

Sauerwasser im Erzbergbau – Entstehung, Vermeidung und Behandlung

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Helms, Clausthal-Zellerfeld*

Die Bildung von Sauerwässern stellt weltweit eines der bedeutendsten Umweltprobleme des Erzbergbaus dar. Auch in anderen Bergbauzweigen, insbesondere im Kohlenbergbau, kommt es bei bestimmten Lagerstätten zur Sauerwasserbildung. Betroffen sind sowohl in Förderung stehende Betriebe als auch stillgelegte Anlagen.

1 Bedeutung

Sauerwasser, das heißt Wasser mit einem niedrigen pH-Wert und teilweise hohen Gehalten an Sulfat, Eisen und anderen Metallen, entsteht, wenn Sulfidminerale mit Wasser und Sauerstoff in Berührung kommen. Die Sulfidminerale, die normalerweise im Gestein eingeschlossen sind, werden durch Gewinnung und Aufbereitung freigelegt.

Die Bedeutung der Sauerwasserproblematik (Acid Mine Drainage, AMD bzw. Acid Rock Drainage, ARD) wird daraus ersichtlich, daß in vielen bedeutenden Bergbauländern in gemeinsamer Anstrengung von Industrie, staatlicher Verwaltung und Forschungsinstituten umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erfolgen, um der Problematik Herr zu werden [15,18]. In wachsendem Umfang werden Tagungen diesem Thema gewidmet und wird es in der Fachliteratur behandelt.

Sauerwässer können in Bergwerken, Tagebauen, Berge- und Abraumhalden sowie in Halden und Absetzteichen mit Aufbereitungsabgängen entstehen [4, 13, 34, 36]. Bei Bergwerken ist die Problematik seit langem bekannt. Sauerwässer können sich im Erz, Nebengestein und Versatz bilden, sofern Sulfidminerale enthalten sind [24]. Der Austritt der Sauerwässer erfolgt häufig aus Stollen.

Bei Tagebauen ist das Problem der Sauerwasserbildung lange Zeit nicht ausreichend beachtet worden. Sie weisen große freigelegte Gesteinsflächen auf, so daß sich erhebliche Sauerwassermengen bilden können. Auch hier entsteht das Sauerwasser im (Rest-)Erz und sulfidmineralhaltigem Nebengestein.

Berge- und Abraumhalden können ein erhebliches Sauerwasserbildungspotential infolge der großen Oberfläche der Partikel und der teilweise hohen Durchlässigkeit aufweisen. Oberflächen- und Sickerwasser spielen eine wichtige Rolle. Ein ähnlich großes Potential haben Absetzteiche mit sulfidmineralhaltigen, feinkörnigen Aufbereitungsabgängen. Jedoch wird die Sauerwasserbildung hier meist durch geringe Durchlässigkeit und Wasserbedeckung begrenzt [23].

Einige Zahlen mögen die Bedeutung des Problems im Hinblick auf die Umwelt erläutern. In Großbritannien wird eine Zahl von 1700 aufgelassenen Erzbergwerken und -tagebauen mit Sauerwasserbildung genannt. Rund 410 km Fließgewässer sind betroffen [30].

Im Westen der USA wird die Anzahl der aufgelassenen Bergwerke und -tagebause mit über 50 000 angenommen, wobei diese Zahl nur eine grobe Schätzung darstellt. Allein in den Nationalforsten gibt es über 1500 aufgelassene Gruben mit Sauerwasserbildung. Auch in Kanada kommt es in aufgelassenen und produzierenden Erzbergwerken und -tagebauen zu erheblicher Sauerwasserbildung; darüber hinaus stellen sulfidmineralhaltige Abraumhalden und Absetzteiche ein großes Problem dar.

In der GUS sind zahlreiche Bergbaureviere von Sauerwasserbildung betroffen. Der Umfang und Einfluß auf die Umwelt kann derzeit kaum abgeschätzt werden.

2 Beispiele zur Sauerwasserbildung

2.1 Matsuo Mine, Japan

Die Matsuo Mine stellte eines der bedeutendsten Schwefelkiesbergwerke Asiens dar und förderte von 1901 bis 1971 bis zu 1 Mio. t Erz im Jahr. Die Lagerstätte war mit Stollen auf mehreren Niveaus aufgeschlossen. Es bilden sich bis zu 9 Mio. m³ Sauerwasser im Jahr mit einem pH-Wert von 2,2 und einem Eisengehalt (gesamt) von 300 mg/l sowie einem Arsengehalt von 1,7 mg/l. Das Sauerwasser wurde früher in

benachbarte Flüsse geleitet und führte zu erheblichen Schädigungen der Umwelt. Nach der Stilllegung wurde der tiefste Stollen mit einem Damm verschlossen. Es kam daraufhin zu Wasseraustritten auf den höheren Sohlen.

Man erkannte die Notwendigkeit, langfristig die Sauerwässer zu behandeln. 1981 wurde eine Wasseraufbereitungsanlage in Betrieb genommen und 1984 ein Entwässerungsstollen fertiggestellt. Dieser Stollen ist 322 m lang und mit einer PVC-Leitung mit einem Durchmesser von 600 mm versehen. Durch diese wird das Sauerwasser zur Aufbereitung geleitet, die eine Durchsatzzkapazität von 28 m³/min aufweist. Die Behandlung besteht in einer bakteriellen Oxydation des Fe²⁺ zu Fe³⁺ und anschließender Neutralisation mit Kalksteinmehl sowie weiterer Oxydation durch eingeblasene Druckluft. Der dabei entstehende Schlamm aus Eisenhydroxyden und Calciumsulfat wird teilweise im Prozeß zurückgeführt. Er wird schließlich in einem Absetzteich mit 2 Mio. m³ Fassungsvermögen deponiert. Jährlich werden 10 000 t Kalksteinmehl sowie 8 Mio. kWh Elektroenergie benötigt [26].

2.2 Wheal Jane Mine, England

Das Zinnerzbergwerk Wheal Jane Mine im Revier von Cornwall ist mit mehreren Stollen und Schächten aufgeschlossen. Der Jane Nr. 2 Schacht wurde 1969/71 abgeteuft. Nach vorübergehender Stilllegung erfolgte 1980 eine Wiederaufnahme der Förderung. Die endgültige Stilllegung geschah 1991. Die Wasserhaltung wurde eingestellt und das Bergwerk geflutet. Im April 1991 warnte die National River Authority vor einem Überlaufen des Bergwerkes zum Jahresende. Im Oktober 1991 wurde das Bergwerk vom Unternehmer aufgelassen, der seitdem nicht mehr für Folgeschäden und -maßnahmen haftet. Im November 1991 wurde eine Wasseraufbereitungsanlage in Betrieb genommen. Der bei der Neutralisation entstehende Schlamm wurde in einem Absetzteich deponiert. Am 4. Januar 1992 wurde der Betrieb der Anlage eingestellt. Am 13.01. 1992 kam es zum Bruch eines Damms, mit dem ein Stollen verschlossen worden war. Daraufhin traten 4 Mio. l Sauerwasser

* Professor für Auslandsbergbau und Bergbauplanung am Institut für Bergbaukunde und Bergwirtschaftslehre der Technischen Universität Clausthal

in den River Carnon und den Restronguet Creek aus. Im River Carnon wurden Spitzenwerte bis 0,6 mg/l Cadmium und über 400 mg/l Zink gemessen. Insgesamt waren die Schäden für die aquatische Umwelt jedoch infolge der Vorschädigung relativ gering. Am 21. Januar 1991 wurde die Wasseraufbereitung wieder in Betrieb genommen. Sie soll auf eine Kapazität von 9000 m³ Durchsatz je Tag erweitert werden [30].

2.3 Berkeley Pit, USA

Der stillgelegte Kupfererztagebau Berkeley Pit bei Butte, Montana stellt die derzeit größte Sauerwasseransammlung Nordamerikas dar. Die Gewinnung wurde 1982 eingestellt; seitdem steigt der Wasserspiegel beständig an. 1993 betrug die Wassertiefe rund 200 m und der Tagebau wies einen Inhalt von 75,7 Mio. m³ Sauerwasser mit einem pH-Wert von 2,7 bis 3,2 und einem Eisengehalt von 200 bis 1000 mg/l (teufenabhängig) auf. Täglich strömen 19 000 m³ Wasser zu, wobei 40 % aus benachbarten Tiefbaugruben und 60 % aus überwässrigen Zuflüssen stammen. Das Sauerwasser bildet sich insbesondere in Aufbereitungsabgängen und Abraumhalden sowie aus Rückständen der Halde laugung. Es weist neben 5 000 bis 12 000 mg/l Sulfat hohe Schwermetallgehalte auf. Das Überlaufen des Tagebaus wird für das Jahr 2011 erwartet; dann soll der Inhalt rund 212 Mio. m³ betragen. Über das weitere Vorgehen besteht noch keine Klarheit [36].

3 Auswirkungen von Sauerwässern auf die Umwelt

Allgemein führt das Einleiten von Sauerwasser in Gewässer zu einer Beeinträchtigung der aquatischen Lebenswelt und zu einem Verlust an Lebensformen. Neben dem niedrigen pH-Wert sind gelöste Schwermetalle wegen ihrer toxischen Wirkung von besonderer Bedeutung. Sauerwässer können zur Auflösung von Tonmineralen und damit zur Erhöhung des Aluminiumgehaltes im Wasser führen. Aluminium wirkt auf bestimmte Organismen ebenfalls toxisch. Durch Ausflockung von Hydroxyden, insbesondere Eisenhydroxyden, kann es zur Beeinträchtigung von Fischen, Pflanzen und zur Kontamination von Sedimenten kommen [17].

Im Downstream-Bereich unterhalb der Einleitungsstellen von Sauerwässern in die Vorflut kommt es zu einer Verbesserung der Wasserqualität bei Verdünnung durch andere zufließende Wässer. Eine Alkalinität der verdünnten Wässer kann dabei zur Neutralisation führen. Damit verbunden sein kann die Ausfällung von Metallen als Hydroxyde bzw. Karbonate.

4 Bildung von Sauerwasser

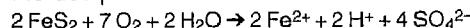
Sauerwasser bildet sich bei der Freilegung bestimmter Sulfidminerale und Zutritt von Sauerstoff und Wasser. Die Folgen sind ein erhöhter Säure-, Sulfat- und Metallgehalt des Wassers. Der Schwefel wird dabei in eine höhere Oxydationsstufe überführt. Normalerweise sind die Sulfidminerale im Gestein eingeschlossen und diese von Boden bzw. Wasser bedeckt. Eine Ausnahme bilden Sulfiderzvorkommen, die zum Tage ausbeissen und der Verwitterung anheimfallen. Meist ist die Sauerwasserbildung dabei jedoch gering und von geringem Einfluß auf die Wasserqualität. Bei der Freilegung durch Bergbau und Aufbereitung in großem Maßstab bekommen Luft und Wasser Zutritt zu den Sulfidmineralen und die Sauerwasserbildungsraten steigt.

Das Potential zur Sauerwasserbildung wird zum einen bestimmt durch den Gehalt an säurebildenden Mineralen und zum anderen an säureverbrauchenden Mineralen. Letztere bewirken eine Neutralisation der entstehenden Sauerwässer und führen zu einem neutralen pH-Wert bzw. geringeren Säuregehalt. Wenn die säureverbrauchenden Minerale jedoch gelöst und ausgewaschen oder abgedeckt werden, kommt es wieder zu einer Steigerung der Säurebildung.

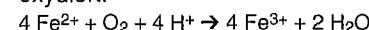
Die Sauerwasserbildung stellt einen komplexen chemischen, zeitabhängigen Prozeß dar [3,7,19,28,34,36,37]. Zahlreiche Sulfidminerale können zur Sauerwasserbildung beitragen. Die größte Bedeutung hat dabei der Schwefelkies (Pyrit, FeS₂). Markasit als Niedrigtemperatur-Eisensulfid weist ein höheres Sauerwasserungspotential als Pyrit auf. Unter bestimmten Bedingungen können sich amorphe Sulfide bilden, die später kristallisieren. So kann Eisensulfid feinkristalline Framboide bilden, die ein hohes Sauerwasserbildungspotential aufweisen.

Sauerwasser bildet sich in Folge einer Anzahl miteinander verknüpfter chemischer Reaktionen. Notwendige Komponenten sind dabei Sulfidminerale, Wasser bzw. feuchte Atmosphäre und ein Oxydationsmittel, bei dem es sich in der Regel um Luftsauerstoff handelt. Der Ausschluß von Feuchtigkeit bzw. Wasser oder des Oxydationsmittels (Sauerstoff) stoppt den Prozeß. Bakterien spielen eine wichtige Rolle bei der Beschleunigung des Vorganges. Eine Behinderung der Bakterientätigkeit führt zur Verringerung der Bildungsrate.

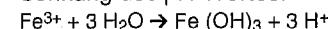
Am Beispiel des Pyrits lassen sich die chemischen Vorgänge vereinfacht wie folgt beschreiben. Aus Pyrit, Wasser und Sauerstoff bilden sich Fe²⁺-Ionen und Schwefelsäure. Es kommt zu einer Abnahme des pH-Wertes.



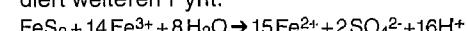
In oxydierender Umgebung wird das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem Eisen oxidiert:



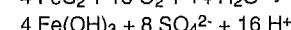
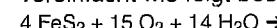
Bei einem pH-Wert von 3,2 bis 3,5 wird das dreiwertige Eisen als Eisenhydroxyd gefällt. Verbunden damit ist eine weitere Senkung des pH-Wertes.



Das in Lösung verbleibende Fe³⁺ stellt ein starkes Oxydationsmittel dar und oxydiert weiteren Pyrit:



Zusammengenäßt kann der Vorgang vereinfacht wie folgt beschrieben werden:



Bei anderen Sulfidmineralen erfolgen ähnliche Reaktionen.

Die bestimmenden Einflußfaktoren sind dabei:

- pH-Wert
- Temperatur
- Sauerstoffgehalt der Gasphase bzw. wässrigen Phase
- Wassersättigung
- Oberfläche der Sulfide
- Chemische Aktivierungsenergie

Bestimmte Bakterien beschleunigen bzw. hemmen den Prozeß. So aktiviert Thiobacillus ferrooxidans die Oxydation von Fe²⁺ zu Fe³⁺; ähnliche Wirkung zeigt sich auch bei anderen Metallen. Wichtig für die Bakterientätigkeit sind optimale Umgebungsbedingungen. Die Wirkungsweise von Thiobacillus ferrooxidans ist bei einem pH-Wert von 3,2 am größten, ansonsten ist der Einfluß gering. Durch Bakterientätigkeit kann die Sauerwasserbildung um den Faktor 5 und mehr gesteigert werden. Zahlreiche Einflußfaktoren wirken auf die Bakterientätigkeit. So sind zu nennen biologische Aktivierungsenergie, Populationsdichte, Wachstumsrate, Konzentration an Nitrat, Ammonium, Phosphat und Kohlendioxid sowie ggf. das Vorhandensein von bakteriziden Substanzen [19,25,44].

Die bei der Sauerwasserbildung entstehenden Reaktionsprodukte werden entweder sofort ausgewaschen oder zunächst angereichert; sie können dann später ausgewaschen werden. Beim Zusammentreffen des Sauerwassers bzw. der ausgewaschenen Stoffe mit säureverbrauchenden Mineralen kommt es zur Neutralisation. Damit verbunden ist eine Verringerung der Säurekapazität sowie eine Senkung des pH-Wertes und Eisengehaltes. Der Sulfatgehalt ist dagegen normalerweise nicht betroffen, solange nicht eine Sättigung (z. B. von CaSO₄) erreicht wird. Der Sulfatgehalt ist daher ein wichtiger Maßstab für die Säurebildung, da er auch nach einer natürlichen Neutralisation noch gemessen werden kann. Wichtigstes natürliches säureverbrauchendes Mineral ist Kalkspat (Calcit, CaCO₃). Von Bedeutung

sind daneben auch Aluminiumverbindungen. In Gesteinen können sowohl säurebildende als auch säureverbrauchende Minerale vorkommen. Ihr Verhältnis zueinander bestimmt die Sauerwasserbildung.

Sauerwässer können infolge ihres niedrigen pH-Wertes weitere Metalle aus dem Gestein lösen. Die daraus resultierenden Schwermetallgehalte können zu einer gravierenden Schädigung der Umwelt führen. Auf dem Weg von der Entstehungsquelle bis zum Eintritt in die Vorflut erfolgt eine Reihe von Reaktionen, wobei die Endqualität des Wassers durch die Art der Sulfide, die Art und Verfügbarkeit löslicher Bestandteile sowie ggf. alkalische Bestandteile bestimmt wird. Einflußfaktoren für das Auflösungsgehen von Metallen sind neben der Korngröße und Kornform der Minerale Temperatur, Porengasdruck, Durchlässigkeit sowie Porenwassergehalt des Gesteins bzw. abgelagerten Materials und Strömungsvorgänge. Diese Faktoren bestimmen die Bewegungs-, Verdünnungs- und Mischvorgänge beim Fluß des Sauerwassers an der Tagesoberfläche und im Untergrund. Die Löslichkeit der Metalle hängt neben ihrer Art wesentlich vom pH-Wert und der chemischen Zusammensetzung des Sauerwassers ab. Mit Abnahme des pH-Wertes nimmt die Menge gelösten Metalls im allgemeinen zu; bei einer Neutralisation wird ein Teil wieder ausgefällt. Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß Zink in hohen Konzentrationen gelöst bleibt, bis der pH-Wert über 9,5 ansteigt [36].

5 Qualität von Sauerwässern

Sauerwässer weisen je nach Art der Lagerstätte und Ort der Entstehung sehr unterschiedliche Qualität auf. Die Tabelle zeigt Beispiele von Sauerwässern aus Erzbergwerken. Ein Extremfall stellt die Richmond Mine im Iron Mountain District von Kalifornien dar, wo Sauerwässer mit einem

pH-Wert unter 0,5 und einem Eisengehalt von über 20 000 mg/l angetroffen werden [2]. Extrem niedrige pH-Werte und hohe Schwermetallgehalte (Zink, Kupfer, Cadmium, Blei, Kobalt und Nickel) werden bei massigen Sulfiderzvorkommen mit hohem Pyritanteil angetroffen. pH-Werte nahe des Neutralbereiches und niedrige bis mäßige Schwermetallgehalte finden sich bei Blei-Zink- und Kupfererz-Ganglagerstätten [12].

6 Prognose der Sauerwasserbildung

Der Vorhersage einer möglichen Sauerwasserbildung kommt bei neuen Bergbauprojekten Bedeutung zu. Als Methoden kommen dabei in Betracht [6,8,10,36]:

- Vergleich mit ähnlichen bzw. benachbarten Lagerstätten
- Systematische Probenahme
- Statische Testverfahren
- Kinetische Testverfahren
- Modellierung der hydrologischen Verhältnisse

Ein Vergleich mit benachbarten oder ähnlichen Betrieben ist problematisch, da die Verhältnisse selten genau gleich sind, etwa hinsichtlich der geologischen Bedingungen und des Klimas. Bereits bei der Exploration sollte daher eine Probenahme von Erz und Nebengestein erfolgen, um eine Prognose der Sauerwasserbildung vornehmen zu können. Dabei müssen alle geologischen Einheiten der Lagerstätte hinsichtlich ihrer Lithologie und Mineralogie erfaßt werden. Bei der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine sind die Sulfidminerale und ihre kristallographische Ausbildung von besonderer Bedeutung. Im Hinblick auf Wasserwegsamkeiten ist die Durchlässigkeit der Gesteine bzw. des Gebirgsverbandes (Klüftung, Verkarstung) von Einfluß.

Bei den Verfahren zur Prognose der Sauerwasserbildung werden statische und

kinetische Verfahren unterschieden [8,36]. Bei den statischen Verfahren wird das Verhältnis säureproduzierender zu säureverbrauchenden Mineralen (meist Sulfidminerale : Karbonate) festgestellt. Es kann ein Neutralisationspotential (neutralization potential, NP) bzw. ein Säurebildungspotential (acidity potential, AP) ermittelt werden. Theoretisch wird Sauerwasser dann gebildet, wenn das Säurebildungspotential das Neutralisationspotential übersteigt. Das Verfahren des Acid-Base-Accounting besteht aus folgenden Schritten:

- Messung des Gesamtschwefelgehaltes und Feststellung des maximalen Säurebildungspotentials (theoretischer Wert)
- Feststellung des Anteils an kurzfristig löslichen Sulfaten und Sulfiden
- Ermittlung des Gehalts an reaktivem Schwefel (kurzfristig oxydierbare Sulfide)

Das Net Neutralization Potential (NET-NEP) berechnet sich als Differenz zwischen dem Neutralisationspotential und dem Säurebildungspotential (NP - AP). Liegt dieser Wert unter 0, so ist mit Sauerwasserbildung zu rechnen.

Statische Testverfahren ermöglichen nur eine qualitative Vorhersage, ob ein Potential zur Sauerwasserbildung vorhanden ist. Sie sind ungeeignet, um die Qualität des Sauerwassers vorherzusagen, da sie den Zeiteinfluß nicht berücksichtigen.

Bei den kinetischen Testverfahren werden Verwitterungstests, Tests zur Säurebildung, Sulfidoxydation und natürlichen Neutralisation sowie Tests zur Behandlung von Sauerwässern unterschieden. Mit Hilfe der Verfahren soll die Reaktionsrate der Sauerwasserbildung unter bestimmten Bedingungen ermittelt werden. Die Tests sind aufwendig und mit entsprechendem Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Laborverfahren werden unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt und ermöglichen halbquantitative Aussagen zur Sauerwasserqualität. Es wurde eine Reihe von

Bergwerk	Matsuo	Argo	Sullivan	Yak	Kellogg	NN	Richmond	NN	Kelly	Reynolds
Land	Japan	USA	Kanada	USA	USA	Kanada	USA	Kanada	USA	USA
Erztyp	Pyrit	Pb-Zn	Pb-Zn-Cu	Zn-Pb-Cu	Zn-Ag	Cu-Zn	Cu-Zn	Cu	Cu	Cu-As-Au
ph-Wert	2,2	2,8	2,8	4,4	2,2	3	0,5	3,5		2,9
Fe	300	340	1000	2,4	16200	11,7	20300	10,6	285	310
Mn		160	75		2625	0,4	17	6,4	52,4	
Al	72		150		347		2210		3,26	
As	1,7	0,43					56	0,05	1,04	0,4
Cd		0,32		0,29	22,5		15,9	0,14	0,11	0,2
Cu		13		2,4	13,4		290	16,5	0,14	120
Ni				0,04			0,66	0,06		0,8
Pb		0,12	5	0,01	0,8	0,11	3,6	0		0,32
Zn		75	200	69	14560	0,4	2010	28,5	114	20
SO ₄		2700			63000	885	118000	1500		
Quelle	[26]	[36]	[34]	[12]	[4]	[34]	[2]	[36]	[36]	[12]

Alle Angaben in mg/l (außer ph-Wert)

Tabelle: Qualität von Sauerwässern aus Erzbergwerken

Verfahren entwickelt, von denen insbesondere das Humidity-Cell-Verfahren Bedeutung hat, bei dem eine Erzprobe jeweils drei Tage lang feuchter bzw. trockener Luft ausgesetzt wird und am siebten Tag eine Auslaugung mit destilliertem Wasser erfolgt [8].

Feldtests, mit denen beispielsweise die Verwitterung von Abraumhalden simuliert wird, sind langdauernd und ziehen sich unter Umständen über Jahre hin. Da die Rahmenbedingungen, insbesondere das Klima, schwanken, ist die Interpretation oft schwierig. Die natürlichen Bedingungen lassen sich aber besser als im Labor berücksichtigen.

Quantitative mathematische Modelle sollen eine langfristige Aussage zur Sauerwasserbildung ermöglichen [33]. Grundlage ist eine umfassende Charakteristik des zur Sauerwasserbildung neigenden Materials, das heißt Angaben zur Mineralogie, zur spezifischen Oberfläche und zum Metallgehalt.

7 Beherrschung der Sauerwasserbildung

7.1 Übersicht

Aus den Faktoren der Sauerwasserbildung (Sulfide, Sauerstoff, Wasser, Bakterientätigkeit, Temperatur und pH-Wert) lassen sich verschiedene Möglichkeiten zur Beherrschung, das heißt Vermeidung bzw. Verminderung der Sauerwasserbildung ableiten. Grundsätzlich ergeben sich folgende Möglichkeiten [34,36]:

- Entfernung der Sulfide
- Ausschluß des Wassers
- Ausschluß des Sauerstoffs
- Kontrolle des pH-Wertes
- Kontrolle der Bakterientätigkeit

Die Effektivität der Maßnahmen wird durch ortsspezifische Faktoren bestimmt. Zu nennen sind die Säurebildungskapazität des Materials (Erz, Nebengestein, Versatz, Grubenberge, Abraum und Aufbereitungsabgänge), deren physikalische Eigenschaften sowie die klimatischen und hydrologischen Verhältnisse über bzw. unter Tage. Zu berücksichtigen sind ferner der zeitliche Rahmen und die Empfindlichkeit der Umwelt gegenüber Sauerwässern.

7.2 Selektive Abraum- und Bergehandhabung

Abraum bzw. Grubenberge mit einem Potential zur Sauerwasserbildung sollten separat von anderem Material gehandhabt werden, um die Menge an kritischem Material zu begrenzen. Der Aufwand für Sondermaßnahmen bei der Ablagerung (wie Abdichtung des Untergrundes) kann auf diese Weise minimiert werden.

Andererseits können Abraum bzw. Berge mit Neutralisationsvermögen (Karbonate) zum Mischen mit säurebildendem Ma-

terial verwendet werden. Der Erfolg hängt dabei wesentlich von den Strömungsverhältnissen, den Kontaktflächen und dem Verhältnis von säureverbrauchendem zu säureproduzierenden Material ab. Transport und Mischen der Materialien bestimmen die Kosten.

7.3 Behandlung von Abraum, Bergen und Aufbereitungsabgängen

Aus sauerwasserbildendem Material, insbesondere Aufbereitungsabgängen, können die reaktiven Sulfide (wie Pyrit) vor der Ablagerung entfernt werden, zum Beispiel durch Flotation. Ein Problem stellt dabei allerdings die Deponie des Konzentrats dar, sofern dieses nicht einer industriellen Nutzung zugeführt werden kann. Die Verfestigung und Inertsierung mit Bindemitteln kann ein möglicher Lösungsweg sein.

Das Einhüllen der Sulfidminerale mit bestimmten Reagenzien (Coating) vor der Deponie ist zwar untersucht, aber technisch noch nicht in größerem Maßstab erprobt worden [20,34,39].

Schließlich besteht noch die Möglichkeit, das Material mit hoher Dichte und geringer Durchlässigkeit gegenüber Luft und Wasser abzulagern. Dabei ist die Langfristssicherheit unter Umständen jedoch nicht gewährleistet.

7.4 Abdecken und Versiegeln von Ablagerungen

Ziel dieser Maßnahmen ist die Begrenzung bzw. Minimierung des Zutritts von Sauerstoff und Wasser zu dem in Halden bzw. Absetzteichen abgelagerten Material. Dies erfordert eine geschlossene, intakte Abdeckung mit geringer Permeabilität. Als Abdeckmaterialien kommen u. a. in Betracht:

- Boden mit hohem Tonanteil
- Synthetische Membranen (Folien)
- Beton
- Asphalt

Ein Problem stellt bei Folienabdeckungen die Sicherstellung der Langzeitwirkung dar, da die Beständigkeit unter Umständen nicht gewährleistet ist. Abdeckungen mit Beton oder Asphalt verursachen hohe Kosten [34].

Am effektivsten hinsichtlich einer Begrenzung des Sauerstoffzutritts ist die Abdeckung mit Wasser. Die Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser ist gering, ebenfalls die Diffusionsrate. Damit wird auch die Säurebildung minimiert. Problematisch ist jedoch die Sicherstellung der langfristigen Bedeckung mit Wasser; es muß ein Austrocknen bzw. Versickern verhindert werden. Anwendung findet das Verfahren bei der Flutung von Tagebauen, Bergwerken und Absetzteichen. Dabei müssen sich sämtliche säurebildenden Materialien un-

terhalb des Wasserspiegels befinden, soll der Erfolg gewährleistet sein [11,34,36].

7.5 Ablagern unter Wasser

Grubenberge, Abraum und Aufbereitungsabgänge können von vornherein unter Wasser deponiert werden, um eine Sauerwasserbildung zu vermeiden. Eine Ablagerung im Meer, wie sie von einigen Bergbaubetrieben in Küstennähe durchgeführt wird, führt aber zur Kontamination der aquatischen Umwelt, insbesondere mit Schwermetallen und Reagenzien der Aufbereitung mit der Folge toxischer Wirkung auf die Lebenswelt. Darüberhinaus kommt es zu Beeinträchtigungen durch Wassertrübung und physische Einwirkung. Bei der Ablagerung in Binnenseen stellen sich ähnliche Probleme dar [36].

Die Ablagerung in künstlichen Becken (Absetzteichen), wie sie bei feinkörnigen Aufbereitungsabgängen ohnehin üblich ist, wirkt sich hinsichtlich einer möglichen Sauerwasserbildung positiv aus, sofern eine Mindestwasserbedeckung langfristig gesichert ist. Nachteilig sind die hohen Baukosten zur Sicherung der Wasserdichtheit.

Die Ablagerung in gefluteten Tagebauen bzw. Bergwerken stellt eine weitere Möglichkeit dar, sofern eine solche bereits während der Produktionsphase besteht. Andernfalls muß das Material unter Umständen mehrfach umgelagert werden. Auch kann es zu Problemen hinsichtlich der Massenbilanz in Folge der Auflockerung kommen, wenn zwischenzeitlich über Tage aufgehaldetes Material später in einen aufgelassenen Tagebau bzw. ein abgeworfenes Bergwerk verbracht werden soll.

7.6 Kontrolle der Wasserströmung

Ziel ist es, Wasserzutritte zu Bereichen potentieller Sauerwasserbildung zu verhindern. Eine Kontrolle des Austritts von Sauerwässern ist dagegen nur von geringem Nutzen. Auf lange Sicht muß zulauendes Wasser auch wieder austreten; eine langfristige Speicherung ist kaum möglich. Hinsichtlich der Begrenzung von Wasserzutritten ergeben sich eine Reihe von Möglichkeiten:

- Ableiten von Oberflächenwasser (Gräben, Bermen; langfristig unter Umständen mit hohen Instandhaltungskosten verbunden)
- Verhinderung der Zuströmung von Grundwasser (Dichtungswände, Grundwasserabsenkung, Abdichtung von Bohrungen; unter Umständen mit hohem Aufwand verbunden)
- Verhinderung des Versickerns von Niederschlägen (Abdichten von Klüften z. B. durch Injektion, Abdeckung)

- Abdichten von Wasserläufen (z. B. Auskleiden von Flüssen mit Folien)

Aussichtsreich beim untertägigen Abbau dürfte das Einbringen eines geeigneten Vollversatzes sein. Der Abbau von Erzlagerstätten mit Versatz ist mittlerweile weit verbreitet, im Hinblick auf eine Minimierung der Sauerwasserbildung jedoch bislang wenig untersucht worden.

7.7 Kontrolle des pH-Wertes

Durch Zugabe von basischem Material kann ein neutraler bzw. alkalischer pH-Wert von Sickerwässern insbesondere bei Abraumhalden erreicht werden. Als Stoffe kommen Kalkstein (CaCO_3), Branntkalk (CaO), Kalkhydrat (Ca(OH)_2) und Natriumhydroxyd (NaOH) zur Anwendung. Die Zugabe erfolgt in der Regel in trockener Form. Der Erfolg hängt wesentlich von den Wasserströmungen sowie vom Kontakt des säurebildenden Gesteins bzw. der Minerale und des Sauerwassers zu den neutralisierenden Stoffen ab. Von Einfluß sind ferner der Überschuß an Reagenz sowie deren Art und Reinheit. Neutralisierende Stoffe können auf säureproduzierende Gesteine, Grubenberge und Abraum aufgebracht oder mit diesen vermischt werden, etwa beim Verkippen. Möglich ist auch ein Injizieren. Das Verfahren wird im Kohletagebau, z. B. in den USA, angewendet, wo Kalkstein und basische Filteraschen aus Kohlekraftwerken dem Abraum der Tagebaue zugegeben werden [26].

7.8 Bakterizide

Durch Einsatz von Bakteriziden kann eine toxische Umgebung für solche Bakterien geschaffen werden, welche die Sauerwasserbildung beschleunigen. Es kommen Benzoate, Phosphate, Sorbate und andere Chemikalien zum Einsatz. Das Verfahren wurde erfolgreich im Steinkohlenbergbau der USA erprobt. Nachteilig sind der Kostenaufwand und die zeitlich begrenzte Wirkung. Es kommt bei der Anwendung zwar zur Behinderung der Bakterientätigkeit, nicht aber zu einer grundsätzlichen Verhinderung der Sauerwasserbildung. Unter Umständen kann es bei konzentriertem Einsatz zu einer Schädigung der Umwelt kommen. Bakterizide werden auf Abraum- bzw. Berghalden aufgesprüht, wobei eine wiederholte Anwendung erforderlich ist [19,45].

8 Behandlung von Sauerwässern

8.1 Allgemeines

Läßt sich eine Sauerwasserbildung nicht vermeiden, so müssen die entstehenden Wässer im Hinblick auf den Schutz der Umwelt langfristig behandelt werden.

Je nach Anfall und Beschaffenheit der Sauerwässer kann der Aufwand dazu erheblich sein. Zu unterscheiden sind Anlagen für einzelne Betriebe und zentrale Einrichtungen für ganze Bergbaureviere. Als Betreiber können die verantwortlichen Bergbauunternehmen fungieren sowie Unternehmensverbände und – falls sich keine Verursacher mehr haftbar machen lassen – auch der Staat.

Die Behandlung von Sauerwässern kann auf zwei grundsätzliche Verfahrensprinzipien zurückgeführt werden. Zum einen können aus dem Sauerwasser alle löslichen Bestandteile in Form einer hochsalinaren Lösung entzogen werden, die entsprechend weiterbehandelt bzw. entsorgt werden muß. Das so aufbereitete Wasser ist von hoher Qualität. Zum anderen können die im Sauerwasser enthaltenen Schadstoffe ausgefällt werden. Der dabei entstehende Schlamm muß entsorgt werden. Das behandelte Wasser weist noch einen Restsalzgehalt auf, ist aber nicht mehr schädlich für die Umwelt.

Für die Behandlung von Sauerwässern können eine Reihe von Verfahren herangezogen werden [36]:

- Neutralisation
- Umkehrsmose
- Ionenautausch
- Destillation
- Elektrodialyse
- Solventextraktion

Größte Verbreitung hat die Neutralisation, während die anderen Verfahren bislang nur im halbtechnischen Maßstab oder in Prototypanlagen zur Anwendung gekommen sind. Große Bedeutung hat in letzter Zeit die Behandlung von Sauerwässern in künstlichen Feuchtbiotopen bekommen.

8.2 Neutralisation

8.2.1 Prinzip

Grundprinzipien bei dieser Art der Sauerwasserbehandlung sind die Hebung des pH-Wertes, die Fällung von Eisen und Aluminium sowie die Senkung der Sulfat- sowie ggf. der Magnesium- und Mangankonzentration.

In den Wasseraufbereitungsanlagen werden dazu folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

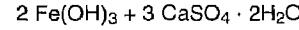
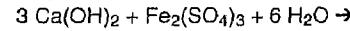
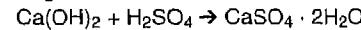
- Neutralisation
- Belüftung
- Sedimentation
- Schlammbehandlung

8.2.2 Neutralisationsverfahren

Die Neutralisation kann mit Hilfe von OH^- -Ionen erfolgen, die mit den H^+ -Ionen reagieren. Bei Einsatz von Karbonat-Ionen CO_3^{2-} bildet sich Kohlensäure, die in H_2O und CO_2 zerfällt. OH^- und CO_3^{2-} sind als Verbindungen mit Calcium, Magnesium,

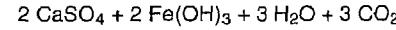
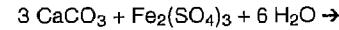
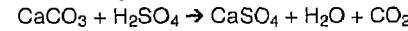
Natrium und Ammonium verfügbar. Die Ca -, Mg - und Na -Ionen ersetzen die H^+ -Eisen- und Aluminiumionen im Sauerwasser (Kationenaustausch). Die gebräuchlichsten Neutralisationsreagenzien sind Kalkstein (Calciumkarbonat, CaCO_3), Branntkalk (Calciumoxyd, CaO), gelöschter Kalk (Kalkhydrat, Calciumhydroxyd, Ca(OH)_2), Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) und gebrannter Dolomit (CaMgO_2) sind dagegen weniger gebräuchlich. Vereinzelt werden auch Soda (Natriumkarbonat, Na_2CO_3), Natronlauge (Natriumhydroxyd, NaOH) und Ammoniaklösung (NH_4OH) eingesetzt. Die Wahl des Reagenz hängt ab von den Beschaffungskosten, den Transportkosten, der Verfügbarkeit und Handhabbarkeit sowie dem Reaktionsvermögen und Prozeßverhalten [36,40,41,42].

In fast allen größeren Anlagen zur Sauerwasserbehandlung erfolgt die Neutralisation mit Branntkalk bzw. Kalkhydrat [22,23,36]. Diese verläuft vereinfacht wie folgt:



Branntkalk wird erst gelöscht, bevor die Zugabe als Trübe mit 5 bis 20 % Feststoffgehalt erfolgt. Der Neutralisationsprozeß verläuft ohne Verzögerung, das Reagenz wird jedoch in der Regel nur bis zu 50 % ausgenutzt.

Die Neutralisation mit Kalkstein ist weniger verbreitet; sie läuft nach folgender Gleichung ab:



Voraussetzung ist eine große spezifische Oberfläche des Kalksteins, das heißt eine Aufmahlung. Der Calciumgehalt soll hoch, ein eventueller Magnesiumgehalt niedrig sein. Dieses Verfahren lässt sich bei Eisengehalten bis 50 mg/l anwenden [26,31,35].

Die Neutralisation mit Natronlauge oder Ammoniak kommt bei geringem Sauerwasseranfall zur Anwendung, z. B. im Steinkohlenbergbau der USA. Die Reagenzien verursachen jedoch hohe Kosten, auch ist ein entsprechender Arbeitsschutz bei der Handhabung erforderlich. Das so gereinigte Wasser ist von hoher Qualität.

8.2.3 Eisenfällung

Einen wichtigen Verfahrensschritt im Anschluß an die Neutralisation stellt die Ausfällung des Eisens dar [16,36]. Dazu wird das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem oxydiert. Fe^{3+} hat (bei $\text{pH} = 8$) eine weitaus geringere Löslichkeit als Fe^{2+} , dessen Löslichkeitsminimum bei $\text{pH} = 11$ liegt. Durch Senkung des Fe^{2+} -Gehaltes wird auch eine weitere Säurebildung im Schlamm vermieden. Gebräuchlich ist die

Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff, das heißt die Belüftung:
 $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3 \text{H}^+$

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur und steigendem pH-Wert zu. Bei pH-Werten bis 6 erfolgt die Reaktion nur langsam, bei Werten von 6 bis 8 mäßig schnell und bei pH-Werten über 8 sehr schnell. Sie spielt sich dann innerhalb von Minuten ab und wird durch die technische Auslegung des Systems bestimmt. Ziel ist eine maximale Sättigung mit Sauerstoff. Im Idealfall oxydiert 1 kg O₂ rund 7 kg Fe²⁺. Es wird dabei allerdings zusätzliche Säure gebildet, deren Neutralisation durch Zugabe einer ausreichenden Reagenzmenge erfolgt. Die Kapazität des Systems wird durch die Eisenmenge bestimmt, die oxydiert werden soll. Von dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff wird nur ein Teil wirksam.

Als Verfahren kommen die mechanische Oberflächenbelüftung, die Belüftung mit Turbinen, die Kaskadenbelüftung sowie das Einblasen von Druckluft zur Anwendung. Die notwendige Belüftungszeit kann in Versuchen festgestellt werden.

Die Oxydation mit Chemikalien kommt wegen der relativ hohen Kosten bislang nicht in größerem Umfang zur Anwendung. In Betracht kommt beispielsweise Ozon, wobei 1 kg Ozon 2,3 kg Fe²⁺ oxydieren kann. Vorteile des Verfahrens sind der schnelle Prozeßablauf und die Bildung eines dichten Schlammes, wobei ein pH-Wert von 6 ausreichend ist [36].

Als weiteres Reagenz kann Wasserstoffperoxyd eingesetzt werden, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung erfolgt:
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
1 kg H₂O₂ oxydiert rund 3,3 kg Fe²⁺ [36].

Die biologische Oxydation unter Mitwirkung von Thiobacillus thiooxidans erfordert besondere Reaktionsgefäße. Dieses Verfahren ist bislang nicht in größerem Umfang angewendet worden. Ihm liegt eine Reihe miteinander verknüpfter komplexer Reaktionen zugrunde. Ein Vorteil ist, daß im Sauerwasser enthaltene Schwermetalle als Sulfide abgeschieden werden [36].

8.2.4 Schlammbehandlung

Das Volumen des bei der Neutralisation und Oxydation entstehenden Schlammes beträgt bis zu 10 % der Sauerwassermenge. Es ist deshalb eine ausreichende Speicherkapazität erforderlich. Zur Anwendung kommen Absetzbecken mit regelmäßiger Entleerung, Eindicker sowie Absetzteiche. Letztere dienen auch zur Enddeponie des Schlammes. Üblich ist die Zugabe von Flockungsmitteln.

Je nach Verfahren und eingesetzten Reagenzien entstehen unterschiedliche

Schlammtypen [36]. Bei der Neutralisation mit Kalkhydrat bildet sich ein voluminöser Schlamme mit niedrigem Feststoffgehalt und hohem Eisengehalt. Schlamme aus der Neutralisation mit Kalkstein ist dagegen dichter.

Die Zusammensetzung des Schlammes hängt von der Qualität des Sauerwassers und dem Neutralisationsverfahren ab. Der Schlamme kann eine Vielzahl von Stoffen enthalten:

- Eisenhydroxyde
- Schwermetallhydroxyde
- Aluminiumhydroxyd
- Unverbrauchtes Kalkhydrat
- Gips
- Calciumkarbonat

Um einen Schlamme mit hoher Dichte bzw. hohem Feststoffanteil zu erzeugen, wird beim HDS-Prozeß (high density sludge process) der Schlamme im Kreislauf rückgeführt. Etwa 1/20 bis 1/30 des umlaufenden Feststoffes werden regelmäßig aus dem System entnommen und deponiert.

Für die Behandlung bzw. Deponie des Schlammes gibt es eine Reihe von Möglichkeiten [1]. Bei produzierenden Bergwerken und Tagebauen wird er häufig in den Absetzteichen zusammen mit den Aufbereitungsrückständen deponiert. Eine Deponie in besonderen Schlammtischen ist im Hinblick auf das schlechte Entwässerungsverhalten und die spätere Abdeckung schwierig. In einigen Fällen wird der Schlamme in abgeworfenen Bergwerken deponiert. Um das Volumen zu verringern und die Handhabbarkeit zu verbessern, kann der Schlamme z. B. mit Filterpressen entwässert werden. Der Filterkuchen wird über oder unter Tage deponiert. Er kann bei geeigneter Zusammensetzung auch in Hüttenprozessen eingesetzt werden [29]. Ein Problem kann der hohe Schwermetallgehalt des Schlammes darstellen. Er ist in diesem Falle als Sonderabfall bzw. hazardous waste anzusehen.

8.3 Umkehrsmose

Bei der Osmose sind zwei Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration durch eine Membran getrennt. Bei einer semipermeablen Membran, die nur für das Lösungsmittel durchlässig ist, erfolgt ein Ausgleich, bis zu beiden Seiten gleiche Konzentration herrscht. Bei der Umkehrsmose wird das Lösungsmittel dagegen durch Druck zur Seite mit geringer konzentrierter Lösung getrieben. Die Konzentration auf der Seite der höher konzentrierten Lösung nimmt dabei weiter zu. Bei der Sauerwasserbehandlung läßt man das aufzubereitende Wasser mit hohem Druck über geeignete Membranen fließen. Das (teilweise) entsalzene Wasser strömt durch die Membranen. Es muß anschließend neutralisiert werden.

Das Verfahren ist für die Sauerwasserbehandlung im Bergbau bislang nur versuchsweise angewendet worden. Ein Problem ist dabei die Empfindlichkeit gegen Verschmutzung, so daß eine Vorfiltration erforderlich ist. Nachteilig kann die Ausfällung von CaSO₄ sein. Als weiteres Problem wird die begrenzte Lebensdauer der Membranen genannt, die vom pH-Wert, der Temperatur und dem Arbeitsdruck abhängt. Schließlich sind die Betriebskosten relativ hoch. Die verbleibende konzentrierte Salzlösung muß neutralisiert und entsorgt werden [36].

8.4 Ionenaustausch

Durch Ionenaustausch mit geeigneten Harzen können bestimmte Anionen und Kationen aus dem Sauerwasser entfernt werden. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Gips, der relativ problemlos deponiert werden kann. Die Regeneration des Kationharzes kann mit Schwefelsäure, diejenige des Anionenharzes mit Kalkhydrat erfolgen. Die dabei anfallenden Stoffe müssen entsorgt werden. Es wurden verschiedene Prozeßführungen entwickelt, z. B. der Desal-Prozeß und der Sul-Bisul-Prozeß. Als Probleme werden die hohen Regenerationskosten und der Verbrauch an Säuren bzw. Basen genannt [36].

8.5 Künstliche Feuchtbiotope

Bei der Untersuchung von natürlichen Feuchtbiotopen mit Torfmoos-Vegetation (Sphagnum) wurde festgestellt, daß diese zur Reinigung von Sauerwässern beitragen. Insbesondere in den USA befaßte man sich daraufhin mit der Anwendung künstlicher Feuchtbiotope (constructed wetlands) zur Sauerwasserbehandlung. Inzwischen gibt es in den Kohlenbergbau-regionen der Appalachen über 400 Anlagen mit meist 0,4 bis 1,5 ha Fläche. Ziel ist es, die Aufbereitungskosten für Sauerwasser zu senken. Nachdem sich Biotope mit Torfmoosbeflitzung als zu empfindlich erwiesen hatten, baut man heute hintereinander geschaltete flache Teiche und bepflanzt diese mit breitblättrigem Rohrkolben (Typha latifolia, cattails). Anwendung findet dieses Verfahren bei geringen bis mittleren Sauerwasserflüssen von 20 bis 75 l/min, vereinzelt auch bis 400 l/min [14,21,27,32,36].

Das Wirkungsprinzip der Feuchtgebiete besteht in einer bakteriellen Oxydation des Eisens und Ausfällung als Eisenhydroxyd. Verbunden damit ist eine bakterielle Sulfatreduktion, wobei Schwefelwasserstoff (H₂S) produziert wird. Langfristig kommt es wieder zur Bildung von FeS₂ und anderen Metallsulfiden, die abgeschieden werden. Schwermetalle können dabei durch Absorption, Ionenaustausch

und Komplexbildung gebunden werden. *Typha latifolia* bindet weniger Eisen als Spagnum, ist aber unempfindlicher.

Die Anlagen bestehen aus mehreren flachen Becken, die mit *Typha latifolia* auf 15 bis 45 cm organischem Substrat bepflanzt werden. Bei sehr sauren Wässern kann es notwendig sein, eine Kalksteinschicht einzubauen. Im oberflächennahen Bereich der Becken herrschen aerobische, im unteren Teil dagegen anaerobische Verhältnisse. Bei Sauerwässern kommt es bei aerobischen Verhältnissen zu einer Minderung des Eisengehaltes, aber auch zu einer weiteren Senkung des pH-Wertes. Eine Erhöhung der Alkalinität ist daher notwendig. Dies kann erfolgen durch eine Vorbehandlung in Kalksteinschüttungen (anoxic drains) sowie durch bakterielle Sulfatreduktion. Je Kilogramm und Tag Säureüberschuss (net acidity) sind 200 bis 500 m² Fläche erforderlich. Im Hinblick auf eine langfristige, kostengünstige Sauerwasserbehandlung wird den Feuchtgebieten große Bedeutung zugemessen.

Literatur:

- [1] Ackman, T. E.: Sludge disposal from acid mine drainage treatment. – Bur. Mines Rept. Invest. 8672 (1982).
- [2] Alpers, C. N., D. K. Nordstrom und J. M. Thompson: Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine waters from Iron Mountain, California. – In: Alpers, C. N., und D. W. Blowes (Hrsg.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. American Chem. Soc. Symp. 1994. S. 324–344.
- [3] Barnes, H. L., und Romberger, S. B.: Chemical aspects of acid mine drainage. – J. Water Pollution Control Federation 40 (1968) Part I S. 371–384.
- [4] Barton, P.: The acid mine drainage. – In: Nriagu, J. O. (Hrsg.): Sulfur in the Environment. Part II, S. 314–358. New York: Wiley & Sons 1978.
- [5] Biggs, F. R.: Remediation progress at the Iron Mountain Mine Superfund Site, California. – Bur. Mines Inf. Circ. 9289 (1991).
- [6] Caruccio, F. T., u. a.: Occurrence and prediction of acid drainages. – J. Energy Division, Proc. ASCE 107 (1981) No. EY1 S. 167–178.
- [7] Cathles, L. M.: Acid Mine Drainage. – Earth and Mineral Sciences 51 (1982) No. 4 S. 37–41.
- [8] Coastech Research Inc.: Acid rock drainage prediction manual. – MEND project 1.16.16. Ottawa: CANMET 1990.
- [9] Faulkner, B. B., und J. Skousen: Using ammonia to treat mine waters. – Green Lands 21 (1991) No. 1 S. 33–38.
- [10] Ferguson, K. D., und P. M. Erickson: Pre-Mine prediction of acid mine drainage. – In: Salomons, W., und U. Förster (Hrsg.): Environmental Management of Solid Waste. S. 24–43. Berlin-Göttingen-New York: Springer-Verlag 1988.
- [11] Fernandez-Rubio, R., u. a.: Preventive techniques for controlling acid water in underground mines by flooding. – Int. J. Mine Water 6 (1987) No. 3 S. 39–52.
- [12] Ficklin, W. H., u. a.: Geochemical classification for mine drainages and natural drainages in mineralized areas. – In: Karakas, Y. K., und A. S. Maest (Hrsg.): Proc. 7th Int. Symp. on Water Rock Interaction, Park City 1992. S. 381–384. Rotterdam: Balkema 1992.
- [13] Hawley, J. R., und K. H. Shikaze: The problem of acid mine drainage in Ontario. – Canadian Mining Journal (1971) June S. 82–93.
- [14] Hedin, R. S., R. W. Nairn und R. L. P. Kleinmann: Passive treatment of coal mine drainage. – Bur. Mines Rept. Invest. 9389 (1994).
- [15] Henzen, M. R., und M. J. Pieterse: Acidic mine drainage in the Republic of South Africa. – Prog. Water Technol. 9 (1978) S. 981–1000.
- [16] Hustwit, C. C., u. a.: Role of oxygen transfer in acid mine drainage treatment. – Bur. Mines Rept. Invest. 9405 (1992).
- [17] Kelly, M.: Mining and the Freshwater Environment. – London: Elsevier Applied Science 1988.
- [18] Kim, A. G., u. a.: Acid mine drainage: control and abatement research. – Bur. Mines Inf. Circ. 8905 (1982).
- [19] Kleinmann, R. L. P., D. A. Crear und R. R. Pacelli: Biochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. – Mining Engineering (1981) S. 300–305.
- [20] Kleinmann, R. L. P., und P. M. Erickson: Control of acid drainage from coal refuse using anionic surfactants. – Bur. Mines Rept. Invest. 8847 (1983).
- [21] Kleinmann, R. L. P., und R. S. Hedin: Treat mine water using passive methods. – Pollution Engineering 25 (1993) No. 13 S. 20–22.
- [22] Kuit, W. J.: Mine and tailings effluent treatment at the Kimberley, B. C. operations of Cominco Ltd. – CIM Bull. (1980) S. 105–112.
- [23] Lecuyer, N.: Acid mine water treatment at Les Mines Gallien, Noranda Mines Limited. – CIM Bull. (1983) March S. 107–110.
- [24] Levens, R. L., und C. K. M. Boldt: Hydrochemical impacts of mine waste backfill in underground sulfide mines. – In: Singh, R., u. a. (Hrsg.): Proc. 2nd Symp. Environmental and Waste Management in Energy and Minerals Production 1992. S. 891–903. Rotterdam: Balkema 1992.
- [25] Lundgren, D. G., J. R. Vestal und F. R. Tabita: The microbiology of mine drainage pollution. – In: Mitchell, R. (Hrsg.): Water Pollution Microbiology. Vol. 2 S. 69–88. New York: Wiley & Sons 1978.
- [26] Metal Mining Agency of Japan (Hrsg.): Summary of the Matsuo Neutralization Plant. – Tokyo: Metal Mining Agency of Japan o.J.
- [27] Michaud, L. H.: Passive treatment and control methods for acid mine drainage. – In: Innovative Mine Design for the 21st Century. S. 747–756. Rotterdam: Balkema 1993.
- [28] Miller, S., und G. Murray: Prediction of time dependent factors in acid mine drainage. – In: Proc. 3. Int. Mine Water Congress, Melbourne 1988.
- [29] Mosher, J.: Heavy metal sludges as smelter feedstock. – Engng. Min. J. (1994) No. 9 S. 25–30.
- [30] National River Authority (Hrsg.): Abandoned mines and the water environment. Water Quality Series No. 14. – London: HMSO 1994.
- [31] Pearson, F. H., und A. J. McDonell: Chemical kinetics of neutralization of acidic water by crushed limestone. – In: American Water Resources Association Proc. No. 18 (1974) S. 85–98.
- [32] Perry, A., und R. L. P. Kleinmann: Constructed wetlands for the treatment of acid mine drainage in the United States. – In: Proc. 15. World Mining Congress, Madrid 1992. S. 1093–1100. Rotterdam: Balkema 1992.
- [33] Ricca, V. T., und K. Chow: Acid mine drainage quantity and quality generation model. – Trans. Society Mining Engineers of AIME 256 (1974) S. 328–336.
- [34] Rilley, G. M.: Tailings Management: Problems and Solutions in the Mining Industry. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers 1989.
- [35] Rivett, L. S., und U. M. Oko: Tailings disposal, generation of acidity from pyrrhotite and limestone neutralization of wastewater at Falconbridge's Onaping Mines. – CIM Bull. (1971) August S. 108–113.
- [36] Sengupta, M.: Environmental Impacts of Mining. Monitoring, Restoration and Control. – Boca Raton: Lewis Publishers 1993.
- [37] Singer, P. C., und W. Stumm: Acidic mine drainage: The rate-determining step. – Science (1970) S. 1121–1123.
- [38] Singh, G.: Mine water quality deterioration due to acid mine drainage. – Int. J. Mine Water 6 (1987) No. 1 S. 49–61.
- [39] Siwik, R., S. Payant und K. Wheeland: Control of acid generation from reactive waste rock with the use of chemicals. – Proc. Int. Symp. Tailings and Effluent Management, Halifax 1989. S. 181–193.
- [40] Skousen, J. G.: An evaluation of acid mine drainage treatment systems and costs. – In: Lootens, D. J. (Hrsg.): Environmental Management for the 1990's. S. 173–178. Littleton: Soc. Mining, Metall. and Exploration 1991.
- [41] Skousen, J., R. Lilly und T. Hilton: Special chemicals for treating acid mine drainage. – Green Lands 23 (1993) No. 3 S. 34–41.
- [42] Skousen, J., u. a.: Acid mine drainage treatment systems: chemicals and costs. – Green Lands 20 (1990) No. 4 S. 31–37.
- [43] Trexler, B. D., u. a.: The hydrology of an acid mine problem. – In: American Water Resources Ass. Proc. No. 18 (1974) S. 32–40.
- [44] Tuovines, O. H., und D. P. Kelly: Biology of thiobacillus ferrooxidans in relation to the microbiological leaching of sulphide ores. – Z. f. Allg. Mikrobiologie 12 (1972) S. 311–346.
- [45] Walsh, F., und R. Mitchell: Mine drainage pollution reduction by inhibition of iron bacteria. – Water Research 9 (1975) S. 525–528.