

Verringerung der Schwermetall- und Sulfatbelastung in sauren bergbaubelasteten Gewässern durch Aluminiumpräzipitate?

Attenuation of Heavy Metals and Sulfate by Aluminium Precipitates in Acid Mine Drainage?

P. Rothenhöfer, H. Sahin
und S. Peiffer¹

Schlagwörter: Aluminium, Sulfat, Schwermetalle, Präzipitation, saure Grubenwässer

Zusammenfassung: Bei der Mischung saurer Grubenwässer mit unbelasteten Zuflüssen bilden sich häufig eisen- oder aluminiumhaltige Präzipitate, die als Sediment das Bachbett bedecken. Dies tritt beispielsweise auch im Bereich des Lehestener Schieferabbaugebietes (Thüringen) auf: Hier belasten die Sickerwässer der Schiefergruben und -halden die entwässernden Bäche Loquitz, Kleine Sormitz und Rehbach mit großen Mengen Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink sowie Sulfat, die bei der Oxidation des im Schiefer eingelagerten Pyrits entstehen.

Mit Hilfe von Wasser- und Sedimentproben sowie Untersuchungen an der suspendierten Phase sollte der Beitrag dieser aluminiumreichen Präzipitate an der Verringerung der Schwermetall- und Sulfatkonzentrationen untersucht werden.

Sulfat wird oft als konservativer Tracer in sauren Grubenwässern angesehen. Als Folge der beobachteten Festlegung in den Präzipitaten verhält sich Sulfat in diesem System allerdings nicht konservativ. Konservatives Verhalten wurde dagegen für die Alkali- und Erdalkalimetalle mit Ausnahme von Magnesium sowie für Zink und Nickel festgestellt.

Die Bildung von Jurbanit kann aufgrund der geringen Sulfatgehalte ausgeschlossen werden. Sulfat ist in den gebildeten Präzipitaten nur schwach gebunden. Der Sulfatgehalt in den Sedimenten ist abhängig vom pH-Wert der Lösung. Das S/Al-Verhältnis entspricht bei pH = 4.8 am Beginn der von Ausfällungen betroffenen Strecken ungefähr dem S/Al-Verhältnis in Basaluminit (0.25) und sinkt mit steigendem pH-Wert ab. Die Bildung von Basaluminit wäre demnach bei niedrigen pH-Werten möglich. Aufgrund der Sorption von Sulfat, das leicht durch OH⁻-Ionen ausgetauscht werden kann, besteht jedoch ein fließender Übergang zu einem Aluminiumhydroxid, welches zumindest bei höheren pH-Werten entsteht. Die Aluminiumfestphase besteht somit überwiegend aus Hydroxiden, an die Sulfat durch Sorption gebunden ist.

Die Konzentration der Schwermetalle Zink und Nickel im Wasser wird durch die Ausflockungen von Aluminium bei pH-Werten unter 7 nicht verringert. Kupfer wird dagegen teilweise

Keywords: Aluminium, Sulfate, Heavy Metals, Precipitation, Acid Mine Drainage

Summary: During the mixing of acid mine waters with nearly neutral tributaries, often precipitates are formed which are high in iron or aluminium. These precipitates cover the river bed for many kilometres. Near the town of Lehesten (Thuringian slate mining area), leachates of slate quarries and waste rock dumps contain high amounts of aluminium, sulfate, copper, nickel, zinc, manganese, and H⁺ ions as a result of the oxidation of incorporated pyrite. These leachates enter the brooks Loquitz, Kleine Sormitz, and Rehbach leading to the phenomenon named above.

The contribution of the forming aluminium-rich precipitates on the attenuation of sulfate and heavy metals by sorption or coprecipitation was studied by analysing the composition of water and sediment samples as well as samples of suspended matter.

Sulfate is often considered as conservative tracer in acid mine drainage. However, sulfate does not behave conservatively in this system what might be explained by the adsorption of sulfate to the aluminium precipitates. Instead, conservative behaviour was found for calcium, potassium, chloride, zinc, manganese, and nickel.

A formation of jurbanite can be excluded because of the low sulfate contents. The sulfate content of the sediment depends on the pH. At low pH values (4.8) the S/Al ratio corresponds to the theoretical ratio in basaluminit and decreases with rising pH. Sulfate is weakly bound to the solid phase and can easily be replaced by OH⁻ ions. A formation of basaluminit is possible at low pH values with a fluent transition to aluminium hydroxide. Therefore the precipitates are assumed to consist predominantly of aluminium hydroxide with sulfate being adsorbed to the surface.

The concentration of zinc and nickel is almost not affected by the precipitation of aluminium. In contrast copper is partially coprecipitated with aluminium and bound in a non-exchangeable form. But less than 40% of total copper were bound at pH 6.4. Therefore, adsorption and coprecipitation play only a minor role in the attenuation of heavy metals for the studied system with the greater part (60% for copper and nearly 100% for nickel and zinc) being transported downstream in dilute form.

¹ Dipl.-Geoökol. Peter Rothenhöfer, Dipl.-Geoökol. Hatice Sahin, Dr. habil. Stefan Peiffer, Limnologische Forschungsstation, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-95440 Bayreuth, Germany

Correspondence to P. Rothenhöfer
E-mail: peter.rothenhoefer@stud.uni-bayreuth.de

mit Aluminium ausgefällt und ist in den Präzipitaten überwiegend in nicht-austauschbarer Form gebunden. Allerdings beträgt der Anteil des gebundenen Kupfers bei pH = 6.4 lediglich 40%, so dass insgesamt Adsorption und Kopräzipitation für die Verringerung der Schwermetallkonzentrationen nur eine untergeordnete Rolle spielen und der größte Teil der Fracht (60% bei Kupfer und nahezu 100% bei Nickel und Zink) in gelöster Form abgeführt wird.

1 Einleitung

Das Auftreten saurer Grubenwässer ist in der Regel mit Bergbau in sulfidhaltigen Gesteinen verbunden. Durch die Abbautätigkeiten bzw. die damit verbundene Absenkung des Grundwasserspiegels in der Schiefergrube sowie mit dem nicht verwendbaren Abraum gelangen die Sulfide in Kontakt mit der Atmosphäre. Bei der nachfolgend stattfindenden Pyrit-oxidation werden große Mengen an Sulfat und Säure freigesetzt [1]. Während das Sulfat mit dem Sickerwasser abgeführt wird, wird die Säure durch Reaktionen mit dem umgebenden Gestein teilweise neutralisiert, wodurch das Sickerwasser jedoch zusätzlich durch Eisen, Aluminium und Schwermetalle belastet wird.

Bei der Vermischung dieser sauren Abwässer mit unbelasteten Wässern wird die Belastung durch Verdünnung und teilweise Neutralisation verringert, wobei je nach der geologischen Ausgangssituation hauptsächlich Eisen- oder Aluminiumhydroxide entstehen, die als Adsorbens für die gelösten Schwermetalle dienen [2–6]. Sulfat wird hierbei oft als konservativer Stoff betrachtet und als natürlicher Tracer vorgeschlagen [7].

Diese Vorgänge finden auch im Bereich des Lehestener Schieferabbaugebietes in Südthüringen statt. Im für die Dachschieferindustrie unbrauchbaren Nebengestein, das auf große Halden abgelagert wurde, ist u. a. auch Pyrit enthalten. In den Gruben und Halden kann Pyrit oxidieren, und die Verwitterungsprodukte werden mit dem Sickerwasser abgeführt, was nachfolgend in den entwässernden Bächen Loquitz, Kleine Sormitz und Rehbach zu einer erheblichen Belastung mit Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink und Sulfat führt [8].

Bei der Neutralisation und Verdünnung der sauren Grubenwässer mit Grundwasser und zufließendem Oberflächenwasser entstehen Präzipitate, die den Gewässergrund mit einem weißen Belag bedecken. In vorhergehenden Untersuchungen an Rehbach und Loquitz wurde festgestellt, dass diese Präzipitate vorwiegend aus Aluminium und Sulfat bestehen, denen allerdings Schwermetalle beigemengt sind [9, 10].

Ziel dieser Arbeit war es, den Beitrag dieser Aluminiumflocken zur Verringerung der Schwermetallfracht näher zu untersuchen. Daneben sollte das Präzipitat im Hinblick auf die Adsorption von Sulfat bzw. die Bildung von Aluminiumsulfatmineralen untersucht sowie die Hypothese des konservativen Verhaltens von Sulfat überprüft werden, die im Widerspruch zu der beobachteten Festlegung von Sulfat im Sediment steht.

2 Das Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet liegt im Thüringischen Schiefergebirge unmittelbar an der Grenze zu Bayern (Bild 1). Der

mittlere Niederschlag in diesem Gebiet liegt zwischen 700 und 1000 mm a⁻¹, mit Maxima im Juli und Dezember. Die Jahresmitteltemperatur beträgt etwa 5...6°C [11].

Die hier anstehenden Schiefer aus dem Unterkarbon wurden bereits seit dem Mittelalter abgebaut und zu Dachschiefer verarbeitet [12]. Die mineralogische Zusammensetzung der Dachschiefer ist in Tabelle 1 angegeben. Insgesamt waren etwa 5% des anstehenden Schiefermaterials nutzbar. Seit der Blütezeit des Bergbaus ab der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts entstanden bis zu 20 Brüche, von denen jedoch auf Grund der geologischen Verhältnisse nur einige an der Entstehung der sauren Abwässer beteiligt sind [8]. Hierzu gehören allerdings die beiden größten Brüche (Bild 1): der Staatsbruch, durch dessen Abbau sogar der Lauf der Loquitz umgeleitet werden musste, sowie der Oertelsbruch, dessen Abraum auf 750 m Länge das Rehbachtal auffüllt (Rehbachhalde).

Die Rehbachhalde ist mit einer Oberfläche von 0.14 km², einem Volumen von etwa 6106 m³ und einer maximalen Höhe von 60 m die größte Halde des Abbaubereiches und wurde zwischen 1890 und 1942 aufgeschüttet. Insbesondere die abgelagerten Steine des sog. Rußschiefers enthalten bis zu 5% Sulfid in Form von fein dispersem Pyrit. Daneben kommt Pyrit auch in Form von Krusten um Fe-Mn-Siderit-Konkretionen vor, mit einem Pyritgehalt von bis zu 30% [11].

Die Abwässer des Staatsbruches fließen über das alte Bett der Loquitz (heute als Rauschbach bezeichnet) an der Stelle L5 in den umgeleiteten Fluss; die Grubenwässer des Oertelsbruches gelangen bei S2 in die kleine Sormitz, während das Sickerwasser der Rehbachhalde noch im Haldenkörper von dem unter der Halde fließenden Rehbach aufgenommen wird.

Die Niedrigwasserabflüsse der belasteten Gewässer schwanken zwischen 5 und 20 L s⁻¹, können aber bei Starkregenereignissen oder Schneeschmelze Spitzenwerte von über 100 L s⁻¹ bis 278 L s⁻¹ [11, 14] erreichen. Die hydrologischen Verhältnisse innerhalb der Halden sind am Beispiel der Rehbachhalde in [11] beschrieben, wo auch eine Abschätzung der Sickerwassermengen durch die Halde vorgenommen wurde.

3 Material und Methoden

Im Dezember 1995 und Januar 1996 wurden entlang der von sauren Grubenwässern betroffenen Bäche Rehbach, Loquitz und Kleine Sormitz Gesteinsproben entnommen. An diesen Stellen, deren Lage in Bild 1 eingezeichnet ist, wurden außerdem pH-Wert und Leitfähigkeit in situ gemessen.

Die Proben wurden bei 105°C 24 h getrocknet und anschließend die weiße Aluminium-Präzipitatschicht abgekratzt. Nach einer Homogenisierung wurden jeweils etwa 200 mg mit 8 mL eines HCl-HNO₃-Gemisches (3:1) in der Mikrowelle aufgeschlossen und anschließend auf 100 mL aufgefüllt. In diesen Proben wurden

Aluminium, Eisen, Mangan, Kupfer und Zink am AAS (Varian SpectrAA 20), Nickel am Graphitrohr-AAS (Varian SpectrAA 30) und Sulfat turbidimetrisch nach [15] bestimmt. Von einzelnen Proben des getrockneten Materials wurden außerdem Röntgendiffraktogramme angefertigt.

Zur Abschätzung, welche Stoffe bei der Mischung saurer und neutraler Wässer Reaktionen eingehen und ausgefällt werden, wurden im Frühjahr 1996 an zwei Zusammenflüssen (Loquitz/Rauschbach L3/L4/L5 und Loquitz/Aubach Punkte L7/L8 in Bild 1) jeweils ober- und unterhalb der Mündung des Seitenbaches Wasserproben entnommen und vor Ort durch Cellulosenitrat-Filter (0.45 µm) gefiltert. Gleichzeitig wurden pH-Wert und Temperatur gemessen.

Die Wasserproben wurden mittels ICP-AES auf Kationen sowie durch IC auf die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat untersucht. Die Filter wurden nach Trocknen bei 105°C mit 4 mL eines HCl-HNO₃-Gemisches (3:1) in der Mikrowelle aufgeschlossen und auf 50 mL aufgefüllt. In diesen Proben wurde Aluminium, Eisen, Sulfat, Kupfer, Nickel und Zink gemessen (s.o.). Trotz einer sichtbaren Trübung der Filter war keine Gewichts Differenz messbar. Die Stoffmengen der gelösten und partikulären Fraktionen wurden daher jeweils auf das Volumen des filtrierten Wassers bezogen.

Zur Charakterisierung der Sorptionseigenschaften des Sedimentes bezüglich der Schwermetalle Kupfer und Nickel sowie der Pufferkapazität dienten Batchansätze einer ausgewählten Probe (L2) mit Säure bzw. Base. Hierzu wurde ein Aliquot trockenen Sedimentes eingewogen und mit 0.1-molarer KNO₃-Lösung aufgefüllt, so dass eine Suspension mit 2 g L⁻¹ entstand. Von dieser Suspension wurden je 5 mL in säuregespülte, verschleißbare Glasreaktionsgläser überführt und durch Zugabe von 0.01-molarer HNO₃ bzw. 0.01-molarer NaOH-Lösung sowie Auffüllen mit 0.01-molarer KNO₃-Lösung verschiedene Ziel-pH-Werte eingestellt. Das Endvolumen war in allen Ansätzen mit 8 mL etwa gleich.

Die Gefäße wurden verschlossen und für ca. 10 Stunden geschüttelt. Nach dem Öffnen wurde sofort der pH-Wert gemessen. Die Suspension wurde über säurevorgespülte Cellulosenitrat-Membranfilter (Ø 0.45 µm) in ebenfalls konditionierte PE-Fla-

schen filtriert und mit HNO₃ (konz.) auf ca. 0.5% Säurevolumen angesäuert. In diesen Proben wurden Sulfat photometrisch, Kupfer, Nickel und Aluminium am Graphitrohr-AAS gemessen.

4 Ergebnisse

Eine grobe Abschätzung der Gewässerbelastung kann anhand der Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit erfolgen, wie in Bild 2a exemplarisch für die Loquitz dargestellt. Unterhalb der Schiefergrube liegt der pH-Wert bei etwa 5 und die Leitfähigkeit über 600 µS cm⁻¹. Die Grubenwässer enthalten eine große Menge gelöstes Aluminium (> 9 mg L⁻¹) und Sulfat (> 350 mg L⁻¹). Durch die Mischung mit unbelastetem Wasser wird diese anfänglich hohe Belastung verdünnt bzw. neutralisiert. Dies ist in Bild 2a an den Sprüngen von L3 nach L5 durch die Einmündung in die Loquitz und von L7 nach L8 durch die Einmündung des Aubaches gut zu erkennen.

Entsprechendes gilt auch für die kleine Sormitz, die sich jedoch von der anfänglich sogar noch höheren Belastung (pH-Wert bei S3: 4.88) langsamer erholt. So liegt der pH-Wert nach etwa 3 km an der Stelle S10 nur bei 5.4.

Eine Sonderstellung nimmt der Rehbach ein (Bild 2b). Das im Oberlauf des Baches leicht alkalische Wasser (pH bei etwa 7.2) durchfließt die Rehbachhalde auf einer Länge von etwa 750 m und nimmt dabei die sauren Sickerwässer der Halde auf. Unter Basisabflussbedingungen reicht die vorhandene Alkalinität zur Neutralisierung der Sickerwässer aus, so dass der pH-Wert auch unterhalb der Halde bei 6.5 liegt. Durch die sofortige Bildung von Präzipitaten steigt auch die Leitfähigkeit nicht so stark an.

Bei Starkregenereignissen oder der Schneeschmelze kann jedoch soviel Sickerwasser anfallen, dass die Kapazität des Baches, die sauren Abwässer zu neutralisieren sowie das ge-

Tab. 1: Durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung der karbonischen Dachschiefer (blauer Lagerstein) bei Lehesten (nach [13], zit. in [11]).

Average mineralogical composition of carboniferous roofing slates (blue stone) of Lehesten.

	Quarz	Illit	Chlorit	Plagioklas	Karbonat	Paragonit	Pyrit
Volumenanteil, %	41	35	17.5	6	0	0	0.5

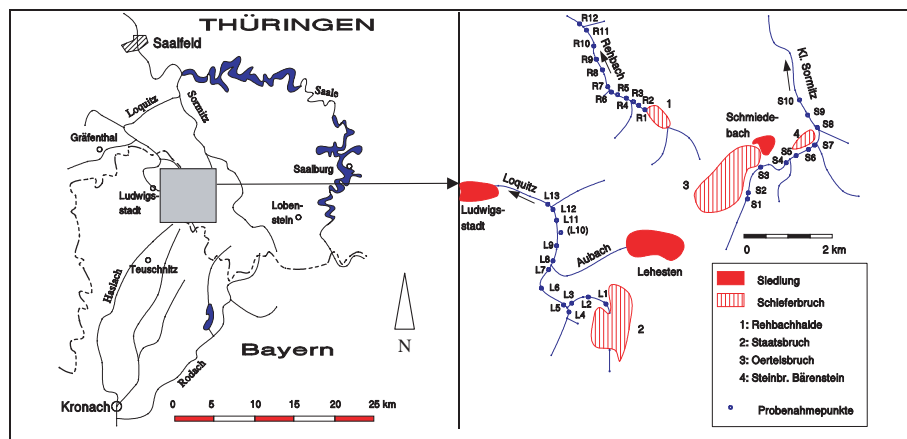
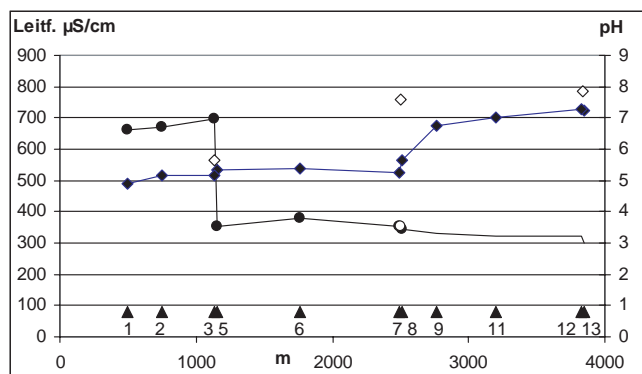


Bild 1: Überblick über das Untersuchungsgebiet und die Probenahmepunkte.

Study area and sampling locations.

a)



b)

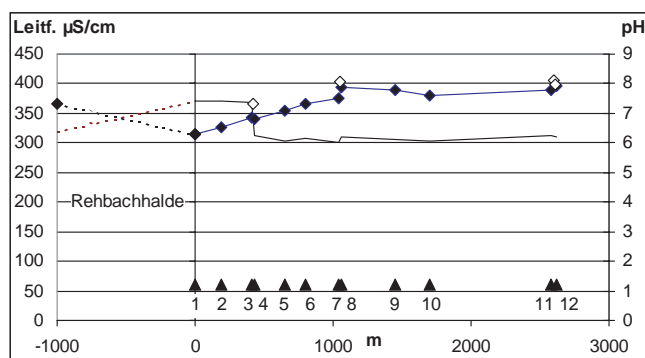


Bild 2: Verlauf des pH-Wertes und der Leitfähigkeit entlang von Loquitz (a) und Rehbach (b). Offene Symbole bezeichnen Zuflüsse.

◆ pH-Wert ● Leitfähigkeit

pH and conductivity in Loquitz creek (a) and Rehbach creek (b) downstream the inflow of acid mine drainage. Open symbols denote tributaries.

◆ pH ● conductivity

löste Aluminium auszufällen, nicht mehr ausreicht. In diesem Fall werden die Verwitterungsprodukte Aluminium, Sulfat und Protonen weit bachabwärts transportiert und führen dort zu einer erheblichen Gewässerbelastung [11].

Die bei der Neutralisation der sauren Wässer entstehenden Präzipitate bestehen im Wesentlichen aus Aluminium und Sul-

fat, die allein bis zu 50% ausmachen. Daneben sind unterschiedliche Mengen an Eisen, Schwermetallen und organischer Substanz enthalten. Die entstehenden Verbindungen sind als röntgenamorph einzustufen, im Röntgendiffraktogramm der Probe R1 konnten lediglich sehr schwach die charakteristischen Peaks eines Aluminiumhydroxids ausgemacht werden. Die Zusammensetzung einiger ausgewählter Proben ist in Tabelle 2 dargestellt.

In Bild 3 ist der Verlauf der Aluminium- und Sulfatgehalte in den Sedimenten am Beispiel der Loquitz abgebildet. Die untersuchten Fließstrecken der Loquitz und kleinen Sormitz lassen sich anhand der Tendenz dieser Stoffe in zwei Abschnitte einteilen: Der erste Abschnitt reicht etwa bis zum Anstieg des pH-Wertes über 5.5 (L7 in Bild 3). In diesem Bereich zeigen die Aluminium- und Sulfatgehalte einen annähernd parallelen Verlauf. Die Konzentration beider Stoffe im Sediment bleibt ungefähr gleich oder nimmt sogar noch etwas zu. Bei pH-Werten über 5.5 (unterhalb L7) dagegen zeigen Aluminium und Sulfat einen gegenläufigen Verlauf. Während der Sulfatgehalt abnimmt, steigt der Aluminiumanteil noch an. Erst bei deutlich höheren pH-Werten über 7, wie sie bei L13 oder auch im Rehbach zu finden sind, nimmt auch der Aluminiumgehalt allmählich ab. Bei den Spurenmetallen findet sich in allen Proben die Abfolge Kupfer > Zink > Nickel (Tab. 2). Diese Abfolge fanden auch Foster [16] und Karlsson et al. [4] in durch Bergbauabwässer belasteten Gewässern. Die Gehalte in den verschiedenen Proben unterliegen jedoch großen Schwankungen, ohne dass eine einheitliche Tendenz beobachtet werden kann.

Insbesondere bei Starkregenereignissen oder Schneeschmelze können in den durch saure Grubenwässer belasteten Bächen Säurestöße auftreten, die den pH-Wert um eine oder mehr Einheiten absinken lassen [10]. Die Konsequenzen dieser Ereignisse bezüglich der Freisetzung von Schwermetallen oder Sulfat, der Auflösung des Sediments sowie dessen Pufferkapazität sollten in einem Batchversuch bestimmt werden.

Im Gleichgewicht mit einer 0.01-molaren KNO_3 -Lösung stellte sich in der Sedimentsuspension aus der Probe L2 ein pH-Wert von annähernd 4.85 ein, was dem pK_s -Wert für die erste Hydrolysereaktion von Aluminium entspricht. Auch der pH-Wert des Baches lag während der Probenahme mit 5.1 noch in diesem Bereich.

Bei Zugabe von Protonen zu dieser Lösung sanken die pH-Werte nur unwesentlich ab (Bild 4). Gleichzeitig ließ sich ein Anstieg von gelöstem Aluminium beobachten (Bild 5). Dies deutet auf die Pufferung des Systems durch Aluminiumionen hin, die bei der Auflösung des Sediments durch Protonierung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ freigesetzt werden.

Tab. 2: Zusammensetzung einiger Präzipitate.

Composition of selected sediment samples.

Name	pH	Al_2O_3 mg g^{-1}	Fe_2O_3 mg g^{-1}	SO_3 mg g^{-1}	CuO $\mu\text{g g}^{-1}$	ZnO $\mu\text{g g}^{-1}$	NiO $\mu\text{g g}^{-1}$
L2	5.16	413.16	21.93	177.84	379	88	100
L5	5.35	402.89	41.86	148.47	341	112	155
L8	5.64	454.41	22.09	130.63	1115	364	457
S2	5.15	340.83	38.03	137.89	367	160	83
S10	5.42	421.17	63.96	135.78	351	85	57
R1	6.29	500.83	1.43	175.56	635	119	26
R8	7.86	241.56	343.51	15.37	7129	5325	944

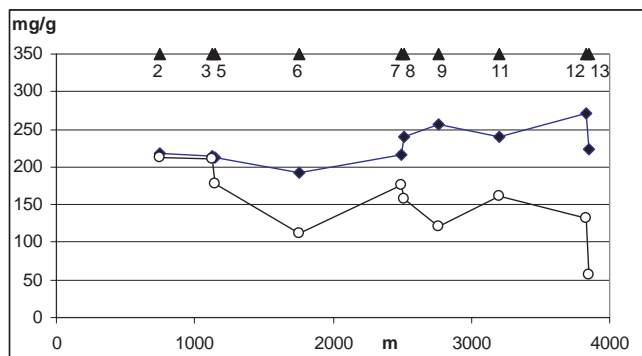


Bild 3: Verlauf der Aluminium- und Sulfatkonzentration im Sediment entlang der Loquitz.

Aluminium and sulfate concentrations in sediment samples of Loquitz creek.

◆ Al; ○ SO_4^{2-}

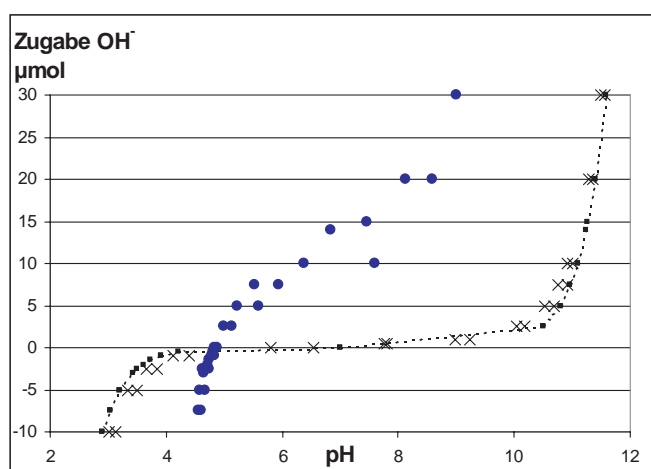


Bild 4: pH-Wert der Batchansätze mit Hydrargillit bzw. Sediment L2.

--- berechneter pH-Wert ohne Puffer
× pH-Wert der Hydrargillit-Suspension
● pH-Wert der Sediment-Suspension

pH values of batch experiments with hydrargillite and sample L2.

--- calculated pH value of an unbuffered solution
× pH value in hydrargillite suspension
● pH value in sediment suspension

Auch Basenzugabe wurde durch das Präzipitat abgepuffert, wie der Vergleich der tatsächlichen mit den aufgrund der Basenzugabe zu erwartenden pH-Werten zeigt (Bild 4). Die Pufferung geht auf die Hydrolyse der gelösten Aluminiumionen zurück, wodurch ihre Konzentration in der Lösung ab-

sinkt. Bei pH-Werten über 8 beginnt die erneute Auflösung des Sediments und die Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen, so dass die Konzentration von gelöstem Aluminium wieder ansteigt. Der Anteil des gelösten Aluminiums am Gesamtaluminiumgehalt der Suspension blieb aber über den gesamten pH-Bereich unter 5% (Bild 5).

Zur Kontrolle wurde die Titrationskurve von Hydrargillit (kristallines $\text{Al}(\text{OH})_3$) aufgenommen (Bild 4). Diese Kurve verläuft sehr nahe bei der theoretischen Titrationskurve und zeigt, dass ein kristallines Hydroxid deutlich schlechtere Pufferungseigenschaften besitzt als das amorphe Präzipitat aus der Loquitz.

Einen ähnlichen Verlauf wie gelöstes Aluminium zeigt Kupfer (Bild 5). Bei pH-Werten unter 5 stieg der Anteil des gelösten Kupfers an, bei pH = 4.5 auf 25%. Es wurde also bei Zugabe von Protonen freigesetzt. Durch Zugabe von OH^- -Ionen sank der Anteil zunächst auf unter 5% ab, zeigte jedoch bei pH-Werten über 8 wieder einen leicht ansteigenden Trend.

Der Anstieg von gelöstem Nickel durch Säurezugabe fiel dagegen nicht so deutlich aus (Bild 5). Das Maximum lag bei 11%, teilweise wurde aber auch ein geringerer bis gar kein Anstieg beobachtet. Bei pH-Werten über 5 lag der Anteil des gelösten Nickels gleichbleibend bei etwa 5%, wobei das Messsignal nur wenig über das Hintergrundrauschen anstieg.

Die Konzentration von Sulfat stieg durch Säurezugabe ebenfalls an, was auf die Freisetzung von Sulfat bei der Auflösung des Sediments zurückzuführen ist. Allerdings streuen bei Sulfat wie bei Nickel die Messwerte für kleine pH-Werte stark (Bild 5). Bei höheren pH-Werten ist die Sulfatkonzentration unabhängig von der Aluminiumkonzentration. Die Zugabe von OH^- -Ionen führt zu einem Anstieg des desorbierten oder gelösten Sulfatanteils mit dem pH-Wert (Bild 5).

5 Diskussion

5.1 Reaktive und nichtreaktive Stoffe

Bencala et al. [7] schlagen als möglichen, d.h. konservativen Tracer für saure Abwässer Sulfat vor. Dies steht jedoch in einem gewissen Widerspruch zu der Tatsache, dass ein Teil des Sulfats in den Präzipitaten gebunden wird.

Eine Möglichkeit, zwischen Reaktion und Verdünnung eines Stoffes in Mischungsbereichen zu unterscheiden, ist bei Filipek et al. [17] beschrieben. Dabei werden die Konzentrationen der gelösten Stoffe ober- und unterhalb einer Einmündung sowie zusätzlich im einmündenden Bach bestimmt und anschließend entsprechend der Massenbilanzierung für jedes Element der scheinbare Beitrag des sauren Grubenwassers am Gesamtabfluss errechnet:

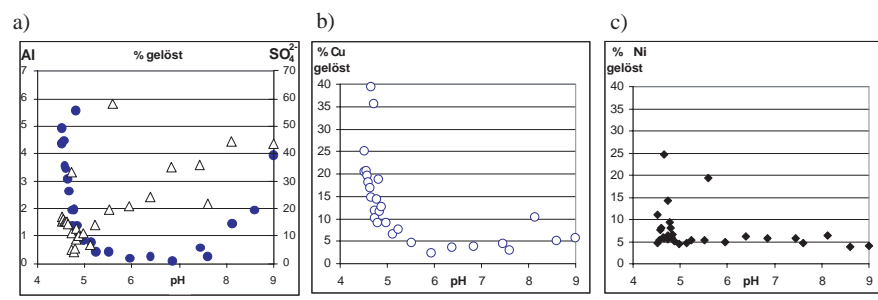


Bild 5: Anteil der gelösten Spezies am Gesamtgehalt der Suspension für a) Aluminium und Sulfat, b) Kupfer und c) Nickel.

Relative proportion of dissolved species at total content of the suspension for a) aluminium and sulfate, b) copper, and c) nickel.

● Al ○ SO_4^{2-} ○ Cu ◆ Ni

$$X = (C_3 - C_1) / (C_2 - C_1)$$

C_1 : Konzentration im unbelasteten Fluss

C_2 : Konzentration im sauren Abwasser

C_3 : Konzentration unterhalb der Mündung

X : berechneter relativer Anteil des Grubenwassers am Gesamtabfluss

Für konservative Stoffe gibt dieser Wert den tatsächlichen Anteil des belasteten Gewässers an. Stoffe, die Fällungsreaktionen eingehen, zeigen einen scheinbar geringeren, Stoffe, die resuspendiert werden, einen höheren Anteil des belasteten Baches am Abfluss an.

Mit dieser Methode wurden die Mischungszonen von Rauschbach (L3, belastet) und Loquitz (L4) sowie von Loquitz (L7, belastet) und Aubach untersucht. Die Ergebnisse sind beispielhaft für zwei Zeitpunkte in Bild 6 angegeben.

Jeweils ähnliche Werte für den relativen Anteil X ergeben sich für die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie für Chlorid. Diese Stoffe werden für die folgende Betrachtung als konser-

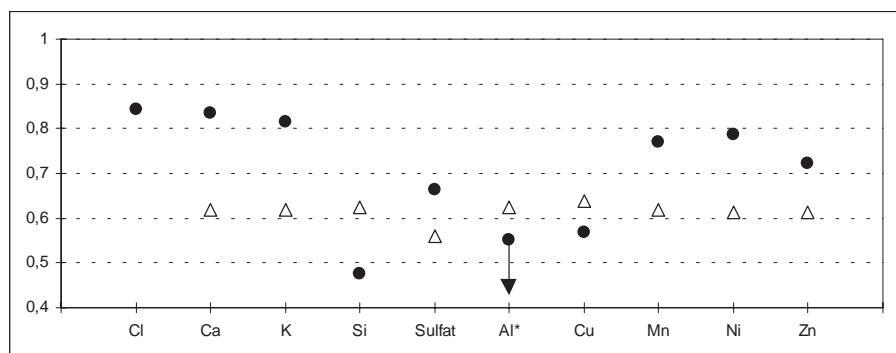


Bild 6: Relativer Anteil X des belasteten Baches am Abfluss unterhalb einer Einmündung.

△ Zusammenfluss von Rauschbach und Loquitz, L5, am 28. Juni 1996 (pH = 5.1)

● Zusammenfluss von Loquitz und Aubach, L8, am 16. Mai 1996 (pH = 5.6)

* Wert für Aluminium bei L8: 0.113.

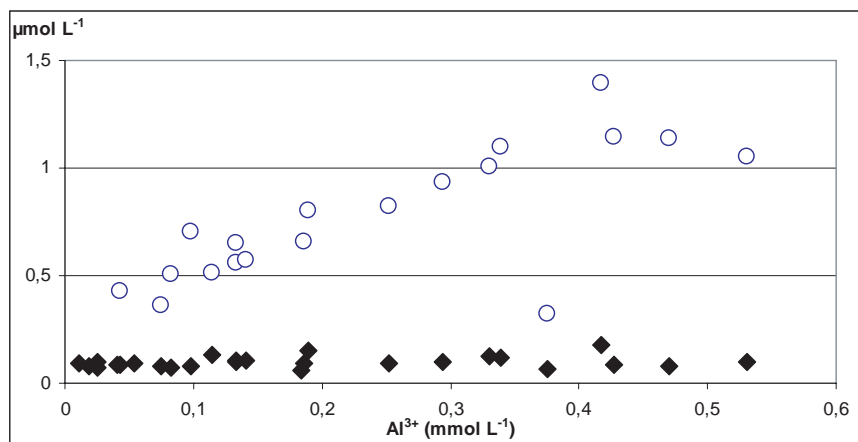
Relative contribution X of the acid mine creek to the total flow downstream of confluence.

△ site L5 (Loquitz/Rauschbach) on 28 June 1996, pH 5.1

● site L8 (Loquitz/Aubach) on 16 May 1996, pH 5.6

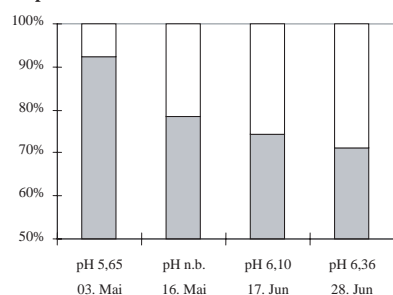
* Value for aluminium at site L8: 0.113.

a)



b)

Kupfer



Zink

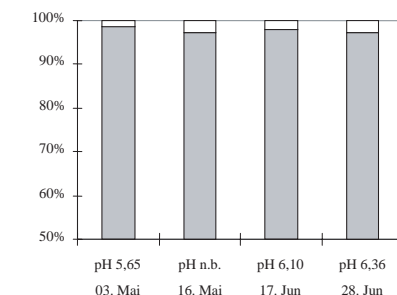


Bild 7: a) Zusammenhang zwischen der Aluminiumkonzentration und gelöstem Kupfer bzw. Nickel in den Batchansätzen.

○ Cu ◆ Ni

b) Verteilung des transportierten Kupfers und Zinks in gelöster (grau) und suspendierter (weiß) Phase an der Stelle L8.

a) Dependency of dissolved Al^{3+} and Cu^{2+} resp. Ni^{2+} in the batch experiments.

○ Cu ◆ Ni

b) Distribution of transported copper and zinc between the liquid (grey) and suspended (white) phase at site L8.

vative Vergleichsbasis herangezogen. Allerdings konnte Chlorid nicht in allen Proben zuverlässig bestimmt werden.

Aluminium wird bei niedrigen pH-Werten (L5) nicht, an der Mündung des Aubaches (L8) bei $\text{pH} > 5.5$ dagegen nahezu vollständig ausgefällt. Allerdings wird es teilweise in partikulärer Form weitertransportiert.

Der Wert für Sulfat deutet entgegen den Beobachtungen von Bencala et al. [7] an beiden Stellen Präzipitation an. Dies gilt bei höheren pH-Werten auch für Silicium und Kupfer. Nickel und Zink verhalten sich dagegen an beiden Stellen konservativ. Trotz der mit steigendem pH gleichbleibenden bis sogar zunehmenden Löslichkeit von Silicium [18] sinkt also die Konzentration des gelösten Siliciums bei L8. Dies ist möglicherweise auf die Bildung von Aluminium-Silicat-Mineralen zurückzuführen, die bei hohen Aluminiumkonzentrationen entstehen können [19].

Im Gegensatz zu Nickel und Zink liegt also an der Stelle L8 ein nicht unerheblicher Anteil des Kupfers in suspendierter Form vor. Den Hauptanteil des suspendierten Materials macht jedoch partikulär gebundenes Aluminium aus, das durch die Einmündung des Aubaches ja nahezu vollständig ausgefällt wird. Die beobachtete hohe Affinität von Kupfer zu Aluminiumhydroxiden [20] legt eine Kopräzipitation von Kupfer mit einer Aluminiumfestphase nahe. Dabei wird Kupfer in nicht-austauschbarer Form über Al–O–Cu-Bindungen gebunden [20]. Die enge Bindung von Kupfer und Aluminium spiegelt sich auch in den Ergebnissen des Batchansatzes wider, bei denen nahezu eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration des gelösten Aluminiums und des gelösten Kupfers besteht (Bild 7a).

Im Gegensatz zu Kupfer werden die anderen Schwermetalle dagegen kaum mitgefällt, sondern nur langsam und in geringem Ausmaß an die Festphase sorbiert. Diese Sorption wird durch höhere pH-Werte gefördert, wobei allerdings der größte Anteil in Lösung verbleibt und bachabwärts verlagert wird.

Bild 7c zeigt diesen Verlauf exemplarisch für Zink, ein ähnlicher Verlauf findet sich jedoch auch für Nickel.

5.2 Zusammensetzung und Natur der Aluminiumpräzipitate

Von den theoretisch existierenden Aluminiumsulfatmineralen ist die Bildung von Basaluminit, $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, thermodynamisch zwar favorisiert, das Mineral jedoch normalerweise nicht stabil [21]. Basaluminit ließ sich bisher auch noch nicht eindeutig identifizieren.

Ein Aluminiumsulfat, dessen Löslichkeitsprodukt nach den Berechnungen von Herrmann und Baumgartner [9] an der Loquitz überschritten ist und das somit theoretisch ausfallen könnte, ist Jurbanit, $\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ mit einem S/Al-Verhältnis von 1. Die Bildung dieses Minerals, das u. a. auch für die Sulfatretention in Böden verantwortlich gemacht wird [22–24], ist allerdings kinetisch gehemmt. Die Entstehung von Jurbanit aus der Umwandlung von Basaluminit ist dagegen möglich, wie in Laborversuchen beobachtet wurde [21].

Die S/Al-Verhältnisse der Sedimentproben von Rehbach, Loquitz und Kleiner Sormitz variieren entlang der untersuchten Fließstrecken erheblich zwischen 0.01 bei R11 und 0.28 bei S5 (Bild 8). Jeweils zu Beginn der durch Ausfällungen betroffenen Strecke (entsprechend niedrigeren pH-Werten) ist das S/Al-Verhältnis am höchsten. Im Fließverlauf der Kleinen Sormitz variieren die Werte am wenigsten und bleiben über fast die gesamte Strecke im Bereich um 0.25, dem S/Al-Verhältnis von Basaluminit. Auch im Bereich des Rauschbaches (L2, L3) werden Werte um 0.25 erreicht, während im weiteren Verlauf der Loquitz sowie am Rehbach eine abnehmende Tendenz des molaren Sulfatanteils, bezogen auf Aluminium, beobachtet wird. Die vorliegenden Ergebnisse lassen eine Bildung von Jurbanit daher aufgrund des niedrigen S/Al-Verhältnisses sehr unwahrscheinlich erscheinen.

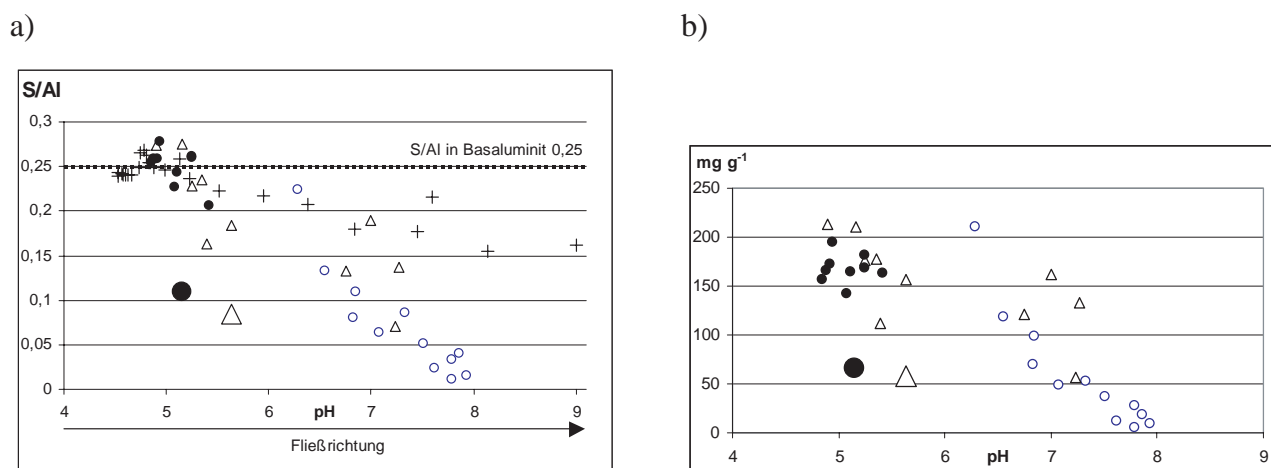


Bild 8: Verlauf des S/Al-Verhältnisses (a) und Sulfatgehalt (b) der Sedimentproben in Abhängigkeit vom pH-Wert an der Entnahmestelle. Große Symbole kennzeichnen Standorte oberhalb des Zuflusses der sauren Grubenwässer (S1 und L4).

.... theoretisches Verhältnis in Basaluminit
● Rehbach △ Loquitz ○ Kl. Sormitz + Batchansatz

Course of the S/Al ratio (a) and sulfate content (b) of sampled sediments downstream the inflow of acid mine drainage. Big symbols denote samples upstream the inflow of acid mine drainage (S1 and L4).

.... theoretical ratio in basaluminit
● Rehbach △ Loquitz ○ Kl. Sormitz + batch experiment

Dagegen spricht das S/Al-Verhältnis von 0.25 im Bereich des Rauschbaches und der Kleinen Sormitz für ein Ausfällen von Basaluminit. Die Ausflockungen beginnen im Rauschbach und der Kleinen Sormitz bei pH-Werten um 4.8. Unter solchen Bedingungen ist die Bildung von Basaluminit möglich [21, 25], was die S/Al-Verhältnisse um 0.25 auch andeuten (Bild 8).

Insgesamt nimmt jedoch der Sulfatgehalt mit steigendem pH-Wert nahezu linear ab (Bild 8), was die Vermutung nahelegt, dass die Bindung von Sulfat an die Festphase pH-abhängig ist und Sulfat bei höheren pH-Werten durch Hydroxionen verdrängt wird, was die Ergebnisse der Batchansätze bestätigen. Dabei wandelt sich die zunächst entstehende Aluminiumsulfatverbindung allmählich in ein Hydroxid um.

Die Unterschiede zwischen den im Freiland gemessenen und mittels Batchansatz gewonnenen Werten ist auf die unterschiedlichen Randbedingungen zurückzuführen. Während der Bach ein offenes System darstellt, bei dem die gelösten Stoffe ständig abtransportiert werden und das Gleichgewicht damit permanent gestört wird, handelte es sich bei den Batchansätzen um geschlossene Systeme, so dass die Freisetzung mit dem Erreichen eines Gleichgewichtes zum Erliegen kommt.

Ein solches Verhalten ist für das metastabile Basaluminit denkbar, das häufig als primäres Präzipitat in sulfathaltigen, sauren Aluminiumlösungen entsteht, sich in Laborversuchen jedoch mit der Zeit in stabilere Verbindungen wie Jurbanit, Alunit oder Gibbsit umwandelte [21, 23, 25, 26].

Hierdurch ist jedoch eine eindeutige Trennung zwischen einem entstehenden amorphen Basaluminit und einem mit Sulfat belegten Hydroxid nicht mehr eindeutig möglich [24]. Allerdings zeigte das Röntgendiffraktogramm der Probe R1 sehr schwach die charakteristischen Peaks eines Aluminiumhydroxids. Diese Beobachtung machten auch Lückewille und van Breemen [27] in Präzipitaten, die sich in einem durch saure Niederschläge beeinflussten Grundwasser bildeten.

Für eine adsorptive Bindung von Sulfat spricht neben dem kontinuierlich abnehmenden Sulfatgehalt auch das nicht konservative Verhalten von Sulfat bei L5. An dieser Stelle wurde zum Zeitpunkt der Messungen kein Aluminium ausgefällt (vgl. Bild 6). Allerdings sind im Bach Aluminiumpräzipitate vorhanden, die früher unter geänderten Bedingungen entstanden sind und die möglicherweise noch freie Sorptionsplätze für Sulfat bieten.

Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kamen auch Lückewille und van Breemen [27] Aufgrund ihrer analytischen Daten schlossen sie die Bildung eines basischen Aluminiumsulfats aus. Das in den Präzipitaten enthaltene Sulfat erklären sie durch Kopräzipitation oder Adsorption an dem eigentlich entstehenden amorphen Aluminiumhydroxid.

6 Schlussfolgerungen

Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Bei pH-Werten um 4.8 bilden sich in der Loquitz und der Kleinen Sormitz Präzipitate, die in ihrer Stöchiometrie Basaluminit ähneln. Sulfat ist in diesen Verbindungen jedoch nur schwach gebunden und kann daraus durch eine Erhöhung des pH-Wertes leicht desorbiert werden. Ist der pH-Wert bei der Bildung der Präzipitate bereits größer als 5, so findet sofort eine Bildung von Aluminiumhydroxiden statt, an deren reaktiven Oberflächen Sulfat gebunden wird.

Wegen des sorptiven Charakters von Sulfat ist die Unterscheidung zwischen amorphem Basaluminit und mit Sulfat belegtem Hydroxid jedoch nicht eindeutig, die Übergänge sind fließend. Auch eine Präzipitation von polymeren Aluminiumsulfat- und -hydroxidkomplexen ist möglich. Die Sulfatgehalte in den Sedimenten sinken mit steigendem pH-Wert und zeigen den Austausch von sorbiertem Sulfat durch Hydroxid-Gruppen.

Die Eignung von Sulfat als konservativer Tracer für saure Grubenwässer muss differenziert betrachtet und eventuell geprüft werden. In Gegenwart einer festen Aluminiumphase wird seine Konzentration durch Sorption an oder den Einbau in Aluminiumhydroxid erkennbar verringert. Der Vergleich mit konservativen Stoffen wie Calcium oder Chlorid zeigt das unterschiedliche Verhalten deutlich. Eine Verwendung von Sulfat als Tracer ist somit auf Bereiche beschränkt, in denen noch keine Aluminiumausfällungen auftreten (pH < 4.8) oder die Bindung von Sulfat gegenüber der Bindung von Hydroxiden deutlich zurückgeht.

Zink und Nickel werden durch die Ausflockung von Aluminium nur zu einem geringen Teil, Mangan nicht aus der gelösten Phase entfernt. Kupfer wird als einziges Schwermetall in stärkerem Maße in den Präzipitaten festgelegt, es verbleiben allerdings deutlich über 50% des gesamten Kupfers in Lösung.

Die in Loquitz, Kleiner Sormitz und Rehbach entstehenden Präzipitate stellen somit nur eingeschränkt eine Senke für die durch den Schieferbergbau freigesetzten Schwermetalle dar.

Literaturverzeichnis

- [1] Singer, P. C., Stumm, W.: Acid mine drainage. The rate determining step. *Science* 167, 1121–1123 (1970).
- [2] Theobald, P. K., Lakin, H. W., Hawkins, D. B.: The precipitation of aluminum, iron and manganese at the junction of Deer Creek with the Snake River in Summit County, Colorado. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 121–132 (1963).
- [3] Chapman, B. M., Jones, D. R., Jung, R. F.: Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1957–1973 (1983).
- [4] Karlsson, S., Sanden, P., Allard, B.: Environmental impacts of an old minetailings deposit – Metal adsorption by particulate matter. *Nordic Hydrol.* 18, 313–324 (1987).
- [5] McKnight, D. M., Bencala, K. E.: The chemistry of iron, aluminum, and dissolved organic material in three acidic, metal-enriched, mountain streams, as controlled by watershed and in-stream processes. *Water Resour. Res.* 26, 3087–3100 (1990).
- [6] Boulton, S., Collins, D. N., White, K. N., Curtis, C. D.: Metal transport in a stream polluted by acid mine drainage – The Afon Goch, Anglesey, UK. *Environ. Pollut.* 84, 279–284 (1994).
- [7] Bencala, K. E., McKnight, D., Zellweger, G.: Evaluation of natural tracers in an acidic and metal-rich stream. *Water Resour. Res.* 23, 827–836 (1987).
- [8] Beierkuhnlein, C., Weber, M.: Zur Problematik hoher Aluminiumgehalte in Fließgewässern aus dem Lehestener Schieferabbaugebiet in Thüringen. *Geol. Bl. NO-Bayern* 42, 205–228 (1992).
- [9] Herrmann, R., Baumgartner, I.: Aluminum species distribution during mixing of acid coal and slate mine drainage with neutral stream water. *Geol. Rdsch.* 81, 759–767 (1992).
- [10] Peiffer, S., Beierkuhnlein, C., Sandhage-Hofmann, A., Kaupenjohann, M., Bär, S.: Impact of high aluminum loading on a small catchment area (Thuringia slate mining area) – I. Geochemical transformations and hydrogeological transport. *Water, Air, Soil Pollut.* 94, 401–416 (1997).

- [11] *Sahin, H., Durner, W., Herrmann, R., Peiffer, S.*: Component separation in storm runoff from a pyrite containing waste rock dump of slate mining, Thuringia. *Water Resour. Res.* (submitted).
- [12] *Liebeskind, W., Lehnrieder, E.*: Der Lehesten Schieferbergbau – Geschichte, Geologie und Mineralogie. *Aufschluss* 43, 139–153 (1992).
- [13] *Legler, C.*: Mineralisation der Schiefer. In: Sanierung von Bergbauwässern aus Altablagerungen des Schieferbergbaus, Bd. II – Bisherige Ergebnisse, Projektzwischenbericht: 6–1 bis 6–27. Freiberg, 1996.
- [14] *Janeck, E., Krüger, H.-G.*: Pilotanlage für die Behandlung saurer Bergbauabwässer. – Ergebnisbericht, G.E.O.S. Freiberg Ing.-GmbH, 1999.
- [15] *Tabatabai, M. A.*: Determination of sulfate in water samples. *Sulphur Inst. J.* 10, 11–13 (1974).
- [16] *Foster, P., Hunt, T. D. E., Morris, A. W.*: Metals in acid mine stream and estuary. *Sci. Total Environ.* 9, 75–86 (1978).
- [17] *Filipek, L. H., Nordstrom, D. K., Ficklin, W. H.*: Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environ. Sci. Technol.* 21, 388–396 (1987).
- [18] *Stumm, W., Morgan, J. J.*: *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York, 1981.
- [19] *McBride, M. B.*: *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York, 1994.
- [20] *McBride, M. B.*: Cu^{2+} -adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.* 30, 21–28 (1982).
- [21] *Nordstrom, D. K.*: The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters. Some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at 298 K. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 681–692 (1982).
- [22] *van Breemen, N.*: Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37, 694–697 (1973).
- [23] *Adams, F., Rawajfeh, Z.*: Basaluminite and Alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 686–692 (1977).
- [24] *Gundersen, P., Beier, C.*: Aluminum sulphate solubility in acid forest soils in Denmark. *Water, Air, Soil Pollut.* 39, 247–261 (1988).
- [25] *Jae-Young Yu*: Precipitation of Fe and Al compounds from the acid mine waters in the Dogyae Area, Korea: A qualitative measure of equilibrium modeling applicability and neutralization capacity? *Aquatic Geochem.* 2, 81–105 (1996).
- [26] *Adams, F., Hajek, B. F.*: Effects of solution sulfate, hydroxide, and potassium concentrations on the crystallization of Alunite, Basaluminite, and Gibbsite from dilute aluminum solutions. *Soil Sci.* 126, 169–173 (1978).
- [27] *Lükewille, A., van Breemen, N.*: Aluminum precipitates from groundwater of an aquifer affected by acid deposition in the Senne, northern Germany. *Water, Air, Soil Pollut.* 63, 411–416 (1992).

received 10 November 1998

accepted 21 December 1999