Calciumkonzentration während der Maßnahme rot interpoliert. Die gelbe Fläche repräsentiert die effektiv aus dem Grundwasserstrom entnommene Calciummenge, SCHÖPKE et al. (2020).

Während der langsamen Einarbeitung sinkt die Calciumkonzentration durch Austausch adsorbierten Eisen(II) gegen gelöstes Calcium idealisiert von c_0 auf c_1 zum Zeitpunkt t_1 . Änderungen in der Prozessführung erscheinen als weitere Sprünge (t_i , c_i). Nach Beendigung der Untergrundreaktionen strömt wieder Eisen(II)-reiches Wasser zu und verdrängt adsorbiertes Calcium, was den idealisierten Calciumpeak zwischen t_{E0} und t_{E1} auslöst, Abb. 2.6-7.

Die aus dem Grundwasserstrom entnommene Calciummenge Δn_{Reakt} [mol] entspricht bei konstanter Abstandsgeschwindigkeit der gelben Fläche in Abb. 2.6-7 als Differenz zwischen Zulauf und dem Messpunkt, Gl.(2.6-64).

$$\Delta n_{\text{Reakt}}(t_1; t_E) = n_P \cdot A_F \cdot v_A \cdot \left(\frac{(c_1 + c_{0E})}{2} \cdot (t_{E0} - t_1) - \sum_{i=1}^E ((t_{i+1} - t_i) \cdot c_i) \right) \quad (2.6-64)$$

Bei veränderlicher Abstandsgeschwindigkeit ist die Bilanzierung über die durchgeflossene Wassersäule H durchzuführen, Gl.(2.6-4).

2.6.3.4 Retardation von Konzentrationssprüngen durch Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix

Während ein migrierender Konzentrationssprung sich zunehmend verbreitert, d. h. seine Varianz σ zunimmt, bewegt sich der transformierte Rechtecksprung t_i bzw. H_i Gl.(2.6-4) mit der jeweiligen Abstandsgeschwindigkeit v_{Ai} durch die Fließstrecke und lässt sich für die durchflossene Wassersäule H_i bilanzieren.

Anfangsbedingungen:

$$t=0 \Rightarrow H=0$$

$$L > 0 \Rightarrow c = c_1$$

$$L = 0 \Rightarrow c = c_0$$

Bei konstanter Filtergeschwindigkeit v_f verändert die zugeführte Stoffmenge n_{zu} den Stoffinventar der Stromröhre, Gl.(2.6-65).

$$n_{zu}(t) = c_0 \cdot H(t) \cdot A_F = c_0 \cdot v_f \cdot t \quad (2.6-65)$$

Gleichzeitig strömt die im Gleichgewicht mit der Festphase befindliche Porenlösung mit der Ablaufkonzentration c_1 ab, Gl.(2.6-66).

$$\Delta n = (c_0 - c_1) \cdot H(t) \cdot A_F \quad (2.6-66)$$

Die Speicherkapazität des Reaktors setzt sich zusammen aus dem

- Lösungsvolumen, berechnet aus Reaktorlänge L , Querschnittsfläche A_F und der Porosität n_p ,

sowie und den

- volumenbezogenen Kapazitäten des Materials $q_v(c_0)$ und $q_v(c_1)$.

Unter deren Berücksichtigung folgt für die Stoffbilanz Gl.(2.6-67).

$$\Delta n = (c_0 - c_1) \cdot L \cdot n_p \cdot A_F + (q_v(c_0) - q_v(c_1)) \cdot L \cdot A_F \quad (2.6-67)$$

Über den Rechteckkonzentrationssprung integriert erfolgt beim Erschöpfen der Speicherkapazität nach dem Fließweg L der verzögerte Durchbruch $c_0 \Rightarrow c_1$, wieder als Rechteckfunktion, Gl.(2.6-68) und Gl.(2.6-69).

$$H(t = \text{Durchbruch}) = L \cdot n_p + \left(\frac{q_v(c_0) - q_v(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) \cdot L = v_f \cdot t \quad (2.6-68)$$

$$\frac{H(t = \text{Durchbruch})}{t} = v_A \cdot \left(n_p + \left(\frac{q_v(c_0) - q_v(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) \right) = v_f \quad (2.6-69)$$

Der Quotient zwischen der theoretischen Geschwindigkeit der mobilen Phase und der Abstandsgeschwindigkeit der Durchbruchsfront ist als Retardation R_F definiert.

In dieser Definition wird R_F auf das Reaktorleervolumen bezogen, weil das Porenvolumen nicht exakt bekannt ist. Aus den Parametern der Konzentrationssprünge lassen sich die Kapazitätsgrößen berechnen, Gl.(2.6-69) und Gl.(2.6-70).

$$\frac{\Delta q_v}{\Delta c} = \left(\frac{q_v(c_0) - q_v(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) = R_F - n_p \quad (2.6-70)$$

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = n_p + \left(\frac{q_v(c_0) - q_v(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L} \quad (2.6-71)$$

Der R_F -Wert nichtreaktiver Tracer entspricht der durchströmten Porosität n_p . Die Adsorptionskapazität reaktiver Tracer lässt sich aus dem Vergleich mit der Retardation des nichtreaktiven Tracers abschätzen, Gl.(2.6-71) oder differenziell betrachtet Gl.(2.6-72).

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = n_p + \frac{\partial q_v}{\partial c} = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L} \quad (2.6-72)$$

Gewöhnlich wird Retardation als R_F^* auf Basis der Abstandsgeschwindigkeit definiert, bei der die Porosität unberücksichtigt bleibt, Gl.(2.6-73).

$$R_F^* = \frac{t(\text{Durchbruch})}{VWZ} = \frac{n_p \cdot H(\text{Durchbruch})}{L} = n_p \cdot R_F \quad (2.6-73)$$

Unter Berücksichtigung des Phasenverhältnisses z Gl.(2.6-19) lassen sich massebezogene Kapazitätsfunktionen einsetzen, Gl.(2.6-74).

$$\frac{\Delta q_m}{z \cdot \Delta c} = \left(\frac{q_m(c_0) - q_m(c_1)}{z \cdot (c_0 - c_1)} \right) = R_F - n_p \quad (2.6-74)$$

Die R_F -Werte migrierender Stoffe sind bei idealen Gleichgewichten und Ausschluss irreversibler Reaktionen fließwegunabhängig und können sowohl aus Messdaten als auch Simulationen (PHREEQC) aus den transformierten Konzentrationsdurchbrüchen ermittelt werden. Damit lassen sich Modelle an Monitoringdaten anpassen/kalibrieren.

2.6.3.5 Durchströmte Kreislaufreaktoren und Differenzialfilter

Das zu betrachtende System besteht aus einem durchströmten Mischreaktor mit dem Durchfluss Q_{MR} , von dem ein Teilstrom Q_R im Kreislauf durch einen Filter geleitet wird. Im Filter wird die Konzentration um Δc verändert, Abb. 2.6-8.

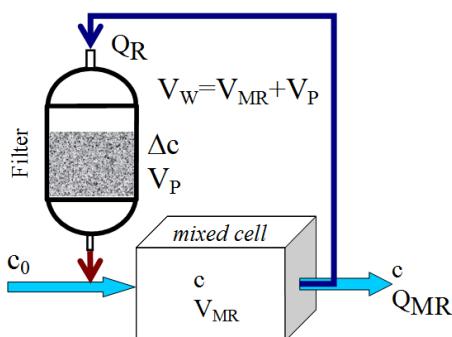


Abb. 2.6-8: Durchströmter Kreislaufreaktor mit Filter als Differenzialreaktor.

Die Stoffbilanz setzt sich aus Teilströmen Kreislauf Q_R und Durchfluss Q_{MR} zusammen, Gl.(2.6-75).

$$\frac{\partial}{\partial t} n = \dot{n} = Q_{MR} \cdot c_0 + Q_R \cdot (c + \Delta c) - Q_R \cdot c - Q_{MR} \cdot c \quad (2.6-75)$$

Das Systemwasservolumen V_w (Tab. 2.6-1 und Tab. 2.6-2) umfasst das Volumen Mischreaktors V_{MR} und das Porenvolumen des Filters V_P , (Abb. 2.6-8). Die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung wird auf das Wasservolumen V_w normiert, Gl.(2.6-76).

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{n}{V_w} = \dot{c} = \frac{Q_{MR} \cdot c_0 + Q_R \cdot \Delta c - Q_{MR} \cdot c}{V_w} = \frac{Q_{MR}}{V_w} \cdot (c_0 - c) + \frac{Q_R}{V_w} \cdot \Delta c \quad (2.6-76)$$

Die Volumenstromquotienten werden durch die Raumzeiten des Systems bzw. der Verweilzeit VWZ im Filter ersetzt, Gl.(2.6-77).

$$t_{MR} = \frac{V_w}{Q_R} \quad (2.6-77)$$

Daraus folgt für die Konzentrationsänderung Gl.(2.6-78).

$$\dot{c} = \frac{Q_{MR}}{Q_R} \cdot \frac{(c_0 - c)}{t_{MR}} + \frac{\Delta c}{t_{MR}} \quad (2.6-78)$$

In einem Differenzialfilterkreislauf lässt sich die Konzentrationsdifferenz Δc annähernd über die Reaktionsgeschwindigkeit im Filter $r_f(c)$ definieren, Gl.(2.6-79),

$$\Delta c \approx r_f(c) \cdot VWZ \quad (2.6-79)$$

woraus Gl.(2.6-80) folgt.

$$\dot{c} = \frac{Q_{MR}}{Q_R} \cdot \frac{(c_0 - c)}{t_{MR}} + r_f(c) \cdot \frac{VWZ}{t_{MR}} \quad (2.6-80)$$

- Spezialfall $Q_{MR} = 0$: Kreislaufreaktor ohne Durchfluss

Die Konzentrationsänderung wird zeitlich entsprechend dem Verweilzeit/Raumzeit-Verhältnis verzögert, Gl.(2.6-81).

$$\dot{c} = \frac{VWZ}{t_{MR}} \cdot r_f(c) \quad (2.6-81)$$

Das ermöglicht schnelle Reaktionen im Filter zeitlich gespreizt zu untersuchen.

- Spezialfall stationärer Betrieb: Chemostat

Im stationären Betrieb stellt sich eine konstante Konzentration c_{stat} ein, bei der der Stoffaustausch durch den Durchfluss gleich der Konzentrationsänderung durch die Reaktion ist, Gl.(2.6-82).

$$c_{\text{stat}} = \frac{Q_R}{Q_{\text{MR}}} \cdot \text{VWZ} \cdot r_f(c_{\text{stat}}) + c_0 \quad (2.6-82)$$

Umgekehrt lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus der stationären Konzentration c_{stat} und den Randbedingungen ermitteln, Gl.(2.6-83).

$$r_f(c_{\text{stat}}) = \frac{Q_{\text{MR}}}{Q_R} \cdot \frac{(c_{\text{stat}} - c_0)}{\text{VWZ}} \quad (2.6-83)$$

Das wird auch als Chemostatprinzip bezeichnet.

2.6.4 Heterogene Reaktionen an Partikeln

2.6.4.1 Transportkontrollierte Reaktionen an Partikeloberflächen

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit an Grenzflächen zwischen einer flüssigen und einer festen Phase über die Diffusion durch einen ruhenden Grenzfilm der Länge δ kinetisch limitiert, werden diese als *transportkontrolliert* bezeichnet, (Abb. 2.6-9). Die Filmdiffusion zwischen der Phasengrenzfläche mit der Konzentration c_s und der Konzentration in der freien Lösung (*bulk*) c bestimmt den Stoffstrom als oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_o [mol/(m²s)], Gl.(2.6-84). Wenn die Reaktion im Partikelinneren (mikroporös oder gelförmig) abläuft, bestimmt auch die Korndiffusion die Oberflächenkonzentration c_s .

Verläuft die Reaktion an der Oberfläche langsamer als die Diffusion, also reaktionskontrolliert, nähert sich die Oberflächenkonzentration c_s der Lösungskonzentration an ($c_s \approx c$).

Zwischen den Grenzfällen der transport- und reaktionskontrollierten stellt sich eine von beiden Mechanismen gebildete Oberflächenkonzentration c_s ein.

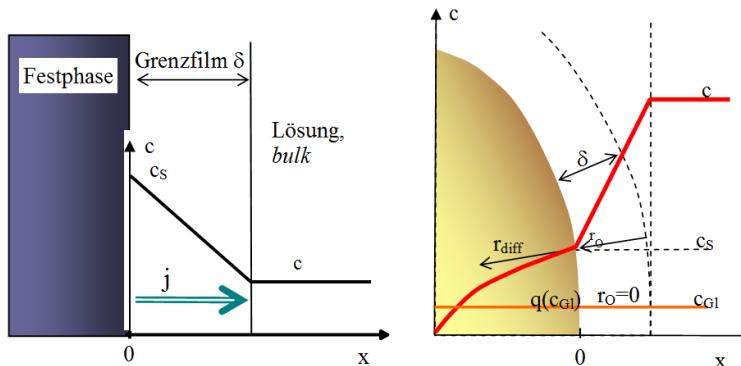


Abb. 2.6-9: Links: Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche mit der Oberflächenkonzentration c_s und der Ortskoordinate x . Rechts: zweifaches Diffusionsproblem an einem mikroporösen Adsorptionsmittelkorn.

$$r_o = D_f \cdot \frac{(c_s - c)}{\delta} \quad (2.6-84)$$

Der Stoffstrom r_o [mol/(m²s)] von transportkontrollierten Reaktionen wird auf die reaktive Oberfläche normiert, der vom Konzentrationsgradienten und dem Diffusionskoeffizienten bestimmt wird, Gl.(2.6-85). Bei Lösungs-/Fällungsreaktionen

ist c_s nahe, bzw. gleich der Sättigungskonzentration des sich lösenden/gefälltten Minerals. Der molekulare Diffusionskoeffizient und die strömungsabhängige Filmdicke werden im Stoffübergangskoeffizienten β zusammengefasst, Gl.(2.6-85).

$$\beta = \frac{D_f}{\delta} \quad (2.6-85)$$

Damit hängt Stoffübergangskoeffizient β vom Strömungszustand, also der Reynoldszahl Re ab. Die für den laminaren bis an den turbulenten Strömungsbereich in körnigen Medien bekannten dimensionslosen Korrelationen für Teilbereiche fasste SCHÖPKE (2007) in einer bereichsübergreifenden Berechnungsvorschrift zusammen. Bezogen auf die Masse m_{Pr} einer Filterschicht mit der spezifischen reaktiven Oberfläche $O_{Sp,r}$ folgt für deren Reaktionsgeschwindigkeit $r(c)$ Gl.(2.6-86).

$$r(c) = O_{Sp,r} \cdot m_{Pr} \cdot \beta \cdot (c_s - c) \left[\frac{m^2}{kg} \cdot kg \cdot \frac{m}{s} \cdot \frac{mol}{m^3} \right] = \left[\frac{mol}{s} \right] \quad (2.6-86)$$

Ist die spezifische Oberfläche nicht bekannt, wird der auf die Probemasse bezogene Stoffübergangskoeffizient β_m verwendet, Gl.(2.6-87),

$$\beta_m = O_{Sp,r} \cdot \beta \left[\frac{m^3}{s \cdot kg} \right] \quad (2.6-87)$$

bzw. Gl.(2.6-88)

$$\beta_m = O_{Sp,r} \cdot F_O \left(\frac{c_r}{c_{r0}} \right) \cdot \beta \quad (2.6-88)$$

Unter bekannten Strömungsbedingungen lässt sich über Gl.(2.6-88) im Zusammenhang mit Gl.(2.6-87) die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Festphasenumsatz verfolgen. Diese Prozesse wurden den Simulationsrechnungen zur Auflösung von Gipspartikeln in Sanden eingesetzt, Pkt. 8.5.

2.6.4.2 Einstellung von Grenzflächengleichgewichten in durchströmten porösen Medien

Unter konstanten Randbedingungen nähert sich die Lösungskonzentration exponentiell-asymptotisch der Oberflächenkonzentration an. Die Geschwindigkeit der Konzentrationsannäherung wird auf die Porenlösung bezogen, Gl.(2.6-89).

$$\frac{r(\Delta c)}{\Delta c} = - \frac{O_{Sp,r} \cdot m_{Pr} \cdot \beta}{n_p \cdot V_R} \left[\frac{m^2}{kg} \cdot kg \cdot \frac{m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \right] = \left[\frac{1}{s} \right] \quad (2.6-89)$$

Bestimmte Integration der zeitlich-exponentiellen Annäherung der Konzentrationsdifferenz Δc an die Oberflächenkonzentration c_s im durchströmten Filter ergibt Gl.(2.6-90).

$$\int_{\Delta c(0)}^{\Delta c(t)} \frac{r(\Delta c)}{\Delta c} \cdot d\Delta c = - \int_0^t \frac{O_{Sp} \cdot m_{Pr} \cdot \beta}{n_p \cdot V_R} \cdot dt \quad (2.6-90)$$

Die exponentielle Einstellung wird vorteilhaft über eine Halbwertszeit $t(1/2)$ angeben, Gl.(2.6-91).

$$\ln\left(\frac{\Delta c(t)}{\Delta c(t=0)}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{O_{Sp} \cdot m_{Pr} \cdot \beta}{n_p \cdot V_R} \cdot t(1/2) \quad (2.6-91)$$

Die Zeitkonstante λ_t ist dagegen weniger anschaulich, Gl.(2.6-92).

$$t(1/2) = \frac{\ln(2)}{\lambda_t} = \ln(2) \cdot \frac{n_p \cdot V_R}{O_{Sp} \cdot m_{Pr} \cdot \beta} \quad (2.6-92)$$

In der Filterströmung lässt sich alternativ auch eine Halbwertslänge $L(1/2)$ angeben Gl.(2.6-93).

$$L(1/2) = \ln(2) \cdot \frac{v_f \cdot V_R}{O_{Sp} \cdot m_{Pr} \cdot \beta} \quad (2.6-93)$$

2.6.4.3 Transportkontrollierte Reaktionsverläufe

Reaktive Partikel können auf unterschiedliche Weise mit der Porenlösung wechselwirken. Dabei beeinflussen sich verändernde Partikelloberflächen, mögliche Ummantelungen oder Abtransport von Produkten den Reaktionsverlauf. Die Reaktionstechnik unterscheidet in das

PCM progressive Konversionsmodell (progressive conversion model)
und das

SCM Schrumpfkornmodell (shrinking core model)
(FARAJI et al. 2020).

Beim PCM ermöglicht die vernachlässigbare Korndiffusion die Reaktion über das gesamte Volumen der Feststoffpartikel. Der Austrag wird durch Filmdiffusion bei abnehmender Innenkonzentration bestimmt.

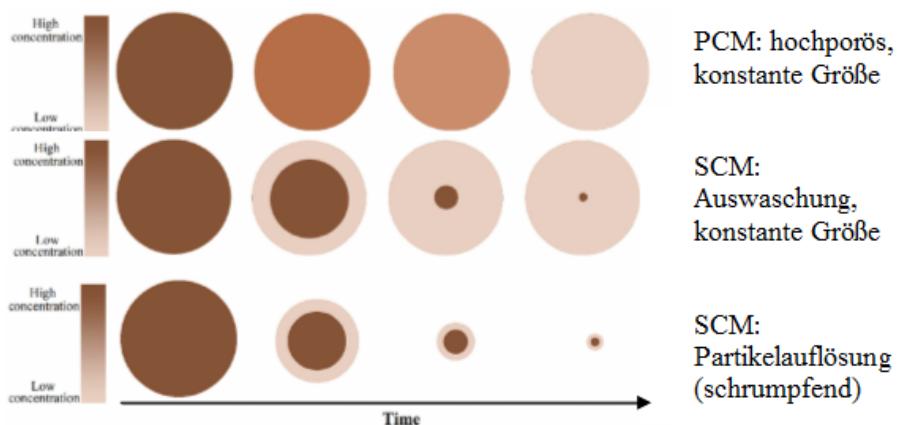


Abb. 2.6-10: Modellansätze für den Stoffaustrag aus Partikeln, bzw. deren Lösung (FARAJI et al. 2020).

Bei den SCM-Ansätzen verlagert sich die Reaktion nach Innen, wodurch ein wachsender Mantel bei schrumpfender Übergangsoberfläche die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend bestimmt. Der durchzudiffundierende Mantel kann dabei auch aus Reaktionsprodukten bestehen. Bei Auflösungsvorgängen entfällt dieses Diffusionshindernis bis auf den wässrigen Lösungsfilm δ (Filmkinetik), Abb. 2.6-10. Betrachtet wird dazu ein idealisiert kugelförmiges reaktives Materialkorn mit dem Durchmesser d_w in das eine abgrenzbare Reaktionsfront $\delta > 0$ bis zur Kornmitte eindringt oder das durch Reaktionsprodukte um $\delta < 0$ ummantelt wird, Abb. 2.6-11, Tab. 2.6-4.

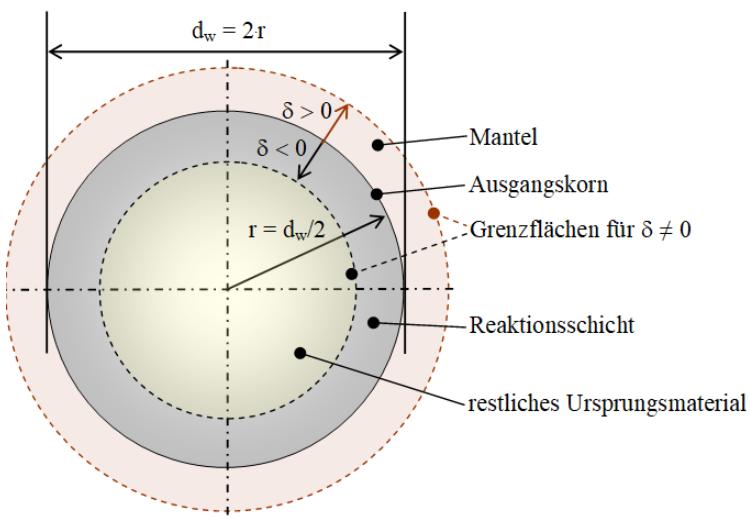


Abb. 2.6-11: Schnitt durch einen als Kugel idealisierten reaktiven Partikel mit dem Anfangsdurchmesser $2r$, der eindringenden Reaktionsschicht als $\delta > 0$ und der Ummantelung als $\delta < 0$, sowie den zugehörigen variierenden Grenzflächen.

Tab. 2.6-4: Definitionen für reaktive Partikel in Filterschüttungen

Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
c_r	mmol/kg	Feststoffkonzentration der Partikel im Korngerüst	(2.6-94)
M_r	g/mol	Molmasse der reaktiven Partikel	(2.6-95)
O_{reakt}	m^2	reaktive Partikelloberfläche im Korngerüst	(2.6-96)
$O_{spez,r}$	m^2/kg	spezifische Oberfläche der reaktiven Partikel	(2.6-97)
d_r	mm	reaktiver Partikeldurchmesser ($U=1$)	(2.6-98)
c_K	$1/dm^3$	Konzentration reaktiver Partikel (Körner)	(2.6-99)
δ	mm, μm	Grenz- oder Mantelschichtdicke	(2.6-100)
F_o	1	Oberflächenfunktion	(2.6-108)
n_p	1	Porosität der gesamten Schüttung	(2.6-12)
ρ_s	kg/dm^3	Schütteldichte	(2.6-11)

Für die Porositätsänderung φ gilt unter der Voraussetzung eines sterisch stabilen Korngerüstes die Konvention Gl.(2.6-45):

$$\begin{aligned}\delta < 0 \quad => \quad \varphi < 0 &\quad \text{eindringende Reaktionsfront bzw. Auflösung} \\ \delta > 0 \quad => \quad \varphi > 0 &\quad \text{Ummantelung}\end{aligned}$$

Es wird weiterhin vereinbart:

- Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion läuft an der Front ($0,5 d_w - \delta$) ab. Das betrifft sowohl das Eindringen in das Korninnere als auch die Mantelbildung nach außen.
- Ausgangsstoffe und/oder Reaktionsprodukte stehen im diffusiven Austausch mit der Außenlösung. Je nach Schicht/Durchmesser-Verhältnis gilt ein sphärischer Diffusionsansatz oder es genügt der lineare Ansatz.
 - Außenlösung (bulk), Mantel, Reaktionsschicht und Korn können eigene Diffusionskoeffizienten zugeschrieben werden.
 - Beim Spezialfall *Auflösung* nimmt die Reaktionsschicht die Eigenschaften der Außenlösung (*bulk*) an.
- Beim Eindringen einer Reaktionsfront vermindern sich das verbliebene Volumen und die Grenzfläche der eindringenden Front. Die Partikel werden kugelsymmetrisch kleiner.
- Der Umsatz ist proportional zur sich verändernden reaktiven Oberfläche O_{reakt} .
- Die reaktiven Partikel mit der Konzentration c_r umfassen nur den Teil des Korngerüstes, der nicht für die sterische Stabilität des Korngerüstes sorgt.

Geochemische Berechnungsmodelle beziehen sich auf die Porenlösung, wodurch das Verhältnis aus reaktiver Oberfläche O_{reakt} und Porenlösungsvolumen V_w als Proportionalitätsfaktor die Konzentrationsänderung in der Lösung bestimmen, Gl.(2.6-101).

$$\frac{O_{reakt}}{V_w} = \frac{O_{sp,r} \cdot M_r \cdot c_r \cdot m_{Pr}}{n_p \cdot V_R} = O_{sp,r} \cdot z \cdot M_r \cdot c_r \quad (2.6-101)$$

Mit dem Phasenverhältnis z der Schüttung Gl.(2.6-19) und der Schüttdichte ρ_s Gl.(2.6-11).

2.6.4.4 Die Oberflächenfunktion F_o für homogene Kugelschüttungen

Mit fortschreitendem Umsatz ändert sich die reaktive Oberfläche, dessen Anteil am Anfangswert die Funktion F_o beschreibt und damit von der Verteilung der Partikelgeometrien abhängt, Gl.(2.6-102). Vereinfacht wird von idealen Kugeln gleichen Durchmessers ausgegangen.

$$F_O(c_{0,x}, c_{t,x}) = \frac{O(t)}{O(t=0)} = F\left(\frac{c_{t,x}}{c_{0,x}}\right) \quad (2.6-102)$$

Die Kornkonzentration c_K in einem Reaktionsraum bleibt während der betrachteten Reaktionen konstant. Die reaktive Oberfläche O_{reakt} hängt dann nur vom variierenden Korndurchmesser d_r ab, Gl.(2.6-103).

$$O_{reakt} = c_K \cdot m_{Pr} \cdot \pi \cdot d_r^2 = \frac{6}{d_r} \cdot c_r \cdot \frac{M_r}{\rho_{ss}} \cdot m_{Pr} \quad [m^2] \quad (2.6-103)$$

Die Partikelkonzentration bei konstantem Reaktorvolumen ist bis zur vollständigen Auflösung ($d_r = 0$) umsatzunabhängig und folgt aus den Anfangswerten, Gl.(2.6-104).

$$c_K = \frac{6 \cdot M_r}{\pi \cdot \rho_{ss}} \cdot \frac{c_{r0}}{d_{r0}^3} \quad [1/m^3] \quad (2.6-104)$$

Dabei schrumpft der Korndurchmesser mit der verbleibenden Konzentration c_r , Gl.(2.6-105),

$$d_r^3 = \frac{6 \cdot M_r}{\pi \cdot \rho_{ss}} \cdot c_K \cdot c_r \quad (2.6-105)$$

und eingesetzt, Gl.(2.6-106),

$$d_r^3 = \frac{6 \cdot M_r}{\pi \cdot \rho_{ss}} \cdot \frac{c_r}{c_K} = \frac{c_r}{c_{r0}} \cdot d_{r0}^3 \quad (2.6-106)$$

und für die reaktive Oberfläche Gl.(2.6-107).

$$O_{reakt} = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{M_r}{\rho_{ss}} \cdot \frac{c_{r0}}{d_{r0}} \cdot m_{Pr} \cdot \pi \cdot \left(\frac{c_r}{c_{r0}} \right)^{2/3} \quad [m^2] \quad (2.6-107)$$

Daraus folgt die bekannte Oberflächenabnahme für homogene Kugeln mit der Potenz $^{2/3}$, Gl.(2.6-108),

$$F_O = F_O\left(\frac{c_r}{c_{r0}}\right) = \left(\frac{c_r}{c_{r0}}\right)^{2/3} \quad (2.6-108)$$

und für die reaktive Grenzfläche Gl.(2.6-109).

$$O_{reakt} = m_{Pr} \cdot O_{spe,r} = \pi \cdot (d_{r0} + 2 \cdot \delta)^2 \cdot c_K \cdot V_R \quad (2.6-109)$$

Umgekehrt gelten für die Mantelschicht δ Gl.(2.6-110)

$$\delta = 0,5 \cdot \left(1 - \sqrt[3]{\frac{c_r}{c_{r0}}} \right) \cdot d_{r0} \quad (2.6-110)$$

und die Funktion F_O Gl.(2.6-111).

$$F_O = \left(1 - \frac{2 \cdot \delta}{d_{r0}} \right)^2 \mid \delta \geq 0 \quad (2.6-111)$$

2.6.4.5 Oberflächenfunktion F_O für diskretisierte Kornverteilungen

In Korngrößenverteilungen verschwinden nacheinander diejenigen Partikel, bei denen die Reaktionsschicht den Mittelpunkt (gleich Kornradius) erreicht, Abb. 2.6-12. Das den Reaktionsraum charakterisierende Reaktionsflächen/Volumen-Verhältnis wird zusätzlich von der Kornverteilungskurve bestimmt und weicht damit von Gl.(2.6-108) bzw. Gl.(2.6-111) ab.

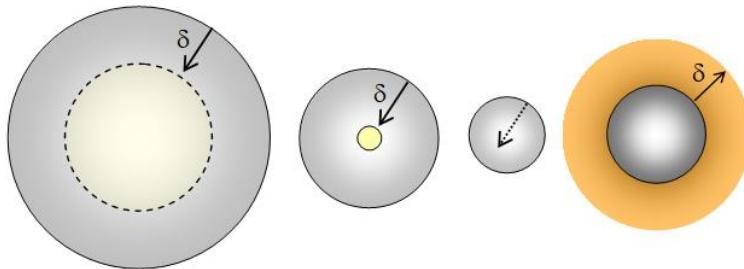


Abb. 2.6-12: Schnittdarstellung von Materialkugeln mit gleichen Reaktionsschichtdicken $|\delta|$.

Die Funktion F_O wird aus einer diskretisierten Kornverteilung als eine Folge von Siebgrenzen ($d_i | d_{i+1}$) näherungsweise zusammengesetzt. Jedem Siebintervall ($d_i | d_{i+1}$) wird ein Korndurchmesser d_{wi} als geometrisches Mittel zugeordnet, Gl.(2.6-112),

$$d_{wi} = \sqrt{d_i \cdot d_{i+1}} \quad (2.6-112)$$

woraus die Kornzahl jeder Fraktion folgt, Gl.(2.6-113).

$$N_i = \frac{6}{\pi} \cdot V_{Kom} \cdot \frac{w_i}{d_{wi}^3} = \left(\frac{6}{\pi} \cdot \frac{m_{Pr}}{\rho_{SS}} \right) \cdot \frac{w_i(d_i, d_{i+1})}{d_{wi}^3} \quad (2.6-113)$$

Oder bei gleicher Materialdichte des Partikelkollektivs, wird deren Anteil auf deren Partikelvolumen normiert und F_O durch Summierung (\approx Integration) für den Materialabtrag δ berechnet, Gl.(2.6-114) und Gl.(2.6-115).

$$\begin{aligned} (d_{wi} - 2 \cdot \delta) &\geq 0 \quad \left| \begin{array}{ll} O_i & V_{Ki} \\ O_i = 0 & V_{Ki} = 0 \end{array} \right. \\ (d_{wi} - 2 \cdot \delta) &< 0 \quad \left| \begin{array}{ll} O_i & V_{Ki} \\ O_i = 0 & V_{Ki} = 0 \end{array} \right. \end{aligned} \quad (2.6-114)$$

$$N_i \cdot \frac{\rho_{SS}}{m_{Pr}} = \frac{6}{\pi} \cdot \frac{w_i(d_i, d_{i+1})}{d_{wi}^3} \quad \left| \begin{array}{l} [L^{-1}] \text{ bezogen auf Partikelvolumen} \end{array} \right. \quad (2.6-115)$$

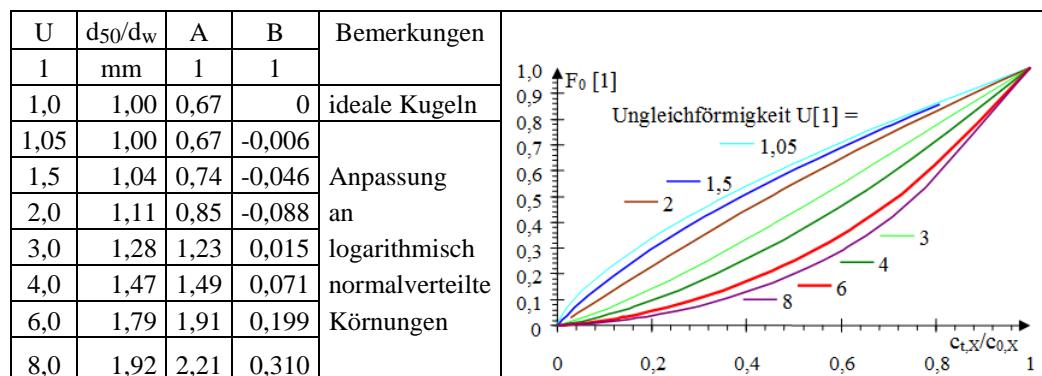
Modellrechnungen mit logarithmisch normalverteilten Körnungen lassen sich in Regressionsgleichungen zusammenfassen, Gl.(2.6-116). Auf Einzelheiten wird hier verzichtet.

$$\log(F_O(c_{0,X}, c_{t,X})) = A \cdot \log\left(\frac{c_{t,X}}{c_{0,X}}\right) + B \cdot \left(\log\left(\frac{c_{t,X}}{c_{0,X}}\right) \right)^2 \quad (2.6-116)$$

Die Regressionskoeffizienten A und B hängen dabei von der Ungleichförmigkeit U ab, Tab. 2.6-5. Mit zunehmender Ungleichförmigkeit, d. h. erhöhtem Feinkorn, steigt auch die Anfangsoberfläche, die dem Quotienten d_{50}/d_w proportional ist. Um $U \approx 3$ ergibt

sich sogar ein linearer Zusammenhang zwischen der reaktiven Oberfläche und dem verbliebenen Kornvolumen. Stark ungleichförmige Kornverteilungen bieten eine hohe Anfangsoberfläche, die aber auch schnell aufgelöst wird. Die verbleibenden größeren Anteile reagieren langsamer und benötigen eine längere Zeit bis zur vollständigen Auflösung.

Tab. 2.6-5: Parameter der Gl.(2.6-116) für verschiedene Ungleichförmigkeiten U und die Funktion $F_0(c_{t,X}/c_{0,X})$ in Abhängigkeit von der relativen Restkonzentration der verschwindenden Körnung und deren Ungleichförmigkeit.

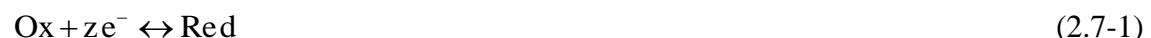


2.7 Biochemische Reaktionen im Kippengebirge

2.7.1 Biochemische Redoxprozesse

2.7.1.1 Thermodynamische Voraussetzungen - Redox-Verhältnisse

Redoxgleichgewichte sind Elektronenaustauschprozesse, in deren Folge sich der Oxidationszustand von Species durch den Transfer von z Elektronen ändert, Gl.(2.7-1),



oder allgemein, Gl.(2.7-2).

$$z \cdot e^- + \sum v_i \cdot X_i = 0 \quad (2.7-2)$$

Die Richtung, in der eine Redoxreaktion abläuft, wird von den Potenzialen der korrespondierenden Redoxpaare bestimmt: starke Elektronendonoren reagieren mit starken Elektronenakzeptoren zu schwächer oxidierend bzw. reduzierend wirkenden Produkten. Die Oxidations- bzw. die Reduktionskraft eines Systems leitet sich aus der Nernst'schen Gleichung ab, Gl.(2.7-6) mit den Definitionen Tab. 2.7-1.

Tab. 2.7-1: Definitionen von Redoxparametern.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Redoxpotenzial	U_H	V	$U_H = U_H^\circ + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$	(2.7-3)
Standardpotenzial bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode	U_{H^0}	V	$U^\circ = -2,303 \cdot \frac{RT}{F} \lg(K)$	(2.7-4)
negativen dekadischen Logarithmus der Elektronenaktivität	pE (pe)		$pE = -\lg(a_{e^-})$	(2.7-5)
ideale Gaskonstante	R	J/(mol K)	8,314	
Faradaykonstante	F	A·s/mol	96490	
absolute Temperatur	T	K	-273,15 °C	

$$U_H = \frac{\Delta_R G^\circ - RT \cdot \ln(K)}{z \cdot F} = U_H^\circ + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad \left[\frac{J}{mol} \frac{mol}{As} = \frac{VAs}{As} = V \right] \quad (2.7-6)$$

Umgeschrieben mit dem Ionenaktivitätsbruch (IAP) gilt Gl.(2.7-7).

$$U_H = U_H^\circ - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \prod_i a_{X_i}^{v_i} = U_H^\circ - \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln(10) \cdot \lg(IAP) \quad (2.7-7)$$

Das Redoxpotenzial U_H [mV] wird bezüglich der Standardwasserstoffelektrode angegeben. In Anlehnung zur Definition des pH-Wertes gibt man den negativen dekadischen Logarithmus der Elektronenaktivität als pe-Wert oder pE an (KÜMMEL & PAPP 1990).

$$pE = -\lg(a_{e^-}) = \frac{F}{\ln(10) \cdot RT} \cdot U_H \approx \frac{U_H}{0,059V} \text{ bei } 25^\circ C \quad (2.7-8)$$

Oft werden bei Redoxreaktionen neben Elektronen auch Wasserstoffionen ausgetauscht. In diesen Fällen ist das Redoxpotenzial pH-abhängig. Die in PARKHURST & APPELO (2013) zusammengestellten Redoxreaktionen lassen sich in Standardpotenziale U_H umrechnen, Tab. 2.7-2.

Tab. 2.7-2: Redoxpotenziale für verschiedene pH-Werte und im Vergleich der Angaben von KÜMMEL & PAPP (1990) für biochemische Reaktionen in der Spalte Bio. Die Halbreaktionen sind nach absteigendem E_H für pH = 7,0 sortiert. Dabei wird die elektropositivere Halbreaktion als Oxidationsmittel reduziert, wofür eine darunterstehende elektronegativere Reaktion die Elektronen liefert, wobei sie als Reduktionsmittel oxidiert wird. Die Potenzialdifferenz entspricht der freien Standardreaktionsenthalpie, Gl.(2.7-6).

Reaktion → ←	Bezeichnung in Abb. 2.7-1	lgK kJ/mol	E _H [mV]						Bio
			für		pH		7,0		
			2,5	4,3	6,0	7,0	7,5	≈ 7	
MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	Birnessite	43,6	1142	1035	935	876	846		
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = 2H ₂ O	O ₂ -Ox	86,1	1125	1019	918	859	829	810	
MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	Nsutite	42,6	1111	1005	904	845	815	460	
0,25O ₂ + H ⁺ + e ⁻ = 0,5H ₂ O	O ₂ -Ox	20,8	1081	975	874	815	786	810	
Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	Ag	13,5	799	799	799	799	799	799	
Fe ⁺³ + e ⁻ = Fe ⁺²	Fe ₂ /Fe(3)	13,0	770	770	770	770	770	770	
2 NO ₃ ⁻ + 12 H ⁺ + 10e ⁻ = N ₂ + 6H ₂ O	NO ₃ /N ₂	207,1	1048	920	799	728	693	750	
Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	Cu	8,8	518	518	518	518	518	518	
MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	Pyrolusite	41,4	928	715	514	396	337	460	
NO ₃ ⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻ = NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	NO ₃ /NH ₄	119,1	696	563	437	363	326		
MnOOH + 3H ⁺ + e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	Manganite	25,3	1055	736	434	257	168	460	
Mn ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 2e ⁻ = 3Mn ²⁺ + 4H ₂ O	Hausmannite	61,0	1214	788	385	149	30	460	
Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ = Fe ⁺² + 3H ₂ O	Fe(OH) ₃ (a)	17,9	616	296	-5	-183	-271	-100	
CO ₃ ⁻² + 10 H ⁺ + 8e ⁻ = CH ₄ + 3 H ₂ O	CO ₃ /CH ₄	41,1	119	-14	-140	-214	-251	-240	
SO ₄ ⁻² + 10H ⁺ + 8e ⁻ = H ₂ S + 4H ₂ O	SO ₄ /H ₂ S	40,6	116	-17	-143	-217	-254	-240	
S + 2e ⁻ = S ⁻²	Sulfur	-15,0	-444	-444	-444	-444	-444	-444	
Fe ⁺² + 2e ⁻ = Fe	Fe	-15,3	-453	-453	-453	-453	-453	-453	
2 H ⁺ + 2 e ⁻ = H ₂	H ₂ aq	-3,2	-241	-348	-448	-507	-537	-430	
FeOOH + 3H ⁺ + e ⁻ = Fe ⁺² + 2H ₂ O	Goethite	12,0	267	-52	-354	-531	-620	-100	
Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	Zn	-25,8	-762	-762	-762	-762	-762		
FeS ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = Fe ⁺² + 2HS ⁻	Pyrit/Fe(2)	-18,5	-694	-801	-902	-961	-990		
CO ₂ + 4H ⁺⁺ + 4e ⁻ = 1/6{C ₆ H ₁₂ O ₆ } + H ₂ O	org							-670	

Nur Reaktionen mit gleichem Austausch von Wasserstoffionen und Elektronen sind pH-unabhängig. Für das Oxidationsmittel Sauerstoff enthält der Datensatz *wateq4f* zwei geringfügig voneinander abweichende Werte. Das Potenzial von Wasserstoff bezieht sich auf gelösten Wasserstoff bei den angegebenen pH-Werten, wogegen das Potenzial Null der Wasserstoffelektrode für Wasserstoffgas bei pH = 0 definiert ist. Mangan im Grundwasser kann nur aus Mineralphasen, analog Pyrolusit, Manganit oder Hausmannit reduktiv gelöst werden. Eisen(III) ist als starkes Oxidationsmittel zwar pH-unabhängig aber nur im Sauren ausreichend verfügbar. Von den Eisen(III)oxidhydraten ist amorphes Eisen(III)hydroxid reduktiv gut löslich. Die Reduktion von Nitrat, Sulfat und die Methanbildung verlaufen nur mikrobiologisch. Im Ungleichgewicht entspricht die Potenzialdifferenz der freien Reaktionsenthalpie, also dem Energiegewinn.

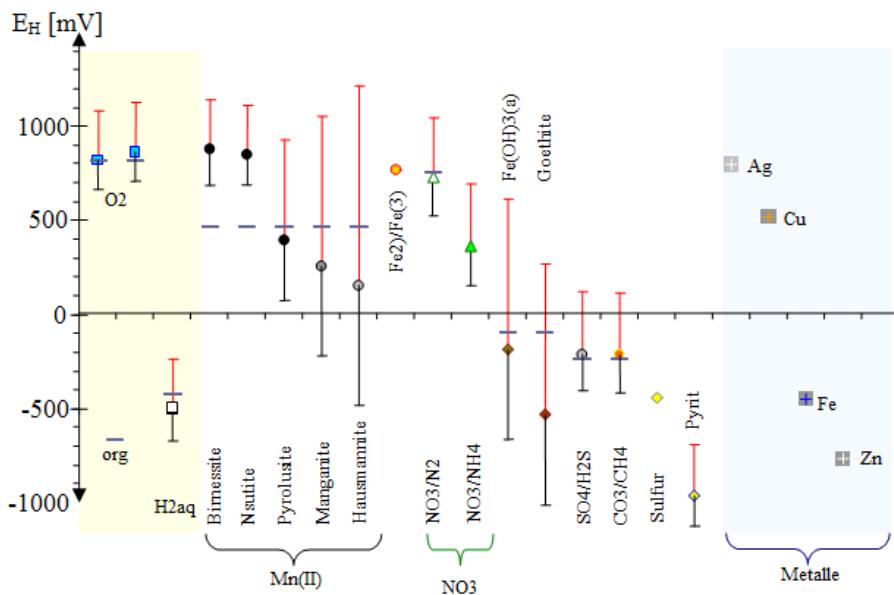


Abb. 2.7-1: In Tab. 2.7-2 zusammengestellte Redoxpotenziale E_H für $pH = 7,0$ mit schwarzen Balken zu $pH = 4,3$ und rot zu $pH = 2,5$. Die grauen Striche kennzeichnen zugeordnete biochemische E_H (Bio) von KÜMMEL & PAPP (1990). Gelb unterlegt sind Sauerstoff, Wasserstoff und Biomasse als Glucose, sowie blau unterlegt Metalle der Spannungsreihe.

Für die Angabe von Redoxbereichen, in denen biochemische Reaktionen ablaufen, definierten KÖHLER & VÖLSGEN (1998) den pH-unabhängigen rH_2 -Wert, Gl.(2.7-9) und Abb. 2.7-2.

$$rH_2 = \frac{E_H}{0,029V} + 2pH = 2pE + 2pH \quad (2.7-9)$$

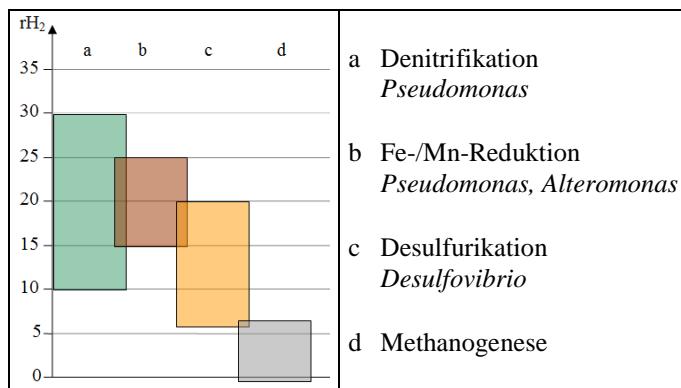


Abb. 2.7-2: Sich überlappende rH_2 -Bereiche anaerober Prozesse, (KÖHLER & VÖLSGEN 1998).

Bei der heterotrophen Energiegewinnung wird gewöhnlich ein organisches Substrat (C-Quelle) zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert. Den höchsten Energiegewinn erzielt dabei Sauerstoff als Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor). Mit abnehmendem Energiegewinn folgen darauf Nitrat, Braunstein (MnO_2), Eisenoxidhydrate und schließlich Sulfat, Tab. 2.7-2 und Abb. 2.7-1. Versuche zur mikrobiellen Sulfatreduktion (PREUß 2004) bestätigten, dass die Reaktion mit der größten Standardpotenzialdifferenz

bevorzugt ablaufen. Noch verfügbare Eisen- und Manganhydroxide unterbanden dabei die energetisch weniger effektive Sulfatreduktion.

2.7.1.2 Kinetik biochemischer Umsätze

Unter der Voraussetzung eines geeigneten Milieus verläuft das Mikrobenwachstum gewöhnlich nach erster Ordnung bezüglich der Mikroorganismen- oder vereinfacht der Biomassekonzentration, Gl.(2.7-10). Im Überschuss wird der Einfluss der Biomassekonzentration nichtlinear.

$$\frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} = (\mu(\text{Milieu}) - b) \cdot c_{\text{Biomasse}} \quad (2.7-10)$$

Die Geschwindigkeitskonstante setzt sich aus der Differenz aus Wachstums- μ und Absterberate b zusammen. Die Wachstumskonstante μ enthält die wachstumsbestimmenden und inhibierenden Parameter x_i {Temperatur, Konzentrationen von Substraten, Inhibitoren, und weiteren Faktoren}, Gl.(2.7-11).

$$\mu(\text{Milieu}) = \prod_i f(x_i) \quad (2.7-11)$$

Der Substratumsatz ist über die Reaktionsstöchiometrie mit dem Biomassewachstum verknüpft, die hier anstelle des üblichen Ertragsfaktors verwendet wird.

Der Stoffwechsel (Metabolismus) teilt sich in den Baustoffwechsel (Anabolismus) und den Abbau von Stoffen (Katabolismus) auf. Beide werden in bioenergetischen Modellen stöchiometrisch durch die Wachstumsausbeute verbunden. Diese beschreibt den Anteil des verbrauchten wachstumslimitierenden Substrats der in zelluläre Biomasse umgewandelt wird. Über den Katabolismus wird u. a. die Energie für alle weiteren Stoffwechselvorgänge in Form von ATP gewonnen. Deren Bildung aus ADP muss durch die katalytischen Reaktionen abgesichert werden. Dementsprechend verknüpften SMEATON & VAN CAPELLEN (2018) die biochemische Substratumsatzkinetik mit dem ATP-Gewinn. Dieser hängt dabei von der freien Reaktionsenthalpien ΔG_{cat} des (katalytischen) Substratumsatzes und ΔG_{ATP} der ATP-Gewinnung ab, Gl.(2.7-12).

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \mu_0 \cdot f(\text{Milieu}) \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{cat}} + n \cdot \Delta G_{\text{ATP}}}{\chi \cdot RT} \right) \right) \cdot c_{\text{Biomasse}} \quad (2.7-12)$$

n = Anzahl der für den jeweiligen Formelumsatz erforderlichen ATP Moleküle.

χ = durchschnittliche Stöchiometrie der ATP-Bildung.

Mit der Bedingung für den Ablauf der Reaktion r , Gl.(2.7-13).

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{cat}} + n \cdot \Delta G_{\text{ATP}} &< 0 & r > 0 \\ \Delta G_{\text{cat}} + n \cdot \Delta G_{\text{ATP}} &> 0 & r = 0 \end{aligned} \quad (2.7-13)$$

Diese *Gibbs-Energy-Dynamic-Yield-Methode (GEDYM)* lässt sich auf unterschiedliche biochemische Reaktionen und Substrate anwenden, wie z. B. auf die Eisen- und Sulfatreduktion in einem arsenkontaminierten Grundwasserleiter (JOHANNESSON et al. 2019). Dabei werden allerdings viele noch ungenügend bekannte Parameter benötigt. Derzeit sind dem gezielte Laborversuche noch überlegen.

2.7.2 Reaktionsmechanismen der Pyritverwitterung

Die Pyritverwitterung mit Luftsauerstoff mit den Bruttoreaktionen Tab. 2.2-1 verläuft im Detail über zahlreiche Einzelschritte (u. a. zusammengefasst in CHANDRA & GERSON (2010)). Eine zentrale Rolle spielt dabei das Oxidationsmittel Eisen(III), das über die Oxidation des primär gebildeten Eisen(II) gebildet wird. Mit dem Sickerwasser kann das in sauerstofffreie Zonen vorgedrungene Eisen(III) Pyrit nach Gl.(2.2-35) oxidieren, Abb. 2.7-3. Die Eisen(III)konzentration wird über Phasengleichgewichte mit Eisenhydroxid Gl.(2.2-41) und im hohen Konzentrationsbereich durch Speicherminerale (u. a. Jarosit Gl.(2.2-58) und Schwertmannit Gl.(2.2-60)) limitiert. Da die Oxidationsreaktion mit Eisen(III) schnell abläuft wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Sauren über dessen Nachlieferung durch Oxidation des gebildeten Eisen(II) bestimmt.

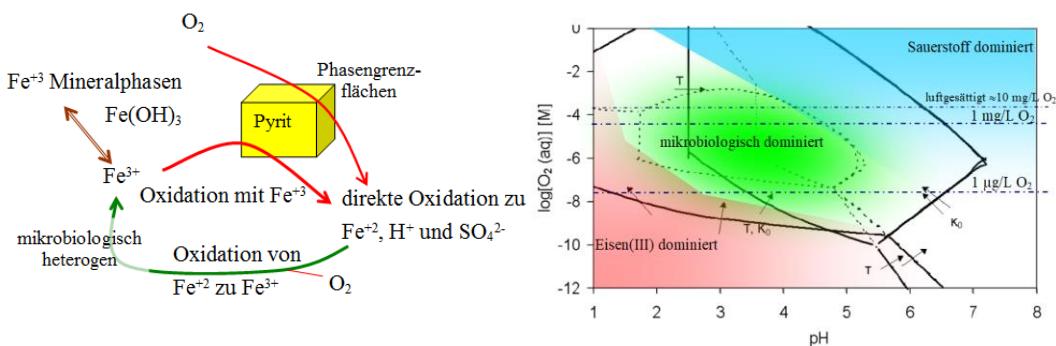


Abb. 2.7-3: Schema der Pyritverwitterung (links) und vereinfachtes Prädominanzdiagramm ($\log [\text{O}_2 \text{ (aq)}]$) dominierender Prozesse (überarbeitet nach SALMON & MALMSTRÖM 2002).

Die Oxidation führt über verschiedene Reaktionswege zum Sulfat. Dabei kann auch von der Pyritkristalloberfläche Thiosulfat abgelöst werden, welches über Sulfit und weitere Zwischenstufen zu Sulfat oxidiert wird (Thiosulfat-Weg). Auf eine photochemische Oxidation über Hydroxylradikale und über Polysulfide weisen MURPHY & STRONGIN (2009) hin.

Das hochwirksame gelöste Eisen(III)ion wird mit Sauerstoff mikrobiologisch oder an katalytisch wirksamen Eisenhydroxidoberflächen aus dem Reaktionsprodukt Eisen(II) gebildet. Bei höheren pH-Werten, ohne gelöst verfügbares Eisen(III), dominiert die langsamere Direktoxidation des Pyrits durch Sauerstoff. Aus der Überlagerung aller Prozesse konstruierten SALMON & MALMSTRÖM (2002) Prädominanzdiagramme für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, Abb. 2.7-3 rechts. Mit fortschreitendem Umsatz verringert sich die reaktive Pyritoberfläche. Zusätzlich können Beläge oder inhibierende Adsorptionsschichten die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamen, Pkt. 2.6.4.5.

Zusammenfassend sind folgende Prozessgruppen zu berücksichtigen:

- o Pyritoxidation, Pkt. 2.7.3,
- o schrumpfende Pyrotoberflächen, Pkt. 2.6.4.5,
- o Bildung des starken Oxidationsmittels Eisen(III), Pkt. 2.7.4,
- o Nebenreaktionen, Pkt. 2.7.5,
- o Sauerstoffdiffusion in das Kippengebirge und der
- o Transport der Oxidationsprodukte mit der Sickerwasserströmung (ungesättigt) oder dem Grundwasserstrom (gesättigt).

2.7.3 Pyritoxidationskinetik

2.7.3.1 Abiotische Oxidation

Aus den variablen Randbedingungen und der Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsmechanismen folgen auch differenzierte Zeitgesetze für die Bruttoreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Reaktionen wird auf die reagierende Oberfläche bezogen, [mol/(m²·s)].

WILLIAMSON & RIMSTIDT (1994) ermittelten das nur von der Sauerstoffkonzentration und dem pH-Wert abhängige Zeitgesetz, Gl.(2.7-14).

$$r_{\text{Py}} = 10^{-8,19 \pm 0,10} \cdot c_{\text{O}_2}^{0,5 \pm 0,04} \cdot c_{\text{H}^+}^{-0,11 \pm 0,01} \quad [\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}] \quad (2.7-14)$$

PARKHURST, & APPELO (2013) berücksichtigen im PHREEQC-Datensatz wateq4f die schrumpfende Pyrotoberfläche durch die Funktion F_O , Gl.(2.6-108). Dabei ist für transportkontrollierte Reaktionen die Phasengrenzfläche der Pyritpartikel und für reaktionskontrollierte Reaktionen die BET-Oberfläche maßgebend. WENZ & KOSKI (2017) recherchierten für Pyrit- und Schwermetallsulfidpartikel ein orientierendes Verhältnis zwischen BET- und geometrisch bestimmter Oberfläche von 7,7. ANTONIOU et al. (2013) erweiterten diesen Ausdruck um die Pyritsättigung (S_{IPy}) mit einer Dimensionsbetrachtung, Gl.(2.7-15) untere Zeile.

$$r_{\text{Py}} = k_{\text{Py}} \cdot c_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot c_{\text{H}^+}^{-0,11} \cdot \left(1 - 10^{S_{\text{IPy}}}\right) \cdot c_{\text{Py},0} \cdot F_O \left(\frac{c_{\text{Py},t}}{c_{\text{Py},0}} \right) \quad k_{\text{Py}} = 6,46 \cdot 10^{-18} \quad \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \quad (2.7-15)$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}} = \underbrace{\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) \cdot \left[\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-0,11} \cdot (1) \right] \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \cdot 1}_{1}$$

Dabei ist es erforderlich, den chemischen Term über Nutzung der standardisierten Einheiten vereinfacht mit [1] festzulegen. Auf den Massebezug (kg) wird wahlweise verzichtet.

HOLMES & CRUNDWELL (2000) und CHANDRA & GERSON (2010) erweiterten die abiotische Oxidation mit Sauerstoff über elektrochemische Reaktionsmechanismen Gl.(2.7-16) mit Eisen(III) und der Bruttostöchiometrie Gl.(2.2-35).

$$r_{Py} = \frac{k_{Pyr} \cdot c_{H+}^{-0,5}}{14 \cdot F} \cdot \left(\frac{k_{Fe3} \cdot c_{Fe3} + k_{O2} \cdot c_{O2} \cdot c_{H+}^{0,14}}{k_{Py} \cdot c_{H+}^{-0,5} + k_{Fe2} \cdot c_{Fe2}} \right)^{0,5} \quad (2.7-16)$$

2.7.3.2 Vereinfachte Arbeitsgleichungen für die Pyritoxidationsgeschwindigkeit

Die Pyritoxidationskinetik unter Praxisbedingungen und weitgehend konstanten Randbedingungen wird häufig in scheinbaren Reaktionskonstanten $k_{app}(pH, \dots)$ zusammengefasst. Aus Gl.(2.7-15) folgt Gl.(2.7-17).

$$r_{Py} = -k_{app}(pH, \dots) \cdot c_{Py,0} \cdot F_O \left(\frac{c_{Py,t}}{c_{Py,0}} \right) \quad (2.7-17)$$

Die scheinbare Reaktionskonstante wird über Anpassung an Versuchsergebnisse in eine empirische Funktion, z. B. des pH-Wertes überführt und auf die untersuchte Materialprobe bezogen, Gl.(2.7-18),

$$r_{Py} = -k_{app,Pr}(\text{Randbedingungen}) \cdot c_{Py,0} \quad (2.7-18)$$

mit der empirisch ermittelten scheinbaren Reaktionskonstante Gl.(2.7-19).

$$k_{app,Pr} = -\frac{r_{Py}}{c_{Py,0}} = \frac{r_{SO4}}{\Delta c_S} \quad (2.7-19)$$

Dabei kann die Pyritkonzentration auch über das gebildete Reaktionsprodukt Sulfat ausgedrückt werden, (r_{SO4} , Δc_{SO4}).

2.7.3.3 Vereinfachte Beschreibung der Pyritoxidation durch Luftsauerstoff

PIEHLER & WISOTZKY (1995) gingen vom Einfluss 1. Ordnung des adsorbierten Sauerstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, der über einen langmuiranalogen Ausdruck mit dem atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck verknüpft ist, Pkt. 3.5.

$$r_{FeS2(s)} = -k_{FeS2(s)} \cdot c_{FeS2(g)} \cdot \frac{p_{O2(g)}}{1 + b_{O2(g)} \cdot p_{O2(g)}} \quad (2.7-20)$$

mit

$$b = 4,16 \cdot 10^{-5} \cdot m = 1,55 \text{ atm}^{-1} \text{ bei } 20^\circ C \text{ und}$$

$$k_{FeS2(s)} = 0,00072 \text{ kg/(Latm d)} = 0,006 \text{ mol/(Latm d)}$$

für das untersuchte Abraummaterial aus dem rheinischen Braunkohlerevier.

Nach dem gleichen Prinzip ermittelten JERZ & RIMSTIDT (2004) das Zeitgesetz Gl.(2.7-21)

$$\frac{\partial n_{O2}}{\partial t} = 10^{-6,6} p_{O2}^{0,5} t^{-0,5} \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (p \text{ [atm]}) \quad (2.7-21)$$

für 25 °C und 96,7% relativer Feuchtigkeit.

Die zeitliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit wird mit der Bildung eines diffusionshindernden Films aus Reaktionsprodukten erklärt.

Die Geschwindigkeitskonstanten anderer Autoren schwanken zwischen:

$$k = 10^{-8,7} \dots 10^{-5,7} \text{ mol} \cdot \text{atm}^{-0,5} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1,5}$$

Bei einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 95% bildet sich an der Grenzfläche eine feste Eisen(II)sulfatphase mit Eisen(II)sulfat-Schwefelsäure-Lösung in Rissen als Diffusionshindernis aus. Damit erklären sie die niedrigere Umsatzgeschwindigkeit im Vergleich zum gesättigten Milieu.

2.7.4 Bildung des Oxidationsmittels Eisen(III)

Saures AMD löst Eisen(III) aus Eisen(III)hydroxidmineralphasen, wobei der pH-Wert ansteigt, Gl.(2.2-41). Wenn die Pyritoxidation mit dem Oxidationsmittel Eisen(III) schnell abläuft, limitiert die Oxidation des gebildeten Eisen(II) die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, Abb. 2.7-3. Die Eisen(II)oxidation mit Luftsauerstoff zu gelöstem Eisen(III) läuft über eine Reihe radikalischer Teilschritte und/oder mikrobiologisch katalysiert ab, Gl.(2.7-22).



Das gebildete Eisen(III) überschreitet bereits im schwach sauren Milieu die Sättigungskonzentration von amorphem Eisenhydroxid. Sowohl die ausgefallenen Eisenhydroxide wie auch die Eisensulfidphasen wirken heterogen katalytisch.

SINGER & STUMM (1970) formulierten das meistverwendete Zeitgesetz für die homogene Oxidationsreaktion, Gl.(2.7-23).

$$-\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = (k' + k \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}) \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (2.7-23)$$

Die Reaktion folgt einer Kinetik erster Ordnung bezüglich Eisen(II)- und Sauerstoff-, sowie zweiter Ordnung nach der Hydroxylionenkonzentration mit der Reaktionskonstante $k = 1,33 \cdot 10^{12} \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$ bei 25°C . Bei $\text{pH} > 3,5$ braucht k' nicht mehr berücksichtigt werden (JONES et al. 2014). DAVISON & SEED (1983) ersetzten die Hydroxylionenkonzentration durch den pH-Wert und den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} durch die Konzentration gelösten Sauerstoffs c_{O_2} , Gl.(2.7-24). Im sauren Milieu wirken zunehmend auch mikrobiologische Umsätze mit.

$$-\frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} = k \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot 10^{2\text{pH}} \quad k = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min}) \quad (2.7-24)$$

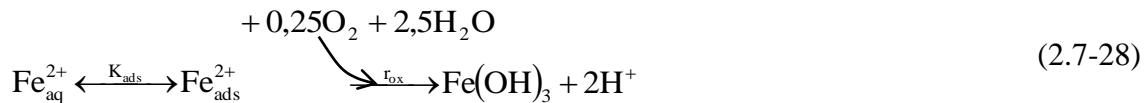
SALMON & MALMSTRÖM (2004) entwickelten aufbauend auf Gl.(2.7-23) Modellvorstellungen zur Pyritoxidation in der ungesättigten Zone von Bergbaukippen. Die geschwindigkeitsbestimmende Oxidation des Eisen(II) erfolgt homogen in Lösung (r_{hom}), biologisch (r_{bio}) oder heterogen (r_{surf}) durch Sauerstoff. Für alle drei Reaktionswege wurden Zeitgesetze formuliert, Gl.(2.7-25) bis Gl.(2.7-27).

$$r_{\text{hom}} = (k_0 c_{\text{Fe}^{2+}} + k_1 c_{\text{FeOH}^+} + k_2 c_{\text{Fe(OH)}_2(\text{aq})}) \cdot c_{\text{O}_2(\text{aq})} \quad (2.7-25)$$

$$r_{\text{surf}} = \frac{O}{V} k_{\text{surf}} \cdot (c_{\text{FeO}_-\text{Fe}^+} + c_{\text{FeO}_-\text{FeOH}}) \cdot c_{\text{O}_2(\text{aq})} \quad (2.7-26)$$

$$r_{\text{bio}} = k_{\text{bio}} \cdot c_{\text{bakt}} \cdot c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{O}_2(\text{aq})} \cdot c_{\text{H}^+} \quad c_{\text{bakt}} [\text{g/L}], \text{pH} > 2 \quad (2.7-27)$$

Die heterogen katalysierte Reaktion läuft nach Adsorption an Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH(s)}$), ab. Die Oxidation des adsorbierten Eisens verläuft mit vorgelagertem Adsorptionsgleichgewicht, Gl.(2.7-28).



Die der Eisen(II)konzentration proportionalen Eisenspecieskonzentrationen lassen sich ausklammern und auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Eisen(II)ions normieren, woraus die pseudoerste Reaktionsordnung bezüglich Eisen(II) folgt, Gl.(2.7-33).

$$-\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} = k_{Fe^{2+}} \cdot \left(\sum_i \left(\frac{k_i}{k_{Fe^{2+}}} \cdot \frac{c_{Xi}}{c_{Fe^{2+}}} \right) \right) \cdot c_{Fe^{2+}} \cdot c_{O_2(aq)} \quad (2.7-33)$$

Der Quotient zwischen den Eisenspecieskonzentrationen und der Eisen(II)konzentration lässt sich aus der Wasseranalyse berechnen. Die Quotienten zwischen den Geschwindigkeitskonstanten sind *speciesspezifisch* und werden als Wichtungsfaktoren w_i zusammenfasst. Alle zusammensetzungabhängigen Parameter bilden die Reaktionskonstante k_{ox} , Gl.(2.7-34).

$$k_{ox} = k_{Fe^{2+}} \cdot \left(\sum_i \left(w_i \cdot \frac{c_{Xi}}{c_{Fe^{2+}}} \right) \right) \text{ mit } w_i = \frac{k_i}{k_{Fe^{2+}}} \quad (2.7-34)$$

Gl.(2.7-33) vereinfacht sich damit zu der auch empirisch zugänglichen Gl.(2.7-35).

$$-\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial t} = k_{ox} \cdot c_{Fe^{2+}} \cdot c_{O_2(aq)} \quad (2.7-35)$$

Die Vektorschreibweise Gl.(2.7-36) für k_{ox} ist softwaregerecht.

$$k_{ox} = (1 \quad w_{FeOH^+} \quad \dots \quad w_{Xi}) \times \begin{pmatrix} c_{Fe^{2+}}/c_{Fe^{2+}} \\ c_{FeOH^+}/c_{Fe^{2+}} \\ \dots \\ c_{Xi}/c_{Fe^{2+}} \end{pmatrix} \quad (2.7-36)$$

Damit stellt k_{ox} die pH-abhängige Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung dar. Es hat sich gezeigt, dass sie sich wegen der vielen nicht bekannten Einflussgrößen nicht mit erforderlicher Genauigkeit berechnen lässt, SCHÖPKE* (2020).

2.7.5 Kinetik von Nebenreaktionen

2.7.5.1 Sauerstoffzehrung leichtabbaubarer organischer Stoffe

Leichtabbaubare organische Substanzen zehren ebenfalls Sauerstoff. ANTONIOS et al. (2013) führten dafür den Begriff *Sediment Organische Substanz (SOM)* ein, die mit Sauerstoff und Nitrat abgebaut wird. CRAVOTTA (2021) ergänzte die Oxidation durch Sulfat für leichtabbaubare Stoffe (Kompostmischungen) in passiven Behandlungsanlagen, Gl.(2.7-37) bis Gl.(2.7-39).

Tab. 2.7-3: Reaktionsgleichungen für die Oxidation leichtabbaubarer Stoffe als Kohlehydrateinheiten $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ und deren Reaktionsneutralisationspotenzial $\Delta_{\text{R}}\text{NP}$ [1].

Kohlehydrat-oxidation	Reaktionsgleichung	$\Delta_{\text{R}}\text{NP}$	Gl.
mit Sauerstoff	$\{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0	(2.7-37)
mit Nitrat	$\{\text{CH}_2\text{O}\} + 0,8\text{NO}_3^- + 0,8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 1,4\text{H}_2\text{O}$	0,8	(2.7-38)
mit Sulfat	$\{\text{CH}_2\text{O}\} + 0,5\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0,5\text{H}_2\text{S}$	1	(2.7-39)

Die Reaktionskinetik beschreibt CRAVOTTA (2021) im interactive PHREEQ-N-AMD tool, Gl.(2.7-40).

$$r_{\text{SOM}} = F_O \cdot c_{\text{SOM,t}} \cdot \left(r_{\max,\text{O}_2} \frac{c_{\text{O}_2}}{k_{\text{O}_2} + c_{\text{O}_2}} + r_{\max,\text{NO}_3} \frac{c_{\text{NO}_3}}{k_{\text{NO}_3} + c_{\text{NO}_3}} \cdot \frac{k_{\text{O}_2}^{\text{in}}}{k_{\text{O}_2}^{\text{in}} + c_{\text{O}_2}} + R_{\text{SO}_4} \right) \quad (2.7-40)$$

Für die Inhibition der Nitratnutzung durch Sauerstoff wird vereinfacht die Monodkonstante der Sauerstoffnutzung verwendet.

$$k_{\text{O}_2}^{\text{in}} = k_{\text{O}_2} \quad (2.7-41)$$

Der ursprüngliche im Sulfatterm R_{SO_4} verwendete arctan-Term lässt sich durch zwei Inhibitionsterme ersetzen, Gl.(2.7-42). pH_U liegt dabei nahe der Säurekonstante des Hydrogensulfates und pH_o nahe der des Hydrogensulfides.

$$R_{\text{Ox}}(\text{SO}_4) = \mu_{\max,\text{SO}_4} \cdot \frac{c_{\text{SO}_4}}{k_{\text{SO}_4} + c_{\text{SO}_4}} \cdot \left(\frac{10^{-pH}}{10^{-pH_U} + 10^{-pH}} \right)^{v_U} \cdot \left(\frac{10^{-pH}}{10^{-pH_o} + 10^{-pH}} \right)^{v_O} \quad (2.7-42)$$

Die Exponenten v_U und v_O die die Einflussstöchiometrie bestimmen, können auf Grund ihrer niedrigen und alternierenden Werte nicht interpretiert werden, Tab. 2.7-4.

Tab. 2.7-4: Parameter der Gl. (2.7-40) und Gl.(2.7-42).

Parameter		Parameter	
Einheit	1/s	Einheit	mmol/L mg/L
μ_{\max,O_2}	$1,57 \cdot 10^{-9}$	k_{O_2}	0,294 9,41
μ_{\max,NO_3}	$1,67 \cdot 10^{-11}$	k_{NO_3}	0,155 9,61
μ_{\max,SO_4}	$4,03 \cdot 10^{-13}$	$k_{\text{O}_2}^{\text{in}}$	0,294 9,41
		k_{SO_4}	0,1 9,6
pH_U	1,975	v_U	-0,0337
pH_o	6,725	v_O	0,0265

PARKHURST, & APPELO (2013) übertrugen diese Kinetik auf den *Sediment Organischen Kohlenstoff* (SOC). Die Berücksichtigung der Kornschrumpfung führt zu einer Kinetik zweiter Ordnung bezüglich der Sediment Organische Substanz (SOM), Gl.(2.7-38).

$$F_O = \left(\frac{c_{\text{SOM,t}}}{c_{\text{SOM,0}}} \right) \quad (2.7-43)$$

SCHÖPKE et al. (2020) vermeiden durch Vorgabe einer Mindestbiomasse deren völliges Verschwinden durch Absterben (b) in Substratmangelsituationen. Die biologisch leicht abbaubaren Stoffe werden alternativ als homogener Bestandteil des Porengels betrachtet, also $F_O \approx 1$.

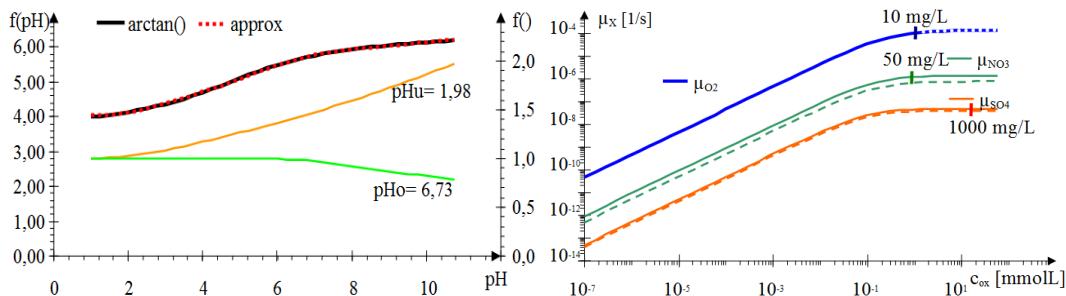


Abb. 2.7-4: Links: Anpassung der arctan-Funktion (schwarz, rot-gepunktet angepasst) an zwei Monod-Inhibitionsterme pH_u und pH_o . Rechts: μ_X für $X = \text{Sauerstoff}$ (blau), Nitrat (grün, $c_{CO_2} = 0$) und Sulfat (rot, $pH = 7$) in Abhängigkeit derer Konzentration. Die μ_X für $\mu_{NO_3}(c_{CO_2} = 10\text{mg/L})$ und $\mu_{SO_4}(pH = 2,5)$ sind gestrichelt und relevante Konzentrationen markiert.

2.7.5.2 Calcitlösung

Die Oberflächenreaktion der Calcitlösung ist im geochemischen Simulationsmodell PhreeqC (PARKHURST & APPELO 2013) implementiert. Dort wird über einen vorzugebenden Exponenten die Oberflächenschrumpfung F_O approximiert, Gl.(2.7-39).

$$r_{cal} = O_{sp,cal} \cdot c_{cal} \cdot F_O \left(\frac{c_{cal,t}}{c_{cal,0}} \right) \cdot (k_1 \cdot a_{H^+} + k_2 \cdot a_{CO_2} + k_3 \cdot a_{H_2O}) \cdot \left(1 - 10^{\frac{2}{3}SI_{cal}} \right) \quad (2.7-44)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird in der software über die Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt. Die Calcitsättigung geht dort in der Potenz $2/3$ ein.

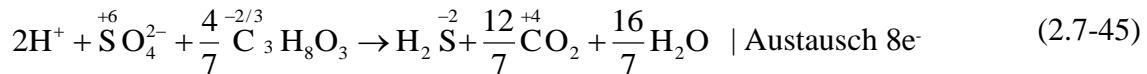
2.7.6 Mikrobiologische Sulfatreduktion

2.7.6.1 Reaktionsstöchiometrie

Bei der mikrobiologischen Sulfatreduktion dient Sulfat den Mikroorganismen als Elektronenakzeptor, während niedermolekulare organische Stoffe oder Wasserstoff die Elektronendonatoren darstellen. Die autotrophen Sulfatreduzierer nutzen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Höhermolekulare oder nicht direkt verwertbare organische Stoffe werden über verschiedene mikrobielle Reaktionswege in die für die Sulfat-reduktion verwertbaren niedermolekularen Ausgangsstoffe umgesetzt. Dabei kann auch, biochemisch gebildeter Wasserstoff (z. B. aus Acetat) als Zwischenprodukt für eine autotrophe Sulfatreduktion auftreten. Der (sehr niedrige) Wasserstoffpartialdruck charakterisiert dann das Redoxpotenzial (RICKARD & LUTHER 2007 und BURTON et al. 2011).

Die Sulfatreduktion kann in Oxidationsstufen des Schwefels zwischen dem Thiosulfat(+4) und dem Sulfidion(-2) enden, was das Verhältnis zwischen DOC-Umsatz und der Abnahme der Sulfatkonzentration (Stöchiometrie) bestimmt. Bei der

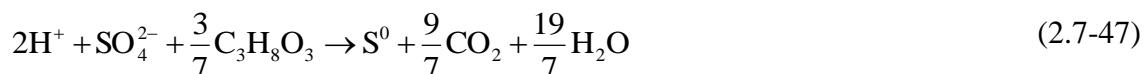
Umsetzung von Sulfat zu Sulfid werden jeweils 8 Elektronen ausgetauscht. In der Reaktionsgleichung mit Glycerinsubstrat sind die Oxidationszahlen des Schwefels und Kohlenstoffs angegeben, Gl.(2.7-45).



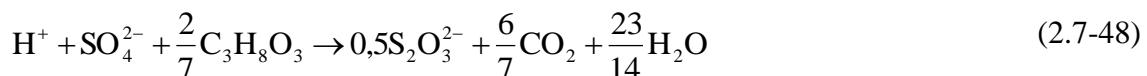
Es folgt die Reaktion mit Eisen(II) zu Eisenmonosulfid, Gl.(2.7-46),



oder Reduktion nur bis zum **Schwefel** mit Glycerinsubstrat, Gl.(2.7-47),



bzw. bis zum **Thiosulfat**, Gl.(2.7-48).



Der Substratbedarf c_{Substrat} zuzüglich Nebenreaktionen aus vorgegebenen Konzentrationsänderungen berechnet sich aus der Summe aller Reduktionsreaktionen, Gl.(2.7-49) mit den Stöchiometriekoeffizienten (Tab. 2.7-5).

- o Sauerstoffzehrung $v_{\text{O}_2} \cdot \Delta c_{\text{O}_2}$,
- o Eisen(III)reduktion und Fällung $v_{\text{Fe3}} \cdot \Delta c_{\text{Fe3}}$,
- o Eisen(II)fällung $v_{\text{Fe2}} \cdot \Delta c_{\text{Fe2}}$ und
- o Schwefelwasserstoffbildung $v_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \Delta c_{\text{H}_2\text{S}}$.

$$c_{\text{Substrat}} = v_{\text{O}_2} \cdot \Delta c_{\text{O}_2} + v_{\text{Fe3}} \cdot \Delta c_{\text{Fe3}} + v_{\text{Fe2}} \cdot \Delta c_{\text{Fe2}} + v_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \Delta c_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.7-49)$$

Tab. 2.7-5: Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III), sowie Umrechnungsfaktoren für die Angabe als BSB (SCHÖPKE et al. 2020).

Substrat		Faktor in BSB mol/mol	M g/mol	Stöchiometriekoeffizienten			
				v_{O_2}	v_{Fe3}	v_{Fe2}	$v_{\text{H}_2\text{S}}$
Kohlehydrat	{CH ₂ O}	1,00	30	1,00	2,25	2,00	
Methanol	CH ₃ OH	1,50	32	0,67	1,50	1,33	1,66
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	3,50	92	3,5	0,64	0,57	0,71
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	3,00	46	3,00	0,75	0,67	
Essigsäure	CH ₃ COOH	2,00	60	2,00	1,13	1,00	
BSB (theoretisch)	O ₂		32	1	2,25	2	

Die Umrechnung in Biochemischen Sauerstoffbedarf BSB ermöglicht die Angabe der Dosis von geeigneten Substratgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung. Wenn die Eisenkonzentration kleiner ist als die gewünschte Erhöhung des Neutralisationspotenzials, lässt sich unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung nicht vermeiden.

2.7.6.2 Sulfatreduktionskinetik

Die Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatreduktionskinetik wird über Produkte von Monod-Ansätze beschrieben. Die Wachstumsreaktion (μ) und der Zerfall (b) sind dabei Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Bakterienkonzentration. Die Substrat-, Produkt- und Inhibitorkonzentrationen bilden weitere Terme, Gl.(2.7-50)

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \mu_0 \cdot c_{\text{Biomasse}} \cdot f(\text{Temp}) \cdot f(\text{pH}) \cdot f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) \cdot f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) \cdot f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) \cdot f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) \cdot f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) \quad (2.7-50)$$

mit Funktionen und Konstanten, Tab. 2.7-6.

Tab. 2.7-6: Terme der Gl.(2.7-50) und den für einen pleistozänen Grundwasserleiter (Ruhlmühle) optimierten Konstanten (SCHÖPKE et al. 2020).

Term	Einflussparameter	Einheit	optimiert	Gl.
$f(\text{Temp}) = e^{-\frac{E_A}{RT}}$	Temperatur	E _A	kJ/mol	23 (2.7-51)
$f_{\text{pH}}(c_{\text{H+}}) = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{\text{pH-u}} + 10^{-\text{pH}}}$	H+ essentiell	log K _{pHu}	1	4,20 (2.7-52)
$f_{\text{pH-I}}(c_{\text{H+}}) = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{\text{pH-I}} + 10^{-\text{pH}}}$	Inhibition H+	log K _{pH-I}	1	8,50 (2.7-53)
$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) = \frac{c_{\text{Sub}}}{K_{\text{Sub}} + c_{\text{Su}}}$	Substrat	K _{Sub}	mmol/L	1,5 (2.7-54)
$f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) = \frac{c_{\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}_4} + c_{\text{SO}_4}}$	Sulfat	K _{SO4}	mmol/L	0,1 (2.7-55)
$f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) = \frac{c_{\text{Amm}}}{K_{\text{Amm}} + c_{\text{Amm}}}$	Ammonium	K _{Amm}	mmol/L	0,005 (2.7-56)
$f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) = \frac{c_{\text{P}}}{K_{\text{P}} + c_{\text{P}}}$	Phosphat	K _P	mmol/L	0,0002 (2.7-57)
$f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) = \frac{K_{\text{IH2S}}}{K_{\text{IH2S}} + c_{\text{H2S}}}$	Inhibition	K _{IH2S}	mmol/L H ₂ S	4 (2.7-58)

Die Konstanten der Gl.(2.7-54) und Gl.(2.7-55) wurden nach der Literaturrecherchen (SCHÖPKE 2007) und Versuchsergebnissen von PREUß (2004) festgelegt. Der Temperaturterm Gl.(2.7-51) diente dabei zur Übertragung von Literaturdaten, die überwiegend im Temperaturbereich 20 - 35 °C ermittelt worden sind. Ein (competitiver) Inhibitor (f_I) Gl.(2.7-58) ist u. a. Schwefelwasserstoff.

Eine Mindestbiomasse, z. B. als Ruhestadien der Sulfatreduzierer, liegt im Grundwasserleiter immer vor. Dieser Anfangswert c_{Biomasse0} darf bei den Berechnungen nicht unterschritten werden und ist bei der Bakterienlyse zu berücksichtigen, Gl.(2.7-59).

$$\frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} = -b \cdot f(\text{Temp}) \cdot (c_{\text{Biomasse}} - c_{\text{Biomasse0}}) \quad (2.7-59)$$

In dem von SCHÖPKE et al. (2020) entwickelten Modellansatz wird zunächst eine mit der als Mineral definierten *Biomasse* im Gleichgewicht stehende gelöste Spurenspecies

Biomass als Zwischenprodukt abgebaut. *Biomass* wird unter Freisetzung von Nährstoffen aus der Mineralphase *Biomasse* nachgeliefert, wodurch Gl.(2.7-59) seine Gültigkeit behält.

3 Methodische Ansätze zur Quantifizierung der Versauerungsprozesse

3.1 Näherungen für hydrochemische Zusammenhänge

3.1.1 Elektrische Leitfähigkeit als Summen- und Ersatzparameter für eingetragene Pyritverwitterungsprodukte

3.1.1.1 Definition von Einheiten der elektrischen Leitfähigkeit

Häufig wird die Pyritverwitterung, bzw. der Eintrag von Verwitterungsprodukten über den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit überwacht. Bedingt durch die unterschiedlichen Äquivalentleitfähigkeiten der einzelnen Ionen, besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit und dem Salzgehalt der Lösung. Aus der Wasseranalyse lässt sich aus verschiedenen Äquivalentleitfähigkeiten mit chemischen Berechnungsmodellen der zu erwartende Messwert berechnen. In der Praxis verwendet man dagegen meist problembezogene empirische Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und bestimmten Parametern, wie Ionenstärke, gelöste Stoffe oder der Sulfatkonzentration.

Analog zur Stoffmenge wird eine Leitfähigkeitseinheit LFE definiert, die sich aus dem Produkt der elektrischen Leitfähigkeit als Konzentrationsäquivalent, mit dem zugehörigen Volumen ableitet, Gl.(3.1-1).

$$LFE = V_w \cdot LF \quad \left[\frac{\mu\text{S} \cdot \text{dm}^3}{\text{cm}} = 10 \cdot \mu\text{S} \cdot \text{dm}^2 \right] \quad (3.1-1)$$

Den Gehalt einer Feststoffprobe m_{Pr} an wasserlöslichen Leitfähigkeitseinheiten LFE_{spez} folgt aus dem Produkt der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit LF mit dem Phasenverhältnis z, Gl.(3.1-2).

$$LFE_{spez} = z \cdot LF \quad \left[\frac{\mu\text{S} \cdot \text{dm}^3}{\text{cm} \cdot \text{kg}} = 10 \cdot \frac{\mu\text{S} \cdot \text{dm}^2}{\text{kg}} \right] \quad (3.1-2)$$

Dabei gilt nur in begrenzten Leitfähigkeits-/Konzentrationsbereichen der lineare Zusammenhang.

3.1.1.2 Beziehungen zwischen Konzentrationen gelöster Ionen und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wird definitionsgemäß auf eine Temperatur von 25°C (früher 20°C) bezogen. WOLKERSDORFER (2021) weist auf den nur qualitativ vorhandene Zusammenhang zwischen dem Abdampfdrückstand c_{TDS} [mg/L] und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, speziell von Grubenwässern hin. Nur in speziellen Fällen lässt sich daher eine hilfreiche Beziehung (Regression, Pkt. 2.1.1)

zwischen der Sulfatkonzentration [mg/L] oder der Ionenstärke [mmol/L] und der elektrischen Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$] herstellen, Gl.(3.1-3) und Gl.(3.1-4).

$$c_{\text{SO}_4} = A + B \cdot LF \approx \frac{LF}{LF_{\text{spez}}} \mid A \approx 0 \quad (3.1-3)$$

oder

$$I = A + B \cdot LF \approx \frac{LF}{LF_{\text{mol}}} \mid A \approx 0 \quad (3.1-4)$$

Für die Ionenstärke von Eluaten mit ionenfreiem Wasser sollte $A \approx 0$ gelten. Für Eluate mit Salzlösungen (darunter natürliche Wässer) ist $A > 0$. Der reziproke Proportionalitätsfaktor B lässt sich als spezifische Leitfähigkeit oder im molaren Bezug als molare Leitfähigkeit interpretieren, Gl.(3.1-5).

$$B = \frac{1}{LF_{\text{spez}}} \text{ bzw. } B = \frac{1}{LF_{\text{mol}}} \quad (3.1-5)$$

Für die Grundwässer der Ruhlmühle nutzten SCHÖPKE et al. (2020) eine *spezifische molare Leitfähigkeit* LF_{mol} zum Vergleich der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten mit simulierten Ionenstärken (PHREEQC).

Über größere Konzentrationsbereiche, in denen mit der Ionenkonzentration auch die Wasserstoffionenkonzentration mit ihrer höheren Äquivalentleitfähigkeit steigt, gelten zunehmend nichtlineare Zusammenhänge, z. B. als Potenzansatz Gl.(3.1-6),

$$c_{\text{SO}_4} = A_p \cdot LF^{B_p} = \frac{LF^{B_p}}{LF_{\text{spez},p}} \quad (3.1-6)$$

oder als Polynom Gl.(3.1-7),

$$c_{\text{SO}_4} = A + B \cdot LF + C \cdot LF^2 + D \cdot LF^3 \dots \quad (3.1-7)$$

wie sie sich aus Ergebnissen von Batchtests und Verwitterungsversuchen approximieren ließen. Die ermittelten Konstanten sind versuchsspezifisch und meist nicht verallgemeinerbar, Abb. 3.1-1, Tab. 3.1-1.

Tab. 3.1-1: Objektspezifisch genutzte Zusammenhänge zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und Konzentrationsparametern mit $A = 0$, sowie nach Gl.(3.1-4), Gl.(3.1-5) für $B_p = 1$ und sonst nach Gl.(3.1-6). (X = spez, mol, spez,P)

Parameter		Bereich	LF_X	B_p	Quelle
SO ₄	mg/L	Kippe, 10°C	3,2	1	SCHÖPKE (1999)
SO ₄	mg/L	Batch, 20°C	2,61 ± 19%	1	GFZ/BTUC (2000)
I	mmol/L	GW > 500 μS/cm, 10°C	49	1	SCHÖPKE et al. (2020)
I	mmol/L	200 - 700 μS/cm, 20°C	55	1	KOß (1997)
I	mmol/L	Batch, 20°C	309	1,152	SCHÖPKE (1999)
SO ₄	mg/L	Kippeneluate, 20°C	16529 ± 3690	2,07 ± 0,02	Pkt. 7.3
	mmol/L		$c_{\text{SO}_4} = -3,5461 + 1,62639 \cdot \text{pH} + 0,00217 \cdot \frac{LF}{\mu\text{S}/\text{cm}} \mid \text{pH} < 4,5$		

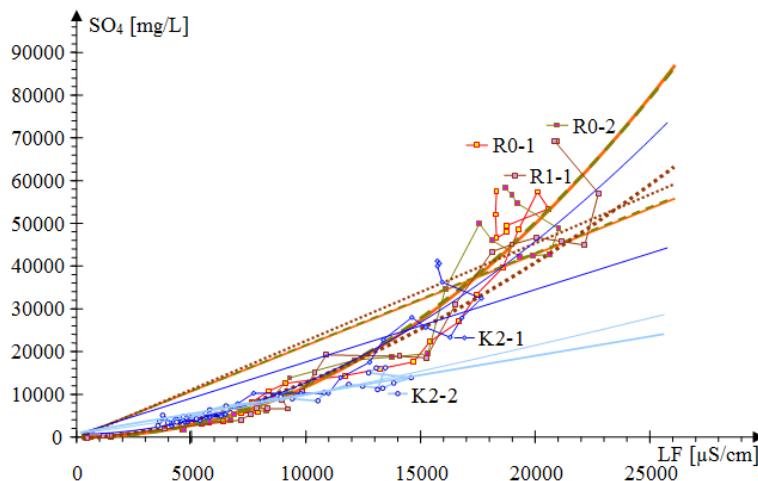


Abb. 3.1-1: Unterschiedliche Zusammenhänge zwischen der Sulfatkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit im Ablauf der Sickeransätze von UHLMANN et al.* (2015), Pkt. 7.3 und Anlage 3.

3.1.2 Aciditätsverhalten von AMD (Titrationen)

3.1.2.1 Interpretation gemessener Titrationskurven

Bei der Titration natürlicher Wässer überlagern sich die darin enthaltenen Säure-Basesysteme (Puffersysteme) zur gemessenen Titrationskurve, Pkt. 2.2.1. Liegen die Säurekonstanten pK_s der Puffersysteme um mehr als zwei Einheiten auseinander ($\Delta pK_s > 2$) lassen sie sich getrennt voneinander quantifizieren, wie z. B. die Titrationskurve der Kohlensäure, Abb. 2.2-1. Geringe Überlagerungen können noch durch Anpassungsrechnung voneinander separiert werden. Die Protonierung von Säurekationen, wie $[Fe(OH)_6]^{3+}$ oder $[Al(OH)_6]^{3+}$ verläuft über eine Vielzahl von Polykationen und Komplexen bis hin zum Hydroxidniederschlag ab, Tab. 3.1-2. Die dabei temporär auftretenden Species können aus der Titrationskurve nicht mehr separiert werden, Abb. 3.1-2. Alternativ lässt sich deren Säure-Base-Verhalten über eine Summe von Pseudokomponenten als Ersatzfunktionen Gl.(2.2-8) und Gl.(2.2-10) beschreiben, Tab. 3.1-3.

Tab. 3.1-2: Protolysegleichgewichte des Säurekations Al^{3+} und das Mineralphasengleichgewicht mit amorphem Aluminiumhydroxid (PHREEQC-Schreibweise).

Reaktionsgleichung	pK	Gl.
$Al + 3 + H_2O = AlOH + 2 + H^+$	5,0	(3.1-8)
$AlOH + 2 + H_2O = Al(OH)2 + + H^+$	5,1	(3.1-9)
$Al(OH)2 + + H_2O = Al(OH)3 + H^+$	6,8	(3.1-10)
$Al(OH)3 + H_2O = Al(OH)4 - + H^+$	5,8	(3.1-11)
div. Polykationen	...	
$Al(OH)3 = Al(OH)3(a)$	6,1	(3.1-12)

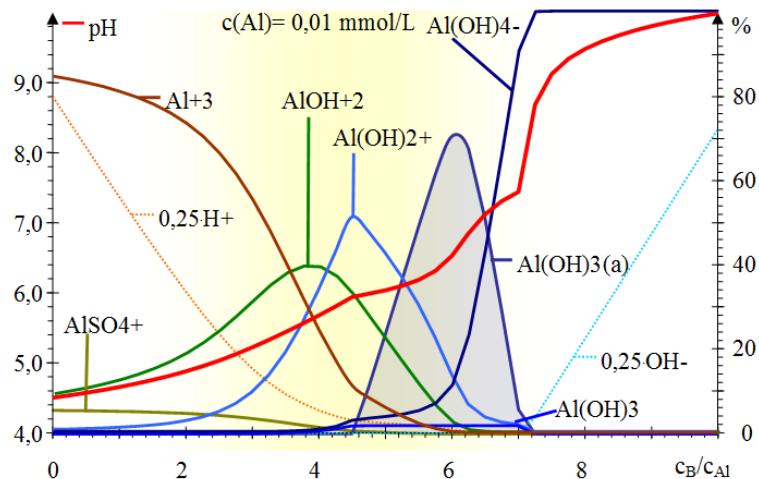
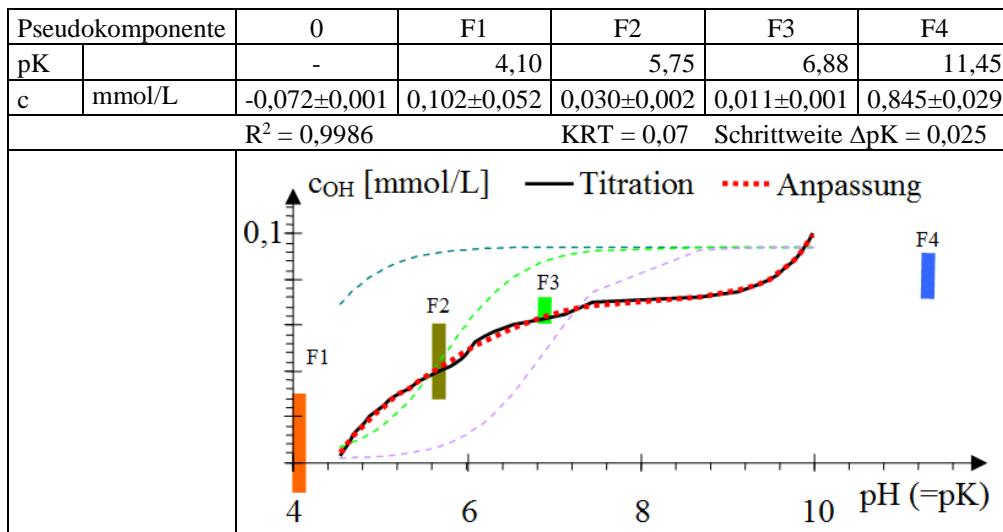


Abb. 3.1-2: Simulierte Titration einer sauren Aluminiumsulfatlösung $c_{\text{Al}} = 0,01 \text{ mmol/L}$ ab $\text{pH} = 4,5$ mit den Speciesanteilen [%] zwischen Al^{3+} und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Die temporär gefällte Aluminiumhydroxidphase ist blau unterlegt und die Titrationskurve $\text{pH}(c_{\text{NaOH}})$ mit einer roten Linie dargestellt. Zur Umsetzung des Aluminium(III)-Ions in das Aluminat wird $\Delta c_{\text{B}}/c_{\text{Al}} = 4$ benötigt. Der breitere Bereich von $\Delta c_{\text{B}}/c_{\text{Al}}$ wird durch Wasserstoff- und Hydroxylionen verursacht.

Tab. 3.1-3: Anpassungsergebnis an die simulierte Titrationskurve $\text{pH}(c_{\text{B}})$ einer sauren Aluminiumsulfatlösung $c_{\text{Al}} = 0,01 \text{ mmol/L}$ ab $\text{pH} = 4,5$. Den Aluminiumumsatz enthalten die Pseudokomponenten F2 und F3 mit einer etwas höheren Aluminiumkonzentration (0,0311 mmol/L).



Bis $\text{pH} = 4,3$ liegen überwiegend noch dreiwertige Aluminiumspecies vor, Abb. 3.1-2. Das bestätigt auch die rechnerische Berücksichtigung der Aluminiumkonzentration bei der Berechnung des Neutralisationspotenzials, Gl.(2.2-22).

3.1.2.2 Erstellung und Auswertung von Titrationskurven

Eingesetzt wurden bei Zimmertemperatur ($20 - 25^\circ\text{C}$) programmierbare Titratoren mit Probevolumen zwischen 25 und 100 mL und Maßlösungen zwischen 0,01 und 1 M

NaOH oder HCl, von denen meist weniger als 3 mL zugegeben wurden. Die Verdünnung durch die zugegebene Maßlösung war vernachlässigbar. In offenen magnetgerührten Gefäßen konnte über Gasaustausch und Oxidationsreaktionen (Fe, Mn) insbesondere der Laageast der Titrationskurve verfälscht werden. Das führte insbesondere bei schwach gepufferten Probewässern zu abweichenden Anfangs-pH-Werten (pH_0) von Lauge- und Säureast und einer Unstetigkeit in der Titrationskurve am Nullpunkt ($c_B = c_S = 0$).

Über Titrationskurven wurden u. a. die für den Hydrogencarbonatpuffer charakteristischen Säure-/Basekapazitäten ($pH = 4,3 | 8,2$) bestimmt. Dabei wurden auch systematische Abweichungen zu den theoretischen Umschlagspunkten der Kohlensäure festgestellt, Abb. 3.1-3.

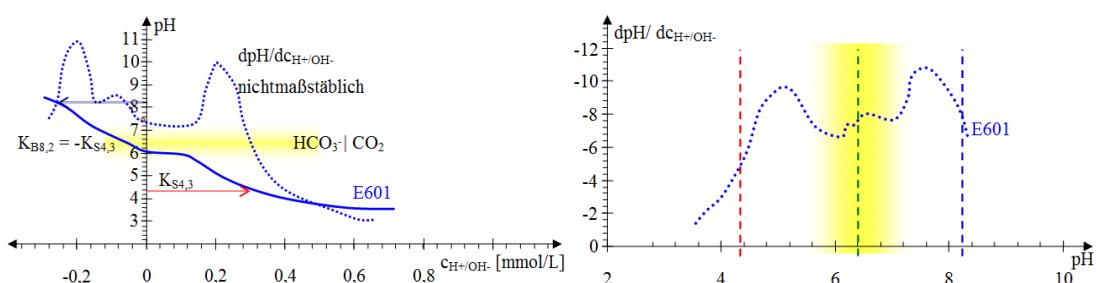


Abb. 3.1-3: Links: Säure- und Laageast der schwach gepufferten Probe E601 mit der ersten Ableitung des pH-Wertes nach der Säure/Basezugabe (gepunktet) und mit Kennzeichnung des Hydrogencarbonatpuffers, sowie Titer für $K_{B8,2}$ und $K_{S4,3}$. Rechts: Ableitung des pH-Wertes nach der Säure/Basezugabe (gepunktet) in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Titrationsendpunkte 4,3 und 8,2 stimmen nicht mit den Wendepunkten der Titrationskurve (Maxima des Differenzials) überein, während der Pufferbereich um $pH \approx pK_{HC03} = 6,4$ erfasst wird (Pkt. 1.3.6.2 und Pkt. 6.3.1).

Folgend Ursachen kommen dabei in Betracht:

- Verzögerter Umsatz. Bei der langsam ablaufenden automatischen Titration eher unwahrscheinlich.
- Zusätzliche Puffer, z. B. durch Huminsäuren (Pkt. 2.4.2 und orientierende Modellrechnungen in Pkt. 8.7).

Die zur Behandlung von AMD verwendeten alkalischen Lösungen (Pkt. 1.3.6.3 und Pkt. 6.3.4) zeigten Auffälligkeiten in ihren Titrationskurven, Abb. 3.1-4. Die Anpassung von Pseudosäurekomponenten brachte allerdings keine verwertbaren Erkenntnisse.

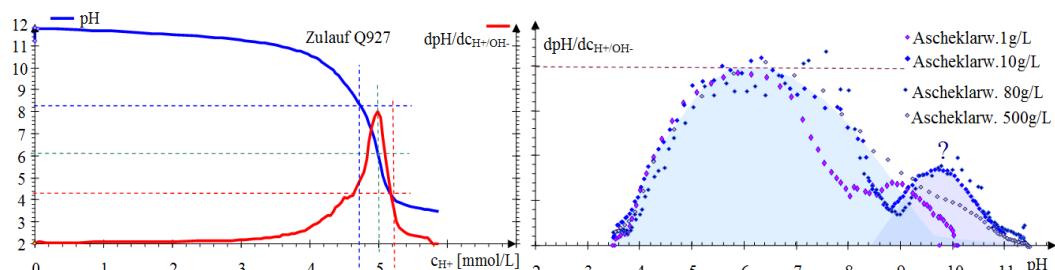


Abb. 3.1-4: Titrationskurve des Aschewasserzulaufes Q927 zum Filter SKAD03 (Pkt. 6.3.4) mit ihrer (negativen) Steigung (links) und die (negativen, normierten) Steigungen der

Titrationskurven von Ascheklarwässern. Der Pufferbereich $\text{pH} > 11$ lässt sich nicht erklären. Der Wendepunkt der Titrationskurven liegt um $\text{pH} \approx 6$.

3.1.2.3 Methodenentwicklung: Titration der Basekapazität $K_{B8,2}$ von anoxischen Grundwässern

Im Gegensatz zum kommerziell verwendeten Methodenkatalog (Pkt. 2.2.2.3) mit Unterscheidung in Säure- und Basetitration wurden zielgerichtete Modifikationen von Titrationen auf den Grundlagen von Pkt. 2.2 entwickelt. Die Ergebnisse sind mit den standardisierten Methoden vergleichbar, berücksichtigen aber problembezogene Fehlermöglichkeiten und können mit Simulationsrechnungen nachvollzogen werden.

Die Basenkapazität bis $\text{pH} = 8,2$ ($K_{B8,2}$ gemäß DIN 38409-H7-3), angewandt auf saure DIC-arme Wässer misst die Acidität (-NP). Der Kohlenstoffdioxidanteil ist dort vernachlässigbar.

Anders verhält es sich bei der Titration anoxischer, häufig hydrogencarbonatgepufferter Kippengrundwässer. Deren Acidität ist an das gelöste Eisen(II) gebunden (bis 500 mg/L). Die Pufferwirkung von Hydrogencarbonat und Kohlenstoffdioxid darf bei der Titration ohne Gasaustrag bis $\text{pH} = 8,2$ auch nicht vernachlässigt werden. Kationensäuren, wie Eisen, Aluminium und Mangan leisten trotz Maskierung mit Komplexbildnern einen schwereinschätzbaren Beitrag zum Messwert. Über die Vereinfachung von Gl.(2.2-11) lässt sich zwischen dem $K_{B8,2}$ und dem Neutralisationspotenzial ein Zusammenhang herstellen, Gl.(3.1-13).

$$K_{B8,2} \approx c_{\text{DIC}} - \text{NP} \quad (3.1-13)$$

SCHÖPKE et al. (2020) entwickelten in Anlehnung der *hot acidity*-Bestimmung von KIRBY & CRAVOTTA (2005a) eine Titrimetrische Bestimmung des Neutralisationspotenzials von sulfatreduzierenden Grundwässern:

Zur vollständigen Oxidation gelöster Eisen(II)- und Mangan(II)ionen wird die Probe mit ca. 1 mL H_2O_2 (30%) versetzt und mindestens 30 Minuten reagieren gelassen. Anschließend wird die Titration des $K_{B8,2}$ entsprechend dem Erwartungswert im Atmosphärenkontakt durchgeführt. Während des intensiven Rührens gast dabei der anorganische Kohlenstoff aus den sauren Proben aus, Abb. 3.1-5.



Abb. 3.1-5: Eisenbelastete Grundwasserproben vor- und nach der Wasserstoffperoxidzugabe sowie nach der Titration (von links nach rechts).

Bei hohen Eisenkonzentrationen genügt es, aus der sedimentierten oxidierten Probe einen aliquoten Teil zu titrieren, ggf. auch filtriert. Bei hochbelasteten Proben (> 300 mg/L Eisen(II)) verbleibt nach der Oxidation gelöstes Eisen(III), das erst während der Titration ausfällt. In anaeroben Proben wird gelöster Schwefelwasserstoff unter Protonenbildung oxidiert, Gl.(3.1-14).



Das Titrationsergebnis wird als modifizierter $K'_{B8,2}$ definiert. Dieser umfasst die Basenkapazität nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Verlust des anorganischen Kohlenstoffs. Die bei der Sulfidoxidation entstehende Säure und die im Neutralisationspotenzial enthaltene Hydrogencarbonatkonzentration sind darin enthalten, Gl.(3.1-15).

$$K'_{B8,2} \approx c_{\text{HCO}_3} - \text{NP} + 2c_{\text{H}_2\text{S}} \quad \text{mit } c_{\text{HCO}_3} = K_{\text{S4,3}} | K_{\text{S4,3}} > 0 \quad (3.1-15)$$

Das Neutralisationspotenzial lässt sich für hydrogencarbonatgepufferte Wässer bekannter Schwefelwasserstoffkonzentration aus dieser modifizierten Basenkapazität $K'_{B8,2}$ berechnen, Gl.(3.1-15).

3.1.3 Sauerstoffzehrungsverhalten von Grundwässern mit biologisch verfügbaren Stoffen (BSB_t, Hausmethode)

3.1.3.1 Bestimmung des Sauerstoffzehrungverhaltens

Über die Messung des vollständigen Sauerstoffzehrungsverhaltens werden die verbliebenen aerob nicht weiter biologisch abbaubaren Stoffe bestimmt. Der ausgezehrte Rest enthält die so genannten Wasserwerksrelevanten Stoffen (WWR, Pkt. 2.4.1).

Der Biochemische Sauerstoffbedarf BSB_t setzt sich aus der Summe folgender Teilreaktionen zusammen, Abb. 3.1-6:

- Substratatmung der Bakterien bei der physiologischen Verwertung der gelösten organischen Substanz,
- Endogene, innere Atmung der Bakterien nach Abschluss der Substratatmung,
- Atmung höherer Mikroorganismen wie *Bakterienfresser* und
- Nitrifikation, d. h. Sauerstoffverbrauch bei der Oxidation von Ammonium zu Nitrat.

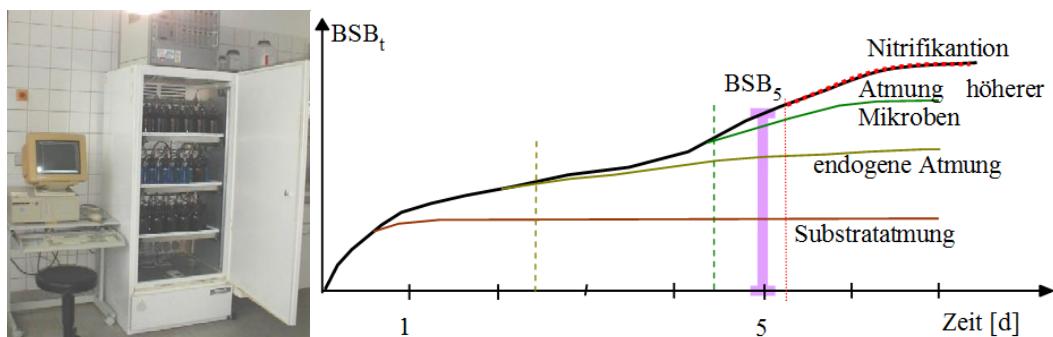


Abb. 3.1-6: Links: Manometrische Zehrungsapparatur (geöffnet). Rechts: Schema der biochemischen Sauerstoffzehrung eines substrat- und ammoniumhaltigen Wassers.

Der aerobe biochemische Abbau organischer Stoffe im Wasser lässt sich in Batch-Ansätzen über die Sauerstoffzehrung bestimmen. Sobald ausreichend aktive Biomasse vorhanden ist, verläuft die Zehrung meist nach erster Ordnung bezüglich der

Substratkonzentration. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Substrate in ihrer Abbaugeschwindigkeit. Dementsprechend formulierten SCHOENHEINZ & WORCH (2005) die Restkonzentrationen organischer Stoffe beim Abbau, Gl.(3.1-16).

$$c(t) = c_{01} e^{-\lambda_1 t} + c_{02} e^{-\lambda_2 t} + c_{03} \quad (3.1-16)$$

In diesem Falle wurden drei unterschiedlich abbaubare organische Stoffe $i = 1, 2, 3$ angegeben, von denen die Pseudokomponente $i = 3$ mit $\lambda_3 = 0$ als abbaupersistent definiert ist. Durch Integration von Gl.(3.1-16) erhält man den Sauerstoffzehrungsverlauf, Gl.(3.1-17).

$$BSB(t) = BSB_1(e^{-\lambda_1 t} - 1) + BSB_2(e^{-\lambda_2 t} - 1) \quad (3.1-17)$$

Verzögert einsetzende Abbauprozesse durch mit t_{0i} berücksichtigt, Gl.(3.1-18).

$$BSB(t) = \sum_i BSB_{0i} \begin{cases} t > t_{i0} & (e^{-\lambda_i \cdot (t-t_{i0})} - 1) \\ t < t_{i0} & 0 \end{cases} \quad (3.1-18)$$

Als Summe von Ansatzfunktionen für die Abbaustufen lassen sich ihre einzelnen Parameter durch Anpassung (Pkt. 2.1.1) ermitteln, wobei aus experimentellen Erfahrungen mitunter ein absolutes Glied und/oder eine konstante Zehrung als lineares Glied hinzugefügt werden muss, Gl.(3.1-19).

$$BSB(t) = [BSB_0] + \sum_i BSB_i \cdot f_i(\lambda_i, t_{0i}, t) + [\text{const} \cdot t] \quad (3.1-19)$$

mit

[BSB_0] Das absolute Glied beschreibt die Anfangsdifferenz in der Sauerstoffzehrung, die auch methodisch bedingt sein kann und nicht weiter berücksichtigt wird.

[$\text{const} \cdot t$] Das lineare Glied beschreibt unvollständige, in der Versuchszeit lange nicht abgeschlossene Zehrungsvorgänge. Nach entsprechender Verlängerung der Messzeit sollte diese Stufe auch in eine Funktion gemäß Gl.(3.1-18) übergehen. Es kann aber auch aus einer Undichtheit in der Versuchsapparatur resultieren.

Aus den gemessenen Zehrungskurven werden über den zweistufigen (linear-nichtlinearen) Anpassungsansatz die Stufen- BSB_i , die Verzögerungszeiten t_i und deren Abbaukonstanten λ_i ermittelt. Dabei sind durchaus mehrdeutige Ergebnisse möglich. In manchen Fällen lässt sich der maximale BSB_∞ bereits vor dem Versuchsende prognostizieren. Die wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR, Pkt. 2.4.1) werden aus der vollständig ausgezehrten und filtrierten Probe ermittelt. Der Einfluss zugegebener Impfkulturen, Nährstoffe oder Nitrifikationshemmer auf die WWR ist im Einzelfall zu prüfen. Unter dessen Berücksichtigung folgt für die Ansatzfunktion Gl.(3.1-20).

$$f_i(\lambda_i, t_{0i}, t) = \begin{cases} t > t_{i0} & (e^{-\lambda_i \cdot (t-t_{i0})} - 1) \\ t < t_{i0} & 0 \end{cases} \quad (3.1-20)$$

Bei der Übertragung auf Zehrungsansätze in BSB-Apparaturen werden exponentielle Wachstumsphasen vernachlässigt.

3.1.3.2 Arbeitsvorschrift für den Zehrungsversuch anaerober Prozesswässer (SCHÖPKE et al. 2020)

Die aus einer anaeroben Behandlung (z.B. mikrobielle Sulfatreduktion, Pkt. 1.3.7) stammenden Proben enthalten ursprüngliche nicht umgesetzte organische Stoffe (NOM), sowie noch nicht umgesetztes Substrat mitsamt seiner Metabolite. Das aerobe Zehrungspotenzial der NOM ist aus Vergleichsproben zu ermitteln. Die gesamte Sauerstoffzehrung des anaeroben Wassers setzt sich zusätzlich aus der Oxidation von Eisen(II), Mangan(II), Sulfidschwefel und Ammonium zusammen. Bei der Oxidation und Hydrolyse des Eisen(II) zum Eisenhydroxid kann der pH-Wert soweit absinken, dass der biologische Substratabbau zum Erliegen kommt. Deshalb wird das gelöste Eisen(II) bereits in der Probenvorbehandlung durch Luftsauerstoff oxidiert und durch begleitende Neutralisation mittels Laugezugabe ausgefällt. Dabei wird während der kurzzeitigen Probenvorbereitung der biochemische Substratumsatz vernachlässigt.

500 mL der Grundwasserprobe werden mit Natronlauge (Dosis $\approx K_{B8,2}$) unter Luftzutritt gerührt bis das Eisen(II) vollständig oxidiert und ausgefallen ist. Geprüft wird das mittels Farbreaktion (Phenanthrolin) auf Eisen(II). Die Probe ist bei $pH > 6,5$ braun getrübt. Blaugrüne Trübungen weisen auf noch nicht oxidierte Eisen(II)hydroxid- und Sideritphasen hin. An den Eisenhydroxidniederschlag sind auch organische Stoffe gebunden. Gelöster Schwefelwasserstoff fällt bei der ersten Laugezugabe bereits mit dem Eisen(II) als Sulfid aus. Diese verbleiben unoxidiert im Eisenhydroxidniederschlag.



Abb. 3.1-7: Grundwasserprobe im Prozess mikrobieller Sulfatreduktion nach Eisenhydroxidfällung (links) und Sedimentation (rechts).

Die homogenisierte Probensuspension wird in die Zehrungsapparatur (Sapromat) gegeben, wobei im Unterschied zur Untersuchung von Abwasserproben zu beachten ist:

- kein Zusatz von Nitrifikationshemmern
- gegebenenfalls Nährstoffzusatz (N, P)

Die Sauerstoffzehrung wird bis zu mehreren Wochen unter Aufnahme einer Zehrungskurve verfolgt. Ggf. ist die Untersuchung zwecks pH-Korrektur kurzzeitig zu unterbrechen.

3.1.3.3 Ergebnisse und Probleme

Über die Langzeitzehrung wurde die aerobe Sauerstoffzehrungskapazität verschiedener Materialien untersucht, darunter auch die von Feststoffen. Bei der Verwendung der Zehrungsapparatur (Sapromat) wurde auf abwasseranalytische Methoden verzichtet, wie die Zugabe von Impfkulturen (Inokulum), Nährstoffen oder Nitrifikationshemmern. Damit sollte ein milieuententsprechendes Zehrungsverhalten beobachtet werden.

Die problemorientiert angewandte Methodik befindet sich noch im Entwicklungsstadium und sollte im Rahmen ähnlicher Untersuchungen weiterentwickelt werden. Das wird an zwei Beispielen demonstriert.

- Schilfrohrdetritus zur Sulfatreduktion (BERGER* 2016).

Das sich bereits in Zersetzung befindende Untersuchungsmaterial bestand aus etwa 45 % Zellulose, 25 % Hemizellulosen, 23 % Lignin und restlichen Fetten, Harzen und Mineralsubstanzen (Orientierungsdaten). Ein Inokulum war deshalb nicht erforderlich.

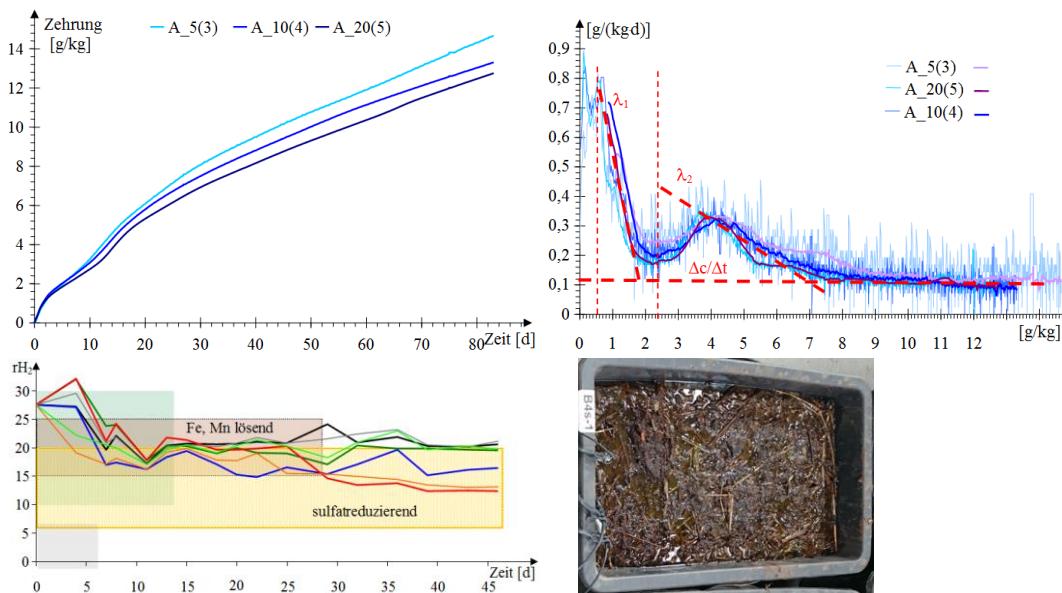


Abb. 3.1-8: Schilfrohrdetritus (rechts unten): Drei normierte Zehrungskurven (links oben), Sauerstoffzehrungskinetik (oben rechts) als Zehrungsgeschwindigkeit [$\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$] in Abhängigkeit von der Zehrung [g/kg], sowie Entwicklung des Redoxverhaltens $r\text{H}_2$ in einem parallel durchgeführten Säulenversuch (links unten).

Die Sauerstoffzehrung verlief in zwei sich überlagernden Abbaustufen (5 g/kg) erster Ordnung und einer sich anschließenden konstanten Zehrung um 0,1 g/(kg·d). Die erste Zehrungsstufe setzte leicht verzögert ein, was durch visuellen Einriff in den Anpassungsalgorithmus erkannt wurde, Gl.(3.1-19). Die zweite Abbaustufe begann nach 2 Tagen und hielt bis zu 10 Tagen an. Die konstante Zehrung wird dem Zelluloseabbau zugeschrieben. Im parallel betriebenen Säulenversuch wurde der sulfatreduzierende Redoxbereich erst nach Wochen erreicht. Dabei enthielt der Ablauf erhöhte Konzentration organischer Stoffe (DOC bis 50 mg/L) mit humintypischen UV-Spektren.

Es zeigte sich, dass die Anpassung durch eine Minimierung des Anpassungskriteriums (KRT) ohne begleitende Plausibilitätsprüfung nicht zielführend ist. Die Minima von KRT wurden ohne lag-Phase ermittelt, was der Zehrungskinetik widerspricht.

- Untersuchung handelsüblicher Substrate auf Glycerin und Zuckerbasis.

Beim Einsatz dieser Substrate als Kohlenstoffquelle für die Abwasserbehandlung musste sich die notwendige Mikroorganismenpopulation erst entwickeln, Abb. 3.1-9.

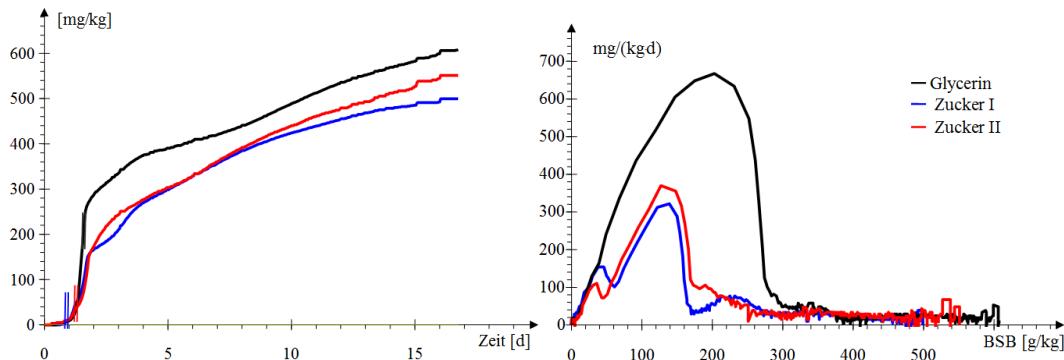


Abb. 3.1-9: Zehrungskurven handelsüblicher Substrate als Kohlenstoffquelle für die Abwasserbehandlung (links) und deren Zehrungskinetik (rechts).

Die Zehrungskinetik zeigt einen für autokatalytische Reaktionen typische Charakteristik mit einem Geschwindigkeitsmaximum. Dem Substratumsatz schließt sich die langsam ablaufende Substratatmung an. Für die Methodenentwicklung erforderliche Wiederholungsversuche mit unterschiedlichen Inokulum und Nährstoffzugaben konnten nicht durchgeführt werden.

3.2 Feststoffuntersuchungen

3.2.1 Hydraulische Kennwerte aus geologischen Aufschlüssen

Um die gewünschten Kenntnisse über den Aufbau der Sedimentmatrix und den Porenraum zu erlangen, wurden die während des Abteufens gewonnenen Sedimentproben umfangreich labortechnisch untersucht. Die Ergebnisse, ergänzt durch die Resultate der Pumpversuche und Durchströmungstests, sind auch für die hydraulischen und hydrochemischen Simulationen genutzt worden, bzw. dienten zur Überprüfung ihrer Plausibilität.

Die zu homogenen porösen Strukturen idealisierten Lockergesteinsbereiche setzen sich aus Partikeln zusammen, deren Korngrößenverteilung über Sieb- und Schlämmanalysen ermittelt wird, Tab. 3.2-1. Die Korngrößenverteilungen (Sieblinien nach DIN 19683-2) werden meist aus Schüttgutproben oder Sedimentpaketen von Kernbohrungs-Linern (gewöhnlich je 1 m) bestimmt.

Tab. 3.2-1: Maschenweiten zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen mit den in der Geologie und Bodenkunde gebräuchlichen Bezeichnungen.

Fraktion > mm	Bezeichnung	Anwendung
200		Sieb
63	X	Sieb
20	gG	Sieb
6,3	mG	Sieb
2,0	fG Skelett	Sieb
0,63	gS	Sieb
0,20	mS	Sieb
0,063	fs	Sieb
0,020	gU	Schlämmung
0,0063	mU	Schlämmung
0,0020	fU	Schlämmung
0,0010	T	Schlämmung

Unter Berücksichtigung der Kornform (Formfaktor geschätzt $f_0 \approx 0,95$) wird aus der Kornverteilung der äquivalente Kugeldurchmesser abgeleitet, aus dem der Durchlässigkeitsbeiwert k_f [m/s] folgt, Gl.(2.6-33). Die dazu erforderliche Porosität lässt sich aus ungestörten Proben mit einiger Unsicherheit ermitteln. Oft wird ein materialtypischer Wert eingesetzt oder durch Pixelzählung aus elektronenmikroskopischen Schnitten bestimmt, Pkt. 3.3. Mittlere k_f -Werte durchströmter Schichten werden aus Pumpversuchen abgeleitet.

Weiterhin ist zu beachten:

- Korngrößenverteilungen werden meist aus Mischproben bestimmt, die oft verschieden gut sortierte Schichten mit kleineren Ungleichförmigkeiten enthalten.
- Feinkornanteile, die als Ton-/Schlufflinsen, bzw. Pseudopartikel im Sediment vorliegen, zerfallen bei der Korngrößenanalyse und verfälschen dadurch die tatsächlich vorherrschende hydraulische Durchlässigkeit des GWL.
- Da die Feststoffuntersuchungen nicht zerstörungsfrei ablaufen oder von unterschiedlichen Bearbeitern vorgenommen werden, können sich die als repräsentativ angesehenen Proben voneinander unterscheiden.
- Die meist aus gut sortierten Schichten elektronenmikroskopisch bestimmten Porositäten repräsentieren jeweils einen winzigen Ausschnitt des Porengrundwasserleiters, Pkt. 3.3. Die Porosität einer definierten Kornstruktur ist nicht unbedingt vom Maßstab der Partikelverteilung abhängig (Selbstähnlichkeit). Somit lässt sich die Porosität gut sortierter Korngefügestrukturen auf andere Größen übertragen. Unter dieser Prämisse bestimmt der äquivalente Kugeldurchmesser die hydraulische Durchlässigkeit selbstähnlicher Korngefüge.
- Pumpversuche oder die Auswertung von Grundwasserströmungsfeldern erfassen repräsentative Mittelwerte der hydraulischen Durchlässigkeit und verschiedener Porositäten für die untersuchten Bereiche des Grundwasserleiters. Die ermittelte effektive (durchströmte) Porosität n_p schließt Toträume mit ein.

Die aus den unterschiedlichen Untersuchungsverfahren resultierenden Widersprüche sind in ein widerspruchsfreies wahrscheinlich gültiges System zu überführen. Modellstromröhren enthalten keine Toträume und werden über Variation des wirksamen Korndurchmessers d_w (oder Formfaktor f_0) und der Porosität n_p an die ermittelten Strömungsverhältnisse angepasst. Die über Gl.(2.6-35) berechneten k_f -Werte liegen in der Regel etwas unter den Abschätzungen nach Beyer, Pkt. 2.6.2.2. Eine Dispersivitätsschätzung α aus k_f -Tiefenprofilen entwickelten SCHÖPKE et al. (2020) für den Grundwasserleiter Ruhlmühle, Pkt. 1.3.7.6. Diese konnten Tracerversuche bestätigen.

3.2.2 Orientierungsbatchversuch mit Oxidationstest für potentiell saures Lockergesteinsmaterial

3.2.2.1 Anwendungsbereich

Über den Orientierungsbatchversuch nach SCHÖPKE et al. (2002), bzw. präzisiert in SCHÖPKE et al. (2020) werden die wasserlöslichen Stoffe in einer Sedimentprobe m_{Pr} , einschließlich der Salze in der verbliebenen Lösungssphase (Restfeuchte) summarisch über die elektrische Leitfähigkeit (pH_{2h} , LF_{2h}) erfasst. In einem zweiten Schritt werden auf gleiche Weise die potentiell oxidativ-säurebildenden Stoffe nach Zugabe von Wasserstoffperoxid halbquantitativ über pH und elektrische Leitfähigkeit erfasst. Durch Titration der oxidierten Probe lässt sich das Säurebildungspotential im Zusammenhang mit dem Pufferungsvermögen der Probe bestimmen. Aus den Ergebnissen lassen sich Tiefenprofile von Grundwasserleitern konstruieren.

3.2.2.2 Wirkprinzip

Das Neutralisationspotenzial ist im Zusammenhang mit Reaktionen im Grundwasserleiter auch auf die wasserlöslichen Kippensandfeststoffe übertragbar. Durch Oxidation des Sulfid-Schwefels entsteht bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid die doppelte Menge Säure bezüglich des Sulfidschwefels, Gl.(2.2-38).



Die dabei im sauren Milieu gelösten Eisen- und Aluminiumhydroxide und gebildetes Hydrogensulfat werden im Neutralisationspotenzial berücksichtigt. Mit Wasserstoffperoxid zusätzlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidierte Kohlenstoffverbindungen wirken sich nicht auf das aus der Lösung bestimmte Neutralisationspotenzial aus, Gl.(2.2-2) in Pkt. 3.1.2. Die bei niedrigen pH-Werten gelösten Eisen(III)- und Hydrogensulfationen werden bei der Titration des negativen Säureverbrauches ($K_{S4,3}$) mit erfasst. Calcium- und Magnesiumcarbonate wirken dagegen puffernd, ebenso wie Protonen, die irreversibel ($\text{pH} < 4,3$) gegen Alkali- und Erdalkaliionen ausgetauscht werden. In ungepufferten Systemen bleibt dagegen das Säure/Sulfat-Verhältnis erhalten. Bei der Titration nicht vollständig als Hydroxid gefälltes Aluminium wird aus der austitrierten Probe gemessen und rechnerisch berücksichtigt. Der Pufferungsquotient PQ gibt den Anteil nicht abgebundener Säure an, Gl.(2.2-32).

3.2.2.3 Arbeitsvorschrift Orientierungsbachversuch

20 g frisches Probenmaterial werden mit 200 mL deionisiertem Wasser 2 h geschüttelt. Nach kurzer Sedimentation werden aus dem Überstand die elektrische Leitfähigkeit (LF_{2h}) und der pH-Wert (pH_{2h}) bestimmt (Doppelbestimmung empfohlen).

3.2.2.4 Arbeitsvorschrift Orientierender Oxidationstest

Zum durchgeführten Orientierungsbachversuch werden 20 mL Wasserstoffperoxidlösung (ca. 30%) zugegeben, kurz geschüttelt und nach 2 bis 3 Tagen Standzeit pH_{ox} und elektrische Leitfähigkeit (LF_{ox}) erneut bestimmt. Aus der Veränderung dieser Parameter kann orientierend auf den Gehalt versauernder Bestandteile geschlossen werden. Alle noch hydrogencarbonatgepufferten Proben ($pH > 4,3$) enthalten keine messbaren säurebildenden Stoffe und werden verworfen. Die sauren Proben können anschließend quantitativ ausgewertet werden.

3.2.2.5 Quantitativer Oxidationstest

Der Überstand der oxidierten Probe mit $pH < 4,3$ wird dekantiert, filtriert und der Rückstand mehrfach mit deionisiertem Wasser nachgespült. Die Lösungen werden vereinigt und deren Volumen bestimmt oder sie werden auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Aus einem aliquoten Teil wird die Basenkapazität $K_{B4,3}$ bestimmt, Gl.(3.2-1).

$$K_{S4,3} = \frac{V_{ges}}{m_{Pr}} K_{B4,3} \quad [\text{mmol / kg}] \quad (3.2-1)$$

Das nach der Titration verbliebene gelöste Aluminium wird für die Berechnung des Neutralisationspotenzials bestimmt. Bei der Angabe der Aluminiumkonzentration ist ggf. die Verdünnung durch die Titration der Basenkapazität zu berücksichtigen, Gl.(3.2-1). Die gemessene Aluminiumkonzentration dient ausschließlich der Berechnung des Neutralisationspotenzials nach der Titration und erlaubt keine weiteren Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften.

$$c_{Al} = \frac{V_{ges}}{m_{Pr}} \cdot \frac{V_{tit} + V_{OH}}{V_{tit}} \cdot c_{Al} (\text{Lsg. nach der Titration}) \quad (3.2-2)$$

mit

- V_{ges} = Gesamtvolume von Oxidationslösung und Spülwässern
- V_{tit} = zur Titration verwendetes Volumen
- V_{OH} = Verbrauch an Maßlösung
- m_{Pr} = Probemasse (0,020 kg)
- $K_{B4,3}$ = titrierter Basenverbrauch [mmol/L] aus der Gesamtlösung oder einem aliquoten Teil

Sulfat ist zur Plausibilitätsprüfung des Gesamtschwefels aus der titrierten Lösung zu bestimmen. Aus dem gleichen Probenmaterial wird die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes, ggf. Pyritschwefel empfohlen, Tab. 3.2-2.

Tab. 3.2-2: Empfohlener Tabellenkopf für die Auswertung mit EXCEL.

Bez	mPr	VW	TR	GV	pH	LF	H ₂ O ₂	pH	LF	V _{ges}	Vtit	OH	K _{B4,3}	cAl	SO ₄
	g	mL	%	%	2h		mL	H ₂ O ₂		mL	mL	0,1 N [mL]	mmol/L	mg/L	mg/L
Probe 1	20	200					10			2**, *	100	*, **	44,2	2,03	
Probe 2	20	200					10			50?			35,0	1,85	

3.2.2.6 Auswertung des quantitativen Oxidationstests

Bei der Angabe der Aluminium- und Sulfatkonzentrationen sind sämtliche Verdünnungen durch die Titration mit zu berücksichtigen. Das Neutralisationspotenzial NP_{ox} [mmol/kg] der oxidierten Probe wird nach Gl.(2.2-22) berechnet, wobei Eisen(II) und Mangan nach der Oxidation nicht mehr vorhanden sind.

- Angabe als potentiell säurebildende Stoffe: -NP_{ox} [mmol/kg].

Aus der Differenz der entsprechend der Schwefelkonzentration freigesetzten Protonen und dem gemessenen Neutralisationspotenzial wird der Gehalt puffernder Stoffe als Puffdiff definiert, Gl.(3.2-3).

$$\text{Puffdiff} = 2 \cdot w(S_{\text{ges}}) + \text{NP}_{\text{ox}} = (2 - \text{PQ}) \cdot w(S_{\text{ges}}) \quad (3.2-3)$$

mit

Puffdiff Pufferungsdifferenz des Materials [mmol/kg]

w(S_{ges}) Gesamtschwefelgehalt [mmol/kg]

Solange kein Gips ausgefallen oder gelöst worden ist, entspricht der Sulfatgehalt dem verwitterten Sulfidschwefel. Der gemessene Schwefel wird mit den geochemischen Ergebnissen verglichen, Gl.(3.2-4).

$$S[\%] = 0,0032 \cdot w(S_{\text{ges}} [\text{mmol/kg}]) \quad (3.2-4)$$

Dabei entspricht der oxidativ-säurebildende Schwefel NP_{ox}/2. Bei der natürlichen Pyritoxidation wird nur ein Teil dieser Pufferungsdifferenz wirksam. Eine halbquantitative Bewertung des *worst case* erlaubt bereits die Messung von pH und der elektrischen Leitfähigkeit in der oxidierten Probe des orientierenden Oxidationstestes, Pkt.3.2.2.4.

3.2.2.7 Einsatzprüfung

Das seit 1996 angefallene Datenmaterial erlaubt eine Prüfung der entwickelten Methoden. Nach der Oxidation lässt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert erkennen, Abb. 3.2-1.

In dem für das Versauerungspotenzial irrelevanten Hydrogencarbonatpufferbereich (pH > 4,3) wird die ohnehin niedrige elektrische Leitfähigkeit durch Calcium- und Hydrogencarbonationen zusätzlich erhöht. Deshalb weist der Zusammenhang für pH < 4,3 auch eine höhere Signifikanz auf. Die Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit vor der Oxidation (LF_{2h}) ändert daran auch nichts. Der bezüglich der Wasserstoffionenkonzentration (-pH) zu erwartende Exponent von 3 liegt bei 2, was auf

überwiegend zweiwertig gebundenes Eisen (FeS_2 , FeS , FeCO_3) in den untersuchten Proben hinweist, Gl.(3.2-5).

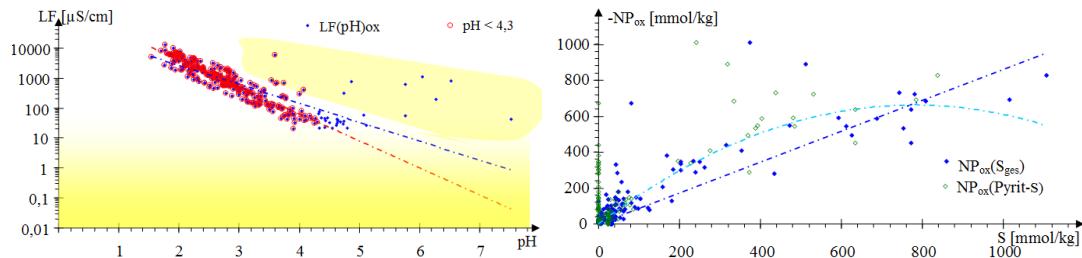


Abb. 3.2-1: Links: Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert nach der Oxidation für alle Messungen ($n=339$, blau) und für $\text{pH} < 4,3$ ($n=310$, rot umkreist), Gl.(3.2-5). Die aus verschiedenen GWL stammenden Ausreißer und die ebenfalls irrelevanten elektrischen Leitfähigkeiten sind gelb unterlegt. Rechts: Zusammenhang zwischen Gesamt- und Pyritschwefel mit der Acidität nach Oxidation ($-\text{NP}_{\text{ox}}$). Die zwei Trendlinien stellen die lockere Korrelation mit dem Gesamtschwefel dar. Damit beschreibt der Oxidationstest orientierend das *worst case* Szenario.

$$\begin{aligned}\text{LF}_{\text{ox}} &= 48966 \cdot 10^{(-1,457\text{pH})} \quad | \text{alle} \quad R^2 = 0,681 \\ \text{LF}_{\text{ox}} &= 25508 \cdot 10^{(-2,074\text{pH})} \quad | \text{pH} < 4,3 \quad R^2 = 0,846 \quad [\mu\text{S}/\text{cm}]\end{aligned}\quad (3.2-5)$$

Das nach Oxidation ermittelte Neutralisationspotenzial NP_{ox} enthält bereits die Pufferung der Feststoffmatrix (Puffdiff). Deshalb lässt sich auch kein signifikanter Zusammenhang zu den Schwefelgehalten (Gesamt- und Pyrit-) angeben, Gl.(3.2-6).

$$\text{NP}_{\text{ox}} = 0,86 \cdot w_{\text{S}_{\text{ges}}} \quad | R^2 = 0,665 \quad (3.2-6)$$

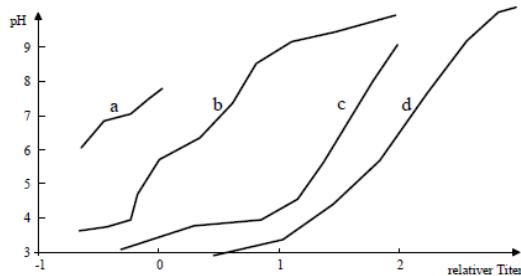
Über die ermittelten Trends können Erwartungswerte für Erkundungs- und Versuchsplanungen abgeleitet werden.

3.2.3 Schnelltitration

Mit einer *Schnelltitration* (SCHÖPKE 1999) werden schnell ablaufende Säure-Basereaktionen in einer Sedimentprobe erfasst. Die daraus konstruierte Schnelltitrationskurve hat für anschließende differenziertere Untersuchungen orientierenden Charakter und ist wenig reproduzierbar. Es wird sowohl mit Säure als auch Lauge titriert (Säure- und Laugeast, Abb. 3.2-2).

Zu zwei Aufschlämmungen der Probe (empfohlen $m_{\text{Pr}} = 10 \text{ g}$) in deionisiertem Wasser (empfohlen 100 mL) wird unter ständigem Rühren Salzsäure bzw. Natronlauge ($c_{\text{OH/H}} = 0,02 \dots 1 \text{ M}$) portionsweise zugegeben. Nach jeder Zugabe wird der sich annähernd stabilisierte pH-Wert notiert. Insgesamt sollte die Titration bis $\text{pH} = 2 - 3$ bzw. $\text{pH} = 11 - 12$ nicht länger als 15 Minuten dauern. Je Zugabemenge sollte sich der pH-Wert nicht mehr als um 0,2 - 0,5 ändern. Bewährt haben sich Zugabeportionen um 0,5 ml. Wenn die gewünschte pH-Änderung damit nicht mehr erreicht wird, kann auf eine konzentriertere Maßlösung umgestellt werden. Aus den Ergebnissen werden die

Bedingungen für die Titration in einem Überkopfschüttler oder einer REV-Fluidzirkulationsanlage festgelegt.



- a) Pufferbereich um pH = 7,0 - 7,3: Hinweis auf Acidität silikatischer Oberflächen,
- b) Kohlensäurepuffer: Hinweis auf Calcit,
- c) Pufferbereich pH < 4: Hinweis auf saure Sekundärminerale,
- d) unspezifisch: fast linearer Anstieg (am häufigsten beobachtet).

Abb. 3.2-2: Titrationskurventypen von Kippensanden. Siehe auch Abb. 4.2-4 mit typischen Titrationskurven von Eisenhydroxid- und Carbonatschlammern.

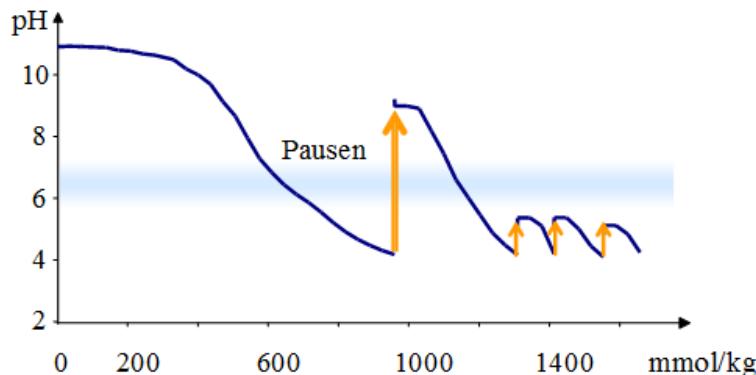


Abb. 3.2-3: Aufeinanderfolgende Schnelltitrationen einer karbonatfreien Kraftwerksaschesuspension bis pH = 4,0. Langsame Neutralisationsreaktionen führten mehrfach zu wiederansteigenden pH-Werten. Der Hydrogencarbonatpufferbereich ist blau unterlegt.

Diese manuelle Orientierungstitration lässt sich nicht über einen programmierten Titrator durchführen. Zwar ist die Entwicklung entsprechender Algorithmen denkbar aber das kinetisch bestimmte Säure-Base-Verhalten von Feststoffproben lässt sich nur mit sehr aufwändigen Methoden annähernd ermitteln, z. B. mit REV-Fluidzirkulationsversuchen, Pkt. 3.4.

3.2.4 Langzeitverwitterungsversuche im Batch-Ansatz

3.2.4.1 Zielstellung

Die Methodik geht auf den von FISCHER et al. (1987) vorgestellten und von SCHÖPKE* (2018) modifizierten Pyritverwitterungsversuch zurück. In Erweiterung des Orientierungsbatchversuches wird damit die Pyritverwitterungskinetik in wassergesättigten Systemen orientierend bestimmt. Im Unterschied zu den aufwändigeren Feuchtzellen und Sickersäulen werden dabei keine auf die Kinetik rückwirkenden festen Sekundärprodukte gebildet, Pkt. 3.5.

3.2.4.2 Arbeitsvorschrift

Die Proben der Orientierungsbatchversuche oder analoger Ansätze im bevorzugten Phasenverhältnis $z = 10$ werden unter Luftzutritt einige Monate stehen gelassen und dabei mindestens einmal wöchentlich durchmischt (Schütteln). Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit werden je nach Verwitterungsverlauf in Abständen von 1 - 2 Wochen in der Lösung bestimmt. Der Endpunkt der Verwitterung ist an einer konstant bleibenden elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen. Zur Gewährleistung halbwegs reproduzierbarer Ergebnisse werden jeder Versuchsserie zwei Blindproben zugefügt.

Versuchsansatz:

- Einsatz einer gut durchmischten frischen Haufwerksprobe.
 - je 30 oder 50 g der Probe mit
 - 300 bzw. 500 mL deionisiertem Wasser

in einer Plasteflasche.

- Aus der gleichen Probe wird die Trockensubstanz und Gesamtschwefel S_{ges} bestimmt.
- Zu jeder Versuchsserie werden zwei Vergleichslösungen abgefüllt, die wie die Verwitterungsversuche weiterbehandelt werden, z.B.:
 - 0,010 M Schwefelsäure (5 mL 1 M H_2SO_4 mit 495 mL deionisiertem Wasser)
 - 0,010 M Schwefelsäure in gepuffertem Wasser (z.B. 5 mL 1 M H_2SO_4 mit 495 mL Leitungswasser)
 - Die Masse der gefüllten Probeflaschen wird notiert.

Messungen während der Verwitterungsphase:

- Nach 2 h Schütteln werden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit LF (entspricht dem Orientierungsbatchversuch) gemessen und abgedunkelt mit dem Verschluss locker abgedeckt (nicht luftdicht) stehen gelassen.
- Die Flaschen sollten zweimal wöchentlich kurz durchgeschüttelt werden.
- Weitere Messungen ca. 7 bis 14-tägig nach Aufschütteln. Die Verdunstungsverluste werden nach Wägung durch Zugabe von deionisiertem Wasser bis zur Anfangsmasse ausgeglichen.
- Die Verwitterung ist beendet, wenn pH und Leitfähigkeit annähernd konstant bleiben.

Versuchsabschluss:

Durch die laufende Ergänzung der Verdunstungsverluste ist das Reaktionslösungs-volumen gleich der eingesetzten Wassermenge.

- Letzte Messung pH, LF, Wasser ergänzen.

Die angegebenen Proben werden filtriert (Faltenfilter) und bearbeitet:

- Programm V:
 - o Ionenanalyse: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Cl, NO₃, (SO₄),
 - o relevante Schwermetalle,
 - o Titration K_{S4,3}, s. Programm S.
- Programm S:
 - o Sulfat aus der Lösung.
 - o pH < 4,3: Zugabe von 2 mL H₂O₂ und 1 Tag stehen lassen, K_{B4,3} mit Titrator und Al aus der austitrierten Probe (pH = 4,3) analog dem Oxidationstest bestimmen, Pkt. 3.2.2.5.
 - pH > 4,3: nur K_{S4,3} titrieren.

Programm V und S unterscheiden sich im analytischen Aufwand.

3.2.4.3 Datenzusammenstellung und Auswertung

Aus dem K_{B4,3}, Eisen(II) Mangan und Aluminium werden am Ende nach dem Verwitterungsprozess die jeweiligen Neutralisationspotenziale NP berechnet und mit den Oxidationstests verglichen. Die Zunahme der elektrische Leitfähigkeit wird näherungsweise mit der Freisetzung der Reaktionsproduktes Sulfat in der Suspension mit dem Phasenverhältnis z korreliert, Pkt. 3.1.1. Da ionenfreies Wasser verwendet wurde, erscheint bereits am Versuchsbeginn das in Sekundärmineralen fixierte Sulfat in der elektrischen Leitfähigkeit und für den Gesamtverlauf gilt in erster Näherung Gl.(3.2-7) mit c_{Py0} als Anfangspyritkonzentration.

$$LF \approx LF_{SO_4} \cdot (c_{Py0} - c_{Py}) = LF_{Py0} - LF_t \quad (3.2-7)$$

Unter Annahme weitgehend linearer Beziehung zwischen der am Versuchsende bestimmten Sulfatkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung werden die während des Versuches gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten in verwitterte Sulfatkonzentrationen durch den Faktor LF_{spez,SO₄} übertragen. Bei erwiesener Nichtlinearität wird die über Messungen am gleichen Haufwerk ermittelte empirische Gl.(3.1-6) eingesetzt.

Die Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit (bzw. Sulfatäquivalente) und des pH-Wertes werden in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt. Die Differenzenquotienten der Leitfähigkeit (bzw. Sulfatäquivalente) nach der Zeit bilden ein Maß der Verwitterungsgeschwindigkeit.

$$r_{Py,app} \cdot LF_{spez,SO_4} \approx r_{LF,app} = -\frac{\Delta LF}{\Delta t} \quad (3.2-8)$$

Die Auswertung der verschiedenen Versuche erfolgte wahlweise auf der Basis von mg/L oder mmol/L Sulfat oder elektrischen Leitfähigkeitsäquivalenten, Abb. 3.2-4. Die

Messwertschwankungen, vor allem bei Annäherung der vollständigen Reaktion beeinträchtigen die Interpretation.

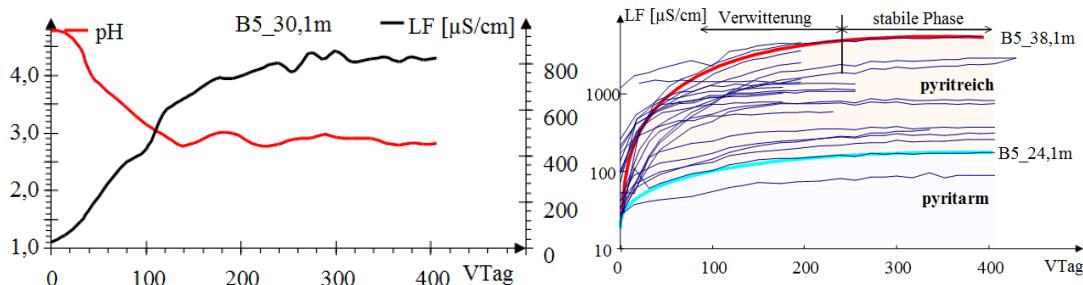


Abb. 3.2-4: Links: EXCEL- Versuchsprotokoll der Verwitterung eines Materials aus dem Bohrkern B5 am Senftenberger See (Pkt. 1.3.4) in Abhängigkeit von der Versuchszeit [VTag]. pH-Wert rot linke Achse und schwarz elektrische Leitfähigkeit LF, rechte Achse. Rechts: Kurvenschar der logarithmischen LF-Verläufe von pyritarmen und -reichen Grundwasserleiterfeststoffen im Umfeld des Senftenberger Sees (Pkt. 1.3.4).

3.3 Elektronenmikroskopische Bewertung

3.3.1 Angewandte Untersuchungsmethodik

Mit dem *Digitalen Raster-Elektronen-Mikroskop ZEISS DSM 962* konnten auch Elementaranalysen durchgeführt werden. Dazu standen neben dem Sekundärelektronendetektor (SE) zur Abbildung der Probentopographie, ein Rückstreu-elektronendetektor (BSE) zur Abbildung von Elementkontrasten sowie ein EDX-System (Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ab Na) von Oxford Instruments zur Verfügung. Folgende Untersuchungen wurden an Grundwasserleitermaterialien durchgeführt:

- Schnitte durch Korngefüge nach Einbettung des Probenmaterials in Epoxidharz,
- Kornoberflächen als Streuproben.

Die Proben wurden vor der Untersuchung durch Bedampfung mit Gold elektrisch leitfähig gemacht. Für die Auswertung stand die Software *ImageTool* zur Verfügung. Bodenphysikalische Softwarelösungen, die die Auswertungen teilautomatisiert durchführen standen nicht zur Verfügung.

3.3.2 Elektronenmikroskopische Elementarzusammensetzungen (EDX-Spektren)

Die vor dem Anschliff in Kunstharz eingebetteten Korngefüge enthalten ein nichtrelevantes Kohlenstoffsignal. Das Sauerstoffsignal aus Quarz, Alumosilikaten und Hydroxiden lässt sich praktisch keinen Mineralen direkt zuordnen. Silizium, als Bestandteil von Quarz ist häufig Träger von Spurenmineralen. Die Elementarzusammensetzungen werden vorteilhaft als Tortendiagramme dargestellt. Je nach Sichtweise ist es von Vorteil, das Sauerstoff- und das Siliziumsignal auszublenden, (Abb. 3.3-1).

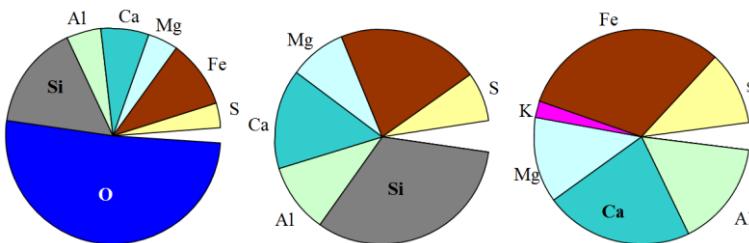


Abb. 3.3-1: Darstellung der Zusammensetzung eines Korngefüges (Probe P21, SCHÖPKE et al. 2020) nach Ausblenden der kohlenstoffhaltigen Matrix (links) und anschließend der Ausblendung von Sauerstoff (mitte) und Silizium (rechts).

Streuproben zeigen Stoffverteilungen und deren Strukturierung der Partikeloberflächen. Dabei ist das Ausblenden von Kohlenstoff nicht immer angebracht. Gelegentlich finden sich das Titanmineral Ilmenit (FeTiO_3) und Zirkone (ZrSiO_3). Feldspäte und Tonminerale, nachfolgend als Alumosilikate zusammengefasst, weisen unterschiedliche Kation/Siliziumverhältnisse auf, (Tab. 3.3-1). Über die elektronenmikroskopisch ermittelten Elementverhältnisse lassen sich die untersuchten Partikel verschiedenen Mineralgruppen zuordnen.

Tab. 3.3-1: Zusammenstellung von Siliziummineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihren Element/Silizium-Verhältnissen (Stöchiometrie).

Mineral	Summenformel	Al/Si	K/Si	Na/Si	Ca/Si	Mg/Si	O/Si
Adularia	KAlSi_3O_8	0,333	0,333	0	0	0	2,667
Kmica	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,000	0,333	0	0	0	4,000
Phlogopit	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,333	0,333	0	0	1,000	3,333
Illite	$\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,657	0,171	0	0	0,071	2,857
Phillipsit	$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_8:\text{H}_2\text{O}$	0,333	0,167	0,167	0	0	2,667
Beidellit	$(\text{NaKMg}_{0.5})_{0.11}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,635	0,030	0,030	0	0,015	3,270
Leonhardit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}:7\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0	0,250	0	3,000
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0	0	0	0,250	0,625	3,000
Magadiit	$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3:3\text{H}_2\text{O}$	0	0	0,143	0	0	2,286
Laumontit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}:4\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0	0,250	0	3,000
Pyrophyllit	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,500	0	0	0	0	3,000
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0	0	0	0	0,750	3,000
Wairakit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}:2\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0	0,250	0	3,000
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,333	0	0,333	0	0	2,667
Chlorit14A	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,667	0	0	0	1,667	6,000
Prehnit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,667	0	0	0,667	0	4,000
Sepiolit	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{7.5}\text{OH}:3\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	0,667	2,833
Analcim	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0,500	0	0	3,000
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1,000	0	0	0,500	0	4,000
Chrysotil	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0	0	0	0	1,500	4,500
Chrysotil	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0	0	0	0	1,500	4,500
Clinoenstatit	MgSiO_3	0	0	0	0	1,500	4,500
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	0	0	0	0,500	0,500	3,000
Halloysit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1,000	0	0	0	0	4,500
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1,000	0	0	0	0	4,500

Mineral	Summenformel	Al/Si	K/Si	Na/Si	Ca/Si	Mg/Si	O/Si
Clinoenstatit	MgSiO ₃	0	0	0	0	1,000	3,000
Cristobalit	SiO ₂	0	0	0	0	0	2,000
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	0	0	0	0	2,000	4,000
Quarz	SiO ₂	0	0	0	0	0	2,000

Daraus leiten sich Verhältnisse zu Silizium ab:

- Si Al_x mit x = {0, 1/3, 1/2, 2/3, 1}
- Na_xK_ySi mit x,y = {0, 1/6, 1/3, 1/2}
- Ca_xSi mit x = {0, 1/4, 1/2, 2/3}
- Mg_xSi mit x = {0, ..., 2}
- Si O_x mit x = {2, ..., 6}
- Si Zr_x mit x = 1

Unter den nichtsilikatischen Mineralen sind zu beachten:

- Gips CaSO₄ mit Ca/S = 1,0
- Ilmenit FeTiO₃ mit Fe/Ti = 1,0

Tab. 3.3-2: Zusammenstellung von Eisenmineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihrer Stöchiometrie bezüglich Schwefel.

Mineral	Summenformel	x(FeS _x)
Sulfur	S	∞
Pyrite	FeS ₂	2,00
Greigite	Fe ₃ S ₄	1,33
FeS(ppt), Mackinawite	FeS	1,00
Melanterite	FeSO ₄ :7H ₂ O	1,00
Jarosite(ss)	(K _{0,77} Na _{0,03} H _{0,2})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	0,67
Schwertmannite	Fe ₈ O ₈ (OH) _{4,6} (SO ₄) _{1,7} :18H ₂ O	0,21
Fe(OH) _{2,7} Cl _{0,3}	Fe(OH) _{2,7} Cl _{0,3}	0,00
Ilmenit	FeTiO ₃	0,00
Siderite	FeCO ₃	0,00

Eisensulfide und saure Eisensulfate lassen sich am Elementverhältnis nicht unterscheiden. Eisen(III)minerale sind im anoxischen Grundwasser höchst unwahrscheinlich. Für frisch gebildete Eisensulfide liegt das Eisen/Schwefel-Verhältnis, unter Berücksichtigung von elementarem Schwefel als Reduktionsprodukt, im kontinuierlichen Bereich {0 ... 2}.

3.3.3 Schätzung der Porosität aus Helligkeitsstatistiken

Die kleindimensionale Porosität der Stromröhre lässt sich aus Schnitten durch ungestörte Korngefüge ermitteln. Die Partikeldichte beeinflusst entscheidend den Grauton, mit der diese im elektronenmikroskopischen Bild erscheinen. Der zwischen den das Korngefüge aufbauenden Partikeln und der Hohlraumfüllung bestehende

Kontrast wird zur Bestimmung des Partikel/Hohlraumverhältnisses genutzt. Dazu müssen die Grautöne jeweils dem Feststoff oder dem Porenraum zugeordnet werden. Dazu dient das Histogramm (Helligkeitsstatistik in *Imagtool*), bei dem die Häufigkeit einer Helligkeitsstufe (Parameter) dargestellt wird, (Abb. 3.3-2). Zwischen beiden Häufigkeitsmaxima wird ein Schwellwert (Threshold) gewählt, der die Pixel in die Gruppen Partikel und Hohlraum einteilt. Aus der Pixelzählung wird anschließend die Porosität ermittelt.

Besteht das Korngefüge aus Mineralen unterschiedlicher Dichte, lassen sich den herausgefilterten Helligkeitsbereichen keine stoffspezifischen Thresholds zuordnen, Tab. 3.3-3. Die Helligkeitswerte werden mitunter durch präparationsbedingte Schleifspuren beeinträchtigt

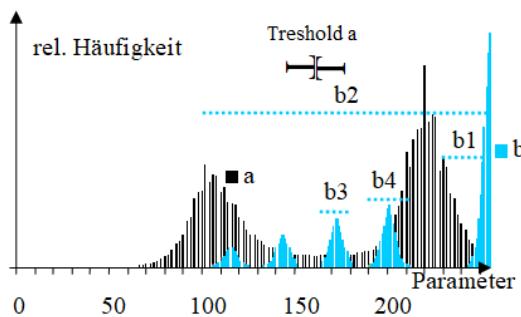


Abb. 3.3-2: *Imagtool* - Histogramme der Schnittbilder P0(102,8 NHN, a, schwarz) und P2.1(101 m NHN, b, blau). Bei a lassen sich über Threshold a Partikel- und Hohlraum voneinander trennen. Für b sind die in ausgewerteten Helligkeitsbereiche b1 bis b4 blau gepunktet markiert, Tab. 3.3-3 (SCHÖPKE et al. 2020).

Tab. 3.3-3: Weißanteile w [%] die für unterschiedliche threshold-Parameter aus den Schnitten b und a bestimmt wurden. Für die Probe b lässt sich kein Helligkeitsbereich dem Porenhohlraum eindeutig zuordnen.

Threshold [Parameter]	230-254	100-254	190-211	164-179
Weißanteil w [%]	33,7%	55,7%	92,5%	94,1%
b: P2.1(101m NHN)				
Weißanteil w [%]		38,8%		
a: EB2(100 m NHN)				

3.4 Anwendung der REV-Fluidzirkulationsanlage

3.4.1 Versuchsanordnung und Betriebsabläufe

Das Prinzip des durchströmten Kreislaufreaktors erlaubt die quantitative Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile von Lockergesteinsproben über eine kontinuierliche Elution. Bei diesem REV-Fluidzirkulationstest wird eine verhältnismäßig geringe

Menge der Fluidphase Wasser im Kreislauf durch ein repräsentatives Elementarvolumen der Boden- oder Sedimentprobe geleitet (SCHÖPKE 1997). Die über Zeitschalter betriebenen Magnetventile erlauben eine Umleitung des Förderstromes der Schlauchpumpe über Ein- und Ausgang. Dadurch ergeben sich zwei grundsätzliche Betriebszustände, der *Kreislauf* und der *Durchlauf*. Es herrscht der Betriebszustand *Teildurchlauf*, wenn zwischen beiden Zuständen in regelmäßigen Zeitabständen umgeschaltet wird und dabei vor dem Probengefäß sich das im Kreislauf befindliche Wasser mit dem ausgetauschten Anteil vermischt. Insgesamt werden fünf Betriebsarten unterschieden, Abb. 3.4-2. Die Strömungsverhältnisse sowie die Temperatur werden den Bedingungen im Grundwasserleiter weitgehend angepasst.

Die Strömungsverhältnisse in der Filterschicht sind definiert und mit dieser Versuchsanordnung des Differentialreaktors lassen sich auch zeitabhängige Prozesse (Kinetik) untersuchen. Die Reaktionen in dem kleinen Lösungsvolumen außerhalb des Filters bleiben dabei unberücksichtigt. Unter der Voraussetzung, dass die Konzentrationsänderung in der Probe klein gegen die Konzentration im Kreislauf ist, nähert sich das System reaktionstechnisch dem Verhalten eines kontinuierlich durchströmten Mischreaktors an, Tab. 3.4-1. Das hat den Vorteil, dass der Filterschicht ein repräsentativer Konzentrationswert zugeordnet wird.

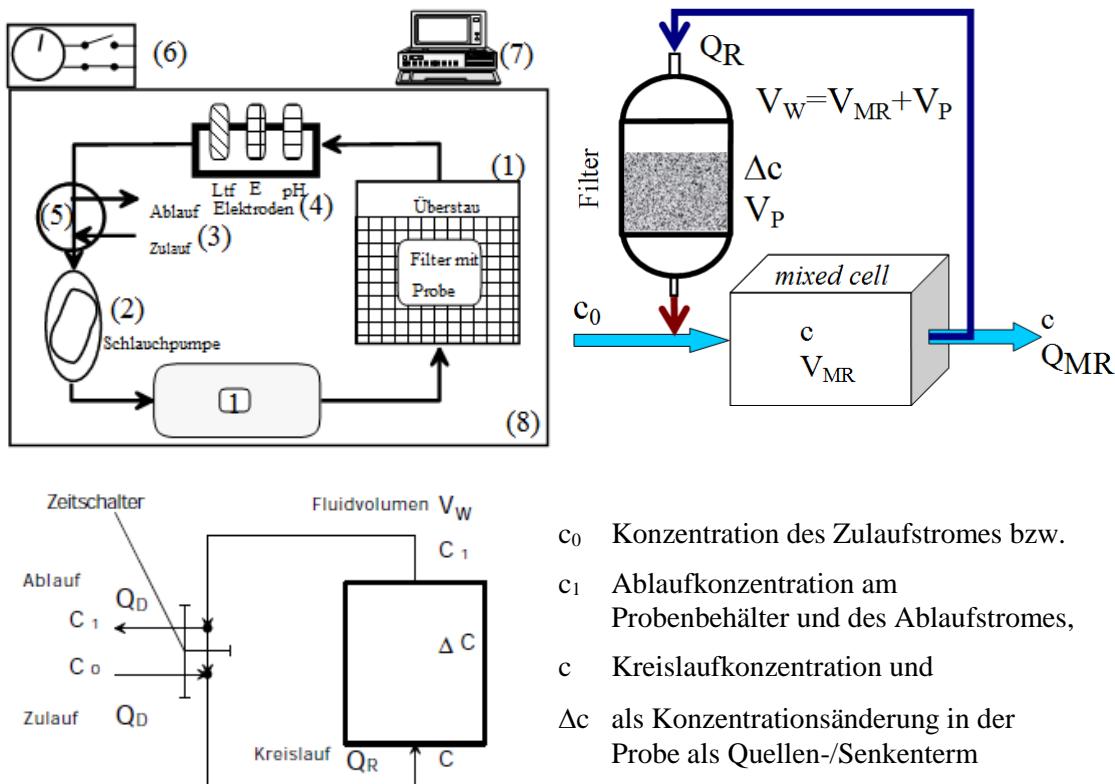


Abb. 3.4-1: Oben links: Schema der REV-Fluidzirkulationsanlage: Probenbehälter (1), Schlauchpumpe (2), Flaschen für Lösungsproben (3), Messkomplex zur Bestimmung von pH-Wert, Redoxpotential und elektrischer Leitfähigkeit (4), Magnetventile (5) und Zeitschalter (6) für einen halbautomatischen Wechsel der im Kreislauf befindlichen Lösung, Computer (7) zur Datenerfassung in Zeitabständen ab 1 Minute, thermostatisierter Raum (8). Oben rechts: Volumen- und Volumenstrombilanz. Unten: Verfahrensschema mit Legende.

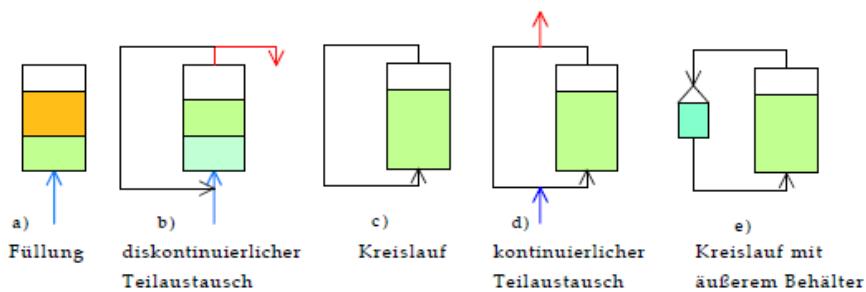


Abb. 3.4-2: Betriebsarten der REV-Fluidzirkulationsanlage: a) Füllung, b) diskontinuierlicher Teilaustausch (durchströmter Kreislaufreaktor oder Differenzialfilter), c) Kreislauf, d) kontinuierlicher Teilaustausch und e) Kreislauf mit äußerem Behälter.

Tab. 3.4-1: Parametrisierung des in der REV-Fluidzirkulationsanlage eingesetzten durchströmten Kreislaufreaktors in Ergänzung zu Tab. 2.6-1. Alle Größen werden auf die Stunde [h] als Zeiteinheit bezogen.

Parameter	Symbol	Einheit	Definition	Gl.
Systemdurchfluss	Q _{MR}	L/h		
Kreislaufstrom	Q _R	L/h		
Mischreaktorkontrollvolumen	V _{MR}	L	$V_{MR} = V_W - V_P$	(3.4-1)
Verweilzeit im Mischreaktor	t _{MR}	h	$t_{MR} = \frac{V_{MR}}{Q_R}$	(3.4-2)
Teilaustausch[verhältnis]	α	1, %	$\alpha = \frac{Q_{MR}}{Q_R}$	(3.4-3)
Umlaufzeit	t _U	h	$t_U = \frac{V_W}{Q_R}$	(3.4-4)
Verweilzeit im Filter	VWZ	h	$VWZ = \frac{V_P}{Q_R}$	(3.4-5)
im Kreislaufbetrieb (a-e) gilt			$VWZ \approx t_U$	
Zulaufkonzentration zum System	c ₀	mmol/L		
Systemablauf= Konzentration im Mischreaktor	c	$\mu\text{S}/\text{cm}$		
Konzentrationsdifferenz des Filters	Δc			
Stoffaustrag der Probe i, m _R bezogen	c _{raus,i}	mmol/kg	Kreislauf Teilaustausch	(3.4-10) (3.4-11)
kumulierter Stoffaustrag, m _R bezogen	c _{kum}	LFE/kg		(3.4-12)

Die Versuchsbezeichnungen setzen sich wie folgt zusammen (Anlage Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.1):

Präfix des Vorhabens_Unterstrich_Zellenbezeichnung

Die Zellenbuchstaben

A-H sind für die entsprechenden Fluidzirkulationszellen und

Q, R für die Filter in der Säulenfilteranlage reserviert.

Andere werden für Sickersäulen aus Bohrkernen verwendet.

Die Probennummern, XNr. bestehen aus dem Zellenbuchstaben und einer fortlaufenden Nummer für den jeweiligen Versuch. Damit können sämtliche Analysen eindeutig den jeweiligen Versuchen zugeordnet werden.

3.4.2 Versuchsstart

Das erste einströmende Wasser ist mit wasserlöslichen Stoffen der Probe angereichert und bildet einen ersten Peak der elektrischen Leitfähigkeit, Abb. 3.4-2-a. Dieser vergleichmäßigt sich während der nachfolgenden Umläufe, Abb. 3.4-2-c. Die verwendete Umlaufzeit t_U wird aus dem Füllvolumen und dem Volumenstrom im Kreislaufbetrieb Q_R berechnet, Abb. 3.4-3. Zur Beobachtung des Versuchsstarts wurden die Elektroden in einminütigem Abstand abgelesen und nach 2-3-stündigem Kreislaufbetrieb auf mehrere Minuten Zeitabstand verlängert, Abb. 3.4-3.

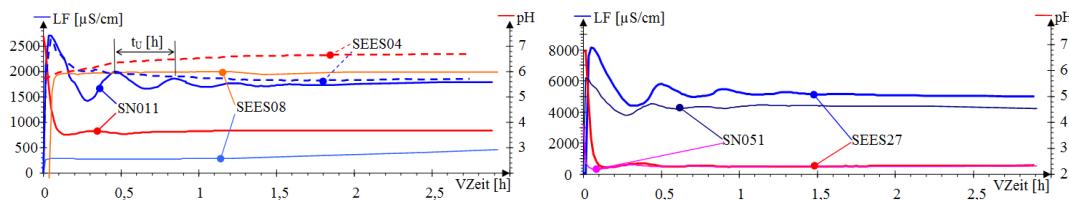


Abb. 3.4-3: Leitfähigkeits- und pH-Wert-Verläufe nach der Füllung des Probenbehälters am Beispiel von Versuchen mit Materialien aus dem Schlabendorfer Raum, Pkt. 1.3.2.

Das sich während mehrerer Stunden einstellende Phasengleichgewicht charakterisiert den Zustand des Lockergesteins mit den Bezeichnungen:

- G Wahrscheinlich überwiegend gipsgesättigt bei $\text{pH} > 3,5$ bis in den Hydrogencarbonatpuffer und geringen Eisenkonzentrationen (z.B. SN011, SEES08).
- S Stark sauer ($\text{pH} < 3,5$) mit hohen Eisen- und Aluminiumkonzentrationen.
- L Schwach belastet und unterhalb der Gipssättigung bei denen die Kreislaufwasserbeschaffenheit wahrscheinlich durch Wechselwirkung mit Oberflächenkomplexen an der Feststoffmatrix gebildet wird.

3.4.3 Anlagendimensionierung

Die Körnungen der eingesetzten Kippensande schwankten in relativ engen Grenzen, die damit auch den Bereich der hydraulischen Randbedingungen der Versuche bestimmten, Tab. 3.4-2.

Die meisten Versuche wurden bei der Grundwassertemperatur von 10°C und einige bei 20°C durchgeführt, was einer Viskosität von $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ bzw. $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ entspricht. Daraus berechnen sich die strömungsabhängigen Parameter, Tab. 3.4-3. Die Versuchsauswertung erfolgt auf der Basis der jeweils gemessenen Parameter. Nur wenn diese unvollständig sind oder fehlen, wie für die Kippe Seese (SEES**), wurde dafür ein repräsentativer Wert gewählt.

Tab. 3.4-2: Mittlere Reaktordimensionierung (\pm Standardabweichung) der Elutionsversuche von Kippensand. (BALKE* et al. 2016 und SCHÖPKE 2007).

	Parameter	Einheit	Elu	\pm
	Durchmesser	d_F dm	0,81	
	Fläche	A_F dm ²	0,52	
	Länge	L dm	1,06	
	Volumen = 1 BV	V_R dm ³	0,55	
	Masse, trocken	m_Pt kg	0,66	0,09
	Schüttdichte	ρ_s kg/dm ³	1,25	0,14
	Korndichte	ρ_{ss} kg/dm ³	2,32	0,29
	Gerüstporosität	n_PG 1	0,48	0,09
	Porenvolumen	V_P dm ³	0,26	0,05
	Phasenverhältnis, gesättigt	z L/kg	0,41	0,13
	Korndurchmesser	d_K mm	0,27	0,06
	geom.Faktoren	f_0 1	0,95	
	wirksamer Korndurchmesser	d_w mm	0,25	0,06
	spez. Oberfläche	O_sp m ² /kg	10,9	2,7
	Scherfläche	O_F m ² /m ³	13600	3300
	Kornoberfläche	O_R m ²	7,05	1,68
	max. Porenverengungsdurchmesser	d_s mm	0,039	0,009
	Adsorptionsschicht	d_ads μ m	0,5	
	fixiertes Porenvolumen	Δn_p %	0,65	0,15
	Zylinderporendurchmesser	d_p mm	0,16	0,05
	Tortuosität	f_L 1	1,44	

Tab. 3.4-3: Parameter des durchströmten Probematerials (Filter)

	Parameter	Einheit	Elu	\pm
	Durchströmtes Porengerüstvolumen	n_PG 1		
	Volumenstrom	Q_R m ³ /h		
	Filtergeschwindigkeit	v_f m/h	0,80	
	Abstandsgeschwindigkeit, gesättigt	v_A m/h	0,16	0,09
	Raumzeit	t_f h	0,68	
	Verweilzeit	VWZ h	0,32	0,064
	Reynoldszahl	Re 1	0,016	0,004
	Durchlässigkeit	k_f m/s	$1,5 \cdot 10^{-3}$	70%
	Diffusionskoeffizienten	D m ² /s	$6,5 \cdot 10^{-10}$	
	Stoffübergangskoeffizient	β m/s	$3,0 \cdot 10^{-6}$	11%
	Halbwertslänge	L(1/2) mm	1,0	0,8
	Halbwertszeit	t(1/2) s	9,3	4,9

Die sehr schnelle transportkontrollierte Gleichgewichtseinstellung mit der Festphasenoberfläche, charakterisiert durch die Halbwertszeit Gl.(2.6-92) und die

Halbwertslänge Gl.(2.6-93), bestätigt die Bezeichnung als Batchansatz unter definierten Strömungsbedingungen.

3.4.4 Kontinuierliche Elution von Kippenmaterialien

Zur kontinuierlichen Elution wird nach der initialen Gleichgewichtseinstellung über eine Schlauchpumpe ein schwach pulsierender Kreislaufstrom Q_R eingestellt, Abb. 3.4-2-a, -c. Ein Teildurchlauf von 5 % wird durch ein Regime 95 s Kreislauf und 5 s Durchlauf realisiert. Es wurden zwei Anlagen mit je vier Zellen (A, B, C, D sowie E, F, G, H) eingesetzt. Die angefallenen Wasserproben wurden durchgehend nummeriert, wobei jeder neue Versuch mit ###1 begonnen wurde, Abb. 3.4-4.

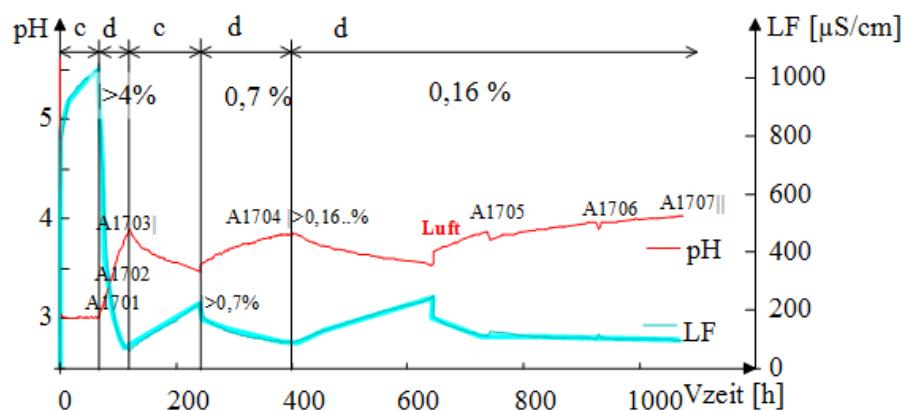


Abb. 3.4-4: Ablauf der Elution eines schwachbelasteten Kippensandes der Innenkippe Niemtsch (Senftenberger See, BM001, Pkt. 1.3.4) mit deionisiertem Wasser und Kennzeichnung der Betriebsarten (Abb. 3.4-2-c, -d), sowie der entnommenen Proben und einer Störung (Panne) durch Luftzutritt. Der Beginn ist mit $|>x\%$, eine Sammelprobe mit X####, das Ende eines Teilaustausches mit X###|| und der damit verbundene Versuchsabschluss mit X###|| markiert.

In einigen Versuchen täuschten Kaliumeinträge aus den Referenzelektroden ionische Einträge vor, was an erhöhten Kalium- und Chloridkonzentrationen dieser Proben zu erkennen war. Einige pH-Elektroden drifteten im eisensauren Bereich bis zur Falschanzeige von $\text{pH} > 10$. Die ungeeigneten Elektroden wurden ersetzt und die verfälschten Messergebnisse verworfen. Die Redoxelektroden lieferten eher orientierende Werte und eine Sauerstoffmessung im Kreislauf erwies sich als völlig ungeeignet. Die geringe Gasdurchlässigkeit der Silikonschlüsse in den Peristaltikpumpen verhinderte die Einstellung anaerober Verhältnisse, z. B. zur Untersuchung der Sulfatreduktion oder der reduktiven Eisenlösung aus Eisenhydroxid.

3.4.5 Elutionstитration im angenäherten Phasengleichgewicht

Bei dieser Betriebsweise werden gefügeschonend Phasengleichgewichte mit Elutionslösungen angenähert und damit schrittweise Elutionsfunktionen/Titrationskurven unter Einsatz von säure- oder basehaltigen Lösungen bestimmt. Das Elutionsmilieu sollte in seiner Zusammensetzung, abgesehen vom zu untersuchenden Parameter, dem zugehörigen Grundwasser der Probe angepasst werden. Die langsame Einmischung der Elutionslösung vermeidet auch einen *Milieuschock*, Abb. 3.4-5.

Die Elution wird diskontinuierlich nach folgendem Algorithmus durchgeführt:

1. Probe im Kreislaufbetrieb (Innenkreislauf) zur initialen Gleichgewichtseinstellung.
2. Elutionsmittel wird im Teilaustausch ($\alpha = 4\%$) im Außenkreislauf eingemischt.
3. Nach Annäherung des Phasengleichgewichtes (pH, LF) wird das Elutionsmittel im Außenkreislauf ($\alpha = 100\%$) endgültig zum Gleichgewicht geführt.
4. Die Anlage wird in den *Innenkreislaufbetrieb* umgestellt und das Elutionsmittel gegen neues ausgetauscht.

Der nächste Schritt beginnt wieder bei 1. mit einer neuen Elutionslösung.

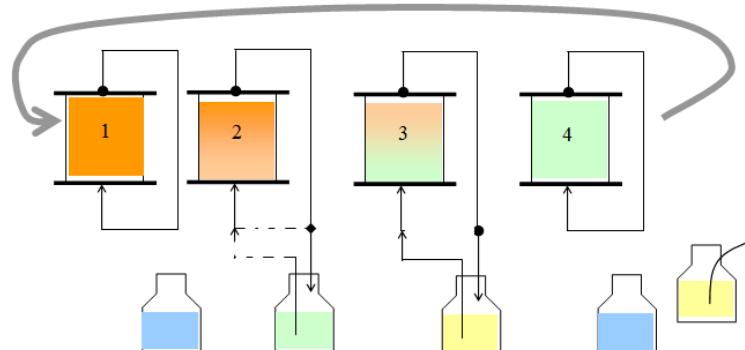


Abb. 3.4-5: Phasen eines diskontinuierlichen Elutionsschrittes. (1 Innenkreislauf, 2 Einmischen im Teilaustausch, 3 Gleichgewichtseinstellung im Außenkreislauf, 4 Wechsel der Elutionslösung).

Diese Verfahrensweise wurde zur Ermittlung von Titrationskurven von GWL-Feststoffen bei pH-abhängiger Lösung von Huminstoffen eingesetzt, Pkt. 6.5. Stellvertretend für das Kippengrundwasser wurde dort calciumsulfathaltiges Wasser bis zur Gipssättigung eingesetzt, da anoxische Verhältnisse mit gelöstem Eisen(II) versuchstechnisch nicht aufrechtzuerhalten waren.

3.4.6 Auswertung der Versuche

3.4.6.1 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

Vor der kontinuierlichen Elution wird zunächst das Phasengleichgewicht mit der zugegebenen Zugabelösung angenähert. Danach erfolgt die kontinuierliche Elution wasserlöslicher Stoffe mit einem Teilaustausch (bewährt: 4 %) bis die elektrische Leitfähigkeit unter $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ abgesunken ist. Während einer nachfolgenden Kreislaufphase nähert sich das System einer neuen Gleichgewichtslage mit annähernd zeitlich konstanten Parametern (pH, LF) an. Die sehr langsame Freisetzung von Salzen aus dem Kippsand kann vermutlich auch Verwitterungsreaktionen zugeschrieben werden.

Unter Vernachlässigung der Reaktion im Mischreaktor berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Filter $r_f(c)$ annähernd aus der Konzentrationsdifferenz Δc im Differenzialfilterkreislauf, Gl.(3.4-6). Anstelle der Konzentration kann auch die elektrische Leitfähigkeit LF, bzw. deren Stoffäquivalent als Leitfähigkeitseinheit LFE verwendet werden, Pkt. 3.1.1.

$$\Delta c \approx r_f(c) \cdot VWZ = r_f(c) \cdot \frac{V_p}{Q_R} \quad (3.4-6)$$

Für den Teilaustausch α berechnet sich die Änderungsgeschwindigkeit der Mischreaktor-/ Ablaufkonzentration dc/dt , Gl.(3.4-7).

$$\dot{c} = \frac{\partial c}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{(c_0 - c)}{t_{MR}} + r_f(c) \cdot \frac{VWZ}{t_{MR}} \quad (3.4-7)$$

Die zeitliche Konzentrationsänderung wird stellvertretend über den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit aufgenommen. Aus der quasikontinuierlichen Messung der elektrischen Leitfähigkeit folgt für deren Reaktionsgeschwindigkeit $r(c = LF)$, Gl.(3.4-8).

$$r_f(c) = \dot{c} \cdot \frac{t_{MR}}{VWZ} - \alpha \cdot \frac{(c_0 - c)}{VWZ} \quad (3.4-8)$$

Im Kreislaufbetrieb mit $t_{MR} \approx t_U$ gilt näherungsweise für Umsatzgeschwindigkeiten von Stoffen, bzw. Leitfähigkeitseinheiten in der Filterschicht Gl.(3.4-9).

$$r_f(c) = \dot{c} - \alpha \cdot \frac{(c_0 - c)}{t_U} \quad \left[\frac{\text{mmol}}{\text{h}}, \frac{\mu\text{S}/\text{cm}}{\text{h}} \right] \quad (3.4-9)$$

Ergänzend ist die Stoffbilanz im System zu berechnen. Das bedeutet für die in voreingestellten Abständen (Tastzeit) gemessene und ggf. durch übergreifende Mittelung geglättete elektrische Leitfähigkeit, sowie die entnommenen Lösungsproben folgendes:

- Der auf die Probemasse m_{Pr} bezogene Stoffaustrag c_{kum} [mmol/kg, LFE/kg] wird kumulativ über alle Zeitschritte $c_{raus,i}$ rekursiv unter Berücksichtigung des ausgetauschten Phasenverhältnis z ermittelt, Gl.(3.4-12).

Dabei ist zwischen Kreislauf Gl.(3.4-10) und (Teil-)austausch Gl.(3.4-11) zu unterscheiden. Während der Kreislaufphase bleibt das Phasenverhältnis konstant. Bei einem Lösungsaustausch gilt das Phasenverhältnis der Versuchsanordnung, Gl.(2.6-19). Die jeweilige Zeit bis zur Konzentrationskonstanz (Gleichgewicht) ist für die Stoffbilanz unerheblich.

$$c_{raus,i} = (c_{i+1} - c_i) \cdot z \quad \text{für } z = \text{const bei } \alpha = 0 \quad (3.4-10)$$

$$c_{raus,i} = \frac{(c_{i+1} + c_i)}{2} \cdot (z_{i+1} - z_i) \quad \text{für } z \text{ ansteigend bei } \alpha > 0 \quad (3.4-11)$$

$$c_{kum}(i) = \sum_{i=1}^i c_{raus,i} \quad \text{kumulierter Stoffaustrag bis } i \quad (3.4-12)$$

3.4.6.2 Transportkontrollierte Minerallösung während der kontinuierlichen Elution
PREUB (1999) präzisierte über die Lösekinetik von Gipskörnungen den Stoffübergangskoeffizient β im niedrigen Reynoldszahlbereich. Einige, bereits teilweise

ausgewaschene Kippensande enthalten feinkörnige Gipskristalle. SCHÖPKE (1999) schlug daher vor, aus dem unter definierten Strömungsbedingungen bestimmten Verlauf der Gipslösekinetik auf die Korngrößenverteilung der eingelagerten Gipspartikel zu schließen. Ersatzweise wird dafür der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während einer kontinuierlichen Elution genutzt.

Unter der Voraussetzung eines transportkontrollierten Stoffübergang r_0 [mol/(m²h)] von der gesättigten Lösungskonzentration c_s an der Partikeloberfläche (Scherfläche) in die strömende Porenlösung (bulk) hängt der Stoffeintrag von der reaktiven Oberfläche ab, Gl.(2.6-84) in Pkt. 2.6.4.1. Für den berechneten massenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten β_m Gl.(2.6-87) lässt sich die Phasengrenzfläche O_s reaktiver Gipspartikel in den untersuchten Kippensanden aus der Stoffeintragskinetik abschätzen.

Die Sättigungskonzentration c_s wird stellvertretend als elektrische Leitfähigkeit im Anfangsphasengleichgewicht eingesetzt. In vergleichenden Simulationsrechnungen wird die Sättigungskonzentration auch aus der Konzentration in der Porenlösung und dem zugehörigen Sättigungsindex berechnet, Gl.(3.4-13).

$$c_s = c \cdot 10^{-SI} \quad (3.4-13)$$

Aus dem Verlauf der Austragsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom kumulierten Stoffaustrag lässt sich auf die Oberflächenfunktion F_o rückschließen, Tab. 2.6-4. Zu beachten ist dabei, dass vor allem am Ende des Elutionsprozesses Verwitterungs- und weitere Nebenreaktionen den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit dominieren und nicht weiter beachtet werden sollten.

3.4.6.3 Titration in der REV-Fluidzirkulationsanlage

Analog der Elution unter konstanten Strömungsbedingungen kann die REV-Fluidzirkulationsanlage auch zur Bestimmung des Säure-Base-Verhalten von Sedimenten und Böden eingesetzt werden. Überlagert wird die Gleichgewichtseinstellung jedoch von langsam ablaufenden irreversiblen Reaktionen. Pyritverwitterung, die Lösung von Huminstoffen und die Mobilisierung von Tonmineralpartikeln bei steigendem pH-Wert konnten als irreversible Reaktionen identifiziert werden. Somit erfordern Durchführung und Interpretation dieser Versuche situationsspezifische Kompromisse. Dazu wird die Prozedur Pkt. 3.4.5 empfohlen.

Als Titrationsvariable wird das auf die Probenmasse bezogene Neutralisationspotenzial [mmol/kg] herangezogen, Gl.(3.4-14).

$$\Delta NP_{1-2} = \frac{1}{m_{Pr}} \int_{V_1}^{V_2} (NP_0 - NP) \cdot dV_0 = \int_{z_1}^{z_2} (NP_0 - NP) \cdot dz_0 \quad (3.4-14)$$

Das Ergebnis wird in Form einer Titrationskurve angegeben, Gl.(3.4-15).

$$\text{Titrationskurve} = \text{pH}(\Delta NP, \text{Randbedingungen}) \quad (3.4-15)$$

3.5 Feuchtzellen und Säulenversuche

3.5.1 Einsatz von Feuchtzellen und Filtersäulen

In Feuchtzellen und Sickersäulen werden die natürlichen Prozesse, die in Kippengebirgsschichten durch Pyritverwitterung saure Sickerwässer (AMD) bilden im Labormaßstab untersucht, Pkt. 2.2.3.4. Die Wasser- und Luftsauerstoffzufuhr wird der zu untersuchenden Situation angepasst. Unter den üblichen Witterungsbedingungen mit geringem Wasserdurchsatz können sich hochkonzentrierte Porenlösungen mit krustenbildenden Ausfällungen von sonst gut wasserlöslichen Sekundärmineralen bilden. Nach einer vollständigen Durchoxidation und Elution des Materials erhält man die maximale Beladung des eingesetzten Materials an freisetzbaren Stoffen. Unterschiede in der AMD-Bildungskinetik lassen sich mit Parallelansätzen unter variierter Randbedingungen und mit Batch-Ansätzen in wässrigen Suspensionen ermitteln, Pkt. 3.2.4. Bei letzteren bilden sich unter bei den angewandten Phasenverhältnissen keine diffusionshemmenden Krusten.

Die Übertragung dieser Laborversuche, einschließlich deren Modellierung auf reale Kippen ist trotzdem eine Herausforderung.

3.5.2 Feuchtzellen

International werden so genannte Feuchtzellen in verschiedensten Ausführungen zur Beobachtung der Pyritverwitterung im Labor eingesetzt. Obwohl es auch standardisierte Tests gibt orientieren sich die meisten Untersuchungen an deren jeweiligen Untersuchungsobjekten.

PIEHLER & WISOTZKY (1995) modifizierten dazu die manometrische BSB-Methode. Die Feststoffprobe befindet sich in einem Exsiccator. Freigesetztes Kohlenstoffdioxid wird von Natriumhydroxid abgebunden, so dass der Sauerstoffverbrauch den Innendruck bestimmt. Sickerwasser fällt dabei nicht an. Die Oxidationskinetik wird als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes formuliert, Gl.(2.7-20). JERZ & RIMSTIDT (2004) präzisierten dieses Untersuchungsprinzip und ermittelten das Zeitgesetz Gl.(2.7-21).

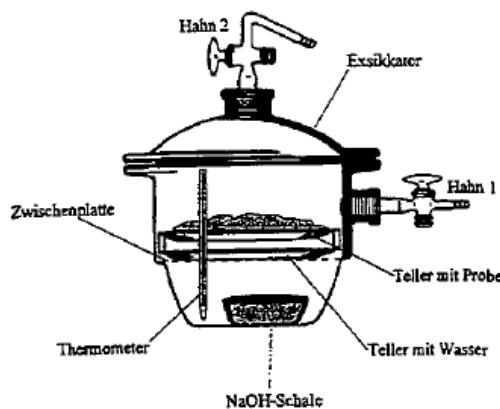


Abb. 3.5-1: Pyritverwitterungsuntersuchung nach PIEHLER & WISOTZKY (1995).

GONZÁLEZ SANDOVAL* (2006) verwendete die Versuchsanordnung Abb. 3.5-2 zur Untersuchung von stark säuregenerierendem Kippenmaterial und Gewinnung von AMD-Sickerwasser.



Abb. 3.5-2: Feuchtzellensystem von GONZÁLEZ SANDOVAL* (2006).

In der Literatur werden zahlreiche weitere Versuchsanordnungen verschiedener Dimensionierung beschrieben.

3.5.3 Sickersäulenversuche

3.5.3.1 Versuchsanordnungen

Sickersäulen repräsentieren den ungesättigten Grundwasserleiter in Form einer Filterschicht. Die Grundwasserneubildung wird durch regelmäßige Zugabe von Wasser simuliert. Die als Filter betriebenen Sickersäulen ähneln damit kleinen Lysimetern. Es werden verschiedene Bauarten und Betriebsformen angewandt, die als ungesättigt durchströmte Filter betrieben werden, Abb. 3.5-3 und Abb. 3.5-5.

Eigene Ergebnisse von Sickersäulenversuchen liegen bereits seit den 1990-iger Jahren (SCHÖPKE 1999) und DGFZ/BTUC (2000) mit in Linern abgefüllten 1 m-Bohrkernen vor, Abb. 3.5-3. Die oberen 10 cm wurden für weitere Untersuchungen entnommen und das untere Ende war mit einer wasserdurchlässigen *Linerendkappe* (Siebplatte, Ablauf, Standfüße) abgeschlossen. Durch Verdunstung traten in den nur locker abgedeckten Versuchsanordnungen nicht vernachlässigbare Wasserverluste auf.

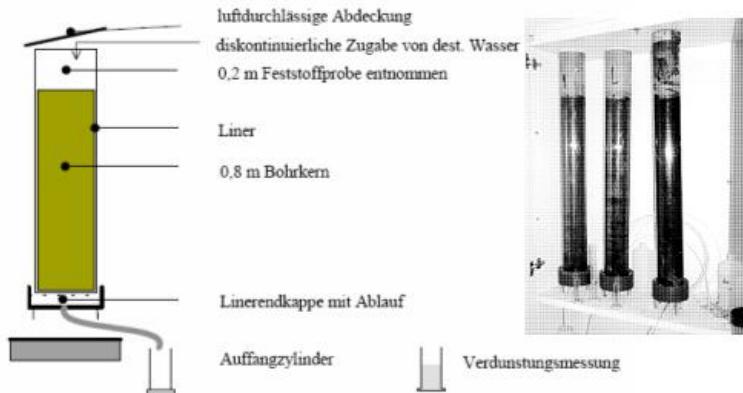


Abb. 3.5-3: Versuchsanordnung mit Proben aus der Kippe Schlabendorf/N und Ansicht. Die Verdunstung einer offenen Wasserfläche wurde an dem nebenstehenden Messzylinder verfolgt (SCHÖPKE 1999 und DGFZ/BTUC 2000).

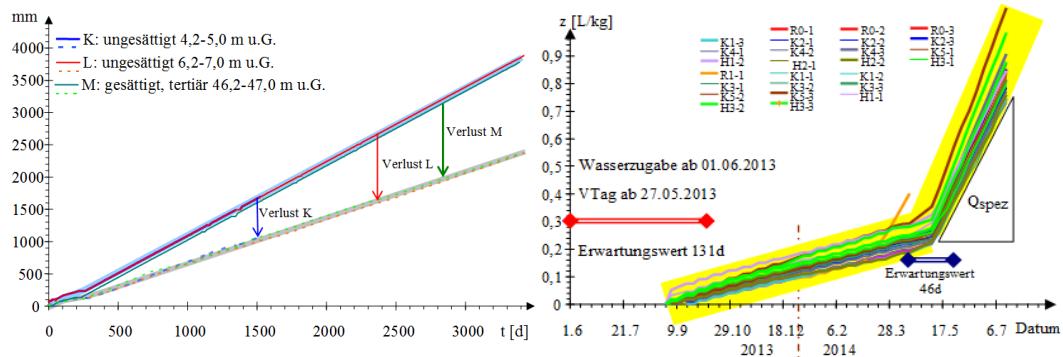


Abb. 3.5-4: Links: Kumulierte Wasserdurchlässigkeit und Sickerwassermengen (gestrichelt) der Sickersäulenversuche SNS_* von SCHÖPKE (1999) mit Bohrkernen aus der Kippe Schlabendorf/N (Pkt. 1.3.2). Die Verdunstungsverluste kennzeichnen jeweils ein Pfeil. Rechts: Aufsättigung der Fassversuche mit Nochtener Abraum bis zum stabilen Durchfluss und anschließende Sättigung mit aufsteigendem Wasser (Pkt. 1.3.8).

Perfektioniert wurden sie mit den Behälterversuchen zu Maßnahmen gegen die Kippenwasserversauerung (UHLMANN* et al. 2015 und SCHÖPKE* 2018, Pkt. 7.3). Die Fässer mit in einem Mischer konditionierten Material (Abb. 3.5-5 rechts) wurden lagenweise gefüllt und dazwischen mit einer Fallplatte reproduzierbar verdichtet. Die Sickerversuche wurden mit einem anschließenden Grundwasserwiederanstieg kombiniert. Dafür setzten sie entionisiertes Wasser zwecks besserer Reproduzierbarkeit ein.

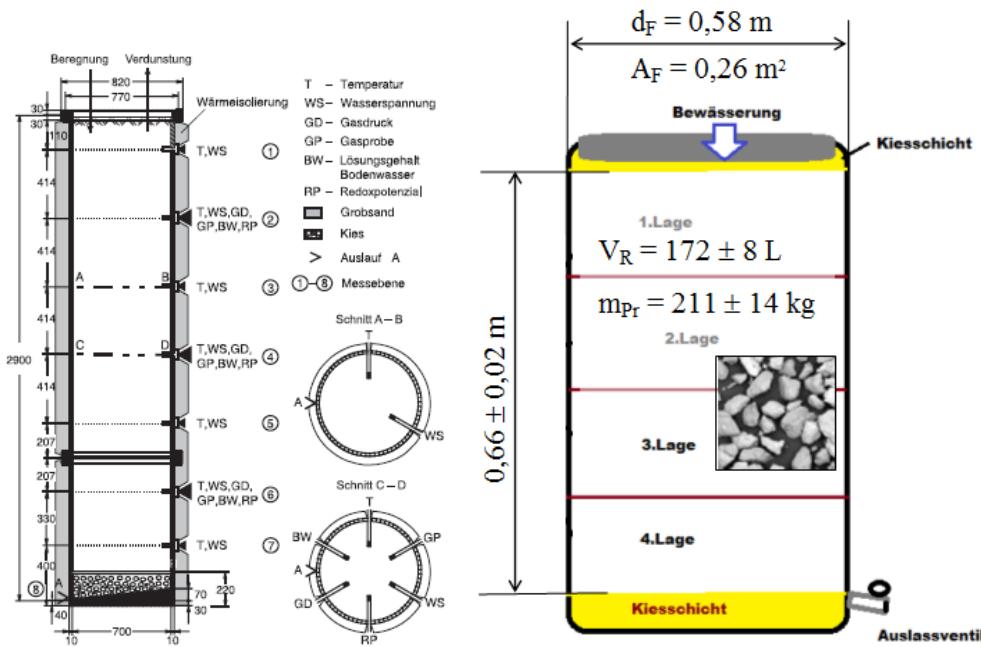


Abb. 3.5-5: Schema der Lysimeter zur Untersuchung der Pyritoxidation in der ungesättigten Bodenzone. Links nach ZIMMER et al. (2005). Rechts nach Pkt. 7.

ZIMMER et al. (2005) übertrugen auf der Grundlage von Feuchtzellen und Sickerversuchen (Abb. 3.5-5 links) über Modellierung der Pyritoxidation auf eine Abraumkippe mit unterschiedlichen Anfangspyritgehalten, Abb. 3.5-6.

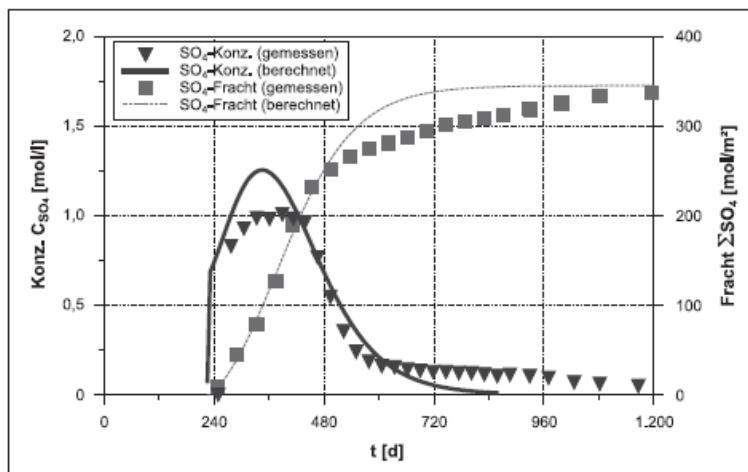


Abb. 3.5-6: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Sulfatkonzentration im Säulenablauf als Funktion der Zeit sowie Vergleich zwischen gemessener und berechneter Sulfatfracht (ZIMMER et al. 2005).

3.5.3.2 Prozessparameter

Der sich an der Kornoberfläche ausbildende Wasserfilm berechnet sich aus dem Wassergehalt des eingesetzten Materials zuzüglich der bis zum ersten Sickerwasseraustritt zugegebenen Wassermenge (präzisierte Versuchsdurchführung der

Fassversuche Pkt. 1.3.8). Bei kontinuierlich durchgeföhrtem Aufgaberegime bildet sich dabei eine mobile Wasserphase mit nahezu konstantem Volumen aus. Über den Zugabestrom berechnet sich daraus die Kontaktzeit.

Um die Unterschiede im Stoffaustragsverhalten unterschiedlicher Probemassen m_{Pr} und Durchflussmengen besser vergleichen zu können, wird die Versuchszeit durch das Phasenverhältnis z Gl.(2.6-31) substituiert. Der auf das eingesetzte Material bezogene spezifische Durchsatz Q_{spez} [L/(kg d), Gl.(2.6-28)] wird über einen Regressionsansatz ermittelt, Gl. (3.5-1).

$$t_L = A + B \cdot z = t_0 + \frac{1}{Q_{spez}} \cdot z \quad (3.5-1)$$

Dabei gibt der Regressionskoeffizient A den Beginn des Sickergleichgewichtes zum Zeitpunkt t_0 an. Der spezifische Durchsatz Q_{spez} [L/(kg d)] ist im Regressionskoeffizienten B enthalten. Die Versuchszeit wird darüber in das kumulierte Phasenverhältnis transformiert, Gl.(3.5-2).

$$z = \frac{Q_F \cdot t_L}{m_{Pr}} = Q_{spez} \cdot t_L \quad (3.5-2)$$

Wenn die Verwitterung schneller verläuft als der Austrag der Produkte und diese temporär in Sekundärphasen gespeichert werden, ist das kumulierte Phasenverhältnis z für die Interpretation der Ergebnisse besser geeignet als die Versuchszeit, Abb. 3.5-7.

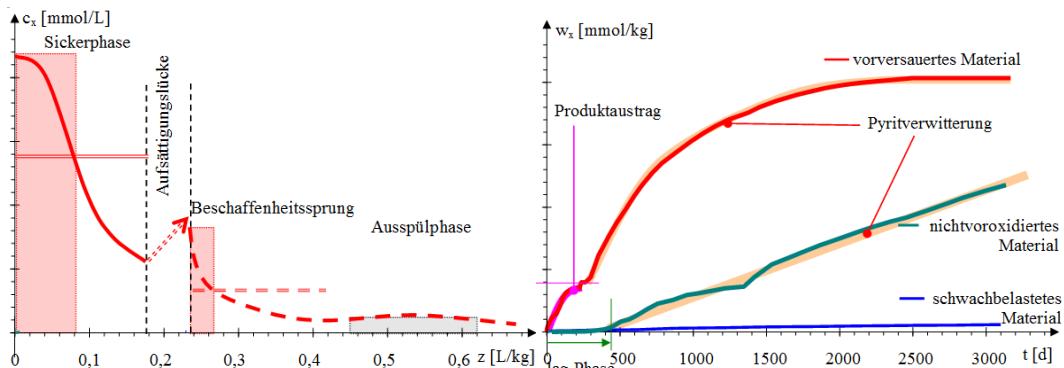


Abb. 3.5-7: Links: Verlauf der Ablaufkonzentration bei einem aus Sickerphase und gesättigter Ausspülphase (Strömungsumkehr) kombiniertem Versuchsbetrieb (Pkt. 1.3.8 und Pkt. 7.3). Die Füllung des vorher luftgefüllten Porenraumes erscheint als *Aufsättigungslücke* mit einer sprunghaften Änderung der Wasserbeschaffenheit. Die in Rechteckfunktionen transformierten Konzentrationssprünge sind rot und grau unterlegt. Die Fläche unter der Funktion gibt die ausgetragene Stoffmenge an. Rechts: Kumulierte Austräge von Sickerversuchen mit bereits versauertem, verwitterndem und schwachbelastetem Material, Pkt. 1.3.2.

Für längere Versuche, bei denen die Zeit häufig über das Datum angegeben wird, eignet sich der Bezug auf einen Starttermin, von dem aus die Versuchslaufzeit als VTag [d] angegeben wird. Speziell für Sickerversuche folgt aus der Regression Gl.(3.5-1) die Umrechnung Gl.(3.5-3).

$$VTag = t_0 + \frac{z}{Q_{spez}} \quad (3.5-3)$$

Die beobachteten Konzentrationsverläufe im Sickerwasserablauf werden an Summen von Sprungfunktionen Gl.(2.6-63) und Gl.(2.6-60) approximiert. Jeder angepasste Konzentrationssprung wird durch ein Durchbruchphasenverhältnis (-zeit), einer entsprechenden Stoffmenge und einer Dispersivität bestimmt. Die Dispersivität ist nicht interpretierbar und wird bei der Transformation in die Rechteckfunktion Null gesetzt. Aus dem Durchbruchspunkt und der Materialmenge, sowie den transformierten Rechteckfunktionen werden Stoffbilanzen (Beladungen) und Elutionsreihenfolgen abgeleitet, Pkt. 2.6.3.3.

3.5.4 Säulenfilterversuche

Mit einer Laborsäulenfilteranlage wurden Vorgänge im gesättigten Grundwasserleiter untersucht, Abb. 3.5-8. Die Anlage besteht aus zwei aufwärts in Reihe durchströmten Filtersäulen in einem temperierten Schrank (13°C). Elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Redoxpotenzial werden jeweils nach der ersten und der zweiten Säule meist in 5 Minuten-Abständen gespeichert. Eine Schlauchpumpe mit konstantem Volumenstrom führt die Zulauflösung zu. Anoxische Grundwässer wurden in *Bierfässern* unter Ar/CO₂-Gasmischungen vorgehalten, wobei dem CO₂-Partialdruck im Grundwasser eine handelsübliche Schutzgasmischung zugeordnet werden konnte. Die für Sickerströmungen vorgesehenen Tensiometer kamen nicht zum Einsatz. In Fortführung der Nomenklatur von Versuchsanlagen (A - E: REV-Fluidzirkulationsanlagen) erhielten die Filtersäulen die Standardbezeichnung *Q* und *R*.

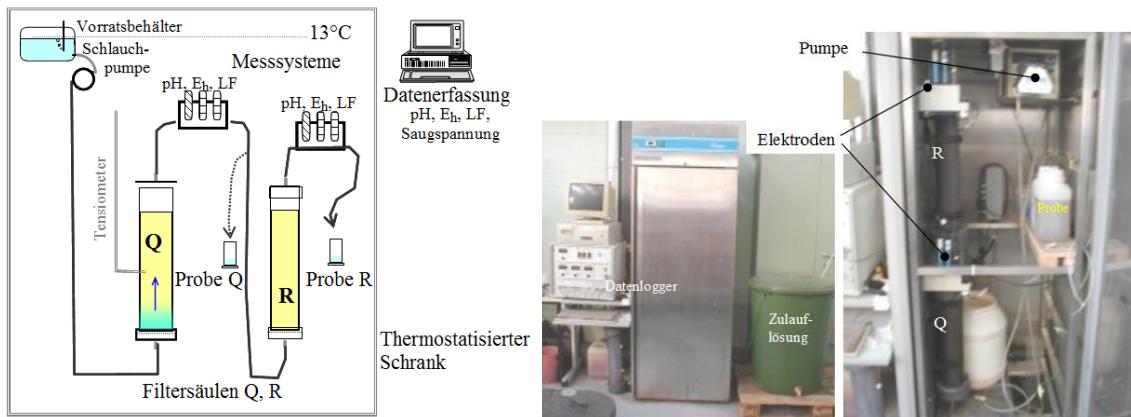


Abb. 3.5-8: Schema der Säulenfilterversuchsanlage (links) mit Außenansicht der Versuchsanordnung (mitte) und Blick in den thermostatisierten Raum mit den Filtersäulen Q und R (rechts).

Tab. 3.5-1: Dimensionierung der Versuchssäulen Q und R nach Tab. 2.6-1.

Säule		Q	R
Durchmesser	mm	105	81
Länge	mm	500	500
Leervolumen	dm ³	4,33	2,58
Fläche	A _F dm ²	0,865	0,515
Schichthöhe	L mm	440	460
Füllvolumen	V _R dm ³	3,8	2,4

4 Chemikalien zur Gefahrenabwehr

4.1 Neutralisationsmittel auf Kalkbasis und Laugen

Unter Kalk werden sehr unterschiedliche Materialien geführt, die sich grob in oxidische und carbonatische Stoffe einteilen lassen. Die Alkalisierungswirkung von Calciumcarbonat (Calcit) wird durch die Calcitesättigung begrenzt, Gl.(2.2-39). Ähnlich wirkt die Mischphase Dolomit, Gl.(2.2-39). Gebrannt werden sie als die oxidischen Materialien Brandkalk Gl.(4.1-3) und seltener als weniger hautaggressiver Magnesiumbrandkalk Gl.(4.1-4) eingesetzt. Auch Soda gehört zu den carbonatischen Materialien, Gl.(4.1-2). Die oxidischen Materialien werden auch als Hydroxide eingesetzt. Natronlauge ist somit auch ein oxidisches Neutralisationsmittel, Gl.(4.1-5).

Tab. 4.1-1: Reaktionsgleichungen von technischen Neutralisationsmitteln und deren Δ_R^{NP} (blau = puffernd) als Ergänzung von Tab. 2.2-2.

Reaktion	Δ_R^{NP}	Gl.
Dolomit $(\text{CaMg})_{0,5}\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 0,5\text{Ca}^{2+} + 0,5\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2	(4.1-1)
Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2	(4.1-2)
Brandkalk $\text{CaO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2	(4.1-3)
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$		
Magnesiumbrandkalk $(\text{CaMg})_{0,5}\text{O} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 0,5\text{Ca}^{2+} + 0,5\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2	(4.1-4)
Natronlauge $\text{NaOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1	(4.1-5)

Kraftwerksasche besteht aus unterschiedlichen Anteilen Calciumoxid (Portlandit), Calciumsulfat (Gips) und verschiedenen überwiegend silikatischen Nebenbestandteilen, darunter auch Spuren von mobilisierbaren Schwermetallen, Tab. 4.1-2. Zur Neutralisation eignen sich auch diverse Abfallprodukte, Wasserbehandlungsschlämme (Calcit und Eisenhydroxid) oder Carbokalk aus der Zuckerraffination. Letzteres Produkt wirkt zusätzlich sauerstoffzehrend, Pkt. 1.3.7.2.

Tab. 4.1-2: Spezifische Neutralisationsmitteldosen NP_{NM} für technische Neutralisationsmittel.

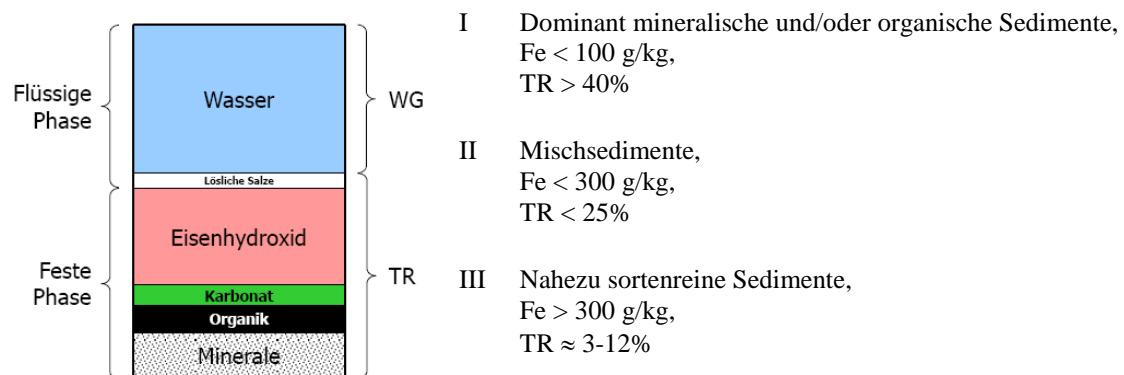
Kategorie	Wirkstoff(e)	Bezeichnung		M g/mol	NP_{NM} mol/kg
Carbonatisch	Calcit	ungebrannter Kalk	CaCO_3	100	19,6
	Dolomit	Dolomit	$(\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2)_{0,5}$	92	21,9
	Natriumcarbonat	Soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286	7,0
Oxidisch	Brucit / Portlandit	Magnesiumbranntkalk	MgO/CaO	48	41,7
	Portlandite	Branntkalk	CaO	56	35,7
	Kalkhydrat	Löschkalk	$\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{xH}_2\text{O}$	74	< 20
	Portlandit/Gips	Kraftwerksasche		-	0,8...4
	Ätznatron	Natronlauge	NaOH	40	25

4.2 Eisenhydroxid-, Behandlungsschlämme und Gewässersedimente

4.2.1 Vorkommen und Zusammensetzung

Eisenhydroxide kommen in Schlämmen der Wasserbehandlung und Gewässersedimenten, speziell in bergbaubeeinflussten Einzugsgebieten vor. Bei der Wasserbehandlung mit Kalkprodukten verbleiben nicht reagierte Kalkreste im Schlamm. Eisenhydroxidreiche Gewässersedimente enthalten viele Nebenbestandteile, darunter auch sauerstoffzehrende. Für die Zusammensetzung eisenhydroxidreicher Schlämme ohne Kalkrückstände schlugen UHLMANN et al. (2014) ein so genanntes *Phasenmodell* vor, Tab. 4.2-1.

Tab. 4.2-1: Vereinfachtes *Phasenmodell* für Eisenhydroxidschlämme und deren Gruppeneinteilung (UHLMANN et al. 2014). WG-Wassergehalt, TR-Trockenrückstand.



Tab. 4.2-2: Zusammensetzung der Eisenhydroxidgruppen nach UHLMANN et al. (2014). Anstelle der Standardabweichungen werden hier die 10% und 90% Perzentile aus den Häufigkeitsverteilungen angegeben (ca. $\pm 2 - 3\sigma$).

Parameter	I			II			III		
	Perz 10	Mittel	Perz 90	Perz 10	Mittel	Perz 90	Perz 10	Mittel	Perz 90
TR %	24,2	50,3	72	9,6	18,4	24,3	3,7	10,9	16,2
Fe g/kg	15	51	101	138	198	277	334	387	453
TOC %	1,3	4,6	7,7	6,8	11,2	16	8,3	10,8	14,6
S g/kg	0,86	4,9	11,3	4,6	12,8	36	4,5	9,0	15,2
P g/kg	0,32	0,61	1,08	2,07	3,363	3,86	1,9	3,4	5,1
As ppm	2,5	7,1	14,9	23,1	52,6	105	20,8	71,5	134
Pb ppm	2,2	6,5	15,5	10,3	18	31,6	<0,5	8,5	22,1
Cd ppm	0,1	0,19	0,38	0,44	0,76	1,48	0,21	0,53	0,96
Cr ppm	0,9	6,7	15,5	13,8	23,3	37,1	1,7	10	24,3
Cu ppm	2,2	9,1	25,6	12,7	26,4	44,6	3,2	14,7	25,3
Zn ppm	19	60	134	94	187	305	36	99	192
Ni ppm	3	17	44	24	43	89	5	25	71
Hg ppm	0,05	0,1	0,18	0,09	0,17	0,24	0,05	0,17	0,29

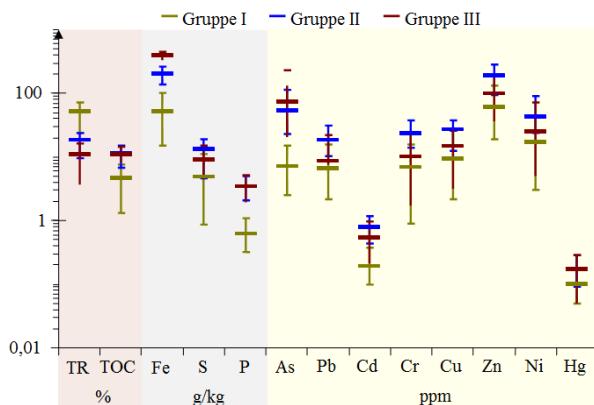


Abb. 4.2-1: Spannbreiten der Beschaffenheitsparameter für die Schlammgruppen I bis III, Tab. 4.2-2.

Die Schlämme der Gruppe I und II werden in der Regel deponiert, während die Verwertung noch in der Diskussion ist. Schlämme der Gruppe III werden auch als Sekundärrohstoffe zur Herstellung von Adsorptionsmitteln verwendet. Es ist davon auszugehen, dass die analysierten Schwermetalle fest in die Eisenhydroxidmatrix eingebunden sind und nur bei Auflösung im sauren Milieu mobilisiert werden können. Die Zulassungsbehörden im Einklang mit verunsicherten Bürgern sehen das bisher anders. So scheiterten alle Bemühungen diese Schlämme im Hypolimnion tiefer Tagebauseen zu deponieren an deren Widerstand. Eine Ausnahme bildet der Tagebausee Spreetal Nordost in den unter Bergrecht Schlämme aus Grubenwasserbehandlungsanlagen schadlos eingeleitet werden.

Bei der Alterung der Eisenhydroxide gehen diese vom amorphen Zustand in kristalline Phasen (Goethit ...) über, wobei sich auch deren Struktur verändert, Abb. 4.2-2 und Abb. 4.2-3. Die organischen Nebenbestandteile entwickeln ein geringes Zehrungspotenzial, Pkt. 4.3.2.

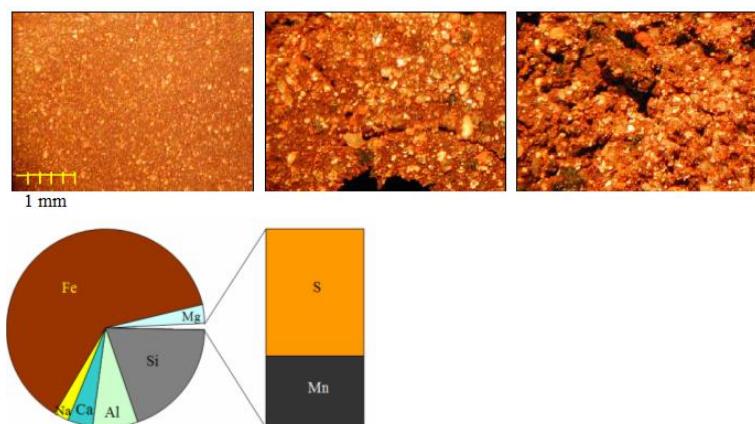


Abb. 4.2-2: Lichtmikroskopische Ansichten gealterter und getrockneter Schlammproben aus dem Tagebausee Spreetal/NO (Gruppe III) aus 36 m, 38 m, 40 m Tiefe (zunehmendem Alter entsprechend), und darunter Zusammensetzung der Probe aus 36 m. (GRÖSCHKE 2007, Abb. 66).

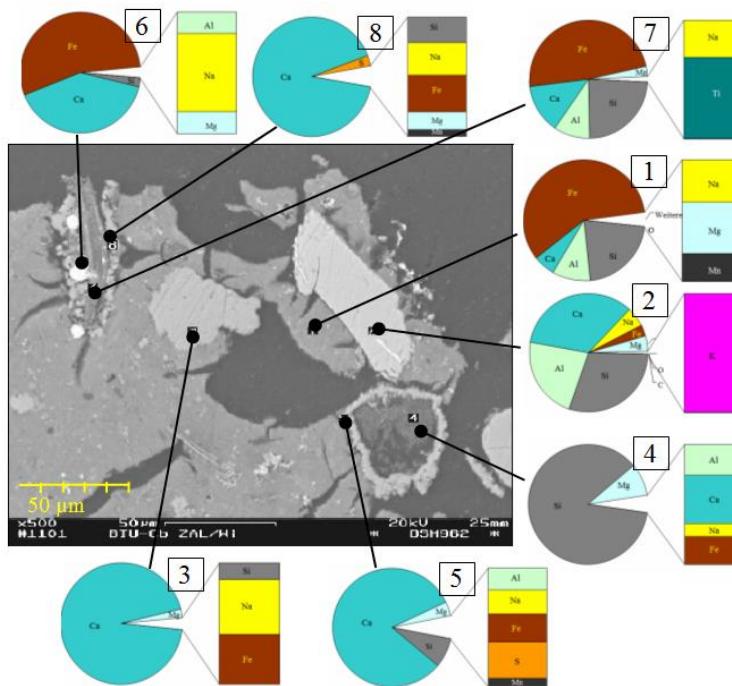


Abb. 4.2-3: Elektronenmikroskopischer Schnitt einer Schlammprobe. In der mikrokristallinen Ferrihydrit/Goethit-Gelmatrix (1) sind eingebettet: Ca-Al-Silikate (2), Calcitkörper (3) und Silikatkerne mit eisenreicher Organik (4) und calcitreicher Kruste (5), sowie mikrokristalline Phasengemische aus Eisenhydroxiden, Calcit, Alumosilikaten und einem Ilmenitpartikel (6, 7, 8) (nach GRÖSCHKE 2007).

4.2.2 Pufferverhalten von Eisenhydroxidschlämmen

Das Pufferverhalten von Eisen(III)hydroxiden wird maßgeblich von den jeweils vorherrschenden Modifikationen bestimmt, die sich darüber hinaus in einem ständigen Umwandlungsprozess (Alterung) befinden. Die großen Partiktoberflächen wirken auch über Adsorption-/Ionenaustauscheffekte puffernd. Gemessene Titrationskurven lassen sich deshalb theoretisch schwer nachvollziehen, Abb. 4.2-4.

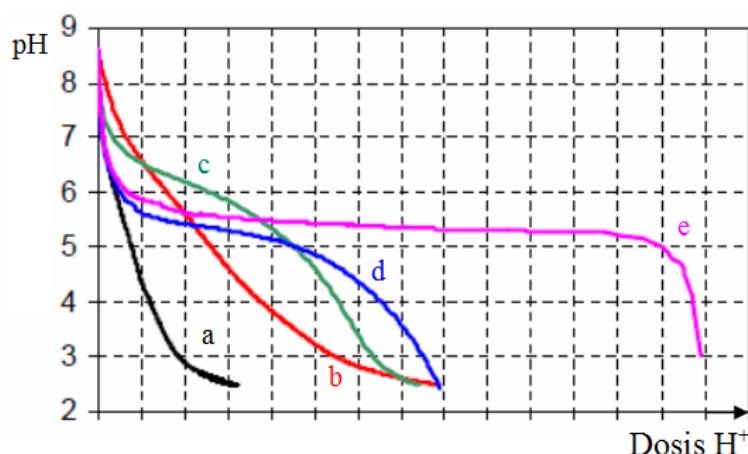


Abb. 4.2-4: Schematische Titrationskurven von Eisenhydroxidmischschlämmen zwischen reinem Eisenhydroxid-(a) und reinem Carbonatschlamm (e). Schema nach GRÖSCHKE (2007).

Bei der Pufferung durch Lösen der Eisen(III)hydroxidmodifikation wird das starke Oxidationsmittel Eisen(III) freigesetzt, welches nur im Spurenbereich vernachlässigt werden kann, aber bei niedrigen pH-Werten die Pyritverwitterung katalysiert. Die pH-abhängige Eisen(III)-Gleichgewichtskonzentration hängt von der jeweiligen Mineral ab, so dass im Gemisch verschiedener Eisenhydroxidmodifikationen sich ständig einige auflösen und andere bei starker Übersättigung wachsen. Beginnend bei Nano-Kristallkeimen über amorphes Eisenhydroxid bis hin zum gealterten Goethit nimmt die Löslichkeit von Eisen(III)hydroxidfällprodukten rapide ab. In der Literatur werden unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten angegeben, Tab. 4.2-3.

Tab. 4.2-3: Löslichkeitskonstanten verschiedener Eisen(III)hydroxidmodifikationen. a = SHENG et al. (2020), w =wateq4f.dat, m=minteq.dat PARKHURST & APPELO (2013)

Kurz		Definition in PHREEQC	log_K	Quelle
Fh	Kristallkeime Ferrihydrit oder amorphes Eisenhydroxid	$\text{Fe(OH)}_3(\text{a}) + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,20	a
			4,89	w
			4,89	m
Lp	Lepidocrocite (γ -Eisenhydroxid)	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,50	a
			1,37	m
Gt	Goethite (α -Eisenhydroxid)	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,10	a
			-1,00	w
Mt	Magnetit	$0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 1,5\text{H}_2\text{O}$	0,50	m
H	Hematite		-2,00	w, m
Mh	Maghemite		3,19	w, m

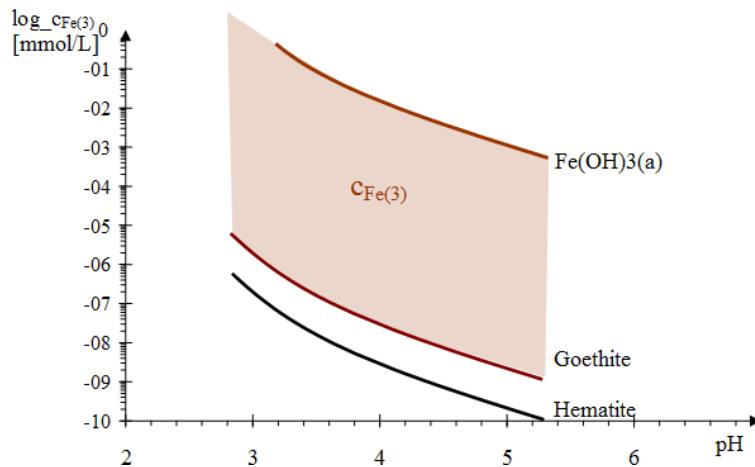


Abb. 4.2-5: Berechnete Gleichgewichtseisen(III)konzentrationen mit Eisenhydroxidmodifikationen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der durch die unterschiedlichen Löslichkeiten gebildete Bereich ist braun unterlegt, Tab. 4.2-3. Hematit kommt in Eisenschlämmen praktisch nicht vor.

4.2.3 Abschätzung Neutralisationsmittelpotenzials von Feststoffen und Schlämmen

Die wirksame Feststoffacidität, bzw. dessen Pufferungsvermögen können einerseits durch Titration oder andererseits durch Bilanzierung der Mineralgehalte ermittelt werden:

- Der Gesamtschwefelgehalt TS der Kippensande erfasst neben dem Pyrit auch das Verwitterungsprodukt Sulfat und damit die bereits im Material gespeicherten Verwitterungsprodukte.
- Die Kalkprodukte bestehen überwiegend aus Calcium- und Magnesiumcarbonaten. Das Neutralisationspotenzial wird dementsprechend aus dem Mittelwert der Erdalkalismasse und dem anorganischen Kohlenstoff berechnet.
- Beim Eisenhydroxidschlamm bestimmen die enthaltenen Nebenbestandteile das Pufferungsvermögen. Reines Eisenhydroxid hat praktisch keine Pufferungskapazität bezüglich der Acidität.
- Die reaktiven Bestandteile der Kraftwerksasche sind die Kationenoxyde Na₂O, K₂O, CaO und MgO. Der an Sulfat gebundene Gipsanteil (TS) wird davon subtrahiert.

Tab. 4.2-4: Abschätzung der Neutralisationspotenziale von Kippensand und Neutralisationsmitteln.

Material	Berechnung von NP	Gl.
Kippensand	$NP = -2 \cdot c_{\text{Gesamt-S}}$	(4.2-1)
Calcitmaterialien	$NP = 0,5 \cdot (c_{\text{Ca}} + c_{\text{Mg}} + c_{\text{TIC}})$	(4.2-2)
Asche	$NP = \sum \text{Kationen} - 2 \cdot c_{\text{Gesamt-S}}$	(4.2-3)
Eisenhydroxidschlamm, calcithaltig	$NP = 0,5 \cdot (c_{\text{Ca}} + c_{\text{Mg}} + c_{\text{TIC}}) - 2 \cdot c_{\text{Gesamt-S}}$	(4.2-4)

4.3 Zehrstoffe

4.3.1 Zehrstoffe aus der Kreislaufwirtschaft

Zehrstoffe werden zur Sauerstoffzehrung als Prophylaxe vor Pyritverwitterung und zur mikrobiellen Nitrat/Sulfatreduktion eingesetzt. Anaerobe Reduktionsprozesse erfordern ein stärkeres Reduktionspotenzial als für die Sauerstoffzehrung erforderlich ist. Feste Zehrstoffe werden bevorzugt bei der *Passiven Grubenwasserreinigung* eingesetzt. Dazu zählen Sägespäne, Rinderdung, Gewässersedimente, Komposte aus Klärschlamm, Laub, Grünzeug, Hühnermist, ..., die zur sulfidischen Schwermetallentfernung unter Tolerierung organischer und bakterieller Kontamination des behandelten Wassers eingesetzt werden (Recherchen von KOCH* et al. 2006).

Flüssige Substrate lassen sich dagegen stöchiometrisch zudosieren, Tab. 4.3-1. Dazu gehören die in verschiedenen Produkten enthaltenen Stoffe Nr. 1 bis 15. Glycerinhaltige Produkte aus Rückständen der Biodieselproduktion und der Verseifung von Fettrückständen (z.B. Frittierzett, C in Tab. 4.3-2) werden in der Abwassertechnik als Kohlenstoffquelle eingesetzt. Produktionsbedingt enthalten sie Methanol (Nr. 1 in Tab. 4.3-1), Fettsäuren (Nr. 7-9), pflanzliche Spurenstoffe (Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Polymere, Nr. 11) und Kaliumsulfat als Nebenbestandteile. Sie können bis zum

pharmareinen Glycerin aufgegearbeitet werden, für das bisher nur eine Genehmigung für die AMD-Grundwasserbehandlung vorliegt.

Auch Phenole (z.B. Nr.12) wirken stark sauerstoffzehrend bis sulfatreduzierend. Die Anwendung gaswerkstypischer Altlasten, ggf. nach entsprechender Vorbehandlung sollte deshalb untersucht werden. Daneben werden auch zuckerhaltige Produkte (Stoffe A, B) zur Verwendung als C-Quelle bei der Abwasserbehandlung angeboten (ENGELBRECHT* 2012). Deren Zehrungsvermögen wurde bis zur Sulfatreduktion nachgewiesen, Pkt. 3.1.3 (TIAN* 2017). Die Prüfung nach Pkt. 4.4 steht noch aus. Die für das Bakterienwachstum erforderlichen Nährstoffe sind zuzufügen. Die gebildete Biomasse (Nr. 16, 17) dient nach Verbrauch der zugegebenen Stoffe als Substrat.

Die als Endprodukte verbleibenden refraktären Stoffe (NOM Nr. 18, 19 recherchiert von SCHÖPKE et al. 2020) wirken praktisch nicht mehr sauerstoffzehrend.

ROHR* (2005) prüfte unter dem Aspekt der Kreislaufwirtschaft im Labor hergestellte (Silagesickersaft aus Maiskolben, J - L in Tab. 4.3-2) und vom Biobauern (M) bezogene Sekundärprodukte auf ihre Verwendbarkeit zur anaeroben Behandlung von AMD. Deren hohe Sauerstoffzehrungsvermögen beruhten zum Teil auf ihren Ammonium-stickstoffanteilen, was deren Anwendung auf die Stickstoffergänzung beschränkt.

Die untersuchten Molkeprodukte (D, E in Tab. 4.3-2) enthielten zu hohe Natriumchloridkonzentrationen. Lactat (F) als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polylactaten ist dagegen nur begrenzt verfügbar. *Phrikolat* (G) als Verdickungsmittel von Futtermitteln (Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Futter-zellulose) ist praktisch nicht sauerstoffzehrend. Carbokalk (H) wurde zur Neutralisation von saurem AMD mit überschätztem Zehrungsvermögen (Pkt. 1.3.7.2) eingesetzt. Das reinigungsmittelfreie Gemüseabwasser (N, *Spreewaldhof* Golßen) enthielt bei niedrigem Zehrungspotenzial zu hohe Sulfatkonzentrationen.

Unter Beachtung der Versorgung mit (Mikro-)Nährstoffen können für den jeweiligen Zweck Substratmischungen zusammengestellt werden, die nach Pkt. 4.4 auf ihre Eignung und Genehmigungsfähigkeit geprüft werden müssen.

Tab. 4.3-1: Zusammensetzung und CSB von Stoffen nach Gl.(2.4-3).

Nr.	Substanz	Summenformel bzw. {Zusammensetzung}	M	CSB/DOC
			g/mol	g O ₂ /g C
1	Methanol	CH ₄ O	32,04	4,00
2	Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	4,00
3	Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	3,11
4	Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	2,67
5	Milchsäure, Hydroxypropionsäure	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	2,67
6	Na-Lactat	C ₃ H ₅ O ₃ Na	112,1	2,67
7	Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,4	3,83
8	Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,5	3,85
9	Linolensäure	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,5	3,70
10	Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,2	2,67
11	Kohlehydrat	CH ₂ O	30,03	2,67
12	Phenol	C ₆ H ₆ O	98,1	2,93
13	Benzoësäure	C ₇ H ₆ O ₂	122,1	2,86
14	Gallussäure, 3,4,5-Trihydroxybenzoësäure	C ₇ H ₆ O ₅	170,1	2,29
15	Vanillinsäure Vanillic Acid	C ₈ H ₈ O ₄	168,1	2,67
16	Biomasse I	{C ₅ H ₇ O ₂ N}	113,1	3,73
17	Biomasse II	{C _{6,625} H _{16,43} O _{2,65} N ₁ P _{0,0625} }	152,5	4,32
18	NOM-Fulvin	{C ₂₅ H ₃₅ O ₁₈ N ₁ P _{0,024} }	654,8	2,86
19	NOM-Humin	{C ₁₀₀ H ₁₀₀ O ₄₈ N _{4,8} P _{0,08} }	2138	2,86

Tab. 4.3-2: Zusammensetzung und CSB von untersuchten Sekundärprodukten.

Nr.	Parameter	Zusammensetzung	pH	CSB/DOC
			1	g O ₂ /g C
A	Zucker (Carbo M 70)	{CN ₀ P ₀ }	6 - 7	2,8
B	Zucker (Carbo S 60)	{CN ₀ P ₀ }	6 - 7	3,2
C	Glycerin (Carbo BWB 80)	{CN ₀ P ₀ }	6 - 8	3,6
D	Molke C	{CN _{0,039} P _{0,0008} S _{0,0017} }	6,6	3,1
E	Molke G	{CN _{0,041} P _{0,0046} S _{0,0128} }	3,6	2,4
F	Lactat	{CN _{0,001} P _{0,057} S _{0,0003} }	6,6	2,7
G	Phrikolat	{CN _{0,155} S _{0,4275} }	8,9	
H	Carbokalk	{CN _{0,31} S _{0,1134} }	12,5	9,1
I	Fetthydrolisat	{CN _{0,0021} S _{0,0002} }	5,5	0,1
J	Maissilage	{CN _{27,4} P _{0,0265} }	3,5	25,5
K	Maissilage_V	{CN _{17,7} P _{0,0094} }	5,5	21,3
L	Maissilage_Öl	{CN _{5,9} P _{0,0161} }	3,7	25,3
M	Silage	{CN ₉₆ P _{0,0076} S _{13,9} }	6,1	3,6
N	Gemüseabwasser	{CN _{6,2} S _{10,5} }	11,5	1,0

4.3.2 Eisenhydroxidhaltige Sedimente aus der Fließgewässerberäumung

In einer Studienarbeit prüfte VORNHOLT & SCHÖPKE* (2016) 9 Gewässersedimente aus der Fließgewässerinstandhaltung auf ihr Zehrungsverhalten nach Pkt. 3.1.3.1. Das Zehrungsvermögen wurde als BSB_{30} auf den Glühverlust ($\text{g O}_2/\text{kg GV}$) bezogen. Der den Glühverlust bildende organische Anteil bestand überwiegend aus Detritusbiomasse mit einer sauerstoffzehrenden Bakterienpopulation. Das Sediment enthielt auch sulfidisch gebundenes Eisen. Das führte bereits zu starken pH-Absenkungen bei der aeroben Oxidation im Labor (Sedimente 4 und 9 in Tab. 4.3-3). Die Sedimente können Sauerstoff zehren, evtl. Eisen(II) mobilisieren, aber keine weitere Nitrat- und/oder Sulfatreduktion auslösen. Der Eisen(III)hydroxidüberschuss muss davor zu Eisen(II) reduziert werden. In der Probe 7 wurde sogar ein mehrstufiges Abbauverhalten beobachtet.

Tab. 4.3-3: Stichproben von Sedimenten aus der Gewässerinstandhaltung eisenhydroxidbelasteter Lausitzer Fließe.

Probe	TS	GV	pH	BSB_{30}	Bemerkung
	%	%	Ende	g/kg GV	
1	30,6	19,6	4,9	94	
2	83,0	3,7	4,6	96	
3	90,0	2,9	10,1	1655	gekalkt
4	23,0	39,7	2,6	1190	sulfidbelastet
5	63,8	14,1	6,1	646	
6	22,6	21,4	5,4	1705	
7	36,5	19,9	5,6	1148	
8	84,0	5,0	7,6	493	
9	73,0	5,7	3,5	200	sulfidbelastet

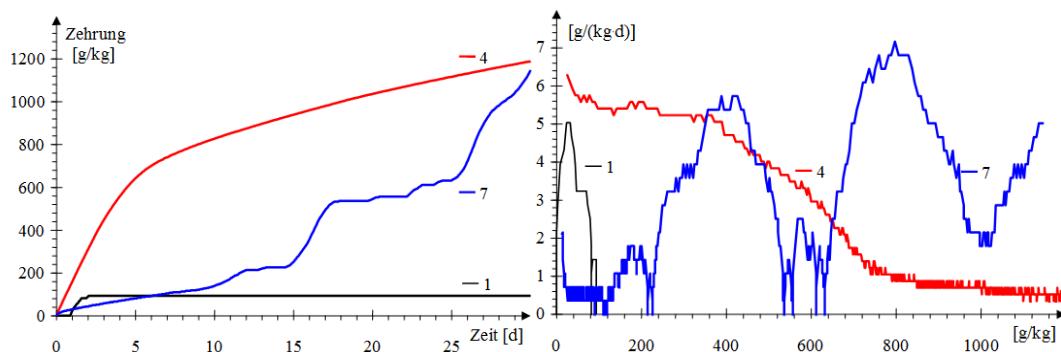


Abb. 4.3-1: Zehrungsverhalten von drei ausgewählten eisen(III)hydroxidreichen Sedimenten aus der Fließgewässerberäumung in der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft. Links: Zehrungsverlauf. Rechts: Zehrungsgeschwindigkeit.

4.3.3 Zehrstoff Natriumsulfit zur Behandlung oxischer AMD

4.3.3.1 Einsatzempfehlung und Stoffdaten

WISUTEC* (2006) empfahl die Anwendung von Natriumsulfit zur Behandlung von oxischen AMD. Natriumsulfit Na_2SO_3 (CAS-Nummer 7757-83-7) kommt als weißes bis schwach gelbliches, geruchloses und kristallines Pulver in den Handel. Es nimmt beim Lagern (besonders wenn es nicht gut verschlossen gelagert wird) allmählich Wasser und Sauerstoff unter Bildung von Natriumsulfat Na_2SO_4 bei Verhärtung des Produktes, auf.

$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 126,04 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{SO}_3} = 80 \text{ g/mol}$$

$$\rho = 2,633 \text{ g/cm}^3$$

Wasserlöslichkeit: $\approx 220 \text{ g/L}$ bei 20°C

Das Produkt bindet im Wasser gelösten Sauerstoff, reagiert alkalisch, wirkt keimtötend und vermag dabei Eisen(III) zu Eisen(II) zu reduzieren.

4.3.3.2 Puffersystem *Schweflige Säure*

Formell verhält sich Schwefeldioxid wie Kohlenstoffdioxid in wässriger Lösung mit der Totalkonzentration $c_{\text{SO}_3\text{T}}$, Gl.(4.3-1) als zweibasische schweflige Säure, die über Hydrogensulfit Gl.(4.3-8) zu Sulfit Gl.(4.3-9) dissoziert.

$$c_{\text{SO}_3\text{T}} = c_{\text{SO}_3} + c_{\text{HSO}_3} + c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \quad (4.3-1)$$

Das Puffersystem *Schweflige Säure* geht in die Berechnung des Neutralisationspotenzials ein. Dazu wird analog zur Kohlensäure der mittlere Protolysegrad durch einen gebrochenen Stöchiometriekoeffizienten $Q_{\text{TOT},\text{SO}_3}$ definiert, Gl.(4.3-2).

$$Q_{\text{TOT},\text{SO}_3} = \frac{(2 \cdot c_{\text{SO}_3} + 1 \cdot c_{\text{HSO}_3} + 0 \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_3})}{c_{\text{SO}_3\text{T}}} \quad (4.3-2)$$

Dieser gibt die mittlere Ladungszahl der Säureanionen an, Gl.(4.3-3).

$$\text{H}_{2-Q_{\text{TOT},\text{SO}_3}}\text{SO}_3^{-Q_{\text{TOT},\text{SO}_3}} \quad (4.3-3)$$

Vergleichsweise gilt für Sulfat Gl.(4.3-4).

$$Q_{\text{TOT},\text{SO}_4} = \frac{(2 \cdot c_{\text{SO}_4} + 1 \cdot c_{\text{HSO}_4})}{c_{\text{SO}_4\text{T}}} \quad (4.3-4)$$

In erster Näherung berechnen sich unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten die Konzentrationsanteile der Säurespezies in Abhängigkeit vom pH-Wert, Gl.(4.3-5).

$$Q_{\text{TOT},\text{SO}_3} = \frac{(2 + 10^{pK_{\text{S}_2} - \text{pH}})}{(1 + 10^{pK_{\text{S}_2} - \text{pH}} + 10^{pK_{\text{S}_1} + pK_{\text{S}_2} - 2\text{pH}})} \quad (4.3-5)$$

Analog lässt sich für Sulfat/Hydrogensulfat eine mittlere Ladungszahl angeben, Gl.(4.3-6).

$$Q_{\text{TOT,SO}_4} = 1 + \frac{1}{1 + 10^{pK_s - pH}} \quad (4.3-6)$$

Für die Berechnung der Säurekapazität $K_{S4,3}$ gilt wie auch Abb. 4.3-2 zeigt:

$Q_{\text{TOT,SO}_3} < 1$ Sulfit reagiert als Säure

$Q_{\text{TOT,SO}_3} > 1$ Sulfit reagiert als Base

dazu für Sulfat:

$Q_{\text{TOT,SO}_4} < 2$ Hydrogensulfat reagiert als Säure

Die Sulfat/Hydrogensulfat-Puffersysteme gehen pH-abhängig in die Berechnung des Neutralisationspotenzials über die Säurekapazität $K_{S4,3}$ ein, Gl.(4.3-7).

$$K_{S4,3} = c_{H^+} + 3 \cdot c_{Fe_3} + (Q_{\text{TOT,SO}_3} - 1) \cdot c_{SO_3T} + (Q_{\text{TOT,SO}_4} - 2) \cdot c_{SO_4T} \quad (4.3-7)$$

Tab. 4.3-4: Reaktionsgleichungen und Konstanten in PHREEQC-Schreibweise, zusammengestellt in SCHÖPKE & KOCH* (2007): ^{a)}WIESE (2000), ^{b)} MICHALSKI (2000), ^{c)} RAI et al. (1991), ^{d)} Schätzung von SCHÖPKE & KOCH* (2007), ^{e)} RAI et al. (1991), ^{e)} HUNGER et al. (1991)

Reaktionsgleichung	lg K (25°C)	ΔH° [kJ/mol]	Quelle	Gl.
SO2(g)	-2,76			
H2SO3 = HSO3- + H+	-1,96		a	(4.3-8)
HSO3- = SO3-2 + H+	-7,2		a	(4.3-9)
Ca+2 + HSO3- = CaHSO3+	-2,5	-31,9	b	(4.3-10)
Mg+2 + HSO3- = MgHSO3+	-1,83	-7,09	b	(4.3-11)
Ca+2 + SO3-2 = CaSO3	2,62 ± 0,07		c	(4.3-12)
Mg+2 + SO3-2 = MgSO3	3,3		d	(4.3-13)
Hannebachite CaSO3(H2O)0,5 = Ca+2 + SO3-2 + 0,5H2O	-6,64 ± 0,07		e	(4.3-14)
Mgsulphite MgSO3(H2O)0,5 = Mg+2 + SO3-2 + 0,5H2O	-4,06		d	(4.3-15)
SO3-2 + 2OH- = SO4-2 + 2e- + H2O	32,2	$E_0^* = -0,936$ V	e	(4.3-16)
2SO3-2 = S2O6-2 + 2e-	1,27	$E_0^* = -0,037$ V	e	(4.3-17)

4.3.3.3 Reaktionen von Natriumsulfit mit AMD

Für die Wirkung von Natriumsulfit werden drei Grundreaktionen R1 bis R3, bzw. Gl.(4.3-18) bis Gl.(4.3-20) formuliert, Tab. 4.3-5. Die zugehörigen Reaktionsvektoren verlaufen im Aciditäts (-NP)-Sulfat-Diagramm pH-abhängig in Richtung und Betrag, Abb. 4.3-2.

Tab. 4.3-5: Reaktionen von Natriumsulfit mit $Q_{TOT} = Q_{TOT,SO_3}$. Acidität = R1, Eisen(III) = R2, Sauerstoff = R3.

Reaktion	Gleichung	$\Delta_R NP$	Gl.
R1	$Na_2SO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + [H_{2-Q_{TOT}}SO_3^{2-}]^{Q_{TOT}} + Q_{TOT}H^+$	$2-Q_{TOT}$	(4.3-18)
R2	$[H_{2-Q_{TOT}}SO_3^{2-}]^{Q_{TOT}} + 2Fe^{3+} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + (4 - Q_{TOT})H^+$	$Q_{TOT}-2$	(4.3-19)
R3	$[H_{2-Q_{TOT}}SO_3^{2-}]^{Q_{TOT}} + 0,5O_2 \rightarrow (2 - Q_{TOT})H^+ + SO_4^{2-}$	$Q_{TOT}-2$	(4.3-20)
Σ	$R1 + R2 + R3$	Δc_{SO_3T}	(4.3-21)

Aus der Reaktionsstöchiometrie folgt die zum Sauerstoffabbinden erforderliche Sulfidosis, Gl.(4.3-22):

$$1,0g O_2 \cong 5g SO_3^{2-} \cong 7,88g Na_2SO_3 \quad (4.3-22)$$

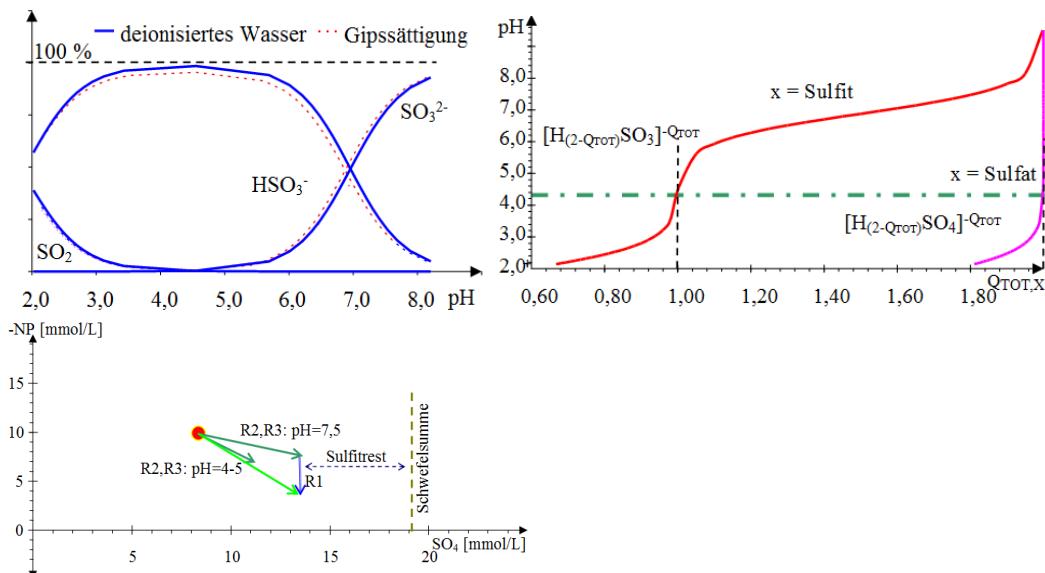


Abb. 4.3-2: Oben links: Sulfitspecies in Abhängigkeit vom pH-Wert in deionisiertem (blau) und gipsgesättigtem Wasser (rot gepunktet). Rechts $Q_{TOT,X}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert X = Sulfit und Sulfat. Unten: Reaktionsvektoren im -NP-SO₄-Diagramm von Sulfit in AMD.

4.4 Chemikalien zur Pyritoxidationshemmung

Die Oxidationsgeschwindigkeit an Pyritoberflächen wird häufig durch diffusionshemmende Beläge (Porengel) begrenzt. Die Ummantelung von Pyritpartikeln erfolgt milieubabhängig durch Reaktionsprodukte, Sekundärmineralen und Mikroorganismen, Abb. 4.4-1. Im hydrogencarbonatgepufferten pH-Bereich bilden bereits Eisen(III)-hydroxidfällungen Diffusionsbarrieren. In hochkonzentrierten sauren Sickerwässern können gut wasserlösliche Eisensulfate diffusionshemmende Beläge bilden.

Die Beschränkung der Pyritverwitterung über die Bildung von Diffusionsbarrieren oder Hemmung der dabei mitwirkenden Mikroorganismen wird auch technisch eingesetzt (TU et al. 2022). Viele der untersuchten wirksamen Chemikalien halten jedoch die

Beschaffenheitsanforderungen an das sanierte Wasser Pkt. 1.4.1.2 nicht ein oder zeigen nur begrenzte Wirkung bei hohen Kosten.

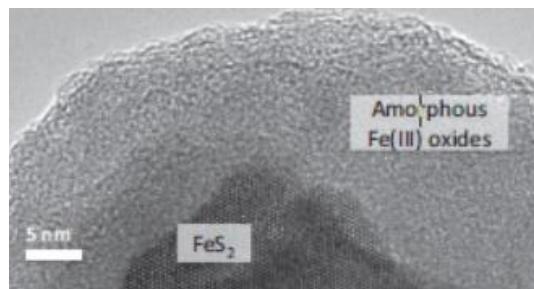


Abb. 4.4-1: Schnitt durch einen Pyritframboisen mit einer dünnen (30–50 nm), mikrobiell verursachten Beschichtung aus amorphen Fe(III)-Oxiden (PERCAK-DENNETT et al. 2017).

Eisenhydroxidbeläge bilden sich im Neutralbereich und können bei niedrigen pH-Werten wieder rückgelöst werden, Pkt. 4.1 und Pkt. 4.2. KANG et al. (2015) erzeugten Diffusionsbarrieren mit Natriumsilikat oder Kaliumdihydrogenphosphat zusammen mit Wasserstoffperoxid ($\Delta_{\text{R}}\text{NP} = -3$), Gl.(4.4-1).



Die Zugabe von Apatitstaub konnte die Aciditätsbildung in einem Bergbau um bis zu 96 % mindern (WOLKERSDORFER 2021).

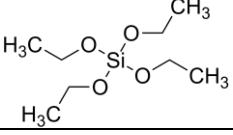
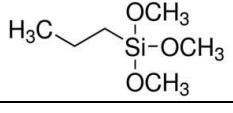
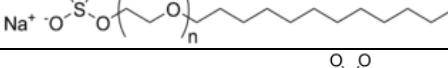
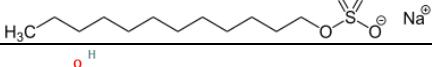
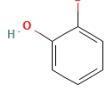
Effektive Diffusionsbarrieren werden auch über Silikatbindungen ($\Delta_{\text{R}}\text{NP} = -2$) erzeugt, Gl.(4.4-2).



DCAO et al. (2013) verwendeten Siliziumorganische Stoffe, die über die Bildung eines dichten Netzwerks von Fe-O-Si- und Si-O-Si-Bindungen auf der Pyritoberfläche, die chemische Oxidation von Pyrit um 59 bis 96 % (bezogen auf die Fe-Freisetzung), und die biologische Oxidation von Pyrit um 69 bis 95 % reduzieren konnten. Auch organische Komplexbildner, wie o-Dihydroxybenzen (Catechol) eignen sich zu Passivieren von Pyrioberflächen (LI et al. 2019). Ähnliche Strukturen finden sich in den Huminstoffen der NOM. Tenside wirken überwiegend toxisch auf die pyritoxidierenden Mikroorganismen. Ein einfacher Sauerstoffentzug durch Zehrstoffe kann aber auch die gleiche Wirkung entfalten, Pkt. 4.3. Einsatzbegrenzend bleiben die Kosten für die Chemikalien und deren Applikation, sowie die deren Einsatz verbundene Risiken für die Umwelt.

TU et al. (2022) fassen den gegenwärtigen Stand der Pyrit-Verwitterungsschutztechnologien einschließlich der Bildung verschiedener passivierender Beschichtungen (anorganisch, organisch und organosilan) und der Trägermikroverkapselung zusammen, Tab. 4.4-1.

Tab. 4.4-1: Auswahl angewandter Hemmstoffe auf die Pyritverwitterung (a KANG et al. 2015, b Diao et al. 2013, c WOLKERSDORFER 2021, d Li et al. 2019).

Wirkstoff		Quelle
Na ₂ SiO ₃	Natriumsilikat	a
	Tetraethylorthosilicat (TEOS) 1067-25-0	b
	Propyl-trimethoxysilan-(NPS) CAS 78-10-4 CH ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	b
KH ₂ PO ₄	Kaliumdihydrogenphosphat	a
Ca ₅ [OH](PO ₄) ₃	Apatitstaub	c
	Natriumlaurylethersulfat (Texapon N70, BASF SE, Monheim)	Pkt.7.3
	Natriumlaurylsulfat (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na)	c
	o-Dihydroxybenzen, Catechol	d

4.5 Algorithmus für die Eignungsprüfung von Reagenzien

Die in technische Reagenzien enthalten Nebenbestandteile und deren biochemisch gebildete Metabolite können möglicherweise Schadwirkungen entfalten. Für die postulierten Anforderungen an die behandelte Wasserbeschaffenheit (Pkt. 1.4.1.2) entwickelten GAST* et al. (2007) einen mehrstufigen Prüfungsalgorithmus, Abb. 4.5-1. Dieser orientiert sich an der möglichen Nutzung des behandelten Grundwassers zur Trinkwasseraufbereitung.

Bereits bei der Vorauswahl von Substraten ist auf mögliche toxische oder andere störende Wirkungen zu achten (ok1). Nach erbrachtem Wirkungsnachweis ist das behandelte Wasser zunächst auf eutrophierende Nährstoffe (N, P, ok2) und toxische Stoffe (ok4) zu prüfen. Das Sauerstoffzehrungspotenzial (ok3) wird in einem biologisch abbaubaren Stoffe oxidierenden Zehrungsversuch bestimmt, z. B. nach Pkt. 3.1.3. Die verbleibenden Stoffe sind wasserwerksrelevant (WWR) und müssen auf die entsprechenden Kriterien, wie potenziell bioakkumulierbare Stoffe und Inertstoffe geprüft werden. GAST* et al. (2007) setzten dafür auch die LC-OCD Gelchromatographie ein. Die Parameter sind an die weitere Verwendung anzupassen. Wenn die Kriterien ok1 bis ok6 erfüllt sind, ist das Substrat zur Anwendung geeignet.

Diese Verfahrensweise wurde erstmals zur Genehmigung von Pharmaglycerin zur Untergrundsulfatreduktion am Skadodamm erfolgreich angewendet.

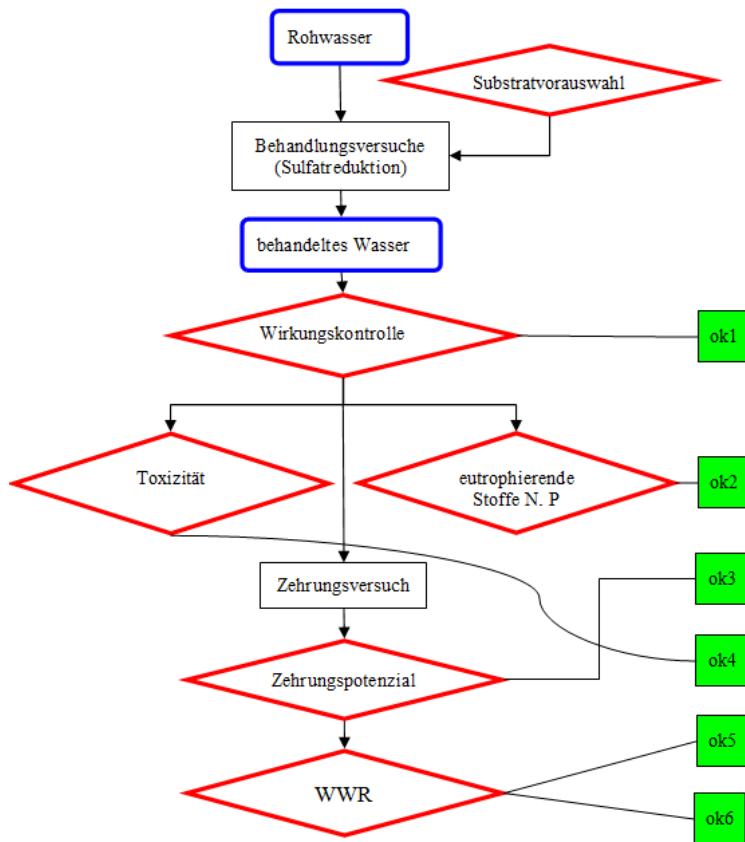


Abb. 4.5-1: Prüfungsalgorithmus für zehrende Substrate nach GAST* et al. (2007).

5 Das Lockergesteinsgebirge unter Bergbaueinfluss

5.1 Elektronenmikroskopische Aufklärung

5.1.1 Korngefüge

Beim Verkippen von Abraum werden quartäre und tertiäre Schichten vermischt. Darunter befinden sich auch Grundwasserstauer bildende bindigen Schichten (z. B. Geschiebemergel), sowie kohlig-pyrihaltige Schluffe und Sande. In den belüfteten Schichten von Kippensedimenten und des Absenkungstrichters bilden sich die hochkonzentrierten sauren AMD-Sickerwässer aus denen temporär auch verschiedene Sekundärprodukte ausfallen können, Pkt. 2.2.3.

Die Heterogenität gewachsener Grundwasserleiter wird zum Teil aus sich abwechselnden kleinräumig-homogenen Strukturbereichen gebildet, Abb. 5.1-1. Die für die Korngrößenanalyse verwendeten Proben haben deshalb meist eine höhere Variabilität als die verschiedenen Schichten aus denen sie zusammengemischt wurden. Die Porensysteme gut sortierter Schichten weisen eine Selbstähnlichkeit mit vergleichbarer Porosität bei unterschiedlicher Korngröße auf. Das lässt sich an weitgehend ungestörten Gefügeproben, die aus Bohrkernen ausgestochen wurden demonstrieren, Abb. 5.1-2. Das Grundgerüst aus Quarzkörnern ist vor allem an deren

Berührungsstellen durch verschiedene Minerale *verklebt*. Diese bis zu 20% des Porenraums einnehmende *Kittsubstanz* besteht hauptsächlich aus Alumosilikaten mit Einlagerungen von Schwermineralen (Ilmenit, Zirkone) und Sekundärprodukten (saure Aluminium- und Eisensulfate), Abb. 5.1-3.

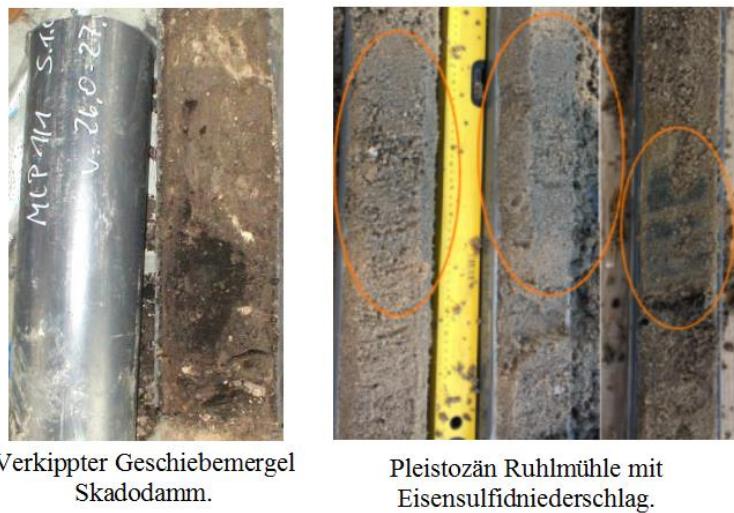


Abb. 5.1-1: Schichtung und Heterogenitäten in Tiefenprofilen. Links: Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2007). Rechts: Untergrundreaktor zur Sulfatreduktion Ruhlmühle. Die eingekreisten schwarzen Sulfidniederschläge markieren heterogene Reaktionsbereiche (SCHÖPKE et al. 2020).

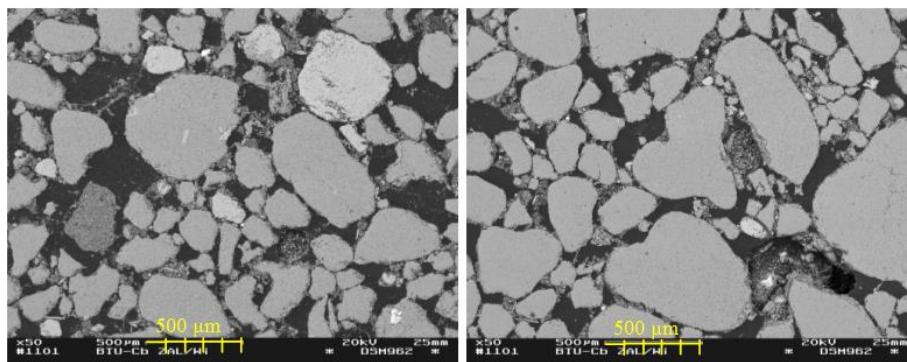


Abb. 5.1-2: Schnitte durch ungesättigtes Kippensediment der Spreetal/NO mit *Kittsubstanz-agglomeraten* zwischen den gerüstbildenden Körnern (PREUß* et al. 2000).

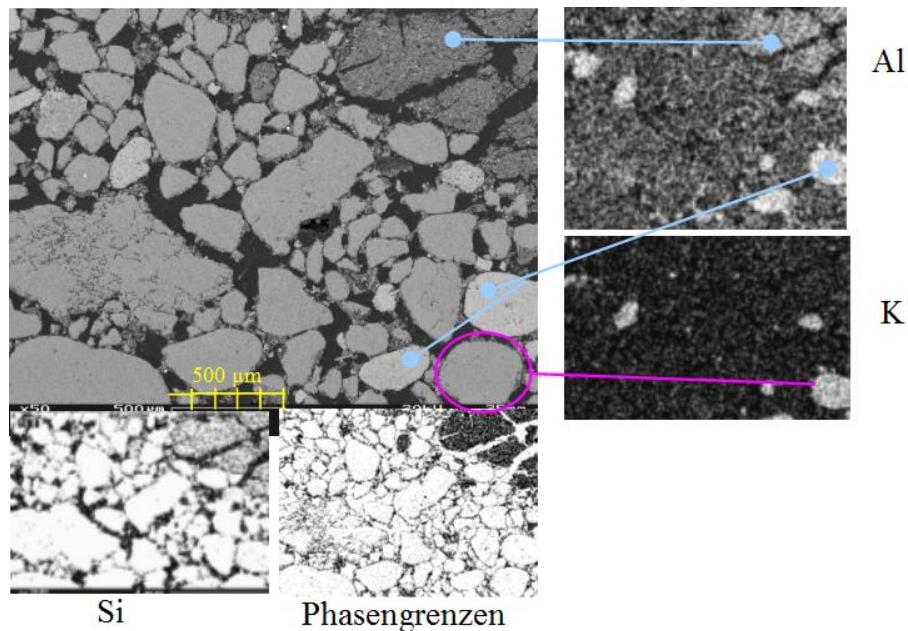


Abb. 5.1-3: Schnitt durch ein Korngefüge (oben links), umrahmt mit verkleinerten elementspezifischen Aufnahmen. Aluminium- und Kaliumreiche Partikel sind durch Striche markiert. Neben dem Quarzgrundgerüst (Si, links unten) sind Alumosilikate (Al, rechts oben) und Kalifeldspäte (K, rechts mittig) zu erkennen. Eisen, Schwefel und Calcium sind ohne erkennbare Strukturen über die Schnittfläche verteilt. In der kontrastierten Darstellung (unten, mittig) ist die Struktur der Phasengrenzflächen zu erkennen.

5.1.2 Pseudopartikel

Der obere Bereich des Kippenpfeilers *Skadodamm* wurde durch gemischte Verkipfung von Sanden und bindigem Geschiebemergel geformt (SCHÖPKE et al. 2011a, Pkt. 1.3.7.5). Dabei entstanden Pseudopartikel aus aggregiertem Feinkorn des Mergels, Abb. 5.1-4. Die Pseudopartikel bestehen aus Quarz- und wenigen Feldspatkörnern. Durch Auszählung des abgeschlämmten Feinkorns lässt den diesem Feinkorn ein Äquivalentdurchmesser von $d_w = 16 \mu\text{m}$ zuordnen, Abb. 5.1-5 unten links. Die Porosität dieser Clustern von $n_p = 30\%$ mindert eine Adsorptionswasserschicht von $0,5 \mu\text{m}$ um jedes Feinkornpartikel, was bis zu 13 % der Gesamtporosität entspricht. Die daraus berechnete Durchlässigkeit von $k_f \approx 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ liegt im Bereich des Liegendstauers aus Geschiebemergel, Abb. 5.1-4 rechts. Damit verhalten sich diese Cluster im Grundwasserstrom wie Partikel, deren Inneres nur diffusiv mit dem Grundwasserstrom kommuniziert. Deshalb auch die Bezeichnung Pseudopartikel.

Hauptbestandteile der den Pseudopartikeln entsprechenden Füllsubstanz sind Natriumfeldspat Sanidin $(\text{K},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ oder $\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ und weitere kristallografische seltenen Tonminerale. In der untersuchten Probe wurde kein Calcit gefunden, das eingeschlossene alkalische AMD im Calcitsättigungsbereich liegt.

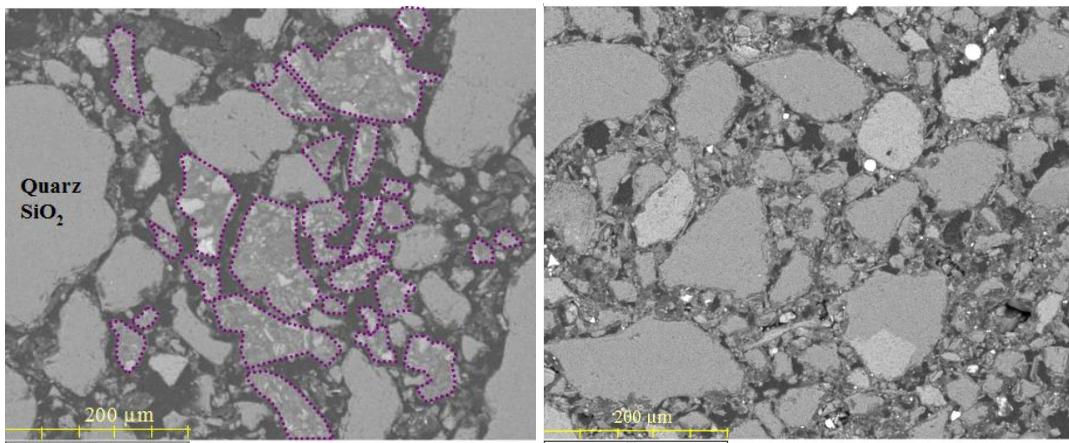


Abb. 5.1-4: Schnitte durch das durchflossene Korngerüst des Kippengrundwasserleiters Skadodamm. Links: Markierte Feinkorncluster (Pseudopartikel). Rechts: Liegendstauer (Geschiebemergel), dessen Poresystem mit Feinkorn, das auch die Pseudopartikel links bildet, ausgefüllt ist (SCHÖPKE et al. 2011a).

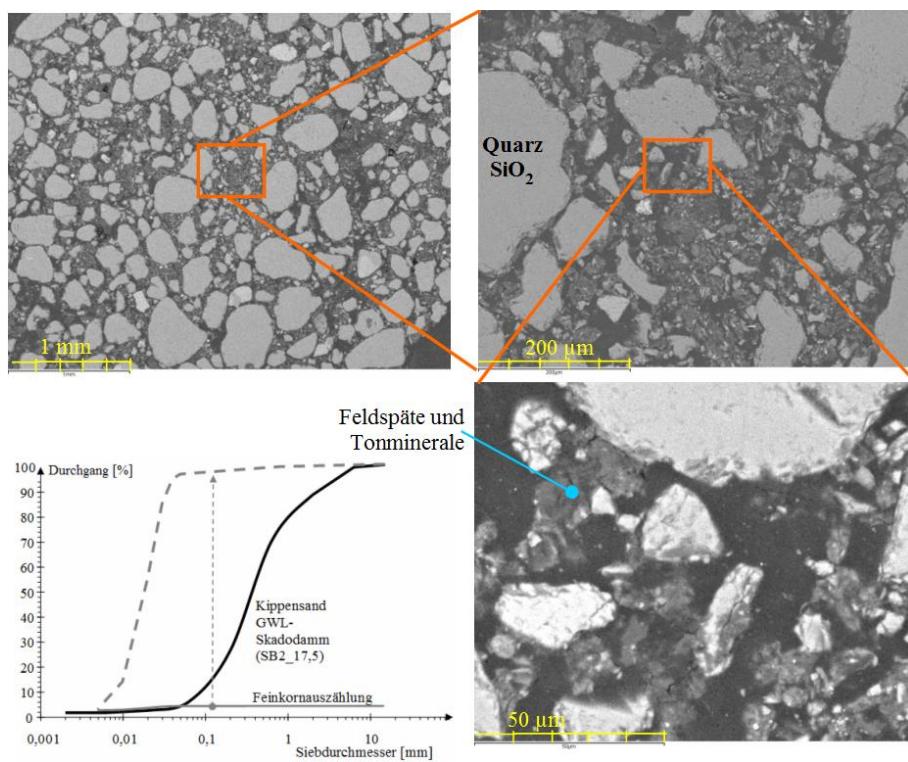


Abb. 5.1-5: Kippensandgemisch aus dem durchflossenen GWL des Skadodamms (Anschliff, SB2_17,5m) in verschiedenen Vergrößerungen. Im Korngefüge befinden Feinkorncluster aus verkippten Mergelklümpchen, bestehen aus Alumosilikaten und Tonmineralen. Links unten: Durch Auszählung ermittelte Korngrößenverteilungen des abgeschlämmten Feinkornanteils.

5.1.3 Porengel im Porengerüst

Die komplexe stoffliche Zusammensetzung des Poresystems verdeutlicht der Schnitt durch das Korngefüge quartärer sulfidhaltiger Sedimente an der Ruhlmühle, Abb. 5.1-6

und Abb. 5.1-7. Die Minerale sind in eine methodisch nicht erfasste organische Matrix als Bestandteil des Porengels eingebunden, die auch einen Teil der Kationen zu binden vermag (Ionenaustausch, Komplexierung). Das Porengel kann nur entwässert, also geschrumpft elektronenmikroskopisch untersucht werden (SCHÖPKE et al. 2020).

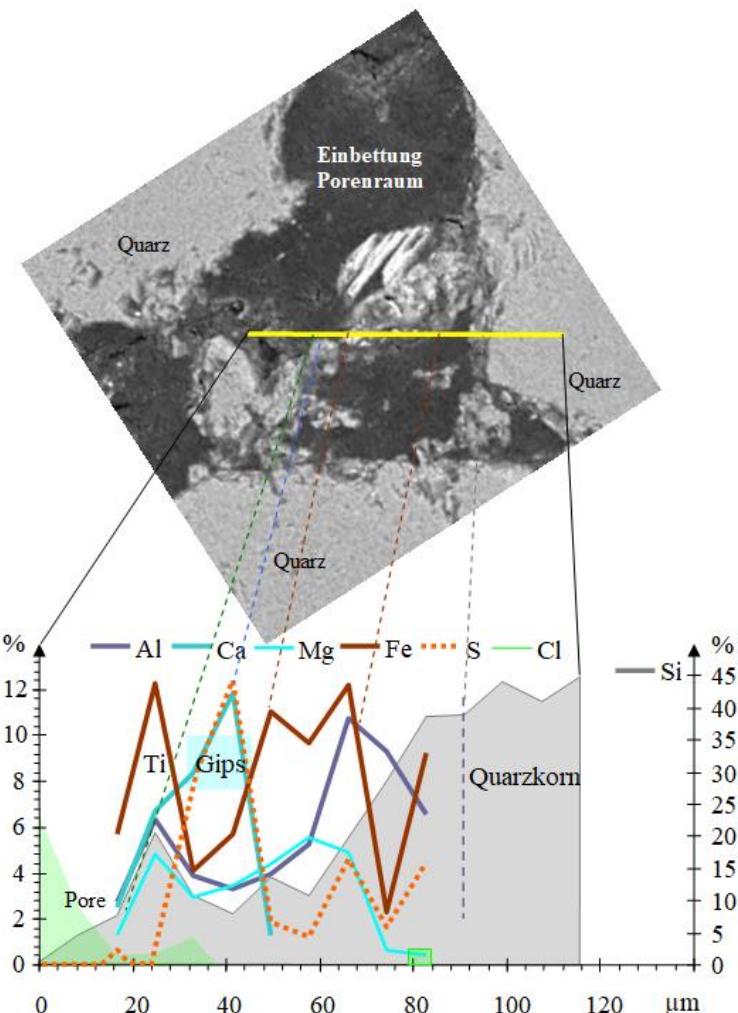


Abb. 5.1-6: Profil durch den Kornzwischenraum (C, O ausgeblendet) mit deren Elementgehalten (Atom-%). Nichtsulfidisch gebundenes Eisen ist links mit Titan vergesellschaftet (Ilmenit). Gleiche Anteile von Calcium und Schwefel lassen sich als Gips interpretieren. Die Chlorspuren stammen aus dem Einbettungsharz. Das Aluminium und Magnesium lassen sich zusammen mit nicht gipsgebundenem Calcium und Silizium als Alumosilikate (Tonminerale und Feldspäte) interpretieren. Der Schwefel liegt wahrscheinlich in Form von $\text{FeS}_{1.9-2.5}$ vor. Die rechte Achse gibt nur den Siliziumanteil an (SCHÖPKE et al. 2020).

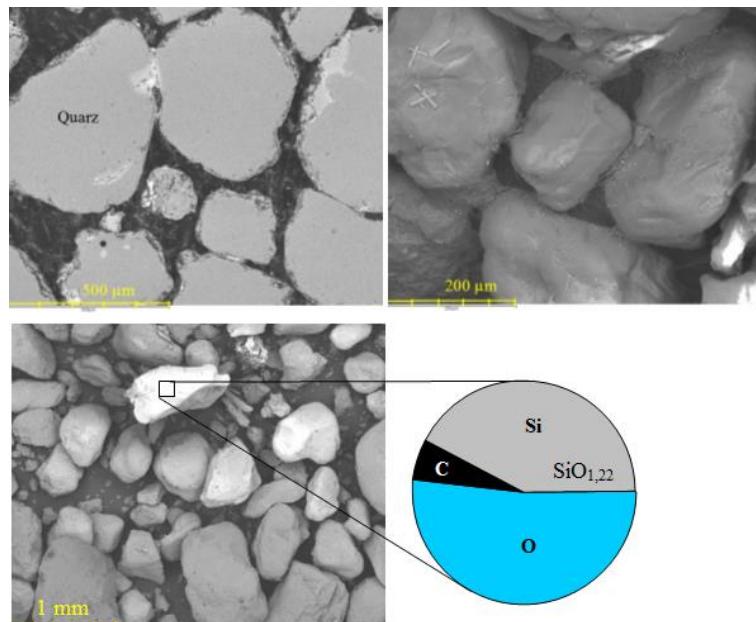


Abb. 5.1-7: Oben links: Schnitt durch einen pleistozänen GWL. Oben rechts und unten: Streuproben mit der Zusammensetzung einer Partikeloberfläche mit deren Zusammensetzung. Auf Oberflächen von Streuproben lässt sich auch der Kohlenstoffanteil bestimmen (SCHÖPKE et al. 2020).

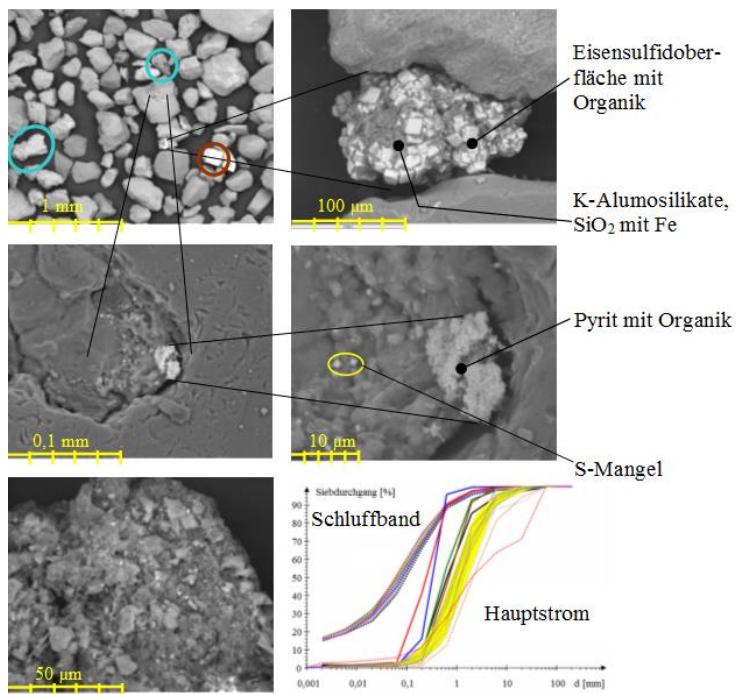
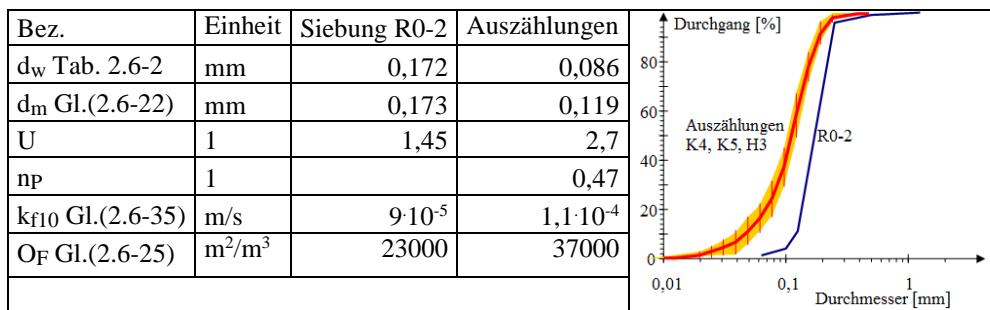


Abb. 5.1-8: Verschiedene Vergrößerungen von Pyritkonkretionen in quartären Sedimenten der Ruhlmühle. In den Streuproben werden organische und anorganische Oberflächenbelegungen sichtbar. Der wahrscheinlich das gesamte Poresystem auskleidende Biofilm ist präparationsbedingt nicht zu erkennen. Unten rechts: Kornverteilungen des Grundwasserleiters Ruhlmühle. Der durchflossene, als Hauptstrom bezeichnete Grundwasserleiter liegt in einem engen Kornbereich, der sich von geringdurchlässigeren Schichten (Schluffband,) deutlich unterscheidet (SCHÖPKE et al. 2020).

5.1.4 Fallbeispiel: Kippenmaterial aus dem aktiven Tagebau Nöchten

Für die Behälterversuche zur Pyritverwitterung (Pkt. 1.3.8) wurde im Tagebau Nöchten Material von zwei Grundwasserleitern entnommen und anschließend gut durchmischt, UHLMANN, SEILER & HIEKEL* (2013). Die Pyritschwefelgehalte lagen zwischen 0,06 und 0,09 Masse-%. Die Kornverteilungen von drei eluierten Materialproben wurden über jeweils horizontale und vertikale Kornvermessung, unabhängig von der Lage der Hauptachse, durchgeführt, Tab. 5.1-1. Die Abweichung von der Siebkurve der Referenzmessung Probe R0-2 vor der Elution wird die Auslaugung zurückgeführt, sondern auf statistische Streuung. Der in der elektronenmikroskopischen Vermessung ermittelte Porenraum stimmt unter Beachtung der Streubreiten mit Ergebnissen der Materialeinbringung weitgehend überein, UHLMANN* et al. (2015).

Tab. 5.1-1: Ergebnisse der Kornverteilungen der in den Ansätzen R0-2, K4, K5 H3 (Pkt. 1.3.8) eingesetzten Kippensanden. Die Porositäten n_p wurden aus elektronenmikroskopischen Schnitten ermittelt. Die Korngrößenverteilungen basieren auf 10 Klassen.



Ergebnisse zum Korngefüge liegen nur von eluierten Proben nach dem Verwitterungsversuch vor, Abb. 5.1-9. Die Porenraumveränderung durch die Pyritoxidation und den Produktaustrag ist vernachlässigbar klein, so dass diese Proben auch das Anfangskorngerüst weitgehend repräsentieren.

Die Volumenanteile der identifizierten Minerale wurden nach Pkt. 2.6.2.3 und aus der Summe der einzelnen Stoffeinträge w_i [mmol/kg], deren Molvolumina $V_{S,i}$ (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**) und deren Schüttdichten $\rho_{S,i}$ [kg/L] berechnet sich der Volumenanteil φ der Abscheidungen, Gl.(2.6-45).

Tab. 2.6-3 geschätzt. Das Material in der Schnittebene besteht hauptsächlich aus Quarz. Die weißen Körner enthalten Zirkon, Titan und gelegentlich auch Restpyrit und nehmen etwa 0,25 Vol-% des Materialvolumens ein. Die das Grundgerüst bildenden Quarzkörper sind nach der Elution mit etwa 5 Vol-% hellgrau erscheinenden Alumosilikaten überzogen, Tab. 5.1-2. Die Alumosilikate haben annähernd die Stöchiometrie vom Feldspat Albit ($K_{0,33}Si_1Al_{0,33}$).

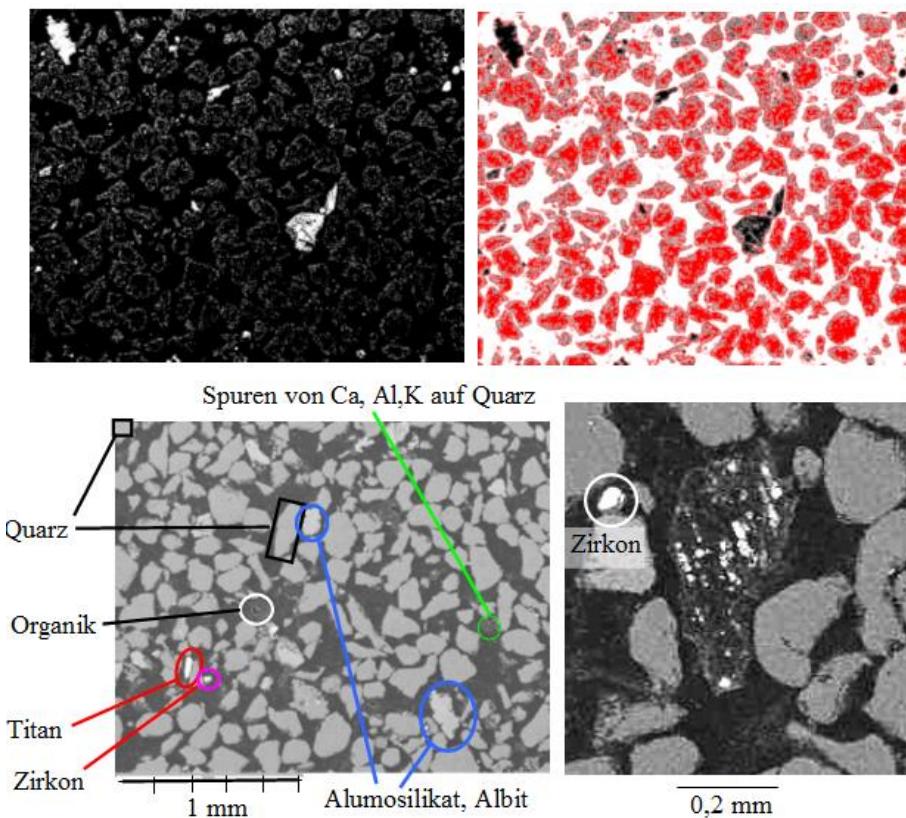
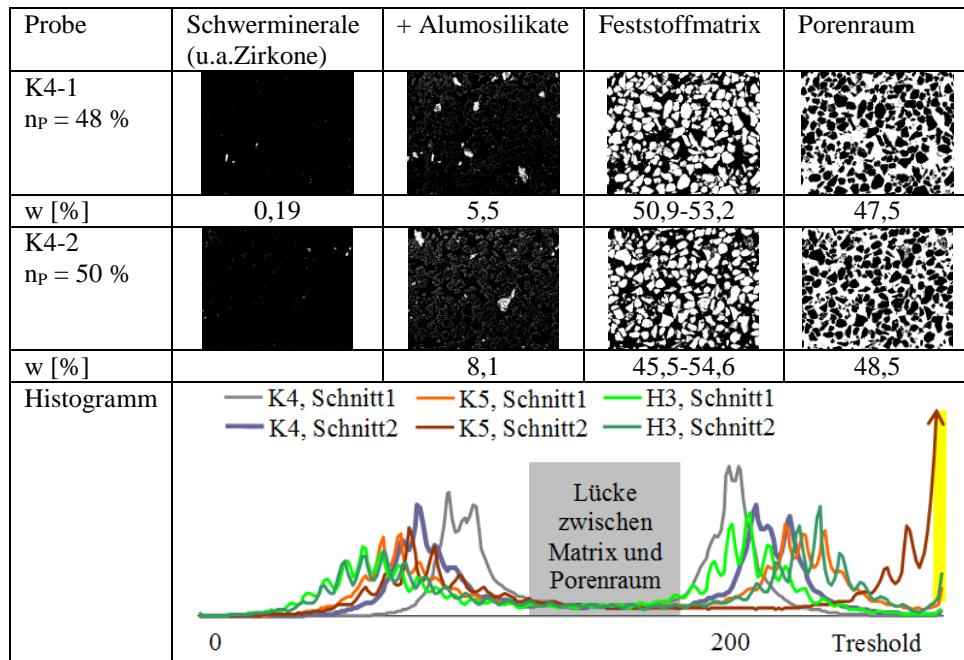


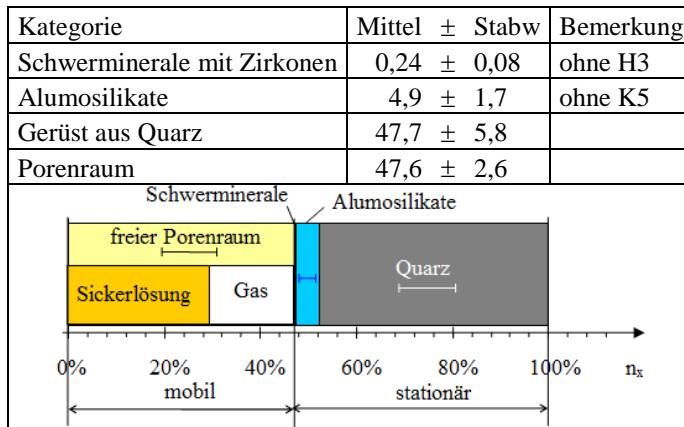
Abb. 5.1-9: Oben: Schnitte durch das Korngefüge des eluierten Materials von K4 (Asche) und rechts Kennzeichnung der Oberflächenbeläge aus Alumosilikaten (grau) auf der Quarzkornmatrix (rot). Unten: Identifizierung von Mineralen (links). In organischem Material eingebetteter Pyritrest (weiß) neben einem Zirkon im Schnitt von K5-3 (rechts).

Für die Versuchsansätze lässt sich das Reaktorvolumen in stationäre und mobile Anteile angeben, Tab. 5.1-3.

Tab. 5.1-2: Ergebnisse von Pixelauszählungen differenzierter Helligkeitsbereiche aus eluierten Schüttungen Nochtener Kippenmaterials (Pkt. 3.3.3). w [%] ist dabei der *Weißanteil* über dem aus dem Histogramm vorgegebenen Schwellwert. Für den Anteil der Feststoffmatrix wurde der eingezeichnete *Threshold*-Bereich angewendet. Die Graustufungen für die Anteile von Schwermineralen und Alumosilikaten wurden für jede Probe aus dem Histogramm ermittelt.



Tab. 5.1-3: Mittlere Zusammensetzung des Porengefüges n_x [Vol-%] aus dem Tagebau Nochten.



5.1.5 Phasengrenzflächen und Porengiele in reaktiven Materialien

Die Grenzfläche zwischen dem durchströmten Porenvolumen und dem nur diffusiv erreichbaren angrenzenden Volumen ist als Scherfläche definiert, die das hydraulische Verhalten bei laminare Durchströmung bestimmt. Den transportkontrollierten Stoffübergang bestimmt die Diffusion durch eine als ruhend angesehene Lösungsschicht um $0,5 \mu\text{m}$, BUSCH et al. (1993). Die BET Oberfläche umfasst dagegen die innere

Oberfläche von Körnungen, Tonmineralen und (Poren-)Gelen die monomolekular mit Stickstoffmolekülen belegt werden können. Diese meist nur diffusiv erreichbare Oberfläche ist um ein Vielfaches größer als die Scherfläche und wird mit der Adsorptionsfläche in Verbindung gebracht.

Der zum Porengel zählende Biofilm lässt sich in elektronenmikroskopischen Untersuchungen präparationsbedingt selten abbilden, im Gegensatz zu Porengelen aus anorganischen Fällprodukten, Abb. 5.1-4. Bei der Wechselwirkung zwischen potenziell sauren AMD und neutralisierenden Partikeln wird der Porenraum mit feinkörnigen Fällprodukten gefüllt, Abb. 5.1-11 - Abb. 5.1-13.

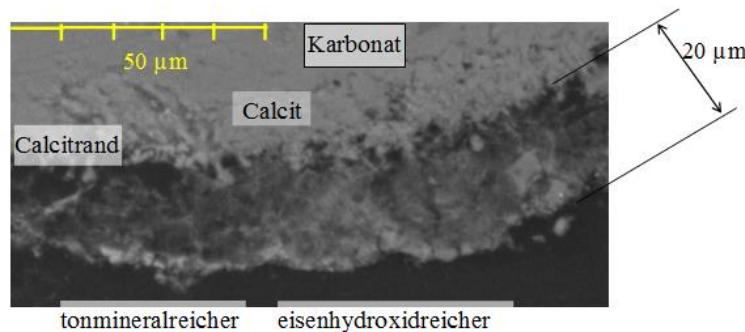


Abb. 5.1-10: Phasengrenzfläche (Schnitt), die sich bei der Neutralisation von aerob-saurem AMD an einem Calcitkorn bildete (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012).

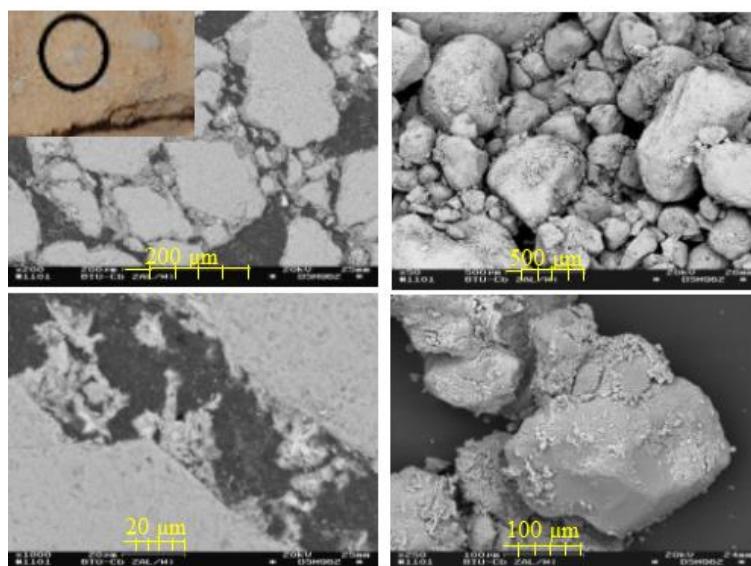


Abb. 5.1-11: Korngefüge aus Kippensand mit 1,25 % Dolomitpulver (*Füller*) nach Durchströmung mit saurem Tagebauseewasser (Pkt. 1.3.6.1). Die untersuchte Probe stammt aus dem gekennzeichneten Bereich im Ausschnitt links oben. Linke Seite: Schnitte durch das versinterte Korngefüge. Rechte Seite: Streuproben mit Partikelabscheidungen. Das mineralische Porengel enthält 6,7 Atom-% Aluminium, 11 Atom-% Silizium und 4 Atom-% Eisen bei 76 Atom-% Sauerstoff, was auf Tonminerale und Eisenhydroxide schließen lässt. Reste des eingemischten Dolomitpulvers wurden nicht gefunden (SCHÖPKE* 2002).

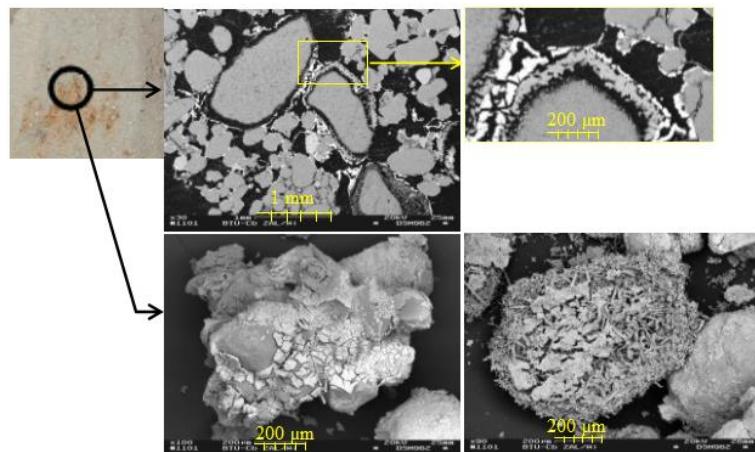


Abb. 5.1-12: Ausschnitt links oben: Eisenabscheidender Bereich zwischen Dolomit und Sandkörnern (Pkt. 1.3.6.1). Oben: Schnitte. Die Dolomitkörner im Zentrum der Bilder sind von mindestens zwei Minerallagen umhüllt. Zwischen Dolomit und der grauen Schicht liegt ein Spalt, der sich möglicherweise erst bei der Präparation (Trocknung) gebildet hat. Unten: Streuprobe mit Trockenrissen. Die kleineren sehr hellen Körner bestehen aus Feldspat und gehören zum Kippensand (SCHÖPKE* 2002).

Die Veränderungen im Korngefüge werden bei Verwendung von reiner Dolomitkörnung deutlich, Abb. 5.1-13. In den dunklen Bereichen wurde Eisen abgeschieden. Im Anschliff sind helle Eisen-(hydroxid)-Membranen zu erkennen. Zwischen den Körnern befinden sich Eisenhydroxide.

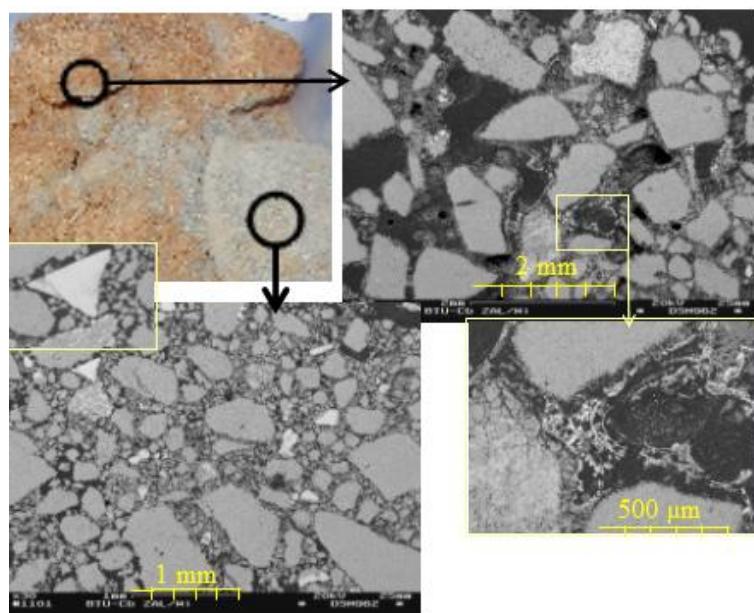


Abb. 5.1-13: Ausschnitt links oben: Mit saurem Tagebauseewasser durchflossene Dolomitfilterschicht (0-2 mm). Schnitte durch das Korngefüge in verschiedenen Vergrößerungen. Das Körnerüst besteht aus Dolomit. Die filigrane und amorphe Struktur zwischen den Körnern aus Eisenhydroxid umhüllten wahrscheinlich eingeschlossene Gasblasen (SCHÖPKE* 2002).

5.2 Fallbeispiele: Verteilung von Versauerungsparametern in Lockergesteinsgebirgen der Lausitz

5.2.1 Braunkohlebergbaukippe Sedlitz

Die Versauerungsprozesse im hangenden der Kohleflöze beginnen bereits mit der Grundwasserabsenkung im Vorfeld des Tagebaubetriebes und setzen sich nach deren Umlagerung im Kippengebirge fort. Dabei bestimmen die Sauerstoffversorgung und das chemische Milieu des Grundwasserleiters im Vorfeld und anschließend dasjenige im verkippten Sedimentgemisch den Fortschritt der AMD-Genese. Das *worst case*-Versauerungspotenzial lässt sich über den Gesamtschwefel-, bzw. Pyritschwefelgehalt oder empirisch über spezifische Testverfahren abgeschätzen, Pkt. 3.2. Differenziertere Ergebnisse erhält man mittels aufwändigerer Feuchtzellen und/oder Sickersäulen, Pkt. 3.5.

Die Pyritverwitterungsprodukte der Altkippe Sedlitz am Senftenberger See (Pkt. 1.3.4) wurden in den oberen Metern bereits vom Sickerwasser eluiert, was sowohl niedrigere Schwefelgehalte, Aciditäten (-NP) und elektrische Leitfähigkeiten nach Oxidation anzeigen, Abb. 5.2-1. Die höheren pH-Werte der oberen Meter sind auf die Meliorationskalkung zurückzuführen. Die pH-Werte in entionisiertem Wasser ($z = 10$) liegen geringfügig unter den gemessenen Grundwasserwerten. Das lässt sich mit der Acidität des hochbelasteten Grundwasser in der oxidierten Probenfeuchte erklären, wie auch die ähnlichen Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit mit der des Oxidationstests. Bei den Verwitterungsversuchen wurde nur ein Teil des sulfidischen Schwefels in Acidität überführt.

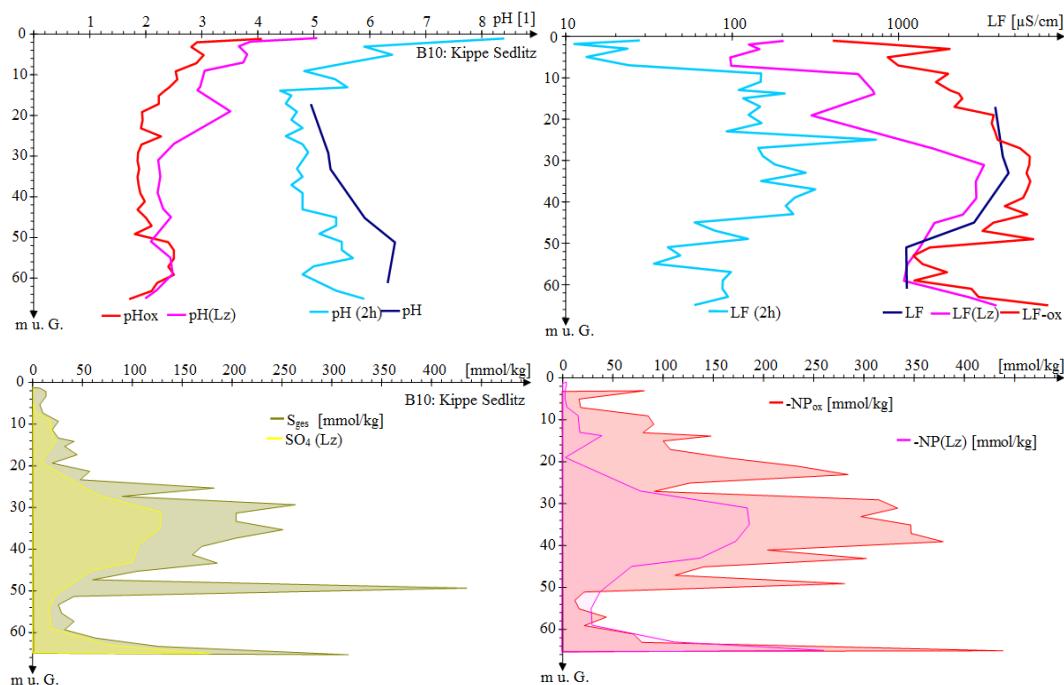


Abb. 5.2-1: Tiefenprofile von pH-Werten, elektrischen Leitfähigkeiten, Schwefelgehalten und Neutralisationspotenzialen verschiedener Versauerungstests (schwarz Grundwasser, blau Orientierungsbachversuch-2h, rot Oxidationstest-ox, rosa Langzeitverwitterungsversuch-Lz) der Kippe Sedlitz (Koch et al. 2006).

5.2.2 Braunkohlebergbaukippen Schlabendorf

Die Entwicklung von Kippengrundwasserleitern nach Verkippung und Bepflanzung verdeutlichen die Untersuchungen mit Säulensickerversuchen am Rand der Kippe Schlabendorf, Pkt. 1.3.2 Abb. 3.5-7 rechts. Das Grundwasser ist mit maximal 130 mg/L Eisen(II) anoxisch und hydrogencarbonatgepuffert. Das aus dem Liegenden zuströmende *natürliche* Grundwasser (Bohrkern M) enthält um 15 mg/L Eisen. Die Pyritverwitterungsprodukte wurden aus dem oberen Kippengrundwasserleiter (Bohrkern K) bereits ausgewaschen, was auch die Orientierungsbatchversuche (LF_{2h}) zeigen. Nur über dem Grundwasserspiegel (Bohrkern L) sind noch wasserlösliche Sekundärprodukte der Pyriterverwitterung vorhanden, die im Sickersäulenversuch sofort ausgewaschen worden sind, Pkt. 3.5.3. Im darunterliegenden gesättigten Grundwasserleiter lagen keine eluierbaren Stoffe mehr vor (LF_{2h}). Über die Verwitterungsversuche wurden noch aciditätsbildende Stoffe nachgewiesen, Anlage 3. Anders das Material im Liegenden des ehemaligen Kohleflözes (Bohrkern M). Hier lagen anfangs, konform mit dem Orientierungsbatchversuch, keine Verwitterungsprodukte vor. Im Säulensickerversuch begann die Auswaschung von Verwitterungsprodukten mit mehrmonatiger Verzögerung, entsprechend analoger Prozesse im Absenkungstrichter.

Tab. 5.2-1: Für Sickersäulenversuche ausgewählte Liner mit Bohrkernen des SGM2, Schlabendorf/N.

Säule	m u.G.	Grundwasserleiter	Sekundärprodukte	NP [mmol/kg]
K	4,2...5	ungesättigt, Kippe	ausgewaschen	-0,28
L	6,2...7	ungesättigt, Kippe	Phasen	-21,2
M	46,2...47	gesättigt Tertiär	unbeeinflusst	-11,8

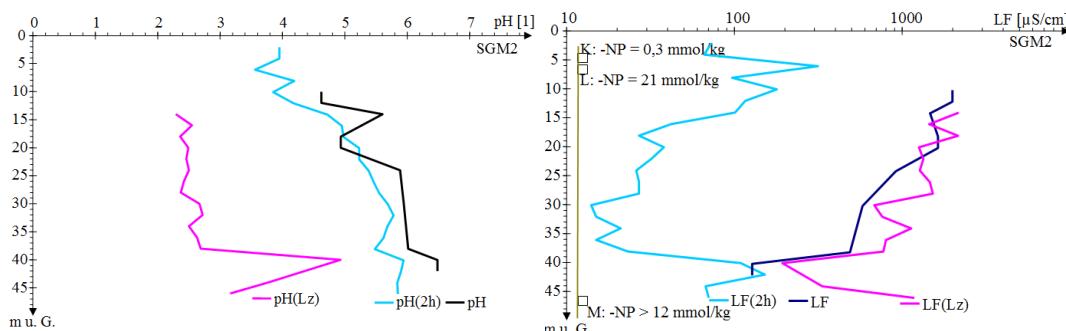
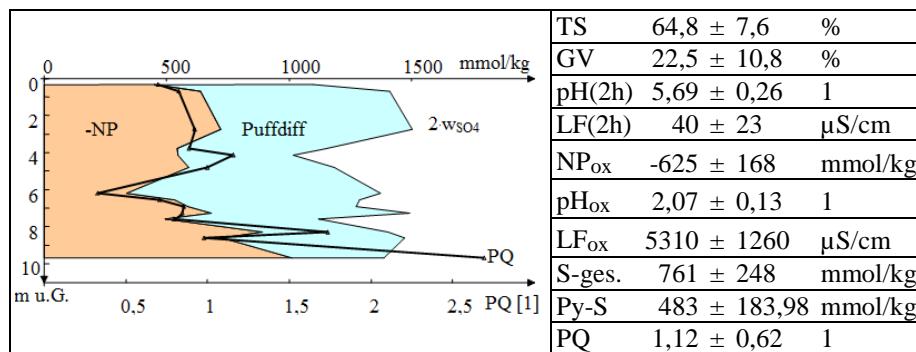


Abb. 5.2-2: Tiefenprofile von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit der Orientierungsbatchversuche (blau) der Messstelle SGM2 am bereits bergbaubeeinflussten Zustrom zur Kippe Schlabendorf/N. Der Oxidationstest war noch nicht entwickelt. Dafür sind die end-pH-Werte der Langzeitverwitterung (Lz, rosa) und die Grundwassermesswerte (schwarz) eingezeichnet. Mit drei Bohrkernen aus den eingezeichneten Tiefen wurden Sickersäulenversuche durchgeführt und deren Aciditätsaustausch (-NP) daneben notiert, Anlage 3.

5.2.3 Hochbelasteter Hangendschluff Meuro

Hohe Pyritanteile in gut gepufferten Schluffen begleiten meist die Kohleflöze und werden oft zusammen mit quartären Sanden verkippt. Diese Materialien bestimmen dann auch das weitere Verhalten des belüfteten Kippengebirges. Dazu wurde ein Profil eines Hangendschluffs im 1998 noch betriebenen Tagebau Meuro mit der Bezeichnung B7 untersucht, (DGFZ/BTUC 2000). Während der Gehalt wasserlöslicher Salze, gemessen als elektrische Leitfähigkeit des Orientierungsbatchtests, mit der Tiefe abnahm, zeigten alle oxidierten Proben hohe Belastungen. Auch der Sand über dem Hangendschluff zeigte noch deutlich hohe Säurebildungspotenziale, Tab. 5.2-2. Der untersuchte Hangendschluff kann die bei der Pyritverwitterung gebildete Säure nur zum Teil abpuffern.

Tab. 5.2-2: Eigenschaften des Hangendschluffs Meuro (B7, DGFZ/BTUC 2000) aus 29 Proben mit Oxidationstests, davon 14 mit Titration.



5.2.4 Absenkungstrichter im pleistozänen Grundwasserleiter an der Ruhlmühle

Auch pleistozäne Grundwasserleiter können erhebliche Mengen an säurebildenden Bestandteilen enthalten. Besonders betroffen davon sind Niedermoore, die nach Belüftung im Absenkungstrichter ebenfalls AMD bilden, Pkt. 2.2.3.4 (UHLMANN et al. 2010). Der Eintrag von Eisen in die Spree (*Braune Spree*) an der Ruhlmühle ist überwiegend auf das im Absenkungstrichter gebildete AMD zurückzuführen. Nach der Wiederherstellung vorbergbaulicher Grundwasserstandsverhältnisse fließt es wieder der Spree zu. Dieser Bergbaueinfluss konnte bei der Vorerkundung zu den Untergrundbehandlung an der Ruhlmühle rekonstruiert werden, Abb. 5.2-3 (SCHÖPKE et al. 2020).

Die Pyritoxidationsprodukte wurden oberflächennah durch das Sickerwasser ausgewaschen, so dass unverwitterte Sulfide erst ab dem ehemaligen Grundwasserstand des Absenkungstrichters (104 m NHN) über die Oxidationstests ermittelt werden konnten. Unterhalb von 100 m NHN wirkt eine nicht vollständig durchgehende schluffige Schicht (Schluffband) puffernd. Wahrscheinlich reicht aber auch die versauerte Grundwasserlamelle des Absenkungstrichters nicht viel tiefer. Dazu liegen keine Daten vor. Die im anoxischen Grundwasserleiter gemessenen potentiell säurebildende Stoffe (-NP_{ox}) entsprechen dem vorbergbaulichen Zustand und sind im untersuchten Gebiet etwa logarithmisch normalverteilt, Abb. 5.2-3.

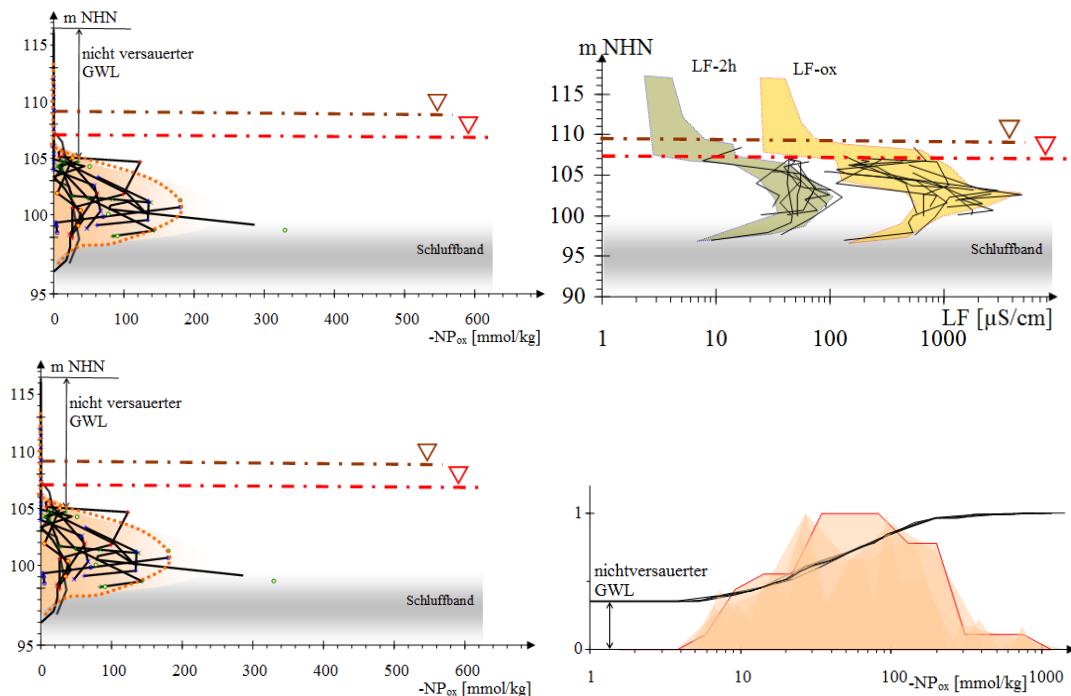


Abb. 5.2-3: Oben: Tiefenprofile der pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeiten im Orientierungbatchversuch (pH-2h, LF-2h) und dem Oxidationstest (pH-ox, LF-ox logarithmisch), sowie der säurebildenden Stoffe ($-NP_{ox}$; links unten). Der Grundwasserstand ist strichpunktiert braun und der ehemalige Grundwasserstand im Absenkungstrichter strichpunktiert rot eingezeichnet, sowie die Lage des Schluffbandes. Unten rechts: logarithmische Häufigkeitsverteilung der säurebildenden Stoffe ($-NP_{ox}$) des GWL an der Ruhlmühle. Die nichtversauerten Anteile aus dem ungesättigten Sickerbereich sind unterrepräsentiert.

5.3 Bildung hochbelasteter anaerober Kippengrundwässer (AMD)

5.3.1 Kippenelution durch Sicker- und aufsteigendes Grundwasser

Die Prozesse bei der Kippengrundwasserbildung beobachtete SCHÖPKE (1999) in Schlabendorf/Nord am Multilevelpegel SGM1 in Anstrom an den Lichtenauer See, Abb. 5.3-1 und Pkt. 1.3.2. Der Lichtenauer See (Restloch F) hat mittlerweile seinen Endwasserstand erreicht und die Messstelle SGM1 überflutet. In das Kippengebirge strömte während des Untersuchungszeitraumes von außen und aus dem Liegenden bergbauunbeeinflusstes Grundwasser ein und ging durch Lösen der Pyritverwitterungsprodukte in ein hochbelastetes und gepuffertes Kippengrundwasser über, Abb. 5.3-2. Im Gesättigten sind kaum noch wasserlösliche Stoffe (s. Tiefenprofile der Orientierungbatchtests) an der Feststoffmatrix gebunden. Der oberste Teil der Sickerstrecke wurde bereits von der Grundwasserneubildung ausgewaschen. Über dem Grundwasserspiegel befanden sich noch mit Sekundärprodukten der Pyritverwitterung hochbelastete Schichten, die vom aufsteigenden Grundwasser eluiert wurden. Aus der heterogenen Verteilung der Sekundärprodukte folgte eine ungleichmäßige Belastung des abströmenden Grundwassers in Form von sogenannten *Säurewolken*. Bei einer

Abstandsgeschwindigkeit des Kippengrundwassers von 40 bis 80 m pro Jahr haben diese eine Länge um 30 bis 80 m bei 10 bis 15 m Tiefenausdehnung.

Das pH-saure Sickerwasser ging mit zunehmender Tiefe in anoxisches potenziell saures AMD über. Im oxischen Lichtenauer See angekommen, sank der pH-Wert wieder in den Eisenpufferbereich um $\text{pH} \approx 3$.

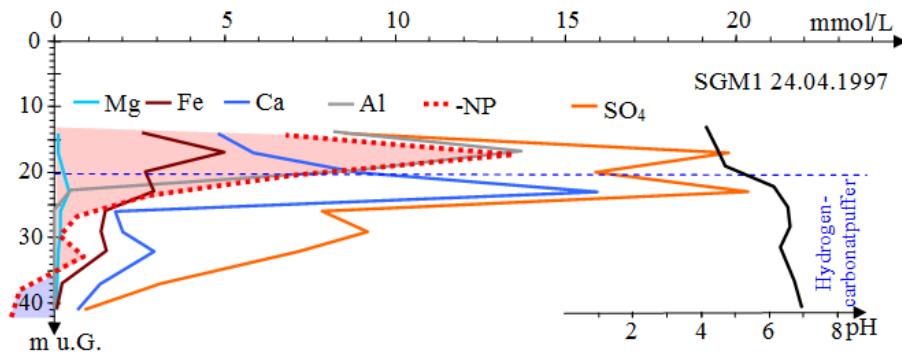


Abb. 5.3-1: Beschaffenheits-Tiefenprofile des Kippengrundwassers der Kippe Schlabendorf/N (SGM1). Ab ca. 20 m u. G. ist dieses trotz hoher Eisen- und Aluminiumkonzentrationen bereits hydrogencarbonatgepuffert. Die rot gepunktete Acidität (-NP) ist im säurebildenden Bereich rot und im puffernden Bereich blau unterlegt.

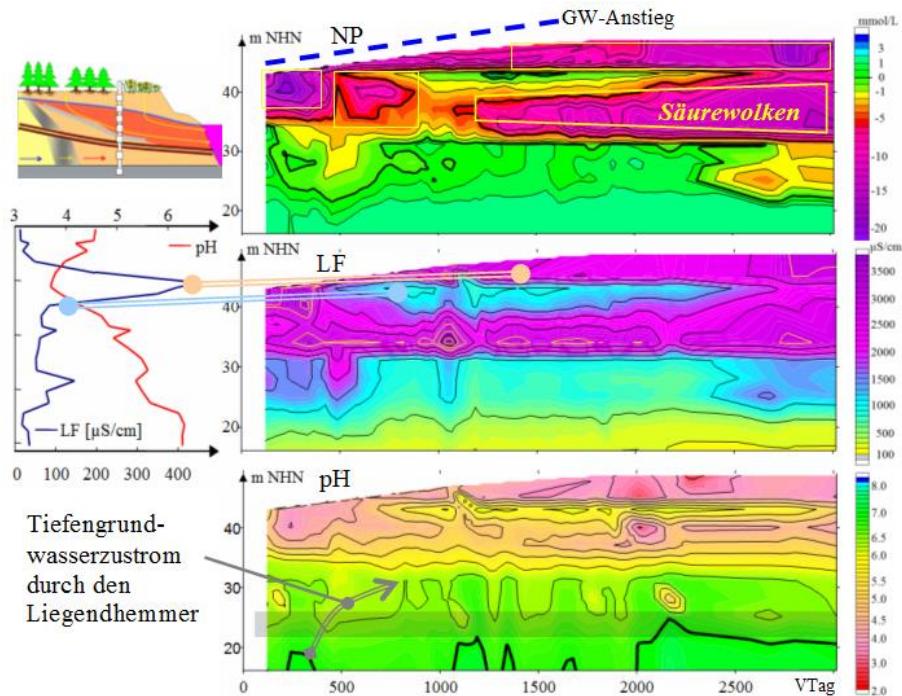


Abb. 5.3-2: Grundwasserbeschaffenheitsentwicklung (NP, LF, pH) an der Messstelle SGM1-Schlabendorf/Nord zwischen dem 25.04.1996 und dem 03.06.2004 (VTag = 2961) bei aufsteigendem Grundwasser. Den Tiefenprofilen der Orientierungsbatchtests mit Materialien der Erkundungsbohrung (links) lassen sich entsprechende Beschaffenheitslamellen zuordnen.

Tab. 5.3-1: Mittlere Grundwasserbeschaffenheiten im Altbergaugebiet Schlabendorf/N (SCHÖPKE & PIETSCH 1999).

Parameter	Multilevelpegel GWL		Altpegel Kippe	Lichtenauer See
	Kippe	Tertiär		
pH	1	4,5...6,4	7	4,4..6,5
LF	µS/cm	800...3000	400	1800...5800
K _{S4,3}	mmol/l	0,5...4	1,6	0...7
Ca ⁺⁺	mg/l	140...700	80	300..600
Mg ⁺⁺	mg/l	11...50	6	20...80
Fe _{ges}	mg/l	50...500	12	2300
Mn ²⁺	mg/l	1,8...7	0,4	1...20
SO ₄ ²⁻	mg/l	500...2200	100	1600...3600
Cl ⁻	mg/l	10...25	5	10...100
NP	mmol/l	-15...0	> 0,5	-75...+3
PQ	1	0...0,8	nicht def.	0...2
				0,8

5.3.2 Beschaffenheitsübergang von hochbelastetem Sickerwasser in anoxisches Kippen-AMD

Nach Auswaschung der Pyritverwitterungsprodukte und ihrer Sekundärprodukte wird das zunächst noch pH-saure AMD im Grundwasserleiter zu einem anoxischen Kippengrundwasser reduziert. Sofern keine weiteren Pufferreaktionen ablaufen bleibt dabei die Acidität (-NP) konstant, Pkt. 2.2.3 bis Pkt. 2.2.5. Diese Prozesse sind weitgehend reversibel, so dass sich die Acidität von Tagebauseen aus der Acidität ihrer Grund- und Oberflächenwasserzuflüsse zusammensetzt.

AMD können mehrfach zwischen oxidativ/reduktiv pH-sauren und eisenreichen hydrogencarbonatgepufferten Wässern wechseln, wie das durch den Kippenpfeiler Skadodamm strömende Seewasser zeigt, Abb. 5.3-4. Im sich anschließenden Tagebausee Sedlitz bildete sich unter Fällung von Eisenhydroxid wieder saures Seewasser (hier nicht dargestellt).

Bergbauversauerungsherkunft kann durch Pufferungsreaktionen so weit verschleiert werden, darauf nur eine erhöhte Sulfatkonzentration einen Hinweis geben kann (*gepufferte* AMD Pkt. 2.2.5). Sofern die übrigen Beschaffenheitsparameter nicht darauf hinweisen, lässt sich über das Genesemodell deren bergbaubürtige Herkunft prüfen, Pkt. 2.2.4.2. Zwei Beispiele zeigen Abb. 5.3-3 und Abb. 5.3-4.

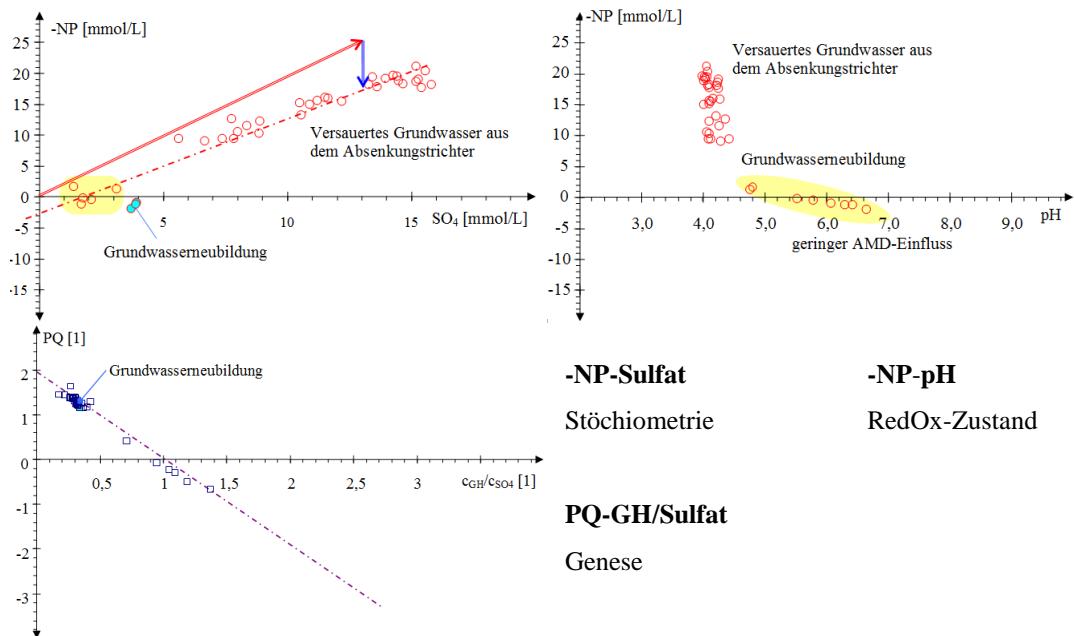


Abb. 5.3-3: Verhältnisse im Grundwasseranstrom zur Spree an der Ruhlmühle (Pkt.1.3.7.6) mit den Reaktionsvektoren für Pyritverwitterung und Pufferung. Die Acidität wird von eluierten Pyritverwitterungsprodukten aus dem ehemaligen Absenkungstrichter (rote Kreise) gebildet. Die Grundwasserneubildung (gelb unterlegt) ist davon weniger betroffen, mischt sich aber teilweise mit dem aciden Zustrom. Die Grundwässer ordnen sich an der Geraden des Genesemodells an (links unten).

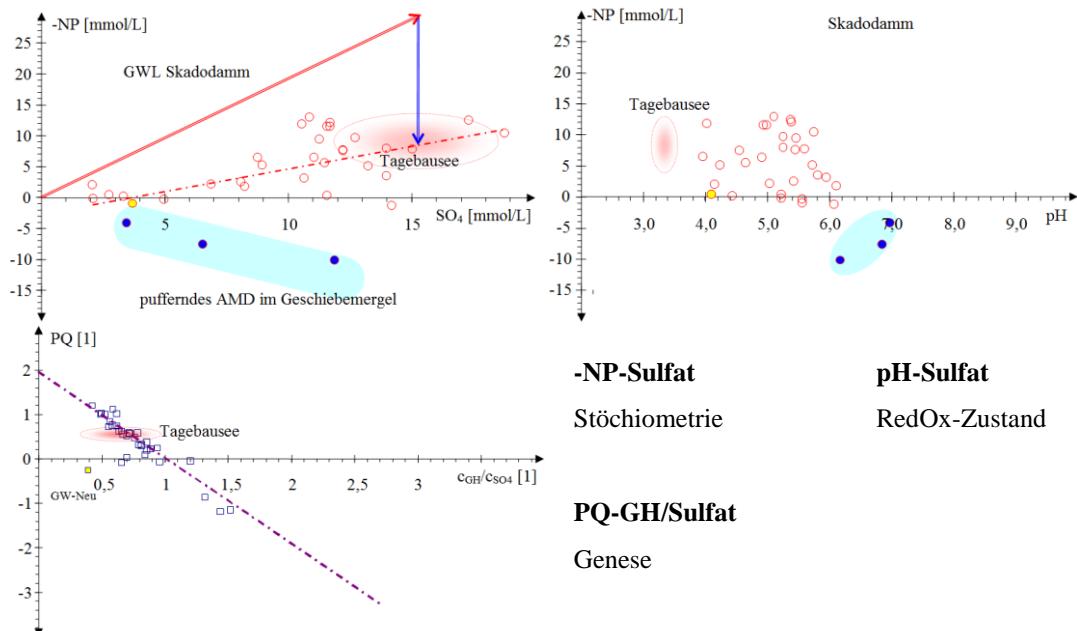


Abb. 5.3-4: Verhältnisse im Grundwasser des Kippenpfeilers Skadodamm. Diese wird von zunächst noch pH-saurem Wasser des Tagebausees Skado (Pkt. 1.3.7.5) durchströmt. Die Reduktion zu anoxischem Kippengrundwasser erhöht den pH-Wert. Im liegenden Geschiebemergel ist pufferndes AMD (blau unterlegt) eingeschlossen, welches sich in die Gerade des Genesemodells einordnet (links unten). Auch hier ist die Grundwasserneubildung relativ schwach belastet (gelb).

Bergbaubeeinflusste Grundwasserkörper lassen sich nicht immer leicht identifizieren. Dazu tragen auch die geologischen Verhältnisse und wechselnde Strömungsverhältnisse bei. Auffällig sind z. B. in der ausgewerteten Region um die Wasserfassung Altdöbern (Pkt. 1.3.5). Die Hydrogencarbonatpufferungen schwanken bei erhöhten Sulfat- und Eisenkonzentrationen zunächst ohne erkennbares System, Abb. 5.3-5. Die beobachteten Beschaffenheiten und deren Entwicklung bewegen sich auf der Geraden des Genesemodells Gl.(2.2-66). Eine vollständige Verdrängung des ursprünglichen Grundwassers durch AMD-Grundwasser konnte an keiner Messstelle beobachtet werden. Die statistische Betrachtung der Beschaffenheitsdaten weisen jedoch im Zusammenhang mit Simulationen auf einen beginnenden Einfluss des nahe liegenden Altbergbaus hin, Pkt. 8.6.

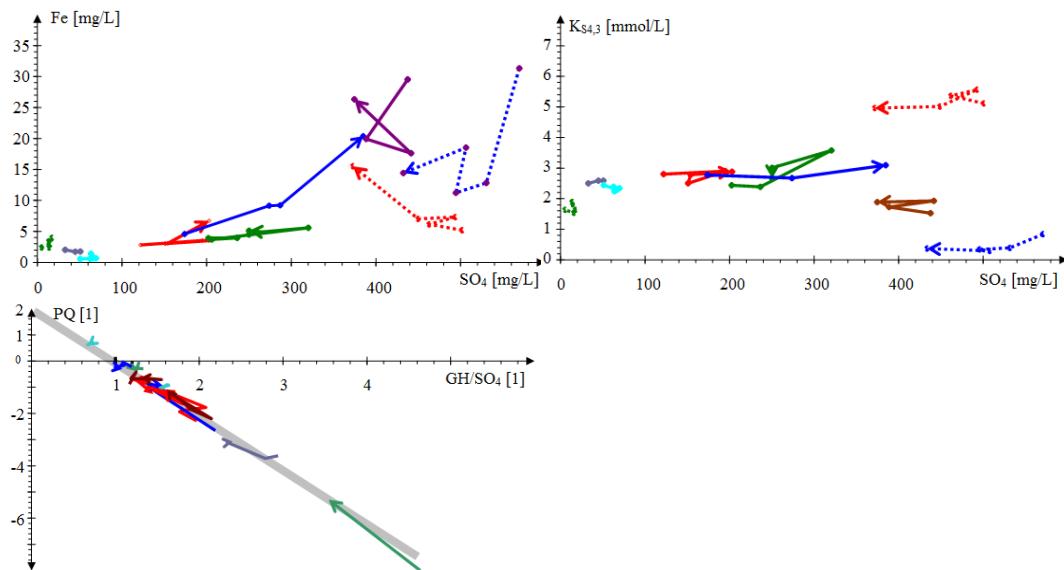


Abb. 5.3-5: Oben: Entwicklungsvektoren der Eisen- und Hydrogencarbonatkonzentrationen ($K_{\text{S}4,3}$) in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration und ohne Messstellenzuordnung. Unten: Beschaffenheitsdaten im Genesemodell (SCHÖPKE* 2013).

SCHÖPKE & THÜRMER* (2012a) werteten extrem gepufferte Grubenwässer in der gefluteten Urangrube Schlema-Alberode der Wismut GmbH aus. Das Grubengebirge enthält sulfidische und carbonatische Mineralien. Die über die Sulfidverwitterung eingetragene Acidität konnte durch Neutralisation überkompensiert werden und dadurch ein gepuffertes AMD bilden, Abb. 5.3-6. Schwach gepufferte Grundwasserneubildung (Sickerwasser) verdünnt ständig das thermisch zirkulierende Grubenwasser. Je höher der Eintrag an Acidität desto stärker war die Pufferung durch basische Gesteine. Der Überschuss des kontaminierten *Flutungswassers* wird vor der Einleitung in die Vorflut behandelt.

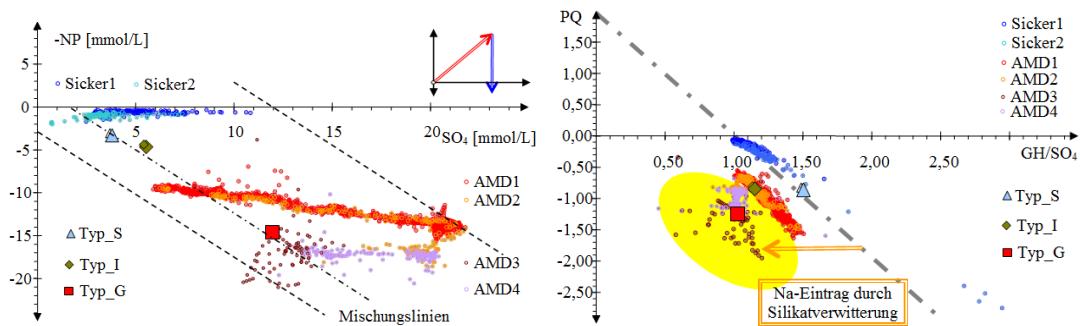


Abb. 5.3-6: Systematik von Sicker- und Grubenwässern der gefluteten Urangrube Schlema-Alberoda der Wismut GmbH (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012a). Der gegenüber Chlorid wesentlich höhere Natriumanteil schließt saline Einflüsse weitgehend aus und verweist auf die Verwitterung von Natriumfeldspäten. Typ S = Sickerwasser bzw. Grundwasserneubildung, Typ I = verdünnte und Typ G extreme Grubenwässer.

5.3.3 Lautitzer Tagebaauseen unter Einfluss von AMD

Nach Reduzierung der Sümpfungsintensität nach dem aktiven Tagebaubetrieb füllten sich die Tagebaurestlöcher mit Grundwasser anliegender Kippen und dem Wasser aus belüfteten unverwitterten Grundwasserleitern (Absenkungstrichter). SCHÖPKE* (2014) verglich die Beschaffenheiten früher Tagebaauseen mit umliegenden Grundwasseraufnahmen, Abb. 5.3-7. Leider liegen keine direkten Untersuchungen für diesen Übergang vor, so dass dieser Zusammenhang nur statistisch belegt werden kann. Der Gräbendorfer See und der Senftenberger See waren bereits fremdgeflutet und blieben deshalb unberücksichtigt. Die auf Pufferung zurückzuführende hohe Calciumkonzentration der Seen unterdrückt im Neutralbereich den Aufbau eines wirksamen Hydrogencarbonatpuffers. In Pkt. 8.3 werden dazu Berechnungsansätze hergeleitet.

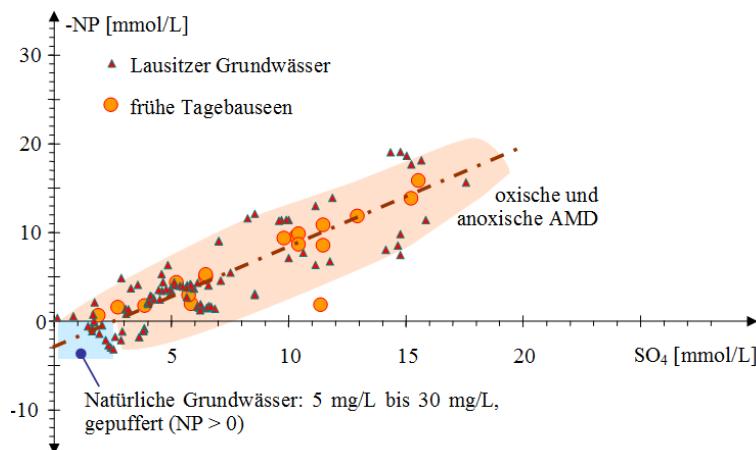


Abb. 5.3-7: Vergleich von Acidität und Sulfatkonzentration von frühen Tagebaauseen (1995 bis 2004, Kreise) mit angrenzenden Grundwässern (Dreiecke) aus diesem Zeitraum. Der Bergbaueinfluss ist rot und der Bereich natürlicher Grundwässer blau unterlegt.

Bei der Einzelfallprüfung fallen allerdings standortspezifische Besonderheiten auf, wie unterschiedliche Pufferungseinflüsse, Abb. 5.3-8. Im Restloch Burghammer wurde vor dem Grundwasserwiederanstieg Kraftwerksasche deponiert. Die in solchen Seen aus der

Asche freigesetzten Basen reagieren mit dem über die Atmosphäre eingetragenen Kohlenstoffdioxid zu Calcitsedimenten und wirken auf diese Weise als Kohlenstoffsenke. Auch die bergbauversauerte Herkunft lässt sich über das allgemeine Genesemodell (Pkt. 2.2.4.2) nicht generell nachweisen.

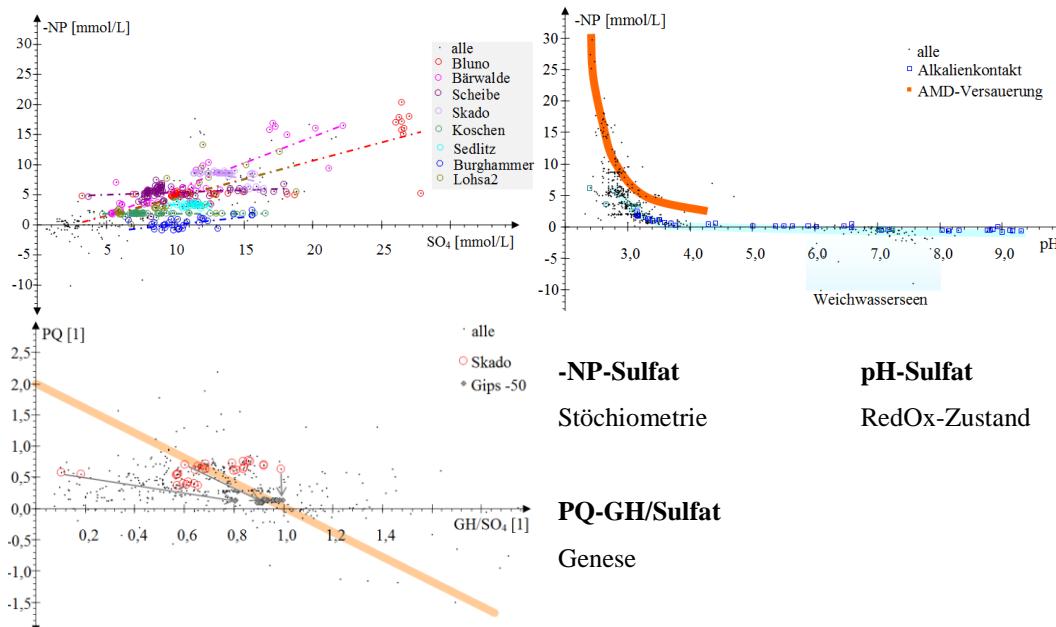


Abb. 5.3-8: Verhältnisse in frühen Lausitzer bergbaubeeinflussten Seen. Oben: Unterschiedliche lineare Korrelationen zwischen der Acidität (-NP) und der Sulfatkonzentration (links). Exponentielle Tendenz des negativen Neutralisationspotenzials in Abhängigkeit vom pH-Wert (rechts). Die mit *Weichwasserseen* bezeichneten pH-neutralen bis alkalischen Analysen bestätigen den anfänglichen gut gepufferten Zustrom von Verdrängungsfronten (Pkt. 2.2.3.5 und Pkt. 8.6.3.2) in Verbindung mit biologischer Aktivität. Unten: Einordnung in das Genesemodell. Über die mit Pfeilen gekennzeichneten im Kippengebirge verbliebenen Gipsausfällungen lassen sich am Beispiel des Tagebausees Skado einige Abweichungen vom Genesemodell erklären.

5.3.4 Aciditätsstatistik von AMD

5.3.4.1 Theoretischer Ansatz

In den Aciditäts(-NP)-Sulfat-Diagrammen von bergbaubeeinflussten Standorten lässt sich eine lineare Korrelation zwischen der Acidität (-NP) und der Sulfatkonzentration erkennen, Abb. 2.2-6 in Pkt. 2.2.4.1. Das bestätigen auch die Fallbeispieldarstellungen Abb. 5.3-3 und Abb. 5.3-4. Der regional typische Zusammenhang lässt sich häufig auch über eine lineare Regression quantifizieren, Gl.(5.3-1).

$$NP = A + B \cdot c_{SO_4} \quad (5.3-1)$$

Diese annähernd lineare Beziehung zwischen Neutralisationspotenzial an einem Standort oder einer Region schränkt die Freiheitsgrade zu betrachtender Wasserbeschaffenheiten ein. Zurückgeführt auf die AMD-Genese aus mineralarmem Ausgangswasser ($c_{SO_4} = 0$) durch die Grundreaktionen Pyritverwitterung ($PQ_{Py} = 2$) und Neutralisation, folgt für das Neutralisationspotenzial $NP(c_{SO_4})$, Gl.(5.3-2),

$$NP(c_{SO_4}) = \Delta_R NP(c_{SO_4}) - PQ_{Py} \cdot c_{SO_4} = A + B \cdot c_{SO_4} \quad (5.3-2)$$

und umgestellt Gl.(5.3-3).

$$\Delta_R NP(c_{SO_4}) = A + (2 + B) \cdot c_{SO_4} = A + PQ_{Puff} \cdot c_{SO_4} \quad (5.3-3)$$

Mit PQ_{Puff} als Stöchiometriekoeffizient für die Summe sulfatabhängiger Pufferungsreaktionen und folgende Grenzfälle:

- Ungepufferter Eintrag von Sulfidverwitterungsprodukten, d.h. $\Delta_R NP=0$:

$$A = 0, B = -2, PQ_{Puff} = 0$$

- Vorhandensein leicht umsetzbarer puffernder Substanzen, wie Calcium- und Magnesiumcarbonate unterhalb der Calcitsättigung und/oder Ionenaustausch.

$$A > 0, B = -2, PQ_{Puff} = 0$$

Der Koeffizient gibt die eingetragene mittlere Menge an leichtumsetzbaren Puffern an. Dabei wird vorausgesetzt, dass der pH-Wert im Hydrogencarbonatpuffer stabilisiert wird und die Silikatverwitterung vernachlässigbar ist.

- Je höher der Eintrag von Pyritverwitterungsprodukten ist, desto stärker wird der Anteil der Silikatverwitterung bei niedrigen pH-Werten in der oxischen Zone an der Pufferung mit dem Ergebnis:

$$A \neq 0, B \neq -2, PQ_{Puff} \neq 0.$$

5.3.4.2 Auswertung

SCHÖPKE & PREUß (2012) werteten eine Reihe publizierter AMD-Grundwässer aus,

Tab. 5.3-2. Die an den hochbelasteten Standorten 2 und 4a ermittelten $B < -2$ lassen Gipsausfällungen vermuten. Deshalb liegt die Sulfatkonzentration unter dem stöchiometrischen Wert des Säureeintrages. Die ermittelten $B > -1,5$ an den meisten Standorten weisen auf eine säureeintragsabhängige Pufferung hin. Das hängt mit Verwitterungsprozessen zusammen, die durch lokal niedrige pH-Werte beschleunigt werden. Die ermittelten Zusammenhänge lassen sich durch Simulationrechnungen der Bildung von AMD-Grundwasser und der Migration von AMD durch Grundwasserleiter nachvollziehen, Pkt. 8.6.

Die Beschaffenheitsänderungen der frühen Tagebauseen waren zu klein für signifikante Trendangaben ($R^2 \ll 0,5$). Der Tagebausee Burghammer enthält neutralisierende Kraftwerksasche. Große Schwankungen der Sulfatkonzentration bei annähernd gleich bleibender Acidität unterstützen dort die Hypothese von irreversiblen Gipsfällungen in der vorgelagerten Kippe. Die Regressionsparameter B der frühen Tagebauseen liegen im Bereich $B = -0,8$ bis $-1,5$ bzw. $PQ_{Puff} = 1,2$ bis $0,5$ (Tab. 5.3-3, Abb. 5.3-7).

Tab. 5.3-2: Parameter der Regression Gl.(5.3-1) für AMD-Standorte (rot: $R^2 < 0,5$). 1 Teilgeflutete Urangrube Königstein, 2 Tagebauseen des Spanischen Pyritgürtels, 2a Lake San Telmo, Iberian Pyrit Belt, 3 Anna S coal mine complex in Tioga County, 4 Flooded Mine Shaft Water in Butte, Montana, 4a Alta Mine, Montana, 5 Tagebausee Leknica Pl., 6 Oberflächengewässer der Kohleregion Santa Catarina, Brazil, 7 Teilgefuteter Piaseczno Schwefelbergbau, Polen, 8 Grundwasser Skadodamm, Lausitz, 9 südlicher Grundwasserzustrom zum Senftenberger See, Lausitz, 10 Abflüsse aus ehemaligen Blei-Zink-Minen des Altbergbaugeschäftes Montevicchio (Sardinien, Italien) und deren Deponien aus Flotatonsrückständen (SCHÖPKE & PREUß 2012) und 11 abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain) (MORENO-GONZALEZ et al. 2022).

Nr.	pH 1	Fe mg/L	SO ₄ mg/L	-NP mmol/L	A mmol/L	B 1	Anzahl 1	R ² 1
1	1,9 7,0	0,1 2200	20 8800	-0,3 134	4,8	-1,34	31	0,963
2	1,2 7,2	0,1 36700	940 42000	0 666	39,8	-2,22	22	0,920
2a	2,8 3,2	152 192	3570 5800	35 47	-15,1	-0,51	13	0,925
3	2,7 3,8	0 135	96 1370	0,8 23	1,5	-1,57	17	0,939
4	4,6 7,2	0,1 1770	230 7700	15 83	13,1	-1,11	14	0,949
4a	2,5 3,5	265 590	3150 4260	43 75	35,5	-2,49	4	0,953
5	2,4 4,8	0,4 1620	80 4300	0 58	4,1	-1,45	51	0,965
6	2,9 4,1	5 138	590 3600	1,8 20	1,1	-1,23	6	0,798
7	6,5 7,5	0,2 250	140 2200	-8,8 5,2	7,3	-0,36	12	0,385
8	4,4 5,7	30 440	350 2000	1,1 15	0,22	-0,68	43	0,790
9	3,9 5,8	0,1 295	70 2450	0,3 11	0,5	-0,41	179	0,907
10	3,3 7,6	0,01 110	37 3800	-2,5 11,8	1,18	-0,95	32	0,670
11	1,8 3,0	52 1400	1000 74000	12 1600	-0,017	-1,42	222	0,890

Tab. 5.3-3: Parameter der Regression Gl.(5.3-1) für frühe Lausitzer Tagebauseen (rot: $R^2 < 0,5$),
 $B \approx 0$ (grau).

Nr.	pH 1	SO ₄ mg/L	-NP mmol/L	A mmol/L	B 1	Anzahl	R ² 1
Bluno	2,5 3,6	300 2700	3,6 20,0	1,4	-0,6082	47	0,732
Bärwalde	2,5 3,3	530 2100	5,4 16,5	2,7	-0,8693	43	0,764
Koschen	2,3 3,5	460 1600	1,7 1,9	-1,9	0,0013	53	0,001
Lohsa2	2,5 3,4	560 1800	1,8 13,4	1,7	-0,6228	36	0,443
Scheibe	2,5 4,7	360 1700	1,5 7,4	-4,8	-0,0702	71	0,048
Sedlitz	2,7 3,1	920 1200	2,8 4,1	-4,0	0,0586	35	0,018
Skado	2,5 3,0	1100 1580	6,0 11,5	-14,0	0,4156	44	0,381
Burghammer	3,2 9,3	640 1500	0,8 2,5	2,3	-0,2443	39	0,394
grafisch aus Abb. 5.3-7	-	100 1700	4,0 20,0	3,0	-1,11	-	-

5.3.5 Huminstoffe und Aromatizitätenstatistiken von AMD

Die natürliche organische Substanz NOM in den betrachteten Grundwasserleitern wird hauptsächlich durch den refraktären Huminkomplex tertiärer und pleistozäner Sedimente geprägt, zu denen auch Braunkohle zählt, Pkt. 2.4. Die Reaktivität dieser Stoffgemische kann regional stark schwanken, weshalb die ermittelten Stoffcharakteristiken nicht vom jeweiligen Standort auf andere Standorte übertragbar sind. Die auf dem Chemismus von Huminstoffen beruhenden Analogien lassen sich dagegen auf wasserkörpertypische Zusammenhänge anwenden. Die Molmassenauf trennung durch

LC-OCD-Chromatografie und umfangreicher Detektion konnte leider nur in wenigen Einzelfällen eingesetzt werden (SCHÖPKE 2007 /, SCHÖPKE et al. 2011a, SCHÖPKE et al. 2020). Die Auftrennung der UV/VIS-Spektren in Elementarbanden, sowie die Berechnung von Pseudokomponenten aus Versuchs- und Monitoringergebnissen sind meist mehrdeutig und damit nur standortspezifisch einsetzbar.

Die Aromatizität ε_{254} Gl.(2.4-9) bildet einen zusätzlichen Parameter mit dem sich der gelöste organische Kohlenstoff DOC in zwei Pseudokomponenten aufteilen lässt, Gl.(2.4-11) und Gl.(2.4-12). Dazu werden die Häufigkeitsverteilungen der Aromatizität herangezogen.

Die ausgewerteten Lausitzer Wasserfassungen weisen eine niedrige Aromatizität um das Häufigkeitsmaximum $\varepsilon_{254} = 30 \text{ m}^2/\text{mol}$ auf, während für die bergbaubeeinflussten Grundwasserströme der Ruhlmühle und des Skadodamms ein Maximum um $\varepsilon = 55 \text{ m}^2/\text{mol}$ typisch ist, Abb. 5.3-9, Tab. 5.3-4.

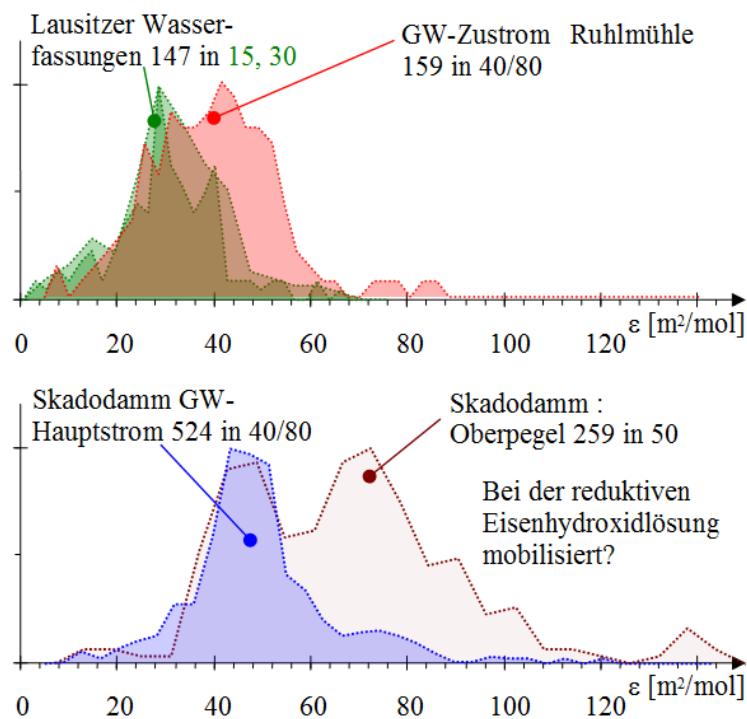


Abb. 5.3-9: Häufigkeitsverteilungen der Aromatizität $\varepsilon [\text{m}^2/\text{mol}]$, Pkt. 2.1.2. Oben: Lausitzer Trinkwasserfassungen und bergbaubeeinflusster Grundwasserzustrom an der Ruhlmühle. Unten: Aus Tagebauseewasser entstandenes Kippengrundwasser des Skadodamms. Dabei enthält das obere, wahrscheinlich eisenhydroxidlösende Grundwasser (Oberpegel) eine Huminfraktion mit hoher mittlerer Aromatizität $\varepsilon \approx 73 \text{ m}^2/\text{mol}$.

Tab. 5.3-4: Gauß-Anpassungen aus denen sich Aromatizitäts-Häufigkeitsverteilungen zusammensetzen als Häufigkeitsmaximum ε_i und Streuung σ_i der jeweiligen Verteilung, sowie der Anpassungsgüte R^2 und KRT, Pkt. 2.1.1. Zusammengestellt für OW = Oberflächenwasser, Sulf = eingearbeiteter Untergrundreaktor im oberen Bereich oP und im Kernbereich mP, uP, sowie Postulate von Pseudokomponenten.

Wasserkörper	Klassenanzahl	ε_1	σ_1	ε_2	σ_2	ε_3	σ_3	R^2	KRT
		m^2/mol							
Lausitzer Wasserfassungen	30	15	7,5	30	4,2	40	0,8	0,909	18
Skadodamm	Sulf	80	47	7,6	73	8,4		0,951	6,3
SCHÖPKE et al. (2011 Nachauswertung)	oP	50	46	6,9	73	11,1		0,950	6,7
	oP	50	46	6,9	70	8,1	91	0,978	6,7
	mP, uP	80	47	7,6	74	7,3		0,970	12,2
Pseudokomponenten	Met ₀		0	Postulat für das Grundwasser im Skadodamm					
	NOM ₁₁₀		110						
Ruhlmühle	GW	40	41	11,1	81	5,0		0,972	33,2
	GW	80	40	11,1	81	5,5		0,953	32,4
	Sulf	40	18	7,6	40	9,7		0,979	4,5
	Sulf	80	16	6,9	36	9,7		0,936	5,8
Pseudokomponenten	Met ₆		6	Postulat für das Grundwasser der Ruhlmühle					
	NOM ₆₀		60						

5.4 Mineralphasengleichgewichte

5.4.1 Statistische Erfassung von beschaffenheitsprägenden Mineralphasengleichgewichten

Die Konzentration mancher gelösten Stoffe in der Porenlösung kann durch verschiedene Mineralphasengleichgewichte begrenzt werden. Im System Porenlösung/Porengel beeinflussen meist nicht bekannte Wechselwirkungen die Lage dieser Gleichgewichte. Statistische Betrachtungen können Hinweise auf den Einfluss von Phasengleichgewichten geben. Wird die Beschaffenheit des jeweiligen Wasserkörpers durch ein Phasengleichgewicht eingeschränkt, bricht die Häufigkeitsverteilung des berechneten (PHREEQC) Sättigungsindices mit Erreichen der Sättigung ab (*Abbruchkante*) oder es zeigt sich eine Häufung der Werte um die Sättigung mit der Abweichung ΔSI vom thermodynamischen Wert. Die Streuung um die Abbruchkante, bzw. das lokale Häufigkeitsmaximum hat mindestens die Breite, die sich aus den Analysenun genauigkeiten ergibt, Pkt. 2.3.3.2.

Die Sättigungsindices SI wurden mit dem geochemischen Simulationsmodell PHREEQC aus Analysendaten unter folgender Verfahrensweise berechnet:

- Die Eisen(III)konzentrationen in sauren Lösungen werden aus der Differenz des gelösten Eisens und des Eisen(II) gebildet. In hydrogencarbonatgepufferten Wässern sind diese Eisen(III)konzentrationen nicht verwendbar und werden durch die Sättigungskonzentration des schwerlöslichen Eisenminerals Goethit ersetzt.
- Da das gemessene Redoxpotenzial meist stark vom Lösungsmilieu abweicht, wird dieses über das jeweils dominierende Redoxgleichgewicht kalkuliert, Tab. 8.1-3: Fe(2)/Fe(3), S(-2)/S(6) oder O(-2)/O(0).

Die Häufigkeitsverteilungen von Sättigungsindices werden in elementare Gaußverteilungen (Pkt. 2.1.1) zerlegt, Abb. 5.4-1. Die im stark Ungesättigten liegenden Verteilungen resultieren aus der Beschaffenheitsvariation des untersuchten Wasserkörpers und sind nicht relevant. Sie werden aber zur Ausblendung von statistischen Störeinflüssen bestimmt und *vergittert* dargestellt. Über die Anzahl der Klassen lässt sich die Auflösung der Verteilung bis zum statistischen Rauschen einstellen. Eine *Faustregel* empfiehlt die Anzahl von Klassen des zu untersuchenden Intervalls über die Wurzel aus der Anzahl der Daten zu bestimmen. Ausgehend von dieser Empfehlung werden mehrere Klasseneinteilungen angewendet und grafisch übereinander gelegt, Abb. 5.4-1. Von den angepassten elementaren Gaußverteilungen werden nur diejenigen weiter betrachtet, die in der Nähe thermodynamisch definierter Sättigungsindices liegen. Die absolute Häufigkeit ist dabei nicht relevant. Die Standardabweichungen der relevanten Verteilungen werden in Signifikanztests verwendet.

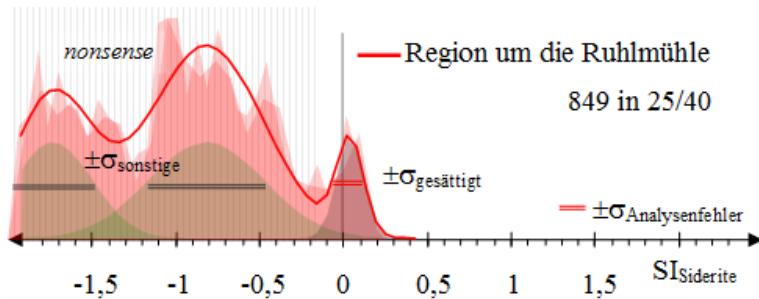


Abb. 5.4-1: Häufigkeitsverteilung der $SI_{Siderite}$ von Grundwässern im Umfeld (Region) der Versuchsanlage Ruhlmühle. Die 849 Messwerte wurden in 25 bzw. 40 Klassen eingeteilt und deren Häufigkeitsverteilungen derart übereinander gelegt, dass deren Überlagerung einen tieferen Farbton annimmt. Die nicht sideritbestimmten Häufigkeiten im stark Ungesättigten sind als *nonsense* *vergittert*. Die gesamte Verteilung wurde durch drei Gauß-Verteilungen (grau im Hintergrund mit Standardabweichungen, Summe rot) angepasst. Die beschaffenheitsbestimmende Sättigungsverteilung weist eine nur etwas größere Standardabweichung ($\pm\sigma_{gesättigt}$) als der kalkulierte Analysenfehler ($\pm\sigma_{Analysenfehler}$) auf.

5.4.2 Datengrundlage für die statistischen Untersuchungen

SCHÖPKE et al. (2020) werteten aus dem regionalen Umfeld der Ruhlmühle die Analysen von der Grundwasserneubildung über naturbelassene pleistozäne Aquifere bis zu frisch bergbauversauerten Wasserkörpern aus und verglichen diese mit unbeeinflusstem und anaerob behandeltem Grundwasser der Untergrundbehandlungsanlagen Ruhlmühle und Skadodamm, Pkt. 1.3.7.5 und Pkt. 1.3.7.6. Aus diesem Datenmaterial wurden die für den jeweilig zu untersuchenden Zusammenhang relevanten Analysen unter Angabe der Datenbasis ausgewählt.

Tab. 5.4-1: Auf Mineralsättigungen geprüfte Analysendatensätze. Die angegebene Anzahl von Daten ist ein Richtwert, der je nach Datenlage für das jeweilige Untersuchungsziel niedriger liegen kann.

Wasserkörper	Wo	Was	Anzahl	Quelle
Ruhlmühle	ehem. Absenkungstrichter	unbehandelt	129	SCHÖPKE et al. (2020)
Region Ruhlmühle	ca. 12 km Umfeld	unbehandelt	764	
Ruhlmühle	Untergrundreaktor	sulfatreduzierend	720	
Skadodamm	Untergrundreaktor	unbehandelt		SCHÖPKE et al. (2011a) SCHÖPKE et al. (2020)
		sulfatreduzierend	439	
Region Altdöbern	z.T. ehem. Absenkungstrichter	Trinkwasserressource	176	PREUß* et al. (2013)
Trinkwasserfassungen	Lausitz	Rohwasser	95	SCHÖPKE* (2020a)
Kippeneluat	Abraum Tagebau Nochten	in Sickerfässern behandelt	744	SCHÖPKE* (2018)
Strom durch Kippenpfeiler	GW Scheibe - Burghammer	P6048, P6012	74	PREUß & KOCH (2013)
Königstein	geflutete Urangruben	z.T. behandelt	502	SCHÖPKE & THÜRMER* (2010)
Schlema/Alberoda		unbehandelt	1102	SCHÖPKE & THÜRMER*
Pöhlha		unbehandelt	384	(2012a)

5.4.3 Begrenzung der Sulfatkonzentration durch Erdalkalisulfatlöslichkeit

5.4.3.1 AMD beeinflusste Grundwässer

Die Sulfatkonzentration wird in AMD gelegentlich durch die Gipssättigung begrenzt. Aus den Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigungsindices lässt sich erkennen dass, nur die maximale Sulfatkonzentration im Grundwasser der Ruhlmühle und die Sickerwässer der Fassversuche (Pkt. 1.3.8) durch die Gipslöslichkeit begrenzt wurden.

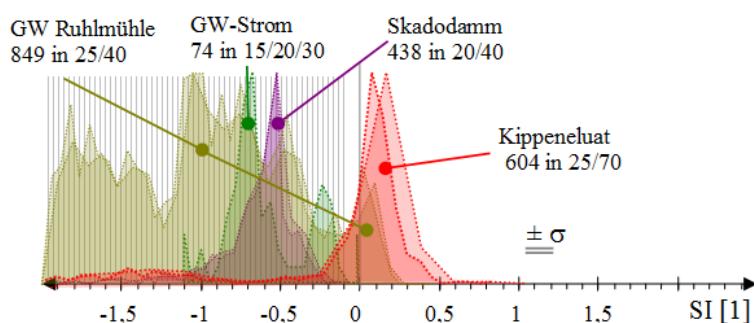


Abb. 5.4-2: Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigungsindices für AMD beeinflusste Grundwässer und ein Sickerwasser (GW-Strom zwischen Scheibe und Burghammer P6048, P6012). σ bezeichnet die aus Analysenfehlern zusammengestellte Standardabweichung der Berechnung.

Die Häufigkeitsmaxima lagen mit $SI_{Gypsum} = 0,04 - 0,15$ im leicht übersättigten Bereich aber nicht signifikant über Null, Tab. 5.4-2.

Tab. 5.4-2: Sättigungsindices der statistisch ermittelten Gipssättigungen mit Standardabweichung und Anpassungsparametern.

Wasserkörper	Klassen	SI	$\pm\sigma$	R ²	KRT	Schritt
Region Ruhlmühle	25	0,06	0,07	0,825	12,4%	0,02
	40	0,04	0,08	0,788	10,6%	0,02
Kippeneluat	25	0,15	0,12	0,997	5,4%	0,05
	70	0,10	0,09	0,953	13,3%	0,05
	80	0,10	0,12	0,915	16,8%	0,05
Analytik	σ		0,087			

5.4.3.2 Grubenwässer von Uranminen

Die Überprüfung der Urangrubenwässer zeigt, dass dort der Sättigungsindex von Gips nicht über SI = -0,2 lag. Da auch Bariumminerale gelöst worden sind, ist die Begrenzung durch die Bariumsulfatsättigung in Betracht zu ziehen, Abb. 5.4-3.

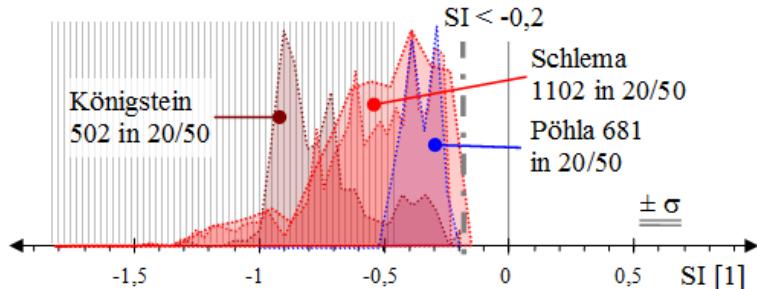


Abb. 5.4-3: Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigung von Grubenwässern. Alle im untersättigten Bereich liegenden Verteilungen brechen um SI = -0,2 ab.

Bariumsulfat (Barit) war in den Gruben Schlema/Alberode und Pöhla z. T. stark übersättigt, Abb. 5.4-4.

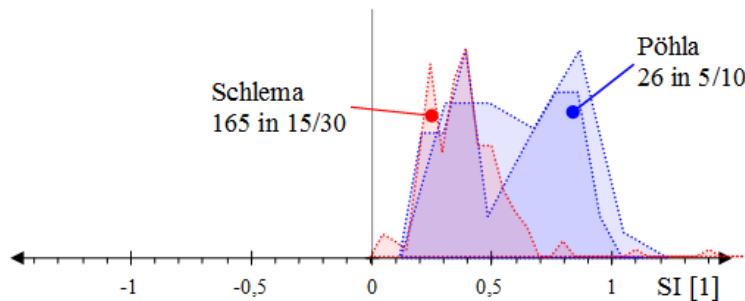


Abb. 5.4-4: Verteilung der Sättigungsindizes von Barit in gefluteten Urangruben.

Aus der Grube Königstein liegen nur 13 Barium und Strontiumanalysen vor mit einer Übersättigung von $SI_{BaSO_4} = 0,45 \pm 0,11$, sowie starker Bariumcarbonat(BaCO₃)-Untersättigung. Auch die 12 Daten für Strontium verweisen auf eine Untersättigung an SrCO₃ und SrSO₄.

5.4.4 Alumosilikate und Tonminerale

5.4.4.1 Kieselsäure und Aluminiumhydroxid

Aus Kieselsäure- und Aluminiummineralübersättigten Lösungen können verschiedene Alumosilikat- und Tonmineralneubildungen hervorgehen. Dazu bilden Siliziumdioxid (x) und Aluminiumhydroxid (y) verschiedene lösliche Modifikationen, Gl.(5.4-1), Gl.(5.4-2). Dazwischen existieren eine Vielzahl von Mineralphasen zusammen mit Kationen und amorphen Misch- und Oberflächenphasen des Porengels.



PHREEQC enthält fünf Kieselsäure(x)- und drei Aluminiumhydroxid(y)modifikationen, Tab. 5.4-3. Bei gleicher Lösungsstöchiometrie differieren die jeweiligen Sättigungsindizes. Für die Auswertung werden den schwerer löslichen Minerale Sättigungsindizes $\Delta\text{SI}(\text{amorph})$ bezüglich der amorphen Phase zugeordnet, Tab. 5.4-3.

Tab. 5.4-3: Löslichkeitsgleichgewichtskonstanten von Kieselsäure- und Aluminiumhydroxid-modifikationen und daraus abgeleitete SI-Differenzen ΔSI zur jeweils amorphen Modifikation.

Modifikation x	log_k	$\Delta\text{SI}(\text{amorph})$	Modifikation y	log_k	$\Delta\text{SI}(\text{amorph})$
SiO ₂ (a)	-2,710	0,000	Al(OH) ₃ (a)	10,800	0,000
Silicagel	-3,018	-0,308	Boehmite	8,584	-2,216
Chalcedony	-3,550	-0,840	Gibbsite	8,110	-2,690
Cristobalite	-3,587	-0,877	nach Tab. 2.2-2		
Quartz	-3,980	-1,810			

Die Mineralneubildungen erfolgen selten spontan, so dass bestimmte Übersättigungen auf laufende Reaktionen hinweisen. Je nach Milieu sind manche Reaktionswege kinetisch gehemmt. Mit der Porenlösung stehen deshalb unterschiedlich lösliche Mineralphasen im Gleichgewicht. Im Kippeneluat dominierte nach der Spaltung von Alumosilikaten die Kieselsäureübersättigung ($\text{SI} > 0,4$), Abb. 5.4-5.

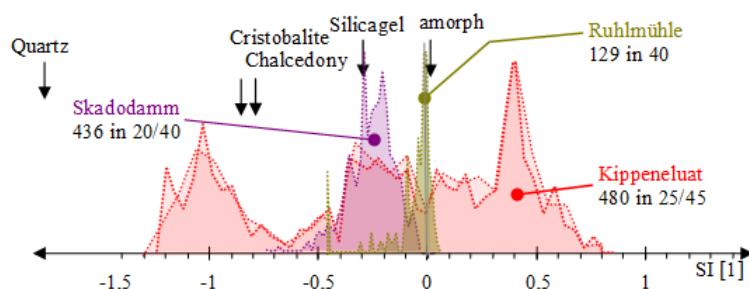


Abb. 5.4-5: SI-Verteilungen des amorphen Siliziumdioxides $\text{SiO}_2(\text{a})$ von AMD-beeinflussten Grund- und Sickerwässern (Kippeneluat) mit Kennzeichnung der ΔSI für die Minerale der Tab. 5.4-3.

In dem aus dem ehemaligen Absenkungstrichter zuströmenden Grundwasser der Ruhlmühle scheint sich ein Übergangsgleichgewicht mit amorphem Siliziumdioxid ausgebildet zu haben. Im Grundwasser des Skadodamms häufen sich die Beschaffenheiten um das Silicagel.

In den wärmeren Grubenwässern bestimmten amorphes Siliziumdioxid und Silicagel nicht die Wasserbeschaffenheit. In den Gruben Schlema/Alberoda und Pöhla stand das Grubenwasser wahrscheinlich noch mit den in den Ursprungsgesteinen vorkommenden Cristobalite- und Chalcedonitephasen im Gleichgewicht. Nach dem Laugungsbergbau der Grube Königstein ergibt sich eine breitere Verteilung unter $SI < 0,4$.

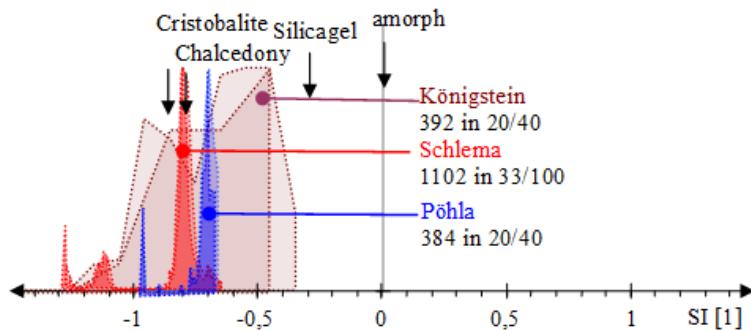


Abb. 5.4-6: Sättigungsindexverteilungen des amorphen Siliziumdioxides $\text{SiO}_2(\text{a})$ von Grubenwässern in drei gefluteten Uranbergwerken der Wismut GmbH.

Amorphes Aluminiumhydroxid lag nur im Kippeneluat übersättigt vor. In den ausgewerteten Grund- und Sickerwässern begrenzten Aluminiumhydroxidphasen die Aluminiumkonzentration nicht.

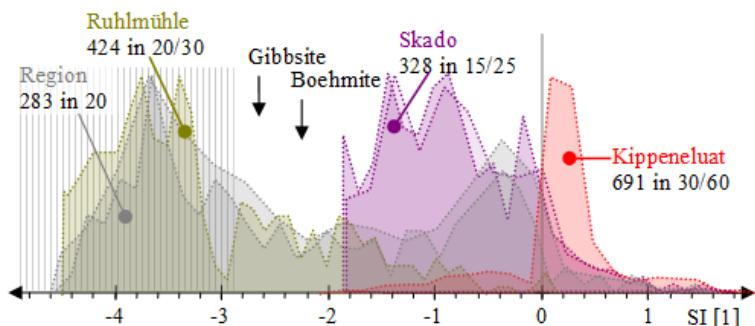


Abb. 5.4-7: Sättigungsindexverteilungen des amorphen Aluminiumhydroxides $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ von AMD-beeinflussten Grund- und Sickerwässern (Kippeneluat).

Zusammen mit gelöster Kieselsäure und Kationen bilden sich langfristig verschiedene Alumosilikate und Tonminerale neu, die die einzelnen Quarzkörner miteinander verkleben (Porengelbildung).

5.4.4.2 Weitere Alumosulfate und Tonminerale

Alunit, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ wies in den untersuchten Datensätzen teilweise hohe Übersättigungen ohne deutliche Abbruchkanten auf, Abb. 5.4-8. Dessen Bildung nach Gl.(2.2-57) scheint kinetisch gehemmt zu sein. Das schließt einzelne Vorkommen nicht aus. Die Wasserbeschaffenheit wurde von Alunit nicht geprägt. Bei der analytischen Unsicherheit von $\pm 0,56$ (Standardabweichung) können schmalere Verteilungen nicht vorkommen. Im Kippeneluat lässt sich ein Gleichgewicht mit Alunit nicht ausschließen, Pkt. 1.3.8.

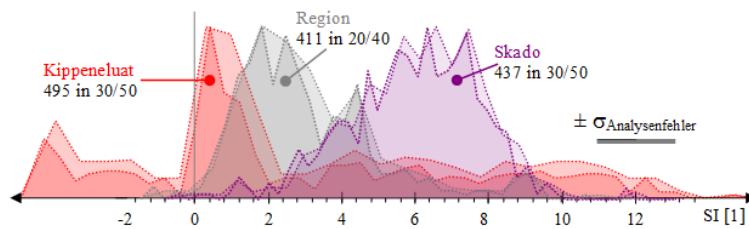


Abb. 5.4-8: Häufigkeitsverteilungen der Sättigungsindices von Alunit ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) in den statistisch bewerteten Wasseranalysen.

Jurbanit (AlOHSO_4 Gl.(2.2-56)) speichert temporär Acidität und Sulfat in hochkonzentrierten Lösungen.

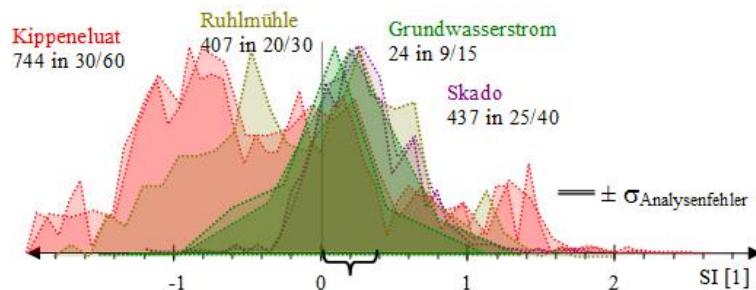


Abb. 5.4-9: Häufigkeitsverteilungen der SI des Speicherminerals Jurbanit (AlOHSO_4). Eine durch die geschweifte Klammer gekennzeichnete Häufung um $\text{SI} = 0,0 - 0,3$ im Kippeneluat und AMD-beeinflussten Grundwässern weist auf einen möglichen bereichsweisen Einfluss auf die Wasserbeschaffenheit hin.

Unter den Tonmineralen fällt Illit ($\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) mit z. T. erheblichen Übersättigungen auf, Abb. 5.4-10.

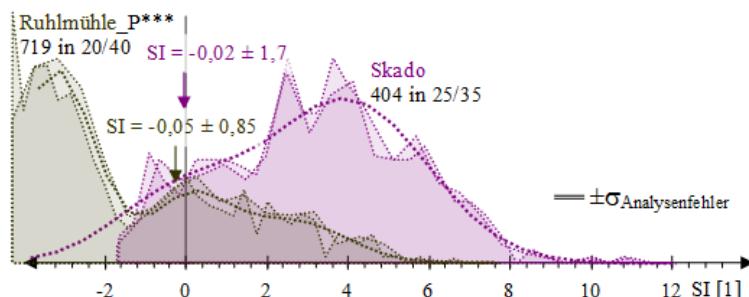


Abb. 5.4-10: Verteilungen der Illitsättigungen (SI) in den sulfatreduzierenden Untergrundreaktoren der Ruhlmühle und des Skadodamms.

Unter induzierten sulfatreduzierenden Bedingungen steigt der pH-Wert leicht an, was Mineralneubildung fördert.

5.4.4.3 Eisencarbonat, Siderit

Viele zur Wasseraufbereitung geförderte Grundwässer sind bezüglich Eisencarbonats in der Modifikation Siderit leicht übersättigt. In der Region wurde eine statistisch breit verteilte Übersättigung mit Siderit ermittelt, Abb. 5.4-11.

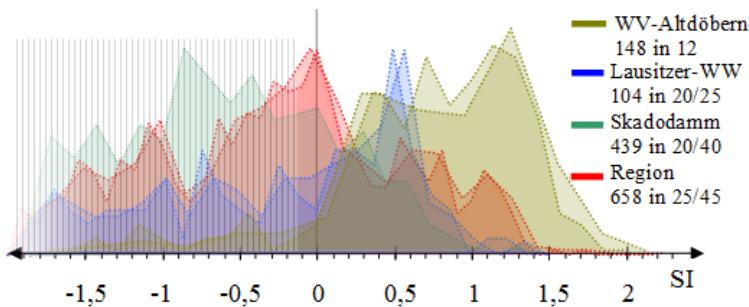


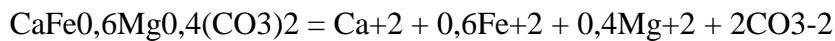
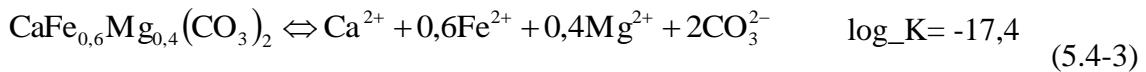
Abb. 5.4-11: Übereinandergelegte Häufigkeitsverteilungen der Siderit-SI der bewerteten Wasserkörper. (Unplausibler, d.h. ungesättigter Bereich ist vergittert.)

Tab. 5.4-4: Mittelwerte und Standardabweichungen von SI-Gaußverteilungen der Siderit-SI. Dabei sind mögliche Gleichgewichtslagen im Übersättigten **fett** und unplausible Häufigkeitsmaxima (in Abb. 5.4-11 vergittert) grau markiert. Die Häufung hoher Übersättigungen in der Wasserfassung Altdöbern lässt sich nicht erklären.

Wasserkörper	Kl.	SI ₁	σ_1	SI ₂	σ_2	SI ₃	σ_3	R ²	KRT	Schritt
Region Ruhlmühle	25	-1,16	$\pm 0,47$	-0,10	$\pm 0,29$	0,82	$\pm 0,32$	0,919	7,5%	0,02
	45	-1,18	$\pm 0,52$	-0,12	$\pm 0,29$	0,80	$\pm 0,32$	0,877	6,8%	0,02
Skadodamm	20	-0,58	$\pm 0,81$					0,890	4,1%	0,02
	20	-0,84	$\pm 0,55$	0,04	$\pm 0,20$	0,58	$\pm 0,20$	0,860	16,2%	0,02
	30	-0,82	$\pm 0,55$	0,08	$\pm 0,18$	0,54	$\pm 0,18$	0,828	15,2%	0,02
Lausitzer -WW	10	-0,42	$\pm 0,97$			0,62	$\pm 0,24$	0,963	9,8%	0,02
	20	-0,96	$\pm 0,55$	0,14	$\pm 0,26$	0,58	$\pm 0,12$	0,901	14,8%	0,02
	25	-0,88	$\pm 0,46$	0,10	$\pm 0,21$	0,54	$\pm 0,12$	0,745	23,1%	0,02
WV- Altdöbern	10	0,46	$\pm 0,22$			1,22	$\pm 0,24$	0,993	3,7%	0,02
	25	0,34	$\pm 0,16$	0,74	$\pm 0,12$	1,20	$\pm 0,20$	0,981	5,1%	0,02
Sickersäulen	10	-2,00	$\pm 0,81$	0,30	$\pm 0,13$			0,964	13,1%	0,05
	20	-2,15	$\pm 0,81$	-0,25	$\pm 0,07$	0,50	$\pm 0,3$	0,933	20,5%	0,05
Scheibe-Burghammer Grundwasserstrom	10	-0,98	$\pm 0,12$	-0,38	$\pm 0,16$	0,18	$\pm 0,10$	0,907	28,3%	0,025
	20	-0,95	$\pm 0,09$	-0,38	$\pm 0,15$	0,15	$\pm 0,08$	0,616	56,1%	0,025
	30	-0,98	$\pm 0,10$	-0,43	$\pm 0,15$	0,15	$\pm 0,08$	0,555	57,0%	0,025
Analytik	σ		$\pm 0,14$							

5.4.4.4 Hypothesen zur Erklärung der Sideritübersättigung

SCHÖPKE et al. (2020) fanden Hinweise, dass das Mischcarbonat Ankerit $\text{CaFe}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}(\text{CO}_3)_2$ (DESCOURVIERS et al. 2010) die Konzentration des Eisen(II) bei formaler Sideritübersättigung begrenzt, Gl.(5.4-3).



Der Sättigungsindex für Ankerit als *solid_solution* setzt sich aus den Sättigungsgleichgewichten derer Carbonatbestandteile zusammen, Gl.(2.3-12). Für den Sättigungsindex der *solid_solution* Ankerit folgt Gl.(5.4-4).

$$\begin{aligned}
 K_{\text{Ankerite}} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^{0,6} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}}^{0,4} \cdot a_{\text{CO}_3}^2 \\
 K_{\text{Calcite}} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3} \\
 K_{\text{Siderite}} &= a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3} \\
 K_{\text{Magnesite}} &= a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3} \\
 K_{\text{Ankerite}} &= K_{\text{Calcite}} \cdot K_{\text{Siderite}}^{0,6} \cdot K_{\text{Magnesite}}^{0,4} \quad (5.4-4) \\
 \text{SI}_{\text{Ankerite}} &= \text{SI}_{\text{Calcite}} - 0,6 \cdot \text{SI}_{\text{Siderite}} - 0,4 \cdot \text{SI}_{\text{Magnesite}}
 \end{aligned}$$

Alternativ lassen sich Sättigungsindices für variable Stöchiometrien angeben, Gl.(5.4-5) und Tab. 5.4-5.

$$\text{SI}_{\text{CaFeMgCO}_3} = v_{\text{Ca}} \cdot \text{SI}_{\text{Calcite}} + v_{\text{Fe}} \cdot \text{SI}_{\text{Siderite}} + v_{\text{Mg}} \cdot \text{SI}_{\text{Magnesite}} \quad (5.4-5)$$

Allerdings verhält sich Ankerit nicht ideal mit einer Abweichung zwischen Mess- und theoretischem Wert.

Tab. 5.4-5: Gleichgewichtskonstanten für ideale solid_solutions mit unterschiedlichen Stöchiometrien. Für die Stöchiometrie von DESCOURVIERS et al. (2010 /) mit $\log_K = -17,4$ folgt als Differenz zur idealen Sättigung $\Delta SI = 0,83$.

v_{Ca}	v_{Fe}	v_{Mg}	\log_K_{Ankerite}
1,0	0	1	-16,51
1,0	0,1	0,9	-16,80
1,0	0,2	0,8	-17,08
1,0	0,3	0,7	-17,37
1,0	0,4	0,6	-17,65
1,0	0,5	0,5	-17,94
1,0	0,6	0,4	-18,23
1,0	0,7	0,3	-18,51
1,0	0,8	0,2	-18,80
1,0	0,9	0,1	-19,08
1,0	1	0	-19,37

5.4.4.5 Statistische Überprüfung von Ankeritsättigungen

Für die betrachteten Grundwasseranalysen wurde der Sättigungsindex Gl.(5.4-3) berechnet und davon ein Ausschnitt um $\text{SI}_{\text{Ankerite}} = 0$ betrachtet, Abb. 5.4-12.

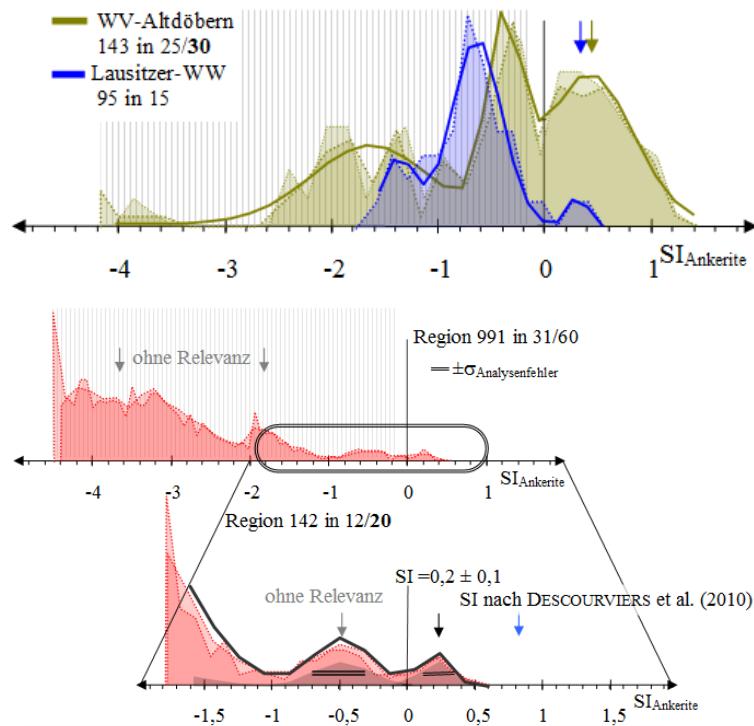


Abb. 5.4-12: Oben: SI-Verteilungen von Ankerit in Lausitzer Trinkwasserfassungen, davon Fassung Altdöbern gesondert. Unten: Häufigkeitsverteilung in der Region Ruhlmühle mit Detailauswertung.

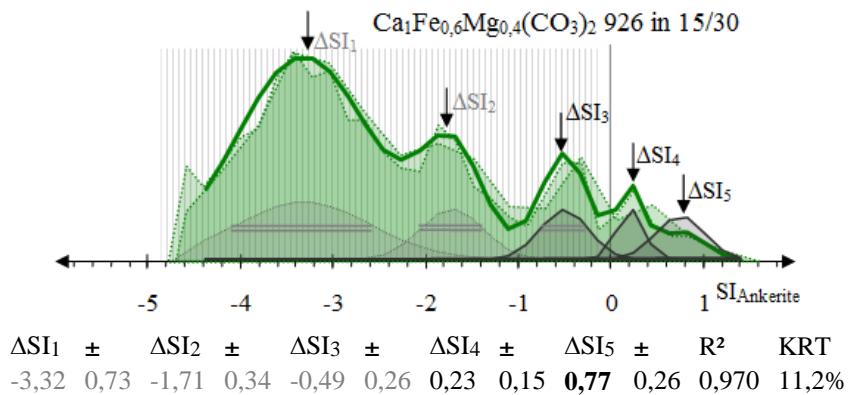


Abb. 5.4-13: Angepasste Häufigkeitsverteilung der Ankerit-SI, bei der die Häufungen ΔSI_4 und ΔSI_5 im Gleichgewichtsbereich liegen könnten.

Tab. 5.4-6: Statistische Anpassungen (Schritt 0,02) der Häufigkeitsverteilungen für die Ankeritsättigung ($\text{Ca}_1\text{Fe}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}(\text{CO}_3)_2$). Die Häufigkeitsmaxima im Gleichgewicht sind **fett** hervorgehoben und die nichtrelevanten grau. Statistisch unterscheiden sich die ΔSI nicht signifikant.

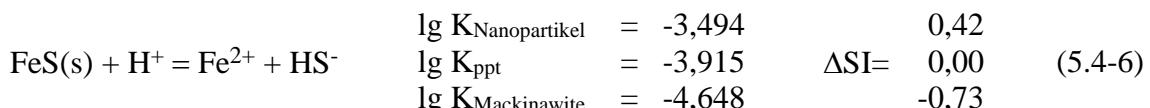
Wasserkörper	Klassen	ΔSI_1	σ_1	ΔSI_2	σ_2	ΔSI_3	σ_3	R^2	KRT
Region	12	-2,00	0,41	-0,48	0,21	0,20	0,11	0,980	7,2%
Region	20	-2,00	0,41	-0,52	0,21	0,20	0,11	0,910	11,0%
Altdöbern	25	-1,84	0,38	0,10	0,67			0,779	18,5%
Altdöbern	25	-1,66	0,56	-0,36	0,13	0,42	0,42	0,908	11,9%
Altdöbern	30	-1,86	0,42	0,06	0,67			0,748	18,5%
Altdöbern	30	-1,64	0,56	-0,38	0,16	0,42	0,42	0,881	12,0%
GW:Lausitz	15	-1,40	0,16	-0,66	0,24	0,30	0,09	0,885	31,6%
Analysen	mäßig gepuffert	0,30							
	schwach gepuffert	0,50							

Aus der statistischen Auswertung lässt sich nicht ableiten ob $\Delta\text{SI} \approx 0,3$ der Tab. 5.4-6 oder $\Delta\text{SI} \approx 0,77$, der der theoretischen Vorgabe von $\Delta\text{SI} = 0,83$ nahe steht, praxisrelevant sind.

5.4.5 Begrenzung der Eisen(II)konzentration über Mineralphasengleichgewichte mit Eisensulfiden bei der Behandlung über Sulfatreduktion

SCHÖPKE et al. (2020) entwickelten ein Untergrundsanierungsverfahren für bergbauversauerte Grundwasserströme über mikrobielle Sulfatreduktion. Dabei verbleiben unterschiedlich lösliche Eisensulfide als Reaktionsprodukte im Grundwasserleiter. Die Löslichkeit der Eisensulfide begrenzt dabei die Wirksamkeit des Verfahrens hinsichtlich des verbleibenden Resteisens (Acidität) und der verbleibenden toxischen Sulfidschwefelkonzentration.

Die primären Produkte Eisensulfid Nanopartikel, amorphes Eissensulfid und Mackinawit unterscheiden sich bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung nur in ihren Löslichkeitskonstanten. Diese werden auf amorphes Eisensulfid normiert, Gl.(5.4-6).



Dabei teilt sich die Sulfidschwefelkonzentration dem Protolysegleichgewicht entsprechend in Hydrogensulfid und gelösten Schwefelwasserstoff auf, Gl(5.4-7). Sulfid S^{2-} kann im schwach sauren Milieu vernachlässigt werden.



Die primär ausgefallenen Eisenmonosulfide FeS_1 reagieren in einem sich über Monate bis Jahre hinziehenden Alterungsprozess über Zwischenstufen mit zunehmender Schwefelstöchiometrie bis zum Pyrit FeS_2 weiter. Dabei nimmt deren Löslichkeit ab. Das stabile Greigit Fe_3S_4 ist dabei nicht mit denen der Monosulfide kompatibel, Gl.(5.4-8).



Das Löslichkeitsverhalten wird durch die Bildung unterschiedlicher Polysulfide bis zum elementaren Schwefel noch verkompliziert (PHREEQC-Datensätze, CRAVOTTA 2021). Auch infolge ihrer Redoxabhängigkeit lassen sich die Sättigung der Zwischenprodukte Schwefel-, Greigit- und Pyrit nicht sicher bestimmen. Bezuglich des amorphen Eisensulfides FeS(ppt) werden häufig (scheinbar) hohe Übersättigungen berechnet.



Die Häufigkeitsverteilung des Sättigungsindices von FeS(ppt) im Untergrundreaktor der Ruhlmühle deuten darauf hin, dass dieses erst ab Übersättigungen von $\text{SI}_{\text{FeS(ppt)}} = 0,2$ ausfiel, was auf Nanopartikelzwischenprodukte hinweist, (Abb. 5.4-14). Während der mehrjährigen Betriebszeit zeichnete sich ein Alterungsprozess in Richtung Mackinawit ab. Im Untergrundreaktor des Skadodamms deutete sich ein schnellerer Übergang vom amorphen Eisensulfid zum Mackinawit und weiter an (SCHÖPKE et al. 2011a). Unter den geringfügig höheren pH-Werten im Grundwasser des Skadodamms lief die Alterung der primären Fällprodukte anscheinend schneller ab.

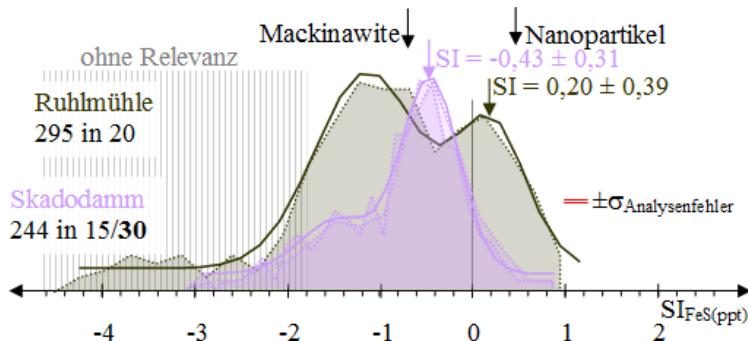


Abb. 5.4-14: Verteilung der Sättigungsindices von FeS(ppt) in den Untergrundreaktoren der Ruhlmühle und des Skadodamms. Die Sättigungen der mit gleicher Stöchiometrie ausfallenden Minerale sind bezüglich FeS(ppt) mit Pfeilen markiert.

Aus den Statistiken der Sättigungsindices von Eisenmineralphasen lassen sich Randbedingungen für die geochemische Modellierung ableiten. SCHÖPKE et al. (2020) verwendeten bei der Modellierung der Versuchsergebnisse an der Ruhlmühle verschiedene Kinetiken der Sulfidfällung und -alterung, die aber für die Formulierung prüfbarer Arbeitshypothesen noch nicht ausreichen.

5.5 Hydraulic Durchlässigkeit

5.5.1 Vergleich von Verfahren zur Ermittlung des Durchlässigkeitsbeiwertes k_f

5.5.1.1 Fallbeispiel Skadodamm

SCHÖPKE et al. (2011a) prüften bei der Vorbereitung der Untergrundsulfatreduktion am Skadodamm verschiedene Verfahren zur Ermittlung des k_f -Wertes aus Kornverteilungen:

- a) Berechnung aus dem wirksamen Korndurchmesser für eine Gerüstporosität von 33 %, Gl.(2.6-35)
- b) Berechnung für Kippensande nach Kaubisch, Gl.(2.6-43)
- c) Berechnung nach Beyer, Gl.(2.6-39),
- d) Berechnung nach Hazen, Gl.(2.6-38),
- e) Laborbestimmung aus Stechzylindern,
- f) Berechnung nach (a) unter Minderung der Porosität durch Einlagerung des Unterkornanteils < 63 µm UT63, Gl.(2.6-50).
- g) Pumpversuche, die die mittleren Eigenschaften des jeweiligen Brunnens repräsentieren.

Die Gerüstporosität wurde punktuellen elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Gefügeproben aus Bohrkernen entnommen, Pkt. 3.3.3 und Pkt. 5.1. Das Unterkorn (UT63) ist im Porengerüst einzeln oder in Form von Pseudopartikeln eingelagert Abb. 5.1-4. Die Scherflächenvergrößerung um dieses wahrscheinlich aggregierte Feinkorn wird vernachlässigt und nur die Porositätsminderung durch die ruhende Wasserschicht $\delta = 0,5 \mu\text{m}$ als Korrektur der Gerüstdurchlässigkeit (f) berücksichtigt. Demgegenüber stehen die empirische Unterkornberücksichtigung nach Kaubisch (b) und die Berücksichtigung der Ungleichförmigkeit U (c, d). Die Mittelwerte der Dreifachbestimmungen aus Stechzylindern (e) streuen untereinander und waren wenig repräsentativ. Dazu konnten die Ergebnisse von zwei Pumpversuchen (g) berücksichtigt werden, Tab. 5.5-1. Die einzelnen Berechnungsverfahren lieferten stark streuende Werte, insbesondere ohne Berücksichtigung des Unterkornanteils bzw. der Ungleichförmigkeit (Abb. 5.5-1 links). Das Verfahren nach Kaubisch (b) eignet sich besonders für Ungleichförmigkeiten $U > 4$. Im Vergleich zu den beiden Pumpversuchen wurden mit allen Verfahren höhere Durchlässigkeiten berechnet, Tab. 5.5-1.

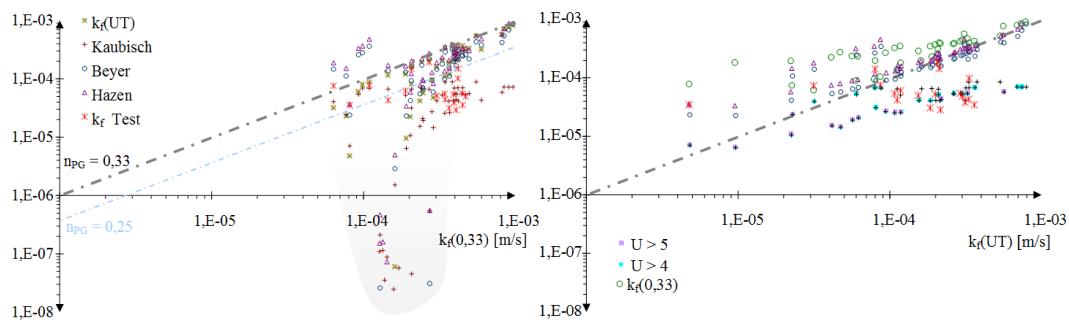


Abb. 5.5-1: Zusammenhänge zwischen verschiedenen aus Kornverteilungskurven berechneten k_f -Werten und Messungen an ausgestochenen Proben. Die Gleichheit mit den anderen berechneten Werten markiert die strichpunktiierte Gerade. Links: Vergleich in Abhängigkeit des für $n_{PG} = 0,33$ berechneten k_f -Wertes $k_f(0,33)$, Gl.(2.6-35). Die blassblaue strichpunktiierte Gerade kennzeichnet dabei $n_{PG} = 0,25$. Die extremen Abweichungen durch Feinkornablagerungen sind grau unterlegt. Rechts: Vergleich in Abhängigkeit des unter Berücksichtigung des Feinkornanteils berechneten k_f -Wertes $k_f(\text{UT})$, Gl.(2.6-50). Die nach Kaubisch für $U > 5$ und $U > 4$ berechneten k_f -Werte sind farbig unterlegt.

Tab. 5.5-1: Vergleich der aus den Kornverteilungskurven an zwei Bohrprofilen des Skadodamms berechneten k_f -Werte mit den dort durchgeführten Pumpversuchen.

	Parameter		A (AN2-2)	B (Brunnen)		
	d_G	mm	0,50	0,34		
	UT63	%	2,49	2,91		
	n_P (UT63)	%	6,90	8,00		
a	$n_P = 33\%$	m/s	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$		
b	Kaubisch	m/s	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$		
c	Beyer	m/s	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$		
d	Hazen	m/s	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$		
e	Labor			$4,8 \cdot 10^{-5}$		
f	UT	m/s	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$		
g	Pumpversuch	m/s	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$		

5.5.1.2 Fallbeispiel Ruhlmühle

Die verschiedenen Erkundungsergebnisse für den Untergrundreaktor Ruhlmühle (Pkt. 1.3.7.6) mussten zur Bewertung des Verfahrens auf repräsentative Werte zusammengefasst werden (SCHÖPKE et al. 2020). Die Strömungsmodellierung nutzte die k_f -Werte aus den gemessenen Grundwassergleichenplänen, (Tab. 5.5-2). Die verwendete effektive Porosität zwischen 20 % bis 25 % berücksichtigte damit auch Toträume. Diese blieben im hydrochemischen Modell unberücksichtigt. Die aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermittelte höhere Porosität bestimmte das Phasenverhältnis z der Porenlösung in den modellierten Stromröhren.

Tab. 5.5-2: Mit unterschiedlichen Methoden ermittelte k_f -Werte des Untergrundreaktors Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020).

Methode	von	bis	
Siebanalysen, Beyer Pkt. 2.6.2.2	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	
Karmann-Cozeny Gl.(2.6-35)	$< 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
2 Pumpversuche der Erkundung	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	
Strömungsmodellierung	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	
Hydrochemisches Modell		$5,0 \cdot 10^{-4}$	
Durchströmungstest P41	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	

5.5.2 Hydraulische Auswirkung von Reaktionen im Porengerüst

Nach Abschluss der Untergrundsulfatreduktion an der Ruhlmühle, Pkt. 1.3.7.6 wurden Produktfällungen 25 m abstromig von der Dosierung über die Erkundungsbohrung P41 erfasst (SCHÖPKE et al. 2020). Diese beschränkten sich nur auf wenige Schichten, Abb. 5.1-1 rechts. Elektronenmikroskopisch waren sie nicht nachweisbar. Die Porenraumbelegung φ_{FeS} berechnete sich aus dem feststoffgebundene NP_{ox} [mmol/kg] unter Verwendung des Molvolumens von Mackinawit (21,4 mL/mol, Aus der Summe der einzelnen Stoffeinträge w_i [mmol/kg], deren Molvolumina $V_{S,i}$ (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**) und deren Schüttdichten $\rho_{S,i}$ [kg/L] berechnet sich der Volumenanteil φ der Abscheidungen, Gl.(2.6-45)).

Tab. 2.6-3) und der Gerüstkorndichte (Quarz, $\rho_{ss} = 2,65 \text{ kg/L}$), Gl.(5.5-1). Der verhältnismäßig niedrige anfangs NP_{ox} blieb unberücksichtigt.

$$\varphi_{FeS} = -0,5 \cdot \frac{\rho_{ss} \cdot (1 - n_p)}{n_p} \cdot V_{S,FeS} \cdot NP_{ox} \quad (5.5-1)$$

Der durch die Fällprodukte blockierte Porositätsanteil betrug maximal 0,15 %. Bei ungünstig niedrig angesetzten hydraulischen Fällproduktdurchmessern von $d_p = 10 \mu\text{m}$ ist die auf wenige Schichten begrenzte Durchlässigkeitsminderung vernachlässigbar, Abb. 5.5-2. Bezogen auf die gesamte Fließstrecke der Versuchsanlage, wurde die Potenzialdifferenz auf nur 2 cm geschätzt, was unter der Messgenauigkeit lag. Damit konnte der theoretische Ansatz (noch) nicht überprüft werden.

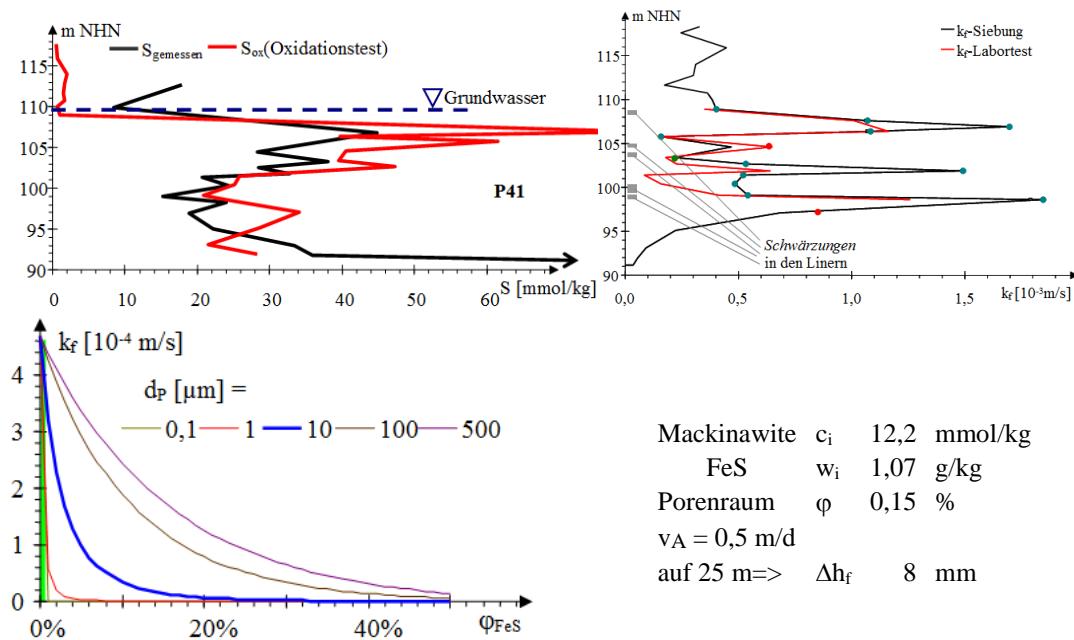


Abb. 5.5-2: Oben links: Tiefenprofile des nach dem Demonstrationsversuch in der Erkundungsbohrung P41 gemessenen Gesamtschwefel (schwarz) und dem aus dem NP_{ox} berechneten abgeschiedenen Sulfidschwefel (rot). Oben rechts: Die aus den Siebungen berechneten k_f -Werte (schwarz) und den mit kalkulierter Porenraumbelegung (rot). Unten: Zusammenhang zwischen Porenraumbelegung ϕ und dem k_f -Wert für verschiedene Partikeldurchmesser der Fällungsprodukte. Die grüne Linie kennzeichnet die maximale Porenraumbelegung bis zum Ende des Versuchsbetriebes. Die nicht permeabilitätswirksamen Partikelgrößen $d_p = 0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ sind zum Vergleich mit eingezeichnet.

6 Labor- und Technikumsversuche zur AMD-Bildung und Verhalten

6.1 Pyritoxidation in wässriger Suspension (Langzeitverwitterungsversuch)

6.1.1 Auswertung über eine erste Reaktionsordnung

Über Langzeitverwitterungsversuche lässt sich neben der Bestimmung des maximalen Versauerungspotenzials einer Feststoffprobe (*worst case*) orientierend auf die Kinetik des biochemischen Prozesses schließen, Pkt. 3.2.4 und Anlage 3.

Häufig wird eine Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich dem Restpyrit beobachtet. Bei dieser nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Produktkonzentration in der Lösung linear ab, bis sie nach vollständigem Umsatz und maximaler Produktkonzentration Null erreicht, Abb. 6.1-1. Die Produktkonzentration in der Lösung, als elektrische Leitfähigkeit lässt sich nach Kalibrierung des Ansatzes in Sulfatäquivalente übertragen.

Die in der Suspension gemessene scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit $r_{x,app}$, berechnet sich als Differenzenkoeffizient nach der Zeit der elektrischen Leitfähigkeit oder der Sulfatkonzentration in der Suspension [$\mu\text{S}/\text{cm}$, mmol/L oder mg/L], Gl.(2.7-19). Der häufig beobachtete lineare Zusammenhang Gl.(2.7-18) lässt sich über eine lineare Regression quantifizieren, Gl.(2.1-1). Deren Konstanten enthalten die scheinbare Geschwindigkeitskonstante $k_{LF,app}$, Gl.(6.1-1).

$$r_{app,LF} = -\frac{\Delta LF_{Py}}{\Delta t} = -k_{LF,app} \cdot (LF_{Py,0} - LF_t) = A - B \cdot LF_t \quad (6.1-1)$$

Alternativ kann die elektrische Leitfähigkeit über die molare elektrische Leitfähigkeit LF_{mol,SO_4} in Sulfatäquivalente übertragen werden, Abb. 6.1-1 und Gl.(6.1-2).

$$r_{app,SO_4} = \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} = -k_{SO_4,app} \cdot (c_{SO_4,Py,0} - c_{SO_4,t}) = A - B \cdot c_{SO_4,t} \quad (6.1-2)$$

Das absolute Glied A gibt die Konzentration an verwitterbaren Sulfiden ($c_{Pyr,0}$) in der Probe in Leitfähigkeitsäquivalenten oder als Schwefelkonzentration an. Diese entspricht auch der Nullstelle auf der Leitfähigkeits-(Konzentrations-)achse, Gl.(6.1-3).

$$\begin{aligned} A &= k_{SO_4,app} \cdot c_{SO_4,0} \\ B &= k_{SO_4,app} \\ c_{Pyr,0} &= \frac{A}{B} \end{aligned} \quad (6.1-3)$$

Obwohl der pH-Wert, abhängig vom Pufferverhalten der Probe absinkt, verläuft die Reaktion in vielen Fällen weiter nach erster Ordnung, Abb. 6.1-1.

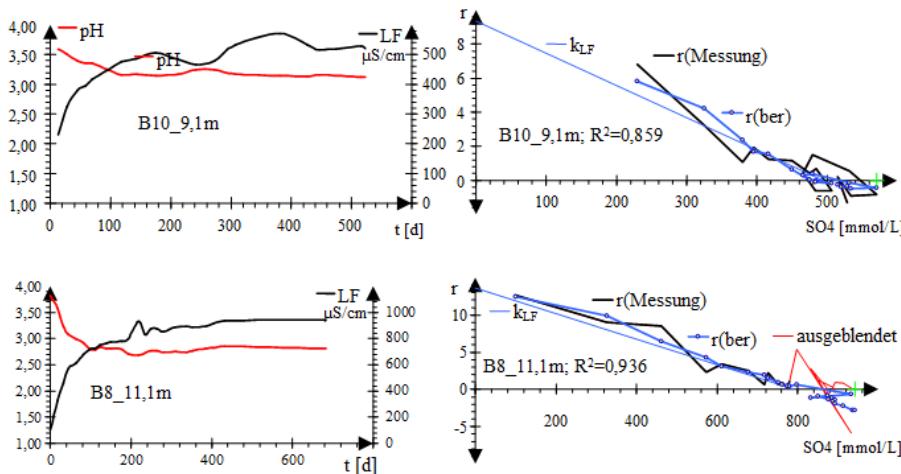


Abb. 6.1-1: Linke Seite: Verläufe von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit von zwei Langzeitverwitterungsversuchen. Rechte Seite: Bestimmung der Kinetik erster Ordnung bezüglich der übertragenen Sulfatkonzentration. Mit Annäherung an den Endzustand wird die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend unsicherer bestimmt. Der folglich von der Auswertung ausgeblendete Abschnitt ist rot markiert (rechts unten). Die Regressionsgeraden Gl.(6.1-1) sind blassblau und die nachgerechneten Reaktionsgeschwindigkeiten als gelbe Kreise mit blauen Verbindungslien dargestellt. Das grüne Kreuz markiert die geschätzte maximale Sulfidschwefelkonzentration, die vom Nullpunkt der Regressionsgeraden abweichen kann. (Daten aus KOCH et al. 2006). Bis SCHÖPKE (2018) wurden keine Vergleichsansätze mitgeführt, worauf einige unplausible Schwankungen der Messwerte zurückgeführt werden, Anlage 3.

Der pH-Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante ließ sich statistisch nur über den höheren Anfangs-pH-Wert und den mittleren pH-Wert des Versuches prüfen. Allerdings ist weder mit dem höheren Anfangs-pH₀ noch mit dem mittleren pH_m ein quantitativer Zusammenhang zu erkennen, Abb. 6.1-2. Die maximalen Aciditätseinträge der Oxidationstest korrelieren mit denen aus Langzeitverwitterungsversuchen, Abb. 6.1-3. Quantitative Zusammenhänge lassen sich nur für spezifische Untersuchungen anwenden, aber dort können sie deren Ergebnisse absichern.

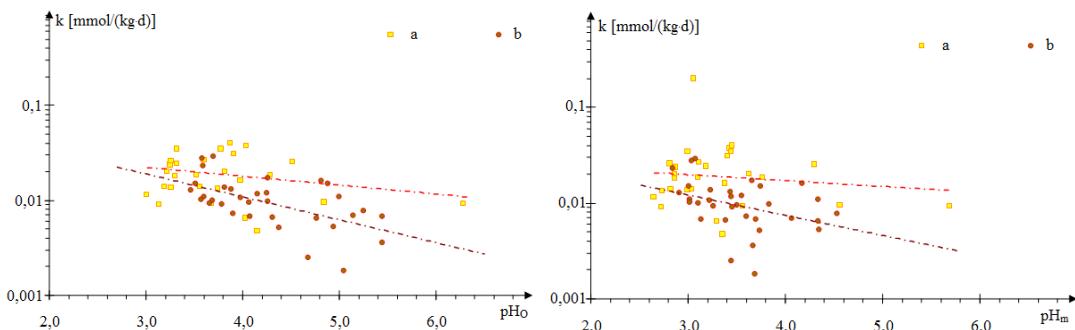


Abb. 6.1-2: Pyritversauerungskinetiken erster Ordnung in Abhängigkeit vom anfangs pH-Wert pH₀ (links) und dem mittleren pH-Wert pH_m (rechts). a) Schlabendorf/N und Meuro, SCHÖPKE (1999) und b) GWL um den Senftenberger See, DGFZ/BTUC (2000) und KOCH et al. (2006). Die strichpunktierten Trendlinien beschreiben eine qualitative Tendenz.

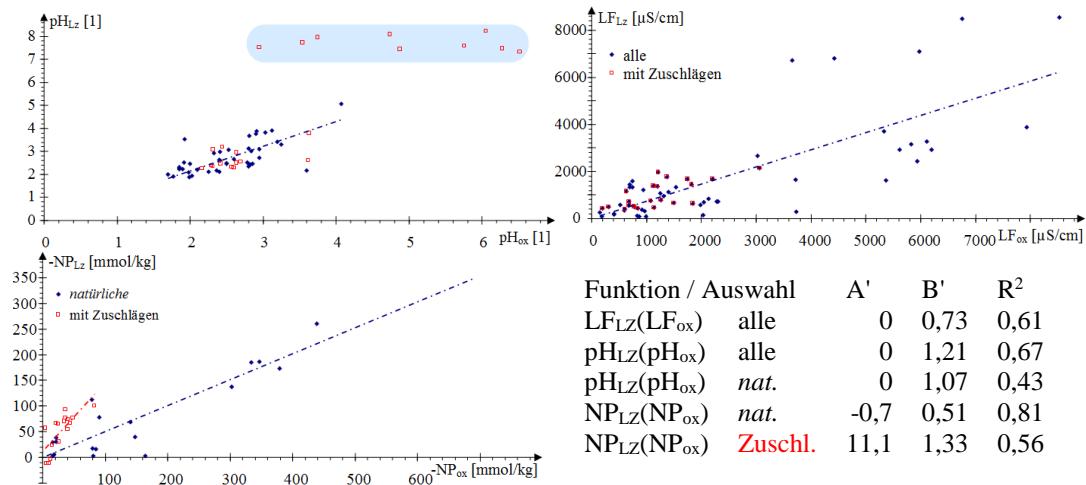


Abb. 6.1-3: Zusammenhänge zwischen dem Oxidationstest (pH_{ox} , LF_{ox}) und dem Langzeitverwitterungsversuch (pH_{LZ} , LF_{LZ} , $-\text{NP}_{\text{LZ}}$). Gepufferte Materialien wurden nicht betrachtet (oben rechts blau unterlegt). Die mit alkalisierenden Zuschlägen versetzten Proben (Pkt. 1.3.8) sind rot ausgewiesen. Die Koeffizienten der gestrichelt eingezeichneten linearen Regressionen Gl.(2.1-1) enthält die Tabelle rechts unten. Die unbehandelten sind als *nat.* bezeichnet.

6.1.2 Ansätze zur Approximation komplexer Oxidationskinetiken

Eine ganze Reihe, meist hochbelastete Materialien, weichen in der Anfangsphase von der ersten Reaktionsordnung bezüglich *Restpyrit* ab und die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht erst ein Maximum bevor sie linear zum gelösten Reaktionsprodukt abfällt, Abb. 6.1-4. Parallel der zum Maximum ansteigenden Reaktionsgeschwindigkeit fällt der pH-Wert bis in den Bereich um $\text{pH} = 2,5$ ab und weist auf eine pH-abhängige Kinetik hin. Die Kinetik Gl.(2.7-17) wurde durch einen quadratischen kinetischen Regressions-Ansatz präzisiert, bzw. ein Polynom zweiten gemischten Grades, Gl.(6.1-4).

$$r_{\text{app}} = k_{\text{app}} \cdot (\text{LF}_{\text{max}} - \text{LF}_t) = A + B \cdot \text{pH} + C \cdot \text{LF}_t + D \cdot \text{pH} \cdot \text{LF}_t \quad (6.1-4)$$

$$r_{\text{app}} = (A + B \cdot \text{pH}) + (C + D \cdot \text{pH}) \cdot \text{LF}_t \quad (6.1-5)$$

$$\begin{aligned} k_{\text{app},0} \cdot \text{LF}_{\text{max}} &= A + B \cdot \text{pH} \\ -k_1 \cdot \text{LF}_t &= C + D \cdot \text{pH} \end{aligned} \quad (6.1-6)$$

Woraus folgt:

$$\begin{aligned} r_{\text{app}} &= B \left(\underbrace{\text{pH} + \frac{A}{B}}_{A+B \cdot \text{pH}} \right) + D \left(\underbrace{\text{pH} + \frac{C}{D}}_{(C+D \cdot \text{pH}) \cdot \text{LF}_t} \right) \cdot \text{LF}_t \\ r_{\text{app}} &= (A + B \cdot \text{pH}) + (C + D \cdot \text{pH}) \cdot \text{LF}_t \end{aligned} \quad (6.1-7)$$

mit

$$\begin{aligned} \text{pH}_0 &= -\frac{C}{A} \\ \text{pH}_x &= -\frac{A}{B} \end{aligned} \quad (6.1-8)$$

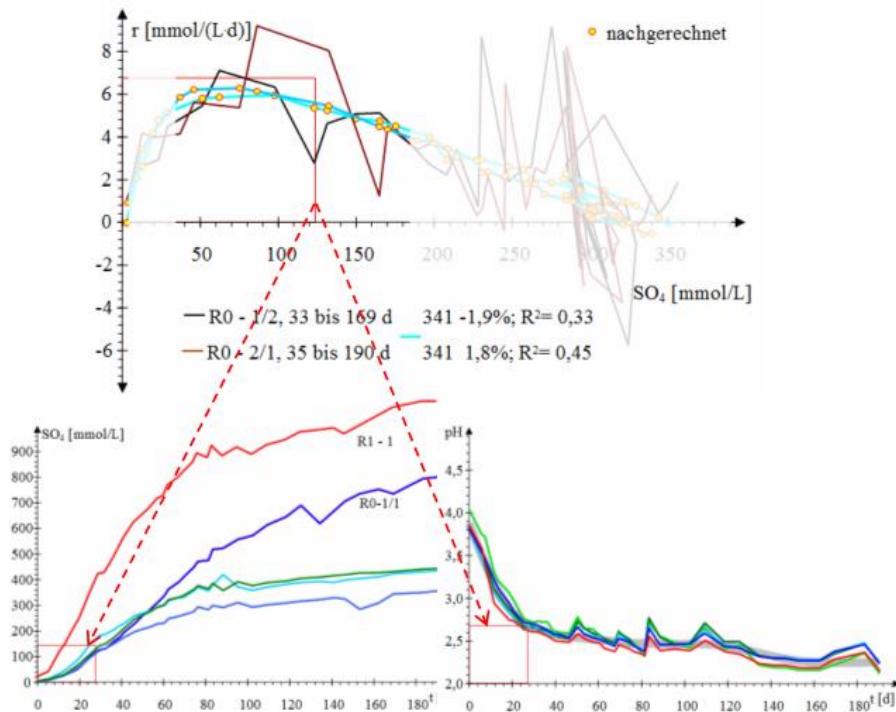


Abb. 6.1-4: Oben: Reaktionsgeschwindigkeitenverlauf der hochbelasteten Probe R0 aus dem Tagebau Nohken (Doppelbestimmung, Pkt. 1.3.8) in Sulfatäquivalenten mit der angepassten Reaktionskinetik Gl.(6.1-7) und den umgerechneten Messwerten als rot umrandete gelbe Kreise. Die nicht für die Anpassung verwendeten Zeitintervalle sind abgedeckt. Unten: Die Verläufe von Sulfatäquivalenten und pH-Wert dieses Materials. Das rote Rechteck kennzeichnet oben den von der ersten Reaktionsordnung abweichenden Abschnitt mit Verweisen auf die Sulfat- und pH-Verläufe (unten), die ebenfalls mit einem roten Rechteck markiert sind.

Die Koeffizienten B [$\mu\text{S}/(\text{cm} \cdot \text{d})$] und D [d^{-1}] sind Geschwindigkeitskonstanten. Eingesetzt in Gl.(6.1-4) folgt daraus ein fiktiver Wert für die elektrische Leitfähigkeit LF_m am Reaktionsende, Gl.(6.1-9).

$$\text{LF}_m = -\frac{A + B \cdot \text{pH}}{C + D \cdot \text{pH}} \approx -\frac{B}{D} \quad (6.1-9)$$

Übertragen auf äquivalente Sulfatkonzentrationen folgt Gl.(6.1-12).

$$c_{\text{Pyr}} = c_{\text{Pyr}0} - c_{\text{SO}_4} \quad (6.1-10)$$

$$\begin{aligned} c_{\text{SO}_4} &= (c_{\text{Pyr}0} - c_{\text{Pyr}}) \\ r_{\text{app}, \text{SO}_4} &= (A + B \cdot \text{pH}) + (C + D \cdot \text{pH}) \cdot (c_{\text{Pyr}0} - c_{\text{Pyr}}) \end{aligned} \quad (6.1-11)$$

$$r_{app,SO_4} = (A + B \cdot pH) + (C + D \cdot pH) \cdot c_{Pyr_0} - (C + D \cdot pH) \cdot c_{Pyr} \quad (6.1-12)$$

Gl.(6.1-4) und Gl.(6.1-12) gehen unter konstantem pH-Wert in die bekannte exponentielle Form über.

Die Oxidation endet meist in einer sehr langsamen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit was durch die Messunsicherheiten hervorgerufenes statistisches Flukturieren um $r = 0$ erscheint. Dieser letzte Abschnitt des Versuchsverlaufes wird daher ausgeblendet.

Der angepasste Reaktionsverlauf glättet den stark schwankenden gemessenen Verlauf. Die mittels der verwendeten Versuchsmethodik angepassten Parameter der Gl.(6.1-7) lassen sich nur eingeschränkt interpretieren. Der auf Grund der stark schwankenden Differenzenkoeffizienten meist relativ niedrige Regressionskoeffizient R^2 ist wenig aussagekräftig. Die angepassten Konstanten sind zusätzlich vom manuell gewählten Auswertungsintervall abhängig. Im Unterschied zu den Vorgängen im Kippengebirge gehen die Reaktionsprodukte vollständig in Lösung und der pH-Wert wird im Gleichgewicht zum atmosphärischen Kohlenstoffdioxidpartialdruck und nicht zu dem in der Bodenluft eingestellt.

Die in Anlage 3 zusammengestellten Versuchsergebnisse sind auf die gemessene elektrische Leitfähigkeit bezogen.

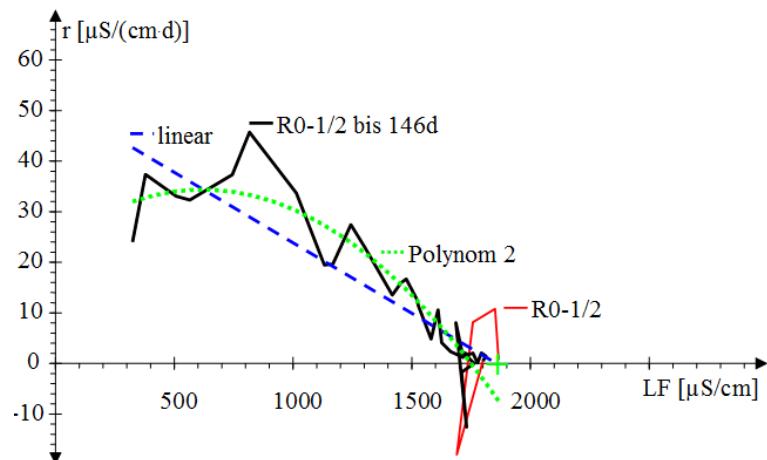


Abb. 6.1-5: Anpassung der Pyritoxidationsgeschwindigkeit (als Äquivalente der elektrischen Leitfähigkeit) eines Braummarmaterials aus dem Tagebau Nohken (Pkt. 1.3.8 und Pkt. 7.3) an linear Gl.(6.1-1) und Polynom 2 Gl.(6.1-7). Der statistisch unsichere Bereich um $r \approx 0$ (rot) wird bei der Anpassung ausgeblendet. Die maximale elektrische Leitfähigkeit kennzeichnet das grüne "+".

Der gemischte Regressionsansatz brachte bei den Parallelproben (R0-* aus Pkt. 1.3.8) vergleichbare Ergebnisse. R1-1 wich davon ab, obwohl dieser gleich behandelt worden ist. Die Darstellungen aller ausgewerteten Versuche sind in Anlage 3 zusammengestellt.

6.1.3 Oberflächenabhängige Verwitterungskinetik

Mit fortschreitender Reaktion nimmt die reaktive Oberfläche jedes Pyritpartikels mit der Potenz $2/3$ ab, Gl.(2.6-108). Die Verwitterungskinetik von Pyritpartikeln gleichen Durchmessers verlief dann nicht mehr nach erster Ordnung. Dennoch lassen sich viele

gemessene Oxidationsverläufe nach erster Ordnung beschreiben, d. h. ohne Berücksichtigung der schrumpfenden reaktiven Oberfläche. Die Oberflächenfunktion F_o (Pkt. 2.6.4.5) beschreibt diese Oberflächenschrumpfung für vorgegebene Kornverteilungen. Für logarithmisch normalverteilte Pyritpartikel mit einer Ungleichförmigkeit $U = 2 - 3$ lässt sich wieder eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Restpyritkonzentration (c_t/c_0), erster Reaktionsordnung entsprechend, berechnen. Das trifft auch auf die betrachteten Kinetiken zu, Abb. 6.1-6. Diese Aussage ist nur als Arbeitshypothese verwendbar, weil der ermittelte Zusammenhang mit der eingesetzten Methodik gegenwärtig noch durch statistische Schwankungen stark überlagert wird.

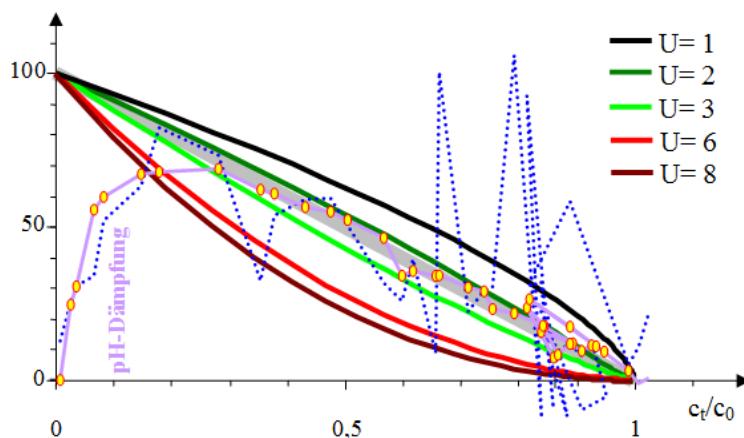


Abb. 6.1-6: Einfluss der Oberflächen/Volumen-Beziehung $F_o(c_t/c_0)$ Gl.(2.6-102) und Tab. 2.6-5 auf die Reaktionsgeschwindigkeit (auf 100 normiert). Davor sind Versuchsergebnisse (blau gepunktet) mit der approximierten Funktion (violette Kurve mit berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten, rot umrandete gelbe Punkte) nichtmaßstäblich eingezzeichnet.

6.2 Wasserlösliche Stoffe in Lockergesteinskippen und Grundwasserleitern

6.2.1 Elution von Kippensanden in der REV-Fluidzirkulationsanlage

6.2.1.1 Methodenentwicklung

Die Methodenentwicklung erfolgte während der Maßnahmen Pkt. 1.3.2 bis Pkt. 1.3.4. Das zuerst angewandte Versuchsprogramm bestand aus einer Folge von sich abwechselnden Gleichgewichtseinstellungen im Kreislauf und diskontinuierlichen Teilaustausch der jeweiligen Gleichgewichtslösung bis zum weitgehend vollständigen Austrag aller wasserlöslichen Stoffe, Abb. 3.4-2 e. Für die ersten untersuchten Materialien aus der Innenkippe des Tagebaus Gräbendorf mussten dafür 8 Zyklen und für das zum Teil ausgewaschene Material GRB4 und 32 Zyklen für das stark saure Material GRB2 aufgewendet werden, Abb. 6.2-1.

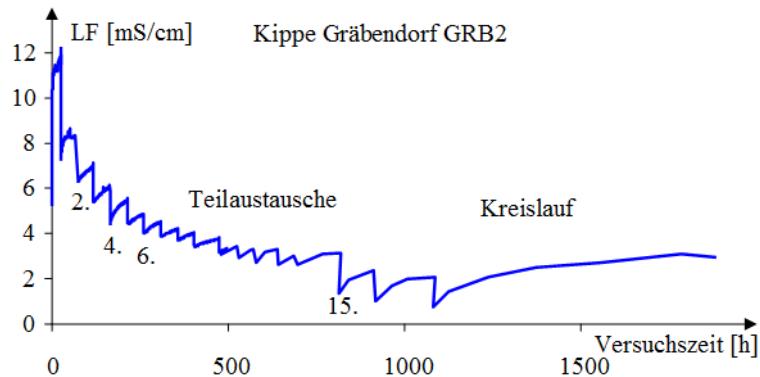


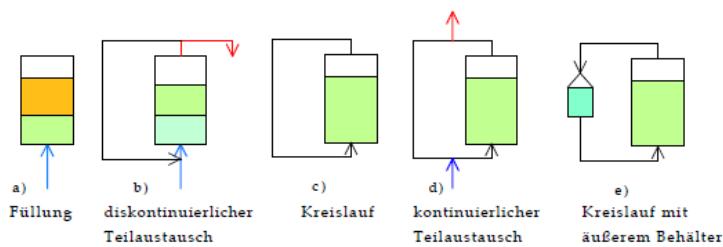
Abb. 6.2-1: Diskontinuierliche Elution des hochbelasteten Kippenmaterials (GRB2) mit etwa 350 mmol/kg (1,1 % S) wasserlöslichem Sulfat (SCHÖPKE 1999).

Die folgenden Versuchsprogramme wurden nach deren jeweiligen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit im Teilaustausch betrieben. Während der anfänglichen Kreislaufphase (c) nähert sich die elektrische Leitfähigkeit schwankend dem Phasengleichgewicht an. Sich anschließende Teilaustauschphasen konnten zur Einschätzung der Lösekinetik wasserlöslicher Minerale genutzt werden, Pkt. 6.2.2. Bei zu starkem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit wurden Kreislaufphasen (c) zwischengeschaltet, Tab. 6.2-1. Umgekehrt ließ sich der Versuchsaufwand über den Austausch der gesamten Porenlösung (b) verkürzen. Die Beladung der Proben mit wasserlöslichen Stoffen berechnen sich aus den kumulierten Stoffausträgen, Tab. 6.2-2. Die Streuung der einzelnen Beladungen beruhen wahrscheinlich auf dem Stichprobenfehler.

Tab. 6.2-1: Versuchsprogramme mit Material aus einer Profilgrube der Kippe Schlabendorf/Nord . Für den Teilaustausch d wird dessen Rate α [%] eingesetzt (SCHÖPKE 1999).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SN001	a	c	b	c	5%	c	10%	c	10%	c	10%	c	5%	c
SN002	a	c	3%	6%	3%	c								
SN003	a	c	8%	c										
SN004	a	15%	6%	c										

Betriebsarten nach Abb. 3.4-2:



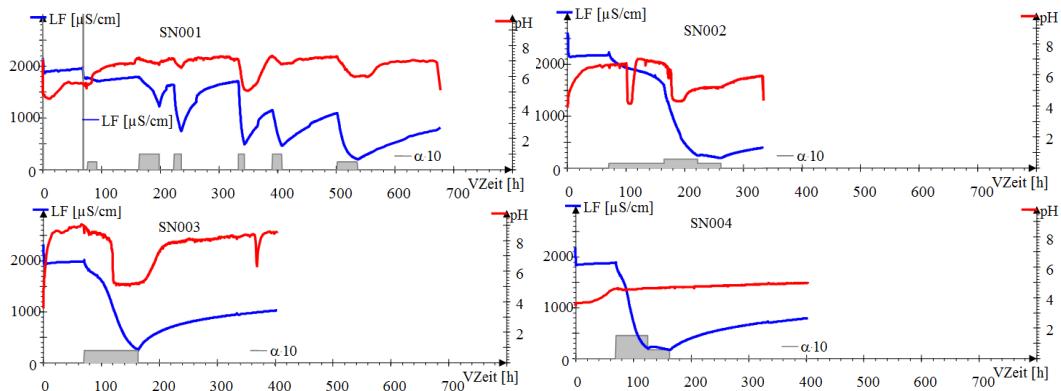


Abb. 6.2-2: Verläufe von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit bei der Elution des Kippensandes einer Profilgrube Schlabendorf/Nord in der REV-Fluidzirkulationsanlage (Parallelversuche SN001 bis SN004). Der Teilaustausch α ist mit dem Faktor 10 der pH-Skala als graue Flächen zugeordnet.

Tab. 6.2-2: Ergebnisse der Paralleluntersuchungen SN001-004 mit Kippensand einer Profilgrube Schlabendorf/Nord. Die Spalten $O_{sp,0}$ und $d_w(\text{Gips})$ enthalten Ergebnisse der Lösekinetik, Pkt. 6.2.2.

Material	LF	SO ₄	Ca	Mg	Fe	Al	$O_{sp,0}$		$d_w(\text{Gips})$			
							LFE/kg	mmol/kg				
								[m ² /kg]				
SN001	16250	61,6	48,0	1,7	0,0	3,3			12,61	16,18	2,19	1,33
SN002	13700	75,5	90,0	0,3	0,1	2,8			8,16	6,85	4,15	5,90
SN003	14200	74,5	70,3	0,3	0,1	3,0			17,09	18,12	1,96	1,74
SN004	14800	81,7	108,4	0,6	0,1	4,7			32,01	24,13	1,15	2,02
Mittel	14738	73,3	79,2	0,74	0,09	3,5			17,47	16,32	2,36	2,75
$\pm\sigma$	1104	8,4	26,0	0,68	0,05	0,9			10,36	7,16	1,27	2,12

Für den Vergleich gestört und ungestörter Proben wurden aus Bohrkernen die Probebehälter durch Ausstechen gefüllt und das umliegende Material gestört in den parallel gefüllten Behälter gefüllt. Die aus dem gesättigten Kippengrundwasserleiter stammenden Proben enthielten allerdings nur geringe Mengen wasserlöslicher Stoffe. Nach deren Austrag wurde mit verdünnter Natronlauge der pH-Wert (Titration) erhöht. Beide Proben unterschieden sich nur bei der Phasengleichgewichtseinstellung nach der Sättigung mit entionisiertem Wasser. Bei der anschließenden Elution und Natronlaugettitration (Pkt. 6.3.2) zeigten sich praktisch keine Unterschiede im pH- und LF-Verlauf.

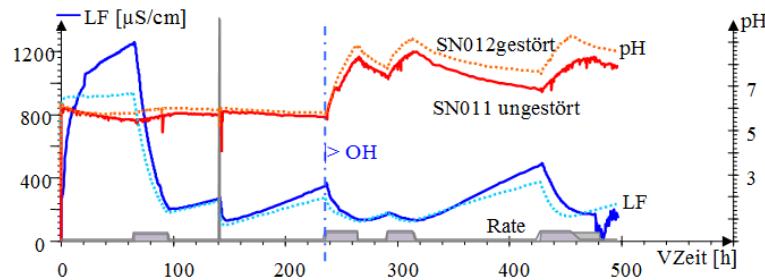


Abb. 6.2-3: Vergleich der Elution einer relativ schwach beladenen gestörten (gepunktet) mit der ungestörten Probe (durchgezogen) aus der gleichen Schicht und anschließender Natronlaugetitration.

Tab. 6.2-3: Elutionsergebnisse je einer ungestörten (SN011) und einer gestört eingefüllten Probe (SN012) aus dem gesättigten Kippengrundwasserleiter Schlabendorf/Nord 19 m u. G., Abb. 6.2-3. Die Spalten $O_{sp,0}$ und $d_w(\text{Gips})$ enthalten Ergebnisse der Lösekinetik, Pkt. 6.2.2 (Nichtplausible Ergebnisse rot).

Material	LF	SO ₄	Ca	Mg	Fe	Al	$O_{sp,0}$	$d_w(\text{Gips})$
	LFE/kg	mmol/kg					SO ₄	Ca
	[m ² /kg]						[m ² /kg]	µm
SN011 ungestört	1988	3,7	3,5	0,4	0,1	0,0	340	358
SN012 gestört	791	3,8	3,9	0,3	0,0	0,0	140	135

6.2.1.2 Bewertung der Stoffausträge

Für die Bewertung der Materialbeladung wurden nur die Elutionsversuche mit entionisiertem Wasser (Niederschlagsanalogon) berücksichtigt. Daran angeschlossene Verwitterungsperioden, die chemische Oxidation mit Nitrat, Eisen(III) oder Titrationen mit Laugen/Säuren, sowie die Versuche mit unvollständiger Analytik bleiben für die Auswertung der Beladungen mit wasserlöslichen Stoffen unberücksichtigt. Die in 59 REV-Elutionen untersuchten Materialien aus allen Stadien der Kippengenese lassen sich in drei Kategorien einteilen, Abb. 6.2-4 und Pkt. 3.4.2.

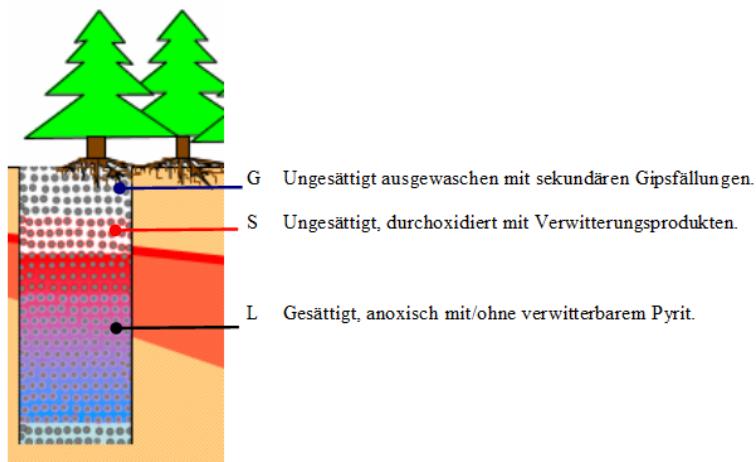


Abb. 6.2-4: Tiefenhorizonte von Kippensanden denen entsprechend ihrer Genese charakteristische Beschaffenheitskategorien zugeordnet werden können, Pkt. 3.4.2.

Bei der Sättigung des Grundwasserleiters durch aufsteigendes Grundwasser oder Grundwasserneubildung gehen die Pyritverwitterungsprodukte in die Lösungsphase über, Abb. 6.2-4-L. Die eluierten wasserlöslichen Stoffe sind hauptsächlich in der Restfeuchte gelöst.

Vormals anoxische pyrithaltige Materialien können während der Lagerung unter (meist unvermeidlichem) Luftzutritt analog der bergbautypischen Genese in ungesättigt-oxidierte Kippensedimente übergehen, Abb. 6.2-4-S.

Aus dem oberen ungesättigten Bereich werden zuerst die leichtwasserlöslichen sulfatgebundenen Pyritverwitterungsprodukte mit der Grundwasserneubildung abtransportiert (ausgewaschen). Es verbleiben schwerer lösliche Sekundärminerale, wie Gips. Der Anteil an löslichen Kationensäuren, repräsentiert durch mobiles Eisen und Aluminium ($w_{Fe}+w_{Al}$), ist gegenüber dem weniger löslichen Gips (w_{Ca}) niedrig. Unterhalb der Zone G liegen noch überwiegend acide Bestandteile der AMD-Genese vor, Gl.(6.2-1).

$$\begin{aligned} G: \frac{w_{Fe} + w_{Al}}{w_{Ca}} &< 0,8 \\ S: \frac{w_{Fe} + w_{Al}}{w_{Ca}} &> 0,8 \end{aligned} \quad (6.2-1)$$

Für die Kennzeichnung geringerer Alumosilikatverwitterung wurde ein Schwellwert als Unterscheidungskriterium gewählt, Gl.(6.2-2).

$$\frac{w_{Fe}}{w_{Al}} < 0,5 \quad (6.2-2)$$

Die puffernden Alumosilikatverwitterungsreaktionen, wie Chlorit7A Gl.(2.2-50), Montmorillonit-Ca Gl.(2.2-48), Illit Gl.(2.2-49), setzen mit unterschiedlichen Stöchiometrien Aluminiumionen frei, wodurch deren mittlerer Pufferungskoeffizient kleiner als der der eisenbeladenen Kippensedimente ist, Tab. 6.2-4. Offenbar wird die an Eisen(III) gebundene Acidität gegenüber der an Al(III) gebundenen bevorzugt ausgewaschen.

Die Genese der Beladung von Kippensedimenten mit wasserlöslichen Stoffen können nur orientierend über die Reaktionsvektoren *Verwitterung*, *Pufferung* und *Gipsfällung* rekonstruiert werden, Abb. 6.2-5 am Beispiel BAE001. Als Folge der selektiven Auswaschung von Verwitterungsprodukten lassen sich die ermittelten Restbeladungen nicht generell in das allgemeine Genesemodell einordnen, Abb. 6.2-6. Anders als im Grundwasser verfälschten verbliebene wasserlösliche Sekundärminerale in den feuchten Proben den für unbegrenzte Wasserlöslichkeit postulierten Zusammenhang Gl.(2.2-66).

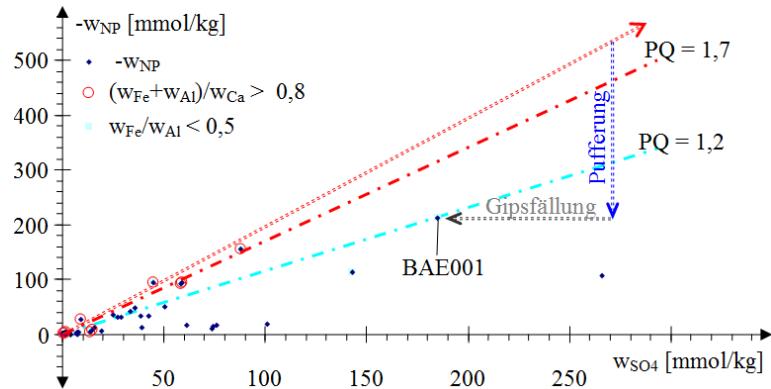


Abb. 6.2-5: Zusammenhang zwischen den Beladungen der untersuchten Materialien mit Acidität ($-w_{NP}$) und der des Sulfates. Rot eingekreist sind die Materialien mit überwiegend Kationensäuren im Vergleich zum Gips, Gl.(6.2-1). Verhältnismäßig hohe Aluminiumanteile an der Acidität sind blassblau unterlegt, Gl.(6.2-2). Die Reaktionsvektoren für die Pyritverwitterung und die Pufferung wurden gepunktet eingezeichnet. Mit den Pfeilen wird die Genese des Materials BAE001 durch Carbonatpufferung und Gipsfällung rekonstruiert.

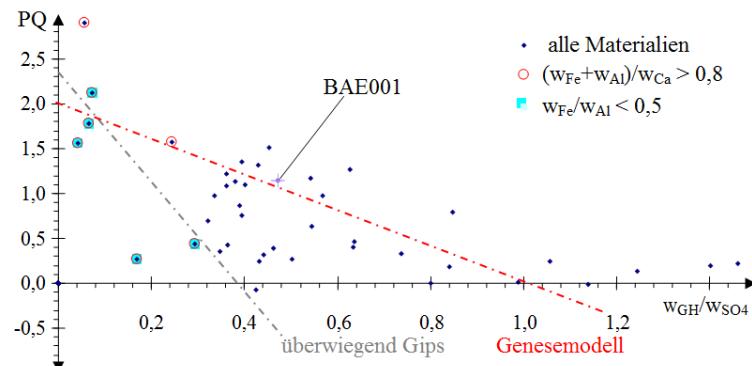


Abb. 6.2-6: Darstellung der Beladungen untersuchter Kippenmaterialien im Genesemodell Pkt. 2.2.4.2. Die überwiegend mit Gips beladenen Materialien sind wie in Abb. 6.2-5 markiert. Die strichpunktuierte Gerade kennzeichnet das Genesemodell. Die aluminiumbeladenen sauren Materialien zeigen eine abweichende Tendenz (gestrichelter Trend).

Tab. 6.2-4: Über Trendlinien ermittelte Pufferungskoeffizienten PQ der Materialbeladungen aus 59 Proben.

Trendlinie	Gl.	Anzahl	PQ	R^2
überwiegend gipsbeladen	(6.2-1) G	10	1,71	0,95
aluminiumbeladen	(6.2-2)	19	1,16	0,90

6.2.1.3 Elutionsreihenfolgen wasserlöslicher Minerale

Verschiedene wasserlösliche Minerale werden während des kontinuierlichen Teilaustausches in der Reihenfolge ihrer Löslichkeit und Lösungskinetik ausgetragen. Die Reihenfolge lässt sich in Abhängigkeit des ausgetauschten Phasenverhältnis z [L/kg] verfolgen. Die spontan bei der Füllung in die untersättigte Lösung übergegangenen Stoffe werden entsprechend der Versuchsdimensionierung nach

$z = 2 \text{ L/kg}$ bis 3 L/kg nahezu vollständig ausgetragen. Danach bestimmt die Lösekinetik noch vorhandener wasserlöslicher Reste den weiteren Austragsverlauf.

Die sich bei der Lösung verschiedener Minerale überlagernden Konzentrationssprünge lassen sich rechnerisch separieren. Dazu wird der Verlauf der kumulierten Austräge w_i in Abhängigkeit von dem ausgetauschten Phasenverhältnis z an eine Summe von Sprungfunktionen angepasst, Pkt. 2.1.1. Meist reichen dazu zwei Ansatzfunktionen F_1 und F_2 aus, Gl.(6.2-3). Wenn bei der Probenfüllung beträchtliche Anteile in Lösung gehen, ist das absolute Glied $w_{X,0} > 0$ zu berücksichtigen, Gl.(2.1-2) und Gl.(6.2-4).

$$F_i(z; z_i; \sigma_i) = \text{NORM VERT}(z; z_i; \sigma_i; \text{wahr}) \quad (6.2-3)$$

$$w_X(z) = w_{X,0} + w_{X,1} \cdot F_1(z; z_1; \sigma_1) + w_{X,2} \cdot F_2(z; z_2; \sigma_2) \quad (6.2-4)$$

Anpassungsschritte: $\Delta z = 0,5 \text{ L/kg}$ und $\sigma = * : 1,1$

Die Varianzen σ_i lassen sich nicht interpretieren. Über die Anpassung der Austragsverläufe werden unvollständig gebliebene Elutionen extrapolativ als w_{Anpass} berechnet. In Anbetracht des meist ermittelten Anionenüberschusses (Sulfat) sind die Differenzen zu den gemessenen Austrägen w_{REV} unerheblich. Die Phasenverschiebungen der Stoffausträge werden für jede Anpassungsfunktion auf den Sulfataustrag als Δz_1 und Δz_2 bezogen.

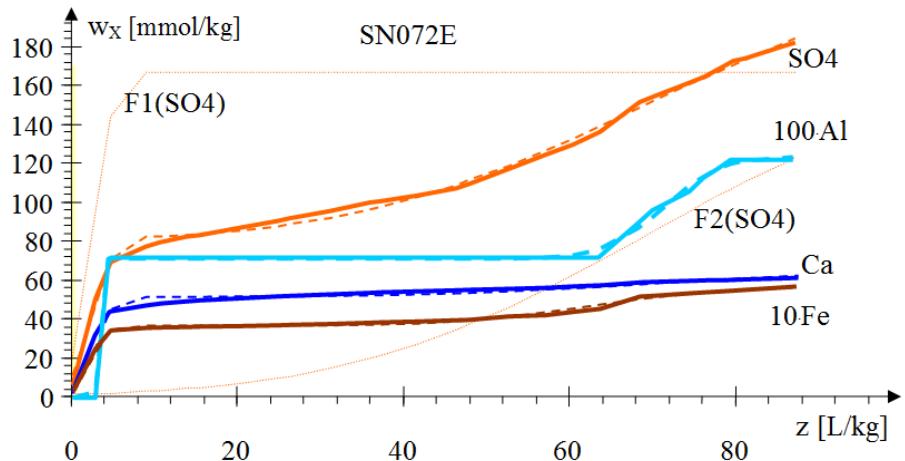
Stellvertretend werden hier die Elutionskurven von zwei Kippensanden mit hohen Gipsanteilen vorgestellt:

SN072E nachversauertes Material aus der Kippe Schlabendorf/N, Abb. 6.2-7

MEU3 gipsbeladenes Material aus der Kippe Meuro, Abb. 6.2-8

und deren Einordnung, Tab. 6.2-5.

Die Acidität wird vor dem Gips ausgetragen. Die nichtbekannten Bindungsformen des Aluminiums können sowohl mit der Eisenacidität als auch mit dem Gips in Lösung gehen. Die über die Elution mit der REV-Fluidzirkulationsanlage kumulativ ermittelten Beladungen w_X enthält Anlage **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.1.**



SN072E	σ_1	z_1	w_1	\pm	σ_2	z_2	w_2	\pm	WREV Anpass	Δz_1	Δz_2	R^2	KRT
30 Werte	1	L/kg	mmol/kg		1	L/kg	mmol/kg		mmol/kg		1	1	%
Fe	1,4	2,5	3,63	0,007	13,1	62,5	2,01	0,05	4,8	5,6	0,0	-7,0	0,993
Al	0,4	3,5	0,07	0,005	5,6	71,5	0,052	0	0,44	0,12	1,0	2,0	0,997
Ca	1,5	3,0	50,4	0,011	21,1	70	13	1,4	55	64	0,5	0,5	0,966
SO4	2,0	2,5	79,7	0,009	28,1	70	141	1,4	124	221	0,0	0,0	0,997
													1,1

Abb. 6.2-7: Anpassung der Elutionskurven des nachversauerten Materials SN072E aus der Kippe Schlabendorf/N. Die kumulierten Austräge von **Sulfat**, **Calcium**, **Eisen** und **Aluminium** sind fett und deren angepasste Verläufe gleichfarbig gestrichelt eingezeichnet. Die Anpassungsfunktionen F1 und F2 sind nur für **Sulfat** gleichfarbig gepunktet (nichtmaßstäblich) eingezeichnet. Die Ionenbilanzdifferenz lässt sich nicht erklären. Darunter die Anpassungsergebnisse mit den Durchbruchphasenverhältnissen z_i , den Austrägen w_i , und Varianzen, σ_i , sowie den gemessenen und angepassten Beladungen w_x , den zugehörigen Phasenverhältnisdifferenzen Δz_i und der Anpassungsgüte R^2 , KRT. Unsichere Werte ($\sigma > 50\%$, KRT $> 10\%$) rot.

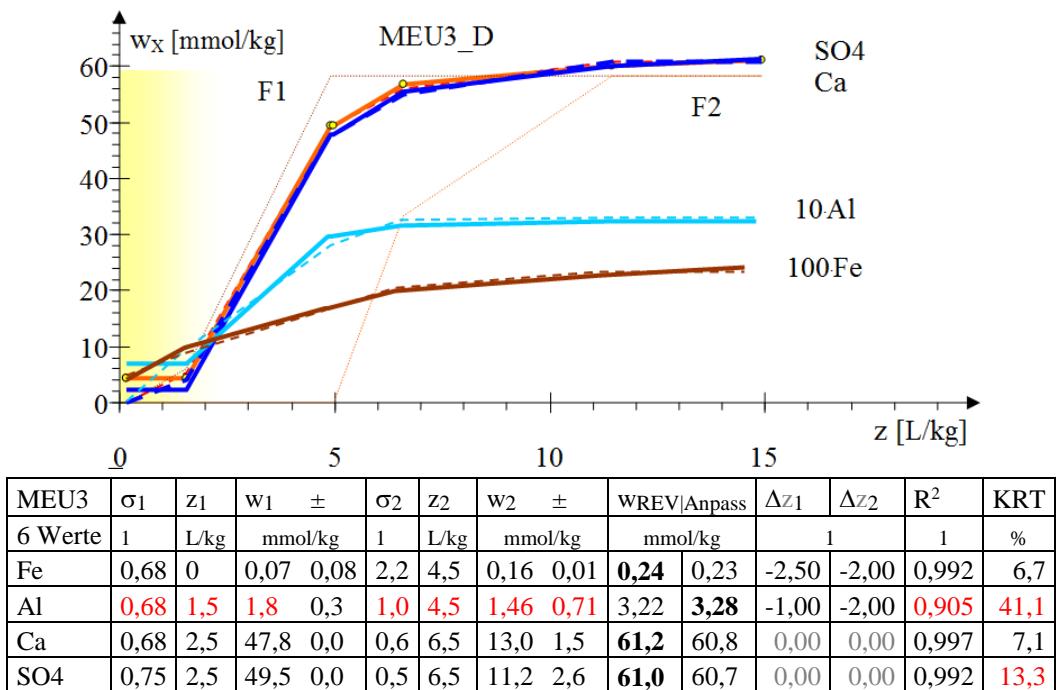


Abb. 6.2-8: Anpassung der Elutionskurven des schwach aluminiumversauerten, gipsbeladenen Materials MEU3 aus der Kippe Meuro. Die kumulierten Austräge von **Sulfat**, **Calcium**, **Eisen** und **Aluminium** sind fett und deren angepasste Verläufe gleichfarbig gestrichelt eingezeichnet. Die Anpassungsfunktionen F1 und F2 sind nur für **Sulfat** gleichfarbig gepunktet (nichtmaßstäblich) eingezeichnet. Darunter die Anpassungsergebnisse mit den Durchbruchphasenverhältnissen z_i , den Austrägen w_i , und Varianzen, σ_i , sowie den gemessenen und angepassten Beladungen w_x , den zugehörigen Phasenverhältnis-differenzen Δz_i und der Anpassungsgüte R^2 , KRT. Unsichere Werte ($\sigma > 50\%$, KRT $> 10\%$) rot. Darstellung wie in Abb. 6.2-7.

Tab. 6.2-5: Eigenschaften der eluierten Stoffe in SN072E und MEU3_D.

Materialeigenschaften	Bezeichnung	$w_{Fe}/w_{Al} > 0,5$	$(w_{Fe} + w_{Al})/w_{Ca} < 0,8$
		Gl.(6.2-2)	Gl.(6.2-1)
nachversauert, eisen- und gipsbeladen	SN072_E Abb. 6.2-7	45	0,09
aluminium- und gipsbeladen	MEU3_D Abb. 6.2-8	0,07	0,06

6.2.1.4 Zusammenhang zwischen den Beladungen mit Leitfähigkeitseinheiten und wasserlöslichen Ionen

Die in Pkt. 3.1.1 für Lösungen zusammengestellten Beziehungen zwischen Salzgehalt (Mineralisation) und elektrischer Leitfähigkeit lässt sich auch auf Beladungen mit wasserlöslichen Stoffen anwenden. Bei gipsbeladenen Materialien ($w_{Fe}/w_{Ca} < 0,2$) korrelierte die Leitfähigkeitsbeladung linear mit der Calcium- und Sulfatbeladung, Abb. 6.2-9. Für die diese Kippensande in der Lausitzer Bergbauregion konnten molare Leitfähigkeiten LF_{mol} [LFE/mmol] ermittelt werden, Tab. 6.2-6. Für die eisenbeladenen und meist auch stark sauren Eluate ließen sich dagegen nur versuchsspezifische Zusammenhänge ermitteln, Gl.(3.1-6) und Tab. 3.1-1. Unter der Annahme, dass die ermittelten molaren Leitfähigkeiten LF_{mol} sich auf andere Regionen übertragen lassen, können daraus vereinfachte Schnellverfahren zur Untersuchung größerer Probemengen nur auf Messung der elektrischen Leitfähigkeit entwickelt werden.

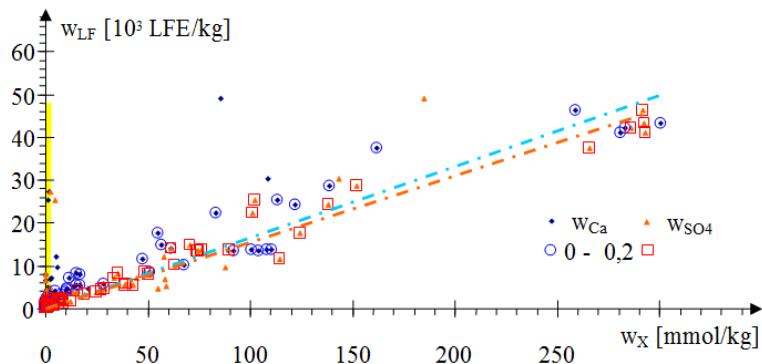


Abb. 6.2-9: Zusammenhang zwischen den Beladungen der untersuchten Materialien mit wasserlöslichen Ionen $X = \{\text{Ca, SO}_4\}$ und der Beladung mit Leitfähigkeitseinheiten. Diejenigen Materialien, deren lösliches Eisen/Calciumverhältnis unter 0,2 liegt wurden umrandet und mit der zugehörigen Trendlinie eingezzeichnet. Der durch die gelbe Linie markierte sehr niedrige Beladungsbereich wurde in der Statistik nicht berücksichtigt.

Tab. 6.2-6: Statistische Auswertung der 59 überwiegend gipsbeladenen Materialien ($w_{\text{Fe}}/w_{\text{Ca}} < 0,2$) über Trendlinien und der mittleren Quotienten. Für letztere wurde ein unterer Schwellwert für nicht zu berücksichtigende Daten eingeführt ($w_{\text{Ca}, \text{SO}_4} > 4 \text{ mmol/kg}$). Die rot markierten Zusammenhänge sind nicht signifikant.

X	wLF/wX	R ²	Schwelle mmol/kg	Anzahl 1	wLF/wX ± σ
	LFmol[LFE/mmol]	1			LFmol[LFE/mmol]
	Trendlinien				Statistik der Quotienten
SO ₄	155	0,961	4	37	184 ± 47
Ca	167	0,912	3	36	307 ± 178
Mg			0	59	34171 ± 46409
Fe	5725	-0,270			

6.2.2 Orientierende Ermittlung der Lösekinetik über den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der kontinuierlichen Elution

Im Rahmen der Untersuchungen im Schlabendorfer Raum (Pkt. 1.3.2) wurden 26 kontinuierliche Elutionen mit aus Bohrkernen entnommenen überwiegend gipsbeladenen Kippensanden durchgeführt. Aus den ermittelten Minerallösungsgeschwindigkeiten Gl.(3.4-8) wurden auf die Probemasse bezogene Stoffübergangskoeffizient β_m in Abhängigkeit vom Stoffaustrag berechnet, Gl.(2.6-87) in Pkt. 2.6.4.1. In dem verwendeten Reynoldszahlbereich konnte allen Versuchsansätzen der gleiche mittlere Stoffübergangskoeffizient $\beta = 0,011 \text{ m/h}$ zugeordnet werden und Änderungen auf die abnehmende reaktive Mineraloberfläche bezogen werden, Abb. 6.2-10. In Abhängigkeit vom Stoffaustrag wurde die Oberflächenfunktion F_O Gl.(2.6-108) konstruiert, Gl.(2.6-88).

Die löslichen Mineralphasen kommen größtenteils als Partikel im Korngerüst, als Auflage auf den gerüstbildenden Körnern oder im Porengel eingebettet vor. Unter Annahme homogener Partikelgrößen wurde diesen ein fiktiver Äquivalentdurchmesser am Elutionsbeginn ($d_w [\mu\text{m}]$) zugewiesen. Sofern Calcium und Sulfat den Stoffaustrag dominieren wird von Gipspartikeln ausgegangen. Die Berechnung der fiktiven Gipspartikel kann wahlweise auf die Sulfat- oder die Calciumbeladung bezogen werden.

Daraus ergeben sich zwei verschiedene Angaben. Der Zusammenhang zwischen den aus der Elutionskinetik übertragenen spezifischen Oberflächen Gl.(2.6-102), bzw. deren Logarithmus und den verbliebenem aus Leitfähigkeitseinheiten umgerechneten Stoffestand (w_{Rest}) wurde durch Polynome 3. bis 5. Grades Gl.(8.5-1), approximiert, Abb. 6.2-10. Durch die Normierung auf einen einheitlichen Stoffübergangskoeffizienten ($\beta = 0,011 \text{ m/h}$) weichen zwar die Absolutwerte der spezifischen reaktiven Oberfläche voneinander ab, deren Verläufe sind jedoch proportional zur Oberflächenfunktion F_O . Für neutrale, gipshaltige Materialien ergaben die auf Sulfat- und Calciumbasis berechneten fiktiven Partikeläquivalentdurchmesser am Anfang vergleichbare Werte. Für Eisen- und Aluminiumsulfate lassen sich keine repräsentative Minerale formulieren, (Tab. 6.2-7).

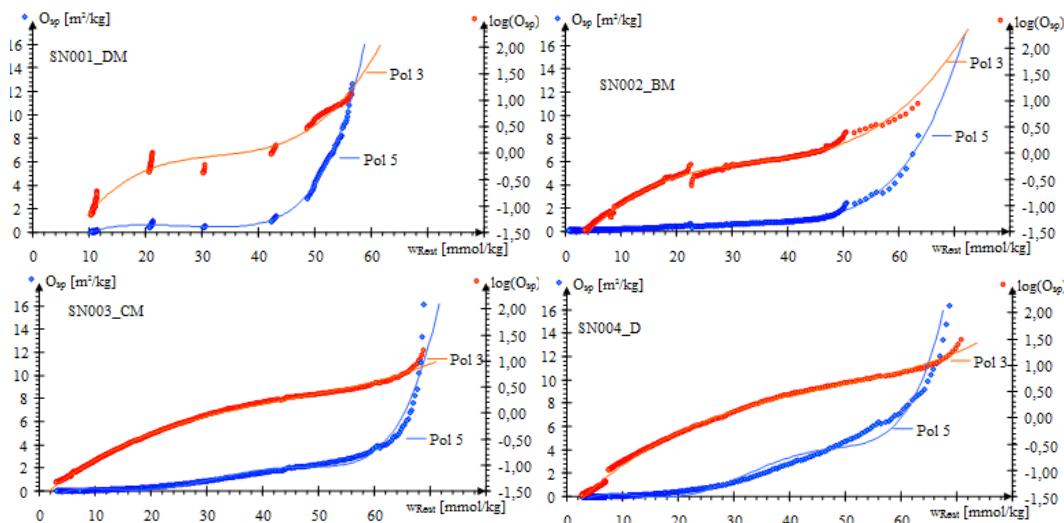


Abb. 6.2-10: Spezifische Phasengrenzflächen (Gips, SN001-004) in Abhängigkeit von den noch löslichen spezifischen elektrischen Leitfähigkeitseinheiten (blaue Punkte zu linker Achse) und deren Logarithmen (rote Punkte zu rechter Achse). Deren Verlauf ist jeweils durch die blaue, bzw. rote Linie (Polynom 3. und 5. Grades) approximiert.

Tab. 6.2-7: Zusammenstellung der Elutionsergebnisse mit den aus der Kinetik auf der Grundlage der löslichen Sulfat- und Calciumbeladung w_x ermittelten Gipspartikeldurchmessern. Niedrige pH-Werte und damit verbundene hohen Eisen- und Aluminiumbeladungen verletzen die der Berechnung der Kordurchmesser zu Grunde gelegten Annahmen, was sich in erheblichen Differenzen zwischen Sulfat- und Calciumbeladungen äußert (rot). Die Ergebnisse für die Profilgrube Schlabendorf/N sind bereits in Tab. 6.2-2 und Tab. 6.2-3 dokumentiert.

Versuche	LF0	pH	LFAustrag	SO ₄	Ca	Mg	Fe	Al	dw,Gips	
									nach SO ₄	nach Ca
	μS/cm	1	LFE/kg		mmol/kg					μm
SEES01	1476	7,47	1176	8,9	7,9	2,0	0,0	0,0	0,27	0,21
SEES02	1749	8,00	4899	29,0	22,9	2,3	0,0	0,0	0,32	0,20
SEES04	2101	7,11	2775	10,7	12,9	1,4	0,0	0,0	1,57	2,26
SEES05	2098	7,11	2435	14,5	14,8	1,6	0,0	0,0	1,93	2,01
SEES06	2149	6,78	3354	16,4	16,8	2,2	0,0	0,0	0,54	0,57
SEES07	2197	3,21	3152	24,7	9,5	0,9	0,1	0,4	10,42	1,54
SEES08	1883	3,74	2234	17,6	7,3	0,7	0,0	0,4	9,07	1,57

Versuche	LF0	pH	LFAustrag	SO ₄	Ca	Mg	Fe	Al	d _w ,Gips	
									nach SO ₄	nach Ca
	μS/cm	1	LFE/kg	mmol/kg				μm		
SEES09	3159	2,87	6716	43,7	24,1	1,3	2,8	1,7	11,62	3,54
SEES10	2062	6,27	1930	10,1	8,2	1,7	0,0	0,0	4,13	2,70
SEES11	1876	7,39	3232	15,4	13,7	3,1	0,0	0,0	1,37	1,09
SEES12	1779	7,47	8267	5,0	5,2	0,9	0,0	0,0	0,13	0,15
SEES13	1552	6,24	3013							
SEES14	1408	5,07	1261	7,0	5,3	0,8	0,0	0,0	1,27	0,74
SEES15	1519	6,58	1371	6,4	6,7	0,0	0,0	0,0	0,91	1,01
SEES16	3635	3,08	6523	41,4	1,7	0,1	0,3	6,2	18,31	0,03
SEES17	5557	2,54	13645	99,2	7,2	0,0	11,2	11,2	124	0,65
SEES18	2666	3,01	4435	23,6			0,2	2,6	4,64	
SEES19	1644	6,23	2478	14,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,74	
SEES20	1856	2,92	2937	11,7			0,2	2,0	23	
SEES21	2362	3,25	4328	24,0			0,0	0,6	1,11	
SEES22	3685	2,78	7889	40,4			0,4	3,1	8,46	
SEES23	2818	2,89	5130	31,1			0,1	2,1	5,02	
SEES24	1970	4,69	3056	15,4	11,4	0,4	0,0	0,0	0,35	0,19
SEES25	3888	2,29	8695	26,4	9,1	0,3	1,9	3,9	9,73	1,14
SEES26	2971	2,77	4221	16,3	6,6	0,1	0,3	2,4	3,46	0,56
SEES27	5075	2,39	9432	33,9	12,8	0,2	7,4	0,9	6,45	0,92

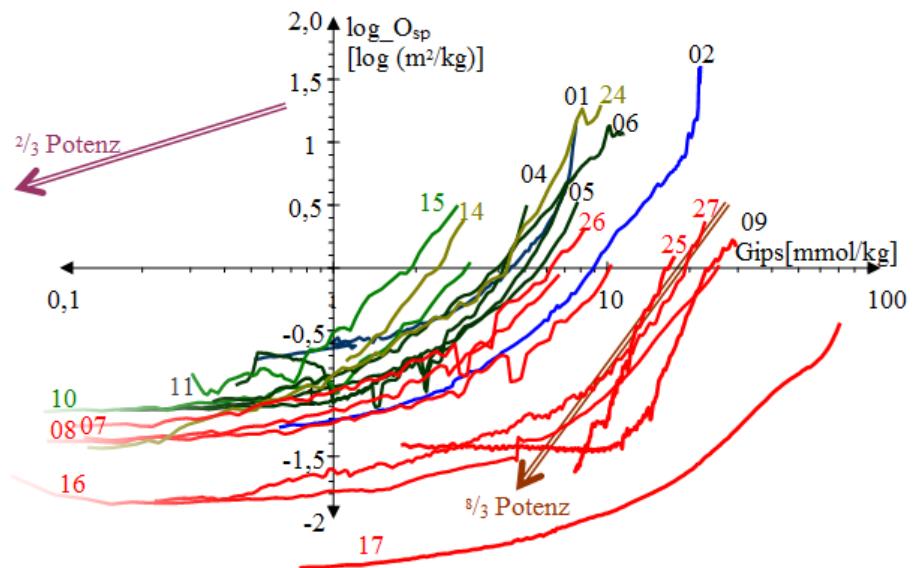


Abb. 6.2-11: Kurvenschar der Zusammenhänge zwischen der kalkulierten reaktiven Gipsoberfläche und dem Gipsgehalt des jeweiligen Kippenmaterials aus Seese/Ost in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Kurven sind farblich entsprechend der pH-Werte in Tab. 6.2-7 markiert.

Der Verlauf der spezifischen Oberfläche nach dem restlichen Partikelgehalt lässt möglicherweise Rückschlüsse auf deren Kornverteilung zu, Abb. 6.2-11. Mit Beginn der Elution nimmt die reaktive Oberfläche etwa in der Potenz $\frac{8}{3}$ ab, ein Zeichen für feinkörnige Verteilung. Danach nähert sich diese einem konstant niedrigem Niveau, was mit Wechselwirkungen am Porengel zusammenhängen kann. Die

Kornschrumpfung von homogenen Partikelkollektiven (2/3-Potenz) Gl.(2.6-108) ist nicht zu erkennen. Die Verläufe der stark sauren Materialien sind teilweise auf der Gipsachse verschoben. Das verweist auf den hier ungültigen Bezug auf Gips. Bezüge zu löslichen Eisen- und Aluminiummineralen lassen sich auf der vorliegenden Datengrundlage nicht herstellen.

Alternativ kann F_O durch lineare oder exponentielle Polynomansätze Gl.(8.5-1) nach Pkt. 2.6.4.5 approximiert werden. Die angepassten Funktionen beschreiben zwar den Verlauf von F_O relativ genau, aber die ungünstigen Anpassungskriterien KRT lassen aus diesen Versuchsergebnissen keine weiteren Informationen, wie Partikelgrößenverteilungen zu. Mit einer präzisierten Versuchsmethodik sollte das möglich werden.

Tab. 6.2-8: Lineare (lin) und logarithmische (log) Polynomansätze für die Oberflächen-Volumen-Funktion F_O eines neutralen (SEES01) und eines stark sauren Kippenmaterials (SEES17) mit den Regressionskoeffizienten R^2 und den Anpassungskriterien KRT. Konstantensätze mit **KRT > 15 %** sind rot markiert (Alle Daten in Anlage 1).

SEES	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	R ²	KRT
01	0	0,0105	0,0109				0,989	39,8%
01 lin	0	0,1016	0,0027	0,0001655			0,991	26,1%
01 lin	0	0,0296	0,0156	-0,0004647	9,092E-06		0,992	44,7%
01 lin	0	0,3724	-0,0834	0,0079180	-0,000265	3,0595E-06	0,998	5,4%
01 log	-0,8214	0,2359					0,974	1,7%
01 log	-0,6892	0,1069	0,0193				0,990	9,2%
01 log	-0,8147	0,2991	-0,0481	0,00642577			0,994	12,0%
01 log	-0,6668	-0,0080	0,1326	-0,0325201	0,00275		0,997	142,7%
01 log	-0,8877	0,5803	-0,3683	0,14531139	-0,0249	0,001547	0,999	10,4%
17 lin	0,0000	0,1819	-0,0005	0,01334564			0,989	671,2%
17 lin	0	0,0838	0,1173	-0,0244457	0,0035		0,990	26,2%
17 log	-1,2431	0,5403	-0,0530	0,002263			0,999	7,8%
17 log	-1,2333	0,4998	-0,0180	-0,0075822	0,000857		0,999	28,9%
17 lin	0	0,4814	-0,6415	0,40268537	-0,08797	0,0066	0,999	2,6%
17 lin	0	0,1819	-0,0005	0,01334564			0,989	671%
17 log	-1,2431	0,5403	-0,0530	0,002263			0,999	7,8%

6.2.3 Korngrößenveränderungen (Siebungen)

Wenn die das Korngefüge mechanisch stabilisierenden wasserlöslichen *Kittsubstanzen* mit Sickerwasser oder aufsteigendem Grundwasser ausgetragen worden sind, verliert dieses an Stabilität und begünstigt das gefürchtete Setzungsfließen. Die Auswirkung auf die Kornverteilung zeigten zwei Untersuchungen an der REV-Fluidzirkulationsanlage die nach der Elution eine geringfügig kleinere Verteilung aufwiesen.

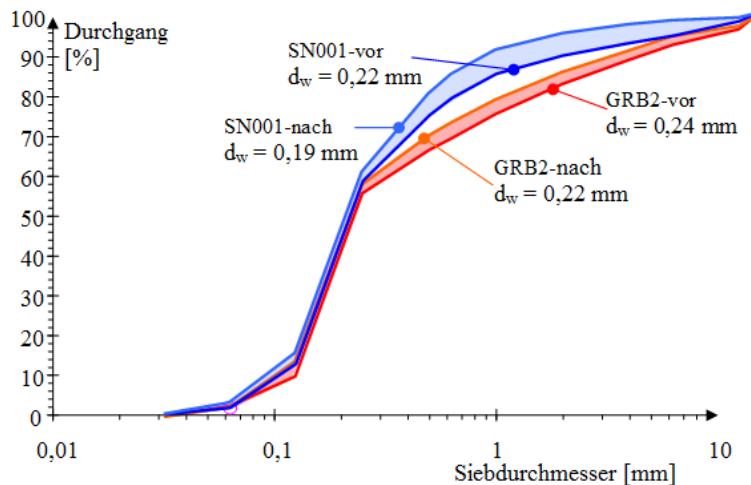


Abb. 6.2-12: Kornverteilungskurven der Kippensande SN001 und GRB2, jeweils vor und nach der Elution wasserlöslicher Pyritverwitterungsprodukte in der REV-Fluidzirkulationsanlage mit deren Äquivalentdurchmessern d_w . Die Elutionsdifferenzen sind farblich hervorgehoben. (SCHÖPKE* 2002a).

6.2.4 Verwitterung von Restpyrit

Im Anschluss an die Elutionen von Kippenmaterialien in der REV-Fluidzirkulationsanlage wurden einige Versuche zur Beobachtung von Verwitterungsprozessen länger betrieben, wobei die Detektion über die elektrische Leitfähigkeit durch die Diffusion von Kaliumchlorid aus den pH- und Redoxelektroden gestört wurde. Die Auswertung stützt sich alternativ auf die wenigen Sulfatanalysen.

Mit dem während der Lagerung versauerten Materialgemisch MIX_1 aus den Bohrkernen 9-10 m und 11-12 m u.G. der Bohrung SGM1 (Schlabendorf/N, Pkt. 1.3.2) wurden Elutionsversuche unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Die Unterschiede zwischen gestört eingefüllten und aus den Linern ausgestochenen Proben, sowie zwischen den Temperaturen von 10°C und 20°C verschwanden im Fehlerbereich.

Nach Austrag der wasserlöslichen Stoffe verwitterte der noch vorhandene Restpyrit und ließ die Sulfatkonzentrationen langsam ansteigen, Abb. 6.2-13. Der weitgehend lineare Sulfatanstieg als Reaktionsgeschwindigkeit (r_{SO_4} [mmol/(kg·d)]) und die restschwefelbezogene Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ($k_{app,Pr}$ [1/d], Gl.(2.7-19)) streuten trotz guter Durchmischung um 30 % (Stichprobenfehler), Tab. 6.2-9. Es liegen noch zahlreiche weitere Verwitterungsdaten vor, aus denen sich aber kein systematischer Zusammenhang ermitteln lässt.

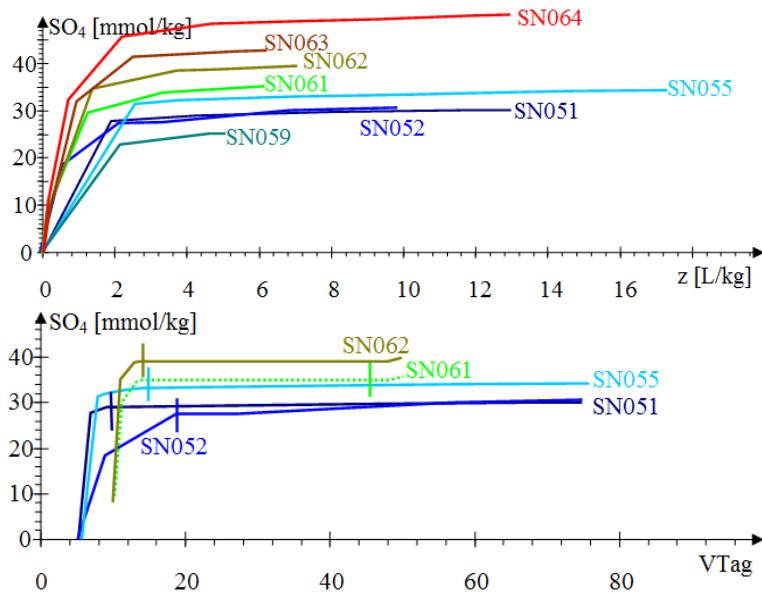


Abb. 6.2-13: Kumulierte Sulfatausträge aus dem Material MIX_1 in Abhängigkeit vom ausgetauschten Phasenverhältnis z (oben) und in Abhängigkeit von der Versuchszeit (unten). Das postulierte Austragsende mit dominierender Verwitterung ist durch einen gleichfarbigen Strich markiert.

Tab. 6.2-9: Kumulierte Stoffausträge der Parallelversuche mit dem Material MIX_1, sowie die orientierende Oxidationskinetik des Restpyrits.

Versuch	VTag	z L/kg	LF LFE	SO ₄	-NP	Al	Ca	Mg	PQ	r_{SO_4}	$k_{app, Pr}$
										mmol/(kg·d)	1/d
SN051	75	13	5573	30,1	32,1	5,3	10,5	0,16	1,07	0,018	0,0152
SN052	75	10	6440	30,4	33,0	5,9	11,4	0,13	1,09	0,056	0,0178
SN055	76	18	10380	34,2	42,4	7,3	12,0	0,23	1,24	0,016	0,0164
SN059	20	6	3826	25,0	34,0	7,0	9,8	0,05	1,36		
SN061	52	7	6425	34,1	45,4	8,7	14,7	0,17	1,33	0,036	0,0270
SN062	52	8	6524	39,6	34,2	5,5	15,1	0,23	0,86	0,021	0,0276
SN063	52	7	5645	42,7	32,2	6,0	16,7	0,20	0,75		
SN064	112	14	8045	50,4	49,3	8,8	16,6	0,31	0,98		
Mittel			7068	36,1	38,1	6,9	13,4	0,19	1,08		0,021
σ			2288	8,0	7,2	1,5	2,8	0,08	0,21		0,006
$\sigma [\%]$			32%	22%	19%	21%	21%	41%	20%		29%

Versuche zur Oxidation von Pyrit durch 20 mmol/L bzw. 40 mmol/L FeCl₃-Lösungen, Gl.(2.2-35) wurden durch Korrosion der Edelstahlprobenbehälter verfälscht, (DGFZ/BTUC 2000). Die orientierenden Versuche zur Pyritoxidation mit Nitrat und dem Übergang von saurem Sickerwasser zu anoxischem Grundwasser-AMD waren nur für Versuchsplanungen verwendbar.

6.3 Säure-Base-Verhalten der Feststoffmatrix von Grundwasserleitern

6.3.1 Untersuchungsumfang

pH-abhängige Wechselwirkungen zwischen Porenlösung und dem die Feststoffphase auskleidenden Porengel wurden in der REV-Fluidzirkulationsanlage unter definierten Strömungsverhältnissen in folgenden Versuchen untersucht:

- Erste REV-Titrationen mit Materialien aus den Kippen Schlabendorf/N (**SN***) und Seese/Ost (**SEES***, Pkt. 1.3.2).
- Untersuchungen mit Proben aus den GWL um den Senftenberger See (**BM***) und der Entwicklung der Elutionstitration in der REV-Fluidzirkulationsanlage im angrenzenden Phasengleichgewicht (Pkt. 1.3.4).
- Untersuchungen mit Materialien aus dem Tagebau Spreetal Nordost, die in der Versuchsanlage einer Passiven Reaktiven Wand der BUL-Sachsen eingesetzt wurden (Pkt. 1.3.6.2, *Grabenreaktor* Abb. 1.3-8, REGEL & SCHÖPKE* 2001).
 - Aus deren ungesättigten und nicht beeinflussten Bereichen stammen die Materialien **Bull02/3** (Versuchsplanung mit Schnelltitrationskurven). Da der Versuch Bull02 durch Feststoffaustausch am Versuchsbeginn kein Ergebnis brachte, wurde dieser mit den gleichen Materialien als Versuch **Bull03** wiederholt (Pkt. 1.3.6.2).
 - Mit dem Versuch **Bull05** wurde, aufbauend auf Bull04, über Pkt. 6.3.6 die Mobilisierung von Fest- und Huminstoffen untersucht.
- Unter Luftzutritt gelagerte Proben aus den Grundwasserleitern um den Senftenberger See (KOCH et al. 2006) wurden unter der Bezeichnung **BULL04** alkalisch eluiert.
- Eine Materialprobe aus dem Anstrom an die Passive Reaktive Wand am Skadodamm (MLP-AN2, Mix 13,1-16,1m) als Begleitung zum Demonstrationsversuch zur Anwendung Passiver Reaktiver Wände am Skadodamm (Pkt. 1.3.6.3, SCHÖPKE et al. 2007).
 - Untersuchung der Huminstoffmobilisierung mit dem Versuch **Skad01**, Pkt. 6.3.6.
 - Säulenversuche mit alkalischen Asche- und Calciumhydroxidlösungen **SKAD02/03_QR** zur Huminstoff- und Tonmineralmobilisierung.

Orientierende Schnelltitrationen dienten der Versuchsplanung, Pkt. 3.2.3. Das anoxische Grundwassermilieu mit hohen Eisen(II)konzentrationen ließ sich im Laborversuch nicht reproduzieren und wurde durch Calciumsulfatlösungen simuliert. Dazu wurde ein gipsgesättigtes Wasser mit entionisiertem Wasser 1:1 verdünnt und als 50 % *gipsgesättigt* bezeichnet. Die entwickelten Interpretationen und Modellansätze sind noch erweiterungsbedürftige Arbeitshypothesen.

6.3.2 Titrationen in der REV-Fluidzirkulationsanlage

Die Titration einer durchströmten Filterschicht kann nach dem Versuchsprogramm Pkt. 3.4.5 auf zwei Wegen mit der REV-Fluidzirkulationsanlage durchgeführt werden:

- Verwendung einer speziell konfigurierten Maßlösung bei der kontinuierlichen Elution der Probe (Abb. 3.4-2 d)

und/oder kombiniert mit der

- aufeinander folgenden Einmischung dieser Maßlösung im Außenkreislauf (Abb. 3.4-2 e) bis zum eingestellten Gleichgewicht, aus deren Folge die Titrationskurve konstruiert wird.

Dabei stellt bereits die initiale Gleichgewichtseinstellung mit entionisiertem Wasser (Abb. 3.4-2 a, b) mit dem Übergang wasserlöslicher Bestandteile und Acidität in die Kreislauflösung einen ersten Titrationsschritt dar, Abb. 6.3-1 [S]->[H₂O]. Das sich eingestellte Lösungs/Feststoffgleichgewicht wird als Titrationskurve in Abhängigkeit von der Aciditätsbilanz dargestellt, Gl.(3.4-14). Dieser Prozess kann durch mehrfache Kreislaufphasen ([P]) zur Gleichgewichtseinstellung unterbrochen werden. Die Phasen der Gleichgewichtseinstellungen lassen sich über die Verfolgung der pH-Entwicklung und der Wahl von Maßlösung und Teilaustauschraten α frei wählen. Die während des Teilaustausches erhaltenen Mischproben stehen dabei nicht im Gleichgewicht mit dem eingesetzten Material.

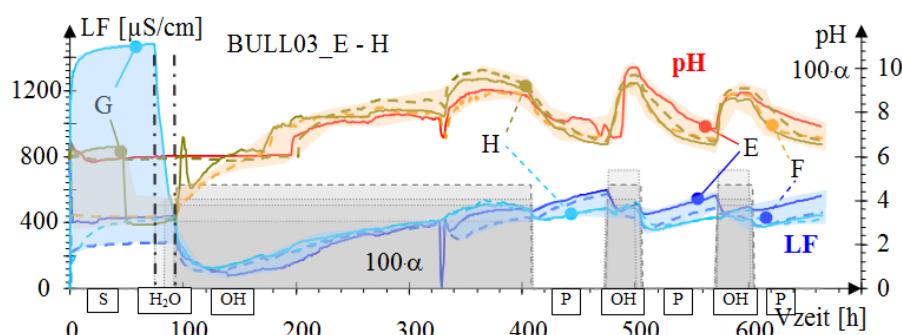


Abb. 6.3-1: Übereinandergelegte Verläufe von elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert und Teilaustauschrate α (graue Flächen) der parallel durchgeföhrten kontinuierlichen Elutionstitrationen mit Materialien aus der Versuchsanlage der BUL-Sachsen (Haufwerk BULL03, Pkt. 1.3.6.2). Es beginnt mit der Einstellung des Startgleichgewichtes [S], anschließender Wassерelution [H₂O] und sich im Wechsel anschließenden Teilaustauschphasen mit Natronlauge [OH] und Kreislauf(pausen)-phasen [P].

Es können auch über aufeinander folgende Einmischungen von Maßlösungen im Außenkreislauf diskontinuierlich Gleichgewichtszustände eingestellt werden, Abb. 6.3-2. Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung wird dabei über die Elektroden im Kreislauf verfolgt. Dabei ist zu beachten, dass die Maßlösungen in ihrer Zusammensetzung von denen der Kreislauflösung abweichen. Zur Vermeidung zu starker Milieuwechseln (Milieuschock) sind die Maßlösungen zunächst im Teilaustausch und erst später im vollen Außenkreislauf einzumischen, Abb. 3.4-5 Nr.2. Stabile Gleichgewichtszustände lassen sich auch bei langen Versuchszeiten selten erreichen. Das betrifft vor allem vormals anoxische Materialien, die mit sauerstoffhaltigen

Lösungen behandelt werden. Ab $\text{pH} > 8$ wurde eine verzögerte Einstellungskinetik beobachtet. Eine hohe Calciumsulfatkonzentration im Kreislauf erhöht die Pufferkapazität des Materials geringfügig.

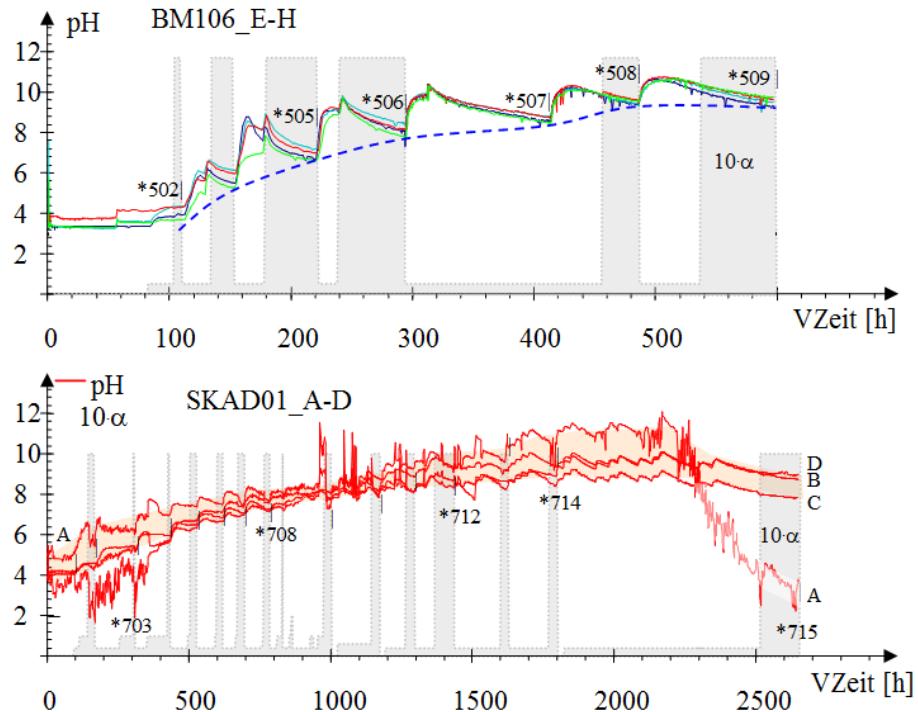


Abb. 6.3-2: Oben: pH-Verläufe bei der Basentitration von Proben aus dem südlichen Grundwasserleiter des Senftenberger Sees. Unten: Material aus dem Skadodamm. Parallelversuche in den Zellen E bis H, bzw. A bis D in verschiedenen Calciumsulfat-milieus. Lösungswechsel als "||" gekennzeichnet mit der zugehörigen Proben *Nr. Die Teilaustauschrate α ist als graue Fläche im Hintergrund als 10α der pH-Skala zugeordnet. Der pH-Verlauf der Zelle A am Versuchsende ist nicht nachvollziehbar.

6.3.3 Aciditätsbilanzen verschiedener Titrationsmethoden

In der Aciditätsbilanz Gl.(3.4-14) erscheint der Austrag von Pufferung als negativer Titer ΔNP , der im Becherglas mittels Säure generiert wird. REV- und Schnelltitrationen werden dadurch vergleichbar. Die Schnelltitrationskurven von Material aus dem Tagebau Spreetal/NO (BULL*) verlaufen unspezifisch. Bei den zugehörigen Fluidzirkulationstitraten deutet sich dagegen eine schwache Pufferung um $\text{pH} = 7,5$ und ein Umschlag oberhalb von $\text{pH} = 8,2$ an. Für flache Kurvenverläufe lassen sich keine exakten Titer festlegen, Abb. 6.3-3 links.

Gegenüber der Acidität um $\Delta\text{NP} \approx 7 \text{ mmol/kg}$ der Schnelltitration BULL03 wird im zugehörigen langsameren Fluidzirkulationsversuch mehr Lauge abgepuffert. Die mit Asche- und Calciumhydroxidlösung betriebene Filtersäulenkombination Skad02_QR zeigte einen scharfen Umschlag. Die pH-abhängigen elektrischen Leitfähigkeiten werden anscheinend hauptsächlich durch die hohen Äquivalentleitfähigkeiten der H^+ und OH^- -Ionen verursacht, Abb. 6.3-3 rechts für BULL03.

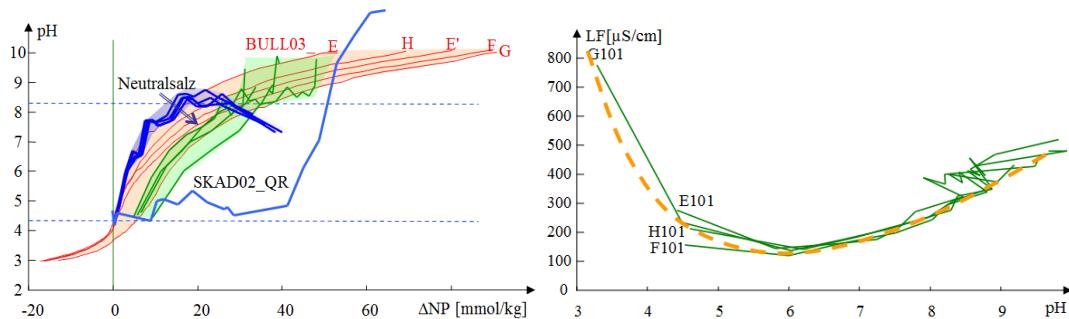


Abb. 6.3-3: Links: Kontinuierliche Titrationen mit negativem Säure- und positivem Laugeast der in BULL03 (grün), Skad01 (blau) und dem Säulenversuch Skad02_QR (hellblau) eingesetzten Materialien. Der Unterschied zwischen der Doppelbestimmung E-E' unterstreicht den orientierenden Charakter der angewandten Methoden, einschließlich der kontinuierlichen Titration. BULL03 und SKAD01. H -> E wurden in unterschiedlich konzentrierten CaSO_4 -Lösungen durchgeführt. Während längerer Kreislaufphasen kann der pH-Wert durch langsame Einstellungskinetik unter den vorangegangenen Wert absinken. Rechts: Elektrische Leitfähigkeit der Eluate des Versuches BULL03 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Tendenz ist gelb gestrichelt eingezeichnet.

Die Pufferkapazitäten der GWL-Materialien können auch innerhalb einer Region stark variieren, Abb. 6.3-4 und Abb. 6.3-5 links oben als Beispiel.

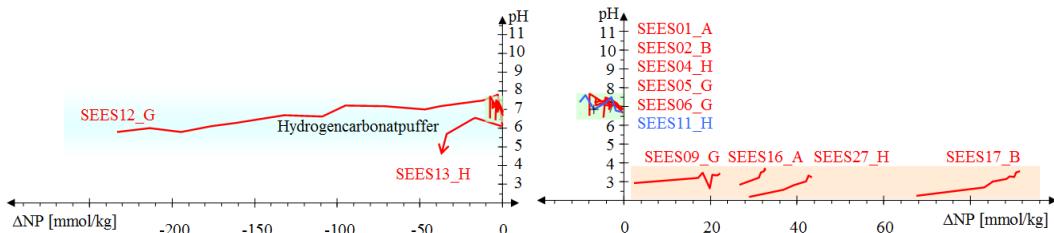


Abb. 6.3-4: Titrationskurven von Materialien der Kippe Seese/Ost. Die calcithaltigen Materialien wurden mit Säure titriert (links). Die Probe SEES12 war stark gepuffert im Gegensatz zu SEES13. Aus den Proben rechts wurde bei der Elution Pufferkapazität ausgetragen, bzw. bei SEES11 Natronlauge zugeführt. Die in der rot unterlegten Fläche liegenden Materialien blieben im sauren Bereich.

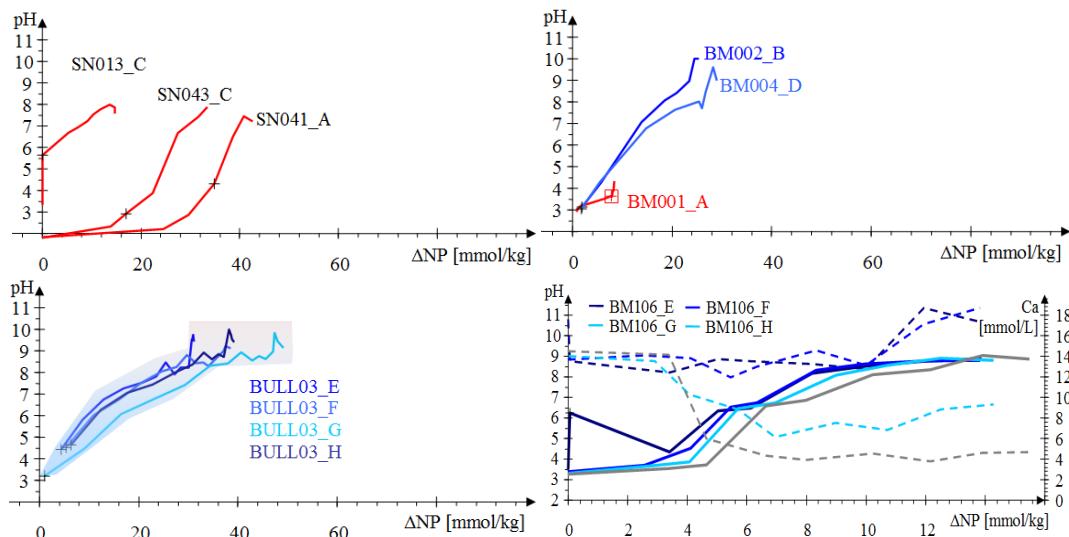


Abb. 6.3-5: Titrationskurven aus Fluidzirkulationsversuchen verschiedener Kippensedimente. Bis zum "+" wurde der Aciditätsaustausch bei der Elution bilanziert und anschließend Natronlauge zugegeben. Links oben: Versauerte Kippensedimente Schlabendorf/N, oben rechts: GWL am Senftenberger See. Unten: Titration in calciumsulfatmilieus: Material aus Spreetal/NO (links) und rechts: B9 am Senftenberger See in verschiedenen Calciumsulfatmilieus (gestrichelt).

6.3.4 Wechselwirkung von Kippenmaterialien mit alkalischem Zufluss in Filtersäulen- und REV-Versuchen

Mit den in Begleitung des Demonstrationsversuches zur Anwendung Passiver Reaktiver Wände durchgeführten Laborfilterversuchen SKAD02 und SKAD03 wurde das Verhalten des Kippenmaterials beim Einströmen stark alkalischen Wassers untersucht.

Versuchsabläufe:

- Einarbeitung der jeweiligen Kippensandprobe mit 50% gipsgesättigtem Wasser,
- Betrieb mit *Lauge* bis zum alkalischen Durchbruch.
- SKAD02: Zugabe von *Aschwasser*, d.h. Klarwasser einer sedimentierten Kraftwerksaschesuspension. Die Aschwasserbeschaffenheit ließ sich nicht reproduzierbar herstellen.
- SKAD03: Das *Aschwasser* wurde zur besseren Reproduzierbarkeit durch eine gesättigte Calciumhydroxidlösung ausgetauscht.
- Weiterführung des Versuches zur Induzierung von mikrobiellen Sulfatreduzierungsprozessen.
- Nach Neutralisation (HCl) des Materials, Zugabe verschiedener Substrate (Methanol, Glycerin) und Nährstoffe, dokumentiert in SCHÖPKE et al. (2007).
- SKAD03 verwendete dabei Grundwasser aus dem Südstrom des Senftenberger Sees, das sich in Bierfässern unter Ar/CO₂-Schutzgas (Schweißgas) stabilisieren ließ.

Die Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit im Versuch SKAD02 wurden durch die Erneuerung der Zulauflösung hervorgerufen, Abb. 6.3-6. Es gelang nicht, Asche- oder Kalkwasser mit reproduzierbarer und zeitlich stabiler Beschaffenheit herzustellen. Dadurch blieben die Leitfähigkeitssprünge im Ablauf unvermeidlich.

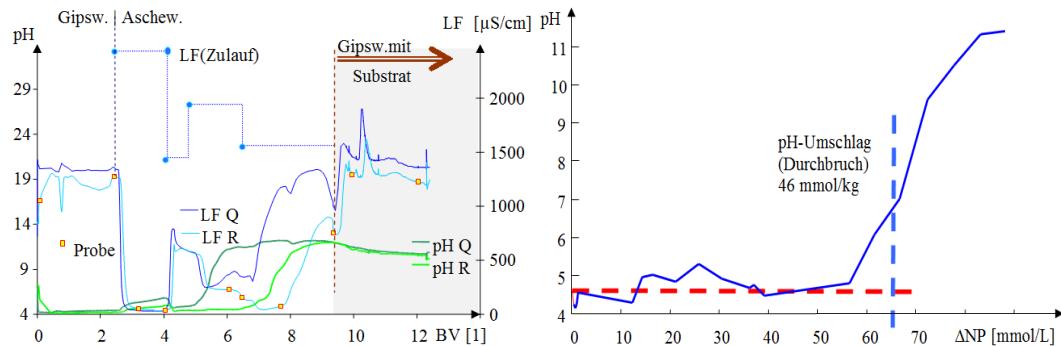


Abb. 6.3-6: Links: Verlauf von pH und elektrischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit der durchflossenen Bettvolumen (BV) während des Säulenfilterversuches SKAD02 mit alkalischem Zulauf (Aschewasser). Rechts: Konstruierte Titrationskurve des eingesetzten Kippenmaterials. Die Aufnahmekapazität von 65 mmol/L OH⁻ bezogen auf das Bettvolumen entsprechen bei einer Schüttddichte von 1,4 kg/dm³ einer Basenkapazität von ca. 46 mmol/kg und ist um ein mehrfaches höher als in den Batchtitrationen.

Nach Beginn der Aschewasserdurchleitung sank im Versuch SKAD02 die elektrische Leitfähigkeit vorübergehend bis auf 30 µS/cm ab, was möglicherweise mit dem Hydroxylionenverbrauch bei der Alkalisierung der Kieselsäureoberflächen zusammenhängt (s. auch Abb. 6.3-3 rechts). Nach dem pH-Umschlag um ca. 46 mmol/kg bei noch niedrigerer elektrischer Leitfähigkeit wurden erneut ca. 30 % Hydroxylionen bis zum stark alkalischen Milieu verbraucht, was auf irreversible Silikatbildungsreaktionen hinweist.

Mit dem Versuch SKAD03 wurden die Ergebnisse des Versuches SKAD02 präzisiert. Die hier betrachtete Alkalisierung des Materials wird bis zu den Proben R946 und Q949 (VTag=119, bzw. 2856 h, z = 11 L/kg) ausgewertet. Der in vorangegangenen Versuchen während der Alkalisierung beobachtete Feststoffaustrag (kum. Abf.) wurde quantitativ erfasst und betrug insgesamt 4,43 g/kg (s. Pkt. 6.3.5). Über die Anpassung der Versuchsergebnisse an eine Oberflächenphase (PHREEQC) wurde die Oberflächenkonfiguration SkadoA ermittelt, die nur für hohe pH-Werte mit (wahrscheinlich) Silikatreaktionen gültig ist, Tab. 2.5-1.

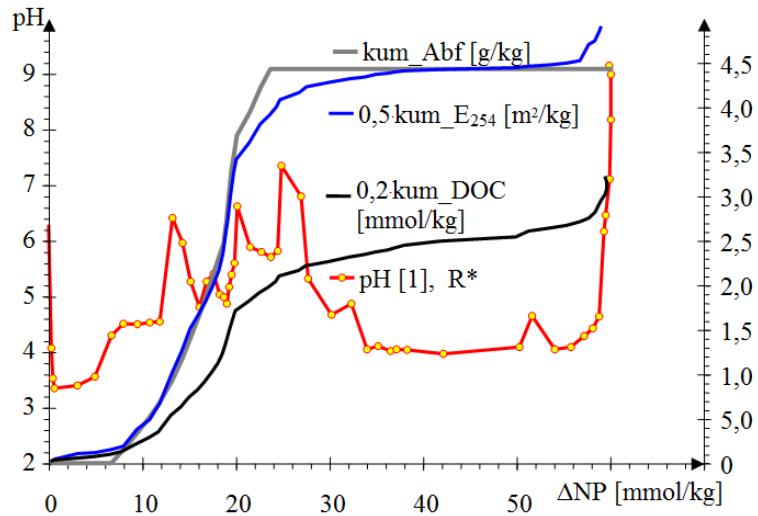


Abb. 6.3-7: Verläufe des pH-Wertes und der kumulierten Austräge von Abfiltrierbaren Stoffen, E_{254} und des DOC (rechte Achse, skaliert) aus der Säulenkombination SKAD03_QR während der Zugabe der Laugen. Die entnommenen Proben kennzeichnen die rot umrandeten gelben Kreise. Die Unstetigkeiten im pH-Verlauf werden einerseits auf den nicht ganz ungestörten Betriebsablauf und andererseits auf kinetische Verzögerungen bei der Mobilisierung von Tonmineralien und Huminstoffen zurückgeführt. Der Umschlag erfolgte erst nach 60 mmol/kg. Die an den Säulenabläufen gemessenen pH-Werte in den Filterschichten stehen nicht im Gleichgewicht mit den Filterschichten, die durch alkalische Fronten durchlaufen wurden. Es besteht damit keine kausale Beziehung zwischen den Ablauf-pH-Werten und dem Stoffaustrag.

6.3.5 Kolloidaler Austrag von Tonmineralen und Huminstoffen

6.3.5.1 Arbeitshypothese zur Mobilisierung von Stoffen aus dem Porengel bei steigendem pH-Wert

Einer allgemeinen Hypothese zufolge laden sich die Tonmineralien an ihren Oberflächen durch Dissoziation von Protonen oder Kationen negativ auf (Säurereste). Niedrige Ionenkonzentrationen (elektrische Leitfähigkeiten) und hohe pH-Werte begünstigen die Entstehung von sich gegenseitig abstoßenden geladenen Partikeln, die dann kolloidal in Lösung gehen. Die feinkörnigen Tonmineralpartikel bilden zusammen mit Huminstoffen, Biomasse und weiteren Mineralen das die Scherfläche im Grundwasserleiter auskleidende Porengel, Pkt. 2.5.1. Auch die Wasserlöslichkeit von Huminstoffen nimmt mit steigendem pH-Wert und abnehmender Konzentration (vor allem mehrwertiger) Kationen zu. Das führt zur teilweisen Entstabilisierung des Porengelgefüges und damit zur Mobilisierung und Austrag derer Bestandteile. Zusammen mit Tonmineralkolloiden werden Huminstoffe (organischer Kohlenstoff DOC) ausgetragen. Die Mobilisierung und Abscheidung von Feinstpartikeln beschrieben bereits PREUß* et al. (2000a) bei Technikumsversuchen mit saurem Kippensand. Damit vergleichbar ist auch die Bestimmung des pH-Wertes von Böden mit Kalium- oder Magnesiumchloridlösungen. Im Gegensatz zur Suspendierung in reinem Wasser bleiben diese Aufschlammungen weitgehend klar.

6.3.5.2 Ausgetragene Tonmineralkolloide

Die Quantifizierung mobilisierter Tonminerale und Huminstoffe gelang erst ab den Vorbereitungen zur Erprobung einer alkalischen Passiven Reaktiven Wand am Skadodamm (Versuche BULL* und SKAD03, REGEL & SCHÖPKE* 2001, SCHÖPKE et al. 2007).

Da die Affinität mehrwertiger Kationen zu Säureresten (Silikat, Aluminat, ...) größer als zu einwertigen Kationen ist, konnte durch Zugabe von Magnesiumionen ($MgCl_2$) das Kolloid in der Probe entstabilisiert und nach Abtrennung ausgewogen werden. Zunächst wurden schrittweise definierte Mengen Magnesiumchlorid zugegeben bis sedimentierbare Flocken entstanden, später erfolgte eine *löffelweise* Zugabe im Überschuss.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der ausgetragenen Feststoffe (4g/kg TS, GV = 69,9%) zeigte plättchenartigen Partikel mit maximal 600 μm Kantenlänge und deutlichen Erosionserscheinungen an den Oberflächen, Abb. 6.3-8. Die Zusammensetzung der Mineralpartikel (Mikrostrahlanalysen EDX) kommt dem Tonmineral Illit nahe.

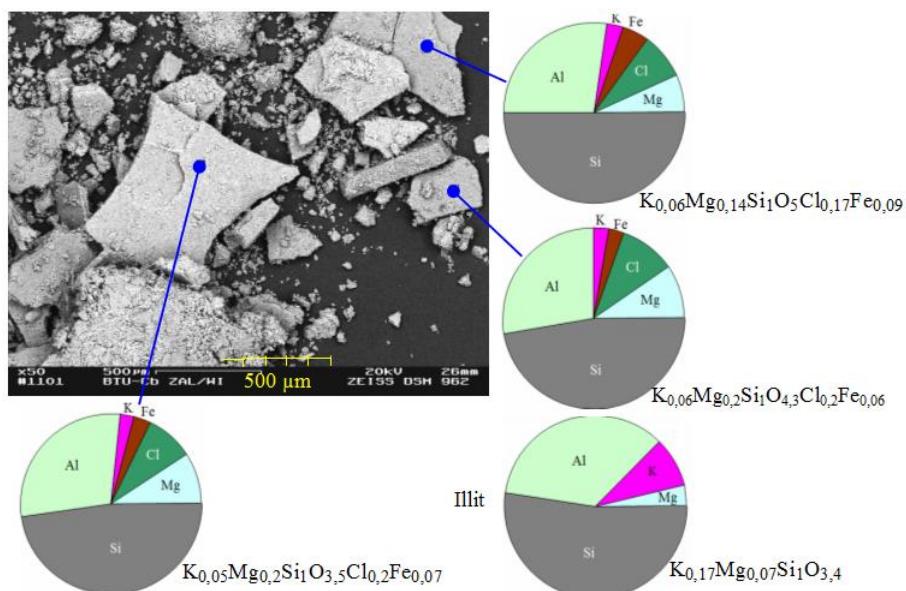


Abb. 6.3-8: Mit Magnesiumchlorid ausgefällte Kolloide mit Zusammensetzungen an drei Oberflächen. Sauerstoff wurde in den grafischen Zusammensetzungen ausgeblendet. Die Magnesium- und Chloridanteile stammen überwiegend von der Destabilisierung mit Magnesiumchlorid.

Die im Versuch SKAD03_QR aus dem Kippensand mobilisierten 4 g/kg Trockensubstanz erhöhen den durchströmten Porenraum. Unter Berücksichtigung von Hydratwasser wird das freigewordene Porenvolumen auf mehr als 0,4% geschätzt, Pkt. 2.6.2.3.

Gleichgewichtsnahe Verhältnisse wurden in den Fluidzirkulationsversuchen BUL03 eingestellt bei dem bis an die 100 g/kg (10 %) Feinkornkolloid als Abfiltrierbare Stoffe (Abf) des entstabilisierten Eluates ausgetragen wurden.

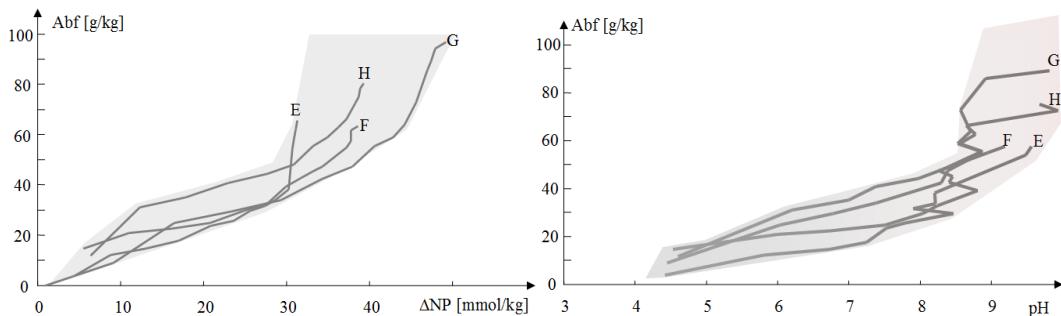
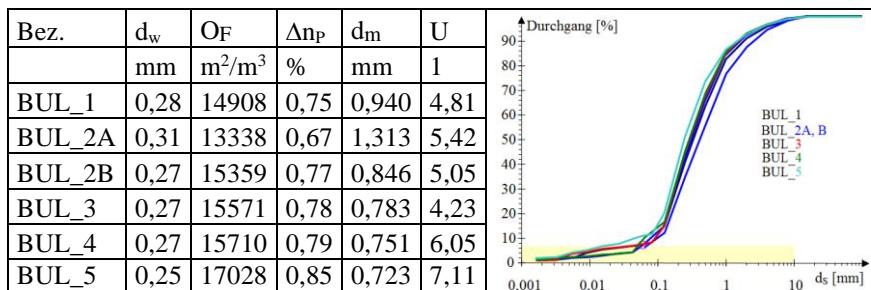


Abb. 6.3-9: Tonmineralausträge als Abfiltrierbare Stoffe (Abf.) in Abhängigkeit von ΔNP (links) und vom pH-Wert (rechts). In Abhängigkeit vom pH-Wert fällt im Gegensatz zu SKAD03 (Abb. 6.3-7) die massive Mobilisierung bei pH > 8 auf. Dieser massive Feinkornaustrag wurde durch die Lösung von Huminstoffen überlagert.

Die Plausibilität der im Laborversuch ausgetragenen Feststoffmenge wurde an den Kornverteilungen überprüft, Tab. 6.3-1.

Tab. 6.3-1: Parameter der Kippensande BULL mit dem wirksamen (äquivalenten) Kugeldurchmesser d_w (bis zur Kornuntergrenze 0,063 mm), dem mittleren Korn-durchmesser d_m , mit der Ungleichförmigkeit U der Korngrößenverteilung (Sieblinie) der Scherfläche OF für eine Porosität $n_p = 0,3$ und dem sich für eine Adsorptions-wasserschicht $\delta = 0,5 \mu\text{m}$ folgenden Porositätsanteil Δn_p (Tab. 2.6-2 in Pkt. 2.6.1), sowie die zugehörigen Kornverteilungen (Sieblinien). Der Feinkornanteil bis zu 10 % ist gelb unterlegt.



Der verwendete Kippensand aus dem Tagebau Spreetal/NO enthielt Feinkorn in der Größenordnung der ausgetragenen Feststoffe.

6.3.5.3 Porenraumbilanzen

Für den Volumenanteil φ der reaktiven Minerale wird auf den Feststoffaustausch w_i bezogen, Gl.(2.6-45). Für Schichtsilikate, zu denen auch Illit gehört, wird eine Dichte von $\rho_{ss} \approx 2600 \text{ g/L}$ eingesetzt. Unter Berücksichtigung von gebundenem Wasser wird diese auf $\approx 3000 \text{ g/L}$ erhöht und folglich eine Schüttichte von $1,4 \text{ kg/L}$ angesetzt. Damit berechnet sich die Porenraumerweiterung zu $-4,2 \%$, Gl.(6.3-1).

$$\varphi = \sum \frac{\rho_s \cdot w_i}{\rho_{ss}} = \frac{1,4 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot (-90 \frac{\text{g}}{\text{kg}})}{3000 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = -0,042 \text{ [L/L]} \quad (6.3-1)$$

Die Porosität der für die lockere Laborschüttung angenommenen 30 % steigt auf 31,3 %, Gl.(2.6-46). Im Grundwasserleiter mit geringerer Porosität werden die mobilisierten Stoffe im versauerten Abstrom meist wieder porenaufüllend abgelagert, Abb. 7.4-4.

6.3.6 Säure-Base-Verhalten der Eluate im Zusammenhang mit der Huminstoffmobilisierung

6.3.6.1 Interpretation der Titrationskurven von Eluaten und Prozesswässern

Bei der Alkalisierung von Grundwasserleitermaterialien werden darin erhaltene Huminsäuren gelöst und mit den Eluaten ausgetragen. Deren Säure-Base-Verhalten sollte sich dann auch in ihren Titrationskurven zeigen. Allerdings wird auch anorganischer Kohlenstoff ausgetragen, der die Titrationskurve in unterschiedlichem Maße überprägt.

Von den zahlreichen bestimmten und z. T. ähnlich verlaufenden Titrationskurven wird eine charakteristische Auswahl näher betrachtet, Tab. 6.3-2. Aus den Differentialverläufen in Abhängigkeit vom pH-Werten $d\text{pH}/d\text{c}_{\text{OH}}(\text{pH})$ lassen sich Pufferbereiche und Umschlagspunkte durch Kurvendiskussion ermitteln, Abb. 6.3-10.

Tab. 6.3-2: Titrationsergebnisse als Anfangs-pH₀ und Säurekapazitäten bis zum definierten pH-Wert K_{S,pH} von Eluaten ausgewählter Laborversuche. Die Probenbezeichnungen sind farblich wie in Abb. 6.3-10 markiert.

Probe	Herkunft	pH ₀	4,3	6,0	6,4	7,0	8,2
		1	mmol/L				
R911	Laugefiltrat	4,66	0,16	-0,18	-0,21	-0,26	-0,36
		6,27	0,40	0,10	-0,09	-0,17	-0,48
E601	REV-Huminsäurelösung	6,15	0,40	0,11	-0,03	-0,14	-0,30
		7,61	0,89	0,57	0,38	0,15	-0,08
H611	BULL05	8,25	0,98	0,74	0,65	0,45	0,03
		8,42	1,35	0,92	0,72	0,40	0,09
B705	REV-Huminsäurelösung	6,53	0,55	0,29	0,12		
		6,83	0,88	0,54	0,25	-0,03	-0,33
D708	SKAD01						

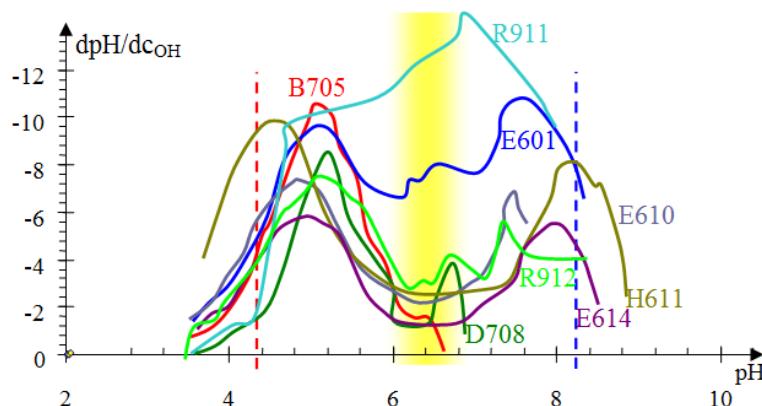


Abb. 6.3-10: Nichtmaßstäbliche Differentialverläufe in Abhängigkeit vom pH-Wert $d\text{pH}/d\text{c}_{\text{OH}}(\text{pH})$ der in Tab. 6.3-2 zusammengestellten Proben (gleiche Farbmarkierung). Die Umschlagspunkte des Hydrogencarbonatpuffers sind gestrichelt eingezeichnet ($\text{pH} = 4,3$ rot und $\text{pH} = 8,2$ blau) und der Pufferbereich um $\text{pH} \approx 6,4$ ist als gelbe Fläche markiert, dem nur die Probe E610 annähernd entspricht. Die Probe R911 weist auf keine Hydrogencarbonatpufferung hin. Alle anderen Proben sind durch weitere Puffersysteme beeinflusst.

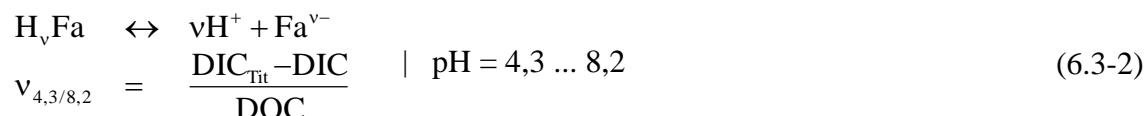
Unter dem Einfluss unbekannter Puffersysteme erscheinen die Umschlagspunkte der Kohlensäurespezies leicht verschoben, Abb. 6.3-10. Die Identifikation zusätzlicher

Puffersysteme durch Anpassungsrechnung war nicht zielführend. Der aus den Säurekapazitätsdifferenzen $K_{S4,3}-K_{S8,2}$ titrimetrisch ermittelte anorganische Kohlenstoff DIC_{Tit} sollte mit dem gemessenen DIC_{gem} (= TIC der klaren Probe) auf Plausibilität geprüft werden.

6.3.6.2 Elution von Huminsäuren aus Grundwasserleiterproben

Die Eluate der Huminsäuremobilisierungsversuche BULL05 mit Kippenmaterial aus Spreetal/NO und SKAD01 mit Material des Kippenpfeilers Skadodamm wurden titriert, Pkt. 1.3.7. Hinzu kommen die Titrationsergebnisse des Filtersäulenablaufes SKAD03, der mit Ascheklarwasser und Calciumhydroxidlauge betrieben wurde.

Hohe Huminkonzentrationen fallen bereits durch ihre Färbung auf, die durch UV/VIS-Spektren und den DOC bestätigen. Wenn die Differenz zwischen dem titrierten DIC_{Tit} und dem gemessenen DIC_{gem} der Fulvin/Huminsäureacidität im Bereich des Hydrogencarbonatpuffers zugeordnet wird, folgt daraus die Stöchiometrie $v_{4,3/8,2}$ für eine gelöste Fulvinsäure Fa, Gl.(6.3-2).



Die Plausibilität der Stöchiometrie sollte mittels Paralleluntersuchungen untersuchter Proben aus dem gleichen Material abgesichert werden, Tab. 6.3-3.

Tab. 6.3-3: Einzelwerte von gelösten Kohlenstoffmessungen einschließlich Spektralparametern (E_{254} , ε_{254}) mit dem titrierten DIC_{Tit} und der Stöchiometrie $v_{4,3/8,2}$ (Farbmarkierung wie in Tab. 6.3-2).

Probe	pH ₀	DOC	E ₂₅₄	ε_{254}	DIC _{gem}	DIC _{Tit}	DIC _{Tit} - DIC _{gem}	$v_{4,3/8,2}$
	1							
R911	4,66	23,2	210	108	0,23	0,53	0,29	0,15
R912	6,27	45,1	277	74	0,45	0,88	0,43	0,12
E601	6,15	27,7	129	53	0,45	0,70	0,00	0,00
H611	7,61	16,5	112	81	0,73	0,97	0,23	0,17
E610	8,25	17,1	104	115	0,81	0,96	0,29	0,10
E614	8,42	17,5	85	58	1,29	1,26	-0,04	-0,02
B705	6,53	6,0	20	40	0,33			
D708	6,83	4,5	22	60	0,63	1,22	0,59	1,58

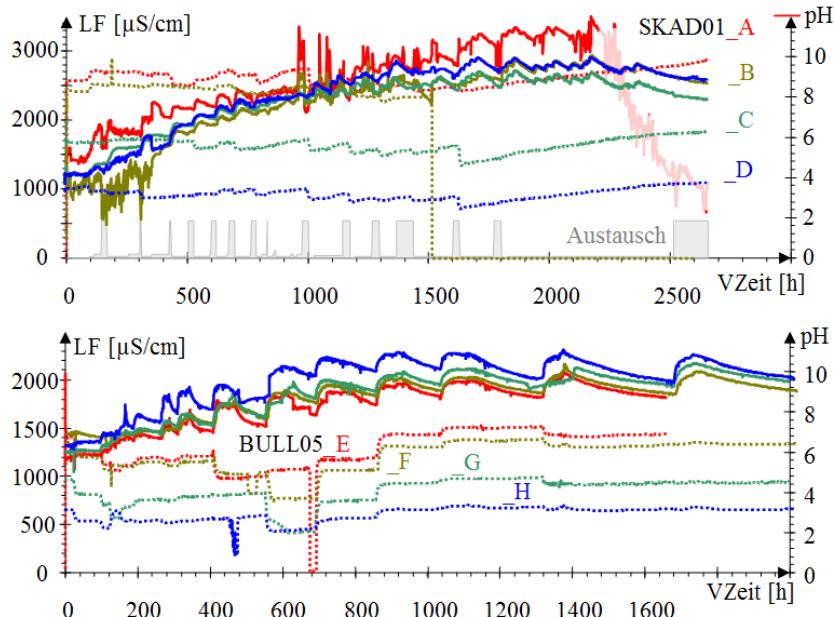


Abb. 6.3-11: Zeitliche Verläufe (VZeit) der diskontinuierlichen Elutionen von Materialien aus dem Kippenpfeiler Skadodamm (SKAD01, oben, vgl. Abb. 6.3-2) und aus der Kippe Spreetal/NO (BULL05, unten) mit abnehmendem Calciumsulfathintergrund (farbmarkiert), indiziert durch die elektrische Leitfähigkeit (gepunktet). Die pH-Werte sind gleichfarbig durchgezogen. Die Lösungseinmischphasen sind oben für SKAD01 nichtmaßstäblich grau markiert. Im Versuch SKAD01_A war am Versuchsende die pH-Messung gestört und bei BULL_E fiel kurzzeitig die Leitfähigkeitsmessung aus.

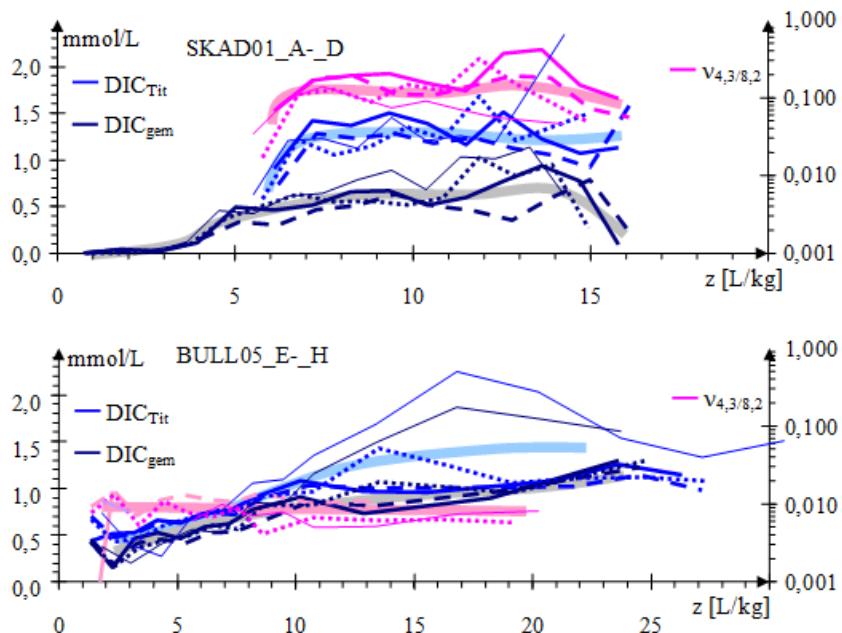


Abb. 6.3-12: Verläufe der titrierten Eluatbeschaffenheiten in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis z [L/kg] mit Materialien des Kippenpfeilers Skadodamm (SKAD01, oben) und der Kippe Spreetal/NO (BULL05, unten). Mit abnehmendem Calciumsulfatmilieu: fett (A, E), gestrichelt (B, F), gepunktet (C, G) und dünn (D, H). Die mittleren Verläufe sind als dicke Linien im Hintergrund blass markiert: DIC schwarz, titrierte DIC_{Tit} blau, $v_{4,3/8,2}$ rechte logarithmische Achse rosa.

Die Stöchiometrien $v_{4,3/8,2}$ in den Eluaten, bzw. im Säulenablauf schwankten in einem breiten Bereich um $v_{4,3/8,2} \approx 0,04$, Abb. 6.3-12.

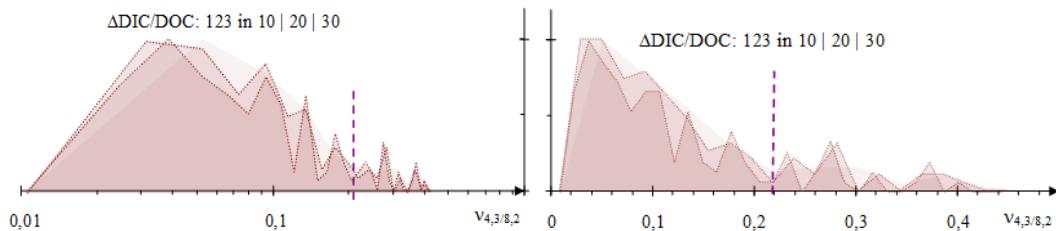


Abb. 6.3-13: Logarithmische (links) und lineare (rechts) Häufigkeitsverteilungen der Stöchiometrie $v_{4,3/8,2}$. Dabei wurden die wenigen unplausiblen Werte ($v_{4,3/8,2} < 0$, $v_{4,3/8,2} > 0,5$) nicht berücksichtigt. Die Carboxylgruppenstöchiometrie $v_{4,3/8,2} \approx 0,22$ ist gestrichelt markiert, Pkt. 2.4.2.

Trotz der breiten Streuung und einiger unplausibler Werte konzentriert sich die Stöchiometrie auf 0,04. Da ein nicht geringer Anteil der Carboxylgruppen mit $pK_S < 4,3$ dissoziert, erscheint damit auch die ermittelte Verschiebung des Umschlagspunktes des Hydrogencarbonatpuffers ($\text{pH} = 4,3$) plausibel.

6.4 Sickersäulenversuche

6.4.1 Untersuchte Materialien

Die Versuche SNS_* verwendeten Materialien aus dem Kippenrand Schlabendorf/N (SCHÖPKE 1999):

K: ungesättigter Kippengrundwasserleiter	4,2...5 m u.G.
L: ungesättigter Kippengrundwasserleiter	6,2...7 m u.G.
M: tertiärer Grundwasserleiter	46,2...47 m u.G.

SNS_K war bereits nach 1526 d (4,2 a) weitgehend ausgelaugt. SNS_L enthielt wasserlösliche Pyritverwitterungsprodukte, deren Austrag über 3424 d (9,4 a) verfolgt werden konnte und im SNS_M begann nach erst der Belüftung die Pyritverwitterung, die einschließlich Produktaustrag über 3392 d (9,3 a) beobachtet wurde.

Die Sulfatkonzentrationen werden nicht in der Auswertung berücksichtigt weil sie wahrscheinlich überbestimmt wurden, so dass die Ionenbilanzen einen erheblichen Anionenüberschuss aufwiesen.

Weitere Sickersäulenversuche wurden mit Materialien der Multilevelpegelbohrung B5 durchgeführt:

BM3S_T	ungesättigter Grundwasserleiter	4,2- 5m
BM3S_U	gesättigter Grundwasserleiter	14,2-15m
BM3S_V	gesättigter Grundwasserleiter	24,2-25m
BM3S_W	gesättigter Grundwasserleiter	36,2-37m
BM3S_X	gesättigter Grundwasserleiter	8,2- 9m

In der Zeit von 8/1998 bis 5/1999 wurden nur geringe Stoffmengen ausgetragen, Abb. 6.4-2. Die Materialien BM104_K und BM104_N stammen aus der Multilevel-pegelbohrung Sedlitz B10, (KOCH et al. 2006):

K: gesättigter Kippengrundwasserleiter 13,2...14 m u.G.

N: ungesättigter Kippengrundwasserleiter 1,1 ... 2 m u.G

Dabei war das Material der ungesättigten Zone weitgehend ausgelaugt und wird nicht weiter betrachtet.

Die Materialien für die Bewertung von Zuschlagstoffen bei der Abraumverkipfung auf die AMD-Bildung wurden aus der Kippe des Tagebaus Norden entnommen und in den Fässern auf Schüttdichten ρ_s um 1,31 kg/L (1,20 - 1,38 kg/L, Abb. 3.5-5 rechts), die im Bereich von Abraumförderkippen (AFB) liegen, verdichtet (UHLMANN* et al. 2015). Die unbehandelt eingesetzten Ansätze tragen die Bezeichnungen

R0-1, R0-2, R0-3 sowie

R1-1 der wirkungslos mit Argon begast wurde

als Parallelversuche, Tab. 6.4-1. Die Wasserbeaufschlagung lag in der Größenordnung der Grundwasserneubildung.

Tab. 6.4-1: Parameter der Sickersäulen (ungesättigte Dreiphasensysteme). (Detaillierte Zusammensetzung des Porengefüges von R0-* in Tab. 5.1-30).

Parameter			SNS1_K	SNS1_L	SNS2_M	BM104_K	R0-*
Länge	L	m	0,80	0,72	0,72	0,77	0,65
Masse, trocken	m_{Pr}	kg	8,52	9,84	9,84	8,63	213
Schüttdichte, trocken	ρ_s	kg/dm ³	1,23	1,58	1,58	1,30	1,25
Wasserzusatz		L	2,81	2,45	2,45	2,50	23,5
wirksamer Korndurchmesser	d_w	mm	0,27	0,19	0,19	0,38	0,16
Gerüstporosität	n_{PG}	1	0,47	0,31	0,31	0,43	0,46
dp(Zylinderpore)	d_p	mm	0,154	0,058	0,058	0,194	0,092
Filtergeschwindigkeit	v_f	mm/d	0,81	0,75	0,75	0,73	0,90
		mm/a	295	274	274	267	329
berechnete Filmdicke	δ	mm	0,034	0,018	0,018	0,042	0,010
Phasenverhältnis Lösung/Feststoff	z	L/kg	0,33	0,25	0,25	0,29	0,15

6.4.2 Stoffausträge der untersuchten Materialien

Die über mehrere Jahre betriebenen Sickersäulen SNS* (Altkippe Schlabendorf/N) verdeutlichen das unterschiedliche Verhalten von Sedimenten. Die oberen Kippenschichten (K) waren bereits ausgelaugt, während in tieferen Schichten (L)

akkumulierte wasserlösliche Sekundärprodukte erst mit dem Sickerwasser unter Versuchsbedingungen ausgetragen werden konnten, Abb. 6.4-1. Dieser Prozess wurde wahrscheinlich durch weitere Verwitterungsprozesse überlagert, wodurch der gesamte Austragsprozess sich auf über 10 Jahre hinzog. Im bis dahin unbelüfteten tertiären Sediment (M) begann die Sulfidverwitterung erst nach einer über 300 Tage andauernden lag-Phase und reichte über die Beobachtungszeit von 9 Jahren hinaus.

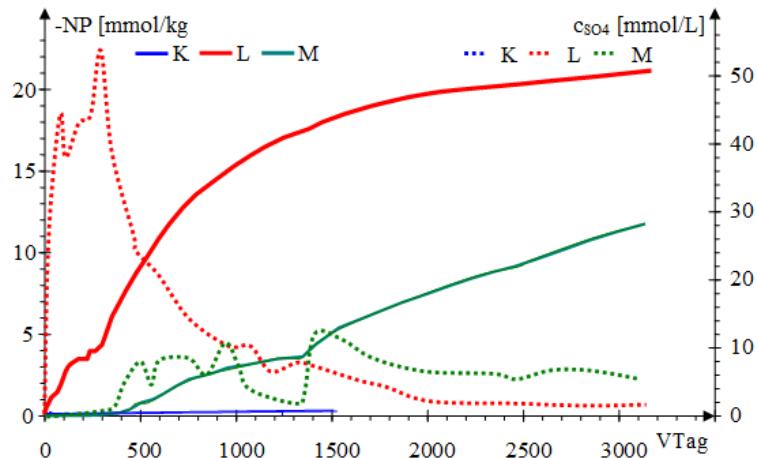


Abb. 6.4-1: Kumulierte Acidität(-NP) der Sickersäulen SNS* aus der Kippe Schlabendorf/N (linke Achse, durchgezogen) und Sulfat im Sickerwasser (rechte Achse, gepunktet). Für SNS_K ist die Sickerwasserkonzentration nicht eingezeichnet.

Die anoxischen Materialien des von KOCH et al. (2006, Pkt. 1.3.4) am Südanstrom des Senftenberger Sees im Pleistozän niedergebrachten Multilevelpegels B5 zeigten relativ geringe Versauerungsneigung, wobei dort die Sulfidverwitterung nach 20 Tagen einzusetzen begann, Abb. 6.4-2.

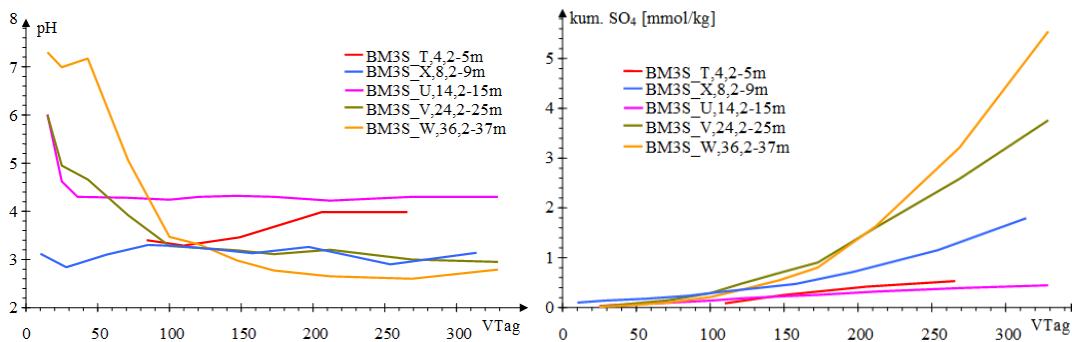


Abb. 6.4-2: Verläufe von pH-Wert und kumuliertem Sulfataustrag des Tiefenprofils B5 im Südanstrom des Senftenberger Sees (KOCH et al. 2006).

Aus den ermittelten geringen Stoffausträgen und ihren Verläufen ließen sich keine weiteren Informationen gewinnen. Die Sedimente der nordöstlich gelegenen Braunkohlebergbaukippe Sedlitz waren dagegen höher beladen. Säulensickerversuche wurden nicht durchgeführt, Pkt. 5.2.1.

Der Nochtener Abraum (R^* , Pkt. 7.3.2) war bereits voroxidiert, so dass dessen Verwitterungsprodukte mit wenig Sickerwasser ($z < 0,3 \text{ L/kg}$) und der anschließenden Aufsättigung ausgetragen werden konnten, Abb. 6.4-3. Der im Sickerwasser bis auf

$\text{pH} \approx 1$ abgesunkene pH-Wert stieg mit der Porenfüllung wieder an, um sich am Eisen(III)- und Hydrogensulfatpuffer $\text{pH} = 2,5 - 3,5$ zu stabilisieren. Das Nochtener Material (R^*) war gegenüber dem beladenen Schlabendorfer Material (SNS_L, M) schwach gepuffert, was sich auch am hohen Aciditätsaustausch im Verhältnis zu dem der Härtebildner ($\text{GH} = \text{Ca} + \text{Mg}$) äußerte. Der pH-Wert des Nochtener Sickerwassers (R^*) wurde vom Eisenpuffer bestimmt und der pH-Wert der anderen untersuchten Materialien eher vom Aluminiumpuffer. Die Parallelproben R^* wiesen trotz guter Durchmischung auf den nicht vernachlässigbaren Stichprobenfehler hin.

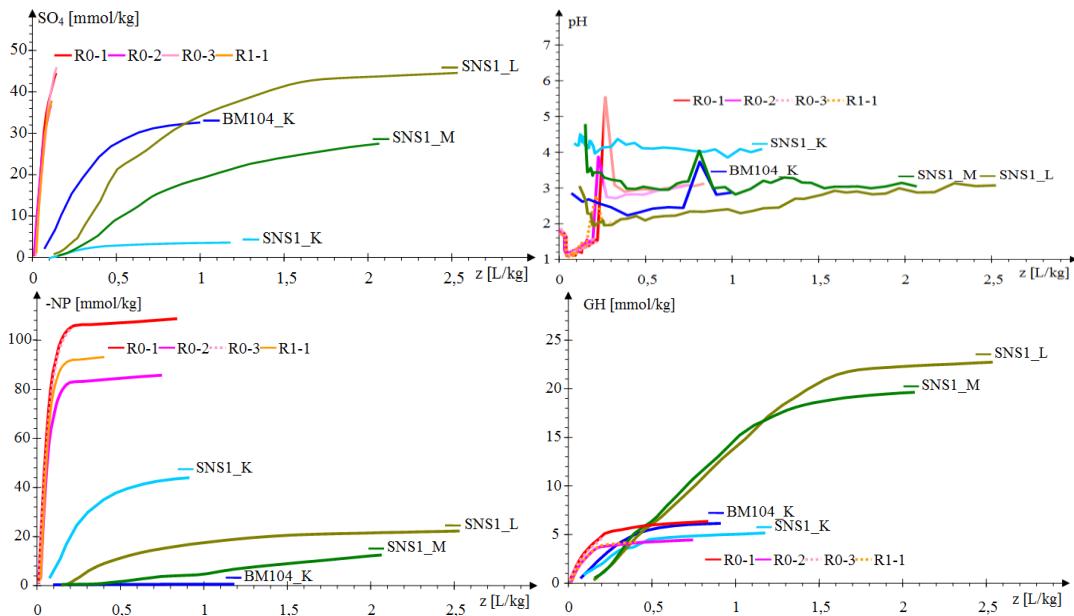


Abb. 6.4-3: Verläufe der kumulierten Austräge von Sulfat, Acidität (-NP) und der Gesamthärte ($\text{Ca} + \text{Mg}$), sowie des pH-Wertes des Sickerwassers in Abhängigkeit vom durchflossenen Phasenverhältnis z .

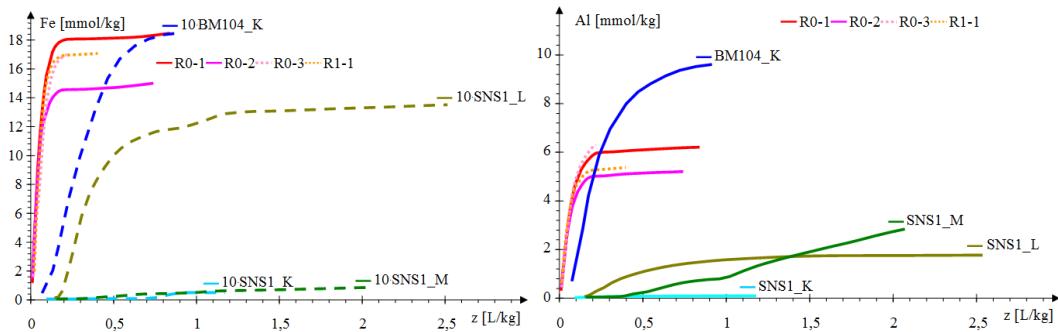


Abb. 6.4-4: Verläufe der kumulierten Austräge von Eisen und Aluminium. Die gestrichelten Eisenausträge sind mit dem Faktor 10 multipliziert.

6.4.3 Stoffaustragsverhalten des Kippenmaterials Nochten (R*, Pkt. 1.3.8)

6.4.3.1 Perfektionierte Versuchsdurchführung mit Schüttgut

Im Unterschied zu den Sickerversuchen mit Bohrkernen in Linern wurde hier Schüttgut in größeren Behältern (Fässer) verdichtet, Abb. 3.5-5 und in dem zweiphasigen Versuch die ungesättigte Sickerwasserbildung und anschließend die Bildung von mit Pyritverwitterungsprodukten angereichertem aufsteigenden Grundwasser untersucht. Der Übergang zu anoxischem Kippengrundwasser wurde dabei nicht erreicht.

In der Versuchsphase I (03.06.2013 bis 16.04.2014) wurden die Behälter mit täglicher Beregnung von 0,21 Liter deionisiertem Wasser betrieben, was den Verhältnissen in der ungesättigten Kippe nahe kommt. Als nach knapp zweimonatiger Beregnung aus keinem Versuchsbehälter Sickerwasser austrat, wurde die tägliche Wasserzugabe (19.08. bis 07.10.2013) auf 0,3 L/d erhöht. Die Einstauhöhe in den Fässern wurde durch bodennahes Absaugen der Proben möglichst niedrig gehalten.

Nach Abschluss der Sickerphase wurden der Referenzansatz R0-3 und der wirkungslos mit Argon begaste Ansatz R1-1 nicht weitergeführt und die Materialien tiefenorientiert beprobt. Die Auffüllung mit sauerstofffreiem Wasser in der zweiten Versuchsphase (II) begann am 16.04.2014. Dem deionisierten Wasser wurde durch Zugabe von 0,11 g/L und ab Mitte Mai 0,3 g/L Natriumsulfit (Na_2SO_3) der Sauerstoff entzogen. Die Sauerstoffkonzentration des Vorlagewassers konnte so für eine Woche unter 1 mg/L gehalten werden. Die Versuchszeit t_L wird ab dem Beginn in Versuchstagen VTag angegeben.

Nach Beginn der täglichen Beregnung bildete sich ein Sickerwasserfilm um das ungesättigte Kornmaterial aus. Erst mit Erscheinen des ersten Sickerwassers im Ablauf nach mehreren Monaten und dem Angleichen von Zulauf- und Ablaufstrom stellte sich die stabile Sickerstrecke mit dem Wasserfilm z_{diff} ein, Gl.(3.5-2). In der anschließenden Aufsättigungsphase von unten erschien das erste Wasser vor dem berechneten Wert, was auf Lufteinschlüsse zurückgeführt wird.

Tab. 6.4-2: Zusammenfassung der verfahrenstechnischen Parameter der Ansätze. Für berechnete oder für alle Anlagen eingesetzte Größen wird keine Standardabweichung angegeben.

Parameter	Symbol	Einheit	Phase I	\pm	Phase II	\pm
Länge	L	m	0,66	0,02		
Filterfläche	A _F	m ²	0,262			
Reaktorvolumen	V _R	m ³	0,172	0,008		
Feststoff-(Probe-)masse	m _{Pr}	kg	211	14		
Schüttichte	ρ _S	kg/L	1,226	0,047		
wirksamer Korndurchmesser	d _w	mm	0,082			
spez. Oberfläche	O _{Sp}	m ² /kg	30,6			
innere Oberfläche	O _F	m ² /m ³	38188			
durchflossenes Porenvolumen	n _{PG}	%	29	2,3	48	
Adsorptionswassergehalt (0,5μm)		%	1,9			
Phasenverhältnis	z	L/kg	0,154	0,022	0,395	
Lösungsfilm im Ungesättigten	δ _{Wasser}	mm	0,0049	0,0006		
Durchfluss	Q _R	L/d	0,210	0,027	1,699	0,067
Abstandsgeschwindigkeit	v _A	mm/d	5,1	0,9	14,1	0,56
Verweilzeit (Erwartungswert)	V _{WZ}	d	131	21	46	3

6.4.3.2 Stoffaustragsverhalten während der Sicker- und Aufsättigungsphase

Mit Erscheinen des ersten Sickerwassers nach mehr als 100 d war die Pyritverwitterung bereits weitgehend abgeschlossen, so dass die Sickerphase überwiegend den Austrag der Verwitterungsprodukte beschreibt. In der sich anschließenden Ausspülphase wurde kaum noch Acidität ausgetragen, Abb. 6.4-5.

Das Sickerwasser war mit $pH \approx 1,3$ stark versauert, während sich das erste Aufstiegswasser bei einem höheren pH -Wert um $pH \approx 3$ stabilisierte (Abb. 6.4-3 rechts oben).

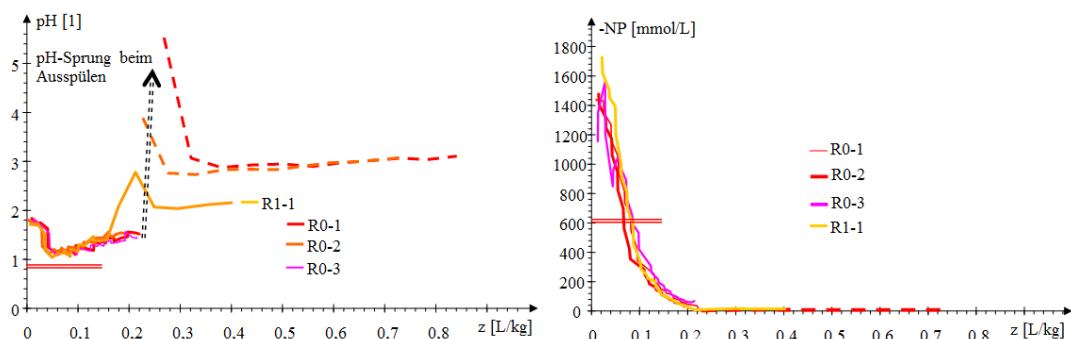


Abb. 6.4-5: pH-Wertverläufe und Neutralisationspotenziale der Referenzansätze (R01 bis R0-3 und des Argonansatzes (R1-1) während Sicker- und Aufstiegsphase. Die Sicker- bzw. Ausspülphase sind durchgezogen bzw. gestrichelt in jeweils gleicher Farbe gezeichnet. Der die Sickerphase kennzeichnende Doppelbalken markiert den Austausch eines Porenvolumens. Die Lücke zwischen Sicker- und Ausspülphase ergibt sich aus der Füllung des ungesättigten Porenraums.

Die Stoffausträge lassen sich durch die Sprungfunktion durch Anpassung in eine Rechteckfunktion transformieren, deren Fläche den Stoffaustrag mit dem

Durchbruchphasenverhältnis z_D angibt, Gl.(2.6-55) und Abb. 3.5-7. Die Dispersivität σ_{EXCEL} , die die Breite des Übergangsbereiches bestimmt ist in der transformierten Rechteckfunktion definitionsgemäß Null. Das Durchbruchphasenverhältnis z_D lässt sich über Q_{spez} wieder in die Versuchszeit umrechnen. Über die Transformation in einen Kolbenstrom berechnen sich die Stoffausträge, Abb. 6.4-6, Tab. 6.4-3.

Die angepassten Durchbruchszeiten für jeden Parameter lagen bei den Referenzansätzen dicht zusammen und unterschieden sich nur um den geschätzten Stichprobenfehler. Generell erfolgte der Sulfatdurchbruch gegenüber dem Aciditätsdurchbruch leicht verzögert, was nur die transformierten Durchbruchsfunktionen anzeigen.

Im Einzelnen brachen die Parameter in der Folge Fe_{ges}, NP, Mg, Mn, Al, SO₄ durch (Tab. 6.4-3). Calcium ließ sich nicht auswerten, wie auch Magnesium und Mangan in geringen Konzentrationen. Am Anfang der Sickerphase begrenzten die Mineralsättigungen von Jurbanit und Gips vorübergehend die Ablaufkonzentrationen von Sulfat, Calcium und Aluminium, Abb. 6.4-6 unten rechts.

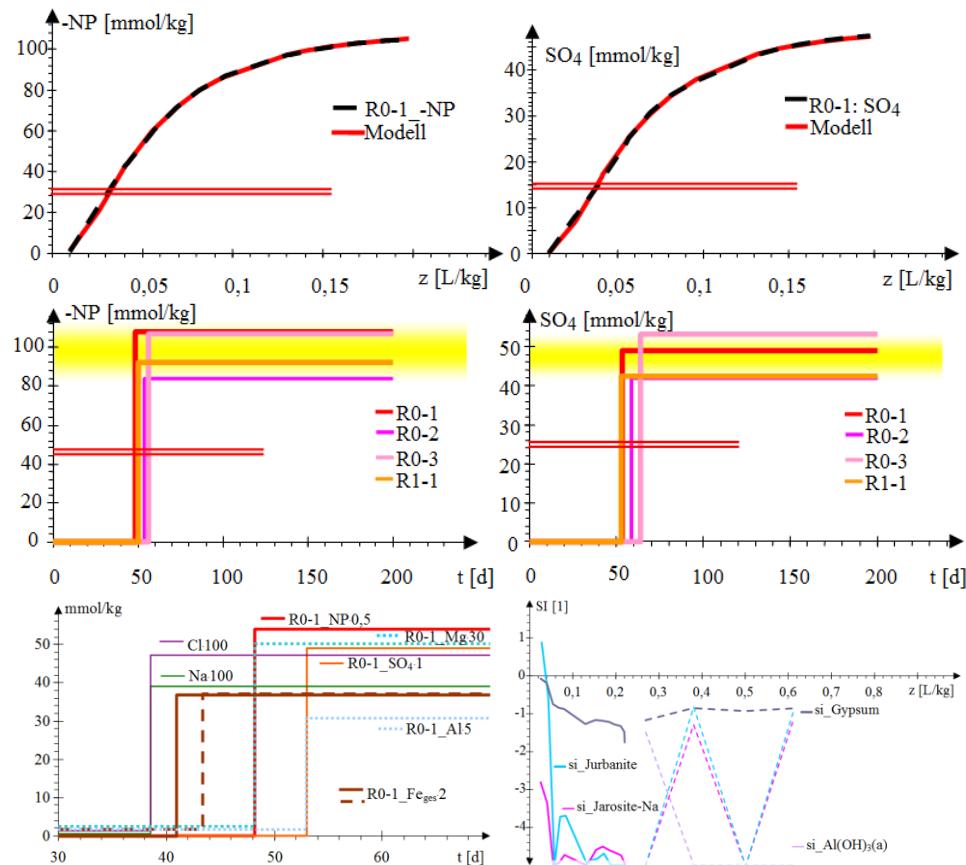


Abb. 6.4-6: Oben: Vergleich der kumulativen Austräge von Acidität (-NP) und Sulfat (R0-1 Sickerphase, jeweils schwarz gestrichelt) mit deren anpassten Modellverlauf (rot). Der Doppelbalken entspricht dem Austausch eines Porenvolumens. Mitte: Transformierte Sprungfunktionen für die Referenzansätze als Rechteckfunktionen nach der Zeit. Unten: Die transformierte Durchbrüche relevanter Parameter (links), sowie Mineralsättigungsindices von R0-1 für den gesamten Versuch (rechts).

Tab. 6.4-3: Zusammenstellung der Durchbruchsfunktionen für R0-1 mit $Q_{\text{spez}}=1,037 \text{ mL/(kg}\cdot\text{d)}$. Für Fe_{ges} und Al sind zwei leicht differierende Anpassungen plausibel.

Bez	R ²	const	σ_{EXCEL}	z_D	t_D	c
	1	mmol/kg	(L/kg) ^{0,5}	L/kg	d	mmol/kg
Na	0,998	0,01	0,13	0,040	39	0,38
Cl	0,993	0,01	0,13	0,040	39	0,46
Fe _{ges}	0,998	0	0,18	0,043	41	19
	0,999	0,87	0,18	0,045	43	18
NP	0,999	0	0,17	0,050	48	108
Mg	1,000	0,09	0,18	0,050	48	1,6
Mn	0,998	0,002	0,21	0,053	51	0,057
Al	0,998	0	0,19	0,050	48	6,1
Al	1,000	0,30	0,19	0,055	53	5,8
SO ₄	0,999	0	0,17	0,055	53	49

Das Natrium- und Chloridaustragsverhalten wurde als Tracer interpretiert. Die angepasste Durchbruchszeit lag im Bereich der halben theoretischen Sickerzeit. Das deutet auf eine heterogene Sickerung mit Annäherung an eine Mischreaktorcharakteristik hin.

6.4.3.3 Tiefenprofile der Materialbeschaffenheit nach Versuchsende (Schlachtung)

Nach Abschluss der Ausspülphase wurden Tiefenprofile des Materials ausgewählter Ansätze angefertigt. Dazu wurde das Material schichtweise entnommen und im Abstand von 10 - 20 cm jeweils eine Probe entnommen. In den elektronenmikroskopisch untersuchten ausgestochenen Proben ließen sich keine Unterschiede vor und nach der Elution erkennen, s. Pkt. 5.1.1.

Die Restbeladungen nach dem nahezu vollständigen Austrag der Verwitterungsprodukte wurden über den Orientierungsbachversuch (pH_0 , LF_0) mit anschließendem Oxidationstest (pH_{ox} , LF_{ox}) erfasst, Abb. 6.4-7. pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Orientierungsbachversuche (hellgrüne Flächen und Pfeile in Abb. 6.4-7) schwankten im Tiefenprofil nicht signifikant. Mangels wasserlöslicher Stoffe lag die elektrische Leitfähigkeit im Bereich pleistozäner Sedimente ($LF_0 < 150 \mu\text{S/cm}$).

Die nach Oxidation der Pyritreste erhöhte elektrische Leitfähigkeit (LF_{ox}) sank von $1750 \mu\text{S/cm}$ im Ausgangsmaterial auf ca. $230 \mu\text{S/cm}$ nach dem Versuch. Damit wurde der überwiegende Teil der oxidierbaren (säurebildenden) Stoffe ausgetragen, was auch der höhere pH_{ox} -Wert des Oxidationstests zeigt.

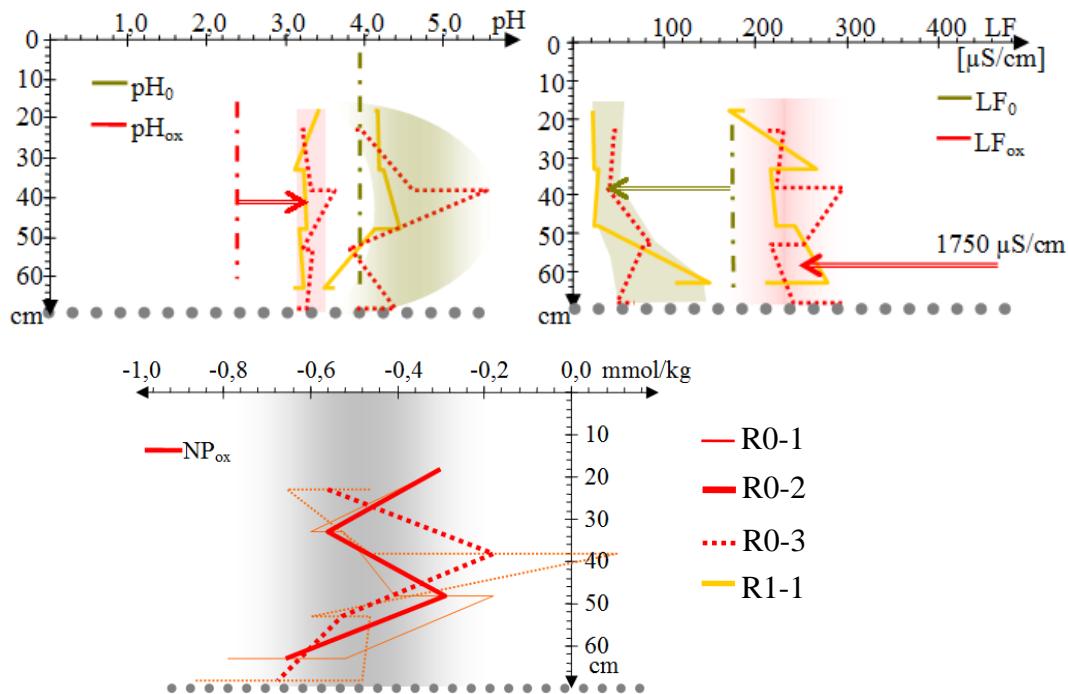


Abb. 6.4-7: Oben: Tiefenprofile der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeiten vor und nach der Oxidation des Nochtern Kippenmaterials (R^*) im Vergleich zu den Anfangsbedingungen. Die strichpunktuierten Linien markieren den Zustand des eingesetzten Materials und die Flächen mit den gemessenen Tiefenprofilen den eluierten Zustand. Dabei sind die Werte der Orientierungsbachversuche hellgrün und die nach der Oxidation rot dargestellt. Die Pfeile geben die Veränderung an. Unten: Tiefenprofile des Rest-NP_{ox} und Legende der Parallelansätze. Der anfangs-NP_{ox} $\approx 65 \text{ mmol/L}$ liegt außerhalb der Skala.

Die gemessenen Schwankungen des oxidierten Neutralisationspotenzials NP_{ox} im Tiefenprofil sind nicht signifikant. Das eingesetzte Abraummaterial wurde weitgehend durchoxidiert und die entstandenen sauren Produkte ausgetragen.

Schwefel und Eisen wurden unter Berücksichtigung des Stichprobenfehlers etwa gleichmäßig ausgetragen. Beim Restschwefel handelt sich wahrscheinlich um noch unverwitterten Pyrit, ggf. oxidationsgeschützt.

Der Restaluminiumgehalt nahm mit der Tiefe leicht ab, während die oberen Schichten stärker an Calcium verarmt waren. Die mit der Tiefe abnehmenden Profile von Aluminium- und Kalium wiesen auf die Zersetzung von Kalifeldspäten oder Alumosilikaten mit Albitstöchiometrie hin, Abb. 6.4-8.

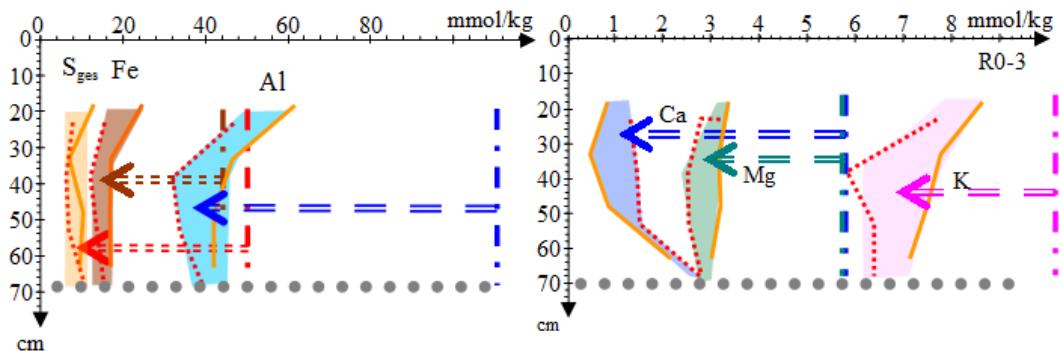


Abb. 6.4-8: Tiefenprofile von Gesamtschwefel, Eisen und Aluminium (links) und von Calcium, Magnesium und Kalium (rechts). Die Anfangsgehalte sind strichpunktiert eingezeichnet und der Austrag ist durch Pfeile markiert.

Auch die im Ausgangsmaterial enthaltenen Schwermetalle wurden zum Teil eluiert. Es lassen sich aber keine typischen Tiefenprofile angeben. Der Sickersäulenversuch überführte das stark voroxidierte Abraummateriale in ein den oberen Kippenschichten äquivalentes Sediment, das z. B. in den Versuchen SNS1_K und BM104_K,N vorlag.

6.5 Organik, speziell Huminstoffe

6.5.1 In REV-Fluidzirkulationsversuchen mobilisierte Stoffe

In den REV-Fluidzirkulationsversuchen wurden gleichgewichtsnahe Zustände zwischen dem zirkulierenden Eluat und dem Porengehalt der eingesetzten Kippensande gemessen. Allerdings ließen sich dabei keine reduzierten Milieus herstellen, bei denen auch Eisen(II)- und Mangan(II)-organische Phasen die Eluatbeschaffenheit bestimmen.

Es scheint, dass aus sauren Kippensanden ($\text{pH}_{\text{Eluat}} < 4$) zunächst gut wasserlösliche, entsprechend ihrer Aromatizität hochmolekulare Huminstoffe gelöst werden, Abb. 6.5-1. Bei der stufenweisen pH-Erhöhung, während fortschreitender Auslaugung und/oder Laugezugabe, steigt die eluierte Aromatizität mit dem pH-Wert an. Die untersuchten AMD-Grundwässer liegen mit ihren Aromatizitätsverteilungen im Bereich der zugehörigen REV-Eluate.

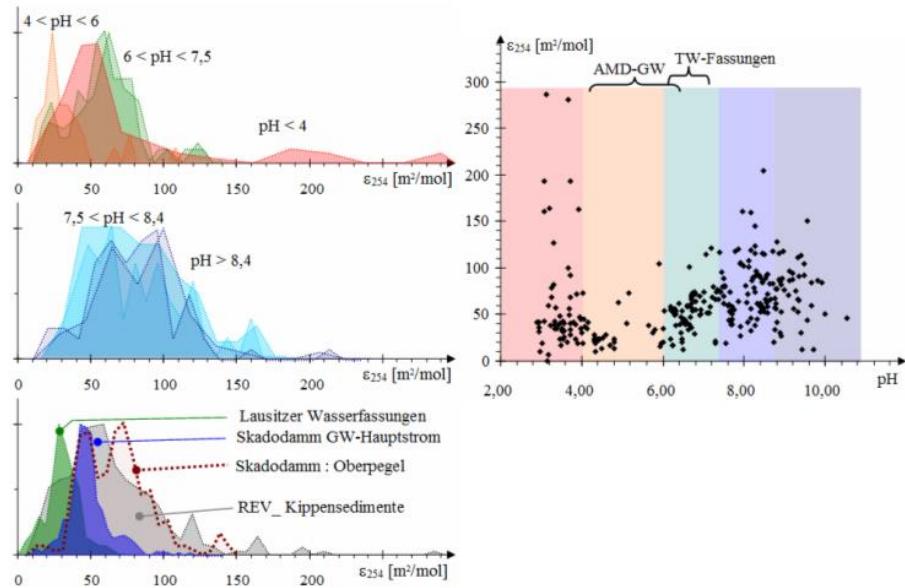


Abb. 6.5-1: Rechts: Aromatizitäten von aeroben REV-Kippensandeluaten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die pH-Bereiche der daraus links erstellten Häufigkeitsverteilungen sind farblich markiert. Links: Vergleich der Aromatizitätshäufigkeitsverteilungen der REV-Abläufe in einzelnen pH-Bereichen (links oben und mittig) mit Lausitzer anoxischen Grundwässern (links unten).

6.5.2 Beschreibungsmodelle für die Mobilisierung von Huminstoffen

6.5.2.1 Löslichkeitsmodell

SCHÖPKE (2007) verknüpfte die pH-abhängige Mobilisierung von Huminfestphasen $\{\text{Hs-H}\}_{\text{sX}}$ bei der Titration mit Basen mit Lösungsgleichgewichten ihrer Pseudokomponenten $\{\text{HS}^-\}_{\text{aqX}}$, Gl.(6.5-1).

$$\{\text{Hs-H}\}_{\text{sX}} = \{\text{HS}^-\}_{\text{aqX}} + \text{H}^+ \mid \text{für die Pseudokomponente X} \quad (6.5-1)$$

Beim Ansäuern alkalischer Eluate fallen die Huminsäuren wieder stark verzögert aus. Diese Hysterese, sowie biochemische Oxidationsreaktionen werden nicht berücksichtigt. Ein stabilisierender Einfluss von zweiwertigen Kationen, wie Calcium oder Magnesium kann qualitativen Beobachtungen entsprechend zusätzlich durch eine weitere Festphase postuliert werden, Gl.(6.5-2).

$$\{\text{Hs}_2\text{Me}\}_s = \text{Me}^{2+} + 2\{\text{Hs-H}\}_{\text{aq}} \quad \text{mit } \text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \dots \quad (6.5-2)$$

Einen ähnlichen Effekt beschrieb LATTNER (2003) für Alginate. Der Anteil jeder Pseudokomponente am organischen Kohlenstoff berechnet sich aus deren Äquivalentkonzentration $\{\text{Hs-H}\}$ als c_{HS} , bestehend aus v_C Kohlenstoffatomen, Gl.(6.5-3) und Tab. 6.5-1. Die Äquivalentkonzentration kann auch über den molaren Extinktionkoeffizienten angegeben werden. M_C , v_C und $\epsilon_{s\lambda}$ stellen somit charakteristische Eigenschaften der jeweiligen Huminsäurepseudokomponente dar.

$$\text{DOC} = M_C \cdot v_C \cdot c_{\text{HS}} \quad (6.5-3)$$

Der pH-abhängige Anteil der Pseudokomponente X am gelösten organischen Kohlenstoff DOC_X folgt aus dessen Löslichkeitsprodukt pK_{LX}, Gl.(6.5-4) und Gl.(6.5-5).

$$\log(\text{DOC}_X) - \log(M_C \cdot v_{CX}) - \text{pH} = \log K_{LX} = -pK_{LX} \quad (6.5-4)$$

$$pK_{LX} = \text{pH} - \log\left(\frac{\text{DOC}_X}{M_C}\right) + \log(v_{CX}) = pK_{LX}^*(\text{DOC}) + \log(v_{CX}) \quad (6.5-5)$$

Die scheinbare (apparent) Löslichkeitskonstante pK_L^{*}(DOC) wird direkt aus den Messwerten berechnet und unterscheidet sich durch den Stöchiometriefaktor von der auf die Säureeinheiten bezogene Konstante. Analog lässt sich pK_L^{*}(E_λ) auf der Basis von Spektraldaten formulieren.

$$pK_L = \text{pH} - \log(E_\lambda) + \log(\varepsilon_{s\lambda}) = pK_L^*(E_\lambda) + \log(\varepsilon_{s\lambda}) \quad (6.5-6)$$

Die Konstanten v_{Ci} und ε_{sλ} sind meist nicht bekannt und es werden deshalb die scheinbaren Löslichkeitsprodukte pK_L^{*}(X) mit X = DOC, E_λ, ... verwendet. Nach Gleichsetzen von Gl.(6.5-5) mit Gl.(6.5-6) erhält man den spezifischen Extinktionskoeffizient ε_λ bezüglich dem DOC, Gl.(6.5-7).

$$\log\left(\frac{\varepsilon_{s\lambda}}{v_C}\right) = pK_L^*(\text{DOC}) - pK_L^*(E_\lambda) = \frac{E_\lambda}{\text{DOC}} = \varepsilon_\lambda \quad (6.5-7)$$

Aus Versuchsergebnissen mit selektiver Elution lassen sich entsprechende Verteilungsfunktionen des pK_L^{*}(pH) ermitteln.

Tab. 6.5-1: Parameterdefinitionen für die Bewertung der Lösung von Huminsäurepseudokomponenten.

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition
Molmasse des Kohlenstoffes	M _C	12 mg/mmol	
Anzahl der Kohlenstoffatome je säurebildender Einheit	v _C	1	
Konzentration der Säureäquivalente	c _{Hs}	mmol/L	
molarer Extinktionskoeffizient der säurebildender Huminsäureeinheit	ε _{s,λ}	m ² /mol	Gl.(2.4-8)
Aromatizität der Pseudokomponente	ε _{λ, X}	m ² /mol C	Gl.(2.4-8)
Elutionsvolumen	V _{el}	L	
Feststoff-(Probe-)masse	m _{Pr}	kg	Tab. 2.6-2
Phasenverhältnis des Elutionsschrittes	z = V _{el} /m _{Pr}	L/kg	Gl.(2.6-19)
Beladung des Porengels mit der Pseudokomponente X	q _X	mmol/kg C	
Lösungskonzentration der Pseudokomponente X	c _X	mmol/L C	

6.5.2.2 Beschreibung der Huminsäurelösung über Pseudokomponenten

Im Porengel liegen Huminsäurefraktionen unterschiedlicher Löslichkeit z. B. als feste Lösung vor, Pkt. 2.3.1. Dieser Ansatz ist für die Auswertung der Elutionsversuche zu kompliziert und es werden alternativ nicht miteinander wechselwirkende Huminsäurephasen postuliert, die überlappend in Lösung gehen (pK_{LX}), wobei sie nacheinander aus dem Porengel verschwinden. Von KOCH et al. (2006) wurde in erster

Näherung ein unstetiger Ansatz für die selektive Lösung mehrerer Pseudokomponenten formuliert.

Die Bilanzierung jedes Elutionsschrittes erfolgte über die Beladung q_x . Der Substanzverlust berechnet sich unter Beachtung, dass die Beladung keine negativen Werte annehmen kann, Gl.(6.5-8) und Gl.(6.5-9).

$$q_{x1} = q_{x0} - z \cdot c_x \geq 0 \quad (6.5-8)$$

$$q_{x1} = \max \begin{pmatrix} q_{x0} - z \cdot c_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.5-9)$$

Die Lösungskonzentration berechnet sich für jede Pseudokomponente X rekursiv aus der gelösten Menge und dem Phasenverhältnis z, Gl.(6.5-10).

$$c_{xi} = \frac{(q_{x0} - q_{xi})}{z} \quad (6.5-10)$$

Die Konzentration im Eluat ergibt sich aus der Summe aller postulierten Pseudokomponenten. Jede Pseudokomponente ist durch deren Anfangsbeladung q_x und $pK_{s,x}$ vollständig beschrieben. Wenn diese Parameter für ein System von Pseudokomponenten vorgegeben sind, lässt sich jeder beliebige Elutionsverlauf daraus durch Anpassung berechnen. Dabei wird der berechnete Elutionsverlauf mit der im Versuch ermittelten Elutionskurve zur Deckung gebracht. Damit ist das Mobilisierungsverhalten der Huminsäurepseudokomponenten für die untersuchte Probe beschrieben. Die Beladungen des untersuchten Feststoffes lassen sich als Summenkurve in Abhängigkeit von $pK_L^*(X)$ darstellen.

6.5.3 Löslichkeitsverteilung von Huminstoffen im Porenraum untersuchter Grundwasserleiter

Verschiedene Feststoffmaterialien aus Kippen- und Grundwasserleitern wurden nach der in Pkt. 3.4.5 beschriebenen Methodik im angrenzenden Phasengleichgewicht eluiert. Als Elutionslösung dienten Wässer mit unterschiedlicher Gipssättigung, die durch Verdünnung aus gipsgesättigtem Wasser hergestellt, und mit Natronlauge konditioniert wurden. Ionenstärke und Sulfat lagen dabei im Bereich der AMD-Grundwässer.

100% gipsgesättigtes Wasser

50% gipsgesättigtes Wasser

27% gipsgesättigtes Wasser

Mit den vier in der REV-Fluidzirkulationsanlage verfügbaren Zellen konnte jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Ablauf:

1. Elution im Außenkreislauf ($\alpha = 100\%$) mit je 0,5 L Elutionslösung.
2. Schrittweise Elution mit je 1 L mit NaOH (z.B. 1 mmol/L) versetzter Elutionslösung zunächst im Teilaustausch ($\alpha \geq 4\%$) und dann bis zur Gleichgewichtsnähe im Außenkreislauf ($\alpha = 100\%$).

In den ersten Elutionsschritten mit neutralen Lösungen wurden die sauren wasserlöslichen Bestandteile nebst Huminstoffen ausgetragen, Abb. 6.5-2 links. Daraus wurden vier bis fünf Pseudokomponenten angepasst und deren Verteilung als Summenkurve (Abb. 6.5-2 rechts) dargestellt.

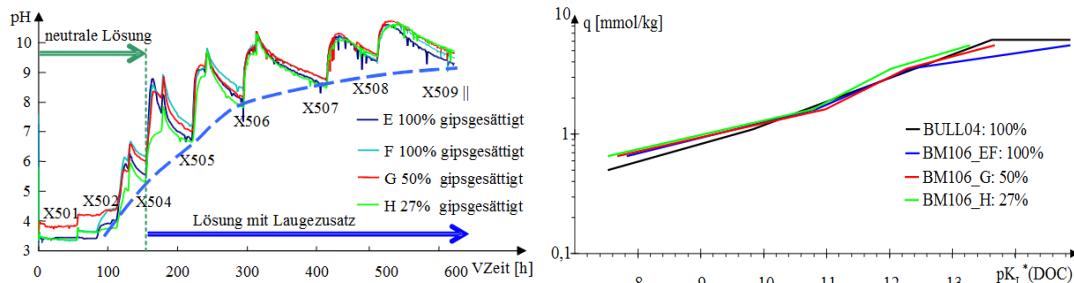


Abb. 6.5-2: Huminsäureelution mit Calciumsulfatmedien und Natronlauge aus dem Südanstrom des Senftenberger Sees (B9: 22-23m u. G., BM106 und BULL04). Die Beschriftungen kennzeichnen die Proben der ZellenNr. X = {E, F, G, H}. Die Beladung ist logarithmisch dargestellt.

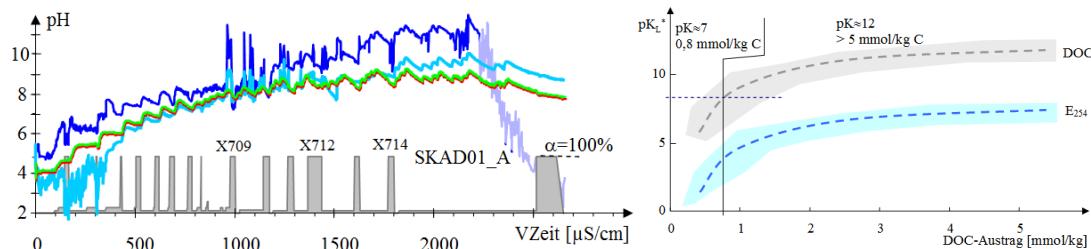


Abb. 6.5-3: Links: Verlauf der REV-Titration des Materials SKAD01_A. Rechts: Zusammenstellung der scheinbaren Löslichkeitsprodukte für DOC und E254 in Abhängigkeit vom ausgetragenen DOC für den Kippengrundwasserleiter Skadodamm SKAD01

Tendenziell scheinen die Huminstoffe im gipsgesättigten Wasser (E, F) etwas schwerer löslich zu sein als die in verdünnteren Lösungen (G, H). Die quantitative Beschreibung weiterer Einflussgrößen wird allerdings immer schwieriger. Die scheinbare Löslichkeitskonstante wächst mit dem Austrag von Huminstoffen.

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Versuche folgen keine verallgemeinerbaren Modellansätze. Bereits in der Literatur beschriebene Modelle lassen sich ohne aufwändige Parameteranpassung höchstens auf Verständnisfragen anwenden, Pkt. 8.7.

7 Untersuchungen zur AMD-Behandlung

7.1 Verdünnung

7.1.1 Mischungsberechnung

Unter dem Begriff *Fremdflutung* wird schwach gepuffertes Oberflächenwasser zur schnellen Füllung und Neutralisation in Tagebaurestlöchern eingeleitet. Durch die Anhebung des Seewasserstandsniveaus über den umliegenden Grundwasserstand wird dabei der Zufluss von potenziell saurem AMD für die Zeit der Flutung unterbunden,

Abb. 7.1-1. Neben der Mischung wirkt das Flutungswasser auch neutralisierend. Über die Massenbilanz lässt sich das für das angestrebte Neutralisationspotenzial NP_{Ziel} erforderliche Mischungsverhältnis w_{zu} berechnen, Gl.(7.1-1) bis Gl.(7.1-3) und Tab. 7.1-1.

Tab. 7.1-1: Parameterdefinitionen für die Neutralisation mit gepuffertem Wasser.

Symbol	Einheit	Definition
NP_{See}	mmol/L	Neutralisationspotenzial des Seewassers vor der Einmischung
NP_{zu}	mmol/L	Neutralisationspotenzial des einzumischenden Wassers
NP_{Ziel}	mmol/L	Ziel-NP
w_{zu}	1, %	Anteil an zugegebenem Wasser

$$NP_{Ziel} = w_{zu} \cdot NP_{zu} + (1 - w_{zu}) \cdot NP_{See} \quad (7.1-1)$$

Daraus folgt der Anteil zuzugebenden Wassers w_{zu} , Gl.(7.1-2),

$$w_{zu} = \frac{(NP_{Ziel} - NP_{See})}{(NP_{zu} - NP_{See})} \quad (7.1-2)$$

und weiterhin das Mischungsverhältnis Gl.(7.1-3).

$$\text{Mischungsverhältnis} = \frac{w_{Fltw}}{(1 - w_{Fltw})} \quad (7.1-3)$$

Die verschiedenen Mischungen der konservativen Parameter Sulfat und Acidität (-NP) ordnen sich im Aciditäts-Sulfat-Diagramm auf der Verbindungsgeraden zwischen beiden Wässern an, der Mischungslinie, Abb. 7.1-1 rechts.

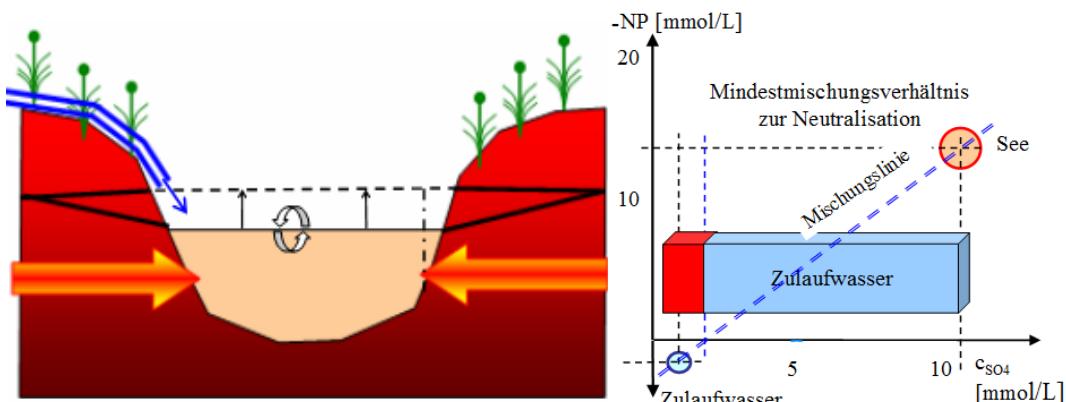


Abb. 7.1-1: Links: Schema der Fremdflutung von Tagebauteichen mit Erhöhung des Seewasserstands über den des umliegenden Grundwassers. Rechts: Veranschaulichung des Zulaufwasseranteils über die Mischungslinie im Aciditäts-Sulfat-Diagramm.

Bei sehr unterschiedlichen Beschaffenheiten, wie im gefluteten Untertagebergbau der Grube Schlema-Alberoda lässt sich die Mischung nur qualitativ nachvollziehen, Abb. 7.1-2. Dort wurde die durch Sulfidverwitterung eingetragene Acidität durch Carbonatlösung aus dem Gebirge (Neutralisation) überkompensiert und bildete ein stark gepuffertes AMD.

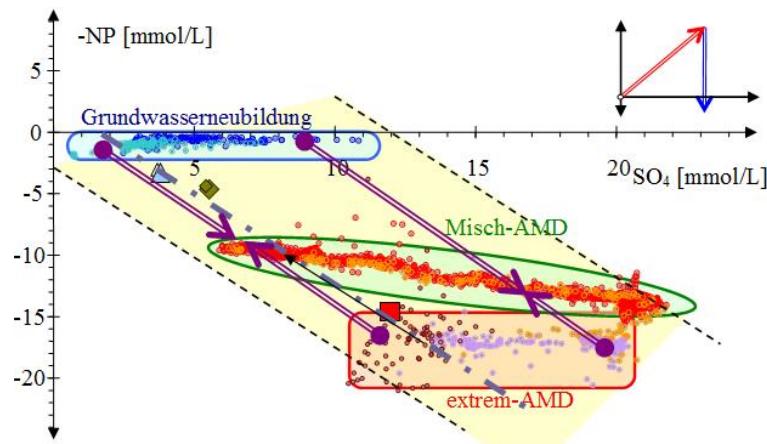


Abb. 7.1-2: Entstehung von Misch-AMD aus der neutralen Grundwasserneubildung und stark gepufferten extrem-AMD mit hohen Einträgen von Pyritverwitterungsprodukten. Die möglichen Mischungen sind durch violette Pfeile entlang der Mischungslinien gekennzeichnet. (Beschaffenheitsdaten des Grubenwassers Schlema-Alberoda Pkt. 1.3.9.2 und Abb. 5.3-6).

Mischreaktor mit Stoffzufuhr aus einem Totraum

7.1.1.1 Modellvorstellung

Betrachtet wird ein durchströmter Mischreaktor mit weiteren Stoffzuflüssen. Angewandt auf die Bergbausanierung, entspricht das einer Fremdflutung mit stationären belasteten Stoffeinträgen aus der Umgebung. Die Vernachlässigung dieser belasteten Volumenströme wird als Stoffaustausch mit einem Totraum betrachtet. Dabei bleibt die Beschaffenheit der Totraumlösung zeitlich konstant definiert, Abb. 7.1-3.

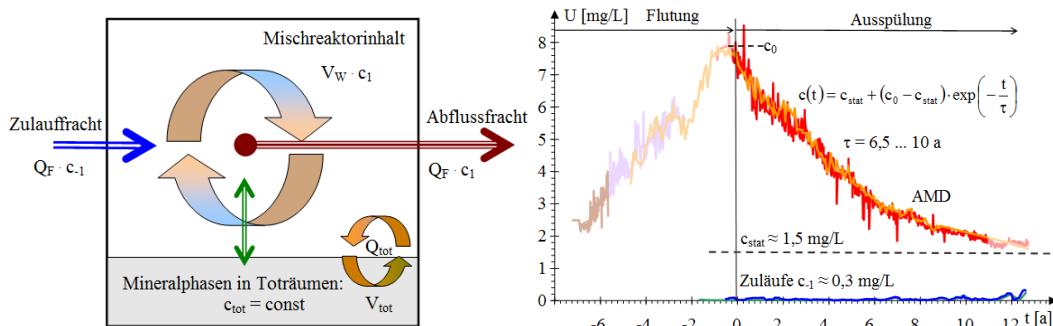


Abb. 7.1-3: Links: Parametrisierung eines Mischreaktors in Wechselwirkung mit einem Totraum. Rechts: Verläufe der Urankonzentrationen nach der Füllung der ehemaligen Urangrube Schlema-Alberoda (Flutung) und der exponentiellen Annäherung an einen stationären Zustand während der Ausspülphase $t > 0$, (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012a, Pkt. 1.3.9.2).

Tab. 7.1-2: Parameterdefinitionen des Mischreaktors mit Totraum, Abb. 7.1-3.

Symbol	Einheit	Definition	Gl.	
c_{-1}	mmol/L	Zuflusskonzentration		
c_{tot}	mmol/L	Totraumkonzentration		
$c_1(t)$	mmol/L	Konzentration im Mischreaktor = Ablaufkonzentration		
$c_0(t=0)$	mmol/L	Anfangskonzentration im Mischreaktor		
c_1^*	mmol/L	Ablaufkonzentration		
V_W	m^3	Mischreaktorkontrollvolumen		
V_{tot}	m^3	Totraumvolumen		
Q	m^3/d	Durchfluss		
Q_{tot}	m^3/d	Austauschstrom mit Totraum		
τ	d, a	Raumzeit des Mischreaktors	$\tau = \frac{V_W}{Q}$	(7.1-4)
β	1/d, 1/a	Wechselwirkungskonstante mit dem Totraum	$\beta = \frac{Q_{\text{tot}}}{V_W}$	(7.1-5)
λ	1/d, 1/a	Zeitkonstante	$\lambda = \frac{1}{\tau} + \beta$	(7.1-6)

Unter den postulierten Bedingungen gilt die Änderung der Stoffbilanz Gl.(7.1-7).

$$V_W \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} = Q \cdot (c_{-1} - c_1) + Q_{\text{tot}} \cdot (c_{\text{tot}} - c_1) \quad (7.1-7)$$

Nach Einsetzen von Gl.(7.1-4) und Gl.(7.1-5) in Gl. (7.1-7) ergibt sich die inhomogene Differenzialgleichung 1. Ordnung Gl.(7.1-8).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{c_{-1}}{\tau} + \beta \cdot c_{\text{tot}} \right) - \left(\frac{1}{\tau} + \beta \right) \cdot c_1 \quad (7.1-8)$$

Dementsprechend nähert sich die Mischreaktorkonzentration exponentiell dem stationären Zustand c_{stat} , bei dem die zeitliche Konzentrationsänderung Null wird, Gl.(7.1-9).

$$c_{\text{stat}} = \frac{\frac{c_{-1}}{\tau} + \beta \cdot c_{\text{tot}}}{\frac{1}{\tau} + \beta} \quad (7.1-9)$$

Durch bestimmte Integration über das Zeitintervall $t = (0, t)$ mit den Konzentrationen $c_0(t=0)$ und $c_1(t)$ und Einführung der Zeitkonstante λ , Gl.(7.1-6) erhält man Gl.(7.1-10) bzw. umgestellt nach $c_1(t)$ Gl.(7.1-11),

$$\ln \left(\frac{(c_1 - c_{\text{stat}})}{(c_0 - c_{\text{stat}})} \right) = -\frac{t}{\tau} \quad (7.1-10)$$

$$c_1(t) = c_{\text{stat}} + (c_0 - c_{\text{stat}}) \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad (7.1-11)$$

bzw. Gl.(7.1-12).

$$c_1(t) = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} + \frac{\left(\frac{c_{-1}}{\tau} + \beta \cdot c_{\text{tot}} \right)}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \quad (7.1-12)$$

Unter den genannten Voraussetzungen lässt sich der gemessene Konzentrationsverlauf $c_1(t)$ an die Exponentialfunktion Gl.(7.1-13) anpassen,

$$\ln(c_1 - c_{\text{stat}}) = A - B \cdot t \quad (7.1-13)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= c_0 - c_{\text{stat}} \\ B &= \frac{1}{\tau} + \beta = \frac{1}{\tau'} \end{aligned} \quad (7.1-14)$$

Daraus berechnen sich formal c_{stat} Gl.(7.1-9) und die fiktive Totraumkonzentration Gl.(7.1-15).

$$c_{\text{tot}} = \frac{\left(\frac{1}{\tau} + \beta \right) \cdot c_{\text{stat}} - \frac{c_{-1}}{\tau}}{\beta} \quad (7.1-15)$$

Wegen der Unsicherheiten (Streuungen) der Regressionen hat der Anpassungsparameter Totraumkonzentration keine praktische Bedeutung. Im Idealfall sollte die über den Regressionsansatz Gl.(7.1-13) ermittelte Raumzeit mit der hydraulischen Vorgabe übereinstimmen. Die wahrscheinlichen Ursachen von Abweichungen lassen sich durch vergleichende Simulationsrechnungen mit Gl.(7.1-12) aufklären. Das gilt auch wenn c_{stat} aus einem chemischen Gleichgewicht berechnet wird, Gl.(7.1-16).

$$\beta = \frac{c_{\text{stat}} - c_{-1}}{\tau \cdot (c_{\text{tot}} - c_{\text{stat}})} \quad \text{mit } c_0 > c_{\text{tot}} > c_{\text{stat}} > c_{-1} \quad (7.1-16)$$

Bei hinreichend genau bekannter hydraulischer Raumzeit τ und der Zulaufkonzentration c_{-1} lässt sich aus der Differenz zur ermittelten fiktiven Raumzeit τ' ein Verdacht auf Nachlieferung eines Stoffes vermuten, Gl.(7.1-14).

7.1.1.2 Anwendung auf die Nachsorge der ehemaligen Urangrube Schlema-Alberoda

Die Urangrube Schlema-Alberoda wird von der Grundwasserneubildung natürlich geflutet, Pkt. 1.3.9.2. Das zur Behandlung geförderte Überschuss-AMD resultiert aus der vollständigen Vermischung verschiedener im Grubengebäude vorhandener AMD, die mit Mineralphasen des Gebirges (Calcit, Dolomit, Alumosilikate, Sulfide, ...) im chemischen Gleichgewicht stehen. Für die stationäre Konzentration wurde auf Grund des nicht bekannten Austauschstromes die mittlere Zulaufkonzentration der in den oberen Messstellen gefassten Grundwasserneubildung eingesetzt, Abb. 7.1-4.

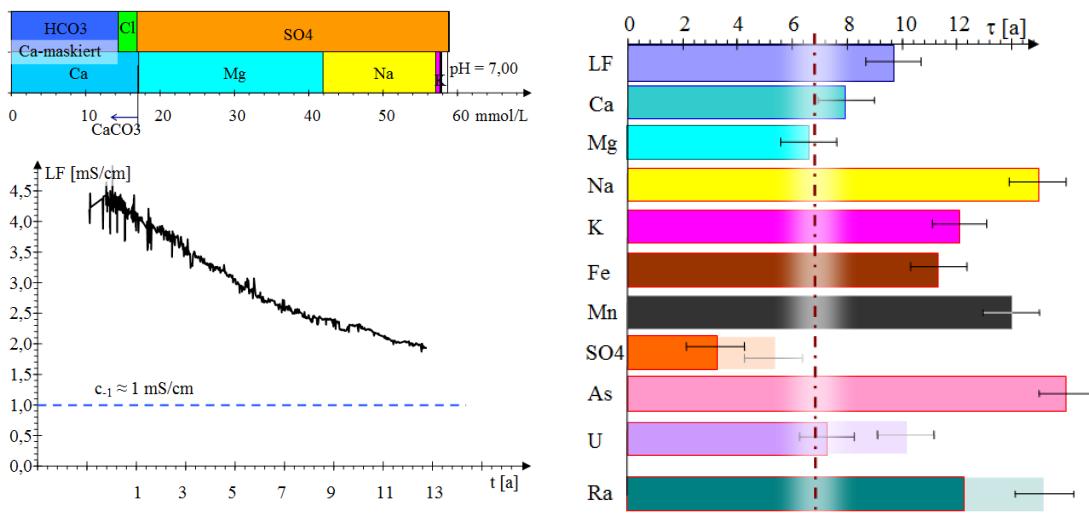


Abb. 7.1-4: Links oben: Ionenbilanz des gepufferten AMD vor Beginn des Ausspülprozesses. Die Calciumcarbonatkomplexe des am Abfluss calcitübersättigten Wassers sind als *maskiert* gekennzeichnet. Links unten: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während 13 Jahren Ausspülung durch die Grundwasserneubildung und Annäherung an den stationären Wert von 1 mS/cm. Rechts: Aus den Konzentrationsverläufen ermittelte fiktive Raumzeiten τ' im Vergleich mit der aus dem Grubenhohlraum abgeleiteten strichpunktuierten Raumzeit $\tau = 6,3$ a der gefüllten Grube Schlema-Alberoda. (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012a).

Calcium, Magnesium und Uran zeigten ein ideales Ausspülungsverhalten ohne erkennbare zusätzliche Quellen und Senken. Auf alkalireiche Toträume wiesen die verzögerten Konzentrationsabnahmen von Natrium und Kalium aus wahrscheinlich hochmineralisierten Wasserkörpern der Flutungsphase hin, die sich auch auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkten. Aus diesen wurden Natrium, Kalium, Mangan, Arsen, Radium und Eisen in den Konvektionskreislauf nachgeliefert.

7.1.2 Maximale Pufferung von AMD im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (Seewässer)

Die hohen Calciumkonzentrationen in Tagebauseen bewirken, dass die Calcitsättigung bereits bei niedriger Hydrogencarbonatpufferung erreicht wird. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration liegt nahe dem atmosphärischen Gleichgewicht, deren Sättigungskonzentration das Henrysche Gesetz beschreibt, Gl.(2.3-29). Die maximale Pufferung wird durch die Calcitsättigung (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) begrenzt. Bei Calcitübersättigung fällt der Hydrogencarbonatpuffer als Calcit aus. In der Wasseraufbereitung wird dieser Vorgang als *Kalküberschussverfahren* zur Teilenthärtung eingesetzt. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Calcitsättigung beschreibt die Tillmannsgleichung (HANCKE 1991), Gl.(7.1-17).

$$c_{CO_2,zug} = \frac{K_T}{f_T} \cdot c_{HCO_3}^2 \cdot c_{Ca} \quad (7.1-17)$$

mit $K_T \approx 1,08 \dots 2,3 \text{ L}^2/\text{mmol}^2$ (bei 4...25°C) und $f_T \approx 1,8$ für die Ionenstärke in Tagebauseen. Daraus leitet sich der orientierende Zusammenhang zwischen

Kohlenstoffdioxidpartialdruck, Calciumkonzentration und der Hydrogencarbonatkonzentration ab, Gl.(7.1-18). Weitere Berechnungsansätze werden in Pkt. 8.3 diskutiert.

$$c_{\text{HCO}_3} = \sqrt{\frac{f_T}{K_T} \cdot \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{Ca}}}} = \sqrt{\frac{f_T \cdot K_H}{K_T} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{Ca}}}} = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{Ca}}}} \quad (7.1-18)$$

Die berechnete maximale Pufferung neutralisierter Tagebauseen lässt sich nur annähernd einstellen, Abb. 7.1-5.

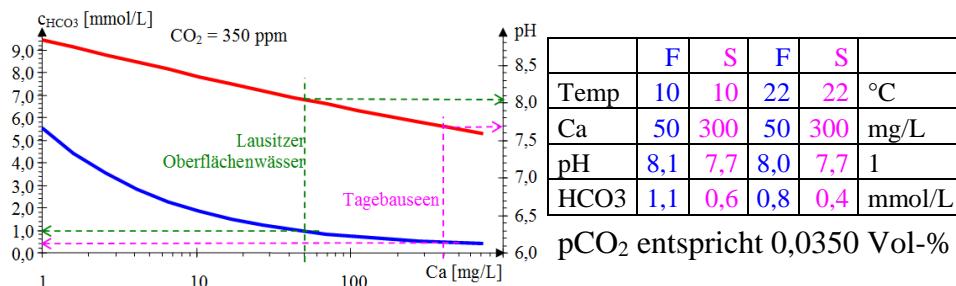


Abb. 7.1-5: Links: Zusammenhang zwischen der Calciumkonzentration und der Hydrogencarbonatkonzentration, sowie dem pH-Wert im atmosphärischen Gleichgewicht für Oberlausitzer Fließgewässer (F, blau) und Tagebauseen (S, rosa). Rechts: Typische atmosphärische Gleichgewichtszustände.

7.2 Kompensation der Acidität von Kippensanden mit Alkalien

Die Berechnung der stöchiometrischen Alkaliendosis erfolgt unter der Voraussetzung, dass die gesamte oxidierbare Acidität - $\text{NP}_{\text{ox},\text{Kipp}}$ durch deren Zugabe zu kompensieren ist. Die dafür notwendige Neutralisationsmitteldosis wird unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades des Verfahrens berechnet, Gl.(7.2-1). $\text{NP}_{\text{ox},\text{Kipp}}$ wird aus dem Sulfidschwefelgehalt des Materials nach der Stöchiometrie Tab. 4.2-4 orientierend berechnet oder über Oxidationstests Pkt. 3.2.2 kalkuliert. Bei der Berechnung nach Tab. 4.2-4 werden allerdings puffernde Begleitstoffe nicht berücksichtigt.

$$\text{Dosis} = -\frac{\text{NP}_{\text{ox},\text{Kipp}}}{\eta \cdot \text{NP}_{\text{NM}}} \quad (7.2-1)$$

mit

Dosis [kg/kg] Neutralisationsmitteldosis

$\text{NP}_{\text{ox},\text{Kipp}}$ [mol/kg] Neutralisationspotenzial des oxidierten Kippenmaterials (< 0)

NP_{NM} [mol/kg] Neutralisationspotenzial des Neutralisationsmittels (> 0)

η [1] Wirkungsgrad des Verfahrens

Ist das Kippenmaterial noch nicht vollständig oxidiert und wird die weitere Verwitterung durch das eingestellte puffernde Milieu unterbunden, kann fallweise auch eine geringere Zugabe erwogen werden.

7.3 Reduzierung des Sickerwasseraustrags über Zuschlagsstoffe bei der Abraumverkipfung (Quellenbehandlung)

7.3.1 Konfiguration der Sickerversuchsansätze am Beispiel Tagebau Nöchten

Die in Pkt. 1.3.8 skizzierten Versuche (Details in Tab. 7.3-1) hatten die Aufgabe, die Wirkung verschiedener Zuschläge zu dem vorversauerten Abraummaterial des Tagebaus Nöchten auf die Bildung von AMD entsprechend zu untersuchen, Pkt. 2.2.3.4, Abb. 2.2-3.

Die Versuchsplanung stützte sich auf orientierende Neutralisationsmittelpotenziale der eingesetzten Materialien NP_{Nm}(1), die bezüglich des eingesetzten Kippenmaterials unter- bis überdosiert zugegeben wurden. Zur Versuchsauswertung lagen dann auch präzisierte NP_{Nm}(2) vor. Die Angaben NP_{Nm}(1) und NP_{Nm}(2) unterschieden sich nur beim Rückstandskalk und beim Eisenhydroxidschlamm erheblich. Die carbonatischen Materialien (K1-* bis K4-*) unterschieden sich in deren Korngrößen und damit ihrer Lösekinetik. Als Verwitterungshemmer wurde das Tensid Natriumlaurylethersulfat (H1-*) in zwei Dosen und Dikaliumhydrogenphosphat K₂HPO₄ (H2-*) als Lösung ebenfalls in zwei Dosen zugegeben. Das Brauereiabfallprodukt Treber (H3-*) wurde als Zehrstoff in zwei Dosen und zusätzlich als Barriereschicht (H3-3) eingesetzt. Die Zugabe des Inertgasstromes Argon gegen die Sickerströmung (R1-1) versagte vollständig, so dass dieser Ansatz den Referenzansätzen (R0-*) zugeordnet werden konnte.

Tab. 7.3-1: Versuchsansätze mit den kalkulierten Aciditäten (negativen Neutralisationspotenzialen) der Kippensandgemische entsprechend der grafischen Veranschaulichung Abb. 7.3-1 (Nettoacide Materialien rot und puffernd blau). Grobschlamm und Kalklinsen wurden auch als Rückstandskalk zusammengefasst.

Ansatz	Zusatz		-NP mmol/kg	Beschreibung
	kg	%		
R0-1	0	0	104	Referenz
R0-2	0	0	104	Referenz:
R0-3	0	0	104	Referenz
R1-1	0	0	104	Argonbegasung:
K1-1	1,2	0,58	-10	Kalksteinmehl
K1-2	2,4	1,08	-110	Kalksteinmehl
K1-3	4,6	2,15	-322	Kalksteinmehl
K2-1	1,4	0,65	21	Grobschlamm
K2-2	2,8	1,30	-61	Grobschlamm
K2-3	6,0	2,69	-238	Grobschlamm
K3-1	1,2	0,54	28	Kalklinsen
K3-2	2,4	1,12	-52	Kalklinsen
K3-3	5,6	2,63	-263	Kalklinsen

Ansatz	Zusatz		-NP mmol/kg	Beschreibung
	kg	%		
K4-1	3,2	1,47	13	Asche
K4-2	6,8	3,07	-86	Asche
K4-3	14	6,64	-308	Asche
K5-1	6,4	3,09	-49	Eisenhydroxid
K5-2	12	5,77	-183	Eisenhydroxid
K5-3	24	12,4	-514	Eisenhydroxid
H1-1	0,14	0,06	104	Tensid
H1-2	1,2	0,54	104	Tensid
H2-1	0,4	0,19	104	Phosphat1
H2-2	1,0	0,47	104	Phosphat2
H3-1	3,2	1,51	?	Treber
H3-2	12	5,31	?	Treber
H3-3	12	5,31	?	Treberbarriere

Tab. 7.3-2: Neutralisationspotenziale der säurekompensierenden Zuschlagstoffe: (1) nach Kalkulation von UHLMANN et al.* (2015) und (2) nach Tab. 4.2-4 aus den Elementaranalysen berechnet.

Zuschlagstoff	Wirkstoff	Anteil	NPNm (1)	NPNm (2)
		Masse-%	mmol/kg	mmol/kg
Kalksteinmehl	CaCO ₃	97,0	19,6	19,7
	MgCO ₃	0,9		
Rückstandskalk, Grobschlamm	CaCO ₃	14,5	5,4	12,6
	Ca(OH) ₂	7,0		
	Mg(OH) ₂	1,9		
Rückstandskalk, Kalklinsen	CaCO ₃	36,0	15,6	13,9
	Ca(OH) ₂	25,0		
	Mg(OH) ₂	4,8		
Kraftwerksasche	CaO	11,0	6,1	6,1
	MgO	4,4		
	CaCO ₃	0,2		
Eisenhydroxidschlamm	CaCO ₃	7,3	2,0	4,9
	Ca(OH) ₂	1,2		
	Mg(OH) ₂	0,7		

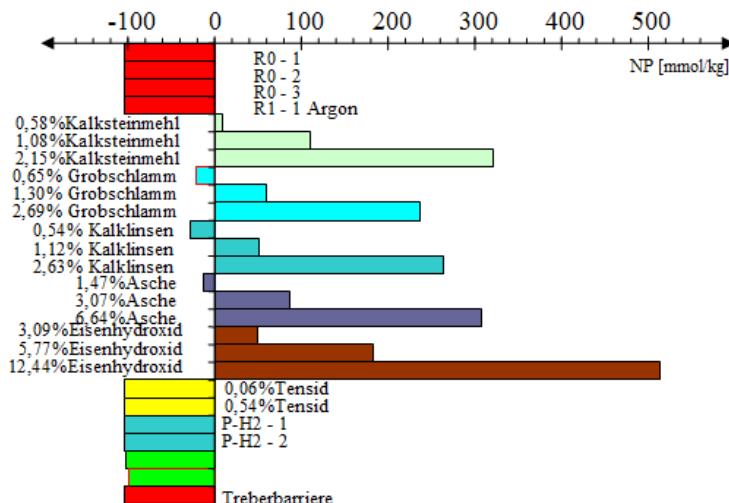


Abb. 7.3-1: Neutralisationsbilanzen der Versuchsansätze.

7.3.2 Versuchsdurchführung

Die Wirkung der Zuschläge auf den Austrag von Pyritverwitterungsprodukten wurde im Vergleich mit dem un behandelten Material (R0-*, R1-1) nach dem perfektionierten Versuchsprogramm Pkt. 6.4.3.1 durchgeführt. Die Schätzung der Verweilzeiten erfolgte nachträglich auf der Grundlage der aufgenommenen Wassermengen z_{Diff} . Das erste Sickerwasser erschien vor diesen Erwartungswerten, wahrscheinlich durch heterogene Sickerströmung bedingt, Tab. 7.3-3. Auch in der Ausspülphase erschien das erste Wasser vor dem erwarteten Zeitpunkt, was auf Lufteinschlüsse bei der Aufsättigung erklärt wird.

Bezogen auf die innere Oberfläche O_F berechnet sich aus dem Phasenverhältnis z_{Diff} der fiktive Porenlösungsfilm δ_{Wasser} , Abb. 7.3-2. Bei den unbehandelten Ansätzen betrug dieser mit 9 - 13 Vol-% Wasseranteil $\delta_{\text{Wasser}} \approx 4,9 \mu\text{m}$. Darauf bezieht sich die Volumenaufteilung der Ansätze, Tab. 5.1-3. Mit alkalischen und Eisenhydroxidzuschlägen blieb er mit 5 μm etwa gleich. Tenside reduzierten den fiktiven Porenlösungsfilm auf 3,8 μm (H1-1) bis 2,9 μm (H1-2) und Phosphat erhöhte ihn leicht.

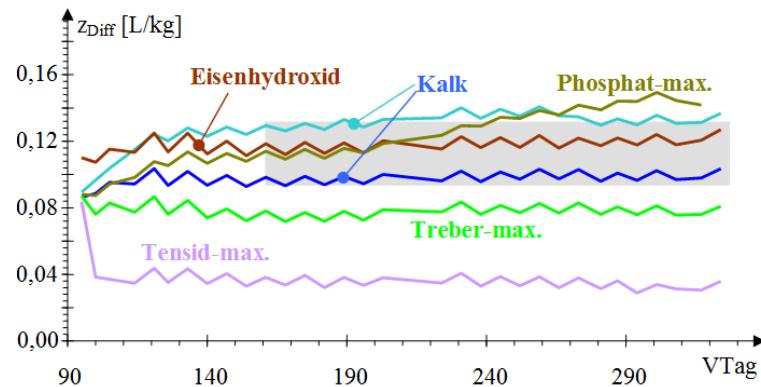


Abb. 7.3-2: Spezifische Wasseraufnahme z_{Diff} [L/kg] ausgewählter Versuchsansätze bis zum konstanten Sickerwasserablauf. Der sich herausbildende stabile Wassergehalt der Ansätze mit Kalkprodukten und Eisenhydroxidschlamm ist grau unterlegt.

Tab. 7.3-3: Beginn des Sickerwasseraustritts t_0 und Q_{spez} der Versuchsansätze, die über die lineare Regression Gl.(3.5-1) bestimmt wurden.

Ansatz	t_0 d	Q_{spez} mL/(kg·d)	R^2 1	Ansatz	t_0 d	Q_{spez} mL/(kg·d)	R^2 1
R0-1	105	1,037	0,9971	K4-1	106	0,929	0,9975
R0-2	112	0,936	0,9979	K4-2	97	0,936	0,9971
R0-3	100	0,976	0,9973	K4-3	95	1,056	0,9966
R1-1	147	0,8158		K5-1	93	1,008	0,9977
K1-1	99	1,081	0,9975	K5-2	95	1,032	0,9969
K1-2	105	0,987	0,9971	K5-3	88	1,281	0,9968
K1-3	112	0,899	0,9971	H1-1	69	0,998	0,9917
K2-1	105	1,010	0,9976	H1-2	51	1,074	0,9808
K2-2	107	1,042	0,9976	H2-1	85	0,997	0,9971
K2-3	93	0,995	0,9969	H2-2	91	0,808	0,9952
K3-1	91	0,964	0,9960	H3-1	85	1,027	0,9957
K3-2	95	0,984	0,9965	H3-2	78	1,048	0,9933
K3-3	89	1,017	0,9977	H3-3	87	1,228	0,9967

7.3.3 Austragsverhalten der verschiedenen konfigurierten Abraummaterien

7.3.3.1 Konzentrationsverläufe in der Sickerphase

Der Sickerwasser-pH-Wert stabilisierte sich innerhalb von 3 - 5 Wochen im Hydrogen-carbonat-, Aluminium- oder Eisenpuffer, Abb. 7.3-3.

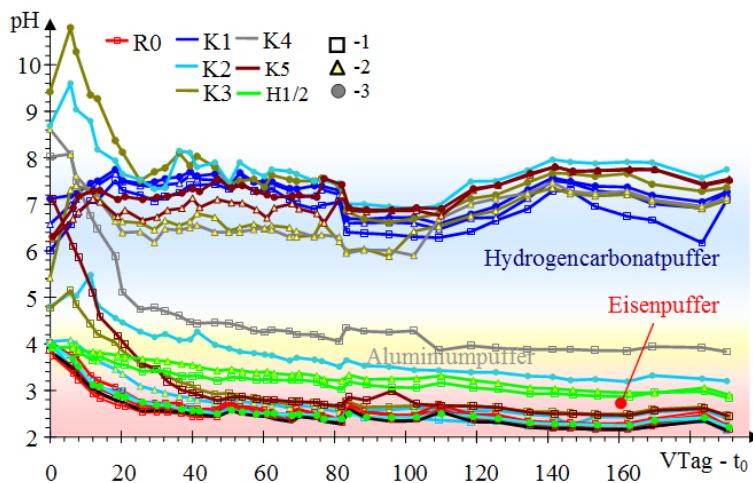


Abb. 7.3-3: Ablauf-pH-Werte während der ersten 200 Tage nach Erscheinen des ersten Sickerwassers ($V\text{Tag} - t_0$) mit farblicher Unterlegung des Hydrogencarbonat-(blau), Aluminium-(gelb) und Eisenpuffers (rot).

Ein ausreichender Zusatz von Neutralisationsmittel (Überdosierung) stabilisierte den Ablauf im Hydrogencarbonatpuffer und *bremste* dadurch die Pyritverwitterungsgeschwindigkeit. Bei unzureichender Neutralisationsmittelzugabe bewegte sich der pH-Wert schnell in den Eisenpufferbereich, in dem sich bereits die Referenzproben befanden. Dazwischen schienen auch andere Pufferungen den pH-Wert zu stabilisieren, wie der Aluminiumpuffer, Abb. 7.3-3. Die Ablauf-pH-Werte der mit Hemm- und Zehrstoffe (H^*) beaufschlagten Ansätze wurden nur wenig angehoben.

Vorteilhafter ist es, ausgewählte Beschaffenheitsverläufe über das kumulierte Phasenverhältnis z Gl.(3.5-2) und damit den Stoffaustrag für Sicker- und Ausspülphase gemeinsam zu bilanzieren, Abb. 7.3-4. Den Übergang zwischen beiden Phasen kennzeichnet ein Sprung, Abb. 3.5-7 links. Über die Transformation kumulierten Stoffausträge in Rechteckfunktionen lassen sich deren Gesamtbeträge ermitteln, Pkt. 6.4.3.2 bzw. Abb. 6.4-6.

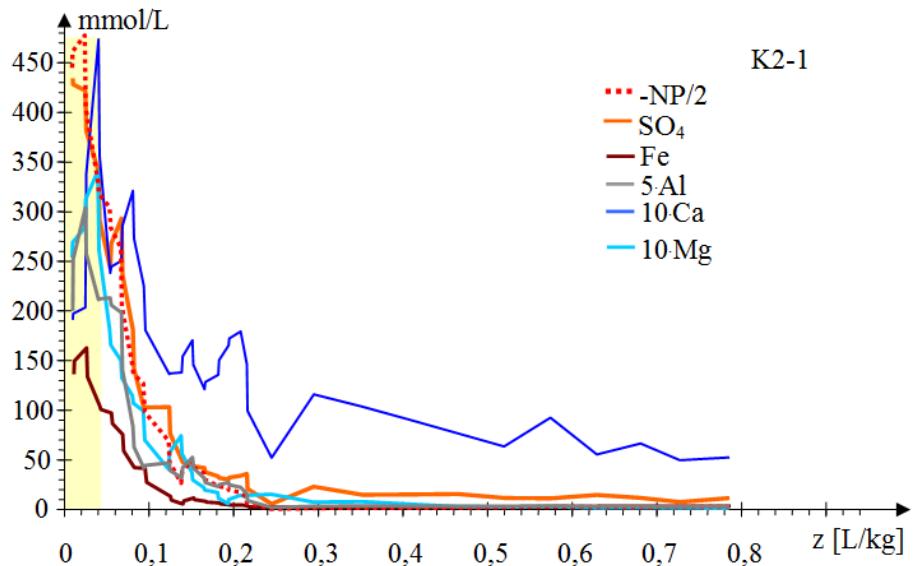


Abb. 7.3-4: Konzentrationsverläufe verschiedener Parameter in Abhängigkeit vom kumulierten Phasenverhältnis z der Sickerphase am Beispiel des Ansatzes K2-1 mit Aciditätsüberschuss. Bei der Überführung in Rechteckfunktionen blieb der erste Ablauf (gelb unterlegt) unberücksichtigt. Dabei zeigten sich dann auch unterschiedliche Durchbruchphasenverhältnisse. Die einzelnen Durchbrüche erfolgten in der Reihenfolge Fe, Mg, Mn, Al, SO_4 , NP, Ca.

7.3.3.2 Neutralisierende Zuschlagstoffe (Calcit, Enteisenungsschlamm, Kraftwerkasche)

Die unterschiedlichen Oberflächen der calcithaltigen Beimengungen beeinflussten die Pyritverwitterungskinetik. Im Sickerwasser schwankte der pH-Wert sehr stark zwischen $\text{pH} \approx 3 - 6$, Abb. 7.3-5. Bei der höchsten Kalkmehldosis (K2-3) lag der pH-Wert im Maximum des Hydrogencarbonatpuffers ($\text{pH} \approx 6,5$). Auf diesen Wert stabilisierten sich die anderen Ansätze während der Ausspülphase. Der anfängliche durch pH-Instabilität gekennzeichnete Aciditätsaustausch wurde folgend durch Pufferung überkompensiert.

Die Rückstandskalke (K2*, K3*) zeigten eine wesentlich geringere Wirksamkeit. Die Sickerzeit reichte bei deren kleineren wirksamen Phasengrenzflächen offenbar nicht zur pH-Erhöhung aus. Erst während der Ausspülphase stieg deren pH-Wert zum Teil (K3-2, K3-3) bis in den Hydrogencarbonatpuffer. Zwischen letztem Sickerwasser und erstem Ausspülwasser sprang der pH-Wert von $\text{pH} \approx 3,5$ auf $\text{pH} \approx 5,5$ beim Grobschlamm (K2*).

Die Asche-(K4*) und Eisenhydroxidansätze (K5*) ähnelten in ihrem Verhalten denen der Kalkprodukte (K1* bis K3*). Der pH-Wert stabilisierte sich nur bei der hohen Dosis in der Sickerphase auf $\text{pH} = 6 - 7$ und verblieb bei der mittleren und hohen Dosis auch dort.

Bei den hohen Asche- und Eisenhydroxiddosen wurde die Sulfatkonzentration in der Ausspülphase bis auf 50 mmol/L stabilisiert, Abb. 7.3-6. Das erste Ausspülwasser der Eisenhydroxidansätze war ebenfalls geringer mit Sulfat belastet. Die Konzentrationen

aller Abläufe der Ausspülphase lagen in einem engen Konzentrationsbereich von 10 bis 30 mmol/L.

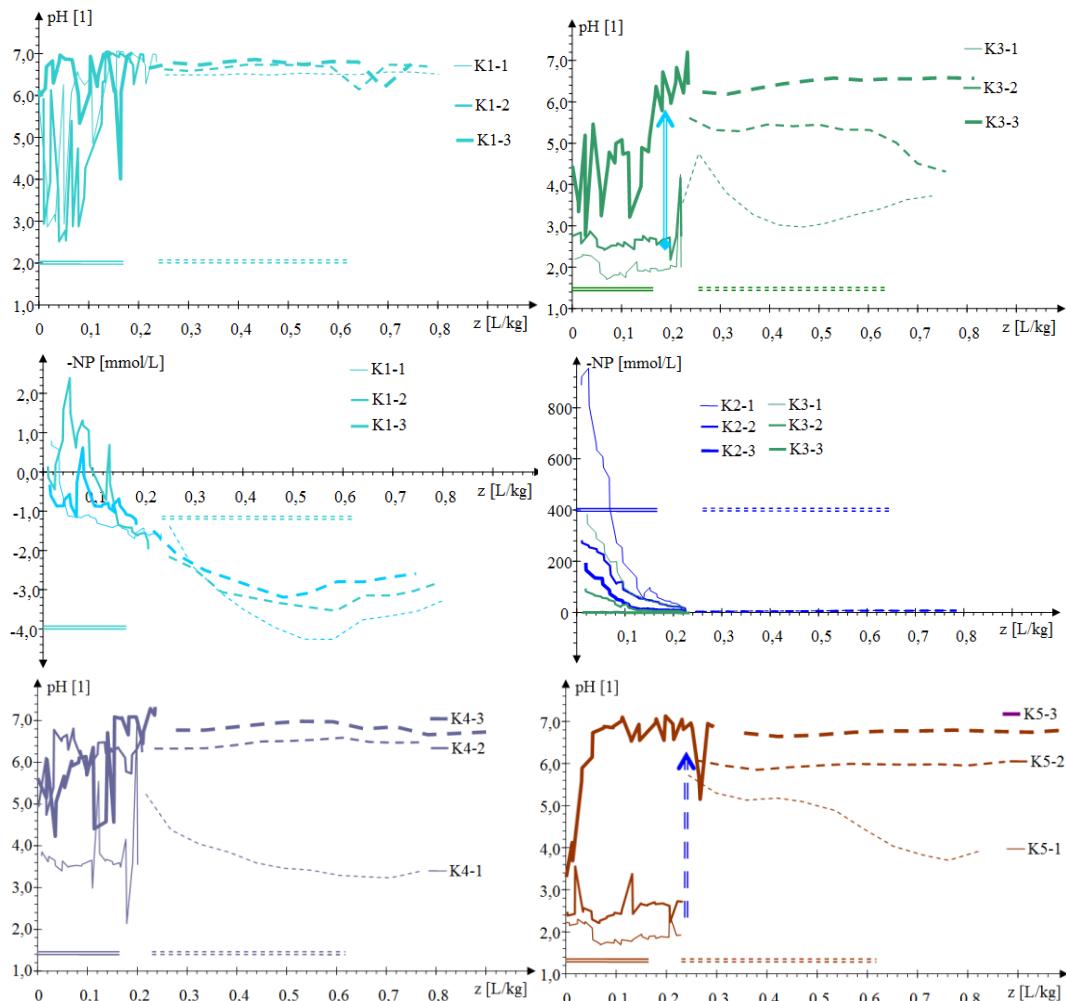


Abb. 7.3-5: pH- und Aciditätsverläufe (-NP) ausgewählter Calcitmaterialeien Kalkmehl (K1-*) und Kalklinsen (K3-*), sowie unten die pH-Verläufe von Kraftwerksasche (K4-*) und Eisenhydroxidschlamm (K5-*). Die Sickerphase ist durch einen durchgezogenen und die Ausspülphase durch einen gepunkteten Doppelbalken gekennzeichnet. Zwischen beiden Phasen liegt ein Konzentrationssprung.

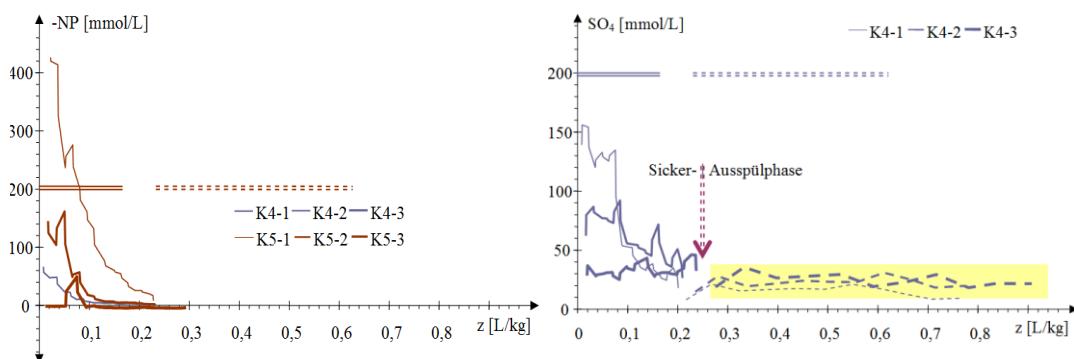


Abb. 7.3-6: Aciditäts- und Sulfatverläufe der Ansätze mit Eisenhydroxidschlamm (K4-*) und Kraftwerksasche (K5-*).

Da sich einige Abläufe während der gesamten Sickerphase in der Gipssättigung befanden, verzögerte sich deren Sulfataustrag über die Beobachtungszeit hinaus, demonstriert für Grobschlamm, Abb. 7.3-7. Der Calcitüberschuss stabilisierte das Milieu ($SI < 0$). Anfangs konnten auch die Speicherminerale Jurbanit Gl.(2.2-56) und der Jarosit Gl.(2.2-59), Gl.(2.2-58) temporär existieren.

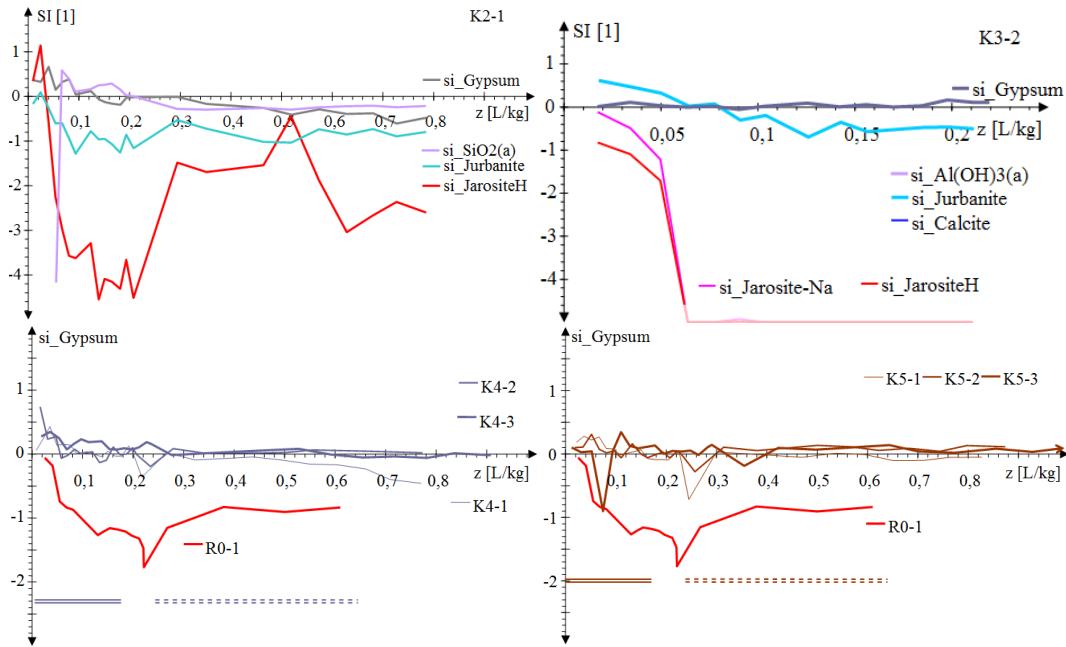


Abb. 7.3-7: Oben: Sättigungsindices (SI) von Gips, Jurbanit, Calcit und Jarositen in Abhängigkeit des kumulierten Phasenverhältnisses z am Beispiel der geringen Grobschlamm- und der mittleren Kalklinsendosis. Unten: Sättigungsindices von Gips für Kraftwerksasche (K4-*) und Eisenhydroxid (K5-*) im Vergleich zum Referenzansatz R0-1.

Der Übergang zum gepufferten Ablauf erfolgte bereits in der Sickerphase, stabilisierte sich aber erst während des Ausspülens. Die gelösten Calciumionen wurden teilweise als Gips gefällt.

7.3.3.3 Tiefenprofile der Restbeladung

Die Beladung mit wasserlöslichen Stoffen wurden orientierend über den quantitativen Orientierungsbachversuch ermittelt, Pkt. 3.2.2. Die Restbeladungen konzentrierten sich auf den mittleren Tiefenbereich, weil die Elution in abwechselnder Richtung (Sickerphase von oben und Ausspülphase von unten) ablief, Abb. 7.3-8. Die pH-Werte stabilisierten sich im Neutralen bis schwach Alkalischen. Das Neutralisationspotenzial nach Oxidation im eluierten Material setzte sich aus der Summe aus Restpyrit und Restneutralisationsmittel zusammen.

Die Restbeladung mit wasserlöslichen Stoffen (LF) nach der Elution war mit denen der Referenzansätze vergleichbar. In einer elektronenmikroskopisch untersuchten Streuprobe des Ascheansatzes K4-2 fanden sich alumosilikatische Beläge auf den Quarzkörnern.

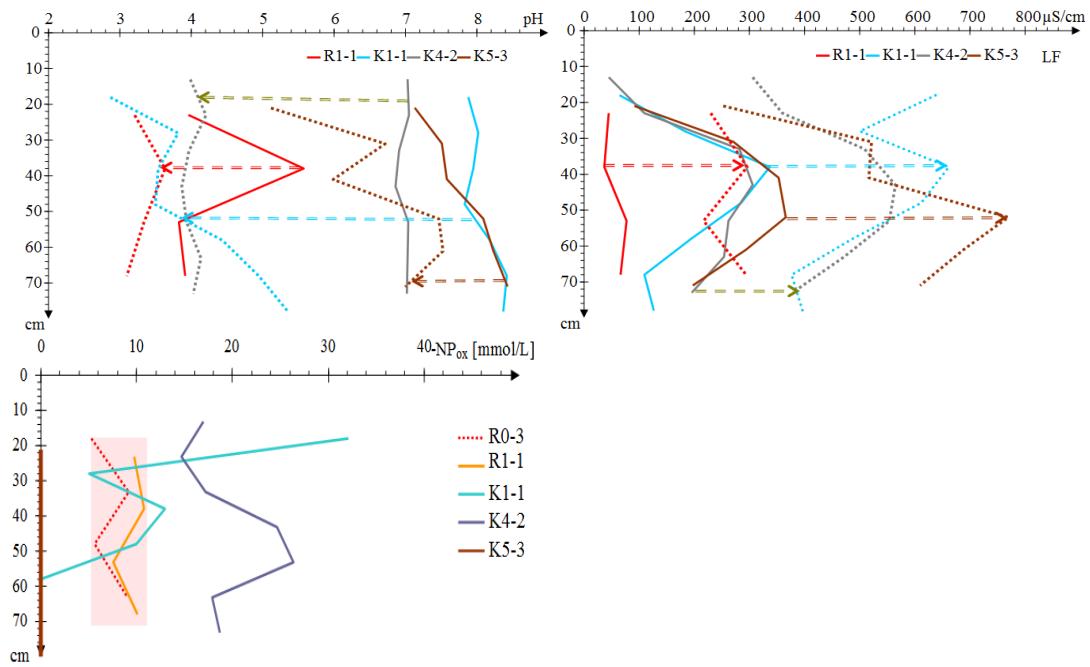


Abb. 7.3-8: Tiefenprofile der Oxidationstests nach Versuchsende des Referenzansatzes R1-1 mit überstöchiometrischen Neutralisationsmittelzugaben. (oben: pH und elektrischen Leitfähigkeit durchgezogen und nach Oxidation gepunktet, sowie unten: Neutralisationspotenzials NP_{ox}).

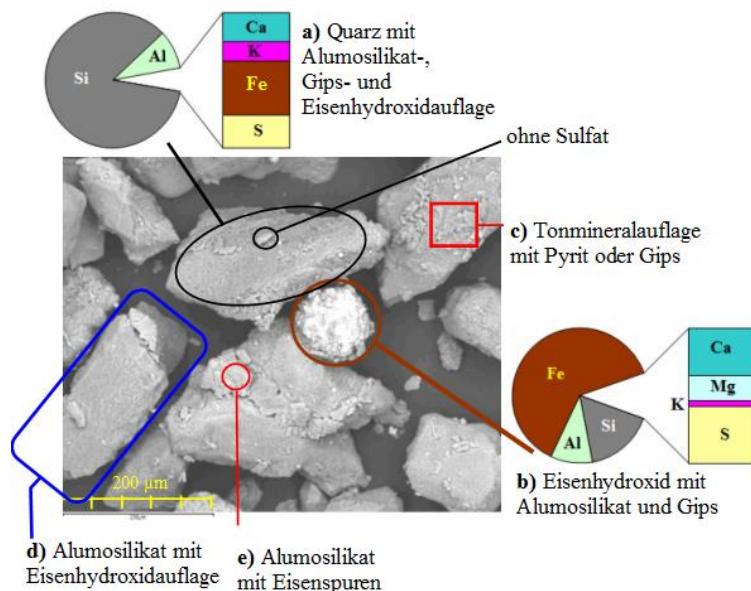


Abb. 7.3-9: Elektronenmikroskopische Streuprobe des Ansatzes mit Asche K4-2 nach der Elution. Das Quarzkorn **a** ist mit Alumosilikat-, Gips- und Eisenhydroxid belegt. Der Eisenhydroxidpartikel **b** ist mit Gips und Alumosilikat (Beidellitestöchiometrie $\text{K}_{0,03}\text{Si}_1\text{Al}_{0,61}$) belegt. Die Tonmineralauflage **c** enthält Spuren von Schwefel als Pyrit oder Gips ($\text{K}_{0,04}\text{Si}_1\text{Al}_{0,54}$). Partikel **d** ist ein Alumosilikat mit Eisenhydroxidauflage ($\text{K}_{0,25}\text{Si}_1\text{Al}_{0,35}$) und das Körnchen **e** stellt ein Alumosilikat (Albitstöchiometrie $\text{K}_{0,34}\text{Si}_1\text{Al}_{0,38}$) mit Eisenspuren dar.

7.3.3.4 Einfluss von biochemisch wirkenden Hemmstoffen

Für die Hemmung der Pyritoxidation wurden oberflächenpassivierende Stoffe (Tensid, Phosphat) und der sauerstoffzehrende Brauereirückstand *Treber* eingesetzt, die auch unterschiedlich puffern, Abb. 7.3-10. Tensid und Phosphat hemmten dosisabhängig die Pyritverwitterung unvollständig. Mit dem Übergang von der Sicker- auf die Ausspülphase stieg der pH-Wert leicht an und begrenzte weitere Verwitterung. Bei den Treberansätzen kam es nach Beginn der Ausspülphase zu einer vorübergehenden pH-Absenkung. Die homogene Trebereinmischung reduzierte den Sulfataustrag nur marginal. Die Treberbarriere verzögerte dagegen das Einsetzen der Pyritverwitterung und begrenzte anschließend die Sulfatkonzentration im Ablauf.

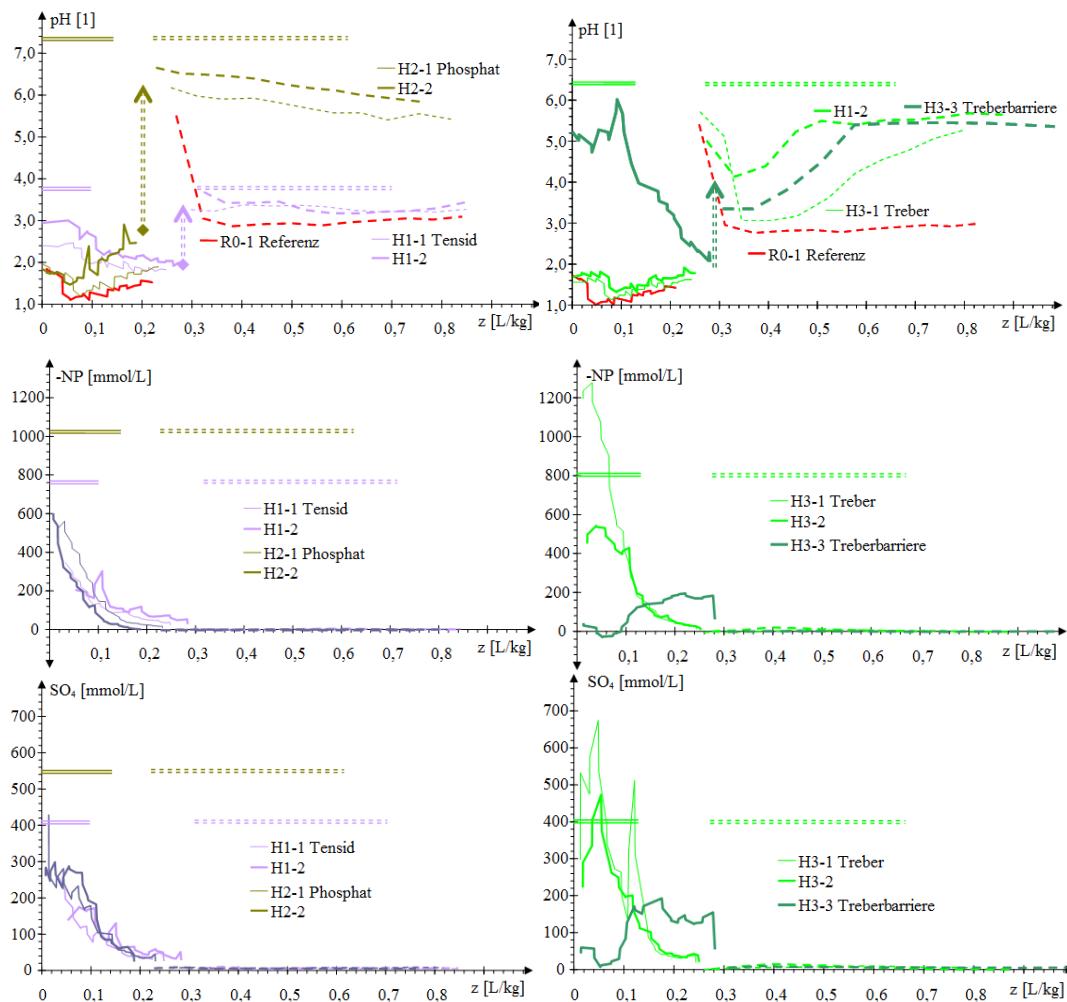


Abb. 7.3-10: pH-Wert-, Aciditäts- und Sulfatverläufe (von oben nach unten) der Ansätze mit Tensid- und Phosphatzuschlag (H1, H2, links), sowie den Treberansätzen (H3, rechts).

Gips(über)sättigungen begrenzten den Sulfataustrag nur während der Sickerphase. Phosphat, Tensid und Inhaltsstoffe des Trebers bildeten wahrscheinlich Calciumkomplexe, die als scheinbare Übersättigung während der Sickerphase erschienen, Abb. 7.3-11 oben links.

Der eingesetzte Hemmstoff Treber führten die Redoxverhältnisse während des Versuches in den sulfatreduzierenden Bereich (rH₂-Werte Pkt. 2.7.1). Der Ansatz H3-3

mit der Treberbarriere lag dort bereits während der Sickerphase, Abb. 7.3-11 oben rechts.

Die zugegebenen Hemmstoffe wurden im Versuchsverlauf ausgetragen. Wegen starker Schaumentwicklung ließ sich der DOC Ablauf der Tensidansätze nicht messen. Der DOC-Austrag der mit Phosphat beaufschlagten Ansätze lag im Bereich der Referenzansätze. Der höhere Austrag aus H2-2 wird mit der versuchsbedingten Heterogenität erklärt. Die Treberansätze gaben stark gefärbte organische Stoffe mit Humincharakteristik ab, Abb. 7.3-11 unten rechts. Damit wurden auch die Anforderungen an die sanierte Wasserbeschaffenheit nicht eingehalten, Pkt. 1.4.1.2-ok6.

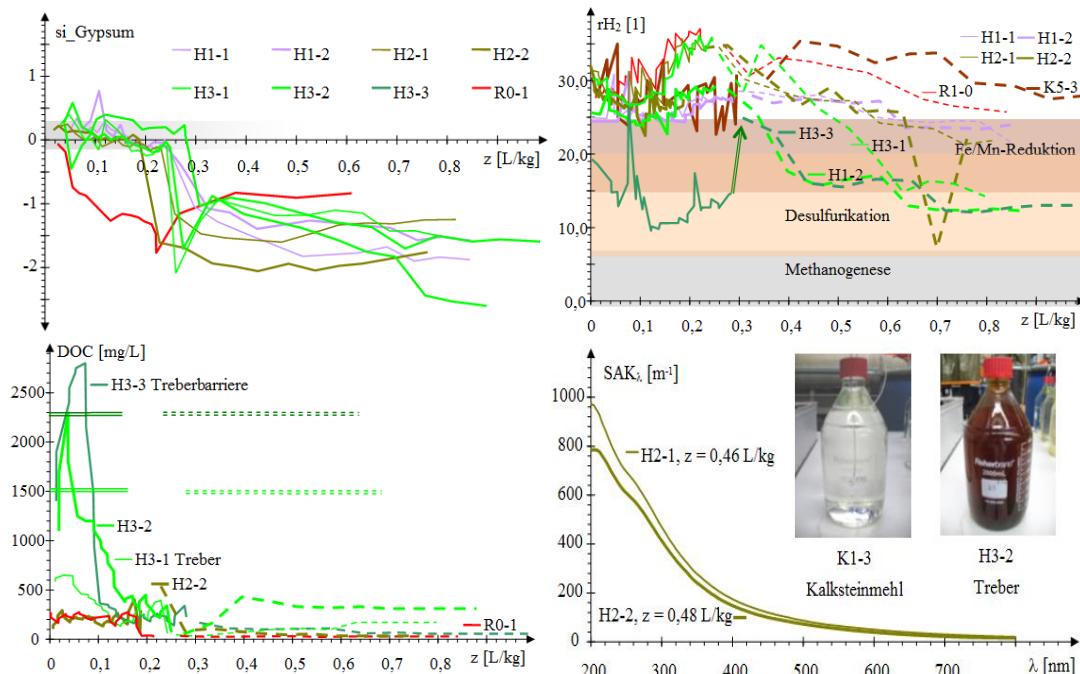


Abb. 7.3-11: Oben: Verläufe der Gipssättigungen (links), der rH₂-Werte (rechts). Unten ausgetragener organischer Kohlenstoff DOC (links) und zwei UV/VIS-Spektren (rechts). Ein stark gefärbter Treberansatzablauf ist einem mit Kalksteinmehl gegenübergestellt (unten rechts).

7.3.4 Zusammenfassung der Wirkungen

7.3.4.1 Pyritverwitterung und Aciditätsaustausch

Die Gemische aus ungepuffertem Abraummaterial und alkalischen Zuschlagstoffen repräsentieren mögliche Konfigurationen natürlicher Sedimente, Abb. 7.3-12. Die Aciditätsausträge der zeitlich begrenzten Versuche in Abhängigkeit von der Neutralisationsmitteldosis werden auch kinetisch geprägt. Feinkörnige Materialien (Kalksteinmehl) wirken bereits in stöchiometrischer Dosis. Verklumpte (EHS-Schlamm K5-*) oder grobpartikuläre Materialien (Grobschlamm K2-* und Kalklinsen K6-*) wirken verzögert, d.h. sie entfalten erst ab überstöchiometrischer Zugaben ihre vollständige Neutralisationswirkung.

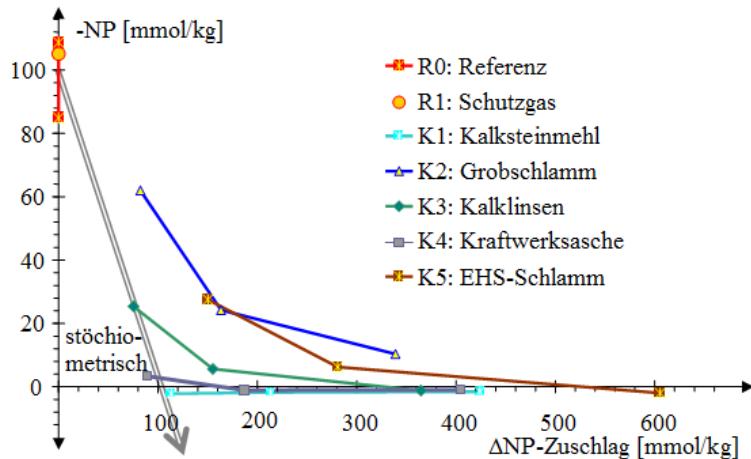


Abb. 7.3-12: Zusammenhang zwischen dem Aciditätsaustrag ($-NP$) und der Neutralisationsmitteldosis

Aus den Aciditäts-(-NP)-SO₄-Diagrammen lassen sich die Pufferungseigenschaften PQ_R der Materialkonfigurationen aus dem Anstieg des ausgetragenen Neutralisationspotenzials $\Delta_R NP$ im Verhältnis zum Sulfataustrag $\Delta_R CSO_4$ ablesen, Abb. 7.3-13.

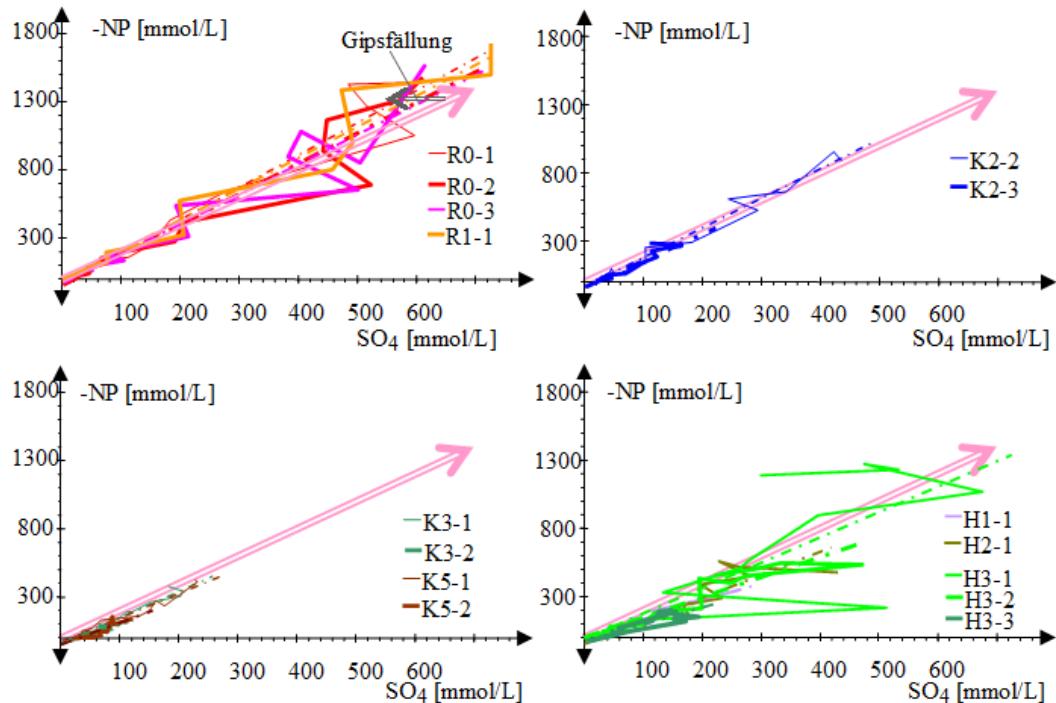


Abb. 7.3-13: Aciditäts-(-NP)-SO₄-Darstellungen mit dem PQ_R beschreibenden Reaktionsvektoren für die unterschiedlichen Materialkonfigurationen.

Die meisten versauerten Sickerwässer lagen nahe dem Pyritverwitterungsvektor. Die extrem versauerten Sickerwässer der Referenzansätze lagen z. T. oberhalb des Pyritverwitterungsvektors, was durch den eingetragenen Vektor der Gipsfällung erklärt wird.

Bei hoher Pyritverwitterung und zusätzlichem Calcium und/oder Sulfateintrag durch Kraftwerksasche wurde die Sulfatkonzentration durch Gipsausfällung begrenzt, was $PQ_R > 2$ indiziert. Während der Ausspülphase wurden diese rückgelöst, wodurch die Fällung des Sekundärminerals Gips nicht in allen Gesamtbilanzen erkannt werden konnte. Der Einfluss auf die Pyritverwitterung lässt sich ebenfalls im Aciditäts(-NP)-SO₄-Diagramm erkennen, Abb. 7.3-14.

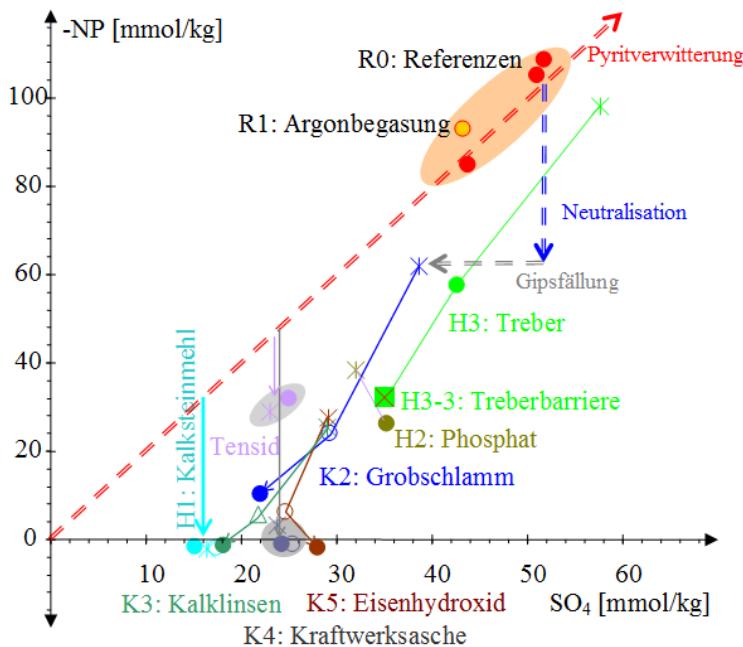


Abb. 7.3-14: Austräge von Acidität und Sulfat im Aciditäts(-NP)-SO₄-Diagramm im oxischen Bereich.

Schnelllösliche Neutralisationsmittel (Kalksteinmehl) verhinderten durch den höheren pH-Wert die Pyritverwitterung. Der leicht gepufferte Ablauf lässt sich im Diagramm kaum erkennen. Die grobkörnigeren Calcitpartikel (Rückstandskalke, Kalklinsen) stoppten die Pyritverwitterung dosisabhängig verzögert und erreichten erst bei überstöchiometrischen Anteilen den Effekt der feinkörnigen Produkte (Kalksteinmehl). Ähnlich verhielt sich Eisenhydroxidschlamm.

Die Treberzugaben lassen sich wegen deren Schwefelgehalten nicht in das Diagramm einordnen.

7.3.4.2 Vergleich der über verschiedene Methoden ermittelten Stoffausträge

In den verschiedenen Ansätzen verlief die Pyritoxidation und der Austrag derer Produkte mit dem Sickerwasser in Abhängigkeit der jeweiligen Zuschlagstoffe. Unter der Annahme ähnlicher Milieuverhältnisse im Langzeitverwitterungsversuch sollten dabei vergleichbare Aciditäts- und Sulfatmengen gebildet werden, Tab. 7.3-4.

Der Austrag des bereits bei der Verwitterung gebildeten Sulfats hängt von möglicher Gipsfällung ab. Dadurch war der Sulfataustrag bei Kalkprodukten bis zum Versuchsende nicht abgeschlossen. Bezuglich der Aciditätsausträge neigen die

Oxidationstests zu Minderbefunden und die Langzeitverwitterungsversuche eher zu Mehrbefunden.

Tab. 7.3-4: Zusammenfassung der Schwefel- und Aciditätsbilanzen für die Versauerungsansätze im Vergleich mit Verwitterungsversuchen (LzVw) und Oxidationstests (Ox) im Labor.

Ansatz	Zuschlagstoff	M-%	-NP [mmol/kg]				Sulfat [mmol/kg]		
			Stöch.	Austrag	LzVw	Ox	Stöch.	Austrag	LzVw
R0-1	Referenz	0,00	104	108,7	107,0	48,6	52,1	51,8	
R0-2	Referenz	0,00	104	84,9	76,0	38,6	52,1	43,7	40,0
R0-3	Referenz	0,00	104	105,1	77,5	51,1	52,1	51,0	39,0
R1-1	Argonbegasung	0,00	104	93,1	92,7	37,9	52,1	43,2	51,3
K1-1	Kalksteinmehl	0,58	-10	-2,2	-10,0		51,8	16,4	17,4
K1-2	Kalksteinmehl	1,08	-110	-1,8	-10,1		51,6	17,4	18,5
K1-3	Kalksteinmehl	2,15	-322	-1,6	-9,6		51,0	15,2	23,4
K2-1	Grobschlamm	0,65	21	62,0	100,9	87,2	51,8	38,6	50,0
K2-2	Grobschlamm	1,30	-61	24,2	65,8	22,5	51,5	29,2	33,6
K2-3	Grobschlamm	2,69	-238	10,3	30,8	27,7	50,7	22,0	29,6
K3-1	Kalklinsen	0,54	28	25,4	65,1	25,8	51,9	28,9	41,2
K3-2	Kalklinsen	1,12	-52	5,6	-3,3	14,2	51,6	21,7	22,7
K3-3	Kalklinsen	2,36	-263	-1,2	-12,1	10,6	50,8	18,1	17,8
K4-1	Asche	1,47	13	3,3	24,4	15,6	56,0	23,8	42,5
K4-2	Asche	3,07	-86	-1,1	-4,1		60,3	25,3	25,7
K4-3	Asche	6,64	-308	-1,0	-22,7		69,8	24,3	31,2
K5-1	Eisenhydroxid	3,09	-49	27,5	57,5	5,0	59,2	29,1	34,8
K5-2	Eisenhydroxid	5,77	-183	6,2	-12,2	6,1	65,4	24,7	26,0
K5-3	Eisenhydroxid	12,4	-514	-2,0	-13,0	0,0	80,7	28,1	23,0
H1-1	Tensid	0,06	104	29,0	54,8	41,6	52,1	23,0	33,2
H1-2	Tensid	0,54	104	31,9	66,2	46,4	51,9	24,9	34,7
H2-1	Phosphat	0,19	104	38,4	70,0	36,5	52,1	32,0	37,0
H2-2	Phosphat	0,47	104	26,3	74,5	42,6	52,1	35,3	41,0
H3-1	Treber	1,51	?	98,0		48,9		57,7	
H3-2	Treber	5,31	?	57,5		72,9		42,6	
H3-3	Treber, Barriere	5,31	?	32,2		42,0		35,0	

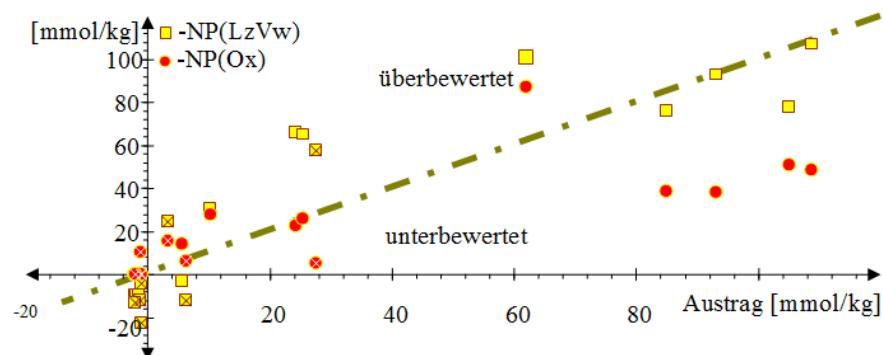


Abb. 7.3-15: Vergleich der Aciditätsmessungen (-NP) der Langzeitverwitterungsversuche (LzVw) und der Oxidationstests (Ox) mit den Säulenasträgen. Die Eisenhydroxid- und Aschezuschläge sind mit einem "X" markiert.

7.4 Alkalische Passive Reaktive Wände

7.4.1 Vorstellungen zur anaeroben Alkalisierung eines AMD-Grundwasserstromes

Nach Zugabe von Alkalien und ggf. auch anorganischem Kohlenstoff in einen Grundwasserstrom werden häufig verschiedene Mineralsättigungen überschritten. Im AMD-geprägten Grundwasser betrifft das vor allem das Eisen(II), das als Carbonat (Siderit) und manchmal auch als Eisen(II)hydroxid ausfällt. Entsprechend dem erzeugten chemischen Milieu werden daneben noch eine Reihe weiterer Kationen als Carbonate und/oder Hydroxide gefällt, darunter auch Schwermetalle. Verfahrensbestimmend ist dabei die Art der Alkalienzugabe als Injektion einer Lauge in den Grundwasserstrom oder durch Passieren einer alkalischen porösen Festphase.

Diese chemische Neutralisation von anoxischen AMD wird in einer Reihe passiver Behandlungsverfahren eingesetzt. Dazu gehören anoxische Kalkgräben und Reaktionsteppiche, sowie Passive Reaktive Wände mit Kalkbestandteilen, Abb. 7.4-1. Häufig ist die Alkalisierung mit mikrobieller Sulfatreduktion kombiniert. Vergleichbar sind anoxische Kalkgräben mit Horizontalfiltern, die grobkörnigen Kalkstein enthalten. Auch bei der Kalkung belüfteten Grubenwassers werden temporär Siderit- und/oder Eisen(II)hydroxidpartikel gebildet, die schnell zu Eisen(III)hydroxid oxidieren.

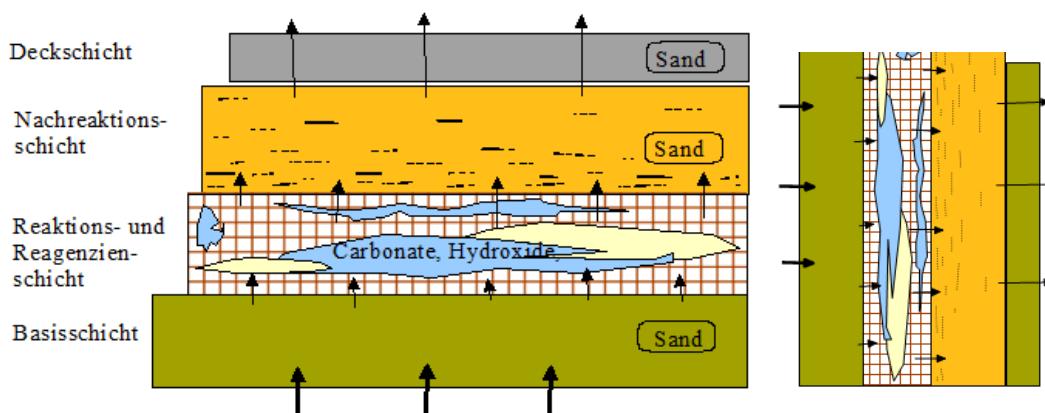


Abb. 7.4-1: Schematischer Aufbau einer Reaktionsschicht. Links: Teppich auf dem Seeboden zur Behandlung aufsteigendem AMD-Grundwassers. Rechts: Passive Reaktive Wand zur Pfadbehandlung eines horizontal strömenden AMD-Grundwasserstromes.

SCHÖPKE* (1984) versuchte die anaerobe Sideritfällung in Filtern zur Vorbehandlung eisenreicher Grundwässer zu nutzen. Durch die schnell nachlassende Wirkung des eingesetzten halbgebrannten Dolomits (Decarbolith) und die teilweise Maskierung des Eisens durch Huminstoffe war dieser Verfahrensansatz der konventionellen aeroben Eisen(II)/Manganfiltration unterlegen.

UNGER & WOLKERSDORFER (2006) untersuchten theoretisch die Möglichkeit der Sideritfällung in eisen(III)- und calcitreichen Sedimenten von Grubenwasserbehandlungsanlagen durch Reduktion und CO₂-Zufuhr. Der Einsatz von Reaktionsteppichen kam nicht über Labor- und Technikumsversuche hinaus (SCHÖPKE* 2002, KUNZE & RABE* 2003).

Im Demonstrationsversuch auf dem Skadodamm (Pkt. 1.3.6.3) wurden drei passive reaktive Wände (PRW) aus Braunkohlefilterasche mittels Rütteldruckverfahren zur Behandlung eines potenziell sauren Grundwasserstromes errichtet (SCHÖPKE et al. 2007). Auch Laborfilterversuche, die Reaktive Wände mit körnigen alkalischen Materialien zur Sideritfällung (SCHÜTZE & WÜRKE* 2017) simulierten und theoretische Betrachtungen (SCHÖPKE* 2016) konnten deren Einsatz bisher nicht empfehlen.

7.4.2 Verfahrensbeschreibung Passiver Reaktiver Wände

7.4.2.1 Reaktordimensionierung nach der Alkalitätsbilanz

Eine alkalische Reaktive Wand lässt sich als zweistufiger Filter beschreiben. Der erste, die eigentliche Reaktive Wand (PRW) beschreibende Filter ist durch eingearbeitete Fest- oder Flüssigphasen auf die Neutralisationsmittelkapazität NP_{NM} [mmol/kg] konditioniert. Die zweite Filterstufe (GWL) beschreibt den sich anschließenden Grundwasserleiter, in dem Folgereaktionen ablaufen.

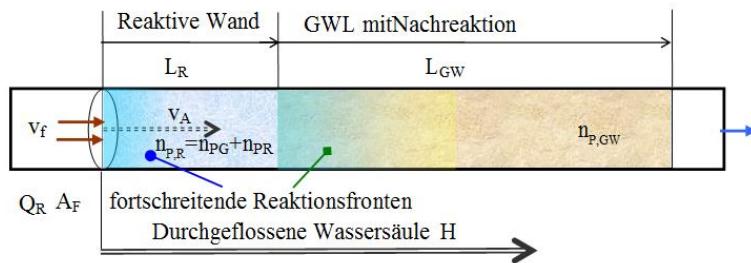


Abb. 7.4-2: Beschreibung einer Passiven Reaktiven Wand als zweistufigen Filter mit der Parametrisierung entsprechend Tab. 2.6-1 und Tab. 2.6-2.

Die Konzentrationsverläufe werden auf den Strömungsquerschnitt (Filterfläche A_F) bezogen. Damit repräsentiert die Schichtlänge L das Reaktorvolumen V_R . Zur Bemessung wird die Neutralisation theoretisch als Vordringen einer Rechteckfunktion zwischen voller Neutralisationskapazität q_{NP} [mol/m²] und derer vollständigen Erschöpfung beschrieben. Daraus folgt für die Erschöpfung der Wandkapazität nach dem Durchfluss der Durchbruchswassersäule H_D aus Gl.(2.6-65) die Bilanz, Gl.(7.4-1),

$$q_{NP} = \rho_s \cdot NP_{NM} \cdot L_{PRW} = \Delta NP \cdot H_D \quad (7.4-1)$$

woraus sich die theoretische Wassersäule bis zum vollständigen Verbrauch des Neutralisationsmittels ableitet, Gl.(7.4-2).

$$H_D = \frac{\rho_s \cdot c_{NP} \cdot L_{PRW}}{\Delta NP} \quad (7.4-2)$$

Aus Gl.(2.6-71) folgt der Retardationskoeffizient für die alkalische Front, Gl.(7.4-3).

$$R_F = \frac{V_f}{V_A} = n_p + \left(\frac{q_{NP}}{\Delta NP} \right) = n_p + \left(\frac{\rho_s \cdot NP_{NM} \cdot L_{PRW}}{\Delta NP} \right) = \frac{H_D}{L_{PRW}} \quad (7.4-3)$$

Die Rechteckfunktion gibt in grober Vereinfachung die Migration der Alkalität an. In der Realität spaltet sich die postulierte Rechteckfunktion in eine komplexe Reihenfolge von Konzentrationssprüngen auf, siehe Modellansätze Pkt. 8.6.

7.4.2.2 Porenraumbilanz des Feststoffumsatzes

Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt schrumpfen die alkalischen Partikel, während sich an ihrer Oberfläche Fällprodukte anlagern können, Abb. 7.4-3. Idealisiert betrachtet wird das gelöste Material durch Fällprodukte ersetzt, welche die reaktiven Partikel mehr oder weniger dicht ummanteln. Dabei wächst das Reaktionsproduktvolumen auf Grund etwas höheren Molvolumens stärker als das Partikelvolumen abnimmt (Eisenhydroxidummantelung Abb. 5.1-11). Der Diffusionswiderstand der aufwachsenden Mantelschicht δ_M begrenzt die Reaktionsgeschwindigkeit soweit, dass meist eine partikuläre nichtreaktive Restalkalität verbleibt.

Für den Einfluss der Porenraumfüllung φ bei vernachlässigbarer Scherflächenänderung (Ummantelung) wird nach Pkt. 2.6.2.3 postuliert:

- Die poröse Wand wird von einer homogenen Kugelschüttung aus reaktivem und inertem Material gebildet.
- Gerüstpartikel werden mit Reaktionsprodukten ummantelt.
- Reaktive Feinpartikel (z. B. Kraftwerksasche oder spontane meist feinkörnige Niederschläge) lösen sich ohne Ummantelung auf.

Für Ummantelung der Feststoffpartikel folgt aus Gl.(2.6-36) für den Filterwiderstand Gl.(7.4-4).

$$h_f = \left(72 \frac{v}{g} \right) \cdot f_L^2 \cdot v_f \cdot L \cdot \frac{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \varphi)^2}{n_p^3 \cdot (1 - \varphi)^3 \cdot d_G^2} \cdot \left(1 + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \varphi_i \right)^2 \quad (7.4-4)$$

Daraus folgt die Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit k_f in Abhängigkeit von der Porenvolumenminderung φ ausgehend von k_{f0} , Gl.(7.4-5).

$$\frac{k_f}{k_{f0}} = \frac{(1 - \varphi)^3 \cdot (1 - n_{PG})^2}{(1 - n_{PG} \cdot (1 + \varphi))^2 \cdot \left(1 + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \varphi_i \right)^2} \quad (7.4-5)$$

Für die Mantelschichtdicke δ an Partikeln mit dem Gerüstdurchmesser d_{wG} in homogenen Kugelschüttungen formulierte SCHÖPKE* (2016), Gl.(7.4-6).

$$\delta(\varphi) = d_{wG} \cdot \sqrt[3]{\frac{(1 - n_{PG} \cdot (1 - \varphi))}{(1 - n_{PG}) \cdot (1 - \varphi)}} - 1 \quad (7.4-6)$$

Die transportkontrollierte Reaktion wird anfangs nur durch die Diffusion durch die Prandl'sche Grenzschicht mit dem strömungsabhängigen Stoffübergangskoeffizienten β bestimmt. Mit fortschreitender Reaktion beeinflusst die Diffusion durch den Belag (D_{Belag}) die effektive Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k , Gl.(7.4-7).

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta} + \frac{\delta(\varphi)}{D_{Belag}} \quad (7.4-7)$$

Mit zusätzlicher Berücksichtigung der chemischen Lösekinetik an der Partikeloberfläche und der Verteilungsstatistiken wesentlicher Parameter entziehen sich die Vorgänge zunehmend der Berechenbarkeit (SCHÖPKE* 2016), Abb. 7.4-3.

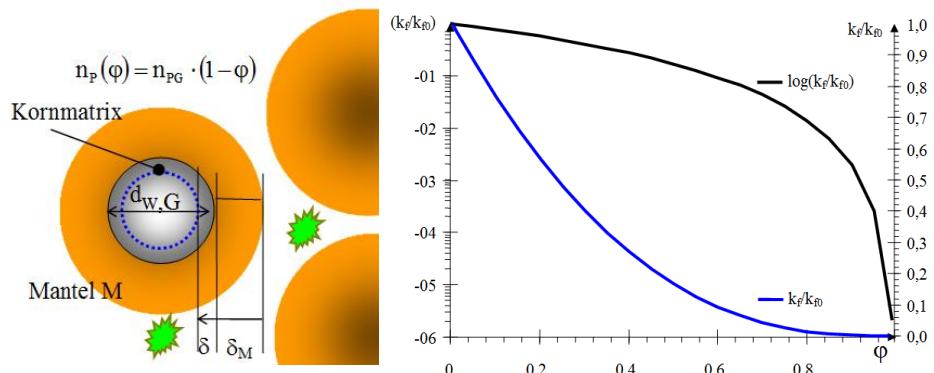


Abb. 7.4-3: Auflösung eines reaktiven Partikels mit Mantelbildung aus Reaktionsprodukten, sowie feinkörnige Fällungsprodukte im Porenraum (links). Idealisierte Veränderung des k_f -Wertes durch Partikelummantelung ϕ bei konstanter Scherfläche.

7.4.3 Erfahrung mit Passiven reaktiven Wänden aus Braunkohlefilterasche

7.4.3.1 Herstellung mittels Rütteldruckverfahren

Es bestanden Vorstellungen, die Böschungsstabilisierung von Braunkohletagebaukippen in der Lausitz über Rütteldruckverdichtung mit der Sanierung von AMD-Grundwasser zu verbinden (SCHÖPKE et al. 2007, Pkt. 1.3.6). Dabei wird eine Kraftwerksaschesuspension beim Eintauchen der Rüttellanze in den Grundwasserleiter injiziert und damit ein alkalischer Bereich um das Bohrloch erzeugt. Da die Rüttelung in einer oder mehreren Zeilen parallel zum Restloch erfolgt, entsteht dabei eine reaktive Wand mit alkalisch reagierenden Bestandteilen. Die allein durch die Rüttelverdichtung geminderte hydraulische Durchlässigkeit darf dabei durch die eingetragene Asche nicht zur Dichtwand werden.

Bei Vorversuchen im Technikum der BTU Cottbus (PREUß* et al. 2000) wurden Erfahrungen zur Herstellung von Aschesäulen in ungesättigtem Kippensand gesammelt, Abb. 7.4-4. Die Wirkung von Siderit- anstelle von Calcifällungen um anoxischen AMD-Grundwasser ist nicht bekannt.

Die alkalisierende Wirkung der eingesetzten Asche stieg zeitabhängig über 1,5 mol/kg und wurde im Umfeld der Aschesuspensioneinpressung wirksam. Mit dem alkalischen Treibwasser wurden Feinpartikel in den Außenbereich der verdichten Bodensäule als *Randsaum* geschwemmt, wo sie sich nach der Injektion konzentrierten. Die Titrationskurven verliefen im Bereich des Hydrogencarbonatpuffers ($\text{pH} = 6,4 \pm 1$) sehr steil, d.h. die Lösungen enthielten keinen löslichen anorganischen Kohlenstoff DIC. Das mit dem Ascheeintritt injizierte Wasser nahm maximal eine Laugemenge um 10 mmol/L (Gleichgewicht mit den Aschefeststoffen) auf, Abb. 7.4-5. Zwischen den angewendeten Aschedosen (1,4 und 1,6 t/m³) ließen sich keine Unterschiede im Neutralisationsverhalten der Wässer erkennen.

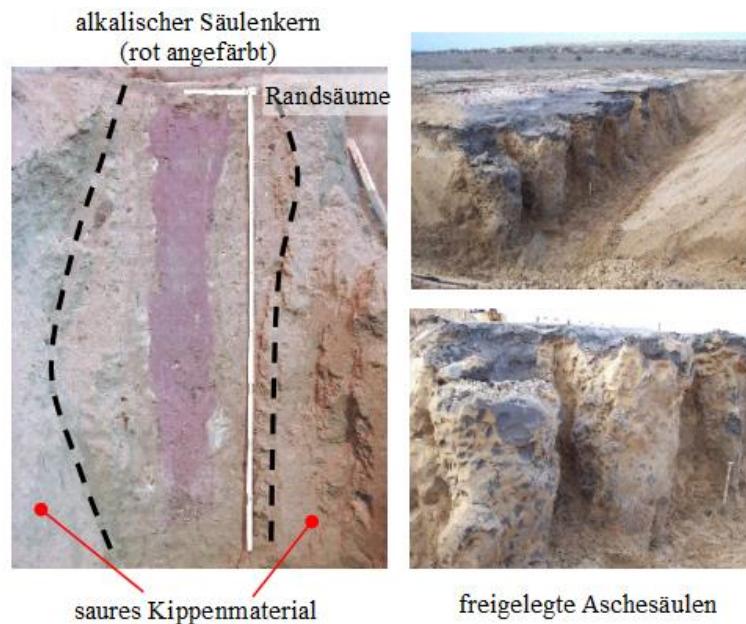


Abb. 7.4-4: Links: Profilschnittfläche einer im Technikum hergestellten Säule. Der alkalische Bereich wurde mit Phenolphthalein rot angefärbt. In den Randsäumen wurde alkalisch mobilisiertes Feinkorn wieder abgelagert. Rechts: Unter Einfluss der Bodenluft ausgehärtete und danach freigelegte Aschesäulen im Ungesättigten ($1,6 \text{ t/m}^3$) BUL Sachsen GmbH).

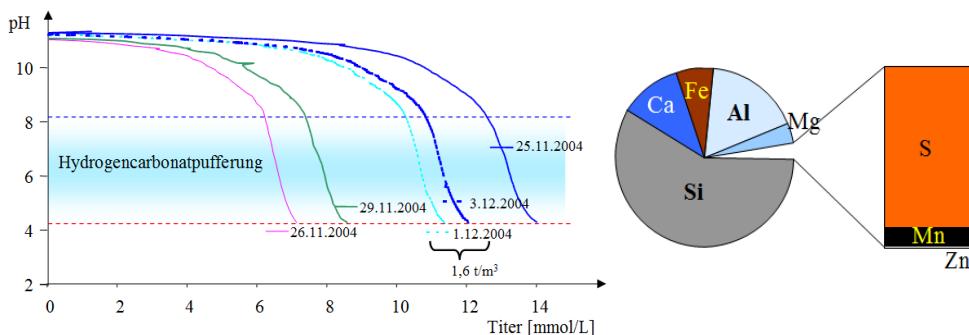


Abb. 7.4-5: Titrationskurven der wässrigen Phasen aus den Aschesuspensionen an verschiedenen Tagen (links) und Elementarzusammensetzung der eingesetzten Kraftwerksasche ohne Sauerstoff (rechts).

7.4.3.2 Sanierungswirkung

Die geringe Neutralisationswirkung ließ sich in der Aciditäts-Sulfat-Darstellung nur über statistische Auswertung als Differenz zwischen den dort rot und blau gestrichelten Regressionsgeraden Gl.(5.3-1) quantifizieren, Abb. 7.4-6 links oben. Die Verschiebung der Geraden vor der Passiven Reaktiven Wand gegenüber der Geraden dahinter weist auf eine mittlere Neutralisationswirkung um $1 - 2 \text{ mmol/L}$ hin, die aus den Konzentrationsverläufen selbst nicht ersichtlich ist. Das im Geschiebemergel des Liegendstauers eingeschlossene gepufferte AMD ist davon nicht betroffen.

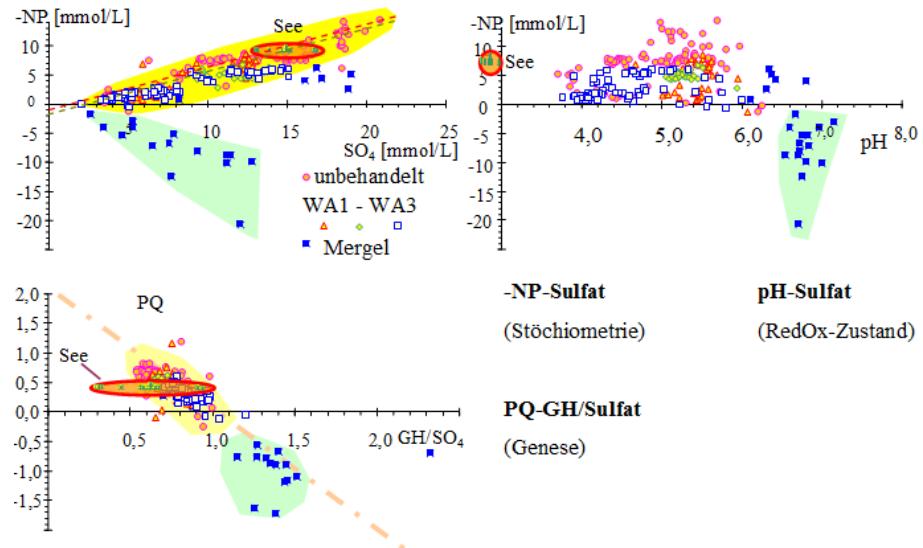


Abb. 7.4-6: Darstellung der Wasserbeschaffenheiten bei der Behandlung von AMD durch drei alkalische Passive Reaktive Wände (WA1-WA3). Links oben: Das Seewasserinfiltrat geht in ein Grundwasser mit einer statistisch lineare Beziehung entsprechend Gl.(5.3-1) zwischen der Acidität (-NP) und Sulfat über (rot gestrichelt in der gelben Fläche). Nach Wanddurchgang ist diese um ca. 1 mmol/L verschoben (neutralisiert blau gestrichelt). Rechts oben und links unten: Das im Geschiebemergel weitgehend eingeschlossene Grundwasser (grün) ist als gepuffertes AMD kippenbürtig.

7.5 Konditionierung von AMD-Grundwasserströmen im Untertagebergbau

7.5.1 Versuchsdesign und Durchführung

7.5.1.1 Versuchsanlagen und deren Parameter

Hinsichtlich der Zielstellung Pkt. 1.3.9.1 wurde mit den Horizontalfilterversuchen H1-H3 (Abb. 7.5-1 und Tab. 7.5-1) die Konditionierung des Gruben-AMD (Flutungswasser) durch Zugabe von *Konditionierungsreagenzien* simuliert, die anschließend großtechnisch im *Feldversuch*, bestehend aus drei Teilversuchen (TV1 bis TV3) überprüft wurden, Abb. 7.5-2. Der Feldversuch TV3 wurde dabei mit dem vierten Horizontalfilterversuch (H4) begleitet. Die Feldversuche dienten der Vorbereitung von Sanierungsmaßnahmen, brachten aber keine neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse.

In dem Trümmerfeldbereiche repräsentierenden Horizontalfilter (Abb. 1.3-17) wurden die Probenahmestellen in der Rohrmitte angeordnet, um den zentralen Strömungsbereich über den gesamten Fließweg erfassen zu können, Abb. 7.5-1. Dennoch ließ sich keine ideale Kolbenströmung herstellen, Abb. 7.5-5.

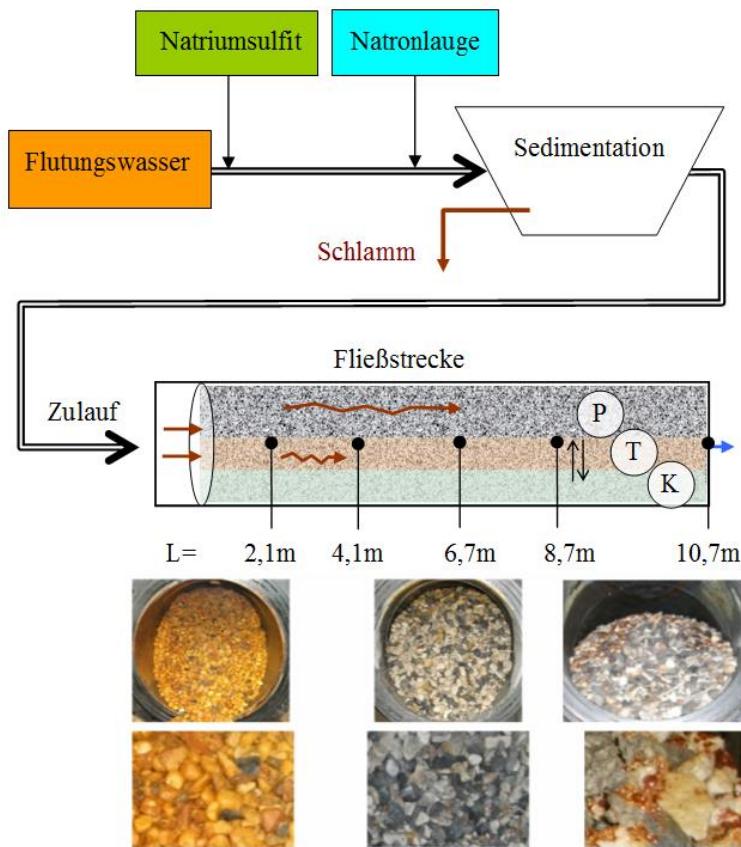


Abb. 7.5-1: Horizontalfilter mit Gesteinsbruch. Oben: Dem Zulauf aus Flutungswasser wurde Natriumsulfit und Natronlauge zudosiert und anschließend die Fällprodukte in einem Sedimentationsbehälter zurückgehalten. Der Porenraum teilte sich in den durchflossenen Anteil (P), den Totraum (T) und die Kornporosität (K) ein. Unten: drei Filterquerschnittsaufnahmen nach dem Versuche F3.

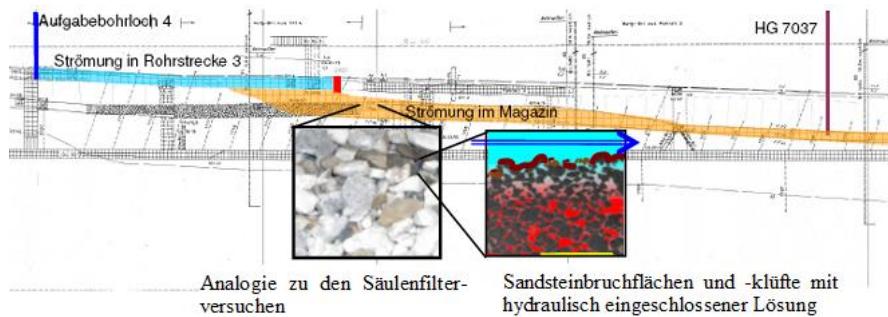


Abb. 7.5-2: Fließstrecke der Feldversuche von der Aufgabe der Konditionierungsreagenzien zu einer Messstelle. Nach Konditionierungsreagenzienzugabe migrierten durch das Grubengebirge Verdrängungsfronten deren Beschaffenheiten durch hydraulische Dispersion und Wechselwirkung geprägt wurden, wie auch in den Horizontalfiltern beobachtet.

Tab. 7.5-1: Dimensionierung der Filterreaktoren nach Pkt. 2.6.1, Tab. 2.6-2. H1 bis H3 wurden nacheinander mit dem gleichen Filtermaterial durchgeführt. H4 verlief in den Phasen A: Ausspülen wasserlöslicher Stoffe, K: Dosierung von Kalilauge und N: Zusätzliche Natriumsulfitdosierung. Für die Stromröhren der Feldversuche liegen keine Parameter vor.

Skalenbereich	Parameter			H1-3	H4-A	H4-K,N
	Durchmesser	d_F	m	0,4	0,4	
	Fläche	A_F	m^2	0,126	0,126	
	Länge	L	m	10,3	10,3	
	Masse, trocken	m_{Pr}	kg	1625	1514	
	Schüttichte	ρ_s	kg/dm^3	1,25	1,17	
	Korndichte	ρ_s	kg/dm^3	2,43	2,43	
	Gerüstporosität	n_{PG}	%	48,5	51	
	durchströmte Porosität	n_p	%	25	25	
	Phasenverhältnis, gesättigt	z	L/kg	0,39	0,44	
	Korndurchmesser	d_K	mm	13,7	13,7	
	wirksamer Korndurchmesser	d_w	mm	10,2	10,2	
	spez. Oberfläche	O_{Sp}	m^2/kg	35	37	
	Scherfläche	O_F	m^2/m^3	567	565	
	d (Zylinderpore)	d_p	mm	2,3	2,3	
	Durchlässigkeit	k_f	m/s	1,6E-01	1,6E-01	
	Temperatur	Temp	°C	12	12	
	Durchfluss	Q_R	dm^3/h	0,315	2,35	0,78
	Filtergeschwindigkeit	v_f	m/d	0,060	0,450	0,150
	Verweilzeit	VWZ	d	42,9	11,8	35,3
	Stoffübergangskoeffizient	β	m/s	2,0E-07	7,9E-07	3,8E-07
	Grenzschicht	δ	mm	3,2	0,8	1,7
	Filterwiderstand, berechnet	h_f	mm	0,05	0,33	0,11
	Halbwertsänge	$L(1/2)$	m	0,03	0,13	0,09
	Wassersäule brutto	$n_{PG}L$	m	4,02	5,26	
	Wassersäule durchströmt	$n_p L$	m	2,58	2,58	

7.5.1.2 Filtermaterial

Die *Magazinbereiche* der Uranlaugung aus durch Sprengung zertrümmerten Sandsteinblöcken wurde aus gleichen Anteilen von klassiertem Gesteinsbruch aus *Quadersandstein* und *Wechsellagerung* simuliert und als Material in den Horizontalfilter gefüllt, Abb. 7.5-3. Die *Quadersandsteinkörper* bestanden aus einem Konglomerat von Quarzpartikeln mit einem äquivalenten Kugeldurchmesser von $d_w \approx 60 \mu m$, Abb. 7.5-4. Mit der elektronenmikroskopisch ermittelten Kornporosität $n_p \approx 22\text{-}27\%$ berechnete sich ein mittlerer Porenkanaldurchmesser von $d_p \approx 6,4 \mu m$, woraus eine Gesteinsdurchlässigkeit zwischen $k_f = 2,5 \cdot 10^{-6}$ und $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ folgte. Die Kornzwischenräume der *Wechsellagerung* waren vollständig u. a. mit Eisensulfid und Eisensulfat verfüllt.

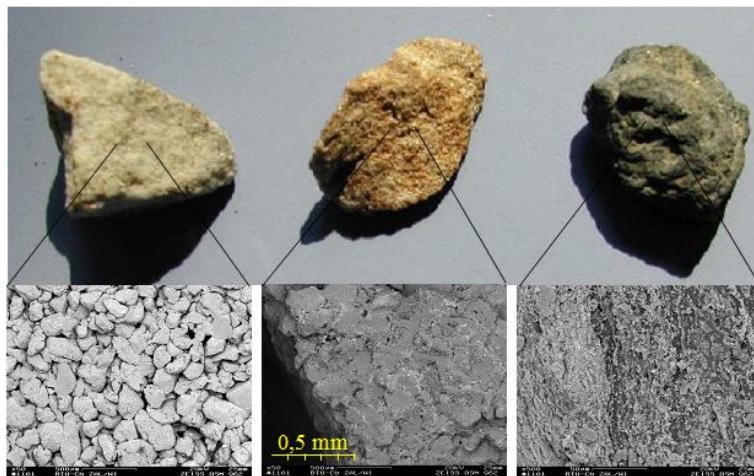


Abb. 7.5-3: Bestandteile des eingesetzten Gesteinsbruchs: *Quadersandstein* (50% links) und *Sandsteine* aus der *Wechsellagerung* (50% *brüchig* und *kompakt* mittig und rechts), SCHÖPKE & KOCH* (2007).

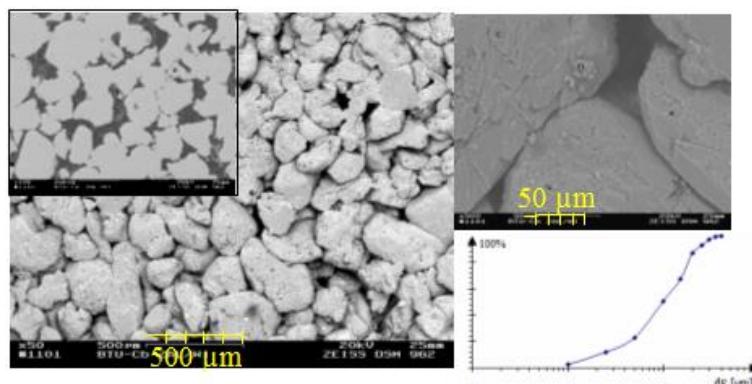
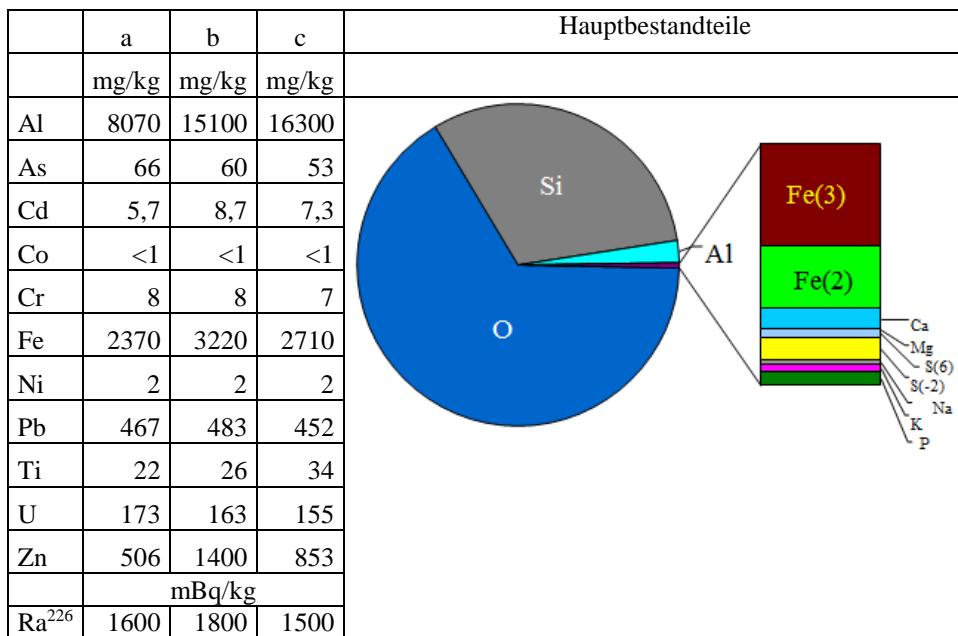


Abb. 7.5-4: Poresystem des Quadersandsteins. Links: Aufsicht. Ausschnitt links oben: Anschliff. Rechts oben: Porenkanalöffnung. Rechts unten: Korngrößenverteilung, (SCHÖPKE & THÜRMER* 2010).

Die chemische Zusammensetzung des Gesteinsbruchs ist nicht zu verwechseln mit der Zusammensetzung der wasserlöslichen Anteile. Aluminium, Calcium, Natrium und Kalium sind wahrscheinlich überwiegend silikatisch in Tonmineralen gebunden. Schwefel liegt auch als Sulfat S(6) vor. Der sulfidische Schwefel S(-2) kann nur einen geringen Anteil des Fe(2) binden, so dass der Hauptanteil als Eisenoxidhydrat vorliegen sollte.

Tab. 7.5-2: Schwermetallspuren im Gesteinsbruch. a: Quadersandstein, b, c: Wechsellagerungen. Rechts daneben: Tortendiagramm der Hauptbestandteile.



7.5.1.3 Einschätzung der Versuchsabläufe

Im **1. Horizontalfilterversuch** (H1) wurde das redoxpotenzialsenkende Natriumsulfit bis pH > 5 zudosiert. Die Sulfitfront retardierte stark, was dessen Wirkungsbereich eingeschränkte. Eisen wurde reduktiv mobilisiert. Aus der Erhöhung der Natriumkonzentration folgte die Verdrängung adsorbierter Kationenspuren, darunter Schwermetalle und Radionuklide. Die Mobilisierung und Verdrängung wasserlöslicher Stoffe überlagerte die gewünschten Effekte des Natriumsulfits (pH-Erhöhung und Redoxpotenzialsenkung).

Im **2. Horizontalfilterversuch** (H2) wurde das Flutungswasser mit Natronlauge bis zur Hannebachitsättigung (CaSO_3) neutralisiert und mit Natriumsulfit konditioniert. Der nach der Neutralisation gebildete Eisenhydroxidschlamm wurde vor dem Säulenzulauf abgetrennt (entspricht Grubenhohlraum) und während des Versuches fünfmal aus dem Sedimentationsbehälter entfernt und analysiert.

Mit dem Eisenhydroxid wurde Aluminium fast vollständig aus der Lösung entfernt und die Schwermetalle Co, Ni, Cd um 30-50%, Zn über 60%, U über 90% und Ra um ca. 50% reduziert. Auf der sich anschließenden Filterpassage kam es zu keiner relevanten Fixierung oder Lösung von Schwermetallen. Die Konditionierung mit Natronlauge und Ablagerung der Reaktionsprodukte in Grubenhohlräumen erwies sich als Erfolg versprechend.

Im **3. Horizontalfilterversuch** (H3) wurden mögliche Remobilisierungsprozesse beim Eindringen von unkonditioniertem AMD in einem Extremzenario untersucht. Es kam zur Teilmobilisierung vorher fixierte Stoffe durch das saure, unbehandelte Flutungswasser.

Über den **Feldversuch**, bestehend aus den Teilversuchen TV1 bis TV3 wurde an drei Stellen der Grube unterschiedlich konditioniertes Wasser zugegeben und dessen

Beschaffenheitsänderung auf dem Fließweg zu den Sümpfungsanlagen verfolgt. Darin lagen auch die so genannten *Magazinbereiche* des Laugungsbergbaus.

Der **TV1** wurde mit Grundwasser als Treibwasser und Konditionierung mit Kalilauge zur Alkalisierung (Tracer) betrieben. Mit **TV2** wurde ein großer Grubenraum mit gefördertem AMD und Natronlaugekonditionierung beeinflusst. **TV3** erfasste ein Magazin mit Trümmergestein (Abb. 7.5-2).

Der **4. Horizontalfilterversuch** (H4) begleitete den Feldversuch TV3, der in drei dem Sanierungskonzept entsprechenden Phasen abließ, (Tab. 7.5-3):

- A: Ausspülen wasserlöslicher Stoffe aus dem Gesteinsbruch, bei erhöhter Filterschwindigkeit durch Flutungswasser.
- K: Dosierung von Kalilauge mit Abscheiden von Eisenhydroxid im vorgesetzten Sedimentationsbehälter.
- N: Zusätzliche Natriumsulfitedosierung.

Tab. 7.5-3: Versuchsphasen des Begleitversuches H4. A: Ausspülen, K: von Kalilaugezugabe, N: zusätzliche Natriumsulfitedosierung.

Parameter	Phase	A: Ausspülen	K: KOH	N: Na ₂ SO ₃
Datum	von	09.07.2010	17.08.2010	10.11.2010
	bis	16.08.2010	09.11.2010	18.01.2011
VTag	von	0	69	154
	bis	68	153	223
H [m]	von	0	29,3	41,6
	bis	29,1	41,4	52,7
vf [m/d]		0,45 ± 0,27	0,14 ± 0,03	0,16 ± 0,01
Δc(Tracer)	mmol/L	Na: -11,8 ± 1,3	K: 9,7 ± 2,1	Na: 31,3 ± 2,9

7.5.2 Verweilzeitverhalten der Horizontalfilterversuche

MANGOLD* (2000) erkannte bereits in einem anderem Zusammenhang, dass sich in Horizontalfiltern Dichteschichtungen mit unterschiedlichem Fließverhalten ausbilden können. Das bestätigten auch die Versuche. Über die Interpretation von Tracerdurchbrüchen konnten gemäß Pkt. 2.6.3.3 bis zu drei virtuelle Stromröhren identifiziert und parametrisiert werden, Gl.(7.5-1) bzw. Gl.(7.5-2).

$$\begin{aligned} c(H) = c_0 &+ \Delta c_1 \cdot \text{NORM.VERT}\left(H; H_1; \sigma_{H,1} \cdot \sqrt{H}; \text{wahr}\right) \\ &+ \Delta c_2 \cdot \text{NORM.VERT}\left(H; H_2; \sigma_{H,2} \cdot \sqrt{H}; \text{wahr}\right) \\ &+ \Delta c_3 \cdot \text{NORM.VERT}\left(H; H_3; \sigma_{H,3} \cdot \sqrt{H}; \text{wahr}\right) \end{aligned} \quad (7.5-1)$$

bzw. mit den Signalansatzfunktionen F1 bis F3

$$\begin{aligned} c(H) = c_0 &+ \Delta c_1 \cdot F1\left(H; H_1; \sigma_{H,1}\right) \\ &+ \Delta c_2 \cdot F2\left(H; H_2; \sigma_{H,2}\right) \\ &+ \Delta c_3 \cdot F3\left(H; H_3; \sigma_{H,3}\right) \end{aligned} \quad (7.5-2)$$

Die im Versuch H1 nach der Füllung mit Flutungswasser in den Zulauf dosierte Natriumsulfitlösung initiierte einen Konzentrationssprung, dessen Migration auf dem Fließweg verfolgt wurde und aus denen sich zwei idealisierte Stromröhren konstruierten ließen, Abb. 7.5-5. Der schnell durchströmten Stromröhre (Rohr 1) konnte nur ein kleiner Fließquerschnitt zugeordnet werden, Tab. 7.5-4. Wesentlich variabler gestaltete sich die langsam durchströmte Stromröhre (Rohr 2). Das gesamte durchströmte Porenvolumen nahm auf der Fließstrecke ab. Durchströmte und mit ihnen diffusiv gekoppelte ruhende Porenbereiche ließen sich nicht scharf abgrenzen.

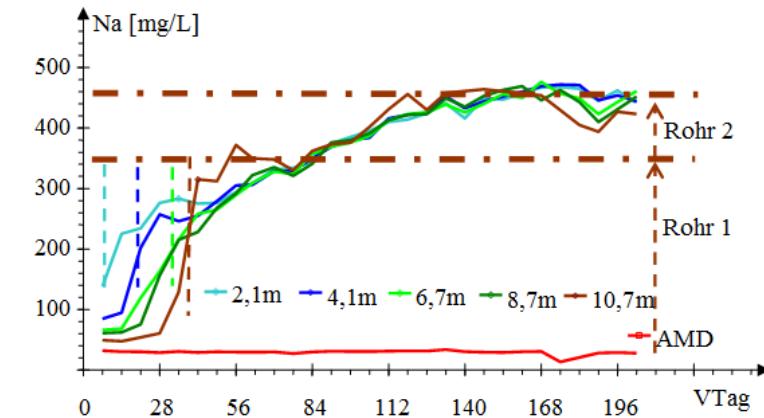


Abb. 7.5-5: Versuch H1: Natriumdurchbruchskurven an den Messstellen nach Beginn der Natriumsulfiddosierung. Die Durchbruchszeiten (VTag) vom Rohr 1 sind nach Fließweg farblich unterschieden gestrichelt eingezeichnet. Die Unterschiede im Rohr 2 lassen sich grafisch nicht erkennen.

Tab. 7.5-4: Parameter der idealisierten Stromröhren Rohr 1 und Rohr 2. (t = Fließzeit, v_f = Filtergeschwindigkeit, A_F = Anteil am Strömungsquerschnitt, α = Dispersivität, der stationäre Volumenanteil umfasst Totraum- und Feststoffanteil).

Messpkt.	Rohr 1				Rohr 2				Volumenanteil	
	L	t_1	v_{f1}	A_{F1}	α_1	t_2	v_{f2}	A_{F2}	α_2	mobil
m	d	m/d	%	m	d	m/d	%	m	%	%
2,1	10	0,2	5,7	4,06	92	0,02	56,9	1,17	63,0	37,3
4,1	17	0,24	4,8	0,39	88	0,05	28,1	2,92	33,0	67,1
6,7	23	0,3	4,7	4,00	91	0,07	14,5	3,71	19,0	80,8
8,7	25	0,35	4,2	4,46	93	0,09	10,3	3,43	15,0	85,5
10,7	30	0,35	5,3	0,54	97	0,11	5,50	1,19	11,0	89,3

7.5.2.1 Begleitversuch H4 von Feldversuch TV3

Die bei der Füllung des Filters mit Flutungswasser in die Porenlösung übergegangenen Stoffe prägten die initiale hochbelastete Porenwasserbeschaffenheit. In der ersten Phase (A) wurden diese mobilisierten Stoffe mit einem Flutungswasserstrom ausgetragen und damit die Ausgangskonfiguration im Untergrund als Phasengleichgewicht zwischen Flutungswasser und Gesteinsschüttung eingestellt. Die ausgetragenen Stoffe entsprachen dem mobilisierbaren Stoffinventar ungesättigter Bereiche. Gegen Ende des Versuches wurde eine sprunghafte Veränderung der Zulaufkonzentration beobachtet, die sich aber nicht mehr quantitativ auswerten ließ. Nach Versuchsabschluss wurden Filtermaterialproben mineralogisch-elektronenmikroskopisch untersucht.

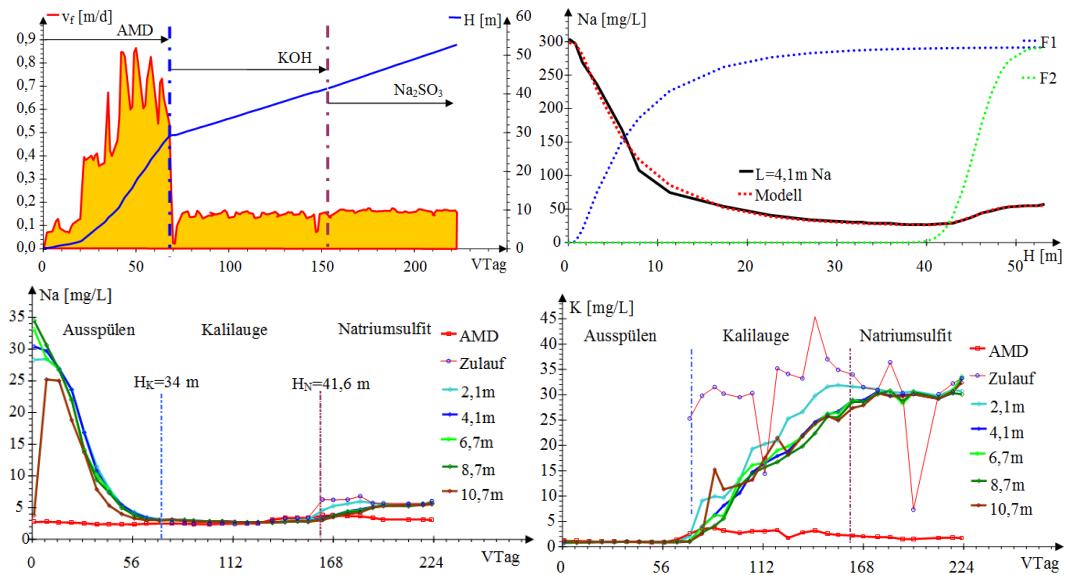


Abb. 7.5-6: Oben links: Filtergeschwindigkeiten v_f und durchflossene Wassersäulen H während der drei Versuchphasen. Die Fläche unter der Filtergeschwindigkeit entspricht der durchgeflossenen Wassersäule H . Oben rechts: Zerlegung des Natriumsignals bei $L = 4,1$ m in die Sprungfunktionen F1 (A: Ausspülung) und F2 (N: Natriumsulfitzugabe). Die Messwerte bilden die schwarze und die angepassten Daten (Modell) die rote Linie. Die Anpassung des Durchbruchsmodeells an die Messwerte erfolgte mit einer Schrittweite $\Delta H = 0,25$ m. Die Streuungen σ_i wurden in Schrittweiten von $\pm 10\%$ iteriert. Unten: Konzentrationsverläufe der als Tracer genutzten Natrium- (links) und Kaliumkonzentrationen nach den beprobt Fließwegen.

Tab. 7.5-5: Die an den Messstellen bestimmten Dispersivitäten α für Tracer Parameter der Ausspülung (A), der Kalilagedosierung (K) und der Natriumsulfitedosierung (N) und die für die Kalium und Natriumzugaben berechneten Retardationskoeffizienten nach Gl.(2.6-72) \pm Standardabweichung.

L	α_A	α_K	α_N	R_{FK}	R_{FN}
m				1	
2,1	3,88	0,46	0,02	0,60	0,24
4,1	4,80	0,56	0,12	0,67	0,55
6,7	5,90	0,46	0,19	0,30	0,37
8,7	5,90	0,71	0,19	0,40	0,29
10,7	2,96	1,06	0,10	0,23	0,30
Säulenmittel	4,69	0,65	0,12	0,44	0,35
\pm	1,29	0,25	0,07	0,19	0,12

Natrium ging anfangs aus dem Gesteinsbruch in Lösung. Die erste Phase charakterisiert den Ausspülvorgang mit Flutungswasser, nahezu synchron an allen Messstellen bis auf den Ablauf $L=10,7$ m. Das Natriumsignal der Sulfitzugabe erschien als Tracer mit der Sprungfunktion F2. Die Durchbrüche des Kaliums und des Natriumsulfites werden abzüglich des vorgeschalteten Sedimentationsraumes angegeben.

Die Dispersivität des Ausspülvorganges war wesentlich größer als die, der nachfolgenden Dosievorgänge, was auf diffusiven Austausch mit der Kornporosität hinweist. Die ebenfalls stark streuenden Retardationskoeffizienten lagen im Bereich des durchströmten Porenvolumens ohne Verzögerung. Die mit der Alkalisierung

ausgefallenen Eisenhydroxide hatten wahrscheinlich den weiteren diffusiven Stoffaustausch unterbunden, was sich auf die Natriumsulfitzugabe stärker auswirkte.

7.5.3 Überblick über die Beschaffenheitsveränderungen

Die aufgetretenen charakteristischen Beschaffenheiten werden an Hand der Ergebnisse des Begleitversuches H4 demonstriert, Abb. 7.5-7:

- Die **Initialporenlösungsbeschaffenheit** entsprach der beim Aufsteigen von Flutungswasser in ehemals ungesättigten Gebirgsbereichen gebildeten AMD-Beschaffenheit, wie sie sich auch bei der Füllung der Filtersäule mit AMD entstand.
- Die **Ausspüldifferenz** Abb. 7.5-7 unten charakterisiert den aus diesen Bereichen mobilisierten Teil. Die Differenz wird aus den Konzentrationen der Initialporenlösung und denen des Flutungswassers gebildet. Damit wurde der Referenzzustand zu den Feldversuchen hergestellt.
- Die **Fälldifferenz** bezieht sich auf die Wirkung der Eisenhydroxidfällung vor dem Säulenzulauf. Die mittels Lauge bis pH > 9 ausgefällten Stoffe sind mit negativem Vorzeichen versehen. Die Differenz wird zwischen den Konzentrationen des Zulaufs und denen des Flutungswassers gebildet.
- Die Spalte **Kalilauge** enthält die Differenzen zwischen den Konzentrationen des durch die Filtersäule bis pH ≈ 4 behandelten Wassers und den Konzentrationen des Flutungswassers und stellt damit die Wirkung der Konditionierung mit Kali-/Natronlauge dar. Dabei blieben die Anionenkonzentrationen unverändert.

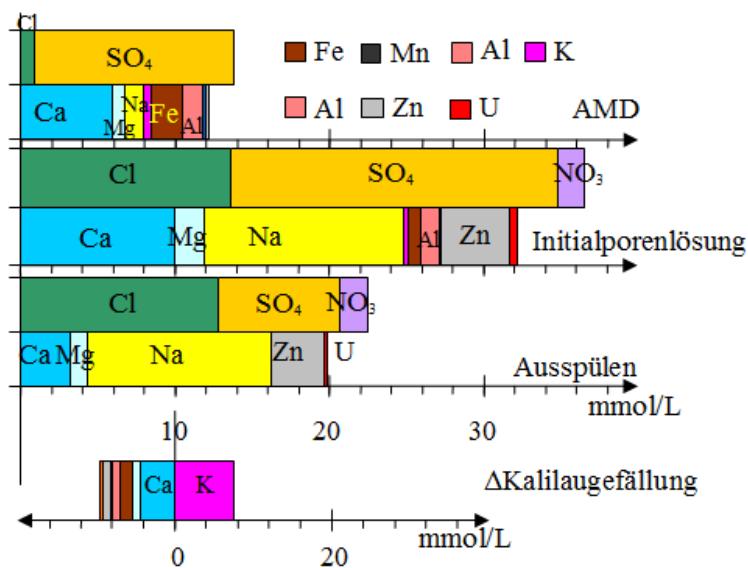


Abb. 7.5-7: Veranschaulichung der charakteristischen Beschaffenheiten in den Horizontalfilterversuchen mit dem zu behandelnden **AMD** (von oben nach unten), der bei der Wassersättigung des Gesteins entstehenden belasteten **Initialporenlösung**, dem Filterabfluss nach der **Ausspülung** mit AMD im Versuch H4 und die Veränderungen der Kationenbilanzen bei der Neutralisation mit Kalilauge **ΔKalilaugefällung** (H4).

7.5.4 Neutralisationswirkung von Natriumsulfit

Die Neutralisierungswirkung von Natriumsulfit ist im Gegensatz zu Alkalihydroxiden pH-abhängig, Tab. 4.3-5. Erst nach vollständiger Sauerstoffzehrung (R3) kann Eisen(III) zu Eisen(II) (R2) reduziert werden. In den Versuchen ließ sich allerdings mit Sulfit kein reduzierendes Milieu ($rH_2 = 25-30$) einstellen, Abb. 7.5-8. Auch im Feldversuch gelang es nicht mit Natriumsulfit ein reduzierendes Milieu einzustellen.

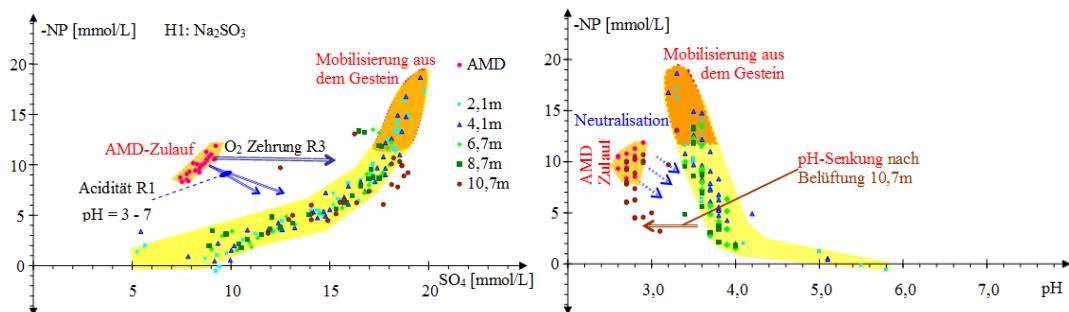


Abb. 7.5-8: Aciditätsverhalten bei Zugabe von Natriumsulfit während des Versuches H1. Rot unterlegt ist die Aciditätsmobilisierung aus dem Gesteinsbruch. Die pH-abhängigen Neutralisationsreaktionen R1 und R3 markieren blaue Pfeile, links als Vektoren und rechts als Richtungspfeile. Die Proben der Ablaufmessstelle 10,7 m oxidierten nach Atmosphärenkontakt.

7.5.5 Veränderungen am Gesteinsbruch

Eine weitgehende Schwermetallreduzierung erfolgte adsorptiv bereits mit der Eisenhydroxidfällung vor dem Horizontalfilter. Die pH-Erhöhung erwies sich als wirksamste Methode, toxische Schwermetallspuren zu fixieren. Der im Begleitversuch H4 angefallene Schlamm nach der Kalilauge- und Natriumsulfitdosierung wurde röntgendiffraktometrisch (Minerale ab 2 M%) untersucht, Abb. 7.5-9. Das zunächst gefällte amorphe Eisenhydroxid lag bei der Untersuchung bereits in gealterten Modifikationen, wie Goethit, Magnetit und Spuren von Lepidocrocit vor. Das Vorkommen von Sideritspuren (FeCO_3) an der Nachweisgrenze kann in Verbindung mit der reduzierenden Wirkung von Natriumsulfit nicht ausgeschlossen werden.

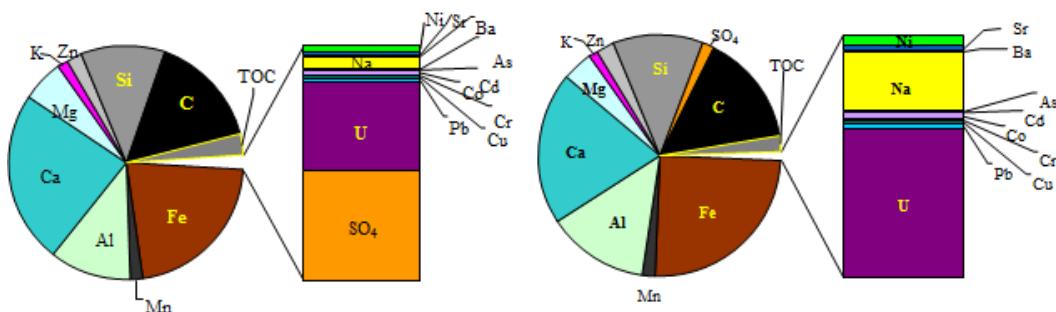


Abb. 7.5-9: Zusammensetzung des Eisenhydroxidschlammes im Sedimentationsbecken der Fällungsstufe im Zulauf des Begleitversuches H4. Links: H4-K Kalilaugedosierung. Rechts: H4-N Natriumsulfitdosierung (SCHÖPKE & THÜRMER* 2011a).

Die Gesteinspartikel im direkten Zulaufbereich zeigten an ihrer Kornoberfläche (Scherfläche) Mineralneubildungen, Abb. 7.5-10.

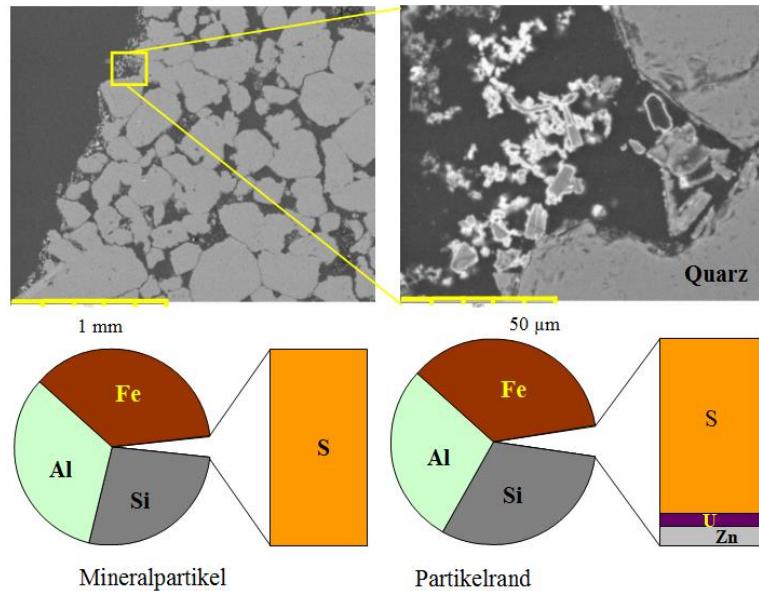


Abb. 7.5-10: Anschliff eines Gesteinspartikels im Zulaufbereich $L = 0 \text{ m}$.

Die porenverschließenden Kornbeläge nahmen auf der Fliessstrecke rasch ab, Abb. 7.5-11. Die ursprüngliche Porenfüllung aus Schichtpaketen im Längenbereich von $10 \mu\text{m}$ hatte die Zusammensetzung $\text{Si}_1\text{Al}_{0,94}\text{O}_{4,34}\text{K}_0$, die der des Kaolinit nahe kommt und ähnelt denen, die auch die Poren verschlossen. Dabei kann es sich um Verwitterungsprodukte oder Neubildungen aus Fällprodukten handeln. Im Horizontalfilterversuch H3, strömte in den alkalisch vorbehandelten Gesteinsbruch eisen-, aluminium- und silikatreiches unbehandeltes Flutungswasser, womit sich die stärkere Beeinflussung des Materials erklären lässt.

Die die Porenöffnungen des Sandsteins blockierenden Partikel bestanden aus Alumosilikaten in äquimolarem Si/Al-Verhältnis und unterschiedlichen Eisenanteilen Abb. 7.5-11 und Tab. 7.5-6. Möglicherweise handelte es sich um eisenhydroxidummantelte Kaolinpartikel ($\approx 10 \mu\text{m}$).

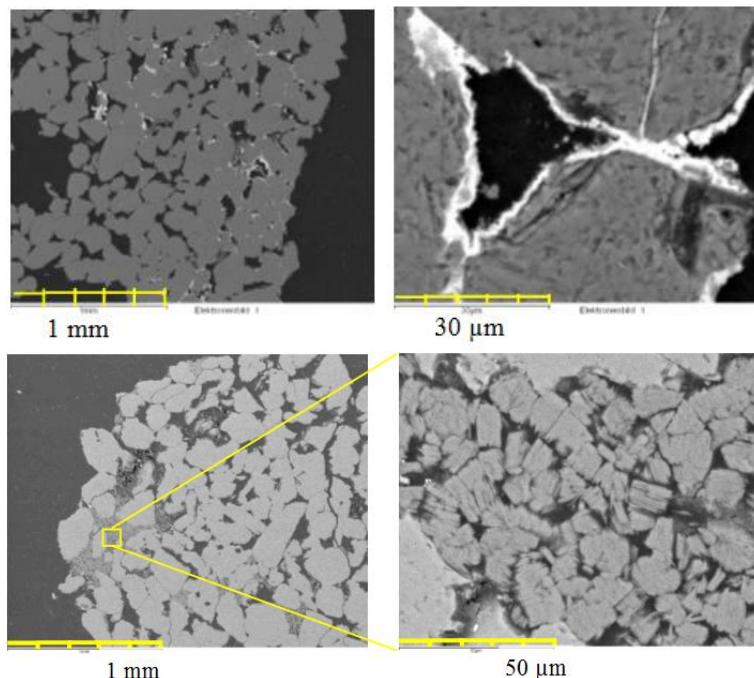


Abb. 7.5-11: Porenversiegelung am Kornrand nach den Versuchen H1 bis H3. Oben: Schnitt durch Sandsteinpartikel L = 2,1 m. Der helle Eisenhydroxidrand enthielt Spuren von Uran und Zink. Unten: Vergrößerte Porenfüllung L = 4,1 m.

Tab. 7.5-6: Alumosilikatzusammensetzungen verschiedener Analysen. Siehe auch Tab. 3.3-1.

Material		Alumosilikatformel	Mineralähnlichkeiten
Gesteinsbruch, gesamt	Tab. 7.5-2	$\text{Si}_1\text{Al}_{0,07}\text{K}_0$	Quarz, korngerüstbildend
Sedimentationsbecken1	Abb. 7.5-9	$\text{Si}_1\text{Al}_{0,99}\text{K}_{0,127}$	Kaolinit + ...
Sedimentationsbecken2		$\text{Si}_1\text{Al}_{1,15}\text{K}_{0,099}$	
Fällungsdifferenz	Abb. 7.5-9	$\text{Si}_1\text{Al}_{1,19}\text{K}_0$	Kaolinit
Fällungsdifferenz	Abb. 7.5-7	$\text{Si}_1\text{Al}_{0,52}\text{O}_{3,13}\text{K}_{0,03}$	Beidellit
Porenfüllung L=2,1m	Abb. 7.5-11 unten	$\text{Si}_1\text{Al}_{0,94}\text{O}_{4,34}\text{K}_0$	Kaolinit

7.5.6 Zusammenfassende Bewertung der Sanierung von AMD in Kluftgrundwasserleitern mit Lockergesteinsbereichen durch alkalische Konditionierung

Der gesättigte Grundwasserleiter stand vor der Konditionierung mit seinem sauren AMD bis in die Poren des Sandsteins im Gleichgewicht. Beim Vordringen von Grundwasser in bisher ungesättigte Gebirgsbereiche wurden wasserlösliche Pyritverwitterungsprodukte, einschließlich Schwermetalle, mobilisiert. Die bergbaubeeinflusste Lösung in Klüften und Grobporen wurde im Zuge der Sanierung durch alkalisch konditionierte Lösung verdrängt. Dabei lief ein langsamer diffusiver Austausch mit der im Sandsteinporensystem eingeschlossenen sauren Lösung ab, Abb. 7.5-12-A. An den Gesteinsoberflächen bildeten sich Eisenhydroxidbeläge, die den weiteren diffusiven Stoffaustausch mit der eingeschlossenen sauren Porenlösung behinderten. Daraus folgte auch die hohe Dispersivität (α_L) und die Herausbildung der aniosotropen Filterschicht in der Ausspülphase.

Über die im sauren Milieu beschleunigt ablaufende Tonmineralverwitterung wurden Quarz- und Tonmineralpartikel aus der Porenraumfüllung des Sandsteins mobilisiert und mit dem Grundwasserstrom abtransportiert.

Mit dem Verdrängen des sauren AMD aus dem Poresystem durch alkalisch konditionierte Lösung wurden zunächst Eisen- und Aluminiumhydroxid gefällt und in Grubenhohlräumen unter gleichzeitiger Schadstoffbindung abgelagert. Kolloide Hydroxidpartikel strömten in die Poren des Kluftsystems und lagerten sich an deren Scherflächen ab. Die Eisenhydroxidflocken und Alumosilikate verschlossen dabei das Poresystem des Sandsteins. Diffusiv eindringende Alkalien reagierten mit Eisen, Aluminium und Kieselsäure der im Sandsteinporesystem eingeschlossenen sauren Porenlösung unter Bildung der beobachteten Strukturen. Neben Eisenhydroxid wurden vor allem eisenhydroxidummantelte Alumosilikatflocken gebildet. Die Alumosilikate stammten teilweise aus der Sandsteinverwitterung oder wurden aus der Lösung abgeschieden, Abb. 7.5-12-K,N.

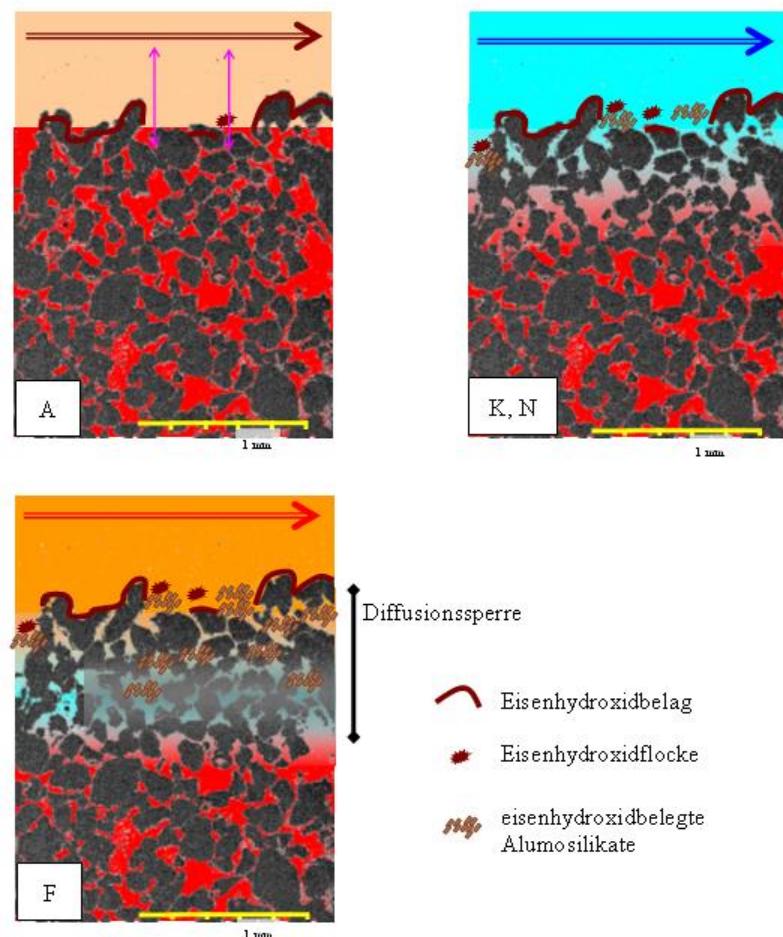


Abb. 7.5-12: Demonstration verschiedener Konditionierungsphasen am Beispiel einer Sandsteinpartikeloberfläche. (Konditionierung der Gesteinsoberflächen: A = Anfangszustand beim Ausspülen; K, N = Konditionierung mit Alkalien ($\text{Na}/\text{KOH} + \text{Sulfit}$), F = Nachströmendes Flutungswasser. Farben: rot = saure Porenlösung, orange = Flutungswasser, blau = alkalisches Wasser, (SCHÖPKE* et al. 2011a).

Nach längerer Konditionierung verstärkte sich an den Sandsteinoberflächen die Diffusionssperre, Abb. 7.5-12-F. In den Ablagerungen gebundene Schwermetalle wurden in den Belägen eingebettet. Die gealterten Eisenhydroxidbeläge wurden von wieder einströmendem sauren AMD unvollständig rückgelöst. Im Verbund mit den eingeschlossenen Alumosilikaten (Tonminerale) bildeten sie eine feste Diffusionssperre zwischen der sauren Porenlösung im Sandstein und der strömenden Porenlösung des Kluftsystems. Diese Phase entspricht dem Feldversuch TV3 während der Unterbrechung der Zuschusswasserzufuhr und dem Horizontalfilterversuch H3-Sulfiteinsatz. Allerdings waren die Sandsteinpartikel in den Filterversuchen für den Einschluss saurer Porenlösung im Inneren relativ klein.

7.6 Untergrundsulfatreduktion

7.6.1 Technische Beschreibung des Untergrundreaktors als Filter

Für das Untergrundverfahren der Sulfatreduktion zur Sanierung von AMD-Grundwässern fassten SCHÖPKE et al. (2020) die langjährigen Versuchsergebnisse in Bemessungsgrundlagen zusammen. Die auf dem Fließweg im Grundwasserleiter ablaufenden Vorgänge wurden dabei analog den in Wasseraufbereitungsfiltern ablaufenden Prozessen beschrieben, Abb. 7.6-1. Der Reaktionsraum wird auf eine nicht unbedingt geradlinig verlaufende Stromröhre reduziert, deren Parameter aus der hydrogeochemischen Erkundung abgeleitet und mit der Grundwasserströmungsmodellierung abgeglichen ist, Tab. 7.6-1. Toträume werden im hydrochemischen Modell ausgeblendet (umströmt). Die mikrobielle Sulfatreduktion läuft auf der sich der Substratzugabe anschließenden Filterstrecke ab, wobei die Frachten von Eisen, Acidität und Sulfat verringert werden, Gl.(2.7-50) und Gl.(2.7-59). Die Fällprodukte verbleiben im Gegensatz zu technischen Anwendungen im Grundwasserleiter. Der Druckverlust (k_f -Wert) wird alternativ zur Hydrogeologie über filtertheoretische Ansätze beschrieben, Pkt. 2.6.2.3. Unter den langsamen Strömungsverhältnissen bildet sich an jedem Ort auf dem Fließweg ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Feststoffoberfläche (Porengel) und der mobilen Porenlösung aus.

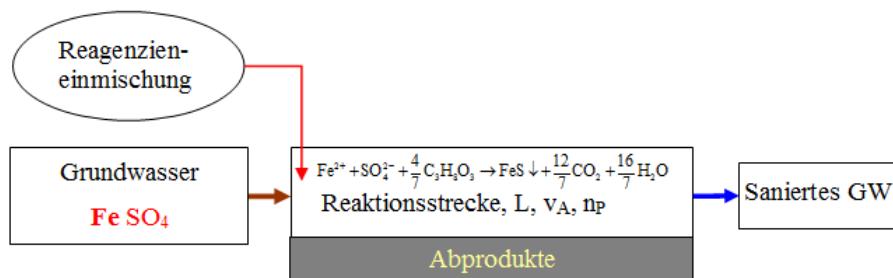
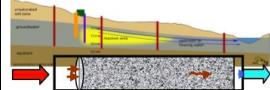
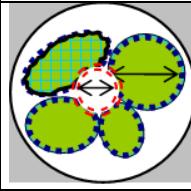
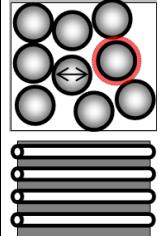
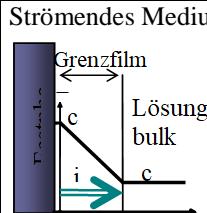


Abb. 7.6-1: Übertragung der mikrobiologischen Sulfatreduktion in einer Grundwasserfließstrecke auf einen Filter. Der Untergrundreaktor wird durch die hydrogeologischen Verhältnisse definierte Stromröhre beschrieben.

Tab. 7.6-1: Orientierende Dimensionierung von Filterreaktoren: a) Laborfilterversuch SKAD04 (SCHÖPKE et al. 2007, Pkt. 2.6.1), b) Untergrundssulfatreduktion am Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011a), c) Untergrundreaktor Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020) und zum Vergleich d) die Aufsättigung von Kippenmaterial nach ungesättigter Pyritverwitterung (UHLMANN* et al. 2015, Pkt. 7.3).

Skalenbereich	Parameter	a	b	c	d
	Kreisdurchmesser d_F m	0,09	15	35,7	0,58
	Fläche A_F m^2	0,0064	190	1000	0,26
	Länge L m	0,99	40	300	0,66
	Masse, trocken m_{Pr} kg	11,5		$5 \cdot 10^8$	211
	Schütteldichte ρ_s kg/dm^3	1,8	1,8	1,67	1,23
	Korndichte ρ_{SS} kg/dm^3	2,57	2,5	2,42	
	Gerüstporosität n_{PG} 1		0,30		0,48
	Phasenverhältnis, gesättigt z L/kg	0,17	0,17	0,18	0,38
	Korndurchmesser d_K mm	0,18	0,37	0,33	0,086
	wirksamer Korndurchmesser d_w mm	0,16	0,35	0,314	0,082
	Scherfläche Osp m^2/kg	14,4	8,0	7,66	30,6
	Adsorptionswasserschicht d_{ads} μm	0,5	0,5	0,5	0,5
	d (Zylinderpore) d_p mm	0,046	0,10	0,090	0,05
	Temperatur Temp °C	20	10	10	21
	Filtergeschwindigkeit v_f m/d	0,082	0,105	0,15	0,007
	Abstandsgeschwindigkeit v_A m/d	0,027	0,35	0,5	0,014
	Verweilzeit VWZ d	3,61	114	600	46

7.6.2 Substratzugabetechnologien

Die Zugabe von leichtabbaubaren Stoffen in einen Grundwasserstrom stellt eine Herausforderung dar, Tab. 7.6-2. Während technische Anlagen meist über einen punktuellen Zulauf als bevorzugte Dosierstelle verfügen, ist im Untergrundreaktor das Substrat auf den gesamten Strömungsquerschnitt zu verteilen. Feste Substrate werden meist einmalig als Reaktive Wände oder in Vertikalfiltern als Schichten eingebracht. Der zeitliche Eintrag der Substrate kann dabei nicht eingestellt werden. Meist folgt nach anfänglicher Überdosierung eine unzureichende Substratzufuhr. Auch die Einhaltung der Anforderungen an die sanierte Wasserbeschaffenheit lässt sich dabei nicht garantieren (Kriterien Pkt. 1.4.1.2). Flüssige Substrate können intermittierend unter Nutzung der longitudinalen und transversalen Dispersivität der sich anschließenden Fließstrecke annähernd gleichmäßig in den Grundwasserstrom eingetragen werden.

Tab. 7.6-2: Auswahl von Substrateintragsverfahren in Grund- und Prozesswasserströme (SCHÖPKE et al. 2020).

Feste Substrate: Reaktive Wand in einem Funnel and Gate-System (links) und SAPS nach JAGE et al. (2001) (rechts)	
Infilt-System nach SCHÖPKE et al. (2005)	
ADAG mit technischen Reaktoren nach DE 198 59 862 A1 (2000)	
DSI-Lanzenreihe SCHÖPKE et al. (2020)	

7.6.3 Wirkung

Mangels verfügbarer Elektronendonoren sind die im Untergrund bereits vorhandenen Sulfatreduzierer meist weitgehend inaktiv und müssen im Einfahrbetrieb angezüchtet werden. Der Eintrag von Impfkulturen (Inokulum) ist deshalb nur in Ausnahmefällen erforderlich und birgt zusätzliche Risiken, wie die Bildung zu enger Reaktionsräume, u.s.w.. Bei intermittierenden Substratzugaben vergleichmäßigen sich deren wechselnde Konzentrationen auf dem weiteren Fließweg bis zur Ununterscheidbarkeit. Auf längeren Zeitskalen vorgenommene Änderungen im Betriebsregime, wie Einarbeitung, Betriebspausen und Sanierungsabschluss, migrieren als Folge von Konzentrationssprüngen, die Maxima und Minima bilden durch den Grundwasserleiter, Abb. 7.6-2. Bei optimaler Betriebsführung lässt sich die Aciditäts- und Sulfatfracht auf ein Minimum reduzieren, wird aber durch die Lage des Eisensulfidgleichgewichtes begrenzt.

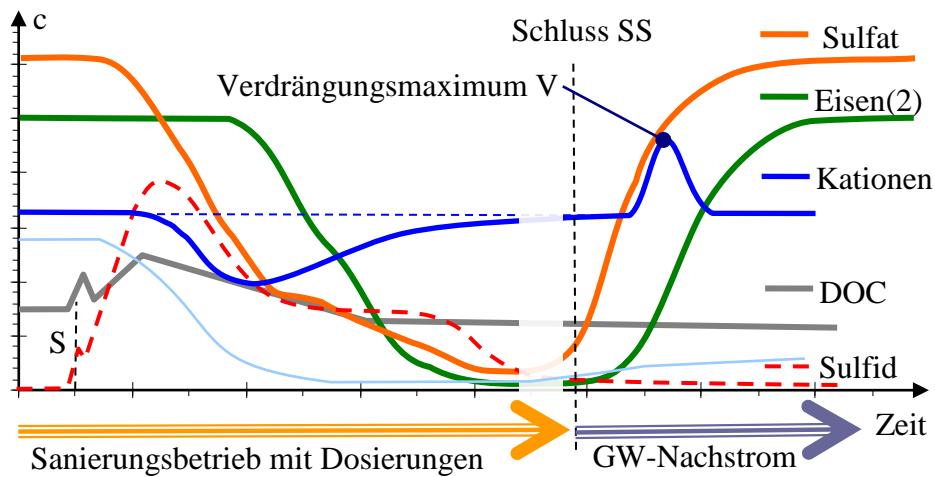


Abb. 7.6-2: Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe an einer abstromigen Messstelle während des Betriebes des sulfatreduzierenden Untergrundreaktors Ruhlmühle zwischen Start S und Abschluss der Substratzugabe SS. Am Zeitpunkt S erreicht erstes unverbrauchtes Substrat die Messstelle (DOC-Peak). Es folgt die Einarbeitung bis zum stabilen Betrieb mit vollständigem Substratumsatz (DOC). Nach Ende der Substratzugabe stellt sich das ursprüngliche Porenlösung/Porengleichgewicht über komplexe Verdrängungsfronten wieder ein (SCHÖPKE et al. 2020).

Niedrige pH-Werte, wie an der Ruhlmühle, bedurften einer längeren sorgfältig begleiteten Einarbeitungsphase für die langsame Vermehrung der Sulfatreduzierer. Dadurch wurden erhöhte Restkonzentrationen von Substrat und wegen des niedrigen pH-Wertes nicht gefällter Sulfidschwefel am Ende der Sanierungsfließstrecke vorübergehend gemessen. Die Abnahme der Eisenkonzentration verzögerte sich (retardiert), adsorptiv bedingt, gegenüber der Sulfatabnahme. Hohe Aluminiumkonzentrationen im Zstrom verdrängten adsorbiertes Eisen und verzögerten dessen Abnahme. Wenn bei Betriebsunterbrechungen, bzw. Abschluss der Sanierung eisenreiches Grundwasser nachströmte, verdrängte das Eisen(II) andere an der Feststoffphase adsorbierte Kationen, die vorübergehend über deren Zulaufkonzentrationen anstiegen, während die Eisen(II)-front gegenüber der Sulfatfront retardierte.

Die unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten von Konzentrationsfronten lassen sich auch verfahrenstechnisch durch intermittierende Substratdosierung ausnutzen. Der durch Überdosierung erzeugte schwefelwasserstoffhaltige Wasserkörper holt auf dem weiteren Fließweg den langsamer migrierenden, aus gelöstem und adsorbiertem Eisen bestehenden Wasserkörper der vorangegangenen Dosierpause ein und fällt gelöstes und adsorbiertes Eisen als Sulfid aus. Die dabei freigewordenen Adsorptionsplätze sorgen für die Retardation der Eisenfront der folgenden Dosierpause. Diese Beobachtungen bestätigten SCHÖPKE et al. (2011a) durch Modellierung. Deshalb sollte das Betriebsregime durch monitoringgestützte Beschaffenheitsmodellierung gesteuert werden.

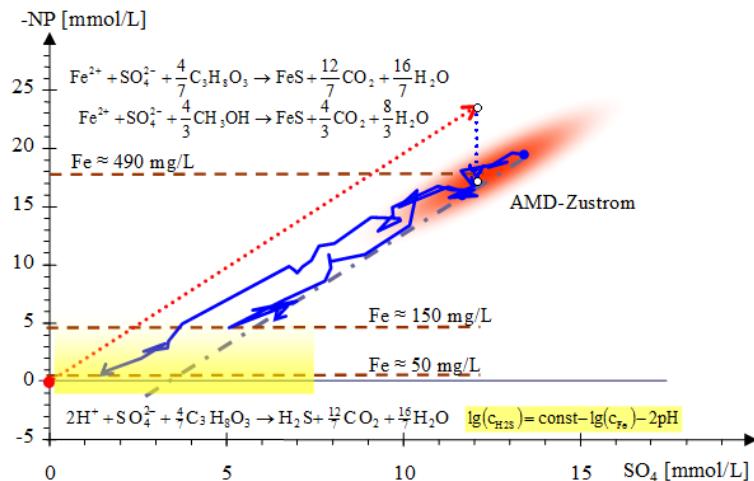


Abb. 7.6-3: Untergrundssulfatreduktion Ruhlmühle im Aciditäts-Sulfat-Diagramm. Gepunktete Pfeile markieren die Bildung der mit einer roten Ellipse dargestellten Zustrombeschaffenheit. Die blauen Linien zeigen die Entwicklung an zwei Messstellen, die in den Bereich erhöhter Schwefelwasserstoffkonzentration mit den zugehörigen Eisen(II)konzentrationen (gestrichelt) reichen (SCHÖPKE et al. 2020).

SCHÖPKE et al. (2020) fassten die im Rahmen der Versuche zur Untergrundssulfatreduktion entwickelten Methoden, Simulationsmodelle und Bemessungsrichtlinien zusammen.

8 Modellierung und ausgewählte Anwendungen

8.1 Grundlagen für die Modellierung von Prozessen in AMD

8.1.1 Kopplung von PHREEQC mit EXCEL (angewandte Softwarelösung)

Geochemische Berechnungen werden in der Regel über die Windowsapplikationen von PHREEQC mit integrierter Grafik vorgenommen. Zusätzlich lassen sich Ergebnisse in ASCII-Tabellen (*selected_output*) für weitere Berechnungen, z. B. mit EXCEL, ausgeben. Daneben existiert auch eine Batch-Version, die auf DOS-Ebene läuft und input- und outputdateien im ASCII-Format verwendet. Die Batch-Version kann über in EXCEL implementierte Textfunktionen eingebunden werden. Die Ergebnisse lassen sich in EXCEL grafisch darstellen und bearbeiten. Hier wurde dieser Weg gewählt, über Makros die Parametereingabe, die Berechnung und die Ergebnisauswertung zu organisieren. Diese Arbeitsweise ist der über windows überlegen.

Die mit PHREEQCx verbundenen EXCEL-Dateien enthalten mindestens folgende Arbeitsblätter:

- ini!** enthält Namen und Pfade für alle beteiligten Dateien.
- Analyse!** enthält Analysendaten für den input, ggf. aus dem Blatt **Daten!** entnommen.
- Zelle!** enthält Dimensionierung der Zelle, bzw. mixed cells, sowie alle darin verwendeten Parameter und **Konstanten!**.
- in!** über Textformeln generiertes inputfile für ein definiertes Problem.

- out!** eingelesenes output-file.
- Konst!** Konstantensätze z. B. für Oberflächenkomplexe, die zusätzlich zum Basisdatensatz definiert sind.
- Ausgabe!** umgeformtes outputfile mit grafisch weiterverwendeten Einheiten [mmol/L, Titer, Wege, Zeiten, ...]
- Ablage!** fortlaufende Dokumentation vorgegebener Ergebnisse.
- Daten!** Analysentabelle für Berechnungen nach definiertem Schema.
- Ergebnis!** Vordefinierte Ergebnisparameter der aktuellen Rechnung aus **Ausgabe!** mit übersichtlichen Grafiken.
- sowie je nach Aufgabenstellung:
- Grafikblätter, die auf **Ausgabe!** zugreifen: Längsschnitte, Durchbruchskurven, Titrationskurven
 - Dokumentationsdateien (EXCEL), die jeweils die inputdatei **in!** und die **Ausgabe!** enthalten.

Das *input*-file wird im Blatt **in!** über Textformeln generiert und greift auf die Daten der Blätter **Analyse!**, **Zelle!**, **Konst!** zu. Name und Pfad des *selected_output*-files werden im input-file eingesetzt. Die Programmzeile für die geochemische Simulationsrechnung wird im Blatt **ini!** aus den vorgegebenen Dateien zusammengestellt:

DOS-Programmzeile := {phree*.exe} {input} {output} {Datenbasis}, Tab. 8.1-1, Abb. 8.1-1.

Das Ergebnis im *selected_output*-file wird über ein Makro importiert.

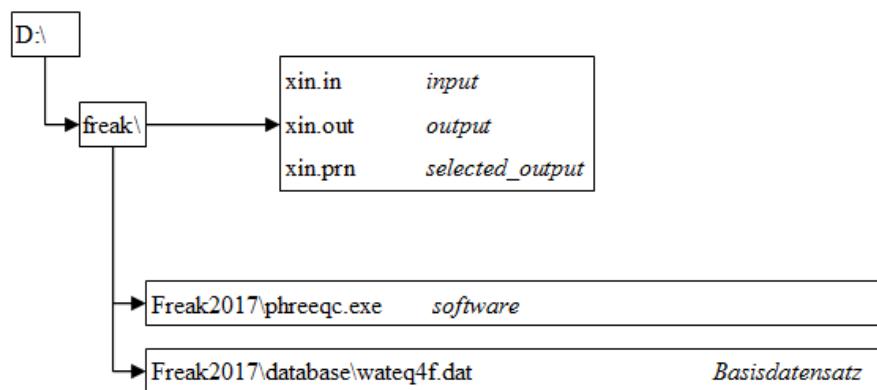


Abb. 8.1-1: Vorschlag zur Vorinstallierung der PHREEQCx-software am Beispiel der 2017-ner Version auf der Partition D:.

Tab. 8.1-1: Beispiel für die Vorgaben im ini!-Datenblatt.

Programm	D:\Freak\Freak2017\phreeqc.exe
Inputfile	D:\Freak\xin.in
Outputfile	D:\Freak\xin.out
Basisdatensatz	D:\Freak\Freak2017\database\wateq4f.dat
selected_output	D:\Freak\xin.prn
Programmzeile	D:\Freak\Freak2017\phreeqc.exe D:\Freak\xin.in D:\Freak\xin.out D:\Freak\Freak2017\database\wateq4f.dat

Die *input/output*-filenamen im ascii-Format lassen sich frei wählen (*.txt, *.prn, ...). Das *inputfile* muss bereits vor der Anwendung vorhanden sein (Sonst Makrofehler beim Befehl *kill*). Die Dateipfade dürfen keine Leerzeichen (Eigene Dateien) enthalten und auch nicht zu lang sein.

In der Tabelle **INI!** können noch weitere Programmoptionen vorgegeben werden. Die Standardeinstellungen genügen aber meistens.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
1 Freakereien - ini								
2								
3 PRINT <input type="checkbox"/> -species		KNOBS <input type="checkbox"/> -i		500		<input checked="" type="checkbox"/> Kopfzeile	Ablage!\$A\$6	
4 <input type="checkbox"/> -Sättigungssindizes		<input type="checkbox"/> t		1,00E-12			ErgebnisZl: mit KopfZl in ZwiAbl.	
5								
6								
7								
8								
9 Programm	D:\Freak\Freak3-20\phreeqc.exe							
10 Inputfile	D:\Freak\xin.in							
11 Outputfile	D:\Freak\xin.out							
12 Basisdatensatz	D:\Freak\Freak3-20\database\wateq4f.dat							
13 selected_output	D:\Freak\xin.prn							
14								
15 Programmzeile	D:\Freak\Freak3-20\phreeqc.exe D:\Freak\xin.in D:\Freak\xin.out D:\Freak\Freak3-20\database\wateq4f.dat							
16								
17 Prägezeile als Wert eingefügt:	D:\Freak\Freak2006\software\Phreeqc.exe D:\Freak\xin.in D:\Freak\xin.out D:\Freak\Freak2006\Wateq4f.dat							
18								
19								
20 Dokumentationsdatei:	D:\LEHRE\WWW_Vorlesg\Master\Software\x							
21 Zähler:	5	6						
22 Abspeichern auf:	D:\LEHRE\WWW_Vorlesg\Master\Software\x005.xls							
23								
24 Version 3								
25								
26								
27								
28								
29								
30 Steuerung und Makros								
31 Werte aus der Zwischenablage				Strg+i				
32	transponiert			Strg+I				
33 Dezimalkomma				Strg+k				
34 Dezimalpunkt				Strg+p				
35								
36 Formeln (Finger weg!)								
37 Formatierungsmenü				Strg+l				
38 Makromenü				Alt+F8				
39 Kopieren (ZwiAbl)				Strg+c				
40 Einfügen (aus ZwiAbl)				Strg+v				
41								
Analyse Ergebnis Ablage Zelle Daten I_Bilanz Ausgabe Titration in ini Konst out								

Abb. 8.1-2: Tabellenblatt ini! mit Vorgaben für Makros, die phreeqc.exe ansteuern.

Im Tabellenblatt **Analyse!** wird die Wasseranalyse eingegeben. Voreingestellt ist aber die Entnahme aus dem Tabellenblatt **Daten!** In einer Bedingungsspalte lassen sich die PhreeqC-Bedingungen vorgeben. Keine Bedingung wird durch ein Leerzeichen " " ausgedrückt, sonst bricht die Berechnung ab. Die Mineralphasengleichgewichte sind in Spalte J gelistet und können ggf. als Bedingung hineinkopiert werden.

Vorgegeben sind die Auswahl des

- o Redoxsystems,
- o Eisen-Gesamt/ Eisen(II)
- o TIC/Alkalinity ($K_{S4,3}$ umgerechnet in mg/L CaCO₃=> Faktor 50)
- o kein Sauerstoff/ gemessener Sauerstoff/ Luftgesättigte Sauerstoffkonzentration
- o Ammoniumstickstoff als Amm/NH₄

Dabei ist auf konsistente Eingabe zu achten, z. B. Redoxsystem O(-2)/O(0) nur mit vorhandenem Sauerstoff, ...

- Mit dem Button *Input rechnen* wird das inputfile generiert und anschließend mit der generierten Programmzeile gestartet.
- Mit dem Button *Ergebnis Einlesen* wird das *selected output*-file in **out!** importiert und in **Ausgabe!** für die weitere Bearbeitung umgerechnet [mmol/L].
 - o Häkchen **ini!G3**: Abspeichern der Zeile Analysenberechnung und der Zeile Gleichgewichtseinstellung (nach Vorgaben in Zelle!) mit der Kopfzeile in der Zwischenablage (also 3 Zeilen).
 - o ohne Häkchen **ini!G3**: Abspeichern beider Ergebnisse in die nächsten freien Zeilen in Tabelle Ablage! (also nur 2 Zeilen!). Dazu müssen alle vorangegangenen Zellen in der Spalte **Ablage!A** mit Zahlen gefüllt sein.

Die Standardversion enthält im Tabellenblatt **Zelle!** eine modifizierbare Liste von Mineralphasen und deren Einstellungsbedingungen. Von allen gelisteten Mineralphasen werden nach der Berechnung die Sättigungsindices SI und, wenn vereinbart auch die gefällten/gelösten Mineralkonzentrationen über das *selected_output*-file in das Tabellenblatt **out!** in Mol/L geschrieben und in das Tabellenblatt **Ausgabe!** in mmol/L umgerechnet.

Das Tabellenblatt **Ausgabe!** bildet die Vorlage für die Darstellung der Ionenbilanz **I_Bilanz!** und **Titration!**. Letzteres kann auch für grafische Darstellungen modifiziert werden.

Im Tabellenblatt **Zelle!** werden alle weiteren im inputfile **in!** verwendeten Parameter eingesetzt. Die Standardversion enthält die Parameter für zwei REACTION-Blöcke, mit denen die Titrationen definiert werden.

Tab. 8.1-2: Titration mit Salzsäure (Titration 1) und Natronlauge (Titration 2) in der Vereinbarung in Zelle! und eingesetzt in das Tabellenblatt in! zur Generation der *input*-Datei.

Zelle!	in!
Titration 1 2	Title Titration 1 USE SOLUTION 1 USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
Na+ 0 1	REACTION 1 Na+ 0
OH- 0 1	OH- 0
H+ 1 0	H+ 1
Cl- 1 0	Cl- 1
(CaMg)0.5CO3 0 0	(CaMg) 0.5CO3 0
mmol 0,5 0,25	0,0005 moles in 20 steps
step 20 20	END
step ist durch die grafische Auswertung auf 20 festgelegt.	

Zelle!	in!
Titration 2 1	Title Titration 2 USE SOLUTION 1 USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
Na+ 1	REACTION 1 Na+ 1
OH- 1	OH- 1
H+ 0	H+ 0
Cl- 0	Cl- 0
(CaMg)0.5CO3 0	(CaMg) 0.5CO3 0
mmol 0,00025 0,00025	0,00025 moles in 20 steps
step 20 20	END

Das Tabellenblatt enthält eine Zusammenfassung von Ergebnissen, die wahlweise aus der aktuellen Berechnung oder abgespeicherten Ergebnissen aus dem Tabellenblatt **Ablage!** entnommen werden und frei modifiziert werden können.

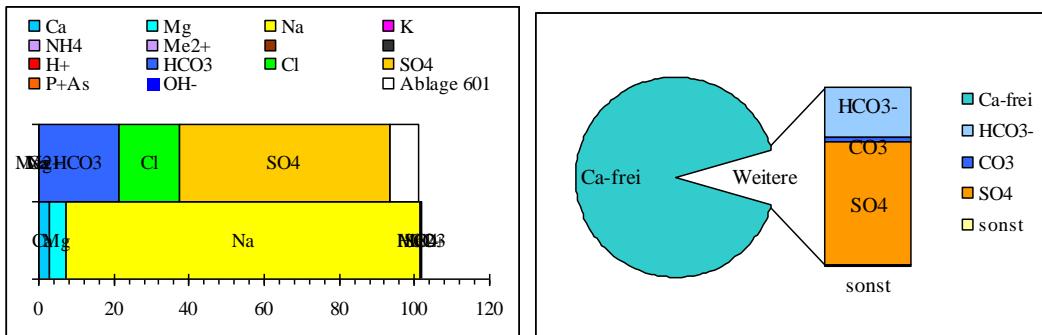


Abb. 8.1-3: Ionenbilanz [mmol/L eq] (links) und die Komplexzusammensetzung des gelösten Calciums (rechts) aus der Tabelle **Ergbnis!**.

Die verschiedenen Anwendungen unterscheiden sich in den vorgegebenen *input-files* und den problemspezifischen Randbedingungen (Vorgaben in Tabelle **Zelle!** umgesetzt für phreeqc-code in **in!**) bzw. angeschlossenen Auswertungen.

Diese verschiedenen softwarelösungen werden in den *Vorlesungen Hydrochemie der Wasseraufbereitung für den Masterstudiengang* mit den EXCEL-Dateien in Videos an Beispielen demonstriert.

8.1.2 Prozesswässer

8.1.2.1 Statistische Auswertung des Analysendatenmaterials

Grundlage für die Auswahl repräsentativer Prozesswässer (Grund-, Oberflächen-, Zuflusswässer) bildet eine gründliche statistische Auswertung vorhandener Analysen mit Unterstützung geochemischer Modellierung. Die Acidität als negatives Neutralisationspotenzial (-NP) wird dabei erst aus den Modellierungsergebnissen berechnet.

Über die Auswertung von Häufigkeitsverteilungen lassen sich Beschaffenheitsgruppen mit deren Schwankungsbreiten erkennen, Pkt. 2.1.2. Unplausible Daten werden anschließend, ggf. über Modellierung, ausgeschlossen oder es lassen sich systematische Messfehler unter Vorbehalt korrigieren.

Die Aciditätsverhältnisse werden in Aciditäts (-NP)-Sulfat-Diagrammen (Abb. 2.2-6 und Abb. 2.2-7) dargestellt und ggf. mit dem Genesemodell für AMD (Pkt. 2.2.4.2) verglichen. Möglicherweise lassen sich aus dort erkannten statistischen Zusammenhängen die Freiheitsgrade für einzelne Prozesswasserbeschaffenheiten einschränken.

8.1.2.2 Geochemische Modellierung

Die Plausibilitätsprüfung der Analysen erfolgt mit der Softwarelösung in Pkt. 8.1.1. Dabei werden die Ionenbilanz und alle in Betracht kommenden Sättigungsindices mit Mineralphasen berechnet, sowie der über die gemessene Redoxspannung ermittelte Redoxzustand auf einen plausiblen Wert korrigiert.

Da sich die gemessene Redoxspannung sich aus der Summe von Redoxreaktionen im Wasser als Potenzial an einer Platinelektrode zusammensetzt, weicht die aus der gemessenen Redoxspannung berechnete Elektronenaktivität (pE-Wert) systematisch von den hydrochemischen Verhältnissen ab. In deren Folge sind die modellierten Analysendaten häufig rechnerisch instabil. Die Redoxgleichgewichte stellen sich bei der Messung darüber hinaus an der Platinelektrode zu langsam ein. PHREEQC enthält die Möglichkeit den Redoxzustand nach gemessenen Redoxpaaren zu korrigieren, Tab. 8.1-3.

Tab. 8.1-3: Randbedingungen für die Festlegung des Redox-Zustandes. 1 Messwert. 2 Berechnung der Eisen(III)gleichgewichtskonzentration mit Goethit oder amorphem Eisenhydroxid, je nach Situation. 3 bei gesicherter Sulfidschwefelkonzentration. 4 bei gesicherter Sauerstoffkonzentration.

Nr.	Bezeichner PHREEQC	Randbedingung
1	redox pE	gemessene Redoxspannung bezüglich Wasserstoffelektrode
2	redox Fe(2)/Fe(3)	mit Fe(III) aus einem Eisenhydroxidgleichgewicht und pH-Wert
3	redox S(-2)/S(6)	Analysendaten aus sulfatreduzierendem Milieu
4	redox O(-2)/O(0)	Sauerstoffkonzentration in oxischem Milieu (Oberflächenwasser)

8.1.2.3 Beschaffenheitsbildende Mineralphasengleichgewichte

Alle verwertbaren Analysendaten werden in einem zweiten Schritt über geochemische Modellierung auf Mineralsättigungsgleichgewichte geprüft. Die infrage kommenden Minerale werden in Orientierungsrechnungen bestimmt. Die nach Pkt. 5.4 statistisch erkannten beschaffenheitsprägenden Mineralphasengleichgewichte können einschließlich standorttypischer Übersättigungen in die nachfolgende Modellierungen übernommen werden.

8.1.3 Porengel

Das Porengel wird aus Mineral- und Oberflächenphasen zusammengesetzt. Darunter fallen auch Huminstoffe und Biomasse, deren Rolle im Porengel nur empirisch

aufgeklärt werden kann. Abweichungen von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten sind durch Anpassungsrechnungen zu korrigieren.

Die hier vorgestellten Oberflächenkomplexbildungskonstanten log_K repräsentieren die Adsorption an der Quarzkornoberfläche, verschiedener Tonminerale sowie mineralischer und organischer Oberflächenbeläge aus Huminsäuren, extrapolymeren Substanzen (EPS) und Mikroorganismen, Tab. 2.5-1. Hinzu kommen eingelagerte Braunkohlepartikel mit eigenen Feinporensystemen. Deren Vielfalt ist in Pkt. 5.1.1, Abb. 5.1-2 bis Abb. 5.1-8 an Einzelfällen dokumentiert. Unter den verschiedenen Beschreibungsmöglichkeiten zwischen festen Lösungen, Oberflächenphasen und NICA-Donnan-Gel ist der optimale Ansatz nach Daten- und experimenteller Lage auszuwählen. PHREEQC3 enthält die zugehörigen Modelle.

Änderungen im Porenraum werden erst in der nachgeordneten Tabellenkalkulationen mit den Simulationsergebnissen bilanziert, Pkt. 2.6.2.3. Die daraus folgende Veränderung des Strömungswiderstandes h_f beschreibt Gl.(2.6-47).

8.1.4 Stromröhren

Der *mixed cell*-Ansatz in PHREEQCx simuliert Stromröhren mit Rückvermischung, Pkt. 2.6.1. Die Filterstrecken werden mit der EXCEL-Datei *Sherwood1.xls*, basierend auf der Zusammenstellung von SCHÖPKE (2007) dimensioniert, wobei alle relevanten Parameter erfasst und sich ggf. vervollständigen lassen. Die Umsetzung in PHREEQC werden im Anwendungsbeispiel Pkt. 8.6, sowie die Erhöhung des Strömungswiderstandes durch Mineralfällungen in SCHÖPKE et al. (2020) demonstriert.

8.2 Simulation der Genese von anoxischem AMD an einem Beispiel

8.2.1 Aciditätsbildung in einem vorübergehend belüfteten Absenkungstrichter (Aufgabenstellung)

Anaerobes AMD-Grundwasser entsteht nachdem durch Sickerwasser ausgetragene Pyritverwitterungsprodukte oder die damit beladene Sickerzone in das Grundwasser gelangt, bzw. damit aufgesättigt wird, wobei die Oxidationsmittel vollständig verbraucht und die Porenlösung in den anoxischen Zustand übergeht, Pkt. 2.2.3. Diese Vorgänge laufen sowohl in der Bergbaukippe als auch im umliegenden Absenkungstrichter ab.

Die Bildung des der Spree am Standort Ruhlmühle zuströmende AMD-Grundwassers wurden von SCHÖPKE et al. (2020) auf die Wirkung dieser Mechanismen durch Modellierung überprüft, Pkt. 1.3.7.6. Die umfangreiche Standorterkundung und zahlreiche Analysen der anströmenden Grundwasserbeschaffenheit bildete dafür die Grundlage.

8.2.2 Modellansatz

Die Beschaffenheitsentwicklung aus ionenarmen Niederschlagswasser beschreiben im Aciditäts- Sulfat-Diagramm zwei Reaktionsvektoren:

PyrOx: Pyritoxidation und

Neut: Neutralisation

AMD-Grundwässer sind meist nicht gipsgesättigt im Gegensatz zu den hochmineralisierten Sickerwässern. Damit entfällt der Vektor *Gipsfällung*. Auch in Spuren ablaufende mikrobielle Sulfatreduktion (H_2S -Geruch) hat keinen quantitativen Einfluss auf die meisten AMD-Grundwässer.

Der Aciditätseintrag *PyrOx* wird durch die Vorgabe des eingetragenen Sauerstoffs als Oxidationsmittel bei einem Überschuss von Pyrit vorgegeben.

Die Neutralisation erfolgt über Gleichgewichtseinstellung mit ausgewählten Mineralphasen, die auch Aluminium freisetzen.

Die meist niedrigen Natrium- auch Kaliumkonzentrationen legen nahe, dass Natron- und Kalifeldspäte wenig zur Neutralisation beigetragen. Die Lösung von Kaolinit Gl.(2.2-47) mit $\Delta_{RNP} = 0$ und Albit Gl.(2.2-52) mit $\Delta_{RNP} = 1$ erzeugen nicht die für die Lausitz typischen Natriumkonzentrationen. An deren Stelle wird die Lösung von Chlorite7A, Gl.(2.2-50) mit $\Delta_{RNP} = 10$ als Repräsentant für neutralisierende Alumosilikate mit der Freisetzung von Aluminium und Magnesium postuliert. Die meist hohe Konzentration gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) als CO_2 lässt sich durch Lösung von Calcit Gl.(2.2-39) und Zersetzung organischer Stoffe abbilden. Die Eisen- und Aluminiumbilanzen werden durch Fällung von Siderit und Aluminiumhydroxid Gl.(2.2-42) mit jeweils $\Delta_{RNP} = 0$ ausgeglichen (Tab. 8.2-1). Gelöste Kieselsäure steht im Gleichgewicht mit amorphem Siliziumdioxid. Manganspuren können entsprechend der Messwerte vorgegeben und durch das Phasengleichgewicht mit Birnessit begrenzt werden. Beim Übergang in den anoxischen Zustand und mit dem damit verbundenen pH-Anstieg bildet sich ein variabler Sideritvorrat. Der Sättigungsindex des Siderits sollte entsprechend der regionalen Statistiken korrigiert werden, Pkt. 5.4.4.3.

Alternativ zur inversen Modellierung wird die Genese nacheinander durch beide Reaktionsvektoren simuliert. *PyrOx* als Titration mit Sauerstoff und *Neut* als Gleichgewichtseinstellung mit schrittweise zugegebenen Mineralen (ebenfalls als Titration). Der Sauerstoffeintrag bestimmt dabei den Pyritumsatz. Die Zugabe der Minerale orientiert sich an der gemessenen Grundwasserbeschaffenheit, Tab. 8.2-1.

Tab. 8.2-1: Mineralzugabe für die Simulation des Neutralisationsvektors (*Neut*) für die Verhältnisse am Standort Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020).

Mineral	Funktion	Δ_{RNP}	Gl.
Calcit	Calciumeintrag	2	(2.2-39)
Chlorite7A	Magnesium- und Aluminiumeintrag	10	(2.2-50)
Al(OH)3(a)	Ausgleich der Aluminiumbilanz	0	(2.2-42)
CO2(g)	DIC-Eintrag durch Zersetzung organischer Stoffe		
Siderit	Ausgleich der Eisen und DIC-Bilanz	0	(2.2-45)
Fe(OH)3(s)	Ausgleich der Eisenbilanz	0	(2.2-41)
SiO2(a)	Ausgleich der Siliziumbilanz	0	(2.2-46)

8.2.3 Ergebnisse der Beispielsimulationen

Der Grundwasserleiter an der Ruhlmühle ist unterhalb des Verwitterungshorizontes mit einer potenziellen Acidität von $NP_{ox} = -45$ bis -76 mmol/kg belastet, was dem vorbergbaulichen Zustand entspricht. Dem Verwitterungshorizont wurde daraus folgend ein repräsentativer Aciditätseintrag von $NP_{ox} = -20 \text{ mmol/kg}$ zugeordnet, woraus sich bei einem Phasenverhältnis $z = 0,18 \text{ L/kg}$ für die Acidität der initialen Porenlösung ein Wert von $NP_{aq} = -111 \text{ mmol/L}$ berechnet. Bei einem typischen Pufferungskoeffizienten $PQ = 1,5$ entsprächen das mehr als 3000 mg/L Eisen. Gemessen wurden maximal 500 mg/L Eisen(II). Die Differenz wird auf Verdünnungseffekte und aciditätsneutraler Sideritfällung zurückgeführt.

$$NP_{aq} = \frac{NP_{ox}}{z} = \frac{\text{kg}}{0,18\text{L}} \cdot -20 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} = -111 \text{ mmol/L} \quad (8.2-1)$$

Die Sauerstoffdosis für die Pyritoxidation (*PyrOx*) wurde der Grundwasserbeschaffenheit entsprechend auf die Bildung von $NP > -30 \text{ mmol/L}$ begrenzt. Die Stöchiometrie der Mineralzugaben für die Neutralisation (*Neut*) orientierten sich an der gemessenen Grundwasserbeschaffenheit, Tab. 8.2-1. Die Gipssättigung wurde bis zur gemessenen Grundwasserbeschaffenheit nicht erreicht. Mit der unterschiedlichen Kombination beider Reaktionsvektoren ließen sich Acidität, pH-Wert und Sulfatkonzentration einzelner Proben aus dem Zustrom annähernd reproduzieren, Abb. 8.2-1. Für die Reproduktion aller relevanten Beschaffenheitsparameter reichte es nicht. Dazu fehlten auch Statistiken des Mineralinventars des Grundwasserleiters. Das Mineral Chlorite7A stand auch nur als Repräsentant für die Alumosilikatverwitterung.

Mit diesem Modellansatz ließen sich auch AMD-Grundwasserbildungen an anderen Lausitzer Standorten plausibilisieren und zusätzlich unter Einbeziehung von Schwermineralen die Untersuchungsergebnisse von RYBNIKOVA & RYBNIKOV (2017) nachvollziehen.

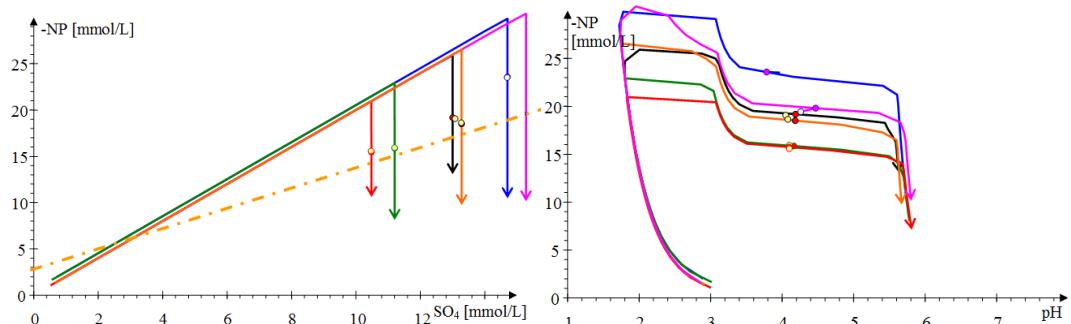


Abb. 8.2-1: Simulierte Sulfateinträge durch Pyritverwitterung (entspricht dem Sauerstoffeintrag) werden durch unterschiedliche Farben dargestellt, dem sich ein gleichfarbiger Neutralisationsvektor anschließt. Die Kreise markieren die für die Sulfatkonzentration im Grundwasser gemessene Acidität. Links Aciditäts-Sulfat-Darstellung und rechts Aciditäts-pH-Darstellung. Die gemessenen Grundwasserbeschaffenheiten wurden durch geeignete Kombination der Reaktionsvektoren nachvollzogen.

8.3 Phasengleichgewicht mit Gasphasen

8.3.1 Simulation mit PHREEQC

In den atmosphärischen Kontakt von AMD bilden sich Gasphasengleichgewichte mit Sättigungskonzentrationen von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid aus. Ab pH > 4,3 liegt der anorganische Kohlenstoff (DIC) auch als Hydrogencarbonat und Carbonat vor und kann durch Phasengleichgewichte mit Carbonaten, speziell Calciumcarbonat begrenzt werden. Die Pufferkapazität neutralisierter AMD mit hohen Calciumkonzentrationen wird in der Sanierungspraxis häufig durch dieses sogenannte Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht begrenzt.

Das Phasengleichgewicht von Calcit in Wasser mit einer atmosphärischen Gasphase lässt mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2006) simulieren. Dazu wird die Analyse ins Gleichgewicht mit einem Überschuss Calcit bei einer vorgegebenen CO₂-Konzentration gesetzt. Dabei stellen sich die maximal mögliche Pufferung und der zugehörige pH-Wert ein.

Die Zugabe von Neutralisationsmittel wird als Titration unter Zulassung der Calcite- und weiterer relevanter Minerale und dem vorgegebenen CO₂-Partialdruck simuliert. Aus der Titrationskurve lassen sich die theoretische Dosis und die Beschaffenheit des behandelten Wassers entnehmen. Die einzusetzende Dosis und die behandelte Wasserbeschaffenheit hängen in der Praxis noch von der angewendeten Technologie ab.

8.3.2 Analytische Näherung

Allgemeine Aussagen lassen sich mit ausreichender Genauigkeit unter Nutzung der thermodynamischen Daten aus dem Basisdatensatz wateq4f (PARKHURST & APPELO 2006) berechnen, Tab. 8.3-1. Gl.(7.1-18) wird durch Einsetzen der Aktivitäten präzisiert, Gl.(8.3-1).

$$\lg a_{\text{HCO}_3} = 0,5 \cdot (\lg K_{\text{Calcite}} + 2 \cdot \lg K_{\text{HCO}_3} - \lg K_{\text{CO}_2} + \lg K_{\text{H}}) + 0,5 \cdot (\lg p_{\text{CO}_2} - \lg a_{\text{Ca}}) \quad (8.3-1)$$

Die Konstanten werden in K_{p/Ca} zusammengefasst, Gl.(8.3-2).

$$a_{\text{HCO}_3} = K_{\text{p/Ca}} \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Ca}}}} \quad (8.3-2)$$

Unter Berücksichtigung der Aktivitätskonstanten folgt für die Hydrogencarbonatkonzentration Gl.(8.3-3).

$$c_{\text{HCO}_3} = \frac{K_{\text{p/Ca}}}{f_{\text{HCO}_3} \cdot \sqrt{f_{\text{Ca}}}} \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{Ca}}}} \quad (8.3-3)$$

Die einzelnen Gleichgewichtskonstanten lgK_X und Standardreaktionsenthalpien Δ_{RXH} werden für die Gesamtreaktion als K_{p/Ca} und Δ_{RH°} zusammengefasst, Tab. 8.3-1.

Tab. 8.3-1: Berechnung der Konstante $K_{p/Ca}$ und der zugehörigen Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ als gewichtete Summe entsprechend Gl.(8.3-1).

Reaktant	Stöchiometrie	$\lg K$	$\Delta_R H$ [kcal/mol]
Calcite	1	-8,480	-2,297
#HCO3-	2	10,329	-3,561
#CO2	-1	16,681	-5,738
CO2(g)	1	-1,468	-4,776
$2^*K_{p/Ca}$	Summe:	-5,971	-8,457
$K_{p/Ca}$	0,5	-2,986	-4,2285

Die Temperaturabhängigkeit von $\lg K_{p/Ca}$ bestimmt die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$, wobei die absolute Temperatur durch Temp [$^\circ\text{C}$] ersetzt wird, Gl.(8.3-4).

$$\Delta \lg K = \frac{\Delta_R H^\circ}{\ln(10) \cdot R} \left(\frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{(273,15 + \text{Temp})} \right) \quad (8.3-4)$$

Im Temperaturintervall 0 ... 30 $^\circ\text{C}$ lässt sich der Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtskonstante durch eine Näherung ersetzen, Gl.(8.3-5),

$$\frac{\partial}{\partial \text{Temp}} (\Delta \lg K) \approx \frac{\Delta_R H^\circ}{\ln(10) \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{(273,15)^2} \right) \cdot \text{Temp} \quad (8.3-5)$$

und durch Einsetzen von $R = 1,987 \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}$ weiter vereinfachen, Gl.(8.3-6).

$$\lg K_{p/Ca} \approx -2,70 - 0,012 \cdot \text{Temp} \quad (8.3-6)$$

Unter vereinfachter Beschreibung von Tagebauseewässern als Calciumsulfatlösung, d.h. eines 2:2-Elektrolyten gilt für die Ionenstärke Gl.(8.3-7).

$$I = 0,5 \cdot (4 \cdot c_{\text{Ca}} + 4 \cdot c_{\text{SO}_4}) = 4 \cdot c_{\text{Ca}} \quad (8.3-7)$$

Die Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen in schwachen Elektrolytlösungen werden nach Debye-Hückel kalkuliert, Gl.(8.3.8)

$$\lg f_1 \approx -\frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}} = -\frac{\sqrt{c_{\text{Ca}}}}{1 + 2,8 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}} \quad [\text{mol/L}] \quad (8.3.8)$$

und sind über mit der Konzentration verknüpft, Gl.(8.3-9).

$$a_x = f_x \cdot c_x \quad (8.3-9)$$

Die Aktivitätskoeffizienten z-wertiger Ionen berechnen sich annähernd aus denen einwertiger Ionen, Gl.(8.3-10).

$$\lg f_z = z^2 \cdot \lg f_1 \quad (8.3-10)$$

Daraus folgt für die Aktivitätenterme Gl.(8.3-11) und Gl.(8.3-12).

$$\lg(f_{\text{HCO}_3} \cdot \sqrt{f_{\text{Ca}}}) = \lg f_1 + 0,5 \cdot 4 \cdot \lg f_1 = 3 \cdot \lg f_1 \quad (8.3-11)$$

$$\lg(f_{\text{HCO}_3} \cdot \sqrt{f_{\text{Ca}}}) \approx -\frac{3 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}}{1 + 2,8 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}} \quad (8.3-12)$$

Gl.(8.3-3) nimmt damit die Form von Gl.(8.3-13) an. Dabei wird die Komplexbildung mit dem Faktor $f_{\text{Ca-aq}}$ annähernd berücksichtigt (AMD: $f_{\text{Ca-aq}} \approx 0,85$). Zusammengefasst folgt für die Hydrogencarbonatkonzentration Gl.(8.3-13).

$$\lg c_{\text{HCO}_3} = (-2,70 - 0,012 \cdot \text{Temp}) + \frac{3 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}}{1 + 2,8 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}} + 0,57 \cdot \lg \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{Ca}}} \right) \quad (8.3-13)$$

Daraus folgt Gl.(8.3-14) als Arbeitsgleichung mit Konzentrationen in mmol/L.

$$\lg c_{\text{HCO}_3} = (1,8 - 0,012 \cdot \text{Temp}) + \frac{3 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}}{31,62 + 2,8 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}} + 0,57 \cdot \lg \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{Ca}}} \right) \quad (8.3-14)$$

Für den pH-Wert folgt analog Gl.(8.3-15).

$$\text{pH} = 6,33 - 0,00477 \cdot \text{Temp} + \frac{2 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}}{31,62 + 2,8 \cdot \sqrt{c_{\text{Ca}}}} - 0,43 \cdot (\lg p_{\text{CO}_2} + \lg c_{\text{Ca}}) \quad (8.3-15)$$

8.3.3 Anwendungen

Die durch Neutralisation aerober AMD maximal erreichbare Pufferkapazität stellt ein wichtiges Sanierungsziel dar und wird hauptsächlich durch die Calciumkonzentration begrenzt, Abb. 8.3-1 links. In Oberflächenwässern mit hoher Calciumkonzentration (Tagebauseen) lässt sich daher durch Neutralisation nur eine geringe Pufferkapazität einstellen. Die durch anthropogene Emission steigende atmosphärische CO_2 -Konzentration ändert daran wenig.

Einige Sanierungsverfahren nutzen Kohlenstoffdioxid als Lösungsvermittler von festen Kalkprodukten (Kalkstein, Brandkalk). Damit lassen sich höhere Alkalitäten in tiefere Bereiche von Tagebauseen eintragen. Die anorganische Kohlenstoffbilanz dieser Verfahren wird durch späteren Austausch mit der Atmosphäre wieder ausgeglichen, Abb. 8.3-1 rechts.

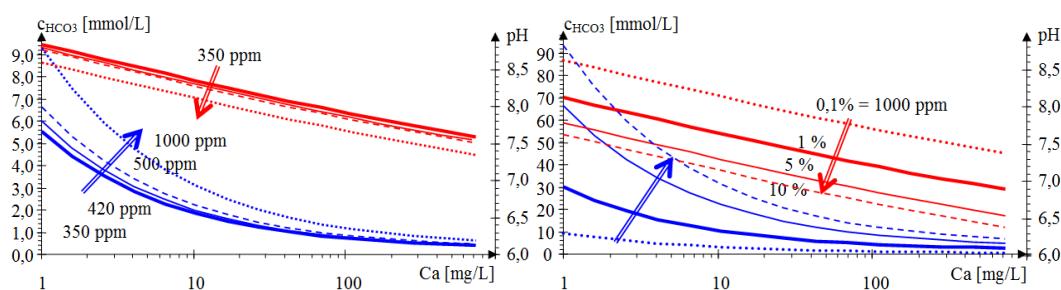


Abb. 8.3-1: Phasengleichgewichte Calcit in Wasser - Gasphase Atmosphäre mit unterschiedlichen CO_2 -Konzentrationen. Hydrogencarbonatkonzentration (Puffer, blau) und pH-Wert (rot) in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration. Links: Für naturnahe Verhältnisse mit 350 ppm (dick), 420 ppm (dünn), 500 ppm (gestrichelt) und 1000 ppm (gepunktet). Rechts: Für CO_2 -Anreicherung auf 1 % (dick), 5 % (dünn), 10 % (gestrichelt) im Vergleich zu 1000 ppm (gepunktet).

8.4 Simulation des durchströmten Kreislaufreaktors (Teildurchlauf α)

8.4.1 Simulation des Teilaustausches

Für die Reaktionen in der REV-Fluidzirkulationsanlage wurden spezielle Modellansätze für die Anwendung von PHREEQC entwickelt, Pkt. 3.4. Die Simulation des Teilaustausches in einer Zelle erwies sich als problematisch, weil mit jedem Transportschritt der gesamte Zelleninhalt ausgetauscht wird. Auch die Kombination mit einer dem Teildurchlauf angepassten *stagnant*-Zelle versagte, weil die definierten Reaktionen nur beim ersten Transportschritt durchgeführt werden.

Es verblieb nur eine unelegante Lösung, indem die Simulation eines Austauschschrittes vielfach wiederholt wurde, woraus ein sehr langes inputfile folgte. Vor jeder Simulation wird der Zelleninhalt (SOLUTION 1) mit dem Zulauf des durchströmten Mischreaktors (SOLUTION 2) entsprechend α gemischt und als Zellenzulauf (SOLUTION 0) definiert. Für den Anfangszelleninhalt (SOLUTION 1) wird das im Kreislauf eingestellte Phasengleichgewicht eingesetzt.

```
TITLE
Vorbereitung
USE SOLUTION 1      # Ausgangslösung
USE SURFACE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1

SOLUTION 2
***
SAVE SOLUTION      2
SAVE SOLUTION      0
END
```

```
TITLE
199 mal wiederholte Teilaustauschsequenz
MIX 0
2    $\alpha$ 
1    $1-\alpha$ 
TRANSPORT
-cells 1
-shifts 1
-l 1*0,1
-dispersivities 1*0
-time step tw [s]
-punch_cells 1
SAVE SOLUTION 0      # nach Mischung mit
#Zulaufwasser als Zelleninhalt
KINETICS 1-1 #Definiere Reaktion
-formula #Definierte Stöchiometrie
-parms x1 x2 x3 ...
-tol 1e-8
END
```

Da im *selected_output*-file für jeden Transportschritt auch die zugehörige Zulaufanalyse angegeben wird, wurde das Einlesemakro durch eine Sortiersequenz ergänzt, wodurch SOLUTION 1 in zeitlicher Reihenfolge zuerst erscheint und SOLUTION 0 verworfen wird.

8.4.2 Formulierung der Reaktionen Gipslösung

Es wird eine Phase *Gips* definiert, die nicht im Sättigungsgleichgewicht mit Calcium- und Sulfationen steht, sondern mit den fiktiven Stoffen Sta und Stb. Diese sind als Mastervariablen und im SPECIES-Block definiert. Formal lässt sich ein chemisches Gleichgewicht nicht vermeiden. Es wird deshalb auf die Seite der Festphase gelegt. Die Phase *Gips* repräsentiert somit das nicht im Löslichkeitsgleichgewicht stehende *Gypsum*.

```

Gips # ungelöster Gypsum-Vorrat
StaStb = Sta + Stb
      log_k      -10
      -Vm 73,9 cm3/mol

```

Die Lösekinetik beschreibt im Block RATES die Sequenz *Gipsung* für die in transportkontrollierte Reaktion (Pkt. 2.6.4.1) und vier über die Variable *Variante* ausgewählte Oberflächen-Volumen-Funktionen F_o , Gl.(2.6-102). Die Sättigungs-konzentration berechnet sich aus dem Sättigungsindex, Gl.(3.4-13).

Varianten für F_o :

- 1 ideale Kugeln gleichen Durchmessers ($^{2/3}$ -Potenz) Gl.(2.6-108).
- 2 Polynom bis zum 5. Grad Gl.(8.5-1) mit dem Beispiel des Korngemisches Pkt. 8.5 bzw. empirischer Daten.
- 3 Polynom bis zum 5. Grad als Exponent aus empirischen Daten.
- 4 Approximation einer logarithmisch normalverteilten Körnung mit der Ungleichförmigkeit U Gl.(2.6-116) und Tab. 2.6-5.

Damit erhält der Block RATES folgende Formulierung:

RATES		
Gipsung		
-start		
1 rem M0 00 exp beta Variante a0 - a5	#Parm	Beispielkonfiguration
10 sr_gg = SI("Gypsum")	# 1	M0 0,064387659
20 diff = (1 - 10^sr_gg) * MOL("Ca+2")	# 2	00 664480,6418
21 if abs(sr_gg) < 0,01 then diff = 0	# 3	exp 1,1305
25 if Parm(5) > 1 then goto 100	# 4	beta 3E-11
26 xx = EQUI("Gips")	# 5	Variante 1
30 oo = Parm(2) * (xx / Parm(1)) ^ Parm(3)	# 6	a0 0
40 rem rr = oo * Parm(4) * diff	# 7	a1 0,3231
50 goto 195	# 8	a2 1,4602
	# 9	a3 -0,7916
	#10	a4 0
100 xx = equi("Gips")	#11	a5 0
110 oo = Parm(11) * xx + Parm(10)		
115 oo = oo * xx + Parm(10)		
115 oo = oo * xx + Parm(9)		
120 oo = oo * xx + Parm(8)		
125 oo = oo * xx + Parm(7)		
130 oo = oo * xx + Parm(6)		
140 if Parm(5) = 3 then oo = EXP(oo)		
150 goto 195		
195 rate = oo * Parm(4) * diff		
196 print xx oo diff rate SI("Gypsum") sr_gg		
200 moles = rate		
201 moles = moles * TIME		
202 SAVE moles		
-end		

Im KINETIC-Block wird die Gipslösestöchiometrie festgelegt:

```

Gipsung
-formula Gips -1 Ca+2 1 SO4-2 1

```

8.4.3 Auswertung

Die umständliche Programmierung, bei dem der jeweils aktuelle Zellenzulauf aus dem Zulauf und der Zellenkonzentration des letzten Transportschrittes für einen gesamten Lösungsaustausch der Zelle gewichtet wird, erschwert auch die anschließende Auswertung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird abweichend von der Versuchsauswertung Gl.(3.4-9) über Gl.(8.4-1) berechnet.

$$r = \frac{(c_i - c_{i-1}) - (\alpha \cdot c_0 + (1-\alpha) \cdot c_i - c_i)}{t_U} \quad (8.4-1)$$

Aus dem diskretisierten Gesamtaustausch der Zelle folgt bereits eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit als *Blindwert* ohne implementierte Reaktion.

Die simulierten Konzentrationsverläufe werden anschließend mit den Versuchsergebnissen verglichen. Nicht ausreichende Analysendaten können über die elektrische Leitfähigkeit in die annähernd vergleichbare Ionenstärke übertragen werden.

8.5 Ersatzfunktionen für Kornverteilungen und Gemische zur Simulation der Lösekinetik

Die Simulationsrechnungen dienten der Erklärung gemessener REV-Elutionsverläufe gipsbeladener Sande, Pkt. 6.2.2. Für die sich lösenden Partikel wird eine Oberflächenfunktion F_o aus Korngrößenuntersuchungen berechnet. Als Beispiel wird hier ein Gemisch aus zwei engklassierten Körnungen A und B betrachtet, Tab. 8.5-1 und Abb. 8.5-1.

Tab. 8.5-1: Gemisch aus zwei logarithmisch-normalverteilten Körnungen.

Körnung	Anteil	d_w	U
	%	mm	1
Körnung A	50	0,5	1,5
Körnung B	50	2,0	1,2

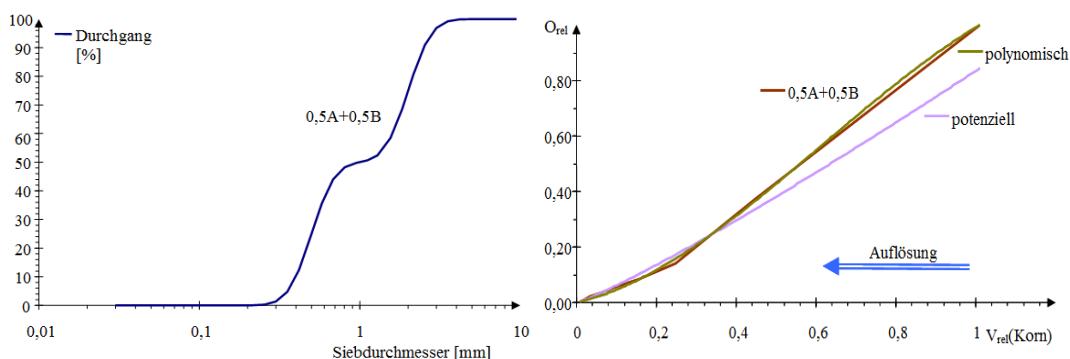


Abb. 8.5-1: Links: Sieblinie des Korngemisches Tab. 8.5-1. Rechts: Oberflächenanteil O_{rel} in Abhängigkeit vom Kornvolumenrest V_{rel} (braun). Die polynomische Approximation (grün) beschreibt den Zusammenhang signifikant, im Gegensatz zur Potenz $2/3$ (violett).

Die über den Stoffabtrag numerisch berechnete Oberflächenfunktion F_O wird entweder als Polynom Gl.(8.5-1) oder einer Potenzfunktion Gl.(8.5-2) approximiert (Trendlinienparameter).

$$F_O = \frac{O_F(V_{\text{rel}})}{O_{\text{FG}}} = a_0 + a_1 \cdot V_{\text{rel}} + a_2 \cdot V_{\text{rel}}^2 + a_3 \cdot V_{\text{rel}}^3 \quad (8.5-1)$$

oder

$$F_O = \frac{O_F(V_{\text{rel}})}{O_{\text{FG}}} = b_0 \cdot V_{\text{rel}}^{b_1} \quad (8.5-2)$$

Damit kann die ermittelte Lösegeschwindigkeit auf die jeweils aktuelle Phasengrenzfläche der Partikel bezogen werden.

Tab. 8.5-2: Anpassung der Oberflächenfunktion F_O für die Kornmischung an ein Polynom 3. Grades und eine Potenzfunktion.

F_O	R^2		
Ersatzpolynom Gl.(8.5-1)	a_3	-0,7916	0,9992
	a_2	1,4602	
	a_1	0,3231	
	a_0	0	
Potenz Gl.(8.5-2)	b_0	0,8348	0,9936
	b_1	1,1305	

PREUß (1999) präzisierte über Löseversuche aus Gips/Sand-Körnungen unter definierten Strömungsbedingungen den transportkontrollierten Stoffübergang für niedrige Filtergeschwindigkeiten. Der Masseaustrag konnte dabei vernachlässigt werden. Diese Versuche ließen sich nachsimulieren. SCHÖPKE (2007) fügte die ermittelte Abhängigkeit in eine Schätzung der Sherwood-Zahl für den laminaren Reynoldsbereich ein.

8.6 Migration von AMD durch den GWL im chemischen Gleichgewicht

8.6.1 Aufgabenstellung

An den Grenzen zwischen unterschiedlichen Wasserkörpern strömt im Gleichgewicht befindliches Wasser in ein anderes Gleichgewichtssystem ein und bildet nach Verdrängung des ursprünglichen Wasserkörpers ein neues Gleichgewicht aus. Zwischen beiden im Gleichgewicht stehenden Wasserkörpern bildet sich eine Verdrängungsfront, die sich gegenüber der eingedrungenen Lösungsfront durch die virtuelle Stromröhre bewegt. Die dabei ablaufenden Austauschreaktionen zwischen der Festphase und der vordringenden Lösung sind mit denen bei der Chromatografie vergleichbar.

Aufbauend auf ein hinreichend genaues Strömungsmodell können diese Wechselwirkungen bewertet und daraus qualitative Prognosen zur weiteren Beschaffenheitsentwicklung erstellt werden. Stationäre Strömungsverhältnisse vorausgesetzt, lässt sich das erkundete Strömungsfeld auf wenige charakteristische Stromröhren reduziert modellieren, Abb. 2.2-4 und Abb. 2.2-5. Für den Übergang einer

Lösung in ein anderes Grundwasser/Grundwasserleiter-Kompartiment stellten SCHÖPKE et al. (2016) ein *Fließstreckenmodell* (PHREEQC2) vor, das den jeweiligen Vorgaben entsprechend mit folgenden Zielstellungen parametrisiert werden kann:

- Wie lassen sich beobachtete Beschaffenheitsentwicklungen interpretieren?

Und nach Anpassung der Modellparameter:

- Wann erreicht welche Beschaffenheit ein bestimmtes Zielgebiet (Oberflächengewässer, Wasserfassung, Messstelle, ...)?

Bei einer Transportmodellierung im Gleichgewicht Porenlösung/Festphase sind zusätzlich zum Lösungsschemismus lösliche Mineralphasen und Oberflächenphasen zu berücksichtigen. Im gesättigt durchströmten Grundwasserleiter sind Gasphasen nur relevant, wenn deren Gesamtdruck den tiefenabhängigen Wasserdruck überschreiten, was selten auftritt. Solange nicht noch zusätzliche Reaktionen implementiert werden, bildet das auf eine Filterstrecke reduzierte Modell ein theoretisch umkehrbares Vordringen der Zulauflösung ab, Pkt. 2.6.1. Damit kann die Zeit durch die eingedrungene Wassersäule H ersetzt werden, Gl.(2.6-4).

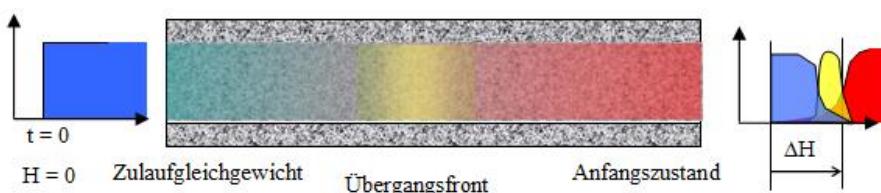


Abb. 8.6-1: Eindimensionale Stromröhre in der das ursprüngliche Phasengleichgewicht zwischen Porenlösung und Festphase durch die Zulauflösung in ein Phasengleichgewicht mit dieser übergeht. Zwischen beiden Lösungen bildet sich eine meist strukturierte Verdrängungsfront auf dem Fließweg aus, die am Ablauf als durchflusswegabhängige Abfolge von Konzentrationsänderungen bis zur Einstellung der Zulaufkonzentration erscheint.

Die Abfolge von beobachteten Konzentrationssprüngen lassen sich in eine Folge von Rechtecksprüngen transformieren, Pkt. 2.1.1 Gl.(2.6-3). Die den Sprüngen zuzuordnen Retardationen erlauben mit Hilfe von hydraulischen Modellen Vorhersagen über das zeitliche Migrationsverhalten. Die hier vorgestellten Simulationen geben dafür die Orientierung.

8.6.2 Parametrisierung des Modells

8.6.2.1 Betrachtete Szenarien

In 16 Szenarien S01 bis S16 wurden zu erwartenden Beschaffenheitsentwicklungen ausgewählter repräsentativer Kompartimentsübergänge simuliert, Tab. 8.6-1.

- E: S01-S09 und S16: Migration von anoxischem AMD durch verschiedene natürliche GWL ohne reaktive Mineralphasen,
- S12-S15: mit reaktiven Mineralphasen.
- F: Migration von natürlichem Grundwasser in einen Kippengrundwasserleiter, S10 und S11.

8.6.2.2 Poren- und Zulaufwässer

Die eindringenden und verdrängten Porenwässer wurden aus den langjährigen Untersuchungen ausgewählt und repräsentieren typische Konfigurationen, Tab. 8.6-1 und Abb. 8.6-2:

RW: Typisches Lausitzer Rohwasser für die Grundwasseraufbereitung (MixRW). Die Eisenkonzentration wurde auf die regional beobachtete Sideritübersättigung von $SI_{Siderite} = 0,2$ korrigiert.

GWu: Schwach mineralisiertes Grundwasser unter dem Liegendhemmer der Kippe Schlabendorf/N (Pkt. 1.3.2 und Pkt. 5.3) der Beprobung vom 03.06.2004 (SGM1_40m).

AMD0: Mit Pyritverwitterungsprodukten hochbelastetes anoxisches Kippengrundwasser der Kippe Schlabendorf/N (Pkt. 1.3.2 und Pkt. 5.2.2) der Beprobung vom 03.06.2004 (SGM1_16m).

AMD1: Bergbaubeeinflusstes Wasser aus dem Randgebiet der Kippe Schlabendorf/N. Es wird vermutet, dass es aus ehemals belüfteten Randbereichen des Tagebaus stammt. Im Verhältnis zu den *Kippeneluaten* ist es weniger stark mineralisiert (Pkt. 1.3.2, SGM2_30m vom 23.10.2003).

AMD2: Bergbaubeeinflusstes Grundwasser (Pkt. 1.3.5, LMBV 43_68K vom 25.07.2011).

sS: Simulierte saures Kippeneluat (SGM1_16m. vom 15.10.10 für $O_2 = 0,02 \text{ mg/L}$).

Aschew: Versickertes Klarwasser der Kraftwerksascheverspülung des ehemaligen Kraftwerkes Trattendorf bei Spremberg (Pkt. 1.3.3).

GWs: Grundwasser im Umfeld der Aschehalde Spremberg (Pkt. 1.3.3).

Tab. 8.6-1: In den Simulationsrechnungen eingesetzte Beschaffenheiten von Porenwässern und Zuläufen.

Parameter	RW	GWu	AMD0	AMD1	AMD2	sS	Asch	GWs	
temp	°C	12	15	14,4	11,8	10,5	11	10	11
pH	1	7,13	7,12	4,23	5,75	5,24	2,38	10	5,73
pe	1	1,70	1,35	8,14	4,2	-	13,7	4,63	5,0
Na	mg/L	7	4,35	16	8,2	9,89	23	57	6,1
K	mg/L	1,2	0,64	3,6	8,05	2,02	10	12	1,7
Ca	mg/L	125	31,8	430	146	171	208	228	21,4
Mg	mg/L	10,7	1,85	30	2,4	20,1	22,8	0	5,5
Fe	mg/L	2,48	2,7	405	70	12,9	406	0	8,4
Fe(2)	mg/L	2,48	2,7	405	70	12,9	10,1	0	7,84
Fe(3)	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	398	0	< 0,1
Al	mg/L	0	0,2	53,5	0	0	43,1	0	0
Mn	mg/L	0,25	0,07	3,14	0,3	0,44	1,41	0	0,12
Amm	mg/L	0,15	0,2	7,0	0,2	0,2	13,3	0	0
Cl	mg/L	12,6	2,4	13	19	8,8	93	69	6,2
SO ₄	mg/L	209	6,4	2350	474	531	1840	586	95
[DI]C	mg/L	40	21,9	71,0	38,5	0	30	0	0,96
O(0)	mg/L	0	0	0	0	0	0,02	0	0
Alkalinity	mmol/L	2,9	1,82	0	0,7	0	-6,6	0	0,16

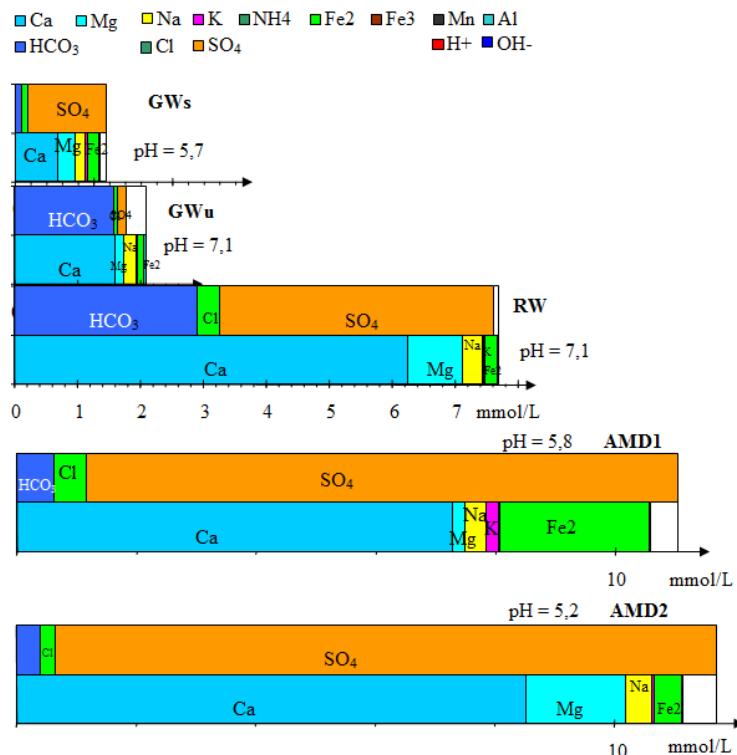


Abb. 8.6-2: Ionenbilanzen der schwach bis hochmineralisierten Wässer als Randbedingungen für die Modellierung.

Tab. 8.6-2: Modellierte Invasionsszenarien. In der Spalte GWL stehen die löslichen Minerale bezüglich der Porenlösung im Anfangszustand SCHÖPKE* (2014a).

Simulation		GWL	Zufluss	pH	I	NP	Porenlösung	pH	I	NP	
		mmol/L		1	mmol/L			1	mmol/L		
S01	E	0	AMD0	4,23	60,7	-20,7	RW	7,13	11,5	2,7	
S02	E	0	AMD1	5,75	16,8	-1,9	RW	7,13	11,5	2,7	
S03	E	0	sS	2,38	40,7	-33,0	RW	7,13	11,5	2,7	
S04	E	0	AMD0	4,23	60,7	-20,7	GWu	7,12	2,8	1,4	
S05	E	0	AMD1	5,75	16,8	-1,9	GWu	7,12	2,8	1,4	
S06	E	0	sS	2,38	40,7	-33,0	GWu	7,12	2,8	1,4	
S07	E	0	AMD0	4,23	60,7	-20,7	AMD2	5,24	17,5	-0,5	
S08	E	0	AMD1	5,75	16,8	-1,9	AMD2	5,24	17,5	-0,5	
S09	E	0	sS	2,38	40,7	-33,0	AMD2	5,24	17,5	-0,5	
S10	F	0	GWu	7,12	2,8	1,4	AMD0	4,23	60,7	-20,7	
S11	F	0	RW	7,13	11,5	2,7	AMD0	4,23	60,7	-20,7	
S12	E	0,5 Calcite	AMD0	4,23	60,7	-20,7	GWu	7,12	2,8	1,4	
S13	E	0,35 Calcite	AMD0	4,23	60,7	-20,7	GWu	7,12	2,8	1,4	
S14	E	2,0 Calcite	AMD0	4,23	60,7	-20,7	GWu	7,12	2,8	1,4	
S15	E	600 Calcite	AMD0	4,23	60,7	-20,7	GWu	7,12	2,8	1,4	
S16	E	0	Asch	10,0	20,03	0,03	GWs	5,50	4,8	-0,4	

8.6.2.3 Modellansatz PHREEQC2

Für die Orientierungsrechnungen war ein *mixed cell*-Modell aus $n_{cell} = 40$ Zellen je 10 m und 400 shifts ausreichend, womit ein 10-maliger Austausch der gesamten Porenlösung simuliert wurde, Tab. 8.6-3.

Tab. 8.6-3: Reaktorparameter für alle Rechnungen.

Parameter	Einheit	Wert	Bemerkung
Länge L	m	400	
cells	1	40	
Zelle	m	10	
nP	1	0,3	
Phasenverhältnis 1/z	kg/L	6,00	
shift	1	400	
vf	m/d	1,2	
vA	m/d	4,0	4,6E-05 m/s
VWZ(Zelle)	h	60	216000 s
Zeitschritt	s	216000	60 h
α_T (-dis)	m	10	real 13,3m
mixrun	1	6	
Schüttdichte	kg/L	1,8	
O _{sp} Körnung	m ² /kg	8	S16: 5,6
Sorptoberfl.	m ² /L	4500	
KAK	mmol/L	75	S16: 2,6

Die Dispersivität von $\alpha = 4$ m orientierte sich an Beobachtungen. Der angegebene Zeitschritt folgt aus der Abstandsgeschwindigkeit und der Zellenlänge.

Transportblock der PHREEQC2-Transportmodellierung.

```

TITLE
Verdraengung

SOLUTION      0
temp    10          # Analyse des Zustromwassers
pH      10
###

TRANSPORT      # Konfiguration der Fließstrecke
-cells        40
-shifts       400
-t            216000
-l            40*10,000
-dis          40*4,000
-punch_frequency 4
-w  false
END

```

Die reaktiven Mineralphasenkonzentrationen werden in PHREEQC2 auf das Porenlösungs volumen bezogen.

Mineralphasenblock mit Erweiterungsmöglichkeiten.

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1-40
#Fe(OH)3(a)      -5   0
Calcite           0   0          # S12-S15 > 0
Siderite          0,2  0          # SI = Erfahrungswert
Rhodochrosite     -0,4  0
Gypsum            0   0
Al(OH)3(a)        0   0
#CO2(g)           -4,30 0
#Nn2(g)           -0,10 1
#O2(g)            -0,70 1
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-40

```

Die Modellformulierung der Adsorption an der Festphasenoberfläche erfolgt mit den Konstanten für den Grundwasserleiter Skadodamm, Tab. 2.5-1.

Oberflächenkomplexgleichgewichte für die Oberflächengruppe Sand_wOH.

```

SURFACE_MASTER_SPECIES          # Oberflächenkomplexbildung
Sand_w  Sand_wOH

SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_K      0,00
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_K      5,50
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_K      -8,20
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_K      7,50
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_K      7,54
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2
log_K      -3,76
Sand_wOH + Na+ = Sand_wONa + H+
log_K      -5,27
Sand_wOH + K+ = Sand_wOK + H+
log_K      -4,02
Sand_wOH + AmH+ = Sand_wOAmH + H+
log_K      -3,99
Sand_wOH2+ + Cl- = Sand_wOH2Cl
log_K      0,54
Sand_wOH2+ + H2PO4- = Sand_wOH2H2PO4
log_K      1,61
Sand_wOH2+ + HCO3- = Sand_wOH2HCO3
log_K      0,86
Sand_wOH + Al+3 = Sand_wOHAL+3
log_K      9,50

```

Die Oberflächenphase wird mit der initialen Porenlösung (solution 1) ins Gleichgewicht gesetzt.

Oberflächenkonfiguration.

```

TITLE                      # Oberflächenkonfiguration mit Porenlösung
Zelle
USE EQUILIBRIUM_PHASES    1-40
USE SOLUTION               1-40

SURFACE      1-40          #Standard
-equil solution 1          #sites[mol]  specific_area[m2/g] mass [g]
Sand_wOH      0,015600      0,75            6000,00
SAVE SURFACE   1-40
USE SURFACE none
USE SURFACE   1-40

END

```

8.6.3 Ergebnisse der modellierten Szenarien

8.6.3.1 Eindringen von nahezu gipsgesättigtem Wasser in einen pleistozänen Grundwasserleiter ohne reaktive Minerale

Der einfachste Fall ist die Verdrängung eines natürlichen Grundwassers durch alkalisches hochmineralisiertes Wasser, das nach der Verspülung von Kraftwerksasche

bereits nach kurzer Bodenpassage neutralisiert wird (Pkt. 1.3.3, Abb. 1.3-3, bzw. Abb. 8.6-3). Das alkalische Aschewasser ist bei $\text{pH} > 10$ nahezu carbonat- und magnesiumfrei.

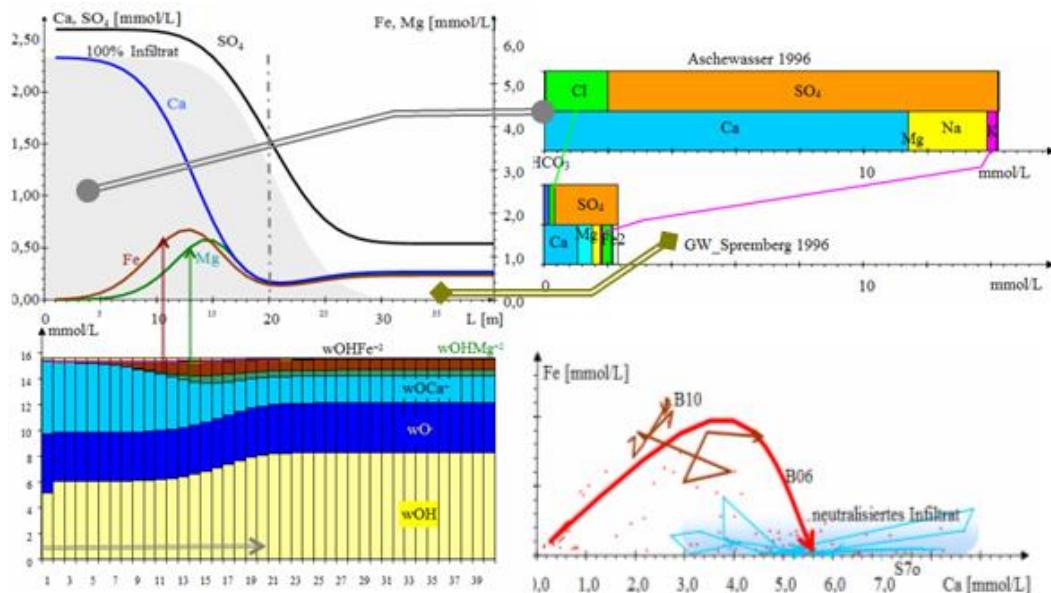


Abb. 8.6-3: Verdrängung eines Grundwassers in einem schwach sauren pleistozänen Grundwasserleiter durch ein neutrales calciumsulfatreiches Infiltrat (rechts oben) mit der simulierten Grundwasserbeschaffenheit der Verdrängungsfront (links oben) und der Belegung der Festphasenoberfläche mit Oberflächenkomplexen. Die im pleistozänen GWL adsorbierten Kationen (Fe, Mg) werden durch die hohe Calciumkonzentration des vordringenden Infiltrates verdrängt und bilden lokale Konzentrationsmaxima, die mit der Infiltratfront migrieren. Deren Durchzug ist an einem Wasserwerksbrunnen (B06, rot, unten links) deutlich zu erkennen. Den regionalen pleistozänen Hintergrund kennzeichnen die roten Punkte.

Die Simulationsergebnisse bestätigen die aus den Monitoring abgeleiteten Arbeitshypothesen, einschließlich der Neutralisation auf den ersten Metern der Fließstrecke. Nur an einem beobachteten Brunnen konnte der Durchzug der Verdrängungsfront mit steigender Calciumkonzentration und temporärem Eisenmaximum beobachtet werden. Auch die Konzentrationen von Magnesium und Mangan im Beobachtungsgebiet weisen auf eine Verdrängungsfront zwischen der Aschewasserinfiltration und der Wasserfassung hin. Nach Einstellung des Kraftwerksbetriebes Anfang der 1990-iger Jahre war die Wasserfassung nicht mehr gefährdet.

8.6.3.2 Migration eines anoxischen AMD durch einen natürlichen Grundwasserleiter RW

Das praktisch nicht adsorbierende Sulfation bricht mit der Infiltratwasserfront durch. Das in hoher Konzentration zuströmende Eisen(II) verdrängt adsorbiertes Magnesium und Calcium von der Festphase bis es ebenfalls retardiert durchbricht. Der Zulauf-pH-Wert wurde in den Simulationen nicht eingestellt. Die Reihenfolge und die Durchbruchsmaxima bestimmen die Lage der Oberflächenkomplexgleichgewichte. Die simulierten Durchbruchskurven weichen nur geringfügig vom Genesemodell ab. Die

Simulationen bilden nur die Komplexität der Verdrängungsfront ab. Umgekehrt können aber gemessene Durchbruchsfronten zur Kalibrierung der Adsorptionseigenschaften von Lockergesteinen hilfreich sein. Dabei ist auch zu beachten, dass bereits eine mäßige Erhöhung der Eisen- und Mangankonzentration einen Wasserwerksbetrieb empfindlicher stören als eine gleichartige Erhöhung der Härtebildner.

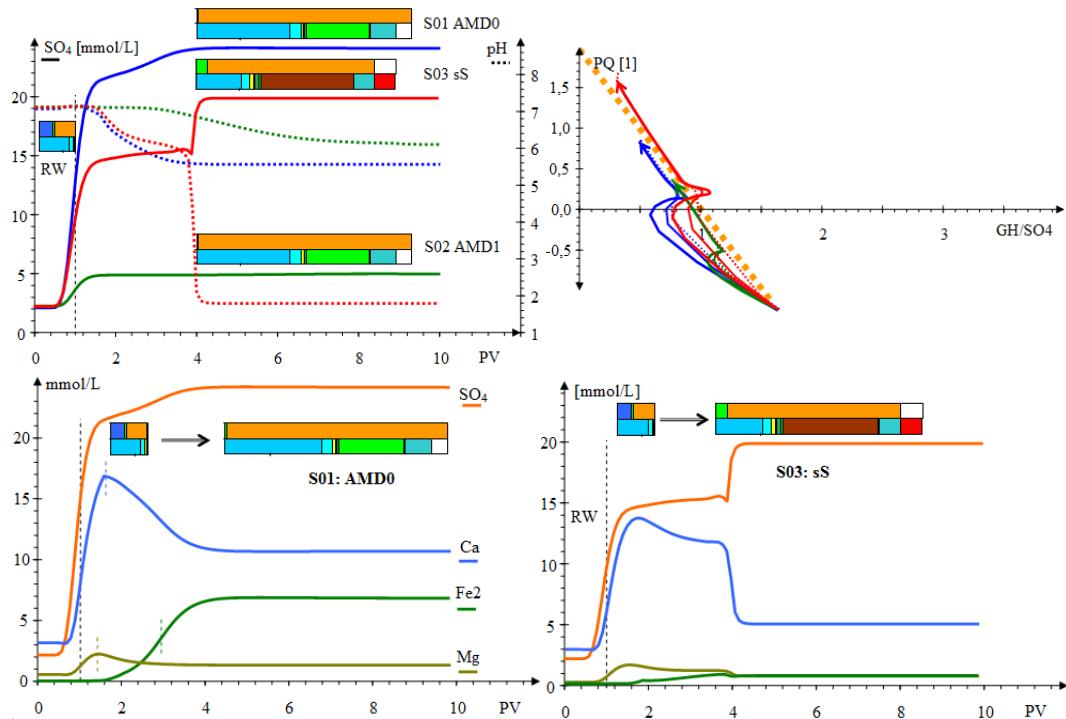


Abb. 8.6-4: Migration eines anoxischen AMD durch einen natürlichen Grundwasserleiter RW. Oben links: Sulfat und pH-Wert-Verläufe (gepunktet) in Abhängigkeit der ausgetauschten Porenvolumen PV (blau S01: AMD0, grün S02: AMD1, rot S03: sS). Der erste Porenwasseraustausch ist gestrichelt markiert. Oben rechts: Durchbruchsverläufe im Diagramm des Genesemodells. Unten: Durchbruchskurven von **Sulfat**, **Calcium**, **Eisen(II)** und **Magnesium** für das Szenario S01 links und S03 rechts.

8.6.3.3 Migration eines anoxischen AMD durch einen natürlichen calcithaltigen pleistozänen GWL

Viele Grundwasserleiter enthalten reaktive Minerale, die während ihrer Genese dort abgeschieden worden sind. Am häufigsten kommen Siderit und schwerlösliche Mangancarbonate vor. Deren Löslichkeitsgleichgewicht bestimmt in der Regel deren Konzentration in der Porenlösung. Pleistozäne Geschiebemergel enthalten auch größere Anteile an Calcit. Allerdings wurde dieser in vielen Grundwasserleitern bereits aufgelöst, wie z.B. an der Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020). Die Calcitlösung, vor allem im ungesättigten GWL trägt erheblich zur Neutralisation von Pyritverwitterungsprodukten bis zur Bildung gepufferter AMD bei (Geschiebemergel Skadodamm, SCHÖPKE et al. 2011a).

In den Szenarien S12 bis S15 wurde das Eindringen von potenziell saurem AMD0 in den schwach mineralisierten Grundwasserleiter mit der Porenlösung GWu simuliert und mit dem mineralfreien Szenario S04 verglichen. Das AMD und das initiale Porenwasser

repräsentieren dabei beobachtete Extremzustände. Die Simulationen mit Calcit entsprechen dem Einfluss von Geschiebemergel, dass auch die extrem schwach mineralisierte Porenlösung etwas stärker puffert. Dazwischen lassen sich die meisten Übergangsvorgänge einordnen. Dispersionsvorgänge gestalten die Übergänge fließend.

Tab. 8.6-4: Szenarien mit calcithaltigen Fließstrecken.

Szenario	Calcit		Bemerkung
	M-%	mmol/L	
S04	0,00000	0,00	ohne Calcit
S13	0,00006	0,35	sehr geringer Calcitgehalt
S12	0,00083	0,50	mittlerer Calcitgehalt
S14	0,00333	2,00	hoher Calcitgehalt
S15	1,00000	600	Calcitüberschuss, z.B. Mergel

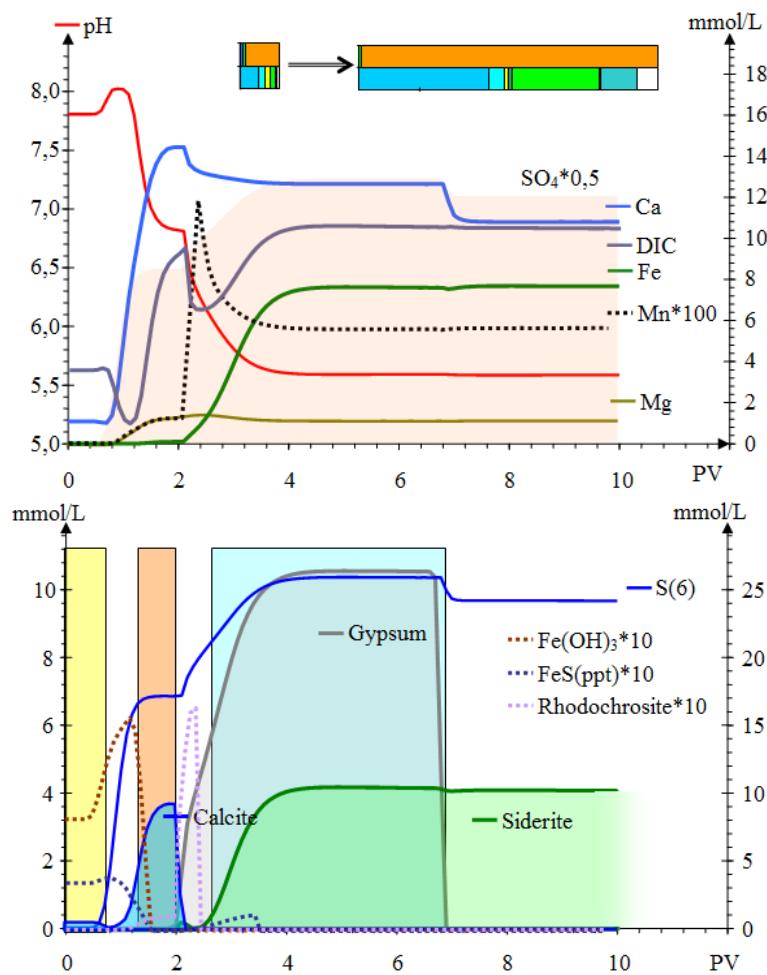


Abb. 8.6-5: Oben: Durchbruchskurven von Beschaffenheitsparametern des Szenarios S12. Die Sulfatkonzentration ist mit dem Faktor 0,5 im Hintergrund und Mangan mit dem Faktor 100 gepunktet eingezeichnet. Unten: Die während 10-fachem Lösungsaustausch sich am Fließstreckenende einander ablösenden Mineralphasen.

Schon bei geringen Calcitgehalten des Grundwasserleiters fallen nacheinander verschiedene Minerale temporär oder endgültig aus und sorgen in Verbindung mit ihren

Löslichkeitsgleichgewichten für sehr komplex gegliederte Verdrängungsfronten, Abb. 8.6-5 und Abb. 8.6-6. Auf Grund longitudinaler und transversaler Dispersionsvorgänge und der Mischung im Förderbereich von Brunnen und Grundwassermessstellen lassen sich diese Vorgänge selten mit der simulierten Auflösung beobachten. Das gilt z.B. für das DIC-Minimum vor dem beobachteten starken Anstieg der Pufferung.

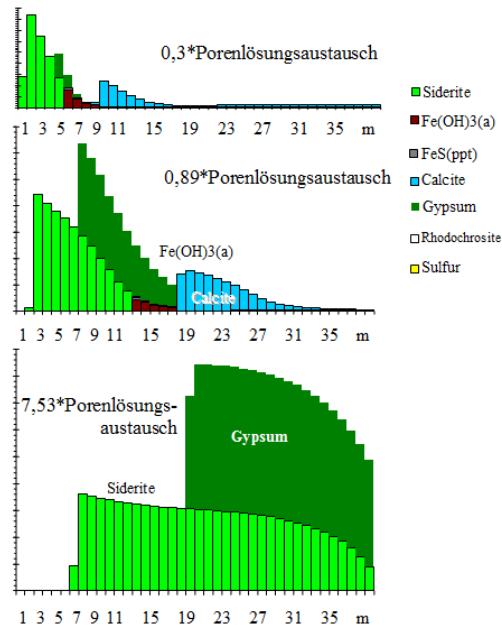


Abb. 8.6-6: Längsprofile der reaktiven Minerale des Szenarios S12. Dabei bilden sich temporäre Zonen mit Mineralfällungen aus, die sich während der Migration wieder auflösen.

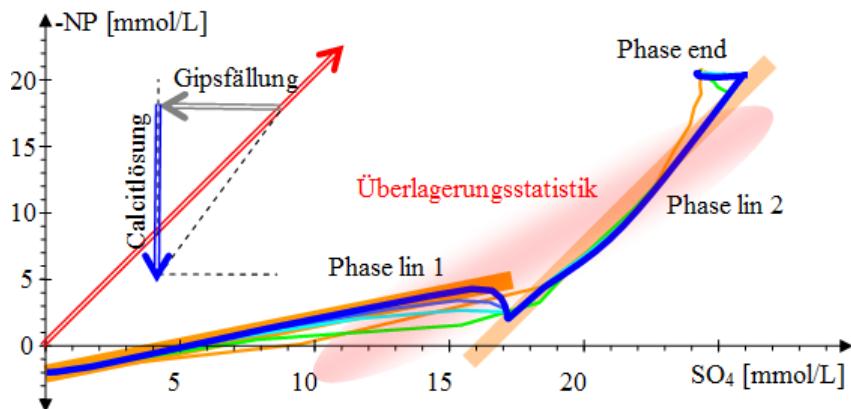


Abb. 8.6-7: Aciditäts(-NP)-SO₄-Diagramm für die Beschaffenheitsverläufe des Szenarios S12 mit den sich überlagernden Vektoren der Pyritverwitterung, Gipsfällung und Calcitlösung. In den Aciditäts(-NP)-SO₄-Diagrammen der Simulationen sind ausgehend von der Anfangsporenlösung zwei lineare Abschnitte (lin1 und lin2) zu erkennen. Dazwischen zeichnen sich bei guter Auflösung der Rechnung Übergänge ab und es schließt sich oft noch eine Endphase mit dem Übergang zur Zulaufbeschaffenheit an (end). Die Durchbruchsfrente beginnt mit gepuffertem AMD. Durch Überlagerung entsteht die beobachtete lineare Statistik der Gl.(5.3-1) in Pkt. 5.3.2. Das postulierte Genesemodell kann nur als Indiz für die Bergbaubeeinflussung eines Grundwassers herangezogen werden, reicht aber allein nicht als Beweis aus.

In einem unter Bergbaueinfluss stehenden Grundwasserleiter finden sich viele verschiedene Übergangsformen zwischen bergbauversauerten und natürlichen Grundwässern, die als die beobachteten statistisch-linearen Zusammenhänge (Pkt. 5.3.2) erscheinen können, Abb. 8.6-7 und Abb. 8.6-8.

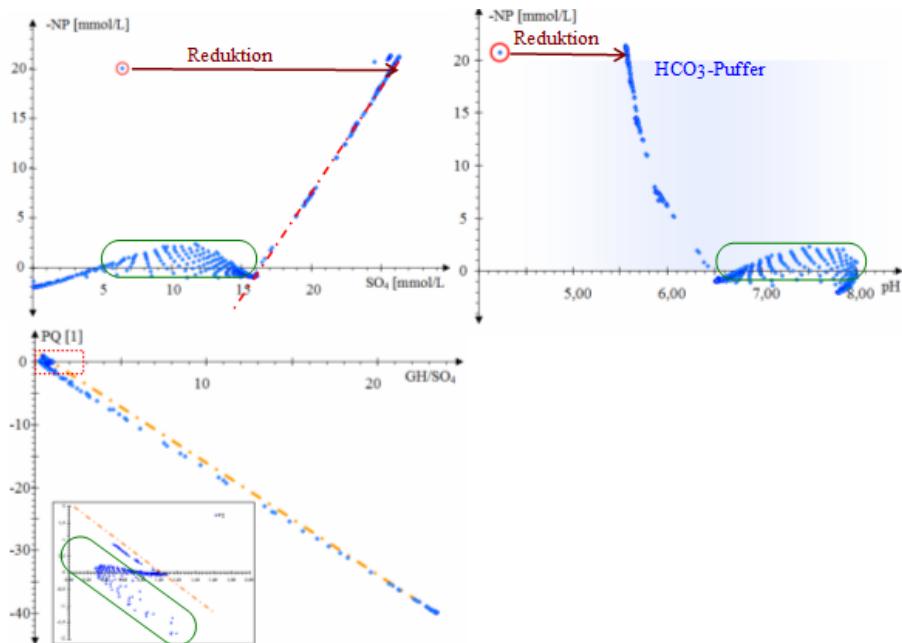


Abb. 8.6-8: Zusammenfassung aller Beschaffenheitsdaten des Szenarios S15 in der Aciditäts-Sulfat, Aciditäts-pH Darstellung und dem Genesemodell analog der Daten für die Region Ruhlmühle (Abb. 5.3-3). Beim Übergang in den anoxischen Zustand ändert sich die Acidität (-NP) nicht, während der pH-Wert in den Hydrogencarbonatpufferbereich springt, der sich mit dem Lösen von Calcit aufbaut. Dabei fällt Gips bei sinkender Sulfatkonzentration aus. Der weitere Verlauf wird von unübersichtlichen Phasengleichgewichten bestimmt. Nur in der Anfangsphase der Infiltration genügen die Beschaffenheiten dem Genesemodell, das nur die Calcitneutralisation berücksichtigt. Das Genesemodell verliert außerhalb des rot gepunkteten Rechtecks seine Gültigkeit.

8.6.3.4 Migration von natürlichem Grundwasser in einen Kippengrundwasserleiter mit hochbelastetem anoxischem AMD

Die Szenarien S10 und S11 betrachten das Verdrängen von Kippengrundwasser durch natürliches Grundwasser (F). Da beide Szenarien ähnliche Ergebnisse liefern, werden die prinzipiellen Prozesse nur an S11 beschrieben. Mit diesen Simulationen lässt sich die Wechselwirkung mit der Oberflächenphase recht gut erkennen.

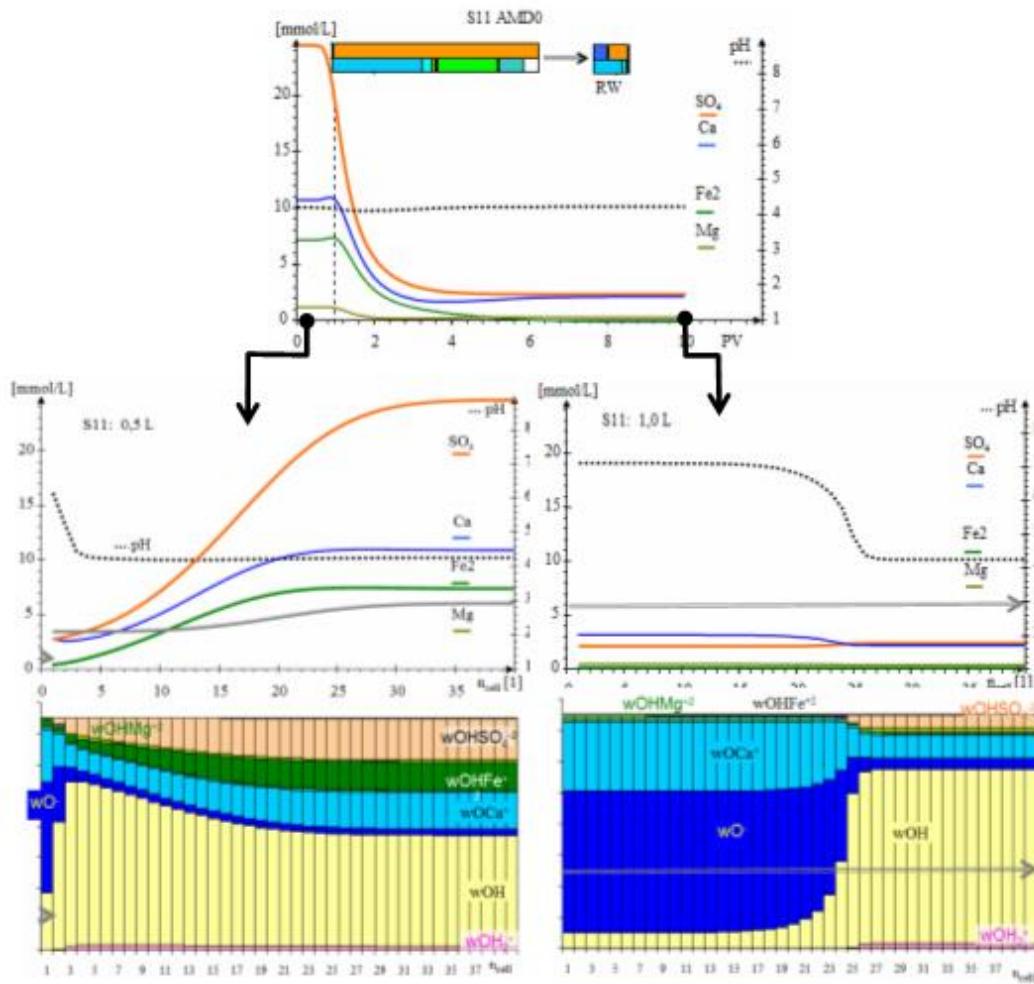


Abb. 8.6-9: Verdrängungsfrontbildung beim Eindringen von natürlichem Grundwasser RW. Oben: Durchbruchskurven in Abhängigkeit vom Porenwasseraustausch PV. Darunter links: Konzentrationslängsschnitte (mitte) und Adsorptionsplatzbelegung (unten) für PV = 5, sowie rechts für den Austausch von 10 Porenvolumen.

Die minimale Sulfatadsorption bewirkt bei der hohen Initialkonzentration eine erkennbare Retardation der Sulfat-Abnahmefront. Die Umstellung des pH-Wertes auf den Zulaufwert wird von der Zusammensetzung der Oberflächenphase bestimmt, also hauptsächlich dem Verhältnis von $w\text{O}^-$ und $w\text{OH}^-$ untereinander.

8.7 Einschätzung des Einflusses von Huminstoffen

8.7.1 Definition der NOM als Huminstoff

Mit den orientierenden Modellrechnungen sollte der Einfluss von in der Literatur beschriebenen Huminstoffen auf die Wasserbeschaffenheit qualitativ abgeschätzt werden. Auf die detaillierte Beschreibung des entwickelten PHREEQC2-Modells wird hier verzichtet.

Ausgehend von den recherchierten Eigenschaften von Humin- und Fulvinsäuren (Pkt. 2.4.2) wird die als DOC gemessene Natural Organic Matter (NOM) in das

Huminsäuremodell überführt. Die spezifische Sorptionsfläche O_{sp} des Modell VI folgt aus den angegebenen Aggregat- und Kugeldurchmessern. Über die angegebenen Bindungsplätze ergeben sich die Sitesdichten, Tab. 8.7-1.

Tab. 8.7-1: Postulierte Parameter der Fulvin- (Fa) und Huminsäuren (Ha). (umgerechnet aus TIPPING et al. 1991, TIPPING & HURLEY 1992 und TIPPING 1998).

Parameter			Fa	Ha	Bemerkungen
Dichte	ρ	g/m^3	1500000		TIPPING et al. (1991)
Moleküldurchmesser	d_M	nm	1,6	3,44	
spez Oberfläche	O_{sp}	m^2/g	2500	1200	Gl.(2.6-24) nach Modell VI
Bindungsplätze	n_{site}	mmol/g	7,05	3,1	
Sitedichte		$1/\text{nm}^2$	5,66	2,49	Umrechnungen: Pkt. 2.4.2
Kohlenstoffeinheit	M_C	g/mol	26,28	21,48	
	$V_{s,C}$	L/mol	0,017	0,014	
Bindungsplätze	$n_{site,C}$	mol/mol	0,000268	0,000144	auf DOC bezogen
	O_{sp}	m^2/mol	95,129	55,866	

8.7.2 Repräsentative Modellwässer

Für die Orientierungsrechnungen wurden drei organisch hochbelastete anaerobe Wässer ausgewählt. Im Nachtrag zur Untergrund sulfatreduktion an der Ruhlmühle wurde das im Absenkungstrichter mit Pyritverwitterungsprodukten angereicherte anströmende Grundwasser (Brunnen FB2 vom 20.05.2015) als *Grundwasser-AMD* ausgewählt, Pkt. 1.3.7.6.

Das *Hypolimnion-AMD* repräsentiert ein kippenbürtiges organisch hochbelastetes Wasser aus dem Hypolimnion des kleinen Tagebaussees *Lugteich* vom 14.04.2003. Der gemessene gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde als Fulvin- bzw. Huminsäure interpretiert.

Zur Trinkwasseraufbereitung werden gewöhnlich nur organisch niedrigbelastete Grundwässer eingesetzt. Eine Ausnahme bildete die Hauswasserversorgung aus *pleistozänem Grundwasser* des Spreewaldes. Dafür steht die scheinbar sideritübersättigte Rohwasseranalyse *HWV_Burg_38* aus den 1980-er Jahren (SCHÖPKE* 1987). Allerdings musste die angegebene Oxidierbarkeit in den DOC übertragen werden.

Die Ionenbilanzen wurden bei den AMD durch Sulfat und beim pleistozänen Grundwasser durch Natrium ausgeglichen.

Tab. 8.7-2: Repräsentative Analysen: AMD-Grundwässer aus dem Anstrom *Ruhlmühle* (FB2 vom 20.05.2015) und dem *Hypolimnion* eines kleinen Tagebausees (Lugteich vom 14.04.2003) sowie eines Grundwasser für eine Hauswasserversorgung im Spreewald aus dem Pleistozän (Burg_ HWV 38). Die rot gekennzeichneten Werte gleichen die Ionenbilanz aus (SO_4 , Na) oder wurden nach der Oxidierbarkeit geschätzt (DOC).

Bezeichnung Parameter	Grundwasser AMD	Hypolimnion AMD	Grundwasser Pleistozän
Temp. °C	11	10,8	10
LF $\mu\text{S}/\text{cm}$	2050	1800	
pH	1	4,0	6,9
$\text{K}_{\text{S}4,3}$ mmol/L	-0,10	1,04	3,16
TIC mg/L	83	130	49
Na mg/L	10	9	36
K mg/L	10	10	0,1
Ca mg/L	104	120	49
Mg mg/L	31	39	11
Fe mg/L	575	460	13
Mn mg/L	2,6	2,5	0,9
NH_4 mg/L	3,2	7,9	0,7
Al mg/L	18,6	1,6	0,1
Cl mg/L	17	6	25
SO_4 mg/L	1690	1260	74
DOC mg/L	23	204	13

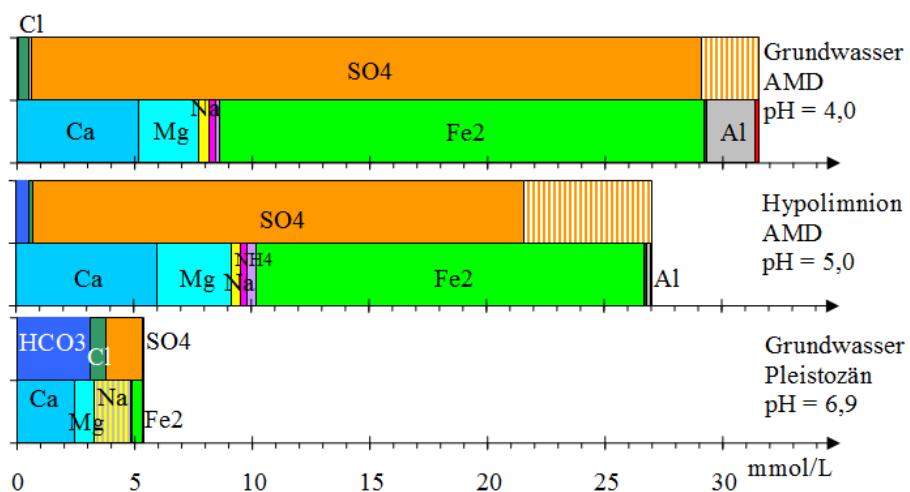


Abb. 8.7-1: Ionenbilanzen der für die Modellierung genutzten Analysen, Tab. 8.7-2. Der Ausgleich der Ionenbilanzen ist gestrichelt markiert.

8.7.3 Komplexierung durch Huminstoffe (Ergebnisse Modellrechnungen)

Die ausgewählten Fulvosäurekonfigurationen binden bei gleichem DOC mehr Kationen. Mit Ausnahme des pH-neutralen pleistozänen Grundwassers überwiegt die Bindung von Eisen(II).

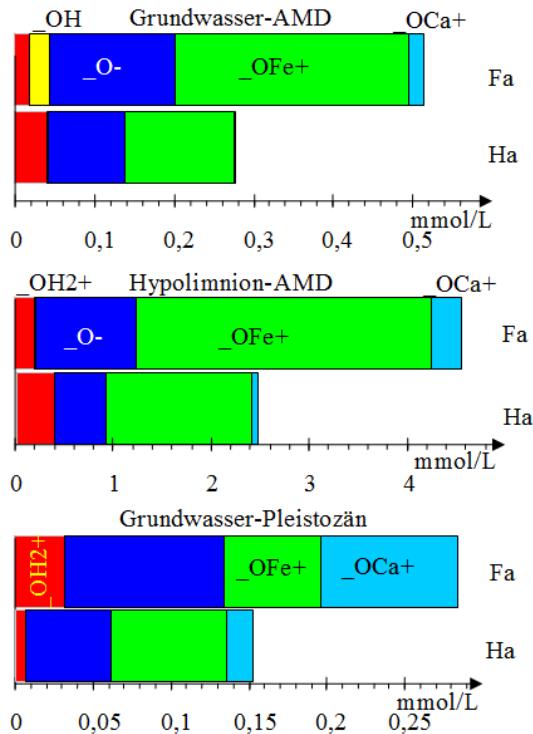


Abb. 8.7-2: Balkendarstellungen der sites-Belegung (OH^{2+} , OH^- , O^- , OFe^+ und OCa^+) in den Modellwasserszenarien als Fulvinsäuren Fa oder Huminsäuren Ha. Magnesium, Mangan und Aluminium werden nur in nicht darstellbaren Spuren gebunden.

Die berechnete Aufteilung in die Komplexespecies von Calcium und Eisen(II) wird nur an den Fulvinsäuren demonstriert.

Das stabil komplexierte Eisen(II) im pleistozänen Grundwasser ließ sich nicht autokatalytisch abfiltrieren. Erst nach mehrjähriger Einarbeitung der Aufbereitungsfilter wurden die Eisen-Huminkomplexe wahrscheinlich biochemisch aufgeschlossen, worauf sich die Trinkwasserqualität im Ablauf einstellte, SCHÖPKE* (1987). In dem organisch überdurchschnittlich belasteten Hypolimnion-AMD und dem pleistozänen Grundwasser komplexierende Huminstoffe in vergleichbarer Größenordnung mit den anorganischen Komplexbildnern Sulfat und Hydrogencarbonat. Dabei ist der Orientierungscharakter dieser Ergebnisse zu beachten.

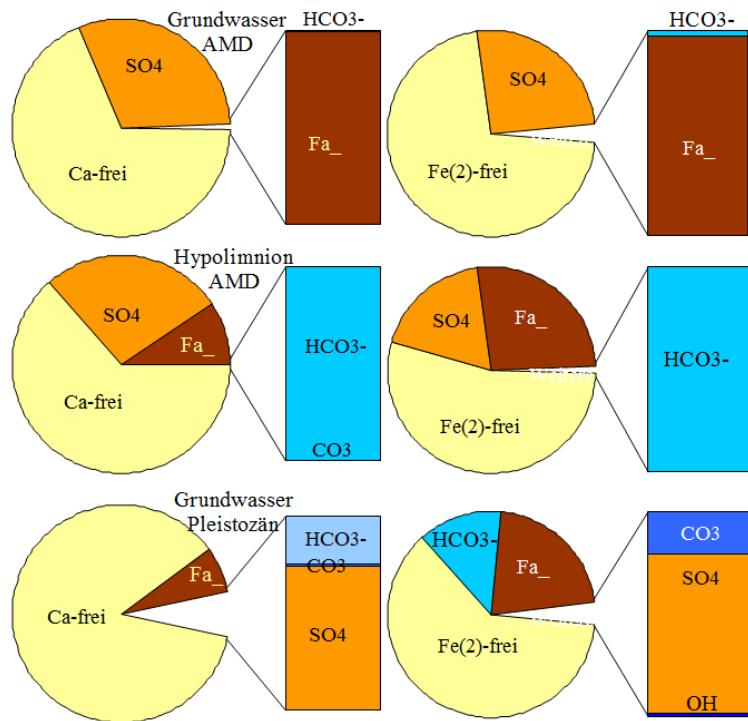


Abb. 8.7-3: Komplexspecieszusammensetzung von Calcium und Eisen(II) der vorgegebenen Wasseranalysen mit Fulvinsäure. Im rechten Balken sind die Species unter 5 %-Anteil zusammengefasst.

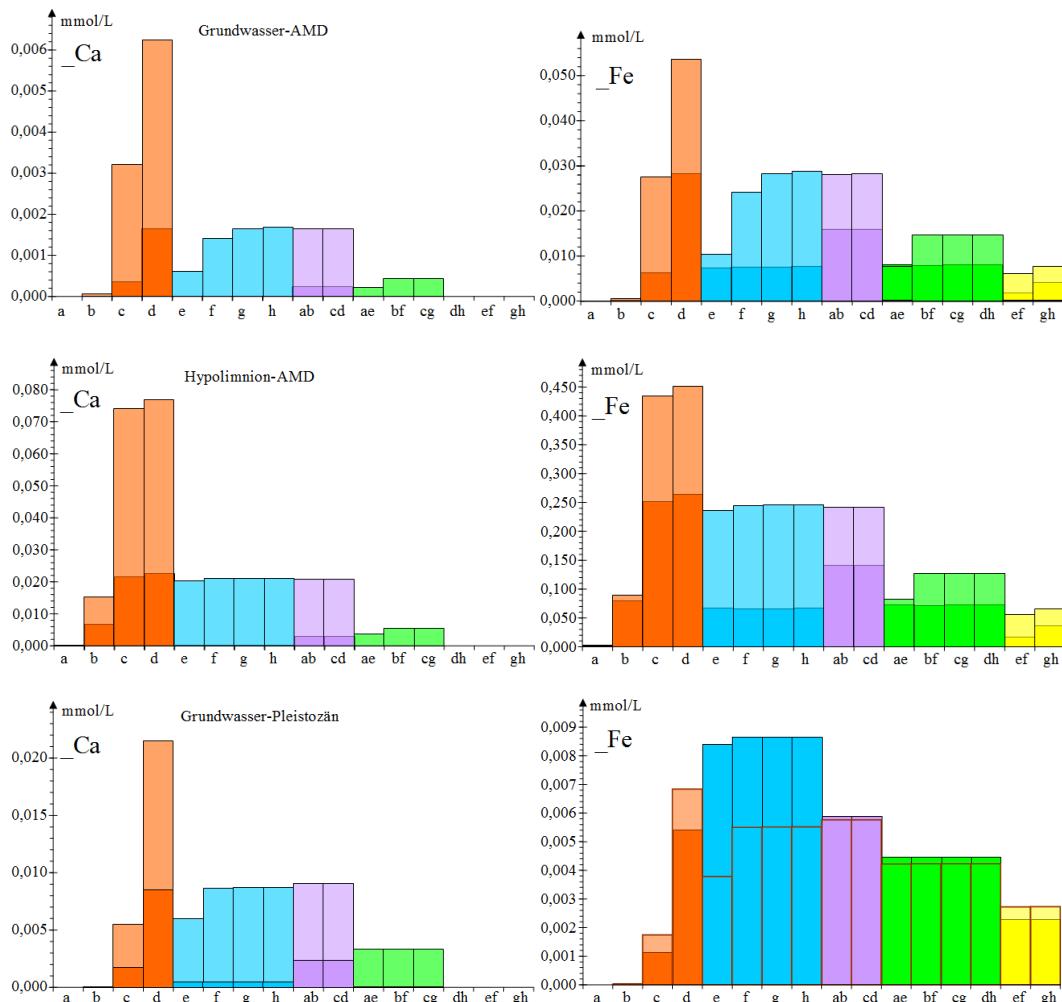


Abb. 8.7-4: Aufteilung der an die Bindungsplätze Tab. 2.4-1 gebundenen Calcium- (links) und Eisen(II)-ionen (rechts). Die Fulvinsäuresites sind blass dargestellt. Dabei sollte die modellierte höhere Eisenbindung an aromatische sites im pleistozänen Grundwasser nicht überbewertet werden (e, f, g, h, ae, bf, cg, dh, ef, gh).

9 Zusammenfassung der Ergebnisse

9.1 Beschreibung von Acid Mine Drainages (AMD)

9.1.1 Definition der Acidität als negatives Neutralisationspotenzial

Die verschiedenen definierten Aciditätsangaben Aci beruhen auf unterschiedlich reagierende Aciditätsträger als Bilanz von starken und schwachen Säuren/Basen, Gl.(2.2-17). Darauf basiert eine verwirrende Zahl spezieller Aciditätsbegriffe. Umgekehrt definierte EVANGELOU (1995) das Neutralisationspotenzial NP aus den einzelnen Aciditätsbeiträgen der gelösten Ionen als negative Acidität, Gl.(2.2-21). Für diese Berechnungen ist eine Wasseranalyse mit ausgeglichener Ionenbilanz erforderlich. SCHÖPKE (1999) modifizierte über rechnerische Zusammenfassung aller schwachen

Basen und Säuren das Neutralisationspotenzial durch Verwendung der Summenparameter Säure-/Basekapazität $K_{S/B4,3}$ Gl.(2.2-22), wodurch sich die Acidität auch aus unvollständigen Analysen ermitteln lässt. Die Acidität ist auf den oxidierten Zustand definiert und mit einer thermodynamischen Zustandsgröße vergleichbar. Die Acidität (Aci) von CO₂-armen, pH-sauren Oberflächenwässern wird häufig über die titrierte Basenkapazität $K_{B8,2}$ erfasst. Für anoxische und hydrogencarbonatgepufferte AMD-Grundwässer ist diese Methode nicht anwendbar. Dort sind die Beiträge von bei der Oxidation entstehenden Kationensäuren rechnerisch als Neutralisationspotenzial mit zu berücksichtigen. Die Definitionen von Acidität und Neutralisationspotenzial lassen sich auch auf Feststoffe übertragen [mol/kg].

9.1.2 AMD-Genese als Bergbaufolge

Die auch als *Sauerwässer* bezeichneten acid mine drainages (AMD) bilden sich nach Belüftung vormals anoxischer Sedimente durch Oxidation von Eisensulfidmineralen (überwiegend Pyrit FeS₂), Tab. 2.2-1. Die primären Oxidationsprodukte Eisen(II)- und Wasserstoffionen bilden im Zusammenhang mit Folgereaktionen sehr unterschiedlich ausgeprägte AMD, Tab. 2.2-2. Einige Folgereaktionen, wie (auch reduktive) Hydroxidlösungen und Fällungen verändern nur den pH-Wert, während die Acidität konstant bleibt. Aus hochkonzentrierten Sickerwässern können Acidität und Sulfat enthaltene temporäre *Speicherminerale* ausfallen, die vom aufsteigenden Grundwasser wieder gelöst werden. Die verschiedenen säurebildenden und puffernden Reaktionen, die die Genese von AMD bestimmen, lassen sich als Linearkombinationen einzelner Reaktionsvektoren im Aciditäts(-NP)-Sulfat-Diagramm darstellen, Abb. 2.2-6. Beim Wechsel vom oxischen zum anoxischen Zustand oder umgekehrt ändert sich der pH-Wert, während die Acidität konstant bleibt, Abb. 2.2-7. Der pH-Wert, als logarithmische Konzentrationsgröße ist nicht mit einer thermodynamischen Zustandsgröße vergleichbar und dessen Änderung folglich auch nicht vektoriell darstellbar. Mit der Darstellung von AMD-Analysen im Aciditäts(-NP)-Sulfat-Diagramm lassen sich grundlegende Prozesse der AMD-Genese und Behandlung darstellen.

9.1.3 Klassifizierung von *Sauerwässern* (AMD)

Die hier betrachteten AMD liegen in den salinitätsbezogenen Kategorien I und II von WOLKERSDORFER (2021), Abb. 2.2-8:

- I *Saure Lösungswässer von Halden, Absetzteichen und oberflächennahen Abbauen in pyrithaltigen Gesteinen oder Sedimenten mit Luftkontakt.*
- II *Überwiegend frische, oberflächennahe eisenhaltige Grubenwässer.*

Für die nichtsalinen AMD (< 0,01 % Chlorid) wurde eine weitere Einteilung in pH-saure und gepufferte AMD vorgenommen. Die durch die Sulfidverwitterung gebildete Acidität kann durch Pufferungsvorgänge im Grundwasserleiter bis zu stark hydrogencarbonatgepufferten, sulfatreichen überkompensiert werden, Abb. 2.2-8 und Abb. 2.2-9. Abweichend von internationalen Gepflogenheiten werden diese pH-cirkumneutralen Wässer als gepufferte AMD den *Sauerwässern* zugeordnet.

Über die Kombination der Reaktionsvektoren Pyritoxidation Py und Pufferung Pu lässt sich eine lineare Beziehung zwischen dem Pufferungsquotient PQ ($-NP/CSO_4$) und dem Härte/Sulfat-Quotienten $(Ca + Mg)/SO_4$ ableiten (Genesemodell), die auch die gepufferten AMD einschließen, Gl.(2.2-66) und Abb. 2.2-9.

9.2 Analogie von Grundwasserfließstrecken mit Aufbereitungsfilters

9.2.1 Parametrisierung von Stromröhren als Filter

Stationäre Grundwasserströmungsfelder können in Stromröhren eingeteilt werden, die jeweils eine hydraulische und geochemische homogene Fließstrecke repräsentieren und als Filter über körniges Material parametrisiert werden, Abb. 2.6-1, Tab. 2.6-1 und Tab. 2.6-2. Die Stoffumsätze lassen sich auf die eindimensionale Form der allgemeinen Bilanzgleichung reduzieren, Gl.(2.6-51). Numerische Lösungsverfahren bieten die mixed cell-Modelle der geochemischen Berechnungsmodelle PHREEQCx an. Für die Passage eines nichtreaktiver Tracers existiert eine partikuläre Lösung die das Gauß'sche Fehlerintegral $F(t)$ enthält, Gl.(2.6-55). Empfohlen wird die Verwendung der entsprechenden EXCEL-Funktion, Gl.(2.6-60). Der System-output wird durch die mittlere Verweil- oder Durchbruchszeit t_D und der Varianz σ^2 beschrieben, die die longitudinale Dispersion enthält.

9.2.2 Porensystem und Porenge

Die Phasengrenzfläche zur stationären Feststoffmatrix auskleidenden Oberflächen- und Mineralphasen werden zu einer eigenen Phase, dem *Porenge*, zusammengefasst (Pkt. 2.5.1). Auf engstem Raum bilden dort adsorbierte Phasen in Belägen aus Biofilmen, Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiden, Tonmineralen sowie kondensierte organische Stoffe (Huminstoffe, Extra polymere Substanzen EPS) diese kolloidähnliche Mischphase mit eigenen chemischen Eigenschaften, Abb. 2.5-2. Die Beschreibungsansätze reichen von Mineralphasen über *Feste Lösungen*, Oberflächenkomplexierung bis hin zu Gelphasen (NICA-DONNAN), Abb. 2.5-3.

9.2.3 Veränderung der hydraulische Durchlässigkeit bei Stoffumsätzen

Die Rohr- oder Filterströmung erzeugt in skalenübergreifenden Grundwasserleitersystemen den hydraulischen Widerstand im linearen oder Darcy-Bereich, in dem der Druckverlust proportional zur Strömungsgeschwindigkeit ansteigt. Nach Übertragung des Korngerüstes (Feststoffphase) auf ein Rohrbündelmodell wird die hydraulische Durchlässigkeit nach Karmann-Cozeny für den Filterwiderstand im Darcy-Bereich beschrieben, Gl.(2.6-35). Daraus folgt auch die hydraulische Quantifizierung von Materialabscheidungen im Porensystem, Gl.(2.6-47). Die Durchlässigkeitsminderung durch Fällprodukte konnte noch nicht überprüft werden, wurde aber schon von SCHÖPKE et al. (2020) zur Prognose der hydraulischen Laufzeit von Untergrundreaktoren zur Sulfatreduktion eingesetzt. Die Betrachtung des Feinkornanteils (UT) als Porenfüllung liegt im breiten Schwankungsbereich der

herkömmlichen die Ungleichförmigkeit (U) berücksichtigenden Formeln für den k_f -Wert.

9.3 Methodische Neuerungen

9.3.1 Aciditätsbestimmung von Feststoffen

Ergänzend zu der geochemischen Bestimmung der Schwefelspecies wurden nasschemische Orientierungsbatchversuche zur Ermittlung des Versauerungszustandes und des Neutralisationspotenzials von Sedimenten entwickelt. Mit diesen Tests lassen sich Probereihen aus Tiefenprofilen mit geringem Aufwand untersuchen, Pkt. 3.2.2.

9.3.2 Pyritverwitterung

9.3.2.1 Langzeitverwitterungsversuche

Mit der in Pkt. 3.2.4 entwickelten Methodik lässt sich die Pyritverwitterungskinetik im Labor über mehrere Monate verfolgen. Die Aciditäten nach vollständiger Verwitterung sind unter Berücksichtigung des Stichprobenfehlers mit den der Oxidationstests (H_2O_2) vergleichbar, Pkt. 5.2. Für die in Pkt. 6.1 ermittelten Kinetiken meist erster und manchmal zweiter Ordnung konnten jedoch noch keine Referenzen gefunden werden.

9.3.2.2 Feuchtzellen und Säulenversuche

Mit den Untersuchungen in Feuchtzellen und Filtersäulen (Pkt. 3.5) können realitätsnähere AMD-Prognosen erhalten werden. Diese sind aber mit relativ hohem apparativem und zeitlichem Aufwand, sowie ihrer Repräsentativität (Stichprobenfehler) verbunden, wie die Beispiele in Pkt. 6.4 zeigen. Die Ergebnisse dieser aufwändigen Untersuchungen lassen sich durch Orientierungstests im Rahmen der geologischen Erkundung (Pkt. 3.2.2) in die regionale Situation einordnen.

Feuchtzellen und Säulenversuche werden international sehr verschieden durchgeführt. Bei der Konzeption eigener Versuche sind die Randbedingungen sorgfältig zu wählen, damit einerseits die konkrete Situation abgebildet wird und andererseits die Ergebnisse mit Daten aus der Literatur verglichen werden können. Dazu sollte auch eine Prozessmodellierung eingesetzt werden.

9.3.3 Sauerstoffzehrungsverhalten

Das Sauerstoffzehrungsverhalten von Wasser- und Feststoffproben lässt sich über Langzeit-BSB-Messung ermitteln. Der entwickelte methodische Ansatz ist allerdings für substratangereicherte, sulfatreduzierende Prozesswässer noch nicht ausgereift, Pkt. 3.1.3.

9.3.4 Statistische Erfassung der hydrogeochemischen Eigenschaften von Grundwasserkörpern

Abgegrenzte Grundwasserkörper weisen charakteristische Beschaffenheiten auf, die von ihrer Genese und den jeweiligen geochemischen Bedingungen geprägt sind. Diese

lassen sich durch statistische Auswertung der Wasseranalysen ermitteln, wie an Hand von Aciditätsstatistiken und für prägende Mineralphasengleichgewichte demonstriert wurde, Pkt. 5.3.4 und Pkt. 5.4.1.

9.4 Verallgemeinerbare Ergebnisse

9.4.1 Kippengrundwasserbildung

Die Ausbildung von Wasserkörpern zwischen dem bergbauunbeeinflussten Bereich und dem sich füllenden Tagebausee mit der dazwischen liegenden teildurchströmten Kippe enthält alle wesentlichen Problembereiche, Abb. 1.1-1 links. Im vertikal durchflossenen Kippenbereich bestätigte sich die hydrochemisch begründete Zonierung, Pkt. 5.2.

- Durchoxidierte ungesättigte Kippenhorizonte:
 - Ausgewaschene Sande ohne Acidität.
 - Sande nur noch mit schwerer löslichen Sekundärprodukten, meist Gips mit Aluminiumspuren angereichert.
 - Sande mit leichtlöslichen Sekundärmineralien der Pyritoxidation von denen die eisengebundene Acidität vor der aluminiumgebundenen ausgetragen wird.
- Durch Sickerwasser und/oder aufsteigendes Grundwasser nahezu gesättigter Kippenhorizont:
 - Sekundärmineralien der Pyritoxidation sind in der Porenlösung konzentriert. An den Kippensand ist wenig bis keine Acidität gebunden.
 - Reduktiver Übergang in hydrogencarbonatgepuffertes Kippengrundwasser ggf. mit Fällung von Siderit und anderen Carbonaten.

Darunter bildet sich eine hochacide Koppengrundwasserlamelle aus, die horizontal abströmt. Aus der heterogenen Verteilung der Sekundärprodukte können sich dabei sogenannte *Säurewolken* bilden, Abb. 5.3-2. Diese hochacide Lamelle wird begrenzt durch aufsteigende und horizontal einströmende natürliche Grundwasserkörper, deren Beschaffenheit sich durch Wechselwirkung mit dem Kippenmaterial einschließlich Restpyritbeständen verändert hat.

9.4.2 Beschaffenheitssprünge Kompartimentwechsel

Konzentrationssprünge als partikuläre Lösungen der allgemeinen Bilanzgleichung wurden in unterschiedlichen Konfigurationen und Ausprägungen wiedergefunden. Komplexe Frontsysteme bestehen aus einer Folge von sich überlagernden Konzentrationssprüngen (Pkt. 2.6.3), die sich numerisch separieren lassen, Pkt. 2.1.1. Unter bestimmten Voraussetzungen migrieren diese Konzentrationssprünge retardiert durch den Grundwasserleiter, Pkt. 2.6.3.4. Auch einsetzende irreversible Reaktionen erscheinen häufig als Konzentrationssprünge, allerdings mit größeren Varianzen. Mit dem entwickelten Anpassungsalgorithmus lassen sich die Durchbruchspunkte (t_D oder H_D), deren Varianzen (σ) und Größen (Δc) reproduzierbar erfassen. Dabei treten auch mehrdeutige Interpretationsmöglichkeiten auf, die als Alternativen weiter zu verfolgen sind. Wenn Simulationsrechnungen ähnliche Konzentrationsverläufe ergeben, kann über

den Vergleich mit den interpretierten Versuchsergebnissen das verwendete Modell kalibriert werden, Pkt. 8.6. Hier kann später auch KI eingesetzt werden. Mit den über Modellierung präzisierten Erkundungsergebnissen und Randbedingungen lassen sich Verläufe von Durchbruchskurven über die Retardationen prognostizieren unkritische Konzentrationsveränderungen zur Vorwarnung identifizieren.

9.4.3 Mobilisierung von Tonmineralen und Huminstoffen (NOM)

Bei der Alkalisierung Sedimenten aus dem Grundwasserleiter kommt es zur Mobilisierung von im Porengel gebundenen Huminstoffen und kolloiden Tonmineralen. Dazu wurden auf Grundlage der angewandten unspezifischen Messmethoden in den einzelnen Projekten verschiedene theoretische Ansätze formuliert (Pkt. 6.3.5), die die Vorgänge noch nicht adäquat beschreiben. Es besteht dabei ein komplexer Zusammenhang mit dem Säure-Base-Verhalten von Sedimenten (Pkt. 6.3.6) und Huminstoffen (Pkt. 2.4.2).

9.5 Empfehlungen für hydrogeochemische Standorterkundungen

Die hydrogeologische Standorterkundung ist durch ein geochemisches Programm zu ergänzen. Hierbei ist mehrstufig vorzugehen, Tab. 9.5-3:

1. Vorerkundung, auf deren Basis die Anlage, einschließlich der Messstellen konzipiert wird (Vorplanung). Die dazu eingerichteten Grundwassermessstellen bilden die Grundlage für das spätere Messstellennetz.
2. Detailerkundung im Zuge des Anlagenbaus und der Errichtung der Messstellen u.a. mit Kernbohrungen.
3. Beschaffenheitsmonitoring (wenn möglich) zur Präzisierung der Erkundungsergebnisse und Kalibrierung eines Fließstreckenmodells (PHREEQCx).

Die Strömungsmodellierung erfolgt nach Stand der Technik. Die aus den Erkundungsergebnissen abgeleiteten Parameter für die zu bemessenden Stromröhren weichen meist von denen mit der üblichen hydrogeologischen Methodik (Korngrößenanalysen, Pumpversuche) ermittelten geringfügig ab:

- Durchlässigkeiten (k_f) über den aus Korngrößenanalysen ermittelten äquivalenten Korndurchmesser. Dem stehen eine konsistente Scherfläche (Besiedlungsfläche für Biofilm, Porengeloberfläche) und Durchlässigkeitsfunktion der Porenraumbelegung gegenüber.
- Abgleich mit Pumpversuchsergebnissen und Labordurchlässigkeitsuntersuchungen.
- Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Porenraumvermessung und differenzierte Mineralogie, Pkt. 3.3.
- Einschätzung von Toträumen (Makroporosität) aus den Schichtenverzeichnissen.
- Schätzung der longitudinalen Dispersivität α_L aus der k_f -Statistik oder aus Tracerversuchen (SCHÖPKE et al. 2020).

- Orientierungsbatchversuche mit quantitativen Oxidationstests nach Pkt. 3.2.2.
- Bestimmung der Feststoffzusammensetzung ($\text{SO}_4\text{-S}$, Sulfid-S, Fe, Mn, C, P, N, ...) und statistische Auswertung sowie Profildarstellungen.
- Eventuell Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) mit Quantifizierung der Kationenbeläge an einer Probenauswahl. Die Übertragung der gemessenen Kationenaustauschkapazitäten auf die tatsächlichen Adsorptionseigenschaften der Feststoffmatrix des untersuchten GWL ist noch unbefriedigend gelöst.
- Liegen mobile Schwermetalle vor, so ist deren für die Bemessung relevante Konzentration den Kationenbelägen zu entnehmen, da die Königswasseraufschlüsse auch den immobilen, nicht verfahrensrelevanten Anteil enthalten. Zusätzlich sind Laborversuche zum Migrationsverhalten der Schwermetalle zu konzipieren.
- Ergänzung und Präzisierung der Erkundungsergebnisse durch ein langfristiges Beschaffenheitsmonitoring.

Tab. 9.5-3: Problemfelder der Beschreibungen der Vorgänge auf einer Grundwasserfließstrecke, einschließlich anthropogener Eingriffe in Form von Altlasten oder deren Sanierung (SCHÖPKE et al. 2020).

Problemfeld	Problemfeld
a) Hydrogeologische Struktur aus Recherchen Erkundungen	d) Korngefüge und Porenstruktur e) Porenströmung
Strömungsmodell mit Stromröhrendefinition	f) Durchlässigkeitsänderungen durch Porenraumverblockung
b) Regionale hydrochemische Situation Grundwasseranalysen	g) Biogeochemische Prozesse im Porenraum h) Reaktiver Stofftransport, mixed cell-Fließstreckenmodell
Prognose der Beschaffenheitsentwicklung Substrat- und Dosievorschlag	i) Konzentrationsverläufe über Sprungfunktionen(Glättung) Stoffstrombilanzierung
Regionale Statistiken von Mineralsättigungen	j) Mobilisierung von Huminstoffen als Nebenwirkung
c) Reaktionsräume, Dispersivitätsschätzung	

9.6 Bemessung von Sanierungsverfahren

Am Anfang steht die Entscheidung, wo die Sanierung ansetzen soll, am Entstehungsort (Quelle), im Ausbreitungspfad oder am Ort des Auftretens der Schutzgutverletzung (end of pipe), Pkt. 1.4.2 Abb. 1.4-2. Für die Bemessung einiger Behandlungsverfahren wurden hier Versuchsergebnisse zusammengestellt, die auf ähnliche Fälle angewendet werden können. Die klassischen Verfahren zur Grubenwasserbehandlung wurden hier nicht behandelt. Für die Verdünnung durch Fremdflutung und die (See-) Neutralisation wird auf einschlägige Versuchsberichte verwiesen. KOCH et al. (2009) entwickelten ein Verfahren zur Sulfatentfernung aus neutralisierten Grubenwässern mittels Nanofiltration.

10 Verzeichnisse

10.1 Öffentliche Literatur und Quellen

- ANTONIOU, E.A. ; STUYFZAND, P.J.; VAN BREUKELAN, V. (2013): Reactive transport modeling of an aquifer storage and recovery (ASR) pilot to assess long-term water quality improvements and potential solutions; Applied Geochemistry, Vol.35 Pages 173-186
- BÉNÉZETH, P.; DANDURAND, J.L.; HARRICOURY, C. (2009): Solubility product of siderite (FeCO_3) as a function of temperature (25-250 °C); Chemical Geology 265, pp. 3-12
- BILEK, F. (2004): Beschaffenheitsprognose für den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten; Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel; DGFZ Proceedings Heft 26
- BOSIRE, G. O.; NGILA, J. C. (2017): Effect of Natural Organic Matter on Scale reduction in Cooling Water Circuits: A Comprehensive assessment based on Empirical Characterization and Theoretical PHREEQCI Model computations; Water and Desalination Research Journal Vol. 1, No. 1 pp.73-91
- BUSCH,K.F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3. neubearbeitete Auflage; Gebr.Bornträger Berlin Stuttgart
- CALMANO,W.; HONG,J.; FÖRSTNER,U. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen im kontaminierten Sediment; Vom Wasser, 78,245-257
- CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. (2010): The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective; Surface Science Reports 65 pp.293-315
- CRAVOTTA III, C. A. (2021): Interactive PHREEQ-N-AMD Treat water-quality modeling tools to evaluate performance and design of treatment systems for acid mine drainage; Applied Geochemistry 126 104845
- CRAVOTTA, C.A. III (2022): Interactive PHREEQ-N-AMDTreat+REYs water-quality modeling tools to evaluate potential attenuation of rare-earth elements and associated dissolved constituents by aqueous-solid equilibrium processes (software download); U.S. Geological Survey Software Release <https://doi.org/10.5066/P9M5QVK0> <https://code.usgs.gov/water/phreeq-n-amdtreat-reys/-/release>
- DAVID, I. (1998): Grundwasserhydraulik; Strömungs- und Transportvorgänge; Braunschweig; Wiesbaden Vieweg
- DAVISON, W.; SEED, G. (1983): The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters; Geochim. Cosmochim. Acta 47, 67-79
- DE 198 59 862 A1 (2000): Verfahren und Vorrichtung zur Grundwassersanierung mittels Dichtwand-Heber-Reaktor Deutsches Patent- und Markenamt (Anmeldg. 23.12.1998, Offenlegung 20.08.2000)
- DESCOURVIERS, C.; PROMMER, H.; OLDHAM, C.; GRESKOWIAK, J.; HARTOK, N. (2010): Kinetic Reaction Modeling Framework for Identifying and Quantifying Reductant Reactivity in Heterogeneous Aquifer Sediments; Environ. Sci. Technol., 44, pp.6698-6705
- 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
- DIAO, Z.; SHI, T.; WANG, S.; HUANG, X.; ZHANG, T.; TANG, Y.; ZHANG, X.; QIU, R. (2013): Silane-based coatings on the pyrite for remediation of acid mine drainagWater Research, Volume 47, Issue 13, Pages 4391-4402
- DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. (1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience
- EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio

- FARAJI, F.; ALIZADEH, A.; RASHCHI, F.; MOSTOUIFI, N. (2020): Kinetics of leaching: a review; Rev Chem Eng aop <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073>; Received October 26, 2019; accepted April 29, 2020; published online
- FISCHER,R.; REIBIG,H.; PEUKERT,D.; HUMMEL (1987): Untersuchungen zur Beeinflussung der Markasitverwitterung; Neue Bergbautechnik 17.Jg Heft 2
- FLEMMING, H.-C.; WINGENDER, J. (2010): The biofilm; matrixNaturereviews|Microbiology pp.623-633
- GIMBEL, R; NAHRSTEDT, A. (2004): Grundlagen der Tiefenfiltration; In: GIMBEL, R.; JEKEL, M.; LIEBFELD, R. (Hrsg.): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren; DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6; DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.; Oldenbourg Industrieverlag München Wien
- GRÖSCHKE, A. (2007): Eisenhaltige Schlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen des Lausitzer Braunkohlereviers; Dissertation BTU Cottbus, LS Hydrologie und Wasserwirtschaft
- GRÜNEWALD, U. et al. (2012): *Perspektive See*; Zum Stand der Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in den Lausitzer Bergbaufolgeseen; Abschlussbericht Projektzeitraum 2008 - 2012; BTU Cottbus IWB Dresden im Auftrag der LMBV; http://www.lmbv.de/tl_files/LMBV/Dokumente/Wassermanagement/Forschung%20zu%20Seen/Perspektive_See_Abschlussbericht2008-2012.pdf
- GUSTAFSSON, J. P. (2020): Visual MINTEQ ver. 3.1; KTH Stockholm, Sweden; <https://vminteq.lwr.kth.se/>
- GUSTAFSSON, J. P. (2020a): Visual MINTEQ ver. 3.1; KTH Stockholm, Sweden; <https://vminteq.lwr.kth.se/>
- GUSTAVSON, J. P.; VAN SCHAIK (2003): Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling; European Journal of Soil Science, 54, pp.295-310
- HADELER, A. (1999): Sorptionsreaktionen im Grundwasser: Unterschiedliche Aspekte bei der Modellierung des Transportverhaltens von Zink; Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen Nr.145
- HOLMES, P. R.; CRUNDWELL, F. K. (2000): The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, No. 2, pp. 263-274
- HUBER , S. A.; BALZ, A.; ABERT, M.; PRONK, W. (2011): Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND); Water Research Volume 45, pp. 879 -885
- HUNGER, T.; LAPICQUE, F.; STORCK, A. (1991): Electrochemical oxidation of sulphite ions at graphite electrodes; JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 21 (1991) 588-596
- JAGE, C.R.; ZIPPER,C. E. ; NOBLE, R. (2001): Factors Affecting Alkalinity Generation by Successive Alkalinity-Producing Systems: Regression Analysis; Journal aof Environment Quality., VOL. 30, pp. 1015-1022
- JENK, U.; FRENZEL, M.; METSCHIES, T.; PAUL, M. (2014): Flooding of the Underground Uranium Leach Operation at Königstein (Germany) – A Multidisciplinary Report. – In: Sui, Wanghua; Sun, Yajun & Wang, Changshen: An Interdisciplinary Response to Mine Water Challenges. – p. 715 – 719; Xuzhou, China (China University of Mining and Technology).
- JENK, U.; KLEDITZ, N.; UHLIG, U. (2023): Field Test to Restore Original Geochemical Conditions in a Flooded Mine Area-An Essential Milestone for the Complete Remediation of the Königstein Uranium Mine; Mine Water and the Environment volume 42, pages 50-58
- JERZ, J. K.; RIMSTIDT, J. D. (2004): Pyrite oxidation in moist air; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 4, pp. 701-714

- JOHANNESON, K. H.; YANG, N.; TRAHAN, A. S.; TELFEYAN, K.; MOHAJERIN, T.; ADEBAYO, S. B.; AKINTOMIDE, O. A.; CHEVIS, D. A.; DATTA, S.; WHITE, C. D. (2019): Biogeochemical and reactive transport modeling of arsenic in groundwaters from the Mississippi River delta plain: An analog for the As-affected aquifers of South and Southeast Asia; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 264, pp.245-272
- JONES, A. M.; GRIFFIN, P. J.; COLLINS, R. N.; WAITE, T. D. (2014): Ferrous iron oxidation under acidic conditions - The effect of ferric oxide surfaces; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 145, pp. 1-12
- KANG, C.-U.; JEON, B.-H.; PARK, S.-S.; KANG, J.-S.; KIM, K.-H.; KIM, D.-K.; CHOI, U.-K.; KIM, S.-J. (2015): Inhibition of pyrite oxidation by surface coating: a long-term field study; *Environ Geochem Health*; DOI 10.1007/s10653-015-9778-9
- KIRBYA, C. S.; CRAVOTTA, C. A. (2005): Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations; *Applied Geochemistry*, Volume 20, Issue 10 , Pages 1920-1940
- KIRBYA, C. S.; CRAVOTTA, C. A. (2005a): Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations; *Applied Geochemistry*, Volume 20, Issue 10 , Pages 1941-1964
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.11; ISBN 3-934294-17-0
- KOCH, R.; PREUß, V.; KOCH, TH.; SCHÖPKE, R. (2009): Verminderung der Sulfatbelastung neutralisierter Grubenwässer mittels Nanofiltration - Laborversuche zur Verfahrensentwicklung -; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.18; ISBN 3-934294-25-1
- KÖHLER, M.; VÖLGEN, F.(1998): Geomikrobiologie; Grundlagen und Anwendungen; WILEY-VCH Weinheim Berlin New York ...
- KOSOBUCKI, P.; BUSZEWSKI, B. (2014): Natural Organic Matter in Ecosystems - a Review; *Nova Biotechnologica et Chimica* 13-2: DOI 10.1515/nbec-2015-0002
- KOB, V. (1997): Umweltchemie -Eine Einführung für Studium und Praxis; Springer Berlin.
- KÜMMEL,R.; PAPP,S.(1990): Umweltchemie; VEB Dt.Verlag f.Grundstoffindustrie
- LATTNER, D. (2003): Untersuchung schwacher Wechselwirkungen innerhalb von Biofilmen mittels 13 C-NMR - Spektroskopie; Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen <http://www.ub.uni-duisburg.de/ETD-db/theses/available/duett-10102003-150320/unrestricted/lattnerdiss.pdf>
- LI, X.; HIROYOSHI, N.; TABELIN, C. B.; NARUWA, K.; HARADA, C.; ITO, M. (2019): Suppressive effects of ferric-catecholate complexes on pyrite oxidation; *Chemosphere* 214 pp.70-78
- MICHALSKI, J. A. (2000): Sulphur Dioxide Solubility in Aqueous Solutions of Calcium or Magnesium Sulphites; *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 6
- MILNE, C.; KINNIBURGH, D. G.; VAN RIEMSDIJK; TIPPING, E. (2003): Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances; *Environ. Sci. Technol.* 37 pp.958-971
- MORENO-GONZÁLEZ, R.; MACÍAS, F.; OLÍAS, M.; CÁNOVAS, C. R. (2022): Temporal evolution of acid mine drainage (AMD) leachates from the abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, SPAIN); *Environmental Pollution* 295 118697; <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118697>
- MURPHY, R.; STRONGIN, D. R. (2009): Surface reactivity of pyrite and related sulfides; *Surface Science Reports* 64 pp.1-45
- 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. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): User's guide to phreeqc (version 2) - a computer programm for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report , S. 99-4259

- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations; U.S. Geological Survey, Denver, Colorado; Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques; Phreeqc_3_2013_manual.pdf
- PERCAK-DENNETT, E.; HE, S.; CONVERSE, B.; KONISHI, H.; XU, H.; CORCORAN, A.; NOGUERA, D.; CHAN, C.; BHATTACHARYYA, A.; BORCH, T.; BOYD, E.; RODEN, E. E. (2017): Microbial acceleration of aerobic pyrite oxidation at circumneutral pH; Geobiology. pp.1-14.
- PHAM, A. N.; WAITE, T. D. (2008): Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72; 3616-3630
- PIEHLER, H.W.; WISOTZKY, F. (1995): Gastransport in der ungesättigten Zone von Braunkohlenabraumkippen; Proceedings des DGFZ e.V. H.9
- PREUß, V. KOCH, C. (2013): Wechselwirkungen der Wasserbeschaffenheit zwischen Tagebaufolgeseen und dem Grundwasser am Beispiel des Scheibe-Sees; Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V. Heft 49: Langfassung_Preuß_Koch_2013_fertig.pdf; 2013-06-12 GW Tage Preuß_Koch.pdf
- PREUß, V. (1999): Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippensand – Grundwasser; *Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt* Heft 3 1999; ISBN 3-934294-02-2
- PREUß, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen; Dissertation BTU Cottbus, LS Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungswasserbau; [Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd. 9](#)
- RAI, D.; FELMY, A.R.; FULTON, R.W.; MOORE, D. A. (1991): An Aqueous Thermodynamic Model for Ca²⁺ -SO₃ Ion Interactions and the Solubility Product of Crystalline CaSO₃.1/2H₂O; *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 20, No. 6
- RAUSCH, R.; SCHÄFER, W.; WAGNER, C. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser; Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart
- RICKARD, D.; LUTHER III, G.W. (2007): Chemistry of Iron Sulfides; *Chem. Rev.* 2007, 107, 514-562
- RYBNIKOVA, L.; RYBNIKOV, P. (2017): Water Quality Of The Abandoned Sulfide Mines Of The Middle Urals (Russia). – In: Wolkersdorfer, C.; Sartz, L.; Sillanpää, M. & Häkkinen, A.: Mine Water & Circular Economy (Vol II). – p. 753 – 761; Lappeenranta, Finland (Lappeenranta University of Technology).
- SAITO, T.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S.; KOOPAL, L. K. (2004): Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid; *Radiochim. Acta* 92, 567-574
- SALMON, S.U.; MALMSTRÖM, M.E. (2002): MiMi - Steady state, geochemical box model of a tailings impoundment: Application to Impoundment 1, Kristineberg, Sweden, and prediction of effect of remediation; MiMi 2002:2; Engineering Hydrology and Hydrogeochemistry, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Brinellvägen 32, S-100 44 Stockholm, Sweden; ISSN 1403-9478 ISBN 91-89350-22-7
- SALMON, S.U.; MALMSTRÖM, M.E (2004): Geochemical processes in mill tailings deposits: modelling of groundwater composition; *Applied Geochemistry* 19 (2004) 1 - 17
- SCHOENHEINZ,D.; WORCH, E. (2005): Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung; Teil I: Trinkwasser: Uferfiltration Schlussbericht Teilprojekt B4:DOC-Entfernung bei der Uferfiltration unter Berücksichtigung extremer Temperaturbedingungen und Belastungsschwankungen; BMBF 02WT0277; TU Dresden, Institut für Wasserchemie
- SCHOEPFER, V. A.; BURTON, E. D. (2021): Schwertmannite: A review of its occurrence, formation, structure, stability and interactions with oxyanions; *Earth-Science Reviews* 221 103811

- SCHÖPKE, R.; PIETSCH, W. (1999): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers (Zwischenbericht Teilprojekt 10); In: HÜTTL, R.; KLEM,D.; WEBER,E. (Hrsg.)(1999): Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften; Walter de Gruyter Berlin New York
- SCHÖPKE, R.; PIETSCH, W. (2000): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers (Abschlussbericht Teilprojekt 10); In: BTUC (2000): Innovationskolleg; Ökologisches Entwicklungspotential der Bergbaufolgelandschaften im Lausitzer Braunkohlerevier - Abschlußbericht-; B.G. Teubner Stuttgart Leipzig Wiesbaden
- SCHÖPKE, R.; PREUß, V. (2012): Bewertung der Acidität von bergbauversauerten Wässern und Anwendung auf die Sanierung; Grundwasser, Volume 17, Number 3, S.147-156
- SCHÖPKE, R.; WALKO, M. (2022): Control of the Remediation of Anoxic AMD Groundwater by Sulphate Reduction in a Subsoil Reactor; Journal of Human, Earth, and Future Vol. 3, No. 3; doi <http://dx.doi.org/10.28991/HEF-2022-03-03-02>; 182-485-1-PB.pdf
- SCHÖPKE, R. (1997): Einsatz einer REV-Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile in Kippensanden; Wasser&Boden 49. Jahrg. 10/1997 S.51..54
- SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2
- SCHÖPKE, R. (2007): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.14
- SCHÖPKE, R. (2014): Modellierung von Beschaffenheitsveränderungen im strömenden Grundwasser. In: Wittmann, J.; Maretis, D. K. (2014) Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften, Workshop Osnabrück; ASIM- Mitteilung AM 150; Shaker Verlag Aachen, S.195-204
- SCHÖPKE, R. (2023): Modeling Water Quality of AMD along the Flow Path; Adv Environ Eng Res 2023; 4(1): 023; doi:10.21926/aeer.2301023. <https://www.lidsen.com/journals/aeer/aeer-04-01-023>
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; STRIEMANN, A.; PREUß, V.; REGEL, R. (2002): Experimentelle Bestimmung des maximalen Säurebildungs- bzw. Pufferungspotenzials von sulfidhaltigen Lockergesteinen; Grundwasser 7 (2002) 2, S.96-100
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; KOCH, C.; ASENBAUM, H.-J. (2005): [DE] Anordnung und Verfahren zum Einbringen von Reagenzien in einen Grundwasserstrom; Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 00010360704A1, 19.05.2005
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN, A. (2007): Herstellung passiver reaktiver Wände (PRW) aus Braunkohlefilterasche mittels Rütteldruckverfahren im Skadodamm; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.15; ISBN 3-934294-21-9
- SCHÖPKE, R.; PREUß, V.; THÜRMER, K. (2011): Prognosetools für Maßnahmen der Untergrundwasserbehandlung in GW-Wiederanstiegsgebieten von Bergbaufolgelandschaften; Dresdner Grundwassertage 2011; Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V. Heft 45; ISSN 1430 0176
- SCHÖPKE, R.; GAST, M.; WALKO, M.; REGEL, R.; KOCH, R.; THÜRMER, K. (2011a): Wissenschaftliche Auswertung von Sanierungsversuchen zur Untergrundulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.21; ISBN 3-934294-28-6
- SCHÖPKE, R.; PREUß, V.; ZAHN, L.; THÜRMER, K. (2016): Modelling the changes in water quality of AMD along the flow path. In: DREBENSTEDT, C.; PAUL, M. (Hg.): Mining Meets Water - Conflicts and Solutions; IMWA Leipzig; Proceedings, IMWA 2016 in Leipzig, Germany, July 11-15
- SCHÖPKE, R.; WALKO, M.; REGEL, R.; THÜRMER, K. (2020): Bemessung der mikrobiellen Sulfatreduktion zur Behandlung von pyritverwitterungsbeeinträchtigten Grundwasserströmen - Ergebnis eines Demonstrationsversuches am Standort Ruhlmühle; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.27; <https://www-docs.b-tu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft27.pdf>

- SHENG, A.; LIU, J.; LI, X.; QAFOKU, O.; COLLINS, R. N.; JONES, A. M.; PEARCE, C. I.; WANG, C.; NI, J.; LU, A.; ROSSO, K. M. (2020): Labile Fe(III) from sorbed Fe(II) oxidation is the key intermediate in Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (272) pp.105-120
- SINGER, P.C.; STUMM, W (1970).: Acid mine drainage, The rate determining step; *Science*, 167(1970) S.1121-1123
- SMEATON, C. M.; VAN CAPELLEN, P. (2018): Gibbs Energy Dynamic Yield Method (GEDYM): Predicting microbial growth yields under energy-limiting conditions; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 241 pp.1-16
- STUMM, W.; MORGAN, J.J.(1996): Aquatic chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; third edition John Wiley, New York
- SUN, W.; NESIC', S., WOOLLAM, R. C. (2009): The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit; *Corrosion Science* 51, pp. 1273-1276
- SZYMCAK, P.; WASSILIEW, M.; BEHNKE, A. (2009): Bedienhinweise zum Programm für die Auswertung von Korngrößenanalysen im Fachinformationssystem Hydrogeologie: Programm UK32; Version 1.1; G.E.O.S. Freiberg und HGC Hydro-Geo-Consult GmbH, Freiberg für das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
- TAN, K.H (2013): The issue of molecular weight in humic acid chemistry. https://drkhtan.weebly.com/uploads/1/3/4/3/13436703/the_issue_of_molecular_weight_in_humic_acid_chemistry.pdf Accessed February 21, 2019
- TIPPING, E.; HURLEY, M.A. (1992): A unifying model of cation binding by humic substances; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, Pages 3627-3641
- TIPPING, E. (1998): Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances; *Aquatic Geochemistry* 4: 3-48
- TIPPING, E.; WOOF, C.; HURLEY, M.A. (1991): Humic substances in acid waters; modelling aluminium binding contribution to ionic charge balance, and control of pH; *Water Research* Volume 25, Issue 18, Pages 425-435
- TU, Z.; WU, Q.; HE, H.; ZHOU, S.; LIU, J.; HE, H.; LIU, C.; DANG, Z.; REINFELDER, J. R. (2022): Reduction of acid mine drainage by passivation of pyrite surfaces: A review; *Science of the Total Environment* 832 155116
- UHLMANN, W.; SEILER, D.; ZIMMERMANN, K.; THEISS, S.; ENGELMANN, C.; LOMMATZSCH, P. (2010): Studie zu den Auswirkungen des Grundwasseranstiegs auf die Beschaffenheit der Oberflächengewässer in den Sanierungsgebieten B1 (Seese/Schlabendorf) und B2 (Greifenhain/Gräbendorf); IWB für LMBV, BstNr.45043144 vom 14.10.2009 Studie_2010_fuer_LMBV_zum_Nordraum_Spree.pdf
- UHLMANN, W.; ZIMMERMANN, K.; THEISS, S.; BRUNTSCH, S.; MÜLLER, L.; GRÜNEBERG, B.; LEßMANN, D. (2014): Untersuchung des Einflusses der Einlagerung von Eisenhydroxidschlamm in Bergaufgeseen auf deren Wasserbeschaffenheit (TA04/13); IWB Dr. Uhlmann, BTU LS Gewässerschutz für LMBV; LMBV_Gutachten_zur_EHS_Einlagerung_in_BFS_2014.pdf ; http://www.lmbv.de/index.php/nachricht/items/lmbv-wissenschaftliche-studie-zur-tiefenverspuelung-im-restloch-greifenhain-schafft-transparenz.html?file=t1_files/LMBV/Dokumente/Wassermanagement/Verockerung%20der%20Spree/LMBV_Gutachten_zur_EHS_Einlagerung_in_BFS_2014.pdf
- UNGER, Y.; WOLKERSDORFER, CH. (2006): Sideritbildung in Tagebaurestseen – Mögliche Sanierungsstrategie des Restlochs Spreetal Nordost; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Berger (Hrsg.) Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste WässerTU; Bergakademie Freiberg - Tagungsband; 57. Hüttenmännischer Tag
- VAUCK, R.A.; MÜLLER, H. A. (2000): Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart
- WANG, M.; WANG, J.; XU, G.; ZHENG, Y.; KANG, X. (2021): Improved model for predicting the hydraulic conductivity of soils based on the Kozeny–Carman equation; *Hydrology Research*

- WENZ, Z.; KOSKI, S. (2017): Sulfide mineral reaction rates determined from measurements of reaction product coating thickness: Method evaluation and potential applications; Minnesota Department of Natural Resources, Lands and Minerals Division
- WIESE, U. (2000): Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Deposition von Schwefeldioxid auf Gesteinsproben und anderen Absorberoberflächen; Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Chemie
- WILLIAMSON, M. A.; RIMSTIDT, J. D. (1994): The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation; *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 58. No. 24, pp. 5443-5454
- WOLKERSDORFER, C. (1995): Hydrogeochemische Verhältnisse im Flutungswasser eines Uranbergwerks; Die Lagerstätte Niederschlema/Alberoda; Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität Clausthal
- WOLKERSDORFER, C. (1995a): Die Flutung des ehemaligen Uranbergwerks Niederschlema/Alberoda der SDAG Wismut; Berlin, Z. geol. Wiss. 23(5/6), 795-808
- WOLKERSDORFER, C. (2021): Reinigungsverfahren für Grubenwasser; Springer-Verlag GmbH Deutschland, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-61721-2>
- ZIMMER, U.; WISOTZKY, F.; OBERMANN, P. (2005): Abschätzung der Pyritoxidation in einem Braunkohletagebau mithilfe numerischer Modellrechnungen; *Grundwasser* 10 (2005) 2, S. 74 - 82

10.2 Unveröffentlichtes

Im Text mit * gekennzeichnet.

- BALKE, S.; SCHÖPKE, R.; ALBERTSEN, J.; OTTO, A.; THÜRMER, K.* (2016): Entwicklung von Bemessungs-, Wartungs- und Entsorgungsalgorithmen für die Behandlung schadstoffbelasteter Oberflächenabfluss- und ähnlicher Wässer in dezentralen Anlagen, die gekörnte Eisenhydroxide als Adsorptionsmittel einsetzen (SpurFe); Gemeinsamer Sachbericht Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, BTU Cottbus-Senftenberg (KF2023752FH2) und HeGo Biotec GmbH, Berlin (KF2021304RH2)
- BERGER, K.* (2016): Analyse des Beitrages von Schilfrohrdetritus (*Phragmites australis*) zur biogenen Alkalinisierung saurer Bergbauwässer; Masterarbeit, Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik. BTU Cottbus-Senftenberg; FIB Finsterwalde
- ENGELBRECHT, S.* (2012): Energetische und analytische Untersuchung der gesamten Feststofffrachten der Co-Vergärung mit der Zielrichtung der Wertschöpfung für die zukünftige energieautarke Betriebsweise der Kläranlage Brieske/Senftenberg; Diplomarbeit, BTU Cottbus, LS Biotechnologie der Wasseraufbereitung; 2012-04-12 Druckversion Diplomarbeit Steffen Engelbrecht.pdf
- GAST, M.; SCHÖPKE, R.; KOCH, R.* (2007): Nachweis der Genehmigungsfähigkeit des Substrates Glycerin für die Grundwasserbehandlung durch Laborversuche (Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung Z 169.001.00); Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. und LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau, BTUC
- GONZALEZ SANDOVAL, M.* (2006): GENERACIÓN DE LIXIVIADOS ÁCIDOS DE JALES RICOS EN PIRITA; UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO; MAESTRA EN INGENIERÍA
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.* (1996): Ermittlung der Gefährdung der Wasserfassung Spremberg durch die Aschehalde Trattendorf; Gutachten des LS Wassertechnik der BTU Cottbus für den Spremberger Wasser- und Abwasserzweckverband
- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; REGEL, R.; STRIEMANN, A.* (2003): Untersuchungen zum Einsatz von Reaktionswänden für potenziell saure Grundwässer mit ausgewählten Alkalisierungsmitteln - Versuche an der GWRA Rainitzza-; BTU Cottbus LS Wassertechnik, Zuarbeit für eta-AG, 12.06.2003

- KOCH, R.; SCHÖPKE, R.* (2006): Recherche zu innovativen Entwicklungen und Verfahren zur in-situ-Grundwassersanierung; Prof.Dr.-Ing.habil.R.Koch, Bad Muskau für die Wismut AG, Chemnitz, Vertragsnummer: 3080615-U10
- KUNZE, RABE* (2003): Untersuchungen zum Einsatz von Seereaktions-/Seekolmationswänden in sauren Tagebauseen mit ausgewählten Alkalisierungsmitteln; Arbeitspaket 2: Technikumsarbeiten - Modellierung der Wirkung der Kolmations-/Reaktionswände; eta-AG Beratende Ingenieure, 27.06.2003
- LMBV* (ab 2018): Entwurfsvorschläge: Glossar als Anlage VII zum MHM-Merkblatt; Schriftensammlung
- MANGOLD, S.* (2000): Sulfat-Reduktion im Tagebaurestsee 111 (Plessa); Verfahrens- und strömungstechnische Voruntersuchungen an einem Versuchsreaktor; Diplomarbeit, BTU Cottbus LS Wassertechnik
- MÜLLER, R.; SCHÖPKE,R.* (1992): Gefährdungsanalyse auf das Grundwasser der Aschehalde Trattendorf; Dokumentation; IB Prowa Cottbus 1992
- PREUß,V.; BAHL, T.; REGEL, R.; SCHÖPKE, R.* (2000): Bericht zu den Vorversuchen "Bau eines Untergrundreaktors mittels BUL-Injekt"; BTU LS Wassertechnik/ BUL Sachsen, Cottbus, August 2000
- PREUß, V.; KOCH, R.; MANGOLD, S.; SCHÖPKE, R.* (2000A): Auslegungsgrundlagen für die Konzeption einer Seeabtrennung zur Stimulierung und Steigerung des Sulfatabaus in einem Restsee; Zwischenbericht GKSS - Hochschulprogramm; LS Wassertechnik, Projekt-Nr.: P6.S.98.G.01-HS 1
- PREUß, V.; SCHÖPKE, R.; REGEL, R.; REMSTEDT, L.* (2013): WW Altdöbern: Strategische Untersuchungen zu Ursachen und möglichen Abwehrmaßnahmen der veränderten Rohwasserbeschaffenheit; Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU für Wasser- und Abwasserzweckverband Calau
- REGEL, R.; SCHÖPKE, R.* (2001): Zwischenbericht Bodenreaktor (Entwurf) zum Pilotbetrieb eines technischen Horizontalfilters mit einer Passiven Reaktiven Wand.LS Wassertechnik der BTU Cottbus und der BUL Sachsen
- ROHR, T.* (2005): Untersuchung von Substraten zur Sulfatreduktion auf ihre Eignung und Genehmigungsfähigkeit; Diplomarbeit Matrikelnummer: 9703450, BTU Cottbus LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau 4/2005
- SCHÖPKE, R.* (2016): Berechnungen zu einer Reaktiven Wand zur Eisenfällung im Grundwasser; Begleitmodellierungen zu SCHÜTZE & WÜRKE (2017 /G469/)
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.* (2007): Wissenschaftliche Begleitung des Pilotversuchs zum Sulfiteinsatz - Jahresbericht 2007-; Dokumentation für die Wismut GmbH, Chemnitz; Vertragsnummer:3093032-409; Bearbeitungsnummer: 1078885-409 (Auftrag vom 15.03.07)
- SCHÖPKE, R.; KOCH, R.* (2008): Auswertung Pilotversuch Sulfiteinsatz für die Grube Königstein (Laufzeit März 2007 bis Februar 2008) -Abschlussbericht-; Dokumentation für die Wismut GmbH, Chemnitz; Bearbeitungsnummer: 1093010-409
- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.* (2010): Pilotversuch zum Sulfiteinsatz in der Grube Königstein, Zusammenfassung der Versuchphasen 1-3; Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ) GmbH für Wismut GmbH
- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.* (2011): Wissenschaftliche Auswertung des Feldversuches "Injektion Pufferfluid" Königstein im Jahr 2010; Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ) GmbH für WISMUT GmbH
- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.* (2011a): Bericht: Auswertung eines begleitenden Säulenversuches zum Feldversuch "Injektion von Pufferfluiden am Standort Königstein"; Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ) GmbH für Wismut GmbH; Bearbeitungsnummer 3137392-U09

- SCHÖPKE, R.; THÜRMER, K.* (2012): Bewertung der Verhältnisse in einer reaktiven Wand zur Grundwassersanierung über Datenauswertung, elektronenmikroskopische Untersuchungen und Modellierung für den Standort Nickelhütte Aue; IWSÖ GmbH / BTU Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau für G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH
- SCHÖPKE, R., THÜRMER, K.* (2012a): Hydrochemische Bewertung der Beschaffenheitsentwicklung des Flutungswassers der gefluteten Urangrube Schlema-Alberoda auf der Grundlage thermodynamischer Berechnungen, Studie; Institut für Wasserwirtschaft, Siedlungswasserbau und Ökologie (IWSÖ) GmbH, BTU für die Wismut GmbH, Chemnitz
- SCHÖPKE, R.* (1984): Dokumentation über die Erfahrungen eines einjährigen Versuchsbetriebes der Hauswasserversorgungsanlage Typ Spreewald in Burg; Dokumentation 1984; Bericht Prowa Cottbus
- SCHÖPKE, R.* (1987): PWT Bericht Hauswasserversorgung Typ Spreewald; Dokumentation 1987; Bericht Prowa Cottbus
- SCHÖPKE, R. (2002): Untersuchungen zum Einsatz von Seereaktions- / Seekolmationswänden in sauren Tagebaurestseen mit ausgewählten Alkalisierungsmitteln im Seeböschungs- / Seebodenbereich; BTU Cottbus LS Wassertechnik, Zuarbeit für eta-AG
- SCHÖPKE, R. *(2002a): Elution von Kippensanden in der Fluidzirkulationsanlage -Versuchsauswertungen
- SCHÖPKE, R.* (2013): Protokoll der Analysenauswertung zu /G398/-RW Altdöbern mit Simulationsrechnungen der AMD-Migration durch GWL; internes Auswertungsprotokoll
- SCHÖPKE, R.* (2014): Maßnahmen zur Minimierung der Eisenhydroxid- und Sulfatbelastung; Symposium Spreeverckerung, 25. Februar, BTU Cottbus
- SCHÖPKE, R.* (2014a): Auswerteprotokoll zur Modellierung Invasion von Wasser in Grundwasserleiter, Invasionsprotokoll; <D:\Lausitz\BrauneSpree\Modelle\Invasionsprkl.doc>
- SCHÖPKE, R.* (2018): Maßnahmen gegen die Kippenversauerung in Bergbaufolgelandschaften der Braunkohle. Entwurf für den wissenschaftlicher Abschlussbericht der Behälterversuche
- SCHÖPKE, R.* (2020): Eisenoxidationskinetik, Entwurfsfassung
- SCHÖPKE, R. (2020a): Bearbeitungsprotokoll für die Beschaffenheitsentwicklungen um Burghammer
- SCHÖPKE, R.; PREUß, V.; THÜRMER, K.* (2012): Bericht: On-site-Versuche zur technischen Anwendung biologischer Sulfatreduzierungsprozesse; Wissenschaftliches Consulting; Zuarbeit für Bioplanta GmbH, Leipzig; im Auftrag der LMBV
- SCHÜTZE, E.; WÜRKE, M.* (2017): Filterversuche zur Sideritfällung; Studienprojekt, BTU Cottbus-Senftenberg, LS Wassertechnik
- YUNHAO TIAN* (2017): Studies of Acid Mine Drainages and treatment of sulfate reduction by SRB; Studentenaustausch mit China, Praktikum mit Bachelor thesis, Matr. No. 3645321
- UHLMANN, W.; LINDIG, Y.; SEILER, D.; PREUß, V.; SCHÖPKE, R.* (2015): Maßnahmen gegen die Kippenwasserversauerung in Bergbaufolgelandschaften der Braunkohle. Teil 2: Abschlussbericht zu den Behälterversuchen; Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann und BTU Cottbus-Senftenberg für das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie & die Vattenfall Europe Mining AG
- UHLMANN, W.; SEILER, D.HIEKEL, R.* (2013): Maßnahmen gegen die Kippenversauerung in Bergbaufolgelandschaften der Braunkohle; Geochemische Erkundung ausgewählter Deckgebirgsschichten im Tagebau Nohken als Ausgangssubstrat für Behälterversuche; IWB 22/11 für das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie & die Vattenfall Europe Mining AG; Az. 13-0345.40/53/8 - B 687 vom 23.09.2011
- VORNHOLT, T; SCHÖPKE, R.* (2016): Zehrungsuntersuchungen mit Eisenhydroxidsedimenten, Versuchsprotokoll; ZehrVersuch.doc; D:\Info\Verf_Mod\Sulfred\Zehrg_1
- WISUTEC GmbH* (2006): Laborversuche und Konzeption Aufbau einer großtechnischen Versuchsanlage (Pilotanlage) zur Infiltration von Natriumsulfit in Flutungswasser der Grube Königstein -Ergebnisbericht; im Auftrag der Wismut GmbH; Chemnitz

10.3 Abkürzungen und Symbole

Ab Pkt. 7 werden zusätzlich projektbezogene Größen im Text definiert.

Symbol	Parameter	Einheiten	Gl.
a	Aktivität	mol/L	allg.
AF	Filterfläche (Strömungsquerschnitt)	m ² , dm ²	Tab. 2.6-1
BSB _t	Biochemischen SauerstoffBedarf nach t	mg/LO ₂	Pkt. 2.4.1
BV	Anzahl der durchflossenen Bettvolumen	1	(2.6-5)
c _K	Konzentration reaktiver Partikel (Körner)	1/dm ³	(2.6-99)
c _{kum}	Probemasse bezogener Stoffaustrag	mmol/kg	(3.4-12)
c _r	Feststoffkonzentration der Partikel im Korngerüst	mmol/kg	(2.6-94)
CSB	chemische Sauerstoffbedarf	mg/LO ₂	Pkt. 2.4.1
c _X	Konzentration des Stoffes X	mmol/L	Tab. 2.6-2
d _K	Kugeldurchmesser	mm	Tab. 2.6-2
d _m	Mittlerer Korndurchmesser (klassischer wirksamer Korndurchmesser)	mm	(2.6-22)
d _P	Zylinderporedurchmesser	mm	(2.6-10)
d _r	homogener Korndurchmesser (U=1)	mm	(2.6-98)
d _w	Wirksamer Korndurchmesser (Äquivalenter Kugeldurchmesser)	mm	Tab. 2.6-2
f _L	Umwegfaktor, Tortuosität	1	Pkt. 2.6.1
f _O	Formfaktor	1	(2.6-21)
F	Faradaykonstante	96490 A·s/mol	Tab. 2.7-1
F _O	Oberflächenfunktion	1	(2.6-108)
F _O	Anteil reaktiver Oberfläche bzgl. Anfang	1	(2.6-102)
GWL	Grundwasserleiter, Aquifer		
H	durchgeflossene Wassersäule	m	(2.6-4)
h _f	Filterwiderstand als Druckhöhenverlust	m WS	Tab. 2.6-2
I	Ionenstärke	mol/L	
k _f	hydraulische Durchlässigkeitsbeiwert	m/s, m/h	Tab. 2.6-2
KRT	Anpassungskriterium	1, %	(2.1-3)
L	Schichtlänge	m, dm	Tab. 2.6-1
LFE	elektrische Leitfähigkeitseinheit	µS/dm ²	(3.1-1)
L(1/2)	Halbwertslänge	m	(2.6-93)
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche		
m _{Pr}	Feststoff-(Probe-)masse	kg	Tab. 2.6-2
M _r	Molmasse der reaktiven Partikel	g/mol	(2.6-95)
QTOT	relativer Titer	1	(2.2-14)
n	Anzahl für den Formelumsatz erforderlichen ATP	1	(2.7-12)
n _G	spezifisches Volumen der Porengas (G)	1	(2.6-13)
n _{PG}	Porenvolumen der Poren gas (G)	1	(2.6-13)
NOM	Natural Organic Matter	mg/L C	Pkt. 2.4.1
NP	Neutralisationspotenzial	mmol/L, mmol/kg	(2.2-22)
n _P	spezifisches Porenvolumen, Porosität	1	(2.6-12)
n _{spez,X}	kumulierter Stoffdurchgang von X	mol/m ²	(2.6-27)
n _w	spezifisches Volumen der Porenlösung (Wasser W)	1	Tab. 2.6-2
n _w	Porenvolumen der Porenlösung (Wasser W)	1	Tab. 2.6-2
OF	Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Phase (Scherfläche)	m ² /m ³	(2.6-25)

Symbol	Parameter	Einheiten	G1.
O _{reakt}	reaktive Partikeloberfläche im Korngerüst	m ²	(2.6-96)
O _{Sp}	Spezifische Oberfläche einer Kugelschüttung	m ² /kg	(2.6-24)
O _{spez,r}	spezifische Oberfläche der reaktiven Partikel	m ² /kg	(2.6-97)
pE	negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenaktivität	1	Tab. 2.7-1
PQ _R	Pufferungsquotient	1	(2.2-32)
Puffdiff	Pufferungsdifferenz des Materials	mmol/kg	(3.2-3)
PV	Anzahl der durchflossenen Porenvolumen	1	(2.6-17)
Q _M R	Systemdurchfluss (REV)	L/h	Pkt. 3.4.1
Q _R	Volumenstrom, Durchfluss, Kreislaufstrom (REV)	m ³ /s, m/h	Pkt. 3.4.1
Q _{spez}	spezifischer Durchsatz	L/(kg·d)	(2.6-28)
QTOT	relativer Titer bzw. gebrochener Stöchiometriekoeffizient	1	(2.2-13)
qv	volumenbezogene Kapazität, Beladung mit X	mmol/L	(2.6-67)
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mmol/(L·h)	(2.6-26)
R	ideale Gaskonstante	8,314 J/(mol·K)	Tab. 2.7-1
Re	Reynoldszahl	1	(2.6-32)
R _F	Retardation R _F bzgl. Reaktorleervolumen	1	(2.6-71)
rH ₂	rH ₂ -Wert 8,314	1	(2.7-9)
r ₀	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit	mol/(m ² ·h)	(2.6-84)
SAK _{λ=Eλ}	Spektrale Absorptionskoeffizient bei λ	1/m	(2.4-7)
SI	Sättigungsindex	1	(2.3-11)
t _F	Raumzeit	d, h	(2.6-3)
t _{MR}	Verweilzeit im Mischreaktor (REV)	h	(3.4-2)
t _U	Umlaufzeit (REV)	h	(3.4-4))
t(1/2)	Halbwerts-VWZ	h	(2.6-92)
T	absolute Temperatur	-273,15 °C	K
U	Ungleichförmigkeit	1	(2.6-23)
U _H	Redoxpotenzial	V, mV	Tab. 2.7-1
v _A	Abstandsgeschwindigkeit	m/d, m/h	(2.6-14)
v _f	Filtergeschwindigkeit	m/d, m/h	(2.6-2)
V _{MR}	Mischreaktorvolumen (REV)	L	(3.4-1)
V _P	Porenvolumen	m ³ , dm ³	Tab. 2.6-2
V _{P=VW}	Porenvolumen oder Wasservolumen	m ³ , dm ³	Tab. 2.6-2
V _R	Reaktorvolumen	m ³ , dm ³	(2.6-1)
V _S	Molvolumen	L/mol	(2.6-44)
VTag	Versuchstag im Sickerversuch Pkt. 3.5.3	d	(3.5-1)
VWZ	Verweilzeit	d, h	(2.6-15)
VWZ	Verweilzeit im Filter (REV)	h	(3.4-5)
VWZW	Verweilzeit der Sickerlösung	d, h	(2.6-16)
VZeit	Versuchszeit	h, d	
w(d)	Relativer Siebdurchgang	1, %	Pkt. 2.6.1.2
w _X	Konzentration eines Stoffes in einem Feststoff (Gehalt)	mmol/kg, %	
z	Phasenverhältnis der Filterschüttung	dm ³ /kg	(2.6-19)
ΔG	freie molare Reaktionenthalpie	kJ/mol	(2.7-12)
Δ _{RNP}	Neutralisationspotenzialänderung pro Formelumsatz	1	(2.2-31)
E _{λ=SAK_λ}	Extinktionskoeffizient schichtlängenunabhängig	1/m	(2.4-7)

Griechische Symbole

Symbol	Parameter	Einheiten	Gl.
α	Dissoziationsgrad	1, %	(2.2-4)
α	Teilaustausch[verhältnis] (REV)	1, %	(3.4-3)
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s	(2.6-85)
χ	ATP-Bildungsstöchiometrie	1	(2.7-12)
δ	Grenz- oder Mantelschichtdicke	mm, μm	(2.6-100)
ε_{254}	Aromatizität	$\text{m}^2/\text{mol C}$	(2.4-9)
$\varepsilon_{s\lambda}$	molarer Extinktionskoeffizient der säurebildender Huminsäureeinheit	m^2/mol	(2.4-8)
ε_λ	spezifische molarer Extinktionskoeffizient	m^2/mol	(2.4-8)
$\varepsilon_{\lambda,x}$	Aromatizität der Pseudokomponente X	$\text{m}^2/\text{mol C}$	(2.4-8)
φ	Volumenanteil von Abscheidungen	1	(2.6-45)
η	dynamische Viskosität	$1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}$	Pkt. 2.6.1
λ	Wellenlänge	nm	Pkt. 2.4.4
λ	Zeitkonstante	1/s, 1/d	Pkt. 3.1.3.1
μ	chemisches Potenzial	kJ/mol	(2.3-25)
μ	Wachstumskonstante	1/d	Pkt. 2.7.1.2
v	Stöchiometriekoeffizient	1	allg.
v_C	Anzahl der Kohlenstoffatome je säurebildender Einheit	1	Pkt. 6.5.2
ρ_s	Schüttichte	kg/dm^3	(2.6-11)
ρ_{ss}	Korndichte (Material)	kg/dm^3	Tab. 2.6-2
ρ_{ss}	Feststoff-(Korn-)dichte	kg/dm^3	(2.6-18)
σ	Standardabweichung	Einheit	allg.

10.4 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1-1: Tagebaukippe nach Stilllegung mit aufgehendem Grundwasser und Füllung des sauren Tageausees (links) und Untertagebergbau (rechts). 7
- Abb. 1.3-1: Untersuchungsstandorte im Lausitzer Braunkohlerevier und in Sachsen (links unten).... 9
- Abb. 1.3-2: Links: Lageskizze des Versuchsgebietes Schlabendorf/Nord mit Grundwasserisohypsen (5/1997) und Stromlinien (blau), den Tageauseen (A,B,C,F) und der Lage der Multilevelpegel SGM 1 und SGM2. Rechts: Schematische Darstellung von Tiefenprofilen verschiedener Feststoffparameter (oben) und Isolinien von Beschaffenheitsentwicklung (unten), SCHÖPKE & PIETSCH (1999)..... 10
- Abb. 1.3-3: Links: Verspülung von Aschesuspensionen mit anschließender Infiltration des alkalisch gipsgesättigten Wassers, das im Untergrund nach wenigen 10 Metern bereits neutralisiert war und horizontal durch einen schwach mineralisierten pleistozänen Grundwasserleiter migrierte. Rechts: Längsschnitt der modellierten Verdrängungsfront mit erhöhten Konzentrationen von Eisen(II) und Magnesium nach 20 m Eindringweg des Aschewasserinfiltrates..... 11
- Abb. 1.3-4: Links: Lageskizze mit zu Grundwassermessstellen ausgebauten Erkundungsbohrungen. Rechts: Schematischer Schnitt durch einen Tageausee mit Innenkippe und dem Multilevelpegel B5. 11
- Abb. 1.3-5: Links: Grundwasserbeschaffenheitsuntersuchungen im Umfeld einer Trinkwasseraufbereitung im Einfluss vom Altbergbau (PREUß et al.* 2013). Rechts:

Fließstrecke durch den Kippenpfeiler zwischen dem Scheibe- und Bernsteinsee mit den untersuchten Grundwassermessstellen P6048 und P6012 (PREUß & KOCH 2013).....	12
Abb. 1.3-6: Links Aufbau und rechts vorgesehener Einsatz eines Reaktiven Teppichs.	13
Abb. 1.3-7: Versuchsanlage für Grundwasser mit der Wasserentnahme am Zulauf der Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) Rainitz, den Versuchsanordnungen (rechts oben) und drei von sechs Versuchsfiltern (rechts unten).	13
Abb. 1.3-8: Pilotanlage zur Behandlung von saurem AMD durch eine Passive Reaktive Wand, die in einen mit Kippenmaterial gefüllten Graben installiert ist (Graben-GWL). Darin bilden mehrere mit Kraftwerksasche versetzte Säulen die Reaktive Wand. Fließrichtung ist von rechts nach links.	14
Abb. 1.3-9: Links: Schnitt durch den Fließweg einer Passiven Reaktiven Wand mit alkalischem Material als Schema und rechts Demonstrationsversuch auf dem Skadodamm, SCHÖPKE et al. (2007).....	15
Abb. 1.3-10: Oben: Schwimmende Bioreaktoren. Unten Schema der Technikumsversuchsanlage (links) und Technikumsanlage (rechts).	16
Abb. 1.3-11: Versuchsanlage am Hainer See, bestehend aus drei Horizontalreaktoren und einem nachgeschaltetem Pflanzenbeet zum Abbau überschüssigen Substrates.....	17
Abb. 1.3-12: Links: Längsschnitt durch den Untergrundreaktor am Südanstrom zum Senftenberger See (B5 in Abb. 1.3-4) mit Messeinrichtung B9 und dem Substrateintrag zwischen Förder- und Infiltrationsbrunnen in 6 m Abstand. Rechts: Ansicht in Grundwasserfließrichtung.....	17
Abb. 1.3-13: Sulfatreduzierender Untergrundreaktor im Grundwasser(haupt)strom zwischen den Tagebauseen Skado und Sedlitz (SCHÖPKE et al. 2011a).....	18
Abb. 1.3-14: Unten: Schnitt durch die Grundwasserfließstrecke zwischen dem Zustrom und den Ablauf in einen Altarm der Spree. Darüber: Kartografisches Schema der Breitenausdehnung mit den Förderbrunnen und Infiltrationslanzen, sowie den Grundwassermessstellen in drei Längs- und Querreihen. Der weitgehend unbehandeltes grundwasserführende Bereich ist braun und der sanierungsaktive Bereich grün markiert.	18
Abb. 1.3-15: Links: Anordnung der Fässer mit unterschiedlichen Zuschlägen (Fassversuche). Rechts: Schematischer Schnitt durch einen <i>Versuchsbehälter</i> mit in 4 Lagen verdichteten Materialgemischen.....	19
Abb. 1.3-16: Anordnung der Sickerfässer im Technikum der BTU, deren Bezeichnungen und Zuschlagnstoffe (Siehe auch Abb. 1.3-15).....	20
Abb. 1.3-17: Schema der Horizontalfilteranlage mit den Probenahmestellen (SCHÖPKE & KOCH* 2008), bestehend aus einem 10 m langen u-förmigen Rohr, gefüllt mit Gesteinsbruch aus der Grube Königstein und einem Volumenstrom von 0,3 L/h.....	21
Abb. 1.3-18: Schnitt durch die geflutete und durchmischte Urangrube Schlema-Alberoda mit Kennzeichnung der Grundwasserneubildung, der Temperaturdifferenz zwischen der tiefsten Sohle und dem abfließenden AMD, den Grubengaseinträgen und der Grubenwasserreinigungsanlage GWRA	22
Abb. 1.4-1: Maßnahmekategorien, nach UHLMANN et al. (2010) mit A Quelle, d. h. Pyritverwitterung in Kippen oder Absenkungstrichter, B Barriere an der Quelle, d. h.	

Verhinderung der Ausbreitung, C Transportpfad, d. h. Abstrom durch den Grundwasserleiter zur Vorflut D Barriere zum Schutzgut, d. h. Verhinderung des Schadstofftransports, E end of pipe Behandlung in der Vorflut (Schutzgut).....	23
Abb. 1.4-2: Eingriffsmöglichkeiten in den Versauerungsprozess nach UHLMANN, SEILER & HIEKEL* (2013)	24
Abb. 1.4-3: Verfahren zur Behandlung von bergbauversauerter Grundwasser vor dem Eintritt in die Vorflut. (1) In den Grundwasserstrom injizierte Reagenzien, (2) Reaktive Wand mit abstromigem diffusen Untergrundreaktor.	25
Abb. 2.1-1: Überlagerung von Häufigkeits-Dichtefunktionen aller Sulfatkonzentrationen des Untersuchungsstandortes Ruhlmühle, die mit unterschiedlichen Klasseneinteilungen ermittelt wurden (rote Flächen). Während alle Summenhäufigkeitskurven nahezu übereinander verlaufen, lassen die Dichtefunktionen mindestens vier Gruppierungen erkennen. Die Dichtefunktion aus 60 Klassen wurde an die vier sich überlagernden Gaußfunktionen (graue Flächen F1 bis F4) angepasst (SCHÖPKE et al. 2020).....	28
Abb. 2.2-1: Allgemeine Titrationskurve der Kohlensäure, berechnet für eine Ionenstärke $I \approx 10 \text{ mmol/L}$ bei 10°C bzw. 25°C mit Anteilen [%] der DIC-Species CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Der Carbonatpufferbereich um $\text{pH} = 10,5$ ist unvollständig dargestellt.....	31
Abb. 2.2-2: Ionenbilanz eines anoxischen AMD mit Kennzeichnung der Messwerte von $K_{\text{S}4,3}$ und $K_{\text{B}8,2}$	33
Abb. 2.2-3: Reaktionsorte während der Sickerwasserbildung (links) und dem Grundwasserwiederanstieg (rechts).....	39
Abb. 2.2-4: Stromröhre in einer Bergbaukippe in Richtung Tagebausee mit Stromlinien, Wasserkörpern und Übergangsfronten (SCHÖPKE, PREUß & THÜRMER 2011). Darin die Lamelle saurer Kippengrundwasserneubildung, anoxisch-potenziell saures Kippengrundwasser, zuströmendes gepuffertes Grundwasser und oxisch-saures Tagebauseewasser. Die sich verdrängenden Wasserkörper sind durch Übergangs-(Verdrängungs)fronten getrennt. Unten: Idealisierte Stromröhre als Horizontalfilter...	40
Abb. 2.2-5: Bildung und Migrationspfade von AMD durch Umweltkompartimente: A: Ungesättigtes Kippengebirge mit Pyritverwitterung und Sekundärmineralfällungen. B: Gesättigter Kippengrundwasserleiter mit Übergang in den anoxischen Zustand. C: Übergang von anoxischem Kippengrundwasser in aerobes Tagebauseewasser. D: Infiltration von aerob-saurem Tagebauseewasser in den Grundwasserleiter mit Übergang in den anoxischen Zustand. E: Migration von anoxischem AMD durch einen natürlichen GWL. F: Migration von natürlichem Grundwasser in den Kippengrundwasserleiter. (SCHÖPKE et al. 2016).....	40
Abb. 2.2-6: Aciditäts (-NP)-Sulfat-Diagramm für die Entwicklung von AMD im Grundwasser (anoxisches AMD) durch Sulfidverwitterung und Pufferung (roter und blauer Vektor) und einem angeschlossenen Bergbausee, dessen Beschaffenheit sich aus der Mischung verschiedener Grundwässer ergibt. Zwischen den Grundwasseraciditäten und den Sulfatkonzentrationen lässt sich häufig ein regionaltypischer linearer Zusammenhang erkennen. Die Beschaffenheit des Oberflächenwassers kann durch Verdunstung bzw. Niederschlag (graue Wirkungslinie) oder durch Mischung mit einem Oberflächenwasser (blaue Wirkungslinie) verändert werden.	41
Abb. 2.2-7: Entwicklung eines Kippengrundwassers aus ionenarmen Ausgangswasser (Niederschlag). Links: Kombination säurebildender und puffernder Reaktionsvektoren. Rechts: Übergang zwischen oxischem und anoxischem AMD (SCHÖPKE & PIETSCH 1999).....	42

Abb. 2.2-8:	Links: Idealisiertes Younger-Rees-Diagramm (WOLKERSDORFER 2021) zur Einteilung von Grubenwässern. Die hier betrachteten Wässer gehören zu den chloridarmen Kategorien I und II, die mit dem roten Strich markiert sind. Rechts: Klassifizierung der hier betrachteten AMD im NP-Sulfat-Diagramm mit ihren Bildungsvektoren.	44
Abb. 2.2-9:	Zusammenstellung von Grundwasserbeschaffenheiten (-NP, SO ₄ , pH, PQ, GH/SO ₄) einer Region unter Bergbaueinfluss. Die Hydrogencarbonatpufferung ist jeweils blau unterlegt.	44
Abb. 2.3-1:	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sideritlöslichkeitskonstante mit den Daten aus wateq4f, a = BÉNÉZETH et al. (2009) und b = SUN et al. (2009). Die Gleichgewichtskonstanten schneiden sich um die Referenztemperatur 25 °C, differieren aber bei der Grundwassertemperatur von 10°C bis zu Alog K ≈ 0,03 (SCHÖPKE et al. 2020).	47
Abb. 2.3-2:	Zusammenhang zwischen den Differenzen (pK-pH) und den Quotienten c/cTOT bzw. a/aTOT. Die Funktion gilt auch für (pK-pe).....	48
Abb. 2.4-1:	Zusammenfassung der organischen Pseudokomponenten (Tab. 2.4-3) mit den Vorgängen im Huminsystem in der Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse (SCHÖPKE et al. 2020).	56
Abb. 2.4-2:	Einteilung des DOC-Verlaufes in die Pseudokomponenten Metabolite und NOM im Abstrom wechselnder Substratzugaben für die mikrobielle Sulfatkonzentration an einer Messstelle (SCHÖPKE et al. 2020). Die beiden Pseudokomponenten aus den Randbereichen der Aromatizitäts-Häufigkeitsverteilung definiert ($\varepsilon_{Met} = 6 \text{ m}^2/\text{mol}$ und $\varepsilon_{NOM} = 60 \text{ m}^2/\text{mol}$). Die erhöhten DOC lassen sich auf Substratreste und deren Metabolite zurückführen, während die Grundbelastung mit stoffwechselinternen Huminstoffen (NOM) etwa konstant bleibt. Der leichte Rückgang während hoher Metabolitkonzentrationen beruht auf dem Näherungscharakter der Pseudokomponenteneinteilung.	57
Abb. 2.4-3:	Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes von drei Grundwasserproben des Skadodamms analog Abb. 2.4-1 im Vergleich mit den um 90° gekippt dargestellten Häufigkeitsverteilungen der Aromatizitäten der Oberpegel und des Grundwasserhauptstromes im dortigen Untergrundreaktor (SCHÖPKE et al. 2011a).	58
Abb. 2.5-1:	Zell-Mineral-Assoziationen (Zellen falschfarben orange) nach PERCAK-DENNELL et al. (2017).....	58
Abb. 2.5-2:	Schema der komplexen Zusammensetzung und deren Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenwasser mit Ergänzung organischer Anteile (unten) nach KOSOBUCKI & BUSZEWSKI (2014).	59
Abb. 2.5-3:	Formen von Phasengleichgewichten zwischen Porengel mit einer amorph strukturierten Oberfläche und der Porenlösung. Oben: Beschreibungsansätze. Unten: Übergänge zwischen Phasengrenzfläche und Porenlösung.	60
Abb. 2.5-4:	Postulierte Ladungsverteilungen in Abhängigkeit vom Abstand δ von der Oberfläche. CCM- constant capacitance, DLM-diffuse layer, TLM-triple layer und CD-MUSIC, sowie die DONNAN-Phase. Dabei werden Bereiche mit konstanten Kapazitäten und diffusen Schichten unterschiedlich miteinander kombiniert.	63
Abb. 2.5-5:	Links: Polymere mit Carboxyl-(rot) und Phenyl-(blau) Bindungsstellen (Huminstoffe), sowie Phosphat (grün) und sonstigen (braun) Bindungsstellen an deren Moleküloberfläche. Rechts: Gelaggregat in der freien Lösung mit dem Donnanvolumen für Huminstoffe Gl.(2.5-2).....	63

- Abb. 2.6-1: Dimensionierung eines abwärts betriebenen Filters und einer horizontal durchflossenen Stromröhre (rechts) mit Parametern aus Tab. 2.6-1..... 65
- Abb. 2.6-2: Prozesse bei der Kippenversauerung in der Sickerströmung..... 65
- Abb. 2.6-3: Links: Sieblinien verschiedener körniger Medien mit Partikelgrößenverteilung der abgeschlämmten Feinkornfraktion (UT63). Die Perzentile für die Berechnung der Ungleichförmigkeit sind für die hellblaue Kurve angegeben. Die violette Kornverteilung ist reich an Unterkorn UT. Rechts: Logarithmisch normalverteilte Kornverteilungskurven $w(d)$ für $d_{50} = 1$ mm und verschiedene Ungleichförmigkeiten U. Die für die Berechnung von Korngrößenangaben verwendeten Siebdurchgänge sind gestrichelt markiert..... 67
- Abb. 2.6-4: Oben: Schema des Poresystems und Überführung in eine äquivalente Kugelschüttung (Gasblasen nicht dargestellt). Unten: Überführung in ein Bündel aus Zylinderporen. In eine Pore ist das Geschwindigkeitsprofil der laminaren Strömung eingezeichnet. 68
- Abb. 2.6-5: Durchströmung einer Kugelschüttung mit Mineralneubildungen und -auflösungen mit der Gerüstporosität n_{PG} und den äquivalenten Kugeldurchmessern des Korngerüstes d_G und der Mineraleinlagerung-/auflösungen d_i 73
- Abb. 2.6-6: Sprung- und Dirac-Funktion am Filterzulauf aus der das Verweilzeitverhalten abgeleitet wird (RAUSCH et al. 2002). 76
- Abb. 2.6-7: Calciumkonzentrationsverlauf im Grundwasserabstrom nach mikrobieller Sulfatreduktion (schwarz), über angepasste Sprungfunktionen (nicht eingezeichnet), geglättet (grün gepunktet) und in eine Summe von Rechteckfunktionen (blau) transformiert. Die Versuchszeit wird ab dem Beginn der Maßnahme als VTag [d] angegeben. Die t_i entsprechen dabei dem jeweiligen i-ten Ereigniszeitpunkt, an dem sich die Konzentration in der transformierten Rechteckfunktion um Δc_i sprunghaft ändert. Die Fläche unter der Rechteckfunktion ist hellblau unterlegt und die Zunahme der Calciumkonzentration während der Maßnahme rot interpoliert. Die gelbe Fläche repräsentiert die effektiv aus dem Grundwasserstrom entnommene Calciummenge, SCHÖPKE et al. (2020). 78
- Abb. 2.6-8: Durchströmter Kreislaufreaktor mit Filter als Differenzialreaktor. 80
- Abb. 2.6-9: Links: Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche mit der Oberflächenkonzentration c_s und der Ortskoordinate x. Rechts: zweifaches Diffusionsproblem an einem mikroporösen Adsorptionsmittelkorn. 82
- Abb. 2.6-10: Modellansätze für den Stoffaustausch aus Partikeln, bzw. deren Lösung (FARAJI et al. 2020). 84
- Abb. 2.6-11: Schnitt durch einen als Kugel idealisierten reaktiven Partikel mit dem Anfangsdurchmesser $2r$, der eindringenden Reaktionsschicht als $\delta > 0$ und der Ummantelung als $\delta < 0$, sowie den zugehörigen variierenden Grenzflächen. 85
- Abb. 2.6-12: Schnittdarstellung von Materialkugeln mit gleichen Reaktionsschichtdicken $|\delta|$ 88
- Abb. 2.7-1: In Tab. 2.7-2 zusammengestellte Redoxpotenziale E_H für $pH = 7,0$ mit schwarzen Balken zu $pH = 4,3$ und rot zu $pH = 2,5$. Die grauen Striche kennzeichnen zugeordnete biochemischen E_H (Bio) von KÜMMEL & PAPP (1990). Gelb unterlegt sind Sauerstoff, Wasserstoff und Biomasse als Glucose, sowie blau unterlegt Metalle der Spannungsreihe..... 92

- Abb. 2.7-2: Sich überlappende rH_2 -Bereiche anaerober Prozesse, (KÖHLER & VÖLGEN 1998). 92
- Abb. 2.7-3: Schema der Pyritverwitterung (links) und vereinfachtes Prädominanzdiagramm ($\log O_2(pH)$) dominierender Prozesse (überarbeitet nach SALMON & MALMSTRÖM 2002)..... 94
- Abb. 2.7-4: Links: Anpassung der arctan-Funktion (schwarz, rot-gepunktet angepasst) an zwei Monod-Inhibitionsterme pH_U und pH_O . Rechts: μ_X für $X = \text{Sauerstoff (blau)}$, Nitrat (grün, $c_{O_2} = 0$) und Sulfat (rot, $pH = 7$) in Abhängigkeit derer Konzentration. Die μ_X für $\mu_{NO_3}(c_{O_2} = 10\text{mg/L})$ und $\mu_{SO_4}(pH = 2,5)$ sind gestrichelt und relevante Konzentrationen markiert..... 101
- Abb. 3.1-1: Unterschiedliche Zusammenhänge zwischen der Sulfatkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit im Ablauf der Sickeransätze von UHLMANN et al.* (2015), Pkt. 7.3 und Anlage 3..... 106
- Abb. 3.1-2: Simulierte Titration einer sauren Aluminiumsulfatlösung $c_{Al} = 0,01 \text{ mmol/L}$ ab $pH = 4,5$ mit den Speciesanteilen [%] zwischen Al^{3+} und $Al(OH)_4^-$. Die temporär gefällte Aluminiumhydroxidphase ist blau unterlegt und die Titrationskurve $pH(c_{NaOH})$ mit einer roten Linie dargestellt. Zur Umsetzung des Aluminium(III)-Ions in das Alumination wird $\Delta c_B/c_{Al} = 4$ benötigt. Der breitere Bereich von $\Delta c_B/c_{Al}$ wird durch Wasserstoff- und Hydroxylionen verursacht..... 107
- Abb. 3.1-3: Links: Säure- und Laugeast der schwach gepufferten Probe E601 mit der ersten Ableitung des pH-Wertes nach der Säure/Basezugabe (gepunktet) und mit Kennzeichnung des Hydrogencarbonatpuffers, sowie Titer für $K_{B8,2}$ und $K_{S4,3}$. Rechts: Ableitung des pH-Wertes nach der Säure/Basezugabe (gepunktet) in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Titrationsendpunkte 4,3 und 8,2 stimmen nicht mit den Wendepunkten der Titrationskurve (Maxima des Differenzials) überein, während der Pufferbereich um $pH \approx pK_{HCO_3} = 6,4$ erfasst wird (Pkt. 1.3.6.2 und Pkt. 6.3.1)..... 108
- Abb. 3.1-4: Titrationskurve des Aschewasserzulaufes Q927 zum Filter SKAD03 (Pkt. 6.3.4) mit ihrer (negativen) Steigung (links) und die (negativen, normierten) Steigungen der Titrationskurven von Ascheklarwässern. Der Pufferbereich $pH > 11$ lässt sich nicht erklären. Der Wendepunkt der Titrationskurven liegt um $pH \approx 6$ 108
- Abb. 3.1-5: Eisenbelastete Grundwasserproben vor- und nach der Wasserstoffperoxidzugabe sowie nach der Titration (von links nach rechts)..... 109
- Abb. 3.1-6: Links: Manometrische Zehrungsapparatur (geöffnet). Rechts: Schema der biochemischen Sauerstoffzehrung eines substrat- und ammoniumhaltigen Wassers... 110
- Abb. 3.1-7: Grundwasserprobe im Prozess mikrobieller Sulfatreduktion nach Eisenhydroxidfällung (links) und Sedimentation (rechts)..... 112
- Abb. 3.1-8: Schilfrohrdetritus (rechts unten): Drei normierte Zehrungskurven (links oben), Sauerstoffzehrungskinetik (oben rechts) als Zehrungsgeschwindigkeit [$\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$] in Abhängigkeit von der Zehrung [g/kg], sowie Entwicklung des Redoxverhaltens rH_2 in einem parallel durchgeföhrten Säulenversuch (links unten)..... 113
- Abb. 3.1-9: Zehrungskurven handelsüblicher Substrate als Kohlenstoffquelle für die Abwasserbehandlung (links) und deren Zehrungskinetik (rechts)..... 114
- Abb. 3.2-1: Links: Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert nach der Oxidation für alle Messungen ($n=339$, blau) und für $pH < 4,3$ ($n=310$, rot umkreist), Gl.(3.2-5). Die aus verschiedenen GWL stammenden Ausreißer und die ebenfalls irrelevanten elektrischen Leitfähigkeiten sind gelb unterlegt. Rechts: Zusammenhang

zwischen Gesamt- und Pyritschwefel mit der Acidität nach Oxidation (-NP _{ox}). Die zwei Trendlinien stellen die lockere Korrelation mit dem Gesamtschwefel dar. Damit beschreibt der Oxidationstest orientierend das <i>worst case</i> Szenario.....	119
Abb. 3.2-2: Titrationskurventypen von Kippensanden. Siehe auch Abb. 4.2-4 mit typischen Titrationskurven von Eisenhydroxid- und Carbonatschlämmen.....	120
Abb. 3.2-3: Aufeinanderfolgende Schnelltitrationen einer karbonatfreien Kraftwerksaschesuspension bis pH = 4,0. Langsame Neutralisationsreaktionen führten mehrfach zu wiederansteigenden pH-Werten. Der Hydrogencarbonatpufferbereich ist blau unterlegt.....	120
Abb. 3.2-4: Links: EXCEL- Versuchsprotokoll der Verwitterung eines Materials aus dem Bohrkern B5 am Senftenberger See (Pkt. 1.3.4) in Abhängigkeit von der Versuchszeit [VTag]. pH-Wert rot linke Achse und schwarz elektrische Leitfähigkeit LF, rechte Achse. Rechts: Kurvenschar der logarithmischen LF-Verläufe von pyritarmen und -reichen Grundwasserleiterfeststoffen im Umfeld des Senftenberger Sees (Pkt. 1.3.4).	123
Abb. 3.3-1: Darstellung der Zusammensetzung eines Korngefüiges (Probe P21, SCHÖPKE et al. 2020) nach Ausblenden der kohlenstoffhaltigen Matrix (links) und anschließend der Ausblendung von Sauerstoff (mitte) und Silizium (rechts).	124
Abb. 3.3-2: <i>Imagtool</i> - Histogramme der Schnittbilder P0(102,8 NHN, a, schwarz) und P2.1(101 m NHN, b, blau). Bei a lassen sich über Threshold a Partikel- und Hohlraum voneinander trennen. Für b sind die in ausgewerteten Helligkeitsbereiche b1 bis b4 blau gepunktet markiert, Tab. 3.3-3 (SCHÖPKE et al. 2020).	126
Abb. 3.4-1: Oben links: Schema der REV-Fluidzirkulationsanlage: Probenbehälter (1), Schlauchpumpe (2), Flaschen für Lösungsproben (3), Messkomplex zur Bestimmung von pH-Wert, Redoxpotential und elektrischer Leitfähigkeit (4), Magnetventile (5) und Zeitschalter (6) für einen halbautomatischen Wechsel der im Kreislauf befindlichen Lösung, Computer (7) zur Datenerfassung in Zeitabständen ab 1 Minute, thermostatisierter Raum (8). Oben rechts: Volumen- und Volumenstrombilanz. Unten: Verfahrensschema mit Legende.....	127
Abb. 3.4-2: Betriebsarten der REV-Fluidzirkulationsanlage: a Füllung, b diskontinuierlicher Teilaustausch (durchströmter Kreislaufreaktor oder Differenzialfilter), c Kreislauf, d kontinuierlicher Teilaustausch und e Kreislauf mit äußerem Behälter.	128
Abb. 3.4-3: Leitfähigkeits- und pH-Wert-Verläufe nach der Füllung des Probenbehälters am Beispiel von Versuchen mit Materialien aus dem Schlabendorfer Raum, Pkt. 1.3.2... 129	
Abb. 3.4-4: Ablauf der Elution eines schwachbelasteten Kippensandes der Innenkippe Niemtsch (Senftenberger See, BM001, Pkt. 1.3.4) mit deionisiertem Wasser und Kennzeichnung der Betriebsarten (Abb. 3.4-2-c, -d), sowie der entnommenen Proben und einer Störung (Panne) durch Luftzutritt. Der Beginn ist mit >x%, eine Sammelprobe mit X####, das Ende eines Teilaustausches mit X### und der damit verbundene Versuchsabschluss mit X### markiert.....	131
Abb. 3.4-5: Phasen eines diskontinuierlichen Elutionsschrittes. (1 Innenkreislauf, 2 Einnischen im Teilaustausch, 3 Gleichgewichtseinstellung im Außenkreislauf, 4 Wechsel der Elutionslösung).....	132
Abb. 3.5-1: Pyritverwitterungsuntersuchung nach PIEHLER & WISOTZKY (1995).....	135
Abb. 3.5-2: Feuchtzellensystem von GONZÁLEZ SANDOVAL* (2006).....	136

- Abb. 3.5-3: Versuchsanordnung mit Proben aus der Kippe Schlabendorf/N und Ansicht. Die Verdunstung einer offenen Wasserfläche wurde an dem nebenstehenden Messzylinder verfolgt (SCHÖPKE 1999 und DGFZ/BTUC 2000). 137
- Abb. 3.5-4: Links: Kumulierte Wasserzugaben und Sickerwassermengen (gestrichelt) der Sickersäulenversuche SNS_* von SCHÖPKE (1999) mit Bohrkernen aus der Kippe Schlabendorf/N (Pkt. 1.3.2). Die Verdunstungsverluste kennzeichnet jeweils ein Pfeil. Rechts: Aufsättigung der Fassversuche mit Nochtener Abraum bis zum stabilen Durchfluss und anschließende Sättigung mit aufsteigendem Wasser (Pkt. 1.3.8). 137
- Abb. 3.5-5: Schema der Lysimeter zur Untersuchung der Pyritoxidation in der ungesättigten Bodenzone. Links nach ZIMMER et al. (2005). Rechts nach Pkt. 7 138
- Abb. 3.5-6: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Sulfatkonzentration im Säulenablauf als Funktion der Zeit sowie Vergleich zwischen gemessener und berechneter Sulfatfracht (ZIMMER et al. 2005) 138
- Abb. 3.5-7: Links: Verlauf der Ablaufkonzentration bei einem aus Sickerphase und gesättigter Ausspülphase (Strömungsumkehr) kombiniertem Versuchsbetrieb (Pkt. 1.3.8 und Pkt. 7.3). Die Füllung des vorher luftgefüllten Porenraumes erscheint als *Aufsättigungslücke* mit einer sprunghaften Änderung der Wasserbeschaffenheit. Die in Rechteckfunktionen transformierten Konzentrationssprünge sind rot und grau unterlegt. Die Fläche unter der Funktion gibt die ausgetragene Stoffmenge an. Rechts: Kumulierte Austräge von Sickerversuchen mit bereits versauertem, verwitterndem und schwachbelastetem Material, Pkt. 1.3.2 139
- Abb. 3.5-8: Schema der Säulenfilterversuchsanlage (links) mit Außenansicht der Versuchsanordnung (mitte) und Blick in den thermostatisierten Raum mit den Filtersäulen Q und R (rechts). 140
- Abb. 4.2-1: Spannbreiten der Beschaffenheitsparameter für die Schlammgruppen I bis III, Tab. 4.2-2 143
- Abb. 4.2-2: Lichtmikroskopische Ansichten gealterter und getrockneter Schlammproben aus dem Tagebausee Spreetal/NO (Gruppe III) aus 36 m, 38 m, 40 m Tiefe (zunehmendem Alter entsprechend), und darunter Zusammensetzung der Probe aus 36 m. (GRÖSCHKE 2007, Abb. 66). 143
- Abb. 4.2-3: Elektronenmikroskopischer Schnitt einer Schlammprobe. In der mikrokristallinen Ferrihydrit/Goethit-Gelmatrix (1) sind eingebettet: Ca-Al-Silikate (2), Calcitkörper (3) und Silikatkerne mit eisenreicher Organik (4) und calcitreicher Kruste (5), sowie mikrokristalline Phasengemische aus Eisenhydroxiden, Calcit, Alumosilikaten und einem Ilmenitpartikel (6, 7, 8) (nach GRÖSCHKE 2007). 144
- Abb. 4.2-4: Schematische Titrationskurven von Eisenhydroxidmischschlämmen zwischen reinem Eisenhydroxid-(a) und reinem Carbonatschlamm (e). Schema nach GRÖSCHKE (2007). 144
- Abb. 4.2-5: Berechnete Gleichgewichtseisen(III)konzentrationen mit Eisenhydroxidmodifikationen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der durch die unterschiedlichen Löslichkeiten gebildete Bereich ist braun unterlegt, Tab. 4.2-3. Hematit kommt in Eisenschlämmen praktisch nicht vor. 145
- Abb. 4.3-1: Zehrungsverhalten von drei ausgewählten eisen(III)hydroxidreichen Sedimenten aus der Fließgewässerberäumung in der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft. Links: Zehrungsverlauf. Rechts: Zehrungsgeschwindigkeit. 149

-
- Abb. 4.3-2: Oben links: Sulfitspecies in Abhängigkeit vom pH-Wert in deionisiertem (blau) und gipsgesättigtem Wasser (rot gepunktet). Rechts $Q_{TOT,X}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert X = Sulfit und Sulfat. Unten: Reaktionsvektoren im -NP-SO₄-Diagramm von Sulfit in AMD..... 152
- Abb. 4.4-1: Schnitt durch einen Pyritframboide mit einer dünnen (30–50 nm), mikrobiell verursachten Beschichtung aus amorphen Fe(III)-Oxiden (PERCAK-DENNETT et al. 2017)..... 153
- Abb. 4.5-1: Prüfungsalgorithmus für zehrende Substrate nach GAST* et al. (2007). 155
- Abb. 5.1-1: Schichtung und Heterogenitäten in Tiefenprofilen. Links: Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2007). Rechts: Untergrundreaktor zur Sulfatreduktion Ruhlmühle. Die eingekreisten schwarzen Sulfidniederschläge markieren heterogene Reaktionsbereiche (SCHÖPKE et al. 2020)..... 156
- Abb. 5.1-2: Schnitte durch ungesättigtes Kippensediment der Spreetal/NO mit Kittsubstanzzaggleraten zwischen den gerüstbildenden Körnern (PREUß* et al. 2000)..... 156
- Abb. 5.1-3: Schnitt durch ein Korngefüge (oben links), umrahmt mit verkleinerten elementspezifischen Aufnahmen. Aluminium- und Kaliumreiche Partikel sind durch Striche markiert. Neben dem Quarzgrundgerüst (Si, links unten) sind Alumosilikate (Al, rechts oben) und Kalifeldspäte (K, rechts mitte) zu erkennen. Eisen, Schwefel und Calcium sind ohne erkennbare Strukturen über die Schnittfläche verteilt. In der kontrastierten Darstellung (unten, mitte) ist die Struktur der Phasengrenzflächen zu erkennen. 157
- Abb. 5.1-4: Schnitte durch das durchflossene Korngerüst des Kippengrundwasserleiters Skadodamm. Links: Markierte Feinkorncluster (Pseudopartikel). Rechts: Liegendstauer (Geschiebemergel), dessen Poresystem mit Feinkorn, das auch die Pseudopartikel links bildet, ausgefüllt ist (SCHÖPKE et al. 2011a)..... 158
- Abb. 5.1-5: Kippensandgemisch aus dem durchflossenen GWL des Skadodamms (Anschliff, SB2_17,5m) in verschiedenen Vergrößerungen. Im Korngefüge befinden Feinkorncluster aus verkippten Mergelklümpchen, bestehen aus Alumosilikaten und Tonmineralen. Links unten: Durch Auszählung ermittelte Korngrößenverteilungen des abgeschlämmten Feinkornanteils..... 158
- Abb. 5.1-6: Profil durch den Kornzwischenraum (C, O ausgeblendet) mit deren Elementgehalten (Atom-%). Nichtsulfidisch gebundenes Eisen ist links mit Titan vergesellschaftet (Ilmenit). Gleiche Anteile von Calcium und Schwefel lassen sich als Gips interpretieren. Die Chlorspuren stammen aus dem Einbettungsharz. Das Aluminium und Magnesium lassen sich zusammen mit nicht gipsgebundenem Calcium und Silizium als Alumosilikate (Tonminerale und Feldspäte) interpretieren. Der Schwefel liegt wahrscheinlich in Form von FeS_{1,9-2,5} vor. Die rechte Achse gibt nur den Siliziumanteil an (SCHÖPKE et al. 2020). 159
- Abb. 5.1-7: Oben links: Schnitt durch einen pleistozänen GWL. Oben rechts und unten: Streuproben mit der Zusammensetzung einer Partikeloberfläche mit deren Zusammensetzung. Auf Oberflächen von Streuproben lässt sich auch der Kohlenstoffanteil bestimmen (SCHÖPKE et al. 2020)..... 160
- Abb. 5.1-8: Verschiedene Vergrößerungen von Pyritkonkretionen in quartären Sedimenten der Ruhlmühle. In den Streuproben werden organische und anorganische Oberflächenbelegungen sichtbar. Der wahrscheinlich das gesamte Poresystem auskleidende Biofilm ist präparationsbedingt nicht zu erkennen. Unten rechts:

- Kornverteilungen des Grundwasserleiters Ruhlmühle. Der durchflossene, als Hauptstrom bezeichnete Grundwasserleiter liegt in einem engen Kornbereich, der sich von geringdurchlässigeren Schichten (Schluffband,) deutlich unterscheidet (SCHÖPKE et al. 2020) 160
- Abb. 5.1-9: Oben: Schnitte durch das Korngefüge des eluierten Materials von K4 (Asche) und rechts Kennzeichnung der Oberflächenbeläge aus Alumosilikaten (grau) auf der Quarzkornmatrix (rot). Unten: Identifizierung von Mineralen (links). In organischem Material eingebetteter Pyritrest (weiß) neben einem Zirkon im Schnitt von K5-3 (rechts) 162
- Abb. 5.1-10: Phasengrenzfläche (Schnitt), die sich bei der Neutralisation von aerob-saurem AMD an einem Calcitkorn bildete (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012) 164
- Abb. 5.1-11: Korngefüge aus Kippensand mit 1,25 % Dolomitpulver (*Füller*) nach Durchströmung mit saurem Tagebauseewasser (Pkt. 1.3.6.1). Die untersuchte Probe stammt aus dem gekennzeichneten Bereich im Ausschnitt links oben. Linke Seite: Schnitte durch das versinterte Korngefüge. Rechte Seite: Streuproben mit Partikelabscheidungen. Das mineralische Porengel enthält 6,7 Atom-% Aluminium, 11 Atom-% Silizium und 4 Atom-% Eisen bei 76 Atom-% Sauerstoff, was auf Tonminerale und Eisenhydroxide schließen lässt. Reste des eingeschlossenen Dolomitpulvers wurden nicht gefunden (SCHÖPKE* 2002) 164
- Abb. 5.1-12: Ausschnitt links oben: Eisenabscheidender Bereich zwischen Dolomit und Sandkörnern (Pkt. 1.3.6.1). Oben: Schnitte. Die Dolomitkörner im Zentrum der Bilder sind von mindestens zwei Minerallagen umhüllt. Zwischen Dolomit und der grauen Schicht liegt ein Spalt, der sich möglicherweise erst bei der Präparation (Trocknung) gebildet hat. Unten: Streuprobe mit Trockenrissen. Die kleineren sehr hellen Körner bestehen aus Feldspat und gehören zum Kippensand (SCHÖPKE* 2002) 165
- Abb. 5.1-13: Ausschnitt links oben: Mit saurem Tagebauseewasser durchflossene Dolomitfilterschicht (0-2 mm). Schnitte durch das Korngefüge in verschiedenen Vergrößerungen. Das Korngerüst besteht aus Dolomit. Die filigrane und amorphe Struktur zwischen den Körnern aus Eisenhydroxid umhüllten wahrscheinlich eingeschlossene Gasblasen (SCHÖPKE* 2002) 165
- Abb. 5.2-1: Tiefenprofile von pH-Werten, elektrischen Leitfähigkeiten, Schwefelgehalten und Neutralisationspotenzialen verschiedener Versauerungstests (schwarz Grundwasser, blau Orientierungsbatchversuch-2h, rot Oxidationstest-ox, rosa Langzeitverwitterungsversuch-Lz) der Kippe Sedlitz (KOCH et al. 2006) 166
- Abb. 5.2-2: Tiefenprofile von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit der Orientierungsbatchversuche (blau) der Messstelle SGM2 am bereits bergbaubeeinflussten Zustrom zur Kippe Schlabendorf/N. Der Oxidationstest war noch nicht entwickelt. Dafür sind die end-pH-Werte der Langzeitverwitterung (Lz, rosa) und die Grundwassermesswerte (schwarz) eingezeichnet. Mit drei Bohrkernen aus den eingezeichneten Tiefen wurden Sickersäulenversuche durchgeführt und deren Aciditätsaustausch (-NP) daneben notiert, Anlage 3 167
- Abb. 5.2-3: Oben: Tiefenprofile der pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeiten im Orientierungsbatchversuch (pH-2h, LF-2h) und dem Oxidationstest (pH-ox, LF-ox logarithmisch), sowie der säurebildenden Stoffe (-NP_{ox}; links unten). Der Grundwasserstand ist strichpunktiert braun und der ehemalige Grundwasserstand im Absenkungstrichter strichpunktiert rot eingezeichnet, sowie die Lage des Schluffbandes. Unten rechts: logarithmische Häufigkeitsverteilung der säurebildenden Stoffe (-NP_{ox}) des GWL an der Ruhlmühle. Die nichtversauerten Anteile aus dem ungesättigten Sickerbereich sind unterrepräsentiert 169

- Abb. 5.3-1: Beschaffenheits-Tiefenprofile des Kippengrundwassers der Kippe Schlabendorf/N (SGM1). Ab ca. 20 m u. G. ist dieses trotz hoher Eisen- und Aluminiumkonzentrationen bereits hydrogencarbonatgepuffert. Die rot gepunktete Acidität (-NP) ist im säurebildenden Bereich rot und im puffernden Bereich blau unterlegt. 170
- Abb. 5.3-2: Grundwasserbeschaffenheitsentwicklung (NP, LF, pH) an der Messstelle SGM1-Schlabendorf/Nord zwischen dem 25.04.1996 und dem 03.06.2004 (VTag = 2961) bei aufsteigendem Grundwasser. Den Tiefenprofilen der Orientierungsbatchtests mit Materialien der Erkundungsbohrung (links) lassen sich entsprechende Beschaffenheitslamellen zuordnen. 170
- Abb. 5.3-3: Verhältnisse im Grundwasseranstrom zur Spree an der Ruhlmühle (Pkt.1.3.7.6) mit den Reaktionsvektoren für Pyritverwitterung und Pufferung. Die Acidität wird von eluierten Pyritverwitterungsprodukten aus dem ehemaligen Absenkungstrichter (rote Kreise) gebildet. Die Grundwasserneubildung (gelb unterlegt) ist davon weniger betroffen, mischt sich aber teilweise mit dem aciden Zustrom. Die Grundwässer ordnen sich an der Geraden des Genesemodells an (links unten). 172
- Abb. 5.3-4: Verhältnisse im Grundwasser des Kippenfeilers Skadodamm. Diese wird von zunächst noch pH-saurem Wasser des Tagebaus Skado (Pkt. 1.3.7.5) durchströmt. Die Reduktion zu anoxischem Kippengrundwasser erhöht den pH-Wert. Im liegenden Geschiebemergel ist pufferndes AMD (blau unterlegt) eingeschlossen, welches sich in die Gerade des Genesemodells einordnet (links unten). Auch hier ist die Grundwasserneubildung relativ schwach belastet (gelb). 172
- Abb. 5.3-5: Oben: Entwicklungsvektoren der Eisen- und Hydrogencarbonatkonzentrationen ($K_{S4,3}$) in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration und ohne Messstellenzuordnung. Unten: Beschaffenheitsdaten im Genesemodell (SCHÖPKE* 2013). 173
- Abb. 5.3-6: Systematik von Sicker- und Grubenwässern der gefluteten Urangrube Schlema-Alberoda der Wismut GmbH (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012a). Der gegenüber Chlorid wesentlich höhere Natriumanteil schließt saline Einflüsse weitgehend aus und verweist auf die Verwitterung von Natriumfeldspäten. Typ S = Sickerwasser bzw. Grundwasserneubildung, Typ I = verdünnte und Typ G extreme Grubenwässer. 174
- Abb. 5.3-7: Vergleich von Acidität und Sulfatkonzentration von frühen Tagebauseen (1995 bis 2004, Kreise) mit angrenzenden Grundwässern (Dreiecke) aus diesem Zeitraum. Der Bergbaueinfluss ist rot und der Bereich natürlicher Grundwässer blau unterlegt. 174
- Abb. 5.3-8: Verhältnisse in frühen Lausitzer bergbaubeeinflussten Seen. Oben: Unterschiedliche lineare Korrelationen zwischen der Acidität und der Sulfatkonzentration (links). Exponentielle Tendenz des negativen Neutralisationspotenzials in Abhängigkeit vom pH-Wert (rechts). Die mit Weichwasserseen bezeichneten pH-neutralen bis alkalischen Analysen bestätigen den anfänglichen gut gepufferten Zustrom von Verdrängungsfronten (Pkt. 2.2.3.5 und Pkt. 8.6.3.2) in Verbindung mit biologischer Aktivität. Unten: Einordnung in das Genesemodell. Über die mit Pfeilen gekennzeichneten im Kippengebirge verbliebenen Gipsausfällungen lassen sich am Beispiel des Tagebaus Skado einige Abweichungen vom Genesemodell erklären. 175
- Abb. 5.3-9: Häufigkeitsverteilungen der Aromatizität ε [m^2/mol], Pkt. 2.1.2. Oben: Lausitzer Trinkwasserraffinerien und bergbaubeeinflusster Grundwasserzustrom an der Ruhlmühle. Unten: Aus Tagebauseewasser entstandenes Kippengrundwasser des Skadodamms. Dabei enthält das obere, wahrscheinlich eisenhydroxidlösende Grundwasser (Oberpegel) eine Huminfraktion mit hoher mittlerer Aromatizität $\varepsilon \approx 73 m^2/mol$ 179

Abb. 5.4-1:	Häufigkeitsverteilung der SI_{Siderite} von Grundwässern im Umfeld (Region) der Versuchsanlage Ruhlmühle. Die 849 Messwerte wurden in 25 bzw. 40 Klassen eingeteilt und deren Häufigkeitsverteilungen derart übereinander gelegt, dass deren Überlagerung einen tieferen Farbton annimmt. Die nicht sideritbestimmten Häufigkeiten im stark Ungesättigten sind als <i>nonsense vergittert</i> . Die gesamte Verteilung wurde durch drei Gauß-Verteilungen (grau im Hintergrund mit Standardabweichungen, Summe rot) angepasst. Die beschaffenheitsbestimmende Sättigungsverteilung weist eine nur etwas größere Standardabweichung ($\pm\sigma_{\text{gesättigt}}$) als der kalkulierte Analysenfehler ($\pm\sigma_{\text{Analysenfehler}}$) auf	181
Abb. 5.4-2:	Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigungsindices für AMD beeinflusste Grundwässer und ein Sickerwasser (GW-Strom zwischen Scheibe und Burghammer P6048, P6012). σ bezeichnet die aus Analysenfehlern zusammengestellte Standardabweichung der Berechnung.	182
Abb. 5.4-3:	Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigung von Grubenwässern. Alle im untersättigten Bereich liegenden Verteilungen brechen um $SI = -0,2$ ab.	183
Abb. 5.4-4:	Verteilung der Sättigungsindices von Barit in gefluteten Urangruben.	183
Abb. 5.4-5:	SI -Verteilungen des amorphen Siliziumdioxides $SiO_2(a)$ von AMD-beeinflussten Grund- und Sickerwässern (Kippeneluat) mit Kennzeichnung der ΔSI für die Minerale der Tab. 5.4-3.....	184
Abb. 5.4-6:	Sättigungsindexverteilungen des amorphen Siliziumdioxides $SiO_2(a)$ von Grubenwässern in drei gefluteten Uranbergwerken der Wismut GmbH.	185
Abb. 5.4-7:	Sättigungsindexverteilungen des amorphen Aluminiumhydroxides $Al(OH)_3(a)$ von AMD-beeinflussten Grund- und Sickerwässern (Kippeneluat).	185
Abb. 5.4-8:	Häufigkeitsverteilungen der Sättigungsindices von Alunit ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) in den statistisch bewerteten Wasseranalysen.....	186
Abb. 5.4-9:	Häufigkeitsverteilungen der SI des Speicherminerals Jurbanit ($AlOHSO_4$). Eine durch die geschweifte Klammer gekennzeichnete Häufung um $SI = 0,0 - 0,3$ im Kippeneluat und AMD-beeinflussten Grundwässern weist auf einen möglichen bereichsweisen Einfluss auf die Wasserbeschaffenheit hin.	186
Abb. 5.4-10:	Verteilungen der Illitsättigungen (SI) in den sulfatreduzierenden Untergrundreaktoren der Ruhlmühle und des Skadodamms.....	186
Abb. 5.4-11:	Übereinandergelegte Häufigkeitsverteilungen der Siderit-SI der bewerteten Wasserkörper. (Unplausibler, d.h. ungesättigter Bereich ist vergittert.)	187
Abb. 5.4-12:	Oben: SI -Verteilungen von Ankerit in Lausitzer Trinkwasserfassungen, davon Fassung Altdöbern gesondert. Unten: Häufigkeitsverteilung in der Region Ruhlmühle mit Detailauswertung.	189
Abb. 5.4-13:	Angepasste Häufigkeitsverteilung der Ankerit-SI, bei der die Häufungen ΔSI_4 und ΔSI_5 im Gleichgewichtsbereich liegen könnten.	189
Abb. 5.4-14:	Verteilung der Sättigungsindices von $FeS(ppt)$ in den Untergrundreaktoren der Ruhlmühle und des Skadodamms. Die Sättigungen der mit gleicher Stöchiometrie ausfallenden Minerale sind bezüglich $FeS(ppt)$ mit Pfeilen markiert.	191

- Abb. 5.5-1: Zusammenhänge zwischen verschiedenen aus Kornverteilungskurven berechneten k_f -Werten und Messungen an ausgestochenen Proben. Die Gleichheit mit den anderen berechneten Werten markiert die strichpunktiertere Gerade. Links: Vergleich in Abhängigkeit des für $n_{PG} = 0,33$ berechneten k_f -Wertes $k_f(0,33)$, Gl.(2.6-35). Die blassblaue strichpunktiertere Gerade kennzeichnet dabei $n_{PG} = 0,25$. Die extremen Abweichungen durch Feinkornablagerungen sind grau unterlegt. Rechts: Vergleich in Abhängigkeit des unter Berücksichtigung des Feinkornanteils berechneten k_f -Wertes $k_f(UT)$, Gl. (2.6-50). Die nach Kaubisch für $U > 5$ und $U > 4$ berechneten k_f -Werte sind farbig unterlegt 192
- Abb. 5.5-2: Oben links: Tiefenprofile des nach dem Demonstrationsversuch in der Erkundungsbohrung P41 gemessenen Gesamtschwefel (schwarz) und dem aus dem NP_{ox} berechneten abgeschiedenen Sulfidschwefel (rot). Oben rechts: Die aus den Siebungen berechneten k_f -Werte (schwarz) und den mit kalkulierter Porenraumbelegung (rot). Unten: Zusammenhang zwischen Porenraumbelegung φ und dem k_f -Wert für verschiedene Partikeldurchmesser der Fällungsprodukte. Die grüne Linie kennzeichnet die maximale Porenraumbelegung bis zum Ende des Versuchsbetriebes. Die nicht permeabilitätswirksamen Partikelgrößen $d_p = 0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ sind zum Vergleich mit eingezeichnet 194
- Abb. 6.1-1: Linke Seite: Verläufe von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit von zwei Langzeitverwitterungsversuchen. Rechte Seite: Bestimmung der Kinetik erster Ordnung bezüglich der übertragenen Sulfatkonzentration. Mit Annäherung an den Endzustand wird die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend unsicherer bestimmt. Der folglich von der Auswertung ausgeblendete Abschnitt ist rot markiert (rechts unten). Die Regressionsgeraden Gl.(6.1-1) sind blassblau und die nachgerechneten Reaktionsgeschwindigkeiten als gelbe Kreise mit blauen Verbindungslien dargestellt. Das grüne Kreuz markiert die geschätzte maximale Sulfidschwefelkonzentration, die vom Nullpunkt der Regressionsgeraden abweichen kann. (Daten aus KOCH et al. 2006). Bis SCHÖPKE (2018) wurden keine Vergleichsansätze mitgeführt, worauf einige unplausible Schwankungen der Messwerte zurückgeführt werden, Anlage 3 196
- Abb. 6.1-2: Pyritversauerungskinetiken erster Ordnung in Abhängigkeit vom anfangs pH-Wert pH_0 (links) und dem mittleren pH-Wert pH_m (rechts). a) Schlabendorf/N und Meuro, SCHÖPKE (1999) und b) GWL um den Senftenberger See, DGFZ/BTUC (2000) und KOCH et al. (2006). Die strichpunktuierten Trendlinien beschreiben eine qualitative Tendenz 196
- Abb. 6.1-3: Zusammenhänge zwischen dem Oxidationstest (pH_{ox} , LF_{ox}) und dem Langzeitverwitterungsversuch (pH_{LZ} , LF_{LZ} , $-NP_{LZ}$). Gepufferte Materialien wurden nicht betrachtet (oben rechts blau unterlegt). Die mit alkalisierenden Zuschlägen versetzten Proben (Pkt. 1.3.8) sind rot ausgewiesen. Die Koeffizienten der gestrichelt eingezeichneten linearen Regressionen Gl.(2.1-1) enthält die Tabelle rechts unten. Die un behandelten sind als *nat.* bezeichnet 197
- Abb. 6.1-4: Oben: Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf der hochbelasteten Probe R0 aus dem Tagebau Norden (Doppelbestimmung, Pkt. 1.3.8) in Sulfatäquivalenten mit der angepassten Reaktionskinetik Gl.(6.1-7) und den umgerechneten Messwerten als rot umrandete gelbe Kreise. Die nicht für die Anpassung verwendeten Zeitintervalle sind abgedeckt. Unten: Die Verläufe von Sulfatäquivalenten und pH-Wert dieses Materials. Das rote Rechteck kennzeichnet oben den von der ersten Reaktionsordnung abweichenden Abschnitt mit Verweisen auf die Sulfat- und pH-Verläufe (unten), die ebenfalls mit einem roten Rechteck markiert sind 198
- Abb. 6.1-5: Anpassung der Pyritoxidationsgeschwindigkeit (als Äquivalente der elektrischen Leitfähigkeit) eines Abraummaterials aus dem Tagebau Norden (Pkt. 1.3.8 und Pkt. 7.3) an *linear* Gl.(6.1-1) und *Polynom 2* Gl.(6.1-7). Der statistisch unsichere

Bereich um $r \approx 0$ (rot) wird bei der Anpassung ausgeblendet. Die maximale elektrische Leitfähigkeit kennzeichnet das grüne "+"	199
Abb. 6.1-6: Einfluss der Oberflächen/Volumen-Beziehung $F_0(c_t/c_0)$ Gl.(2.6-102) und Tab. 2.6-5 auf die Reaktionsgeschwindigkeit (auf 100 normiert). Davor sind Versuchsergebnisse (blau gepunktet) mit der approximierten Funktion (violette Kurve mit berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten, rot umrandete gelbe Punkte) nichtmaßstäblich eingezeichnet.	200
Abb. 6.2-1: Diskontinuierliche Elution des hochbelasteten Kippenmaterials (GRB2) mit etwa 350 mmol/kg (1,1 % S) wasserlöslichem Sulfat (SCHÖPKE 1999).....	201
Abb. 6.2-2: Verläufe von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit bei der Elution des Kippensandes einer Profilgrube Schlabendorf/Nord in der REV-Fluidzirkulationsanlage (Parallelversuche SN001 bis SN004). Der Teilaustausch α ist mit dem Faktor 10 der pH-Skala als graue Flächen zugeordnet.	202
Abb. 6.2-3: Vergleich der Elution einer relativ schwach beladenen gestörten (gepunktet) mit der ungestörten Probe (durchgezogen) aus der gleichen Schicht und anschließender Natronlaugetitation.	203
Abb. 6.2-4: Tiefenhorizonte von Kippensanden denen entsprechend ihrer Genese charakteristische Beschaffenheitskategorien zugeordnet werden können, Pkt. 3.4.2.....	203
Abb. 6.2-5: Zusammenhang zwischen den Beladungen der untersuchten Materialien mit Acidität (-NP) und der des Sulfates. Rot eingekreist sind die Materialien mit überwiegend Kationensäuren im Vergleich zum Gips, Gl.(6.2-1). Verhältnismäßig hohe Aluminiumanteile an der Acidität sind blassblau unterlegt, Gl.(6.2-2). Die Reaktionsvektoren für die Pyritverwitterung und die Pufferung wurden gepunktet eingezeichnet. Mit den Pfeilen wird die Genese des Materials BAE001 durch Carbonatpufferung und Gipsfällung rekonstruiert.	205
Abb. 6.2-6: Darstellung der Beladungen untersuchter Kippenmaterialien im Genesemodell Pkt. 2.2.4.2. Die überwiegend mit Gips beladenen Materialien sind wie in Abb. 6.2-5 markiert. Die strichpunktierte Gerade kennzeichnet das Genesemodell. Die aluminiumbeladenen sauren Materialien zeigen eine abweichende Tendenz (gestrichelter Trend).....	205
Abb. 6.2-7: Anpassung der Elutionskurven des nachversauerten Materials SN072E aus der Kippe Schlabendorf/N. Die kumulierten Austräge von Sulfat, Calcium, Eisen und Aluminium sind fett und deren angepasste Verläufe gleichfarbig gestrichelt eingezeichnet. Die Anpassungsfunktionen F1 und F2 sind nur für Sulfat gleichfarbig gepunktet (nichtmaßstäblich) eingezeichnet. Die Ionenbilanzdifferenz lässt sich nicht erklären. Darunter die Anpassungsergebnisse mit den Durchbruchsphasenverhältnissen z_i , den Austrägen w_i , und Varianzen, σ_i , sowie den gemessenen und angepassten Beladungen w_X , den zugehörigen Phasenverhältnisdifferenzen Δz_i und der Anpassungsgüte R^2 , KRT. Unsichere Werte ($\sigma > 50\%$, KRT > 10%) rot.	207
Abb. 6.2-8: Anpassung der Elutionskurven des schwach aluminiumversauerten, gipsbeladenen Materials MEU3 aus der Kippe Meuro. Die kumulierten Austräge von Sulfat, Calcium, Eisen und Aluminium sind fett und deren angepasste Verläufe gleichfarbig gestrichelt eingezeichnet. Die Anpassungsfunktionen F1 und F2 sind nur für Sulfat gleichfarbig gepunktet (nichtmaßstäblich) eingezeichnet. Darunter die Anpassungsergebnisse mit den Durchbruchsphasenverhältnissen z_i , den Austrägen w_i , und Varianzen, σ_i , sowie den gemessenen und angepassten Beladungen w_X , den zugehörigen Phasenverhältnisdifferenzen Δz_i und der Anpassungsgüte R^2 , KRT. Unsichere Werte ($\sigma > 50\%$, KRT > 10%) rot. Darstellung wie in Abb. 6.2-7.....	208

- Abb. 6.2-9: Zusammenhang zwischen den Beladungen der untersuchten Materialien mit wasserlöslichen Ionen $X = \{\text{Ca}, \text{SO}_4\}$ und der Beladung mit Leitfähigkeitseinheiten. Diejenigen Materialien, deren lösliches Eisen/Calciumverhältnis unter 0,2 liegt wurden umrandet und mit der zugehörigen Trendlinie eingezeichnet. Der durch die gelbe Linie markierte sehr niedrige Beladungsbereich wurde in der Statistik nicht berücksichtigt. 209
- Abb. 6.2-10: Spezifische Phasengrenzflächen (Gips, SN001-004) in Abhängigkeit von den noch löslichen spezifischen elektrischen Leitfähigkeitseinheiten (blaue Punkte zu linker Achse) und deren Logarithmen (rote Punkte zu rechter Achse). Deren Verlauf ist jeweils durch die blaue, bzw. rote Linie (Polynom 3. und 5. Grades) approximiert. 210
- Abb. 6.2-11: Kurvenschar der Zusammenhänge zwischen der kalkulierten reaktiven Gipsoberfläche und dem Gipsgehalt des jeweiligen Kippenmaterials aus Seese/Ost in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Kurven sind farblich entsprechend der pH-Werte in Tab. 6.2-7 markiert. 211
- Abb. 6.2-12: Kornverteilungskurven der Kippensande SN001 und GRB2, jeweils vor und nach der Elution wasserlöslicher Pyritverwitterungsprodukte in der REV-Fluidzirkulationsanlage mit deren Äquivalentdurchmessern d_w . Die Elutionsdifferenzen sind farblich hervorgehoben. (SCHÖPKE* 2002a). 213
- Abb. 6.2-13: Kumulierte Sulfatausträge aus dem Material MIX_1 in Abhängigkeit vom ausgetauschten Phasenverhältnis z (oben) und in Abhängigkeit von der Versuchszeit (unten). Das postulierte Austragsende mit dominierender Verwitterung ist durch einen gleichfarbigen Strich markiert. 214
- Abb. 6.3-1: Übereinandergelegte Verläufe von elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert und Teilaustauschraten α (graue Flächen) der parallel durchgeführten kontinuierlichen Elutionstitrations mit Materialien aus der Versuchsanlage der BUL-Sachsen (Haufwerk BULL03, Pkt. 1.3.6.2). Es beginnt mit der Einstellung des Startgleichgewichtes [S], anschließender Wasserelution [H_2O] und sich im Wechsel anschließenden Teilaustauschphasen mit Natronlauge [OH] und Kreislauf(pausen)phasen [P]. 216
- Abb. 6.3-2: Oben: pH-Verläufe bei der Basentitration von Proben aus dem südlichen Grundwasserleiter des Senftenberger Sees. Unten: Material aus dem Skadodamm. Parallelversuche in den Zellen E bis H, bzw. A bis D in verschiedenen Calciumsulfatmilieus. Lösungswechsel als "!" gekennzeichnet mit der zugehörigen Proben *Nr. Die Teilaustauschraten α ist als graue Fläche im Hintergrund als 10α der pH-Skala zugeordnet. Der pH-Verlauf der Zelle A am Versuchsende ist nicht nachvollziehbar. 217
- Abb. 6.3-3: Links: Kontinuierliche Titrations mit negativem Säure- und positivem Laugeast der in BULL03 (grün), Skad01 (blau) und dem Säulenversuch Skad02_QR (hellblau) eingesetzten Materialien. Der Unterschied zwischen der Doppelbestimmung E-E' unterstreicht den orientierenden Charakter der angewandten Methoden, einschließlich der kontinuierlichen Titration. BULL03 und SKAD01. H -> E wurden in unterschiedlich konzentrierten CaSO_4 -Lösungen durchgeführt. Während längerer Kreislaufphasen kann der pH-Wert durch langsame Einstellungskinetik unter den vorangegangenen Wert absinken. Rechts: Elektrische Leitfähigkeit der Eluate des Versuches BULL03 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Tendenz ist gelb gestrichelt eingezeichnet. 218
- Abb. 6.3-4: Titrationskurven von Materialien der Kippe Seese/Ost. Die calcithaltigen Materialien wurden mit Säure titriert (links). Die Probe SEES12 war stark gepuffert im Gegensatz zu SEES13. Aus den Proben rechts wurde bei der Elution Pufferkapazität ausgetragen,

- bzw. bei SEES11 Natronlauge zugeführt. Die in der rot unterlegten Fläche liegenden Materialien blieben im sauren Bereich 218
- Abb. 6.3-5: Titrationskurven aus Fluidzirkulationsversuchen verschiedener Kippensedimente. Bis zum "+" wurde der Aciditätsaustausch bei der Elution bilanziert und anschließend Natronlauge zugegeben. Links oben: Versauerte Kippensedimente Schlabendorf/N, oben rechts: GWL am Senftenberger See. Unten: Titration in calciumsulfatmilieus: Material aus Spreetal/NO (links) und rechts: B9 am Senftenberger See in verschiedenen Calciumsulfatmilieus (gestrichelt). 219
- Abb. 6.3-6: Links: Verlauf von pH und elektrischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit der durchflossenen Bettvolumen (BV) während des Säulenfilterversuches SKAD02 mit alkalischem Zulauf (*Aschwasser*). Rechts: Konstruierte Titrationskurve des eingesetzten Kippenmaterials. Die Aufnahmekapazität von 65 mmol/L OH⁻ bezogen auf das Bettvolumen entsprechen bei einer Schüttdichte von 1,4 kg/dm³ einer Basenkapazität von ca. 46 mmol/kg und ist um ein mehrfaches höher als in den Batchtitrationen 220
- Abb. 6.3-7: Verläufe des pH-Wertes und der kumulierten Austräge von Abfiltrierbaren Stoffen, E₂₅₄ und des DOC (rechte Achse, skaliert) aus der Säulenkombination SKAD03_QR während der Zugabe der Laugen. Die entnommenen Proben kennzeichnen die rot umrandeten gelben Kreise. Die Unstetigkeiten im pH-Verlauf werden einerseits auf den nicht ganz ungestörten Betriebsablauf und andererseits auf kinetische Verzögerungen bei der Mobilisierung von Tonmineralien und Huminstoffen zurückgeführt. Der Umschlag erfolgte erst nach 60 mmol/kg. Die an den Säulenabläufen gemessenen pH-Werte in den Filterschichten stehen nicht im Gleichgewicht mit den Filterschichten, die durch alkalische Fronten durchlaufen wurden. Es besteht damit keine kausale Beziehung zwischen den Ablauf-pH-Werten und dem Stoffaustausch. 221
- Abb. 6.3-8: Mit Magnesiumchlorid ausgefällte Kolloide mit Zusammensetzungen an drei Oberflächen. Sauerstoff wurde in den grafischen Zusammensetzungen ausgeblendet. Die Magnesium- und Chloridanteile stammen überwiegend von der Destabilisierung mit Magnesiumchlorid. 222
- Abb. 6.3-9: Tonmineralausträge als Abfiltrierbare Stoffe (Abf.) in Abhängigkeit von ΔNP (links) und vom pH-Wert (rechts). In Abhängigkeit vom pH-Wert fällt im Gegensatz zu SKAD03 (Abb. 6.3-7) die massive Mobilisierung bei pH > 8 auf. Dieser massive Feinkornaustausch wurde durch die Lösung von Huminstoffen überlagert. 223
- Abb. 6.3-10: Nichtmaßstäbliche Differenzialverläufe in Abhängigkeit vom pH-Wert dpH/dc_{OH}(pH) der in Tab. 6.3-2 zusammengestellten Proben (gleiche Farbmarkierung). Die Umschlagspunkte des Hydrogencarbonatpuffers sind gestrichelt eingezeichnet (pH = 4,3 rot und pH = 8,2 blau) und der Pufferbereich um pH ≈ 6,4 ist als gelbe Fläche markiert, dem nur die Probe E610 annähernd entspricht. Die Probe R911 weist auf keine Hydrogencarbonatpufferung hin. Alle anderen Proben sind durch weitere Puffersysteme beeinflusst. 224
- Abb. 6.3-11: Zeitliche Verläufe (VZeit) der diskontinuierlichen Elutionen von Materialien aus dem Kippenpfeiler Skadodamm (SKAD01, oben, vgl. Abb. 6.3-2) und aus der Kippe Spreetal/NO (BULL05, unten) mit abnehmendem Calciumsulfathintergrund (farbmarkiert), indiziert durch die elektrische Leitfähigkeit (gepunktet). Die pH-Werte sind gleichfarbig durchgezogen. Die Lösungseinmischphasen sind oben für SKAD01 nichtmaßstäblich grau markiert. Im Versuch SKAD01_A war am Versuchsende die pH-Messung gestört und bei BULL_E fiel kurzzeitig die Leitfähigkeitsmessung aus. 226
- Abb. 6.3-12: Verläufe der titrierten Eluatbeschaffenheiten in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis z [L/kg] mit Materialien des Kippenpfeilers Skadodamm (SKAD01, oben) und der Kippe

Spreetal/NO (BULL05, unten). Mit abnehmendem Calciumsulfatmilieu: fett (A, E), gestrichelt (B, F), gepunktet (C, G) und dünn (D, H). Die mittleren Verläufe sind als dicke Linien im Hintergrund blass markiert: DIC schwarz, <i>titrierte</i> DIC _{Tit} blau, v _{4,3/8,2} rechte logarithmische Achse rosa	226
Abb. 6.3-13: Logarithmische (links) und lineare (rechts) Häufigkeitsverteilungen der Stöchiometrie v _{4,3/8,2} . Dabei wurden die wenigen unplaublichen Werte ($v_{4,3/8,2} < 0$, $v_{4,3/8,2} > 0,5$) nicht berücksichtigt. Die Carboxylgruppenstöchiometrie $v_{4,3/8,2} \approx 0,22$ ist gestrichelt markiert, Pkt. 2.4.2.....	227
Abb. 6.4-1: Kumulierte Acidität(-NP) der Sickersäulen SNS* aus der Kippe Schlabendorf/N (linke Achse, durchgezogen) und Sulfat im Sickerwasser (rechte Achse, gepunktet). Für SNS_K ist die Sickerwasserkonzentration nicht eingezeichnet.....	229
Abb. 6.4-2: Verläufe von pH-Wert und kumuliertem Sulfataustrag des Tiefenprofils B5 im Südanstrom des Senftenberger Sees (KOCH et al. 2006).	229
Abb. 6.4-3: Verläufe der kumulierten Austräge von Sulfat, Acidität (-NP) und der Gesamthärte (Ca + Mg), sowie des pH-Wertes des Sickerwassers in Abhängigkeit vom durchflossenen Phasenverhältnis z.	230
Abb. 6.4-4: Verläufe der kumulierten Austräge von Eisen und Aluminium. Die gestrichelten Eisenausträge sind mit dem Faktor 10 multipliziert.....	230
Abb. 6.4-5: pH-Wertverläufe und Neutralisationspotenziale der Referenzansätze (R01 bis R0-3 und des Argonansatzes (R1-1) während Sicker- und Aufstiegsphase. Die Sicker- bzw. Ausspülphase sind durchgezogen bzw. gestrichelt in jeweils gleicher Farbe gezeichnet. Der die Sickerphase kennzeichnende Doppelbalken markiert den Austausch eines Porenvolumens. Die Lücke zwischen Sicker- und Ausspülphase ergibt sich aus der Füllung des ungesättigten Porenraums.	232
Abb. 6.4-6: Oben: Vergleich der kumulativen Austräge von Acidität (-NP) und Sulfat (R0-1 Sickerphase, jeweils schwarz gestrichelt) mit deren anpassten Modellverlauf (rot). Der Doppelbalken entspricht dem Austausch eines Porenvolumens. Mitte: Transformierte Sprungfunktionen für die Referenzansätze als Rechteckfunktionen nach der Zeit. Unten: Die transformierte Durchbrüche relevanter Parameter (links), sowie Mineralsättigungsindices von R0-1 für den gesamten Versuch (rechts).....	233
Abb. 6.4-7: Oben: Tiefenprofile der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeiten vor und nach der Oxidation des Nochtener Kippenmaterials (R*) im Vergleich zu den Anfangsbedingungen. Die strichpunktuierten Linien markieren den Zustand des eingesetzten Materials und die Flächen mit den gemessenen Tiefenprofilen den eluierten Zustand. Dabei sind die Werte der Orientierungbatchversuche hellgrün und die nach der Oxidation rot dargestellt. Die Pfeile geben die Veränderung an. Unten: Tiefenprofile des Rest-NP _{ox} und Legende der Parallelansätze. Der anfangs-NP _{ox} ≈ 65 mmol/L liegt außerhalb der Skala.....	235
Abb. 6.4-8: Tiefenprofile von Gesamtschwefel, Eisen und Aluminium (links) und von Calcium, Magnesium und Kalium (rechts). Die Anfangsgehalte sind strichpunktuiert eingezeichnet und der Austrag ist durch Pfeile markiert.	236
Abb. 6.5-1: Rechts: Aromatizitäten von aeroben REV-Kippensandeluaten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die pH-Bereiche der daraus links erstellten Häufigkeitsverteilungen sind farblich markiert. Links: Vergleich der Aromatizitätshäufigkeitsverteilungen der REV-Abläufe in einzelnen pH-Bereichen (links oben und mitte) mit Lausitzer anoxischen Grundwässern (links unten).	237

Abb. 6.5-2:	Huminsäureelution mit Calciumsulfatmedien und Natronlauge aus dem Südanstrom des Senftenberger Sees (B9: 22-23m u. G., BM106 und BULL04). Die Beschriftungen kennzeichnen die Proben der ZellenNr. X = {E, F, G, H}. Die Beladung ist logarithmisch dargestellt.....	240
Abb. 6.5-3:	Links: Verlauf der REV-Titration des Materials SKAD01_A. Rechts: Zusammenstellung der scheinbaren Löslichkeitsprodukte für DOC und E ₂₅₄ in Abhängigkeit vom ausgetragenen DOC für den Kippengrundwasserleiter Skadodamm SKAD01	240
Abb. 7.1-1:	Links: Schema der Fremdflutung von Tagebauseen mit Erhöhung des Seewasserstands über den des umliegenden Grundwassers. Rechts: Veranschaulichung des Zulaufwasseranteils über die Mischungslinie im Aciditäts-Sulfat-Diagramm.....	241
Abb. 7.1-2:	Entstehung von Misch-AMD aus der neutralen Grundwasserneubildung und stark gepufferten extrem-AMD mit hohen Einträgen von Pyritverwitterungsprodukten. Die möglichen Mischungen sind durch violette Pfeile entlang der Mischungslinien gekennzeichnet. (Beschaffenheitsdaten des Grubenwassers Schlema-Alberoda Pkt. 1.3.9.2 und Abb. 5.3-6).....	242
Abb. 7.1-3:	Links: Parametrisierung eines Mischreaktors in Wechselwirkung mit einem Totraum. Rechts: Verläufe der Urankonzentrationen nach der Füllung der ehemaligen Urangrube Schlema-Alberoda (Flutung) und der exponentiellen Annäherung an einen stationären Zustand während der Ausspülphase t > 0, (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012a, Pkt. 1.3.9.2).	242
Abb. 7.1-4:	Links oben: Ionenbilanz des gepufferten AMD vor Beginn des Ausspülprozesses. Die Calciumcarbonatkoplexe des am Abfluss calcitübersättigten Wassers sind als maskiert gekennzeichnet. Links unten: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während 13 Jahren Ausspülung durch die Grundwasserneubildung und Annäherung an den stationären Wert von 1 mS/cm. Rechts: Aus den Konzentrationsverläufen ermittelte fiktive Raumzeiten τ' im Vergleich mit der aus dem Grubenhohlraum abgeleiteten strichpunktuierten Raumzeit τ = 6,3 a der gefüllten Grube Schlema-Alberoda. (SCHÖPKE & THÜRMER* 2012a).....	245
Abb. 7.1-5:	Links: Zusammenhang zwischen der Calciumkonzentration und der Hydrogencarbonatpufferung, sowie dem pH-Wert im atmosphärischen Gleichgewicht für Oberlausitzer Fließgewässer (F, blau) und Tagebauseen (S, rosa). Rechts: Typische atmosphärische Gleichgewichtszustände.....	246
Abb. 7.3-1:	Neutralisationsbilanzen der Versuchsansätze.....	248
Abb. 7.3-2:	Spezifische Wasseraufnahme z _{Diff} [L/kg] ausgewählter Versuchsansätze bis zum konstanten Sickerwasserablauf. Der sich herausbildende stabile Wassergehalt der Ansätze mit Kalkprodukten und Eisenhydroxidschlamm ist grau unterlegt.....	249
Abb. 7.3-3:	Ablauf-pH-Werte während der ersten 200 Tage nach Erscheinen des ersten Sickerwassers (VTag - t ₀) mit farblicher Unterlegung des Hydrogencarbonat-(blau), Aluminium-(gelb) und Eisenpuffers (rot).....	250
Abb. 7.3-4:	Konzentrationsverläufe verschiedener Parameter in Abhängigkeit vom kumulierten Phasenverhältnis z der Sickerphase am Beispiel des Ansatzes K2-1 mit Aciditätsüberschuss. Bei der Überführung in Rechteckfunktionen blieb der erste Ablauf (gelb unterlegt) unberücksichtigt. Dabei zeigten sich dann auch unterschiedliche Durchbruchphasenverhältnisse. Die einzelnen Durchbrüche erfolgten in der Reihenfolge Fe, Mg, Mn, Al, SO ₄ NP, Ca.....	251

Abb. 7.3-5:	pH- und Aciditätsverläufe (-NP) ausgewählter Calcitmaterialien Kalkmehl (K1-*) und Kalklinsen (K3-*), sowie unten die pH-Verläufe von Kraftwerksasche (K4-*) und Eisenhydroxidschlamm (K5-*). Die Sickerphase ist durch einen durchgezogenen und die Ausspülphase durch einen gepunkteten Doppelbalken gekennzeichnet. Zwischen beiden Phasen liegt ein Konzentrationssprung.	252
Abb. 7.3-6:	Aciditäts- und Sulfatverläufe der Ansätze mit Eisenhydroxidschlamm (K4-*) und Kraftwerksasche (K5-*).	252
Abb. 7.3-7:	Oben: Sättigungsindices (SI) von Gips, Jurbanit, Calcit und Jarositen in Abhängigkeit des kumulierten Phasenverhältnisses z am Beispiel der geringen Grobschlamm- und der mittleren Kalklinsendosis. Unten: Sättigungsindices von Gips für Kraftwerksasche (K4-*) und Eisenhydroxid (K5-*) im Vergleich zum Referenzansatz R0-1.	253
Abb. 7.3-8:	Tiefenprofile der Oxidationstests nach Versuchsende des Referenzansatzes R1-1 mit überstöchiometrischen Neutralisationsmittelzugaben. (oben: pH und elektrischen Leitfähigkeit durchgezogen und nach Oxidation gepunktet, sowie unten: Neutralisationspotenzials NP _{ox}).	254
Abb. 7.3-9:	Elektronenmikroskopische Streuprobe des Ansatzes mit Asche K4-2 nach der Elution. Das Quarzkorn a ist mit Alumosilikat-, Gips- und Eisenhydroxid belegt. Der Eisenhydroxidpartikel b ist mit Gips und Alumosilikat (Beidellitestöchiometrie K _{0,03} Si ₁ Al _{0,61}) belegt. Die Tonmineralauflage c enthält Spuren von Schwefel als Pyrit oder Gips (K _{0,04} Si ₁ Al _{0,54}). Partikel d ist ein Alumosilikat mit Eisenhydroxidaufgabe (K _{0,25} Si ₁ Al _{0,35}) und das Körnchen e stellt ein Alumosilikat (Albitstöchiometrie K _{0,34} Si ₁ Al _{0,38}) mit Eisenspuren dar.	254
Abb. 7.3-10:	pH-Wert-, Aciditäts- und Sulfatverläufe (von oben nach unten) der Ansätze mit Tensid- und Phosphatzuschlag (H1, H2, links), sowie den Treberansätzen (H3, rechts).	255
Abb. 7.3-11:	Oben: Verläufe der Gipssättigungen (links), der rH ₂ -Werte (rechts). Unten ausgetragener organischer Kohlenstoff DOC (links) und zwei UV/VIS-Spektren (rechts). Ein stark gefärbter Treberansatzablauf ist einem mit Kalksteinmehl gegenübergestellt (unten rechts).	256
Abb. 7.3-12:	Zusammenhang zwischen dem Aciditätsaustausch (-NP) und der Neutralisationsmitteldosis.	257
Abb. 7.3-13:	Aciditäts(-NP)-SO ₄ -Darstellungen mit dem PQ _R beschreibenden Reaktionsvektoren für die unterschiedlichen Materialkonfigurationen.	257
Abb. 7.3-14:	Austräge von Acidität und Sulfat im Aciditäts(-NP)-SO ₄ -Diagramm im oxischen Bereich.	258
Abb. 7.3-15:	Vergleich der Aciditätsmessungen (-NP) der Langzeitverwitterungsversuche (LzVw) und der Oxidationstests (Ox) mit den Säulenasträgen. Die Eisenhydroxid- und Aschezuschläge sind mit einem "X" markiert.	259
Abb. 7.4-1:	Schematischer Aufbau einer Reaktionsschicht. Links: Teppich auf dem Seeboden zur Behandlung aufsteigendem AMD-Grundwassers. Rechts: Passive Reaktive Wand zur Pfadbehandlung eines horizontal strömenden AMD-Grundwasserstromes.	260
Abb. 7.4-2:	Beschreibung einer Passiven Reaktiven Wand als zweistufigen Filter mit der Parametrisierung entsprechend Tab. 2.6-1 und Tab. 2.6-2.	261

- Abb. 7.4-3: Auflösung eines reaktiven Partikels mit Mantelbildung aus Reaktionsprodukten, sowie feinkörnige Fällungsprodukte im Porenraum (links). Idealisierte Veränderung des k_f -Wertes durch Partikelummantelung ϕ bei konstanter Scherfläche. 263
- Abb. 7.4-4: Links: Profilschnittfläche einer im Technikum hergestellten Säule. Der alkalische Bereich wurde mit Phenolphthalein rot angefärbt. In den Randsäumen wurde alkalisch mobilisiertes Feinkorn wieder abgelagert. Rechts: Unter Einfluss der Bodenluft ausgehärtete und danach freigelegte Aschesäulen im Ungesättigten ($1,6 \text{ t/m}^3$) BUL Sachsen GmbH). 264
- Abb. 7.4-5: Titrationskurven der wässrigen Phasen aus den Aschesuspensionen an verschiedenen Tagen (links) und Elementarzusammensetzung der eingesetzten Kraftwerksasche ohne Sauerstoff (rechts). 264
- Abb. 7.4-6: Darstellung der Wasserbeschaffenheiten bei der Behandlung von AMD durch drei alkalische Passive Reaktive Wände (WA1-WA3). Links oben: Das Seewasserfiltrat geht in ein Grundwasser mit einer statistisch lineare Beziehung entsprechend Gl.(5.3-1) zwischen der Acidität (-NP) und Sulfat über (rot gestrichelt in der gelben Fläche). Nach Wanddurchgang ist diese um ca. 1 mmol/L verschoben (neutralisiert blau gestrichelt). Rechts oben und links unten: Das im Geschiebemergel weitgehend eingeschlossene Grundwasser (grün) ist als gepuffertes AMD kippenbürtig. 265
- Abb. 7.5-1: Horizontalfilter mit Gesteinsbruch. Oben: Dem Zulauf aus Flutungswasser wurde Natriumsulfit und Natronlauge zudosiert und anschließend die Fällprodukte in einem Sedimentationsbehälter zurückgehalten. Der Porenraum teilte sich in den durchflossenen Anteil (P), den Totraum (T) und die Kornporosität (K) ein. Unten: drei Filterquerschnittsaufnahmen nach dem Versuche F3. 266
- Abb. 7.5-2: Fließstrecke der Feldversuche von der Aufgabe der Konditionierungsreagenzien zu einer Messstelle. Nach Konditionierungsreagenzienzugabe migrierten durch das Grubengebirge Verdrängungsfronten deren Beschaffenheiten durch hydraulische Dispersion und Wechselwirkung geprägt wurden, wie auch in den Horizontalfiltern beobachtet. 266
- Abb. 7.5-3: Bestandteile des eingesetzten Gesteinsbruchs: *Quadersandstein* (50% links) und *Sandsteine* aus der *Wechsellagerung* (50% brüchig und kompakt mitte und rechts), SCHÖPKE & KOCH* (2007). 268
- Abb. 7.5-4: Porensystem des Quadersandsteins. Links: Aufsicht. Ausschnitt links oben: Anschliff. Rechts oben: Porenkanalöffnung. Rechts unten: Korngrößenverteilung, (SCHÖPKE & THÜRMER* 2010). 268
- Abb. 7.5-5: Versuch H1: Natriumdurchbruchskurven an den Messstellen nach Beginn der Natriumsulfiddosierung. Die Durchbruchszeiten (VTag) vom Rohr 1 sind nach Fließweg farblich unterschieden gestrichelt eingezzeichnet. Die Unterschiede im Rohr 2 lassen sich grafisch nicht erkennen. 271
- Abb. 7.5-6: Oben links: Filtergeschwindigkeiten v_f und durchflossene Wassersäulen H während der drei Versuchsphasen. Die Fläche unter der Filtergeschwindigkeit entspricht der durchgeflossenen Wassersäule H. Oben rechts: Zerlegung des Natriumsignals bei $L = 4,1 \text{ m}$ in die Sprungfunktionen F1 (A: Ausspülung) und F2 (N: Natriumsulfitzugabe). Die Messwerte bilden die schwarze und die angepassten Daten (Modell) die rote Linie. Die Anpassung des Durchbruchsmodells an die Messwerte erfolgte mit einer Schrittweite $\Delta H = 0,25 \text{ m}$. Die Streuungen σ_i wurden in Schrittweiten von $\pm 10\%$ iteriert. Unten: Konzentrationsverläufe der als Tracer genutzten Natrium-(links) und Kaliumkonzentrationen nach den beprobten Fließwegen. 272

Abb. 7.5-7:	Veranschaulichung der charakteristischen Beschaffenheiten in den Horizontalfilterversuchen mit dem zu behandelnden AMD (von oben nach unten), der bei der Wassersättigung des Gesteins entstehenden belasteten Initialporenlösung , dem Filterabfluss nach der Ausspülung mit AMD im Versuch H4 und die Veränderungen der Kationenbilanzen bei der Neutralisation mit Kalilauge ΔKalilaugefällung (H4).	273
Abb. 7.5-8:	Aciditätsverhalten bei Zugabe von Natriumsulfit während des Versuches H1. Rot unterlegt ist die Aciditätsmobilisierung aus dem Gesteinsbruch. Die pH-abhängigen Neutralisationsreaktionen R1 und R3 markieren blaue Pfeile, links als Vektoren und rechts als Richtungspfeile. Die Proben der Ablaufmessstelle 10,7 m oxidierten nach Atmosphärenkontakt.....	274
Abb. 7.5-9:	Zusammensetzung des Eisenhydroxidschlammes im Sedimentationsbecken der Fällungsstufe im Zulauf des Begleitversuches H4. Links: H4-K Kalilaugedosierung. Rechts: H4-N Natriumsulfitdosierung (SCHÖPKE & THÜRMER* 2011a).	274
Abb. 7.5-10:	Anschliff eines Gesteinspartikels im Zulaufbereich L = 0 m.	275
Abb. 7.5-11:	Porenversiegelung am Kornrand nach den Versuchen H1 bis H3. Oben: Schnitt durch Sandsteinpartikel L = 2,1 m. Der helle Eisenhydroxidrand enthielt Spuren von Uran und Zink. Unten: Vergrößerte Porenfüllung L = 4,1 m.	276
Abb. 7.5-12:	Demonstration verschiedener Konditionierungsphasen am Beispiel einer Sandsteinpartikeloberfläche. (Konditionierung der Gesteinoberflächen: A = Anfangszustand beim Ausspülen; K, N = Konditionierung mit Alkalien (Na/KOH + Sulfat), F = Nachströmendes Flutungswasser. Farben: rot = saure Porenlösung, orange = Flutungswasser, blau = alkalisiertes Wasser, (SCHÖPKE* et al. 2011a).....	277
Abb. 7.6-1:	Übertragung der mikrobiologischen Sulfatreduktion in einer Grundwasserfließstrecke auf einen Filter. Der Untergrundreaktor wird durch die hydrogeologischen Verhältnisse definierte Stromröhre beschrieben.....	278
Abb. 7.6-2:	Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe an einer abstromigen Messstelle während des Betriebes des sulfatreduzierenden Untergrundreaktors Ruhlmühle zwischen Start S und Abschluss der Substratzugabe SS. Am Zeitpunkt S erreicht erstes unverbrauchtes Substrat die Messstelle (DOC-Peak). Es folgt die Einarbeitung bis zum stabilen Betrieb mit vollständigem Substratumsatz (DOC). Nach Ende der Substratzugabe stellt sich das ursprüngliche Porenlösung/Porengleichgewicht über komplexe Verdrängungsfronten wieder ein (SCHÖPKE et al. 2020).	281
Abb. 7.6-3:	Untergrundsulfatreduktion Ruhlmühle im Aciditäts-Sulfat-Diagramm. Gepunktete Pfeile markieren die Bildung der mit einer roten Ellipse dargestellten Zustrombeschaffenheit. Die blauen Linien zeigen die Entwicklung an zwei Messstellen, die in den Bereich erhöhter Schwefelwasserstoffkonzentration mit den zugehörigen Eisen(II)konzentrationen (gestrichelt) reichen (SCHÖPKE et al. 2020).....	282
Abb. 8.1-1:	Vorschlag zur Vorinstallation der PHREEQCx-software am Beispiel der 2017-ner Version auf der Partition D:.....	283
Abb. 8.1-2:	Tabellenblatt ini! mit Vorgaben für Makros, die phreeqc.exe ansteuern.....	284
Abb. 8.1-3:	Ionenbilanz [mmol/L eq] (links) und die Komplexzusammensetzung des gelösten Calciums (rechts) aus der Tabelle Ergebnis!	286
Abb. 8.2-1:	Simulierte Sulfateinträge durch Pyritverwitterung (entspricht dem Sauerstoffeintrag) werden durch unterschiedliche Farben dargestellt, dem sich ein gleichfarbiger	

Neutralisationsvektor anschließt. Die Kreise markieren die für die Sulfatkonzentration im Grundwasser gemessene Acidität. Links Aciditäts-Sulfat-Darstellung und rechts Aciditäts-pH-Darstellung. Die gemessenen Grundwasserbeschaffenheiten wurden durch geeignete Kombination der Reaktionsvektoren nachvollzogen.	290
Abb. 8.3-1: Phasengleichgewichte Calcit in Wasser - Gasphase Atmosphäre mit unterschiedlichen CO ₂ -Konzentrationen. Hydrogencarbonatkonzentration (Puffer, blau) und pH-Wert (rot) in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration. Links: Für naturnahe Verhältnisse mit 350 ppm (dick), 420 ppm (dünn), 500 ppm (gestrichelt) und 1000 ppm (gepunktet). Rechts: Für CO ₂ -Anreicherung auf 1 % (dick), 5 % (dünn), 10 % (gestrichelt) im Vergleich zu 1000 ppm (gepunktet).....	293
Abb. 8.5-1: Links: Sieblinie des Korngemisches Tab. 8.5-1. Rechts: Oberflächenanteil O _{rel} in Abhängigkeit vom Kornvolumenrest V _{rel} (braun). Die polynomische Approximation (grün) beschreibt den Zusammenhang signifikant, im Gegensatz zur Potenz ^{2/3} (violett).	296
Abb. 8.6-1: Eindimensionale Stromröhre in der das ursprüngliche Phasengleichgewicht zwischen Porenlösung und Festphase durch die Zulauflösung in ein Phasengleichgewicht mit dieser übergeht. Zwischen beiden Lösungen bildet sich eine meist strukturierte Verdrängungsfront auf dem Fließweg aus, die am Ablauf als durchflusswegabhängige Abfolge von Konzentrationsänderungen bis zur Einstellung der Zulaufkonzentration erscheint.	298
Abb. 8.6-2: Ionenbilanzen der schwach bis hochmineralisierten Wässer als Randbedingungen für die Modellierung.....	300
Abb. 8.6-3: Verdrängung eines Grundwassers in einem schwach sauren pleistozänen Grundwasserleiter durch ein neutrales calciumsulfatreiches Infiltrat (rechts oben) mit der simulierten Grundwasserbeschaffenheit der Verdrängungsfront (links oben) und der Belegung der Festphasenoberfläche mit Oberflächenkomplexen. Die im pleistozänen GWL adsorbierten Kationen (Fe, Mg) werden durch die hohe Calciumkonzentration des vordringenden Infiltrates verdrängt und bilden lokale Konzentrationsmaxima, die mit der Infiltratfront migrieren. Deren Durchzug ist an einem Wasserwerksbrunnen (B06, rot, unten links) deutlich zu erkennen. Den regionalen pleistozänen Hintergrund kennzeichnen die roten Punkte.	304
Abb. 8.6-4: Migration eines anoxischen AMD durch einen natürlichen Grundwasserleiter RW. Oben links: Sulfat und pH-Wert-Verläufe (gepunktet) in Abhängigkeit der ausgetauschten Porenvolumen PV (blau S01: AMD0, grün S02: AMD1, rot S03: sS). Der erste Porenwasseraustausch ist gestrichelt markiert. Oben rechts: Durchbruchsverläufe im Diagramm des Genesemodells. Unten: Durchbruchskurven von Sulfat, Calcium, Eisen(II) und Magnesium für das Szenario S01 links und S03 rechts.	305
Abb. 8.6-5: Oben: Durchbruchskurven von Beschaffenheitsparametern des Szenarios S12. Die Sulfatkonzentration ist mit dem Faktor 0,5 im Hintergrund und Mangan mit dem Faktor 100 gepunktet eingezeichnet. Unten: Die während 10-fachem Lösungsaustausch sich am Fließstreckenende einander ablösenden Mineralphasen.	306
Abb. 8.6-6: Längsprofile der reaktiven Minerale des Szenarios S12. Dabei bilden sich temporäre Zonen mit Mineralfällungen aus, die sich während der Migration wieder auflösen. ...	307
Abb. 8.6-7: Aciditäts(-NP)-SO ₄ -Diagramm für die Beschaffenheitsverläufe des Szenarios S12 mit den sich überlagernden Vektoren der Pyritverwitterung, Gipsfällung und Calcitlösung. In den Aciditäts(-NP)-SO ₄ -Diagrammen der Simulationen sind ausgehend von der Anfangsporenlösung zwei lineare Abschnitte (lin1 und lin2) zu erkennen. Dazwischen	

zeichnen sich bei guter Auflösung der Rechnung Übergänge ab und es schließt sich oft noch eine Endphase mit dem Übergang zur Zulaufbeschaffenheit an (end). Die Durchbruchsfront beginnt mit gepuffertem AMD. Durch Überlagerung entsteht die beobachtete lineare Statistik der Gl.(5.3-1) in Pkt. 5.3.2. Das postulierte Genesemodell kann nur als Indiz für die Bergbaubeeinflussung eines Grundwassers herangezogen werden, reicht aber allein nicht als Beweis aus. 307

- Abb. 8.6-8: Zusammenfassung aller Beschaffenheitsdaten des Szenarios S15 in der Aciditäts-Sulfat, Aciditäts-pH Darstellung und dem Genesemodell analog der Daten für die Region Ruhlmühle (Abb. 5.3-3). Beim Übergang in den anoxischen Zustand ändert sich die Acidität (-NP) nicht, während der pH-Wert in den Hydrogencarbonatpufferbereich springt, der sich mit dem Lösen von Calcit aufbaut. Dabei fällt Gips bei sinkender Sulfatkonzentration aus. Der weitere Verlauf wird von unübersichtlichen Phasengleichgewichten bestimmt. Nur in der Anfangsphase der Infiltration genügen die Beschaffenheiten dem Genesemodell, das nur die Calcitneutralisation berücksichtigt. Das Genesemodell verliert außerhalb des rot gepunkteten Rechtecks seine Gültigkeit. 308
- Abb. 8.6-9: Verdrängungsfrontbildung beim Eindringen von natürlichem Grundwasser RW. Oben: Durchbruchskurven in Abhängigkeit vom Porenwasseraustausch PV. Darunter links: Konzentrationslängsschnitte (mitte) und Adsorptionsplatzbelegung (unten) für PV = 5, sowie rechts für den Austausch von 10 Porenvolumen. 309
- Abb. 8.7-1: Ionenbilanzen der für die Modellierung genutzten Analysen, Tab. 8.7-2. Der Ausgleich der Ionenbilanzen ist gestrichelt markiert. 311
- Abb. 8.7-2: Balkendarstellungen der sites-Belegung (OH^{2+} , OH^- , O^- , OFe^+ und OCa^+) in den Modellwasserszenarien als Fulvinsäuren Fa oder Huminsäuren Ha. Magnesium, Mangan und Aluminium werden nur in nicht darstellbaren Spuren gebunden. 312
- Abb. 8.7-3: Komplexspecieszusammensetzung von Calcium und Eisen(II) der vorgegebenen Wasseranalysen mit Fulvinsäure. Im rechten Balken sind die Species unter 5 %-Anteil zusammengefasst. 313
- Abb. 8.7-4: Aufteilung der an die Bindungsplätze Tab. 2.4-1 gebundenen Calcium- (links) und Eisen(II)-ionen (rechts). Die Fulvinsäuresites sind blass dargestellt. Dabei sollte die modellierte höhere Eisenbindung an aromatische sites im pleistozänen Grundwasser nicht überbewertet werden (e, f, g, h, ae, bf, cg, dh, ef, gh). 314

10.5 Tabellenverzeichnis

- Tab. 1.3-1: Versuche zur Sulfatreduktion die der Verfahrensentwicklung zu Grunde liegen. 15
- Tab. 1.3-2: Versuche zur Behandlung von Grundwasser in der Grube Königstein in dem Horizontalfilter Abb. 1.3-17. H4 begleitete den Feldversuch F. 21
- Tab. 2.1-1: Ansatzfunktionen zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern und Verweise auf ihre Anwendungen. Die boolean-Variable wf bestimmt, ob die Gauß-Verteilung (wf = falsch) oder dessen Integral (wf = wahr) ausgegeben wird. 27
- Tab. 2.2-1: Pyritoxidationsreaktionen und ihre Aciditätsbildung als $\Delta_R \text{NP}$ 37
- Tab. 2.2-2: Zusammenstellung relevanter Folgereaktionen der Sulfidverwitterung mit ihren jeweiligen $\Delta_R \text{NP}$ (blau = puffernd, rot = aciditätsgenerierend). 37

Tab. 2.2-3:	Einteilung von Grubenwässern im Younger-Rees-Diagramm (WOLKERSDORFER 2021).	43
Tab. 2.3-1:	Eingesetzte Standardabweichungen der Analysenparameter und daraus resultierende Standardabweichungen für die relevanten Sättigungsindices (STABW σ , SCHÖPKE et al. 2020).	49
Tab. 2.3-2:	Nach Tab. 2.3-1 kalkulierte Standardabweichungen des Ionenaktivitätenproduktes bzw. des Sättigungsindices	49
Tab. 2.3-3:	Henrykonstanten und deren dekadische Logarithmen verschiedener Gase in Wasser (a: MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002, b: wateq4f PARKHURST & APPELO 2006, c: Wikipedia 30.09.2010).....	51
Tab. 2.4-1:	Bereits vereinfachte Definition von Säuregruppen auf Humin- und Fulvinkolloiden nach TIPPING (1998, Modell VI) mit ausgewählten ein- und zweizähnigen Bindungsplätzen für mehrfach geladene Kationen.	54
Tab. 2.4-2:	Repräsentative Summenformeln und daraus abgeleitete Molmassen für C ₁₀₀ -Äquivalente und spezifische Masseanteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Oxidierbarkeit der EPS nach Recherchen von KOSOBUCKI & BUSZEWSKI (2014).	54
Tab. 2.4-3:	Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes (vereinfacht nach HUBER et al. 2011).	56
Tab. 2.5-1:	Optimierte Oberflächenkomplexbildungskonstanten log_K der Ruhlmühle im Vergleich mit denen des <i>Untergrundreaktors Skadodamm</i> und der <i>Aschewand Skadodamm</i> . Sand_o bindet unpolare Stoffe. (# nicht verwendet, fett erheblicher Unterschied). Ruhl SCHÖPKE et al. (2020), Skado SCHÖPKE et al. (2011a), Skado-A SCHÖPKE et al. (2007).	61
Tab. 2.6-1:	Dimensionierung des Filterreaktors Abb. 2.6-1.....	66
Tab. 2.6-2:	Dimensionierung des Filters mit einem porösen (körnigem) Filtermaterial.	69
Tab. 2.6-3:	Stoffausträgen zugeordnete Minerale und deren Molvolumina. Das Molvolumen von Huminstoffaggregaten (DOC*) wurde geschätzt.....	74
Tab. 2.6-4:	Definitionen für reaktive Partikel in Filterschüttungen.....	85
Tab. 2.6-5:	Parameter der Gl.(2.6-116) für verschiedene Ungleichförmigkeiten U und die Funktion F _O (c _{t,X} /c _{0,X}) in Abhängigkeit von der relativen Restkonzentration der verschwindenden Körnung und deren Ungleichförmigkeit.	89
Tab. 2.7-1:	Definitionen von Redoxparametern.....	90
Tab. 2.7-2:	Redoxpotenziale für verschiedene pH-Werte und im Vergleich der Angaben von KÜMMEL & PAPP (1990) für biochemische Reaktionen in der Spalte Bio. Die Halbreaktionen sind nach absteigendem E _H für pH = 7,0 sortiert. Dabei wird die elektropositivere Halbreaktion als Oxidationsmittel reduziert, wofür eine darunterstehende elektronegativere Reaktion die Elektronen liefert, wobei sie als Reduktionsmittel oxidiert wird. Die Potenzialdifferenz entspricht der freien Standardreaktionsenthalpie, Gl.(2.7-6).	91

Tab. 2.7-3:	Reaktionsgleichungen für die Oxidation leichtabbaubarer Stoffe als Kohlehydrateinheiten {CH ₂ O} und deren Reaktionsneutralisationspotenzial Δ _R ^{NP} [1].	100
Tab. 2.7-4:	Parameter der Gl. (2.7-40) und Gl.(2.7-42).	100
Tab. 2.7-5:	Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III), sowie Umrechnungsfaktoren für die Angabe als BSB (SCHÖPKE et al. 2020).	102
Tab. 2.7-6:	Terme der Gl.(2.7-50) und den für einen pleistozänen Grundwasserleiter (Ruhlmühle) optimierten Konstanten (SCHÖPKE et al. 2020).	103
Tab. 3.1-1:	Objektspezifisch genutzte Zusammenhänge zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und Konzentrationsparametern mit A = 0, sowie nach Gl.(3.1-4), Gl.(3.1-5) für B _P = 1 und sonst nach Gl.(3.1-6). (X = spez, mol, spez,P)	105
Tab. 3.1-2:	Protolysegleichgewichte des Säurekations Al ³⁺ und das Mineralphasengleichgewicht mit amorphem Aluminiumhydroxid (PHREEQC-Schreibweise).	106
Tab. 3.1-3:	Anpassungsergebnis an die simulierte Titrationskurve pH(c _B) einer sauren Aluminiumsulfatlösung c _{Al} = 0,01 mmol/L ab pH= 4,5. Den Aluminiumumsatz enthalten die Pseudokomponenten F2 und F3 mit einer etwas höheren Aluminiumkonzentration (0,0311 mmol/L).....	107
Tab. 3.2-1:	Maschenweiten zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen mit den in der Geologie und Bodenkunde gebräuchlichen Bezeichnungen.	115
Tab. 3.2-2:	Empfohlener Tabellenkopf für die Auswertung mit EXCEL.	118
Tab. 3.3-1:	Zusammenstellung von Siliziummineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihren Element/Silizium-Verhältnissen (Stöchiometrie).	124
Tab. 3.3-2:	Zusammenstellung von Eisenmineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihrer Stöchiometrie bezüglich Schwefel.....	125
Tab. 3.3-3:	Weißanteile w [%] die für unterschiedliche threshold-Parameter aus den Schnitten b und a bestimmt wurden. Für die Probe b lässt sich kein Helligkeitsbereich dem Porenraum eindeutig zuordnen.	126
Tab. 3.4-1:	Parametrisierung des in der REV-Fluidzirkulationsanlage eingesetzten durchströmten Kreislaufreaktors in Ergänzung zu Tab. 2.6-1. Alle Größen werden auf die Stunde [h] als Zeiteinheit bezogen.	128
Tab. 3.4-2:	Mittlere Reaktordimensionierung (± Standardabweichung) der Elutionsversuche von Kippensand. (BALKE* et al. 2016 und SCHÖPKE 2007).....	130
Tab. 3.4-3:	Parameter des durchströmten Probematerials (Filter)	130
Tab. 3.5-1:	Dimensionierung der Versuchssäulen Q und R nach Tab. 2.6-1.	140
Tab. 4.1-1:	Reaktionsgleichungen von technischen Neutralisationsmitteln und deren Δ _R ^{NP} (blau = puffernd) als Ergänzung von Tab. 2.2-2.....	141
Tab. 4.1-2:	Spezifische Neutralisationsmitteldosen NP _{NM} für technische Neutralisationsmittel. ...	141

Tab. 4.2-1:	Vereinfachtes <i>Phasenmodell</i> für Eisenhydroxidschlamm und deren Gruppeneinteilung (UHLMANN et al. 2014). WG-Wassergehalt, TR-Trockenrückstand.....	142
Tab. 4.2-2:	Zusammensetzung der Eisenhydroxidgruppen nach UHLMANN et al. (2014). Anstelle der Standardabweichungen werden hier die 10% und 90% Perzentile aus den Häufigkeitsverteilungen angegeben (ca. $\pm 2 - 3\sigma$)	142
Tab. 4.2-3:	Löslichkeitskonstanten verschiedener Eisen(III)hydroxidmodifikationen. a = SHENG et al. (2020), w = <i>wateq4f.dat</i> , m = <i>minteq.dat</i> PARKHURST & APPELO (2013)	145
Tab. 4.2-4:	Abschätzung der Neutralisationspotenziale von Kippensand und Neutralisationsmitteln.	146
Tab. 4.3-1:	Zusammensetzung und CSB von Stoffen nach Gl.(2.4-3).....	148
Tab. 4.3-2:	Zusammensetzung und CSB von untersuchten Sekundärprodukten.....	148
Tab. 4.3-3:	Stichproben von Sedimenten aus der Gewässerinstandhaltung eisenhydroxidbelasteter Lausitzer Fließe.....	149
Tab. 4.3-4:	Reaktionsgleichungen und Konstanten in PHREEQC-Schreibweise, zusammengestellt in SCHÖPKE & KOCH* (2007): ^{a)} WIESE (2000), ^{b)} MICHALSKI (2000), ^{c)} RAI et al. (1991), ^{d)} Schätzung von SCHÖPKE & KOCH* (2007), ^{e)} RAI et al. (1991), ^{e)} HUNGER et al. (1991).....	151
Tab. 4.3-5:	Reaktionen von Natriumsulfit mit $Q_{TOT} = Q_{TOT,SO_3}$. Acidität = R1, Eisen(III) = R2, Sauerstoff = R3.....	152
Tab. 4.4-1:	Auswahl angewandter Hemmstoffe auf die Pyritverwitterung (a KANG et al. 2015, b Diao et al. 2013, c WOLKERSDORFER 2021, d Li et al. 2019).	154
Tab. 5.1-1:	Ergebnisse der Kornverteilungen der in den Ansätzen R0-2, K4, K5 H3 (Pkt. 1.3.8) eingesetzten Kippensanden. Die Porositäten n_p wurden aus elektronenmikroskopischen Schnitten ermittelt. Die Korngrößenverteilungen basieren auf 10 Klassen.	161
Tab. 5.1-2:	Ergebnisse von Pixelauszählungen differenzierter Helligkeitsbereiche aus eluierten Schüttungen Nochtener Kippenmaterials (Pkt. 3.3.3). w [%] ist dabei der <i>Weißanteil</i> über dem aus dem Histogramm vorgegebenen Schwellwert. Für den Anteil der Feststoffmatrix wurde der eingezeichnete <i>Threshold</i> -Bereich angewendet. Die Graustufungen für die Anteile von Schwermineralen und Alumosilikaten wurden für jede Probe aus dem Histogramm ermittelt.	163
Tab. 5.1-3:	Mittlere Zusammensetzung des Porengefüges n_x [Vol-%] aus dem Tagebau Nochten.	163
Tab. 5.2-1:	Für Sickersäulenversuche ausgewählte Liner mit Bohrkernen des SGM2, Schlabendorf/N.	167
Tab. 5.2-2:	Eigenschaften des Hangendschliffs Meuro (B7, DGFZ/BTUC 2000) aus 29 Proben mit Oxidationstests, davon 14 mit Titration.	168
Tab. 5.3-1:	Mittlere Grundwasserbeschaffenheiten im Altbergaugebiet Schlabendorf/N (SCHÖPKE & PIETSCH 1999).....	171
Tab. 5.3-2:	Parameter der Regression Gl.(5.3-1) für AMD-Standorte (rot: $R^2 < 0,5$). 1 Teilgeflutete Urangrube Königstein, 2 Tagebauseen des Spanischen Pyritgürtels, 2a Lake San Telmo, Iberian Pyrit Belt, 3 Anna S coal mine complex in Tioga County, 4 Flooded Mine Shaft	

Water in Butte, Montana, 4a Alta Mine, Montana, 5 Tagebausee Leknica Pl., 6 Oberflächengewässer der Kohleregion Santa Catarina, Brazil, 7 Teilgefluteter Piaseczno Schwefelbergbau, Polen, 8 Grundwasser Skadodamm, Lausitz, 9 südlicher Grundwasserzustrom zum Senftenberger See, Lausitz, 10 Abflüsse aus ehemaligen Blei-Zink-Minen des Altbergbaugebietes Monteveccchio (Sardinien, Italien) und deren Deponien aus Flotatonsrückständen (SCHÖPKE & PREUß 2012) und 11 abandoned tharsis mine (Iberian Pyrite Belt, Spain) (MORENO-GONZALEZ et al. 2022).....	178
Tab. 5.3-3: Parameter der Regression Gl.(5.3-1) für frühe Lausitzer Tagebauseen (rot: $R^2 < 0,5$., $B \approx 0$ (grau).....	178
Tab. 5.3-4: Gauß-Anpassungen aus denen sich Aromatizitäts-Häufigkeitsverteilungen zusammensetzen als Häufigkeitsmaximum ε_i und Streuung σ_i der jeweiligen Verteilung, sowie der Anpassungsgüte R^2 und KRT, Pkt. 2.1.1. Zusammengestellt für OW = Oberflächenwasser, Sulf = eingearbeiteter Untergrundreaktor im oberen Bereich oP und im Kernbereich mP, uP, sowie Postulate von Pseudokomponenten.	180
Tab. 5.4-1: Auf Mineralsättigungen geprüfte Analysendatensätze. Die angegebene Anzahl von Daten ist ein Richtwert, der je nach Datenlage für das jeweilige Untersuchungsziel niedriger liegen kann.	182
Tab. 5.4-2: Sättigungsindices der statistisch ermittelten Gipssättigungen mit Standardabweichung und Anpassungsparametern.	183
Tab. 5.4-3: Löslichkeitsgleichgewichtskonstanten von Kieselsäure- und Aluminiumhydroxidmodifikationen und daraus abgeleitete SI-Differenzen ΔSI zur jeweils amorphen Modifikation.	184
Tab. 5.4-4: Mittelwerte und Standardabweichungen von SI-Gaußverteilungen der Siderit-SI. Dabei sind mögliche Gleichgewichtslagen im Übersättigten fett und unplausible Häufigkeitsmaxima (in Abb. 5.4-11 vergittert) grau markiert. Die Häufung hoher Übersättigungen in der Wasserfassung Altdöbern lässt sich nicht erklären.	187
Tab. 5.4-5: Gleichgewichtskonstanten für ideale solid_solutions mit unterschiedlichen Stöchiometrien. Für die Stöchiometrie von DESCOURVIERS et al. (2010 /) mit $\log_K = -17,4$ folgt als Differenz zur idealen Sättigung $\Delta SI = 0,83$	188
Tab. 5.4-6: Statistische Anpassungen (Schritt 0,02) der Häufigkeitsverteilungen für die Ankeritsättigung ($Ca_1Fe_{0,6}Mg_{0,4}(CO_3)_2$). Die Häufigkeitsmaxima im Gleichgewicht sind fett hervorgehoben und die nichtrelevanten grau. Statistisch unterscheiden sich die ΔSI nicht signifikant.	190
Tab. 5.5-1: Vergleich der aus den Kornverteilungskurven an zwei Bohrprofilen des Skadodamms berechneten k_f -Werte mit den dort durchführten Pumpversuchen.	193
Tab. 5.5-2: Mit unterschiedlichen Methoden ermittelte k_f -Werte des Untergrundreaktors Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020).	193
Tab. 6.2-1: Versuchsprogramme mit Material aus einer Profilgrube der Kippe Schlabendorf/Nord . Für den Teilaustausch d wird dessen Rate $\alpha [\%]$ eingesetzt (SCHÖPKE 1999).	201
Tab. 6.2-2: Ergebnisse der Paralleluntersuchungen SN001-004 mit Kippensand einer Profilgrube Schlabendorf/Nord. Die Spalten $O_{sp,0}$ und $d_w(Gips)$ enthalten Ergebnisse der Lösekinetik, Pkt. 6.2.2.	202
Tab. 6.2-3: Elutionsergebnisse je einer ungestörten (SN011) und einer gestört eingefüllten Probe (SN012) aus dem gesättigten Kippengrundwasserleiter Schlabendorf/Nord 19 m u. G.,	

Abb. 6.2-3. Die Spalten $O_{sp,0}$ und d_w (Gips) enthalten Ergebnisse der Lösekinetik, Pkt. 6.2.2 (Nichtplausible Ergebnisse rot).	203
Tab. 6.2-4: Über Trendlinien ermittelte Pufferungskoeffizienten PQ der Materialbeladungen aus 59 Proben.	205
Tab. 6.2-5: Eigenschaften der eluierten Stoffe in SN072E und MEU3_D.	208
Tab. 6.2-6: Statistische Auswertung der 59 überwiegend gipsbeladenen Materialien ($w_{Fe}/w_{Ca} < 0,2$) über Trendlinien und der mittleren Quotienten. Für letztere wurde ein unterer Schwellwert für nicht zu berücksichtigende Daten eingeführt ($w_{Ca}, SO_4 > 4 \text{ mmol/kg}$). Die rot markierten Zusammenhänge sind nicht signifikant.	209
Tab. 6.2-7: Zusammenstellung der Elutionsergebnisse mit den aus der Kinetik auf der Grundlage der löslichen Sulfat- und Calciumbeladung w_x ermittelten Gipspartikeldurchmessern. Niedrige pH-Werte und damit verbundene hohen Eisen- und Aluminiumbeladungen verletzen die der Berechnung der Korndurchmesser zu Grunde gelegten Annahmen, was sich in erheblichen Differenzen zwischen Sulfat- und Calciumbeladungen äußert (rot). Die Ergebnisse für die Profilgrube Schlabendorf/N sind bereits in Tab. 6.2-2 und Tab. 6.2-3 dokumentiert.	210
Tab. 6.2-8: Lineare (lin) und logarithmische (log) Polynomansätze für die Oberflächen-Volumen-Funktion F_O eines neutralen (SEES01) und eines stark sauren Kippenmaterials (SEES17) mit den Regressionskoeffizienten R^2 und den Anpassungskriterien KRT. Konstantensätze mit $KRT > 15\%$ sind rot markiert (Alle Daten in Anlage 1).	212
Tab. 6.2-9: Kumulierte Stoffausträge der Parallelversuche mit dem Material MIX_1, sowie die orientierende Oxidationskinetik des Restpyrits.	214
Tab. 6.3-1: Parameter der Kippensande BULL mit dem wirksamen (äquivalenten) Kugeldurchmesser d_w (bis zur Kornuntergrenze 0,063 mm), dem mittleren Korndurchmesser d_m , mit der Ungleichförmigkeit U der Korngrößenverteilung (Sieblinie) der Scherfläche O_F für eine Porosität $n_p = 0,3$ und dem sich für eine Adsorptionswasserschicht $\delta = 0,5 \mu\text{m}$ folgenden Porositätsanteil Δn_p (Tab. 2.6-2 in Pkt. 2.6.1), sowie die zugehörigen Kornverteilungen (Sieblinien). Der Feinkornanteil bis zu 10 % ist gelb unterlegt.	223
Tab. 6.3-2: Titrationsergebnisse als Anfangs-pH ₀ und Säurekapazitäten bis zum definierten pH-Wert $K_{S,pH}$ von Eluaten ausgewählter Laborversuche. Die Probenbezeichnungen sind farblich wie in Abb. 6.3-10 markiert.	224
Tab. 6.3-3: Einzelwerte von gelösten Kohlenstoffmessungen einschließlich Spektralparametern ($E_{254}, \varepsilon_{254}$) mit dem titrierten DIC _{tit} und der Stöchiometrie $v_{4,3/8,2}$ (Farbmarkierung wie in Tab. 6.3-2).	225
Tab. 6.4-1: Parameter der Sickersäulen (ungesättigte Dreiphasensysteme). (Detaillierte Zusammensetzung des Porengefüges von R0-* in Tab. 5.1-30).	228
Tab. 6.4-2: Zusammenfassung der verfahrenstechnischen Parameter der Ansätze. Für berechnete oder für alle Anlagen eingesetzte Größen wird keine Standardabweichung angegeben.	232
Tab. 6.4-3: Zusammenstellung der Durchbruchsfunktionen für R0-1 mit $Q_{spez}=1,037 \text{ mL/(kg d)}$. Für Fe _{ges} und Al sind zwei leicht differierende Anpassungen plausibel.	234
Tab. 6.5-1: Parameterdefinitionen für die Bewertung der Lösung von Huminsäurepseudokomponenten.	238

Tab. 7.1-1:	Parameterdefinitionen für die Neutralisation mit gepuffertem Wasser.	241
Tab. 7.1-2:	Parameterdefinitionen des Mischreaktors mit Totraum, Abb. 7.1-3.....	243
Tab. 7.3-1:	Versuchsansätze mit den kalkulierten Aciditäten (negativen Neutralisationspotenzialen) der Kippensandgemische entsprechend der grafischen Veranschaulichung Abb. 7.3-1 (Nettoacide Materialien rot und puffernd blau). Grobschlamm und Kalklinsen wurden auch als Rückstandskalk zusammengefasst.	247
Tab. 7.3-2:	Neutralisationspotenziale der säurekompensierenden Zuschlagstoffe: (1) nach Kalkulation von UHLMANN et al.* (2015) und (2) nach Tab. 4.2-4 aus den Elementaranalysen berechnet.	248
Tab. 7.3-3:	Beginn des Sickerwasseraustritts t_0 und Q_{spez} der Versuchsansätze, die über die lineare Regression Gl.(3.5-1) bestimmt wurden.....	249
Tab. 7.3-4:	Zusammenfassung der Schwefel- und Aciditätsbilanzen für die Versauerungsansätze im Vergleich mit Verwitterungsversuchen (LzVw) und Oxidationstests (Ox) im Labor. 259	
Tab. 7.5-1:	Dimensionierung der Filterreaktoren nach Pkt. 2.6.1, Tab. 2.6-2. H1 bis H3 wurden nacheinander mit dem gleichen Filtermaterial durchgeführt. H4 verlief in den Phasen A: Ausspülen wasserlöslicher Stoffe, K: Dosierung von Kalilauge und N: Zusätzliche Natriumsulfitdosierung. Für die Stromröhren der Feldversuche liegen keine Parameter vor.....	267
Tab. 7.5-2:	Schwermetallspuren im Gesteinsbruch. a: Quadersandstein, b, c: Wechsellagerungen. Rechts daneben: Tortendiagramm der Hauptbestandteile.....	269
Tab. 7.5-3:	Versuchphasen des Begleitversuches H4. A: Ausspülen, K: von Kalilaugezugabe, N: zusätzliche Natriumsulfitdosierung.	270
Tab. 7.5-4:	Parameter der idealisierten Stromröhren Rohr 1 und Rohr 2. (t = Fließzeit, v_f = Filtergeschwindigkeit, A_F = Anteil am Strömungsquerschnitt, α = Dispersivität, der stationäre Volumenanteil umfasst Totraum- und Feststoffanteil).....	271
Tab. 7.5-5:	Die an den Messstellen bestimmten Dispersivitäten α für Tracer Parameter der Ausspülung (A), der Kalilagedosierung (K) und der Natriumsulfitdosierung (N) und die für die Kalium und Natriumzugaben berechneten Retardationskoeffizienten nach Gl.(2.6-72) \pm Standardabweichung.....	272
Tab. 7.5-6:	Alumosilikatz zusammensetzungen verschiedener Analysen. Siehe auch Tab. 3.3-1....	276
Tab. 7.6-1:	Orientierende Dimensionierung von Filterreaktoren: a) Laborfilterversuch SKAD04 (SCHÖPKE et al. 2007, Pkt. 2.6.1), b) Untergrund sulfatreduktion am Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011a), c) Untergrundreaktor Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020) und zum Vergleich d) die Aufsättigung von Kippenmaterial nach ungesättigter Pyritverwitterung (UHLMANN* et al. 2015, Pkt. 7.3).....	279
Tab. 7.6-2:	Auswahl von Substrateintragsverfahren in Grund- und Prozesswasserströme (SCHÖPKE et al. 2020).....	280
Tab. 8.1-1:	Beispiel für die Vorgaben im ini!-Datenblatt.	284
Tab. 8.1-2:	Titration mit Salzsäure (Titration 1) und Natronlauge (Titration 2) in der Vereinbarung in Zelle! und eingesetzt in das Tabellenblatt in! zur Generation der <i>input</i> -Datei.	286

Tab. 8.1-3:	Randbedingungen für die Festlegung des Redox-Zustandes. 1 Messwert. 2 Berechnung der Eisen(III)gleichgewichtskonzentration mit Goethit oder amorphem Eisenhydroxid, je nach Situation. 3 bei gesicherter Sulfidschwefelkonzentration. 4 bei gesicherter Sauerstoffkonzentration.	287
Tab. 8.2-1:	Mineralzugabe für die Simulation des Neutralisationsvektors (<i>Neut</i>) für die Verhältnisse am Standort Ruhlmühle (SCHÖPKE et al. 2020).	289
Tab. 8.3-1:	Berechnung der Konstante $K_{p/Ca}$ und der zugehörigen Standardreaktionsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ als gewichtete Summe entsprechend Gl.(8.3-1).	292
Tab. 8.5-1:	Gemisch aus zwei logarithmisch-normalverteilten Körnungen.	296
Tab. 8.5-2:	Anpassung der Oberflächenfunktion F_0 für die Kornmischung an ein Polynom 3.Grades und eine Potenzfunktion.	297
Tab. 8.6-1:	In den Simulationsrechnungen eingesetzte Beschaffenheiten von Porenwässern und Zuläufen.	300
Tab. 8.6-2:	Modellierte Invasionsszenarien. In der Spalte GWL stehen die löslichen Minerale bezüglich der Porenlösung im Anfangszustand SCHÖPKE* (2014a).	301
Tab. 8.6-3:	Reaktorparameter für alle Rechnungen.	301
Tab. 8.6-4:	Szenarien mit calcithaltigen Fließstrecken.	306
Tab. 8.7-1:	Postulierte Parameter der Fulvin- (Fa) und Huminsäuren (Ha). (umgerechnet aus TIPPING et al. 1991, TIPPING & HURLEY 1992 und TIPPING 1998).	310
Tab. 8.7-2:	Repräsentative Analysen: AMD-Grundwässer aus dem Anstrom <i>Ruhlmühle</i> (FB2 vom 20.05.2015) und dem <i>Hypolimnion</i> eines kleinen Tagebausees (Lugteich vom 14.04.2003) sowie eines Grundwasser für eine Hauswasserversorgung im Spreewald aus dem Pleistozän (Burg_ HWV 38). Die rot gekennzeichneten Werte gleichen die Ionenbilanz aus (SO ₄ , Na) oder wurden nach der Oxidierbarkeit geschätzt (DOC). ...	311
Tab. 9.5-3:	Problemfelder der Beschreibungen der Vorgänge auf einer Grundwasserfließstrecke, einschließlich anthropogener Eingriffe in Form von Altlasten oder derer Sanierung (SCHÖPKE et al. 2020).	321

10.6 Anlagenverzeichnis

1 REV-Fluidzirkulationsversuche

Präfixe

Versuchsdaten

Beziehungen zur elektrischen Leitfähigkeit

Ablaufprogramme der Fluidzirkulationsversuche mit Kippensanden

Anpassungsergebnisse auswertbarer REV-Elutionsverläufe

Kinetik der Gipslösung

2 Statistische Erfassung von beschaffenheitsprägenden Mineralphasengleichgewichten**3 Langzeitverwitterungsversuche**

Grafische und rechnerische Auswertungen (Pkt. 3.2.4)

Kippensedimente der Multilevelpegelbohrungen Schlabendorf/N (SCHÖPKE 1999, Auswahl)

Sedimente um den Senftenberger See DGFZ/BTUC (2000 /R1323/) und KOCH et al. (2006) (Pkt. 5.2)

Mischungen von Kippensedimenten aus Nischen mit Zuschlagstoffen (UHLMANN* et al. 2015) (Pkt. 7.3)

Anlage 1**REV-Fluidzirkulationsversuche**

Tab. 1:	Präfixe der Versuchsbezeichnungen	2
Tab. 2:	Laborversuche im Rahmen des Innovationskollegs SCHÖPKE (1999) mit Materialien der Kippe Schlabendorf/N. Die Erfassung Verwitterung wurde durch Elektrolytabgabe der Elektroden gestört.....	2
Tab. 3:	Laborversuche im Rahmen des Innovationskollegs mit Materialien aus verschiedenen Bergbaukippen (SCHÖPKE & PIETSCH 2000 und SCHÖPKE 1999).	4
Tab. 4:	Laborversuche im Rahmen des Innovationskollegs mit Materialien aus der Kippe Seese Ost (SCHÖPKE & PIETSCH 2000 und SCHÖPKE 1999).....	5
Tab. 5:	Laborversuche Erkundungen um den Senftenberger See DGFZ/BTUC (2000)	5
Tab. 6:	Laborversuche mit Materialien Spreetal/NO und Skadodamm und Säulenversuche zur Sulfatreduktion REGEL & SCHÖPKE* (2001) und KOCH et al. (2006).....	6
Tab. 7:	Leitfähigkeitsbeziehungen der Versuche von SCHÖPKE (1999).....	7
Tab. 8:	Ablaufprogramme der Fluidzirkulationsversuche mit Kippensanden	8
Tab. 9:	Anpassungsergebnisse auswertbarer REV-Elutionsverläufe. Unplausible Werte sind rot markiert ($R^2 < 0,95$, KRT > 10%). Die extrapolierte Beladung (Anpass) ist neben den gemessenen aufgeführt, wobei der größere Wert fett markiert ist. Jedem Versuch sind untereinander die Verhältnisse der Gl.(6) und Gl.(7) zugeordnet mit jeweils eisendominiertener Acidität und gipsdominiertener Beladung Kennzeichnung.	11
Tab. 10:	Zusammenstellung der Elutionsergebnisse mit den aus der Kinetik auf der Grundlage der löslichen Sulfat- und Calciumbeladung ermittelten Gipspartikeldurchmesser (SCHÖPKE & PIETSCH 2000). Niedrige pH-Werte und damit verbundene hohen Eisen- und Aluminiumbeladungen verletzen die der Berechnung der Korndurchmesser zu Grunde gelegten Annahmen, was sich in erheblichen Differenzen zwischen Sulfat- und Calciumgrundlage äußert (rot).....	13
Tab. 11:	Zusammenstellung der Elutionsergebnisse mit den aus der Kinetik auf der Grundlage der löslichen Sulfat- und Calciumbeladung ermittelten Gipspartikeldurchmesser (SCHÖPKE 1999).	14
Tab. 12:	Approximation der Lösekinetik durch Polynome (lin) und Polynome der Logarithmen (log)	15

Tab. 1: Präfixe der Versuchsbezeichnungen

Präfix	Beschreibung	Quelle
SN0**	Materialien aus dem Versuchsgebiet Schlabendorf/Nord	SCHÖPKE (1999)
NCZ*	Nowe Czape, polnischer Teil des Muskauer Faltenbogens	
SCHB*	Erkundungsbohrungen auf der Innenkippe Scheibe, heute überflutet	
GRB*	Innenkippe Gräbendorf, heute überflutet	
DOM00*	Kippe Domsdorf	
MEU0**	Innenkippe Meuro, heute überflutet	
BAE00*	Außenkippe Bärenbrücker Höhe (Tgb. Cottbus/Ost)	
MIX_1:	Schlabendorf/N SGM1 9,5+11,5m, luftoxidiert	
MIX_2:	Schlabendorf/N SGM1 9,5+11,5m+13..14 m, luftoxidiert	
SEES**	Erkundungsbohrungen auf der Kippe Seese	SCHÖPKE & PIETSCH (2000)
BM0**	Erkundungen um den Senftenberger See	DGFZ/BTUC (2000)
MIX_3:	Tertiärmix B5, Südanstrom des Senftenberger Sees	
MIX_4	AN2 11-12m + 14-15m u.G. aus dem Grundwasseraström Skadodamm	KOCHE et al. (2006)
MIX_5	MLP3 13-14m + 16-17 m u.G. aus dem Grundwasseraström Skadodamm	
KOLM*	alkalienangereicherte Kippensande mit saurem Seewasser	SCHÖPKE* (2002)
BULL*	Materialien aus dem Tagebau Spreetal Nordost	REGEL & SCHÖPKE* (2001)
SKAD*	Messstellen (GWBR) Kippenfeiler Skadodamm	SCHÖPKE et al. (2007)

Tab. 2: Laborversuche im Rahmen des Innovationskollegs SCHÖPKE (1999) mit Materialien der Kippe Schlabendorf/N. Die Erfassung Verwitterung wurde durch Elektrolytabgabe der Elektroden gestört.

Bez	Material	von	bis
SN001	Profilgrube Versuchsfäche, 1-1,5 m u.G. anschließend NaOH-Elution	11.09.95	15.12.95
		11.09.95	15.12.95
SN002	Profilgrube Versuchsfäche, 1-1,5 m u.G.	26.02.96	11.03.96
SN003	Profilgrube Versuchsfäche, 1-1,5 m u.G.	26.02.96	11.03.96
SN004	Profilgrube Versuchsfäche, 1-1,5 m u.G.	26.02.96	11.03.96
SN011	SGM 1, ungestört, 19,10 m u.G. anschließend NaOH-Elution	11.03.96	14.03.96
		11.03.96	29.03.96
SN012	SGM 1, 19,10 m u.G. anschließend NaOH-Elution	11.03.96	14.03.96
		11.03.96	29.03.96
SN013	SGM 1, ungestört, 3,10 m u.G. anschließend NaOH-Elution	11.03.96	18.03.96
		11.03.96	29.03.96
SN014	SGM 1, 3,10 m u.G. anschließend NaOH-Elution	11.03.96	14.03.96
		11.03.96	29.03.96
SN015	SGM 1, ungestört, 11,10 m u.G.	29.03.96	12.04.96
SN016	SGM 1, 11,10 m u.G.	29.03.96	09.04.96
SN017	SGM 1, ungestört, 38,10 m u.G. anschließend Verwitterung	29.03.96	29.04.96
		29.03.96	29.04.96
SN018	SGM 1, 38,10 m u.G.	29.03.96	09.04.96
SN031	SGM 2, 4,1 m u.G. anschließend Verwitterung	20.11.96	24.11.96
		24.11.96	14.03.97
SN032	SGM2, 6,10 m u.G. anschließend Verwitterung	20.11.96	26.11.96
		26.11.96	04.04.97
SN033	SGM2, 10,10 m u.G.	20.11.96	10.12.96

Anlage 1

Bez	Material	von	bis
SN034	SGM2, 46,10 m u.G. anschließend Verwitterung	11.12.96	19.12.96
		19.12.96	04.04.97
SN041	SGM2, luftoxidiert, 12,10 m u.G. anschließend Natronlaugeelution	15.04.97	29.04.97
		29.04.97	07.05.97
SN042	SGM2, luftoxidiert, 14,10 m u.G.	15.04.97	30.04.97
SN043	SGM2, luftoxidiert, 26,10 m u.G. anschließend Natronlaugeelution	15.04.97	29.04.97
		29.04.97	06.05.97
SN044	SGM2, luftoxidiert, 30,10 m u.G.	30.04.97	07.05.97
SN045	SGM2, luftoxidiert, 38,10 m u.G.	30.04.97	07.05.97
SN046	SGM2, luftoxidiert, 16,10 m u.G. nur Natronlaugeelution	07.05.97	12.05.97
		12.05.97	22.05.97
SN047	SGM2, luftoxidiert, 24,10 m u.G. nur Natronlaugeelution	07.05.97	17.05.97
		12.05.97	17.05.97
SN048	SGM2, gestört, luftoxidiert, 34,10 m u.G. nur Natronlaugeelution	07.05.97	12.05.97
		12.05.97	15.05.97
SN049	SGM2, gestört, luftoxidiert, 44,10 m u.G. nur Natronlaugeelution	07.05.97	12.05.97
		12.05.97	22.05.97
SN051	MIX_1 anschließend Verwitterung	09.07.97	22.09.97
SN052	MIX_1 anschließend Verwitterung	09.07.1997	22.09.1997
SN053	MIX_1, nur Natronlaugeelution anschließend Verwitterung	10.07.1997	21.07.1997
		21.07.1997	22.09.1997
SN054	MIX_1, nur Natronlaugetitration anschließend Verwitterung	09.07.1997	21.07.1997
		21.07.1997	22.09.1997
SN055	MIX_1 anschließend Verwitterung	09.07.1997	24.07.1997
		24.07.1997	23.09.1997
SN056	MIX_1, nur Natronlaugeelution	09.07.1997	21.07.1997
SN057_Q	MIX_1: Sickersäulenversuch, 27°C,	09.07.1997	29.09.1997
SN058	MIX_1	15.07.1997	...
SN059	MIX_1	17.07.1997	06.08.1997
SN060	MIX_1	24.07.1997	23.09.1997
SN061	MIX_1	26.09.1997	17.11.1997
SN062	MIX_1	26.09.1997	17.11.1997
SN063	MIX_1	26.09.1997	17.11.1997
SN064	MIX_1	26.09.1997	16.01.1998
SN065	MIX_1	26.09.1997	16.01.1998
SN066_QR	MIX_2: ungesättigt-gesättigt in getrennten Säulen	02.10.1997	02.02.1998
SN071_QR	Q: SGM1, 9..14 m, luftoxidiert R: pyrithaltiger Kippensand, Jänschwalde	12.2.98	16.07.1998
SN072	MIX_1: mit NO ₃ 116,5 mg/L	27.02.1998	28.04.1998
SN073	MIX_1: mit NO ₃ 116,5 mg/L	27.02.1998	28.04.1998

Anlage 1

Tab. 3: Laborversuche im Rahmen des Innovationskollegs mit Materialien aus verschiedenen Bergbaukippen (SCHÖPKE & PIETSCH 2000 und SCHÖPKE 1999).

Bez	Material	von	bis
NCZ1	Nowe Czaple, Profilgrube, 0,8 m u.G. anschließend Verwitterung	20.11.1996	26.11.1996
		26.11.1996	14.03.1997
SCHB01	Innenkippe Scheibe, Bohrg.668/8, 16 m u.G.	04.04.1996	25.04.1996
SCHB02	Innenkippe Scheibe, Bohrg.667/8, 8-10 m u.G.	16.04.1996	26.04.1996
SCHB03	Innenkippe Scheibe, Bohrg.667/8, 36 m u.G. anschließend Verwitterung	25.04.1996	01.05.1996
SCHB04	Innenkippe Scheibe, Bohrg.667/8, 26 m u.G.	29.04.1996	17.06.1996
SCHB05	Innenkippe Scheibe, Bohrg.667/8, 16 m u.G.	29.04.1996	17.06.1996
GRB2	Kippe Gräbendorf	21.06.1995	06.09.1995
GRB4	Kippe Gräbendorf	02.06.1995	16.06.1995
DOM001	Profilgrube Kippe Domsdorf, 0,5-0,6 m u.G.	17.06.1996	26.06.1996
DOM002	Profilgrube Kippe Domsdorf, 0,85-0,95 m u.G. anschließend Verwitterung	20.09.1996	02.10.1996
DOM003	Kippe Domsdorf (P6) , 0,6-0,7 m u.G. anschließend Verwitterung	20.09.1996	27.09.1996
MEU001	Profilgrube Kippe Meuro, 0,5-0,6 m u.G. anschließend Verwitterung	17.06.1996	26.06.1996
MEU002	Profilgrube Kippe Meuro, 0,85-0,95 m u.G. anschließend Verwitterung	06.09.1996	13.09.1996
		06.09.1996	20.09.1996
MEU003	Kippe Meuro (P6) , 0,6-0,7 m u.G. anschließend Verwitterung	06.09.1996	20.09.1996
MEU011	Kippe Meuro DS5/B5, 3 m u.G.	15.04.1997	30.04.1997
BAE001	Profilgrube Kippe Bärenbrücker Höhe, 0,5-0,6 m u.G.	17.06.1996	30.07.1996
BAE002	Profilgrube Kippe Bärenbrücker Höhe, 0,85-0,95 m u.G. anschließend Verwitterung	06.09.1996	27.09.1996
		06.09.1996	02.10.1996
BAE003	Kippe Bärenbrücker Höhe (P4), 0,6-0,7 m u.G. anschließend Verwitterung	06.09.1996	27.09.1996
		27.09.1996	02.10.1996

Anlage 1

Tab. 4: Laborversuche im Rahmen des Innovationskollegs mit Materialien aus der Kippe Seese Ost (SCHÖPKE & PIETSCH 2000 und SCHÖPKE 1999).

Bez	Material	Tiefe [m]	von	bis
SEES01	ST10.0610	6-8	27.02.191998	09.03.1998
SEES02	ST10.0115	1-5	27.02.191998	09.03.1998
SEES03	ST10.01115	11-15	6.03.191998	13.03.1998
SEES04	ST10.01620	16-20	13.03.191998	30.03.1998
SEES05	ST10.02630	26-30	13.03.191998	27.03.1998
SEES06	ST10.02125	21-25	27.03.191998	03.04.1998
SEES07	ST15.01620	16-20	03.04.191998	09.04.1998
SEES08	ST15.02125	21-25	03.04.191998	09.04.1998
SEES09	ST 3.2125	21-25	09.04.191998	28.04.1998
SEES10 mit Säure	ST 7.1115	11-15	09.04.191998	16.04.1998
SEES11 mit Säure	ST 7.015	1-5	17.04.191998	30.04.1998
SEES12 mit Säure	ST 7.0610	6-10	30.04.191998	14.06.1998
SEES13 mit Säure	ST 7.01620	16-20	30.04.191998	12.05.1998
SEES14	ST 7.02125	21-25	15.05.191998	25.05.1998
SEES15	ST 3.01115	11-15	26.05.191998	04.06.1998
SEES16	ST 3.015	1-5	18.06.191998	02.07.1998
SEES17	ST 3.0610	6-10	18.06.191998	08.07.1998
SEES18	ST 3.01620	16-20	18.06.191998	29.06.1998
SEES19	ST 8.015	1-5	18.06.191998	25.06.1998
SEES20	ST 8.0610	6-10	19.06.191998	26.06.1998
SEES21	ST 8.02125	21-25	19.06.191998	25.06.1998
SEES22	ST 8.01620	16-20	19.06.191998	26.06.1998
SEES23	ST 8.01115	11-15	19.06.191998	26.06.1998
SEES24	ST 8.02630	26-30	02.07.191998	10.07.1998
SEES25	ST 8.03135	31-35	02.07.191998	13.07.1998
SEES26	ST 15.015	1-5	02.07.191998	10.07.1998
SEES27	ST 15.0610	6-10	02.07.191998	16.07.1998

Tab. 5: Laborversuche Erkundungen um den Senftenberger See DGFZ/BTUC (2000)

Bez	Material	von	bis
BM001	Faß1: Uferböschung Insel, 22.05.97, 0+0,5 m u.G. anschließend Verwitterung	23.05.1997	28.05.1997
		28.05.1997	07.07.1997
BM002	Faß1: mit NaOH bis pH=10	23.05.1997	20.06.1997
BM003	Faß2: Uferböschung Insel, 22.05.97, 0-0,5 m u.G. anschließend Verwitterung	23.05.1997	29.05.1997
		29.05.1997	07.07.1997
BM004	Faß2: mit NaOH bis pH<6,7 Faß2: mit NaOH bis pH=9,5	23.05.1997	29.05.1997
		29.05.1997	20.06.1997
BM005	Faß1: Uferböschung Insel	20.06.1997	07.07.1997
BM006	Faß2: Uferböschung Insel	20.06.1997	07.07.1997
BM011	B1 Innenkippe (Insel), 2,25-3,75 m u.G.	26.09.1997	14.11.1997
BM012	B1 Innenkippe (Insel) , 2,25-3,75 m u.G.	26.09.1997	10.10.1997
BM022	Südansstrom B5, 14,1 m u.G.	16.01.191998	27.02.1998
BM023	Südansstrom B5, 21,1 m u.G. ...mit Verwitterung	16.01.1998	20.02.1998
		16.01.1998	07.03.1998
BM024	Südansstrom B5, 38,36,1 m u.G.	16.01.1998	07.03.1998

Anlage 1

Bez	Material	von	bis
BM031	MIX_3, Pyritoxidation	16.07.1998	01.04.1999
BM032	MIX_3, Pyritoxidation	16.07.1998	17.09.1998
BM033	MIX_3, Pyritoxidation	16.07.1998	18.09.1998
BM034	MIX_3, Pyritoxidation	16.07.1998	17.09.1998
BM035	MIX_3, Pyritoxidation	16.07.1998	18.09.1998
BM036	MIX_3, Pyritoxidation	16.07.1998	01.04.1999
BM037	MIX_3, Pyritoxidation, Säule Q	10.08.1998	28.04.1999
BM037	MIX_3, Migration von Eisen(II)sulfat, Säule R	10.08.1998	26.04.1999
BM100	REV-Fluidzirkulationsanlage als Testfilter mit Schwarzlauge und Ablauf Anaerobreaktor (Methanolsubstrat) s. SCHÖPKE et al. (2002a)	16.10.2000	03.11.2000
BM101		01.11.2000	19.03.2001
BM102	Langzeitzehrungsversuch in der BSB-Apparatur als Testfilter-analogon	18.07.2001	04.09.2001
BM103	Technikumsfilterversuch, RL111, Methanol	06.09.2001	24.04.2003
BM103a	Technikumsfilterversuch, RL111, Molke	24.04.2003	29.9.203
BM104	Sickersäulenversuch, K=13,2...14 m u.G., N= 1,1 ... 2 m u.G.	28.09.2001	∞
BM105	B10, Kippe Sedlitz	05.10.2001	10.10.2001
BM106	Laugetitration in Gipssättigung mit Materialien des B9	03.02.2003	26.02.2003
BULL04	Laugetitration in Gipssättigung mit Materialien des B9, Vorversuch	19.09.2002	04.10.2002

Tab. 6: Laborversuche mit Materialien Spreetal/NO und Skadodamm und Säulenversuche zur Sulfatreduktion REGEL & SCHÖPKE* (2001) und KOCH et al. (2006)

Bez	Material	von	bis
BULL04	Laugetitration in Gipssättigung Vorversuch mit B9	19.09.2002	04.10.2002
BULL05	Laugetitration in Gipssättigung mit B9	27.02.2003	22.05.2003
SKAD01	MIX_4:	23.09.2004	12.01.2005
SKAD02	MIX_5: Säulenversuch zur Sulfatreduktion mit Gips- und Aschelösung	04.03.2005	02.07.2005
SKAD03	MIX_5: Säulenversuch zur Sulfatreduktion mit Gips- und Aschelösung	20.07.2005	20.01.2007

Anlage 1

Tab. 7: Leitfähigkeitsbeziehungen der Versuche von SCHÖPKE (1999)

Versuch	lg ALF	$\pm\sigma$	R ²	n	ALtf	BLF.	$\pm\sigma$
SN002..004	-2,300				5,0.10-3	1,172	
SN011/12	-1,854				14.10-3	1	
SN013/14	-1,678				21.10-3	1	
BAE001	-2,580	0,068	0,989	6	2,63.10-3	1,139	0,061
BAE002	-2,723	0,097	0,988	9	1,89.10-3	1,292	0,054
BAE003	-4,276	0,071	0,993	9	5,30.10-3	1,782	0,055
MEU001	-2,295	0,217	0,867	4	5,06.10-3	1,091	0,303
MEU002	-2,279	0,137	0,955	6	5,26.10-3	0,986	0,107
MEU003	-2,680	0,057	0,996	6	2,09.10-3	1,299	0,042
DOM002	-3,245	0,144	0,979	5	5,69.10-3	1,385	0,118
DOM003	-2,718	0,058	0,997	5	1,91.10-3	1,299	0,041
NCZ1	-3,696				2,01.10-3	1,58	
SN031	-2,521		0,986	6	30,1.10-3	1,125	
SN032	-2,824			6	1,5.10-3	1,261	
SN033	-2,339		0,991	4	4,6.10-3	1,143	
Gesamt	-2,49	0,29	0,89	366	3,24.10-3	1,152	0,021

Beziehungen zwischen Konzentrationen und elektrischer Leitfähigkeit

$$c_{SO_4} = A + B \cdot LF \approx \frac{LF}{LF_{spez}} \mid A \approx 0 \quad (1)$$

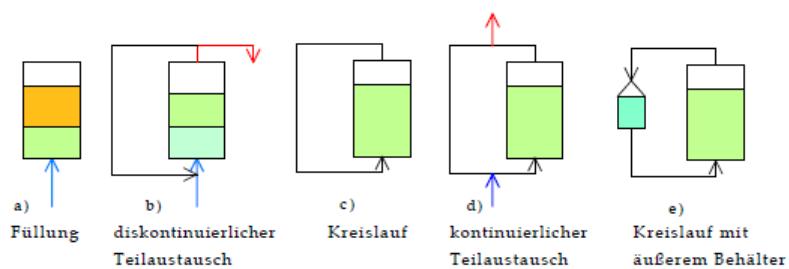
$$B = \frac{1}{LF_{spez}} \text{ bzw. } B = \frac{1}{LF_{mol}} \quad (2)$$

$$c_{SO_4} = A_p \cdot LF^{B_p} = \frac{LF^{B_p}}{LF_{spez,p}} \quad (3)$$

Anlage 1

Tab. 8: Ablaufprogramme der Fluidzirkulationsversuche mit Kippensanden

Anlage 1



- a) Füllung,
- b) diskontinuierlicher Teilaustausch mit Angabe von α [%]
- c) Kreislauf,
- d) kontinuierlicher Teilaustausch und
- e) Kreislauf mit äußerem Behälter

Anlage 1

Tab. 9: Anpassungsergebnisse auswertbarer REV-Elutionsverläufe. Unplausible Werte sind rot markiert ($R^2 < 0,95$, $KRT > 10\%$). Die extrapolierte Beladung (Anpass) ist neben den gemessenen aufgeführt, wobei der größere Wert fett markiert ist. Jedem Versuch sind untereinander die Verhältnisse der Gl.(6) und Gl.(7) zugeordnet mit jeweils eisendominiierter Acidität und gipsdominierter Beladung Kennzeichnung.

Versuch	F0		F1			F2			WGes		R ²	KRT	Fe		
	_X	w ₀	±	σ ₁	z ₁	w ₁	±	σ ₂	z ₁	w ₁	±	REV	Anpass	%	Gips
SN001_Fe	0,003	0,0003	0,2	0,5	0,01	0,047	1	6,50	0,011	0,000	0,021	0,02	0,999	3,0	0,00
SN001_Al	0,23	0,06	0,2	0,5	2,38	0,031	1,5	6,50	2,050	0,032	4,71	4,66	0,998	2,3	0,06
SN001_Ca	0,5	1,92	0,2	0,5	14,65	0,171	1,9	7,00	64,867	1,152	83,1	80,0	0,997	9,5	
SN001_SO4	1,3	2,15	0,2	0,5	18,74	0,147	1,9	7,00	76,434	1,289	101	96	0,997	8,2	
SN072E_Fe	0	0,10	1,4	2,5	3,63	0,007	13,1	62,5	2,014	0,05	4,8	5,6	0,993	1,5	45
SN072E_Al	0	0,00	0,4	3,5	0,07	0,005	5,6	71,5	0,052	0	0,44	0,12	0,997	1,0	0,09
SN072E_Ca	0	2,06	1,5	3,0	50,4	0,011	21,1	70,0	13,4	1,38	55	64	0,966	5,7	
SN072E_SO4	0	2,53	2,0	2,5	79,7	0,009	28,1	69,5	141,2	1,88	124	221	0,997	1,1	
SN072E_Fe	0	0,13	2,0	2,0	3,7	0,009	11,9	63,5	2,0	0,06		6	0,990	2,0	46
SN072E_Al	0	0,00	0,5	3,5	0,072	0,006	5,6	71,0	0,051	0		0	0,996	1,3	
SEES12_Ca	0	1,80	3,3	6,5	58,2	0,009						58	0,995	0,9	
SEES12_SO4	-2,8	0,26	1,5	0,0	8,3	0,052						5	0,961	5,2	
GRB2_Fe	-0,6	0,02	1,3	0,0	1,20	0,03					0,6	0,6	0,973	3,1	
GRB2_Fe	0	0,03	2,2	0,0	0,64	0,01					0,6	0,6	0,881	1,0	0,5
GRB2_Al	-1,7	0,02	1,4	0,0	2,94	0,013					1,3	1,3	0,995	1,3	1,1
GRB2_Ca	0	0,07	3,3	4,0	1,78	0,011					1,8	1,8	0,985	1,1	
GRB2_SO4	0	0,11	2,7	1,5	2,41	0,01					2,5	2,4	0,952	1,0	
GRB2_SO4	-1,5	0,09	2,7	0,0	3,83	0,033					2,5	2,3	0,969	3,3	
BAE002_Fe	0	2,53	1,4	1,0	23,8	0,036					24,8	23,8	0,921	3,6	2,1
BAE002_Al	0	0,58	0,9	1,5	11,3	0,018					11,9	11,3	0,982	1,8	0,3
BAE002_Ca	0	1,97	1,0	2,0	56,4	0,023	5,3	11,0	52,3	1,7	108,5	108,7	0,998	2,8	
BAE002_SO4	0	2,83	0,8	1,5	90,4	0,021	3,0	8,0	52,5	2,5	143,1	142,9	0,997	3,4	
BAE001_Fe	0	0,57	0,8	0,5	10,8	0,1	3,6	6	7,3	0,8	18,7	18,1	0,986	8,0	2,1
BAE001_Al	0	0,06	0,8	0,5	7,4	0,0	3,6	6,5	1,2	0,1	8,61	8,61	0,999	3,9	0,3
BAE001_Ca	0	1,19	0,7	3,5	13,5	0,1	8,5	12,5	72,5	1,9	85,6	85,9	0,999	5,9	
BAE001_SO4	0	3,24	0,7	3,0	45,7	0,1	9,4	9,5	139,0	5,6	185	185	0,998	6,2	
BAE003_Fe	0	0,09	0,7	1,5	3,7	0,02	7,8	11,5	1,6	0,1	5,28	5,34	0,998	3,5	0,2
BAE003_Al	0	0,56	0,7	1,5	19,7	0,02	7,8	11,0	3,2	0,5	22,9	23,0	0,996	9,5	0,2
BAE003_Ca	0	2,84	0,7	2,0	63,4	0,03	4,8	11,5	98,4	2,4	162	162	0,998	2,6	
BAE003_SO4	0	5,70	0,7	1,5	104,7	0,03	5,3	12,0	160,7	4,7	265,6	265,4	0,997	3,1	
BM001_Fe	0	0,00	0,7	1,0	0,01	0,092	4,8	9,5	0,12	0,01	0,03	0,14	0,990	8,9	0,2
BM001_Al	0	0,02	0,5	0,0	0,29	0,04	4,8	12	0,59	0,26	0,32	0,88	0,911	23,7	0,3
BM001_Ca	0	0,05	0,5	0,5	1,01	0,045	4,8	12	2,58	0,97	1,10	3,59	0,953	21,0	
BM001_SO4	0	0,11	0,5	0,5	2,05	0,045	4,8	12	2,34	1,97	2,13	4,38	0,940	44,3	
BM002_Fe	0	0,17	0,5	0,0	0,09	0,95	1,5	8,5	4,04	0,13	4,43	4,13	0,993	49,1	3,3
BM002_Al	0	0,04	0,9	0,0	0,18	0,128	1,4	8,5	1,08	0,03	1,35	1,26	0,994	8,0	4,0
BM002_Ca	0	0,03	0,7	0,0	0,64	0,023	1,9	8,5	0,71	0,02	1,37	1,35	0,995	2,7	
BM002_SO4	0	0,08	0,7	0,5	2,57	0,059	1,0	1,5	-0,18	0,16	2,47	2,39	0,977	46,6	
MEU3_Fe	0	0,01	0,7	0,0	0,07	0,08	2,2	4,5	0,16	0,01	0,24	0,23	0,992	6,7	0,1
MEU3_Al	0	0,41	0,7	1,5	1,8	0,3	1,0	4,5	1,46	0,71	3,22	3,28	0,905	41,1	0,1

Anlage 1

Versuch	F0		F1				F2				WGes		R ²	KRT	Fe Gips
	_X	w ₀	±	σ ₁	z ₁	w ₁	±	σ ₂	z ₁	w ₁	±	REV	Anpass	%	
MEU3_Ca	0	1,55	0,7	2,5	47,8	0,0	0,6	6,5	13,0	1,5	61,2	60,8	0,997	7,1	
MEU3_SO4	0	2,59	0,8	2,5	49,5	0,0	0,5	6,5	11,2	2,6	61,0	60,7	0,992	13,3	
NCZ_Fe	0	0,01	0,8	0,5	0,07	0,08	1,0	3,0	0,03	0,01	0,05	0,10	0,967	14,0	0,01
NCZ_Al	0	0,33	0,8	0,5	7,6	0,1	1,0	2,5	4,1	0,4	5,4	11,7	0,991	7,7	11
NCZ_Ca	0	0,04	0,8	0,5	0,69	0,05	3,0	5,5	0,37	0,04	0,42	1,06	0,983	7,9	
NCZ_SO4	0	0,72	0,8	0,5	13,0	0,1	1,2	3,0	8,4	0,8	8,9	21,3	0,988	8,0	
SN031_Fe	0	0,00	0,8	0,0	0,010	0,292	1,2	1,0	0,01	0,00	0,02	0,02	0,865	29,5	0,4
SN031_Al	0	0,00	0,8	0,0	0,113	0,021	1,2	0,5	-0,06	0,00	0,06	0,05	0,931	3,1	0,1
SN031_Ca	0	0,03	0,8	0,0	0,407	0,121	1,2	1,0	0,43	0,05	0,78	0,83	0,974	12,3	
SN031_SO4	0	0,06	0,8	0,0	0,630	0,154	1,2	1,0	1,14	0,10	1,63	1,77	0,981	12,3	
SN061_Fe	0	0,04	0,8	0,5	1,3	0,1	1,2	1,0	-0,24	0,15	1,06	1,02	0,990	37,2	0,1
SN061_Al	0	0,08	0,8	0,5	17,4	0,0	1,2	0,5	-8,7	0,6	8,9	8,7	0,999	5,1	0,6
SN061_Ca	0	0,61	0,8	0,5	7,4	0,2	0,5	1,0	7,6	1,6	15,0	15,0	0,991	21,2	
SN061_SO4	0	0,73	0,8	0,5	29,3	0,1	0,5	1,0	5,6	1,9	35,5	34,9	0,997	20,5	
SN062_Fe	0	0,01	0,8	0,5	0,58	0,02	0,5	3,5	0,04	0,01	0,62	0,63	0,998	14,9	0,1
SN062_Al	0	0,18	0,8	0,5	5,57	0,03	0,5	3,0	-0,10	0,21	5,46	5,47	0,992	102,1	0,4
SN062_Ca	0	0,09	0,8	1,0	19,4	0,0	0,4	2,5	-4,43	0,13	14,95	14,99	1,000	1,8	
SN062_SO4	0	0,34	0,8	0,5	25,0	0,0	0,3	1,0	13,9	0,8	38,8	39,0	1,000	4,3	
SN063_Fe	0	0,02	0,8	0,0	0,22	0,13	0,4	0,5	0,57	0,03	0,80	0,79	0,996	9,3	0,1
SN063_Al	0	0,16	0,8	0,0	1,1	0,2	0,4	0,5	4,8	0,3	6,0	6,0	0,995	15,0	0,4
SN063_Ca	0	0,07	0,8	1,5	2,87	0,04	0,4	0,5	13,8	0,1	16,7	16,7	1,000	2,3	
SN063_SO4	0	1,13	0,8	1,5	6,7	0,3	0,4	0,5	35,8	1,7	42,7	42,5	0,995	15,9	
SN064_Fe	0	0,06	0,8	0,0	2,98	0,02	0,4	1,0	-0,36	0,06	2,7	2,6	0,980	9,2	0,3
SN064_Al	0	0,06	0,8	0,0	2,65	0,04	0,3	0,5	6,1	0,1	8,8	8,8	1,000	2,7	0,7
SN064_Ca	0	0,69	0,8	1,0	8,9	0,1	0,1	0,5	7,6	1,1	16,6	16,5	0,987	13,6	
SN064_SO4	0	1,55	0,8	0,5	36,0	0,1	0,1	0,5	12,5	2,8	50,4	48,5	0,991	15,3	

Anpassung der kumulierten Austräge an das eluierte Phasenverhältnis an die Funktion Gl.(4) mit Gl.(5).

$$w_X(z) = w_{X,0} + w_{X,1} \cdot F_1(z; z_1; \sigma_1) + w_{X,2} \cdot F_2(z; z_2; \sigma_2) \quad (4)$$

$$F_i(z; z_i; \sigma_i) = \text{NORMVERT}(z; z_i; \sigma_i; \text{wahr}) \quad (5)$$

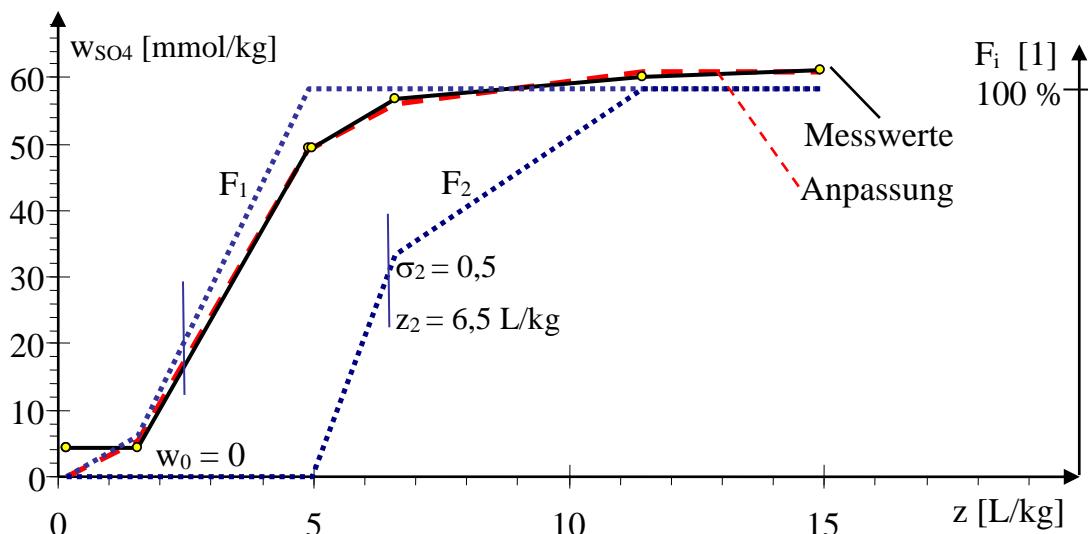


Abb.1: Elutionsverläufe des Versuches MEU3 mit den Ansatzfunktionen F_1 und F_2 an den Messstellen.

Schwellwert für die Kennzeichnung geringerer Alumosilikatverwitterung, Gl.(6).

$$\frac{w_{Fe}}{w_{Al}} > 0,5 \quad (6)$$

Vernachlässigbarer Anteil an den löslichen Kationensäuren Fe und Al, d.h. überwiegend gipsbeladen, Gl.(7).

$$\frac{w_{Fe} + w_{Al}}{w_{Ca}} < 0,8 \quad (7)$$

Tab. 10: Zusammenstellung der Elusionsergebnisse mit den aus der Kinetik auf der Grundlage der löslichen Sulfat- und Calciumbeladung ermittelten Gipspartikeldurchmesser (SCHÖPKE & PIETSCH 2000). Niedrige pH-Werte und damit verbundene hohen Eisen- und Aluminiumbeladungen verletzen die der Berechnung der Korndurchmesser zu Grunde gelegten Annahmen, was sich in erheblichen Differenzen zwischen Sulfat- und Calciumgrundlage äußert (rot).

Versuche	LF0	pH	LFaustrag	SO4	Ca	Mg	Fe	Al	d _{w,Gips}	
									nach SO ₄	nach Ca
	μS/cm	1	LFE/kg		mmol/kg					μm
SEES01	1476	7,47	1176	8,9	7,9	2,0	0,0	0,0	0,27	0,21
SEES02	1749	8,00	4899	29,0	22,9	2,3	0,0	0,0	0,32	0,20
SEES04	2101	7,11	2775	10,7	12,9	1,4	0,0	0,0	1,57	2,26
SEES05	2098	7,11	2435	14,5	14,8	1,6	0,0	0,0	1,93	2,01
SEES06	2149	6,78	3354	16,4	16,8	2,2	0,0	0,0	0,54	0,57
SEES07	2197	3,21	3152	24,7	9,5	0,9	0,1	0,4	10,42	1,54
SEES08	1883	3,74	2234	17,6	7,3	0,7	0,0	0,4	9,07	1,57
SEES09	3159	2,87	6716	43,7	24,1	1,3	2,8	1,7	11,62	3,54

Anlage 1

SEES10	2062	6,27	1930	10,1	8,2	1,7	0,0	0,0	4,13	2,70
SEES11	1876	7,39	3232	15,4	13,7	3,1	0,0	0,0	1,37	1,09
SEES12	1779	7,47	8267	5,0	5,2	0,9	0,0	0,0	0,13	0,15
SEES13	1552	6,24	3013							
SEES14	1408	5,07	1261	7,0	5,3	0,8	0,0	0,0	1,27	0,74
SEES15	1519	6,58	1371	6,4	6,7	0,0	0,0	0,0	0,91	1,01
SEES16	3635	3,08	6523	41,4	1,7	0,1	0,3	6,2	18,31	0,03
SEES17	5557	2,54	13645	99,2	7,2	0,0	11,2	11,2	124	0,65
SEES18	2666	3,01	4435	23,6			0,2	2,6	4,64	
SEES19	1644	6,23	2478	14,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,74	
SEES20	1856	2,92	2937	11,7			0,2	2,0	23	
SEES21	2362	3,25	4328	24,0			0,0	0,6	1,11	
SEES22	3685	2,78	7889	40,4			0,4	3,1	8,46	
SEES23	2818	2,89	5130	31,1			0,1	2,1	5,02	
SEES24	1970	4,69	3056	15,4	11,4	0,4	0,0	0,0	0,35	0,19
SEES25	3888	2,29	8695	26,4	9,1	0,3	1,9	3,9	9,73	1,14
SEES26	2971	2,77	4221	16,3	6,6	0,1	0,3	2,4	3,46	0,56
SEES27	5075	2,39	9432	33,9	12,8	0,2	7,4	0,9	6,45	0,92

Tab. 11: Zusammenstellung der Elutionsergebnisse mit den aus der Kinetik auf der Grundlage der löslichen Sulfat- und Calciumbeladung ermittelten Gipspartikeldurchmesser (SCHÖPKE 1999).

Versuche	LF0	pH	LFaustrag	SO4	Ca	Mg	Fe	Al	d _w .Gips	Ca
	µS/cm	1	LFE/kg	mmol/L					µm	
BAE001	9831		52876	185,0	84,1	1,8	18,7	8,6	605,64	
BAE002	381	4,00	26650	143,1	107	12,5	24,8	11,9	133,65	
BAE003	3433	3,17	31616	265,6	159	6,5	5,3	22,9	182,97	
BM001	1016	3,02	1373	2,0	1,0	0,1	0,0	0,3		
BM002	1038	3,43	571	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		
BM003	1064	2,88	1836	1,7	0,7	0,1	0,1	0,3		
BM004	448	2,83	320	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		
BM005	1714	5,70	1265	3,7	1,3	0,0	0,0	0,3		
BM006	262	3,03	1083	1,4	0,4	0,1	0,1	0,0		
BM011	1060	3,00	1155	3,5	1,3	0,2	0,0	0,4		
BM012	1171	3,12	1086	1,4	0,5	0,1	0,1	0,2		
BM021	466	4,37	3996	0,4	0,4	0,2	0,0	0,0		
BULL01	2427	5,62	209	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		
DOM1	606	4,10		8,1	3,3	0,4	0,1	0,6		
DOM2	1157	2,85	5059	14,9	4,4	0,5	0,1	1,1		0,09
DOM3	1882	3,29	4735	27,4	20	0,3	0,1	2,0		1,45
MEU1	2024	3,37	4490	18,5	7,0	0,7	0,1	0,3	3,57	0,51
MEU2	1064	3,70	2609	3,3	1,7	0,1	0,2	0,2	0,17	0,04
MEU3	2427	2,98	9280	79,0	75	6,7	0,2	5,2	52,51	47,73
NCZ	2427	4,44	3839	20,6	0,9	0,2	0,1	11,4	1,94	0,00

Anlage 1

Tab. 12: Approximation der Lösekinetik durch Polynome (lin) und Polynome der Logarithmen (log)

Osp		a0	a1	a2	a3	a4	a5	R2	KRT
m2/kg									
SEES01		0	0,0105	0,0109				0,989	39,8%
SEES01	lin	0	0,1016	0,0027	0,0001655			0,991	26,1%
SEES01	lin	0	0,0296	0,0156	-0,0004647	9,09173E-06		0,992	44,7%
SEES01	lin	0	0,3724	-0,0834	0,0079180	-0,000265053	3,05954E-06	0,998	5,4%
SEES01	log	-0,8214	0,2359					0,974	1,7%
SEES01	log	-0,6892	0,1069	0,0193				0,990	9,2%
SEES01	log	-0,8147	0,2991	-0,0481	0,00642577			0,994	12,0%
SEES01	log	-0,6668	-0,0080	0,1326	-0,0325201	0,002753461		0,997	142,7%
SEES01	log	-0,8877	0,5803	-0,3683	0,14531139	-0,024829298	0,001546772	0,999	10,4%
SEES02	lin	0	1,2744	-0,8287	0,16194458	-0,011654263	0,000283574	0,914	17,2%
SEES02	log	-1,3230	0,2343	-0,0210	0,00319233	-0,000232274	5,67798E-06	0,999	13,0%
SEES02	log	-1,3556	0,2415	-0,0103	0,00025144			0,996	7,2%
SEES04	lin	0	0,1638	-0,0676	0,00880923			0,963	5,7%
SEES04	log	-0,9133	-0,0831	0,0279				0,879	14,4%
SEES05	lin	0,0000	0,1298	-0,0335	0,00393575			0,990	5,9%
SEES05	log	0,0250	0,1081	-0,0291	0,00369227			0,991	10,1%
SEES05	log	0,0634	0,0498	-0,0287	0,01248758	-0,001675133	8,32723E-05	0,999	18,9%
SEES06	lin	0	-0,1719	0,0604	0,00022737			0,975	102,5%
SEES06	log	-1,2211	0,1153	0,0158	-0,0008858			0,996	8,5%
SEES06	log	-1,2036	0,0923	0,0231	-0,0016568	2,5446E-05		0,997	33,5%
SEES07	lin	0	0,2925	-0,0960	0,01890818			0,984	8,5%
SEES07	log	-0,9926	0,3117	-0,0329	0,00318414			0,984	29,4%
SEES07	log	-0,9973	0,3260	-0,0408	0,00334352	0,00049097	-6,04537E-05	0,984	876,4%
SEES08	lin	0	0,3186	-0,1056	0,03210641			0,990	9,1%
SEES08	log	-1,0218	0,3857	-0,0195				0,997	5,9%
SEES08	log	-1,0360	0,4341	-0,0509	0,00512447			0,997	18,2%
SEES09	lin	0	0,0367	-0,0096	0,00083092			0,970	9,1%
SEES09	lin	0	0,0949	-0,0287	0,00263647	-5,05715E-05		0,975	10,3%
SEES09	log	-1,6085	0,4363	-0,1380	0,01745221	-0,000872703	1,51863E-05	0,997	3,8%
SEES10	lin	0	0,2216	-0,1299	0,04681014			0,894	48,7%
SEES10	log	-1,0612	0,1163	0,0934	-0,0103394			0,987	36,4%
SEES11	lin	0	0,1714	-0,0684	0,00978526			0,994	4,6%
SEES11	log	-0,7224	-0,0922	0,0253				0,869	16,5%
SEES14	lin	0	0,4822	-0,3641	0,16300784			0,992	19,6%
SEES14	log	-1,1678	0,5907	-0,0223				0,996	32,1%
SEES14	log	-1,3077	0,8294	-0,1473	0,02032587			0,996	73,4%
SEES15	lin	0	0,2736	-0,0634	0,03336723			0,993	18,7%
SEES15	lin	0	0,3426	-0,1705	0,07855152	-0,005598182		0,993	36,7%
SEES15	log	-1,0510	0,4179	-0,0165				0,984	20,0%
SEES15	log	-1,0170	0,3007	0,0571	-0,011586			0,986	36,7%
SEES16	lin	0	3,0843	-1,6790	8,39974885			0,997	16,1%
SEES16	log	-0,5062	1,6114	0,1216	-0,2261498			0,998	31,2%
SEES17	lin	0,0000	0,1819	-0,0005	0,01334564			0,989	671,2%
SEES17	lin	0	0,0838	0,1173	-0,0244457	0,003538823		0,990	26,2%
SEES17	log	-1,2431	0,5403	-0,0530	0,002263			0,999	7,8%

Anlage 1

Osp		a0	a1	a2	a3	a4	a5	R2	KRT
m2/kg									
SEES17	log	-1,2333	0,4998	-0,0180	-0,0075822	0,00085747		0,999	28,9%
SEES17	lin	0	0,4814	-0,6415	0,40268537	-0,08796636	0,006603429	0,999	2,6%
SEES17	lin	0	0,1819	-0,0005	0,01334564			0,989	671,2%
SEES17	log	-1,2431	0,5403	-0,0530	0,002263			0,999	7,8%
SEES24	lin	0	-0,0915	-0,0027	0,03241137			0,955	1270,5%
SEES24	log	-1,2062	0,4406	-0,0283	0,00126129			0,989	28,5%
SEES24	log	-1,3319	0,7793	-0,2115	0,03345462	-0,001759606		0,997	6,9%
SEES26	lin	0	0,4338	-0,1323	0,04580368			0,988	12,5%
SEES26	lin	0	0,6625	-0,4441	0,16113389	-0,012502721		0,990	15,9%
SEES26	log	-0,8412	0,4030	-0,0425	0,00456816			0,973	43,8%
SEES27	lin	0	0,1863	-0,0672	0,00838735			0,988	3,5%
SEES27	lin	0	0,0491	0,0238	-0,0078932	0,000848252		0,995	13,8%
SEES27	log	-1,3643	0,2791	-0,0240	0,00149247			0,994	5,4%
SEES27	log	-1,4090	0,3785	-0,0718	0,00899414	-0,000364337		0,996	5,8%
SN001	lin	0	0,1016	0,0027	0,00016547			0,991	26,1%
SN001	lin	0	0,3724	-0,0834	0,00791797	-0,000265053	3,05954E-06	0,998	5,4%
SN001	log	-1,0302	0,1707	-0,0058	7,7712E-05			0,961	9,9%
SN001	log	-1,3130	0,4022	-0,0477	0,0028627	-7,71746E-05	7,58433E-07	0,979	9,0%
SN011	lin	0	151,2642	-448,7424	445,847007	-178,4414041	24,84506157	0,725	12,1%
SN011	log	0,5056	1,3311	-1,2548	0,3042959			0,849	5,1%
BAE001	lin	0	0,0017	-0,0001	6,0122E-06	-1,13891E-07	7,9376E-10	0,999	4,4%
BAE001	log	-2,6725	0,0632	-0,0012	9,3977E-06			0,998	1,3%
BAE001	log	-2,7265	0,0778	-0,0020	2,6909E-05	-1,14619E-07		0,999	1,9%
DOM2	lin	0	7,8072	-25,7967	30,9524323	-15,2664988	2,678868332	0,965	8,2%
DOM2	log	-0,9521	0,4217	0,5449	-0,4349312	0,105080634		0,998	7,4%
DOM3	lin	0	0,3079	-0,2286	0,06207489	-0,006735556	0,000259217	0,979	8,1%
DOM3	log	-1,9621	0,3748	-0,0337	0,00159047			0,999	1,7%
MEU1	lin	0	0,3214	0,3100	-0,1942237	0,036715619		0,997	12,6%
MEU1	log	-0,5686	0,2280	0,0109				0,996	8,6%
MEU1	log	-0,6833	0,4283	-0,0815	0,0120828			0,999	3,9%
MEU2	lin	0	7,4176	-22,6571	26,8209938			0,981	5,7%
MEU2	log	-0,5571	1,5979	0,0000				0,993	0,5%
MEU2	log	-0,5523	1,5660	0,0305				0,993	59,8%
MEU2	log	-0,5558	1,6034	-0,0544	0,05155214			0,993	203,0%
MEU2	log	-0,4523	-0,0701	6,8598	-9,794781	4,481296044		0,997	55,2%
MEU2	log	-0,3793	-1,7261	17,2991	-35,215388	30,57059102	-9,497032077	0,998	8,9%
MEU3	lin	0	-0,0040	0,0010	-2,043E-05	5,87108E-08	1,07123E-09	0,998	34,2%
MEU3	log	-2,4993	0,0907	0,0013	-0,0001244	2,17263E-06	-1,17854E-08	0,999	12,2%
MEU3	log	-2,5504	0,1164	-0,0017	-2,702E-06	1,46743E-07		0,998	37,8%
MEU3	log	-2,5846	0,1290	-0,0026	1,7666E-05			0,998	1,9%

Anlage 2:**Statistische Erfassung von beschaffenheitsprägenden
Mineralphasengleichgewichten**

Tab. 1:	Statistisch ermittelte Sättigungsindices für Mineralphasengleichgewichte des Aluminiums und der Kieselsäure (<i>Abbruchkanten</i>).....	2
Abb. 1:	Verteilungen der Sättigungsindices für den Kippenwasserstrom vom Scheibesee nach Burghammer (keine Siliziumdaten).....	3
Abb. 2:	Verteilungen der Sättigungsindices für Region um die Ruhlmühle.....	4
Abb. 3:	Verteilungen der Sättigungsindices des der Versuchsanlage Ruhlmühle zuströmenden Grundwassers aus dem ehemaligen Absenkungstrichter...	4
Abb. 4:	Verteilungen der Sättigungsindices im sulfatreduzierenden Untergrundreaktor Ruhlmühle	5
Abb. 5:	Verteilungen der Sättigungsindices im sulfatreduzierenden Untergrundreaktor des Skadodamms.	5
Abb. 6:	Verteilungen der Sättigungsindices im Kippeneluat.....	6

Anlage 2

Tab. 1: Statistisch ermittelte Sättigungsindices für Mineralphasengleichgewichte des Aluminiums und der Kieselsäure (*Abbruchkanten*).

Mineral	SI	σ	Wasserkörper	Bemerkung
Siderit FeCO ₃	0,80	$\pm 0,32$	Region	
	-		Untergrundreaktor	
	0,54	$\pm 0,18$	Skadodamm	einschl. Untergrundreaktor
Ankerit Ca ₁ Fe _{0,6} Mg _{0,4} (CO ₃) ₂	0,20	$\pm 0,11$	Region	$\log K_L = -18,03$
FeS(ppt)	0,20	$\pm 0,39$	Ruhlmühle	Untergrundreaktor
	-0,43	$\pm 0,31$	Skadodamm	
Al(OH) ₃ (a)	-0,38	$\pm 0,31$	Region	kein Gleichgewicht
Jurbanit	0,30	$\pm 0,34$	Region	Speichermineral
	0,70	$\pm 0,015$	GW-Zustrom	temporäre Übersättigung
	0,66	$\pm 0,035$	Untergrundreaktor	
SiO ₂ (a)	-0,02	$\pm 0,06$	Region	Gleichgewicht
	0,00	$\pm 0,06$	GW-Zustrom	
	-0,12	$\pm 0,07$	Untergrundreaktor	
Basaluminit	1 - 6		Untergrundreaktor	kin. Hemmung
Illit	<< -1		GW-Zustrom	kein Gleichgewicht
	-0,05	$\pm 0,85$	Untergrundreaktor	auch hohe Übersättigungen
	-0,02	$\pm 1,7$	Skadodamm	auch hohe Übersättigungen

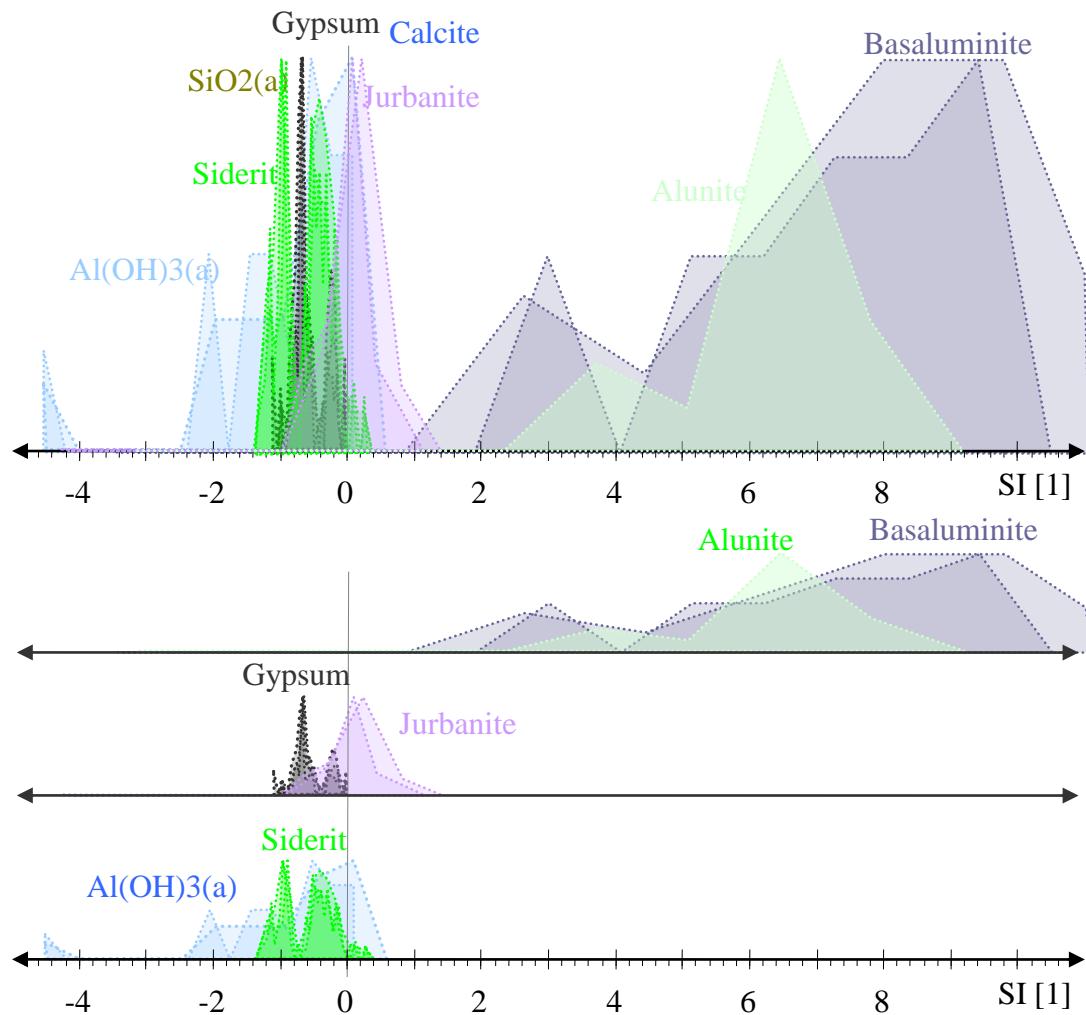
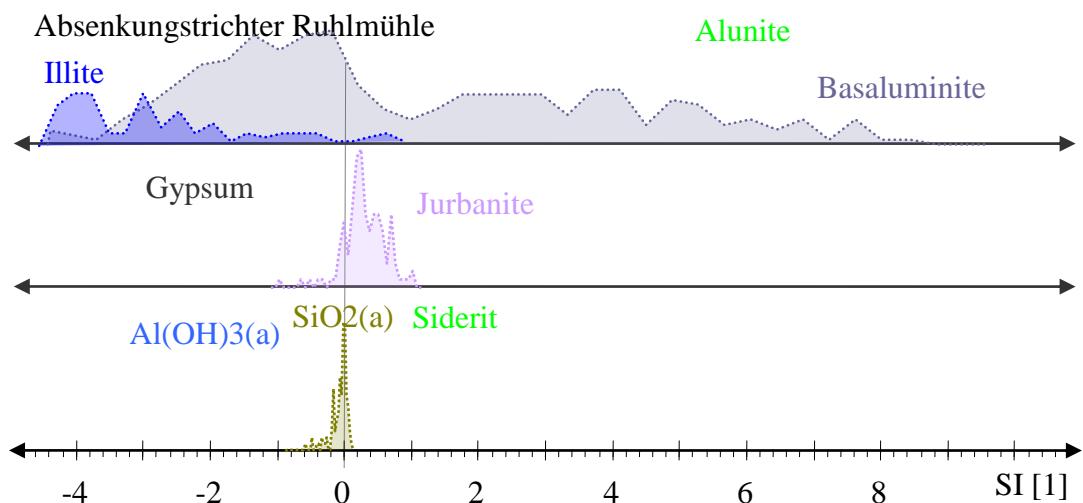
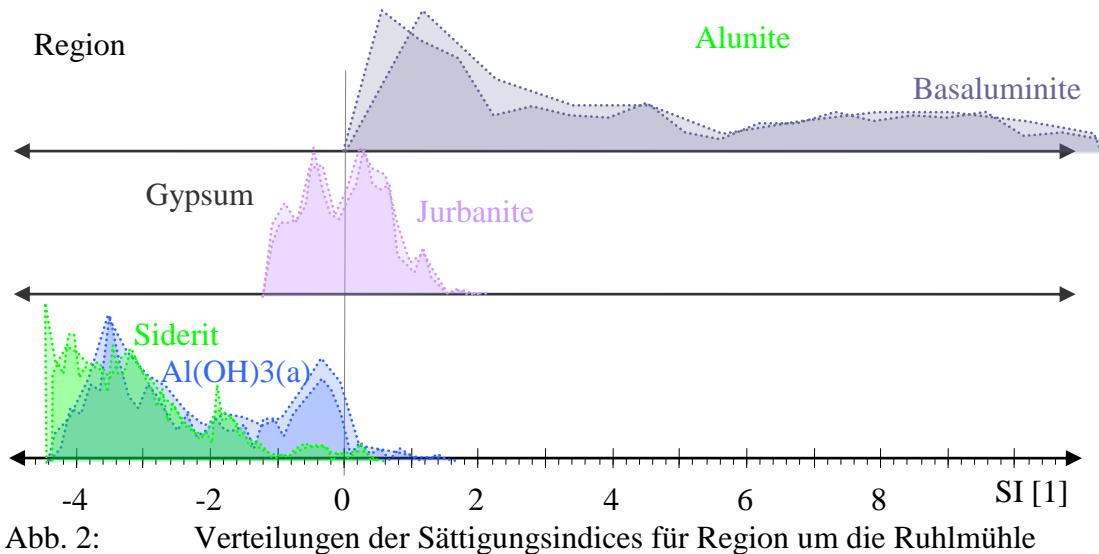
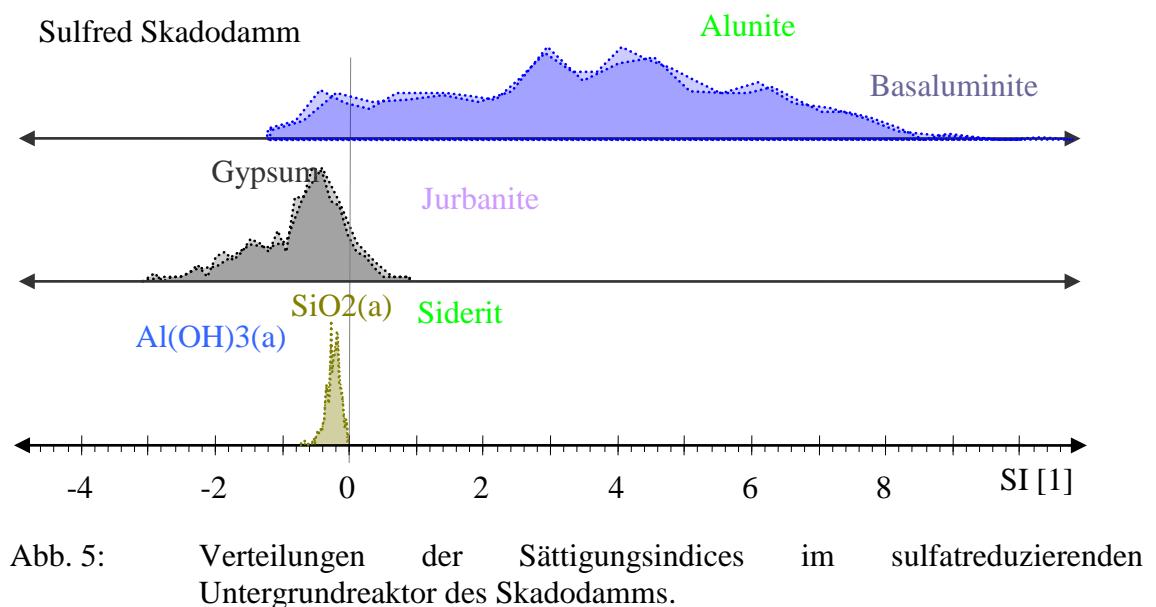
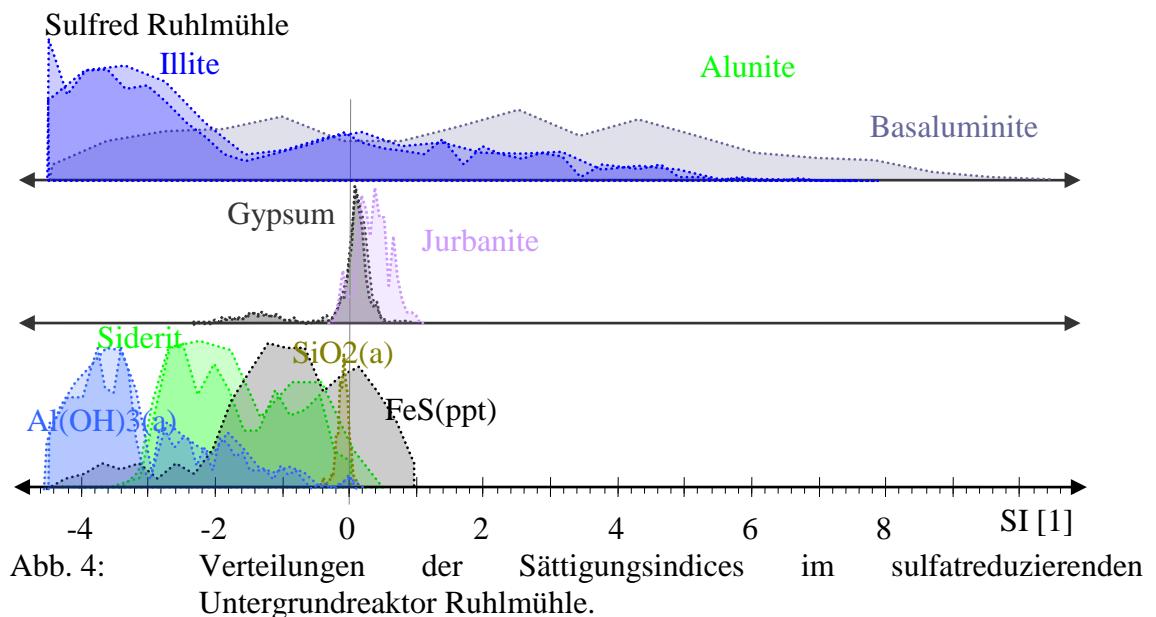


Abb. 1: Verteilungen der Sättigungsindices für den Kippenwasserstrom vom Scheibesee nach Burghammer (keine Siliziumdaten).





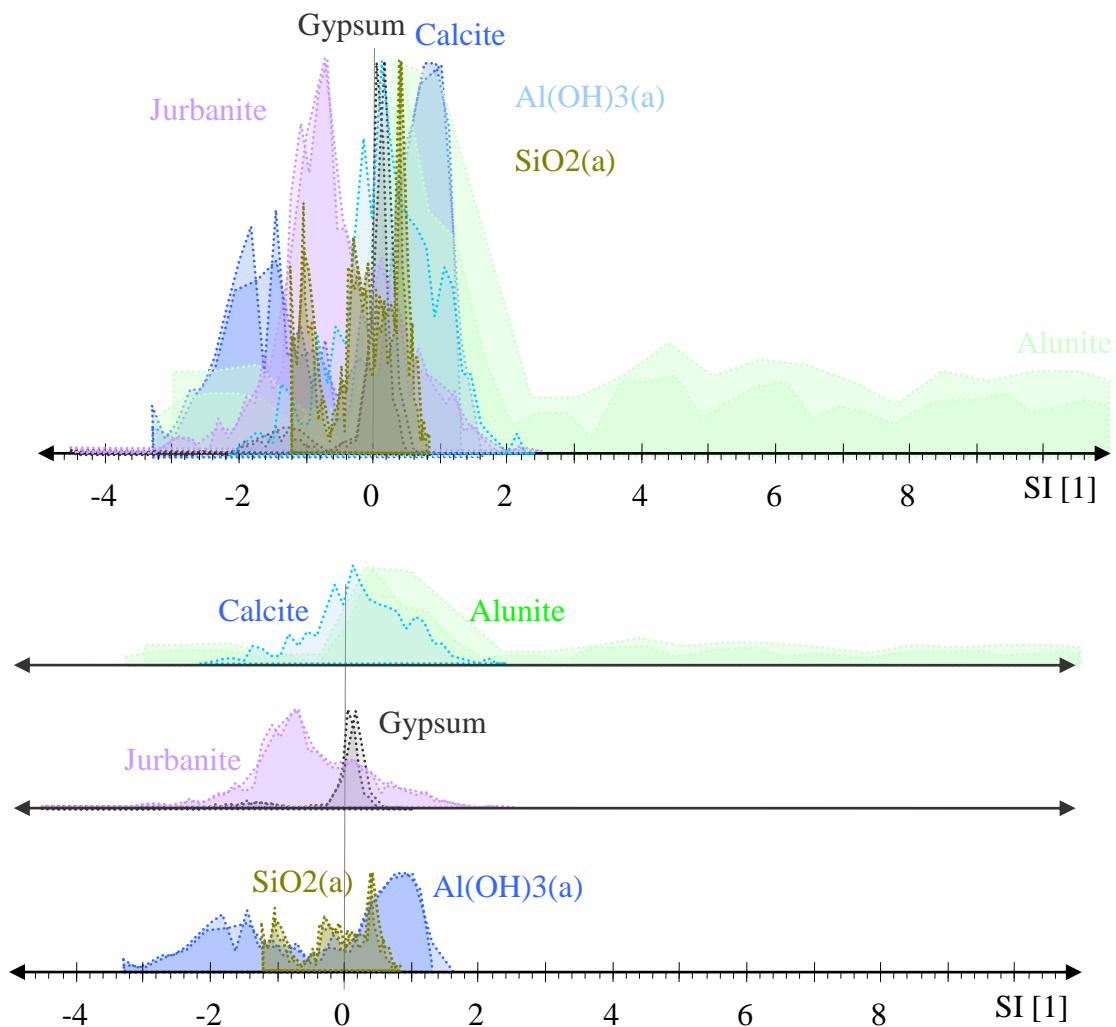


Abb. 6: Verteilungen der Sättigungsindices im Kippeneluat.

Anlage 3 Langzeitverwitterung

1	Grafische und rechnerische Auswertungen.....	1
2	Kippensedimente der Multilevelpegelbohrungen Schlabendorf/N (SCHÖPKE 1999, Auswahl)	2
3	Sedimente um den Senftenberger See DGFZ/BTUC (2000) und KOCH et al. (2006)	2
4	Mischungen von Kippensedimenten aus Nischen mit Zuschlagstoffen (UHLMANN* et al. 2015).....	12

1 Grafische und rechnerische Auswertungen

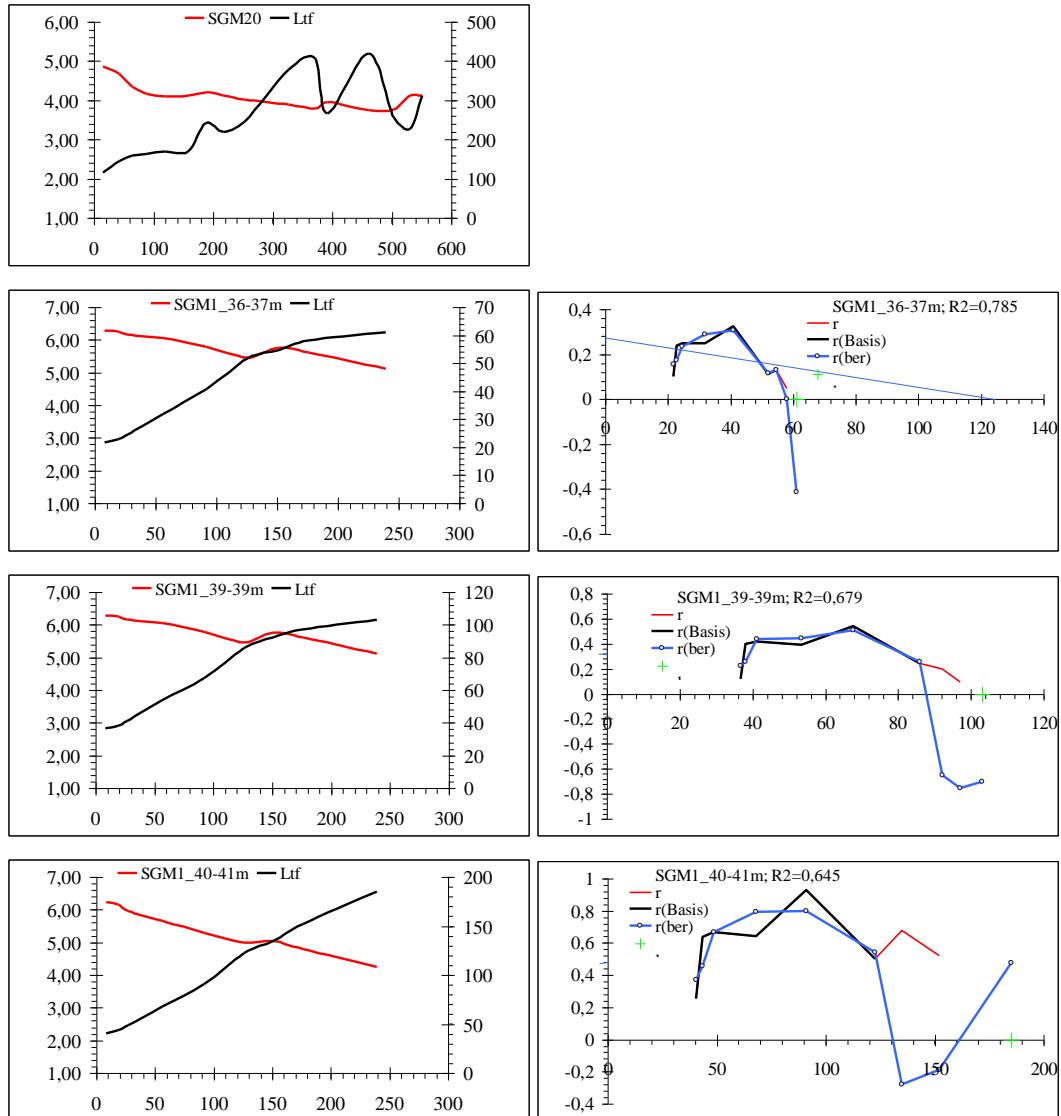
Die Methodik wurde bis SCHÖPKE* (2018) noch nicht durch Ausgleich von Verdunstungsverlusten und Kalibrierungsunterschieden über pyritfreie Vergleichsansätze präzisiert. Darauf sind gelegentliche unplausible Schwankungen der Messwerte zurückzuführen. Die Sulfatkonzentration in der Suspensionslösung wurde unter Voraussetzung eines linearen Zusammenhangs geschätzt, Gl.(1).

$$LF_{\text{spez}} = \frac{LF(t_{\text{end}})}{c_{\text{SO}_4}(t_{\text{end}})} \quad (1)$$

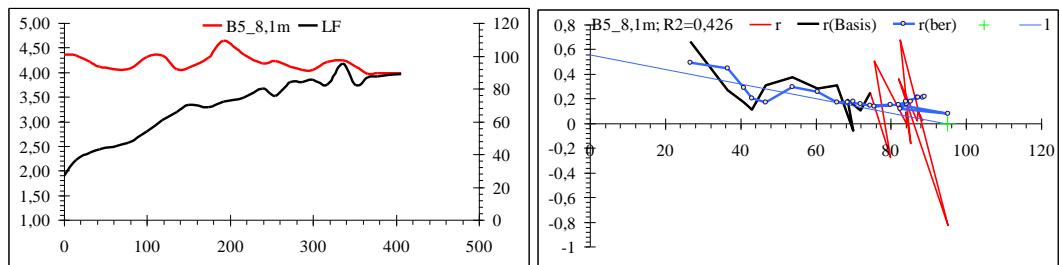
Gerade bei hohen elektrischen Leitfähigkeiten treten erhöhte Differenzfehler auf, was gegen Ende des Pyritvorrates durch alternierende Reaktionsgeschwindigkeiten um $r = 0$ erscheint. Trotz niedriger Korrelationskoeffizienten R^2 lässt sich der mittlere Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten durch die angepassten Funktionen teilweise recht gut approximieren. Beim Ausschluss der letzten fehlerhaften Daten (**rot**) wird ein $r = 0$ bei einer aus der Sulfatkonzentration übertragenen elektrischen Endleitfähigkeit (**grünes Kreuz**) angestrebt. Die ermittelten Regressionskoeffizienten sind nur eingeschränkt interpretierbar.

r			Gl.
r(Basis)	berechnete Reaktionsgeschwindigkeit	[mmol/(kg d)]	
r(ber)	Regressionsgerade 1. Ordnung		(2)

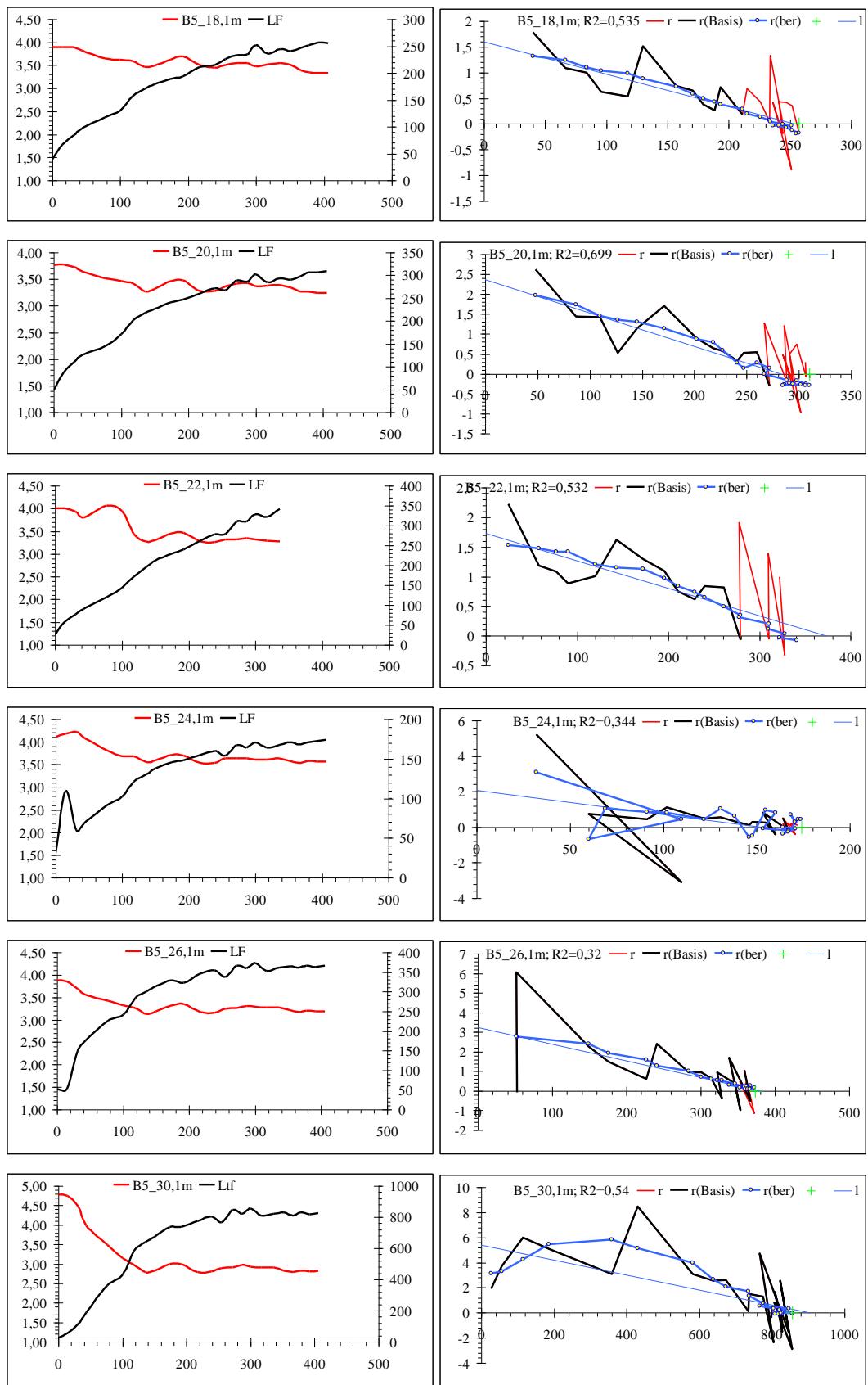
2 Kippensedimente der Multilevelpegelbohrungen Schlabendorf/N (SCHÖPKE 1999, Auswahl)



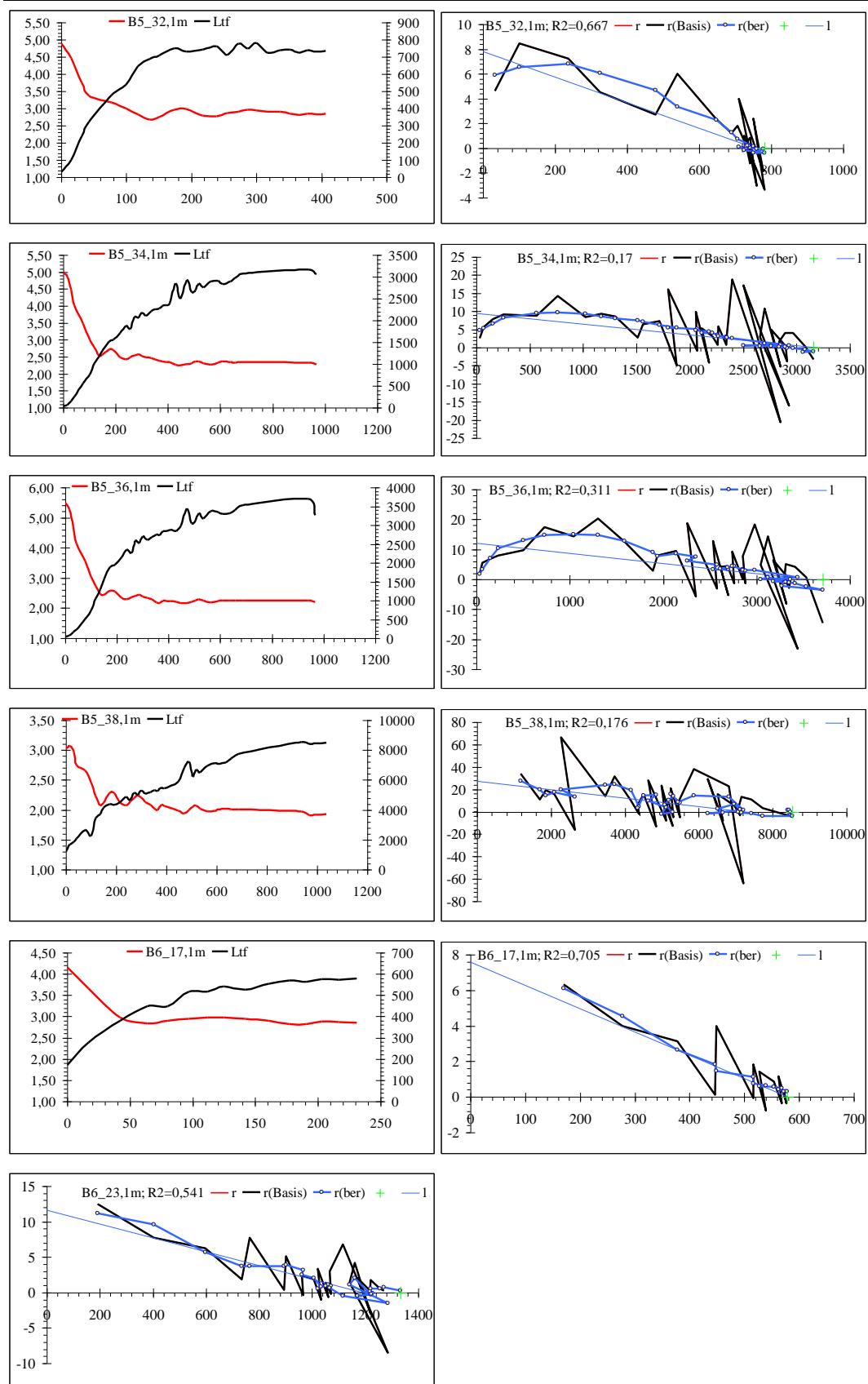
3 Sedimente um den Senftenberger See DGFZ/BTUC (2000) und KOCH et al. (2006)



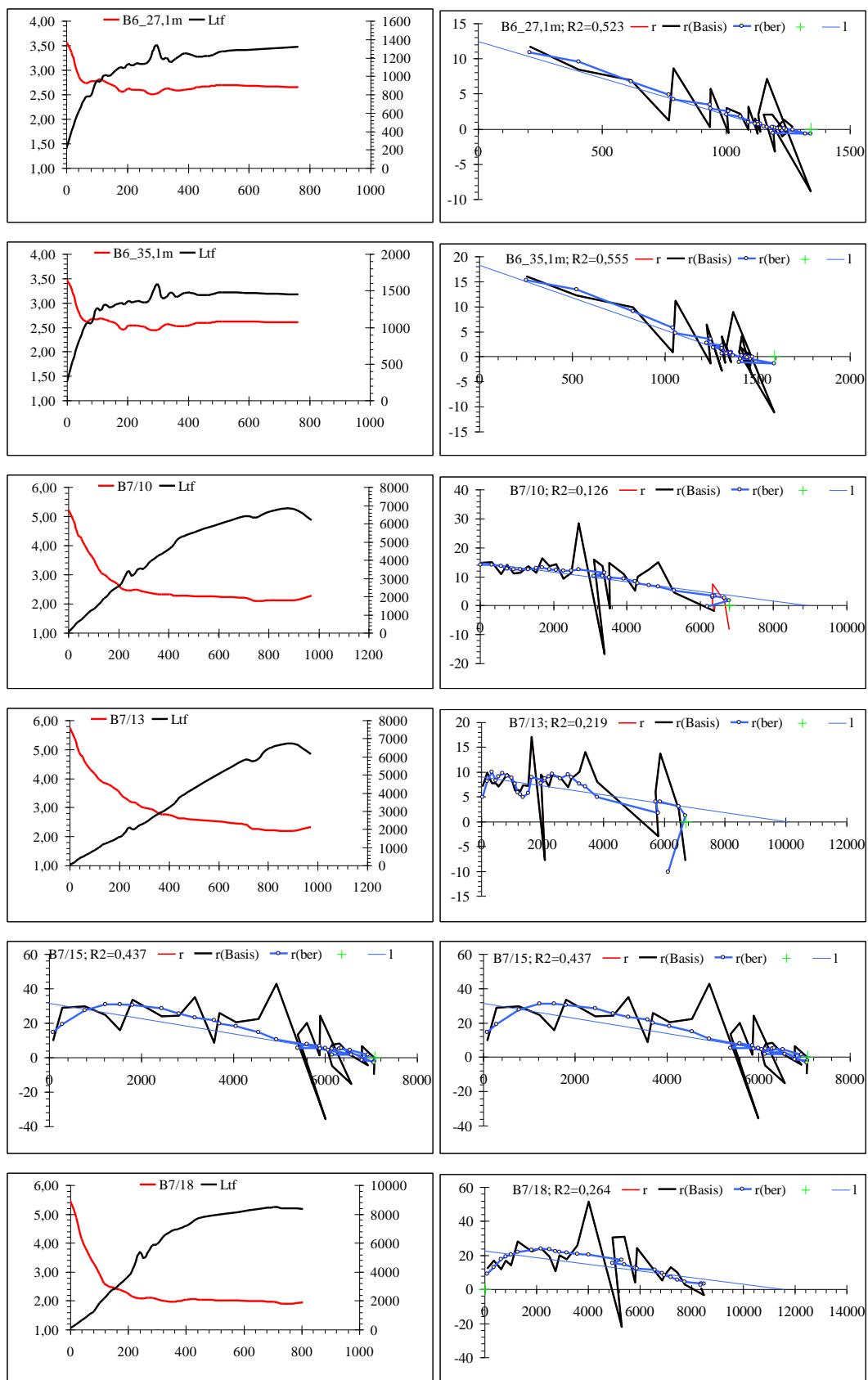
Anlage 3



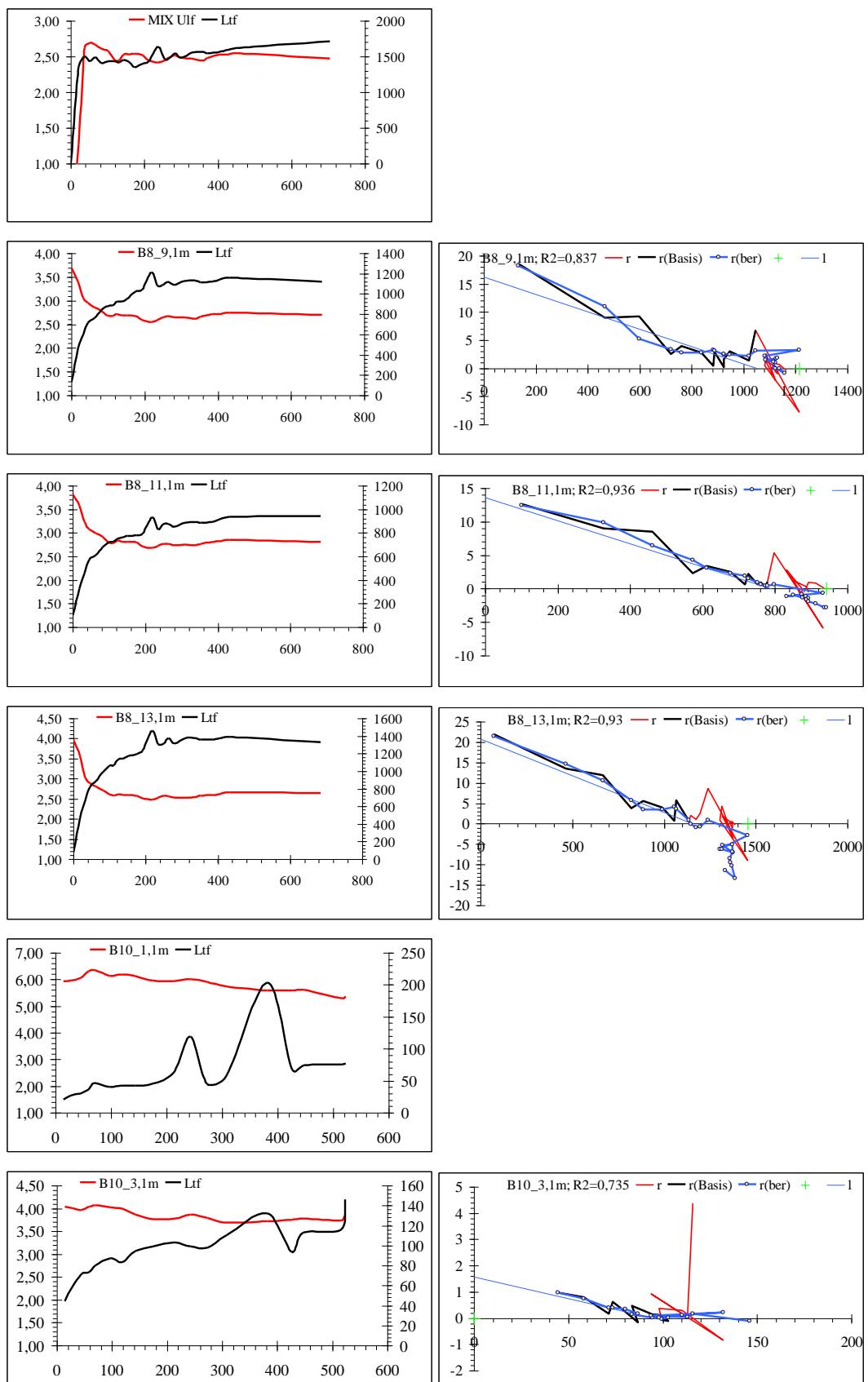
Anlage 3



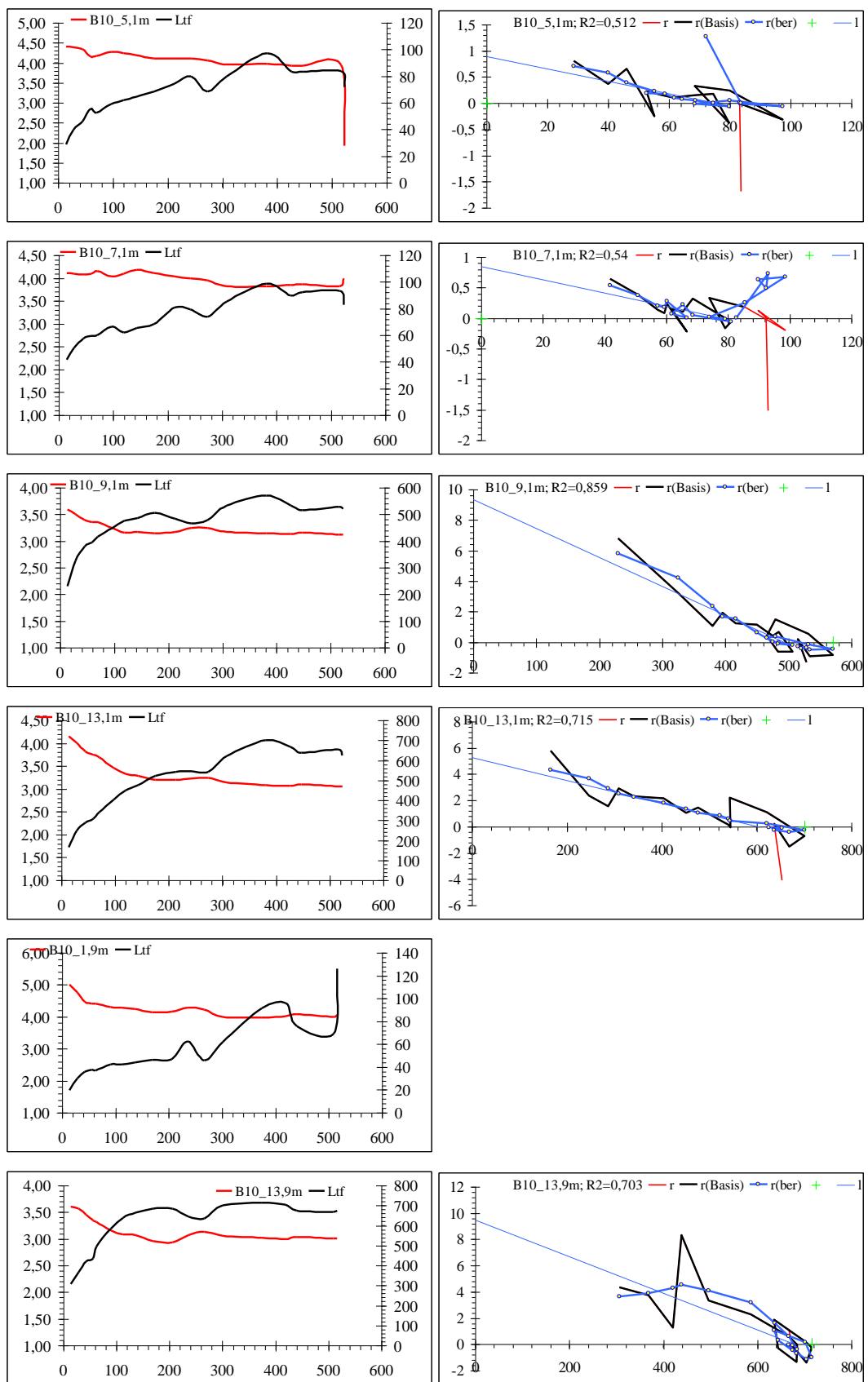
Anlage 3



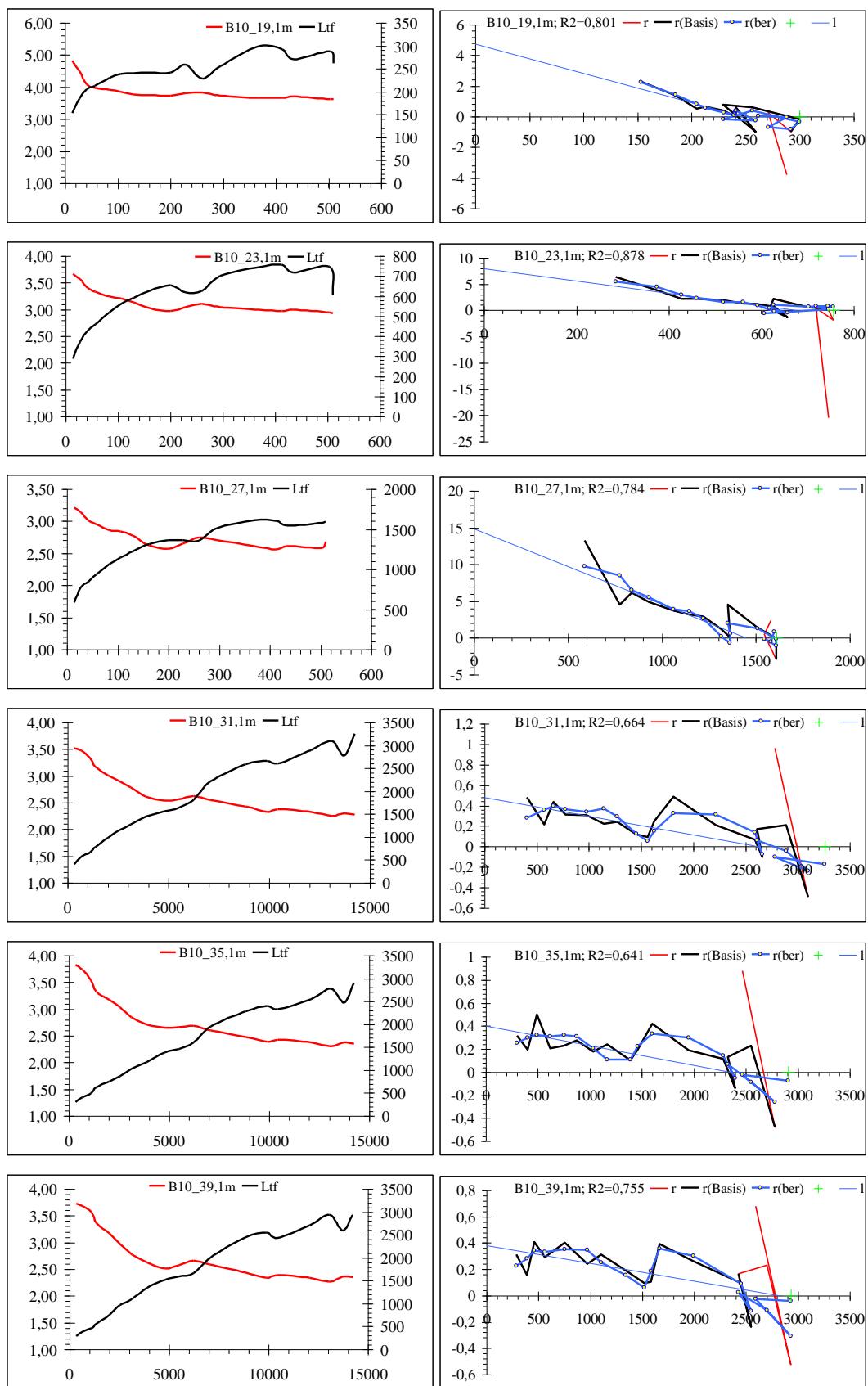
Anlage 3



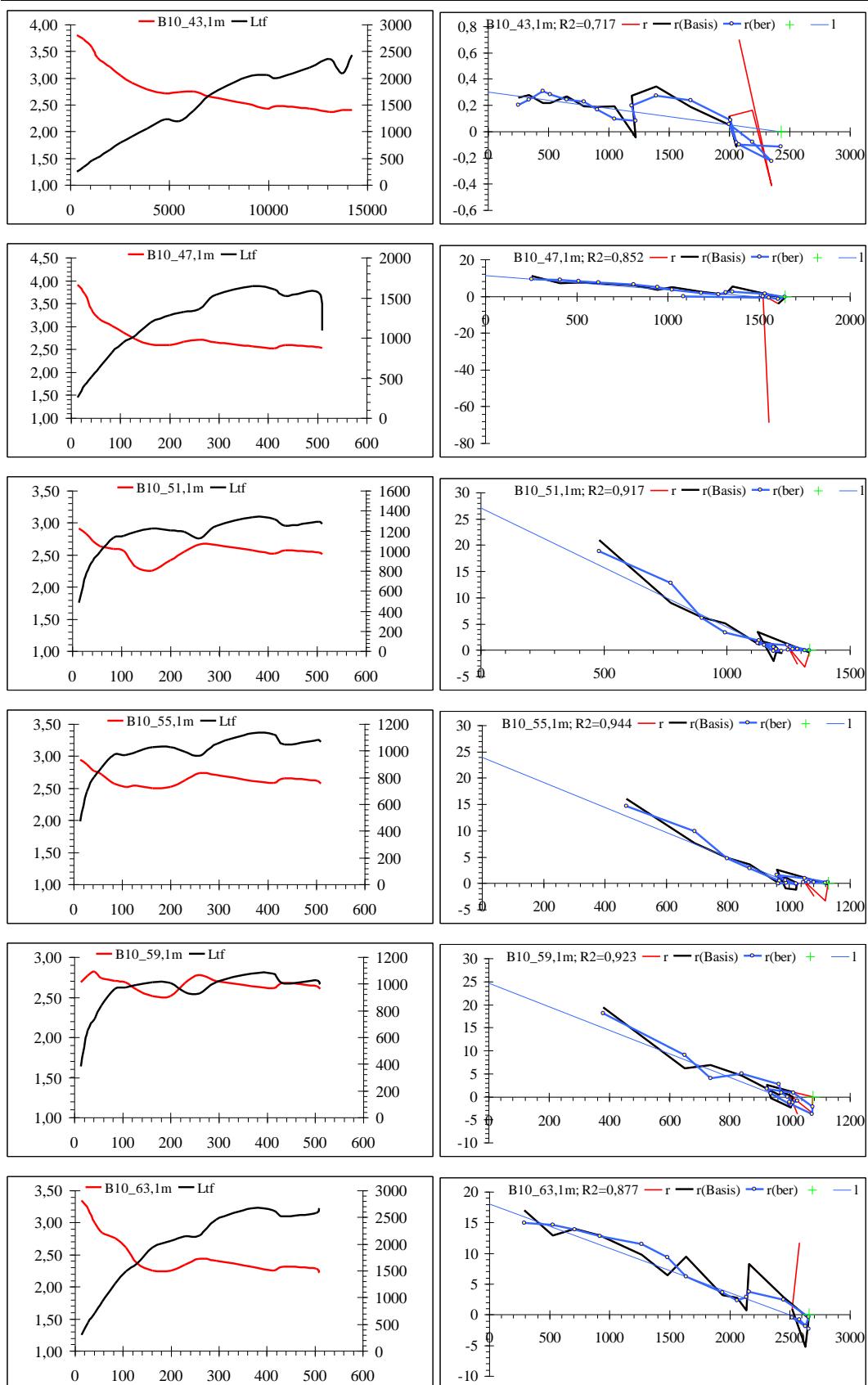
Anlage 3



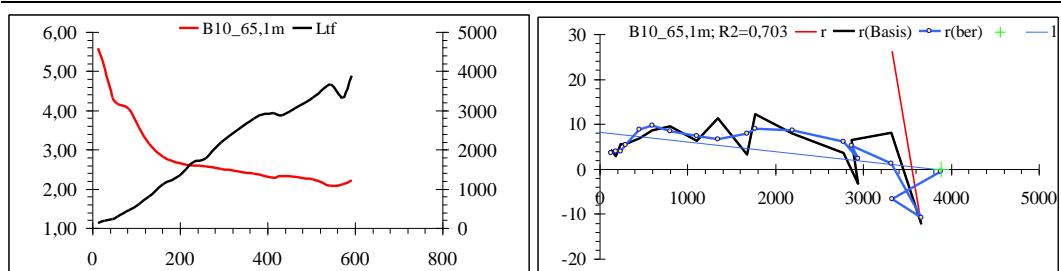
Anlage 3



Anlage 3



Anlage 3



Tab. 1: Ergebniszusammenstellung

Proben	Tiefe	von	bis	Dauer	TS	SO4	B	LF _{SO4,spez} (mmol/L) /(μS/cm)	k _{SO4,app} 1/d	Bemerkung
				d	1	mmol/kg	mmol (kg d) /(kg d)			
Schlabendorf										
SGM 1	34-35	14.03.96	08.11.96	239	0,88	2,80	0,0133	0,003560	0,02273	max
SGM 1	36-37	14.03.96	08.11.96	239	0,74	3,32	0,0162	0,004027	0,00930	1.Ordnung
SGM 1	39-39	14.03.96	08.11.96	239	0,63	6,04	0,0265	0,003691	0,00897	max
SGM 1	40-41	14.03.96	08.11.96	239	0,76	8,96	0,0361	0,003691	0,00514	konst
SGM 2	12,5	20.12.96	29.10.97	235	0,85	98,26	0,5753	0,004000	0,00914	1.Ordnung
SGM 2	14,5	20.12.96	29.10.97	235	0,87	100,12	0,5551	0,004000	0,01125	1.Ordnung
SGM 2	16,5	20.12.96	29.10.97	313	0,81	71,48	0,3059	0,004000	0,00469	1.Ordnung
SGM 2	18,5	20.12.96	29.10.97	313	0,86	100,26	0,5619	0,004000	0,00000	irreg.
SGM 2	20,5	20.12.96	12.08.97	235	0,87	57,61	0,6260	0,004000	0,02353	1.Ordnung
SGM 2	22,5	20.12.96	12.08.97	235	0,87	61,39	0,4563	0,004000	0,01400	1.Ordnung
SGM 2	24,5	20.12.96	29.10.97	313	0,99	51,16	0,4670	0,004000	0,02000	1.Ordnung
SGM 2	26,5	20.12.96	12.08.97	235	0,86	68,07	0,5820	0,004000	0,01800	1.Ordnung
SGM 2	28,5	20.12.96	12.08.97	235	0,99	61,27	0,6184	0,004000	0,02556	1.Ordnung
SGM 2	30,5	20.12.96	12.08.97	235	0,86	31,51	0,3531	0,004000	0,02857	max.?
SGM 2	32,5	20.12.96	29.10.97	313	0,88	34,70	0,2576	0,004000	0,00000	irreg.
SGM 2	34,5	20.12.96	12.08.97	235	0,85	53,33	0,4242	0,004000	0,01381	1.Ordnung
SGM 2	36,5	20.12.96	12.08.97	235	0,88	36,55	0,3201	0,004000	0,01545	max.?
SGM 2	38,5	20.12.96	29.10.97	313	0,88	35,18	0,3650	0,004000	0,01818	1.Ordnung
SGM 2	40,5	20.12.96	12.08.97	235	0,66	11,61	0,0262	0,004000	0,01818	max
SGM 2	44,5	20.12.96	12.08.97	235	0,79	16,91	0,0639	0,004000	0,00000	irreg.-konst.
SGM 2	46,5	20.12.96	29.10.97	313	0,79	60,13	0,2659	0,004000	0,00000	irreg.-verzögert
Scheibe										
6 (668/8)	2	28.03.96	08.11.96	225	0,96	8,76	0,0205	0,005287	0,000000	irreg.
6 (668/8)	4	28.03.96	08.11.96	225	0,96	7,45	0,0131	0,005583	0,012941	max
6 (668/8)	6	28.03.96	08.11.96	225	0,95	7,87	0,0395	0,017775	0,021000	Maximum
6 (668/8)	8	28.03.96	08.11.96	225	0,95	11,31	0,0374	0,029091	0,000000	konst.
6 (668/8)	10	28.03.96	08.11.96	225	0,94	4,05	0,0129	0,005029	0,000000	irreg.-konst
6 (668/8)	12	28.03.96	08.11.96	225	0,94	3,87	0,0073	0,004000	0,000000	irreg.-max.Maximum
6 (668/8)	14	28.03.96	08.11.96	225	0,95	10,62	0,0520	0,004000	0,009231	1. Ordnung
6 (668/8)	16	28.03.96	08.11.96	225	0,96	15,83	0,0496	0,006300	0,013333	irreg.(1.O?)
6 (668/8)	18	28.03.96	08.11.96	225	0,93	14,90	0,1368	0,003221	0,026087	1.Ordnung
6 (668/8)	20	28.03.96	08.11.96	225	0,93	25,05	0,2114	0,002293	0,016000	1. Ordnung ?
6 (668/8)	22	28.03.96	08.11.96	225	0,90	31,05	0,2095	0,002791	0,036667	konst.-1.Ordnung
6 (668/8)	24	28.03.96	08.11.96	225	0,95	23,99	0,2179	0,004000	0,007692	Maximum
6 (668/8)	26	28.03.96	08.11.96	225	0,95	4,03	0,0120	0,004000	0,009500	1.Ordnung?

Anlage 3

Proben	Tiefe	von	bis	Dauer	TS	SO4	B	LF _{SO4,spez}	k _{SO4,app}	Bemerkung
				d	1	mmol/kg	mmol/(kg·d)	(mmol/L)/(µS/cm)	1/d	
6 (668/8)	28	28.03.96	08.11.96	225	0,96	3,39	0,0067	0,004000	0,000000	irreg.
6 (668/8)	30	28.03.96	08.11.96	225	0,96	7,44	0,0172	0,007348	0,010000	irreg.
6 (668/8)	32	28.03.96	08.11.96	225	0,94	8,16	0,0181	0,008710	0,000000	irreg.
Scheibe										
7 (667/8)	2	28.03.96	08.11.96	225	0,96	0,95	0,0147	0,002994	0,025294	1. Ordnung?
7 (667/8)	4	28.03.96	08.11.96	225	0,96	1,13	0,0108	0,003611	0,025294	1. Ordnung?
7 (667/8)	6	28.03.96	08.11.96	225	0,97	1,25	0,0046	0,002747	0,016667	irreg.
7 (667/8)	8	28.03.96	08.11.96	225	0,96	4,25	0,0188	0,002667	0,000000	irreg
7 (667/8)	10	28.03.96	08.11.96	225	0,89	116,48	0,8625	0,004000	0,000000	irreg.
7 (667/8)	12	28.03.96	08.11.96	225	0,86	104,02	0,6997	0,004000	0,000000	irreg.
7 (667/8)	14	28.03.96	08.11.96	225	0,87	101,74	0,7155	0,004000	0,000000	irreg
7 (667/8)	16	28.03.96	08.11.96	225	0,94	7,72	0,0637	0,003623	0,016364	irreg.
7 (667/8)	18	28.03.96	08.11.96	225	0,91	72,72	0,6513	0,004000	0,006452	1. Ordnung
7 (667/8)	20	28.03.96	08.11.96	225	0,93	51,22	0,6791	0,003594	0,200000	1. Ordnung
7 (667/8)	22	28.03.96	08.11.96	225	0,93	9,34	0,1119	0,003249	0,018182	1. Ordnung
7 (667/8)	24	28.03.96	08.11.96	225	0,96	21,71	0,8849	0,004000	0,030612	1. Ordnung
7 (667/8)	26	28.03.96	08.11.96	225	0,96	9,28	0,3130	0,002643	0,034545	1. Ordnung
7 (667/8)	28	28.03.96	08.11.96	225	0,96	11,87	0,3492	0,002305	0,039474	1. Ordnung
7 (667/8)	30	28.03.96	08.11.96	225	0,95	30,83	0,8627	0,002756	0,034667	1. Ordnung
7 (667/8)	32	28.03.96	08.11.96	225	0,90	12,33	0,1380	0,003704	0,020000	1. Ordnung
7 (667/8)	34	28.03.96	08.11.96	225	0,89	6,53	0,0241	0,003860	0,018000	irreg.
7 (667/8)	36	28.03.96	08.11.96	225	0,76	52,97	0,4363	0,003134	0,013684	1. Ordnung
7 (667/8)	38	28.03.96	08.11.96	225	0,84	38,71	0,3930	0,004014	0,024000	1. Ordnung
Senftenberger See										
B5	8,1	24.03.98	04.05.99	406	0,90	2,89	0,0219	0,003199	0,006410	1. Ordnung
B5	18,1	24.03.98	04.05.99	406	0,97	10,28	0,0719	0,004261	0,007292	1. Ordnung
B5	20,1	24.03.98	04.05.99	406	0,95	12,22	0,1033	0,004036	0,008966	1. Ordnung
B5	22,1	24.03.98	23.02.99	336	0,98	12,47	0,0812	0,004000	0,005143	1. Ordnung
B5	24,1	24.03.98	04.05.99	406	0,96	6,40	0,0407	0,004036	0,009697	1. Ordnung
B5	26,1	24.03.98	04.05.99	406	0,91	14,67	0,2430	0,004000	0,012941	etwa 1. Ordnung
B5	30,1	24.03.98	04.05.99	406	0,78	19,23	0,1968	0,001862	0,021000	Maximum
B5	32,1	24.03.98	04.05.99	406	0,79	44,30	0,5115	0,004936	0,015000	1. Ordnung (?)
B5	34,1	24.03.98	16.11.00	968	0,74	257,80	0,9032	0,002481	0,008000	Maximum
B5	36,1	24.03.98	16.11.00	968	0,76	327,33	1,7348	0,003033	0,014000	Maximum
B5	38,1	24.03.98	25.01.01	1038	0,61	1519,29	6,6486	0,004369	?	Maximum
B6	17,1	15.09.98	04.05.99	231	0,97	30,30	0,3325	0,005444	0,011724	1. Ordnung
B6	23,1	15.09.98	17.10.00	763	0,97	34,66	0,4218	0,001609	0,010833	1. Ordnung
B6	27,1	15.09.98	17.10.00	763	0,96	48,54	0,6058	0,002311	0,010163	1. Ordnung
B6	35,1	15.09.98	17.10.00	763	0,95	49,01	0,7610	0,002047	0,012759	1. Ordnung
B7	10	13.11.98	13.07.01	973	0,63	859,58	3,2708	0,005033	0,007692	Maximum
B7	13	13.11.98	13.07.01	973	0,60	885,94	2,2786	0,005041	0,002500	Maximum
B7	15	13.11.98	13.07.01	973	0,76	798,82	5,5258	0,005835	0,006750	1. Ordnung
B7	18	13.11.98	25.01.01	804	0,70	0,00	0,0000	0,004000	0,003529	1. Ordnung
MIX		13.11.98	17.10.00	704	0,50	0,00	0,0000	0,004000	0,000000	schnell fertig
B8	9,1	03.12.98	17.10.00	684	0,95	35,32	0,3532	0,001994	0,010000	1. Ordnung?
B8	11,1	03.12.98	17.10.00	684	0,91	33,60	0,6303	0,002121	0,013736	1. Ordnung
B8	13,1	03.12.98	17.10.00	684	0,98	34,84	0,7116	0,001572	0,010714	1. Ordnung?

Anlage 3

Proben	Tiefe	von	bis	Dauer	TS	SO4	B	LF _{SO4,spez}	k _{SO4,app}	Bemerkung
				d	1	mmol/kg	mmol/(kg·d)	(mmol/L)/(µS/cm)	1/d	
B10	1,1	28.09.01	05.03.03	523	0,95	0,00	0,0347	0,004000	nix	nix
B10	3,1	28.09.01	05.03.03	523	0,93	0,00	0,0751	0,004000	0,010870	1. Ordng
B10	5,1	28.09.01	05.03.03	523	0,93	0,00	0,0412	0,004000	0,007692	1.
B10	7,1	28.09.01	05.03.03	523	0,93	3,08	0,0584	0,004000	0,005208	1. nach Schnellstart
B10	9,1	28.09.01	05.03.03	523	0,92	17,24	0,2644	0,003205	0,017000	1. Ordnung
B10	13,1	28.09.01	05.03.03	523	0,93	20,21	0,2187	0,003162	0,006849	1. Ordnung
B10	1,9	05.10.01	05.03.03	516	0,99	0,00	0,0314	0,004000	Chaos	Chaos
B10	13,9	05.10.01	05.03.03	516	0,99	23,99	0,3557	0,003704	0,009434	1. Ordng
B10	19,1	11.10.01	05.03.03	510	0,82	8,33	0,1701	0,004000	0,016000	nur 1. Phase
B10	23,1	11.10.01	05.03.03	510	0,81	29,41	0,2920	0,004125	0,009211	1. Ordnung
B10	27,1	11.10.01	05.03.03	510	0,86	65,43	0,7053	0,003783	0,015000	1. Phase
B10	31,1	11.10.01	27.05.03	593	0,78	128,21	0,6901	0,003857	0,002941	nicht fertig
B10	35,1	11.10.01	27.05.03	593	0,76	127,45	0,5745	0,003544	0,001111	nichfertig, Chaos
B10	39,1	11.10.01	27.05.03	593	0,80	105,25	0,4107	0,003200	0,002500	1. Ordng
B10	43,1	11.10.01	27.05.03	593	0,75	99,93	0,5679	0,003301	0,001818	1. Ordnung
B10	47,1	11.10.01	05.03.03	510	0,88	59,04	0,5707	0,004787	0,006667	1. Ordnung
B10	51,1	11.10.01	05.03.03	510	0,93	22,04	0,3432	0,001725	0,023000	1. Ordnung
B10	55,1	11.10.01	05.03.03	510	0,95	15,69	0,3311	0,001466	0,028750	1. Ordnung
B10	59,1	11.10.01	05.03.03	510	0,84	19,12	0,3810	0,001668	0,0275	1. Ordnung
B10	63,1	11.10.01	05.03.03	510	0,83	77,27	0,5318	0,002585	0,0068	1. Ordnung
B10	65,1	11.10.01	27.05.03	593	0,75	178,88	0,5836	0,003866	0	max oder sin

4 Mischungen von Kippensedimenten und Nichten mit Zuschlagstoffen (UHLMANN* et al. 2015)

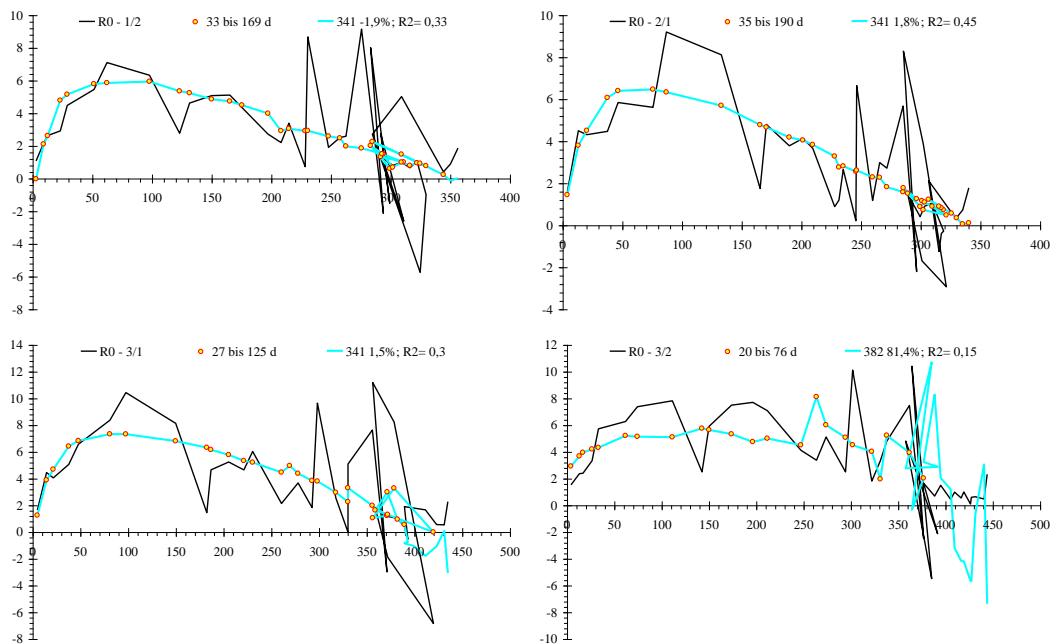
$$r_{app,SO4} = \frac{\partial c_{SO4}}{\partial t} = A - B \cdot c_{SO4,t} = -k_{SO4,app} \cdot (c_{SO4,Py0} - c_{SO4,t}) \quad (2)$$

mit

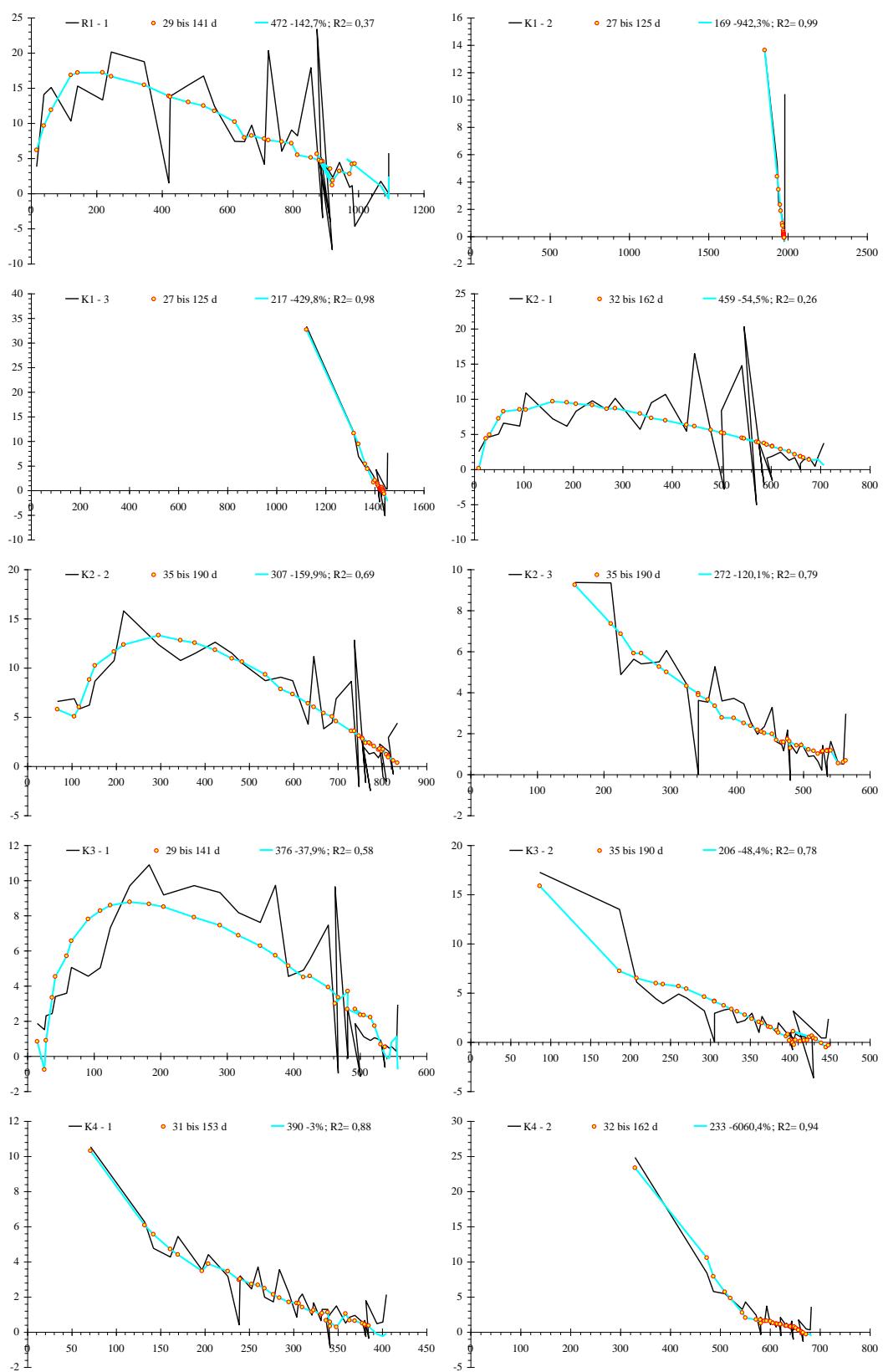
$$\begin{aligned} A &= k_{SO4,app} \cdot c_{SO4,0} \\ B &= k_{SO4,app} \end{aligned} \quad (3)$$

Tab. 2: Ergebniszusammenfassung für Ansätze mit Zuschlag.

LzBatch	A	B	$R^2 < 0,6$	$-\lambda(pH)$	$k(pH_x=3,4)$	SO_4^{max}
		1/d				mmol/kg
R0-1/2: 5-43	6,22	2,061	0,440	0,895	0,00564	
K2-1: 5-43	0,61	1,310	0,448	0,569	0,00707	50
K2-1: 5-34	0,86	1,421	0,585	0,617	0,00686	50
K2 - 2 5 - 34	0,86	1,145	0,684	0,497	0,01743	34
K2 - 2: 5 - 45	2,31	1,430	0,566	0,621	0,01788	34
K3 - 1: 5 - 45	1,91	1,334	0,863	0,579	0,02048	41
K5 - 1: 5 - 45	0,08	0,552	0,571	0,240	0,01285	35
H1 - 2: 5 - 43	44,00	2,260	0,514	0,982	0,02024	35
H1 - 2: 5 - 33	0,68	1,136	0,255	0,493	0,01429	35
H2 - 1/1: 5 - 43	0,86	1,307	0,449	0,568	0,01010	38
H2 - 1/1: 5 - 40	0,82	1,286	0,510	0,559	0,01032	38
H2 - 1/2: 5 - 44	4,33	1,843	0,587	0,800	0,00823	38
H2 - 1/2: 5 - 20	0,88	1,356	0,810	0,589	0,00875	36
H2 - 2/1: 5 - 44	0,71	1,228	0,254	0,533	0,01093	31
H2 - 2/1: 5 - 13	1,52	1,427	0,815	0,620	0,01189	31
H2 - 2/2: 5 - 21	0,53	1,310	0,648	0,569	0,00611	51
H2 - 2/2: 30 - 42	20000000	-,341	0,592	3,622	0,00001	51
H3 - 1: 5 - 42	8,72	2,123	0,586	0,922	0,00638	
Mittel				0,793	0,012	
\pm				0,728	0,005	



Anlage 3



Anlage 3

