

TU BERGAKADEMIE FREIBERG

61. Berg- und Hüttenmännischer Tag



„Grubenwässer – Herausforderungen und Lösungen“

10. und 11. Juni 2010



Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg

Prof. Dr. Broder J. Merkel
Dipl.-Geoökol. Mandy Schipek



Inhaltsverzeichnis

Glück Auf und Herzlich Willkommen!	9
Jenk, U.; Zimmermann, U.; Paul, M. Die Flutung der Urangrube Königsstein – Verfahrensentwicklungen zur In-situ-Sanierung.....	15
Schöpke, R.; Gast, M.; Koch, R.; Walko, M.; Regel, R. Sanierung von Kippengrundwasser durch Untergrundsulfatreduktion.....	21
Wagner, S.; Bilek, F. Übertragung eines Verfahrens zur Sulfat- und Eisenabreinigung auf bergbaubeeinflusste Grundwässer.....	27
Gerth, A.; Hebner, A.; Litwinenko, A. Passive biologische Behandlung von schwefelsaurem Wasser.....	37
Clauß, D.; Scholz, G.; Rabe, W.; Günther, L. Vom sauren Bergbausee zum Fischereigewässer mittels Inlake-Schiffstechnik.....	43
Merkel, B.; Schipek, M.; Scholz, G.; Rabe, W. Optimierung der Kalkung von Tagebauseen.....	51
Schipek, M.; Merkel, B. Betrachtung der Carbonatlösungskinetik und möglichen Inhibitoren bei der Anwendung von Inlake-Verfahren – Erste Ergebnisse.....	61
Ehinger, S.; Janneck, E.; Martin, M.; Glombitza, F.; Pinka, J.; Koch, T.; Arnold, I. ProMine – Nano-particle products from new mineral resources in Europe.....	71
Kurtz, S.; Denke, P.; Bilek, F.; Kochan, H.-J. Vor-Ort-Monitoring und Prozessuntersuchungen zur Prognose der Schlammeigenschaften in einer vietnamesischen Grubenwasserreinigungsanlage bei stark kohlehaltigen Fe- und Mn-reichen Rohwässern.....	77
Dinkel, W.; Frechen, F.-B.; Schier, W. Anaerobes Reinigungsverfahren zur Behandlung von schwermetall- und sulfathaltigen Industrieabwässern.....	87
Samani, S.; Geistlinger, H.; Pohler, M.; Engelmann, F.-I.; Hüttmann, S. In-situ measurement of gas distribution generated by continuous and pulsed direct gas injection.....	95
Schwarz, R.; Pusch, E.; Gerth, A.; Krüger, K. Management von Bergbauwässern in Chile und Südafrika – Diskussion von Fallbeispielen.....	107
Richter, S.; Borchardt, D.; Ewen, Ch.; Brinckmann, H. Runder Tisch "Gewässerschutz Werra/Weser und Kaliproduktion"	115
Eckart, M.; Rüterkamp, P.; Klinger, C.; Kories, H.; Gzyl, G. Qualitätsentwicklung der Grubenwässer bei der Flutung von Steinkohlen- und Erzbergwerken.....	123
Büttcher, H.; Mansel, H.; Weber, L.; Uhlig, C.; Häfner, K. Räumlich-differenzierte Stofftransportmodellierung zur Prognose des Stoffaustrags aus der Braunkohlenbergbaukippe Witznitz in den Vorfluter Pleiße im Südraum von Leipzig.....	133
Hartmann, J. Nutzung des gefluteten Grubengebäudes in Ehrenfriedersdorf als Retentionsraum und daraus resultierende Effekte auf die Grubenwasserhydraulik und die geochemischen Bedingungen.....	143

Konrad, Ch.; Grund, K.; Burghardt, D.; Manke, T.; Kluge, H.; Beckert, A.; Bachmann, S. ;	
Geothermische Grubenwassernutzung für den Standort Reiche Zeche in Freiberg.....	159
Reichel, M.; Uhlig, G.; Wilsnack, T.; Schroeter, A.	
Natürlicher Rückhalt und Abbau deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der submersen Deponie Großkayna (Rundstedter See)	165
Rohr, Th.; Uhlmann, W.	
CO ₂ -Applikation am Redlitzer See, aktuelle Forschungsergebnisse zur Wasserbehandlung saurer Tagebauseen, verfahrenstechnische Methoden zur Pufferung sowie innovativen Eintragstechnologien.....	175
Rabe, W; Scholz, G.; Clauß, D.; Günther, L.	
Die Neutralisation des Bergbaufolgesees Tröbitz RL 122 zur Vorbereitung als Fischereigewässer mittels Inlake-Schiffstechnik.....	183
Lobacheva, O.; Chirkst, D.; Berlinskiy, I.	
Removal of the Sm(III) and Eu(III) from aqueous solutions by ion flotation.....	189
Willscher, S.; Starke, S.; Felix, M.; Sohr, A.	
Mikrobiologische Untersuchung von historischen Steinkohlebergehalden und Schlussfolgerungen auf die Beeinflussung der Sickerwasser- und Grundwasserqualität.....	195
Lindig, Y.; Merkel, B.	
CO ₂ -Behandlung von Eisenhydroxidschlämmen zur Alkalinitätsverbesserung.....	203
Willscher, S.; Hertwig, T.; Frenzel, M.; Felix, M.; Sohr, A.	
Einfluss von Abdeckung und Rekultivierung auf die Qualität und Quantität der Sickerwasserbildung in historischen Steinkohlebergehalden des Erzgebirges.....	205
Bachmaf, S.; Merkel, B.	
Sorption and Desorption of Uranium (VI) on Clay Minerals.....	213
Gezahegne, W.; Geipel, G.; Hennig, C.; Planer-Friedrich, B.; Merkel, B.	
Identification and Quantification of Uranyl-Arsenates Complexes and their Impact on Mining Environments.....	217





Glück Auf und Herzlich Willkommen!

Mine water ist ein Begriff, der sich nicht ganz einfach ins Deutsche übersetzen lässt. Denn Grubenwasser oder Bergbauwasser ist zwar die direkte Übersetzung, trifft aber das, was im Englischen mit dem Begriff *mine water* verstanden wird nicht vollständig. Denn unter *mine water* werden alle Probleme summiert, die mit Bergbau und Wasser zu tun haben. So würde ein See mit saurem Wasser durch den Einfluss des Bergbaus vor 3 Jahrzehnten als *Mine water* bezeichnet, ebenso wie ein Wasser das tatsächlich gerade aus einem Tagebau oder einem Tiefbau gepumpt wird. Die deutsche Sprache hat dafür unterschiedliche Worte und es ist daher manchmal einfacher den angelsächsischen Begriff *mine water* in die Deutsche Sprache zu übernehmen.

Nach diesem kleinen, sprachlichen Exkurs möchte ich auf die Frage der Aktualität des Themas eingehen. Man könnte ja der Meinung sein, dieses Thema müsse nun, nachdem der Bergbau in Deutschland keine so große Bedeutung mehr hat, wie noch für 2 bis 3 Jahrzehnten, ebenfalls an Bedeutung verlieren. Das ist aber keinesfalls richtig. Einerseits hat der Bergbau auf Braunkohle, Salz und Steine und Erden-Rohstoffe in Deutschland nach wie vor eine Bedeutung und wird diese auch auf absehbare Zeit behalten. Daneben kann es durchaus sein, dass wir in Deutschland in Zukunft auch Bergbau wieder in anderen Rohstoffe erleben werden (Lithium und Seltene Erden Elemente?).

Und die Folgen des Altbergbaus werden uns noch auf viele Jahrzehnte beschäftigen, zumal in der Vergangenheit der Bergbau aus Unwissenheit und mangelndem Umweltverständnis viele Dinge anders gemacht hat, als wir es heute tun würden. Hinzu kommen verschärfte Umweltgesetze sei es über die EU-Wasserrahmenrichtlinie oder ein gewachsenes Umweltbewusstsein der Bevölkerung. Die erhöhten Anforderungen an das Wasser machen auch vor den Folgen des Altbergbaus nicht halt. Somit bleibt das Thema *mine water* auch für die Zukunft ein Thema in der Forschung und der praktischen Umsetzung. Dies sind vor allem der „Dauerbrenner“ *acid mine drainage* (AMD) mit den daran gekoppelten negativen Auswirkungen hinsichtlich der Löslichkeit von Spurenelementen aus den Gesteinen, aber auch die Frage der damit erhöhten Sulfatgehalte und wie wir sie beherrschen können.

Andererseits kann der Bergbau nicht der Sündenbock der Nation sein. So hat ein Bergbau über mehr als 100 Jahre in Deutschland zu Veränderungen des Wasserhaushalts geführt und dies wiederum dazu, dass sich die Bürger nicht mehr daran erinnerten, dass manche Gebiete (Sümpfe, Moore) wenig geeignet zum Wohnen waren. Mit dem Ende des Bergbaus stellen sich nun zumindest teilweise wieder Verhältnisse wie zur Zeit vor dem Bergbau dar, ohne dass dies dem Bergbau angelastet werden kann. Die Herausforderungen sind also vielfältig und erfordern von allen Beteiligten Fachkenntnisse, Umsicht und Augenmaß.

Freiberg/Sachsen, den 10. Juni 2010

Prof. Dr. Broder Merkel



Ihre kompetenten Partner für hydrometeorologische Messtechnik und Software in Deutschland



Als zertifizierte Vertriebspartner von Eijkelpamp-Agriseach-Equipment (EAE) und autorisierte Partner von Schlumberger-Water-Services (SWS) in Deutschland bieten wir Ihnen umfassende Leistungen rund um das Thema Grundwasserstands- und Wasserqualitätsmessung, sowie im Bereich Spezialsoftware für den hydrogeologischen Bereich an.

Unsere Leistungen für Sie im Überblick:

- Umfassende Beratung bei einer geplanten Beschaffung von Grundwassermesssystemen
- Umfassende Beratung bei einer geplanten Beschaffung von hydrogeologischer Software
- Beratung bei der Auslegung von hydrologischen und meteorologischen Messnetzen
- Inbetriebnahme und Einweisungen vor Ort (optional)
- Qualifizierter After-Sales Service
- Vermietung von Grundwasserdatenloggern Typ DIVER für Pumpversuche und Langzeit-Pegelbeobachtungen
- Vermietung von Datenfernübertragungssystem E-Sense zur Pegelmessung
- Vermietung von Multiparametersonden und Durchflussmessgeräten
- Technische Unterstützung bei der Durchführung von Messaufgaben
- Durchführung von Messungen bei Pumpversuchen mit Bereitstellung der Daten im ASCII- und CSV Format
- Automatisierte Profilmessungen in Grund- und Oberflächengewässern
- Aufnahme von Thermalprofilen in Erdwärmesonden ab 25mm Durchmesser

Besuchen Sie unsere Internetseite www.Hydrosens.com für weitere Informationen:

- Produktbeschreibungen in deutscher Sprache
- Prospekte, Flyer und Handbücher zum Download
- Software für PC und PDA incl. Updates zum Download
- Technische Informationen zu Einbau, Betrieb und Auswertung

New CTD



Hier finden Sie auch weitere Informationen zu den außerdem von uns angebotenen Mess- und Probenahmesystemen für:

- Niederschlag und Verdunstung
- Oberflächenwasser
- Sediment und Schlamm
- Probenahmesysteme, Handbohrer
- Pumpen für Förderhöhen bis 200m
- optische Schlammspiegelmessgeräte

Vertrieb Nord/West

Eigenbrodt GmbH & Co. KG
Baurat-Wiese-Straße 68
D - 21255 Königsmoor
Email: goto@eigenbrodt.de

Fon 04180-732
Fax 04180-259



Vertrieb Süd/Ost

UTK GmbH Zeitz Fon 03441-224 224
Platanenweg 45 Fax 03441-224 223
D - 06712 Zeitz
Email: diver@utk-klima.com

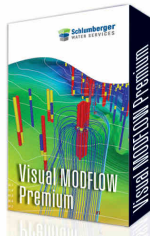


Hydrogeologische Spezialsoftware von SWS



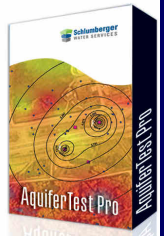
Visual MODFLOW

Den Fähigkeiten von Visual-MODFLOW zur dreidimensionalen Modellierung von Grundwasserströmungen und Stoff- bzw. Wärmetransporten wird weltweit vertraut. Dank mehrerer nahtlos integrierter numerischer Module mit leicht zu handhabenden graphischen Bedienoberflächen wird VMOD von mehr Grundwasserfachleuten als jede andere Modellierungssoftware in der Welt genutzt.



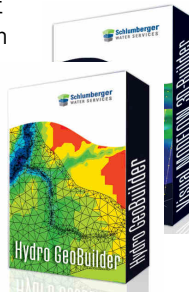
Aquifer Test Pro

AquiferTest Pro ist ein einfach zu handhabendes Grundwasser-Software-Paket für die grafische Analyse und Berichterstattung von Pump- und Slugtestdaten. AquiferTest Pro bietet Ihnen die Fähigkeit zur Charakterisierung Ihres Aquifers und zur Analyse von Pump- und Slugtests. Das Programm gibt Ihnen alle Tools, die Sie brauchen, in einem bequem nutzbaren Paket an die Hand.



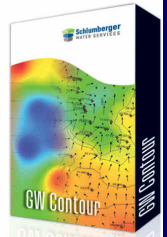
Visual MODFLOW 3D Builder / HydroGeoBuilder

Der Visual MODFLOW 3D-BUILDER/HGB bietet Ihnen erweiterte Möglichkeiten zum Erstellen konzeptioneller Modelle unabhängig vom numerischen Raster in einer vereinheitlichten Modellierungsumgebung. Durch sein leistungsfähiges Objekt- und Datenimporttool sowie seine Kompatibilität sowohl mit VMOD als auch mit FEFLOW ermöglicht ihnen HydroGeoBuilder beeindruckende Darstellungen ihres Grundwassersystems.



GW Contour

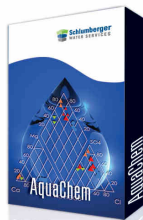
GW Contour stellt das erste Programm zur Dateninterpolation und Konturierung dar, das auch fortschrittliche Techniken für die Abbildung von Geschwindigkeitsvektoren und Partikelwege enthält – und das alles in einem einzigen einfach zu handhabenden Programm! Diese einzigartige Verbindung von Möglichkeiten gibt Ihnen alle Werkzeuge an die Hand, die sie für die Bearbeitung ein breites Spektrums an Projekten benötigen.



AquaChem

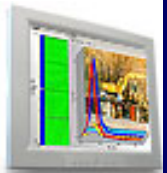
New Version

Zu AquaChem gehören eine vollständig vom Benutzer anpassbare Datenbank mit physikalischen und chemischen Parametern sowie eine umfassende Auswahl von Tools für die Analyse, Berechnung, Modellierung und graphische Darstellung. Die Analyse-Tools von AquaChem bieten ein breit gefächertes Spektrum von Funktionen und Berechnungen.



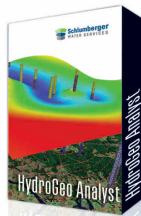
Visual HELP

Visual HELP ist die fortschrittlichste hydrologische Modellierungsumgebung, die für die Planung von Deponien, die Vorhersage von Sickerwasseransammlungen und die Bewertung der potentiellen Versickerung von Sickerwasser in das Grundwasser zur Verfügung steht. Visual HELP ist eine windowsbasierte Lösung für die Konzeption des Modells und die Bewertung der Modellierungsergebnisse.



HydroGeoAnalyst

HydroGeoAnalyst ist die umfassende Software für das Management von Grundwasserdaten, die von Schlumberger Water Services entwickelt wurde. In HydroGeoAnalyst ist ein komplettes Spektrum von einfach zu handhabenden Tools für die Analyse und Berichterstattung von Grundwasserdaten mit einer leistungsfähigen, gleichzeitig aber auch überaus flexiblen Datenbanktechnologie kombiniert.



Diver VisiOne

Intuitiv und praktisch - Diver-VisiOne ist eine für öffentliche Wasserversorger, Umweltberater und Industrien, die ihre Grundwasserüberwachung und ihren Berichtsbedarf effektiv verwalten wollen, entwickelte Software-Applikation. Optimal auf das Diver-Pegeldatenloggersystem von Schlumberger Water Services abgestimmt, bietet es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bei der Lösung von Messaufgaben im Grundwasserbereich. Die Diver dazu bieten wir sowohl im Vertrieb, als auch in der Vermietung an.



Vertrieb Nord/West
Eigenbrodt GmbH & Co. KG
Baurat-Wiese-Straße 68
D - 21255 Königsmoor

Fon 04180-732
Fax 04180-259
Email: goto@eigenbrodt.de



Vertrieb Süd/OST
UTK GmbH Zeitz
Platanenweg 45
D - 06712 Zeitz

Fon 03441-224 224
Fax 03441-224 223
Email: diver@utk-klima.com





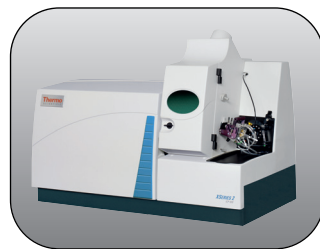
Analysieren. Alle Elemente. ICP-MS.

Die umfassendste Plattform für Quadrupol - ICP-MS von Thermo Scientific:

- Kompromisslose Multielement-Analytik mit H_2 / He - Kollisions- und Reaktionszellen-Technologie
- Hohe Matrixtoleranz
- XSERIE 2 für ideale Kopplung mit GC, IC, LC und Laser

Nutzen Sie die Vorteile von Know How, Entwicklung und Fertigung der Thermo Scientific ICP-MS in Bremen und einer starken Applikationsunterstützung.

Für weitere Informationen kontaktieren Sie uns:
analyze.de@thermofisher.com • www.thermo.com/xseries2
Tel: 06103-408-1260 • Fax: 06103-408-1640



Thermo Scientific
XSERIE 2 ICP-MS

Moving science forward

Thermo
SCIENTIFIC
Part of Thermo Fisher Scientific



Die Flutung der Urangrube Königstein – Aktuelle Verfahrensentwicklungen zur In-situ-Sanierung

Ulf Jenk, Udo Zimmermann, Michael Paul

Wismut GmbH, 09117 Chemnitz, Jagdschänkenstraße 29, Germany, u.jenk@wismut.de

Die Verwahrung der Uranerzgrube Königstein stellt aufgrund der ehemaligen Abbautechnologie der sauren Untertagelaugung, der bestehenden Anforderungen des Gewässerschutzes sowie ihrer geographischen Lage am Rand des Nationalparks „Sächsische Schweiz“ eine besondere Herausforderung im Rahmen des WISMUT-Sanierungsprogrammes dar. Nach umfangreichen Arbeiten zur Sanierungsvorbereitung erfolgt seit 2001 die schrittweise gesteuerte Flutung der Grube, wobei die anfallenden Grubenwässer konventionell behandelt werden. Für die fast vollständig abgeworfene Grube wurden weitere sanierungsbegleitende F&E-Arbeiten durchgeführt mit dem Ziel, die Flutungswasserqualität im Flutungsraum durch Maßnahmen von der Tagesoberfläche zu beeinflussen und Schadstoffe in-situ auszufällen, zum Beispiel durch Injektion über Bohrlöcher. Im Ergebnis der Untersuchung verschiedener Varianten wird ein Verfahrensansatz weiter verfolgt, der auf einer Pufferung des Flutungswassers durch Injektion einer geeigneten Lösung beruht und die Voraussetzungen für langfristige Sulfatreduktionsprozesse schafft. Das Konzept für einen für das 2. Halbjahr 2010 vorgesehenen Feldversuch in Vorbereitung einer großtechnischen Anwendung wird vorgestellt.

The remediation of the Königstein mine near Dresden is a specific challenge in the course of the Wismut remediation programme, mainly due to the former exploitation technology of acid block leaching, the given demands for water protection, and the mines geographical position in the national park “Sächsische Schweiz”. After comprehensive preparatory works the mine is being flooded since 2001 in a controlled and stepwise manner, the mine water is treated conventionally. In order to improve the mine water quality in the flooded mine a set of alternative approaches has been investigated which can influence the mine water body from the land surface (e.g. via boreholes). Summarizing the results an approach seems to be feasible, which is based on buffering the mine water by injection of suitable chemicals, forcing sulphate reduction in the long term. The paper outlines the concept of a field experiment to be carried out in 2010 as a precondition of a potential full-scale application.

1 Einleitung

Die Verwahrung der Uranerzgrube Königstein stellt aufgrund der vormals angewendeten Abbautechnologie der sauren Untertagelaugung in Verbindung mit den bestehenden Anforderungen des Gewässerschutzes sowie der geographischen Lage am Rand des Nationalparks „Sächsische Schweiz“ eine besondere Herausforderung im Rahmen des WISMUT-Sanierungsprogrammes dar. Nach umfangreichen Vorbereitungsarbeiten zur Sanierungsvorbereitung wurde im Januar 2001 die gesteuerte Flutung der Grube eingeleitet.

Das hydrochemische Milieu des Flutungswassers ist stark sauer und oxidierend, es wird daher vollständig gefasst und in der vorhandenen Aufbereitungsanlage für Flutungswasser (AAF) auf der Basis konventioneller Technologien behandelt. Zur Verkürzung der Zeitdauer der Wasserbehandlung sucht die Wismut GmbH nach alternativen Wegen, die Schadstofffreisetzung durch eine In-situ-Beeinflussung des Schadherdes (hier der gefluteten Grube) zu reduzieren. Entsprechende Forderungen wurden auch durch die zuständigen Behörden erlassen.

2 Verfahrensansätze zur In-situ-Sanierung

Aufgrund des hohen mobilen Schadstoffpotentials und der langfristig erwarteten Stoffausträge wurden frühzeitig begleitende Entwicklungsarbeiten zur Minderung der Quellstärke durchgeführt. So konnten in den Jahren 2003 bis 2005 in noch zugänglichen Bereichen der Grube mobile Stoffe in ehemaligen Laugungsblöcken langzeitstabil ausgefällt werden (Mitfällung durch Baryt, vgl. Jenk et al. 2004).

Für die nunmehr fast vollständig abgeworfene Grube wurden weitere F&E-Arbeiten durchgeführt, die das Ziel haben, die Flutungswasserqualität durch Maßnahmen von der Tagesoberfläche aus, so zum Beispiel durch Injektion über Bohrlöcher, zu beeinflussen. Dabei soll das geochemische Milieu dergestalt verändert werden, dass gelöste Schadstoffe im Schadherd Grube ausgefällt werden und dass eine weitere Nachlieferung aus der Festphase (Gestein) unterbunden wird. Ziel dieser F&E-Arbeiten ist die Entwicklung unterstützender, kostengünstiger Verfahren, die den zu erwartenden Nachsorgezeitraum für technisches Wassermanagement und Wasserbehandlung verkürzen. Dabei wurden bisher zwei alternative Verfahrensansätze verfolgt:

1. Stimulation natürlicher Sulfatreduktionsprozesse durch Etablierung einer reaktiven Zone in der gefluteten Grube, untersucht im Rahmen eines BMBF-Verbund- Projektes mit dem Grundwasserforschungsinstitut Dresden (Laufzeit 2006-2010)
2. Neutralisation der sauren Flutungswässer durch Entwicklung eines Injektionsverfahrens zur chemischen Pufferung (in Kooperation mit der BTU Cottbus)

Im Rahmen des zweitgenannten Projektes wurde auf der Grundlage von Laborversuchen zur Wirkung von Natriumsulfit auf Flutungswasser von März 2007 bis Februar 2010 ein Pilotversuch in einer Containeranlage in der Niederlassung Königstein der Wismut GmbH durchgeführt. Ziel war die Überprüfung der laborativen Ergebnisse im Technikumsmaßstab unter Einbeziehung der Gesteinsmatrix der Lagerstätte/Grube.

Die Versuchsanlage (Reaktor) bestand aus einem 10 m langen, horizontal durchströmten Rohr, das mit Gesteinsbruch gefüllt war und mit Flutungswasser aus der Grube beaufschlagt wurde. Der Reaktor wurde in 3 Versuchsphasen mit unterschiedlich konditioniertem Flutungswasser (Versuchsphasen 1 und 2) sowie unkonditioniertem Flutungswasser (Versuchsphase 3) durchströmt.

In der 1. Versuchsphase bis Februar 2008 wurde die alleinige Wirkung von Natriumsulfit untersucht. In der 2. Versuchsphase (März 2008 bis Februar 2009) wurde Flutungswasser, das mit Natronlauge sowie mit Natriumsulfit konditioniert war, durch die Versuchsanlage geleitet. Der nach der Neutralisation gebildete Eisenhydroxidschlamm wurde vor dem Säulenzulauf abgetrennt, um einen Sedimentationsraum in der Grube nachzubilden. In der 3. Versuchsphase (Februar 2009 bis Februar 2010) wurden Remobilisierungsprozesse beim Eindringen von unkonditioniertem Flutungswasser in einen behandelten Grubenabschnitt simuliert. Nach Abschluss der Versuchsphase 3 wurde der Gesteinsbruch aus dem Reaktor abschnittsweise beräumt und untersucht.

Das in Versuchsphase 1 in hoher Konzentration zudosierte Natriumsulfit wurde zunächst durch Restsauerstoff im Gesteinsbruch oxidiert. Das Redoxpotential sank im Reaktor auf intermediäre Verhältnisse ab. Die Neutralisationswirkung wurde durch die Sulfitzehrung aufgehoben, so dass keine ausreichende pH-Anhebung mit Natriumsulfit erreicht wurde. Natriumsulfit eignet sich zur Einstellung anoxischer Bedingungen und kann in stöchiometrischer Dosis hierfür eingesetzt werden.

In Versuchsphase 2 wurde wiederum Natriumsulfit in einer Menge zugesetzt, die zur Bindung des gelösten Sauerstoffs notwendig ist, zusätzlich jedoch Alkalität (NaOH) zugegeben. Der während des Versuches ausgefällte Schlamm wird hauptsächlich aus (röntgen)amorphem Eisen- und Aluminiumhydroxid gebildet. Daneben liegen Schwefel- und Siliziumphasen vor.

Durch Hydrolysereaktionen wurden Eisen und Aluminium fast vollständig entfernt und Schadstoffabsenkungen bei Co, Ni, Cd um 30 - 50 %, bei Zn von über 60 %, bei U von über 90 % und bei Ra um 50 % erreicht. Auf der anschließenden Fließstrecke wurden kaum noch Schadstoffe fixiert, aber auch keine nennenswerten Rücklöseerscheinungen beobachtet.

Eine Beaufschlagung mit unkonditioniertem Flutungswasser (pH < 3, Versuchsphase 3) stellt ein Extremszenario dar und führt zu einer anteiligen Remobilisierung der vorher gefällten Stoffe, wobei aller-

dings die Mineralneubildungen weitgehend stabil blieben. Die Remobilisierung aus gefällten Eisenphasen wird bei pH-Werten > 3 , z. B. bei zuströmendem neutralen Grundwasser wesentlich reduziert, eine Rücklösung findet dann praktisch nicht mehr statt.

Die Untersuchung der Gesteinsproben aus dem Reaktor zeigte, dass die Sandsteinpartikel am Zulauf an ihrer Oberfläche durch eisenhydroxid ummantelte Tonminerale belegt waren. Diese blockieren die Zugänge zum Porensystem innerhalb des Sandsteins. Diese Form der Versiegelung des Porensystems findet auch auf dem weiteren Fließweg statt (Abb. 1).

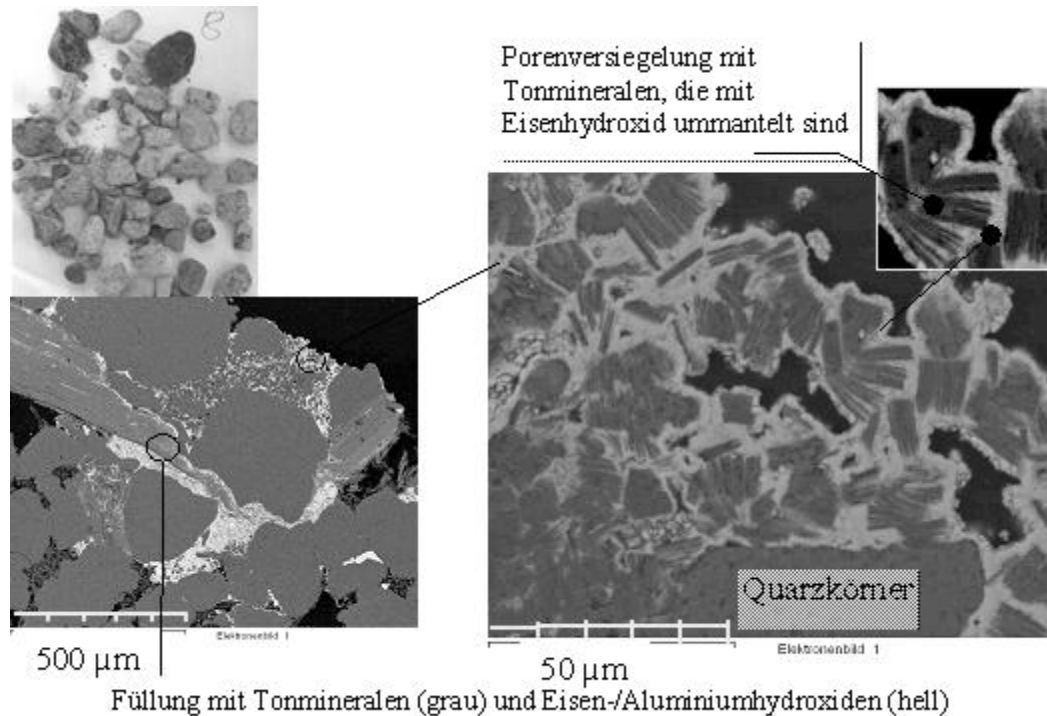


Abb. 1: Untersuchte Sandsteinpartikel nach Versuchsende, Übersichtsbild und REM-Darstellungen

Die Bildung von Hydrolyseprodukten des Eisens und Aluminiums und dessen mitfällende und sorptive Wirkung stellen den wesentlichsten Wirkmechanismus dar. An den Gesteinsbrocken konnten signifikante Mengen sekundär gebildeter Mineralphasen gefunden werden, die neben der Mitfällung von Schadstoffen offensichtlich auch zu einem Verschluss von Porenöffnungen führen.

Insgesamt konnte mit dem Pilotversuch das Potential einer milieuverbessernden und schadstoffsenkenden Wirkung im Flutungswasser der Grube Königstein nachgewiesen werden. Entsprechende Mineralneubildungen an den Gesteinen bestätigen diesen Befund und lassen langzeitstabile Verhältnisse bei einer ausreichenden pH-Pufferung im Flutungswasserkörper erwarten.

3 Feldversuch „Injektion Pufferfluid“

Zur Übertragung der Ergebnisse auf den Maßstab der gefluteten Grube und zur Vorbereitung einer großtechnischen Anwendung ist vorgesehen, im Jahr 2010 einen Feldversuch durchzuführen. Die Konzeption für den Feldversuch wurde in Zusammenarbeit mit der GIP Grundwasser-Ingenieurbau-Planung GmbH Dresden (GIP) sowie der BTU Cottbus erarbeitet und Ende März 2010 den Genehmigungsbehörden vorgestellt. Im April wurde die grundsätzliche Genehmigungsfähigkeit des beantragten Feldversuches festgestellt. Die Realisierung ist im 2. Halbjahr 2010 geplant.

Dem Feldversuch liegen folgende Wirkmechanismen zugrunde:

- Zuführung von Natriumsulfit zur Sauerstoffbindung
- Zuführung von Alkalität zur Neutralisation (Verwendung von NaOH/ KOH)

- Mineralfällungen in Grubenhohlräumen und im Porensystem
- Adsorption von Schadstoffen an ausgefälltem Eisen- und Aluminiumhydroxid,
- Adsorption von Schadstoffen an den Porenwandungen des Gebirges.

Die Chemikalien werden mittels eines Treibwasserstromes in die geflutete Grube eingebracht. Die Anwendung des Verfahrens erfolgt in einem hydraulisch abgeschlossenen Bereich. Ein Abstrom von Flutungswasser ist aus hydraulischen Gründen ausgeschlossen.

Die eingesetzten Chemikalien reagieren in schnellen Reaktionen im gefluteten Grubengebäude. Die eingebrachte Alkalität wird mit der Säure des Flutungswassers zu Wasser umgesetzt. Das Sulfit reagiert unter Bindung des gelösten Sauerstoffs zu Sulfat. Sulfat ist grundsätzlich nicht als umweltgefährdender Stoff zu werten und durch den Bergbau im Flutungswasser in erhöhten Konzentrationen vorhanden. Durch die Zielreaktionen wird eine Milieuverbesserung induziert, die langfristig die Voraussetzung für einen mikrobiell katalysierten Abbau des Sulfates schafft. Auf Grundlage theoretischer Betrachtungen sowie der Ergebnisse der vorangegangenen Pilotversuche ist nicht mit negativen Nebenreaktionen oder der Bildung gefährlicher Reaktionsprodukte zu rechnen. Der zusätzliche Eintrag von Natrium- und Kalium-Ionen sowie die Entstehung von Sulfat wird unter Beachtung des gegebenen, mobilen Inventars der Grube als vernachlässigbar eingeschätzt.

Der Einsatz von Kalkmilch als Alkalitätsträger wurde auf der Grundlage vorangegangener Untersuchungen ausgeschlossen. Problematisch wäre hierbei vor allem, dass es in großem Umfang zur Bildung von Gips käme, der zur Verblockung des Sedimentationsraumes führt. Weiterhin wird mit Gips ein lösliches Depot geschaffen, das sich mittel- bis langfristig unter Freisetzung mitgefällter Schadstoffe wieder auflöst.

Die einzusetzenden Chemikalienmengen wurden auf der Grundlage der Ergebnisse des Pilotversuches, den hydraulischen Berechnungen, sowie stofflicher Bilanzbetrachtungen abgeschätzt. Für die beiden Zielprozesse (pH-Erhöhung, Eh-Senkung) wurden folgende Betrachtungen zugrundegelegt:

Die pH-Anhebung des Flutungswassers im abgeschätzten Reaktionsvolumen soll etwa in den Neutralbereich, d. h. auf $\text{pH} = 7$ erfolgen (unter Berücksichtigung von Hydrolysereaktionen). Auf Grundlage von Laborversuchen und Berechnungen mit PHREEQC werden dafür ca. 10 mol Alkalität pro m^3 Flutungswasser benötigt.

Eine Eh-Absenkung ist nur bis in den intermediären Bereich sinnvoll, der den Verhältnissen vor Bergbau entspricht. Weiterhin ist zu beachten, dass eine erhöhte Zuführung von Alkali-Ionen zu Ionenaustauschreaktionen an den Gesteinsoberflächen und damit zur Freisetzung von Schwermetallen führen kann. Um diesen unerwünschten Effekt zu minimieren, wird die Na_2SO_3 -Dosierung auf den Wert beschränkt, der der vollständigen Bindung des gelösten Sauerstoffs im Treibwasser (ca. 10 g/m^3) entspricht.

Der Versuch wurde so konzipiert, dass durch drei Teilversuche (TV) die in der Grube Königstein vorkommenden Flutungsbereiche (Strecken, Magazine, d. h. durch Sprengung aufgelockerte Bereiche, ehemalige Laugungsblöcke, intakte Gesteinspfeiler) durchströmt und geochemisch beeinflusst werden. Die Aufgabe (Injektion) der Pufferfluide in den Flutungsraum erfolgt von über Tage über vorhandene Bohrlöcher (Aufgabebohrlöcher zur Flutungssteuerung, Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen (GWBM)). Für das Versuchsmonitoring stehen die Förderbohrlöcher sowie weitere GWBM zur Verfügung (vgl. Tab.1).

Tab. 1: Positionierung und Umfang der Teilversuche

Teil-versuch	Grubenbereich	Geschätztes Reaktionsvolumen im Flutungsraum (m ³)	Aufgabestelle	Monitoring
1	Strecke, Sandsteinfeiler	80.000	Aufg.-Brl. 1	Förderbohrlöcher
2	Strecke, Laugungsblock, Sandsteinfeiler	75.000	GWBM 7038	Förderbohrlöcher
2	Strecke, Magazin	100.000	Aufg.-Brl. 4	GWBM 7037, GWBM 50-m-Sohle

Das Pufferfluid (Treibwasser, Alkalitätsträger, Natriumsulfit) wird unmittelbar an den Aufgabestellen hergestellt, die Alkalitätsträger und das Natriumsulfit werden dem Treibwasser mittels einer mobilen Dosiereinrichtung in der erforderlichen Konzentration bzw. Menge zugegeben. Als Alkalitätsträger kommt vorrangig Natriumhydroxid zum Einsatz. Zusätzlich wird Kaliumhydroxid eingesetzt, das neben der analogen Eigenschaft als Alkalitätsträger gleichzeitig als Tracer fungiert.

Es ist vorgesehen, mit dem TV 1 und der Aufgabe von Natriumsulfit und Kaliumhydroxid zu beginnen. Für die TV 2 und 3 werden im Anschluss an den TV 1 Natriumsulfit und Natriumhydroxid verwendet. Über die Bestimmung und Auswertung von Na-, K- sowie zusätzlich der Clorid-Konzentrationen ist die gegenseitige Abgrenzung der Wirkungen der drei TV möglich.

Als Treibwasser (ca. 100 m³/h) soll für den TV 1 Grundwasser aus der Grube, für den TV 2 Wasser aus der AAF und für den TV 3 Grundwasser aus dem Wasserwerk Cunnersdorf verwendet werden. Die Aufgabe des Pufferfluides für die drei TV erfolgt nacheinander über jeweils 10 bis maximal 30 Tage.

Mit dem beschriebenen Feldversuch kann Flutungswasser in situ in der Größenordnung von ca. 250.000 m³ anteilig gepuffert werden. Dies entspricht etwa 5 % der derzeit eingestauten Flutungswassermenge. Es wird eingeschätzt, dass mit der Injektion des Pufferfluids die mobilen Schadstoffe in diesem Teil des Flutungswasserkörpers reduziert, d.h. anteilig ausgefällt werden.

Im Rahmen des Versuches werden ca. 60 t Kaliumhydroxid, ca. 95 t Natriumhydroxid sowie ca. 30 t Natriumsulfit eingesetzt. Diese gemäß Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe in der WGK 1 eingestuft Stoffe kommen in den Pufferfluiden in einer Konzentration von ca. 0,2 % zur Anwendung. Gegenüber dem mobilen Stoffpotential der Grube ist diese Menge vernachlässigbar gering, so dass durch die Pufferfluide keine negativen Auswirkungen auf das Grundwasser zu besorgen sind. Darüber hinaus erfolgt die Aufgabe in den Flutungswasserkörper, der durch die Wasserhaltung nicht unmittelbar mit dem umgebenden Grundwasser in Verbindung steht.

Der Feldversuch wird von der Wismut GmbH gemeinsam mit der GIP GmbH Dresden und der BTU Cottbus realisiert. Hierzu ist der Zeitraum Juli 2010 bis Dezember 2010 vorgesehen. Parallel dazu werden ergänzende laborative geochemische Untersuchungen durchgeführt. Die zusammenfassende Auswertung erfolgt im ersten Halbjahr 2011.

4 Literatur

JENK, U., PAUL, M., ZIEGENBALG, G., KLINGER, C. (2004): Alternative methods of mine water treatment- Feasibility and technical limitations for a full-scale application at WISMUT's Königstein mine site (Germany). - Proceedings of the 8th International Mine Water Association Congress, Newcastle.



Sanierung von Kippengrundwasser durch Untergrundsulfat-reduktion

Ralph Schöpke¹, Martin Gast², Roland Koch¹, Manja Walko², Ralf Regel¹

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus¹, schoepke@tu-cottbus.de

Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V., Brauhausweg 2, 03238 Finsterwalde²

Zur Behandlung bergbauversauertem Kippengrundwassers wird gegenwärtig eine Pilotanlage zur Untergrundsulfatreduktion betrieben. Nach mehrmonatiger Stimulation der mikrobiellen Sulfatreduktion konnte pufferndes Grundwasser bei Reduktion der Eisen(II)konzentration um mehr als 200 mg/L erzeugt werden. Die Untersuchungen laufen noch bis Ende 2010. Im Ergebnis sind Bemessungsgrundlagen für die Anwendung der Untergrundsulfatreduktion zur Kippengrundwassersanierung zu erwarten.

Presently to the treatment to acid-ground water a pilot treatment is pursued for the underground sulphate reduction. After training of the microbial sulphate reduction over some month, buffering ground water could be generated by reduction of the iron concentration about more than 200 mg /L. Of the investigations still run till the end of 2010. In the result calculation bases for the use of the underground sulphate reduction are to be expected to the spring ground water renovation.

1 Einleitung

Im Lausitzer Braunkohlenrevier entsteht derzeit die größte technogene Seenplatte in Europa. Niedrige pH-Werte sowie hohe Eisen- und Sulfatkonzentrationen als Folge der Pyritverwitterung kennzeichnen die Seen. Um die bestehenden Nutzungsziele erreichen zu können, sind ergänzende technologische Maßnahmen der Wasserbehandlung erforderlich.

Das Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB) betreibt im Verbund mit dem Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau gegenwärtig eine Pilotanlage zur in-situ Sanierung von potenziell saurem Kippengrundwasser. Auftraggeber für dieses Demonstrationsprojekt ist die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungs-gesellschaft mbH.



Abb. 1: Lage der Versuchsanlage auf der Kippe “Skadodamm“ zwischen zwei Tagebauseen der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft

Die bergbaubedingte Versauerung und deren Rückreaktion lässt sich über den Eintrag der Pyritverwitterungsprodukte Sulfat und Acidität als Neutralisationspotenzial NP nach Gl. (1) darstellen.

$$NP \approx K_{S4,3} - 2 \cdot c_{Fe2} - 3 \cdot c_{Al} - 2 \cdot c_{Mn} \quad (1)$$

Diese Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit im zuströmenden Grundwasser durch Pyritverwitterung und Neutralisation in der Kippe, sowie deren Sanierung durch Sulfatreduktion veranschaulicht Abb. 2.

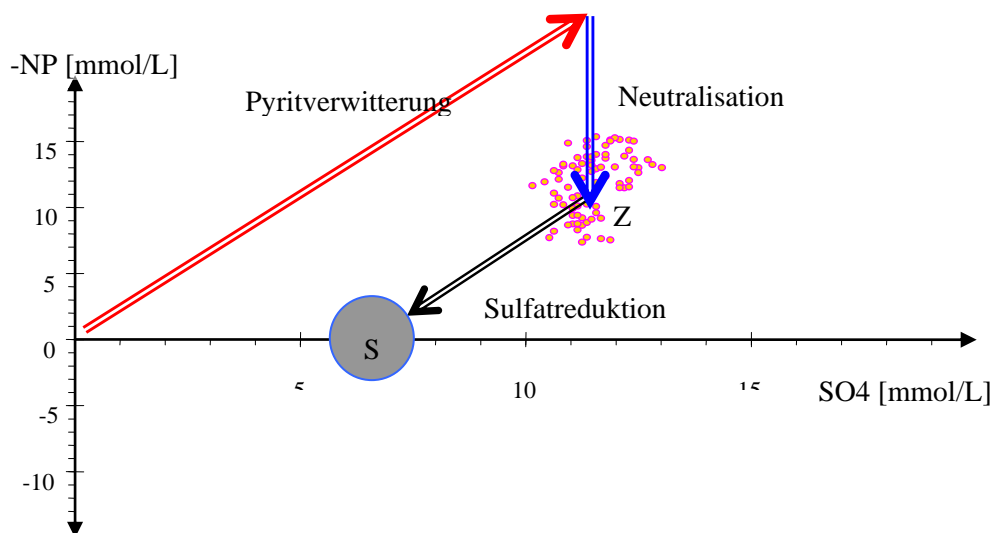
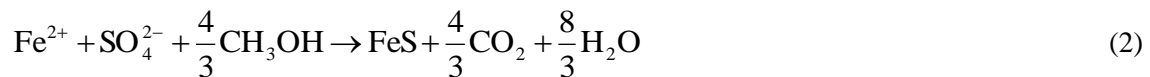


Abb. 2: Entwicklung der Wasserbeschaffenheiten (Z =Partwitzer See und anströmendes Grundwasser, S= saniertes Grundwasser, siehe auch Tab. 1)

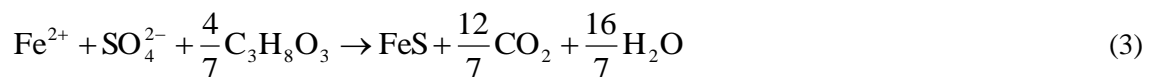
2 Verfahrensgrundlagen

Das vom Tagebausee Skado zum Tagebausee Sedlitz strömende Grundwasser wird mit organischem Substrat angereichert, um optimale Bedingungen für die sulfatreduzierenden Mikroorganismen zu schaffen. Dabei wird die Einengung und Beschleunigung des Grundwasserstromes aufgrund gering-durchlässiger unterirdischer Wände, genutzt (Funnel & Gate). Im Abstrom des Gates wird durch Grundwasserhebung, Anreicherung und Reinfiltration ein Bereich erzeugt, in dem die Sulfatreduktionsraten erheblich beschleunigt werden.

Während des Pilotversuches am Skadodamm wurden bzw. werden die Kohlenstoffquellen Methanol und Glycerin getestet. Der durch Sulfatreduktion unter Nutzung von Methanol als Substrat gebildete Sulfidschwefel fällt mit dem säurebildenden, gelösten Eisen(II) als Eisenmonosulfid entsprechend Gl. (2) aus.



Die Sanierungsreaktion bei Einsatz von Glycerinsubstrat läuft nach Gl. (3) ab.



Die Reaktionen nach Gl. (2) und Gl. (3) werden durch Mikroorganismen katalysiert, deren Konzentration sich dabei (durch Vermehrung) erhöht. Die biochemische Substratverwertung unter Biomassebildung löst außer der Sulfatreduktion eine Fülle weiterer Reaktionen, wie Eisenhydroxidlösung und Schwefelwasserstoffbildung aus.

3 Durchführung des Versuchsbetriebes

Der Feldversuch wird seit November/2008 auf einem Kippenstreifen zwischen den Tagebauseen Partwitz und Sedlitz im Lausitzer Bergbaurevier, dem so genannten Skadodamm (Abb.1), durchgeführt. Abb.3 zeigt einen Längsschnitt durch den Untergrundreaktor. Zwischen einem Förderbrunnen und vier seitlich angeordneten Infiltrationslanzen wird das Grundwasser quer zur Strömungsrichtung mit Substrat und Nährstoffen angereichert.

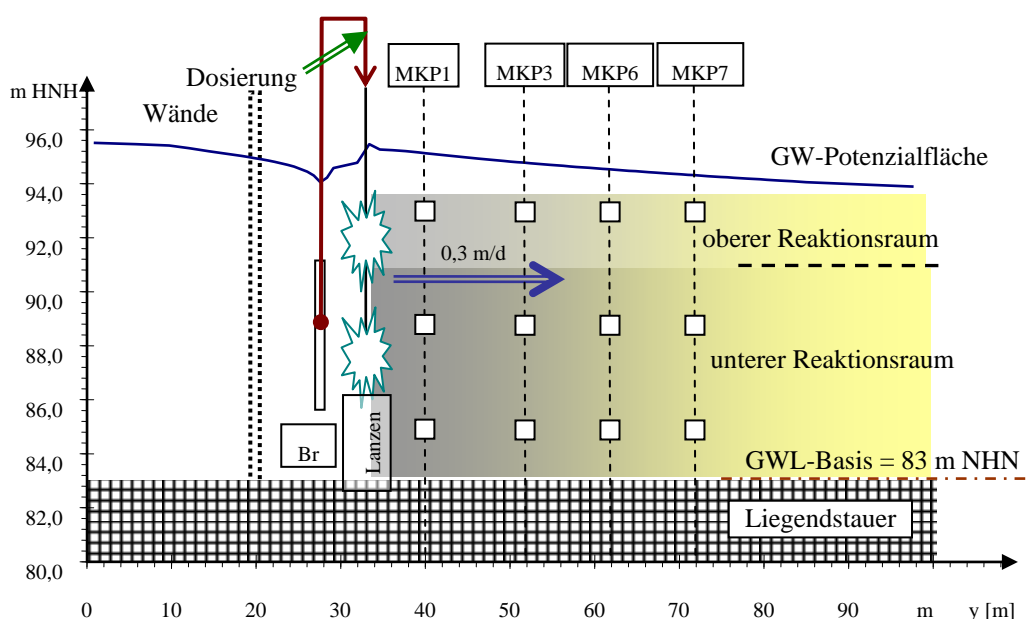


Abb. 3: Längsschnitt durch den Reaktionsraum entlang des Fließweges des Grundwassers

Im Abstrombereich bildete sich innerhalb von neun Monaten Betriebsdauer ein sulfatreduzierender Untergrundreaktor aus. Dieser wird über vier Grundwassermessstellen in jeweils drei Tiefenstufen erfasst (Abb. 3).

4 Ergebnisse des laufenden Versuchsbetriebes

Die Versuchszeit wird in Versuchstagen ab dem Beginn der Substratzugabe (6.11.2009), gemessen. Nach mehr als halbjährigem Betrieb wurde das zudosierte Substrat bereits auf den ersten 10 m Fließweg vollständig umgesetzt. Zur Unterstützung der Einarbeitung wurde mehr Substrat zugegeben als für die Eisensulfidfällung erforderlich war.

Tab. 1: Grundwasserbeschaffenheit im Anlagenzulauf bis November 2009 nach GAST et al. (2009) und Reaktionsmaxima im unteren Reaktionsraum bis 27.04.2010.

Parameter		Zulauf	MKP 1	MKP 3	MKP 6	MKP 7
Fließweg y	m		7	19	29	39
pH	1	4,9	6,2	5,5	5,6	5,5
NP	mmol/L	- 10	+ 7	+ 0,5	+ 0,1	0
Fe	mg/L	290	1	50	42	41
SO ₄	mg/L	1100	< 100	150	< 100	< 100
Sulfid-S	mg/L	< 0,1	86	20	10	8

Anfang Dezember 2009, nach ca. 400 Versuchstagen, sank die Eisenkonzentration im ersten Abstrompegel (MKP1) auf unter 10 mg/L (0,17mmol/L) bei gleichzeitigem Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration. Die Acidität, als Neutralisationspotenzial NP angegeben, wurde dabei von -10 mmol/L in den puffernden Bereich bis +5 mmol/L angehoben, während Sulfat von 1000 mg/L bis unter 100 mg/L reduziert wurde. In Abb. 4 sind die Verläufe der Eisenkonzentrationen an den Mehrkanalpegeln (MKP) für die Fließstrecken von 7 m (MKP1), 19 m (MKP3) und 39 m (MKP7) dargestellt. Die Infiltrationsphasen sind darin als Balken unter der Zeitachse dargestellt.

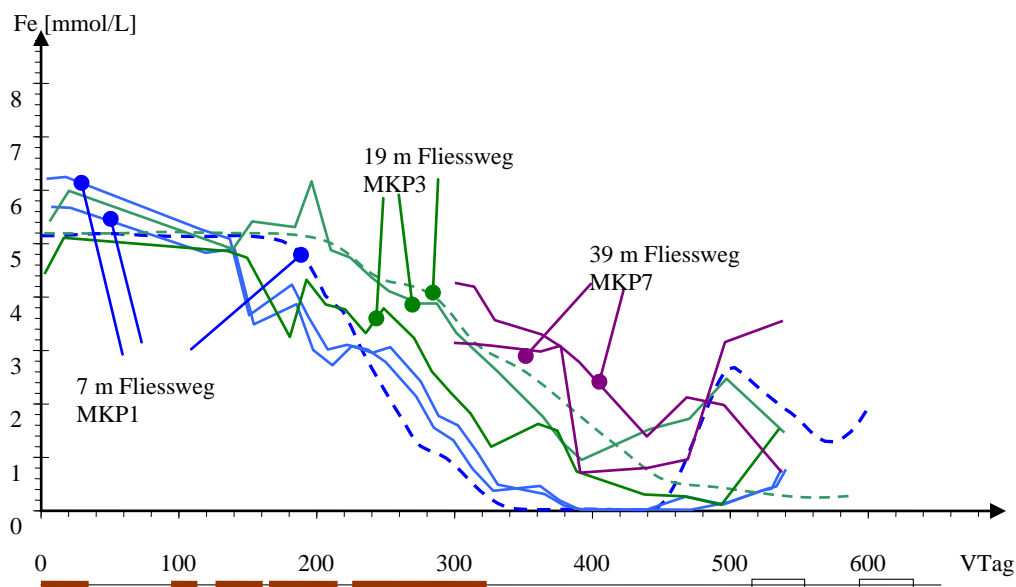


Abb. 4: Konzentrationsverläufe des Eisens nach 7 m, 19 m und 39 m Fließweg

Bei Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten um 0,3 m/d dehnt sich die sulfatreduzierende Zone langsam in Fließrichtung aus. Abb. 5 zeigt zwei in die Schnittebene von Abb. 3 projizierte Isoliniendarstellungen des Neutralisationspotenzials. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Darstel-

lungen aus nur jeweils 18 Punkten (3 im Zustrom, Brunnen mit 2 Lanzen und 12 in der Abstromfahne) konstruiert werden konnten.

Durch die stöchiometrische Überdosierung von Substrat wurde das Neutralisationspotenzial in den puffernden Bereich angehoben. Mangels gelöstem Eisen stiegen die Sulfidschwefelkonzentrationen stark an (Tab. 1). Während des Abströmens nivellierten sich die durch die periodischen Substratzugaben bedingten Konzentrationsunterschiede. Das erkennbare heterogene Fließverhalten innerhalb der gekippten Sedimente unterstützt diese Prozesse.

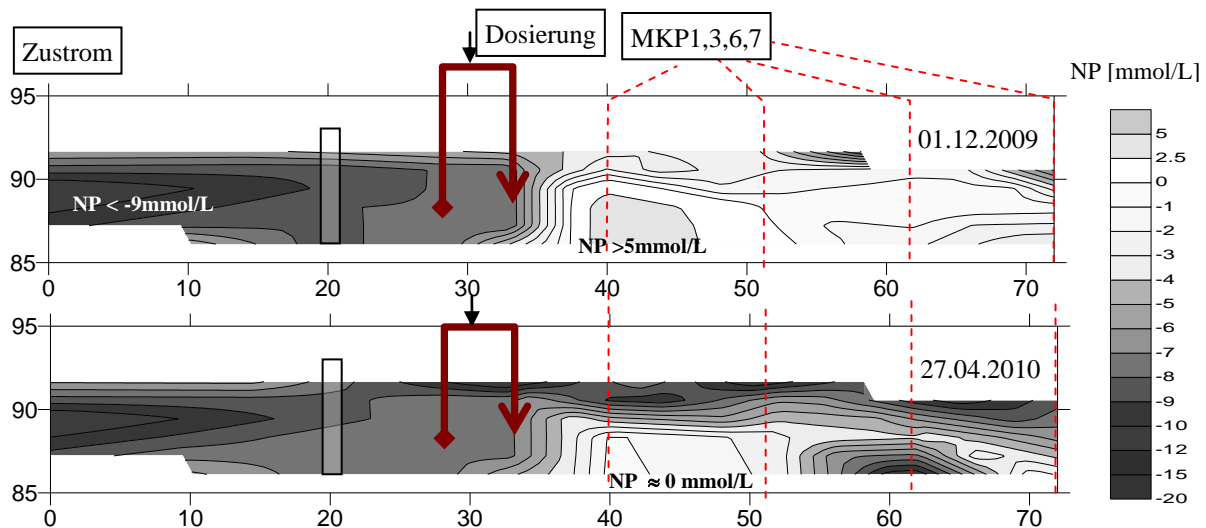


Abb. 5: Isoliniendarstellungen des Neutralisationspotenzials in der Schnittebene von Abb. 3

In der verbleibenden Versuchszeit bis zum Jahresende werden die Substratzugaben, der Beschaffenheitsentwicklung entsprechend optimiert, d.h. so weit wie möglich verringert (Regelbetrieb).

Die im Untergrund ablaufenden Sanierungsreaktionen lassen sich durch geochemische Modellierung (PhreeqC, SCHÖPKE 2010) über ein Fließstreckenmodell nachvollziehen und der Betriebsablauf damit optimieren. Die für 7 m und 19 m nach Anpassung an die Versuchsdaten berechneten Konzentrationsverläufe des Eisens sind in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnet.

5 Folgerungen

Durch Zugabe von leichtabbaubaren organischen Substraten, wie Methanol oder Glycerin in den Kippengrundwasserstrom lassen sich nach mehrmonatiger Einarbeitungszeit sulfatreduzierende Prozesse im Grundwasserleiter auslösen. Die Neutralisationswirkung wird durch die Konzentration gelösten Eisens begrenzt. Bei Überdosierung entsteht unerwünschter Sulfidschwefel. Durch intermittierende Betriebsweise lassen sich räumlich und zeitlich heterogene Reaktionsabläufe auf der anschließenden Fließstrecke weitgehend ausgleichen.

Bei der Übertragung der biochemischen Ergebnisse auf günstigere Standorte ist die Ausbildung eines größeren Reaktionsraumes zu erwarten. Abschließende Ergebnisse zum Verfahren werden jedoch erst nach der Auswertung aller Untersuchungen Ende 2010 vorliegen.

6 Danksagung

Die Autoren danken der LMBV mbH für die Finanzierung, sowie der Sanierungsgesellschaft in der Niederlausitz mbH und der Werner Wils - Düsensauginfiltration GmbH für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung.

7 Literaturhinweise

KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundsäuerung von Kippengrundwässern; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.11

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

GAST, M.; SCHÖPKE, R.; WALKO, M. (2009): Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung - 3. Zwischenbericht 2009- vom 18.11.2009; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. für LMBV -unveröffentlicht-

PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2) - A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS; Water-Resources Investigations Report 99-4259

SCHÖPKE, R. (2010): Hydrogeochemische Modellierung einer Untergrundsulfatreduktion am Skadodamm; Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, Heft 16

Übertragung eines Verfahrens zur Sulfat- und Eisenabreinigung auf bergbaubeeinflusste Grundwässer

Stephan Wagner & Felix Bilek

Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden, Meraner Str. 10, 01217 Dresden, swagner@gfi-dresden.de

In einem Technikumsversuch wurde ein an Grundwasserbedingungen (Anoxie; $T=10^{\circ}\text{C}$) adaptiertes Behandlungskonzept zur Abscheidung von Sulfat und Eisen im Dauerversuch getestet. Das Verfahrenskonzept umfasst drei Prozessstufen. 1. Eisenelimination, 2. biologische Sulfatreduktion und 3. Sulfidelimination. Die Sulfatkonzentration konnte bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von ca. 65 h im gesamten Reaktor von bis zu 27.9 mM auf 4.7 mM im Ablauf verringert werden. Die nach 3 Jahren erreichte volumetrische Sulfatumsatzrate lag bei ca. $0.35 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($T=12^{\circ}\text{C}$) und wird durch den Biomassegehalt im Reaktor limitiert. Der pH-Wert im Reaktor kann bei einem CO_2 -Anteil von 15-Vol% im Gaszustrom auf ein für die Sulfatreduktion optimalen Bereich (7 bis 7.5) eingestellt werden. Die Eisenelimination erfolgt vollständig. Mit dem Technikumsversuch konnte gezeigt werden, dass dieses adaptierte Verfahren zur Reinigung bergbaubeeinflusster Grundwässer sehr gut anwendbar ist.

A treatment technology for the elimination of sulphate and iron loads from mining impacted groundwaters was evaluated in a long term bench scale test. The treatment concept consists of three process steps. 1. Iron elimination; 2. biological sulphate reduction and 3. sulphide elimination. A reactor was run under groundwater typical conditions (temperature 10°C). The hydraulic residence time was approximately 65 h and the sulphate concentration was decreased from 27.9 mM to about 4.7 mM. After 3 years of operation the volumetric sulphate turnover rate was $0.35 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. It is limited by biomass content in the reactor. pH adjustment between 7 and 7.5 was done by CO_2 partial pressure of approximately 15Vol-% in the gas inflow to optimize the conditions for microbiology. Iron was completely eliminated. The bench scale test showed that the adapted treatment technology might be applied to mining impacted groundwaters.

1 Einführung

Kosteneffektive Behandlungsmethoden zur Verringerung der Sulfatgehalte befinden sich noch in der Entwicklung. Eine Möglichkeit zur Minderung der Sulfatkonzentrationen stellt die biologische Sulfatreduktion dar (z.B. COLLERAN et al. 1995). Als Elektronendonator werden dazu häufig organische Substrate eingesetzt (z.B. JONG & PARRY 2003). Eine Alternative kann die Nutzung von Wasserstoff sein (LIAMLEAM, W. & ANNACHATRE 2007). Diese wurde bereits in einigen Literaturquellen beschrieben (FOUCHER et al. 2001; VAN HOUTEN et al. 1994; HERRERA et al. 1997).

Es existieren Verfahrensansätze für UASB-Reaktoren (ALPHENAAR et al. 1993; GONCALVES et al. 2005) oder Membranreaktoren (FEDOROVICH et al. 2000) für den Einsatz von Wasserstoff. Festbettreaktoren mit kontinuierlicher Begasung wurde bisher nur wenig untersucht.

Die Umsatzrate im Reaktor wird u.a. von der Substratversorgung und dem Biomassegehalt im Reaktor bestimmt. Wird ein gasförmiger Elektronendonator (H_2) verwendet, ist die Substratversorgung von der Stoffübertragung aus der Gasphase in die wässrige Phase abhängig (FOUCHER et al. 2001). Unter Temperaturbedingungen, wie sie im Grundwasser vorliegen ($10\text{-}12^{\circ}\text{C}$), sind die Wachstumsraten der Mikroorganismen gegenüber mesophilen Bedingungen ($30\text{ bis }35^{\circ}\text{C}$) stark verringert, so dass die Biomasseakkumulation von zentraler Bedeutung für die Stabilität der Umsatzrate ist (SAHINKAYA 2009).

In BILEK et al. (2008) wird ein Verfahren zur Elimination von Sulfat und Eisen(II) aus bergbaubeeinflussten Grundwässern im technischen Reaktor vorgestellt. Dieses Verfahren wurde im Technikumsmaßstab getestet. Ziel war es dessen Anwendbarkeit im Dauerversuch nachzuweisen sowie Ansätze zur Optimierung des Verfahrens zu identifizieren.

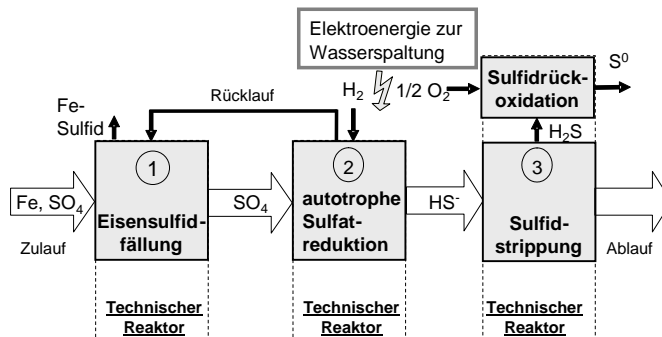


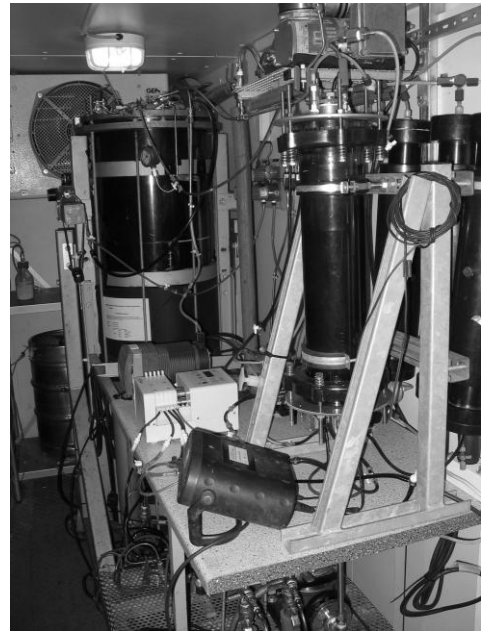
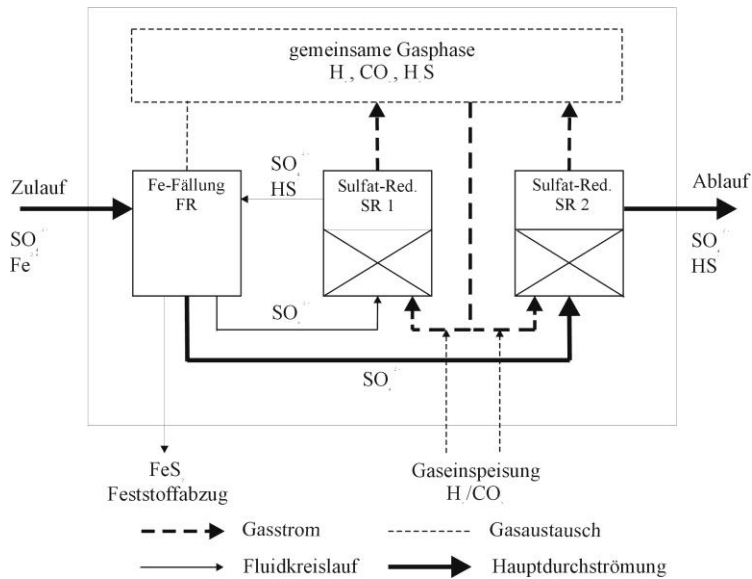
Abb. 1 Prozessschema

2 Methoden

2.1 Aufbau des Technikumversuches

Der technische Reaktor, der für die Untersuchungen genutzt wurde, umfasst die drei in Abbildung 1 dargestellten Prozessstufen *Eisensulfidabscheidung*, *Sulfatreduktion* und *Sulfidstrippung mit Rückoxidation*. Die hier dokumentierten Untersuchungen beziehen sich auf die Prozessstufen 1 und 2. Deren technische Ausführung ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. In der ersten Behandlungsstufe (**Reaktor 1; FR**) werden Eisensulfide mit einem Rückstrom von sulfidhaltigem Wassers aus der zweiten Behandlungsstufe in der die Sulfatreduktion erfolgt, gefällt wodurch Fe vollständig abgeschieden werden kann.

In **Reaktor 2 (SR1 und SR2)** erfolgt die Sulfatreduktion. Beide Teil-Reaktoren wurden als Festbettreaktor konstruiert. Blähton (2-4 mm) wurde als Aufwuchskörper für die Biomasse verwendet. Für die Sulfatreduktion wird Wasserstoff als Elektronendonator eingesetzt, der über einen kontinuierlichen Gaskreislauf druckgesteuert zugespeist wird. Der pH-Wert wird durch den CO₂-Partialdruck im Reaktor gesteuert. Der Unterschied zwischen Reaktor SR1 und SR2 besteht darin, dass der Anteil an Eisensulfidschlammpartikeln in Reaktor SR2 sehr gering ist. Durch die Verbindung zwischen den Reaktoren 1 und SR1 wird dagegen ein geringer Anteil der gefällten Eisensulfide in den biologisch aktiven Reaktor SR1 verschleppt. Tab. 1 fasst die wesentlichen geometrischen Daten und Betriebsdaten der Reaktoren zusammen.



a)

b)

Abb. 1 Behandlungsschema

Für die Versuche wurde ein natürliches anoxisches bergbaubeeinflusstes Grundwasser verwendet. Es wies die typischen hohen Sulfat- (15 bis 30 mM) und Eisen(II)konzentrationen (3 bis 7 mM) solcher Wässer auf. Das Grundwasser wurde zusätzlich mit den Nährstoffen Ammonium (als NH₄Cl) und Phosphat (als KH₂PO₄) angereichert, um einem Nährstoffmangel für das Biomassewachstum zu begegnen.

Tab. 1 Reaktorgeometrie und Versuchsparameter

Parameter			
Gesamtvolumen	[L]	190	
Flüssigkeitsvolumen je Teilreaktoren	[L]	45	(40)
Volumen Aufwuchskörper je Teilreaktor	[L]	35	(43)
Volumen Gasphase	[L]	25	
Druck (absolut)	[bar]	1,4	
Temperatur	[°C]	10-12	
NH ₄ ⁺	[mM]	0,9	
PO ₄ ³⁻	[mM]	0,3	
Volumenstrom Zulauf	[L/h]	2,0-2,2	

2.2 Versuchsdurchführung

Folgende Aspekte der Reaktor-Betriebsführung wurden schwerpunktmäßig untersucht:

1. Zeitliche und prozessbezogene Entwicklung der Wasserbeschaffenheitsänderung und des Sulfatumsatzes
2. Herausbildung der Gelöstgaskonzentrationen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase im stationären Fließgleichgewicht. Hierzu wurden die Drücke der Gasphase gegenüber dem Standard-Betriebsdruck (Tab. 1) variiert

3. Entwicklung des Nährstoffverbrauches sowie der Biomassebildung. Hierzu wurden die Ammonium-Konzentrationen im Zulauf gegenüber der Standard-Zugabekonzentration zwischen 0.1 und 1.7 mM variiert (Tab. 1)
 4. Biomasseverteilung und Biomassebildung im Reaktor. Es wurde hierzu die Biomassebildung aus der Nährstoffbilanz abgeschätzt und Feststoffuntersuchungen zum organischen Kohlenstoffgehalt durchgeführt.
1. Die Wasserbeschaffenheit wurde im Zulauf und im Ablauf ermittelt. Auf Basis der gemessenen Konzentrationen und des Wasservolumenstroms konnten die Stoffumsatzrate für den Stoff i unter der Annahme von Fließgleichgewichtsbedingungen berechnet werden (Gleichung 1).

$$r_i = \frac{C_{i, \text{Zulauf}} - C_{i, \text{Ablauf}}}{t_R} \quad \text{mit} \quad t_R = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{Q_{\text{Zulauf}}} \quad (1)$$

2. Die Gelöstgaskonzentrationen wurden durch analytische Bestimmung der Gaskonzentrationen in Head-Space-Vials mittels GC-FID bestimmt. Mit dieser Konzentration wurde über das Henry'sche Gesetz die Gelöstgaskonzentration berechnet. Ziel war es, zu ermitteln, in wieweit sich für die einzelnen relevanten Gase Gleichgewichte zwischen Gas- und Wasserphase einstellen.

3. Die Nährstoffkonzentrationen von Ammonium und Phosphat wurde im Zulauf variiert und im Ablauf des Reaktors analytisch bestimmt. So sollte eine optimale Nährstoffkonzentration ermittelt werden.

4. Außerdem erfolgte eine Schätzung der Biomassebildung und -verteilung. Der Biomasseaustrag setzt sich zusammen aus der im FeS-Schlamm gebundenen Biomasse und der in der Suspension vorhandenen Biomasse. Nach HOOVER & PORGES (1952) liegt die mittlere elementare Zusammensetzung der Biomasse bei einem molaren Verhältnis von C:H:N:O=5:7:1:2. So wurde die gebildete Biomasse über den N-Verbrauch abgeschätzt. Außerdem wurde der organische Kohlenstoffgehalt der Feststoffe im Reaktor bestimmt.

3 Ergebnisse

3.1 Untersuchungsschwerpunkt 1 - Wasserbeschaffenheit, Sulfatumsatz

Die Änderung der Wasserbeschaffenheit wurde während des über 3,5 Jahre geführten Langzeitversuchs regelmäßig überwacht. Während der Wasserbehandlung stieg der pH-Wert von ca. 4.0 auf 7.8. Die Sulfatkonzentration konnte von 27.7 auf 4.6 mM gesenkt werden (Abb. 2). Der Fe(II)-Gehalt wurde vollständig eliminiert. Des Weiteren sank die Mn-Konzentration von ca. 0.2 mM auf 0.03 mM ab. Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs stieg von 0.5 auf 7.9 mM an. Die Calcium-Konzentration verringerte sich um ca. 1.4 mmol/L von 6.6 auf 5.2 mmol/L.

Tab. 2: Wasserbeschaffenheit in Zulauf und im Ablauf des Reaktors, Versuch 1

<i>Parameter</i>	<i>Dimension</i>	<i>Zulauf</i>	<i>Ablauf</i>
pH	-	4.0±0.6	7.8±0.6
Eh	mV	261±177	-155±34
T	°C	15.8±5.6	15.7±5.0
eLF	mS/cm	3.4	3.0±0.2
Ca	mM	6.6±0.7	5.2±2.6
Fe(II)	mM	5.5±1.2	<0.05
Fe(ges.)	mM	5.5±0.9	0.004±0.003
Mn	mM	0.2±0.02	0.03±0.03
SO ₄ ²⁻	mM	27.7±2.4	4.6±4.0
S ²⁻	mM	n.b.	10.5±5.9
TIC	mM	1.3±0.2	13.9±7.9
DOC	mM	0.5±0.4	7.9±8.8
Alkalinität	mM (meq/L)	-0.2	22.0

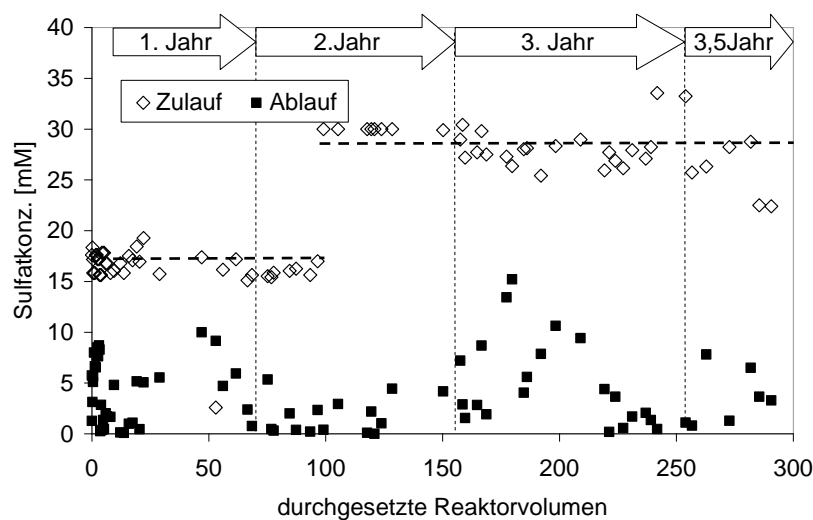


Abb. 2 Sulfatkonzentration im Zu- und Ablauf

Die Sulfatumsatzrate, r_{SO_4} stieg innerhalb der ersten 1,5-Jahre Dauerbetrieb auf $0,3 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Porenvol.}} \cdot \text{h})$ an (Abb. 3). Auf diesem Niveau blieb die Rate verhältnismäßig stabil. Durch die Vergrößerung der besiedelbaren Fläche (Erhöhung des Festbettvolumens um 50% von 56 auf 86 L) erfolgte dann eine Erhöhung auf die maximal bestimmte Sulfatumsatzrate von $0,58 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Porenvol.}} \cdot \text{h})$. Bezogen auf den Biomassegehalt im Reaktor entspricht das einem spezifischen Stoffumsatz von $0,85 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$. Der Anstieg erfolgte innerhalb von 2 Monaten nach Erhöhung des Festbettvolumens. Der anschließende Rückgang der Umsatzraten (Abb. 3) auf $0,3 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Porenvol.}} \cdot \text{h})$ war nicht auf eine Verringerung der Biomasse im Reaktor oder eine Substratlimitation von H_2 oder Sulfat, sondern wahrscheinlich auf eine Erhöhung des pH-Wertniveaus von ca. 7,5 auf $> 8,0$ zurückzuführen.

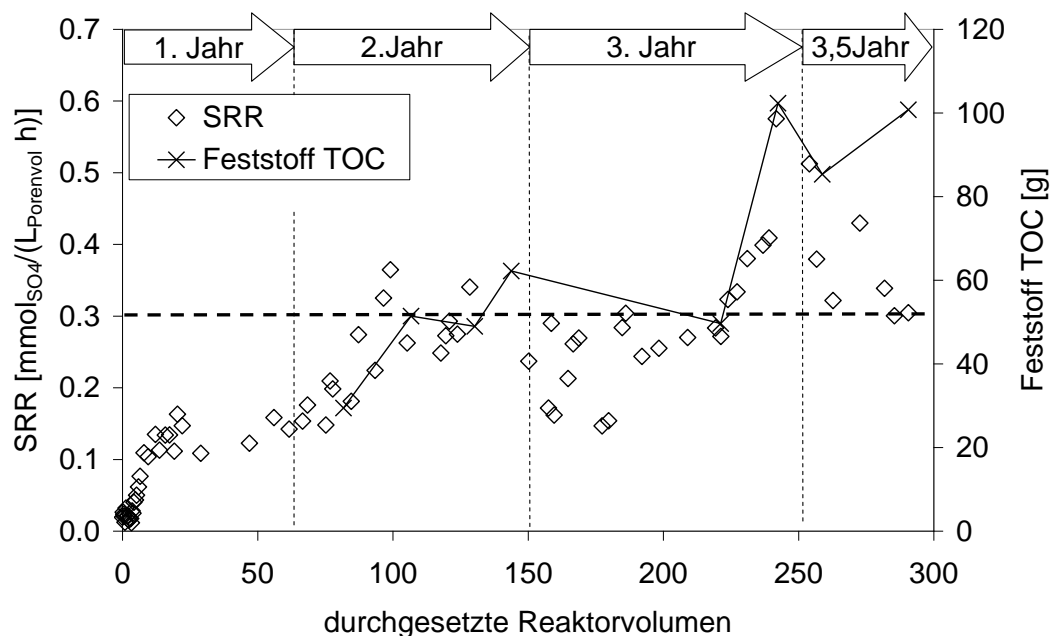


Abb. 3 Entwicklung des Sulfatumsatzes und der Biomasse im Reaktor

3.2 Untersuchungsschwerpunkt 2 - Gaspartialdrücke

Die Versorgung der Mikroorganismen mit Wasserstoff ist für die Umsatzrate von entscheidender Bedeutung. Wasserstoff befindet sich in der Gasphase. Diese wird kontinuierlich im Kreislauf durch das Festbett gepumpt. Es wird erwartet, dass das Gas den Porenraum des Festbettes durchströmt und sich die Komponenten der Gasblase entsprechend ihres thermodynamischen Gleichgewichtszustandes in die Wasserphase einlösen. Gleichzeitig kann auch ein Ausgasen von gelösten Gasen in die Gasblase stattfinden. Da das Verhältnis zwischen Gasstrom und Wasserstrom zwischen 30 und 100 liegt und der Gasanteil im Festbett (0.3 bis 0.4 L) bei einem minimalen Gasvolumenstrom von 67 L/h innerhalb von ca. 20 Sekunden ausgetauscht wurde, wurden homogenen Bedingungen in der Gasphase angenommen. Es konnte optisch beobachtet werden, dass einzelne Gasblasen längerfristig im Festbett zurückgehalten werden und dann dort als temporäre Gasspeicher wirken. Eine volumetrische Quantifizierung dieses Phänomens und seiner Bedeutung für den Gastransfer in die aquatische Phase erfolgte nicht.

Die Zusammensetzung der Gasphase wurde stichprobenartig untersucht. Dabei wurden die in Tab. 3 aufgelisteten mittleren Gasvolumenanteile ermittelt. Unter optimalen Bedingungen stellen sich zwischen der Gas- und der Wasserphase Gleichgewichtsbedingungen ein. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Konzentration von im Wasser gelösten Gasen gemessen. Die in der Wasserphase gemessene Wasserstoffkonzentration lag z.B. jedoch generell unterhalb der erwarteten Gleichgewichtskonzentration (Abb. 4 a). Die Messdaten lassen außerdem keinen klaren Zusammenhang zwischen H_2 -Partialdruck und der Gelöstgaskonzentration feststellen. Es wird vermutet, dass sich im Porenraum kein thermodynamisches Gleichgewicht für schwerlösliche Gase wie bspw. Wasserstoff einstellt.

Tab. 3: Mittlere Gasphasenzusammensetzung

Komponente, i	p_i [mbar]
H_2	572
CO_2	10
CH_4	233
H_2S	47
N_2	370

Die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs im Wasser entsprach dagegen nahezu der Gleichgewichtskonzentration des gut löslichen CO_2 (Abb. 4 b). Dies galt auch für das bei pH-Werten über 7.0 ebenfalls gut wasserlösliche H_2S . Es wird deshalb geschlossen, dass für gut lösliche Gase die Konzentration im Wasser in Systemen wie dem untersuchten Reaktor sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht liegt.

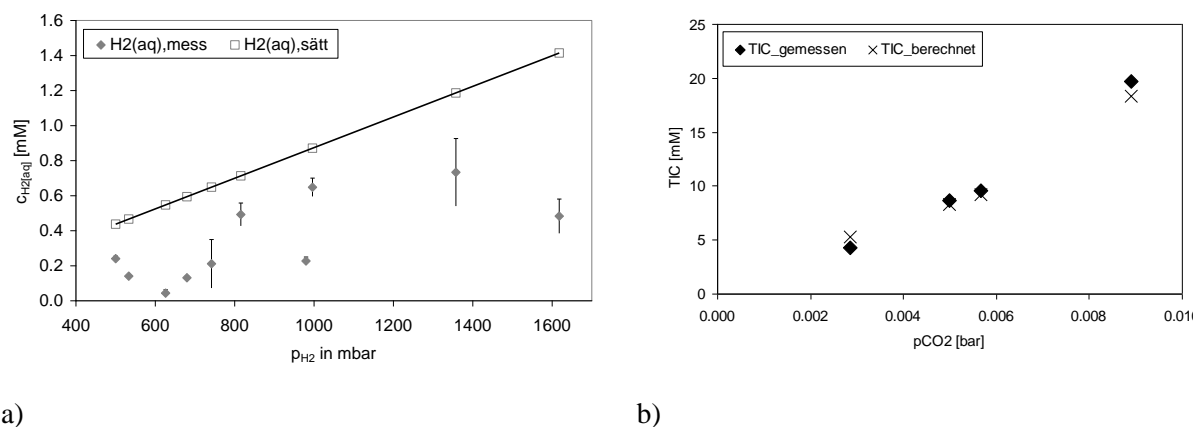


Abb. 4 Wasserstoffkonzentration in der wässrigen Phase ($H_2(aq),_{mess}$) und berechnete Gleichgewichtskonzentration ($H_2(aq),_{sätt}$)

Andererseits wurde eine Zunahme der H_2 -Konzentration mit zunehmendem Gasvolumenstrom im Festbettreaktor beobachtet. Der H_2 -Stoffstrom, der das Festbett durchströmte, lag zwischen 2100 und 6200 mmol/h und war deshalb nicht limitierend für die H_2 -Konzentration in der wässrigen Phase. Es wird daher vermutet, dass mit zunehmendem Gasvolumenstrom die Turbulenz im Porenraum zunimmt und dadurch der Stoffübergang von der Gas- in die aquatische Phase und auch der advective Transport der aquatischen Spezies intensiviert werden.

3.3 Untersuchungsschwerpunkt 3 - Nährstoffumsatz

Dem Zulauf des Technikumsversuches wurden Ammonium und Phosphat als Nährstoffe zudosiert. Bei einer optimalen Nährstoffdosierung war die Zulaufkonzentration so einzustellen, dass die Differenz zwischen Zu- und Ablaufkonzentration maximal war, wobei der Ablaufkonzentration möglichst gering sein sollte. Als Messparameter wurde neben der Ammoniumkonzentration auch die gelöste Gesamtstickstoffkonzentration (TN) analytisch bestimmt. Die Abnahme der Stickstoffkonzentration fand hauptsächlich in den biologisch aktiven Teilreaktoren SR1 und SR2 statt. Die Differenz der TN-Konzentration zwischen Zu- und Ablauf war unabhängig von der Zulaufkonzentration und lag bei ca. 0.49 mM (Tab. 4; Mittelwert letzte Spalte). Das entspricht einem N-Verbrauch von ca. 1.1 mmol/h bzw. von ca. 0.025 mmol_N/mmol_{Sulfat}.

Tab. 4: Gesamtstickstoffkonzentration (gelöst, TN) in den Teilreaktoren

Zulauf	FeS-Fällung	Bioreaktor 1	Bioreaktor 2	Ablauf	ΔTN
<i>TN [mM]</i>	<i>Gesamtstickstoff, gelöst, TN [mM]</i>				
0.09	0.04	0.02	0.02	0.02	0.07
0.56	0.57	0.07	0.04	0.04	0.52
0.59	0.27	0.33	0.22	0.19	0.41
1.22	0.72	0.64	0.62	0.62	0.59
1.66	1.43	1.36	1.18	1.21	0.45

3.4 Untersuchungsschwerpunkt 4 - Biomassebildung

Die Biomasse im Reaktor verteilt sich auf die Biomassepools:

- Oberflächen der Aufwuchskörper (inkl. Reaktorwandung),
- Gebunden am FeS-Schlamm und
- in Suspension vorliegend.

Für einen Zeitraum von 2.5 Monaten wurden die Anteile der Biomasse (aus gedrückt als C_{org}) in Suspension, am Aufwuchskörper und am FeS-Schlamm abgeschätzt (Abb. 5). Innerhalb des Versuchszeitraumes wurde insgesamt 22 g_{Corg} an der Oberfläche der Aufwuchskörper akkumuliert. Über die Suspension wurde kontinuierlich ein konstanter C_{org} -Massenstrom ausgetragen. Die im FeS-Schlamm gebundene Masse organischen Kohlenstoffs lag nach 2.5 Monaten bei ca. 10 g_{Corg}. Der größte Massenanteil liegt demnach auf der Oberfläche der Aufwuchskörper vor. Der in Suspension vorliegende Anteil ist gering und wird mit ca. 3% abgeschätzt.

Eine Aussage über den Verbleib der gebildeten Biomasse kann anhand der in Abb. 5 b) abgeschätzten Bildungsraten (Ertragskoeffizienten) für die drei Biomassepools erfolgen. Von der gebildeten Biomasse werden ca. 60% aus dem Reaktor über die wässrige Phase und den darin suspendierten FeS-Schlamm ausgetragen. Zu ca. 24% erfolgt der Austrag über den als Feststoff ausgeschleusten FeS-Schlamm. Ca. 0.32 mg_C/mmol_S (40%) verbleiben im Reaktor. Insgesamt werden damit 0.78 mg_C/mmol_S produziert.

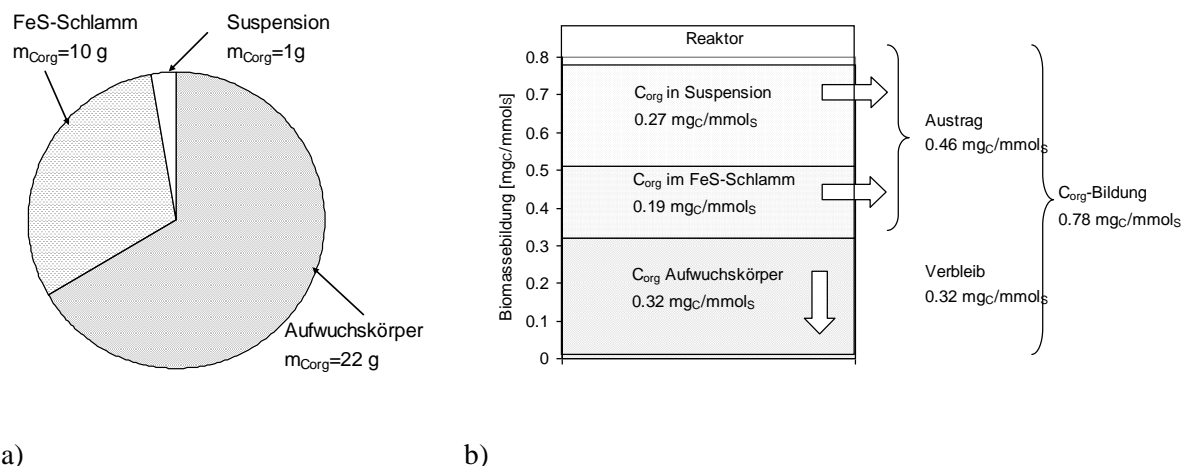


Abb. 5 a) Verteilung der Biomasse im Reaktor nach 2.5 Monaten kontinuierlichem Betrieb; b) Bilanzdaten

Der im Reaktor umgesetzte Stickstoff wird vorrangig zum Aufbau und Erhalt von Biomasse eingesetzt. Über den Stickstoffverbrauch wurde so das Biomassewachstum abgeschätzt (Zeitraum von 2.5 Monaten). Der mittlere Stickstoffumsatz in diesem Zeitraum lag bei ca. $0.59 \text{ mmol}_\text{N}/\text{L}$ (bzw. $0.89 \text{ mmol}_\text{N}/\text{h}$ mit $Q = 1.5 \text{ L/h}$). Das entspricht bei einem mittleren Sulfatumsatz von $0.3 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{h})$ einer Bildungsrate organischen Kohlenstoffs von $1.4 \text{ mg}_{\text{Corg}}/\text{mmol}_{\text{SO}_4}$. Die Berechnung der Biomassebildung über den C_{org} -Gehalt des Feststoffs- und der Suspension zeigt, dass dieser um den Faktor 2 geringer ist als der über die Stickstoffbilanz ermittelte Wert.

4 Zusammenfassung

- Mit dem im Technikumsmaßstab durchgeführten Dauerversuch zur Sulfatreduktion und Eisensulfidfällung konnte gezeigt werden, dass die vollständige Eisenabscheidung und die Verringerung der Sulfatkonzentration von 27.9 mM auf 4.7 mM mit einer mittleren Sulfatumsatzrate von $0.3 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ und einer maximalen Sulfatumsatzrate von $0.58 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ erfolgt.
- Gut wasserlösliche Gase wie CO_2 und H_2S stehen mit der wässrigen Phase im Gleichgewicht. Die Gelöstkonzentrationen von Wasserstoff, einem schlecht löslichen Gas, erreichen die Gleichgewichtskonzentrationen dagegen auch bei intensiver Begasung nicht.
- Die Ammoniumkonzentration im Zulauf sollte unter den gegenwärtigen Versuchsbedingungen ca. 0.5 mM betragen. (bzw. bezogen auf die umgesetzte Sulfatmenge $0.025 \text{ mol}_\text{N}/\text{mol}_{\text{SO}_4}$).
- Im Reaktor gibt es drei Biomassepools: Oberfläche der Aufwuchskörper, FeS-Schlamm und die wässrige Phase. Der Hauptanteil der Biomasse befindet sich auf der Oberfläche der Aufwuchskörper.
- Ca. 60% der gebildeten Biomasse werden über den FeS-Schlamm und über die wässrige Phase (geringe Biomassekonzentration aber hoher Volumenstrom) ausgetragen.
- Ein anteiliger Rückhalt des FeS-Schlammes kann ggf. zur Erhöhung der Biomassakkumulation beitragen. Negative Effekte auf die hydraulischen Bedingungen (Verblockung) wurden bei geringen FeS-Schlamm-Massenanteilen von 5Ma% im Sulfatreduktionsreaktor bisher nicht beobachtet.

5 Literatur

ALPHENAAR, P.A.; VISSER, A. L. G. (1993) The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with high sulphate content *Bioresource Technology*, 43, S. 249-258

- BILEK, F.; WAGNER, S.; SCHARSCHMIDT, T. (2008): Bench Scale Reactor to Test In-situ Remediation of Mining Influenced Groundwaters by Autotrophic Sulphate Reduction and Sulphide Stripping. – In: Rapantova, N. & Hrkál, Z.: Mine Water and the Environment. – Paper #180; Ostrava (VSB – Technical University of Ostrava).
- COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. (1995) Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek* Vol 67, 29-46
- FEDOROVICH, V.; GREBEN, M. (2000) Use of hydrophobic membranes to supply hydrogen to sulphate reducing bioreactors. *Biodegradation*, 11, S. 295-303
- FOUCHER, S.; BATTAGLIA-BRUNET, F. (2001) Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chem. Eng. Sci.*, 56, S. 1639-1645
- GONCALVES, M.; LEITE, S. (2005) The bioactivation procedure for increasing the sulphate-reducing bacteria in a UASB reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, S. 565-571
- HOOVER S.R.; PORGES N. (1952) Assimilation of dairy wastes by activated sludge II: The Equation of Synthesis and Rate of Oxygen Utilization. *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 24, No. 3, pp. 306-312
- JONG, T. & PARRY, D.L. (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research* Vol. 37, 3379-3389
- HOUTEN, R. T.; POL, L. (1994) Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnol Bioeng*, 1994, 44, S. 586-594
- LIAMLEAM, W. & ANNACHHATRE, A.P. (2007) Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances* DOI:10.1016/j.biotechadv.2007.05.02
- SAHINKAYA, E. (2009) Microbial sulfate reduction at low (8°C) temperature using waste sludge as a carbon and seed source *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2009**, 63, S. 245-251



Passiv biologische Behandlung von schwefelsaurem Wasser

Dr. André Gerth, Anja Hebner, Alexander Litwinenko

BioPlanta GmbH, Deutscher Platz 5, D - 04103 Leipzig, www.bioplanta-leipzig.de, E-Mail: info@bioplanta-leipzig.de

Zusammenfassung

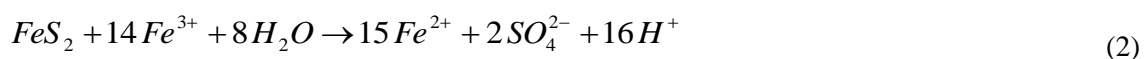
Die Behandlung von schwefelsaurem Wasser stellt Bergbauunternehmen international vor große Herausforderungen. Durch die BioPlanta wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem in biologisch aktiven Kiesfiltern die mikrobielle Desulfurikation zur Verminderung der Sulfatbelastung genutzt wird. In umfangreichen Vorarbeiten, u. a. in einem Pilotversuch mit Wasser aus dem mitteldeutschen Braunkohletagebau, konnte ein kontinuierlicher Sulfatabbau durch Bakterien (Desulfurizierer) unter anaeroben Bedingungen erreicht werden. Bei der Desulfurikation gebildeter Schwefelwasserstoff wird in einer sich anschließenden Eisengranulatdrainage als Eisensulfid und Eisendisulfid immobilisiert. Durch die Einbindung von Belüftungskaskade, Sedimentationsbecken und Kalksteindrainage ist es darüber hinaus möglich, gelöstes Eisen auszufällen und den pH-Wert des Wassers anzuheben.

Summary

The treatment of sulphate containing water is worldwide one of the major challenges for mining industries. By BioPlanta a treatment system has been developed, whereby microbial desulfurication in biologically active gravel filters is used to reduce sulphate loads. In extensive preliminary work, including a pilot test with original water from the central German lignite mining, a continuous sulphate reduction by bacteria (desulfuricants) was established under anaerobic conditions. The thereby formed hydrogen sulphide is immobilized in a subsequent drainage filter of granular iron as iron sulphide and iron disulphide. Through the integration of aeration cascade, sedimentation basin and limestone drainage, it is additionally possible to precipitate dissolved iron and to increase the pH value.

1 Ausgangssituation und Problemstellung

Bergbaubedingt fallen weltweit schwefelsaure Wasser an. Schwefelsaures Wasser bildet sich, wenn metallsulfidhaltige Minerale in Kontakt mit Wasser, Sauerstoff und/oder dreiwertigem Eisen kommen (Gleichungen 1 und 2). Metallsulfide stellen eine wichtige Gruppe von Erzen dar und treten verbreitet in pyrithaltigen Kohlen und im Abraum des Braunkohlebergbaus auf (KLAPPER 2002).



Bisher werden zur pH-Wertanhebung vor allem alkalisch wirkende Chemikalien (z.B. Kalkmilch, Soda) eingesetzt. Die Nachteile dieses Verfahrens sind der große technische Aufwand, der hohe Bedarf an Alkalisierungsmitteln und die damit verbundenen Betriebskosten. Die Verfahren der chemischen Neutralisierung bergen ein hohes Risiko der Wiederversauerung der sanierten Gewässer, wie schon in mehreren Fällen beobachtet wurde (PREUß 2004). Zudem wird durch die Zugabe von Alkalisierungsmitteln zwar der pH-Wert angehoben, aber es ist nicht möglich die Sulfatkonzentration deutlich zu senken.

Die geogen versauerten Grubenwasser des mitteldeutschen und Lausitzer Braunkohlereviere sind zu einem großen Teil durch pH-Werte im Bereich von 2 bis 3,5, hohe Sulfat- und Metallkonzentrationen, die Abwesenheit von Hydrogencarbonat und auffallend dunkle rotbraune Färbungen (aufgrund des

hohen Eisengehaltes) gekennzeichnet. Durch diese hydrochemischen Beeinträchtigungen wird die Nutzung der Gewässer für Erholung, Fischerei und als Brauchwasserreservoir stark eingeschränkt (CARMENKE 2007).

Es besteht ein dringender Bedarf an einer wirtschaftlich tragfähigen und umweltverträglichen Lösung zur Behandlung bergbaubedingt schwefelsaurer Wasser.

2 Behandlung schwefelsaurer Wasser in einem Constructed Wetland

2.1 Technologieansatz

Es wurde eine passiv biologische Wasserbehandlungstechnologie entwickelt, durch die schwefelsaures Wasser neutralisiert wird und Sulfat- und Eisenverbindungen entzogen werden. Für die Behandlung derartiger Wasser wurde eine mehrstufige Anlage konzipiert, um so die im Folgenden aufgeführten erforderlichen Behandlungsschritte und -prozesse zu erreichen:

Eisenabtrennung

Das zu behandelnde, sauerstoffarme Wasser wird über eine Belüftungskaskade geleitet. Dabei wird Sauerstoff eingetragen, wodurch das gelöste Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wird und dieses als Eisenhydroxid ausfällt. Die Sedimentation und Abtrennung der Eisenhydroxidflocken erfolgt in einem der Kaskade direkt nachgeschalteten Sedimentationsbecken.

Neutralisation

Nach der Eisenabtrennung wird mittels einer Kalksteindrainage der pH-Wert des Wassers in den neutralen Bereich angehoben. Durch die Bildung von Hydrogencarbonat wird eine Senkung der Wasserstoffionenkonzentration (siehe untere Gleichung) und damit ein Zunahme der Alkalinität erreicht.



Sulfatreduktion

In einem abgedeckten Kiesfilter wird durch anaerobe heterotrophe Bakterien, die organische Kohlenstoffverbindungen als Energiequelle nutzen, Sulfat als terminaler Elektronenakzeptor reduziert. Als Kohlenstoffquelle wird Melasse und als Stickstoffquelle Ammonium zugegeben.

Bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion wird Schwefelwasserstoff freigesetzt (vgl. nachfolgende Gleichung). Die Sulfatkonzentration wird vermindert und der pH-Wert wird erhöht.



Die erforderlichen sulfatreduzierenden Bakterien werden durch die Animpfung des Kiesfilters mit Faulschlamm eingebracht.

Sulfidausfällung

Das durch die mikrobielle Sulfatreduktion mit Schwefelwasserstoff angereicherte Wasser wird durch eine Eisengranulatdrainage geleitet. Die im Wasser enthaltenen gelösten Sulfidverbindungen verfügen über eine hohe Bindungsaffinität gegenüber Eisen und werden als Eisensulfid und Eisendisulfid gefällt (Gleichungen 5 und 6). Diese Verbindungen sind schwer löslich und werden in ungelöster Form zurückgehalten.



Die Sulfatreduktion und anschließende Fällung von Eisendisulfid bilden die Umkehrung der für die Versauerung von Grubenwässern hauptverantwortlichen Pyrit-/Markasitverwitterung.

Kohlenstoffabbau

Durch die Zugabe von Melasse in den Zulauf des Kiesfilters für die Sulfatreduktion wird der Chemische Sauerstoffbedarf des Wassers erhöht. Nach der Sulfatreduktionsstufe noch im Wasser verbliebene organische Kohlenstoffverbindungen werden in einem bepflanzten Kiesfilter abgebaut. Dies geschieht mittels Kohlenstoff und Nährstoff verbrauchender biologischer Prozesse. Dadurch wird eine Sauerstoffzehrung in der Vorflut verhindert.

2.2 Einsatz des Verfahrens im Pilotmaßstab

Durch umfangreiche Säulenversuche im Labor wurden die Verfahrensparameter für eine größer skalige Pilotanlage im Technikum ermittelt. Die Behandlung von schwefelsaurem und eisenreichem Wasser wird in den folgenden in Reihe geschalteten Behandlungsstufen realisiert: Belüftungskaskade, Sedimentationsbecken, Kalksteindrainage, Kiesfilter mit anaerobem Milieu, Eisengranulatdrainage und Kiesfilter mit aerobem Milieu.

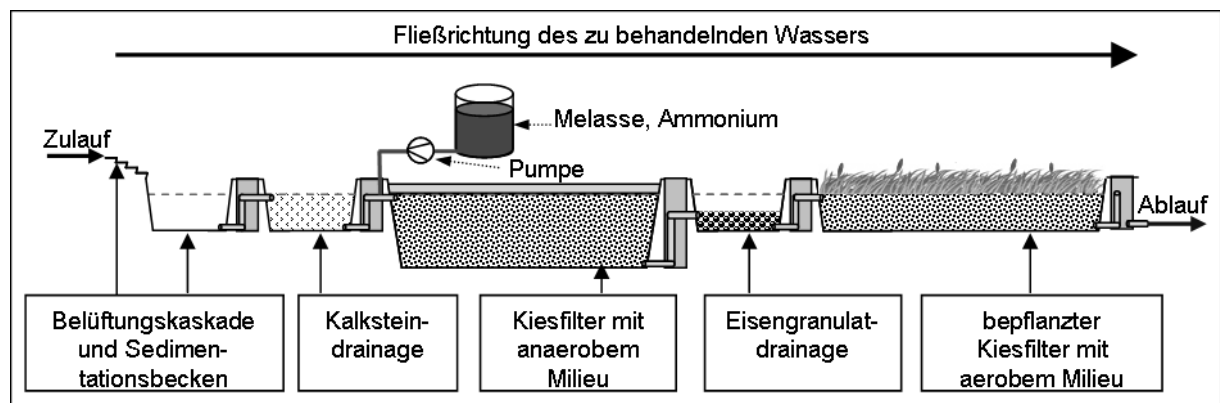


Abb. 1: Prinzipskizze der Pilotanlage

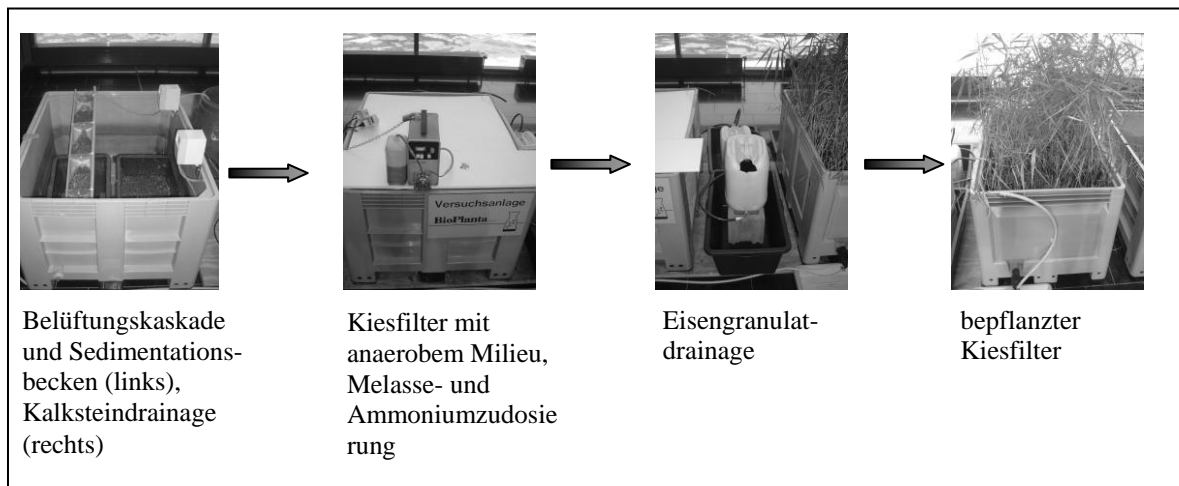
Die in Abb. 1 dargestellten Behandlungsstufen werden nacheinander horizontal von dem zu behandelnden Wasser durchströmt. Im Zulauf des Kiesfilters mit anaerobem Milieu wird proportional zum Durchsatz Melasse und Ammonium zudosiert. Innerhalb der einzelnen Stufen laufen, räumlich voneinander getrennt, die in Kapitel 2.1 näher beschriebenen Behandlungsprozesse ab.

2.3 Design, Betrieb und Monitoring der Pilotanlage

In dem Pilotversuch wurde eisen- und sulfatbelastetes Wasser (Eisengehalt: 25-54 mg/l; Sulfatgehalt: 1.020-1.220 mg/l) aus dem mitteldeutschen Braunkohlerevier behandelt. Die Wasserentnahme erfolgte aus einem offenen Kanal, der den Tagebau Vereinigtes Schleenhain (ca. 25 km südlich von Leipzig) entwässert und in das Tagebaurestloch Haselbach III mündet. Die Pilotanlage ist aus sechs miteinander gekoppelten Behandlungsstufen (Belüftungskaskade, Sedimentationsbecken, Kalksteindrainage, Kiesfilter mit anaerobem Milieu, Eisengranulatdrainage und bepflanzter Kiesfilter (siehe Abb. 2)) aufgebaut. Der Betrieb und das Monitoring der Pilotanlage erfolgten kontinuierlich über einen Zeitraum von insgesamt 6 Monaten.

Das zu behandelnde Wasser ist wie folgt zu charakterisieren:

pH	5,73–5,99
Eisen	26–54 mg/l
Sulfat	ca. 1.100 mg/l

**Abb. 2 Aufbau der Pilotanlage**

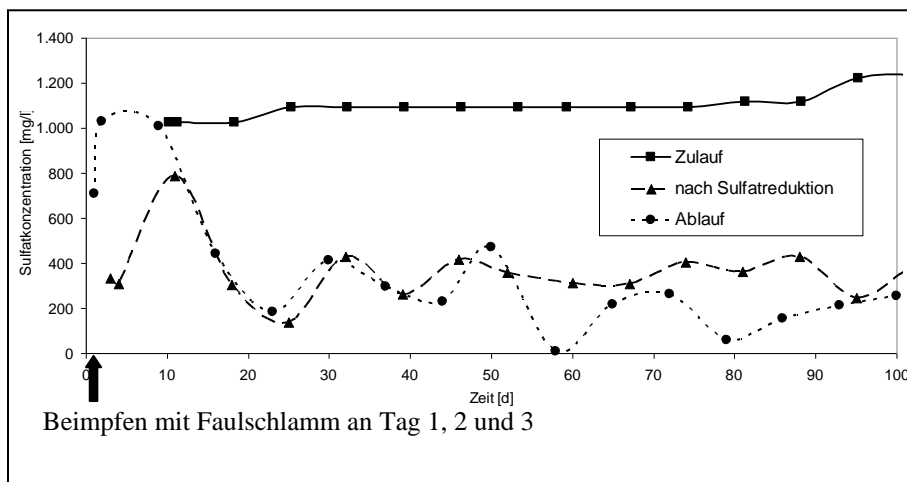
Über den gesamten Versuchszeitraum wurden die Konzentrationsverläufe des pH-Werts, des Chemischer Sauerstoffbedarfs, des Sauerstoff-, Sulfat-, Eisen- und Sulfidgehalts im Ablauf der Pilotanlage und zwischen den einzelnen Behandlungsstufen überwacht.

2.4 Auswertung des Pilotversuchs

Das Bergbauwasser wurde über eine Belüftungskaskade und anschließend durch ein Sedimentationsbecken geleitet. Durch den Eintrag von Sauerstoff in das Wasser erfolgte eine Oxidation des gelösten Eisens und damit eine Fällung und Sedimentation als Eisenhydroxid. Der Gesamteisengehalt des Wassers wurde von 25 - 54 mg/l auf 0 - 3 mg/l verringert. Einer Verblockung und Inertisierung des Kalkgesteins in der nachgeschalteten Behandlungsstufe, wurde dadurch gleichzeitig entgegen gewirkt.

Der pH-Wert des Wassers wurde durch die Passage einer Kalksteindrainage dauerhaft von kleiner 6 auf 7 - 7,5 angehoben. Durch eine hydrogeochemische Modellierung mittels PHREEQC wird belegt, dass unter den vorliegenden Milieubedingungen und Sulfatkonzentrationen keine Gipsbildung in der Kalksteindrainage eintritt. In das Modell wurden die Wasserbeschaffenheit, die Verweilzeit und das Reaktionsvolumen der Kalksteindrainage eingesetzt. Anhand der Modellierungen ergibt sich für Gips im Ablauf der Kalksteindrainage ein Sättigungsindex von -0,16.

Nach der Eisenabtrennung und pH-Werterhöhung wurde das Wasser durch einen abgedeckten Kiesfilter geleitet. Der Kiesfilter wurde bei der Inbetriebnahme mit Faulschlamm als Träger sulfatreduzierender Mikroorganismen inokuliert. In den Zulauf der Sulfatreduktionsstufe wurden Melasse und Ammonium zudosiert. Nach einer Einfahrphase von etwa 15 Tagen setzte eine signifikante Sulfatreduktion ein. Es ist gelungen, die Sulfatkonzentration von rund 1.100 mg/l im Zulauf auf unter 300 mg/l im Ablauf zu senken. Die Sulfatabbaurate lag bei ca. 140 mg/(l*d).

**Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Sulfatkonzentration**

Bei der mikrobiellen Sulfatreduktion entsteht Schwefelwasserstoff. Die Sulfidkonzentration im Ablauf der Sulfatreduktionsstufe erreichte Werte von bis zu 45 mg/l. Durch die anschließende Sulfidfällung mittels einer Eisengranulatdrainage wurde dieses vollständig immobilisiert und konnte im Ablauf der Pilotanlage nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Melassezugabe in den Zulauf der Sulfatreduktionsstufe bewirkte eine Erhöhung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) auf rund 2.000 mg/l. Bis 75 Tage nach der Inbetriebnahme war im Ablauf der Pilotanlage ein CSB von kleiner 280 mg/l zu verzeichnen. Nach 75 Tagen stellte sich ein stabiler und nahezu vollständiger Abbau des CSBs bis unterhalb der Nachweisgrenze ein.

Zur Überprüfung, ob sich die Kalksteindrainage auch für die Behandlung von Wasser mit einem pH-Wert von im Mittel 1,5 eignet, wurde ein zusätzlicher Versuch durchgeführt. In diesem wurde der pH-Wert des Bergbauwassers auf 1,5 eingestellt. Die hydraulische Verweilzeit in der Kalksteindrainage betrug 0,6 Tage. Es gelang den pH-Wert über die gesamte Versuchsdauer von 70 Tagen stabil von 1,5 auf über 6 anzuheben. Eine Verringerung der Pufferwirkung wurde nicht festgestellt.

2.5 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen des Pilotversuchs mit Wasser aus dem mitteldeutschen Braunkohlebergbau können folgende wesentliche Schlussfolgerungen getroffen werden:

- Durch die Belüftung des Wassers, Oxidation und Sedimentation des Eisens kann der Gesamteisengehalt um 95% reduziert werden.
- Der pH-Wert von stark saurem sulfatbelastetem Wasser (pH 1,5) kann mittels einer Kalksteindrainage stabil auf über 6 angehoben werden.
- Durch die mikrobielle Sulfatreduktion sind Abbaurate von bis zu 140 mg/(l*d) erreichbar.
- Bei der biologischen Sulfatreduktion gebildetes Sulfid wird durch Eisen(di-)sulfidfällung vollständig immobilisiert.

3 Ausblick

Durch die Ausnutzung passiver chemisch-physikalischer und biologischer Prozesse ist es möglich, in schwefelsaurem Wasser enthaltenes Eisen abzutrennen, den pH-Wert nachhaltig anzuheben und den Sulfatgehalt signifikant zu reduzieren. Mit dem entwickelten Verfahren ist eine wirtschaftlich tragfähige und umweltverträgliche Behandlung schwefelsaurer Wasser realisierbar.

Auf der Grundlage der Ergebnisse des Pilotversuchs wurden bereits für konkrete aktive und in der Sanierung befindliche Bergbaustandorte in Chile und Deutschland Konzepte für den Bau und Betrieb von Constructed Wetlands zur Behandlung von schwefelsaurem Wasser erarbeitet.

4 Literaturverzeichnis

- Carmienke, I. (2007): Auswirkungen der Ablaufbeschaffenheit der Seen auf die Fließgewässer - Präsentation zum Fachgespräch "Versauerung der Seen im Südraum von Leipzig"
- EPA – US Environmental Protection Agency (Hrsg.) (2000): Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook. Seattle. 129 S.
- Klapper, H. (2002): Strategien und Technologien gegen die geogene Versauerung von Bergbauwässern. In: Gewässerreport (Nr. 7) - Tagungsband zum Workshop „Biogene Alkalinitätsproduktion und Neutralisierung als ergänzende Strategie für die Restaurierung von extrem sauren Tagebauseen“. S. 19-24
- Preuß, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauseen. Dissertation. Cottbus, Brandenburgische Technische Universität.



Vom sauren Bergbausee zum Fischereigewässer mittels Inlake - Schiffstechnik

Denny Clauß¹, Dr. Günter Scholz¹, Wolfgang Rabe¹, Lucas Günther¹

¹MOVAB-D GmbH, Straße der Freundschaft 92, 02991 Lauta, E-Mail: info@movab-d.de

Im Rahmen eines Pilotprojektes sollte aus dem seit Jahren sauren, ca. 30 ha umfassenden Restloch (RL) 122 Tröbitz, ein Fischereigewässer entstehen. Die Planung erfolgte im September 2009 auf der Grundlage von Probeuntersuchungen und Technikumsversuchen an der TU Bergakademie Freiberg.

Bei der Realisierung der Maßnahme „In-Lake Behandlung RL 122“ im November 2009 wurde als Verfahren die zweistufige Behandlung mit Anhebung des anfänglichen pH-Wertes von 3,1 auf ca. pH 5 mit Kalksteinmehl und die weitere Anhebung bis $\text{pH} \geq 7$ mit Kalkhydrat bei Eintrag der Einsatzstoffe in suspensierter Form durch ein international erprobtes schwedisches Sanierungsschiff angewandt.

Mit der innovativen Methode erreichte man einen pH- Wertanstieg von ca. 3 auf ca. 8,5, eine weitgehende Ausfällung der gelösten Metalle sowie einen merklichen Pufferaufbau in nur drei Tagen.

Die hier vorgestellte Behandlung des RL Tröbitz zeigt, dass es möglich ist, auf einfache, wirksame und ökologisch unbedenkliche Weise, saure Seen in biologisch aktive und für die Fischerei nutzbare Gewässer in kürzester Zeit zu überführen.

In context of a pilot project, the mining lake (RL) 122 Tröbitz, 30 hectares wide and acidic for years, was ought to be transformed into a fishery. The strategy was developed in September 2009, based on samples and experiments during technical course at the technical university Bergakademie Freiberg (Germany).

Putting the project „In-Lake treatment RL 122“ into practice in November 2009, a two-step treatment was applied. The first step: rising the primarily pH-values from 3,1 to ca. 5 using powdered limestone. In the next step, the pH values should have been raised to ≥ 7 , using lime hydrate. The suspended substances were inserted by an internationally tested swedish lake-liming-ship.

Using this innovative method, the pH-values could have been raised up to 8,5, an extensive precipitation of the dissolved heavy metals was achieved, as well as the constitution of a noticeable buffer within only three days.

The presented treatment of the mining lake Tröbitz shows an easy, effective and ecologically harmless possibility, to transform acidic lakes into biologically active waters, which are available for fishing, in a very short time.

1 Einführung

Die Mittel- und Ostdeutschen Braunkohlenreviere bestimmen seit vielen Jahrzehnten das Bild der hiesigen Regionen. Viele der Tagebaurestlöcher verwandelten sich seit ihrer Stilllegung durch Flutung und ansteigendes Grundwasser in stark mineralisierte und saure Seen, die es zu sanieren gilt. Für die Nachnutzung der Bergbaufolgeseen ist das Erreichen einer den Nutzungszielen entsprechenden Wasserbeschaffenheit entscheidend. Die günstigste Lösung zur Neutralisation saurer Tagebaufolgeseen (TFS) stellt nach wie vor die Zuführung von Oberflächenwasser dar. Diese ist aber manchmal nicht in ausreichenden Mengen vorhanden, so dass andere Möglichkeiten der Gewässersanierung benutzt wer-

den müssen. Grubenwasserreinigungsanlagen (GWRA) sind aus Kostengründen für eine Seeneutralisation nicht geeignet (Bahl et al. 2007). Das Einbringen von Kalkprodukten per Hubschrauber, wie es in Schweden bzw. zur Kalkung von Wäldern auch in Deutschland gehandhabt wird, ist für die Seeneutralisation aus Kosten- und Umweltschutzgründen nur in Ausnahmesituationen möglich.

Als praktikabel, umweltverträglich und wirtschaftlich vorteilhaft hat sich die so genannte Inlake-Schiffstechnik erwiesen.

2 Inlake-Schiffstechnik

2.1 Vorteile

Bei der Inlake- Schiffstechnik wird das Neutralisationsmittel in suspensierter Form per Schiff auf der Wasseroberfläche eines Sees verteilt. Dabei ergeben sich grundlegende Vorteile:

- Großflächige Verteilung des jeweils gewählten alkalischen feinkörnigen/flüssigen Stoffes auf der Seeoberfläche,
- Mögliche Nutzung der windinduzierten Strömungen im See zur Erfassung großer Seevolumina als Reaktionsraum,
- Steuerung der Stoffkonzentration des jeweils eingesetzten alkalischen Stoffes entsprechend seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften (Reaktivität, Kornzusammensetzung) und der konkret vorliegenden Wasserqualität durch spezielle Eintragsvorrichtungen und ein spezielles Monitoringsystem,
- Kein aufwändiger Bau von Einsatzstellen, Siloanlagen und stationären Einrichtungen erforderlich.

Der mit der kostenlosen Windenergie so geschaffene „Rührkessel-Mechanismus“ stellt das Hauptmerkmal für die hohe Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dar. Die Kosten für die Neutralisierung je Kubikmeter Seewasser sind im Vergleich zu anderen Verfahren günstiger.

2.2 Anwendbarkeit schwedischer Erfahrungen

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Seen in Schweden, Norwegen und Finnland, die seit mehr als 30 Jahren erfolgreich mittels unterschiedlicher Applikationstechnologien (Schiffe, Hubschrauber, Aufbringen auf Eis, etc.) neutralisiert werden und Tagebaurestgewässern in Deutschland, liegt in der Zufuhr der Säure und dem Gesamtchemismus der Wässer. Während in Nordeuropa der Eintrag des Säurepotentials über den Niederschlag in Form von H_2SO_4 und HNO_3 erfolgt, geschieht dies bei Bergbaurestseen über das Grundwasser aus dem Anstehenden oder den Kippenbereichen und in geringem Maße über den Eintrag von Sediment im Wellenschlagbereich der Küstenlinien. Das Säurepotential entfaltet sich bei Tagebaurestseen einerseits aus H_2SO_4 (kein HNO_3) und andererseits aus einem erheblichen Anteil Fe^{2+} . Beide Komponenten stammen aus der Pyritverwitterung.

Da es sich sowohl bei den nordeuropäischen Seen als auch den Bergbaurestseen in Sachsen, Brandenburg und Mitteldeutschland um dimiktische Seen handelt, werden diese zwei mal im Jahr komplett durchmischt. Die Frage, woher der Säureeintrag erfolgt, ist also nur von akademischem Interesse, denn durch die zweimalige Durchmischung pro Jahr werden jegliche Schichtungen aufgehoben.

Es gibt keinerlei Hinweise darauf, dass sich in den Restseen der Lausitz eine stabile Dichteschichtung ausbilden kann, die eine dimiktische Durchmischung verhindern könnte.

Deutliche Unterschiede bestehen hinsichtlich des Chemismus: die schwedischen Seen sind gering mineralisiert (in der Regel Leitfähigkeit $< 300 \mu\text{S}/\text{cm}$), die Bergbaurestseen weisen dagegen eine Leitfähigkeit um $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ auf. Ferner sind die nordeuropäischen Seen schwach sauer ($\text{pH} \sim 5$), während pH-Werte von < 3 der Bergbaufolgeseen der Lausitz keine Seltenheit darstellen. Generell ist somit klar, dass für die Behandlung von sauren Bergbaurestseen spezifisch mehr Neutralisationsmittel eingesetzt werden muss. Hinsichtlich der Reaktionskinetik sind die Bedingungen in stark sauren Seen günstiger wegen der besseren Reaktivität des Neutralisationsmittels bei niedrigem pH-Wert. Dies ist unbestritten, da die Carbonatlösungskinetik wissenschaftlich sehr gut untersucht und beschrieben wurde (Busenberg & Plummer 1982).

2.3 Technik

Zum Einsatz kam der in Schweden mehrfach erprobte Schiffstyp BRAHE. Mit mehreren hundert Einsätzen pro Jahr im Verlaufe der letzten 15 Jahre konnte man davon ausgehen, dass sowohl eine ausgereifte und zuverlässige Technik als auch erfahrenes Bedienungspersonal für die Behandlung des RL 122 Tröbitz zur Verfügung stand. Die Schiffseinheit wurde per Straßentransport an das Ufer des Sees transportiert und konnte dank seines mobilen Unterbaus auch an schwierigen Uferstellen gewässert werden. Um eine schnelle Umsetzbarkeit der Schiffe über Land zu anderen Sanierungsbereichen und große Aktionsradien zu ermöglichen, ist die Gesamtanlage mobil und zugelassen für den Straßenverkehr. Die Einrichtung besteht im Wesentlichen aus einem Transport- LKW, einem Trailer und dem Hauptfunktionsteil, dem Sanierungsschiff. Die Gesamtmasse der Einrichtung beträgt ca. 25 t (ohne Bunkerfüllung des Sanierungsschiffes). Der Transport- LKW ist speziell umgerüstet für die schnelle Umsetzung der mobilen Inlake- Sanierungseinrichtung. Für den Straßentransport nimmt er den Trailer mit dem darauf befestigten Sanierungsschiff „Huckepack“. Am Einsatzort wird der Trailer mit dem Sanierungsschiff über die am LKW integrierte hydraulische Lifteinrichtung be- und entladen. Der Trailer dient der Beförderung des Sanierungsschiffes vom LKW zum Wasser, dem zu Wasser lassen und dem Anlanden. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, dass der Trailer (Abb. 1) auf Grund seiner Bauweise (Ballonreifen) auch auf unwegsamstem Gelände mit Hilfe einer Fernbedienung bis ins Wasser frei beweglich ist. Das Sanierungsschiff kann dann problemlos vom Trailer aus entkoppelt werden.



Abb. 1: Trailer mit Sanierungsschiff beim Wässern



Abb. 2: Sanierungsschiff auf dem RL 122 Tröbitz im Verteilbetrieb

Das Sanierungsschiff ist der funktionelle Hauptteil der mobilen Sanierungseinrichtung. Es dient der vorgegebenen gesteuerten Bewegung der Verteileinrichtung über das Gewässer und der dosierten Ausbringung des Neutralisierungsmittels (Abb. 2).

Das Schiff besitzt folgende technische Daten:

- Länge / Breite / Höhe mit LKW: 8,50 m / 3,10 m / 4,20 m
- Geschwindigkeit: 11 km/h
- Leergewicht: 7,5 t
- Beladungsvolumen: max. 11,0 m³
- Ausbringkapazität: 7000 l Suspension/min
- Ausbringkapazität: max. 1,5 m³ Kalk/min
- Der Schiffskörper besteht aus Aluminium

Der 210 PS starke Dieselmotor treibt insgesamt 5 VOLVO- Hydraulikmotoren (Pumpen) an. Diese Pumpen sind verbunden mit Hydrostatgetrieben und dienen als Antrieb für alle an Bord befindlichen Bauelemente wie z.B. für die Suspensionsherstellung genutzten Wasserpumpen, dem Schneckenförderer zur Kalkzumischung, der Misch- und Dosiereinrichtung und der Steuerung der Verteilerdüsen der Neutralisierungssuspension, der Schiffsschraube sowie der Radantriebe des Trailers und die Generatoreinrichtung zur Stromversorgung. In der Kabine befinden sich die gesamte Steuerungs-, Überwachungs- und Aufzeichnungstechnik, wie Schaltanlagen, hydraulische Regeleinrichtungen für Schiffs- und Pumpenantriebe, Dosiereinrichtungen usw., der Bordcomputer für Steuerungs-, Aufzeichnungs- und Überwachungsaufgaben, das GPS-System für die Nachweisführung der befahrenen/bekalkten Fläche und Bordtelefon. Das aus dem See angesaugte Wasser und der über Schneckenförderer und Rohrleitung zugeführte Kalk aus dem Kalkbunker im Rumpf werden gemischt und dann über zwei bzw. vier Strahlrohre (Sprühdüsen) dosiert auf die Oberfläche des Sees ausgebracht.

Zur Bewegung des Sanierungsschiffes dient eine Schiffsschraube (Propeller), die horizontal um 360° drehbar ist und damit gleichzeitig als Steuerruder für die Vorwärts-, Seitwärts und Rückwärtsfahrt dient. Schraube und Ruder werden ebenfalls hydraulisch angetrieben. Die Antriebseinheit ist am Heck außenbordseitig angebracht und für den Transport, Wassern und Anlanden vertikal justierbar.

3 Planung und Durchführung

3.1 Ausgangssituation

Das Restloch (RL) 122 Tröbitz (Abb. 3) befindet sich südlich der Ortslage Tröbitz im Landkreis Elbe-Elster und entstand im Tagebau der Grube Louise, der im Zeitraum 1923 bis 1940 betrieben wurde. Bis 1992 wurde das RL 122 als industrielle Absetzanlage für Kohletrübe aus umliegenden Brikettfabriken genutzt. Nach der Außerbetriebnahme 1959 stieg der Grundwasserspiegel wieder an. Seit etwa 1970 ist der Grundwasserwiederanstieg abgeschlossen und es entstand eine ca. 30 ha große Wasserfläche mit einer Ausdehnung von ca. 900 m in Nord-Südrichtung und von ca. 400 m in West-Ostrichtung. Das RL 122 ist zu- und abflusslos. Wasserstandsschwankungen sind meteorologisch bedingt. Verbindliche Aussagen zu Grundwasserzu- und Abfluss und zu Grundwasserqualitäten liegen nicht vor. Im Jahr 2005 erfolgte der Kauf durch die Teichwirtschaft Hammermühle von der LMBV im sauren Zustand. Mehrere Messungen an verschiedenen Probenahmestellen im See zeigten, dass der Wasserkörper des RL 122 relativ einheitlich war. Das Wasser wies einen niedrigen pH-Wert sowie hohe Metallionenkonzentrationen und eine hohe Leitfähigkeit auf. Mit einem $K_{b4,3}$ -Wert von 1,2 bis 1,3 mmol/l und einem $K_{b8,2}$ -Wert von 2,2 bis 2,4 mmol/l bei einem pH-Wert von 3,1 bis 3,2 war es stark sauer. Tab. 1 beschreibt wichtige Parameter an zwei beliebigen Messstellen im See.

Tab. 1: Wesentliche Parameter des Wassers des RL 122 Tröbitz

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>MP 6</i>	<i>MP 9</i>
pH-Wert	[]	3.18 (12.3°C)	3.22 (13.6°C)
$K_{b4,3}$ -Wert	[mmol/l]	1.20	1.15
$K_{b8,2}$ -Wert	[mmol/l]	2.35	2.31
Eisen gelöst	[mg/l]	8.19	8.16
Aluminium	[mg/l]	8.22	8.27
Calcium	[mg/l]	287	279

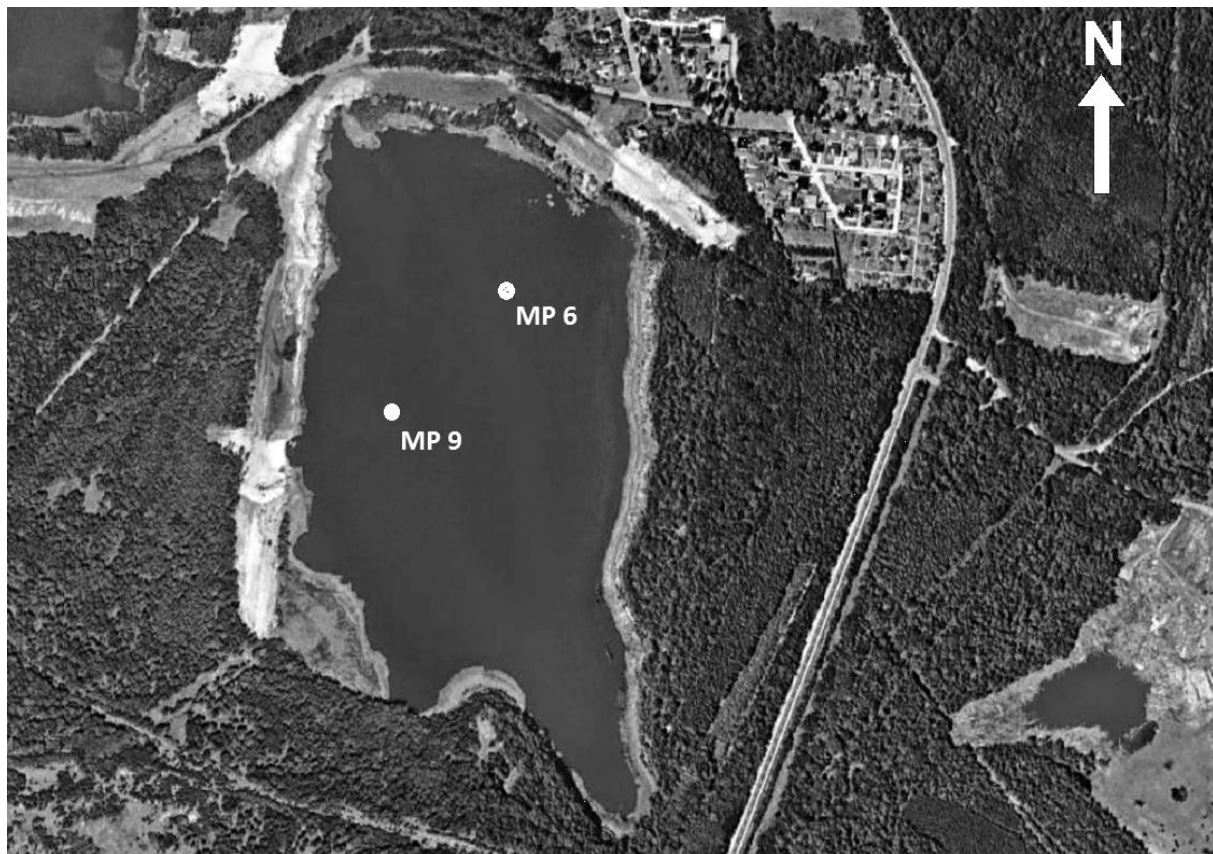


Abb. 3: Luftbild RL 122 Tröbitz aus Google Earth 2009 Ziel der geplanten Sanierung des RL 122 Tröbitz war es, im Rahmen eines Pilotprojektes aus dem seit Jahren sauren Bergausee ein Fischereigewässer zu entwickeln.

3.2 Einsatzstoffe für die Neutralisation

Für die Seesanieung kamen spezielle feinkörnige Kalkprodukte in Form von Kalksteinmehl (KSM) und Kalkhydrat (KH) vom Kalkwerk Dresden zum Einsatz, die maximal einen Korndurchmesser von 0,09 mm aufwiesen. Die Ermittlung der Einsatzstoffmengen erfolgte in Form einer Modellierung auf Basis der im Labor ermittelten Wasserbeschaffenheit sowie auf der Grundlage von Voruntersuchungen im Technikum. Im Ergebnis der vorlaufenden Untersuchungen wurde für eine pH- Wertanhebung von ca. 3,2 auf pH 5 eine Kalksteinmehlmenge von 150 bis 200 t abgeschätzt. Für eine weitere pH-Wertanhebung auf ≥ 7 ergab sich eine erforderliche Kalkhydratmenge von 50 bis 75 t. Unsicherheiten bestanden bei der tatsächlichen Seewassermenge, dem Sedimenteinfluss sowie dem erreichbaren Wirkungsgrad bei den Löse-, Neutralisations- und Fällungsreaktionen im RL Tröbitz auf Grund der relativ geringen Wassertiefe.

3.3 Verfahrensdurchführung

Für eine effektive Verteilung der Einsatzstoffe kam ein international erprobtes Sanierungsschiff zum Einsatz. Hauptaufgabe des Sanierungsschiffes ist die möglichst großflächige Verteilung von Neutralisierungsmitteln in einem kurzen Zeitraum in sauren Gewässern zur Anhebung des pH-Wertes und Ausfällung von Metallionen. Als Verfahren wurde die zweistufige Behandlung mit Anhebung des pH-Wertes auf ca. pH 5 mit Kalksteinmehl und die weitere Anhebung bis $\text{pH} \geq 7$ mit Kalkhydrat bei Eintrag der Einsatzstoffe in suspensierter Form angewandt.

Das Sanierungsschiff wurde jeweils für die einzelnen Austragsfahrten mit einer Kalksteinmehlmenge von ca. 10 t bzw. einer Kalkhydratmenge von ca. 4 t befüllt. Im Fall des Einsatzes von Kalkhydrat verringern sich diese Mengenwerte auf Grund der geringeren spezifischen Dichte auf etwa das 0,4-fache.

Die Fahrgeschwindigkeit des Schiffes wurde auf 3 - 5 km/h eingestellt. Aus dem Kalkvorratsbehälter erfolgt mittels kalibrierter Förderschnecken ein Einsatzstoffaustrag. Diese Kalkmenge wurde mit ca. 420 m³ Seewasser/h zu einer Suspension vermischt. Die Verteilbreite der speziellen Verteildüsen mit gleichmäßiger flächenhafter Ausbringung der an Bord erzeugten Suspension in Fahrtrichtung betrug ca. 50 m.

Eine ca. 30 m lange Schlauchleitung ermöglichte mittels pneumatischer Transportausrüstung des Silofahrzeugs die Beladung der erforderlichen Neutralisationsmengen in den Bunker des Sanierungsschiffes. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 4) sind die Fahrspuren des Sanierungsschiffes für die einzelnen Tracks am 14.11.09, die eine gleichmäßige Verteilung der Einsatzstoffe auf der Seeoberfläche belegen, wieder gegeben:



Abb. 4: GPS-Tracks des Sanierungsschiffes auf dem RL 122 Tröbitz am 14.11.2009

4 Ergebnisse

Begleitend zur Realisierung der Maßnahme erfolgte zur Sicherung und zum Nachweis des Sanierungserfolges ein intensives Monitoring mit Multiparametersonde zur Aufnahme von Tiefenprofilen sowie zusätzlich von Wasserprobenahmen und Analyse durch ein unabhängiges akkreditiertes Labor. Dabei kam ein engmaschiges GPS-basiertes Messnetz mit insgesamt 16 Messstellen zum Einsatz. Beispielhaft sind die Mittelwerte für den pH-Wert über die Tiefe an ausgewählten Messstellen im Projektablauf in der folgenden Tabelle (Tab. 2) zusammengestellt:

Tab. 2: Entwicklung der pH-Werte mit den Einsatzmengen im RL 122

Datum/Uhrzeit	KSM/KH in t	MP 1	MP 9	MP 13	MP 15
27.10.09, 12:30	0	3,28	3,25	3,26	3,29
12.11.09, 16:00	51/0	3,4	3,8	3,4	3,7
13.11.09, 10:30	205/0	4,1	4,9	5,2	5,1
16.11.09, 8:00	205/0	5,9	5,1	5,2	5,3
16.11.09, 12:00	205/68	5,8	7,8	5,4	5,7
17.11.09, 9:30	205/68	7,8	8,4	8,9	8,8

Aus Tabelle 2 ist erkennbar, dass es ohne Einsatzstoffeintrag vom 14.11. bis 16.11. früh infolge der erforderlichen Reaktionszeiten für die Ausfällung der Eisen- und Aluminiumhydroxide zu einem deutlichen pH- Wertanstieg kam. Bereits am 16.11.09 wurden nach Eintrag von 50 t Kalkhydrat pH-Werte von > 7 im gesamten Seebereich gemessen. Am 17.11. lag der pH- Wert im Mittel bei 8,5. Das Eisen war bei pH 4,6 weitgehend ausgefällt.

Tab. 3: Entwicklung der Analysewerte im RL 122 (Labor LWU)

<i>Datum</i>	<i>pH</i>	<i>K_{b4,3}</i>	<i>K_{b8,2}</i>	<i>Eisen</i>	<i>Aluminium</i>	<i>Calcium</i>
		mmol/l	mmol/l	mg/l	mg/l	mg/l
13.11.09	3,2	1,2	2,3	8,2	8,2	280
14.11.09	4,6	0	1,1	0,04	6	310
17.11.09	7,8	-0,65	0	0,01	0,9	350

Aus Tab. 3 ist weiter ersichtlich, dass der Aluminiumgehalt im Ausgangszustand mit ca. 8 mg/l höher lag, als bei den bisher vorliegenden Messwerten. Am 16.11.09 war eine intensive Verteilung der Kalkhydrateinsatzmengen erforderlich, um den Aluminiumpuffer im pH- Bereich zwischen 4,5 und 6 zu durchfahren.

Der eingestellte Puffer gegen Wiederversauerung mit einem K_{b4,3}-Wert von -0,65 mmol/l liegt im oberen Bereich der bei stark mineralisierten Gewässern erreichbaren Werte von im Mittel -0,3 bis -0,6 mmol/l. Die Erhöhung der Calciumionenkonzentration im Wasserkörper infolge der Sanierungsmaßnahme mit Einsatzstoffsuspensionseintrag durch ein Sanierungsschiff bestätigt den guten erreichbaren Verfahrenswirkungsgrad von ≥ 70 % auch bei Einsatz des Naturprodukts Kalksteinmehl.

Das Ausbringen des KSM wurde zu Beginn des Vorhabens so gestaltet, dass man Bereiche mit hoher Tiefe, damit hohem Volumen und hohem Aciditätspotential/Flächeneinheit, bis zu einem pH-Wert von ca. 4 überproportional beaufschlagt. Damit konnte das Absinken der Eisenhydroxidschlammengen in den Tiefenbereichen des Sees bewirkt und eine Uferverschmutzung mit EHS vermieden werden.

Das Füllen des Bunkers des Sanierungsschiffes erfolgte problemlos über eine Schlauchleitung mittels pneumatischer Transportausrüstung des Silofahrzeugs. Transportdistanzen von bis zu 50 m konnten problemlos überbrückt werden.

Das Projekt besaß Beispielcharakter und hat einen hohen wissenschaftlich- technischen Stellenwert, da eine Optimierung der Stoffauswahl sowie des Eintragsverfahren für die Behandlung derartiger, saurer Gewässer bisher nicht erfolgte und hierbei bedeutende wirtschaftliche Vorteile erschlossen werden können.

5 Zusammenfassung

Das Pilotprojekt für die Behandlung von sauren Tagebauseen mittels Sanierungsschiff sowie der Einsatzstoffkombination Kalksteinmehl und Kalkhydrat wurde mit der Initialneutralisation des RL 122 Tröbitz im Zeitraum vom 12.11.2009 bis 17.11. 2009 erfolgreich realisiert.

Im Ergebnis des Pilotprojektes erreichte man durch das innovative Verfahren im RL 122 Tröbitz mit einer Gewässerfläche von ca. 30 ha und einem Volumen von 1,1 Mio. m³ saurem Seewasser durch den Eintrag von ca. 275 t Kalkprodukten (205 t Kalksteinmehl und 68 t Kalkhydrat) eine Erhöhung des pH-Wertes von etwa 3 auf einen pH-Wert von ca. 8 und die weitgehende Ausfällung von Schwermetallen wie Eisen und Aluminium, in nur drei Tagen. Den Puffer gegen Wiederversauerung stellte man auf einen K_{s4,3}-Wert von ca. 0,6 mmol/l ein.

Die in Anspruch genommenen Einsatzstoffmengen entsprachen in etwa den in Vorversuchen ermittelten und geplanten Neutralisationsmengen.

Infolge der erzielten Ergebnisse, können folgende Aussagen getroffen werden:

- Saure Tagebauseen mit einer bergbautypischen Wasserbeschaffenheit können mit der Inlake- Schiffstechnik effizient und schnell neutralisiert werden.

- Die zweistufige Neutralisation mit der Einsatzstoffkombination Kalksteinmehl im extrem sauren pH- Bereich von ≤ 3 bis ca. 4,5 sowie Kalkhydrat im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von ca. 4,5 bis ≥ 7 in suspensierter Form ist machbar und wirtschaftlich vorteilhaft.
- Der überproportionale Kalksteinmehleintrag pro Flächeneinheit im extrem sauren Bereich bis pH 4 auf den Seebereichen mit den größten Tiefen und Volumen führte zu einem effektiven Schiffsbetrieb mit Ausfällung der gelbbraunen Eisen(III)Hydroxide in diesen Tiefenbereichen.
- Die breitflächige Einsatzstoffsuspensionsverteilung in den Flachwasserbereichen mit einer Tiefe von < 5 m ist erst nach Schwermetallausfällung ab pH 4,5 bis 5 erforderlich (Einsatzstoffmenge für ca. 10 bis 20 % der Acidität).
- Das flexible mobile Sanierungsschiff mit Suspensionsherstellung an Bord und mit einem Lagervolumen von ca. 10 m^3 erfordert nur geringe Einsatzstellenvorbereitungen.

Aktuelle Messungen zeigen den Trend einer gewissen Nachhaltigkeit. So lag der pH-Wert im April 2010 noch bei ca. > 7 und der Säurepuffer $K_{s4,3}$ bei ca. $> 0,5$.

Insgesamt kann aus dem Projektablauf im Nov 2009 abgeleitet werden, dass für die Seesanieung von sauren Seen mit definiertem Eintrag/Verteilung von Kalkprodukten mittels Sanierungsschiff eine neue, innovative Methode zur Verfügung steht. Das angewandte Verfahren mit Einsatz von speziellen Neutralisationsstoffen ermöglicht es, auf einfache, wirksame und ökologisch unbedenkliche Weise, saure, lebensfeindliche Seen in biologisch aktive und für die Fischerei nutzbare Gewässer in kürzester Zeit zu überführen.

6 Literatur

Bahl, T., Rieger, K. , Scholz, G. (2007): Wirtschaftlich effektive Verfahren zur Neutralisation saurer Tagebaurestseen. Workshop - Management bergbaubedingten Säurepotentials, Institut für Bergbau und Spezialtiefbau TU Bergakademie Freiberg 22./23. Februar 2007

Busenberg, E. & Plummer, L.N. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6), 1011 – 1040

Optimierung der Kalkung von Tagebaufolgeseen

Broder Merkel¹, Mandy Schipek¹, Günter Scholz², Wolfgang Rabe²

¹TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg/Sachsen, broder.merkel@geo.tu-freiberg.de

²MOVAB-D GmbH, Straße der Freundschaft 92, 02991 Lauta

Der innovative Kern des Vorhabens OILL (Optimizing In-Lake Liming) besteht in der Entwicklung einer rohrleitungsgestützten Vorrichtung und eines Verfahrens zum Einbringen von Alkalinität in einen sauren See unter Nutzung von windinduzierten Strömungen zur energie- und kostensparenden Erschließung großer Anteile des Seevolumens als Reaktionsraum für den Neutralisationsprozess. Mittels des Einsatzes von Online-Sensorik und einem intelligenten Algorithmus soll die Zugabe zeit-räumlich optimiert werden. Damit wird die Menge an Chemikalien minimiert und die Stabilität der Seewasserqualität optimiert.

The innovative aim of OILL (Optimizing In-Lake Liming) is the development of a pipeline based device for introducing alkalinity in acidic mining lakes. Wind-induced currents will be used to gain large portions of the lake volume as reaction space for the neutralization process in an energy- and cost effective way. By means of online sensors and intelligent algorithm liming will be optimized in time- and space. Thus, the amount of chemicals will be minimized while lake water composition and the ecosystem will benefit.

1 Einleitung

Die Versauerung von Oberflächen- und Grundwässern stellt weltweit ein großes Problem dar (Gray 1997). Atmosphärische Deposition stellt dabei eine Ursache der Versauerung oberflächennaher Wasser dar – besonders in Einzugsgebieten mit niedrigen Pufferkapazitäten (Dickson 1981; Svenson, Dickson et al. 1995). Neben der atmosphärischen Beeinflussung kann auch der Bergbau eine Quelle für Acid mine drainage (AMD) darstellen. Acid mine drainage aus der Pyritverwitterung führt in vielen Tagebaufolgeseen in Braunkohlerevieren (z.B. im Lausitzer Revier) unter anderem zu so niedrigen pH-Werten, dass eine Behandlung des Seewassers notwendig ist (Chen, Soulsby et al. 1997; Blodau, Hoffmann et al. 1998; Kuyucak 1998; Banwart and Evans 2002; Kuyucak 2002; Mudroch, Stottmeister et al. 2002; Aykol, Budakoglu et al. 2003; Blodau and Gatzek 2006; Sheoran and Sheoran 2006; Kuyucak 2007).

Verschiedene Konzepte zur Sanierung saurer Grubenwässer und entstandener Tagebaufolgeseen existieren: Pump and Treat (Hedin, Watzlaf et al. 1994; Gazea, Adam et al. 1996; Kuyucak 1998; Cravotta and Trahan 1999; Cravotta 2003; Batty and Younger 2004; Watten, Sibrell et al. 2005; Kalin, Fyson et al. 2006; Kuyucak 2006), Erzeugung von Alkalinität durch sulfat-reduzierende Bakterien (Vile and Wieder 1993; Bailey, Driscoll et al. 1995; Castro and Moore 2000; Koschorreck, Herzsprung et al. 2002; Kopacek, Hejzlar et al. 2003; Fauville, Mayer et al. 2004; Koschorreck, Wendt-Potthoff et al. 2007) oder auch die Anwendung von in-situ-Sanierungsmethoden wie Kalkung (Blette and Newton 1996; Driscoll, Cirno et al. 1996; Brouwer and Roelofs 2002; Lydersen, Lofgren et al. 2002). Neben der Verwendung von industriellen Beiprodukten wie Flugaschen und LDS (low density sludge) aus Grubenwasserreinigungsanlagen (Ozturk and Kavak 2005; Gitari, Petrik et al. 2006; Perez-Lopez, Nieto et al. 2007; Gitari, Petrik et al. 2008) wurden auch umfangreiche Untersuchungen der kombinierten Anwendung der industriellen Beiprodukte mit CO₂ untersucht (Schipek and Merkel 2008; Schipek and Merkel 2008; Schipek 2009; Schipek and Merkel 2009; Schipek and Merkel 2009; Schipek and Merkel 2009; Unger-Lindig, Merkel et al. 2009).

Im Vergleich der o.g. Sanierungsmethoden stellt die direkte Kalkung versauerter Oberflächengewässer die kostengünstigste Behandlungsmethode dar. Erfahrungen in der direkten Kalkung von Seen über mehr als drei Jahrzehnte liegen vor allem in Schweden, Norwegen und Finnland vor. Allerdings stammt

bei den nordeuropäischen Seen die Säurefracht überwiegend aus der Atmosphäre und wird nicht über das Grundwasser aus der Pyritoxidation eingetragen. Seit über 30 Jahren wird dort Kalk zur direkten Seesanierung eingesetzt, wobei das Ausbringen durch Kalkung von Einzugsgebieten, Aufbringen auf Eisflächen im Winter, bzw. per Boot oder per Hubschrauber erfolgt (Sverdrup 1983; Henrikson, Hindar et al. 1995). Es existieren eine Anzahl an Publikationen, die sich mit den Eigenschaften der verwendeten Neutralisationsprodukte und deren Einfluss auf den Erfolg der Sanierungsstrategie beschäftigen (z.B. (Nyberg and Thornelof 1988)). Positive Effekte wurden nicht nur hinsichtlich der Wasserchemie sondern auch für das gesamte Ökosystem konstatiert (Iivonen, Jarvenpaa et al. 1995; Driscoll, Cirimo et al. 1996; Guhrén, Bigler et al. 2007). Es existieren aber durchaus auch Überlegungen und Erfahrungen mit der Sanierung von Bergbaurestseen durch Kalkung, z.B. aus den USA (Castro and Moore 2000; Dowling, Atkin et al. 2004), Finnland (Ahtiainen, Sandman et al. 1983). Für saure Seen in Deutschland ist trotz erheblicher Forschungsaktivitäten bislang relativ wenig zu diesem Thema in der internationalen Literatur verfügbar (Hemm, Schlundt et al. 2002; Bozau, Bechstedt et al. 2007; Koschorreck, Bozau et al. 2007).

Es ist nicht unproblematisch, im Zusammenhang mit der Sanierung von sauren Tagebaufolgeseen von Nachhaltigkeit zu sprechen, denn jede Sanierung eines sauren Tagebaufolgesees ist im strengen Sinne des Wortes nicht nachhaltig, da diese Seen an Grundwasserströme gekoppelt sind, die saures Wasser ständig in den See eintragen (Merkel and Wolkersdorfer 2005). Solange es nicht gelingt, den kontinuierlichen Säurestrom zu unterbinden, muss die Seewasserqualität quasi kontinuierlich nachgebessert werden. Die einzige wirklich nachhaltige Sanierung wäre demnach die Sanierung der Kippen und der Bereiche im Untergrund, die eine Sulfidoxidation durch den Bergbau erfahren haben. Dies würde nach bisherigem Kenntnisstand exorbitante Kosten verursachen.

Das F&E Projekt OILL (Optimizing In-Lake Liming) hat die Entwicklung von Verfahrensverbesserungen bei der Anwendung von Kalkungsmaßnahmen zum Ziel, wobei folgende Aspekte Berücksichtigung finden:

- Minimierung der Chemikalien-Einsatzmenge durch zeitlich-räumliche Optimierung der Zugabe des Neutralisationsmittels
- Kontinuierliche Seewasserqualitäts-Stabilisierung, und damit einen erhöhten Nachhaltigkeitsfaktor
- Nutzung von windinduzierten Strömungen zur energie- und kostensparenden Erschließung großer Anteile des Seevolumens als Reaktionsraum für den Neutralisationsprozess

2.1 Allgemein

Im Rahmen des F&E Projektes OILL werden umfangreiche Untersuchungen folgender Forschungsschwerpunkte durchgeführt:

- Einsatz und Vergleich unterschiedlicher Neutralisationsprodukte im Hinblick auf Neutralisationseffizienz und ggf. Spurenmetallfreisetzung (Laborversuche)
- Verbesserung der Wasserqualität im Hinblick auf toxische Elemente (z.B. Mn, As, Cd, Hg, U, ...) durch Mitfällung und Sorption (Labor- und Feldversuche)
- Laborversuche und Feldversuche zur Carbonatlösungskinetik und dem Einfluss von Störionen durch Oberflächenpassivierung
- Erhöhung der Effizienz durch CO₂-Dosierung bei der Ausbringung von CaCO₃ bei pH-Werten > 6 (Labor- und Feldversuche)
- Seeströmungsmodellierung und Vergleich mit Seeströmungsmessungen
- Gezielte Nutzung von windinduzierten Strömungen im See und damit die Erschließung großer Reaktionsräume bei minimalen Einsatz von Energie und Neutralisationsprodukte (siehe Abschnitt 2.2 und Abschnitt 2.3)

- Untersuchung des Einflusses von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Applikation auf Uferbewuchs und das sich entwickelte Ökosystem (Freilandbecken-/Aquariumsversuche)

2.2 Nutzung windinduzierter Strömungen 1 – Schiffstechnik

OILL sieht die Optimierung der schiffsgestützten Inlake-Technik für die Initialneutralisation sowie die Nachsorge im pH-Bereich von 5 bis 8 mit der gezielten Nutzung der windinduzierten Strömungen und der damit möglichen Erschließung großer Reaktionsräume im See mit hohen Reaktionswirkungsgraden vor.

Die Erfassung und zeitnahe Modellierung der großräumigen Strömungs- und Transportvorgänge im behandelten Tagebaufolgesee sind eine unerlässliche Kenngröße im F&E Projekt. Seeweite interne Strömungen und Wassermassenbewegungen werden vom Wind als dominierende Antriebskraft angefaht. Durch die Windwirkung entstehen interne Strömungen im See, welche von der temperaturbedingten Dichteschichtung, von der Topographie des Seebodens und der Uferbereiche beeinflusst werden. Zusätzlich wirken sich Zuflüsse lokal auf das Strömungsfeld aus. Das komplexe dreidimensionale Strömungssystem muss für den gesamten See im numerischen Modell erfasst werden, wobei alle maßgeblichen Prozesse hinreichend genau nachgebildet werden. Als Modell wird AquaSea (Vatnaskil Consulting Engineers, USA) verwendet. Die Positionierung entsprechender Sensoren an bestimmten Stellen im See zur Erfassung der realen Wassergeschwindigkeiten und der wesentlichen Wasserqualitätsparameter dient der Prozessoptimierung bei unterschiedlichen Wetter/Windverhältnissen. Mit Verringerung der Windgeschwindigkeit erfolgt eine Reduzierung und mit Erhöhung der Windgeschwindigkeit eine Erhöhung der Einsatzstoffmenge. Die mit den Sensoren gewonnenen Daten dienen der Steuerung der Alkalinitätszufuhr (und der Einsatzmenge von CO_2) in den See nach Menge und Qualität und damit einem optimalen, ressourcenschonendem Stoffeinsatz. Abbildung 1 stellt das Prinzip der angestrebten Lösung dar.

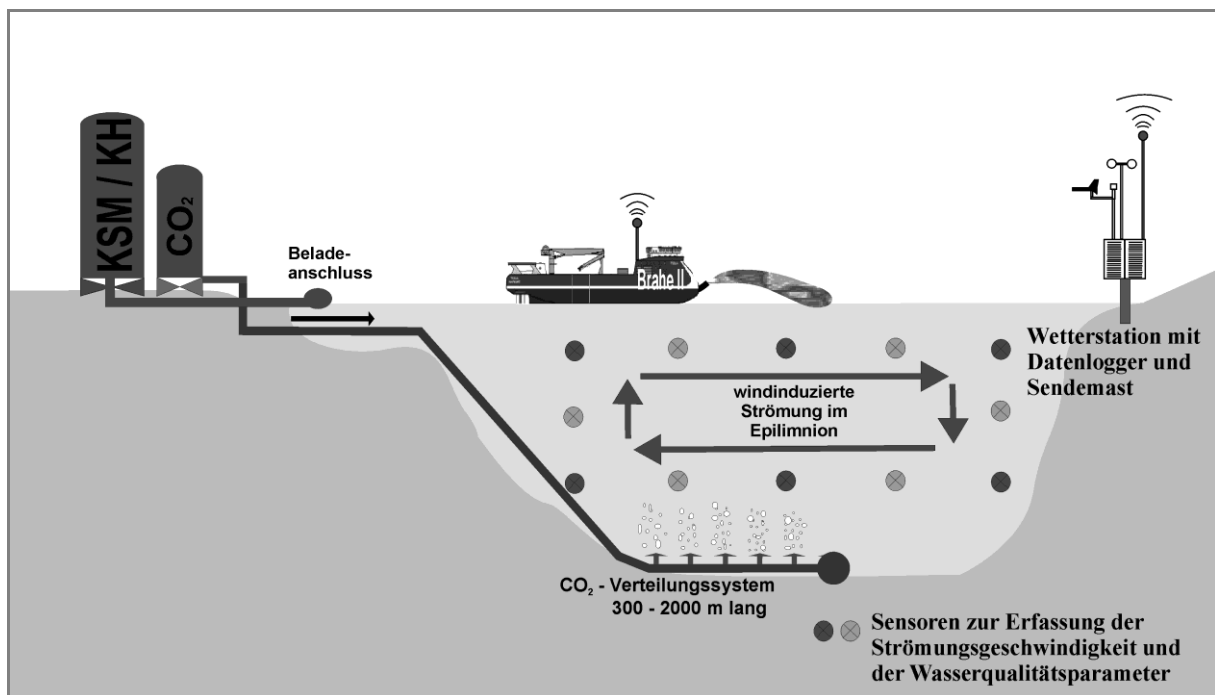


Abb. 1: Inlakeverfahren mit Nutzung windinduzierter Strömung mittels Schiffstechnik

Im Rahmen der Untersuchungen wird ein Visualisierungs-Tool mit Matlab © weiterentwickelt werden, welches automatisiert Tiefen- und Profilschnitte des Seekörpers in Hinblick auf bestimmte wasserchemische Parameter (pH, elektr. Leitfähigkeit, etc.) darstellen kann (Abbildung 2). In einem weiteren Schritt sollen diese dann mit aktuellen Tracks der schiffsgestützten Inlake-Technik kombiniert

werden und somit zu einer innovativen, effizienteren Schiffsroutenplanung beitragen. In einem 3. Schritt soll das Seeströmungsmodell zur Prognose mit einbezogen werden.

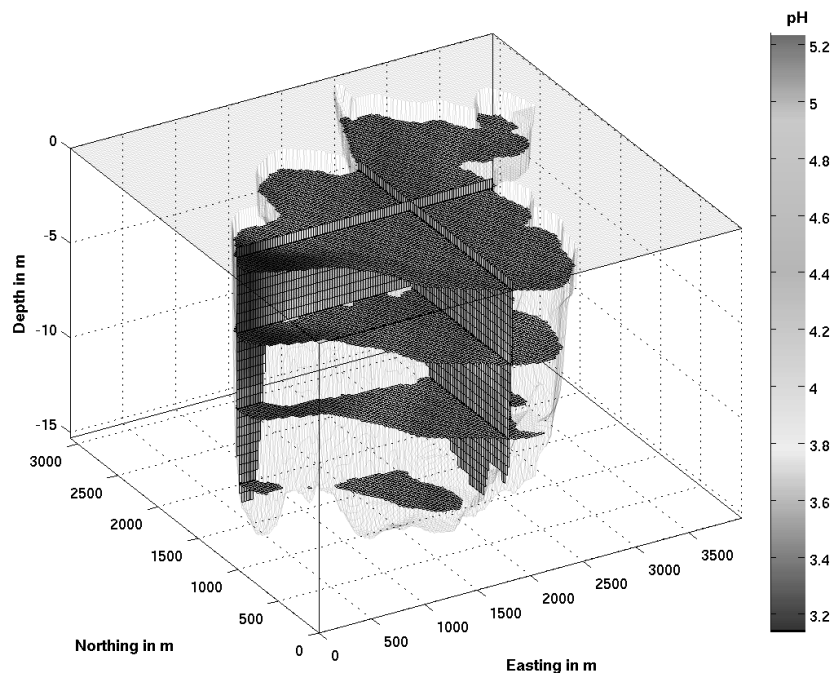


Abb. 2: Interpolierte Tiefen- und Profilschnitte eines Seekörpers

2.3 Nutzung windinduzierter Strömungen 1 – Rohrleitungssystem

Um die Kosten für notwendige Nachbehandlungen (durch den ständigen Zutritt von Kippengrundwasser) minimal zu halten, wird im Rahmen des F&E Projektes eine Strategie zur Nachbehandlung entwickelt, die aus Kostengründen nicht vom Boot aus erfolgen soll.

Für die Nachbehandlung von zur Wiederversauerung neigenden Seen ist der Stress für die sich bildende Biozönose möglichst gering zu halten. Dies bedeutet, dass die pH-Wert-Schwankungen nicht im Bereich von 5 bis 9, sondern eher im Bereich von 6.5 bis maximal 8 liegen sollten. Dies kann mit einem neuartigen Nachhaltigkeitssystem ggf. in Kombination mit Kohlendioxid und in Verbindung mit dem verbesserten Monitoringsystem bewirkt werden. Der innovative Gedanke des Vorhabens besteht in der Anwendung eines rohrleitungsgestützten Vorrichtung und eines Verfahrens zum Einbringen von Alkalinität in einen sauren See unter Nutzung der windinduzierten Strömungen.

Unter Beachtung der hydrogeologischen Verhältnisse und der Haupteintragspfade der Acidität durch Zufluss sauren Grundwassers in einen Tagebaufolgesee ist zunächst die optimale Positionierung eines automatisierten Kalkungssystems festzulegen. Entsprechend der vorhandenen örtlichen Gegebenheiten ist die Infrastruktur des rohrleitungsgestützten vollautomatisierten Einspeisesystems zu gestalten (Vgl. Abbildung 3). Hauptkomponenten des Systems sind: Energieversorgung, CO₂-Tank, CO₂-Verdampfer, CO₂-Verteil-/Dosierleitung, Kalksilo, Seewasserpumpe, Disperser, Mischsystem, Dosierleitung mit Verteilsystem, Sensor-/Messtechnik.

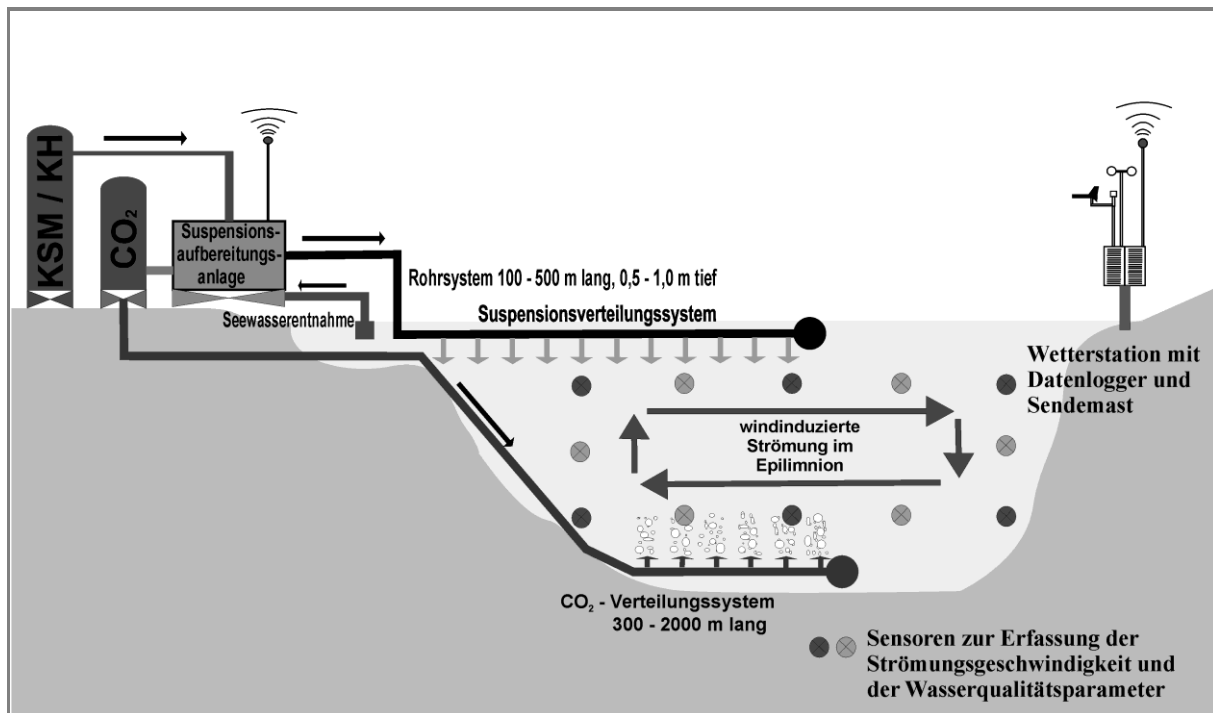


Abb. 3: Inlakeverfahren mit Nutzung windinduzierter Strömung mittels Rohrleitungssystem

2.4 Effizienzerhöhung durch CO₂-Dosierung

Die Lösungskinetik von Carbonat ist relativ schnell bei niedrigen pH-Werten respektive, wenn das Wasser weit vom Kalkkohensäuregleichgewicht entfernt ist. Sind also TFS sehr sauer, so kann die erste Phase der Neutralisierung mit CaCO_3 erfolgen. Die finale Einstellung des Ziel-pH-Wertes wird effizienter mit Ca(OH)_2 erreicht, weil die Kinetik hier wesentlich schneller ist. Ca(OH)_2 ist aber für eine Nachbehandlung insofern ungünstig, weil es möglicherweise unerwünschte Auswirkungen auf das Ökosystem haben kann (Teien, Kroglund et al. 2006; Leoni, Morabito et al. 2007). Daher soll die Nachbehandlung der Tagebaufolgeseen, wenn möglich, durch Dosierung von Carbonat erfolgen. Da sich die Lösungskinetik in der Nähe des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts drastisch verringert (Dreybrodt, Lauckner et al. 1996) und diese zudem durch Oberflächenkomplexierung (z.B. durch Mn, Fe) inhibitiert werden kann (Cubillas, Kohler et al. 2005; Arvidson, Collier et al. 2006; Vinson, Arvidson et al. 2007) soll im Rahmen des Forschungsprojektes untersucht werden, ob die Kombination mit gasförmigen CO₂ eine Lösung sein kann. Dazu werden Labor- und Technikumsversuche mit variablen Carbonatmengen und CO₂-Konzentrationen durchgeführt, die eine Beeinflussung und Effizienzerhöhung durch CO₂-Dosierung zeigen (Schipek and Merkel 2010).

Von Seiten der LMBV mbH wird ab dem 3. Quartal 2010 ein Tagebaufolgesee zur Verfügung gestellt. Zum Zeitpunkt der Manuskript-Einreichung befanden sich die beteiligten Parteien in Verhandlungen zur vertraglichen Regelungen und Abstimmungen zur Nutzung des Gewässers.

4 Fazit

Für die Wirkung eines räumlich begrenzten Dosiervfahrens auf die Verteilung im Wasserkörper gibt es noch keine allgemein gültigen praktischen Erfahrungen. Die im vorgeschlagenen Verfahren genutzte natürliche Seeströmung ist abhängig von den herrschenden Winden. Das Risiko, dass über lange Zeit kein Wind weht, ist in unseren Breitengraden aber letztlich sehr gering und würde selbst dann nicht zu einer kritischen Situation führen.

Ziel des Forschungsprojektes OILL ist die Optimierung der Nachsorge für einen initial-neutralisierten Tagebaufolgesee durch die Kombination von Monitoring und schneller Reaktion (Kalkdosierung), um die Wasserqualität im See nur geringfügig variieren zu lassen.

5 Danksagung

Das dargestellte Projekt wird vom BMWI im Rahmen des AIF-ZIM Projektes OILL (Optimizing In-Lake Liming, FKZ KF2383401SA9) gefördert. Das Projekt findet inhaltliche Unterstützung von der LMBV mbH, der hier ebenfalls gedankt sei.

6 Literaturverzeichnis

- Ahtiainen, M., Sandman, O. and Tynni, R. (1983). "Sysmäijrvi - a lake polluted by mining wastewater." Hydrobiologia **103**: 303-308.
- Arvidson, R. S., Collier, M., Davis, K. J., Vinson, M. D., Amonette, J. E. and Luttge, A. (2006). "Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics." Geochimica Et Cosmochimica Acta **70**(3): 583-594.
- Aykol, A., Budakoglu, M., Kumral, M., Gultekin, A. H., Turhan, M., Esenli, V., Yavuz, F. and Orgun, Y. (2003). "Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb-Zn sulfide Mine, NW Anatolia, Turkey." Environmental Geology **45**(2): 198-208.
- Bailey, S. W., Driscoll, C. T. and Hornbeck, J. W. (1995). "Acid-Base Chemistry and Aluminum Transport in an Acidic Watershed and Pond in New-Hampshire." Biogeochemistry **28**(2): 69-91.
- Banwart, S. A. and Evans, K. A. C., S. (2002). Predicting mineral weathering rates at field scale for mine water risk assessment. Mine Water Hydrogeology and Geochemistry. P. L. Younger and S. Robins. London, Geological Society. **198**: 137-157.
- Batty, L. C. and Younger, P. L. (2004). "The use of waste materials in the passive remediation of mine water pollution." Surveys in Geophysics **25**(1): 55-67.
- Blette, V. L. and Newton, R. M. (1996). "Effects of watershed liming on the soil chemistry of Woods Lake, New York." Biogeochemistry **32**(3): 175-194.
- Blodau, C. and Gatzek, C. (2006). "Chemical controls on iron reduction in schwertmannite-rich sediments." Chemical Geology **235**(3-4): 366-376.
- Blodau, C., Hoffmann, S., Peine, A. and Peiffer, S. (1998). "Iron and sulfate reduction in the sediments of acidic mine lake 116 (Brandenburg, Germany): Rates and geochemical evaluation." Water Air and Soil Pollution **108**(3-4): 249-270.
- Bozau, E., Bechstedt, T., Friese, K., Fro?mmichen, R., Herzsprung, P., Koschorreck, M., Meier, J., Vo?lkner, C., Wendt-Potthoff, K., Wieprecht, M. and Geller, W. (2007). "Biotechnological remediation of an acidic pit lake: Modelling the basic processes in a mesocosm experiment." Journal of Geochemical Exploration **92**(2-3): 212.
- Brouwer, E. and Roelofs, J. G. M. (2002). "Oligotrophication of acidified, nitrogen-saturated softwater lakes after dredging and controlled supply of alkaline water." Archiv Fur Hydrobiologie **155**(1): 83-97.
- Castro, J. M. and Moore, J. N. (2000). "Pit lakes: Their characteristics and the potential for their remediation." Environmental Geology **39**(11): 1254.
- Castro, J. M. and Moore, J. N. (2000). "Pit lakes: their characteristics and the potential for their remediation." Environmental Geology **39**(11): 1254-1260.
- Chen, M., Soulsby, C. and Younger, P. L. (1997). "Predicting water quality impacts from future minewater outflows in an urbanized Scottish catchment." Groundwater in the Urban Environment - Vol I: 383-388
- Cravotta, C. A. (2003). "Size and performance of anoxic limestone drains to neutralize acidic mine drainage." Journal of Environmental Quality **32**(4): 1277-1289.
- Cravotta, C. A. and Trahan, M. K. (1999). "Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage." Applied Geochemistry **14**(5): 581-606.

- Cubillas, P., Kohler, S., Prieto, M., Causserand, C. and Oelkers, E. H. (2005). "How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled CaCO_3 dissolution - CdCO_3 precipitation." Geochimica Et Cosmochimica Acta **69**(23): 5459-5476.
- Dickson, A. G. (1981). "An Exact Definition of Total Alkalinity and a Procedure for the Estimation of Alkalinity and Total Inorganic Carbon from Titration Data." Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers **28**(6): 609-623.
- Dowling, J., Atkin, S., Beale, G. and Alexander, G. (2004). "Development of the Sleeper pit lake." Mine Water and the Environment **23**(1): 2.
- Dreybrodt, W., Lauckner, J., Liu, Z. H., Svensson, U. and Buhmann, D. (1996). "The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$." Geochimica Et Cosmochimica Acta **60**(18): 3375-3381.
- Driscoll, C. T., Cirimo, C. P., Fahey, T. J., Blette, V. L., Bukaveckas, P. A., Burns, D. A., Gubala, C. P., Leopold, D. J., Newton, R. M., Raynal, D. J., Schofield, C. L., Yavitt, J. B. and Porcella, D. B. (1996). "The experimental watershed liming study: comparison of lake and watershed neutralization strategies." Biogeochemistry **32**(3): 143.
- Driscoll, C. T., Cirimo, C. P., Fahey, T. J., Blette, V. L., Bukaveckas, P. A., Burns, D. A., Gubala, C. P., Leopold, D. J., Newton, R. M., Raynal, D. J., Schofield, C. L., Yavitt, J. B. and Porcella, D. B. (1996). "The experimental watershed liming study: Comparison of lake and watershed neutralization strategies." Biogeochemistry **32**(3): 143-174.
- Fauville, A., Mayer, B., Frommichen, R., Friese, K. and Veizer, J. (2004). "Chemical and isotopic evidence for accelerated bacterial sulphate reduction in acid mining lakes after addition of organic carbon: laboratory batch experiments." Chemical Geology **204**(3-4): 325-344.
- Gazea, B., Adam, K. and Kontopoulos, A. (1996). "A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage." Minerals Engineering **9**(1): 23-42.
- Gitari, M. W., Petrik, L. F., Etchebers, O., Key, D. L., Iwuoha, E. and Okujeni, C. (2006). "Treatment of acid mine drainage with fly ash: Removal of major contaminants and trace elements." Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering **41**(8): 1729-1747.
- Gitari, W. M., Petrik, L. F., Etchebers, O., Key, D. L., Iwuoha, E. and Okujeni, C. (2008). "Passive neutralisation of acid mine drainage by fly ash and its derivatives: A column leaching study." Fuel **87**(8-9): 1637-1650.
- Gray, N. F. (1997). "Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem." Environmental Geology **30**(1-2): 62-71.
- Guhren, M., Bigler, C. and Renberg, I. (2007). "Liming placed in a long-term perspective: A paleolimnological study of 12 lakes in the Swedish liming program." Journal of Paleolimnology **37**(2): 247.
- Hedin, R. S., Watzlaf, G. R. and Nairn, R. W. (1994). "Passive Treatment of Acid-Mine Drainage with Limestone." Journal of Environmental Quality **23**(6): 1338-1345.
- Hemm, M., Schlundt, A., Kapfer, M. and Nixdorf, B. (2002). "Beispiele für Neutralisierungsversuche am Steinberger See (Bayern) und Zieselsmaar (Nordrhein-Westfalen) - aus der UBA-Studie „Tagebauseen in Deutschland“."
- Henrikson, L., Hindar, A. and Thornelof, E. (1995). "Freshwater liming." Water, Air, and Soil Pollution **85**(1): 131.
- Iivonen, P., Jarvenpaa, T., Lappalainen, A., Mannio, J. and Rask, M. (1995). "Chemical, biological and socio-economic approaches to the liming of Lake Alinenjarvi in southern Finland." Water, Air, and Soil Pollution **85**(2): 937.
- Kalin, M., Fyson, A. and Wheeler, W. N. (2006). "The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage." Science of the Total Environment **366**(2-3): 395-408.

- Kopacek, J., Hejzlar, J., Kana, J., Porcal, P. and Klementova, S. (2003). "Photochemical, chemical, and biological transformations of dissolved organic carbon and its effect on alkalinity production in acidified lakes." Limnology and Oceanography **48**(1): 106-117.
- Koschorreck, M., Bozau, E., Fro?mmichen, R., Geller, W., Herzsprung, P. and Wendt-Potthoff, K. (2007). "Processes at the sediment water interface after addition of organic matter and lime to an acid mine pit lake mesocosm." Environmental Science and Technology **41**(5): 1608.
- Koschorreck, M., Herzsprung, P., Wendt-Potthoff, K., Lorke, A., Geller, W., Luther, G., Elsner, W. and Mueller, M. (2002). "An In-lake Reactor to Treat an Acidic Lake: the Effect of Substrate Overdose." Mine Water and the Environment **21**(3): 137-149.
- Koschorreck, M., Wendt-Potthoff, K., Bozau, E., Herzsprung, P., Geller, W. and Schultze, M. (2007). In situ neutralization of acidic pit lakes: Processes in the sediment and limiting factors. IMWA Symposium 2007: Water in Mining Environments, Cagliari, Italy, Universita degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze della Terra.
- Kuyucak, N. (1998). "Mining, the environment and the treatment of mine effluents." International Journal of Environment and Pollution **10**(2): 315-325.
- Kuyucak, N. (2002). "Acid mine drainage prevention and control options." Cim Bulletin **95**(1060): 96-102.
- Kuyucak, N. (2006). "Selecting suitable methods for treating mining effluents." Water in Mining 2006, Proceedings: 267-276
- Kuyucak, N. (2007). "Sources of mining effluents and suitable treatment options." Proceedings of the 20th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, No 133: 185-196
- Leoni, B., Morabito, G., Rogora, M., Pollastro, D., Mosello, R., Arisci, S., Forasacco, E. and Garibaldi, L. (2007). "Response of planktonic communities to calcium hydroxide addition in a hardwater eutrophic lake: results from a mesocosm experiment." Limnology **8**(2): 121-130.
- Lydersen, E., Lofgren, S. and Arnesen, R. T. (2002). "Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **32**(2-3): 73-295.
- Merkel, B. and Wolkersdorfer, C. (2005). Alkanitätserhöhungen in sauren Grubenwässern durch CO₂-Zugabe. Berg- und Hüttenmännische Tag, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie.
- Mudroch, A., Stottmeister, U., Kennedy, C. and Klapper, H. (2002). Remediation of abandoned surface coal mining sites. Berlin, Heidelberg, Springer.
- Nyberg, P. and Thornelof, E. (1988). "Operational liming of surface waters in Sweden." Water, Air, and Soil Pollution **41**(1-4): 3.
- Ozturk, N. and Kavak, D. (2005). "Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies." Journal of Hazardous Materials **127**(1-3): 81-88.
- Perez-Lopez, R., Nieto, J. M. and de Almodovar, G. R. (2007). "Utilization of fly ash to improve the quality of the acid mine drainage generated by oxidation of a sulphide-rich mining waste: Column experiments." Chemosphere **67**(8): 1637-1646.
- Schipek, M. (2009). Carbon dioxide mineralisation by using acid mine lakes and industrial by-products: A specific solution for abandoned mining areas. International Forum-Competition of Young Researchers "Topical Issues of subsoil usage", St. Petersburg, Russia.
- Schipek, M. and Merkel, B. (2008). Carbon dioxide sequestration by using acid mine lakes and industrial by-products: Applicability of a niche solution. International Conference "Geo2008 – Resources and Risks in the Earth System" and 160th annual meeting of the Deutsche Gesellschaft für Geowissenschaften e.V. (DGG) and 98th annual meeting of the Geologische Vereinigung e.V. (GV), Aachen, Germany, Deutsche Gesellschaft für Geowissenschaften e.F. (DGG).

- Schipek, M. and Merkel, B. (2008). CDEAL - Results using CO₂ and dumped fly ash in AMD affected lakes. Geotechnologien Status-Seminar "Investigation, Utilization and Protection of the Underground", Stuttgart.
- Schipek, M. and Merkel, B. (2009). CO₂ sequestration in AMD affected areas: A case study. Goldschmidt2009 Conference "Challenges to Our volatile planet", Davos, Suisse, Geochemica et Cosmochimica Acta.
- Schipek, M. and Merkel, B. (2009). Combined carbon dioxide sequestration and mine water treatment as a specific solution for abandoned mining areas - Results of a case study. GeoDresden 2009, 161. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (DGG) Dresden, SDGG - Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften.
- Schipek, M. and Merkel, B. (2009). Mine water treatment - Results using CO₂ and dumped fly ash in AMD affected lakes. DAAD expert seminar "Mining and water", University of Windhoek, Namibia.
- Schipek, M. and Merkel, B. (2010). "Betrachtung der Carbonatlösungskinetik und möglichen Inhibitoren bei der Anwendung von Inlake-Verfahren – Erste Ergebnisse."
- Sheoran, A. S. and Sheoran, V. (2006). "Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review." Minerals Engineering **19**(2): 105-116.
- Svenson, T., Dickson, W., Hellberg, J., Moberg, G. and Munthe, N. (1995). "The Swedish liming programme." Water Air and Soil Pollution **85**(2): 1003-1008.
- Sverdrup, H. (1983). "LAKE LIMING." Chemica scripta **22**(1): 12.
- Teien, H. C., Kroglund, F., Salbu, B. and Rosseland, B. O. (2006). "Gill reactivity of aluminium-species following liming." Science of the Total Environment **358**(1-3): 206-220.
- Unger-Lindig, Y., Merkel, B. and Schipek, M. (2009). "Carbon dioxide treatment of low density sludge: a new remediation strategy for acidic mining lakes?" Environmental Earth Sciences: 12.
- Vile, M. A. and Wieder, R. K. (1993). "Alkalinity Generation by Fe(III) Reduction Versus Sulfate Reduction in Wetlands Constructed for Acid-Mine Drainage Treatment." Water Air and Soil Pollution **69**(3-4): 425-441.
- Vinson, M. D., Arvidson, R. S. and Luttge, A. (2007). "Kinetic inhibition of calcite (104) dissolution by aqueous manganese(II)." Journal of Crystal Growth **307**(1): 116-125.
- Watten, B. J., Sibrell, P. L. and Schwartz, M. F. (2005). "Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage." Environmental Pollution **137**(2): 295-304.



Betrachtung der Carbonatlösungskinetik und möglichen Inhibitoren bei der Anwendung von Inlake-Verfahren – Erste Ergebnisse

Mandy Schipek & Broder Merkel

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg

Die direkte Kalkung versauerter Oberflächengewässer kann eine Alternative zu herkömmlichen Sanierungsmethoden darstellen. Verschiedene Neutralisationsprodukte wurden geochemisch hinsichtlich ihrer Haupt- und Nebenbestandteile charakterisiert. Kinetische Untersuchungen zeigen signifikante Unterschiede im Lösungsverhalten zu bisher bekannten Überlegungen (z.B. Plummer, Wigley et al. 1978). Im Hinblick auf die Anwendung und Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden Versuche mit inhibierenden Wasserinhaltsstoffen (Mangan) durchgeführt, welche eine deutliche Beeinflussung auf die Carbonatlösungskinetik widerspiegeln. Inwieweit der Einsatz von gasförmigen CO₂ diese inhibierende Wirkung kompensieren kann, wurde ansatzweise diskutiert.

Liming of acidified mining lakes seems to be an alternative method for restoration. Different neutralisation products were characterized by RFA and REM/REM-EDX regarding major and minor constituents. Kinetic studies revealed significant differences in the dissolution rates to former publications (Plummer, Wigley et al. 1978). Regarding the applicability of liming methods in natural systems, inhibiting ions (manganese) were added. A significant impact on the dissolution rate was investigated. Further investigations concerning the combination with gaseous CO₂ in order to compensate the inhibiting effect were carried out.

1 Einleitung

Die Lösung und Fällung von Carbonaten ist wissenschaftlich umfassend untersucht (Plummer, Wigley et al. 1978; Reddy 1980; Rickard and Sjöberg 1983; Svensson and Dreybrodt 1992; Dreybrodt, Lauckner et al. 1996; Liu and Dreybrodt 1997). Lösungsdaten von Carbonaten in natürlichen Gewässern wurden von verschiedenen Autoren experimentell bestimmt (Weyl 1958; Terjesen, Erga et al. 1961; Berner 1967; Nastaas and Terjesen 1969). Mit variierender Lösungszusammensetzung werden die Lösungsdaten von Carbonatmineralen beeinflusst (Arvidson, Collier et al. 2006; Vinson, Arvidson et al. 2007). Betrachtungen der Lösungskinetik in Meerwasser wurden z.B. von (Berner and Morse 1974) durchgeführt.

Das erste mechanistische Ratengesetz der Calcitlösungskinetik als Funktion der Oberflächenaktivität der beteiligten Spezies wurde von (Plummer, Wigley et al. 1978) formuliert. Eine Anzahl an Studien beschäftigte sich außerdem mit empirischen Ratengesetzen zur Beschreibung der Lösungskinetik von Calcit (Berner and Morse 1974; Palmer 1991; Svensson and Dreybrodt 1992; Eisenlohr, Bouzelboudjen et al. 1997).

Neben dem verwendeten Feststoff, zeigen Literaturstudien eine unmittelbare Beeinflussung der Lösungskinetik von Calcit durch Randbedingungen wie CO₂-Partialdruck, Temperatur, Turbulenz eines Systems, Fremdionen die Lösungskinetik von Calcit. Nach (Svensson and Dreybrodt 1992) enthalten natürliche Kalkgesteine Verunreinigungen, die während des Lösungsprozesses an der Mineraloberfläche akkumulieren und mit den aus der Lösung an der Oberfläche adsorbierten Ca²⁺/HCO₃⁻ Ionen wechselwirken. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit der Untersuchung der Lösungskinetik von synthetischem, hochreinem Calcit. Diese Ergebnisse sind nicht auf natürliche Systeme anwendbar, da natürliche Kalkgesteine Unterschiede im Lösungsverhalten aufweisen (Svensson and Dreybrodt 1992) – desweiteren findet man eine große Varianz zwischen natürlichen Carbonatgesteinen vor (Eisenlohr, Meteva et al. 1999).

Um die direkte Kalkung versauerter Oberflächengewässer als Behandlungsmethode zu optimieren, existieren verschiedene Überlegungen (Merkel and Schipek 2010). Erfahrungen der direkten Seenkalkung bestehen seit mehr als drei Jahrzehnten in den nordischen Ländern Schweden, Norwegen

und Finnland. Es existieren eine Anzahl an Publikationen, die sich mit den Eigenschaften der verwendeten Neutralisationsprodukte und deren Einfluss auf den Erfolg der Sanierungsstrategie beschäftigen (z.B. (Nyberg and Thornelof 1988)). Positive Effekte wurden nicht nur hinsichtlich der Wasserchemie sondern auch für das gesamte Ökosystem konstatiert (Iivonen, Jarvenpaa et al. 1995; Driscoll, Cirimo et al. 1996; Guhrén, Bigler et al. 2007). Es existieren aber durchaus auch Überlegungen und Erfahrungen mit der Sanierung von Bergbaurestseen durch Kalkung, z.B. aus den USA (Castro and Moore 2000; Dowling, Atkin et al. 2004), Finnland (Ahtiainen, Sandman et al. 1983). Für saure Seen in Deutschland ist trotz erheblicher Forschungsaktivitäten bislang relativ wenig zu diesem Thema in der internationalen Literatur verfügbar (Hemm, Schlundt et al. 2002; Bozau, Bechstedt et al. 2007; Koschorreck, Bozau et al. 2007).

Im Rahmen des Projektes OILL (Optimizing In-Lake Liming) soll unter Anderem die Calcit-Lösungskinetik bei der Behandlung saurer Tagebaufolgeseen untersucht werden. Dabei sollen folgende Punkte mittels Laborversuchen charakterisiert werden:

- Einsatz und Vergleich unterschiedlicher Neutralisationsprodukte im Hinblick auf Neutralisationseffizienz und ggf. Spurenmetallfreisetzung
- Verbesserung der Wasserqualität im Hinblick auf toxische Elemente (z.B. Mn, As, Cd, Hg, U, ...) durch Mitfällung und Sorption (Labor- und Feldversuche)
- Laborversuche zur Carbonatlösungskinetik und dem Einfluss von Störionen durch Oberflächenpassivierung
- Erhöhung der Effizienz durch CO₂-Dosierung bei der Ausbringung von CaCO₃ bei pH-Werten > 6

In Abhängigkeit des pH-Wertes dominieren verschiedene Prozesse die Calcit-Lösungskinetik ((Berner and Morse 1974; Buhmann and Dreybrodt 1985; Dreybrodt, Lauckner et al. 1996; Liu and Dreybrodt 1997). Die Lösungskinetik im Bereich niedriger pH-Werte (pH < 4) wird durch die Diffusionsrate vorhandener Protonen zur Calcite-Oberfläche dominiert (Berner and Morse 1974), steigt der pH-Wert dominieren die Randbedingungen (Dicke der Diffusionsgrenzschicht, Dicke des turbulenten Wasserfilms). Befindet sich ein Wasser im Sättigungsbereich nahe des Gleichgewichtes, wurde eine Änderung des Lösungsverhalten natürlicher Calcite beobachtet – dabei findet ein Wechsel der Reaktionskinetik begründet durch die Inhibition von Oberflächenreaktionen statt (Svensson and Dreybrodt 1992; Dreybrodt, Lauckner et al. 1996).

Die Materialzusammensetzung der untersuchten Calcit-Materialien (Neutralisationsprodukte) hat einen starken Einfluss auf die Lösungskinetik (Cubillas, Kohler et al. 2005; Arvidson, Collier et al. 2006; Vinson, Arvidson et al. 2007). Natürliche Kalkprodukte enthalten oftmals Fremdionen wie Magnesium, Alumosilikate, Phosphat, Strontium und Eisen. Diese Fremdionen sind oftmals an der Oberfläche der Calcit-Mineralen sorptiv gebunden sind, inhibieren die Lösung des Kalksteins. Im Rahmen des Forschungsprojektes soll untersucht werden, ob die Kombination mit gasförmigen CO₂ eine Lösung sein kann.

2 Methodik

2.1 Charakterisierung der Neutralisationsprodukte

Insgesamt 25 verschiedene Neutralisationsprodukte (Kalk-/Dolomit-/Mischprodukte diverser Hersteller) wurden im Rahmen von Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) auf ihre Elementgehalte untersucht. Die Analyse der Proben erfolgte als Pulverpräparat, wobei die Feststoffe vor der Analyse auf eine Korngröße < 63 µm gemahlen wurden. Mit Hilfe des Gerätes Xepos der Fa. Spectro wurden die Elemente K bis U quantitativ bestimmt. Die Auswertung erfolgte nach der Spectro-Methode Turboquant, die eventuell auftretenden Matrixeffekte automatisch berücksichtigt. Die Anregung der Elemente erfolgte durch Einsatz unterschiedlicher Targets (K – V: HOPG-Target; Cr – Zn, Pr – U: Mo-Sekundär-Target; Y – Ce: Barkla-Al₂O₃-Target).

Die Morphologie der Neutralisationsprodukte wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Proben wurden auf selbstklebende Probenträger aufgebracht und mit Gold

besputtert. Zum Einsatz kam ein JEOL JSM 7001F der Fa. Zeiss AG, die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software Esprit. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) wurde die chemische Zusammensetzung ausgewählter Probenbereiche gemessen.

2.2 Batchversuche zur Untersuchung der Kinetik

Die Messanordnung zur Bestimmung der Lösungskinetik ausgewählter Neutralisationsprodukte umfasste ein free-drift-Verfahren im Batch-Experiment. In Bezug auf CO₂ und Temperatur herrschten konstante Randbedingungen während der Versuche. Die Batch-Versuchsanlage bestand aus einem 5-L-Becherglas. Die erzeugte turbulente Strömungsverhältnisse wurde mit Hilfe eines Rührgerätes ($u = 700 \text{ min}^{-1}$) realisiert. Zur kontinuierlichen Aufzeichnung von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur kam ein PC Labor Mehrparametersystem LM 2000 der Fa. Meinsberg zum Einsatz.

Eine Übersicht über ausgewählte Randbedingungen der durchgeführten Versuche gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht über Versuchsparameter

ID	Einsatzstoff	Überschuss [-]	CO ₂ -Partialdruck [Vol.-%]	Inhibitor [mmol/L]
V1	Marmorpulver	5-fach	0.03	-
V2	KSM	5-fach	0.03	-
V3	Marmorpulver	5-fach	100	-
V4	KSM	5-fach	100	-
V5	Marmorpulver	5-fach	5	-
V6	KSM	5-fach	5	-
V7	Marmorpulver	5-fach	0.03	-
V8	Marmorpulver	20-fach	0.03	-
V9	Marmorpulver	20-fach	0.03	$8.98 \cdot 10^{-4}$ Mn(II)
V10	Marmorpulver	5-fach	0.03	$8.98 \cdot 10^{-4}$ Mn(II)
V11	Marmorpulver	20-fach	0.03	$8.98 \cdot 10^{-4}$ Mn(II)

Alle Versuche wurden mit Reinstwasser durchgeführt. Die verwendete Materialmenge übertraf bei allen Experimenten die Löslichkeit um das 5-fache bzw. 20-fache, so dass über den gesamten Versuchsablauf eine konstante Partikeloberfläche angenommen werden kann.

Für die Experimente mit inhibitierenden Substanzen wurde Mn(II) in Form von Mn(II)-Nitrat in 0,5 mol/L HNO₃ (Merck) in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben. Der CO₂-Partialdruck während der Versuche wurde mit Hilfe einer Glove-Box realisiert, zum Einsatz kamen CO₂-N₂-Gemische der Fa. Praxair. Vor Versuchsbeginn wurde der pCO₂ des Wassers durch Begasung auf den gewünschten initialen pCO₂ eingestellt. Der pH-Wert der Lösung wurde dabei als Indikator des Sättigungszustandes gewählt. Die Bestimmung ausgewählter Kationen und Spurenmetalle erfolgte mit Hilfe einer ICP-MS XSeries 2 der Fa. Thermo Fisher Scientific in Normal bzw. Kollisionsmodus..

3 Ergebnisse

3.1 Beschaffenheit der Neutralisationsprodukte

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wies neben Calcium weitere Elemente nach. Die Calcium-Gehalte in den untersuchten Neutralisationsprodukten ergaben einen Mittelwert von $373,36 \text{ g/kg} \pm 39,53 \text{ g/kg}$ Calcium. Magnesium als Nebenbestandteil wurde in den Proben nur zu 0,03 Masse-% ($2,75 \text{ g/kg}$) vorgefunden, Ausnahme bildet ein Kalksteinmehl der Fa. Tremolo GmbH, welches $35,2 \text{ g/kg}$ Magnesium (ca. 3,5 Masse-%) enthält. Silicium und Aluminium kamen im Mittel mit $12,8 \text{ g/kg}$ und $2,61 \text{ g/kg}$. Spurenelemente in den Neutralisationsprodukten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Elementgehalte der untersuchten Neutralisationsprodukte

		Marmorpulver	KSM Beroun	KSM 10/90	Borna KSM 90	KSM 40/3
Ca	mg/kg	391.000	394.000	388.200	303.000	391.900
Mg	mg/kg	2497	2747	3299	35180	2439
Al	mg/kg	375,7	139,2	1092	9508	1959
Si	mg/kg	877,7	557,9	2864	56480	3588
P	mg/kg	13,2	32,1	35,4	119,1	111,7
Mn	mg/kg	70,3	52,4	300,2	1212	240,2
Fe	mg/kg	201,3	197,9	751	5293	1164
Cu	mg/kg	2,3	2,2	-	6,7	-
Zn	mg/kg	8	8,6	23,2	444,6	8,3
Ga	mg/kg	2,8	2,6	3,1	4,7	1,7
Br	mg/kg	1	1,4	1,8	-	1
Rb	mg/kg	2	1,3	2,5	9	4,1
Sr	mg/kg	154,5	154,6	162,5	311,3	179,2
Y	mg/kg	3,2	1,8	2,2	2,9	3,9
Mo	mg/kg	9,6	8,6	7,2	6,9	8,4
Sn	mg/kg	11,6	14,9	13,9	5,3	12,4
Sb	mg/kg	10,2	15,8	18,4	3	12,3
Te	mg/kg	5,9	14,1	15,6	2,5	9,8
I	mg/kg	15	26,1	20,1	7,5	16,4
Ba	mg/kg	28,7	-	-	32,7	6,1
Ta	mg/kg	61,1	61,2	60,5	60	59,9
W	mg/kg	0,9	1,9	1,4	1,5	-
Tl	mg/kg	0,9	0,6	0,8	-	0,7
Pb	mg/kg	2,9	4	30	6,8	3,5
Th	mg/kg	3,1	3	2,5	2,3	1,7

Die Gehalte der folgenden Elemente befanden sich unter der jeweiligen Erfassungsgrenze: U < 1 mg/kg, Bi < 1 mg/kg, Hg < 1 mg/kg, Er < 5,1 mg/kg, Yb < 2 mg/kg, Hf < 1 mg/kg, Ce < 2 mg/kg, La < 2 mg/kg, Cs < 4 mg/kg, Cd < 2 mg/kg, Zr < 1 mg/kg, Nb < 1 mg/kg, Ag < 2 mg/kg, Ge < 0,5 mg/kg, As < 0,5 mg/kg, Se < 0,5 mg/kg, Co < 3 mg/kg, Ni < 0,5 mg/kg, V < 24 mg/kg und Cr < 1 mg/kg.

Die in Abbildung 1 und 2 dargestellten Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen zeigen Partikel von synthetischem Marmorpulver und einem Kalksteinmehl der Fa. Rheinkalk GmbH. Dabei ist die typische rhomboedrische Struktur der Partikel zu erkennen. Zudem ist die Oberfläche des synthetischen Produktes glatter als die des industriellen Produktes.

Optisch erscheint die Geometrie der Partikel des industriellen Produktes gänzlich anders als die des synthetischen Materials. Eine signifikant größere Oberfläche des Materials kann demzufolge abgeschätzt werden. Ergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Materialien mit Hilfe der BET-Gas-Adsorptions-Methode lagen zum Zeitpunkt der Manuskripteinreichung noch nicht vor.

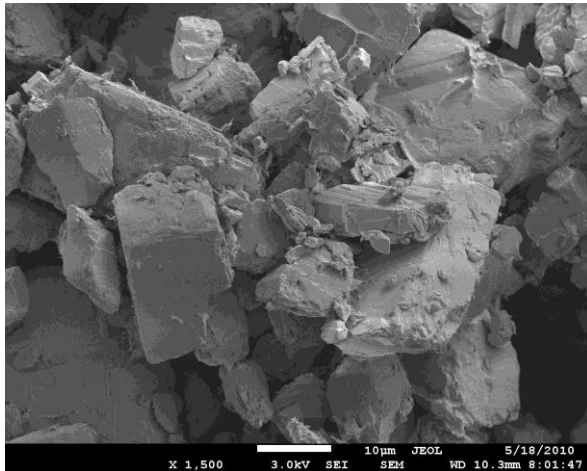


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Reinstsubstanz (Marmorpulver)

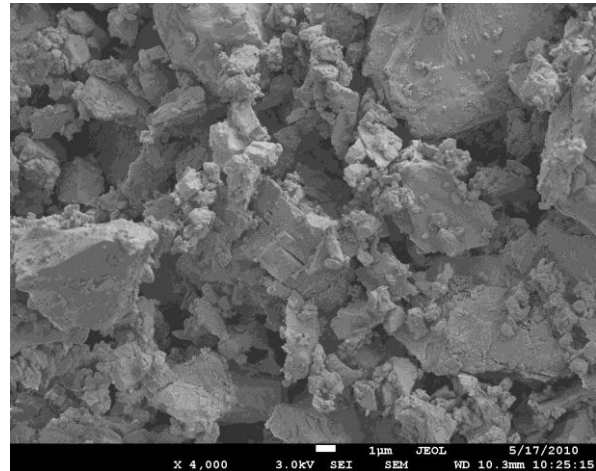


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Neutralisationsproduktes der Fa. Rheinkalk GmbH

3.2 Kinetik-Untersuchungen

Die bisher durchgeführten Kinetik-Untersuchungen wurden mit der Reinstsubstanz (Marmorpulver, Merck) und einem Kalksteinmehl der Fa. Rheinkalk GmbH durchgeführt. Abbildung 2 verdeutlicht die Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer bei Einsatz von synthetischem Marmorpulver und einem industriellen Kalksteinmehl. Auffällig ist die signifikante Abweichung vom theoretischen Modell (Plummer, Wigley et al. 1978) (gestrichelte Linie in Abbildung 1). Die modellierte Calcium-Konzentration im Gleichgewicht wird nach ca. 12.000 min erreicht. Die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Einsatzmengen des Marmorpulvers (5-fach vs. 20-fache Sättigung) und die daraus resultierende erhöhte Calcium-Konzentration bei der höheren Einsatzmenge lässt sich durch eine verhältnismäßig größere Partikeloberfläche begründen, welche nicht durch Nebenbestandteile der Kalkprodukte inhibiert wird.

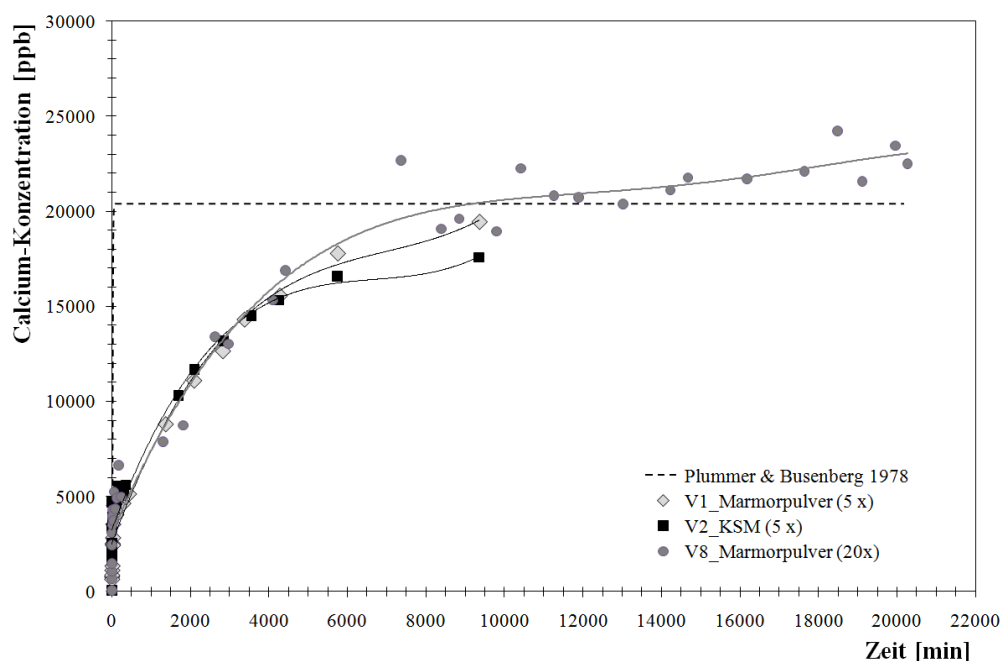


Abb. 3. Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer. Verwendete Randbedingungen: Reinstwasser, p_{CO_2} $3 \cdot 10^{-4}$ bar, 5-fache Übersättigung der Kalkprodukte. Die Kurven stellen gefittete Ausgleichskurven dar.

Ausgehend von den Elementgehalten der zwei Kalkprodukte, erscheinen zunächst keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Marmorpulver und dem industriellen Produkt (Tabelle 2). Betrachtet man jedoch den Verlauf der kinetischen Reaktion (Abbildung 1), so scheint das industrielle Produkt weniger reaktiv zu sein, als das synthetische Marmorpulver. Die Endkonzentrationen im Gleichgewichtszustand betragen für das Marmorpulver 19,44 ppm bzw. 22,510 ppm, die Endkonzentration des KSM lag bei 17,57 ppm (-13,8 % gegenüber der Modellierung nach (Plummer, Wigley et al. 1978)).

Neben der in Abschnitt 1 beschriebenen Inhibition durch Nebenbestandteile der natürlichen Kalkprodukte wurden im Rahmen der bisher durchgeführten Kinetikversuche, auch Versuche durchgeführt, in denen die Versuchslösung vor Calcite-Zugabe mit Fremdionen gespikt wurde. Gelöste Fremdionen, wie sie typisch für Bergbauwässer sind, wirken sich unterschiedlich auf die Lösungskinetik der untersuchten Neutralisationsprodukte aus. Abbildung 2 verdeutlicht die veränderten Reaktionsverläufe bei einer Beeinflussung von Mangan-Ionen.

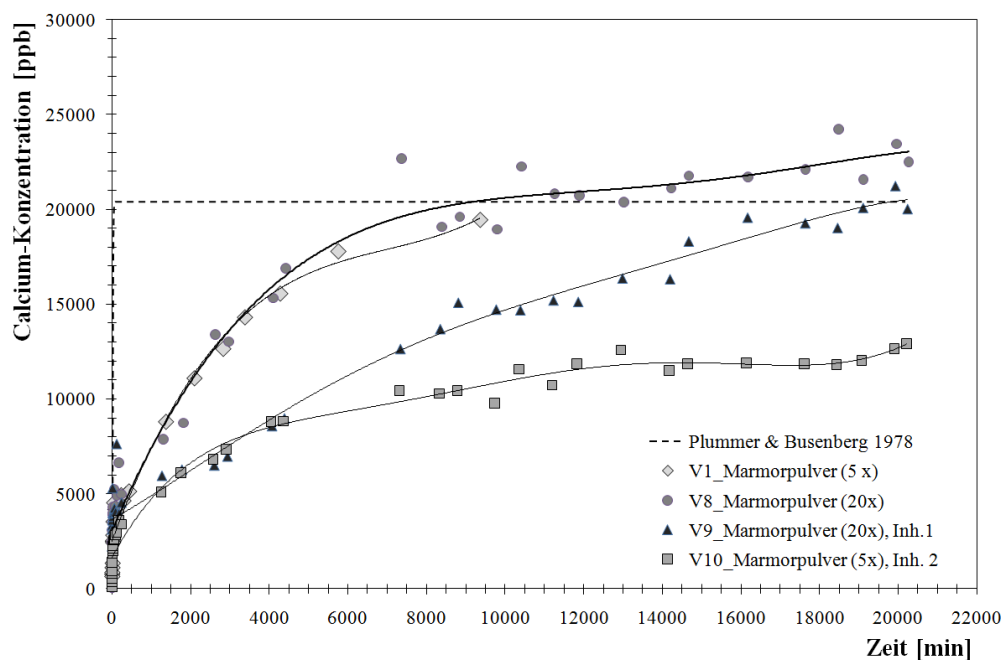


Abb. 4. Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer bei Zugabe von Mn(II) als Inhibitor. Verwendete Randbedingungen: Reinstwasser, p_{CO_2} $3 \cdot 10^{-4}$ bar, 5-fache Übersättigung der Kalkprodukte, $c_{\text{Mn}^{2+}}$ mol/L. Die Kurven stellen gefittete Ausgleichskurven dar.

Die Lösungsraten des Marmorpulvers und des Kalksteinmehls wurden durch Mangan-Ionen in der Lösung inhibiert. Im Vergleich mit Abbildung 1 sinkt die End-Konzentration für 5-fache Übersättigung auf 66,4 % gegenüber dem Versuch ohne Mangan-Zugabe. Im Versuch mit 20-facher Übersättigung und Zugabe des Inhibitors wird nach ca. 20.000 min die genannte Endkonzentration erreicht. Der Kurvenverlauf der Versuche V8 und V9 unterscheidet sich jedoch signifikant.

Mit Hilfe von erhöhten CO_2 -Partialdrücken soll der Effekt der Inhibition durch Materialbeimengungen und/oder gelöste Wasserinhaltsstoffe unterdrückt, sowie ggf. eine Effizienz-Erhöhung bei dem Einsatz von Kalksteinmehlen im pH-Bereich > 6 erreicht werden.

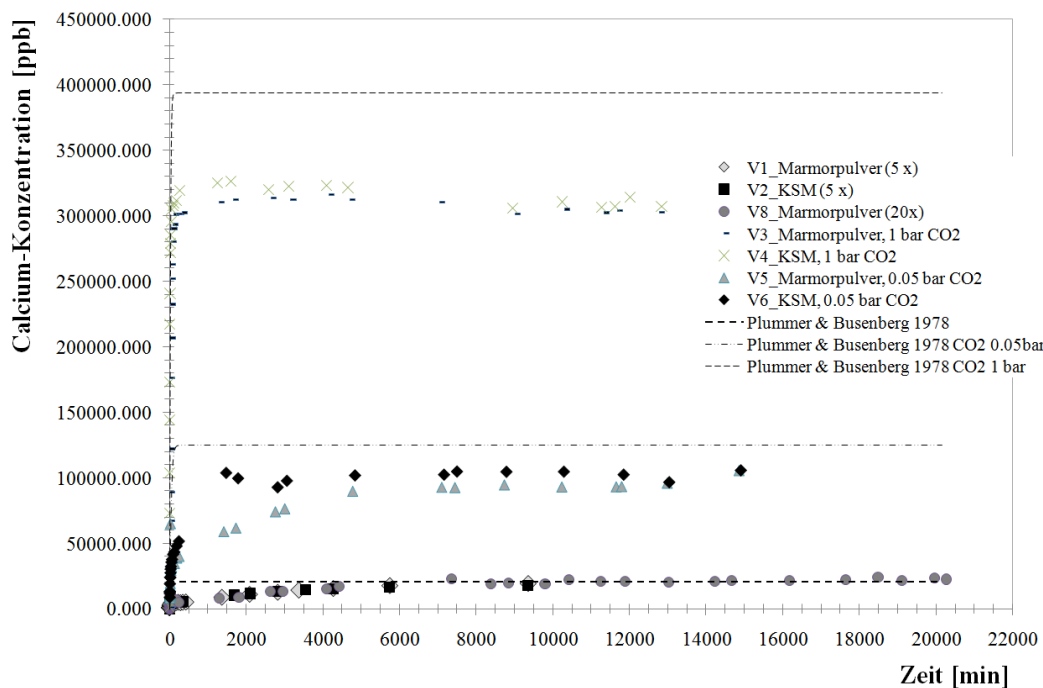


Abb. 5. Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer.

Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Calcium-Konzentrationen (repräsentativ für die Lösungsrate) für Marmorpulver und KSM Beroun bei unterschiedlichem CO_2 -Partialdrücken. Versuch V1 und V2 entsprechen denen in Abbildung 1 dargestellten. Mit einer Erhöhung des CO_2 Partialdruckes von $3 \cdot 10^{-4}$ bar auf 0,05 bar wird eine Erhöhung der Ca-Sättigungskonzentration auf 105 ppm bzw. auf 305 ppm für $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar erreicht. Die jeweiligen Sättigungskonzentrationen im CO_2 -Gleichgewicht sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet (modelliert nach (Plummer, Wigley et al. 1978)).

Betrachtet man den jeweiligen Kurvenverlauf, so ist mit ansteigendem CO_2 -Partialdruck eine schneller Kinetik in Bezug auf den Gleichgewichtszustand festzustellen. Die modellierten maximalen Ca-Sättigungskonzentrationen wurden in den Versuchen V3 & V4, sowie V5 & V6 nicht erreicht.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann der Einfluss des CO_2 auf eine verbesserte Calcit-Lösungskinetik nachvollzogen werden. Abbildung 6 stellt Marmorpulver am Ende der Batchversuche dar. Eine deutliche Beeinflussung der Oberfläche der Calcit-Partikel kann dabei mit zunehmendem CO_2 -Partialdruck festgestellt werden.

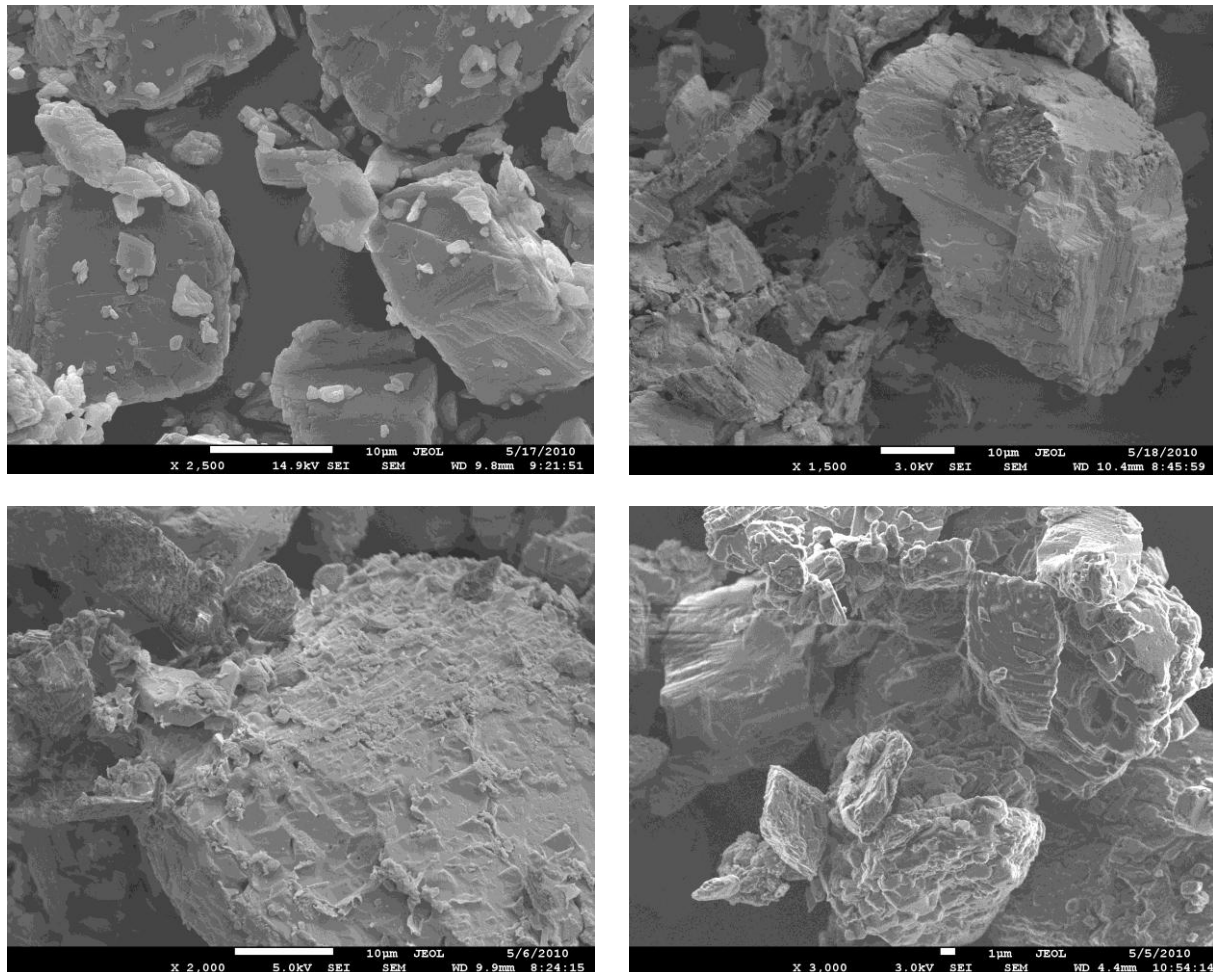


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Marmorpulver. Folgende Randbedingungen wurden eingestellt: $p_{\text{CO}_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (oben links), $p_{\text{CO}_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (oben rechts), $p_{\text{CO}_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (unten links), $p_{\text{CO}_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (unten rechts). Für alle: Reinstwasser, 5-fache Übersättigung des Marmorpulvers.

4 Ausblick

Im Rahmen der Kinetik-Versuche hat sich gezeigt, dass die inhibierende Wirkung von Nebenbestandteilen zukünftiger Neutralisationsprodukte, sowie von Wasserinhaltsstoffen versauerter Tagebauseen maßgeblich die Lösungskinetik während Sanierungsmaßnahmen bestimmen kann. Dabei kann einerseits die Lösungskinetik durch Änderung des Sättigungsgrades der Lösung oder durch Adsorption auf den Mineraloberflächen beeinflusst werden. Wichtige, bergbaurelevante Wasserinhaltsstoffe sind u.a. Sulfat, Mangan, Cadmium, Eisen. Derzeit liegen nur unzureichende Aussagen bzgl. der Wirkung von gelöstem Sulfat auf die Lösungskinetik von Calcit vor. Die Ergebnisse von (Akin and Lagerwer, Jv 1965; Edenborn, Mucci et al. 1986; Dreybrodt and Gabrovsek 2000) stellen widersprüchliche Aussagen zur Inhibition der Lösung durch Sulfationen dar. (Lea, Amonette et al. 2001; Vinson, Arvidson et al. 2007) beschreiben die Inhibition der Calcitlösungskinetik durch Mangan und Strontium.

Im Rahmen des Projektes OILL sollen weitere Untersuchungen mit Inhibitoren erfolgen. Desweiteren wird ein Vergleich der kinetischen Parameter mit Literaturwerten angestrebt, um die Übertragbarkeit bisheriger Betrachtungen der Calcit-Lösungskinetik abschätzen zu können.

5 Danksagung

Das dargestellte Projekt wird vom BMWI im Rahmen des AIF-ZIM Projektes OILL (Optimizing In-Lake Liming, FKZ KF2383401SA9) gefördert.

6 Literaturverzeichnis

- Ahtiainen, M., Sandman, O. and Tynni, R. (1983). "Sysmäijrvi - a lake polluted by mining waste-water." Hydrobiologia **103**: 303-308.
- Akin, G. W. and Lagerwerf, J. (1965). "Calcium Carbonate Equilibria in Solutions Open to Air .2. Enhanced Solubility of CaCO_3 in Presence of Mg^{2+} and SO_4^{2-} ." Geochimica Et Cosmochimica Acta **29**(4): 353-&.
- Arvidson, R. S., Collier, M., Davis, K. J., Vinson, M. D., Amonette, J. E. and Luttge, A. (2006). "Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics." Geochimica Et Cosmochimica Acta **70**(3): 583-594.
- Berner, R. A. (1967). "Comparative Dissolution Characteristics of Carbonate Minerals in Presence and Absence of Aqueous Magnesium Ion." American Journal of Science **265**(1): 45-&.
- Berner, R. A. and Morse, J. W. (1974). "Dissolution Kinetics of Calcium-Carbonate in Sea-Water .4. Theory of Calcite Dissolution." American Journal of Science **274**(2): 108-134.
- Bozau, E., Bechstedt, T., Friese, K., Frohmmichen, R., Herzprung, P., Koschorreck, M., Meier, J., Voßknner, C., Wendt-Potthoff, K., Wieprecht, M. and Geller, W. (2007). "Biotechnological remediation of an acidic pit lake: Modelling the basic processes in a mesocosm experiment." Journal of Geochemical Exploration **92**(2-3): 212.
- Buhmann, D. and Dreybrodt, W. (1985). "The Kinetics of Calcite Dissolution and Precipitation in Geologically Relevant Situations of Karst Areas .1. Open System." Chemical Geology **48**(1-4): 189-211.
- Castro, J. M. and Moore, J. N. (2000). "Pit lakes: Their characteristics and the potential for their remediation." Environmental Geology **39**(11): 1254.
- Cubillas, P., Kohler, S., Prieto, M., Causserand, C. and Oelkers, E. H. (2005). "How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled CaCO_3 dissolution - CdCO_3 precipitation." Geochimica Et Cosmochimica Acta **69**(23): 5459-5476.
- Dowling, J., Atkin, S., Beale, G. and Alexander, G. (2004). "Development of the Sleeper pit lake." Mine Water and the Environment **23**(1): 2.
- Dreybrodt, W. and Gabrovsek, F. (2000). "Comments on: Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst by Michael A. Raines and Thomas A. Dewers in Chemical Geology 140, 29-48, 1997." Chemical Geology **168**(1-2): 169-172.
- Dreybrodt, W., Lauckner, J., Liu, Z. H., Svensson, U. and Buhmann, D. (1996). "The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$." Geochimica Et Cosmochimica Acta **60**(18): 3375-3381.
- Driscoll, C. T., Cirino, C. P., Fahey, T. J., Blette, V. L., Bukaveckas, P. A., Burns, D. A., Gubala, C. P., Leopold, D. J., Newton, R. M., Raynal, D. J., Schofield, C. L., Yavitt, J. B. and Porcella, D. B. (1996). "The experimental watershed liming study: comparison of lake and watershed neutralization strategies." Biogeochemistry **32**(3): 143.
- Edenborn, H. M., Mucci, A., Belzile, N., Lebel, J., Silverberg, N. and Sundby, B. (1986). "A Glove Box for the Fine-Scale Subsampling of Sediment Box Cores." Sedimentology **33**(1): 147-150.
- Eisenlohr, L., Bouzelboudjen, M., Kiraly, L. and Rossier, Y. (1997). "Numerical versus statistical modelling of natural response of a karst hydrogeological system." Journal of Hydrology **202**(1-4): 244-262.
- Eisenlohr, L., Meteva, K., Gabrovsek, F. and Dreybrodt, W. (1999). "The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ solutions." Geochimica Et Cosmochimica Acta **63**(7-8): 989-1001.
- Guhrén, M., Bigler, C. and Renberg, I. (2007). "Liming placed in a long-term perspective: A paleolimnological study of 12 lakes in the Swedish liming program." Journal of Paleolimnology **37**(2): 247.

- Hemm, M., Schlundt, A., Kapfer, M. and Nixdorf, B. (2002). "Beispiele für Neutralisierungsversuche am Steinberger See (Bayern) und Zieselsmaar (Nordrhein-Westfalen) - aus der UBA-Studie „Tagebauseen in Deutschland“."
- Iivonen, P., Jarvenpää, T., Lappalainen, A., Mannio, J. and Rask, M. (1995). "Chemical, biological and socio-economic approaches to the liming of Lake Alinenjärvi in southern Finland." Water, Air, and Soil Pollution **85**(2): 937.
- Koschorreck, M., Bozau, E., Frohmmichen, R., Geller, W., Herzsprung, P. and Wendt-Potthoff, K. (2007). "Processes at the sediment water interface after addition of organic matter and lime to an acid mine pit lake mesocosm." Environmental Science and Technology **41**(5): 1608.
- Lea, A. S., Amonette, J. E., Baer, D. R., Liang, Y. and Colton, N. G. (2001). "Microscopic effects of carbonate, manganese, and strontium ions on calcite dissolution." Geochimica Et Cosmochimica Acta **65**(3): 369-379.
- Liu, Z. H. and Dreybrodt, W. (1997). "Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O+CO₂ reversible arrow H⁺⁺HCO₃⁻." Geochimica Et Cosmochimica Acta **61**(14): 2879-2889.
- Merkel, B. and Schipek, M. (2010). Optimierung der Kalkung von Tagebauseen. 61. Berg- und Hüttenmännische Tag, TU Bergakademie Freiberg.
- Nestaas, I. and Terjesen, S. G. (1969). "Inhibiting Effect of Scandium Ions Upon Dissolution of Calcium Carbonate." Acta Chemica Scandinavica **23**(7): 2519-&.
- Nyberg, P. and Thornelof, E. (1988). "Operational liming of surface waters in Sweden." Water, Air, and Soil Pollution **41**(1-4): 3.
- Palmer, A. N. (1991). "Origin and Morphology of Limestone Caves." Geological Society of America Bulletin **103**(1): 1-21.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. and Parkhurst, D. L. (1978). "Kinetics of Calcite Dissolution in CO₂-Water Systems at 5-Degrees-C to 60-Degrees-C and 0.0 to 1.0 Atm CO₂." American Journal of Science **278**(2): 179-216.
- Reddy, M. M. (1980). "Kinetic Inhibition of Mineral Formation - Magnesium-Ion Reduction of Calcite Crystallization at Ph 8.8 and 25-Degrees-C." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **179**(Mar): 19-Geoc.
- Rickard, D. and Sjöberg, E. L. (1983). "Mixed Kinetic Control of Calcite Dissolution Rates." American Journal of Science **283**(8): 815-830.
- Svensson, U. and Dreybrodt, W. (1992). "Dissolution Kinetics of Natural Calcite Minerals in CO₂-Water Systems Approaching Calcite Equilibrium." Chemical Geology **100**(1-2): 129-145.
- Terjesen, S. G., Erga, O., Thorsen, G. and Ve, A. (1961). "Phase Boundary Processes as Rate Determining Steps in Reactions between Solids and Liquids - the Inhibitory Action of Metal Ions on the Formation of Calcium Bicarbonate by the Reaction of Calcite with Aqueous Carbon Dioxide." Chemical Engineering Science **14**: 277-289.
- Vinson, M. D., Arvidson, R. S. and Lutge, A. (2007). "Kinetic inhibition of calcite (104) dissolution by aqueous manganese(II)." Journal of Crystal Growth **307**(1): 116-125.
- Weyl, P. K. (1958). "The Solution Kinetics of Calcite." Journal of Geology **66**(2): 163-176.

ProMine – Nano-particle products from new mineral resources in Europe

Schwertmannite – Raw material and valuable resource from mine water treatment processes

S. Ehinger¹, E. Janneck¹, M. Martin¹, F. Glombitza¹, J. Pinka¹, T. Koch², I. Arnold²

¹ G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH, Gewerbepark „Schwarze Kiefern“, 09633 Halsbrücke
e-mail of corresponding author: s.ehinger@geosfreiberg.de

² Vattenfall Europe Mining AG, Vom-Stein-Straße 39, 03050 Cottbus

ProMine bezieht sich auf das Anliegen der Europäischen Kommission, das jährliche Handelsdefizit von ca. 11 Milliarden Euro, entstehend durch Metall- und Rohstoffimporte, zu verringern. Diese Situation könnte verbessert werden durch eine zunehmende Fokussierung auf hochwertige und mehrwertige Produkte auf dem europäischen Markt. Einen entscheidenden Beitrag kann dabei auch die Rückgewinnung von Wertstoffen leisten. Daher ist die Entwicklung verschiedener neuer Nanopartikel-Produkte aus bisherigen Lagerstättenrückständen eines der Hauptziele im Projekt ProMine. In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH als einer von 27 Projektpartnern aus 11 europäischen Ländern mit der Verwertung des Sekundärminerals Schwertmannit. Die Produktion des Rohstoffes Schwertmannit aus Bergbauwässern im Lausitzer Braunkohletagebau Nochten ist ein wichtiger Schritt zur Aufkonzentration und Gewinnung des Eisens aus dem Wasser. Aus den dabei gebildeten Eisenhydroxysulfaten sollen innerhalb des Projektes ProMine Eisenoxidpigmente entwickelt werden.

ProMine addresses the concerns of the European commission over the annual 11 billion Euro trade deficit in metal and mineral imports. Higher quality and added value products on the European market as well as the recovery of valuable resources from supposed waste materials could efficiently improve this situation. The development of various nano-particle materials from waste products or mining residues is one of the main objectives in ProMine.

In this context the G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH as one of the 27 project partners from 11 European countries is dealing with the utilisation of the mineral schwertmannite. The production of the raw material schwertmannite during the water treatment of acid mine water in the Lusatian brown coal mining area is a crucial step to recover and concentrate iron from mine water. One of the main targets of G.E.O.S. in ProMine is to develop iron oxide pigments from schwertmannite.

1 Schwertmannite a secondary mineral and raw material for pigment production

1.1 Modelsite for pigment production from schwertmannite

The opencast mine Nochten is located in the Lusatian mining area in eastern Germany, Saxony, in the administrative district Görlitz (Figure 1). The exploration of the area started in the 1950s and resulted in an appreciated lignite resource of 1,400 Mio t. Preparatory measures prior to coal production started in 1958 (waterlift: 1960), the subsidiary development in 1968 and coal production at productive stage in 1976. Nowadays the Vattenfall Europe Mining AG operates the mine (VATTENFALL, 2008)

Due to the Lignite mining activity in Nochten about 120 Mio m³ mine water per year are pumped to the subsurface to lower the groundwater level. Dependent on iron concentration and contamination the

mine water of Nochten is partially treated using lime milk for precipitation of ferric hydroxide in the treatment plants Tzschelln and Schwarze Pumpe.

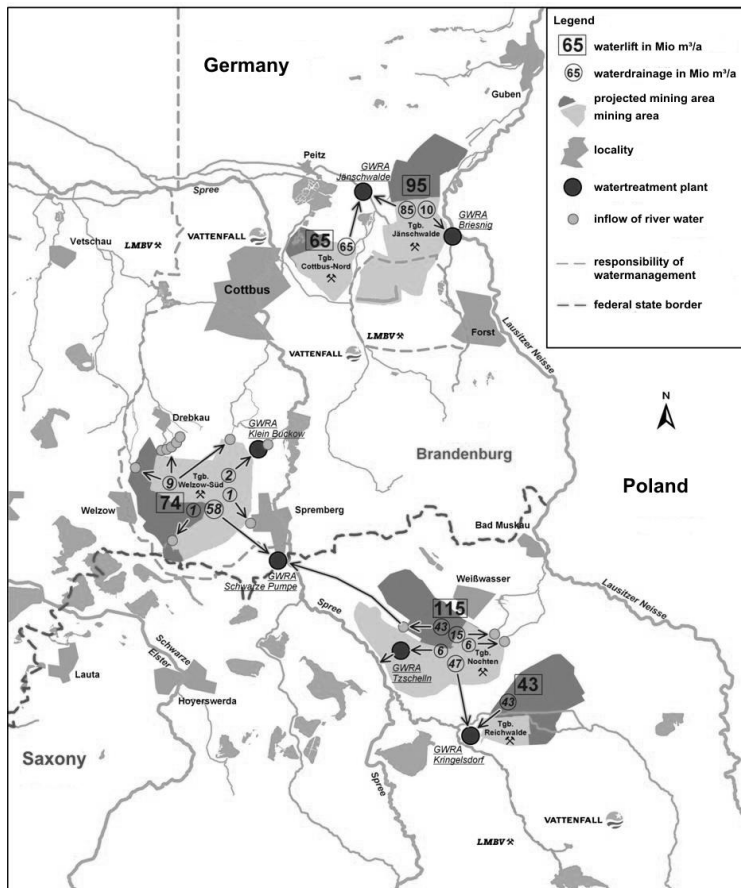
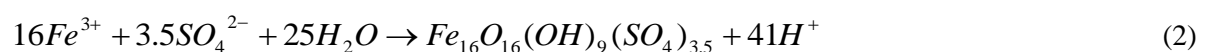
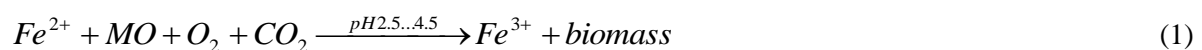


Figure 1: Location of the opencast mine Nochten and the watertreatment plants in the Lusatian mining area

The G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH has developed a pilot-scale technology in Nochten (opencast mine) where schwertmannite is formed during microbial treatment of acid mine water. This could become an efficient technology to partially replace the usual lime milk treatment by a microbial pre-treatment of the mine water saving huge amounts of lime.

1.2 Characteristics of schwertmannite

The ferrous iron contained in the pumped mine water of the Lusatian mining area is microbially oxidized to ferric iron. No nutrients have to be provided for the autotrophic iron oxidizing bacteria that use dissolved carbondioxide as sole carbon source. The oxidation rate in the pilot plant is influenced by oxygen supply (aeration), pH, sludge circulation, growth carrier and the composition of the inflowing mine water. The generated mineral Schwertmannite, an ironhydroxysulphate, precipitates at a pH between 2.8 and 4.5 (see equation 1, 2; BIGHAM et al. 1996a) and exhibits a molar ratio of Fe : SO₄²⁻ of 8.00 : 1 or 4.57 : 1, respectively.



The mineral is composed of fine, 10 to 20 nm long and 2 to 5 nm wide needles, which form hedgehog like aggregates. The crystalline structure is related to the tunnel structure of akaganeite. The first detailed characterisation of the mineral was carried out by Bigham and Schwertmann at the beginning of the 1990s (BIGHAM et al. 1990, BIGHAM et al. 1994, SCHWERTMANN & FOJT, 1996).

The schwertmannite generated microbiologically in the pilot plant is a very pure mineral containing almost no contaminants and with a high specific surface (Table 1). The Schwertmannite sludge exhibits better dewatering characteristics in comparison to the iron hydroxides. Dewatering by gravity yields a dry matter content of 35-45%.

Table 1: Chemical analysis data of several schwertmannite samples generated in the pilot plant Tzschelln

Parameter		Formation conditions				
		pH 2.9-3.0	pH 3.0	pH 2.7	pH 3.3	Mean
		Drying at 30-35 °C				
Analysis-water (106°C)	% by wt	9.1	9.1	10.2	10.8	9.8
Fe	% by wt DM ^a	48.2	47.8	49.0	50.1	48.8
SO ₄ ²⁻	% by wt DM	15.5	16.8	17.1	16.8	16.6
(acid-soluble)						
Aluminium	% by wt DM	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Silicium	% by wt DM	0.6	1.0	0.3	0.2	0.5
NH ₄ ⁺	mg/kg DM	20	2.22	2.6	1.39	6.6
(CaCl ₂ -extract)						
Potassium	mg/kg DM	206	98	79	88	118
Sodium	mg/kg DM	45	45	49	45	46
Calcium	mg/kg DM	572	485	483	483	506
Magnesium	mg/kg DM	242	167	161	148	180
Arsenic	mg/kg DM	100	103	122	100	106
Nickel	mg/kg DM	<2	<2	<2	<2	<2
Zinc	mg/kg DM	7	12	9	15	11
Manganese	mg/kg DM	12	10	9	9	10
Phosphorous	mg/kg DM	216	219	250	227	228

^a DM: dry matter

The schwertmannite aggregates precipitating at the carrier material and the basin walls form centimeter-thick encrustations (Figure 1). They have a porous structure incorporating water in its pores and interstices.

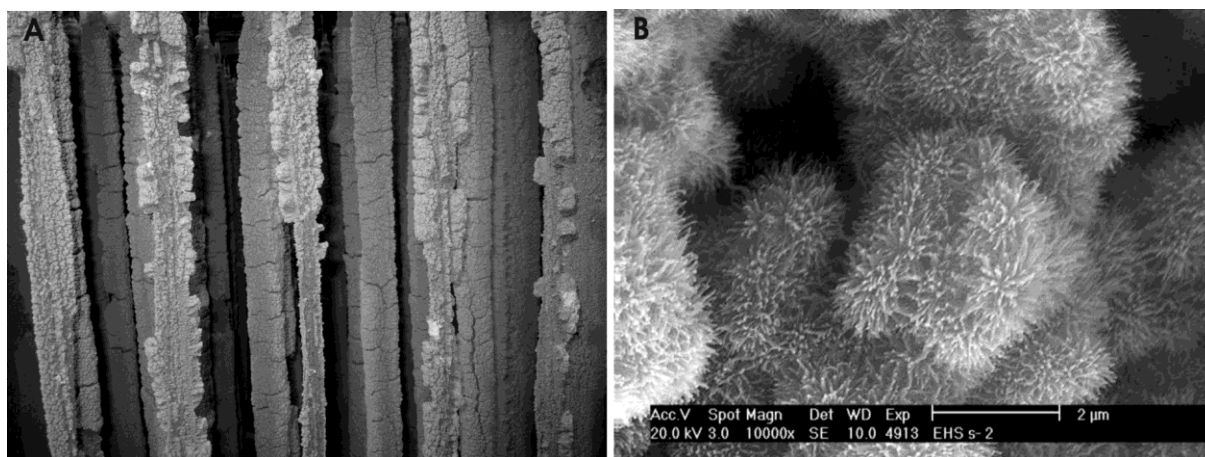


Figure 2: Schwertmannite produced in the pilot plant by microbial treatment of Lusatian minewater, A) encrustations on the growth carrier material, B) SEM picture of the formed mineral schwertmannite

However, as well as the ferric hydroxide from lime milk treatment, Schwertmannite is a supposed waste product in mine water treatment. But due to its high iron content and other outstanding properties, the mineral has got a high potential for the production of valuable nano-particle products as focused in the ProMine project. The production of marketable iron oxide pigments from schwertmannite appropriate for various applications like colour and coatings or engobes in ceramics is the target of the Ingenieurgesellschaft G.E.O.S. and the project partner WOLA in ProMine.

2 Iron oxide pigments

The global production of iron oxide pigments in 2004 accounted for 85,000 metric tons valued at \$77 million (POTTER, 2004). Iron oxide pigments have got a wide range of applications e. g. for construction materials, for colour and coatings, as ferrites in ceramics or as polishing agents for metals. Usually the iron oxide pigments are produced from iron salt solutions of the chemical industry or other ferruginous residues. The Price of iron oxide pigments during the last few years ranged from \$1.2 to \$2.3 per kilogram (CHEMICAL MARKET REPORTER, 2004) depending on type and pigment quality

The processing of schwertmannite to iron oxide pigments is a new and innovative idea. It is achieved by washing, filtration, drying, annealing and grinding of the raw material (Figure 3).

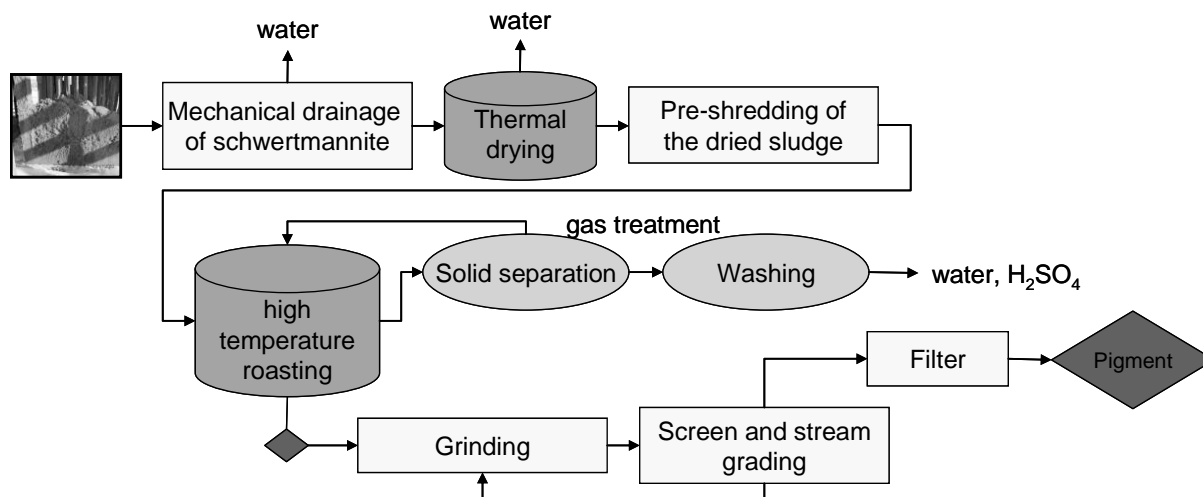


Figure 3: Production of iron oxide pigments from schwertmannite

Finally the obtained iron oxide pigments are evaluated according to general European standards. DIN EN ISO 1248:2008-06 classifies iron oxide pigments with regard to colour, iron oxide content, water-soluble compounds especially watersoluble chlorides and sulfates, Fineness and origin (Table 2, Table 3, Table 4). Thus, iron oxide pigments (Fe_2O_3) should have a Fe_2O_3 -content between 10 and 95%. Other constituents are SiO_2 and Al_2O_3 .

Table 2: Classification of iron oxide pigments according DIN EN ISO 1248:2008-06

Group	Category	Minimum content of Fe_2O_3 (% by wt)	Colour Index No.
Red pigments	A	95	Pigment red 101 77491
	B	70	Pigment red 102
	C	50	77491
	D	10	
Yellow pigments	A	83	Pigment yellow 42
			77492
	B	70	Pigment yellow 43
	C	50	77492
Brown pigments	D	10	
	A	87	Pigment brown 6
			77491m 77492 oder
			77499
Black pigments	B	70	Pigment brown 7
	C	30	77491m 77492 oder
			77499
	A	95	Pigment black 11 77499
	B	70	

Table 3: Types of iron oxide pigments differentiated by total water soluble content and total content of watersoluble chlorides and sulfates according to DIN EN ISO 1248:2008-06

Parameter	Type I ^a Red and brown pigments	Type II Red and brown pigments	Type II Yellow and black pigments	Type III All pigments	Test procedure
Water-soluble fraction (% by wt determined after drying at 105°C)	≤ 0.3	>0.3 and ≤ 1	≤ 1	>1 and ≤ 5	EN ISO 787-3
Water-soluble chloride and sulfate (% by wt)	≤ 1				EN ISO 787-13

^a used for corrosion protective coatings

Table 4: Iron oxide pigments classified after fineness according to DIN EN ISO 1248:2008-06

Parameter	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Test procedure
	Red, yellow, brown and black pigments			
Sieve residue 45 µm (% by wt)	≤ 0.01	>0.01 and ≤ 0.1	> 0.1 and ≤ 1	EN ISO 787-7

For use in **ceramics** and **concrete** a lower pigment quality is necessary in comparison to the application in **colour and coatings**. DIN EN 12878:2005 summarizes the quality parameters and methods for determination for the colouring of building materials based on cement and/or lime. Parameters that have to be determined are:

- the composition of the pigment,
- water soluble components (EN ISO 787-3)
- water soluble chloride (EN ISO 787-13)
- total chloride content (EN ISO 1158)
- loss of ignition (DIN EN 12878:2005)
- emission of radioactivity (DIN EN 12878:2005)
- release of dangerous substances (DIN EN 12878:2005)
- relative tinctorial strength (DIN EN 12878:2005)
- sieve residue (90 µm), (EN ISO 787-7)
- pH value (EN ISO 787-9)
- solidification time (EN 196-3)
- compressive strength (EN 196-1)

With reference to DIN EN 12878:2005 and the manufacturer guidelines the iron oxide pigments should be lightfast, insoluble in the mixing water, resistant against the alkaline cement paste, heat, weather and climate conditions.

The iron oxide pigments to be produced from schwertmannite are synthetic red iron oxide pigments (class A) of category A, Type II, grade 3. Initial laboratory pigment production from schwertmannite during the work in ProMine showed that the pigments already met most of the specifications defined by the listed guidelines. But there is still a high need for improving parameters to attain qualities for special applications. This should be done during the further work in ProMine.

However, schwertmannite is not only a valuable resource for iron oxide pigments but exhibits excellent characteristics for the use as water treatment material. Adding biosynthesized schwertmannite to contaminated waters, its transformation to ferric hydroxides and the associated large sorption capacity are suitable to remove heavy metal anions like AsO_4^{3-} by adsorption processes from mine water. Therefore G.E.O.S. currently proves the development of sorption materials for water treatment from schwertmannite.

3 References

- BIGHAM, J.M.; CARLSON, L.; MURAD, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. – *Mineralogical Magazine* 58, Dec., 641-648.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L.; MURAD, E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743-2758.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; PFAB, G. (1996a): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. – *Applied Geochemistry* 11: 845-849.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R.L.; WOLF, M. (1996b): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (12): 2111-2121.
- CHEMICAL MARKET REPORTER, 2004. Chemical prices. – *Chemical Market Reporter* 266 (19): Dec. 6, p. 37.
- POTTER, M. J. (2004): Iron Oxide Pigments. – U.S. Geological Survey Minerals Yearbook – 2004.
- SCHWERTMANN, U.; FOJT, B. (1996): Schwertmannit - die Geschichte eines neuen Minerals, *Lapis* – 21 (5): 3-34.
- VATTENFALL (2008): Licht ins Dunkel, Fakten zu Braunkohle, Energie und Umwelt. Werbematerial der Vattenfall Europe Mining & Generation 09/2008

Vor-Ort-Monitoring und Prozessuntersuchungen zur Prognose der Schlammeigenschaften in einer vietnamesischen Grubenwasserreinigungsanlage bei stark kohlehaltigen Fe- und Mn-reichen Rohwässern

Stefan Kurtz¹, Peter Denke², Felix Bilek¹, Hans-Jürgen Kochan³

GFI Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden, Meraner Str. 10, 01217 Dresden¹, LMBV-International, Knappenstr. 1, 01968 Senftenberg², eta-AG, Dissenchener Str. 50, 03042 Cottbus³

Im Umfeld von Vang Danh in Vietnam fallen Fe- und Mn-reiche sowie durch hohe Kohlestaub-Frachten gekennzeichnete saure Grubenwässer an, die in einer Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) aufbereitet werden sollen. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurde eine Datengrundlage zur Planung und Errichtung der sich in Vietnam bereits im Bau befindenden GWRA erarbeitet. Hierzu wurde ein auf dem Montanhydrologischen Monitoring der LMBV basierendes und an die nordvietnamesischen Klima- und Standortgegebenheiten angepasstes Monitoringprogramm etabliert. Am GFI wurden unter Bezugnahme auf die Monitoringdaten planungsrelevante Sedimentationsversuche durchgeführt, bei denen der Einfluss der Fe(II)-Konzentration, des pH-Wertes und der Flockungshilfsmittel-Zugabe auf das Sedimentationsverhalten und die Beschaffenheiten der sich im Prozessverlauf bildenden Eisenhydroxid-Kohle-Schlämme untersucht wurden. Es zeigte sich, dass das Absetz- und Flockungsverhalten sowie der Feststoffgehalt der Schlämme vornehmlich von der Fe(II)-Konzentration im Zulaufwasser abhängen.

In the area of Vang Danh in Vietnam acid mine drainage (AMD) water, which is characterized by high Fe- and Mn-concentrations and high coal dust loads shall be treated in a mine water treatment plant. As part of a research project, a data-base for the planning and construction of the mine water treatment plant, which is already under construction, was compiled. For this purpose a monitoring program, which is based on the Montane Hydrological Monitoring of the LMBV and is suitable for the North Vietnamese climate and site conditions, was established. Based on the monitoring results, planning relevant sedimentation tests were conducted at the Groundwater Research Institute (GFI) to determine the influence of Fe(II)-concentration, the pH-value and the dosage of flocculation aid on the settling behaviour and the characteristics of the forming Fe-hydroxide-coaldust-sludges. It was found, that the settling behaviour, the flocculation performance and the solids content of the sludges mainly depend on the Fe(II)-concentration of the inflowing water.

1 Einleitung

Im Umfeld der Ortschaft Vang Danh im Nord-Osten Vietnams (Abb. 1) wird in einem Kohlebergbau-revier Anthrazitkohle Untertage abgebaut. Die durch Sumpfung in mehreren Stollen über das gesamte Bergbaugebiet verteilt anfallenden Grubenwässer gelangen oberirdisch und weitgehend ungereinigt in die Vorfluter und von dort aus in die von der UNESCO als Weltnaturerbe eingestufte Halong-Bucht. Die sauren Grubenwässer sind eisen- und manganreich sowie durch hohe Feststoff-Frachten, die überwiegend aus suspendiertem Kohlestaub bestehen, gekennzeichnet (Abb. 2).

Das in Vang Danh Bergbau betreibende staatliche Unternehmen VINACOMIN ist bestrebt, die Grubenwässer in einer Grubenwasserreinigungsanlage (GWRA) aufzubereiten. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Bergbau und Umwelt in Vietnam“ (engl. "Research Association Mining and Environment in Vietnam", RAME) soll von den drei im Themenverbund „Wassermanagement und Wasserbehandlung“ beteiligten deutschen Projektpartnern LMBV International GmbH (Koordination und Monitoring), GFI GmbH (wissenschaftliche Begleitung und Versuchsbetrieb) und eta AG (Anlagenplanung) in Zusammenarbeit mit den vietnamesischen Projektpartnern eine Datengrundlage zur Planung und Errichtung dieser GWRA in Vang Danh erarbeitet werden.

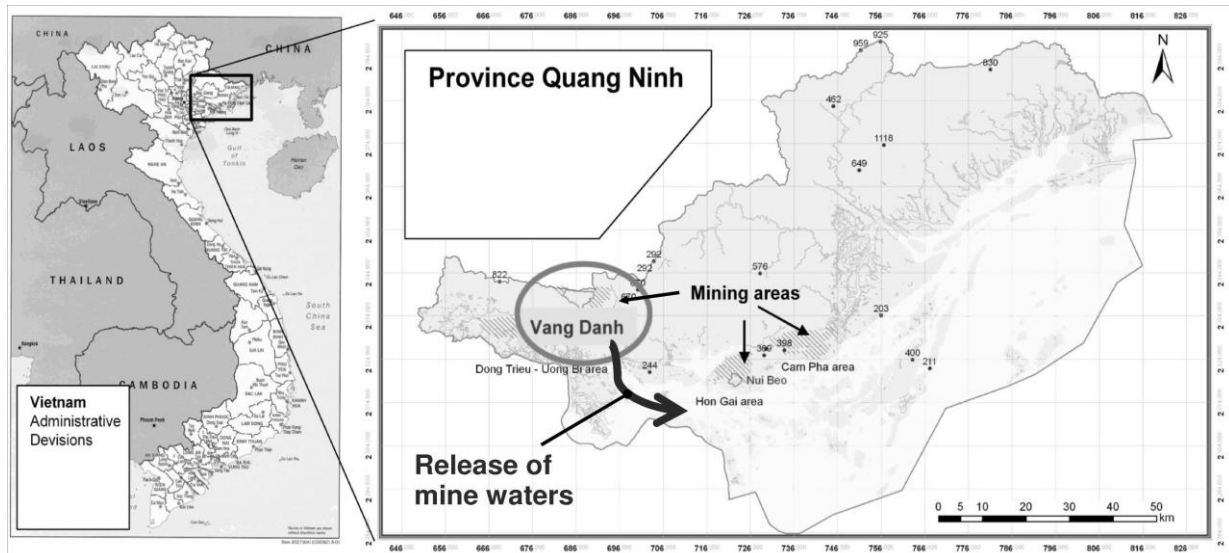


Abb. 1: Vietnam, die Provinz Quang Ninh und die Ortschaft Vang Danh (KURTZ et al. 2009)



Abb. 2: Ableitung von trübem Grubenwasser des Stollens +122 tay in ein Gerinne (links) und die Einleitung des Stollens +122 dong in den Vorfluter (rechts; SCHLENSTEDT & DENKE, 2009)

2 Untersuchungsmethodiken

2.1 Monitoring

In Vang Danh wurde ein auf dem Montanhydrologischen Monitoring der LMBV basierendes und an die nordvietnamesischen Klima- und Standortgegebenheiten angepasstes umfangreiches Monitoringprogramm etabliert. Das Monitoring wurde unter Beteiligung lokaler Bearbeiter regelmäßig vor Ort durchgeführt und beinhaltete die Ermittlung von physikochemischen Parametern, Wasserprobenahmen, hydrochemische Analytik der Wasserproben in Zusammenarbeit mit einem Labor in Hanoi, Untersuchungen zu den von den Grubenwässern mitgeführten Feststoff-Frachten sowie Volumenstrombestimmungen der Grubenwasserteilströme. Hierzu wurden Flügelradmessungen und Tracertests mit Hilfe von Salz und speziellen Färbemitteln eingesetzt.

2.1.1 Hydrochemische Messparameter

Auf Grundlage der in Deutschland verwendeten DIN-Normen und in Anlehnung an das Merkblatt des Montanhydrologischen Monitorings der LMBV mbH (Stand 31.07.2007) wurden die physikochemi-

sche Parameter pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, Sauerstoffsättigung und Sauerstoffgehalt regelmäßig vor Ort bestimmt. Zur groben Einordnung der Gehalte an Phosphat, Nitrat, Sulfat, Eisen gesamt und Mangan(II) wurden Schnelltests (Merckoquant von MERCK) eingesetzt. Die Messungen erfolgten an den Grubenwasserabschlägen der Stollen +120, +122 dong, +122 tay, +130, +135 und den Standorten der Abwasserleitungen der Waschkauen und des Zentralküchentraktes. Die Wasserprobenahmen für die Analytik im Labor in Hanoi erfolgte entsprechend der DIN genormten Vorgaben für Probenahme, Wahl der Probenbehälter und deren Vorbereitung, sowie für Proben transport und -aufbewahrung.

Für die Planung der benötigten Abreinigungskomponenten der zu errichtenden Grubenwasserreinigungsanlage und gegebenenfalls einer zusätzlichen Reinigung von Sanitärabwässern wurden folgende Parameter untersucht: Fe(II), die Kationen Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si und weitere Schwermetalle (Bestimmung mittels ICP), die Anionen Sulfat, Chlorit, Nitrat und Nitrit (Bestimmung mittels IC), die Summenparameter DOC, TOC, TIC, COD, BOD₅, Total N und Total P sowie die Gesamt-Feststofffracht TS.

Für die Probennahmen wurde ein englischsprachiges und speziell auf die vietnamesischen Probenehmer zugeschnittenes Protokollformular entwickelt, in dem alle Messparameter, Volumenstromabschätzungen und Wetterbeschreibungen für jeden Standardmesspunkt mit zeitlicher Einordnung eingetragen werden können. Darauf befinden sich zur Unterstützung der fachgerechten Probenahme außerdem die bei den meisten Messparametern unterschiedlichen Probenahmemethoden und -behälterarten.

2.1.2 Volumenstrombestimmungen

Da im Vorfeld des Projektes nur in unzureichendem Umfang Durchflussmesswerte der zu fassenden Einzelstollen vorlagen, wurden parallel zu den Beprobungen Durchflussmessungen durchgeführt. Hierfür wurden Messungen mit Messflügel und Salztracer (handelsübliches Kochsalz) durchgeführt. An Standorten mit geringem Abfluss, unwegsamen Zugang oder sporadischen Abflüssen wurden die Abschlagmengen ausgelitert. Für die Klärung der Wegsamkeiten und der vollständigen Durchmischung wurde der Fluoreszenztracer URANIN, der das Wasser grell-grün färbt, eingesetzt. Auf diese Weise konnte beispielsweise die in Abb. 2 (links) dargestellte Grubenwasserableitung verfolgt und volumetrisch bestimmt werden.

Für die Berechnung des Durchflusses mittels Flügelmessung wurden die notwendigen Eingangswerte des Fließquerschnittes und die gemessenen Umdrehungen in die entsprechende Flügelgleichung eingesetzt. Bei der Umsetzung der Tracermethode mit Momentanimpulseingabe wurde der Durchgang der Salztracerfahne durch Messung der Leitfähigkeit mit dem portablen Multimessgerät HQ 40d der Firma HACH Lange bestimmt (Abb. 3).

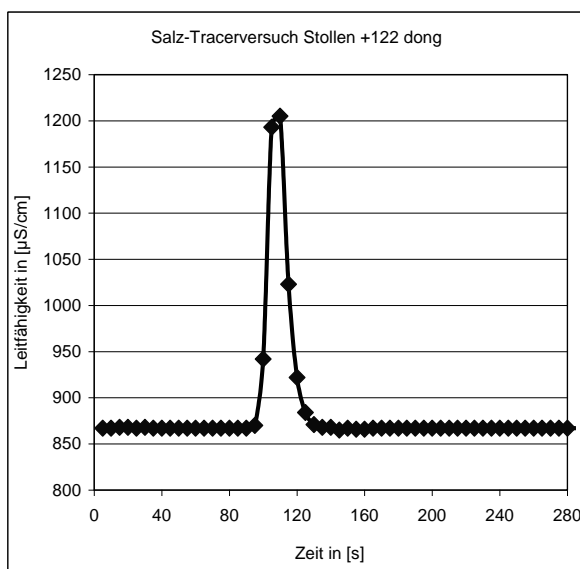


Abb. 3: Durchgangskurve eines Salztracerversuches (links) und zugehörige Messwertaufnahme (rechts)

2.2 Untersuchungen zur Zusammensetzung und zum Absetzverhalten von Eisenhydroxid-Kohle-Schlamm

Am GFI wurden basierend auf den Monitoringdaten planungsrelevante Labor- und Technikumsversuche zur Entwicklung einer mehrstufigen Reinigungstechnologie, die das ermittelte Schadstoffspektrum abdeckt, durchgeführt. Ein wesentlicher Teil dabei waren Sedimentationsversuche, bei denen der Einfluss der Fe(II)-Konzentration, des pH-Wertes, der Kohlestaub-Fracht und der Flockungshilfsmittel-Zugabe auf das Sedimentationsverhalten und die Beschaffenheiten der sich im Prozessverlauf bildenden Eisenhydroxid-Kohle-Schlämme untersucht wurden. Als Planungsgrundlage für den Räumer im Sedimentationsbecken und die dort angeordneten Schlammumpen sowie den nachgeschalteten Eindicker und das dort eingebaute Krälwerk war die Schlammichte sowie der anfallende Schlammvolumenstrom zu ermitteln. Diese Parameter wurden unterstützend zu den Sedimentationsversuchen auch durch Feststoffaufschlüsse von Schlammproben aus Vang Dang ermittelt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Fe(II)-Konzentration im Grubenwasser auf die Bildung und Eigenschaften (Sedimentationsverhalten, Dichte, Feststoffgehalt) der Schlämme wurden mehrere Sedimentations-Versuchsreihen mit Imhoff-Trichtern und Sedimentationszeiten von ein bis zwei Stunden durchgeführt. In allen Versuchsvarianten wurden dem entsprechend der Monitoringergebnisse im Labor nachgebildeten Grubenwasser 1 g/l künstlich hergestellter Kohlestaub hinzu gegeben. Die Korngrößenzusammensetzung und das Sedimentationsverhalten des verwendeten Kohlestaubes (Steinkohle aus Deutschland) wurden in Vorversuchen an die aus Vang Dang stammenden Kohleschlammproben angepasst. Es wurden die Eisen(II)-Konzentrationen von 5, 10, 25, 40 und 50 mg/l untersucht sowie durch pH-Wert-Anhebung mittels einer Kalkmilchsuspension (50 g CaO/L H₂O_{dest.}) die in der GWRA möglichen pH-Werte von 7, 8 und 9 eingestellt. Als FHM wurde bei einigen Versuchsvarianten Superfloc A-110 der Firma Kemira (ein anionisches Polyacrylamid) mit einer Zugabekonzentration von 0,05 mg/l verwendet.

3 Ergebnisse

3.1 Monitoringergebnisse

Die Tab. 1 zeigt die mittlere hydrochemische Beschaffenheit der Grubenwasserteilströme für das Jahr 2008 und das für diesen Zeitraum abgeleitete Bemessungswasser zur Auslegung der GWRA (nähere Erläuterung in Kap. 4) im Vergleich mit den einzuhaltenden vietnamesischen Grenzwerten für Industrieabwässer (TCVN 5945-B; rechte Spalte in Tab. 1). Die zusammengestellten Messwerte verdeutlichen die hohen täglichen und jahreszeitlichen Schwankungsbereiche bei den meisten Messparametern.

Tab. 1: Die mittlere hydrochemische Beschaffenheit der Grubenwasserteilströme des Jahres 2008, das abgeleitete Bemessungswasser und die einzuhaltenden vietnamesischen Grenzwerte für Industrieabwässer (KURTZ et al. 2009)

Main parameters (concentrations in mg/l)	Compositions of the mine waters from the adits					Design values for averaged inflow of the mine water treatment plant	Vietnamese standards for industrial wastewaters (TCVN 5945-B)
	+120	+122 dong	+122 tay	+130	+135		
pH	6.86 ± 0.72	6.26 ± 1.03	6.69 ± 0.41	7.86 ± 0.23	5.94 ± 0.74	5.8	5.5 - 9
Fe _{total}	2.16 ± 3.21	15.6 ± 13.9	6.09 ± 4.43	0.68 ± 0.88	49.4 ± 49.2	50.0	5
Mn	1.25 ± 1.47	6.23 ± 1.97	3.58 ± 2.51	0.29 ± 0.19	15.5 ± 9.5	11.4	1
Al	0.34 ± 0.42	6.44 ± 11.12	0.99 ± 2.56	0.17 ± 0.30	2.07 ± 3.46	13.9	-
Ca	64.6 ± 15.8	93.2 ± 29.7	109 ± 37	65.9 ± 12.9	154 ± 31	108.5	-
Mg	25.2 ± 9.9	80.5 ± 28.7	96.9 ± 39.7	21.8 ± 5.4	123 ± 50	91.2	-
Sulfate	189 ± 125	528 ± 153	322 ± 241	113 ± 76	674 ± 383	723.8	-
TS ^{*1}	539 ± 374	612 ± 345	1616 ± 326	838 ± 813	1391 ± 1082	1000	-
TSS ^{*2 *3}	13.7 ± 8.2	121 ± 207	53.3 ± 35.1	80.8 ± 59.6	141 ± 181	180.3	100
COD ^{*3}	19.2 ± 17.5	78.1 ± 86.0	69.7 ± 83.4	50.3 ± 18.5	103 ± 145	110.0	80
BOD ₅ ^{*3}	7.50 ± 7.61	27.5 ± 30.1	24.3 ± 34.6	18.5 ± 7.4	38.8 ± 62.5	42.9	50
DOC	1.39 ± 0.62	2.19 ± 1.29	1.61 ± 1.21	1.8 ± 1.3	2.92 ± 1.61	1.8	-
Hg	< 0.0002	0.0003 ± 0.0001	0.0002 ± 0.0001	< 0.0002	0.0004 ± 0.0002	0.00032	0.005
other heavy metals	traces	traces	traces	traces	traces	-	-

*1 total solids *2 total suspended solids

*3 measured after a defined period of settlement of the solids according to a Vietnamese method for analysing surface waters

Gemäß Tab. 1 schwankten die pH-Werte 2008 bei allen Stollen etwa um eine pH-Einheit, liegen aber noch innerhalb des vorgegeben Grenzwertintervalls von pH 5,5 bis 9. Die Eisen- und Mangangehalte schwanken sehr stark und erreichen im Mittel das jeweils 10-fache des Grenzwertes. Auch die weiteren Hauptkomponenten, für die in Vietnam keine gesetzlichen Grenz- oder Richtwerte vorliegen, weisen eine erhebliche Streuung auf. Charakteristisch für die Grubenwasserteilströme ist außerdem die hohe Feststofffracht, die hauptsächlich aus suspendiertem Kohlestaub besteht und sich in dem hohen mittleren TS-Gehalt von 1 g/l ausdrückt.

Mit Hilfe von Laborversuchen, die an Grubenwasser-Proben mit hohen Feststofffrachten durchgeführt wurden, konnte nachgewiesen werden, dass die zum Teil die Grenzwerte überschreitenden BOD₅- und COD-Messwerte, in den Grubenwässern, auf die hohen mitgeführten Kohlestaubfrachten zurückzuführen sind. Durch eine ohnehin notwendige weitgehende Entfernung der Feststofffracht können so auch die vietnamesischen BOD₅- und COD-Grenzwerte sicher eingehalten werden (BILEK & KURTZ, 2008). Weitere, in Tab. 1 nicht aufgeführte Inhaltstoffe, wie beispielsweise für Organismen toxisch wirkende Schwermetalle, liegen in allen Teilströmen nur in Spuren vor.

Die im Jahr 2008 und 2009 im Rahmen des Monitorings ermittelten Volumenstrom-Messdaten sind in Abb. 4 (links) im Vergleich mit den in diesem Zeitraum von der Vang Danh Coal Company gemessenen Daten (rechts) dargestellt. Bei einigen Messungen zeigten sich signifikante Unterschiede. Da durch die deutschen Projektpartner in diesem Zeitraum nur drei Messungen durchgeführt werden konnten, sind die jahreszeitlichen Schwankungen durch Starkregenereignisse nicht erfasst worden. Bei den monatlich durchgeführten Messungen der vietnamesischen Projektpartner (Abb. 4, rechts) bildeten sich hingegen die niederschlagsreichen Monate Mai bis August in den Durchflussmengen der Stollen und vor allem beim Stollen +122 deutlich ab.

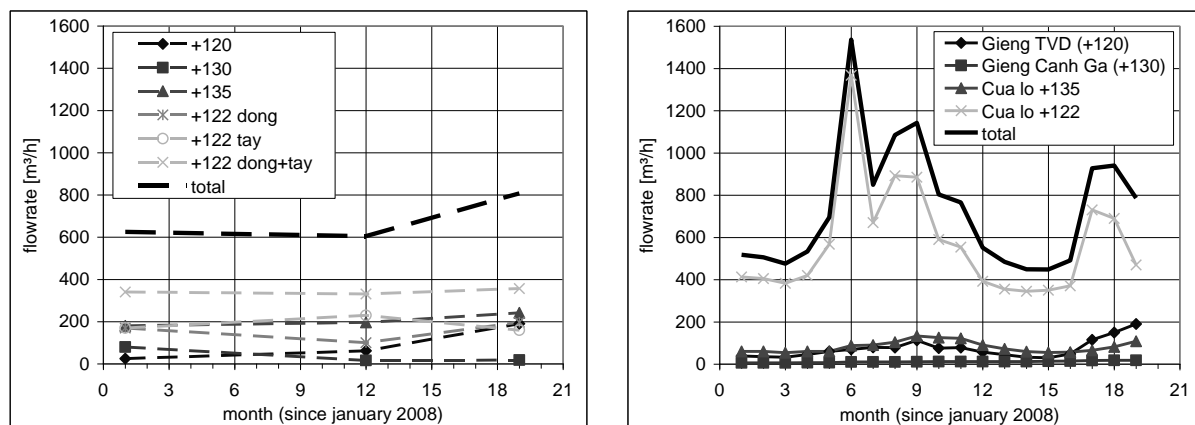


Abb. 4: Ermittelte Durchflussraten für die Jahre 2008 und 2009 (links) und die von der Vang Danh Coal Company zur Verfügung gestellten Monatsmesswerte im gleichen Zeitraum (rechts)

3.2 Schlammabsetzverhalten

Entsprechend der Feststoffaufschlüsse der im Rahmen des Vor-Ort-Monitorings aus den Grubenwasserströmen gewonnenen Schlammproben besteht die Feststoff-Fracht überwiegend aus Kohlestaub mit deutlichen Anteilen von Silikaten (chemisch nicht aufschließbarer Anteil) und einem variablen Anteil von Eisenhydroxiden (7 bis 46 Massen-%).

Die Sedimentationsverläufe einiger Versuchsvarianten bei pH 8 sind in Abb. 5 sortiert entsprechend der vor der Neutralisation enthaltenen Eisen(II)-Konzentrationen des Grubenwassers dargestellt. Es zeigte sich, ebenso wie bei den Versuchen bei pH 7 und 9, dass das Sedimentationsverhalten der Versuchsreihen mit 5 und 10 mg Fe(II)/l sich grundsätzlich von dem der Versuchsreihen mit 25, 40 und 50 mg Fe(II)/l unterschied. Bei Fe(II)-Konzentrationen im Grubenwasser von mehr als 10 mg/l führten die im Zuge der pH-Wert-Anhebung ausgefällten Eisenhydroxide im Verbund mit dem Kohlestaub zur Bildung von Schlammflocken mit den typischen Flocken-Sedimentationseigenschaften (Absinken einer Schlammfront über die Zeit) und förderten so auch die Sedimentation des sich ansonsten nur sehr langsam absetzenden Kohlestaubes. Bei Fe(II)-Konzentrationen im Grubenwasser von weniger als 10 mg/l wurde das Sedimentationsverhalten hingegen vom enthaltenen Kohlestaub dominiert. Die

Proben mit 5 und 10 mg Fe(II)/l verhielten sich wie eine Suspension von einzelnen Partikeln, die sich im Zeitverlauf der Korngrößenverteilung entsprechend individuell absetzten und am Boden einen Sedimentkörper mit vergleichbar geringem Volumen und hoher Dichte bilden. Damit sind die Beschaffenheiten der entstehenden Eisenhydroxid-Kohle-Schlämme/Sedimente sowie deren Sedimentationsverhalten, Dichte und Feststoffgehalt, die zwar im Stoffbestand vom Kohlestaubanteil im Wasser (1 g/l) dominiert werden, entscheidend durch den relativ geringen Anteil von Fe-Hydroxiden beeinflusst.

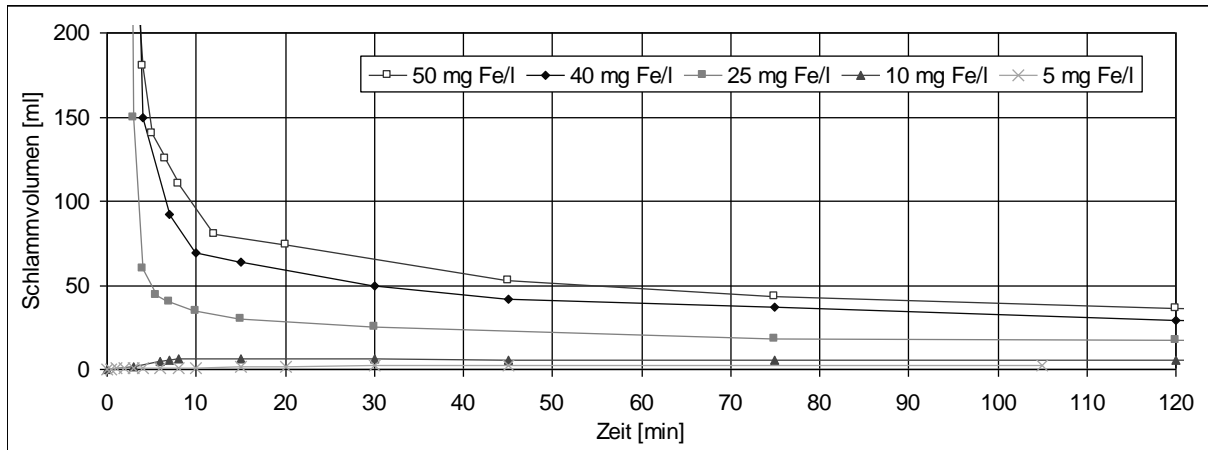


Abb. 5: Sedimentationsverhalten von Eisenhydroxid-Kohle-Schlämmen bei pH 8 und variablen Fe(II)-Konzentrationen ohne Flockungshilfsmittel-Zugabe

In der Tab. 2 sind die zum Zeitpunkt des Versuchsendes ermittelten Dichten und Schlammvolumina der abgesetzten Schlämme bzw. Sedimentkörper aller Versuchsvarianten zusammengestellt. In die Berechnung der Dichten und Feststoffgehalte gehen zum einen die am Versuchsende bestimmten Schlamm- bzw. Sedimentvolumina und zum anderen die ursprünglich im Rohwasser befindlichen Feststoffmengen ein. In den Feststoffmengen ist bei allen Versuchsvarianten 1 g/l Kohlestaub enthalten. Hinzu kommt bei jeder Versuchsvariante entsprechend der Anfangs-Fe(II)-Konzentration ein vergleichbar kleiner Massenanteil, der vorwiegend aus gefällten Eisenhydroxiden besteht. Für eine Fe(II)-Konzentration von 50 mg/l wurde die entstehende Eisenhydroxid-Schlamm-Masse im Rahmen anderer Laborversuche mit 150 mg/l bestimmt. Bei den geringeren Fe(II)-Konzentrationen wurde dieser Massenanteil prozentual verringert (vgl. 5. Spalte in Tab. 2).

Die dargestellten Versuchsergebnisse verdeutlichen, dass der Einfluss des pH-Wertes auf das Sedimentationsverhalten und die Eigenschaften des entstehenden Schlamms/Sedimentkörpers im Bereich von pH 7 bis 9 verglichen mit den anderen untersuchten Einflussfaktoren gering ist. Einen vergleichbar größeren Einfluss hatte die Zugabe des Flockungshilfsmittels: Es beschleunigte bei allen Versuchsvarianten die Sedimentation und führte außerdem zu einer signifikanten Veränderung der Feststoffeigenschaften. Bei Fe(II)-Konzentrationen von 5 und 10 mg/l führte die FHM-Zugabe am Versuchsende zu einer deutlichen Erhöhung, bei den Versuchen mit höheren Fe(II)-Konzentrationen jedoch zu einer Verringerung des Schlamm-/Sedimentvolumens.

4 Umsetzung der Monitoring- und Versuchsergebnisse

Als Datengrundlage für den Entwurf und die Bemessung der in Vang Danh zu errichtenden GWRA wurde eine Messdatenbank erstellt, mit deren Hilfe die mittleren hydrochemischen Zusammensetzungen und Volumenströme der Grubenwasserteilströme abgeleitet wurden. Hierfür wurden alle zur Verfügung stehenden Messdaten der vergangenen Jahre, die von der Vang Danh Coal Company und vom im Rahmen des Forschungsprojektes etablierten Vor-Ort-Monitorings verwendet. Mit Hilfe des Programmes PHREEQC wurde eine Mischungsrechnung zur Ableitung eines so genannten Bemessungswassers als Planungsgrundlage für die GWRA durchgeführt. Die im Zuge der Fortführung des Monitorings regelmäßig hinzu gekommenen Messergebnisse bestätigten die abgeleiteten hydrochemischen Zusammensetzungen des Bemessungswassers im Wesentlichen (vgl. Tab. 1, 2. Spalte von rechts: Bemessungswasser für das Jahr 2008). Entsprechend der Volumenstrombestimmungen des

Monitorings (Abb. 4) wurde die GWRA in der ersten Ausbaustufe für eine Kapazität von 800 m³/h ausgelegt.

Basierend auf den Erfahrungen des Vor-Ort-Monitorings wurden außerdem folgende Gesichtspunkte in die Anlagenplanung mit aufgenommen: Nach Fertigstellung und Einfahrbetrieb der GWRA soll es neben der Erfassung der Onlineparameter, die zur Prozesssteuerung benötigt werden, auch Routine-messungen des Grubenmischwassers im MID-Schacht und des Abschlagswassers der Anlage in den Vorfluter sowie weiterhin regelmäßige Beprobungen der Grubenwasserteilströme an den Stollen-mundlöchern geben. Wichtig dabei wird nicht nur die Ermittlung der hydrochemischen Inhaltsstoffe sein, sondern auch die der Volumenströme, um die Frachten der Teilströme voneinander unterscheiden zu können. Dies spielt eine Rolle bei extremen Starkregenereignissen während der sommerlichen Re-genzeit, die zur Überschreitung der Anlagenkapazität (800 m³/h, 1. Ausbaustufe) führen können. Not-abschläge an den Stollen in die bestehenden Gerinne könnten dann hohe Volumina mit geringen Frachtmengen an der GWRA vorbei leiten und so trotzdem die stärker belasteten Teilströme abreinigen. Außerdem wurde im Rahmen des Monitorings festgestellt, dass sich der momentan relativ gering belastete und noch im Ausbau befindende Schacht +130 (vgl. Tab. 1) wahrscheinlich zukünftig im Chemismus hin zu höheren Schadstofffrachten verändern wird. Die Prozessführung der GWRA kann daran nur angepasst werden, wenn auch weiterhin die Grubenwasserteilströme getrennt über-wacht werden. Durch die Verlegung der Zulauf-Rohrleitungen zur GWRA ist weiterhin mit einer Er-leichterung für das Monitoring zu rechnen, da dann eine genauere Durchflussmessung mit definierten Fließquerschnitten und einfachere Wasserbeprobungen möglich werden.

Wichtig für die Qualität und Aussagekraft der zu erzeugenden Messwerte ist die Einhaltung der Vor-gaben bei der Probenahme, der Wahl der Probenbehältnisse, dem Transport, der Lagerung und der Analytik der Proben im Labor durch die angelernten vietnamesischen Probenehmer. Die Messkam-pagnen sollten in regelmäßigen Abständen mindestens quartalsweise durchgeführt werden.

Tab. 2: Ermittelte Dichten und Feststoffgehalte der im Rahmen der Sedimentationsversuche untersuch-ten Versuchsvarianten

Eisen-Konzentration im Wasser [mg/l]	Mit oder ohne FHM?	pH	Kohlestaub-Konzentration [g/l]	Eisenhydroxid-Schlamm durch pH-Wert-Einstellung ausgefällt [g/l]	Gesamt-Feststoff-Konzentration [g/l]	Versuchs-zeitraum [std:min]	Am Versuchsende bestimmtes Schlamm- bzw. Sediment-volumen [ml bzw. cm ³]	Dichte des abgesetzten Schlammes bzw. Sedimentes [g/cm ³]	Feststoff-gehalt des Schlammes bzw. Sedimentes [g/cm ³]	Feststoff-gehalt des Schlammes bzw. Sedimentes [Ma-%]
5	mit	7	1.0	0.015	1.015	1:45	4.5	1.226	0.226	18.4
5	mit	8	1.0	0.015	1.015	1:45	4.5	1.226	0.226	18.4
5	mit	9	1.0	0.015	1.015	1:45	4.3	1.236	0.236	19.1
5	ohne	8	1.0	0.015	1.015	1:45	2.2	1.461	0.461	31.6
10	mit	7	1.0	0.030	1.030	2:00	7.0	1.147	0.147	12.8
10	mit	8	1.0	0.030	1.030	2:00	7.5	1.137	0.137	12.1
10	mit	9	1.0	0.030	1.030	1:00	7.0	1.147	0.147	12.8
10	ohne	7	1.0	0.030	1.030	1:30	5.0	1.206	0.206	17.1
10	ohne	8	1.0	0.030	1.030	2:00	5.8	1.179	0.179	15.2
10	ohne	9	1.0	0.030	1.030	2:00	6.0	1.172	0.172	14.7
25	mit	7	1.0	0.075	1.075	2:00	15.5	1.069	0.069	6.5
25	mit	8	1.0	0.075	1.075	2:00	16.5	1.065	0.065	6.1
25	mit	9	1.0	0.075	1.075	1:00	19.0	1.057	0.057	5.4
25	ohne	7	1.0	0.075	1.075	1:30	17.0	1.063	0.063	5.9
25	ohne	8	1.0	0.075	1.075	2:00	17.0	1.063	0.063	5.9
25	ohne	9	1.0	0.075	1.075	2:00	20.0	1.054	0.054	5.1
40	mit	7	1.0	0.120	1.120	2:00	22.5	1.050	0.050	4.7
40	mit	8	1.0	0.120	1.120	2:00	25.0	1.045	0.045	4.3
40	mit	9	1.0	0.120	1.120	1:00	33.0	1.034	0.034	3.3
40	ohne	7	1.0	0.120	1.120	1:30	31.0	1.036	0.036	3.5
40	ohne	8	1.0	0.120	1.120	2:00	29.0	1.039	0.039	3.7
40	ohne	9	1.0	0.120	1.120	2:00	35.0	1.032	0.032	3.1
50	mit	7	1.0	0.150	1.150	2:00	29.0	1.040	0.040	3.8
50	mit	8	1.0	0.150	1.150	2:00	30.0	1.038	0.038	3.7
50	mit	9	1.0	0.150	1.150	1:00	46.0	1.025	0.025	2.4
50	ohne	7	1.0	0.150	1.150	1:30	40.0	1.029	0.029	2.8
50	ohne	8	1.0	0.150	1.150	2:00	36.0	1.032	0.032	3.1
50	ohne	9	1.0	0.150	1.150	2:00	55.0	1.021	0.021	2.0

Aus den Ergebnissen der Sedimentationsversuche wurden außerdem folgende Schlussfolgerungen für die GWRA in Vang Danh abgeleitet: Für das festgelegte Bemessungswasser mit 50 mg Fe(II)/l und ca. 1 g/l Kohlestaub ist bei pH-Werten im Bereich von 7 bis 9 mit einem Feststoffgehalt im Schlamm von rund 2-4 Ma.-% zu rechnen. Wäre kein Kohlestaub im Wasser enthalten, so hätte der entstehende Fe-Hydroxidschlamm gemäß hier nicht dargestellter Laborversuche nur einen Feststoffgehalt von rund 0,3-0,5 Ma.-%. Sollte die Fe(II)-Konzentration im Grubenwasserzustrom in einen Bereich von 10 mg/l oder niedriger sinken, so käme es in den Absetzbecken der GWRA innerhalb der vorgesehenen Absetzzeit von zwei Stunden zur Entstehung von Schlamm-/Sedimentkörpern mit hohen Dichten und hohen Feststoffgehalten bei geringem Volumen und damit vermutlich auch einer hohen Viskosität. Bei einer kritischen Fe(II)-Konzentration von nur 5 mg/l wurde ein Feststoffgehalt von 18-32 Ma.-% ermittelt. Dementsprechend erfolgte die Planung und Auslegung des Absetzbeckens, des zugehörigen Schlammräumers, der Schlammumpfen, des nachgeschalteten Schlammindickers und des zugehörigen Krälwerkes für die GWRA.

Im Ergebnis der Arbeiten kann festgestellt werden, dass nur durch ein ausführliches geochemisches und hydraulisches Monitoringprogramm sowie durch projekt- und planungsbegleitende Labor- und Technikumsversuche eine Vor-, Entwurfs- und Ausführungsplanung der sich in Vietnam bereits im Bau befindlichen Full-Scale-GWRA (Abb. 6) möglich war.



Abb. 6: Lageplan der für Vang Danh geplanten Grubenwasserreinigungsanlage

5 Danksagung

Die Projektpartner sind dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), das die Forschungsarbeiten zur Errichtung der Grubenwasserreinigungsanlage in Vang Danh teilfinanziert hat, zu Dank verpflichtet.

6 Literatur

BILEK, F. & KURTZ, S. (2008): Planungs- und Baubegleitende Bemessungsversuche im Labor- und Technikumsmaßstab für eine Grubenwassereinigungsanlage für einen vietnamesischen Anthrazitbergbau. Tagungsband des XIX. Sächsischen Altlastenkolloquiums vom 29.-30.10.2008 in Dresden.

KURTZ, S., BILEK, F., SCHLENSTEDT, J. & KOCHAN, H.-J. (2009): Treating Mine Water contaminated with Iron, Manganese and high solid Carbon Loads under Tropical Conditions. Paper presented at Securing the Future and 8th ICARD, June 23-26, 2009, Skellefteå, Sweden.

SCHLENSTEDT, J. & DENKE, P. (2009): Water Management and Water Treatment in Vietnamese anthracite coal mine. Resource and Environmental Technologies: Chances of German Vietnamese Cooperation. Freiburger Forschungsforum, 60. Berg- und Hüttenmännischer Tag, Freiburger Forschungshefte C529 Geowissenschaften, TU Bergakademie Freiberg.



Anaerobes Reinigungsverfahren zur Behandlung von schwermetall- und sulfathaltigen Industrieabwässern

Waldemar Dinkel, Franz-Bernd Frechen, Wernfried Schier

Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft – FG SWW, Universität Kassel/D, Kurt-Wolters-Str. 3, 34125 Kassel

In verschiedenen Industriezweigen fallen hochkonzentrierte schwermetallhaltige Abwässer an, welche häufig zusätzlich hohe Sulfatkonzentrationen aufweisen. Bei dem in diesem Beitrag vorgestellten anaeroben biochemischen Reinigungsverfahren ist das Kernelement der Einsatz sulfatreduzierender Bakterien (SRB) für die Schwermetall- und Sulfatelimination. Durch die „Sulfat-Atmung“ der SRB lässt sich die Sulfatkonzentration verringern, und die Schwermetalle können mit dem Stoffwechselprodukt Sulfid gefällt werden. Dadurch wird eine bedarfsgerechte biologische Produktion von Sulfid (Biosulfid) und somit eine optimierte Sulfidfällung erreicht. Die Eliminationsrate von Zink (Zulaufkonzentration: 1.200 mg/l) betrug 99,9%, die Eliminationsrate von Sulfat (Zulaufkonzentration: 2.700 mg/l) betrug 64%. Mit konventionellen Reinigungsverfahren (chemische Fällung) ist eine derartige Sulfatelimination nicht zu erreichen.

Englische Fassung:

Some sectors of industry are producing wastewater streams containing high concentration of heavy metal and additionally high concentration of sulphate. This paper introduces an anaerobic biochemical treatment process featuring sulphate reducing bacteria (SRB) as a core element. SRB metabolize sulphate to hydrogen sulphide and sulphide. The latter is used to precipitate the content of heavy metals. Thus, a demand oriented biological sulphide production and therefore optimized heavy metal elimination by sulphide precipitation is achieved. The removal efficiency of zinc (influent concentration: 1,200 mg/l) was observed to 99.9%, the removal efficiency of sulphate (influent concentration: 2,700 mg/l) was observed to 64%. Similar removal rates of heavy metals are achievable by applying chemical sulphide precipitation, but no sulphate reduction.

1 Einführung

In verschiedenen Industriezweigen (metallverarbeitende Industrie, Erdölindustrie, Bergbauindustrie, u.a.m.) fallen hochkonzentrierte schwermetallhaltige Abwässer an, welche häufig zusätzlich hohe Sulfatkonzentrationen aufweisen. Die anaerobe Abwassertechnik für derartige schwermetallhaltige Industrieabwässer ist in erster Linie auf den CSB-Abbau ausgerichtet, und Erscheinungen wie die Sulfatreduktion bzw. die H₂S-Bildung werden bisher als störende Faktoren angesehen und so weit wie möglich unterdrückt. Etablierte Technologien zur Schwermetallelimination sind gegenwärtig physikalisch-chemische Reinigungsverfahren, nämlich die Hydroxidfällung und die Sulfidfällung. Letztere wurde wegen der unangenehmen Randerscheinungen (Einsatz toxischer Stoffe, komplizierter Umgang (Lagerung, Transport, Geruchsemissionen,...), schlecht sedimentierbare und filtrierbare Schlämme, kostenintensiv) bislang stets kritisch beurteilt.

Im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsvorhabens wurde am Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft (FG SWW) der Universität Kassel ein Verfahren konzipiert und im labortechnischen Maßstab erprobt, um auf biochemischem Wege Sulfatkonzentrationen zu reduzieren und Schwermetallgehalte zu minimieren.

Das Forschungsvorhaben wurde in Kooperation mit dem Fachgebiet Abwasserentsorgung der Erdöltechnischen Universität Ufa/Russland durchgeführt. Die Region Ufa westlich vom Südrural ist geprägt von der Erdölförderung sowie der Erdöl- und Bergbauindustrie (Zink, Kupfer, Gold, Silber).

Die Ziele dieses Kooperationsprojektes bestanden in der

- Selektion, Anreicherung und Isolierung geeigneter SRB-Kulturen zur Behandlung von hochkonzentrierten Industrieabwässern
- Untersuchung und Dokumentation der morphologischen, physiologischen und biochemischen Eigenschaften der selektierten SRB-Stämme
- Adaption angereicherter SRB-Kulturen an geeignete Substrate
- Untersuchung der für die Verfahrenstechnik relevanten Mechanismen der anaeroben Elimination von Zink und anderen Schwermetallen durch ausgewählte SRB
- Erarbeitung eines anaeroben Reinigungsverfahrens zur Behandlung von schwermetallhaltigen Industrieabwässern

2 Voruntersuchungen im Batch-Modus

2.1 Allgemeines

Für das zu konzipierende Reinigungsverfahren waren einige labormaßstäbliche Voruntersuchungen im Batch-Modus erforderlich. Das Verfahren findet bedient sich sog. "sulfatreduzierender Bakterien (SRB)". Es war demnach für die weiteren Untersuchungen notwendig, entsprechendes Impfmateriale (Inokulum) zu kultivieren bzw. zu beschaffen. Als Ausgangsmateriale zur Selektion der SRB-Stämme wurde Bodenschlamm aus einem Abwasserteich des Erdölverarbeitungswerkes in Ufa (siehe Abb. 1) verwendet.



Abb. 1: Abwasserteich des Erdölverarbeitungswerkes Ufa, ein passiver anaerober Bioreaktor

Zum Abwasserteich ist anzumerken, dass es sich um einen künstlichen Teich handelt, der bereits seit 55 Jahren existiert. Das Abwasser in diesem Teich ist permanent mit einer dünnen Erdölschicht überzogen, was zu anaeroben Bedingungen führt. Dieser Teich kann als passiver anaerober Bioreaktor betrachtet werden. Die aus diesem Bodenschlamm isolierte SRB-Mischkultur wurde an Glycerin als Kohlenstoffsubstrat adaptiert und als Ausgangsmateriale für alle weiteren Untersuchungen verwendet (Impfmateriale).

2.2 Kinetische Untersuchungen

In umfangreichen labormaßstäblichen Voruntersuchungen (Batch-Versuche; geschlossenes System) wurden die isolierten SRB-Stämme hinsichtlich ihrer morphologischen, physiologischen und biochemischen Eigenschaften sowie zur Beschreibung der Stoffwechselmechanismen hinsichtlich einiger kinetischer Parameter (relative Wachstumsrate μ , die Generationszeit t_d , maximale Stoffumsatzrate, Halbwertkonstante k_s sowie ausgesuchte Proportionalitätskonstanten, wie z. B. der Ertragskoeffizient Y) untersucht.

Zusammenfassend kann an diesbezüglich gesagt werden:

- die SRB sind relativ langsam wachsende Mikroorganismen (Verdopplungszeit $t_d=1$ d bei $t=28^\circ\text{C}$), was eine lange Verweilzeit im „sulfatreduzierenden“ Bioreaktor erforderlich macht
- das Wachstum der SRB ist stark temperaturabhängig (mesophiler Temperaturbereich)
- Die H_2S -Anfangskonzentration darf 100 mg/l nicht übersteigen (hemmender Einfluss auf das Wachstum der SRB)

2.3 Untersuchungen zur Schwermetallelimination

In weiteren Batch-Untersuchungen wurde der Zinkeliminationsmechanismus unter anaeroben Bedingungen betrachtet. Eine effektive Zinkeliminierung kann durch folgende, voneinander abhängige Teilprozesse beschrieben werden:

- Ausfällung als schwerlösliches Zinksulfid
- Adsorption auf der Oberfläche der Biomasse

Im Ergebnis zeigte sich, dass die Adsorptionsfähigkeit der SRB mit steigender Zinkkonzentration zunimmt und ihr Maximum von 45% bei einer Zinkkonzentration von 700 mg/l erreichte. Gleichzeitig verringerte sich die metabolische Leistungsfähigkeit der SRB hinsichtlich der Sulfatreduktion und somit der Ertrag hinsichtlich der „Fällmittelproduktion“ (Sulfidproduktion). Daraus resultierte eine unvollständige Schwermetallelimination. Eine vollständige Schwermetallelimination wurde bis zu Zink-Zulaufkonzentrationen von 400 mg/l bei einer H_2S -Anfangskonzentration von 4,75 mmol/l erreicht.

3 Voruntersuchungen im kontinuierlichen Betrieb

3.1 Anlagenkonzept

In Abb. 2 ist der Aufbau der Laborversuchsanlage, die der Untersuchung der Sulfatreduktion im kontinuierlich beschickten Bioreaktor dient, schematisch dargestellt.

Die Nährlösung mit Zinkzusatz wird mit einer Magnetdosierpumpe (P1) in den Bioreaktor (BioR – Nutzvolumen: 1 Liter) gepumpt. Das Redoxpotenzial E, der pH-Wert und die Spannung der Sulfid-Elektrode U_s werden im Bypass (Schleife) kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet.

Der Bioreaktor wird als Festbettsystem betrieben. Eingesetzt wurde die Trägersubstanz KALDNES der Fa. Purac (Abb. 3). Dieses Trägermaterial wird häufig für die Ansiedlung bzw. Fixierung aerober Biomasse verwendet. Es besteht aus reinem Polyethylen (PE) und verfügt über eine spezifische Oberfläche von $750 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

In den Untersuchungen wurden folgende Parameter variiert:

- Substratkonzentration (Glycerin)
- Schwermetallkonzentration (Zink)
- Sulfatkonzentration
- Durchflussrate

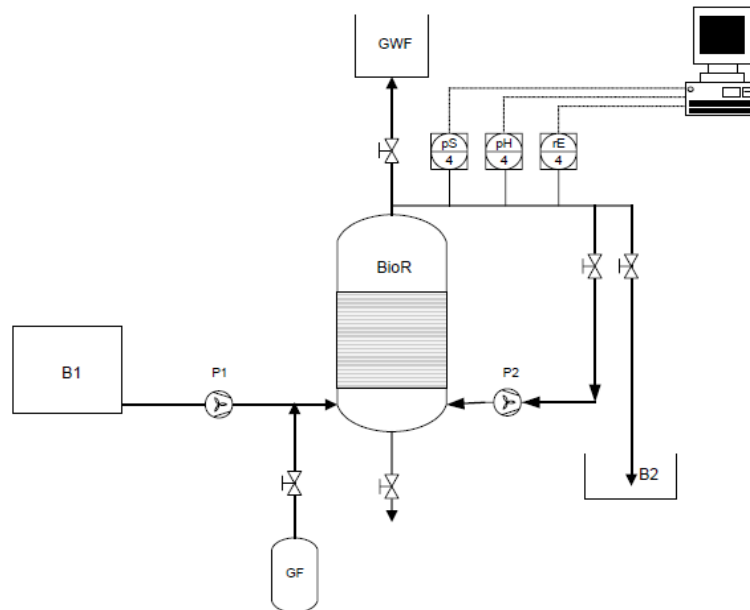


Abb. 2: Fließbild der labormaßstäblichen Versuchsanlage

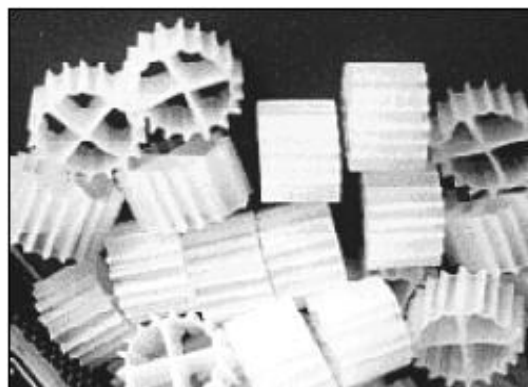


Abb. 3: KALDNES®-Festbettträgersubstanz der Fa. Purac

3.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen führten zu folgenden Erkenntnissen:

- Die H_2S -Produktivität der SRB zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Zink-Zulaufkonzentration. Die größte H_2S -Produktion wurde bei einer Zulaufkonzentration von ca. 100 mg Zn/l gemessen. Eine Zulaufkonzentration von 500 mg Zn/l führte zu einer vollständigen Hemmung des SRB-Wachstums.
- Die CSB- und SO_4 -Umsatzraten sinken mit zunehmender Zinkkonzentration (≥ 100 mg Zn/l) und fallen ab einer Zinkkonzentration von 420 mg Zn/l drastisch ab.
- Zink wird bis zu einer Konzentration von 420 mg Zn/l im Zulauf zum Bioreaktor nahezu vollständig (99,9%) eliminiert, wenngleich CSB- und SO_4 -Umsatzraten bei einer derartigen Zinkkonzentration bereits deutlich reduziert sind.
- Die CSB-Raumbelastung des Bioreaktors sollte 10 g/l*d nicht übersteigen. Eine weitere Erhöhung der Raumbelastung führt zu einem geringeren Anstieg der H_2S -Produktion und zu einer Reduzierung des SO_4 -Umsatzes.

4 Anaerobes Verfahrenskonzept

Ausgehend von den zuvor dargestellten Erkenntnissen wurde ein anaerobes Reinigungsverfahren konzipiert, welches, abweichend von der Anlagenkonzeption im labortechnischen Maßstab, deutliche Veränderungen vorsieht:

- Abwassertrennung auf zwei Abwasserströme nach Schadstoffart oder Schadstoffkonzentration
- Kriterium für die Abwassertrennung nach der Schadstoffart ist die Toxizität
- Kriterium für die Abwassertrennung nach der Schadstoffkonzentration ist das Schermetallgehalt = 2 mmol/l
- der Reaktionsräume für die Sulfatreduktion und die Schwermetallfällung (hier: Zink) werden für Abwässer mit Schwermetallgehalten > 2 mmol/l voneinander getrennt in einen Bioreaktor und einen reinen Fällungsreaktor

Abb. 4 zeigt ein allgemeingültiges Verfahrensschema.

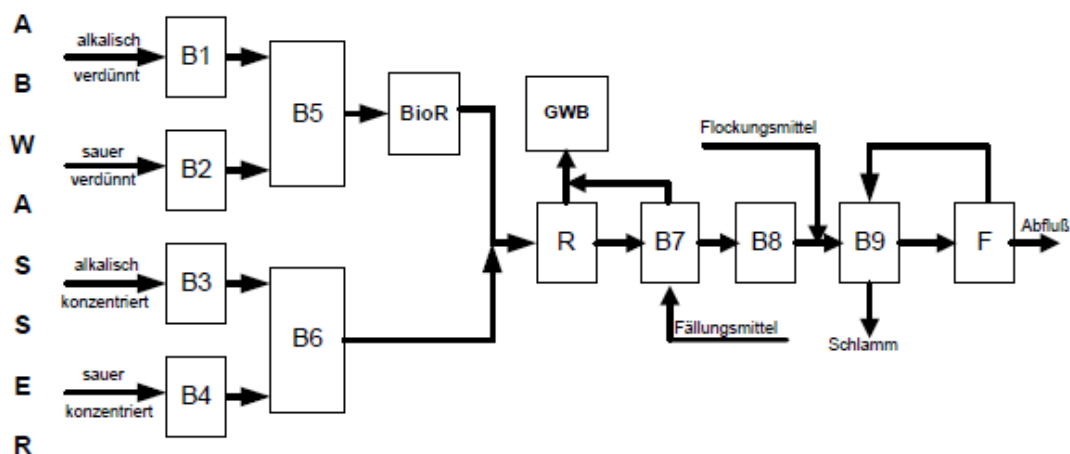


Abb. 4: Verfahrensschema für die Schwermetall- und Sulfatelimination

Die Bestandteile dieses Verfahrensschemas sind:

- B1, B2, B3 und B4 Pufferbehälter
- B5 und B6 Neutralisationsbehälter
- BioR anaerober Bioreaktor
- R bzw. RX Fällungsreaktor
- GWB Gaswaschbehälter
- B7 Nachfällungsreaktor
- B8 Entkeimungsbehälter
- B9 Schlammabscheider (z.B. Sedimentationsbecken)
- F Membranfiltration

Das Abwasser wird getrennt nach pH-Wert und Schadstoffkonzentration in vier Pufferbehältern B1-B4 gespeichert. Verdünntes und konzentriertes Abwasser werden getrennt in B5 und B6 neutralisiert. Die verdünnten neutralisierten Abwässer (Schwermetallgehalt < 2 mmol/l) werden in den Bioreaktor geleitet und ggf. mit Substrat angereichert.

Schwefelwasserstoff als Stoffwechselprodukt der SRB führt im Fällungsreaktor R zu einer Ausfällung der Schwermetalle aus dem konzentrierten Abwasserstrom in Form Metallsulfiden. Diese Vorgänge im Fällungsreaktor werden derart geregelt, dass ein geringer Sulfidüberschuss im Ablauf verbleibt. So

kann gewährleistet werden, dass das gereinigte Abwasser lediglich eine minimale Restkonzentration an Schwermetallen aufweist und Geruchsemissionen auszuschließen sind.

Das überschüssige Sulfid wird in B7 durch die Zugabe von Eisenchlorid gebunden. Die ausgetragene Biomasse kann, wenn nötig, im Entkeimungsbehälter B8, z.B. mit Wasserstoffperoxid abgetötet werden. Die Dosierung von Flockungsmitteln ist von den Sedimentationseigenschaften des Schlammes und von der Eisenchloriddosierung abhängig. Der Flockungsmittelüberschuss wird auch feindisperse Metallsulfide binden. Nach Passage des Schlammabscheiders und ggf. einer Membranfiltrationsstufe kann das Abwasser als Prozesswasser wiederverwendet oder der kommunalen Abwasserreinigung zugeführt werden.

Die biologische Stufe, die chemische Fällung mit „Biosulfid“ (H_2S) und die Nachfällung des überschüssigen Sulfides sind die neuen Komponenten in diesem biochemischen Abwasserbehandlungsverfahren. Hierbei sind die Einzelprozesse, ebenso wie die Bereitstellung von Substraten, bis hin zur Abwassereinleitung im Hinblick auf die Möglichkeiten der Vermeidung und Verminderung von Schwefelwasserstoff- und Schwermetallemissionen als Gesamtheit zu betrachten. Zur Beeinflussung dieser Einzelprozesse stehen mehrere Möglichkeiten des Eingriffs zur Verfügung. Als Beispiele sind zu nennen:

- Optimierung der Sulfatreduktion
- Optimierung der Schwermetallfällung
- Optimierung der Anlagen- und Regelungstechnik

Das labormaßstäbliche Verfahrenskonzept zeigt Abb. 5. Umgesetzt und getestet wurde das Verfahren inkl. des Fällungsreaktors RX.

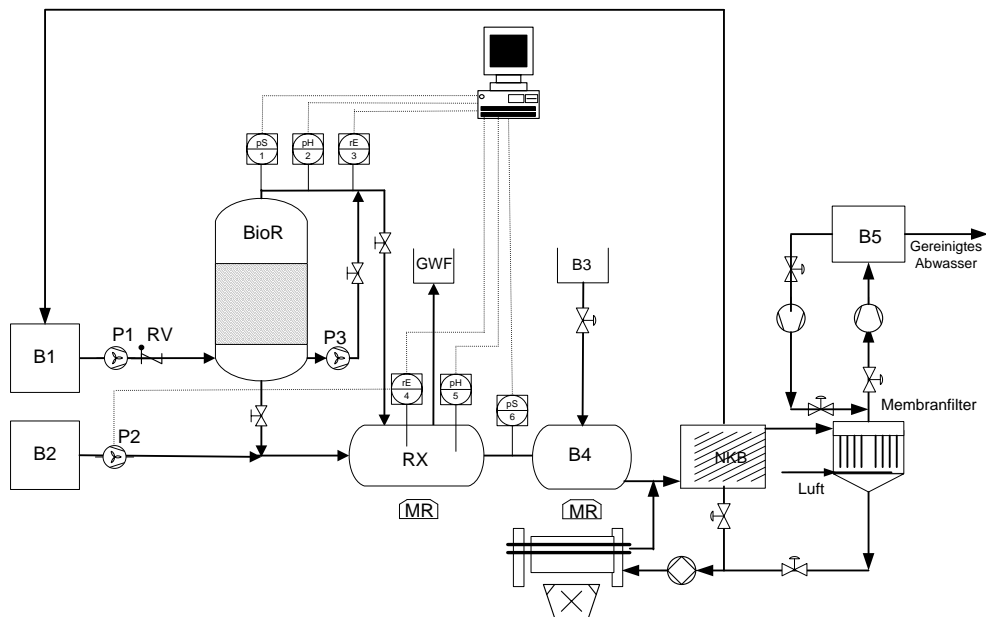


Abb. 5: Biochemisch-physikalisches Reinigungsverfahren für die Schwermetall- und Sulfatelimination (Chargenbehandlungsverfahren)

Die Zielsetzung für die biologische Stufe ist die maximale Schwefelwasserstoff-Produktivität. Für die Schwermetallfällung ist eine möglichst geringe Restkonzentration an Schwermetallen und Sulfiden im Ablauf zu fordern. Daraus ergeben sich die Prozessführungsgrößen:

- Schwefelwasserstoff-Produktivität für die Sulfatreduktion
- Spannung der ionenselektiven Sulfid-Elektrode für die chemische Sulfidfällung
- Redoxpotenzial für die Nachfällung

Der optimale pH-Wert für die Sulfidfällung ist im Versuch zu ermitteln, um „gut“ absetzbare bzw. filtrierbare Schlämme zu erhalten. Dieser optimale pH-Wert ist ein Soll-Wert (Regelgröße) für den Neutralisationsprozess in B6. Zur Vermeidung von Abluftbelastungen wird in der Regel ein pH-Wert von 7,0 bis 8,0 eingestellt (BRAUER 1996).

Als verdünnter Abwasserstrom wurde ein Nährmedium ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 4.000 \text{ mg/l}$; Glycerin = 1.260 mg CSB/l) und als konzentrierter Abwasserstrom eine Zinklösung mit 1.200 mg Zn/l verwendet. Der Durchfluss betrug 1 l/h. Als Stellgröße diente der Substratdurchsatz und als Regelgröße der chemischen Sulfidfällung das Redoxpotenzial. Die Ganglinien der Signale der pH-Elektrode im Reaktor und der Sulfid-Elektrode im Ablauf des chemischen Fällungsreaktors R sind in Abb. 6 dargestellt.

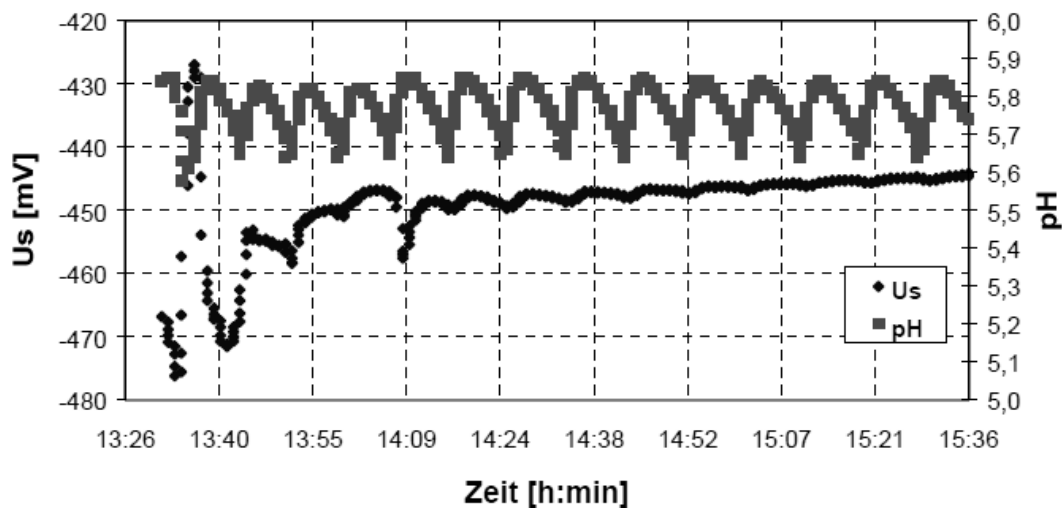


Abb. 6: pH-Wert-Ganglinie und Spannungsganglinie der Sulfidelektrode

Der pH-Wert-Verlauf korreliert mit der Ein- und Ausschaltphase der Dosierpumpe und liegt nicht im optimalen Bereich von pH 7 bis 8. Das Signal der Sulfidelektrode als Ausgangsgröße der chemischen Fällung konvergierte nach der Übergangsphase (ca. 1 h) gegen einen Wert von - 445 mV, was anzeigt, dass keine Schwermetalle mehr im Ablauf vorhanden sind. Die Reinigungsleistung ist in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: Reinigungsleistung

Schadstoff	Zulauf	Ablauf		Grenzwerte [AbwV-Anhang 40, 2004]	Eliminationsrate
		filtriert	unfiltriert		
		[mg/l]			[%]
Zink	1.200	3,27	1,12	2	99,9
Sulfat	2.700	932	-	600	64
Sulfid	0	4,13	0,1	1	-

Folgende Ergebnisse lassen sich zusammenfassen:

- Die Eliminationsrate von Zink beträgt 99,9%, von Sulfat 64%. Mit konventionellen Reinigungsverfahren, wie der chemischen Sulfidfällung, ist eine derartige Eliminationsrate nicht zu erreichen. Letztere führt ebenfalls zu einer 99,9%-igen Schwermetallentfernung, reduziert aber nicht das Sulfat. Zudem steigt der Salzgehalt durch die Fällmittel an.
- Der Sulfidgehalt beträgt nach der Filtration 10% des Grenzwertes, der in der Abwasserverordnung, Anhang 40 (2004) deklariert ist.
- Die Nachfällungsstufe mit Eisensalz beseitigt das Geruchsproblem vollständig.

5 Testuntersuchung mit einem hochsauren Industrieabwasser

Im Rahmen einer Auftragsuntersuchung wurde das konzipierte Verfahren mit dem realen Abwasser (hoher H_2SO_4 -Gehalt, pH-Wert nahezu 0 (!)) aus einer chilenischen Kupferhütte erprobt. Dieses Abwasser wies diverse Schwermetalle in erheblichen Konzentrationen auf. Die Schwermetallanalytik wurde in diesem Fall nicht am FG SWW sondern in einem akkreditierten Prüflabor (Chemisches und mikrobiologisches Institut UEG GmbH, Wetzlar) durchgeführt. Tab. 2 zeigt die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen sowie die sich daraus ergebenden Eliminationsraten.

Tab. 2: Testergebnisse mit realem schwermetallhaltigem Abwasser

<i>Schwermetalle</i>	<i>Zulauf</i>	<i>Ablauf</i>	<i>Bestimmungsgrenze</i>	<i>Eliminationsrate</i>
	<i>[mg/l]</i>			<i>[%]</i>
Arsen	3.190	11,6	0,05	99,6
Kupfer	115	5,4	0,1	95,3
Zink	103	0,27	0,2	99,7
Cadmium	4,9	0,014	0,01	99,7
Quecksilber	0,045	0,039	0,002	13,3

6 Zusammenfassung

Bei dem in diesem Beitrag vorgestellten anaeroben biochemischen Reinigungsverfahren ist das Kernelement der Einsatz sulfatreduzierender Bakterien (SRB). SRB sind langsam wachsende Mikroorganismen, weswegen für das Verfahren ein Festbettreaktor als Bioreaktor gewählt wurde. Durch die „Sulfat-Atmung“ der SRB lässt sich die Sulfatkonzentration verringern, und die Schwermetalle können mit dem Stoffwechselprodukt Sulfid gefällt werden. Dadurch wird eine bedarfsgerechte biologische Produktion von Sulfid (Biosulfid) und somit eine optimierte Sulfidfällung erreicht. Die H_2S -Produktion ist also erwünscht und ist eine Prozessführungsgröße.

In einem zweijährigen Forschungsvorhaben an der Universität Kassel wurde diese Verfahrenstechnik an hoch zinkbelastetem Abwasser untersucht. Die Eliminationsrate von Zink (Zulaufkonzentration: 1.200 mg/l) betrug 99,9%, die Eliminationsrate von Sulfat (Zulaufkonzentration: 2.700 mg/l) betrug 64%. Mit konventionellen Reinigungsverfahren wie der chemischen Sulfidfällung ist eine derartige Eliminationsrate nicht zu erreichen. Letztere führt ebenfalls zu einer 99,9%igen Schwermetallentfernung, reduziert aber nicht das Sulfat. Zudem steigt der Salzgehalt durch die chemischen Fällmittel an.

Das Verfahren hat sich in diesen und nachfolgenden Untersuchungen als effektive Technologie für die Schwermetall- und Sulfatelimination dargestellt und wurde zum Patent (EP 1 578 697 B1) angemeldet.

7 Literatur

ABWASSERVERORDNUNG (ABWV) vom 17. Juni 2004

BRAUER, H., (1996): Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik. Additiver Umweltschutz. Behandlung von Abwässern. Berlin-Tokio: Springer.

DINKEL, W.; FRECHEN, F.-B.; DINKEL, A.; KLJAVLIN, M.; SMIRNOV, Y., (2004): Biochemical Method for Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Waters / Galvanotekhnika i obrabotka poverhnostei (Russian journal „Electroplating and Surface Treatment“). Moscow, No. 3, pp. 22-28.

FRECHEN, F.-B.; DINKEL, W., (2003) Erarbeitung eines anaeroben Reinigungsverfahrens zur Behandlung von hochkonzentrierten und schwermetallhaltigen Industrieabwässern, Abschlussbericht zum DFG-Forschungsvorhaben (nicht veröffentlicht)

VAINSTEIN, M.; SMIRNOVA, G.; SMIRNOV, Y., (2001): Sulfat-reducing bacteria for industrial purposes, abstract of international symposium on Bio-technological remediation of water pollution by acid inorganic and aromatic chlorinated compounds, Leipzig, pp. 56-58.

In-situ Measurement of gas distribution generated by continuous and pulsed gas injection

Shirin Samani ¹, Helmut Geistlinger ¹, Mark Pohlert ¹, Frank Ingolf Engelmann ², Stephan Hüttmann ²

¹ Department of Soil physics, Helmholtz-Centre for Environmental Research UFZ, Halle (Saale), Germany

² Sensatec GmbH, Kiel, Germany

Shirin Samani is working as a scientist in the department of soil physics at UFZ and a PhD-student in the Hydrogeology institute at TU Bergakademie Freiberg. Email: shirin.samani@ufz.de. She holds M.Eng. in Reservoir Engineering from University of Calgary, Canada and B.Sc. degree in Petroleum Engineering from Petroleum University of Technology, Iran. She is currently involved with ground water remediation projects and her research interests are multiphase flow modeling and stochastic simulation.

Eine gezielte Steuerung der Gasausbreitung bei einer in-situ Injektion mit Sauerstoff, Luft, Methan oder Kohlendioxid in Grundwasser entscheidet über die Raumwirkung der Gasinjektion, über die Effizienz der Gasspeicherung und über die Einlösungskinetik der Gasphase in das kontaminierte Grundwasser. Gegenstand der Studie sind die eigenen Arbeiten zur Direktgasinjektion von Luft an einem konkreten Versuchsfeld auf der Feldskala. Das Versuchsfeld befindet sich am Chemiestandort Leuna. Der Standort ist Teil eines ausgedehnten Schadensbereiches auf dem Gelände der Alten Raffinerie. Der experimentelle Nachweis von Gasströmungsmechanismen erfolgt im Zuge systematischer Gasinjektionsexperimente mit Variationen von Injektionsraten und Impulsbreiten unter Anwendung von gezielter Niedrig- und Hochdruckgasinjektion. Die dabei erzielten Raumwirkungen und Sättigungsverteilungen wurden durch Nutzung eines 3D-Sensorarrays eingehend ausgewertet. Die Gasinjektionsszenarien für den Feldstandort wurden mittels numerischer Modellierung mit TOUGH2 (PRUESS, 1991) verifiziert und untersucht. Unsere Feldexperimente zeigen sehr deutlich, dass die resultierenden Gasströmungsmuster stark von der gewählten Injektionsrate abhängen. Vergleiche unserer Feldexperimente mit den Simulationsergebnissen erbrachten, dass numerische Simulatoren wie TOUGH2, welche auf Kontinuumsansätzen (Darcy-Gesetz) basieren, nicht in der Lage sind, inkohärenten Gasblasentransport zu reproduzieren.

Gas flow regime, for example in oxygen, air, methane, and carbon dioxide injection, highly affects the mass transfer, degradation and reaction phenomenon, and changes the efficiency of gas injection process. In this study we injected air under different injection scenarios at field site Leuna. Leunawerke is a chemical plant in Germany polluted by chemical compounds from nearby industrial site. In each scenario we injected gas continuously, in short pulses, or in combination of both scenarios and measured the gas saturation in three dimensions by a high resolution network of gas sensors. We simulated gas injection scenarios with TOUGH2 numerical model which is implemented by Karsten Pruess in 1991. Our experimental investigations in field site showed that gas flows pattern highly depends on gas injection rate. Comparison between our experimental and simulation results revealed that numerical simulator, like TOUGH2, which assumed continuous fluid flow equations (e.g. Darcy Law) can not model a regime where gas flows in separated bubbles.

1 Introduction

Different gas like oxygen, air, methane, carbon dioxide has been injected in soil for different purposes in last two decades. For example air injected to remove efficiently the volatile organic compounds (VOCs e.g. industrial fuels and solvents) from contaminated ground water

(JI et al. 1993, SEMER et al. 1998, MCCRAY 2000, THOMSON & JOHNSON 2000, REDDY et al. 2001).

Determining the gas flow pattern through the porous media is important in gas injection because gas flow pattern highly affects the mass transfer, degradation and reaction phenomenon, and changes the efficiency of process. Many studies have been done to investigate the gas flow pattern in laboratory (JI et al. 1993, MCCRAY & FALTA 1997, SEMER et al. 1998, REDDY & ADAMS 2001, SELKER et al 2007, GEISTLINGER et al. 2009, STAUFFER et al. 2009). In most laboratory experiments, glass beads were used instead of irregular grains of soil, but water remained with same specification on wetting the surface. JI et al. (1993) visualized flow patterns in 2 dimensions (2D) and related the flow regime to the grain size. THOMSON and JOHNSON (2000) provided an overview of mathematical modeling efforts and emphasized that the air entry pressure governs migration pattern at grain scale, while at the field scale low permeability zone alters the bulk flow. But THOMSON and JOHNSON (2000) they did not perform any field experiment to verify their argument.

REDDY and ADAMS (2001) declared that injected air in homogeneous coarse sand travels in channels (channelized flow or coherent flow) whereas it flows in bubbles (bubbly flow or incoherent flow) in gravel profiles. They stated channelized flow creates a parabolic zone and has a bigger zone of influence.

GEISTLINGER et al (2006) investigated direct gas injection in 2D laboratory experiments. In spite of JI et al. (1993) they found that transition from coherent to incoherent flow depends on both grain size and flow rate. STAUFFER et al. (2009) performed 2D direct gas injection in laboratory and applied a new method for cell size in numerical simulation. However this method simulated the results better than macro-scale modeling but it could not show the channelized air flow observed in experiments.

Unfortunately glass beads which were used in laboratory experiments can not reflect the soil characteristics. On the other hand previous laboratory experiments were performed in 2D. Hence we performed a comprehensive direct gas injection in field site Leuna to investigate the gas flow in 3D through the soil profile. Leuna site locates near to Leunawerke and has been polluted by chemical compounds from nearby industrial site. We developed a network of gas sensors and measuring devices in Leuna and performed different air injection scenarios. In each scenario gas injected continuously or in short pulses with specific injection rate. We monitored the gas saturation in three dimensions by in-situ sensors and used TOUGH2 program to simulate the injection process. TOUGH2 is a numerical simulation program which is implemented by KARSTEN PRUESS (1999) and has been used to model the fluid and heat flows.

Our experimental investigations in field site showed bubbly flow in low pressure injection (injection rate less than $0.2 \text{ (m}^3/\text{hr)}$) and channelized flow in high pressure gas injection (injection rate bigger than $1.5 \text{ (m}^3/\text{hr)}$). Comparison between results of experiments and simulation revealed that numerical simulator like TOUGH2 which has used continuous fluid flow equations (e.g. Darcy Law) can not model the bubbly flow. On the other hand natural sedimentation caused the vertical permeability becomes smaller (usually 5 to 10 times) than horizontal one. We applied distinct permeability values in vertical directions in numerical simulation to represent this natural anisotropy.

2 Field Experiment

Working hypotheses for field application is derived from laboratory experiments done by GEISTLINGER et al. (2006). They investigated the transition from coherent to incoherent flow in 2D tanks filled with glass beads and found that transition depends on both grain size and

flow rate. GEISTLINGER et al. (2006) stated that very low flow rates results in incoherent flow which establishes high gas saturation in a certain region, more than coherent flow.

Gas injection in Leuna was a smart development of high pressure injection (HPI) and low pressure injection (LPI) scenarios to investigate the statements of GEISTLINGER et al. (2006) and study the effect of injection rate on flow pattern in soil texture.

2.1 Sensor Array Development and Injection Scenarios

We did the remediation experiments within the 20 m² area which is called sensor field. We installed 5 capacitive moisture sensors (Sensatec, GmbH, Germany), 16 redox-potential sensors (Sensatec, GmbH, Germany), 16 temperature sensors (Sensatec, GmbH, Germany), and 55 oxygen sensors (Presens GmbH, Germany) in sensor field. Fig. 1 shows the arrangement of injection well, oxygen sensors, and observation wells in sensor field.

We used four injection scenarios which are subjected to the following conditions: (1) gas injected through GP11. (2) Three cubic meter of gas injected during the performance of each test. (3) Gas saturation values were measured during the injection, at the end of injection and after the injection process.

Table. 1 shows characterizations of injection scenarios where two first experiments refer to low pressure injection (LPI), third one is high pressure injection (HPI), and the last one is a combination of LPI and HPI processes.

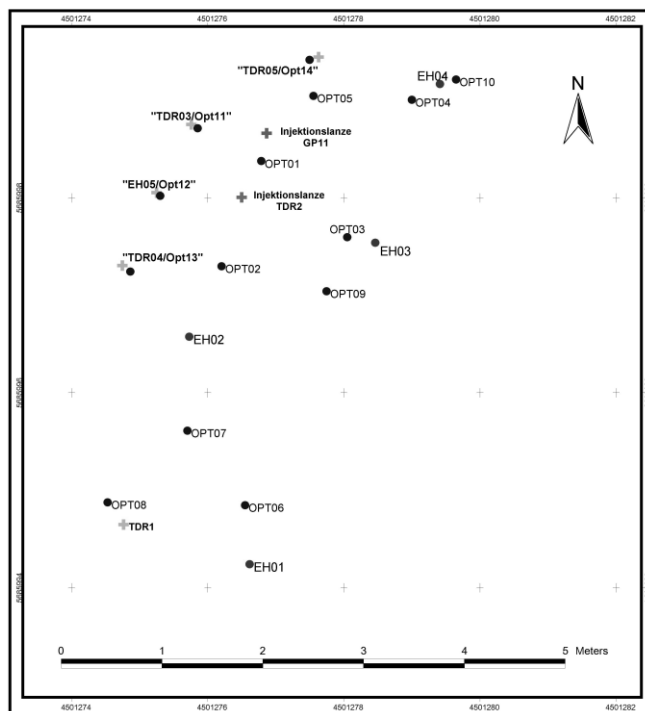


Fig. 1: Arrangement of injection and observation wells in sensor field

Table. 1: Characterization of injection scenarios

Scenario	Injection rate (m ³ /hr)	Injection pressure (bar)	Time of gas injection (hr)	Time of monitoring (weeks)	Volume of injected gas (m ³)
E 1.1	1.5	1.9	2	2	3
E 2.1	0.18	0.9	16.6	2	3
E 3.1	2.4	8	1.25	3	3
E 4.1	2.4	5.5	0.7	-	1.68
	0.18	0.9	7.33	2	1.32

3 Numerical Modeling Using TOUGH2

TOUGH2 is an open source program to simulate heat and fluid flows in porous and fractured media. TOUGH2 code provided different units of fluid property or EOS (equation-of-state). We used EOS3 which describes gas-water flow under isothermal conditions.

3.1 Parameterization of Simulation Model

Measurement in sensor field shows that two layers exist at top and bottom of aquifer which have low permeability. As the low-permeable layer at top is not right above the aquifer, the saturated part should also be considered in simulation. Increasing the size of model demands higher CPU usage and increases the simulation time. So we considered a smaller size for saturated part.

The simulation model extended 6.8 meter in each X, Y, and Z directions where the single cell dimension was $L_x.L_y.L_z=20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$. GP11 is located at the center of model and perforated 20 cm at the bottom, right above the low-permeable layer. Before injection process, saturation exhibits inhomogeneous transition from complete water saturation at the bottom to complete air saturation at the top. We considered Dirichlet boundary conditions (constant properties) at the top and bottom of the model and run TOUGH2 to achieve the inhomogeneous condition by applying the capillary-gravity equilibrium. Equilibrium distribution is used as initial condition for injection part. Boundary condition for injection process is considered infinite acting in all direction similar to field site. Fig. 2 shows the top view of simulation discretization respect to sensor field site in Leuna. Soil properties for simulation are estimated by geological profile and sieve analysis data.

Fig. 3 shows different rock types between 3 m and 9.7 m depth in OXY09 which is located in sensor field. We used the geological information in this location to estimate soil properties, especially in vertical direction.

Table. 2 shows the mean values of soil properties e.g. porosity. Mean absolute permeability in Table. 2 is changed in simulation corresponding to heterogeneity in horizontal and vertical directions.

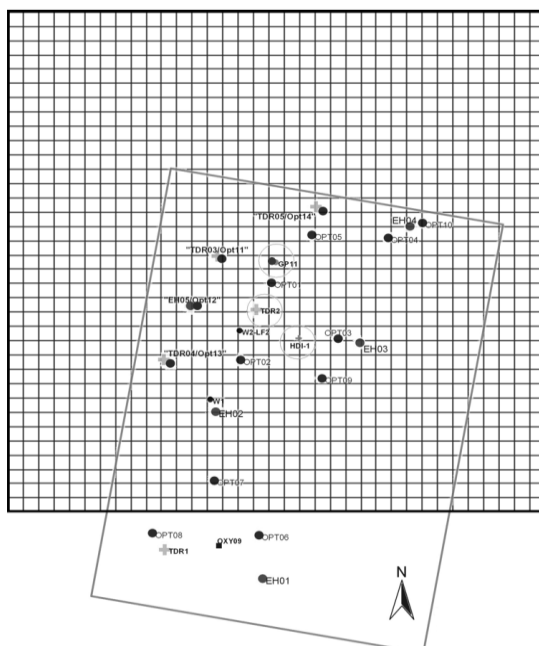


Fig. 2: Top view of simulation discretization respect to injection site

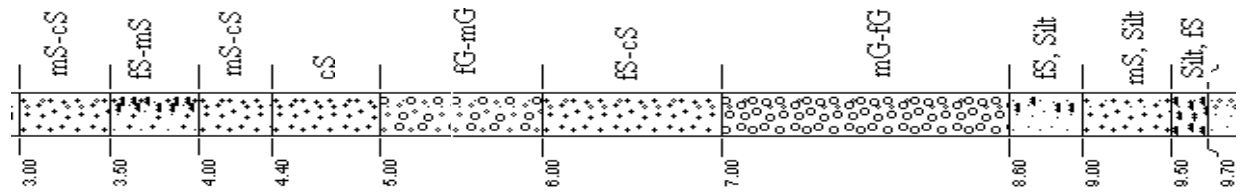


Fig. 3 : Geological profile in OXY09; Capital letters are rock type and small letters refer the grain size

Table. 2: Characterization of injection scenarios

Parameters	Value
Porosity (%)	30
Grain density (kg/m ³)	2650
K _{absolute} homogeneous porous media (m ²)	1.17E-11
K _{absolute} low-permeable layer at top and bottom (m ²)	1.00E-18

3.2 Heterogeneity in Horizontal and Vertical Directions

Hydraulic properties like permeability highly depend on pore size and connectivity between pores. Size of pore radius is varying through any porous media even in a homogeneous one, like a pack of pure equal-size glass beads. Natural sedimentation has created differences in pore size and hydraulic properties through any soil texture. Hence we should use a distribution of soil properties to apply this kind of variation in horizontal and vertical direction.

Injection log characterize hydraulic conductivity especially in horizontal direction. We used data of injection logs and geological profile to create a stochastic permeability field by the use of SGSIM program (Sequential Gaussian simulation program, DEUTSCH & JOURNEL, 1998). A stochastic field is a set of random variables defined over a field of interest according to filed specification like mean value of data.

Groundwater Modeling System (GMS, developed by Aquaveo, LLC in Provo, Utah) is a comprehensive graphical user environment for performing groundwater simulations. We input the permeability values of injection logs and geological profile to GMS and GMS gave back the specification values of permeability field like mean and deviation of values about the mean. We used these specification values to create a stochastic permeability field by SGSIM program.

We have the permeability values in location OXY01, OXY03, OXY05, OXY07, OXY09, OXY012, GP03, GP05, GP09 and GP11. SGSIM takes these values as reference numbers to statistically simulate the permeability values in other location. Actually SGSIM does not simulate the permeability values at reference points. SGSIM needs some specification like type of grid search and parameters like search radius. We chose 3.7 and 0.37 cm for search radius in horizontal and vertical direction respectively. Because the vertical permeability is smaller (5 to 10 times) than horizontal one. Results of SGSIM are the values of stochastic permeability field which should be divided by mean permeability value to give us the permeability modifiers. Values of permeability modifiers are entered in MESH file (position 41-50) and multiplied by absolute permeability by TOUGH2 simulation. In order to imply the modifier, SEED option should be activated in TOUGH2 simulation by writing the SEED in ROCK block in INPUT file.

Simulation of Bench scale experiments (GEISTLINGER et al. 2009) reveals that the stochastic variability in porosity and permeability field could not explain the experimental results. In-

stead, employing capillary pressure heterogeneity could explain the saturation patterns observed in the laboratory experiments. When SEED option is activated, TOUGH2 uses Leveret scaling to adjust capillary pressure respect to the permeability variation.

Different realizations for permeability field which are created by SGSIM have the same chance to happen in reality, so they are called equiprobable (i.e. have the same probability). Fig. 4 shows two equiprobable realizations by SGSIM where desired data for sensor field should be cut out. Left picture in Fig. 4 is Realization1 (R1) and right one is Realization2 (R2). We create a stochastic field bigger than sensor field because we can use more data as input data to GMS and it gives possibility to simulate the injection process from location out of the sensor field. Interpreting the measured gas saturation during the injection process in sensor field revealed a low permeability zone in North part of sensor field. So among all realizations we chose ones which has lower permeability distribution in north part of sensor field.

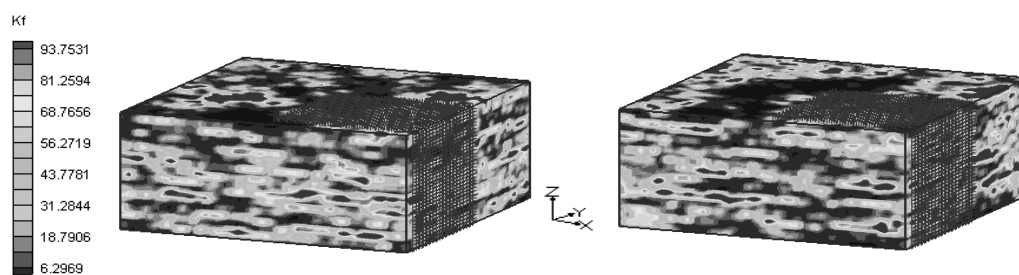


Fig. 4 : Different realization for stochastic horizontal permeability field

Most investigations like core analysis and Injection logs have revealed that vertical permeability is smaller than horizontal one. However vertical permeability is usually considered ten times smaller than horizontal one but there is no strict relation between these two permeabilities. Some measurement of soil properties in vertical direction like electrical conductivity (EC) shows big variation in rock characterization in vertical direction. Fig. 5 is an example of high variation in EC-value in vertical direction at GP11 in sensor field.

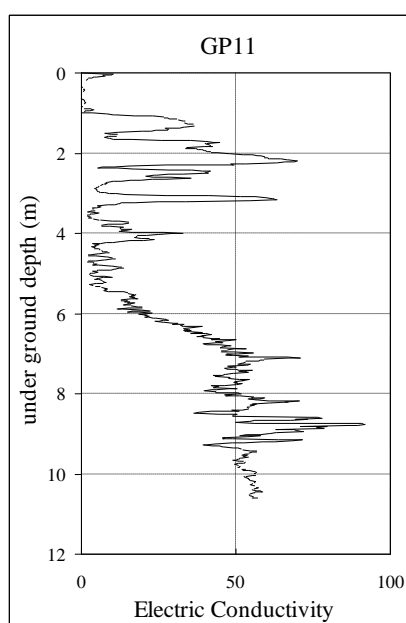


Fig. 5 : Measurement of electrical conductivity in vertical direction at GP11

On the other hand SGSIM uses Gaussian distribution function to create the permeability field and creates a continuous field. So we applied distinct permeability values vertical direction to represent natural anisotropy between permeability in two directions. We estimated the position of these layers from geological profile and experimental gas saturation measurement in TDR2.

The results of gas saturation measurement during the injection process can give some valuable hints about the location of low and high permeable zones. The hypothesis in this study is that gas flows in pores which have low resistance to flow and the region with high accumulation of gas indicates a low-permeable region in upper region. We defined different rock types to identify the layers in vertical direction. Corresponding rock type of each grid comes in MESH file (position 20). Values of absolute permeability in all directions (x, y, and z) for each rock type are specified in INPUT file.

We used layering classification to show the effect of varying permeability in vertical directions, but heterogeneity in vertical direction does not distribute in layers. Permeability in vertical direction has a stochastic distribution and it needs to use some software like Transition Probability Geostatistical Software (TPROGS). In spite of SGSIM, TPROGS can create the stochastic fields with distinct classification of rock types.

4 Results and Discussion

4.1 Gas Flow Pattern

Measurement of gas saturation in field experiments revealed that transition from coherent to incoherent flow through a specific porous media can be controlled by injection pressure (or injection rate). In injection process, gas pressure has to be increased enough to overcome the capillary pressure and invade a pore. When the gas pressure is not enough to invade the next pores, gas can not flow as a channel and it moves as separated bubbles. The separated bubbles tended to move upward with a parabolic spreading. Incoherent flow has been created by low pressure gas injection (LPI). Bubbly flow results in higher gas saturation through the porous media. Coherent gas flow indicates gas flow driven by an applied pressure gradient along a continuous gas phase. High pressure gas injection (HPI) creates coherent channelized flow where viscous force over comes the capillary pressure. In channelized flow gas spreads through the porous media more horizontally.

Fig. 6 shows measured gas saturation in location TDR2 by moisture sensor for injection scenarios mentioned in Table. 1. In Fig. 6 values of gas saturation are reported during the injection, at the end of injection and after the injection process which corresponding time is mentioned in the legend. Fig. 6 shows the increasing of gas saturation in top layers in all scenarios after stopping the injection process which is an evidence of gas movement because of gravity force. Negligible reduction in gas saturation 2 hours after stopping the injection in E 2.1 is a strong evidence of incoherent gas flow in Fig. 6. Change in gas saturation in incoherent flow is not obvious because gas bubbles accumulate as long as storage capacity of the invaded region is reached. But for coherent flow one expects noticeable changes in gas saturation after stopping injection that shows the gas movement. Laboratory investigation by LAZIK *et al.* (2008) has proved these evidences. LAZIK *et al.* (2008) observed a significant difference between coherent moving gas and discontinuous residual gas which is formed behind the front after stopping the injection.

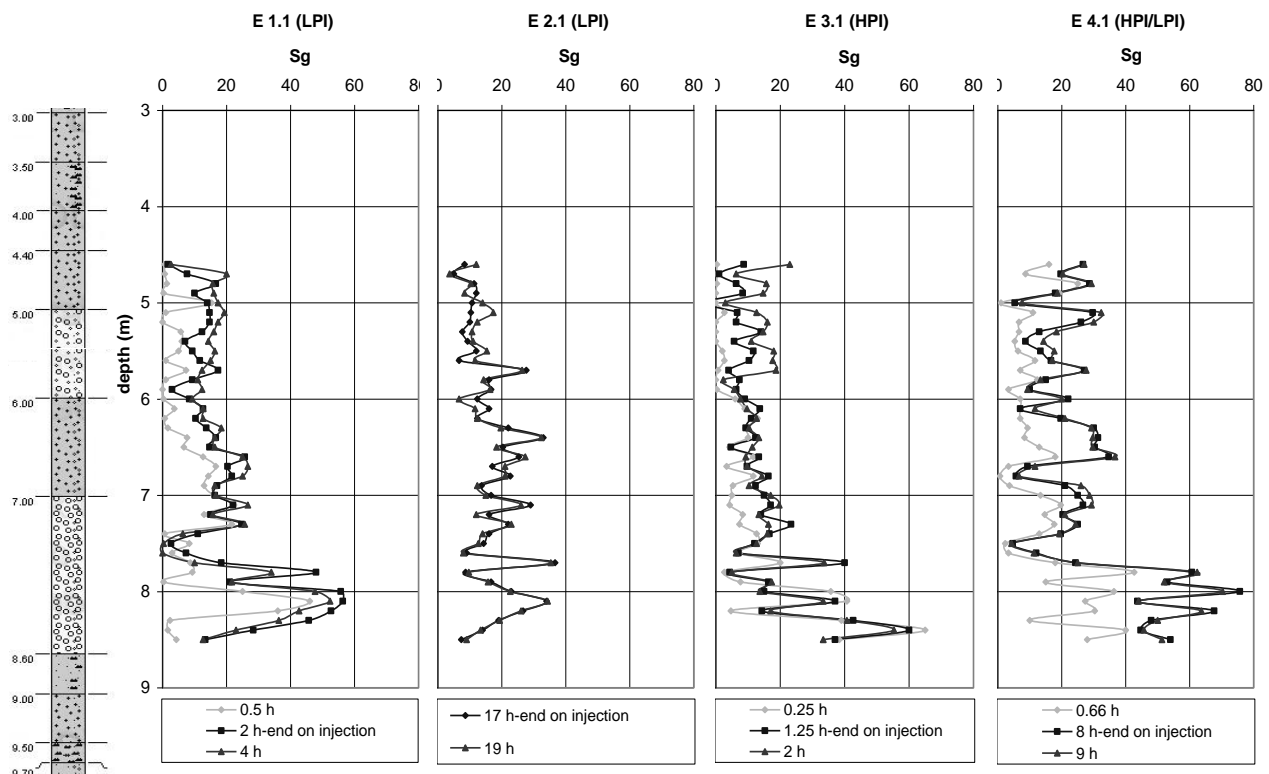


Fig. 6 : Gas measurement at location TDR2 for injection scenarios of Table. 1

The obvious differences between gas saturation profile in Fig. 6 show that each scenario creates specific gas flow pattern. We repeated injection process E 1.1 as a low pressure injection and E 3.1 as a high pressure injection processes and called them E 1.2 and E 3.2 which emphasize repetition by 2. Fig. 7 shows that gas saturation in E 1.2 and E 3.2 have the same trend of maximum and minimum values as E 1.1 and E 3.1 respectively and confirmed that gas pattern depends on injection pressure. The pattern which has been created under specific condition allows the gas passes easily in repetition processes and caused the measured gas saturation in repetition processes becomes smaller.

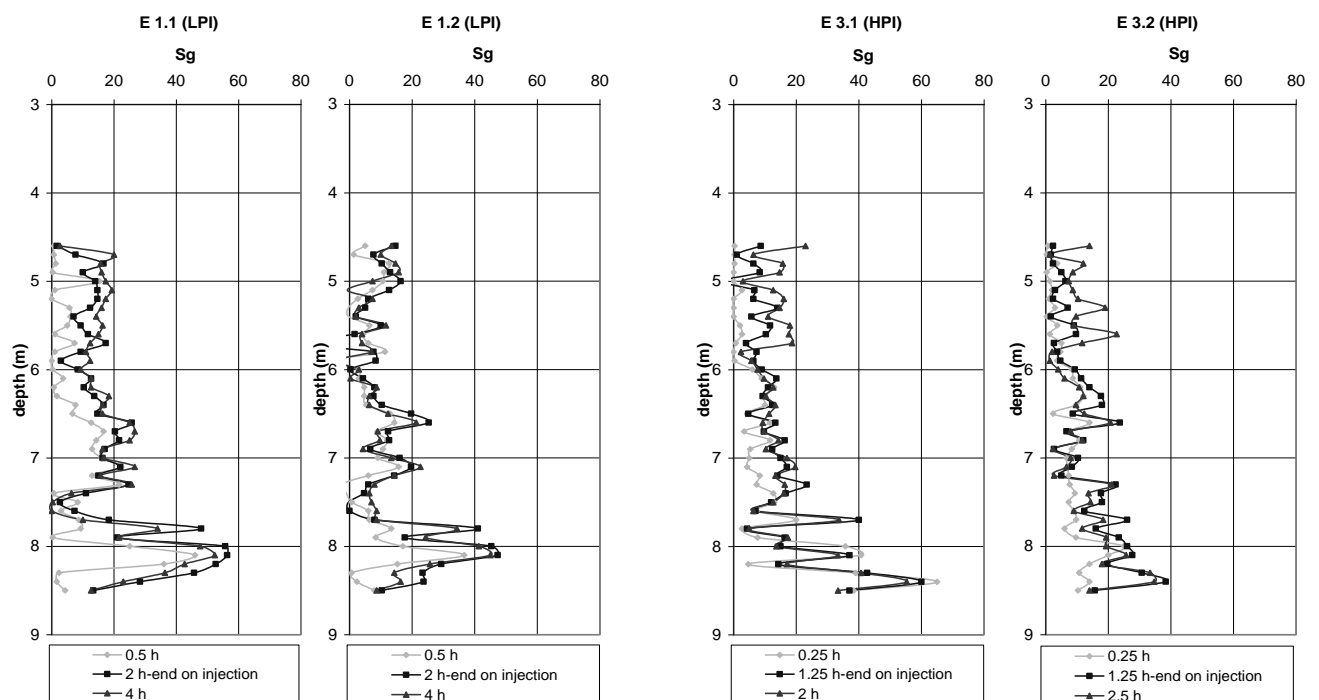


Fig. 7 : Gas measurement at location TDR2 for repetition of injection scenarios E 1.1 and E 3.1

4.2 Simulation Results

Fig. 8 shows the gas saturation profile at TDR2 for injection scenarios E 1.1 (Table. 1) respect to experimental profile. Simulation results in Fig. 8 are obtained when the heterogeneity in permeability and capillary pressure are applied in TOUGH2 simulation. But the effect of distinct permeability in vertical direction has been shown in one saturation profile. In this work we applied distinct permeability in vertical direction by considering the low and high permeable layers. The simulation results when layering is considered shows better results respect to the one in which the layering effect is not considered. Differences between simulation results in Fig. 8 show the effect of considering heterogeneity in vertical direction rather. The time and rate of each simulation is mentioned in the Fig. 8.

GMS has different modules to visualize the gas flow pattern, especially in 3D, so we used GMS to visualize the simulation results. Fig. 9 shows the gas saturation in 3D for simulation results which are presented in Fig. 8. Right and left gas distributions in Fig. 9 show gas saturation in E 3.1 scenario at the end of injection and in E 1.1 during the injection.

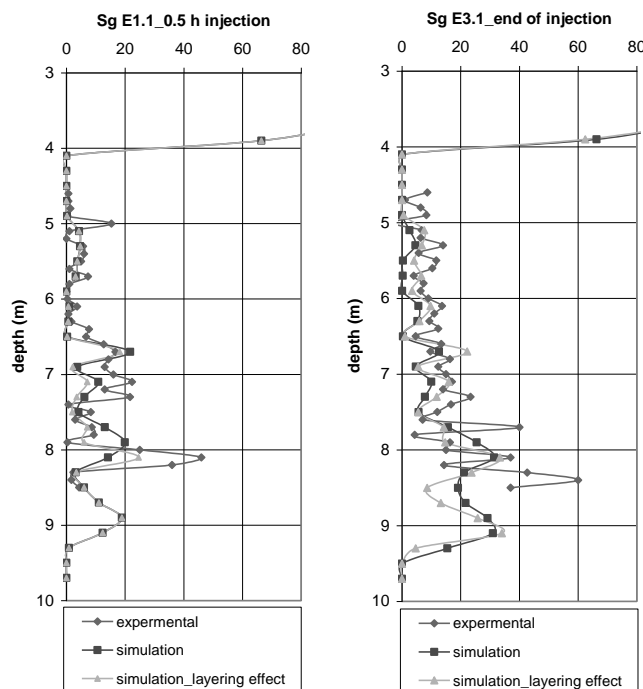


Fig. 8 : Comparison between simulation results and experimental measurement

The gas distribution in Fig. 9 shows how the injection pressure can affect the flow and expansion of gas through the porous media. However TOUGH2 can simulate the gas saturation but this program is not able to simulate bubbly and channelized flow. In other words there is no difference exist between the visualized gas saturation of LPI with bubbles and HPI with channels in Fig. 9.

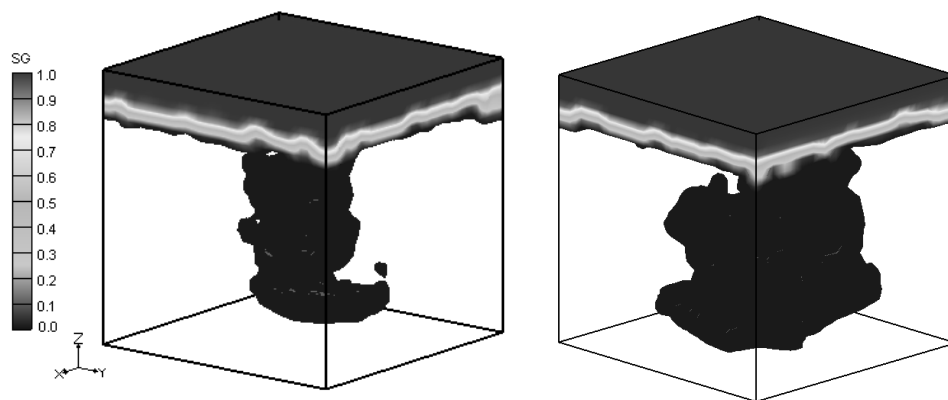


Fig. 9 : Visualization of simulated gas saturations in 3D

5 Conclusion

Analyzing the experimental gas saturations measured by moisture sensors showed the gas flow pattern depends on gas injection rate (or pressure). Our investigations in field site showed that LPI (e.g. injection rate less than $0.2 \text{ (m}^3/\text{hr})$) creates bubbly flow and HPI (e.g. injection rate higher than $1.5 \text{ (m}^3/\text{hr})$) builds gas channels which let the gas goes upward faster than bubbly flow. On the other hand bubbly flow creates a region with high gas saturation. So for accumulating the gas in a region, LPI scenario should be used.

Gas distribution in Fig. 9 showed that gas expands wider in horizontal direction in HPI scenario like E 3.1 respect to LPI scenario like E 1.1. This conclusion confirmed the Geistlinger et al. (2009) observation in their optical bench-scale experiments. Geistlinger et al. (2009) observed that gas plum expands in horizontal direction when gas injected with high flow rate. So HPI should be used when the main purpose of gas injection is transferring the gas in a long distance.

Applying the continuous heterogeneity field created by SGSIM can not represent the discontinuous heterogeneity in vertical direction. Simulation results showed that the heterogeneity in vertical direction should be applied rather than heterogeneity in horizontal direction. In this work we implied the layered permeability in vertical direction. Fig. 8 showed how applying the distinct permeability in vertical could change the simulation results. But heterogeneity in vertical is a stochastic field like heterogeneity in horizontal direction. However we applied layered permeability but a distinct stochastic permeability field in vertical direction should be applied in next simulation study.

Comparison between our experimental and simulation results revealed that numerical simulator which assumed continuous fluid flow equations (e.g. Darcy Law) can not model the bubbly flow. TOUGH2 uses Darcy law for gas and liquid flows and it can not represented the separated bubbles in low pressure gas injection. In Fig. 9 there is no big difference between the gas plums of E 1.1 and E 3.1, however E 1.1 is LPI and E 3.1 is HPI. Simulated gas saturation profile for LPI scenarios (especially for E 2.1) deviated by 30% from the experimental measurement. Deviation of gas saturation in LPI is also confirms that TOUGH2 is not able to simulate the bubbly flow. The open question raised by the present study is: which flow equation should be used in simulation job and how we can apply these flow equations in simulation job to model the bubbly flow?

6 Bibliography

- Deutsch C. V., Journel A. G. (1998): *GSLIB Geostatistical Software Library and User Guide*, Oxford University Press, New York, 1998.
- Geistlinger, H., Krauss, G., Lazik, D. & Luckner, L. (2006): Direct gas injection into saturated glass beads: transition from incoherent to coherent gas flow pattern, *Water Resource Research*, 42:W07403, [doi:10.1029/2005WR004451](https://doi.org/10.1029/2005WR004451).
- Geistlinger, H., Lazik, D., Krauss, G. & Vogel, H.J. (2009): Pore scale and continuum modelling of gas flow pattern obtained by high resolution optical bench scale experiments, *Water Resource Research*, 45, W04423, [doi:10.1029/2007WR006548](https://doi.org/10.1029/2007WR006548).
- Ji, W., Dahmani, A., Ahlfeld, D.P., Lin, J.D. & Ill, E.H. (1993): Laboratory study of air sparging: air flow visualization, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 13: 115-126.
- Lazik, D., Krauss, G., Geistlinger, H., Vogel, H.J. (2008): Multi-Scale optical analysis of dynamic gas saturation during air sparging into glass beads, *Transport in Porous Media*, 74: 87-104, [doi:10.1007/s11242-007-9184-6](https://doi.org/10.1007/s11242-007-9184-6).
- McCray, J.E. (2000): Mathematical modelling of air sparging for subsurface remediation: state of the art, *Journal of Hazardous Materials*, 72: 237–263.
- McCray, J.E. & Falta, R.W. (1997): Numerical simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination, *Ground Water*, 35: 99-110.
- Pruess, K., Oldenburg, C. & Moridis, G. (1999): *TOUGH2 user's guide*, Version 2.0, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, 1999.
- Reddy, K.R. & Adams, J.A. (2001): Effects of soil heterogeneity on airflow patterns and hydrocarbon removal during in situ air sparging, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 127: 234-247.
- Rubin, Y. (2003): *Applied stochastic hydrogeology*, Oxford University Press, New York, 2003.
- Selker, J.S., Niemet, M., McDuffie, N.G., Gorelick, S.M. & Parlange, J.Y. (2007): The local geometry of gas injection into saturated homogeneous porous media, *Transport in Porous Media*, 68:107–127, [doi:10.1007/s11242-006-0005-0](https://doi.org/10.1007/s11242-006-0005-0).
- Semer, R., Adams, J.A. & Reddy, K.R. (1998): An experimental investigation of air flow patterns in saturated soils during air sparging, *Geotechnical and Geological Engineering*, 16: 59-75, [doi:10.1023/A:1008884213834](https://doi.org/10.1023/A:1008884213834).
- Stauffer, F., Kong, X.Z. & Kinzelbach, W. (2009): A stochastic model for air injection into saturated porous media, *Advances in Water Resources*, 32: 1180–1186, [doi:10.1016/j.advwatres.2009.03.010](https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2009.03.010).
- Thomson, N.R. & Johnson, R.L. (2000): Air distribution during in situ air sparging: an overview of mathematical modelling, *Journal of Hazardous Materials*, 72: 265–282.



Management von Bergbauwässern in Chile und Südafrika – Diskussion von Fallbeispielen

Dr. Rüdiger Schwarz¹, Esther Pusch¹, Dr. André Gerth², Dr. Klaus Krüger³

¹ geotec Rohstoffe GmbH, 10117 Berlin, Friedrichstrasse 95, schwarz@rohstoffe.org, www.rohstoffe.org,

² Bioplanta GmbH, 04103 Leipzig, Deutscher Platz 5, www.bioplanta-leipzig.de

³ GMBU e.V., 06120 Halle, Erich Neuss Weg 5, www.gmbu.de

Sowohl in Südafrika als auch in Chile ist der Bergbau ein wichtiger Wirtschaftszweig. In Chile betrug der Anteil des Bergbaus am BIP im Jahre 2008 17,6 %; in Südafrika waren es 9,5 %. Diese Entwicklungen verursachen hohe Belastungen und Beeinflussungen der Umwelt, insbesondere hydrogeologische Belastungen des Grund- und Oberflächenwassers in den Abbaugebieten und Produktionsstandorten sowie den Wassereinzugsgebieten mit allen bekannten Folgen für die verschiedenen Umweltkompartimente (Wasserqualität, Geostabilität, Erosion, Windverfrachtung, u.a.) bis hin zu sozio-ökonomischen Fragestellungen (sozialverträgliche Dorf- und Stadtentwicklung, Landschaftsbilder, Landwirtschaft, u.a.). In dem Vortrag werden für beide Länder Ansätze und erste Erfahrungen zur wissenschaftlichen und praktischen Problemlösung vorgestellt. Für Südafrika wird das Konzept für den Aufbau eines Integrierten Wassermanagement Systems in Goldbergbaugebieten anhand von Modellstandorten dargelegt. An einem ausgewählten Praxisbeispiel in Chile wird die innovative Reinigung von Prozesswässern insbesondere des Kupferbergbaus in sogenannten Constructed Wetlands vorgestellt.

The mining industry is an important sector of the South African as well as Chilean economy: in 2008 mining represented 17.6 % of GDP in Chile and 9.5 % in South Africa. These developments are the cause for extreme environmental burdens and impacts. One particularly serious consequence is the hydrogeological pollution of ground and surface water in regions surrounding mining areas, production and processing sites, and water catchment areas with nowadays well known adverse effects on various environmental compartments (such as water quality, geostability, erosion, and wind transport) and socio-economic challenges (socially sound village and town development, landscape appearance, agriculture etc.). This paper presents approach and initial experience in regard to scientific and feasible solutions for both countries. On the basis of model locations the paper describes a concept for the development of Integrated Water Management Systems in Gold Mining Areas in South Africa and a practical example from Chile illustrates the treatment of process water from copper mines in Constructed Wetlands.

1 Projektvorschlag “Integrated Water Management in Gold Mining Regions, South Africa”

1.1 Hintergrund

Seit 2008 arbeiten die Autoren federführend an der Entwicklung des Projektvorschlages „Integrated Water Management in Gold Mining Regions, South Africa” (vgl. SCHWARZ et al 2009; SCHWARZ 2010). Über die Ziele dieses zur Förderung durch das BMBF geplanten Forschungs- und Entwicklungsprojekts, den aktuellen Stand sowie praktische Ergebnisse verbundener Projektentwicklungen wird in diesem Vortrag berichtet.

Südafrika ist einer der wichtigsten Goldproduzenten der Welt. Die Gewinnung von Gold ist zudem einer der traditionsreichsten und wichtigsten Wirtschaftszweige der Republik Südafrika. Etwa 80% des Goldbergbaus Südafrikas finden in den Provinzen Free State und North West statt.

Diese Entwicklung verursacht hohe Belastungen und Beeinflussungen auf die Umwelt. Dazu zählen vor allem hydrogeologische Belastungen des Grund- und Oberflächenwassers in den Abbaugebieten

und Wassereinzugsgebieten sowie geotechnische und morphologische Beeinträchtigungen (durch TSF - Tailings Storage Facilities, Waste Rock, Rock and Waste Dumps, u.a.) mit allen bekannten Folgen für die verschiedenen Umweltkompartimente (Geostabilität, Erosion, Windverfrachtung, u.a.) bis hin zu sozio-ökonomischen Fragestellungen (sozialverträgliche Dorf- und Stadtentwicklung, Landschaftsbilder, Landwirtschaft, u.a.).

Gleichzeitig sind die Anforderungen an eine stabile Trinkwasserversorgung in den beiden Provinzen Free State und North West sowie in der benachbarten Gauteng-Provinz (einschließlich der Hauptstadt Pretoria und Johannesburg als der größten Stadt in Südafrika) sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht sehr hoch. Es darf daher keine negative Beeinflussung der zur Trinkwassergewinnung benötigten Wasserreservoirs durch Folgeprozesse aus der bergbaulichen Tätigkeit stattfinden, bzw. es sind Schutz- und Sanierungsmaßnahmen für die Sicherung einer entsprechenden Wasserqualität zu entwickeln, zu planen und umzusetzen.

Die Grenze zwischen den beiden Provinzen Free State und North West wird durch den Fluss Vaal gebildet. Das Flussgebiet des Vaal (hier Gebiet Mid-Vaal) sichert einen wesentlichen Bestandteil der Trinkwasserversorgung für den Großraum Johannesburg (Provinz Gauteng). Eine Beeinträchtigung der Qualität oder Menge des Wassers durch den Bergbau muss daher unbedingt vermieden werden.

Die südafrikanische Bergbaugesetzgebung sieht spätestens seit der letzten Novelle 2007 strenge Regelungen für die Nutzung von Bergbauwässern (surface water, mine water oder shaft water) vor, die sowohl während der aktiven Betriebsphase als auch vor allem für die Zeiträume nach der Schließung von Bergwerken und Grubenbetrieben gelten (nähere Informationen unter www.gov.za).

Als problematisch ist der geringe Kenntnisstand zu den hydrologischen und hydrochemischen Verhältnissen der Grund- und Oberflächenwässer sowohl im regionalen als auch im lokalen Maßstab anzusehen. Mehrjährige Messreihen mit Ergebnissen der Ermittlung hydrologischer Basisdaten sowie Ergebnisse hydrochemischer Untersuchungen fehlen weitgehend.

Der Aufbau komplexer Modelle zur Beschreibung der Fließverhältnisse und zur Beschreibung des Transportes komplexer Schadstoffgemenge befindet sich in der Anfangsphase.

Eine besondere Herausforderung an die Qualität der hydrologischen Modelle ist mit den sehr großen Teufen der Bergbautätigkeit (bis zu 4.000 m u. GOK) und dem flächenmäßig ausgedehnten Grundwassereinzugsgebiet gegeben. Aufgrund der beschriebenen Verhältnisse werden wissenschaftlich begründete Prognoseverfahren zur Prediktion der zukünftigen Wasserqualitäten nur begrenzt genutzt.

An diesen Schnittstellen kann und soll das vorgesehene Forschungs- und Entwicklungsvorhaben ansetzen. In Deutschland wird dabei auf umfangreiche Erfahrungen in der aktiven Bergbautätigkeit und der Bergbausanierung aus mehreren Jahrhunderten Bergbautätigkeit zurückgegriffen. Des Weiteren liegen umfangreiche Erfahrungen bei der Einführung und Umsetzung der entsprechenden gesetzlichen und untergesetzlichen Regelwerke vor.

Insbesondere seit der Wiedervereinigung Deutschlands im Jahre 1990 wurden komplexe Sanierungsvorhaben des Erzbergbaus (Uranbergbau) und der Sanierung des ostdeutschen Braunkohlenbergbaus sowie der Kali- und Steinsalzindustrie geplant und großtechnisch umgesetzt. Ebenfalls als Modellbeispiel kann die Sanierung und Revitalisierung des Ruhrgebietes (Steinkohle) angesehen werden.

1.2 Vorarbeiten und Projektentwicklung

Der Vorschlag für die Entwicklung eines bilateralen Forschungs- und Entwicklungsvorhabens geht zurück auf die Besuche mehrerer offizieller Delegationen der Regierungen der Provinzen von Free State und North West im Freistaat Sachsen, um die bilaterale Zusammenarbeit zu stärken. Als Grundlage der weiteren Zusammenarbeit wurde im September 2007 ein Kooperationsabkommen zwischen der Provinzregierung Free State und Freistaat Sachsen in Dresden (Deutschland) unterzeichnet.

Auf dieser Grundlage wurden durch verschiedene Unternehmen mehrere Projekte zur Bergbausanierung sowie dem Management von Mine Closure Operationen ausgeführt bzw. befinden sich gegenwärtig in der Bearbeitung.

Die Ergebnisse dieser und weitere Arbeiten wurden durch die Projektpartner seit 2007 regelmäßig auf internationalen Konferenzen und Fachtagungen der Fachöffentlichkeit vorgestellt.

Im Herbst 2008 wurden in Johannesburg im Rahmen eines von der Deutschen Botschaft in Pretoria organisierten Workshops die Ergebnisse des Forschungs- und Entwicklungsprojektes "Bergbau und Umwelt in Südafrika - Mining and Environment in South Africa" vorgestellt. Die Finanzierung des Projekts erfolgte durch das Internationale Büro (IB) des BMBF.

Ebenfalls im Herbst 2008 (14.10. – 17.10.2008) fand in Johannesburg die Internationale Konferenz „Mine Closure 2008“. Im Rahmen dieser Konferenz wurden von den deutschen und südafrikanischen Antragstellern die Ergebnisse nationaler und internationaler Projekte in einer Reihe von Fachvorträgen bzw. Posterpräsentationen vorgestellt (DEISSMANN & KISTINGER 2008; GERTH & HEBNER 2008; GRIEBL & SCHWARZ 2008; KAHNT & PAUL 2008; SCHWARZ *et. al.* 2008; STOCH *et. al.* 2008; KUYUMCU 2008).

Im September 2009 nahm die deutsche Business-Initiative "MineWaterTec" ihre Arbeit auf, mit finanzieller Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. Unter der Führung des GMBU e. V. (einer gemeinnützigen Organisation für industrielle Forschung und Entwicklung) und der geotec Rohstoffe GmbH bündelt diese Initiative deutsches Expertenwissen zu allen Belangen des Bergbaus und des Wassermanagements. Schwerpunkte liegen dabei auf der Betrachtung des kompletten Lebenszyklus von Bergbaubetrieben sowie auf dem Uran-Bergbau (siehe www.minewatertec.com).

Die "International Mine Water Conference" fand vom 19. bis 23. Oktober 2009 in Pretoria, Südafrika statt, organisiert vom "Water Institute of Southern Africa's Mine Water Division" in Zusammenarbeit mit der "International Mine Water Association". Von den am Projekt beteiligten Partnern wurden die Ergebnisse ihrer internationalen Arbeiten in Vorträgen vorgestellt (JENK *et. al.* 2009; SCHWARZ *et. al.* 2009; WINDE 2009).

In Mitteldeutschland hat sich durch die umfangreichen Rekultivierungs- und Renaturierungsprojekte in ehemaligen Bergbaugebieten, die mit einem erheblichen Einsatz öffentlicher Mittel verbunden waren und sind, ein großes technisches und wissenschaftliches Wissen entwickelt, das zur Bewältigung der Aufgaben in Südafrika genutzt werden kann. Die Bewältigung der verschiedenen Aufgaben sollte jedoch mit gebündelten Kräften und in enger Zusammenarbeit der einzelnen Akteure im Rahmen eines bilateralen F&E-Projekts erfolgen.

Die vorgesehenen Projektpartner aus Wissenschaft und Wirtschaft bieten die Gewähr für eine effektive Bearbeitung. In dem inhaltlich breit gefassten Rahmen von "Bergbau und Umwelt - Mining and Environment" schließt sich das geplante F&E-Projekt an die bestehende, vom BMBF finanzierte Vorstudie an. Die Dauer des Vorhabens wird gegenwärtig in einer ersten Schätzung auf ca. 3-5 Jahre veranschlagt.

Als eine der notwendigen Aufgaben zur Vorbereitung der folgenden Schritte für das vorgestellte Projekt, hat das deutsche wissenschaftliche Projektmanagement einen Projektantrag zur Finanzierung durch das IB des BMBF für die Organisation von zwei vorbereitenden Workshops ausgearbeitet. Ein paralleler Antrag wurde von den südafrikanischen Partnern gegenüber dem NRF, der Nationalen Forschungsstiftung in Südafrika im September 2009 eingereicht.

Für beide Anträge wurde im März 2010 die Förderung bewilligt. Gegenwärtig laufen die Arbeiten zur Vorbereitung der Workshops in Deutschland und Südafrika. Der erste Workshop mit dem Schwerpunktthema „Modelle“ wird Ende Juni in Potsdam am Geoforschungszentrum stattfinden; der zweite Workshop wird dann im Oktober 2010 in Südafrika veranstaltet.

1.3 Das Konzept

Integrated Water Management bedeutet das Zusammenspiel zwischen Wissenschaft, Entscheidungsfindung (Politik) und praktisch ausführenden Aktivitäten (Wirtschaft) hinsichtlich der vielfältigen Aspekte der Wassernutzung.

Mit dem Projekt sollen auf der Grundlage der bei den Partnern vorliegenden konkreten Erfahrungen, die sowohl vor Ort in Südafrika als auch in nationalen und internationalen Projekten erworben wur-

den, darüber hinaus weitere grundlegende Fragen der Sicherung einer langfristig nachhaltigen sozio-ökonomischen Entwicklung in Südafrika bearbeitet werden. Das betrifft vor allem folgende bedeutende Sachgebiete:

- Landnutzung (Stand heute und zukünftige Entwicklungen)
- Risikoanalyse (Risk Assessment and Analysis: Analyse und Bewertung der Eintrittswahrscheinlichkeiten, der Umfänge und Dimensionen, der Auswirkungen auf die unterschiedlichen Sozialkompartimente umwelt-determinierter, aber durch die menschlichen Aktivitäten getriggelter Gefahrenprozesse)
- Einführung international eingeführter Technologien und Techniken für die Reinigung und Aufbereitung von Bergbauwässern, das Wassermanagement sowie die Wasserversorgung
- Sicherung der nachhaltigen Entwicklung
- Förderung der ländlichen und kommunalen Entwicklung
- Armutsbekämpfung.

Vor dem Hintergrund der Sicherstellung einer langfristig und nachhaltig stabilen Trinkwasserversorgung für die Provinz Gauteng soll der Aufbau eines komplexen hydrogeologischen und hydrochemischen Modells erfolgen, das als gesicherte Grundlage für alle weiteren qualitativen Aussagen und Entscheidungen sowohl auf fachlich-wissenschaftlichem Gebiet als auch auf kommunal-politischer Ebene dienen wird.

Aufgrund der Aussagen des Modells kann dann sichergestellt werden, dass der Goldbergbau (aktiver und Sanierungsbergbau) in den Provinzen Free State, North West und Gauteng nicht mit einer Gefährdung des Trinkwassers erfolgt bzw. aktive Gegenmaßnahmen rechtzeitig ergriffen werden können.

Im Zuge der Bearbeitung des geplanten F&E-Vorhabens werden sehr unterschiedliche und komplexe wissenschaftlich, technische, soziale und ökonomische Aufgabenstellungen bearbeitet. Dazu gehören u.a.:

- die GIS-gestützte Betrachtung der Einzugsgebiete (Landnutzung)
- Erkennen und Bewerten der Verschmutzungsquellen im Einzugsgebiet (Bergbau, Landwirtschaft, Kläranlagen, ...)
- die Definition und Zuordnung von Verantwortlichkeiten
- die Kontrolle über Wassermengen und Überflutungsflächen
- der Aufbau eines oder mehrerer hydrologischer Modelle
- der Aufbau eines oder mehrerer Stofftransportmodelle
- die Simulation und Prognose zukünftiger Entwicklungen der Wassermengen sowie des Wasserchemismus
- Auswahl und Test geeigneter Modelle zur optimalen Bewirtschaftung der Wasserressourcen
- Auswahl und Festlegung von Pilot- und Modellstandorten für weitergehende Forschungsarbeiten
- Auswahl und Festlegung von Pilot- und Modellstandorten zum Test von verschiedenen anerkannten Verfahren und Technologien der Reinigung und Aufbereitung von Bergbauwässern
- die Entwicklung von Gesetzen und Handlungsempfehlungen (Regularien)
- Training und Ausbildung der beteiligten Partner aus Behörden, Verwaltungen und beteiligten Firmen
- Entwicklung und Einsatz bewährter und neuer Verfahren zur „Bürger-Beteiligung“.

Es ist eine der wesentlichen Zielstellungen der deutschen und südafrikanischen Projektpartner neue Technologien und Techniken der Wasserbehandlung in ausgewählten Fallstudien im Rahmen des vorgeschlagenen komplexen Modellsystems einzusetzen. Im Laufe der letzten Jahrzehnte haben vor allem die deutschen Partner ein komplexes Werkzeug aus verschiedenen Technologien und Techniken in verschiedenen Maßstäben entwickelt und erfolgreich in der wirtschaftlichen Praxis eingesetzt.

Es ist im Verlauf des Projekts weiterhin eine Prüfung des Einsatzes dieser modernen Wasserbehandlungstechnologien in der südafrikanischen Bergbauindustrie sowie in Gemeinden und Kommunen vorgesehen.

Neben den technisch-wissenschaftlichen Zielen des Vorhabens werden folgende Ziele verfolgt, die langfristig und nachhaltig in den Provinzen und damit in der Republik Südafrika wirken werden:

- Bündelung der wissenschaftlichen Kompetenzen
- Capacity Building
- Know-How-Transfer - Wissenstransfer
- Human Resources Development.

Es ist dabei besonders wichtig, im Rahmen des geplanten F&E-Vorhabens alle Interessengruppen einzubeziehen, angefangen von den staatlichen Einrichtungen, wissenschaftlichen Institutionen und Universitäten bis zu den wirtschaftlich Beteiligten und den Interessengruppen der Einwohner.

Die vorgesehenen Projektpartner aus Wissenschaft und Wirtschaft (aktuell sind 12 deutsche und 6 südafrikanische Partner beteiligt) bieten die Gewähr für eine effektive Bearbeitung.

2 Behandlung von sulfathaltigem Bergbauwasser in einem Constructed Wetland in Chile

Im folgenden Kapitel werden praktische Erfahrungen von Projektpartnern in der Sanierung von Bergbauwässern an einem Projekt in Chile vorgestellt. Dieses Beispiel wurde ausgewählt, da die gegenwärtige aktuelle Diskussion von Sanierungstechnologien stark auf das Thema „Constructed Wetlands“ fokussiert ist (vgl. PULLES & HEATH 2009 sowie ausführlich unter http://www.imwa.info/publications/symposium_2009.php).

2.1 Ausgangssituation

Weltweit stellt die Bildung von schwefelsaurem Wasser und die durch die AMD- / ARD-Prozesse hervorgerufene Mobilisierung weiterer Schadstoffe wie Schwermetalle, eine der bedeutendsten durch den Bergbau verursachten Umweltverschmutzungen dar (vgl. EPA, 2000; BEZUIDENHOUT et al 2009).

Die Sanierung von schwefelsaurem Wasser stellt Bergbauunternehmen international vor große Herausforderungen. Bisher wird zur pH-Wertanhebung vor allem eine wiederholte oder kontinuierliche Zugabe von alkalisch wirkenden Chemikalien (z.B. Kalkmilch) eingesetzt. Die Nachteile dieses Verfahrens sind der große personelle und technische Aufwand, der hohe Bedarf an Alkalisierungsmitteln und die damit verbundenen erheblichen Betriebskosten. Zudem wird durch die Zugabe von Alkalisierungsmitteln zwar der pH-Wert angehoben, aber es ist nicht möglich die Sulfatkonzentration deutlich zu senken.

In Technikumsversuchen und unter Praxisbedingungen an einem Kupferbergbaustandort in Chile wurden die Design- und Verfahrensparameter für eine umweltverträgliche und passive Senkung der Sulfatkonzentration durch einen biologisch aktiven Kiesfilter (Constructed Wetland) erarbeitet. Zur Senkung der Sulfatbelastung wird die mikrobielle Desulfurikation genutzt. Die Immobilisierung der dabei entstehenden Sulfide wird durch die Fällung als schwer lösliche Eisensulfidverbindung sichergestellt. Die Sulfatreduktion und anschließende Eisensulfidfällung bilden die Umkehrung der für die Versauerung von Bergbauwässern hauptverantwortlichen Pyrit-/ Markasitverwitterung.

2.2 Technikumsversuch zur Behandlung von sulfathaltigem Wasser

In einem biologisch aktiven Kiesfilter, der zur Vermeidung des Eintrags von Luftsauerstoff abgedeckt ist, wird durch die Zugabe von Melasse als alternativer Kohlenstoffquelle unter anaeroben Bedingungen eine dauerhafte Sulfatreduktion durch Bakterien (Desulfurizierer) etabliert. Der Kiesfilter wird kontinuierlich von dem zu behandelnden Wasser durchströmt. Die notwendigen Desulfurizierer werden bei Inbetriebnahme der Behandlungsanlage in Form von Faulschlamm eingebracht. Nach einer Einfahrphase von 2-3 Wochen setzt die mikrobielle Sulfatreduktion ein und der Sulfatgehalt im behandelten Wasser wird dauerhaft um bis zu 90% gesenkt. Eine mikrobielle Sulfatreduktion wird bis zu einer Zulaufkonzentration von 12.000 mg/l erreicht.

Anschließend wird bei der Desulfurikation gebildeter Schwefelwasserstoff aus der wässrigen Phase abgetrennt. Das behandelte Wasser wird durch einen Filter aus Eisengranulat geleitet und die hohe Bindungsaffinität von Schwefelwasserstoff gegenüber Schwermetallionen ausgenutzt, um das Sulfid zu binden. Bei einer hydraulischen Verweilzeit von 5 Stunden kommt es zur vollständigen Ausfällung als schwer lösliches Eisensulfid.

2.3 Übertragung der Technikumsuntersuchungen in den Pilotmaßstab

Das Verfahren wurde erfolgreich an einer mehrstufigen Pilotanlage - Constructed Wetland - in Chile demonstriert. Diese befindet sich an dem in der Schließung befindlichen Bergbaustandort Lo Aguirre, an dem durch Heap Leaching Kupfer gewonnen wurde. Die Pilotanlage besteht aus 5 Stufen (Belüftungskaskade, Filtrations- und Sedimentationsstufe, Kalksteindrainage, anaerober Kiesfilter, Eisendrainage). Sie dient der Behandlung von eisen- und sulfathaltigem saurem Sickerwasser, das aus ausgelaugtem Haldenmaterial austritt.

Durch den Einsatz einer Belüftungskaskade wird gelöstes Eisen oxidiert und in der nachfolgenden Filtrations- und Sedimentationsstufe mit integrierten Kokosfiltermatten als Eisenhydroxid zurückgehalten. Dadurch wird eine Verblockung der sich anschließenden Kalksteindrainage vorgebeugt. Durch die Kalksteindrainage wird der pH-Wert des zu behandelnden Wasser von 5 auf 6,1 – 6,7 angehoben. Eine hydrogeochemische Modellierung zeigt, dass es unter den gegebenen Bedingungen nicht zu einer Gipsbildung in der Drainage kommt und damit keine Inertisierung des Kalksteins erfolgt. In den für die Sulfatreduktion verwendeten, abgedeckten Kiesfilter wird zur Inbetriebnahme Faulschlamm eingebracht. Durch die Zugabe von Melasse wird die mikrobielle Sulfatreduktion stimuliert. Bei einer hydraulischen Verweilzeit von rund 2 Tagen wird der Sulfatgehalt von durchschnittlich 2.960 mg/l auf 1.630 mg/l abgesenkt. Die Abbauleistung liegt im Mittel bei 600 mg/(l*d) Sulfat (vergleiche GERTH & HEBNER 2008).

3 Zusammenfassung

Durch die Ausnutzung passiver chemisch-physikalischer und biologischer Prozesse ist es möglich, den pH-Wert anzuheben und den Sulfatgehalt im Wasser signifikant und kontinuierlich zu reduzieren. Durch den geringen Aufwand für den Betrieb, die Wartung und Instandhaltung ist eine kostengünstige Sanierung schwefelsaurer Wasser möglich. Der ggf. erforderliche Strombedarf für den Betrieb von Pumpen kann durch Photovoltaik- oder Windkraftanlagen gedeckt werden. Dadurch ist das Behandlungsverfahren energieautark und dezentral einsetzbar.

Für konkrete aktive und in der Sanierung befindliche Bergbaustandorte in Chile, Südafrika und Deutschland wurden Konzepte für den Bau und Betrieb von Constructed Wetlands zur Behandlung von schwefelsaurem Wasser entwickelt und technologisch umgesetzt.

Die geplante Umsetzung des methodischen Konzepts von Integrated Water Management Systemen in einer der zentralen Regionen des südafrikanischen Bergbaus mit einem Einzugsgebiet von ca. 6.000 km² bietet eine exzellente Grundlage für die Auflösung des Spannungsverhältnisses von Ökonomie (der Bergbau steht mit am Beginn der Wertschöpfungskette, und schafft die Voraussetzungen für materiellen Wohlstand) und Ökologie (Sicherung einer umweltverträglichen und nachhaltigen ökosozialen Entwicklung). Die guten Erfahrungen, die in Deutschland im Zuge der Großvorhaben der Bergbausanierung (Bergbau auf Uran, Kupferschiefer, Kali, Steinsalz und Kohle) entwickelt und erarbeitet worden sind, ermöglichen der deutschen Rohstoffindustrie und Consultingwirtschaft einen Vor-

teil auf internationalen Märkten, der jedoch zeitlich endlich ist. Ein wesentlicher Schwerpunkt des geplanten F&E-Vorhabens wird neben den anspruchsvollen wissenschaftlichen Fragestellungen insbesondere zu der Modelltheorie dabei gegenwärtig und vor allem in der Umsetzung des Projekts auf der Organisation und Durchsetzung eines gerechten Interessenausgleiches zwischen allen Beteiligten durch anerkannte Verfahren des „public“ oder „stakeholder involvement“ sowie der „public participation“ liegen.

4 Literaturverzeichnis

- BEZUIDENHOUT, N.; VERBURG, R.; CHATWIN, K.; FERGUSON, K. (2009): INAP's Global Acid Rock Drainage Guide and the Current State of Acid Rock Drainage Assessment & Management in South Africa. – In: Proceedings International Mine Water Conference. – p. 29-957, in: "International Mine Water Conference" Pretoria, South Africa 2009, Water Institute of Southern Africa's Mine Water Division & International Mine Water Association (2009): International Mine Water Conference [CD ROM] – 976 pp; Pretoria (Document Transformation Technologies), ISBN 978-0-09802623-5-3.
- DEISSMANN, G.; KISTINGER, S. (2008): Evaluation of Sustainable Remediation Measures for Mine Closure and Derelict Mines – Application of Predictive Geochemical Models and Risk-Based Cost-Benefit Analyses for Decision Making, 511 – 529, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.
- EPA, 2000: Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook.
- GERTH, A.; HEBNER, A. (2008): The Potential of Plants in Constructed Wetlands for the Removal of Contaminants from Mine Water in Germany, 599 – 605, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.
- GRIEBEL, D.; SCHWARZ, R. (2008): Creating a New Landscape Architecture – A Holistic Approach for Mine Closure Operations, Abstract Poster Presentation, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.
- JENK, U.; PAUL, M.; SCHOEPKE, R. (2009): Development of a Novel Approach to Source Manipulation to be Applied at the Flooded Underground Uranium Mine at Königstein, Germany, 801 – 806, in: "International Mine Water Conference" Pretoria, South Africa 2009, Water Institute of Southern Africa's Mine Water Division & International Mine Water Association (2009): International Mine Water Conference [CD ROM] – 976 pp; Pretoria (Document Transformation Technologies), ISBN 978-0-09802623-5-3.
- KAHNT, R.; PAUL, M. (2008): Integrated Methodology for the Optimization of Mine Closure, 297 – 307, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.
- KUYUMCU, M. (2008): Remediation of Abandoned Lignite Mines in Eastern Germany, 419 – 427, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.
- PULLES, W. & HEATH, R. (2009): The Evolution of Passive Mine Water Treatment Technology for Sulphate Removal. – In: Proceedings International Mine Water Conference. – p. 2-745, in: "International Mine Water Conference" Pretoria, South Africa 2009, Water Institute of Southern Africa's Mine Water Division & International Mine Water Association (2009): International Mine Water Conference [CD ROM] – 976 pp; Pretoria (Document Transformation Technologies), ISBN 978-0-09802623-5-3.
- SCHWARZ, R.; GERTH, A.; HEBNER, A.; MGUDLWA, L. (2008): Integrated Water Management – Assignments of Water Management in Mining Regions, 547 – 553, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.
- SCHWARZ, R. et.al. (2009): IWM Mid-Vaal Region – Ein Modell zum Wassermanagement einer 2.500 km² großen Bergbauregion, Projektvorstellung am 09.04.2009, Freiberg, GKZ und TU Bergakademie.
- SCHWARZ, R.; GERTH, A.; MORGENSTERN, S.; HEBNER, A. (2009): Strategies for Managing Environmental Problems and Water Treatment in Mining, 557 – 566, in: "International Mine Water Conference" Pretoria, South Africa 2009, Water Institute of Southern Africa's Mine Water Division & International Mine Water Association (2009): International Mine Water Conference [CD ROM] – 976 pp; Pretoria (Document Transformation Technologies), ISBN 978-0-09802623-5-3.
- SCHWARZ, R. (2010): Projektvorschlag "Integrated Water Management in Gold Mining Regions, South Africa" (Entwurf, 1. Mai 2010), geotec Rohstoffe GmbH, Berlin.

STOCH, E.J.; WINDE, F.; ERASMUS, E. (2008): Karst, Mining and Conflict – A Historical Perspective of the Consequences of Mining on the Far West Rand, 69 – 83, Mine Closure 2008. Proceedings of the Third International Seminar on Mine Closure. 14 – 17 Oktober 2008. Johannesburg, South Africa. S. 880, Johannesburg 2008.

WINDE, F. (2009): Uranium Pollution of Water Resources in Mined-Out and Active Goldfields of South Africa – A Case Study in the Wonderfonteinspruit Catchment on Extent and Sources of U-Contamination and Associated Health Risks, 772 – 781, in: "International Mine Water Conference" Pretoria, South Africa 2009, Water Institute of Southern Africa's Mine Water Division & International Mine Water Association (2009): International Mine Water Conference [CD ROM] – 976 pp; Pretoria (Document Transformation Technologies), ISBN 978-0-09802623-5-3.

www.gov.za

www.minewatertec.com

www.imwa.info

Runder Tisch „Gewässerschutz Werra/Weser und Kaliproduktion“

Sandra Richter¹, Dietrich Borchardt¹, Christoph Ewen², Hans Brinckmann³

¹ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung-UFZ, Department Aquatische Ökosystemanalyse und Management (ASAM), Brückstrasse 3a, D-39114 Magdeburg

² team ewen, Ludwigshöhstraße 31, 64285 Darmstadt

³ Weimersgasse 23, 34130 Kassel

Das Werratal an der hessisch-thüringischen Landesgrenze ist seit über hundert Jahren ein Zentrum der Kaligewinnung in Deutschland. Die kontinuierliche Weiterentwicklung der Produktionstechnologien brachte zwar bisher eine deutliche Verringerung der Umweltbelastungen. Dennoch bleiben die mit der Kaligewinnung verbundene Versalzung von Werra und Weser sowie die Versenkung von Salzabwasser in den Untergrund ein Problem – für die Natur, für die Anlieger und für die Gewässernutzer. Aufgrund der breiten Unzufriedenheit mit dem Zustand von Werra und Weser und den rechtlichen Anforderungen zum Schutz des Grundwassers und der Oberflächengewässer, insbesondere der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie, besteht Handlungsbedarf. Die Landtage der Länder Hessen und Thüringen haben deshalb die Gründung des RUNDEN TISCHES „Gewässerschutz Werra/ Weser und Kaliproduktion“ beschlossen, um Lösungsvorschläge zu erarbeiten. Am 9. Februar 2010 verabschiedete der RUNDE TISCH nach 16 Sitzungen und 13 Arbeitsgruppensitzungen seine Empfehlung.

For more than a hundred years the Werra river valley on the border between the regional states of Hesse and Thuringia has been a centre of potash mining in Germany. While ongoing improvements in production technologies have significantly reduced environmental impacts over the last two decades, the salinization of the Werra and Weser rivers and the underground injection of saline effluent continue to pose problems – for nature, for residents, and for users of water bodies. On account of the legal requirements for the protection of groundwater and surface water, especially the European Water Framework Directive, and in view of the widespread discontent with the state of the Werra and Weser rivers, action is needed. The state parliaments of Hesse and Thuringia therefore decided to establish the ROUND TABLE on "Werra/Weser River Water Protection and Potash Production" in order to develop proposals for solutions through consensus. The ROUND TABLE held a total of 16 meetings and 13 working group meetings on specific topics and adopted on 9 February 2010 the recommendation.

1 Die Kontroverse um das Salz und die Arbeit des RUNDEN TISCHES

Das Werratal an der hessisch-thüringischen Landesgrenze ist seit über hundert Jahren ein Zentrum der Kaligewinnung in Deutschland. Für die strukturschwache Region im Grenzgebiet zwischen Hessen und Thüringen sind Wirtschaftsleistung und Arbeitsplätze aus der Kaliproduktion auch in Zukunft von zentraler Bedeutung¹. Die kontinuierliche Weiterentwicklung der Produktionstechnologien brachte insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten zwar eine deutliche Verringerung der Umweltbelastungen. Dennoch bleiben die mit der Kaligewinnung verbundene Versalzung von Werra und Weser sowie die Versenkung von Salzabwasser in den Untergrund ein Problem – für die Natur,

¹ Insgesamt bestehen durch die Kaliproduktion in der Region derzeit knapp 8.500 Arbeitsplätze. Nach heutigem geologischem Kenntnisstand haben die Kali-Lagerstätten in Hessen und Thüringen bei Fortsetzung des heutigen Produktionsniveaus eine Reichweite von bis zu 55 Jahren (aus: Öffentlich-rechtliche Vereinbarung über einen Gesamtrahmen für eine nachhaltige Kaliproduktion in Hessen und Thüringen).

für die Anlieger und für die Gewässernutzer. Aufgrund der breiten Unzufriedenheit mit dem Zustand von Werra und Weser und den rechtlichen Anforderungen zum Schutz des Grundwassers und der Oberflächengewässer, insbesondere der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie, besteht Handlungsbedarf: bestimmte Schutzziele sollten kurzfristig, andere in verbindlichen Schritten spätestens bis 2027 erreicht werden. Angesichts der schwierigen Balance zwischen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie einerseits und der regionalwirtschaftlichen Bedeutung der Kaliproduktion im Werratal haben die Landtage der Länder Hessen und Thüringen im Jahr 2007 die Gründung des RUNDEN TISCHES „Gewässerschutz Werra/ Weser und Kaliproduktion“ beschlossen, um im Konsens Lösungsvorschläge zu erarbeiten. „Die Einrichtung des RUNDEN TISCHES verfolgt das Ziel, die Diskussion über die Verbesserung der Gewässerqualität von Werra und Weser und die Perspektiven nachhaltigen wirtschaftlichen Handelns auf eine konsolidierte sachliche Grundlage zu stellen, Vertrauen und Akzeptanz zu schaffen und tragfähige Lösungsvorschläge zu entwickeln.“ (Zitat aus der Einsetzungserklärung). Von März 2008 bis Februar 2010 arbeiteten auf dieser Grundlage am RUNDEN TISCH Vertreterinnen und Vertreter von Anrainerkommunen, Umwelt- und Fischereiverbänden, Bürgerinitiativen, Gewerkschaften, Industrie- und Handelskammer gemeinsam mit dem Unternehmen K+S AG2 und den Bundesländern Thüringen, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen und Bremen sowie dem Bundesumweltministerium an solchen Lösungen. Der RUNDE TISCH setzte sich in insgesamt 16 Sitzungen und 13 begleitenden Arbeitsgruppensitzungen zu spezifischen Themen mit der Problematik auseinander, bis er am 9. Februar 2010 seine Empfehlung verabschiedete.

2 Salz an der Werra

2.1 Gewinnung des Salzes

Im Werratal werden vor allem Kalisalze für die Herstellung landwirtschaftlicher Düngemittel gewonnen. Auf dem Weltkalimarkt steht die K+S KALI GmbH heute auf dem vierten Platz. Um die Produkte zu gewinnen, muss Rohsalz aus einer Tiefe von etwa 700 Metern gefördert und dann industriell aufbereitet werden. Im Rohsalz finden sich neben Kali- noch Kochsalz und Magnesiumsalze in unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die Trennung des Rohsalzes bedarf einer aufwendigen Verfahrenstechnik. Welches Verfahren eingesetzt werden kann, hängt von der Zusammensetzung des Rohsalzes und von den Anforderungen an das Produkt ab. Pro Jahr werden an den drei Standorten des Werkes Werra etwa 21 Millionen Tonnen Rohsalz an die Oberfläche gefördert.³ Rund 78 % (16 Millionen Tonnen) des geförderten Rohsalzes fallen als Rückstand an: 12 Millionen Tonnen im Jahr in fester Form (Abfallsalz), 4 Millionen Tonnen im Jahr in Wasser gelöst (Salzabwasser); im Salzabwasser ist das aus dem Carnallit freigesetzte Kristallwasser enthalten (6%). Verkauft werden letztlich nur 16 % der geförderten Menge, das sind 3,4 Millionen Tonnen im Jahr. Während die 12 Millionen Tonnen feste Rückstände ganz überwiegend aufgehaldet werden (etwa 10 % werden per Spülversatz in die Gruben zurückgebracht), werden die 4 Millionen Tonnen gelöste Rückstände zur Hälfte in die Werra eingeleitet und zur Hälfte in tiefen geologischen Schichten versenkt.

3 Salz und Wasser

3.1 Wie viel Salz ist im Wasser?

Das im Abwasser gelöste Salz trennt sich in wässriger Lösung auf: In positiv geladene Ionen (v.a. Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium) und negativ geladene Ionen (v.a. Chlorid, Sulfat). Bei der Betrachtung der Gewässerqualität geht es insbesondere um die Konzentration und Mengenverhältnisse dieser Ionen im Wasser. Die Belastungen in der Werra sind in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen. Durch die Schließung von thüringischen Werken und durch hohe Investitionen am verbliebenen thüringischen Standort Unterbreizbach ist die Chloridfracht am Pegel Gerstungen

² Formal die K+S Aktiengesellschaft. Zur K+S-Gruppe gehört die K+S KALI GmbH, die die Kaligewinnung im Werratal betreibt. Zur Vereinfachung wird im Folgenden nur noch das Kürzel „K+S“ verwendet.

³ Bezugsjahr, auch für die weiteren Zahlen: 2006. Zahlen gerundet.

deutlich gesunken. Durch die Einführung einer Salzlastersteuerung auf den drei Standorten des Werkes Werra konnte die Chloridkonzentration zudem stark vergleichmäßigt werden. Die Einführung des trockenen ESTA®-Verfahrens führte bereits in den 80er Jahren zu einer Verringerung des Salzabwassers an den hessischen Standorten. Seit dem Jahr 2000 wird der bereits im Jahr 1943 festgelegte Grenzwert am Pegel Gerstungen von 2.500 Milligramm Chlorid pro Liter weitestgehend eingehalten.

Dennoch ist das Leben in der Werra unterhalb der Einleitungen von Salzabwasser nach wie vor vom Salz geprägt. Zusätzlich zu den direkten Salzabwassereinleitungen gelangt Salzabwasser durch sogenannte diffuse Einträge aus dem Untergrund in die Werra – und in das Grundwasser: Nicht nur die heutigen Einleitungen von Salzabwasser in die Werra machen Probleme. Aus dem Untergrund steigt das in Jahrzehnten versenkte Salzabwasser zusammen mit dem natürlicherweise vorkommenden Salzwasser in konzentrierter Form an die Oberfläche. Da dieses Salzwasser auch in die Werra eindringt, führen diese sogenannten diffusen Einträge in Zeiten, in denen die Werra wenig Wasser führt, alleine dazu, den Chlorid-Grenzwert von 2.500 Milligramm pro Liter am Pegel Gerstungen zu erreichen oder sogar zu überschreiten. Und in lokal begrenzten Gebieten, insbesondere im Bereich von geologischen Störungszonen, kommt es zu Salzwasserübertritten in Süßwasser führende Grundwasserstockwerke: durch verdrängtes Formationswasser, durch sogenanntes Mischwasser (Formationswasser gemischt mit versenktem Salzabwasser) sowie durch das versenkte Salzabwasser. Auch nach Einstellung der Versenkung – die Erlaubnis des Regierungspräsidiums Kassel zur Versenkung von Salzabwasser in den Plattendolomit endet im November 2011 – werden noch solche Salzwasserübertritte stattfinden.

3.2 Gesetzliche Vorgaben

Das Wasserhaushaltsgesetz fordert im Einklang mit der europäischen Wasserrahmenrichtlinie: Alle Gewässer sollen bis zum Jahr 2015 einen „guten Zustand“ erreichen (Artikel 4 (1) WRRL). Eine Verschlechterung von Oberflächengewässern und Grundwasser soll verhindert werden. Das Wasserhaushaltsgesetz schreibt die nach dem Stand der Technik erreichbare Verringerung von Schadstofffrachten im Abwasser vor, soll die Erlaubnis für eine Gewässerbenutzung erteilt werden. Durch die Wasserrahmenrichtlinie wird eine Einleitung von Schadstoffen in ein Gewässer sowohl emissions- als auch immissionsseitig bewertet. Grenzwerte, u.a. auch für das Salz, werden von den Ländern festgelegt: Als Richtwert für einen „guten ökologischen Zustand“ gilt hier ein Wert von 200 mg/l Chlorid.

3.3 Ziele / Ökologische Anforderungen für Werra und Weser sowie das Grundwasser

Im Hinblick auf die Belastung von Werra und Weser mit Salz hat der RUNDE TISCH einen Vorschlag für die Bewertung der Gewässerqualität vorgelegt, welcher vor dem Hintergrund der derzeitigen Situation der Gewässer, der bestehenden gesetzlichen Anforderungen zum Gewässerschutz sowie der auf dem Weg befindlichen Maßnahmen zur Verbesserung der Gewässerqualität entwickelt wurde (s. Tabelle 1).

Tab. 1: Wertebereiche der Salzbelastung für Chlorid, Kalium und Magnesium und ihre biologische Bedeutung. Werte spezifisch für die Werra und Weser unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Chlorid, Kalium und Magnesium (als 90-Perzentile)

Stufe	Bezeichnung	Chlorid (mg/l)	Kalium (mg/l)	Magnesium (mg/l)
I	Natürliche Hintergrundwerte	≤ 75	≤ 5	≤ 20
II	Wertebereiche für Lebensbedingungen naturnaher Lebensgemeinschaften	75 bis 300	5 bis 20	20 bis 30
III	Wertebereiche für Lebensgemeinschaften, in denen sensible Arten bzw. bestimmte Komponenten der Lebensgemeinschaft	300 bis 1.000	20 bis 80	30 bis 100

	fehlen				
IV	Wertebereiche für Lebensgemeinschaften, in denen robustere Arten bzw. bestimmte Komponenten der Lebensgemeinschaft fehlen	1.000 2.500	bis	80 bis 150	100 bis 180
V	Wertebereiche für durch Salzbelastung geprägte Lebensgemeinschaften	> 2.500		> 150	> 180

Für die Beurteilung der zu erreichenden Verbesserungen für die einzelnen Flussabschnitte von Werra und Weser wird der 90-Perzentilwert herangezogen. Zum Schutz des Grundwassers sieht es die Mehrheit des RUNDEN TISCHES als eine Voraussetzung an, dass die Versenkung des Salzabwassers baldmöglichst, spätestens 2020, beendet wird.

4 Lösungswege

4.1 Potenziale der Technik

K+S muss den „Stand der Technik“ anwenden, um überhaupt Abwasser in die Gewässer einleiten zu dürfen. Der RUNDE TISCH hat im Rahmen seiner Empfehlung bestehende technische Potenziale zur Vermeidung und Verwertung und damit den jeweiligen „Stand der Technik“ in vollem Umfang berücksichtigt und sieht in seiner Empfehlung nur für heute unvermeidbare Reststoffe Maßnahmen der Entsorgung vor. Die Technik entwickelt sich aber ständig weiter. Daher müssen auch in Zukunft kontinuierlich Potenziale der Technik geprüft und realisiert werden. Doch wie stellt man diese Potenziale fest? Der RUNDE TISCH analysierte, was Produzenten weltweit tun. Einschlägige Untersuchungen der zuständigen Behörden wurden berücksichtigt: So stellt das maßgebliche EU-Dokument zum Umgang mit bergbaulichen Abfällen⁴ fest, dass bei der Verarbeitung von Rohsalzen zu Kali über 78 % als Abfälle in fester oder flüssiger Form verbleiben. Dies liegt in der Größenordnung, die auch bei der Produktion von K+S anfällt. Weitergehende Vorschläge zu besten verfügbaren Technologien mit einer besseren Ausbeute finden sich in dem Reference Document der EU nicht.

4.2 Maßnahmen zur Optimierung von Betrieb und Produktion

Dazu gehören Maßnahmen zur Optimierung von Betrieb und Produktion wie die Tiefkühlanlage sowie die Umstellung der Nassgewinnung von Kieserit auf das trockene ESTA®-Verfahren am Standort Hattorf, die Weiterentwicklung der Flotation am Standort Wintershall, die Eindampfung von Magnesiumchlorid- Lösung am Standort Unterbreizbach sowie verschiedene kleinere betriebliche Maßnahmen. Mit diesen Maßnahmen gehen alle Szenarien von einer signifikanten Reduzierung der Salzfrachten bis 2015 von bisher ca. 4 Millionen Tonnen gelöste Salze im Jahr auf etwa die Hälfte aus. Die Genehmigungsfähigkeit der Einzelmaßnahmen des Paketes wird in der Empfehlung vom RUNDEN TISCH vorausgesetzt, ist aber noch durch die zuständigen Landesbehörden zu prüfen.

4.3 Maßnahmen zur lokalen Entsorgung der Produktionsabwässer

Eine für K+S zentrale Maßnahme zur lokalen Entsorgung ist die geplante Neue Integrierte Salzabwassersteuerung (NIS). Die NIS beinhaltet eine weitere Nutzung des Plattendolomits – für den Ionenaustausch, für eine temporäre Zwischenspeicherung und für eine verstärkte Rückförderung. Ab Ende 2015 soll dies frachtneutral und volumenentlastend durchgeführt werden. Zwischen 2011 (Ablauf der geltenden Versenkgenehmigung) und 2015 ist von K+S vorgesehen, die Versenkung auch

⁴ BREF 25 – “Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities” – von Januar 2009. Das auf der Grundlage der Richtlinie 2008/1/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung vom 15. Januar 2008 (IVU-Richtlinie) vom Umweltbundesamt veröffentlichte BVT-Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken einer Kaligewinnung entspricht BREF in der Fassung vom Juli 2004.

im Rahmen der NIS noch so fortzuführen, dass mehr Salzabwasser eingestapelt (versenkt) als zurückgeführt wird. Die Menge soll dabei stetig reduziert werden. In allen Szenarien des RUNDEN TISCHES wird die Umsetzung der NIS als eine Variante betrachtet. Da die NIS jedoch mit Risiken hinsichtlich ihrer langfristigen Realisierbarkeit behaftet ist und neben der Nutzung des Untergrundes auf der Fortsetzung einer – allerdings verminderten – Einleitung in die Werra basiert, wird in den anderen Varianten untersucht, was mit Werra und Weser passiert, wenn die NIS nicht umgesetzt wird.

4.4 Maßnahmen zur standortfernen Entsorgung der Produktionsabwässer

In Abhängigkeit von den Maßnahmen, die K+S ergreift, wird in Zukunft deutlich weniger Salzabwasser anfallen. Man muss dieses Salzabwasser nicht notwendigerweise direkt in die Werra einleiten. Eine standortferne Entsorgung des Salzabwassers weiter flussabwärts führt dazu, dass in der Werra und Weser eine erhebliche Verbesserung der Gewässergüte erreicht werden kann. Möglicherweise geeignete Einleitstellen liegen in der Weser unterhalb größerer Zuflüsse, also unterhalb der Einmündung von Diemel, Werre oder Aller. Und in der Nordsee bieten die Innenjade oder der Bereich nordöstlich der Ostfriesischen Inseln bis zur Außenwirtschaftszone AWZ vergleichsweise günstige Voraussetzungen. Eine gutachterliche Prüfung führte zu dem Ergebnis, dass keine Rechtsvorschrift ersichtlich ist, die eine Ableitung des Salzwassers in die Weser und die Nordsee prinzipiell untersagt, auch wenn es noch viele Detailfragen zu beantworten gilt. Eine genehmigungsfähige Trasse dürfte zu finden sein, da auf lange Strecken eine Bündelung mit vorhandenen Leitungen möglich ist und eine vergleichsweise geringe Zahl von Schutzgebieten zu queren ist. Die ökologische Sinnhaftigkeit einer Fernleitung scheint unter Abwägung der großen Güteverbesserungen für die Werra und Weser im Vergleich zu den vergleichsweise geringen Belastungen durch den Trassenbau bei allen Einleitungsvarianten gegeben. Voraussetzung für Bau und Betrieb einer Fernleitung bleibt der gemeinsame politische Wille von Politik, Verwaltung und zivilgesellschaftlichen Gruppen.

4.5 Konstruktion von Szenarien

Der RUNDE TISCH fasste sinnvolle Maßnahmen zu Szenarien zusammen. Aus den Szenarien wird eine EMPFEHLUNG für die favorisierte Handlungsstrategie abgeleitet. Alle Szenarien setzen gemeinsam auf Verfahren, die eindeutig der Vermeidung und Verwertung dienen und den oben genannten Bewertungskriterien genügen. Der RUNDE TISCH hat auf dieser Grundlage drei Szenarien definiert, deren Wirkungen in Kap. 5 beschrieben werden.

5 Bewertung der Szenarien

Für die Bewertung der Szenarien spielen die zu erwartenden Umweltwirkungen eine zentrale Rolle. Der RUNDE TISCH hat daher ein eigenes Prognosemodell für die Salzbelastung von Werra und Weser entwickeln lassen. Mit dem Modell wurde berechnet, welche Konzentrationen (als 90-Perzentil-Wert) für Chlorid, Kalium und Magnesium sich unter den verschiedenen Annahmen im Gewässerverlauf von Werra und Weser in Zukunft einstellen werden. Mit dem Prognosemodell werden nicht nur die eingeleiteten Salzabwassermengen berücksichtigt, sondern auch die Abflussmengen an unterschiedlichen Tagen in Werra und Weser und mögliche Änderungen aufgrund des Klimawandels. Um Aussagen darüber treffen zu können, welche Konzentrationen bei welchen Abflüssen im Gewässer auftreten, wurden mit dem Prognosemodell drei verschiedene Jahre betrachtet. Außerdem werden die diffusen Einträge aus dem Untergrund und deren prognostizierter Rückgang bei Einstellung von Einleitung und Versenkung berücksichtigt.

SZENARIO I „Vermeidung, Optimierung und Einleitung in die Werra“: Die Umsetzung der vom RUNDEN TISCH priorisierten Verminderungsmaßnahmen führt zu einer deutlichen Verringerung der Salzmengen und somit auch des Salzabwassers. Die in Szenario Ia erzielte Verringerung der einzuleitenden Salzabwassermengen führt – vor dem Hintergrund des Auslaufens der Versenkungsgenehmigung – zwar dazu, dass deutliche ökologische Verbesserungen in Werra und Weser erzielt werden, aber auf großen Streckenanteilen liegen noch Konzentrationen vor, die zu einer Einstufung in untere Wertebereiche führen, also in Bereiche, in denen die Salzbelastungen zunehmend

biologisch wirksam sind. Bei Nichtumsetzung der Neuen Integrierten Salzwassersteuerung (Szenario Ib und Ic) käme es zu einer deutlichen Erhöhung der Konzentrationen der Salzionen in der Werra und auch in der Weser. Dem gegenüber steht der Vorteil, dass die Inanspruchnahme des Plattendolomits in absehbarer Zeit beendet und somit das Grundwasser vor weiterer Beeinflussung durch die Versenktätigkeit geschützt wird. Für die Umsetzung der Optimierungsmaßnahmen einschließlich der NIS werden von K+S Investitionskosten in Höhe von rund 360 Millionen Euro geschätzt. Betriebskosten wurden noch nicht ermittelt. Bei K+S werden weitere Untersuchungen durchgeführt, die evtl. in naher Zukunft weitere Reduktionspotenziale erschließen können.

SZENARIO II „Vermeidung, Optimierung und Einleitung in die Weser“: Durch den Transport des nach Umsetzung von Szenario I verbleibenden Salzwassers zur Weser würde eine signifikante Güteverbesserung des Gewässerökosystems Werra erreicht. In Bezug auf die zu erwartenden Salzkonzentrationen würde die Grundlage für das Erreichen des „guten Zustands“ bei Umsetzung von Szenario II in mehr oder weniger großen Teilen der Weser erreicht werden – in Abhängigkeit davon, wie weit nördlich die Einleitstelle gewählt wird. In Hinsicht auf die Inanspruchnahme des Plattendolomits sowie langfristige Entsorgungskonzepte gilt (analog zu Szenario I), dass entweder eine Nutzung des Plattendolomits auf unbestimmte Zeit stattfinden wird, wobei die juristische Prüfung der Genehmigungsfähigkeit dieser Nutzung noch erfolgen muss, oder Verschlechterungen des Zustands der Weser zu befürchten sind. Zusätzlich zu den für die Umsetzung der Optimierungsmaßnahmen anfallenden Investitionskosten entstehen Kosten für den Transport des Salzwassers an die Weser. Einer vom RUNDEN TISCH beauftragten Machbarkeitsstudie zufolge liegen die Investitionskosten je nach Einleitstelle in einer Größenordnung von 125 Millionen Euro bis 510 Millionen Euro (jeweils netto, Vertrauensbereich $\pm 25\%$, Stand Oktober 2009).

SZENARIO III „Vermeidung, Optimierung und Einleitung in die Nordsee“: Durch den Transport des nach Umsetzung von Szenario I verbleibenden Salzwassers zur Nordsee würde – gegenüber der Einleitung des Salzwassers in die Weser – zusätzlich zu der in der Werra erzielten Güteverbesserung eine deutliche Verbesserung der Weser auf über 300 km Fließstrecke erreicht. Einzig in diesem Szenario können auf nahezu der gesamten Fließstrecke der Weser hinsichtlich der relevanten Salzionen Wertebereiche erreicht werden, die den „guten Zustand“ nach Wasserrahmenrichtlinie in Bezug auf die Salzbelastung ermöglichen. Nur in diesem Szenario kann die Nutzung des Plattendolomits als temporärer Speicher und als Ionenpuffer mit der Inbetriebnahme der Pipeline beendet werden, ohne dass dies zu einer erhöhten Belastung von Werra und Weser führt. Zudem besteht eventuell die Möglichkeit der langfristigen Entsorgung von Halden/Haldenwasser und einer weiteren beschleunigten Reduzierung der diffusen Einträge durch Rückförderung und Ableitung von in der Vergangenheit versenktem Salzwasser. Diese Option bedarf jedoch weiterer umfangreicher Untersuchungen. Die Kosten, die zusätzlich zu den für die Umsetzung der Optimierungsmaßnahmen anfallenden Investitionskosten für den Transport des Salzwassers an die Nordsee entstehen, liegen der Machbarkeitsstudie zufolge bei 460 bis 510 Millionen Euro (netto, Vertrauensbereich $\pm 25\%$, Stand Oktober 2009).

6 Empfehlung des RUNDEN TISCHES

Die Empfehlung des RUNDEN TISCHES hat die Sicherung der Arbeitsplätze und der Kaliproduktion zur Grundlage und wird gemeinsam mit weiteren Maßnahmen der Flussgebietsgemeinschaft Weser die nachhaltige Verbesserung der Umweltsituation herbeiführen. Sie umfasst die folgenden Maßnahmen und Verfahrensschritte:

1. Der RUNDE TISCH empfiehlt, alle Maßnahmen zur nachhaltigen Entsorgung so zu gestalten, dass Arbeitsplätze und Produktion dauerhaft gesichert und die Gewässer (Werra, Weser, Grundwasser) bestmöglich entlastet werden.⁵

⁵ Protokollnotiz der Mitglieder Körzell (DGB), Nothelfer (IGBCE), Dr. Schmidt (Landkreis Hersfeld-Rothenburg), Ernst (Unterbreizbach), Orth (Philippsthal), Krauser (Wartburgkreis) und Mayer (Hessen): Sollte die Fortsetzung der Kaliproduktion und deren Arbeitsplätze auf dem Spiel stehen, weil die Realisierung der Fernleitung an einem der Kriterien (rechtlich, technisch, ökonomisch, ökologisch) scheitert oder sich verzögert, ohne dass dies dem Unternehmen K+S zuzurechnen ist, halten es die Unterzeichner für hinnehmbar, aus überwiegenden sozio-ökonomischen Erwägungen die Entsorgung des nach Ausschöpfung aller

2. Der RUNDE TISCH empfiehlt, die lokale Entsorgung des unvermeidbaren Salzabwassers aus der Kaliproduktion und von den Halden durch Einleitung in die Werra und durch Versenkung in den Untergrund schnellstmöglich, spätestens ab 2020 vollständig einzustellen.⁶

3. Der RUNDE TISCH empfiehlt, die für den Standort Werra zur Zeit verfügbaren technischen Potenziale zur effektiven Vermeidung und Verwertung von Reststoffen der Kaliproduktion baldmöglichst umzusetzen, um hierdurch das anfallende Salzabwasser um ca. 50 % zu verringern. Bis spätestens 2015 sollten die folgenden technischen Maßnahmen in Betrieb genommen sein:

- > Laugentiefkühlanlage am Standort Hattorf,
- > Weiterentwicklung der Kieseritflotation am Standort Wintershall,
- > ESTA®-Anlage am Standort Hattorf,
- > Eindampfanlage am Standort Unterbreizbach.

4. Der RUNDE TISCH hält es für erforderlich, dass K+S weiterhin den jeweiligen Stand der Technik zur Vermeidung und Verwertung von Reststoffen der Kaliproduktion prüft und bei Anwendbarkeit unverzüglich umsetzt, um die Ausbeute des Wertstoffgehaltes aus dem Rohstoff der Lagerstätte zu erhöhen, die Salzabwassermenge zu reduzieren, die Nutzung der Hohlräume unter Tage zu optimieren und die Menge des zu entsorgenden festen Abfalls und damit auch das Wachstum der Halden und der Menge des Haldenwassers zu verringern.

5. Der RUNDE TISCH empfiehlt, die Entsorgung des nach Umsetzung dieser Maßnahmen weiter anfallenden Salzabwassers durch den Bau einer Fernleitung an einen ökologisch verträglichen Einleitungspunkt im Bereich der Nordsee sicherzustellen und damit Oberflächen- und Grundwasser nachhaltig zu entlasten. K+S sollte unverzüglich mit der Planung einer Fernleitung beginnen und ein umsetzbares Konzept bis Ende 2010 vorlegen. Aufgabe der beteiligten Länder sollte es sein, für die rechtliche und politische Umsetzbarkeit des Konzepts und für ein zügiges Genehmigungsverfahren über Ländergrenzen hinweg Sorge zu tragen.^{7/8}

6. Für die Übergangszeit bis zur vollständigen Einstellung von Einleitung und Versenkung von Salzabwasser aus der Kaliproduktion und von den Halden und bis zum Funktionieren der Fernleitung spätestens 2020 empfiehlt der RUNDE TISCH, im Zusammenwirken von K+S und den Ländern alle technischen und rechtlichen Möglichkeiten für eine schrittweise Verringerung der Einleitung in die Werra und der Versenkung zu nutzen. Gleiches sollte für die Versenkung gelten. Die von K+S für die weitere Nutzung des Untergrundes entwickelte Neue Integrierte Salzabwassersteuerung (NIS) sollte fortentwickelt und daraufhin überprüft werden, welchen übergangsweisen Beitrag sie zur Verbesserung der Gewässerqualität bis zum Funktionieren der Fernleitung leisten kann.

7. Der RUNDE TISCH gründet seine Empfehlung auf die in den folgenden Kapiteln dargestellten mehrheitlich akzeptierten fachlichen Erörterungen und verfolgt die Umsetzung des Szenario III (betriebliche Optimierung und Fernleitung Richtung Nordsee), dessen Voraussetzungen und Wirkungen umfassend geprüft wurden und das die dauerhafte Verbesserung der Gewässerqualität von Werra und Weser und des Grundwassers sichert.

vernünftigerweise machbaren Vermeidungs- und Verwertungsanstrengungen noch verbleibenden Salzabwassers in die Werra im Rahmen des Wasserrechts beizubehalten.

⁶ Die Mitglieder Gunkel (thüringische), Meier (niedersächsische) und Brauneis (hessische Umwelt- und Naturschutzverbände), Wemheuer (niedersächsischer Landkreistag), Hix (Bürgerinitiative Rettet die Werra) und Reimuth (hessische Fischereiverbände) begrüßen das endgültige Ende der Versenkung in Thüringen und halten eine Versenkung salzhaltigen Abwassers in Hessen allenfalls bis 2015 für tragbar.

⁷ Die Verbände der niedersächsischen Fischer lehnen den Bau einer Fernleitung und die Einleitung in die Weser und in die Nordsee ab.

⁸ Das Land Niedersachsen steht einem Transport zu einer Einleitstelle weiter flussabwärts sowie in die Nordsee grundsätzlich ablehnend gegenüber. Gemessen an den geschätzten Kosten einer Pipeline von mindestens 500 Millionen Euro hält das Land Niedersachsen eine weitergehende Reduzierung an der Quelle für machbar; es wird noch weitaus mehr Potenzial gesehen, als mit dem von K+S beschlossenen 360-Millionen-Euro-Investitionsprogramm realisiert werden soll.

8. Der RUNDE TISCH empfiehlt, die Länder Thüringen, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen und Bremen, der Bund und das Unternehmen K+S mögen zur Sicherung des Vertrauens in den Willen zur langfristigen Problemlösung baldmöglichst ein starkes Zeichen dafür setzen, dass sie der Empfehlung des RUNDEN TISCHES zu folgen bereit sind.

Der RUNDE TISCH hat eine aus Sicht der Mehrheit ausreichende technisch-wissenschaftliche Entscheidungsgrundlage geschaffen und diese öffentlich dokumentiert. Auf dieser Grundlage empfiehlt er mit 20 Ja-Stimmen⁹, 3 Nein-Stimmen ohne Enthaltungen somit eine umfassende Systemlösung, die sich aus Maßnahmen zur Verminderung und Verwertung von Produktionsabfällen durch weitere Optimierung des Betriebs, aus Maßnahmen zur lokalen und überlokalen Entsorgung unvermeidbarer Abfälle und aus weiteren Prüfaufträgen zusammensetzt. Bestandteil der Empfehlung sind Vorschläge zum zeitlichen Ineinandergreifen einzelner Maßnahmen und zur Umsetzung im Sinne einer langfristig wirksamen Gesamtlösung sowie einer anschließenden transparenten Begleitung der Umsetzungsschritte. Die Empfehlung des RUNDEN TISCHES basiert auf technischen, ökologischen und wirtschaftlichen Untersuchungen und orientiert sich an den Rechtsinstituten der Angemessenheit und Verhältnismäßigkeit. Mit ihrer Umsetzung wird ein wichtiger Beitrag dazu geleistet, die Arbeitsplätze im hessisch-thüringischen Kalirevier und die Produktion von Düngemitteln und weiteren Stoffen dauerhaft zu sichern. Die Verhältnismäßigkeit des Aufwandes für Bau und Betrieb einer Fernleitung sieht der RUNDE TISCH durch den gesamtgesellschaftlichen Nutzen der Verbesserung der Wasserqualität von Werra und Weser auch vor dem Hintergrund der von den Ländern der Flussgebietsgemeinschaft Weser geplanten öffentlichen Aufwendungen für die Gewässersanierung insgesamt als volkswirtschaftlich gegeben an; die Beurteilung der betriebswirtschaftlichen Angemessenheit zum heutigen oder zu einem zukünftigen Zeitpunkt der Inbetriebnahme entzieht sich hingegen der Beurteilungsmöglichkeit des RUNDEN TISCHES.

Spätestens ab 2020 ist eine nachhaltige Verbesserung der Qualität des Oberflächen- und Grundwassers erreichbar; dann können sich in Werra und Weser wieder reine Süßwasser- Lebensgemeinschaften etablieren und die Bedingungen für Nutzungen (insbesondere Fischerei, Trinkwassergewinnung) verbessern sich. Voraussetzung für diese Verbesserung ist jedoch, dass parallel zur Umsetzung der Empfehlung des RUNDEN TISCHES die weiteren Belastungen von Werra und Weser abgebaut werden, wie im Bewirtschaftungsplan der Flussgebietsgemeinschaft Weser vorgesehen. Dem RUNDEN TISCH ist bewusst, dass die Umsetzung seiner Empfehlung ganz wesentlich, aber nicht allein, von K+S abhängt. Es müssen Genehmigungsverfahren durchlaufen werden, es bedarf politischer Unterstützung und möglicherweise wird die Umsetzung

⁹ Zwei weitere Zustimmungen wurden von Mitgliedern erklärt, die an der Abstimmung im Rahmen der Sitzung nicht teilnehmen konnten.

Qualitätsentwicklung der Grubenwässer bei der Flutung von Steinkohlen- und Erzbergwerken

Dr. Michael Eckart¹, Dipl.-Geol. Peter Rüterkamp¹, Dr. Christoph Klinger¹, Dipl.-Math. Holger Kories¹, Dipl.-Ing. Gregorz Gzyl²

¹ Deutsche Montan Technologie GmbH & Co. KG, Am Technologiepark 1, D-45307 Essen

² Główny Instytut Górnictwa (GIG), Plac Gwarków 1, PL-40 166 Katowice

Bei der Weiterentwicklung des DMT-Prognosewerkzeuges „Boxmodell“ für die Mengenströmung und Abbildung komplexer Strukturen bei Grubenflutungen des Kohle- und Erzbergbaus gilt die Aufmerksamkeit besonders der Prognose der qualitativen Entwicklung der Grubenwässer. Es wurden internationale Flutungsbeispiele des Steinkohlenbergbaus und der Wismut GmbH analysiert und die resultierenden Auswaschfunktionen (e-Funktionen) zur Kalibrierung numerisch diskreter Flutungsmodelle genutzt. Neuere Messungen und parallele numerisch-diskrete Untersuchungen zeigen, dass die Dichteschichtung einen sehr bedeutenden Einfluss auf das Austragsverhalten von Wasserinhaltsstoffen haben kann. Dazu wurden Laborversuche und Strömungsmessungen in realen Schächten durchgeführt, Rechnungen mittels CFD-Verfahren zur hochauflösenden Beschreibung der dichte- und wärmeabhängigen Strömung mit Doppeldiffusion „Wärme-Salinität“ realisiert und eigene Entwicklungsarbeiten geleistet. Um diese Erkenntnisse auch für große Feldbeispiele anwendbar zu machen, wurden die gewonnenen Erfahrungen so verallgemeinert, dass sie im Boxmodell programmiert werden konnten.

Prognosis of mine water quality evolution during and after the flooding of coal and ore mines has been focus of enhancements of the DMT prognosis tool „Boxmodel“ which is in other aspects used for flow rate quantification and representation of complex mine structures. International flooding data of coal mining and Wismut GmbH could be analysed. The resulting flushing functions (e-functions) have been used for calibration of numeric discrete flooding models. New data and additional numeric discrete investigations indicate the major impact of density layering on discharge of dissolved matter. This assessment bases on laboratory tests, flow rate measurements in open mine shafts, CFD calculations for high-resolution modelling of density and thermal controlled flow with double diffusion (heat-salinity) and own development work. These features have been converted and generalised for the Boxmodel program code to allow implementation into site models of large and interconnected mining areas.

1 Das Prognosewerkzeug Boxmodell

Numerische Modelle wurden in den letzten Jahren Standardwerkzeuge im Bereich des Grubenwassermanagements. Um die räumliche Ausdehnung der zu betrachtenden Lagerstätten beherrschen zu können, sollte das numerische Modell relativ große Bilanzzellen -Boxen- berücksichtigen, innerhalb derer jedoch eine sinnvolle Mittelwertbildung hydraulischer Parameter möglich sein muss (PAUL et al. 1998). Mit dem Konzept einer bestmöglichen Anpassung an die hydrogeologischen Bilanzeinheiten bzw. geologischen Strukturen kann eine drastische Verringerung der Zellzahlen gegenüber klassischen Grundwassermodellen erreicht werden, ohne an Aussagekraft zu verlieren. Es wird nur so fein in räumliche Bilanzeinheiten unterteilt, wie zur Beantwortung der gestellten Fragen notwendig und aus hydraulischer Sicht möglich. Weiterhin soll die Geometrie der Bilanzeinheiten den praktischen Erfordernissen entsprechen. Dies schafft wiederum Freiraum, andere wichtige im Bergbau vorherrschende Verhältnisse zu berücksichtigen, wie turbulente und dichteabhängige Strömung, genaue Überlaufniveaus, Zeitfunktionen von hydraulischen Eigenschaften und Pumpenkennlinien/Rohrleitungsverluste.

Im Beispiel Abbildung 1 wurde ein zweidimensionales Finite-Elemente-Grundwassermodell in die Volumenbilanzmethode überführt und als oberste Schicht eines dreidimensionalen Modells verwendet. In den darunter liegenden Modellscheiben wurden fiktiv Boxen für Grubenfelder installiert. Alle Boxen oder Zellen der 1. Modellscheibe sind beliebig mit Boxen anderer Modellscheiben hydraulisch koppelbar.

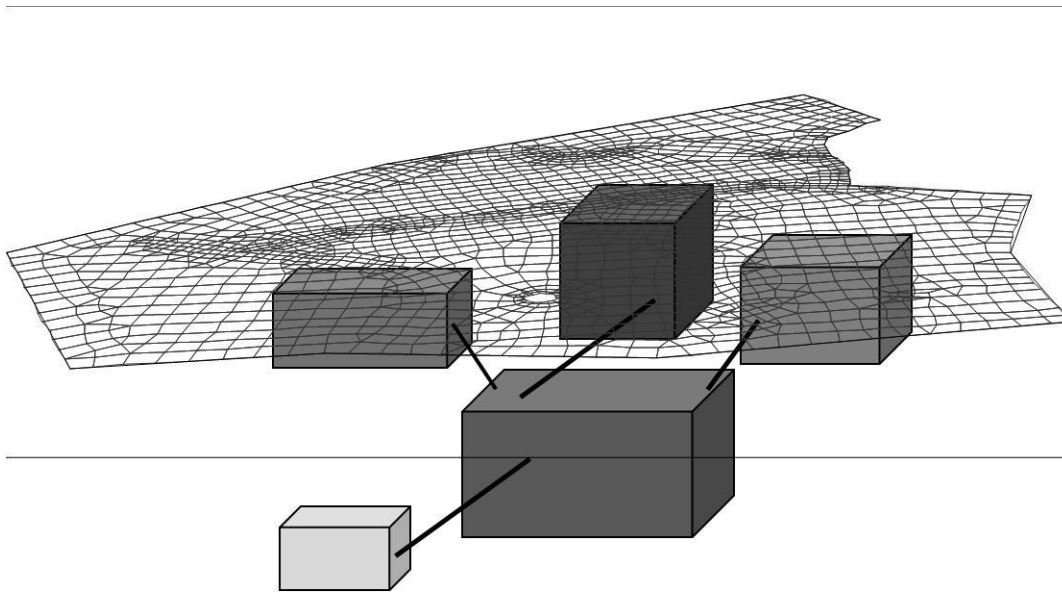


Abb. 1: In Boxmodell überführtes Finite-Elemente-Grundwassermodell Grotenbach und Ankopplung von Boxen eines Grubengebäudes

Letztlich entstand ein äußerst flexibles Werkzeug, bei dem jede Bilanzzelle mit jeder anderen Bilanzzelle, unabhängig von der Modellscheibe, hydraulisch gekoppelt werden kann. Die Anzahl und Form der Bilanzzellen je Modellscheibe kann völlig unterschiedlich sein. Somit ist das Boxmodell in der Lage, sich kompliziertesten geologischen Strukturen ohne Genauigkeitsverlust bei geringen Zellzahlen anzupassen. Voraussetzung, um diese Strukturen effektiv verwalten zu können und damit den Nachteil gegenüber anderen Modellsystemen mit regelmäßigen Nachbarn zu kompensieren, ist ein leistungsfähiges CAD-System incl. Prä-Prozessing.

Abbildung 2 stellt das Boxmodell für das Steinkohlenbergwerk Lugau-Oelsnitz mit einer speziellen Anpassung des Einfallens der Störungssysteme dar. Die Abbauflächen befinden sich stets innerhalb ungestörter Flözteilflächen, die Störungen werden nur durch Hauptstreckensysteme durchquert und können ansonsten vorrangig als hydraulisch dichte Elemente angenommen werden.

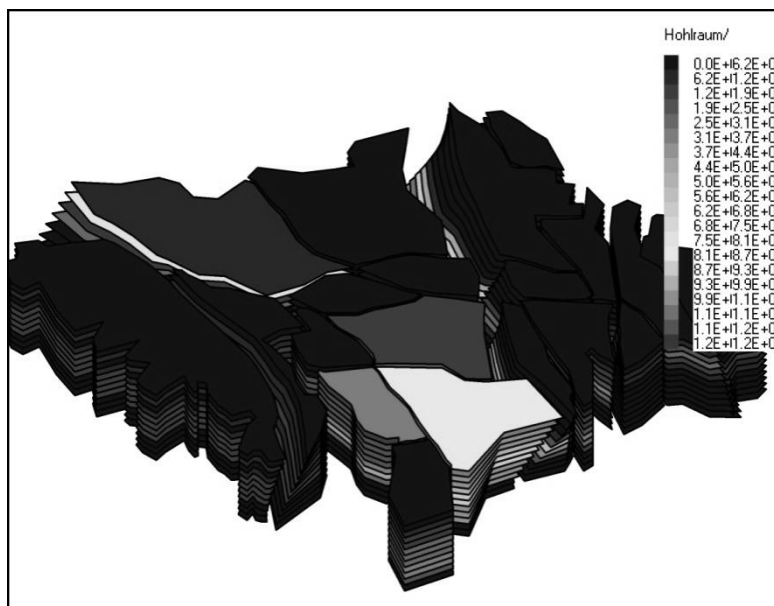


Abb. 2: Boxmodel Steinkohlelagerstätte Lugau/Oelsnitz (Sachsen)

Z.B. für Fragen der Geothermie hat sich eine Strukturbildung mit dem Programmsystem PETREL bewährt. Das Boxmodell ist in der Lage die PETREL-Strukturen ohne Qualitätsverlust für geoströmungstechnische Simulationen direkt zu übernehmen (Abb. 3). Dabei ist es möglich, Störungen mit

flachem Einfallen mit besonderen hydraulischen Wegsamkeiten direkt in die betreffenden Modellzellen zu integrieren, unabhängig davon, ob diese Modellzellen vertikal übereinanderstehen oder nicht.

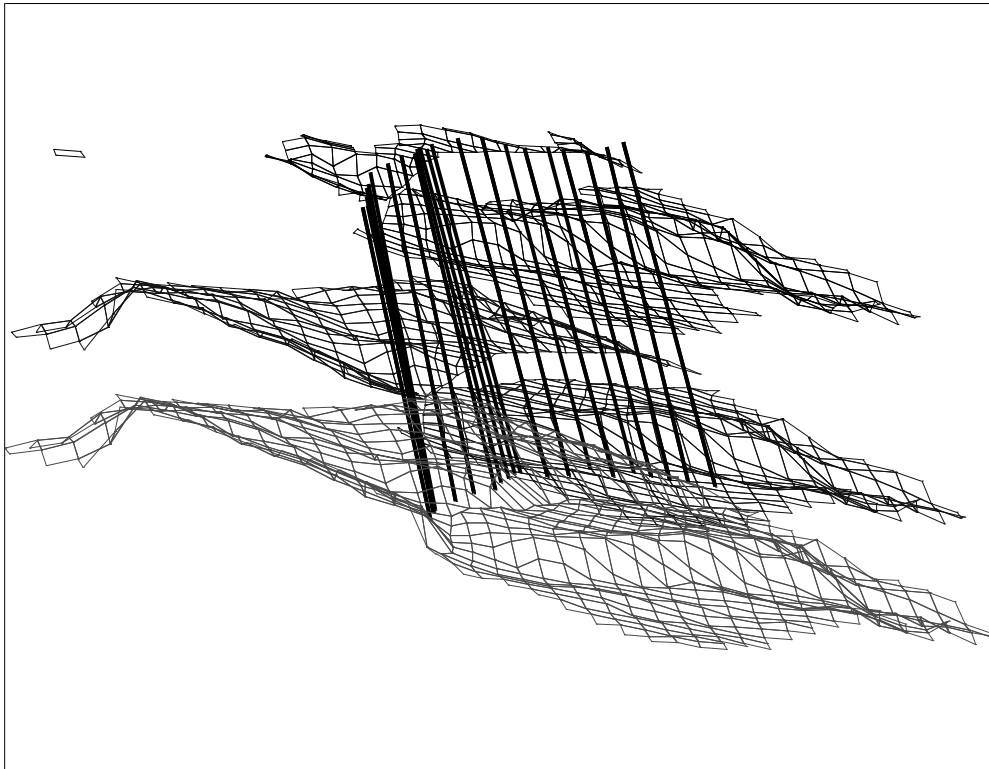


Abb. 3: Boxmodell, erstellt aus PETREL-Strukturmodell mit hydraulischer Verbindung über Störung

Abbildung 4 zeigt das Boxmodell „Oberschlesien“ mit angekoppelten Grundwasserleitern. Oberhalb von Modellscheiben, die das Grubengebäude abbilden, befinden sich 3 Modellschichten für die Grundwasserleiter im Hangenden. Es erfolgte eine Kalibrierung unter Berücksichtigung der gemessenen Grundwasserstände in den Grundwasserleitern, den vorher konstruierten Grundwassergleichen und den bekannten Versinkungsraten in das Grubengebäude. Das Modell besitzt eine Erstreckung von 69 km x 42 km und besteht aus 26 Modellscheiben.

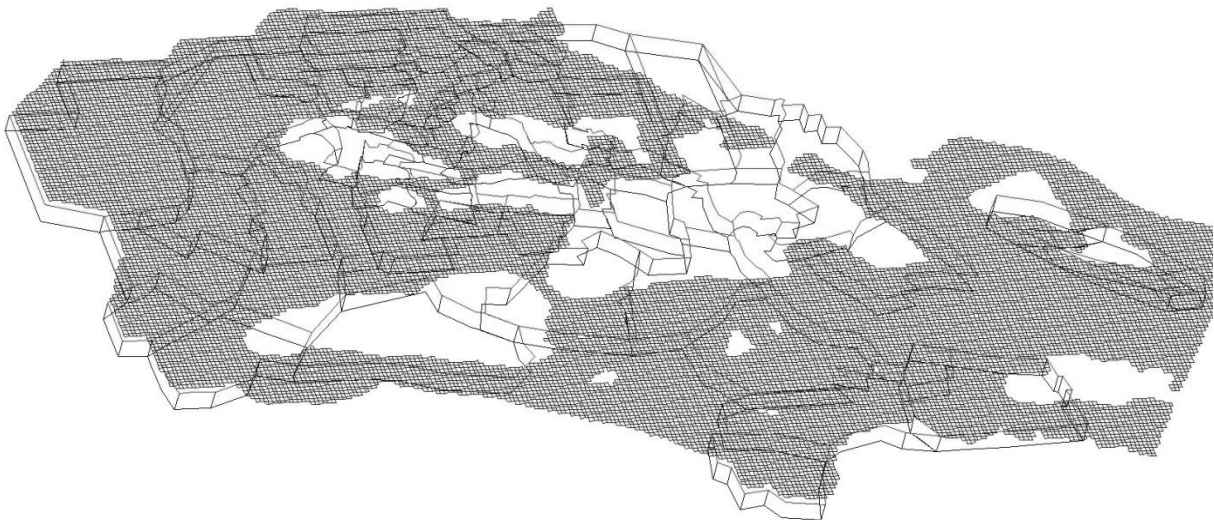


Abb. 4: Boxmodell Oberschlesien mit 3 an die Gruben gekoppelten Deckgrundwasserleitern

2 Geochemische Stoffprognosen

Die Berücksichtigung der chemischen Entwicklung des Grubenwassers ist unverzichtbar für eine langfristige Planung der Drainagemaßnahmen nach Flutung der Grubenbaue. Es verändern sich mit der

Flutung auch die Konzentrationen der Flutungswasserinhaltsstoffe, die durch Pyritoxidation im Bereich der Abbaue und Strecken und z.T. sehr salzhaltige Zuflüsse aus dem geologischen Körper beeinflusst werden. Zusätzliche Substanzen werden aktiviert, welche während des aktiven Bergbaus in Porenwässern und sogenannten „Totbereichen“ gespeichert wurden. Dies führt zu den bekannten Anstiegen der Konzentrationen und Frachten infolge der Flutung.

Monitoringdaten von historischen und gegenwärtigen Grubenflutungen bilden die wesentliche Grundlage für Grubenwasserqualitätsprognosen. Zahlreiche internationale Beispiele für Konzentrationsentwicklungen in Grubenwasserströmen wurden für statistische Untersuchungen aufbereitet. Die spezifischen betrachteten Daten sind das flutbare Volumen, Neubildungsrate und Zusammensetzung des zuströmenden Wassers. Dies führte zu empirisch abgeleiteten Exponentialfunktionen, welche für vereinfachte Grubenwasserqualitätsprognosen verwendet werden. Die Gültigkeit dieser Kurven wurde für verschiedene Anwendungsfälle überprüft. Hierbei deutet sich an, dass die empirischen Funktionen relativ einfache Geometrien und hydrogeologische Bedingungen gut beurteilen. Abbildung 5 zeigt drei verschiedene Auswaschkurven aus dem französischen Steinkohlebergbau.

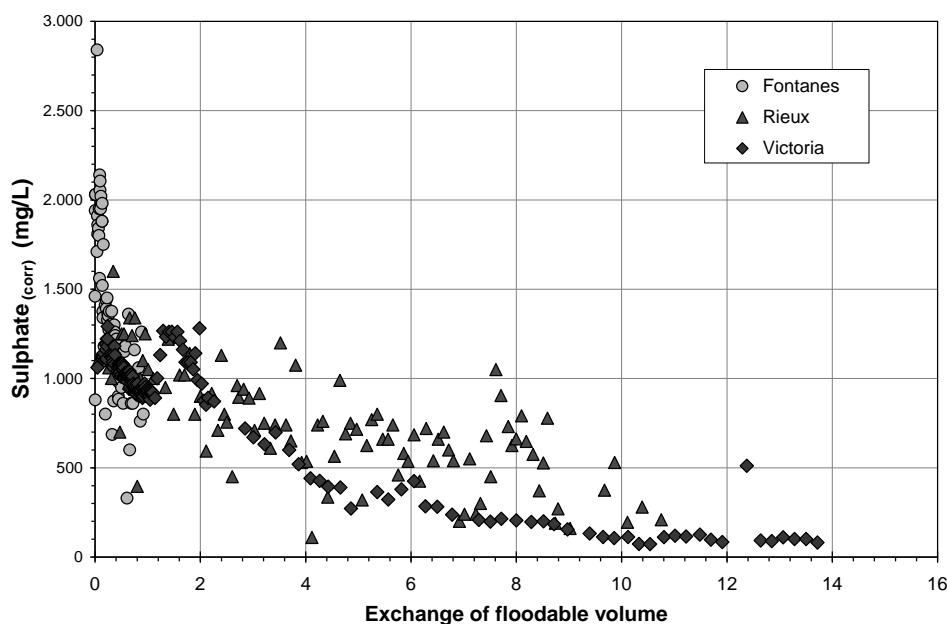


Abb. 5: Gemessene SO_4 -Konzentration minus SO_4 -Konzentration des Wasserzustromes von 3 Gruben

Die Prognose der Entwicklung der Grubenwasserqualität großer Grubenfelder mit komplizierten Fließzuständen ist sehr komplex, worauf das Prognoseinstrument abgestimmt sein muss. Das Modell muss den scharfen anfänglichen Anstieg des Konzentrationsniveaus mit und nach Flutung sowie die langfristige exponentielle Abnahme beschreiben. Dabei muss ein ausreichender Massenspeicher zur Verfügung stehen, um die lange und langsame Konzentrationsentwicklung zu ermöglichen bis hin zu nahezu unveränderten Werten. Die Beladung des Grubenwassers mit den höchsten gemessenen Werten durch einmalige Aufkonzentrierung des Flutungswassers ist hierbei nicht ausreichend, da dies nicht mit vielfach beobachteten ausgetragenen Gesamtmassen übereinstimmt. Wir griffen zur Lösung dieses Problems auf ein vereinfachendes Doppelporositätssystem zurück (Abb. 6).

- Das flutbare Volumen wird in einen leicht durchströmbaren Anteil (aktive Phase) und in einen stagnierenden Bereich unterteilt (passive Phase).
- Die aktive Phase bezieht sich auf die offenen Strecken und die stagnierende Phase auf Teile des Abbaus, Bruchbereiche einschließlich der angrenzenden Porenräume.
- Konvektion findet nur zwischen den aktiven Porositäten der Boxen statt.
- Die passive Phase enthält leicht lösliche Salze in hohen Konzentrationen.
- Weitere Lösungsprozesse neben den sofort in der flüssigen Phase gespeicherten Komponenten finden in der passiven Porosität statt.

- Der Massenaustausch zwischen der passiven und aktiven Porosität folgt dem Diffusionsgesetz.

Dieses Modellkonzept ist in das geochemische Reaktionsmodell integriert worden. Es erlaubt höhere Aufspeicherung von Ausgangsmassen in der passiven Porosität, ohne dass daraus berechnete Ausflusskonzentrationen resultieren, welche mit Messwerten nicht übereinstimmen:

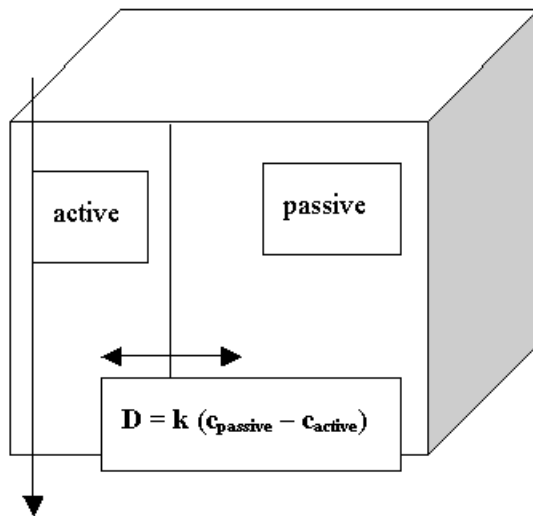


Abb. 6: Unterteilung in aktive und passive Teile einer Box

Als sehr wichtiger Einflussfaktor auf den Flutungsprozess hat sich zudem die Herkunft der Grubenwasserzuflüsse erwiesen. Hierbei wird in Tiefenzuflüsse, welche meistens hoch aufgesalzen sind (z.B. Ba, Cl, Na) und Zuflüsse aus den hangenden Grundwasserleitern unterschieden. Die Zuordnung der Herkunft beeinflusst die Funktion einer hydraulischen Verbindung im Laufe der Flutung bezüglich der hydraulischen Gradienten und damit der Zuflussmengen und auch der Strömungsrichtung beim Modell Aufbau eines geschlossenen hydraulischen Systems, welches die Grubenbaue und den oberflächennahen Grundwasserleiter umfasst.

Die Modellierung von chemischen Wechselwirkungen (Lösung, Fällung, Sorption) in diesen Strömungs- und Mischungssystem zwischen den verschiedenen Wässern und mit dem umgebenden Gestein mittels eines reaktiven Stofftransportmodells ist unverzichtbar, um eine realitätsnahe Prognose abgeben zu können und daher auch kontinuierlich weiter entwickelter Bestandteil des Boxmodells.

3 Einfluss der Dichteschichtung

Da die oben beschriebenen Lösungsprozesse zu einer Aufmineralisation des Grubenwassers führen und aus tieferen geologischen Formationen erfahrungsgemäß die höher salzhaltigen Grubenwässer zufließen, liegt nach dem Flutungsprozess anfänglich meistens ein typisches mit der Teufe zunehmendes Mineralisationsprofil vor. Diese hoch mineralisierten Wässer haben wegen ihrer großen Dichte das Bestreben in der Tiefe zu beharren und nicht am hydrogeologischen Kreislauf teilzunehmen. Die mit der Teufe zunehmende Gebirgstemperatur hat einen gegenteiligen Einfluss auf die Dichte der Grubenwässer, so dass sich aus dem Zusammenwirken von Temperatur und Mineralisation die Stabilität von Standwasserschichtungen in gefluteten Bergwerken ergibt.

Da die Wirkung der Dichte für Flutungsprozesse als außerordentlich bedeutsam eingeschätzt wird, müssen diese in den Prognosewerkzeugen in geeigneter Weise berücksichtigt werden. So wurde bereits mit Unterstützung des Landes NRW im Jahre 2000 begonnen (KORIES, RÜTERKAMP & SIPPEL 2004), die Effekte der Dichteschichtung an realen Schächten zu messen und mittels CFD-Modellen (Computational Fluid Dynamics) nachzurechnen (Abb. 7).

Die Berechnung mit hochauflösenden CFD-Modellen offenbarte einerseits die Möglichkeit, derartige Prozesse numerisch-diskret zu beschreiben, gleichzeitig wurden aber auch die Grenzen dieser Art der Beschreibung für komplexe Bergwerke und langzeitliche Prognose-Rechnungen bei gängigen Rechnerkapazitäten offensichtlich.

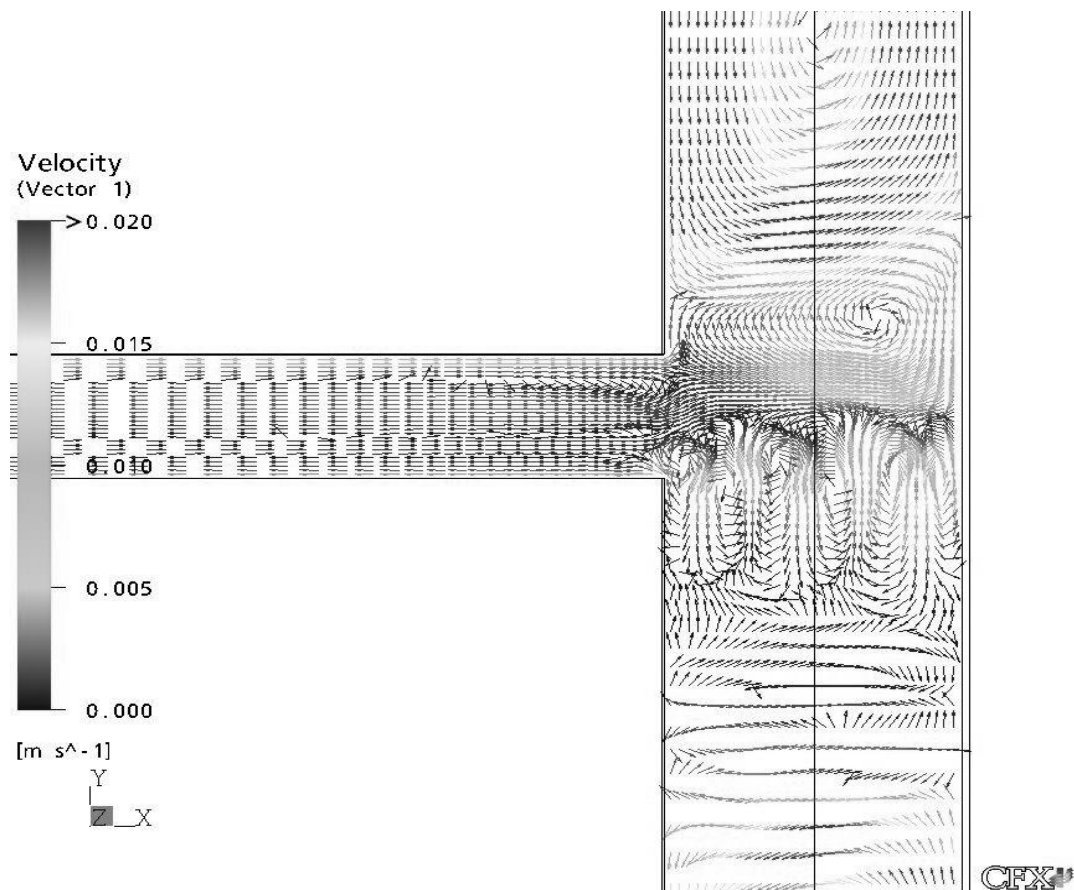


Abb. 7: Berechnung der Dichteschichtung mit CFD-Modell, realer Schachtanschluss, Vektoren der Geschwindigkeit

Zur näheren Problembeleuchtung der Prozesse und Möglichkeiten der Beschreibung wurde folgendes Konzept verfolgt: Anhand von Technikumsversuchen werden die dichteabhängigen Strömungsprozesse im vereinfachten „Verbundbergwerk“ (im Modellmaßstab) praktisch gemessen. Diese maßstabsreduzierten Versuche werden einerseits mittels CFD-Modellen (RANS-Methode) rechentechnisch nachvollzogen und andererseits auch mit dem grobauflösenden Boxmodell berechnet. Zur Berechnung mit dem Boxmodell müssen geeignete makroskopische Prozessbeschreibungen gefunden werden, auf die unten näher eingegangen wird.

Abbildung 8 zeigt einen Technikumsversuch, bei dem eine künstliche Dichteschichtung durch Salzwasserzugabe im unteren Teil initiiert wurde. Anschließend wird anhand zahlreicher Versuche mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit in den Schächten und Temperaturgradienten ermittelt, ob die obere oder untere Strecke durchströmt wird und wie sich die Dichteschichtung zeitlich entwickelt.

Schacht-/Streckenmodell (Seitenansicht)

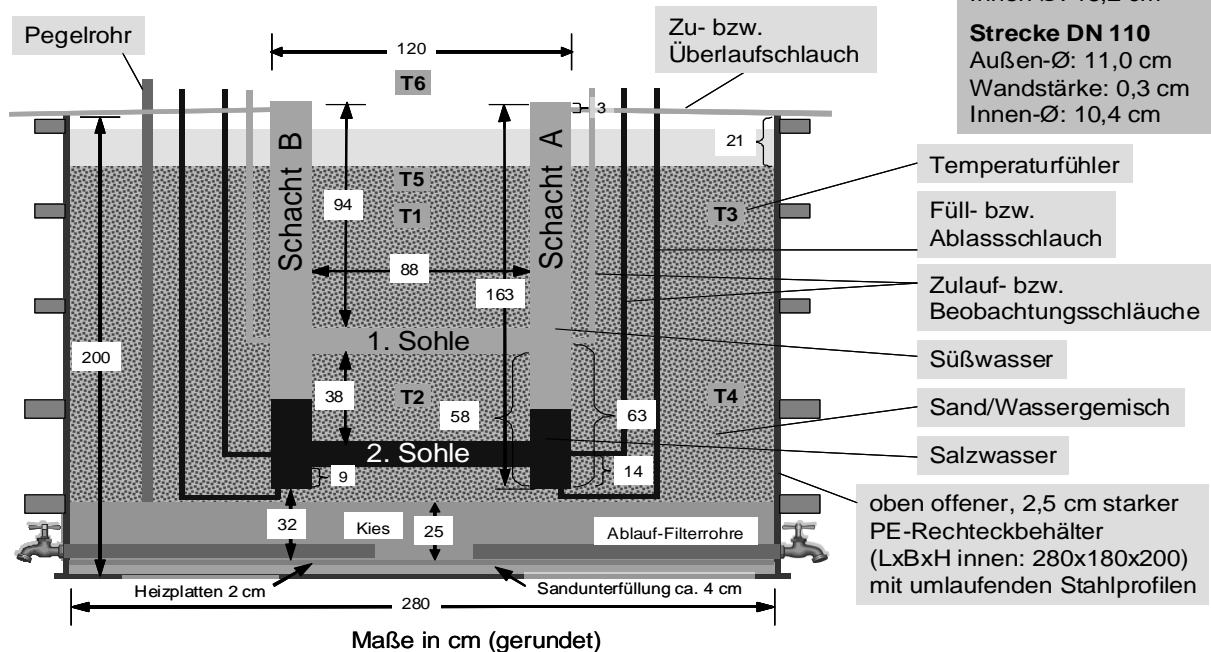


Abb. 8: Technikumsversuch zur Dichteschichtung

Das erwartete Ergebnis bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturgradienten und hohen Salzkonzentrationen im unteren Teil der Anlage zeigt Abbildung 9. Danach strömt das Grubenwasser nur in der oberen Strecke. Die Salze im unteren Teil der Schächte nehmen nur in einem äußerst geringen Umfang am Stoffaustausch teil.

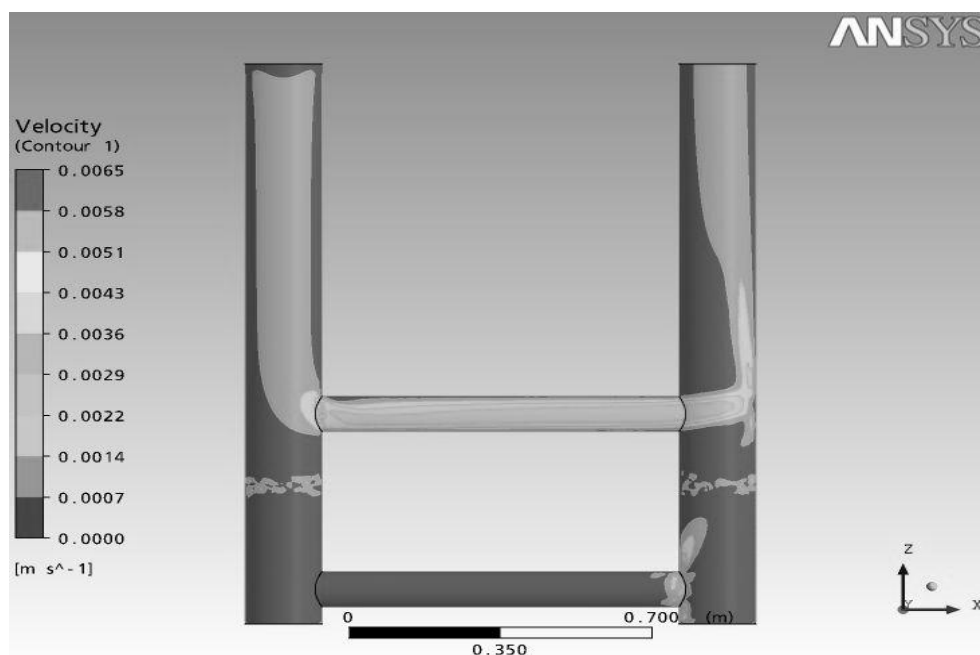


Abb. 9: Berechnung des Technikumsversuchs mittels CDF-Modellen: Konturen der Absolutgeschwindigkeit

Anschließend werden die einkalibrierten CFD- und Boxmodelle an einem einfachen Feldbeispiel getestet, auf Maßstabeffekte überprüft und es werden Schlussfolgerungen für die Anwendung für große Feldbeispiele gezogen.

Im Gegensatz zur hochauflösenden Beschreibung turbulenter Strömungsprozesse (z.B. RANS-Verfahren mit Knotenabständen im mm-Bereich) bildet das Boxmodell mittlere Verhältnisse über größere Bilanzbereiche ab. Mit der Erkenntnis, dass die hochauflösenden Verfahren zur Beschreibung komplexer Bergbauverbundsysteme an Kapazitätsgrenzen stoßen, erhob sich die Frage, ob die Prozesse mit vertretbaren Vereinfachungen bei größeren Diskretisierungen, z.B. im Boxmodell, abgebildet werden können. Eine zentrale Rolle für eine vereinfachte modelltechnische Beschreibung bilden semiempirische Gleichungen wie z.B. die Theorie der Doppeldiffusion an Grenzflächen mit hohen Dichte- und Wärmegradienten, s. z.B. (Wüest, 2004), entwickelt in den Fachgebieten der Limnologie und Ozeanographie.

Im Bereich gefluteter Gruben wie auch in tiefen Seen ist oftmals eine gegenläufige Wirkung von Temperatur- und Dichtegradienten zu beobachten. Die mit der Teufe zunehmende Salinität wirkt stabilisierend und die mit zunehmender Teufe ansteigende Temperatur destabilisierend auf die Dichteschichtung (diffusives Regime). Eine Maßzahl für die Wirkung der Doppeldiffusion bzgl. Masseaustausch über Dichtegrenzen hinweg ist das Stabilitätsverhältnis $R_p = (\beta \, dS/dz) / (\alpha \, dT/dz)$ gleich „Stabilität der stabilisierenden Komponente geteilt durch Instabilität der destabilisierenden Komponente“

R_p Stabilitätsverhältnis der stabilisierenden (Salz) zur destabilisierenden (Wärme) Komponente

Die Stabilitätsverhältnisse wurden in den Technikumsversuchen ermittelt und die zugehörige Konzentrationsentwicklung aufgezeichnet. Anschließend wurden diese Verhältnisse mit den beiden Modelltypen „CFD-Modell“ und „Boxmodell“ nachgerechnet. Die Berechnungen zum Aussüßen der ursprünglichen Salzwasserlamelle im Vergleich zu den realen Messungen zeigen, dass das Boxmodell generell in der Lage ist, die komplexen Vorgänge der Dichteschichtung mit scharfen Grenzflächen nachzubilden.

4 Literatur

- BLACHERE, A. (2003): PREVISION DE LA QUALITE DES EAUX DE LA MINE DE LA HOUE - PROPOSITION D'UN DISPOSITIF DE TRAITEMENT PASSIF. CESAME, FRAISSES.
- ECKART, M., KORIES, H., RENGERS, R. & UNLAND, W. (2004): APPLICATION OF A NUMERICAL MODEL TO FACILITATE MINE WATER MANAGEMENT IN LARGE COAL FIELDS IN GERMANY. / MINE WATER 2004 - PROCESS, POLICY AND PROGRESS, NEWCASTLE UPON TYNE, VOL. 2, 209-218.
- ECKART, M., KLINGER, C., RENGERS, R., UNLAND, W., METZ, M., BLACHERE, A. (2006): FORMATION PROGNOSE DER FLUTUNGS-AUSWIRKUNGEN IM STEINKOHLENBERGBAU, ALTBERBAUKOLLOQUIUM, CLAUSTHAL-ZELLERFELD, 2005
- KLINGER, C. (2003): CHEMISCHE PROZESSE UND MONITORING BEI DER FLUTUNG VON PYRITHALTIGEN LAGERSTÄTTEN. / WORKSHOP WISMUT: FLUTUNGSBEDINGTE BESCHAFFENHEIT VON GRUBENWÄSSERN, CHEMNITZ.
- KORIES, H., & RÜTERKAMP, P. & SIPPEL, M. (2004): FIELD AND NUMERICAL STUDIES OF WATER STRATIFICATION IN FLOODED SHAFTS. – IN: JARVIS, A.P., & DUDGEON, B.A., & YOUNGER, P.L. [EDS.]: MINE WATER 2004 – PROCESS, POLICY AND PROGRESS. INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION, PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM, VOL. 1: 149-159; UNIVERSITY OF NEWCASTLE, NEWCASTLE UPON TYNE, UK, 19-23 SEPTEMBER 2004
- PAUL, M., SÄNGER, H.-J., SNAGOWSKI, S., MÄRTEN, H., ECKART, M. (1998): PREDICTION OF THE FLOODING PROCESS AT THE RONNEBURG SITE - RESULTS OF AN INTEGRATED APPROACH. / URANIUM MINING AND HYDROGEOLOGY II, FREIBERG, 130-139.
- YOUNGER, P.L. (2000): DEEP MINE HYDROGEOLOGY AFTER CLOSURE: INSIGHTS FROM THE UK. / URANIUM MINING AND HYDROGEOLOGY III - URANIUM IN THE AQUATIC ENVIRONMENT, FREIBERG, 25-40.
- YOUNGER, P.L. & BLACHERE, A. (2003): FIRST-FLUSH, REVERSE FIRST-FLUSH AND PARTIAL FIRST-FLUSH: DYNAMICS OF SHORT- AND LONG-TERM CHANGES IN THE QUALITY OF WATER FLOWING FROM ABANDONED DEEP MINE SYSTEMS. / ANNUAL BRITISH COLUMBIA ML/ARD WORKSHOP, VANCOUVER.

WÜEST, A, SCHMID, M. (2004): FORMATION AND RAPID EXPANSION OF DOUBLE DIFFUSIVE LAYERING IN LAKE NYOS, EAWAG, 6047 KASTANIENBAUM



Räumlich differenzierte reaktive Stofftransportmodellierung zur Prognose des Stoffaustrags aus der Braunkohlenbergbaukippe Witznitz in den Vorfluter Pleiße im Südraum von Leipzig

Heike Büttcher¹, Holger Mansel¹, Lutz Weber², Christiane Uhlig², Klaus Häfner³

Ingenieurbüro für Grundwasser GmbH (IBGW), Nonnenstraße 9, 04229 Leipzig¹

LMBV mbH Mitteldeutschland, Walter-Köhn-Straße 2, 04356 Leipzig²

Landesdirektion Leipzig, Braustraße 2, 04107 Leipzig³

Die Wasserbeschaffenheit in Braunkohlenbergbaugebieten ist aufgrund der Verwitterung von pyrit- und markasithaltigen Mineralen häufig durch hohe Eisen- und Sulfatkonzentrationen sowie niedrige pH-Werte gekennzeichnet. Ein Beispiel dafür stellt die ca. 15 Kilometer südlich von Leipzig gelegene Kippe Witznitz dar. Die Pleiße wurde bergbaubedingt über die Kippe verlegt, so dass sich nun durch den Grundwasserwiederanstieg eine Exfiltration des Kippengrundwassers in den Vorfluter ergibt.

Im Zuge der Erarbeitung von Sanierungskonzeptionen erfolgte der Aufbau eines reaktiven räumlich differenzierten Stofftransportmodells durch eine Modellkopplung des Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodells PcGeofim mit dem hydrogeochemischen Gleichgewichtsmodell PHREEQC. Damit lassen sich bei einem mittleren Verwitterungsgrad der kippeneigenen Eisendisulfide von 18% die gegenwärtige Kippengrundwasserbeschaffenheit modelltechnisch abbilden und die zukünftige Beschaffenheitsentwicklung sowie die zu erwartenden Stoffausträge aus der Kippe prognostizieren.

Water quality in lignite mining regions is often characterised by high concentrations of iron and sulphate as well as low pH-values due to the weathering of pyrite and marcasite containing minerals. One example is represented by the lignite dump Witznitz, which is 15 km south of Leipzig. During mining the river Pleiße was displaced and now crosses the dump. Due to the rising groundwater table dump groundwater has started to exfiltrate into the river.

With regard to the development of remediation strategies a reactive spatially distributed solute transport model has been set up by coupling the groundwater flow and solute transport model PcGeofim with the hydrogeochemical equilibrium model PHREEQC. Therewith it is possible to reproduce the present groundwater quality of the dump, whereas the average weathering degree of iron disulphides amounts to 18%. Furthermore the future development of water quality can be predicted as well as the expectable solute charge from the dump.

1 Einführung

Die Wasserbeschaffenheit der Pleiße weist im Braunkohlentagebaurevier südlich von Leipzig (Leipziger Südraum) eine deutliche bergbauliche Beeinflussung auf. Vor allem bei Niedrigwasserabflüssen zeigt sich eine intensive Trübung des Wassers mit gelbbrauner bis ockerfarbener Färbung, die auf den Eintrag von Eisen aus angrenzenden Kippengebieten schließen lässt.

Das Eisen führt im Fließgewässer neben der optischen Beeinträchtigung zu einer Verockerung des Gewässerbodens und zu negativen Auswirkungen auf die aquatische Flora, die Organismen am Gewässergrund sowie die Fische und das gesamte Gewässerökosystem und behindert damit die Herstellung eines guten ökologischen Potentials bzw. Zustands im Sinne der EU-Wasserrahmenrichtlinie.

Die ca. 15 km südlich von Leipzig gelegene Kippe des ehemaligen Tagebaus Witznitz (Betrieb zwischen 1946 und 1993) stellt gegenwärtig die bedeutende Eiseneintragsquelle für die Pleiße dar. Das Fließgewässer wurde in den 1960er Jahre bergbaubedingt über die Kippe verlegt, so dass nun bei sich vollziehendem Grundwasserwiederanstieg ein direkter Wassereintrag aus dem Kippenkörper in die Pleiße stattfindet. Zukünftig ist davon auszugehen, dass bei fortschreitendem Grundwasserwiederanstieg auch aus weiteren Kippengebieten im Leipziger Südraum ein Grundwassereintrag in Richtung Pleiße erfolgt.

Zur Prognose der zu erwartenden Beeinflussung der Pleiße wurde exemplarisch für die Kippe Witznitz ein reaktives Stofftransportmodell entwickelt, auf dessen Grundlage eine räumlich differenzierte Berechnung der zukünftigen Exfiltrationsmengen und Stofffrachten aus der Kippe in die Pleiße erfolgte.

2 Bearbeitungsgebiet

2.1 Grundwasserströmung

Abb. 1 zeigt das Bearbeitungsgebiet, wobei in den dargestellten Untersuchungen speziell das Kippengebiet zwischen den Ortslagen Neukieritzsch im Westen und Kahnsdorf im Osten bis zum Kahnsdorfer See betrachtet wird (ohne die Kippenflächen östlich des Kahnsdorfer Sees). Die Pleiße durchquert das Gebiet von Südosten nach Norden, wobei sie zwischen der Mündung der Wyhra und der Ortslage Neukieritzsch direkt über die Kippe verlegt wurde und nach Neukieritzsch bis zum Trachenauer Wehr die Kippe im angrenzenden Gewachsenen umfließt.

Der Grundwasserwiederanstieg begann innerhalb der Kippe Witznitz in den bereits verkippten Bereichen noch während des Tagebaubetriebes und setzte sich nach Abschluss des Betriebes weiter fort. Die dargestellten Hydroisohypsen repräsentieren das derzeitige Strömungsregime, das sich aus gemessenen Grundwasserständen ergibt. Im Kippenteil nördlich der Pleißequerung ist eine Hochfläche ausgebildet, von der aus der Grundwasserabstrom in alle Richtungen stattfindet. Südlich der Pleißequerung erfolgt die Grundwasserströmung hauptsächlich von Süden nach Norden in Richtung Pleiße. Damit kommt es im gesamten Fließgewässerabschnitt der Pleiße zwischen der Wyhramündung und dem Trachenauer Wehr zu einer Exfiltration von Kippengrundwasser in Richtung des Fließgewässers.

Die Hydrodynamik wurde über ein dreidimensionales Grundwasserströmungsmodell mit Hilfe des Programmsystem PcGeofim (Sames 2010) abgebildet. Daraus ergibt sich für die zukünftige Entwicklung der Wasserstände ein weiterer Anstieg um maximal 2 bis 3 m im Kippenteil nördlich der Pleißequerung sowie um maximal ca. 5 m im Kippenteil südlich der Querung (IBGW 2009-2010). Folglich kommt es zu einer weiteren Erhöhung der hydraulischen Gradienten aus der Kippe in Richtung Pleiße.

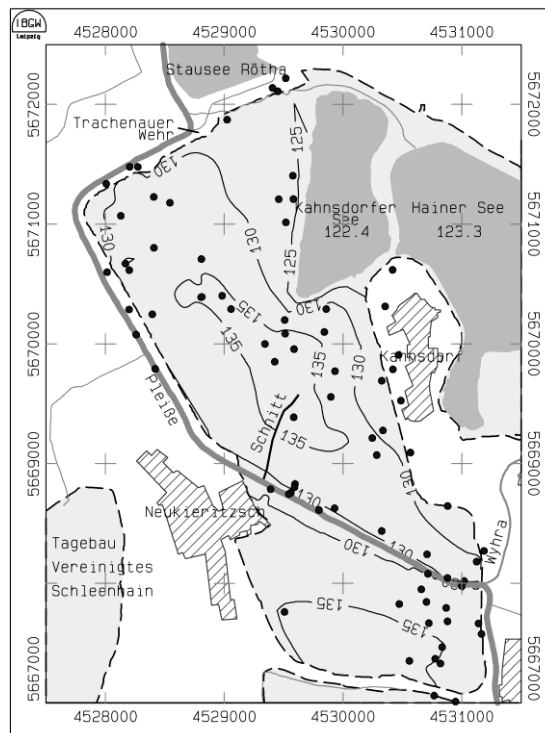


Abb. 1: Bearbeitungsgebiet der Kippe Witznitz mit Fließ- und Standgewässern sowie Hydroisohypsen basierend auf Grundwasserständen des Jahres 2007; schwarze Punkte: Grundwassermessstellen; gestrichelt umrandete Flächen: Kippengebiete; Modellschnittspur (s. Abschnitt 4)

2.2 Wasserbeschaffenheit in der Kippe

Das Grundwasser der Kippe Witznitz weist bedingt durch die Verwitterung von Eisendisulfiden FeS_2 durch den Kontakt des Kippsubstrates mit Luftsauerstoff und Wasser bei der Offenlegung und Umlagerung im aktiven Tagebaubetrieb eine typische bergbauliche Prägung auf. Der pH-Wert liegt mit 5,3 im leicht sauren Bereich.

Auf der Kationenseite der Grundwasserzusammensetzung dominieren das aus Eisendisulfiden freigesetzte Eisen mit einem mittleren Gehalt von 1050 mg/l und aus kalkhaltigen Mineralen stammendes Calcium mit einem mittleren Gehalt von 480 mg/l. Daneben treten die Kationen Magnesium, Natrium, Kalium sowie bei pH-Werten unter 4,5 auch Aluminium auf, die auf die Verwitterung von Silikaten zurückzuführen sind. Das vorherrschende Anion der Grundwasserzusammensetzung ist Sulfat mit einer mittleren Konzentration von 3700 mg/l. Weiterhin treten Hydrogenkarbonat und Chlorid auf.

Die Spanne zwischen den maximalen und minimalen Konzentrationen im Kippenkörper liegt bei Eisen zwischen 26 und 4510 mg/l und verdeutlicht die hohe räumliche Variabilität der Grundwasserbeschaffenheit. Kleinräumlich ist die Variabilität hauptsächlich auf den unterschiedlich langen und starken Kontakt mit Luftsauerstoff während der Umlagerung sowie variierende Strömungsbedingungen als Folge verschiedener hydraulischer Durchlässigkeiten zurückzuführen. Größerskalig betrachtet ist der Südteil der Kippe (Höhe Ortslage Neukieritzsch und südlich davon, vgl. Abb. 1), in dem die Pleißequerung liegt, durch wesentlich höhere Eisenkonzentrationen von im Mittel 1500 mg/l als der Nordteil der Kippe mit mittleren Konzentrationen von 500 mg/l gekennzeichnet.

2.3 Wasserbeschaffenheit der Pleiße

Die Entwicklung der Gesamt-Eisen-Konzentrationen im Längsschnitt der Pleiße zeigt Abb. 2 für niedrige und mittlere Abflüsse, bei denen die Stoffeinträge aus dem Kippengebiet deutlich zutage treten. Die Konzentrationen liegen bei Eintritt in das Kippengebiet Witznitz auf Höhe der Wyhramündung im Mittel bei ca. 3,5 mg/l und steigen im Bereich der Kippenquerung bis zur Neukieritzsch auf ca. 6,0 mg/l an. Nach Flusskilometer 20 erfolgt ein langsamer Rückgang der Konzentrationen. Aus diesem Verhalten lässt sich schließen, dass der Eintrag von Eisen in die Pleiße maßgeblich im Gewässerabschnitt zwischen der Wyhramündung und Neukieritzsch stattfindet, in dem die Pleiße die Kippe direkt quert und die Eisenkonzentrationen im Kippenkörper im Mittel bei 1500 mg/l liegen. Zwischen Neukieritzsch und dem Trachenauer Wehr sedimentiert bereits ein Teil des eingetragenen Eisens, insbesondere im Rückstaubereich des Wehres.

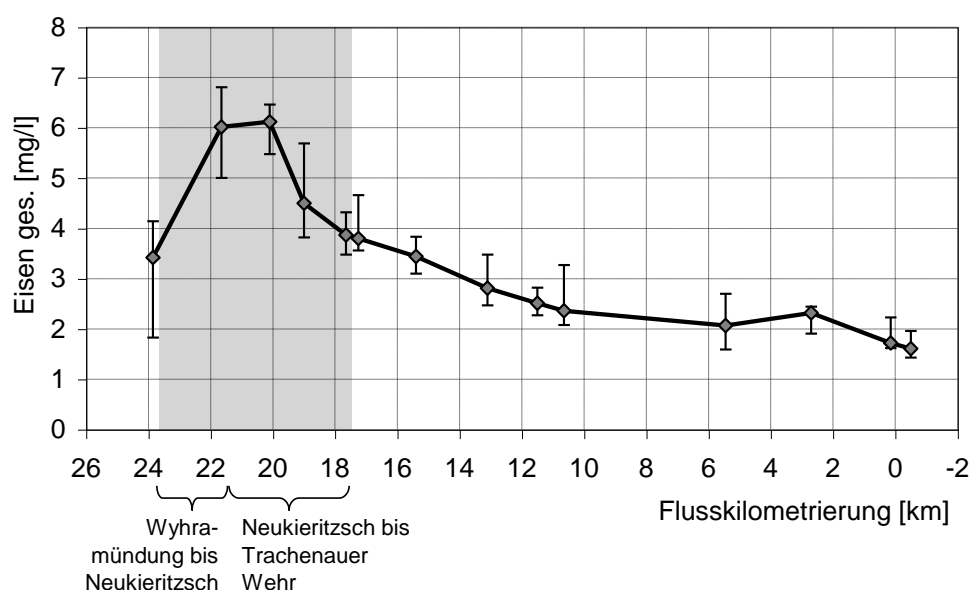


Abb. 2: Ges.-Eisen-Konzentrationen im Längsverlauf der Pleiße zwischen der Wyhramündung (Eintritt in das Kippengebiet Witznitz) und der Mündung in das Elsterflutbett in Leipzig; Median und Quartile aus 17 Messkampagnen mit Abflüssen < 4 m³/s (Quelle: Monitoring der SGL GmbH)

3 Stoffinventarisierung des Kippenkörpers

Die Inventarisierung der Ausgangsgehalte der einzelnen Mineralphasen (insbesondere Eisendisulfide und alkalische Puffer wie Calcit) im Kippsubstrat stellt eine wesentliche Voraussetzung für die Parametrisierung eines reaktiven Stofftransportmodells dar. Dazu wurde mit Hilfe einer umfangreichen Archivrecherche die Genese des Kippenkörpers rekonstruiert und daraus eine strukturelle Gliederung für die Kippe abgeleitet. Weiterhin wurde über ein vorbergbauliches geologisches Modell der historischen gewachsenen Schichten im jetzigen Kippenbereich ermittelt, welche geologischen Schichten in welchen Volumenanteilen im Kippsubstrat anzutreffen sind (Abbildung 3).

Das Kippsubstrat setzt sich gemäß der im Tagebaugebiet vorbergbaulich vorhandenen geologischen Schichtenabfolge aus den im Liegenden und Hangenden der Braunkohlenflöze vorhandenen vorwiegend schluffig-tonig ausgebildeten Flözbegleitern und technologisch bedingt geringen Anteilen Flözverschnitt sowie den zwischen den Flözen lagernden Hainer Sanden zusammen (= tertiärer Mittelabraum), weiterhin aus den darüber lagernden tertiären unter marinen bis brackischen Bedingungen abgelagerten Böhlener Schichten und untergeordnet auch den Thierbacher Schichten (= tertiärer Oberabraum) sowie darüber hinaus aus quartären Auensedimenten, Saale- und Elsterrassensedimenten und Schmelzwassersanden sowie Geschiebemergeln (= quartärer Abraum).

Die tertiären Schichten dominieren die Kippenzusammensetzung mit 78% des Gesamtvolumens der kippenbildenden Substrate, während die quartären Sedimente mit 22% an der Kippenzusammensetzung beteiligt sind. Entsprechend der Verkippungstechnologie im Tagebau Witznitz, in dem der Massentransport im Zugbetrieb erfolgte, lässt sich die Kippe idealisiert in mehrere vertikal übereinander angeordnete Kippscheiben unterteilen. Die erste unterste Kippscheibe setzt sich aus tertiärem Mittelabraum zusammen, wobei die bindigen Flözbegleiter den größten Anteil ausmachen. In der zweiten darüber lagernden Kippscheibe aus tertiärem Oberabraum dominieren die feinsandigen Böhlener Schichten. Als Geländeabschluss wurde eine Wiederurbarmachungsschicht aufgebracht, die sich vorwiegend aus quartären Sedimenten zusammensetzt. Die größten Anteile bilden dabei die Auensedimente und die rolligen Schmelzwasser- und Terrassensedimente des Saale- und Elsterglazials.

Für die Stoffinventarisierung wurde eine geochemische Charakterisierung der einzelnen gewachsenen am Aufbau der Kippe beteiligten Substrate auf der Grundlage von bodengeologischen Gutachten aus der Vorfelderkundung des Tagebaus durchgeführt. Daraus ergibt sich, dass insbesondere die tertiären Sedimente durch hohe Gesamt-Schwefel- und Disulfid-Schwefelgehalte von $> 1 \text{ M-\%}$ (Ausnahme Hainer Sande) gekennzeichnet sind und damit die Hauptquelle für die Versauerung und Eisenbelastung des Kippengrundwassers darstellen. Die quartären Sedimente weisen hingegen nur sehr geringe Disulfid-Schwefelgehalte auf und verfügen darüber hinaus im Gegensatz zu den tertiären Sedimenten über ein calciumkarbonatisches Pufferpotential von im Mittel $0,2 \text{ M-\%}$ Karbonat-Kohlenstoff.

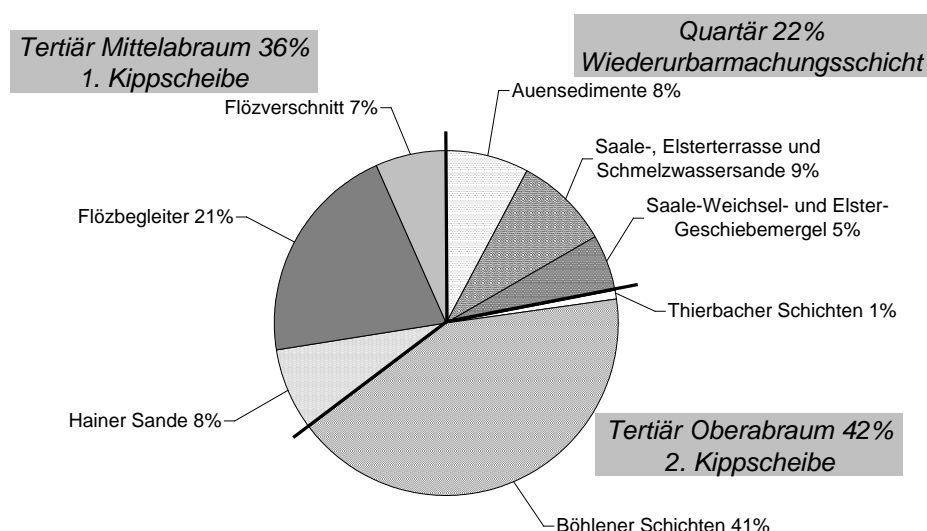


Abb. 3: Verteilung der Volumenanteile der kippenbildenden Substrate im Kippenkörper Witznitz und Zuordnung zu Kippscheiben

Aus der Synthese der Informationen zum Kippenaufbau und der bodengeologischen Charakterisierung der daran beteiligten Substrate wurden mittlere Stoffgehalte für die Gesamtkippe sowie die einzelnen Kippscheiben abgeleitet. Demgemäß liegt der mittlere ursprüngliche Disulfid-Schwefelgehalt der Kippsubstrate bei 1,1 M-%. Durch die Umlagerung der Substrate und die Kippenbildung wird ein Teil der Eisendisulfide oxidiert, wodurch eine Freisetzung von gelöstem Eisen, Sulfat und Azidität in die flüssige Phase erfolgt. Das mittlere karbonatische Pufferpotential des Kippenkörpers liegt bei 0,06 M-% Karbonat-Kohlenstoff.

4 Stofftransportmodellierung

4.1 Konzept

Die reaktive Stofftransportmodellierung für die Kippe Witznitz wurde über eine Modellkopplung zwischen dem Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodell PcGeofim (Sames 2010) und dem hydrogeochemischen Simulator PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) realisiert. Die Berechnungen erfolgten in neun in Richtung Pleiße gerichteten Schnitten für einen 400jährigen Zeitraum bis 2400. Aus den berechneten Grundwasserbeschaffenheiten im Zustrom zur Pleiße lassen sich Stoffströme aus der Kippe in die Pleiße ermitteln. Der vorliegende Beitrag stellt die Modellergebnisse exemplarisch für den in Abb. 1 dargestellten Schnitt im Nordanstrom zur Pleiße gegenüber der Ortslage Neukieritzsch dar.

4.2 Modellaufbau

4.2.1 Schnittparametrisierung

Die Geometrie und Parametrierung der Schnitte wurde dem bestehenden Grundwasserströmungsmodell (IBGW 2009-2010) entnommen. In Richtung der Schnittpur wurde eine Diskretisierung von 50 m gewählt, in z-Richtung (Höhe) wurde die Diskretisierung mit 5 m angesetzt.

Die hydraulische Durchlässigkeit wurde für die einzelnen vertikal übereinander angeordneten Kippscheiben (vgl. Abschnitt 3) über die Bindigkeit (Ton- und Schluffgehalt) der jeweils verkippten Substrate ermittelt. Daraus ergeben sich für die untere erste Kippscheibe k_f -Werte zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ und $2 \cdot 10^{-8}$ m/s und für die obere zweite Kippscheibe zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $9 \cdot 10^{-6}$ m/s. Die Grundwasserneubildung wurde flurabstandsabhängig basierend auf Bodenwasserhaushaltsberechnungen vorgegeben (IBGW 2009-2010). Die Grundwasserströmung in den Schnitten erfolgt in Richtung der Pleiße, welche die entwässernde Randbedingung des Modells darstellt.

4.2.2 Hydrogeochemisches Modellmodul und Modellkopplung

Das hydrogeochemische Modellmodul bildet die in Bergbaukippen typischen Prozesse ab (Abb. 4, links). Ein vergleichbares Modell wurde z. B. von Lenk & Wisotzky (2007) zur Abbildung der Kippengrundwasserbeschaffenheit im Tagebau Inden (Nordrhein-Westfalen) verwendet. Durch die Eisendisulfidoxidation wird eine Prozesskette initiiert, die aus Pufferprozessen wie der Calcitlösung (CaCO_3), der Silikatverwitterung (stellvertretend Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ und K-Mg-Silikat) und der Pufferung durch Kationenaustausch besteht. Darüber hinaus treten weitere Begleitprozesse wie die Gipsfällung (CaSO_4), die Eisenhydroxidfällung ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sowie die Bildung von Siderit (FeCO_3) im Untergrund auf. Durch die Silikatverwitterung kann es weiterhin zur Ausfällung von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Siliziumdioxid (SiO_2) aus der gelösten Phase kommen.

Die rechentechnische Umsetzung erfolgte mit dem Simulator PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999), wobei die Parametrisierung der Festphasenvorräte auf der zuvor durchgeführten Stoffinventarisierung (vgl. Abschnitt 3) basierte. Mit dem Modul ist es möglich, die gemessene Grundwasserbeschaffenheit über die Genese durch die Eisendisulfidverwitterung und die sie begleitenden Prozesse abzubilden. Abb. 4 (rechts) zeigt eine Gegenüberstellung der mit dem Modell berechneten Eisen- und Sulfatkonzentrationen für eine schrittweise Sauerstoffzugabe, d.h. einen steigenden Eisendisulfidoxidationsgrad. Die berechnete Kurve bildet das gemessene Verhältnis zwischen Eisen- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser gut ab, welches deutlich vom stöchiometrischen Verhältnis beider Elemente im Eisendisulfid abweicht. Dies verdeutlicht den Einfluss der Puffer- und Begleit-

prozesse (insbesondere Calcitlösung, Gips- und Sideritfällung) auf die sich einstellende Grundwasserbeschaffenheit in der Kippe.

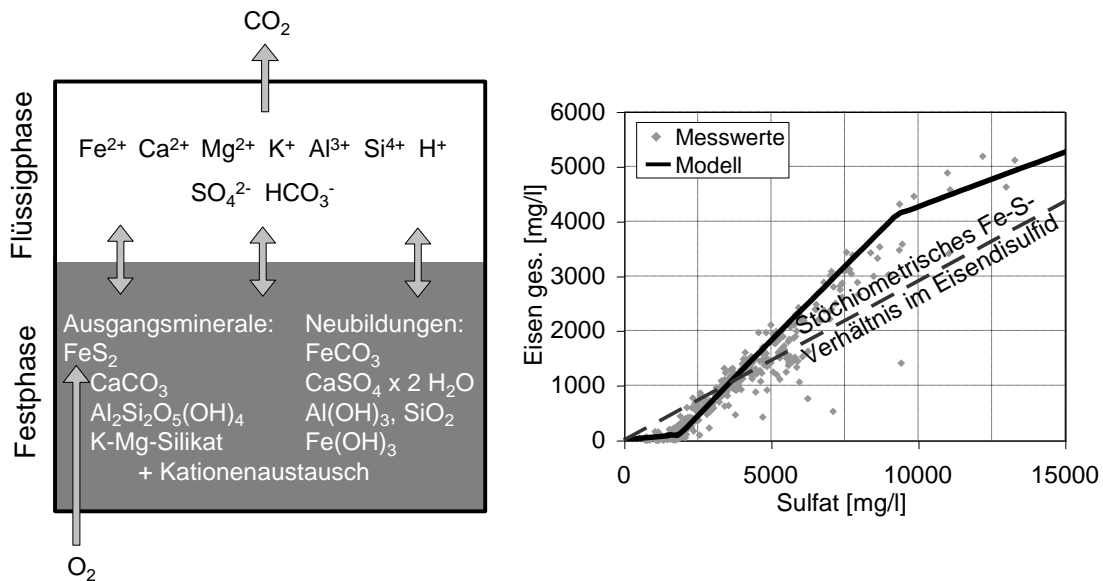


Abb. 4: Konzept und Prozesse des hydrogeochemischen Modellmoduls (linkes Bild); mit dem Modell berechnetes Verhältnis zwischen Eisen- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser und gemessene Konzentrationen im Kippengrundwasser (rechtes Bild)

Die beobachtete Variabilität der Grundwasserbeschaffenheit kann dabei allein durch die Variation des Eisendisulfidoxidationsgrades, der aus einem unterschiedlich intensiven Kontakt des Substrates mit Sauerstoff resultiert, erklärt werden, wobei zur Abbildung der mittleren Eisengehalte von 1050 mg/l und Sulfatgehalte von 3700 mg/l im Kippengrundwasser (vgl. Abschnitt 2.2) ein mittlerer Eisendisulfidoxidationsgrad von etwa 18% notwendig ist.

Das hydrogeochemische Modellmodul wurde in jede Modellzelle des Schnittmodells integriert und nach jedem Berechnungszeitschritt der Grundwasserströmung und des Stofftransports erfolgte die Gleichgewichtseinstellung des Grundwassers mit den mineralischen Festphasen im Kippenkörper.

4.3 Modellergebnisse

4.3.1 Berechnete Eisenkonzentrationen im Grundwasser

Mit Hilfe des reaktiven Stofftransportmodells wurde die Genese der Grundwasserbeschaffenheit im Schnitt abgebildet. Dazu wurden eine primäre Eisendisulfidoxidation, die durch den Kontakt des Kippsubstrates mit Sauerstoff vor und während der Kippenbildung erfolgt und den gesamten Kippenkörper erfasst, sowie eine sekundäre Eisendisulfidoxidation, die durch den Sauerstoffeintrag über die Kippenoberfläche verursacht wird, im Modell vorgeben. Darüber hinaus wurden zur Abbildung der räumlichen Variabilität der Wasserbeschaffenheit im Kippenkörper Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, indem die primäre Eisendisulfidoxidation, die für die einzelnen Modellzellen angesetzt wurde, mit Hilfe von normalverteilten Zufallszahlen variiert wurde. Die Normalverteilung wurde derart parametrisiert, dass die gemessene Streuung der Eisenkonzentrationen im Kippengrundwasser mit dem Modell abgebildet wurde.

Gemäß den Berechnungen stellen sich die gegenwärtigen Eisenkonzentrationen im ausgewählten Schnitt (zunächst ohne Monte-Carlo-Simulationen) wie folgt dar (Abb. 5, oben): Im Bereich des Grundwasseranschnitts treten Konzentrationen von maximal 3000 bis 4000 mg/l auf, während die Konzentrationen im tieferen Grundwasserleiter zwischen 1000 und 2000 mg/l liegen. Diese tiefspezifische Konzentrationsverteilung ist auf den Einfluss der sekundären Eisendisulfidoxidation durch den Sauerstoffeintrag über die Kippenoberfläche zurückzuführen. Mit den Monte-Carlo-Simulationen (Abb. 5, Mitte) ergibt sich eine deutliche Überlagerung der Konzentrationsverteilung durch die angesetzte Heterogenität, wobei jedoch die wesentlichen Charakteristika wie hohe Eisenkonzentrationen

im Bereich des Grundwasseranschnitts und niedrigere darunter noch klar erkennbar sind. Bis 2300 findet im oberen Bereich des Kippenkörpers ein maßgeblicher Stoffaustrag statt (Abb. 5, unten), so dass die berechneten Eisenkonzentrationen bei nur noch maximal 250 mg/l liegen. Diese vergleichsweise geringen Konzentrationen resultieren aus der Rücklösung von reaktiven Eisenmineralphasen (vornehmlich Siderit) im Untergrund. In tieferen Bereichen des Kippengrundwasserleiters bleiben die Eisenkonzentrationen im zeitlichen Verlauf gemäß den Berechnungen hingegen nahezu unverändert. Dies ist auf die geringe hydraulische Leitfähigkeit der unteren ersten Kippscheibe zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.2.1) und den dadurch bedingten sehr geringer Grundwasserabstrom und somit auch Stoffaustrag aus diesen Bereichen.

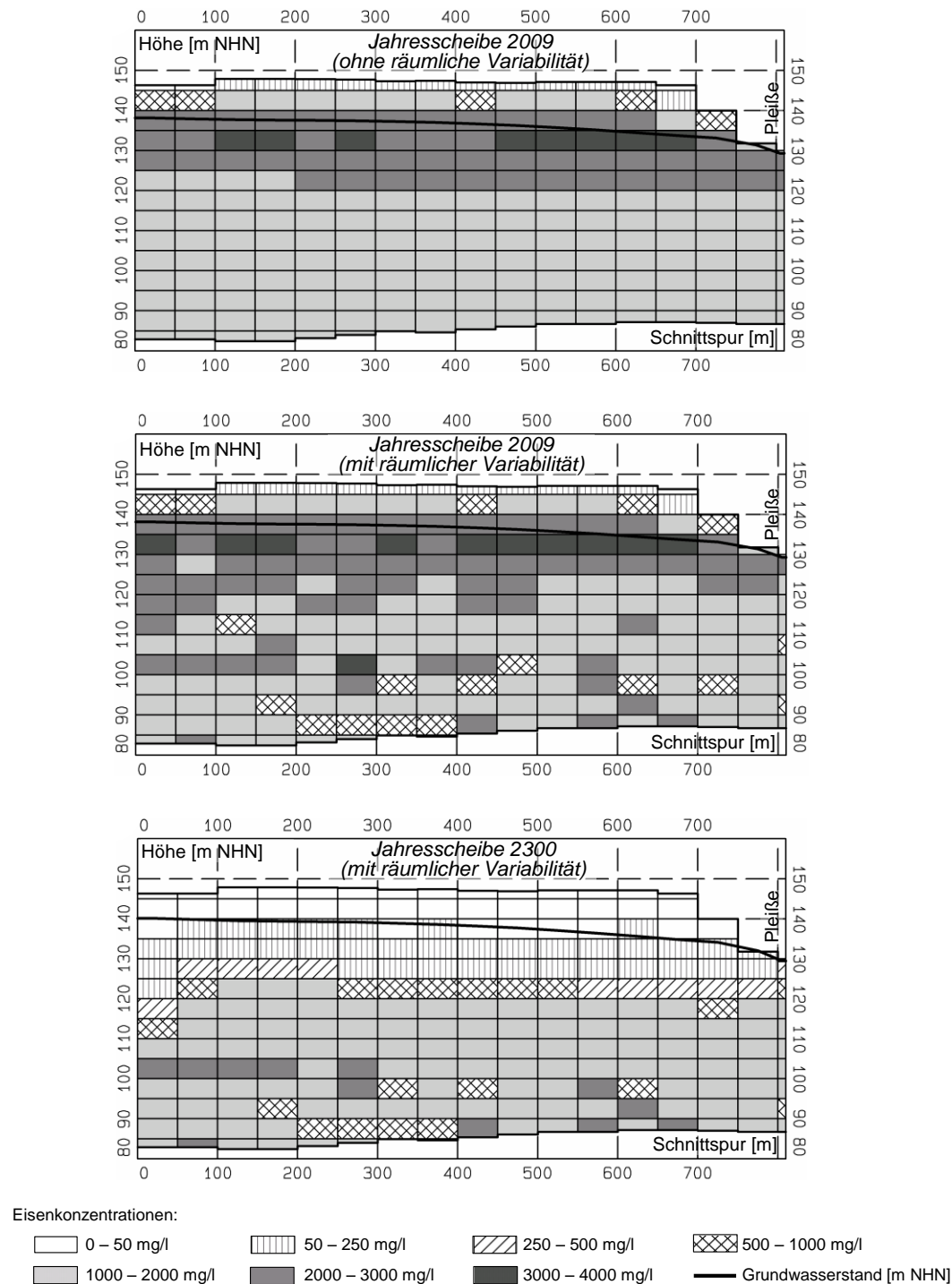


Abb. 5: Berechnete Eisenkonzentrationen und Grundwasserstände (Schnittspur in Abb.1) für das Jahr 2009 (mit und ohne räumliche Variabilität) und 2300 (mit räumlicher Variabilität)

4.3.2 Stoffausträge aus dem Kippenkörper

Die Grundwasser- und Stoffabströme aus dem Kippenkörper in Richtung Pleiße wurden nach Bilanzgebieten untergliedert durch ein gewichtetes Mittelungsverfahren aus den modellierten Abströmen der neun repräsentativen Schnitte berechnet.

Die Eisenausträge (Abb. 6), die sich gemäß den Modellrechnungen aus dem Kippenkörper in Richtung Pleiße ergeben, liegen bis 2100 bei etwa 1000 kg/d und sinken dann bis 2400 auf etwa 200 kg/d. Zunächst dominiert der Stoffaustrag des gelöst im Grundwasser vorhandenen Eisens. Langfristig (nach 2200) kommt jedoch der Lösung von reaktiven Mineralphasen eine größere Bedeutung zu. Sulfat weist ein ähnliches Austragsverhalten auf. Bis etwa 2100 liegt der Kippenabstrom bei ca. 3600 kg/d. Bis 2400 kommt es zu einer Reduzierung der Frachten auf etwa 2000 kg/d. Der weniger ausgeprägte Rückgang im Vergleich zu Eisen ist auf die langfristige Gipsrücklösung im Kippenkörper zurückzuführen, die über lange Zeiträume in Sulfatkonzentrationen im Grundwasser > 1500 mg/l resultiert. Die im Modell implementierte Variabilität der Grundwasserbeschaffenheit im Kippenkörper macht sich auf die in Richtung Pleiße abströmenden Stofffrachten insbesondere im Zeitraum zwischen 2000 und 2100 bemerkbar, in dem vorwiegend das gelöst im Kippengrundwasser vorhandene Eisen und Sulfat ausgetragen wird. Die Abweichung der berechneten Stofffrachten von der Standardvariante liegt dabei bei maximal etwa 9%.

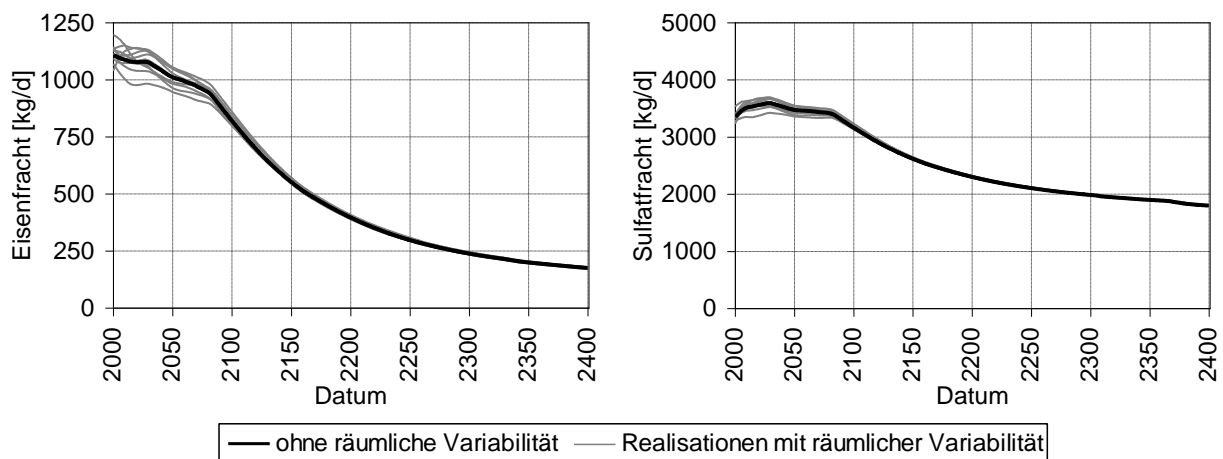


Abb. 6: Berechnete Eisen- und Sulfatausträge aus der Kippe Witznitz in Richtung Pleiße (Fließgewässersabschnitt zwischen Wyhrmündung und Trachenauer Wehr); ohne räumliche Variabilität sowie für 10 Realisationen mit räumlicher Variabilität durch Monte-Carlo-Simulationen

5 Ausblick

Durch das erarbeitete reaktive Stofftransportmodell ist ein Werkzeug gegeben, mit dessen Hilfe der langfristig zu erwartenden Stoffaustrag aus einer Braunkohlenbergbaukippe in räumlicher Differenzierung berechnet werden kann. Mit Hilfe des Modells kann durch Variantenbetrachtungen eine quantitative Bewertung konkreter Sanierungsstrategien zur Reduzierung der Stoffausträge aus der Kippe Witznitz erfolgen. Darüber hinaus ist die Herangehensweise der reaktiven Stofftransportmodellierung prinzipiell auf andere Untersuchungsgebiete übertragbar.

Literatur

- IBGW GMBH (2009-2010): Auswirkungen des Grundwasserwiederanstiegs und der daraus folgenden Exfiltration eisenbelasteter Grundwässer aus den Kippen des ehemaligen Tagebaus Witznitz in die Fließgewässer Pleiße und Wyhra (Teile 1 - 4). – unveröffentlichter Bericht, Leipzig.
- LENK, S. & WISOTZKY, F. (2007): Chemische Beschaffenheit und modellierte Genese von Grundwässern in Braunkohlenabraumkippe des Tagebaus Inden. – Grundwasser, 12: 301–313.

- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. – Denver, Colorado.
- SAMES, D. (2010): PCGEOFIM[®]-Anwenderdokumentation. – Leipzig.



Nutzung des gefluteten Grubengebäudes in Ehrenfriedersdorf als Retentionsraum und daraus resultierende Effekte auf die Grubenwasserhydraulik und geochemischen Bedingungen

Dipl.-Ing. Jörg Hartmann (Betriebsleiter)

Zinnerz Ehrenfriedersdorf GmbH Am Sauberg 1 09427 Ehrenfriedersdorf

Wirkungen der Einleitung von Oberflächenwässern können durch die gezielte Nutzung des Grubengebäudes als Retentionsraum kompensiert werden. Zur Regulierung des resultierenden Grubenwasserstroms werden Varianten der kontrollierten Steuerung vorgestellt. Es werden Möglichkeiten der Abflussregelung und Optionen der Grubenwasserhydraulik diskutiert. Mit der Nutzung des Retentionsraumes Grube können direkte Wirkungen für einen verbesserten Hochwasserschutz des abströmig gelegenen Stadtgebietes prognostiziert werden. Das Grubenwasser im Revier ist geprägt durch den geogenen Hintergrund von As, Cd und Eisenhydroxiden sowie einem „noch“ bestehenden oxydativen Milieu. Mit der Oberflächenwassereinleitung werden verbesserte Bedingungen im Hinblick auf die Schadstoffchemie geschaffen. Damit ist eine Stabilisierung des Grubenwassermilieus und reduzierte Nivellierung des Schadstoffoutputs zu erwarten.

Use of flooded underground openings in the Ehrenfriedersdorf mining region for the temporary storage of surface water and resulting effects on mine water hydraulics and mine water chemistry. Negative effects of heavy rainfalls can be compensated if underground openings are used as temporary storage (retention) rooms. Different possibilities of the regulation of the underground mine water flow are discussed. Options for mine water hydraulics are given. With the use of underground openings as storage-room, a better protection of the town of Ehrenfriedersdorf in case of heavy rainfall and floods will be given. The actual mine water has contents of arsenic, cadmium and iron hydroxide in a recently oxidizing environment. With the controlled inflow of surface water into the underground openings better conditions can be created. It is expected that the ground-water environment can be improved and consequently the contamination level of the out-flowing mine water can be reduced.

1 Grubenrevier Ehrenfriedersdorf

Ehrenfriedersdorf liegt im Zentralbereich des Erzgebirgskreises und kann auf eine lange Bergbaugeschichte (Abbildung 1) zurückblicken.

Mit der politischen Wende 1990 kam für den ansässigen Bergbaubetrieb Zinnerz Ehrenfriedersdorf GmbH die Einstellung der Gewinnungstätigkeit. Umfangreiche und schwierige Aufgaben und Entscheidungen waren im Rahmen der Verwahrung und Sanierung des Grubengebäudes sowie der über-tägigen Anlagen zu treffen und zu lösen. Auf der Grundlage des Abschlussbetriebsplanes wurden bis heute über 70 Sonderbetriebspläne erarbeitet und realisiert.



Abbildung 1 - Blick zum Sauberg in Ehrenfriedersdorf



Abbildung 2 - Spülhalde 2, Vordergrund Spülhalde 1

Im Zuge der untertägigen Verwahrung wurden 420.000 t Versatz eingebracht, 20 Überhauen und 5 Altschächte verwahrt sowie zwei Wasserdämme errichtet. Für den dauerhaften und freien Wasserabtrag, nach Flutung des Grubenraumes, musste der Tiefe Sauberge Stolln rekonstruiert und circa 1,4 km neu aufgefahen werden. 1994 begann die Flutung der Hauptreviere Sauberg, Ostfeld (E-Feld) und Westfeld (W-Feld). Am 09. August 1996 war die Flutung abgeschlossen und die Grubenreviere Sauberg, E-Feld und W-Feld sind bei einem abgeschätzten Volumen von ~ 2,5 Mio. m³ abgesoffen.

Bis 1995 wurden die wichtigsten untertägigen Arbeiten abgeschlossen. Anschließend galt es, die übertägigen Bergbauanlagen zurückzubauen und zu sanieren. Die Verwahrung und Sanierung der industriellen Absetzanlagen -Spülhalde 1 und 2- bilden dabei bis heute den Aufgabenschwerpunkt.

Kernpunkte der Verwahrungsaufgaben der Spülhalden bilden:

Minimierung der belasteten Sickerwässer des Haldenkomplexes,

1. Verhinderung der Wind-/Staubemissionen
2. Herstellung der dauerhaften Standsicherheit der Halden.

Mit den Maßnahmen zur Gefahrensicherung im Zuge der Verwahrung und Sanierung des Haldenkomplexes ist abschätzbar, dass die bisherige Funktion als „Wasserspeicher“ (Abbildung 2, durch die dichte Abdeckung) verschwinden wird. Heute stellt sich die Aufgabe, die Niederschlagswässer aus ca. 27,3 ha Haldenoberfläche und den Drainageschichten im Haldenaufbau (Abbildung 3) gezielt sicher und dauerhaft abzuleiten - und das unter effektiven wirtschaftlichen Bedingungen.



Abbildung 3 - Plateau Spülhalde 2, im Hintergrund Stadt Ehrenfriedersdorf

2 Grubenwasserregime

Das Zinnerzrevier in Ehrenfriedersdorf umfasst sieben bebaute Grubenfelder (Abbildung 4).



Abbildung 4 - Übersicht Grubenfelder

Die da sind: Sauberg, E-Feld, W-Feld, Nordwestfeld (NW-Feld), Röhrenbohrer, Greifenstein-Süd (GS) und Vierung.

Das Revier Vierung wurde 1977 mittels Wasserdamm auf der 3. Sohle hydraulisch von den anderen Revieren getrennt und entwässert über den Groß Vierung Stolln im Seifental, südöstlich der Ortslage Ehrenfriedersdorf. Die Wässer aus dem Revier Vierung fließen direkt aus dem Flutungsniveau ungespannt ab. Die Grubenwasserneubildung entsteht direkt durch versickernde Niederschläge im Oberflächeneinzugsgebiet. Langjährige Prüfungen der austretenden Stollnwässer zeigen dabei keine signifikanten Belastungen mit Schadstoffen, obwohl, seit den siebziger Jahren, belastete Haldensickerwässer aus dem nordöstlichen Haldenabschnitt der Spülhalde 2 dem Grubenrevier zu fließen. Der Mittelwert As_{Ges} der Stollnwässer liegt bei 97 $\mu g/l$ (Tabelle 1) bei einen Wasserdargebot von $\varnothing 31,24 m^3/h$.

Tabelle 1 - Großvierung Stolln, Grubenwasseranalytik

Mess-stelle		Q	pH	Lf	Eh	As	As _{Ges}	Cd	Cd _{Ges}	Fe	Fe _{Ges}	Ni	Ni _{Ges}	Zn	Zn _{Ges}	F	F _{Ges}
		[l/s]		[$\mu S/cm$]	[mV]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[$\mu g/l$]	[mg/l]	[mg/l]
Mund-loch	MW	8,677	6,49	353	390	88	97		2		122		25	309	209	3,30	3,14
	n	811	278	277	246	15	264		50		77		32	1	71	20	58
Groß-vierun-ger	Max	138,88 9	8,23	502	570	270	990		15		420		200	309	1.900	4,30	8,47
	Min	0,931	5,59	4	10	4	26		1		20		10	309	70	2,25	2,15
	s	12,312	0,20	45	52	73	67		3		68		32		214	0,57	0,80

Im Zuge der untertägigen Verwahrung wurden die Reviere NW-Feld, Röhrenbohrer und GS ebenfalls durch Wasserdämme auf der 2. (1991) und 5. Sohle (1993) des Grubengebäudes vom Zentralteil hyd-

raulisch entkoppelt. Die hydraulische Entlastung der Grubenfelder wird über den Greifensteinstolln im Greifenbachtal gewährleistet.

Er befindet sich zwischen den Ortslagen Geyer und Ehrenfriedersdorf. Das Absaufen dieser Grubenfelder erfolgte von Juli 1993 bis März 1995 und verfügt über ein geschätztes Wasserreservoir von ca. 770.000 m³.

Tabelle 2 - Greifenstein Stolln, Grubenwasseranalytik

Mess- stelle		Q	pH	Lf	Eh	As	As _{Ges}	Cd	Cd _{Ges}	Fe	Fe _{Ges}	Ni	Ni _{Ges}	Zn	Zn _{Ges}	F	F _{Ges}
		[l/s]		[µS/cm]	[mV]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Mun- dloch	MW	11,416	6,66	155		14	28		4		199		34		374	1,41	
	n	16	20	20		3	14		2		12		7		14	19	
Greifen- stein- stolln	Max	50,000	8,96	320		28	60		7		380		50		500	1,80	
	Min	1,100	5,40	100		4	12		1		100		20		70	1,15	
	s	11,590	1,03	42		12	15		4		85		10		106	0,18	

Die Wässer aus den abgekoppelten Revieren NW-Feld, Röhrenbohrer und GS fließen über den Röhrgraben (technisches Denkmal) nach Ehrenfriedersdorf und werden heute zur Speisung des Freibades in Ehrenfriedersdorf sowie als Brauchwasser am Standort Sauberg genutzt. Der Wasserüberschuss fließt in die Vorflut Wilisch kontinuierlich ab. Über den Greifensteinstolln entwässern die Reviere im Durchschnitt 41,1 m³/h bei einem Ø-As_{Ges.} von 28 µg/l (Tabelle 2).

Beide Stolln tragen Wässer ab, welche bezogen auf Arsen den Wert 0,1 mg/l As_{Ges.} unterschreiten. Im Vergleich mit der Vorflut (Tabelle 5) entspricht dies dem natürlichen Hintergrund der Wilisch vor der Ortslage Ehrenfriedersdorf in Fließrichtung.

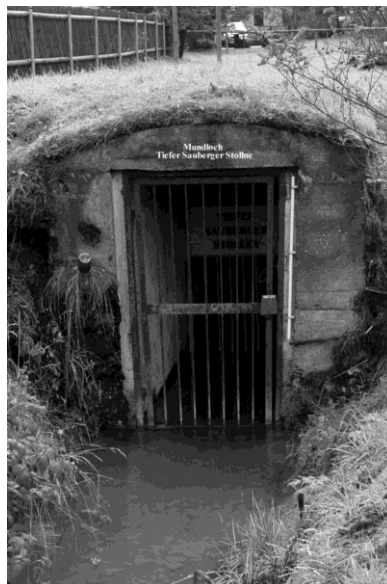


Abbildung 5 - Mundloch Tiefer Sauberg Stolln

Der Grubenwasserabtrag im Zentralbereich wird über den Tiefen Sauberg Stolln (Abbildung 5) realisiert. Ein altes Gesenk auf dem Rothirschner Stehenden verbindet das Stollnsohlenniveau mit der 3. Sohle. Hier steigen die Grubenwässer auf und laufen im freien Gefälle zum Mundloch. Im Jahresmittel werden am Gesenk circa 84,06 m³/h (Tabelle 4) gespannt abgetragen. Diese Wassermenge erhöht sich fast um den Faktor 2,5 bis zum Austritt am Mundloch, da der Stolln gleichzeitig als Wasserlöser für die östlichen Hanglagen im Verlaufe der Ortslage nach Norden (Richtung Chemnitz) fungiert.

Die im Stollnverlauf zusetzenden Wässer sind stark beeinflusst von anthropogenen Sedimenten „alter“ Hüttenstandorte im östlichen Stadtgebiet.

Der grundsätzliche Wasserabtrag aus den Revieren Sauberg, E-Feld und W-Feld erfolgt im gespannten Zustand. Diese Tatsache wurde bei der Entscheidung zum Stollnansatzpunkt der Neuauffahrung nur bedingt Beachtung beigemessen. Wirtschaftliche und zeitliche Abwägungskriterien standen zum damaligen Zeitpunkt vermutlich im Vordergrund. Heute wissen wir, dass dies nicht günstig, ja vielleicht sogar perspektivisch negativ auf die Schadstofffrachten aus dem Grubengebäude wirken kann und wird.

Tabelle 3 - Mdl. Tiefer Sauberg Stolln, Stollnwasseranalytik

Mess- stelle		Q	pH	Lf	Eh	As	As _{Ges}	Cd	Cd _{Ges}	Fe	Fe _{Ges}	Ni	Ni _{Ges}	Zn	Zn _{Ges}	F	F _{Ges}
		[l/s]		[μS/cm]	[mV]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[μg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Mund- loch	MW	57,54 2	6,6 0	490	405	336	449		4		966		90		1249	4,78	4,74
	n	1008	289	290	235	127	285		65		93		85		98	41	61
Tiefer	Max	277,7 78	8,2 4	970	590	601	5.820		28		43.80 0		650		4.000	9,60	6,23
Sau- berger	Min	5,000	5,8 0	63	18	23	4		0		20		24		90	0,68	3,50
Stolln	s	39,80 4	0,2 2	77	53	90	357		4		4.496		101		715	2,41	0,52

Signifikant sind die Gehalte für Arsen, Cadmium und Zink in Bezug auf die Schwellwerte, geltend für Grundwasserkörper in Sachsen. Wenn hierzu noch die Größe des mittleren Abtrages am Mundloch von 207,15 m³/h (Tabelle 3) herangezogen wird, ergibt sich eine Arsenfracht von ~ 807,5 kg/a in die Vorflut, Wilisch.

Die Grubenfelder werden direkt durch die Niederschlagsintensität und -quantität beeinflusst. Die Grundwasserneubildung = Grubenwasserneubildung entsteht vorrangig, zu über 90 %, durch Niederschläge. In den drei Revieren gibt es nur unbedeutende Tiefenwasserspender über Kluftsysteme.



Abbildung 6 - Messwehr am Gesenk 2. Sohle

Damit erfolgt die gesamte hydraulische Entlastung im Grubengebäude über die 3. Sohle (Abbildung 6, Abbildung 7). Die Wässer werden somit gezwungen, Tiefenbereiche zu durchströmen. Eine Konvektion von Grubenwässern aus tieferen Sohlenniveaus ist faktisch dadurch ständig vorhanden.

Dieser Fakt widerspiegelt sich auch in den langjährigen Monitoringergebnissen.

Tabelle 4 - Gesenk 2. Sohle, Grubenwasseranalytik

Mess- stelle		Q	pH	Lf	Eh	As	As _{Ges}	Cd	Cd _{Ges}	Fe	Fe _{Ges}	Ni	Ni _{Ges}	Zn	Zn _{Ges}	F	F _{Ges}
		[l/s]		[µS/cm]	[mV]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Gesenk 2.Sohle	MW	23,35 1	6,3 7	661	384	98	350		7		1.303		146		2.754	11,81	8,99
	n	1543	278	279	236	124	278		65		92		84		92	31	60
	Max	70,79 2	7,0 0	1.287	540	610	700		29		3.360		460		8.200	23,00	10,90
	Min	3,000	6,0 0	7	309	1	57		1		30		73		670	8,50	2,98
	s	12,69 7	0,1 3	104	45	115	92		4		493		76		1335	3,22	1,12

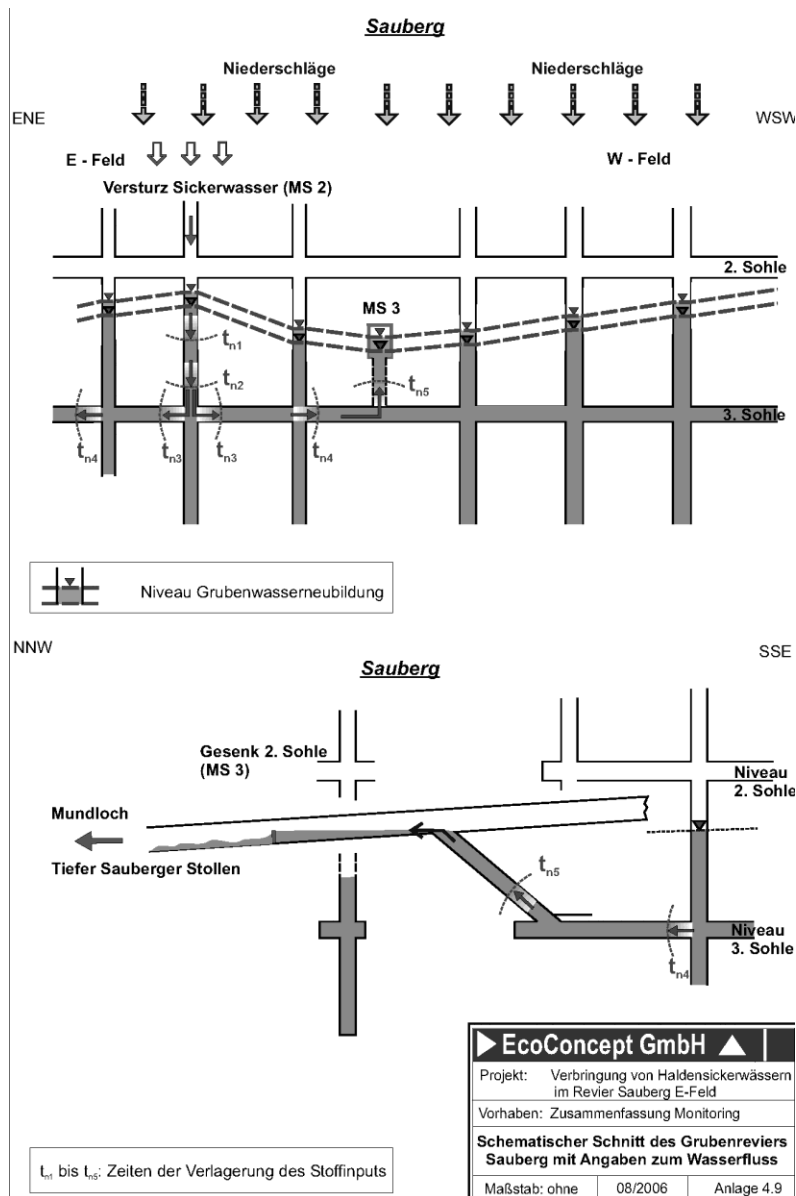


Abbildung 7 - Schematischer Schnitt, Monitoringbericht 2006

3 Retentionsraum – Grubengebäude

Wie bereits ausgeführt erfordert die schadlose Ableitung der Oberflächenwässer aus dem Spülhaldenkomplex eine neue Lösung. Drei Varianten wurden nach der Methodik –Altlastensanierung– untersucht:

- Ableitung über eine Kanalstrecke bis zur Vorflut -Wilisch- in der Ortslage,
- Errichtung eines Regenrückhaltebeckens (RRB),
- Ableitung in das Grubengebäude als Retentionsraum.

Diese Möglichkeiten wurden nach genehmigungsrechtlichen, wirtschaftlichen und örtlichen Kriterien bewertet.

Als effektivste Lösung für den Standort zum einem aber auch als Hochwasserschutz für die Stadt Ehrenfriedersdorf zum anderen, wird der Grubenraum als Retentionsraum favorisiert. Dieser Lösungsvorschlag wird nicht zuletzt auch durch die wirtschaftliche Bewertung als günstigste Variante herausgestellt.

Dieses Vorhaben stellt ein Novum im Genehmigungsprozess dar. Verschiedenste Aspekte der Grubenwasserhydraulik, Geochemie und Bergschadensproblematik sind zu beachten und einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Es gilt die Blackbox „Retentionsraum Grube“ mit Licht zu erhellen! Hier sind alle Verfahrensbeteiligten aufgefordert mitzuwirken. Es gilt machbar nachzuweisen:

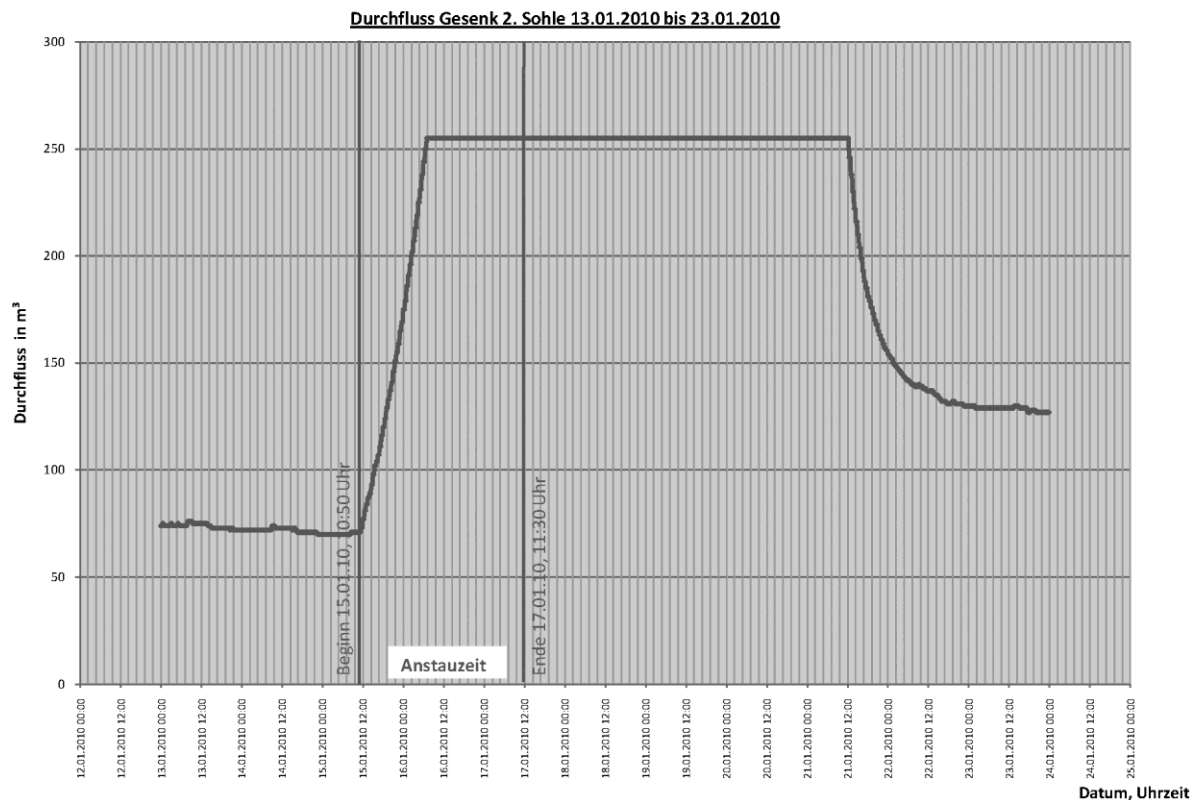
- Retentionsraumgröße,
- Definierung des Abflussregimes,
- Abschätzung der qualitativen Grubenwasserentwicklung,
- Beurteilung der Grubenbaustandsicherheit,
- Bewertung von Extremsituationen.

Es sind lösbare Aufgabenstellungen – sicherlich nicht sofort voll umfänglich zu klären, aber mit fortschreitendem Erkenntniszuwachs präzisiert, verdichtet und schrittweise umsetzbar.

Erste Versuche zur Retentionsraumbestimmung (Abbildung 8) haben gezeigt, dass ein Anstau der Grubenwässer am Gesenk 2. Sohle grundsätzlich unproblematisch ist und wahrscheinlich eine Endstauhöhe von 2,0 – 2,5 m ausreichend sein wird, um das äquivalente Volumen eines Regenrückhaltebeckens (RRB) von 22.500 m³ zu erreichen. Weiterhin wurde festgestellt, dass diese Versuche gekoppelt mit chemischen Untersuchungen der Grubenwässer erfolgen müssen.



Abbildung 8 - Retentionsmessung am Gesenk 2. Sohle

Diagramm 1 - Retentionsmessung

Das Diagramm 1 zeigt den Graph des Anstauversuches am Gesenk 2. Sohle. Das Ergebnis zeigt, dass bei einem Ø-Wasserabtrag von 100,5 m³/h und Endstauhöhe von 30 cm (Zeitraum=48 h) insgesamt ein Stauvolumen von 4.824 m³ erreicht wurde. Also ergibt sich je 1 cm Stauhöhe ein Volumen von ~ 161 m³. Für den Bedarfsraum von 22.500 m³ (analog RRB) ergibt das eine Stauhöhe von mindestens 140 cm. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich mit zunehmender Stauhöhe das Volumen verringert. Dies begründet sich darin, dass das Stauniveau sich in die Bergfesten der Magazinabbau anhebt und somit verringern wird. Es ist nach derzeitiger Einschätzung vorsorglich eine minimale Endstauhöhe von 2 m anzusetzen.

Wasseranalytische Untersuchungen in diesem Zusammenhang belegen, dass durch den gespannten Wasserabtrag über die 3. Sohle sich die Gehalte insbesondere bei Arsen dramatisch erhöhen. Folgende quantitativen Veränderungen sind nachweisbar:

Mittelwert am Gesenk 2. Sohle $As_{Ges.} = 350 \mu\text{g/l}$ $As_{gelöst} = 98 \mu\text{g/l}$

Messwert bei Retentionsversuch am Gesenk 2. Sohle $As_{Ges.} = 564 \mu\text{g/l}$ $As_{gelöst} = 36 \mu\text{g/l}$

Die hydraulische Wirkung bedingt eine Zunahme der Tiefenwässer aus den Bereichen der 5. und 6. Sohle.

Ein definiertes Abflussregime ist im Zuge der weiteren Bearbeitungsschritte zu erstellen. Es ist einzuhalten, um den Betrieb des Besucherbergwerkes sicher zu gestalten, die Abtragsquoten über das Mundloch möglichen Hochwasserszenarien anzupassen und natürlich die Grubenbaustandsicherheit immer zu gewährleisten.

Eine zusätzliche Oberflächenwassereinleitung würde mit Sicherheit die oxydativen Bedingungen des Grubenwassermilieus stabilisieren und integriert in Maßnahmen der Anpassung der Grubenwasserhydraulik mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer vermehrten Schadstoffrückhaltung im Grubenraum beitragen.

Die Oberflächenwässer sollen in einem Gebiet mit intensivem Bergbautätigkeiten von unseren Altvordern -Strossenbaue- mit darunter liegenden Magazinabbau in direkter Nachbarschaft zum Teilsoh-

lenkammerabbau 5000 E eingeleitet werden. Da die Grube bis circa 4 m unter dem Niveau 2. Sohle abgesoffen ist, kann man nur bedingt den Grubenbereich befahren. Es wird regelmäßig der Bruchrand des TSKA 5000 E im Niveau 2. Sohle kontrolliert.

Die Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen hier diesen Bereich im Jahr 2003 und aktuell 2010. Es ist eindeutig erkennbar, dass keine Veränderungen festzustellen sind. Lokale Tagesbrüche in den vergangenen Jahren im Bruchfeld übermäßig sind ursächlich auf Brechen von Kappen in Strossenbauen, Versatzverdichtungen und/oder einfach begrenzte lokale Instabilitäten der Stöße und Schweben zurückzuführen. Dadurch wird aber in keinem Fall die Wasserwegsamkeit beeinträchtigt. Auf Grund der flächenhaften Ausdehnung der Abbaue im Streichen (165 m) und der Teufe (115 m) ist immer die Ableitung der Wässer bis zum Grubenwasserniveau vorhanden.



Abbildung 9 - Bruchraum 5000 E im Jahr 2003



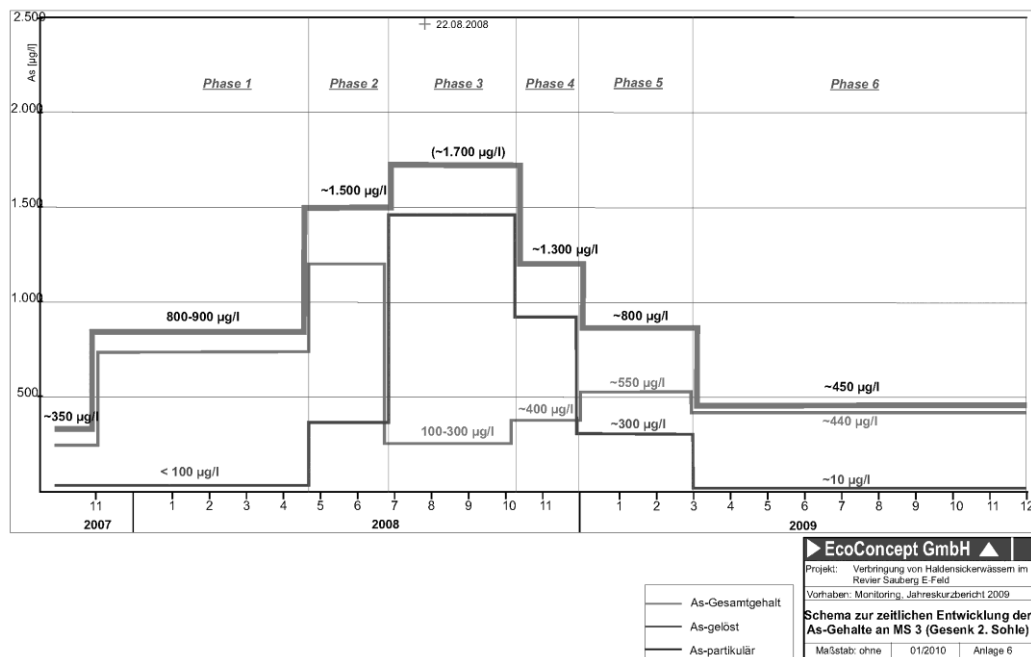
Abbildung 10 - Bruchraum 5000 E im Jahr 2010

Es gab aber in den Jahren 2007 – 2009 ein anderes Problem - was durch Bruchvorgänge in einem weiteren Teilsohlenkammerabbaugebiet ausgelöst wurde. In dem söhlig ca. 450 m südöstlich entfernten intensiven Abbaugebiet des Sauberger Reviers kam es mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Verdichtungssetzungen verbunden mit Nachbrüchen. Diese haben zu großen Grubenwasserverdrängungen in den Teufenlagen der 5. und 6. Sohle geführt. Dadurch sind -bildlich gesprochen- größere Grubenwassermengen angeschoben worden. Es kam zum Aufsteigen von Tiefenwässern, sicher auch begünstigt durch den gespannten Wasserabtrag über die 3. Sohle hin zum Gesenk bis zum Übertritt der Grubenwässer in den Stolln.

Die As-Entwicklung der Grubenwässer am Gesenk 2. Sohle (Diagramm 2) wird vom November 2007 an durch einen „starken“ Anstieg der As-Gehalte charakterisiert, der den langzeitlichen As-Mittelwert weit übersteigt. In mehreren Entwicklungsphasen, Diagramm 1 mit charakteristischen Merkmalen der As-Zusammensetzung, wird im Zeitraum Juni bis Oktober 2008 eine Phase der „Höchstgehalte“ auf einem Gehaltsniveau um 1.700 µg/l erreicht (**Phase 3**).

Mit dieser Entwicklung ist eine signifikante Abnahme der Gehalte von Ni, Cd und Zn und eine Zunahme von Fe (Fe^{II}) und Mn im Grubenwasser am Gesenk verbunden.

Nach dem im Zeitraum November / Dezember 2008 (**Phase 4**) erstmals wieder sinkende As-Gehalte auf einem Konzentrationsniveau um 1.300 µg/l registriert worden sind, setzt sich die Entwicklung im I. Quartal 2009 fort (**Phase 5**). Der Gehaltsrückgang wird in erster Linie durch As (gelöst) hervorgerufen; der partikuläre Anteil steigt wieder auf 500 bis 600 µg/l an. Parallel mit dieser Entwicklung wurden wieder abnehmende Fe-/ Fe^{II} - und Mn-Gehalte registriert.

Diagramm 2 - Grubenwasserentwicklung Gesenk 2. Sohle, Arsen, 2007-2009

Ab April 2009 sinken die As-Gesamtgehalte weiter auf ein Niveau um 450 µg/l (Phase 6). In dieser Phase tritt das gelöste As im abfließenden Grubenwasser praktisch nicht mehr auf. Damit wird 2009 im Grubenwasser offensichtlich eine etwa 1,5 Jahre andauernde Entwicklung abgeschlossen; im Hinblick auf As und weitere Schadstoffe herrschen wieder Bedingungen, wie sie etwa vor dem Herbst 2007 wirksam waren.

Dieses Ereignis zeigt eindeutig, dass es sich hier nicht um eine Milieuänderung -vom oxydativen zum reduktiven Grubenwasserchemismus- handelte, sondern strömungsbedingte Vorgänge stattgefunden haben. Es sind also zur Entscheidungsfindung grundsätzlich Untersuchungen zu möglichen noch zu erwartenden quantitativen Versatzverdichtungen durchzuführen.

Für Aussagen der Grubenbaustandsicherheit sind weiterhin solche Grubenbereiche mit intensiver Abbaudichte und eingeschränktem bzw. technologisch bedingten geringem Versatzeinbau zu betrachten.

4 Grubenwasserhydraulik und -chemie

Bereits eingangs vorgestellt, besteht im Grubengebäude Ehrenfriedersdorf eine gezwungen - gespannte- Grubenwasserhydraulik.

Die natürliche Entlastung erfolgt über das Gesenk im Tiefen Sauberger Stolln aus den aufsteigenden Wässern von dem tieferen Niveau der 3. Sohle. Die Grubenwasser-Grundwasserneubildung entsteht primär durch Niederschläge, welche über Bruchflächen (tagesnahe Abbaue), Klüfte und das Deckgebirge den Grubenbauen zufließt. Es ist nicht auszuschließen, dass durch Temperatur- und Dichtegradienten eine Vermischung mit tieferen Grubenwasserzonen stattfindet. Verschiedenste Untersuchungen, auch an der TU Bergakademie Freiberg, belegen, dass Partikel $\leq 20 \mu\text{m}$ –auch in fast stehenden Wässern- in Schwebe bleiben. Diese Partikel sind aber in der Regel chemische Verbindungen, die durch den umgebenden Gebirgskörper geprägt sind.

Das Grubenwasser im Revier ist durch den geogenen Hintergrund von Arsen, Cadmium und Eisenhydroxiden sowie einem „noch“ bestehenden oxydativen Milieu charakterisiert. Die vorhandenen hydrodynamischen Bedingungen (Abbildung 11) begünstigen somit einen laufenden Schadstoffaustrag über den Grubenwasserabtrag in die Vorflut, Wilisch.

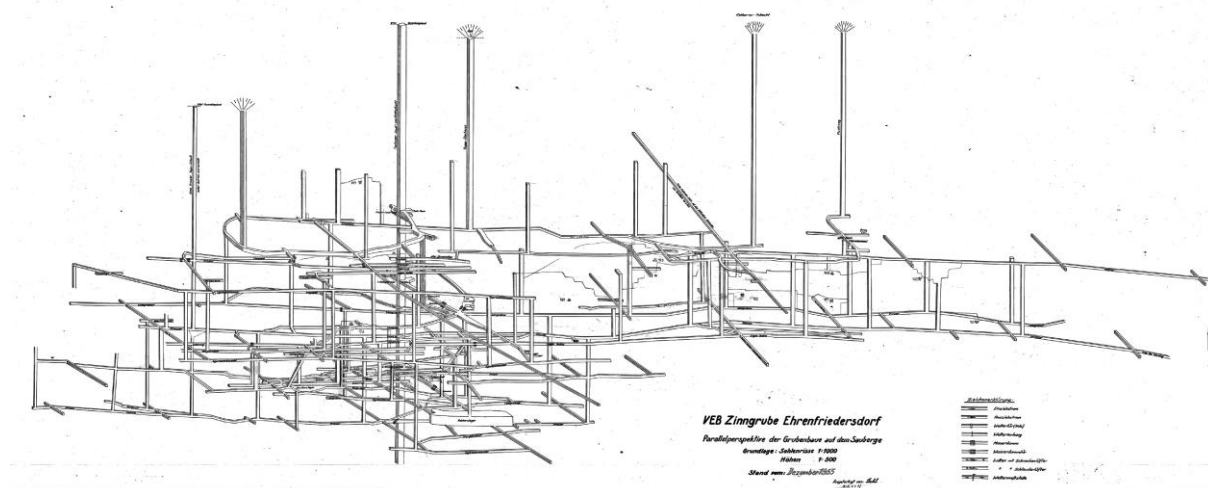


Abbildung 11 - Raumbild Revier Sauberg

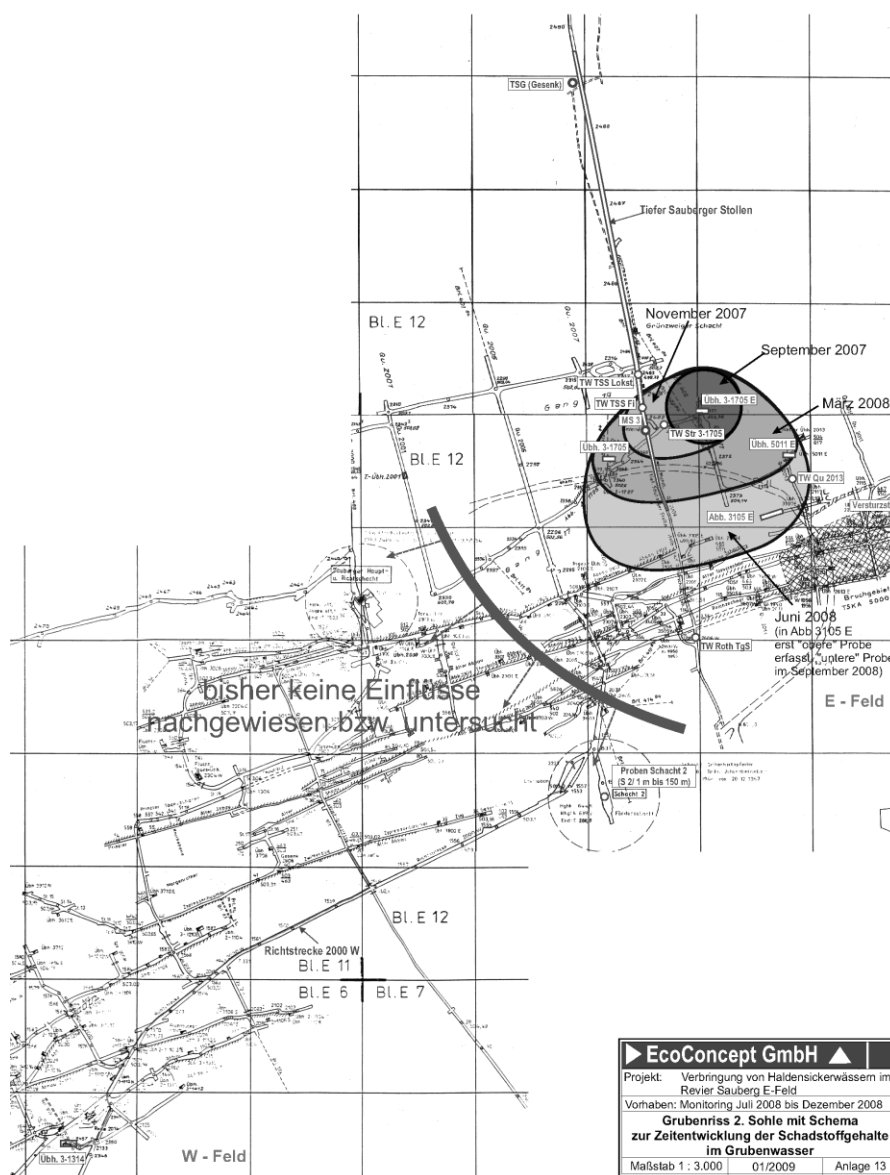


Abbildung 12 - Rissauschnitt 2. Sohle mit zeitlichen „Arsenfahren“

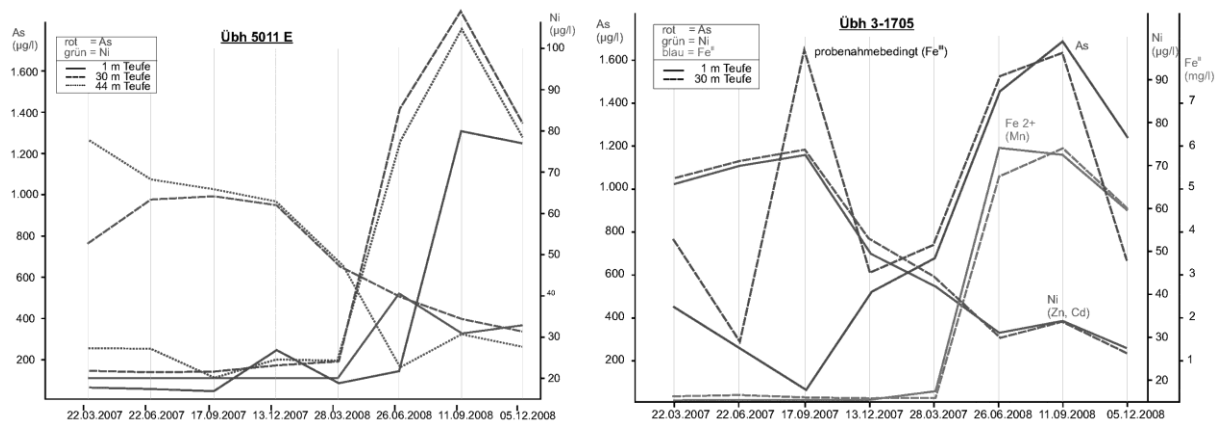
Im Verlaufe des mehrjährigen Monitoring zum Sickerwasserversturz -verbunden mit den Grubenwasseruntersuchungen- konnten keine Hinweise auf eine Wasserschichtung bestimmt werden. Es ist daher nicht hypothetisch zu sagen, dass durch die bestehende gespannte Grubenwasserhydraulik sich eine solche Schichtung gar nicht ausbilden kann.

Die Veränderungen im Chemismus der Grubenwässer 2007 – 2009, hervorgerufen durch die Bruchvorgänge über den TSKA 6014 bis hin zum TSKA 5010 E, belegen nachhaltig, dass die bestehenden hydrodynamischen Bedingungen ursächlich für den Schadstoffoutput bestimmend mit verantwortlich sind. In Abbildung 12 ist dargestellt, wie sich die „Fahne“ der Arsenkonzentrationen im Grubenwasser ausgebreitet hat.

Aufsteigende Tiefenwässer der 6. – 3. Sohle konnten nur über das Entlastungsgesenk im Stolln aufsteigen und haben in zeitlicher Abhängigkeit zunehmend die darum befindlichen Grubenbaue durchströmt. In den graphischen Darstellungen der Zeitreihenentwicklung (Diagramm 3) sind dabei deutlich die Gehaltsänderungen nachweisbar.

Markant in Abbildung 12 ist, dass am Messpunkt Abb. 3105 E erst sehr spät die Veränderungen nachgewiesen wurden. Dieser Messpunkt liegt räumlich am nächsten zum Einleitpunkt Sauberg E-Feld. Es kann abgeleitet werden, dass der Einfluss der stetigen Wassereinleitung (O_2 -gesättigt) sehr positiv wirkt. Jede kontinuierliche Sauerstoff gesättigte Wassereinleitung in den Flutungsraum und somit in das Grubenwasser verbessert die oxydativen Bedingungen und begünstigt die Bildung von Eisenhydroxid. Dies wiederum verbessert die qualitativen Bedingungen im Grubenwasser, durch Bindung von Arsen. Es ist eine verstärkte Ausfällung zu prognostizieren, was letztendlich eine Schadstoffrückhaltung durch Sedimentation in den Grubenräumen und verbessernde Wasserqualitäten der Vorflut bedingen.

Diagramm 3 - Zeitreihenentwicklung Schadstoffgehalte im Grubenwasser 2007 – 2008



Eine Verbesserung der Grubenwasserqualitäten (Tabelle 3 bis Tabelle 5) ist zwingend notwendig.

Tabelle 5 - Wasseranalytik Vorflut, Wilisch

Mess- stelle		Q	pH	Lf	Eh	As	As _{Ges}	Cd	Cd _{Ges}	Fe	Fe _{Ges}	Ni	Ni _{Ges}	Zn	Zn _{Ges}	F	F _{Ges}
		[l/s]		[µS/cm]	[mV]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Wilisch, Ortsaus- gang Ehren- frieders- dorf	MW		7,39	416			215				420		50		890	3,20	
	n		8	8			12				1		1		1	1	
	Max		8,16	600			641				420		50		890	3,20	
	Min		6,80	334			106				420		50		890	3,20	
	s		0,53	85			142										
Wilisch, oberh. Einleit. Tiefer Saub. Stolln	MW	15,000	7,23	374		35	166		1	30	247	7	8	101	417	2,20	
	n	1	9	9		1	10		1	1	2	1	1	1	3	2	
	Max	15,000	7,98	490		35	550		1	30	263	7	8	101	1040	3,60	
	Min	15,000	6,51	295		35	53		1	30	230	7	8	101	90	0,80	
	s		0,51	67			155				23				540	1,98	
Wilisch, Ehren- frieders- dorf, Mönchs- bad	MW		7,32	153		26	21							80			
	n		13	7		5	7							1			
	Max		8,20	204		45	40							80			
	Min		6,60	118		7	10							80			
	s		0,52	34		16	11										

Der Vergleich der qualitativen Eigenschaften der Vorflut (Tabelle 5) und Grubenwässer (Tabelle 4) zeigt allein bei As_{Ges.} einen Anstieg um das 2,1-fach zum Mittelwert, was sich letztendlich im Anstieg der Gehalte nach Eintritt der Wässer aus dem Tiefen Sauberger Stolln am Ortsausgang von Ehrenfriedersdorf (Tabelle 5) widerspiegelt.

Das bestehende System des Grubenwasserabtrages im gespannten Zustand ist auf den Prüfstand zu stellen.

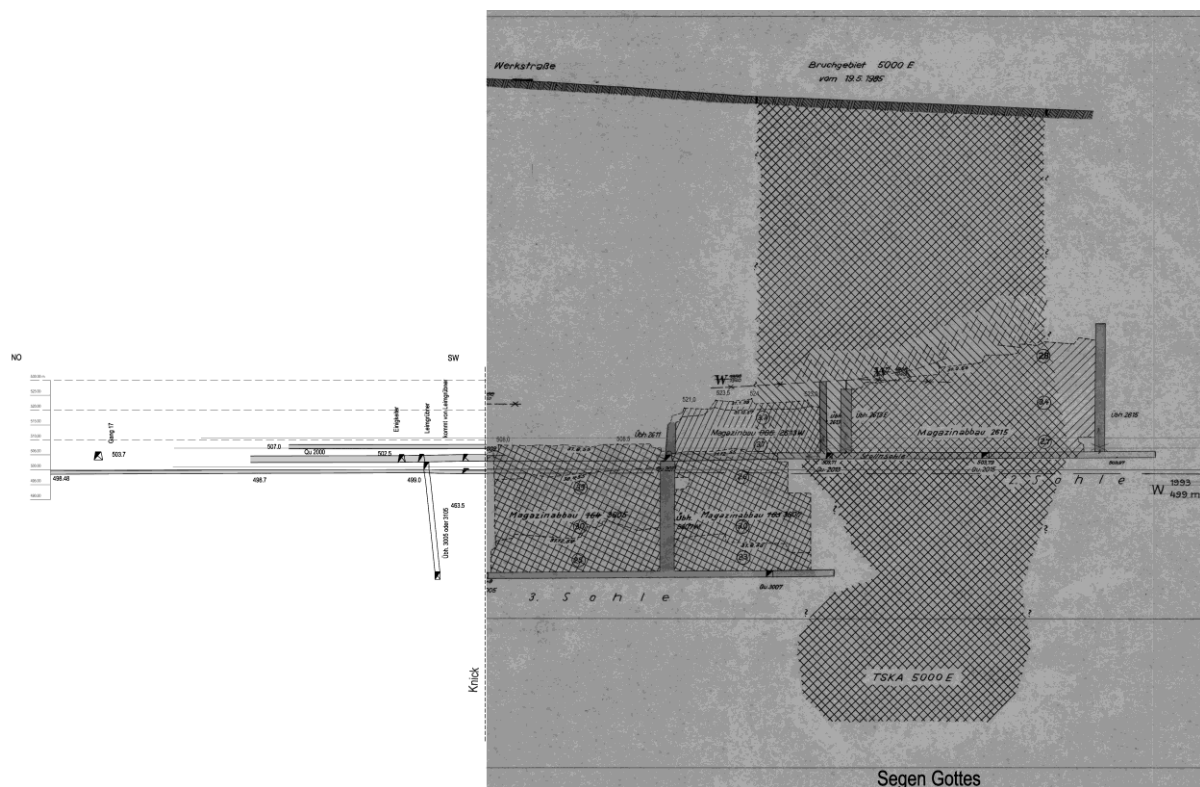


Abbildung 13 - Saigerrißausschnitt „SegenGottes“ mit Schnittpur zum Tiefen Sauberger Stolln

Fachübergreifend stellt sich folgende Frage:

Kann das Grubengebäude entspannt im Flutungsniveau entlastet werden? **Ja!**

Es bestehen 2 Optionen:

- A) Stollnverlängerung vom Ansatzpunkt Gesenk aus bis zum nächst gelegenen Magazinabbau und Verwahrung des Gesenkes zur 3. Sohle hin.
- B) Grubenwasserabtrag mittels Pumpeneinrichtung im nächst möglichen Magazinabbau und Verwahrung des Gesenkes hin zur 3. Sohle.

In jedem Fall wäre damit gewährleistet, dass die sich ständig neubildenden Grubenwässer -ohne Strömungszwang über die 3. Sohle- abfließen können.

Jede dieser beiden Optionen ist mit Investitionen verbunden. Darüber hinaus entstehen bei Variante B für immer Betriebskosten. Solch eine Entscheidung herbeizuführen, erfordert eine tiefgründige Prüfung und Abwägung in allen Richtungen.

Es stellt sich auch die Frage der Notwendigkeit! Vor dem Hintergrund der bestehenden gesetzlichen Regelwerke und nicht zu letzt der europäischen Wasserrahmenrichtlinie sind aber alle technischen Möglichkeiten und wirtschaftlich sinnvollen Maßnahmen der Schadstoffreduzierung für Fließgewässer zu prüfen. Es ist bekannt, dass ohne jegliche Veränderung der bestehenden Hydraulikbedingungen und bei Reduzierung des Sauerstoffeintrages im Grubenwasser eine Milieuänderung hin zu reduktiven Grubenwasserbedingungen eintreten wird. Der Schadstoffoutput wird steigen. Eine spätere Prozessumkehrung ist dann nach heutigem Erkenntnisstand so gut wie unmöglich. Also besteht die Gefahr, dass alle austretenden Grubenwässer aus dem Revier ab einem gewissen Zeitpunkt aufzubereiten sind.

Es wäre somit mehr als ratsam heute abzuwägen, ob nicht doch mit überschaubarem Aufwand dem entgegengewirkt werden kann.



Abbildung 14 - Luftaufnahme Sauberg

Die Oberflächenwassereinleitung aus dem Haldenkomplex stellt einen Pfeiler der Sanierungsmaßnahmen ohne zusätzliche Kosten dar. Ja, allein die Einsparung des Regenrückhaltebeckens würde dem Freistaat Sachsen eine Kostenersparung in Höhe von über 2,1 Mio. € erbringen.

Für eine Entscheidung zur ungespannten Wasserlösung im Grubengebäude sind vorlaufende Untersuchungen erforderlich. Aber auch hier zeigt sich bei einer überschlägigen Kostenabschätzung, dass z.B. eine Neuauffahrung keinesfalls die investiven Kosten einer möglichen Wasseraufbereitung erreichen würde, zu dem entstehen keine Betriebskosten.

Was die perspektivische Entwicklung der Grubenwasserchemie betrifft, kann derzeit nur auf die Ergebnisse und Aussagen der bisherigen Untersuchungen verwiesen werden. Übereinstimmend werden von allen Bewertern eine Stabilisierung des Grubenwassermilieus und reduzierte Nivellierung des Schadstoffoutputs eingeschätzt.

Den Vortrag möchte ich mit der Erwartung schließen, dass es unter heutigen gesetzlichen Rahmenbedingungen möglich sein sollte, alternative Wege bei der Schadstoffreduzierung von Grubenwässern zu gehen. Abschließend bedanke ich mich für die vielfältigen Unterstützungen seitens der EcoConcept GmbH Chemnitz, Prof. W. Schmidt, beak Consultants GmbH Freiberg, Dr. Th. Hertwig, der TU Bergakademie Freiberg sowie Herrn Prof. W. Klemm.

Glück Auf!



Geothermische Grubenwassernutzung für den Standort Reiche Zeche in Freiberg

Christian Konrad¹, Klaus Grund², Diana Burghardt³, Timo Manke⁴, Heiko Kluge⁴, Andre Beckert⁵, Stephan Bachmann¹

G.U.B. Ingenieur AG, Büro Freiberg, Halsbrücker Straße 34, 09599 Freiberg, konrad@gub-ing.de¹, Lehr- und Forschungsbergwerk „Reiche Zeche“ und „Alte Elisabeth“, Fuchsmühlenweg 9, 09599 Freiberg², Institut für Grundwasserwirtschaft der Technischen Universität Dresden, 01062 Dresden³, Staatsbetrieb Sächsisches Immobilien und Baumanagement, NL Chemnitz, Brückenstraße 12, 09111 Chemnitz⁴, Bauconcept Ingenieure + Architekten; Cottaer Str. 2, 01159 Dresden⁵

Für die Liegenschaft der Reichen Zeche ist künftig eine Nutzung des geothermischen Potentials des abfließenden Grubenwassers vorgesehen. Im Schacht Reiche Zeche steigt 18,5 °C warmes Wasser auf und wird dem Rothschnberger Stolln zugeführt. Das im Rothschnberger Stolln anströmende Wasser hat eine Temperatur von etwa 13,7 °C. Die Wässer sollen je nach Bedarf zur Heizung und Kühlung genutzt werden. Zu diesem Zweck wird das Wasser bis zur 3. Sohle gehoben werden. In diesem Bereich wird die Energieübertragung mittels Wärmetauscher an den Prozesswasserkreislauf stattfinden. Im Kühlfall werden die Wässer ohne thermodynamische Behandlung bzw. zur Rückkühlung von Kältemaschinen genutzt werden. Dargestellt werden im Folgenden das Konzept der untertägigen Anlage, sowie Ergebnisse der Grundlagenermittlung hinsichtlich der nutzbaren Grubenwassermenge und -qualität.

The future plan for the mining property of the “Reiche Zeche” is to use the mine water as a geothermal energy source for heat pumps. Mine water at a temperature of 18.5°C rises from the mine shaft of “Reiche Zeche” to the gallery “Rothschönberger Stollen”. The mine water in the “Rothschönberger Stollen” has a temperature of 13.7 °C. Depending on the specific needs the water can be used for heating and cooling systems. For this purpose the mine water will be pumped up to the 3rd floor level. The energy transfer to the process water circuit will be realised by a heat exchanger in this zone. Cooling: The colder water cools the refrigeration equipment without thermodynamic energy conversion. The following material explains the underground systems concept and results of the basic evaluation regarding the quantity and quality of the usable mine water.

1 Zielstellung

Die derzeitige Versorgung der Liegenschaft TU Bergakademie „Reiche Zeche“ mit Heiz- und Kühlenergie erfolgt im Wesentlichen über konventionelle Technik. Dabei wird die Heizung für einen Großteil der Gebäude als Nahwärmeversorgung mittels Gaskesselanlagen aus einem zentralen Heizhaus sichergestellt. Das Steigerhaus, der Karl-Neubert-Bau und das Bergwerksgebäude haben dezentrale Anlagen. Die Kälteerzeugung erfolgt derzeit objektbezogen über luftgekühlte Kompressionskältemaschinen.

Im Zuge der Planungen für den Neubau des IEC-Gebäudes steht die Aufgabenstellung, perspektivisch die gesamte Versorgung der Liegenschaft „Reiche Zeche“ mit Heiz- und Kühlenergie zu betrachten. Durch die Einführung des Erneuerbare-Energien-Wärme Gesetzes - EEWärmeG 2009 und die sich ständig verschärfenden Anforderungen der Energieeinsparverordnung kommen die verantwortlichen Bauherrn, Betreiber und Planer nicht umhin, bei jeder Neubau- und Sanierungsmaßnahme die Frage nach regenerativen Energien zu beantworten. In Freiberg wird bereits die geothermische Grubenwassernutzung für das Schloss Freudenstein praktiziert (KRANZ & DILLENARDT 2009).

Der direkte Zugang zum Grubengebäude auf der Reichen Zeche und die damit relativ gute Erschließungsmöglichkeit drängt die Fragestellung zur Nutzung des geothermischen Potentials des abfließenden Grubenwassers für die Rückkühlung von Wärmepumpen und Kältemaschinen, sowie die direkte Kühlung aktiver Bauteile bei Neubauten oder auch von Versuchsaufbauten, bei denen sonst Kühltürme angeschafft werden müssten, auf.

Voraussetzung für die Grubenwassernutzung für Heiz- und Kühlzwecke sind nach aktuellem Planungsstand folgende Anmeldeleistungen:

Heizung: ca. 800 kW

Kühlung: ca. 200 kW

Im Rahmen der Grundlagenermittlung sollte deshalb geprüft werden:

- ob für die Gewährleistung dieser Leistungen die Grubenwassermengen mit den entsprechenden Temperaturen verfügbar sind,
- ob das Grubenwasser technisch und wirtschaftlich erschließbar ist und
- welche Veränderungen der Wasserbeschaffenheit eine Kühlung des Grubenwassers infolge Wärmeentzuges bewirken kann.

2 Beschreibung des Standortes

Der Schacht Reiche Zeche ist bis auf das Niveau -263 m NHN, also 724 m tief abgeteuft worden. Mit der Einstellung der Wasserhaltung in der 2. Hälfte des letzten Jahrhunderts wurde der Schacht bis auf das Niveau des Rothschnberger Stollens (+200 m NHN) geflutet. Im Schacht steigen etwa zwischen 20 l/s (70 m³/h) und >100 l/s (360 m³/h) warmes Wasser auf und werden über den Rothschnberger Stolln in die Triebisch abgeführt (BAAKE 2001).

Die Temperatur des im Schacht Reiche Zeche aufsteigenden Wassers beträgt etwa 18,5 °C. Dieses Grubenwasser soll für Heizzwecke verwendet werden. Die geforderte Wassermenge kann allein aus dem im Schacht aufsteigenden Grubenwassers nicht permanent gesichert werden. Prinzipiell ist deshalb bei der technischen Planung der Wärmetauscher auch die Möglichkeit für die Wärmeerzeugung mittels Grubenwasser aus dem Rothschnberger Stolln vorzusehen.

Die Entnahme von, mit etwa 13,7 °C vergleichsweise kalten Wassers zur Erzeugung von Klimakälte soll aus dem Rothschnberger Stolln im Anstrom der Einmündung des aufsteigenden warmen Grubenwassers erfolgen. Der Rothschnberger Stolln führt oberhalb der Speisung durch den Schacht Reiche Zeche nach vorliegenden Messungen im Minimum >150 l/s Wasser (DEGNER 2003).

Die Temperatur des überlaufenden Wassers hat sich im Zeitraum von 15 Jahren, das heißt zwischen den Aufnahmen von zwei Tiefenprofilen 1982 und 1997, um etwa 5 °C verringert, dargestellt in (BAAKE 2001). Dafür werden folgende Ursachen genannt:

- die Verdrängung des thermalen aufsteigenden Wassers von absinkenden Kaltwasserfronten
- der allmähliche Rückgang exothermer chemischer Reaktionen im Zuge der Einstellung eines chemischen Gleichgewichtszustandes im unterirdischen Einzugsgebiet

Nach den in (BAAKE 2001) dargestellten Modellrechnungen verringert sich die Temperatur des überlaufenden Wassers künftig nicht mehr spürbar. Sollte sich dennoch die Temperatur des aufsteigenden Wassers verringern ist die geothermische Nutzung des Grubenwassers für Heizzwecke nicht gefährdet, da die Wärmetauscher entsprechend einer solchen Veränderung gesteuert werden können.

Der Schacht war zur Zeit der Planung über Holzfahrten von der Hängebank bis zum Rothschnberger Stolln befahrbar. Im gefluteten Bereich befinden sich ebenfalls noch Holzfahrten, soweit dieser einsehbar ist, was jedoch eine Wasserentnahme nicht beeinträchtigt.

Bis zur 1. Sohle ist der Schacht maschinell befahrbar. Die derzeit laufende Schachtsanierung sieht vor, die Schachtförderanlage bis zum Rothschnberger Stolln zu rekonstruieren. Gleichzeitig soll sowohl die elektrotechnische Ausrüstung als auch die Maschinentechnik überholt werden. Die Fahrten und Bühnen werden in jedem Fall erneuert.

3 Technische Konzeption der untertägigen Anlage

Das Grubenwasser wird nicht nach Übertage gehoben. Sowohl das Grubenwasser aus dem Rothschönberger Stolln, als auch aus dem Schacht Reiche Zeche werden auf die 3. Sohle (+212 m NHN) gehoben, siehe Abbildung 1.

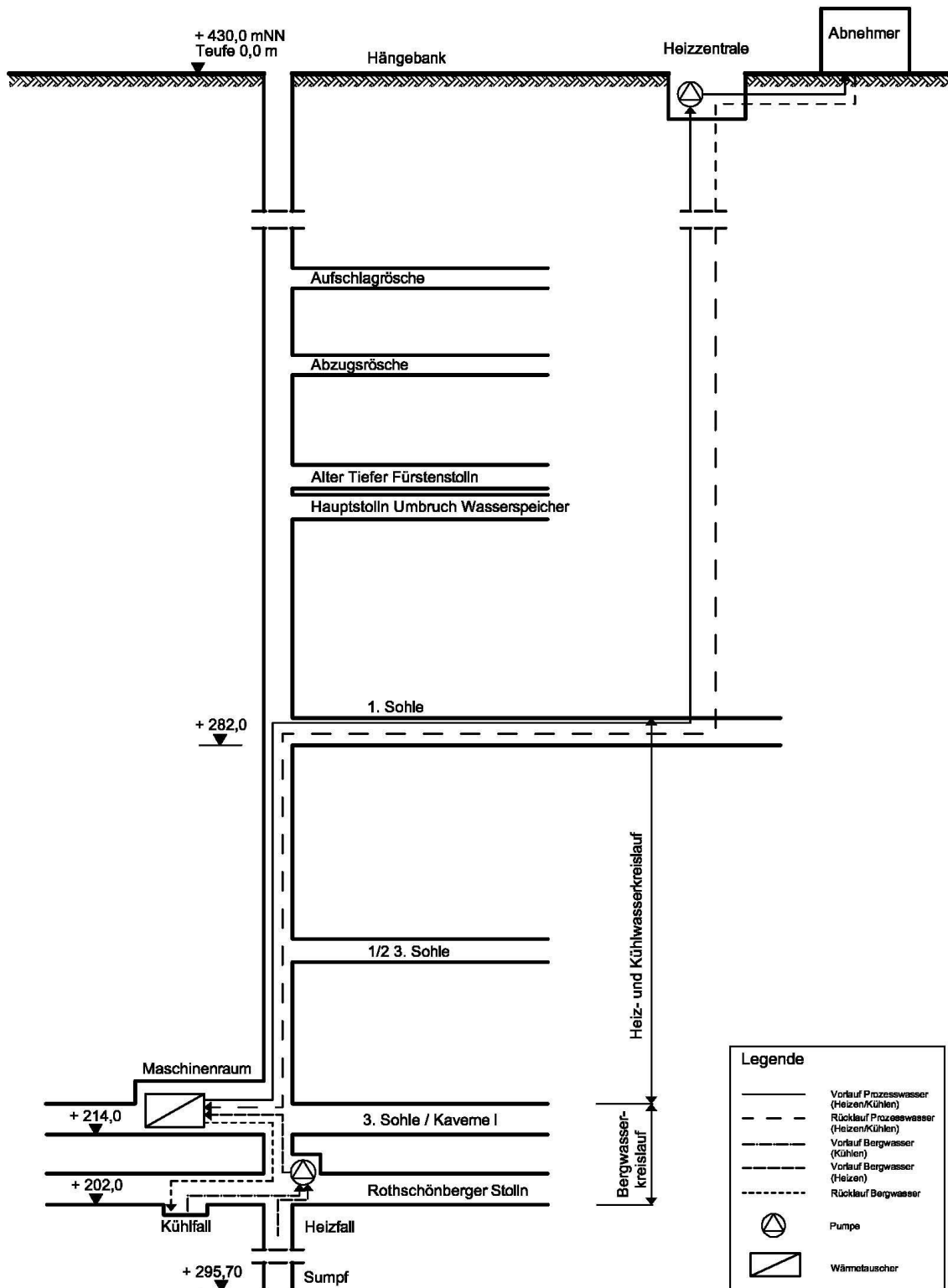


Abb. 1: Schematische Darstellung der untertägigen Anlage zur geothermischen Grubenwassernutzung im Bereich des Schachtes Reiche Zeche

Dazu werden im Schacht Reiche Zeche Entnahmepumpen installiert. Über eine Schiebersteuerung wird die Entnahme aus dem überflutetem Schacht oder dem Rothschönberger Stolln, je nach Heiz- oder Kühlanforderung umgeschaltet. Auf der 3. Sohle wird ein Maschinenraum eingerichtet, in dem die Wärmetauscher installiert werden. Das Grubenwasser, welches die Wärmetauscher passiert hat, wird über eine Rohrleitung dem Rothschönberger Stolln stromabwärts des Zulaufes aus dem Schacht wieder zugeführt. Die Netzpumpen zum Betrieb des Prozesswasserkreislaufes befinden sich in einem weiteren Technikraum Übertage.

Um Heiz- und Kühlfall gleichzeitig stattfinden lassen zu können, was aus technologischen Gesichtspunkten erforderlich sein kann, wird weiterhin in 2 verschiedene Heizfälle unterschieden (Entnahme aus Schacht – Vorlauftemperatur etwa 18 °C; Entnahme aus Rothschönberger Stolln – Vorlauftemperatur etwa 14 °C. Die Auslegung der Wärmepumpen erfolgt auf den ungünstigeren Fall.

Das Wassers des Schachtes Reiche Zeche, welches für Heizzwecke genutzt werden soll wird mittels Wärmetauscher um 4 K, das heißt auf etwa 14 °C bzw. um 3 K, also auf 11 °C abgekühlt.

Als Fördervolumenstrom werden im Endausbau $V = 144 \text{ m}^3/\text{h}$ definiert. Hier ist die Abhängigkeit, der mit vertretbarem Aufwand verlegbaren Nennweite (DN150), in Verbindung mit einer wirtschaftlichen Strömungsgeschwindigkeit (2 m/s) das Auswahlkriterium. Die damit übertragbare Wärmeleistung bei $\Delta T = 3 \text{ K}$ sind ca. 500 kW. Das ist als ausreichend anzusehen, denn es ist vom Einsatz von Wärmepumpen auszugehen (Anmeldeleistung 800 kW, erforderliche Kühlleistung bei COP 3,8 590 kW). Hinzukommt, dass perspektivisch – nach Sanierung der Einzelgebäude auf der Liegenschaft – eher mit einer Reduzierung der Anmeldeleistungen zu rechnen ist.

Der Kühlfall stellt sich derzeit mit 200 kW Anmeldeleistung im Maximum dar. Dies ist mit dem Volumenstrom im Endausbauzustand problemlos zu decken.

Das Prozesswasser wird im Schacht Reiche Zeche bis auf die 1. Sohle (+281 m NHN) geführt. Die Führung des Prozesswassers nach Übertage kann allerdings von der 1. Sohle aus nicht weiter im Schacht aufgrund des hierfür zu geringen Querschnittes erfolgen. Deshalb wurde Anfang 2010 eine Bohrung bis auf die 1. Sohle abgeteuft, in der Vor- und Rücklauf des Prozesswassers geführt werden.

4 Beschaffenheit des Grubenwassers und mögliche Veränderungen bei dessen Abkühlung

Im Zuge der Grundlagenermittlung für das Vorhaben, die geothermische Energie des Grubenwassers für Heiz- und Kühlzwecke zur Versorgung der Liegenschaft „Reiche Zeche“ zu nutzen, wurde das aufsteigende Grubenwasser im Schacht Reiche Zeche und das Wasser des Rothschönberger Stollns einmalig analysiert und mit Literaturwerten verglichen. Die Ergebnisse der Analysen sind in der folgenden Tabelle 1 enthalten.

Gegenüber der Analyse von (BAAKE 2001) sind die Parameter der aktuellen Beprobung in ähnlicher Größenordnung.

Kennzeichnend für das im Schacht aufsteigende Wasser sind hohe Frachten an Sulfat und Zink.

Mit Hilfe des hydrochemischen Gleichgewichtsmodells, welches mit der Software PHREEQC (APELLO 1999) aufgebaut wurde, wurden zunächst die Mineralphasen ermittelt, die sich bei unveränderter Temperatur (18.5°C bzw. 13.7°C) jeweils im Gleichgewicht mit dem Grubenwasser der Reichen Zeche bzw. dem Rothschönberger Stollenwasser befinden, über- oder untersättigt sind ($0 < \text{Sättigungsindex, SI} < 1$). Zur Prüfung der Auswirkung einer möglichen Fällung auf die Lösungsbeschaffenheit wurden übersättigte Mineralphasen ($0 < \text{SI} < 1$) jeweils einzeln ins Gleichgewicht mit der Lösung gesetzt. Um eine chemische Veränderung der Wässer bei einer Reinfiltration aus dem Wärmetauscher-System in das Grubengebäude, sprich den Stollen zu prüfen, wurde in einem weiteren Rechenschritt die Veränderung der Sättigungsindizes dieser Mineralphasen bei Kontakt mit der Atmosphäre abgebildet. Für die niedrigeren Temperaturen wurden jeweils separate Simulationen durchgeführt.

Die hydrochemische Modellierung zeigt, dass das aufsteigende Wasser sich am Überlauf des Schachtes Reiche Zeche nicht im chemischen Gleichgewichtszustand befindet. Im Grubenwasser liegt bei der gemessenen In-Situ- Temperatur von 18.5 °C eine leichte Übersättigungen von $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ (Sätti-

gungsindex, $SI = +0.48$) und SiO_2 (Cristobalite, Chalcedony bzw. Quarz: $SI\ 0.26 - 0.71$) vor. Das heißt die Geschwindigkeit des Wasseraufstieges und die Durchmischung der unterschiedlichen Wässer der Grubenbaue verläuft schneller als die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes.

Auch unabhängig von der Temperaturänderung (Verringerung) im Zusammenhang mit der geothermischen Grubenwassernutzung ist eine Ausfällung von Silikatphasen wahrscheinlich. Im Querschlag, das heißt dem Bereich in dem das aufsteigende Wasser aus dem Schacht Reiche Zeche in den Rothschnöberger Stolln überläuft, sind hellgraue, schlammartige Ablagerungen vorhanden, die ebenfalls darauf hindeuten.

Tab. 1: Tabellenüberschrift

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>Überlauf Zeche (08.04.2009)</i>	<i>Reiche Stolln (18.12.2008)</i>
pH-Wert	--	6,08	7,10
Redoxpotential	mV	267,00	nicht bestimmt
Temperatur	°C	18,50	13,70
$K_s\ 4,3$	mmol/L	1,62	1,51
$K_s\ 8,2$	mmol/L	2,25	0,18
Hydrogencarbonat	mg/L	99,00	78,90
Chlorid	mg/L	111,00	42,60
Sulfat	mg/L	781,00	214,00
Nitrat	mg/L	1,34	5,50
Magnesium	mg/L	54,50	23,90
Natrium	mg/L	52,60	20,40
Kalium	mg/L	9,96	4,20
Mangan	mg/L	5,12	0,54
Eisen (gesamt)	mg/L	0,06	0,55
Aluminium	mg/L	0,75	<0,05
Arsen	mg/L	<0,02	<0,005
Barium	mg/L	0,01	nicht bestimmt
Blei	mg/L	<0,01	<0,005
Bor	mg/L	0,16	nicht bestimmt
Cadmium	mg/L	0,05	0,017
Calcium	mg/L	266,00	80,20
Silicium	mg/L	12,00	nicht bestimmt
Kupfer	mg/L	<0,01	<0,01
Nickel	mg/L	0,05	0,01
Zink	mg/L	11,60	4,24

Mit Hilfe des PhreeqC- Gleichgewichtsmodells wurde eine Fällung der Mineralphasen $Al(OH)_3(a)$ und Quarz geprüft. Durch diese Prozesse würde der Al-Gehalt des Grubenwassers von 0.75 mg/l auf 0.26 mg/l, der Si-Gehalt von 12 mg/l auf 2.33 mg/l sinken. In Folge der $Al(OH)_3$ - und Quarz-Fällung sinkt der SI der Mineralphase $ZnSiO_3$ von +1.34 auf +0.67. Bei einer Fällung von $ZnSiO_3$ würde die Si-Konzentration auf 0.93 mg/l, die Zn-Konzentration von 11.6 mg/l auf 8.35 mg/l vermindert werden. Wird im Modell ein Atmosphärenkontakt bei der Reinfiltration des Wassers aus dem Wärmetauscher-System simuliert, würde der pH-Wert des Grubenwassers infolge CO_2 -Entgasung auf pH 8.2 ansteigen, wodurch Calcit übersättigt wäre ($SI +0.63$). Dessen Fällmenge würde dann $17.8\ g/m^3$ betragen.

Bei einer Temperaturverringerung auf 15 °C und 10 °C werden diese beschriebenen Prozesse (Fällung von $Al(OH)_3(a)$, Quarz und $ZnSiO_3$ bzw. Calcit nach Atmosphärenkontakt) ebenso ablaufen. Die dabei anfallenden Präzipitatenmengen würden sich jedoch bei der Fällung von Quarz geringfügig erhöhen, bei der Fällung von $Al(OH)_3(a)$, $ZnSiO_3$ und Calcit jeweils vermindern. In der Summe würden deshalb die Präzipitatenmengen bei niedrigeren Temperaturen abnehmen.

Bei Cristobalit- anstatt Quarz-Fällung würde wie bei $T = 18.5\ ^\circ C$ weniger Kieselsäure- und Calcit-, demgegenüber mehr $ZnSiO_3$ –Präzipitat anfallen, so dass die gesamte, simulierte Präzipitatenmenge in derselben Größenordnung wie bei Quarz-Fällung liegen würde.

Bei der Nutzung des aufsteigenden Wassers aus dem Schacht Reiche Zeche ist demnach eine Fällung von SiO_2 als Quarz oder Christobalit in den Anlagenteilen möglich. Allerdings werden die ausgefäll-

ten Mengen durch die vergleichsweise kurze Aufenthaltszeit des Grubenwassers in den Anlagenteilen (wenige Minuten) und hohe Strömungsgeschwindigkeiten (>1 m/s) begrenzt.

Das Wasser des Rothschönberger Stolln befindet sich nahezu im chemischen Gleichgewicht. Es besteht lediglich eine Übersättigung von amorphen $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ ($\text{SI} = 1.81$). Die Präzipitatmenge bei Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ würde – unabhängig von der Temperatur des Wassers – bei ca. 1 g/m^3 liegen. Ein Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei der Reinfiltration von Stollenwasser würde bei sinkenden Temperaturen prinzipiell zu niedrigeren Präzipitaten an Calcit und Rhodochrosit bzw. zu leicht erhöhten ZnCO_3 -Präzipitaten führen.

Eine Aufbereitung des Grubenwassers der geothermischen Nutzung voranzustellen, ist sowohl technisch als auch ökonomisch nicht sinnvoll. Zur Verminderung der Betriebsunfähigkeit der geothermischen Anlage werden deshalb vorerst folgende Maßnahmen empfohlen:

- Das Grubenwasser wird in einem weitestgehend abgeschlossenen Kreislauf geführt, so dass der Zutritt von Sauerstoff nahezu ausgeschlossen ist. Damit kann einer Ausfällung von Eisenhydroxid und Verockerungen der Wärmetauscher vorgebeugt werden.
- Die Wahl der Materialien der Rohre und Wärmetauscher lässt nur einen geringen Spielraum zu. Dennoch wurde bei der Auswahl der Werkstoffe darauf geachtet, dass Adsorption und Ausfällungen an den Wandungen minimiert wird.
- Bei der Berechnung der laufenden Kosten ist eine etwa halbjährliche Reinigung ausgewählter Anlagenteile, die Grubenwasser führen (Rohre, Wärmetauscher) zu berücksichtigen.

5 Literaturverzeichnis

- APELLO, C. A. J., POSTMA, D. (1999): Geochemistry, groundwater and pollution. AA. Balkema, Rotterdam, Brookfield. 536 S.
- BAAKE, D. (2001): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube „Himmelfahrt“ in Freiberg/Sachsen, Freiburger Dissertationen Online.
- DEGNER, T. (2003): Prognose von geochemischen Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau-Stolln-Systeme am Beispiel des Freiburger Grubenreviers, Freiburger Dissertationen Online.
- KRANZ, K. & DILLENARDT, J. (2009): Mine Water Utilization for Geothermal Purposes in Freiberg, Germany: Determination of Hydrogeological and Thermophysical Rock Parameters in Mine Water and Environment Vol. 29, Bd.1

Natürlicher Rückhalt und Abbau deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der submersen Deponie Großkayna (Runstedter See)

Michaela Reichel¹, Grit Uhlig², Thomas Wilsnack³, Andreas Schroeter⁴

Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden¹, Meraner Straße 10, 01217 Dresden, mreichel@gfi-dresden.de
Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft², Walter-Köhn-Str. 2, 04356 Leipzig
IBeWa-Ingenieurpartnerschaft³, Lessingstr. 46, 09599 Freiberg
Gesellschaft für Ingenieur-, Hydro- und Umweltgeologie mbH⁴, Am Sportplatz 1, 99734 Nordhausen

Nach Beendigung der Kohleförderung wurden bis 1995 chemische Rückstände aus der Düngemittelindustrie in das Restloch Großkayna eingespült. Hauptschadstoff der submersen Spüldeponie ist Ammonium. Durch die 2001/2002 erfolgte Flutung des Tagebaurestlochs Großkayna mit Saalewasser entstand in der Verantwortung der LMBV mbH der Runstedter See. Die GW-Hydraulik des Sees wird noch mehrere Jahrzehnte vom Flutungsprozess des im Nordwesten gelegenen Geiseltalsees (TRL Mückeln) beeinflusst. Nach Einstellung des stationären GW-Zustands wird der Seewasserspiegel ausschließlich über den Grundwasserzustrom und die Verdunstung im Gleichgewicht gehalten. Der natürliche NH_4 -Abbau durch Nitrifikation im Hypolimnion wird durch drei auf dem See installierte Tiefenwasserbelüftungsanlagen (TWBA) unterstützt. Ein angelegter Pflanzengürtel verstärkt den NO_3 -Abbau (Denitrifikation). Zu Aussagen der Wasserbeschaffenheitsentwicklung wurde während eines FuE-Vorhabens (KORA) ein gekoppeltes Modellsystem entwickelt und angewendet.

After shut down of the coal production chemical residues were flushed into the open pit Großkayna until 1995. The main pollutant of the submerse disposal is ammonium. As a result of the flooding of the open pit Großkayna in 2001 the Lake Runstedt was developed in responsibility of the LMBV. The lake was flooded with water from the river Saale. The hydraulic fluxes around the lake are not yet in steady state due to the flooding process of the lake Geiseltal which is located in the northwest of Lake Runstedt. Groundwater inflow and evaporation is managed to keep a stable water balance for Lake Runstedt. The natural nitrification within the water body is enhanced by three deepwater aeration systems. Further, a reed-belt was planted to support the denitrification in the shallow water sediment. Due to the in-stationary groundwater fluxes the future evolution of the water quality of the lake and the groundwater can only be predicted by a simulation model. For this purpose a coupled model system consisting of a lake model and a groundwater-flow model was developed and used.

1 Einführung

Die Auskohlung und Entstehung des Tagebaurestlochs (TRL) Großkayna (ehem. Grube Rheinland) erfolgte sukzessive und mit Unterbrechungen zwischen 1908 und 1965. Im Anschluss der Kohleförderung haben sich in der näheren Umgebung Industrie und Kraftwerke niedergelassen. Zu nennen wären in diesem Zusammenhang u. a. die LEUNA-Werke, die BUNA-Werke, das Kraftwerk Großkayna und die Brikettfabrik Beuna. Damit bildete sich der ursprüngliche Lösungsansatz, nämlich die Einspülung von Kraftwerksaschen sowie Produktionsreststoffen zur Restlochverfüllung, heraus. Zwischen 1970 bis 1995 entstand die heutige Spüldeponie Großkayna. Nach 1995 wurde die Idee der vollständigen Verfüllung der Hohlform verworfen. Stattdessen beschließt man, das verbliebene Restloch zu fluten. Das Restlochvolumen des TRL Großkayna betrug noch etwa 55 Mio. m^3 . Der Hauptschadstoff der entstandenen Spüldeponie, welche ein Volumen von etwa 25 Mio. m^3 besitzt, ist Ammonium. Die Flutung des TRL Großkayna ist damit der Schlüssel zur Herstellung der Bergbaufolgelandschaft des Geiseltals.

Im Rahmen eines FuE-Vorhabens des BMBF wurde 1994 bis 1997 eine Gefährdungsabschätzung durchgeführt, die u. a. den Einfluss der subaquatischen Deponie auf die Umwelt und vor allem auf dem im Nordwesten befindlichen Geiseltalsee (TRL Mückeln) bewerten sollte (SCHROETER ET AL. 1997). Der Geiseltalsee wird mit einer Gewässertiefe von 20 bis 80 m das größte Wasserreservoir im Mitteldeutschen Bergbaurevier sein. Der heutige Runstedter See und der Geiseltalsee sind nur durch einen relativ schmalen Kippendamm getrennt (s. Abb. 1). Die auf der Grundlage der Untersuchungen

vorgeschlagenen Maßnahmen (Langzeitsicherungskonzept) fanden anschließend im Sanierungsrahmenkonzept (SRK) ihren Niederschlag. Zum Rückhalt der Schadstoffe wurde 2001 und 2002 die schnelle Flutung mit Fremdwasser aus der Saale durchgeführt. So entstand in der Verantwortung der LMBV mbH der Runstedter See. Er hat eine Fläche von 230 ha und ein Volumen von 55 Mio. m³. Sein Endwasserspiegel von +97,0 mNHN wurde im Juli 2002 erreicht. Die Wasserspiegelhöhe von +97 mNHN gewährleistet nach Einstellung der stationären GW-Verhältnisse eine allseitige Grundwasseranströmung und verhindert so den Austrag von Schadstoffen in das Grundwasser und in die Vorfluter. Die GW-Hydraulik des Sees wird noch mehrere Jahrzehnte vom Flutungsprozess des im Nordwesten gelegenen Geiseltalsees (bis Ende 2010) beeinflusst. Nach Einstellung des stationären GW-Zustands wird der Seewasserspiegel des abflusslosen Runstedter Sees ausschließlich über den Grundwasserzustrom und die Verdunstung im Gleichgewicht gehalten.

Im Zeitraum der Flutung erfolgte die Initialisierung eines Schilfgürtels (GRÜTTNER 2004) zur Unterstützung der mikrobiellen Denitrifikationsprozesse (Nitratabbau). Zur Belüftung des Hypolimnions wurden 2003 drei Tiefenwasserbelüftungsanlagen des Typs POLYP der Firma Polyplan auf dem See installiert. So wird der Abbau von Ammonium durch Nitrifikation unterstützt und eine zu starke Sauerstoffzehrung im Tiefenwasser während der Sommerstagnation wird verhindert. Diese aktiven Maßnahmen, zur Unterstützung der natürlichen Abbauprozesse werden als *Enhanced Natural Attenuation* (ENA) bezeichnet.

2001 wurde das wasserrechtlich Planfeststellungsverfahren abgeschlossen. Im gleichen Jahr wurde ein öffentlich-rechtlicher Vertrag zwischen der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbau-Verwaltungsgesellschaft (LMBV), der Leuna-Werke GmbH, dem Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt (MRLU) des Land Sachsen-Anhalt, der Landesanstalt für Altlastenfreistellung (LAF) und der Bundesanstalt für vereinigungsbedingte Sonderaufgaben (BVS) zur Finanzregelung geschlossen. Das bergrechtliche verantwortliche Unternehmen für die Sanierung des Bergbaufolgesees bleibt bis zur Übergabe an die LAF die LMBV. Durch ein komplexes Standortmonitoring wird die Sanierung überwacht. Im Rahmen des FuE-Vorhabens des BMBF „*Untersuchung des natürlichen Rückhaltes und Abbaus deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der Deponie Großkayna*“ (KORA) sollte ein modelltechnisches Prognosewerkzeug geschaffen werden, dass die Beschaffenheitsentwicklung im See (instationäre und stationäre GW-Situation) und das für den Zeitraum der Nachsorge erforderliche Monitoring und die technischen Maßnahmen prognostiziert. Hierbei steht die Laufzeit der Tiefenwasserbelüftungsanlagen und der damit einhergehenden Betriebskosten im Vordergrund. Das Prognosewerkzeug wurde am Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden (MÜLLER 2004) entwickelt. Während des FuE-Vorhabens wurde das Modell in Zusammenarbeit mit IBeWa modifiziert. Dieses Modell beruht auf der Kopplung eines dreidimensionalen Grundwassermodells (MODMST), eines hydrochemischen Reaktionsmodells (PHREEQC) und eines zweidimensionalen Seemodells (CE-QUAL-W2).

2 Systembeschreibung

2.1 Standort

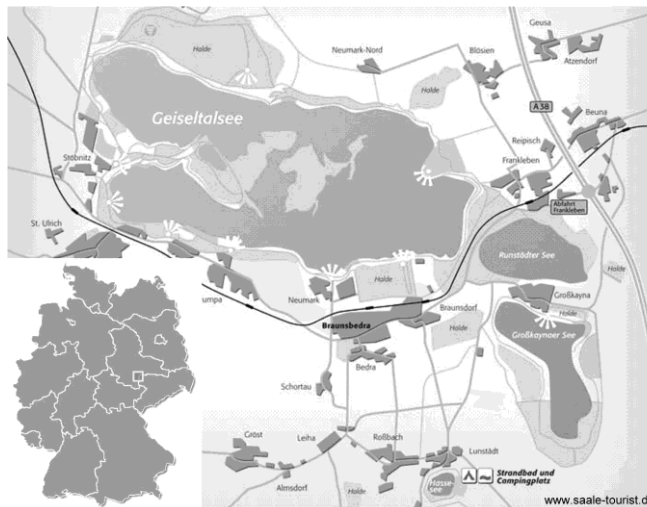


Abb. 1: Lage des Runstedter Sees

Das ehemalige Tagebaurestloch Großkayna befindet sich im Braunkohlerevier des Geiseltals westlich von Leipzig und südlich von Halle und Merseburg. Die Abb. 1 zeigt seine Lage zum nordwestlich gelegenen Geiseltalsee und zum Großkaynaer See im Süden.

2.2 Grundwasserbeschaffenheit

Die hydrogeologische Situation ist durch zwei Grundwasserstockwerke gekennzeichnet. Das Festgesteinsstockwerk beinhaltet die Grundwasserleiter (GWL) des Buntsandsteins und des Muschelkalkes. Im Buntsandstein sind vier GWL ausgebildet, die jeweils durch Grundwassergeringleiter voneinander getrennt sind. Der GWL Muschelkalk ist nur am Rand des Geiseltalbeckens verbreitet und hat für den Standort Großkayna keine unmittelbare Bedeutung. Das über dem Festgesteinsstockwerk lagernde Lockergesteinsstockwerk umfasst Schichten des Tertiärs und des Quartärs einschließlich der anthropogenen Bergbaukippsedimente (KORA 2006).

Die Grundwässer sind je nach GWL und Herkunft mäßig bis sehr salzig und hart bis sehr hart. Meist handelt es sich um $\text{Ca-Mg-SO}_4\text{-HCO}_3$ -Typen (Kippe, Tertiär) bzw. $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$ -Typen (Quartär). Die Grundwässer weisen in der Regel neutrale bis leicht alkalische pH-Werte auf. Tab. 1 zeigt einige mittlere Parameterkonzentrationen für die Grundwässer aus dem Buntsandstein, dem Tertiär und der Kippe.

Tab. 1: Beschaffenheit der Grundwässer aus dem Buntsandstein, dem Tertiär und der Kippe (Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen) (SCHROETER ET AL. 1997)

Parameter	Einheit	Mittelwerte		
		mittlerer Buntsandstein	Tertiär	Kippe
pH-Wert	-	7.8	7.6	7.2
Natrium	mg/l	190	120	110
Kalium	mg/l	11	13	7.4
Calcium	mg/l	99.6	346	691
Magnesium	mg/l	27.6	90.2	166
Eisen ges.	mg/l	2.23	2.9	10.21
Ammonium	mg/l	0.16	0.82	0.84
Nitrat	mg/l	k. A.	0.59	k. A.
Sulfat	mg/l	468	973	1490
Chlorid	mg/l	41	139	140
TIC	mg/l	77	121	229

2.3 Beschaffenheit der Spüldeponie

Die wässrigen Phasen der Spüldeponie wurden im Rahmen der Gefährdungsabschätzung untersucht. Der Chemismus der verschiedenen Einspültechniken spiegelt sich in den Typen der Wässer. Diese sind dem Ca-NH₄-Na-SO₄-Cl-Typ zuzuordnen. Der pH-Wert ist stark alkalisch. In Tab. 2 sind mittlere Konzentrationen für die Wässer der Spüldeponie dargestellt.

Tab. 2: Beschaffenheit der wässrigen Phase aus der Spüldeponie (Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen) (SCHROETER ET AL. 1997)

Parameter	Einheit	Spüldeponie
pH-Wert	-	10.3
Natrium	mg/l	400
Kalium	mg/l	110
Calcium	mg/l	597
Magnesium	mg/l	33
Eisen ges.	mg/l	7
Ammonium	mg/l	362
Nitrat	mg/l	0.99
Sulfat	mg/l	1870
Chlorid	mg/l	543
TIC	mg/l	23

Des Weiteren ist aus der Gefährdungsabschätzung folgender Stoffbestand der Spüldeponie bekannt:

Tab. 3 Stoffbestand der Spüldeponie (SCHROETER ET AL. 1997)

Stoffgruppe	Masse
Stickstoff, gesamt	38 200 t
Phenole/Kresole	9 360 t
BTEX-Aromate	760 t
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	1 500 t
AOX-Verbindungen	1 300 t
Tenside	20 t
Pyridin	370 t
PAK	280 t

Es wird angenommen, dass die Freisetzung von organischen Stoffen keine signifikanten Konzentrationen im Seewasser erzeugen wird. Alle bisher durchgeführten Messungen bestätigen diese Annahme. Der Austrag von Ammonium aus der Spüldeponie in den Seewasserkörper gilt als wichtigstes Gefährdungsmoment für die langfristige Seewasserbeschaffenheit (KORA 2008).

2.4 Seewasserbeschaffenheit

Durch die 2001/2002 erfolgte Flutung des Tagebaurestloches mit Flusswasser der Saale, ist die Seewasserbeschaffenheit bis heute durch die Flusswasserbeschaffenheit geprägt. Die im Grundwassermodell berechneten GW-Zuströme sagen aus, dass im Zeitraum von sieben Jahren (2003 – 2009) lediglich 0,14 % des Seewasservolumens (ca. 74.000 m³) über die Deponie und 1,1 % des Seewasservolumens (etwa 580.000 m³) über den Rand dem See zugegangen sind. Tab. 4 stellt die Beschaffenheit der Flutungs- bzw. Stützwässer und der gemessenen mittleren Seewasserbeschaffenheit für die Jahre 2002, 2004, 2005 und 2006 gegenüber.

Tab. 4: Beschaffenheit des Flutung-, Stütz- und Seewassers von 2002 bis 2006 (CUI 2009)

Parameter	Einheit	Flutung		Stützwassereinleitung					
		Saale*	See	Saale*	See	Saale*	See	Saale*	See
		2002		2004		2005		2006	
pH-Wert	-	7.9	8.1	8.0	8.1	7.9	7.9	7.9	7.7
Natrium	mg/l	n. b.	91	n. b.	101	106	91.4	110	100.9
Kalium	mg/l	n. b.	11.5	n. b.	12.5	11	11.9	11	12.2
Calcium	mg/l	137	136	138	141	128	134	129	127
Magnesium	mg/l	27	32.6	33	34.5	32	33.7	32	32.1
Eisen ges.	mg/l	0.05	0.04	0.02	0.02	0.07	0.11	0.03	0.67
Ammonium	mg/l	0.034	0.02	0.04	< 0.04	0.04	0.07	0.07	0.07
Nitrat	mg/l	20	21.6	21.2	18.6	22.4	18.6	20	13.7
Sulfat	mg/l	260	284	278	321	245	350	251	355
Chlorid	mg/l	163	146	192	184	188	186	194	193
TIC	mg/l	36	35.4	38.4	25.7	37.5	25.3	37.5	21.3

*entspricht nicht der realen Saalewasserbeschaffenheit, da die Wässer vor der Einleitung in den Runstedter See im Wasserwerk Daspig aufbereitet werden (Filtration)

2.5 Tiefenwasserbelüftung

2003 wurden im Runstedter See drei Tiefenwasserbelüftungsanlagen (TWBA) des Typs Polyp der Firma Polyplan installiert. Diese dienen dazu, der durch Nitrifikationsprozesse im Hypolimnion bedingten Sauerstoffzehrung entgegenzuwirken. Im Planfeststellungsbeschluss von 2001 ist festgelegt, dass „die Tiefenwasserbelüftungsanlagen (...) so zu betreiben sind, dass im Hypolimnion ständig ein Sauerstoffgehalt von mindestens 4 mg/l gewährleistet ist“. Die Tiefenwasserbelüfter können die Sauerstoffzehrung in der Wasserlamelle direkt über dem Seeboden jedoch nur bedingt beeinflussen, so dass dort die im Planfeststellungsbeschluss festgelegte Mindestsauerstoffkonzentration nicht gewährleistet werden kann. Die 4 mg/l im Planfeststellungsbeschluss sind als tiefengemittelte Sauerstoffkonzentration im Hypolimnion zu verstehen.

Die Anlagen entnehmen das Seewasser aus einer Tiefe von 31 m (etwa 1 bis 2 m über Grund), belüften das entnommene Wasser an der Seeoberfläche und leiten das sauerstoffgesättigte Wasser in einer Tiefe von 18 m unter dem Seewasserspiegel wieder ein, ohne die Schichtung des Sees zu stören. Die Abb. 2 zeigt eine solche Belüftungsanlage auf dem See sowie die Lage der 3 TWBA. In Abb. 3 ist die Sauerstoffkonzentrationsverteilung in Süd-Nord-Richtung dargestellt (KORA 2008), welche über gemessene Tiefenprofile im Jahr 2006 von IHU interpoliert wurde. Der hydrodynamische Einfluss der TWBA ist demzufolge bis in eine Entfernung von 10 bis 20 m von der Eintragsstelle erkennbar.



Abb. 2: Tiefenwasserbelüftungsanlage (TWBA) im Runstedter See; links unten: Lage der TWBA im See

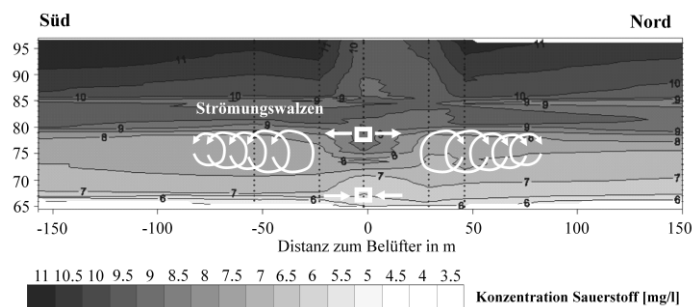


Abb. 3: Sauerstoffkonzentrationsverteilung im Umfeld der TWBA 3 entlang des S-N-Profiles (Messung von IHU, 2006)

3 Modellkonzept

3.1 Entstehung

Im Rahmen des FuE-Vorhabens KORA Themenverbund 4 (Deponie und Altablagerungen) Projekt 4.4 „*Untersuchungen des natürlichen Rückhaltes und Abbaus deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der Deponie Großkayna*“ wurde ein gekoppeltes Modellsystem (MODGLUE – **MODEL** for Prediction of Groundwater an Erosion influenced Lake Water Quality Using Existing Models) am Grundwasserforschungsinstitut entwickelt. MODGLUE koppelt eigenständige Programmsysteme miteinander. Hier wurde das Grundwassermodell MODMST – **MOD**ular Flow and **M**ulti **S**pecies and **T**emperature – (HÄFNER & BOY 2005), das Seemodell CE-QUAL-W2 (COLE & BUCHAK 1995) und das hydrochemische Reaktionsmodell PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) miteinander gekoppelt.

3.2 Teilmodell Aquifer

Der Aufbau des *Aquifer*-Modells für das Programmsystem MODMST erfolgte auf der Basis der Standortkenntnisse der IHU GmbH und dem von der IHU entwickelten Großraummodell *Geiseltal* zur Simulation der Grundwasserhydraulik vor und nach der Flutung. Das Teilmodell *Aquifer* wurde als Lupe Großkayna aus dem Großraummodell ausgekoppelt und von IBeWa betrieben. Das *Aquifer*-Modell bildet die Spüldeponie als Stoffquelle und das umgebende Grundwasser dreidimensional ab. Der geohydraulische Aufbau des Deponiekörpers erfolgt räumlich differenziert. Um die Freisetzung von Schadstoffen aus der Stoffquelle zu beschreiben, werden geochemische Reaktionen in der Spüldeponie sowie Stoffaustauschprozesse zwischen stagnierendem und strömendem Porenwasser (dual porosity) berücksichtigt (KORA 2008).

3.3 Teilmodell See

Das Programmsystem CE-QUAL-W2 ist ein zweidimensionales, vertikal-ebenes Modell zur Modellierung der Hydrodynamik und der Wasserbeschaffenheit von Oberflächengewässern, wie Seen (PARKHURST & APPELO 1999). Vertikal-eben heißt, dass die hydrodynamischen Größen, wie Strömungsgeschwindigkeit und Druck sowie Stoffkonzentrationen in transversaler Richtung gemittelt werden. Meteorologischen Daten wie Niederschlag, Lufttemperatur, Taupunkttemperatur, Bedeckungsgrad, Windgeschwindigkeit und Windrichtung sind wichtige Randbedingungen zur Berechnung der Gewässerverdunstung. Die auf die Seeoberfläche wirkende Windenergie beeinflusst die hydrodynamischen Verhältnisse im See und bestimmt maßgebend die Ausbildung einer Schichtung. Die Dauer der Schichtungsperiode bestimmt die Sauerstoffzehrung im Hypolimnion. Auch die Mächtigkeit des Epilimnions wird durch die an der Seeoberfläche wirkenden Windgeschwindigkeit bestimmt. Je höher die Windgeschwindigkeiten an der Oberfläche, desto mächtiger das Epilimnion. Somit ist die Kalibrierung der Temperaturschichtung ein grundlegendes Kriterium der Prognosefähigkeit des Modells. In Abb. 4 ist die mit CE-QUAL-W2 berechnete Temperaturschichtung im Runstedter See im Juni 2008 (Sommerstagnation) visualisiert.

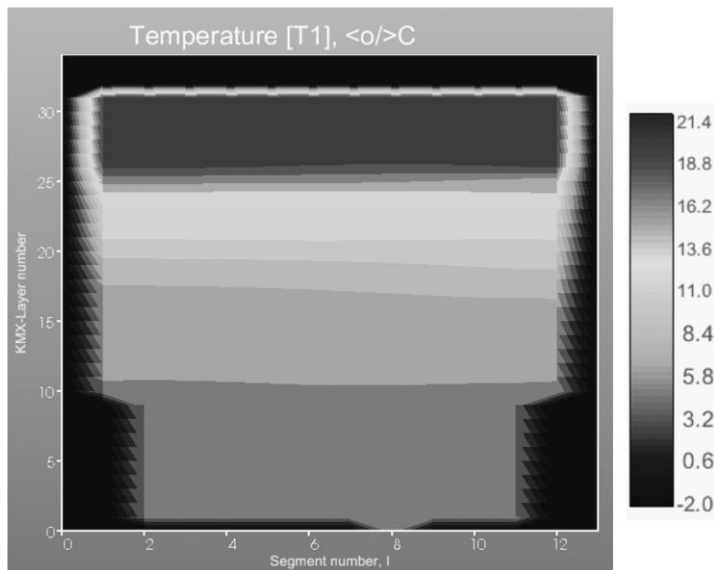


Abb. 4: mit CE-QUAL-W2 berechnete Temperaturschichtung im Runstedter See während der Sommerstagnation im Juni 2008

Das Wassergütemodell ist des Weiteren in der Lage Nährstoffkreisläufe der Stoffe C, N und P im Modell abzubilden. Die Aufnahme und Freisetzung der Nährstoffe durch Algen, Makrophyten und Zooplankton wird ebenfalls im Modell berücksichtigt (s. Abb. 5).

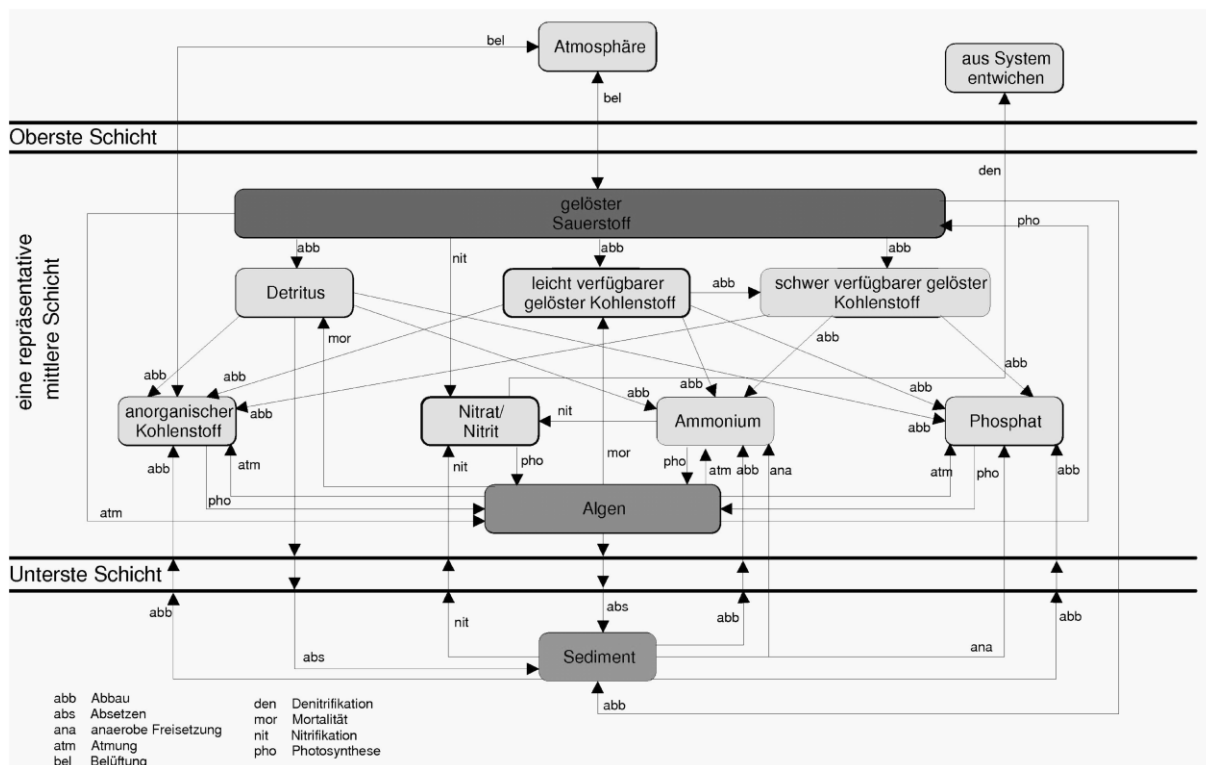


Abb. 5: Prozesse in CE-QUAL-W2 nach Cole und Buchak (1995) (KORA 2006)

Durch die Kopplung des Seemodells mit dem geochemischen Modell PHREEQC ist es möglich, biologische und chemische Stoffumwandlungen, wie beispielsweise Calcit- und Gipsfällung, abzubilden.

Die Abbildung des Sauerstoffeintrages über die Tiefenwasserbelüftung erfolgt über eine Randbedingung 2. Art, d. h. es wird pro Zeiteinheit eine bestimmte Menge Sauerstoff an einer bestimmten Stelle im Modell zugegeben.

3.4 Prognoseergebnisse des gekoppelten Modells

Nach der Einstellung der stationären Grundwasserverhältnisse im Geiseltal etwa im Jahr 2050 wird der Runstedter See nur noch Grundwasserzustrom haben und sich über Verdunstung im Gleichgewicht halten. Eine Schwankung des Wasserspiegels zwischen +96 und +97 mNHN ist aufgrund von Nass- und Trockenjahren zu erwarten. Bei der Bewertung der Prognoseergebnisse ist deshalb zu beachten, dass die Entwicklung der regionalen Wetterlage Auswirkungen auf den Wasserhaushalt und auch auf den Sauerstoffhaushalt im See haben können. Zudem ist das Modell nicht in der Lage Algenblüten sowie die Entwicklung von bestimmten Algenarten (Diatomeen, Cyanobakterien, etc.) über mehrere Jahre abzubilden. Die biologischen Wachstums- und Zerfallsprozesse bestimmen jedoch in höchstem Maße die Sauerstoffbildung und -zehrung im Seewasserkörper. Die Prognose des gekoppelten Modellsystems zeigt deshalb lediglich die generelle Entwicklung der Seewasserbeschaffenheit (KORA 2008).

Die Modellrechnungen im FuE-Vorhaben haben ergeben, dass der Austrag von Ammonium aus der Spüldeponie in den See bis etwa 2032 auf etwa 31 kg NH_4/d stetig ansteigt und dann nur sehr langsam abnimmt (2100: 25 kg NH_4/d). Bis 2050 würde sich somit eine Ammonium-Konzentration im Hypolimnion von 0,16 mg/l im Frühjahr und 0,2 mg/l im Herbst ergeben. Die Sauerstoffkonzentration im Hypolimnion beträgt 2050 zwischen 9 - 10 mg/l im Frühjahr und knapp 6 mg/l im Herbst. Bei einer Volldurchmischung des Sees erfährt dieser eine nahezu vollständige Sauerstoffsättigung. Daraus ist abzuleiten, dass der Betrieb der TWBA für die Sommerstagnation erforderlich ist. Für den notwendigen Betrieb der TWBA nach 2050 bestehen weiterhin Unsicherheiten. Nach Erreichen des maximalen Frachteintrages kann die Einschätzung der Betriebsführung mit höherer Aussagekraft erfolgen, als es heute möglich ist (KORA 2008).

3.5 Empfehlungen des FuE-Vorhabens für die weitere Verwertung

Im Verlauf der Sanierung und der Nachsorge bedroht das zufließende Grundwasser aus Deponien oder Kippen die Gewässer durch Eutrophierung oder Versauerung. Die natürliche Selbstreinigung eines Gewässersystems wirkt dieser Bedrohung in begrenztem Maße entgegen. Das FuE-Projekt hat einen großen Beitrag zur Simulation von natürlichen Selbstreinigungsprozessen (*Natural Attenuation*) sowie unterstützten natürlichen Selbstreinigungsprozessen (ENA) in Gewässern geleistet. Für eine Ergebnisübertragung an andere Standorte ist jedoch stets eine Einzelfallprüfung unerlässlich. Es wurde daher empfohlen, das gekoppelte Modell als Prognosewerkzeug weiterhin in den zukünftigen Entscheidungsprozessen mit einzubinden sowie die Methode auf weitere Standorte zu übertragen. Das entwickelte Modell ist in der Lage Stoffabbau im Sediment sowie Stoffaustrag aus dem Sediment abzubilden. Das zeigt, wie bedeutsam ein solches Modellwerkzeug für die Beschreibung des Stoffaustrages aus Böschungen und überstauten Kippenbereichen in Bergbaufolgeseeen ist. Beispielsweise ist für die Innenkippe von Zwenkau der zeitliche Verlaufs des Metallaustrages und seine versauernde Wirkung von außerordentlicher Bedeutung für die Zuführung von Alkalinität (Neutralisation) während des Flutungsprozesses und in der Nachsorge.

4 Verwertung der Ergebnisse des FuE-Vorhabens

Seit August 2008 bis Juni 2011 wird im Auftrag der LMBV das Projekt „Verwertung der Ergebnisse des FuE-Vorhabens der Deponie Großkayna“ von der GFI GmbH Dresden (mit NAN IBeWa und IHU mbH) durchgeführt. Im genannten Projekt wird die Verwertung der Untersuchungen und Ergebnisse aus der Forschungsarbeit im Projekt für die LMBV umgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde das Prognosewerkzeug so strukturiert, dass der Bearbeitungs- und Pflegeaufwand des Modells so gering wie möglich ist. Im Mittelpunkt der weiterführenden Arbeiten steht die gesamtheitliche Entwicklung der Seewasserbeschaffenheit, so dass eine Vereinfachung der Modellstruktur zulässig ist. Auf Basis der mit dem komplexen Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse aus dem FuE-Vorhaben wurde das Seemodell in seinem Aufbau stark vereinfacht, was jedoch zu keiner signifikanten Einschränkungen der modelltechnischen Aussagen führt. Das GW-Modell bleibt in seiner ursprünglichen Modellstruktur erhalten. Das vereinfachte Prognosewerkzeug kann damit mittelfristig, das gekoppelte Modell aus dem FuE-Vorhaben langfristig an andere Standorte übertragen werden. Beide Modelle sind in ihrer Aussagefähigkeit belastbar. Das gekoppelte Modell dient jedoch vielmehr zur Klärung spezifischer Detailfragen und dem Prozessverständnis, z. B. Austauschprozesse zwischen der Sediment-Wasser-

Grenze. Das vereinfachte Modell dient mehr der gesamtheitlichen Betrachtung des Wasserkörpers und liefert Daten für die Planung und Steuerung von Sanierungsmaßnahmen.

5 Danksagung

Die Arbeiten im Rahmen des KORA-Verbundprojektes (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung von kontaminierten Grundwässern und Böden) Teilprojekt 4.4 „Untersuchung des natürlichen Rückhaltes und Abbaus deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der Deponie Großkayna“ wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) der Bundesrepublik Deutschland gefördert und finanziert sowie von der LMBV mbH kofinanziert. Dafür sind die Bearbeiter der GFI GmbH Dresden, der IBeWa und der IHU mbH sehr zu Dank verpflichtet.

6 Literatur

- COLE & BUCHAK (1995): CE-QUAL-W2: A Two-Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 2.0, US Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station
- CUI mbH (2009): Dokumentation zu den charakteristischen Merkmalen für die Entwicklung des Runstädter Sees unter limnologischen Gesichtspunkten für den Zeitraum 2002 bis 2007/2008, unveröffentlichter Bericht im Auftrag der LMBV, 30. April 2009
- GRÜTTNER (2004): Oberflächenwasser- und Biomonitoring der Uferzone des Runstedter Sees in der Jahresscheibe 2003, im Auftrag der LMBV, unveröffentlicht
- HÄFNER & BOY (2005): Simulation des dichteabhängigen Stofftransportes im Grundwasser und Verifizierung am Beispiel der Saltpool-Experimente, Zeitschrift Grundwasser 02/2005
- KORA (2006): Untersuchung des natürlichen Rückhaltes und Abbau deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der Deponie Großkayna – Statusbericht, Forschungsvorhaben gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), Förderkennzeichen 330505, Projektleitung LMBV, Projektbearbeitung GFI GmbH Dresden, IBeWa und IHU GmbH, Bestell-Nr. 45028543, LMBV, 13. April 2006
- KORA (2008): Untersuchung des natürlichen Rückhaltes und Abbau deponiebürtiger Schadstoffe am Beispiel der Deponie Großkayna – Abschlussbericht, Forschungsvorhaben gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), Förderkennzeichen 330505, Projektleitung LMBV, Projektbearbeitung GFI GmbH Dresden, IBeWa und IHU GmbH, Bestell-Nr. 45028543, LMBV, 20. Juni 2008
- MÜLLER (2004): Modellierung von Stofftransport und Reaktion mit einem neuentwickelten, gekoppelten Grund- und Oberflächenwassermodell am Beispiel eines Tagebaurestsees, Dissertation, ISSN 1430-0176
- PARKHURST & APPELO (1999): Users's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for specification, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation, U. S. Geological survey, Water-Resources Investigation Report 99-4259, Denver, Colorado
- SCHROETER ET AL. (1997): FuE-Vorhaben Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des Tagebaurestloches Großkayna – Teilvorhaben: Gefährdungsabschätzung, Forschungsvorhaben gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und des Landes Sachsen-Anhalt mit dem Ministerium für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt, Förderkennzeichen: 1470 888 I



CO₂-Applikation am Redlitzer See, aktuelle Forschungsergebnisse zur Wasserbehandlung saurer Tagebauseen, verfahrenstechnische Methoden zur Pufferung sowie innovativen Eintragstechnologien

Thomas Rohr, Dr. Wilfried Uhlmann,

LUG Engineering GmbH, Dissenchener Straße 50, 03042 Cottbus,

IWB Dresden, Wiener Straße 114 - 116, 01219 Dresden

Im Rahmen eines FuE-Projektes am Redlitzer See wurde für das Bundesministerium für Wirtschaft und Forschung (BMWi) untersucht, inwieweit das Einleiten von Kohlendioxid in den Seekörper während einer In-lake-Seebehandlung (Initialneutralisation) die Wasserbeschaffenheit weiter verbessern kann. Mit dem Einbringen und Verwerten von CO₂ als Lösungsvermittler unter Nutzung von calciumhaltigen Produkten in sauren Tagebauseen kann ein wertvoller Hydrogencarbonatpuffer aufgebaut werden, mit welchem die Nachhaltigkeit von Behandlungsmaßnahmen, wie der Flutung und dem In-lake-Konditionierungsverfahren der Nachsorgephase zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit von sauren Tagebauseen günstig beeinflusst werden kann. In diesem Projekt wurden unter anderem mögliche Eintragssysteme für Kohlendioxid untersucht sowie vorab einige Laborversuche und hydrochemische Modellierung der Bilanzgrößen durchgeführt.

As a course of R&D project at lake Redlitzer See, sponsored by German Federal Ministry of Industry and Research (BMWi), it was analysed whether discharging carbon dioxide into deep water during In-lake-see-handling improves the quality of acid mine water. As a part of this project possible insertion systems for carbon dioxide were investigated. Furthermore, laboratory tests started in 2006 and hydro chemical simulation of parameters were performed. The results of tests were investigated by a pilot project in the field. These results show that discharging and exploiting carbon dioxide by using calcium containing products can achieve a valuable hydrogen carbonate buffer. Consequently the sustainability of treatments like flooding and in-lake-see-handling of after-closure phase/after-care phase would be positively influenced.

1 Veranlassung und Ziele

In den letzten Jahren hat es sich gezeigt, dass die Versauerung der Tagebauseen allein durch die Flutung nicht ausreichend verhindert werden kann. Zu groß sind die Einträge von Sauerwasserpotentialen örtlich angrenzender Kippenareale, hervorgerufen durch den Grundwasserwiederanstieg, aber auch durch erosive Einträge in epilimnische Bereiche des Wasserkörpers. Über das weitere hydrochemische Schicksal der Tagebauseen im nachbergbaulichen Zustand entscheidet maßgeblich der Grundwasserzustrom. Sofern saures Grundwasser aus anliegenden Kippenkomplexen oder Grundwasserleitern zuströmt, droht den Seen eine Wiederversauerung. Die Gefahr der Wiederversauerung ist umso größer, je schwächer die gefluteten bzw. chemisch neutralisierten Seen gepuffert sind. Es liegt deshalb im Interesse des Sanierungsbergbaus, Verfahren zu testen, womit die Pufferung der neutralisierten Tagebauseen erhöht und damit die Nachhaltigkeit der Neutralisationsmaßnahmen verlängert werden kann. Hierfür bietet sich der Einsatz von Kohlendioxid an. Durch die sachgerechte Anwendung von Kohlendioxid kann in den Seen ein Hydrogencarbonatpuffer aufgebaut werden, der den durch Flutung oder durch eine einfache In-lake-Neutralisation erreichbaren Puffer um ein Vielfaches übersteigt.

Mittels Laborversuchen zur CO₂-Beaufschlagung in Verbindung mit calcithaltigen Produkten und der Überführung der gewonnenen Erkenntnisse in einen pilotechnischen Maßstab, werden die Grundlagen des Pufferaufbaus und die nachhaltige Wirkung im Seekörper untersucht und die Ergebnisse kurz vorgestellt. Durch hydrogeochemische Modellierung soll der Wirkungsnachweis der CO₂-Applikation geführt werden. Hierzu wurde für den sauren Tagebausee ein hydrogeochemisches

Kompartimentmodell entwickelt. Durch dynamische Modellierung soll das Potential zur Pufferung des Seewassers und zur Deponierung von Kohlenstoff im Tagebausee eingeschätzt werden.

2 Hydrogeochemisches Kompartimentmodell

Ein See ist ein (thermisch und stofflich) offenes System mit einer vergleichsweise langen Verweilzeit. Neben den bekannten homogenen Reaktionen des Kohlensäuregleichgewichts haben hier weitere

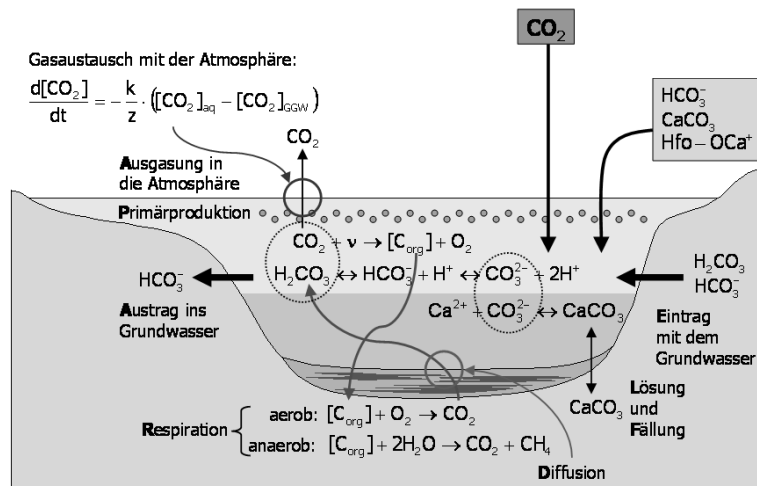


Abbildung 1: Kohlenstoffbilanz eines Tagebausees mit Einleitung von CO_2

Prozesse wie die sommerliche Stratifizierung, die regelmäßige Frühjahrs- und Herbstvollzirkulation, der innerjährige Temperaturgang des Seewassers, biologische Prozesse (Primärproduktion und Respiration), der Stoffaustausch mit den Sedimenten und der Gasaustausch mit der Atmosphäre Bedeutung (Abbildung: 1). Diese Prozesse werden in einem hydrogeochemischen Kompartimentmodell auf der Basis von PHREEQC zusammengeführt.

3 Laborversuche

Die bereits im Jahr 2006 durchgeführten Laborversuche wurden mit Wasser aus dem Horstteich nach erfolgreicher Neutralisation mit folgenden chemischen Kennwerten verwendet: pH-Wert 8,9; Säurekapazität $KS_{4,3} = 0,6 \text{ mmol/L}$; Basenkapazität $KB_{8,2} = 0,3 \text{ mmol/L}$. Die CO_2 -Applikation erfolgte mit handelsüblicher Dosiertechnik. Als Messtechnik wurde ein WTW Multi 350i (4) verwendet. Die

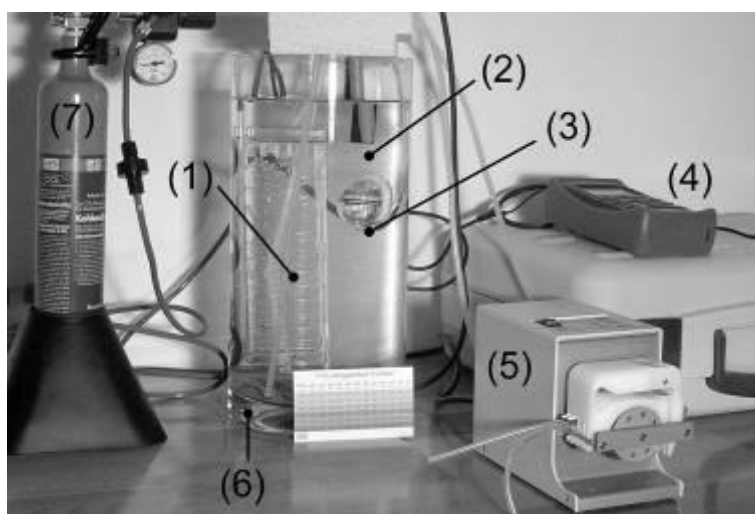


Abbildung 2: Übersicht der Versuchseinrichtung CO_2 -Applikation

Datenaufzeichnung der Wassertemperatur, pH-Wert und elektrischen Leitfähigkeit erfolgte im 10-Minuten Takt. Die Begasung (5) wurde so dosiert, dass praktisch keine Verluste von Gasblasen in die Atmosphäre aufgetreten sind. Das am Behälterboden lagernde Dolomit (6) ermöglichte die zusätz-

liche Aufnahme von CO₂ (Abbildung: 2). Nach ca. 97 Stunden verringerte sich der pH-Wert bis auf Werte um pH 5,2...5,3. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Säurekapazität von $KS_{4,3}=1,0$ mmol/L und eine Basenkapazität von $KB_{8,2}=3,8$ mmol/L gemessen. Das Seewasser wurde erfolgreich bis zu einem Wert $KS_{4,3}=3,0$ mmol/L aufgepuffert.

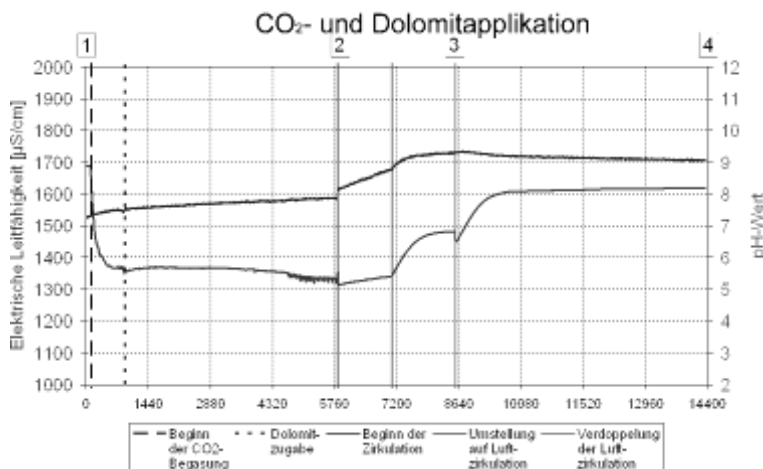


Abbildung 3: Versuchsablauf und -ergebnisse der CO₂- Applikation

Die Laborversuche zur Erzeugung eines Hydrogencarbonatpuffers in sauren bzw. schwach gepufferten Gewässern haben sehr zufrieden stellende Ergebnisse geliefert.

4 Potentielle Einsatzstoffe, resultierende Wasserbeschaffenheit

Die Hydrochemie der sauren Tagebauseen ist durch hohe Härtegrade und einen geringen Gehalt an anorganischem Kohlenstoff gekennzeichnet. Der Einsatz von karbonatfreien stark alkalischen Rohstoffen wie Natronlauge, Kalkhydrat oder Aschen führt deshalb bereits bei geringer Überdosierung zu unerwünscht hohen pH-Werten und trägt nicht zur Bildung eines Hydrogencarbonatpuffers bei. Der Einsatz von karbonathaltigen und damit mäßig alkalischen Rohstoffen wie Kalksteinmehl, Soda wird bei höheren pH-Werten meist ineffizient, weil entweder das Lösungsdefizit gering wird oder in den Eintragsbereichen mit lokal hohen pH-Werten Verluste durch Entcarbonisierung auftreten.

Die Erweiterung der Verfahrenstechnik besteht in der Kombination der In-lake-Technik mit einer mehrstufigen CO₂-Applikation. Dadurch wird die Wasserqualität bezogen auf die Pufferkapazität verbessert und die Chance der Gesundung des Seekörpers erhöht, da über längere Zeiträume die biologisch optimalen Parameter gehalten werden können. Im Zuge dessen sind Nachsorgebehandlungen am See infolge der langsamen Wiederversauerung in deutlich länger ausgedehnten Perioden nötig.

5 Pilotprojekt am Redlitzer See

Im Pilotversuch am Redlitzer See sollte ermittelt werden, inwieweit im Rahmen von Labor- und Modellberechnungen sowie in kleintechnischen Untersuchungen, ermittelte Ergebnisse zur möglichen Verbesserung der Wasserbeschaffenheit insbesondere des Hydrogencarbonatpuffers auf größere Gewässer überführbar, welche Umsatzwirkungsgrade erreichbar sind und insbesondere welche Nachhaltigkeit geschaffen wird.

Der Redlitzer See (Restloch 1) wurde ab Oktober 2008 mit diesem neuen Verfahren mit CO₂ behandelt. Lotkarten und Geländemodelle wurden miteinander verschnitten und so entstand ein 3D-Modell vom Wasserkörper und des künftigen Ausbreitungsgebietes. Anhand des 3D-Modells und dem aktuellen Flutungswasserstand des Redlitzer Sees wurde das Seevolumen berechnend abgeschätzt. In einem ersten Schritt wurden vor dem Pilotversuch über ein Null-Monitoring alle chemischen Ausgangswerte ermittelt und die nötigen Einsatzmengen an Kalkprodukten und Kohlendioxid berechnet. Das Monitoring beinhaltet die Aufnahme von limnologischen Tiefenprofilen (Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff, Trübung), die Entnahme tiefenorientierter Wasserproben und deren chemische Untersuchung verschiedener Summenparameter. In der nachfolgende Tabelle 1 sind einige Kendaten des Pilotprojekts aufgeführt.

Tabelle 1: Morphometrie und Chemismus im Redlitzer See

Kennwert	vor Behandlung	nach Behandlung
Morphometrie		
Wasserstand	52,5 m NN	53,0 m NN
Seevolumen	285.000 m ³	320.000 m ³
Seefläche	< 10,00 ha	ca. 10,00 ha
maximale Tiefe	5,3 m	5,8 m
mittlere Tiefe	4,0 m	4,5 m
Chemismus		
pH - Wert	ca. 3,8	≥ 7,0
Säurepuffer KS _{4,3}	ca. -0,20 mmol/L	≥ 1,2 mmol/L
TIC	0,10 mg/L	13,50 mg/L
Calcium	140 mg/L	300 mg/L
Mangan	3,55 mg/L	1,65 mg/L
Aluminium	0,75 mg/L	0,01 mg/L

Durch den Beginn der Maßnahme im Oktober 2008 konnte die gesamte Phase der Herbstdurchmischung im Seekörper genutzt werden. Über einen Zeitraum von ca. 6 Wochen wurden in Summe 36 t Weißkalkhydrat (WKH) über ein In-lake-Verfahren und 32 t CO₂ mittels Begasungsrahmen in den Seekörper eingebracht. Weißkalkhydrat besteht aus Calciumhydroxid Ca(OH)₂ und ist die gelöschte Pulverform von Calciumoxid (gebranntes Calciumcarbonat) und ist stark hygroskopisch. Die Schüttdichte (0,3 - 0,5 t/m³) ist gering, damit sind die Transport- und Lagerkosten relativ hoch. Das Fließverhalten wird durch längere Lagerung beeinflusst. Die Körnung beträgt in der Regel < 0,09 mm. Die Löslichkeit von WKH in Wasser (ca. 1,7 g/L). Die Reaktivität ist deutlich höher als die von Calciumcarbonat. Kohlenstoffdioxid ist ein farb- und geruchloses Gas, speziell ein wichtiges Treibhausgas und ein natürlicher Bestandteil der Luft, wo es in einer mittleren Konzentration von 0,038 % (ca. 380 ppm) vorkommt. Es entsteht sowohl bei der vollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Substanzen unter ausreichendem Sauerstoff als auch im Organismus von Lebewesen als Kuppelprodukt der Zellatmung. Technisch gewinnt man Kohlenstoffdioxid durch Verbrennen von Koks mit überschüssiger Luft oder z.B. als Nebenprodukt beim Kalkbrennen. Riesige Mengen sehr reinen Kohlenstoffdioxids erhält man durch die so genannte CO₂-Wäsche bei der Ammoniak-, sowie der Methanol-Synthese.

Die Herstellung der Kalksuspension und des gasförmigen CO₂ sind in den Abbildung: 4 und 5 dargestellt. Die gesamte Technik beider Verfahrensstränge wurde an Land im Bereich der gewachsenen nördlichen Randfläche des Redlitzer Sees auf einer Arbeitsfläche aufgestellt. Eine befestigte Zufahrt zum RL 1 für LKWs garantierte den kontinuierlichen Einsatzstofftransport von Kalkprodukt und Kohlendioxid zum See. Zur Sicherung der Anlagenverfügbarkeit wurde vor Ort ein mobiles Stromaggregat betrieben. Die exakte Austragsmenge des Silos (Volumen ca. 17 m³) kann bei Förderschneckenaustrag über die Schneckendrehzahl sowie zusätzlich über die Lauf- und Stillstandszeit der Schnecke eingestellt werden (Abbildung: 4). Die im Mischbehälter mit Rührwerk erzeugte WKH-Suspension mit einer Feststoffkonzentration von ca. 5 Ma.-% (1,4 t WKH/h und 28 m³/h Wasser) wurde über eine Hochdruckpumpe mit einem Druck von ca. 60 bar über eine ca. 450 m lange schwimmende Rohrleitung zu einem Verteilboot gepumpt und bei Fahrt des Motorbootes auf der Gewässeroberfläche verteilt. Der Eintrag der Kalksuspension erfolgte in Abhängigkeit des anstehenden Herbstwindes auf der Seeoberfläche, um eine schnelle und optimale Verteilung im Seekörper zu erreichen. Um im Notfall die Verteilung vollständig mit sauberem Prozesswasser zu spülen, wurde vor der Kalkmilchherstellung ein ausreichend großer Vorratsbehälter geschaltet. Das Prozesswasser wurde direkt dem Redlitzer See entnommen.

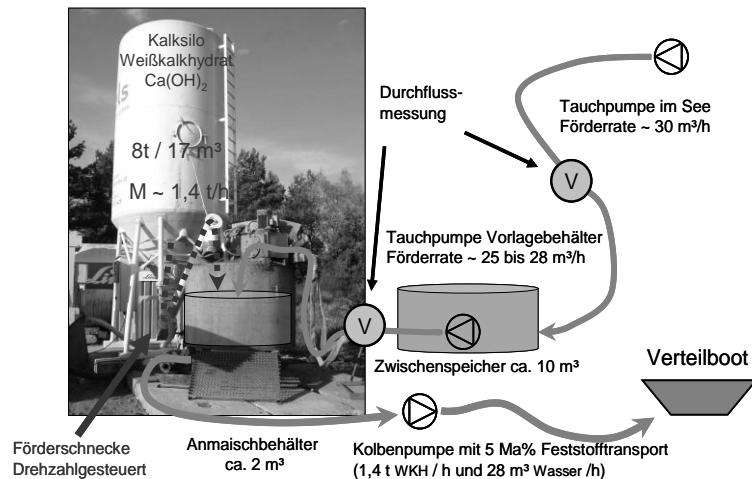


Abbildung 4: Verfahrenstechnik – Herstellung der Kalksuspension

Der Eintrag von Kohlendioxid nach Aggregatums wandlung von flüssig in gasförmig mittels Verdampfer erfolgt im Seekörper über Begasungsrahmen (Abbildung: 6). Mit einer Verdampferleistung von 25 bis 1000 m³/h wurden durchschnittlich 75 kg CO₂ pro Stunde gasförmiges CO₂ hergestellt (Abbildung: 5). Durch die Aggregatums wandlung entstand hinter dem Verdampfer ein ausreichend großer Druck für den Transport des gasförmigen Kohlendioxids über eine ca. 450 m lange Verteilleitung bis hin zum Begasungsrahmen.

Die im Tiefenwasser des Seekörpers fixierten Begasungsrahmen beaufschlagen den Wasserkörper mit CO₂. Der Begasungsrahmen aus Edelstahl ist mit ca. 80 m Begasungsschläuchen bestückt, die für eine feinblasige Gasfreisetzung ca. 3000 Mikroporen pro Meter aufweisen (240.000 Poren gesamt). Der Begasungsrahmen wurde im Redlitzer See auf Grund der geringen Tiefe bei ca. 5 m unter der Wasseroberfläche mit Bojen und Gewichten fixiert. Die genaue Menge an Kohlendioxid wurde während der Beaufschlagung des Wasserkörpers so eingestellt, dass die feinen Gasbläschen über den Reaktionsweg vom Seeboden zur Wasseroberfläche mit ca. 5 m bei Aufsteigen nahezu vollständig mit dem Seewasser reagierten. Der Begasungsrahmen wurde während der Maßnahme mehrfach umgesetzt, um verschiedene Tiefenbereiche mit Kohlendioxid zu behandeln.

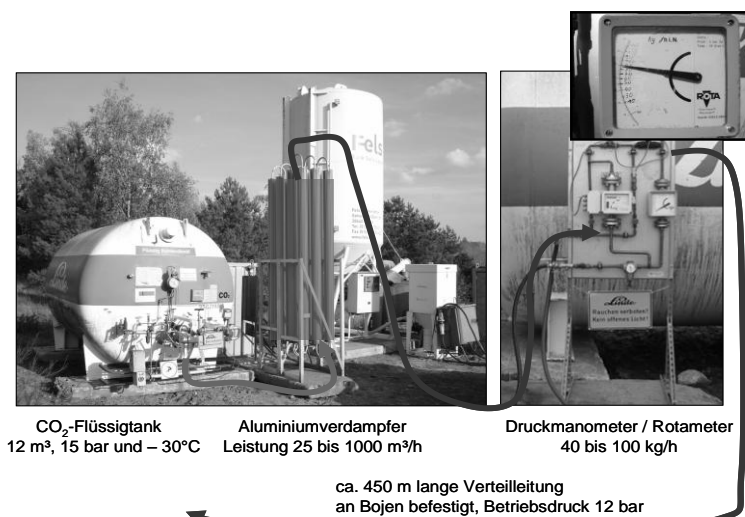


Abbildung 5: Verfahrenstechnik CO₂– Verteilung im Seekörper



Abbildung 6: CO_2 - Verteilung im Seekörper über Begasungsrahmen, Beaufschlagung über Verteilleitung

6 Ergebnisse und Ausblick

Der Redlitzer See mit einem Volumen von ca. 320.000 m³ wurde aus einem saurem Zustand von pH 3,8 in einem neutralen Zustand mit pH 7 und einem Hydrogencarbonatpuffer mit einem $\text{KS}_{4,3}$ -Wert von 1,2 mmol/L stabilisiert (Abbildung: 7).

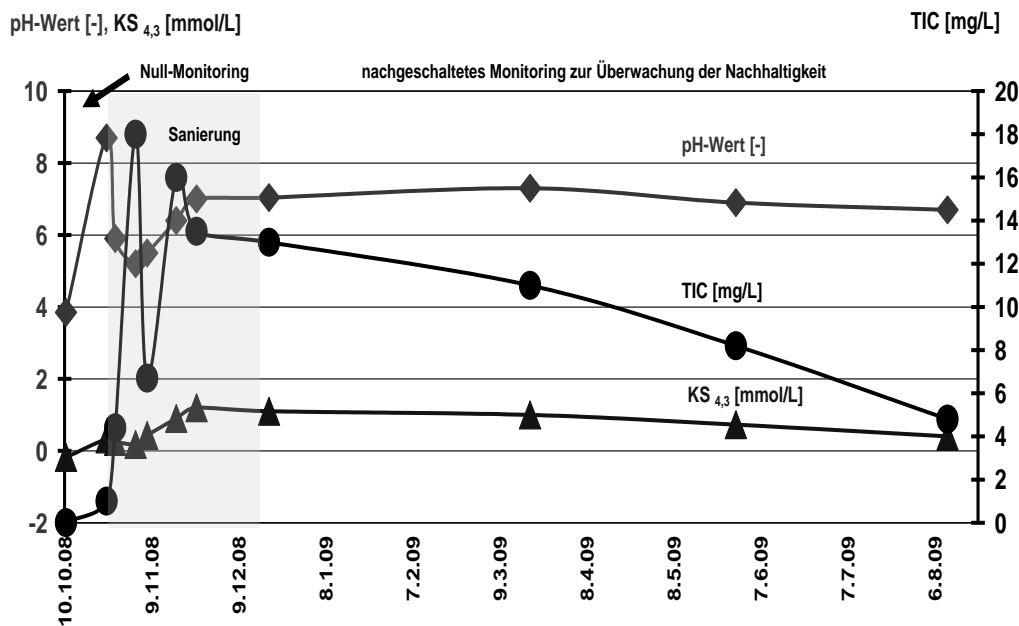


Abbildung 7: Entwicklung ausgewählter chem. Parameter

Der Wirkungsgrad für den Kohlendioxid- und Kalkhydrateinsatz lag bei > 50 %. Beim Einsatz von Kohlendioxid kann ein sonst möglicher pH-Anstieg bei Eintrag von alkalischen Produkten auf > 8 bis 11 vermieden werden (Schutz Biozönose). Gegenüber bisher bekannten Neutralisationsverfahren mit Natronlauge, Branntkalk oder Kalkhydrat konnte der Puffer gegen eine Wiederversauerung um den Faktor 3 bis 4 erhöht werden. Weitere Steigerungen der Pufferkapazität sind technisch möglich. Das Verfahren kann problemlos auf größere Tageauseen angewendet werden. Je höher der Druck (größere Eintragstiefe vom CO_2), desto mehr Kohlendioxid lässt sich im Wasserkörper über den Begasungsrahmen lösen.

Durch das Pilotprojekt am Redlitzer See wurden gezeigt, dass eine deutlich gesteigerte „Trägheit“ des Seekörpers gegen eine mögliche Wiederversauerung, hervorgerufen durch den Eintrag sauren Grundwassers aus Kippenbereichen oder oberirdischen, erosiven Stoffeinträgen der Randkippenbereiche er-

zeugt werden kann und es bewirkt zugleich eine positive Beeinflussung Grundwasserstromab liegender Tagebauseen. Aus den Forschungsarbeiten sind zwei Patente entstanden:

- DE 102004010068 A1 – Verfahren zur CO₂-Elimination durch Eintrag in saure Tagebauseen, CO₂-Einsatz zur Aufpufferung
- DE 102006028485 A1 – Verfahren zum Aufbau eines Säure-Puffers in Oberflächenwässern, CO₂-Einsatz zur Aufpufferung



Die Neutralisation des Bergbaufolgesees Tröbitz RL 122 zur Vorbereitung als Fischereigewässer mittels Inlake – Schiffstechnik

Wolfgang Rabe, Dr. G. Scholz¹, Geoökol. D. Clauß (B.Sc.)¹, L. Günther¹

¹MOVAB-D GmbH, Straße der Freundschaft 92, 02991 Lauta, E-Mail: info@movab-d.de.

Im Rahmen eines Pilotprojektes sollte aus dem seit Jahren im sauren Zustand befindlichen Bergbausee Restloch (RL) 122 Tröbitz ein Fischereigewässer entstehen. Auf der Grundlage von Probeuntersuchungen und Technikumsversuchen an der TU BA Freiberg erfolgte die Planung im September 2009.

Das untersuchte Wasser im RL 122 Tröbitz wies vor der Maßnahme einen pH-Wert von 3,1 bis 3,2 auf. Die Realisierung der Maßnahme: „In-Lake Behandlung RL 122“ mit einem international erprobten Sanierungsschiff und Einstellung eines pH-Wertes im Gewässer auf ≥ 7 wurde im November 2009 in einem Zeitraum von 3 Tagen erfolgreich realisiert. Als Verfahren wurde die patentrechtlich geschützte zweistufige Behandlung mit Anhebung des pH-Wertes auf ca. pH 5 mit Kalksteinmehl und die weitere Anhebung bis auf pH ≥ 7 mit Kalkhydrat bei Eintrag der Einsatzstoffe in einer Gesamtmenge von ca. 300 t in suspendierter Form angewandt.

Within the scope of a pilot the mining lake (RL) 122 Tröbitz, which was many years an acidified lake, should originate to a fishing area. On the basis of pilot studies and tests at the University of Technology Freiberg the necessary planning took place in the September in 2009.

The analysed water from the (RL) 122 Tröbitz showed a pH value from 3.1 to 3.2 before the treatment. The realisation of the measure: „Inlake treatment RL 122“ with an internationally proven method, by a special ship, which redeveloped (RL) 122 Tröbitz successful to pH value ≥ 7 within 3 days in November 2009. To achieve this, a protected under patent law two-stage treatment was applied. First stage the pH value increases to approximately to 5 with milled limestone und hydrate limestone continues the increase to pH ≥ 7 on the second stage.

1 Vorbemerkungen

Gemäß Braunkohlenplan als Sanierungsrahmenplan bzw. Sanierungsplan für die stillgelegten Tagebaue soll in den entsprechenden Tagebauseen eine Wasserqualität erreicht werden, die eine Freizeit- und Erholungsnutzung und die Entwicklung eines seentypischen natürlichen Fischbestandes bzw. die Nutzung als Wasserspeicher und Ausleitung in öffentliche Gewässer ermöglicht.

Die Füllung der Tagebauseen und die Beeinflussung der Wasserqualität soll vorzugsweise mit Flutungswasser aus den Flüssen der Einzugsgebiete realisiert werden. Auf Grund verschiedener Ursachen werden die Ziele für die Wasserbeschaffenheit nur durch Fremdwasserflutung an einer Anzahl von Tagebauseen in absehbarer Zeit nicht erreicht. Auf Grund des existierenden großen Säurepotentials in den Kippenarealen muss zusätzlich mit einem über Jahrzehnte anhaltenden Säureeintrag in die entstehenden Tagebauseen bzw. Seeketten gerechnet werden (Grünwald et al. 2003).

Der Tröbitzer See RL 122 mit einer Fläche von ca. 30 ha und einem Volumen von ca. 1,1 Mio. m³ wurde 2004 vom Fischereibetrieb Hammermühle aus Lindena mit einem pH-Wert von ca. 3 übernommen. Im Seewasser waren Metalle wie Eisen und Aluminium gelöst. Der See hat keine oberirdischen Zu- und Abflüsse, so dass kein gutes Flutungswasser zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit zugeführt werden kann.

2 Bisheriger Stand der In-Lake-Technik bei der Tageauseesanierung

Neben der vorrangig betrachteten Flutung für die Verbesserung der Gewässergüte mit einer natürlicherseits beschränkten Zufuhr von Flusswasser sollte zukünftig die Seekonditionierung mit In-Lake-Verfahren ein wichtiges Steuerelement bei der Tageauseesanierung werden.

Die flächen- und volumenmäßig großen Tageauseen mit ihren verschiedenen Morphologien und ihren Beeinflussungen durch Grundwasser und Erosion stellen verfahrenstechnisch hohe Anforderungen an die Applikation von Neutralisationsmittel. Einsatzfälle für die In-Lake-Technik waren bisher die Aschesedimentsuspensionsverteilung im TBS Burghammer (Rabe et al. 2002), die Sodapulverapplikation in TBS Bockwitz (Neumann et al. 2007), die EHS-/Kalksedimentresuspension im TBS Koschen (Rabe et al. 2004) & (Grünwald et al. 2005) sowie die In-Lakebehandlung des Horsteiches bei Luckau (, hier mittels eines zweistufigen Verfahrens mit Natronlauge- und Dolomiteinsatz) (Rabe & Uhlmann 2006). Die innovativen Elemente der bisher entwickelten In-Lake-Verfahren sind bei der Anwendung von landgestützten Systemen insbesondere die problemspezifische Wahl und Aufbereitung der Neutralisationsmittel, vorzugsweise mit Einsatz in suspendierter Form sowie die möglichst flächenhafte Applikation der Neutralisationsmittel in die Seen unter gezielter Nutzung natürlicher Potentiale (Temperatur, Wind, Strömung) für die Verteilung der Stoffe auf dem/im Gewässer. Mit einer Verteilung über Rohrsysteme ist die flächenhafte Applikation begrenzt.

3 Planung und Durchführung der In-Lake-Behandlung des Bergbaufolgeses Tröbitz RL 122

3.1 Ausgangssituation

Das im Gebiet zwischen Doberlug Kirchhain und Bad Liebenwerda gelegene RL 122, siehe Abb. 1, mit einem Volumen von ca. 1.1 Mio. m³ entstand in der Zeit ab 1959 in der Folge des Kohleabbaus bei Grundwasserwiederanstieg und wurde seit dem nicht touristisch oder wirtschaftlich genutzt. Seit etwa 1970 ist der Grundwasserwiederanstieg abgeschlossen und es entstand eine ca. 30 ha große Wasserfläche mit einer Ausdehnung in Nord-Südrichtung von ca. 900 m und Ost-Westrichtung von ca. 400 m. Das RL 122 ist zu- und abflusslos.

In der folgenden Tabelle sind ausgewählte Parameter für das RL 122 im Okt 2009 angegeben.

Tabelle 1: Ausgangswerte RL 122 Tröbitz im Okt 2009

Kategorie	RL 122 Tröbitz
pH-Wert	3,1
Puffer kb4,3 in mmol/l	1,2
Eisen gesamt in mg/l	8,2
Aluminium in mg/l	8,2

Ziel der geplanten Sanierung des RL 122 ab November 2009 war es, die Wasserqualität so zu beeinflussen, dass der pH-Wert auf $\geq 6,5$ erhöht, ein merklicher Puffer gegen den sauren Grundwasserzustrom sowie eine Nutzung als Fischereigewässer ab 2010 möglich wird.

3.2 Einsatzstoffe

Einsatzstoffe für die Sanierungsmaßnahme am RL 122 Tröbitz waren gemahlenes und getrocknetes Kalksteinmehl sowie Kalkhydrat jeweils mit einer Körnung von $< 0,09$ mm.

Die Ermittlung der Einsatzstoffmengen erfolgte in Form einer Modellierung auf Basis der im Labor ermittelten Wasserbeschaffenheit sowie auf der Grundlage von Voruntersuchungen im Technikum (Siehe Abb. 1).



Abb. 1: Technikumsuntersuchungen

Im Ergebnis der vorlaufenden Untersuchungen wurde für eine pH-Wertanhebung von ca. 3,1 auf pH 5 eine Kalksteinmehlmenge von 150 bis 200 t ermittelt. Für eine weitere pH-Wertanhebung auf ≥ 7 ergab sich eine erforderliche Kalkhydratmenge von ca. 60 t. Unsicherheiten bestanden bei der tatsächlichen Seewassermenge, dem Sedimenteinfluss sowie dem erreichbaren Wirkungsgrad bei den Löse-Neutralisations- und Fällungsreaktionen im RL Tröbitz auf Grund der relativ geringen Wassertiefe.

3.3 Verfahrensdurchführung

Zum Einsatz kommt ein international erprobtes Sanierungsschiff mit einer Leistung von bis zu 250 t/d Kalksteinmehl oder 100 t/d Kalkhydrat. An Bord wird mit Kalkprodukt und ca. 400 m³/h Seewasser eine Suspension erzeugt und bei einer Arbeitsbreite von ca. 50 m mit einer Geschwindigkeit von ca. 5 km/h auf die Seeoberfläche aufgebracht.

Die Beladung in den Bunker des Sanierungsschiffes erfolgte über eine Schlauchleitung mittels der pneumatischen Transportausrüstung des Silofahrzeugs über eine Entfernung von ca. 30 m. Vorteile dieser Technik sind:

- Kein aufwändiger Bau von Einsatzstellen erforderlich (Abb. 2),
- Kein Kraneinsatz oder Spillanlagen erforderlich,
- Keine Siloanlagen und stationäre Einrichtungen erforderlich,
- Mobile, robuste Verteiltechnik mit verbesserter Verteilwirkung gegenüber landgestützten Systemen (Abb. 3).



Abb. 2: unbefestigte Einsetzstelle RL 122



Abb. 3: Einsatzstoffverteilung als Suspension im RL 122

Der Einsatzstoffeintrag auf die Oberfläche des RL 122 Tröbitzs erfolgte im Zeitraum vom 12. bis 16. November 2009 für eine Gesamtmenge an Einsatzstoff von ca. 273 t (Kalksteinmehl ca. 205 t und Kalkhydrat ca. 68 t).

3.4 Ergebnisse der Inlakebehandlung

In der Abb. 4 wird die Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Kalkeinsatzmenge dargestellt. Ab 16.11.09 erfolgte der Einsatz von insgesamt ca. 70 t Kalkhydrat.

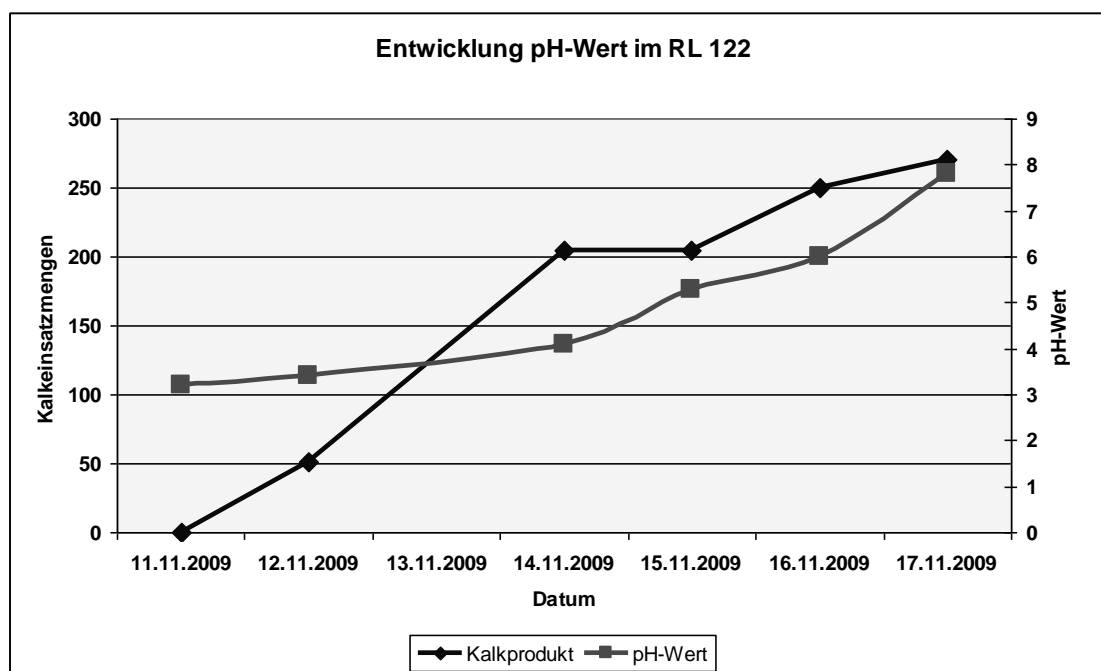


Abb. 4: Entwicklung pH-Wert in Abhängigkeit von der Kalksatzmenge im RL 122

Die Eisen- und Aluminiumgehalte verringerten sich jeweils von ca. 8 mg/l auf < 1 mg/l. Der Säurepuffer $\text{KS}_{4,3}$ konnte auf ca. 0,6 mmol/l eingestellt werden.

4 Zusammenfassung

In einem Pilotprojekt, welches durch den Landesfischereiverband Berlin/Brandenburg gefördert wird, sollte aus einem sauren lebensfeindlichen See ein Fischereigewässer werden. Der Tröbitzer See RL 122 mit einer Fläche von ca. 30 ha und einem Volumen von ca. 1,1 Mio. m³ wurde 2004 vom Fischereibetrieb Hammermühle aus Lindena mit einem pH-Wert von ca. 3 übernommen. Im Seewasser waren Metalle wie Eisen und Aluminium gelöst. Der See hat keine oberirdischen Zu- und Abflüsse, so dass kein gutes Flutungswasser zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit zugeführt werden kann.

Im Oktober 2009 wurde die MOVAB-D GmbH mit der Gewässersanierung beauftragt. Für die Seesanierung kamen spezielle feinkörnige Kalkprodukte in Form von Kalksteinmehl sowie Kalkhydrat vom Kalkwerk aus Dresden zum Einsatz, die maximal einen Durchmesser von 0,09 mm aufwiesen. Mit einem Sanierungsschiff erfolgte der Einsatzstoffeintrag in Form einer Suspension mit Seewasser in der Zeit vom 12. bis 16. November 2009.

Mit dem innovativen Verfahren wurden in 3 Behandlungstagen mit dem Einsatz von ca. 275 t Kalkprodukten (205 t Kalksteinmehl und 68 t Kalkhydrat) ein pH-Wertanstieg von ca. 3 auf ca. 8 sowie eine weitgehende Ausfällung der gelösten Metalle auf < 1 mg/l erreicht. Die in Anspruch genommenen Einsatzstoffmengen entsprachen in etwa den in Vorversuchen ermittelten und geplanten Einsatzmengen.

Im Rahmen eines begleitenden Monitorings wurde die Entwicklung der Seewasserqualität im Rahmen der Maßnahme verfolgt und gesteuert. Aktuelle Messungen zeigen eine gewisse Nachhaltigkeit der Maßnahme, wobei der pH-Wert im Mai 2010 noch bei > 7 und der Säurepuffer $\text{KS}_{4,3}$ bei > 0,5 mmol/l liegt.

Insgesamt kann aus dem Projektablauf im Nov 2009 abgeleitet werden, dass für die Seesanierung von sauren Seen mit definiertem Eintrag/Verteilung von Kalkprodukten mittels Sanierungsschiffen ein sich erneut bewährtes Verfahren zur Verfügung steht. Das angewendete Verfahren mit Einsatz von speziellen Einsatzstoffen ermöglicht es, auf einfache, wirksame und ökologisch unbedenkliche Weise, saure Seen von lebensfeindlichen Gewässern in biologisch aktive, allgemein nutzbare Gewässer zu überführen.

5 Literatur

Grünewald, U., Uhlmann, W., Seiler, D., Fleischhammel, P., Mazur, K., Ender, R.(2003): Gutachten zur Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in den Tagebauseen der Erweiterten Tagebauseekette.

Rabe,W. Scholz G., Kunze, P., Appelt, J., (2002): Abschlussbericht Neutralisation Wasserkörper Burghammer mittels Aschesedimentumlagerung.

Neumann, V., Nitsche, C., Tienz, B.-S., Pokrandt, K.-H., (BHT Juni 2007): Erstmalige Neutralisation eines großen Tagebausees durch In-Lake-Verfahren – Erste Erfahrungen zu Beginn der Nachsorgephase.

Rabe, W., (2005) Abschlussbericht „Ingenieurtechnische Objektbetreuung beim Schwimmbagger-einsatz zur Resuspension von Kalksedimenten im Tagebausee Koschen“.

Grünewald, U., Uhlmann, W., Seiler, D., Fleischhammel, K., Ender, R.(2005): Ergebnisbericht – Weiterführung des Monitorings zur Einschätzung der Nachhaltigkeit des Pilotversuches „Resuspension und anschließende Verspülung sedimentierter Kalke im TBS Koschen von Januar bis Juli 2005.

Rabe, W., Uhlmann, W., (2006): 57. BHT Juni 2006, Neue Erkenntnisse zur Anwendung von In-Lake-Verfahren für die Verbesserung der Wasserbeschaffenheit von sauren Bergbaufolgeseen.

Removal of the Sm (III) and Eu (III) from aqueous solutions by ion flotation

Olga Lobacheva, Dmitriy Chirkst, Igor Berlinskiy

St.-Petersburg State Mining Institute, Faculty of Metallurgy, Dep. of General and Physical Chemistry, V. I., 21-st Line 2, 199106, St.-Petersburg, Russia, E-mail: olga-59@yandex.ru

Ion flotation process application in solutions contained of the rare-earth elements are presented. Our results on separation and removal of some metals (Sm (III) and Eu (III)) by use of the sodium dodecyl sulphate are given.

1 Introduction

Ion flotation was first introduced by F. Sebba (1959). In this process gas bubbles generated in solution are used to extract matter from an aqueous phase into the foam. The aqueous phase contains the mixture of solute (in particular, surface inactive ions) and a surfactant (in our case – sodium dodecyl sulfate - NaDS) can be adsorbed at the gas/liquid interface.

The surfactant (*collector*) is an ion of opposite charge to the surface – inactive ion (*colligend*), and thus cations and anions are floated with anionic and cationic collectors, respectively. It is possible, however, for the collector to be uncharged and to attach itself to the colligend by coordination. The collector-colligend product is known as sublate. As a rule the concentration of collector and colligend are low ($10^{-4} - 10^{-3}$ mol/l), and flotation occurs from a true solutions (Adsorptive bubble separation techniques/Ed. by R. Lemlich, Acad. Press, N.Y., L., 1972).

The present work is concerned the investigations of the ion flotation process in aqueous solutions containing Sm(III) and Eu (III) and sodium dodecyl sulfate as collector. The selectivity of ordinary ionisable surfactants (collectors) towards cations and/or anions is limited. A combination of the ion selectivity of the carriers with sufficient water solubility and surface activity could provide a new generation of collectors or ion flotation process. Moreover the removal and extraction of the rare earth elements from dilute aqueous solutions is one of significant task of environmental engineering.

Because the sublate formed in ion flotation is a chemical compound of the collector and the colligend, the ratio of the two required for complete flotation must at least be a stoichiometric one. Therefore, too little collector will have the same overall effect as too much, in that removals of colligend will not be complete:



Me^{+3} – ion of Sm (III) or Eu (III), DS^- - dodecylsulfate-ion.

Evidently rare earth elements are most important material in modern nanotechnologies in industry, science and innovative techniques. Rare earth metals are use in practically all branches of economy, mechanic engineering, aeronautical, medical and space engineering [1], [2].

The main task in this region of industry is to find new agents for the removal of the rare earth elements and theoretical model of the extraction one.

Our investigation is divided on 2 studies: 1 - definition of the thermodynamic characteristics (distribution coefficient and coefficient of recovery) in samarium (III) and evropium (III) aqueous solutions by use surface-active substance - NaDS ; 2 - determination the optimal regime for the removal of the Sm (III) and Eu (III) from leach solutions of the eudialite stocks.

2 Experimental Study

Experiments were carried out in the laboratory flotation apparatus 137B-FL or 135B-FL with a flotation cell of 0,5 dm³ and 1,0 dm³ volume accordingly. Flotation cell was made of the plexiglas. The airflow rate was 100 cm³/min and controlled by a rota meter. The initial volume of aqueous solution was 200 mL at 25⁰C.

Flotation scheme of the removal of the Sm⁺³ and Eu⁺³ from aqueous solutions is present in Fig.1.

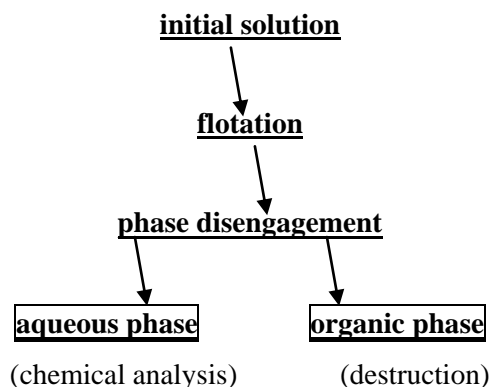


Fig.1 Scheme of ion flotation process

According to the foam separation technique the surfactant (sodium dodecylsulfate) was added to the bulk aqueous phase containing of the cations of Sm and Eu. The initial concentration of the nitric salts of these elements was 10⁻³ mol/L. The floated adsorbed solute was collected in the foam. The residual concentrations of rare earth metals in equilibrium aqueous phase and organic phase (foam) were determined by photometric method with indicator arsenazo (III). Content dodecylsulfate - ions were determined by potentiometric titration using ion selective electrode that was produced on physical chemistry department of the Saint-Petersburg University.

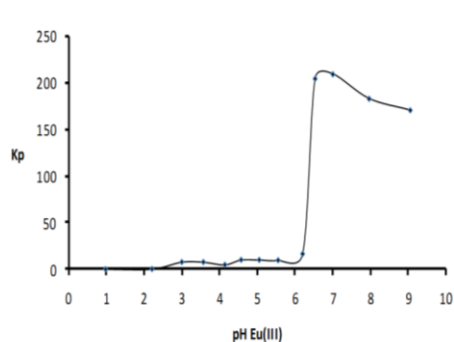
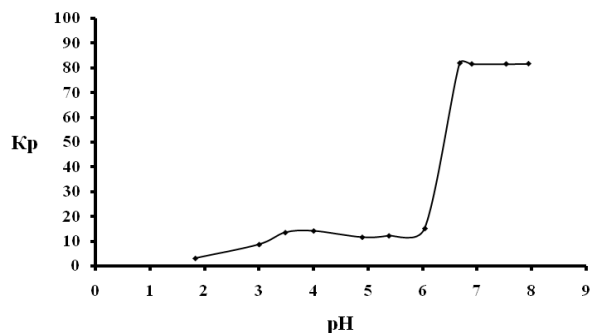
The Sm(NO₃) – NaDS – H₂O and Eu(NO₃) – NaDS – H₂O systems were studied at different pH. All the reagents used were of analytical grade, and for those experiments changing the pH values, it was adjusted with NaOH 1 M or HNO₃ 2 M. Amount of the NADS corresponded to stoichiometric quantity that compose 3·10⁻³ mol/L (NaDS concentration was selected to lie well below the critical micelle concentration (CCM of the NaDS is 8·10⁻³ mol/L).

Our experimental data on ion flotation in the aqueous solutions containing rare earth elements and surfactant are given in the Table 2.

3 Results and discussion

Figure 2 and Figure 3 compare the ion flotation behavior of Sm⁺³ and Eu⁺³ ions with sodium dodecylsulfate at different pH. K – distribution coefficient of metal ions between aqueous and organic phases was analyzed relative to concentration [Me⁺³] in foam to concentration [Me⁺³] in rest solutions correspondingly:

$$K = [\text{Me}^{+3}]_{\text{org}} / [\text{Me}^{+3}]_{\text{aq}}$$

**Fig.2. Removal Eu^{+3} by ion flotation process****Fig.3. Removal Sm^{+3} by ion flotation process**

As stated in our experiments the removal of Eu^{+3} by ion flotation with NADS starts at $\text{pH} = 6,3$ whereas extraction of Sm^{+3} begin at $\text{pH} = 6,0$. These data allow to affirm: if we change values of the pH it's possible to reach certain selectivity in the removal of rare earth elements from dilute solutions.

This result is highly significant for potential applications of ion flotation process for revelation of the best conditions for the removal of rare earth elements.

Table 1. Chemical composition of the eudialite ores (% , mass.) [3-7]

COMPONENT	VARIETY 1	VARIETY 2
FeO	10,0	9,57
MnO	0,65	0,60
ZrO ₂	2,73	2,10
Ta ₂ O ₅	0,02	0,016
Nb ₂ O ₅	0,44	0,370
SrO	0,45	0,430
La ₂ O ₃	0,11	0,156
Ce ₂ O ₃	0,36	0,142
Nd ₂ O ₃	0,09	0,058
Sm ₂ O ₃	0,03	0,019
Cd ₂ O ₃	0,0160	0,0148
Dy ₂ O ₃	0,0015	0,0011
Ho ₂ O ₃	0,0031	0,0025
Er ₂ O ₃	0,0071	0,0060
Tu ₂ O ₃	0,0019	0,0015
Yb ₂ O ₃	0,0074	0,0040
Lu ₂ O ₃	0,0023	0,0017
$\Sigma \text{R}_2\text{O}_3$	0,6234	0,4066
Y ₂ O ₃	0,0920	0,0700

Table 2. Experimental data on ion flotation process of rare earth elements at different pH from aqueous solutions

pH	[Sm ⁺³], in the foam, x 10 ³ mol/L	[Sm ⁺³], residual concentration, x 10 ⁴ mol/L	K, [Sm] _{org} /[Sm] _{aq} distribution coefficient	[Eu ⁺³], in the foam, x 10 ³ mol/L	[Eu ⁺³], residual concentration, x 10 ⁴ mol/L	K, [Eu] _{org} /[Eu] _{aq} distribution coefficient
2,0	1,69	5,64	3,0	0,12	3,00	0,4
3,0	2,03	2,36	8,6	2,20	2,88	7,9
3,5	1,86	1,39	13,4	1,86	2,36	7,9
4,0	1,83	1,30	14,1	1,00	2,10	5,2
4,9	1,97	1,71	11,5	1,83	1,79	8,2
5,5	2,22	1,83	12,1	1,77	1,79	9,8
6,1	1,98	1,31	15,0	1,74	1,05	16,6
6,7	1,90	0,23	81,9	2,29	0,11	204,0
7,0	1,52	0,19	81,5	1,73	0,08	208,8
7,9	1,25	0,15	81,6	1,65	0,09	182,6
9,0	1,15	0,13	85,3	1,80	0,10	170,3

4 Conclusions

Ion flotation shows promise for treating dilute solutions and effluents. In addition, however, it is clear from the foregoing discussion of the process that it is unsuitable for concentrated solutions. As stated ion flotation requires a stoichiometric equivalent of collector, and the solubility of surface active collectors in aqueous solutions is very limited. In addition to it being difficult to exceed the CCM when preparing collector solutions for the investigations.

5 Acknowledgments

This research was supported by the Russian President Program “Leading Scientific Schools of Russian Federation” (№ HIII - 3020.2008.3) and project № 2.1.1/973 of AVCP of the Ministry of the education and science of the Russian Federation.

6 References

- (2002): Condition and future of world market of the non-ferrous, rare earth and precious metals. – www.infogeo, **11**.
- NAUMOV A.V. (2008): Survey of the world market of rare earth elements. – Non-Ferrous Metallurgy Journal, (Russia), 2: 8—18.
- MICHAJLICHENKO A.I., MICHLIN E.B. & PATRIKEEV U.B. (1987): Rare earth Metals, M., Metallurgy (Russia): 230 p.
- LEBEDEV V.N., BELOSKOKOV V.I. & SMIRNOVA I.P. (1986): Chemical technology of the rare elements and mineral stock, Apatities (Russia): 28-32.

BUSSEN I.V. & SAHAROV A.S. (1972): Petrology of the Iovozersky alkaline massif, (Russia). L.: Science: 296 p.

VITIASJ V.I., CAZBANOV V.I. & KONONOV U.S. (1995): Rare earth Metals. – Abstracts, (Krasnoyarsk, Russia) : 18—23.

ELUTIN A.V., CHISTOV L.V. & GEORGIADY E.K. (1995): Rare earth Metals. – Abstracts, (Krasnoyarsk, Russia) : 74—77.



Mikrobiologische Untersuchung von historischen Steinkohlenbergehaldden im Erzgebirge und Schlussfolgerungen auf die Beeinflussung der Sickerwasser- und Grundwasserqualität

S. Willscher¹, S. Starke¹, M. Felix², A. Sohr³

¹TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna

²Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 104, Freiberg

³Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 42, Dresden

Von 3 historischen Steinkohlenhaldden im Erzgebirge wurden verschiedene Mikroorganismengruppen quantitativ erfasst. Die Steinkohlenhaldden enthalten pyrithaltiges Substrat und unterliegen biogeochemischen Verwitterungsprozessen, was zu einer Freisetzung von Säure, Salzen und Schwermetallen führt, die das umliegende Grund- und Oberflächenwasser kontaminieren. In den einzelnen Haldden liegen unterschiedliche geochemische und chemisch-physikalische Bedingungen vor, die zum Teil auch durch die frühere unterschiedliche Rekultivierung der Standorte verursacht werden. In den mikrobiologischen Untersuchungen wurden *Thiobacillus denitrificans*, Sulfat- und Eisenreduzierer sowie allgemeine aerobe heterotrophe Bakterien und Pilze durch MPN und KBE-Methoden quantifiziert. Zwischen den mikrobiellen Populationen der 3 Halddenstandorte wurden Ähnlichkeiten als auch deutliche Unterschiede gefunden, die auf die entsprechenden Umgebungsbedingungen zurückzuführen sind. Sulfatreduzierer konnten vor allem an Standorten mit einem höheren Vorkommen an Detritus oder mit einem Zustrom organischer Substanz nachgewiesen werden. *T. denitrificans* kam an allen 3 Standorten in moderaten bis erhöhten Zahlen vor, verursacht durch ein günstiges Nährstoffangebot (Düngemittel, atmosphärische Depositionen). Die untersuchten Mikroorganismen waren geeignete Indikatoren für die ablaufenden biogeochemischen Prozesse in den Halddensubstraten.

1 Einleitung

Im Steinkohlenrevier von Zwickau/ Oelsnitz wurde z.T. bereits seit 1346 Bergbau betrieben; seit dem Beginn des Industriezeitalters (~1830) stiegen die Abbauaktivitäten auf Grund der verstärkten Nachfrage aus der benachbarten Metallurgie, durch Dampfmaschinen und für Heizzwecke (HERTWIG et al. 2007). Heute ist der Steinkohlenbergbau in diesem Gebiet seit mehreren Jahrzehnten stillgelegt; dafür stellt die Entstehung saurerer Sickerwässer aus den Bergehaldden ein langfristiges Umweltproblem dar. In den benachbarten Grund- und Oberflächenwässern ist ein verstärkter Eintrag an Schwermetallen und Arsen zu beobachten, was zu einer Kontamination des nächsten benachbarten Flusses, der Zwickauer Mulde, sowie, z.T. in partikulärer Form, auch der Elbe führt. Als Ergebnis der Sauerwasserbildung an den Halddenstandorten ist eine Anreicherung von Mn, Co, Ni, As und Cd in den Sedimenten der Oberflächengewässer feststellbar; einen besonders großen Einfluß besitzen hier Halddenstandorte mit direktem Kontakt zum Wasserpfad. Das davon beeinflusste Grundwasser kann hier Kontaminationen von bis zu mehreren mg/l an Schwermetallen aufweisen; die Sickerwasserfrachten können mehrere kg/a (Cd) bis zu mehreren t/a (Zn, SO_4^{2-}) erreichen (HERTWIG et al. 2007, WILLSCHER et al. 2010). Diese Kontaminationen der Umgebung sind feststellbar, obwohl bereits vor Jahrzehnten eine Rekultivierung dieser Halddenstandorte

erfolgte. Aus diesem Grund wurden 3 verschiedene ausgewählte Haldenstandorte geologisch/geochemisch sowie mikrobiologisch untersucht, sowie die entsprechenden Sickerwässer, Grund- und Oberflächenwässer. Die Bergehalden unterscheiden sich auch auf Grund ihrer früheren, Jahrzehnte zurückliegenden Rekultivierung und Abdeckung, was in einer langfristigen Auswirkung auf die Sickerwasserqualität und –neubildung und damit in einer unterschiedlichen Schadstoffmobilisierung resultiert. Ziel der Untersuchungen war eine Aufklärung der in den Halden ablaufenden Prozesse sowie eine Einschätzung des von den einzelnen Haldenstandorten ausgehenden Gefährdungspotenzials (HERTWIG et al. 2007, WILLSCHER et al. 2010).

Die hier untersuchten Steinkohlebergehalde sind bis zu 150 Jahre alt; ihre Rekultivierung liegt über 30 bis teilweise über 60 Jahre zurück. Folgende entsprechend ihrer Rekultivierung sowie ihrer heutigen Nutzung unterschiedliche Bergehalden wurden hier untersucht:

(a) **Vertrauen-Schacht-Halde Lugau/ Oelsnitz (Oe10)**: Eine Halde mit ursprünglicher Birkenbestockung, natürlicher Bodenentwicklung (keine Zugabe einer Bodenauflage); heute Freisetzung von Sauerwässern (ca. 4% Pyritanteil)

(b) **Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau (Zw10)**: Eine Halde ebenfalls mit Rekultivierung durch Anpflanzung von Bäumen, keine Zugabe einer Bodenauflage; lokale Erhitzung des Haldenkörpers durch Oxidationsprozesse; auf einem Teil der Halde und daran angrenzend Anlage einer Deponie für kommunale Abfälle

(c) **Planitzer Halde, Zwickau (Zw45)**: Eine Halde mit Bodenauflagen aus Lehm und Mutterboden; seit Jahrzehnten kleingärtnerische Nutzung des Haldenplateaus.

In dieser Studie wurden verschiedene Mikroorganismengruppen untersucht, die an biogeochemischen Mobilisierungs- bzw. Immobilisierungsprozessen im Haldeninventar beteiligt sind. Damit sollte ein Beitrag zur Aufklärung der in den Halden ablaufenden Verwitterungsprozesse geleistet werden.

2 Standort und Haldeninventar

Das historische Steinkohlenrevier von Zwickau und Lugau/Oelsnitz befindet sich im Erzgebirge in Sachsen; eine Karte des Gebietes mit den einzelnen Haldenstandorten ist in WILLSCHER (2010) dargestellt. In dem genannten Beitrag erfolgt auch eine detailliertere Beschreibung des Haldeninventars. Hier soll nur eine kurze Skizzierung des Haldenmaterials erfolgen:

Das Bergematerial besteht aus Tonschiefer (rote gebrannte Schichten) bzw. kohlehaltigen Schichten des Tonschiefers (schwarze, kohlige Schichten), teilweise schluffhaltig, und z.T. feinkörnigen Ablagerungen von Kohleschlämmen aus der Verarbeitung, sowie Sand gemischt mit Kohlestaub im oberflächennahen Bereich (Waschrückstände). Das Haldenmaterial ist grob- bis feinkörnig auf Grund der Aufarbeitung des Kohlematerials; die Schüttung weist eine erhöhte Porosität (ca 40%) auf, was in einer guten Permeabilität durch Luft und Wasser resultiert. Diese Bedingungen sind besonders förderlich für die oxidativen Verwitterungsprozesse in den Bergehalden. Die Haldenoberflächen enthalten teilweise eine Bodendeckschicht mit einer Vegetationsdecke (Gras, Büsche und Bäume).

Die Haldenstandorte befinden sich in einem Gebiet mit Nitratinfiltrationen sowohl aus landwirtschaftlichen und gärtnerischen Quellen als auch aus atmosphärischen Depositionen. Aus diesem Grund wurde *Thiobacillus denitrificans* mit in die Liste der zu untersuchenden Mikroorganismen aufgenommen.

3 Probenahme und durchgeführte Untersuchungen

An den einzelnen Haldenstandorten wurden Kernbohrungen durchgeführt und Proben aus verschiedenen Teufen entnommen; weiterhin wurden Sickerwasser-, Grund- und Oberflächenwasserproben entnommen, sowie Sedimentproben, wenn diese entnehmbar waren. Die Proben wurden auf *T. denitrificans* untersucht (MPN, Mikrotiterplatten), auf Sulfat- und Eisenreduzierer (MPN, Mikrotiterplatten), sowie auf allgemeine aerobe heterotrophe Bakterien und Pilze (KBE, R₂A Agarplatten). Alle Proben wurden sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen genommen, um die bestmöglichen Bedingungen für eine Quantifizierung zu garantieren. Von den einzelnen Proben wurden ebenfalls die chemisch-physikalischen Parameter untersucht, sowie die Schwefelmodifikationen und die Schwermetallgehalte (s. Tab. 1).

Tab 1: Vergleich der verschiedenen Standorte von Steinkohlebergehalde im Revier Zwickau/ Oelsnitz

		Oe10	Zw10	Zw45
Betriebszeit der Halden		1856-1954	1908-1977	1855-1933
Berechneter Pyritgehalt	%	1.42-4.35	0.64-1.63	0.42-1.76
Gesamtschwefel	%	1.71-4.07	0.83-2.09	0.36-0.97
Schwefel-Oxidationsgrad im kohligen Substrat	%	12.8-57.7	30.7-58.3	3.1-11.72
pH		3.61-5.12	4.4-7.42	6.4-7.15
Redoxpotential	mV	497-732	(-254)-(+533)	104-355
Elektrolyt. Leitfähigkeit	mS/cm	0.96-9.91	0.96-11.79	0.856-3.23
SO ₄ ²⁻	mg/l	641-8538	187-5490	226-1840
Cd	µg/l	180-1950	<0.2-390	<0.2-20
Ni	µg/l	270-7358	2.8-1200	4.4-210
Zn	mg/l	10-337	<0.02-1000*	<0.02-16
As	µg/l	<1-17	<1-1.3	<0.1-86

4 Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen

Das verbliebene kohlige Substrat in den einzelnen Halden enthält unterschiedliche Gehalte an Pyrit (s. Tab. 1), die auch von der unterschiedlichen Teufe der entnommenen Proben abhängen. Durch die verschiedenen Rekultivierungsmaßnahmen auf den Halden vor mehreren Jahrzehnten sind heute unterschiedliche Oxidationsgrade des im kohligen Substrat enthaltenen Schwefels messbar, die in starkem Maße auf der Permeabilität des Haldeninventars für durchsickernde Wässer bzw. für eindiffundierende Luft beruhen. Die Daten in Tab. 1 zeigen klar die Unterschiede zwischen den einzelnen Rekultivierungsmethoden an den

Haldenstandorten: Keine Abdeckung bzw. Zugabe von Bodensubstrat resultiert in einer verstärkten Versauerung seit vielen Jahren (Vertrauen-Schacht-Halde und z.T. Morgenstern-Schacht III- Halde, s. Tab. 1); eine Abdeckung der Haldenoberfläche bzw, der Einfluß sauerstoffzehrenden organischen Materials resultiert in einem fast neutralen pH, einem niedrigen Redoxpotential und einem niedrigen Oxidationsgrad des Schwefels im kohligem Material (Planitzer Halde und Teile der Morgenstern-SchachtIII-Halde (Deponie) in Zwickau, s. Tab 1).

4.1 Sulfatreduzierer

Die Ergebnisse der Untersuchungen auf sulfatreduzierende Mikroorganismen sind in Abb. 1 dargestellt.

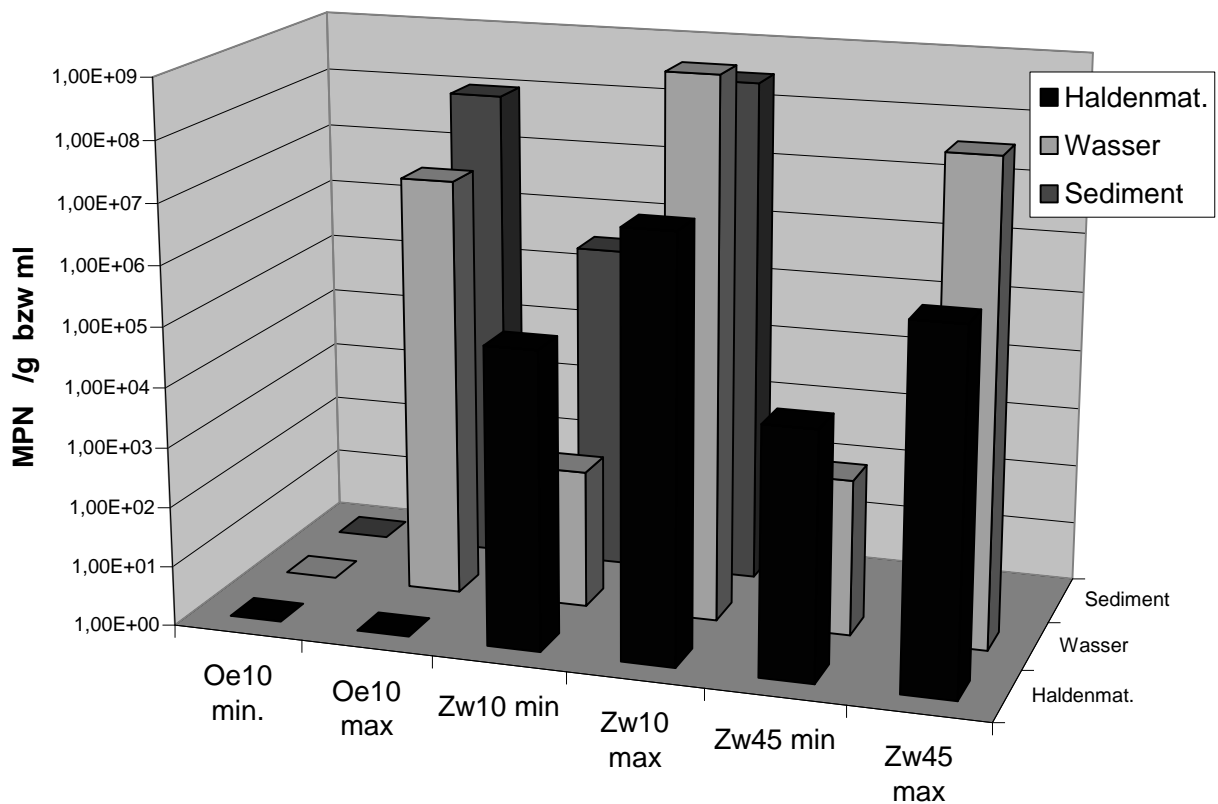


Abb.1: Minimale und maximale bestimmte Keimzahlen von Sulfatreduzierern (MPN) an den 3 untersuchten Haldenstandorten

Am Standort der Vertrauen-Schacht-Halde in Lugau/Oelsnitz, die die stärkste Versauerung aller hier untersuchten Haldenstandorte aufwies, wurde fast keine Sulfatreduktion in den sauren Halden-, Wasser- und Sedimentproben nachgewiesen (s. Abb. 1, linke Reihe). Moderate Zahlen an Sulfatreduzierern (bis zu $1 \cdot 10^7$) konnten dagegen in den neutraleren Wasser- und Sedimentproben der umgebenden Oberflächen- und Drainagewässer gefunden werden, die einen neutralen Zulauf hatten bzw. organischen Detritus aufwiesen. Am Standort der Morgenstern-Schacht III-Halde wurden höhere Gehalte an Sulfatreduzierern nachgewiesen, mit Ausnahme der thermisch aktiven Zone. Einige der höchsten Mikroorganismenzahlen an allen untersuchten Standorten wurden in Kohleschlammproben nahe der Deponie nachgewiesen, wo ein Zulauf von Deponiesickerwässern das

Haldenmaterial offensichtlich sehr stark unter reduzierenden Bedingungen belässt (die Sickerwässer enthielten 10^9 Keime/ml, s. Abb. 1).

Am Standort der Planitzer Halde in Zwickau wurden moderate Zahlen an Sulfatreduzierern ermittelt; die höchsten Keimzahlen wurden hier in Sickerwässern aus den Kleingärten gefunden (10^8 Keime/ml), sowie in Grundwasser, das durch einen Zulauf von Abwässern beeinflusst wird (10^7 Keime/ml, s. Abb. 1).

Insgesamt kann also festgestellt werden, dass die mikrobielle Sulfatreduktion an den untersuchten Haldenstandorten durch die Versauerung des Haldenmaterials bzw. einen Zustrom von Haldensickerwässern (niedriger pH, erhöhte Schwermetall- und Salzfrachten) gehemmt wird, während ein Zustrom nährstoffreicher Wässer wie im Deponiebereich der Morgenstern III-Schacht-Halde oder durch die Kleingärten im Bereich der Planitzer Halde in Zwickau zu erhöhten Keimzahlen an Sulfatreduzenten und somit zu einer Stabilisierung der Haldenbereiche führt.

4.2 *Thiobacillus denitrificans*

Für *T. denitrificans* wurde an allen untersuchten Haldenstandorten (mit Ausnahme der thermisch aktiven Zone der Morgenstern-Schacht III-Halde) ein häufiges Vorkommen nachgewiesen. Als Ergebnis aller Messdaten kommt *T. denitrificans* in neutraler Umgebung mit nur moderaten Schadstoffbelastungen in höheren Zahlen vor (s. Abb. 2). Bei niedrigeren pH-Werten und bei erhöhten Schadstoffbelastungen, z.B. von Sickerwässern, gehen die Keimzahlen von *T. denitrificans* zurück (s. Abb. 2, schwarze Pfeile). Ein verstärktes Auftreten von *T. denitrificans* wurde v.a. in den oberen Haldenbereichen mit ausreichender Nitratversorgung festgestellt, sowie in der Kapillar- und Grundwasserzone mit einer ausreichenden Nährstoffversorgung (GW-Proben in Abb. 2). Ein erhöhtes Vorkommen von *T. denitrificans* wurde v.a. an Standorten mit Nitratdüngung (Landwirtschaft, Gärten) mit relativ neutralen pH-Werten nachgewiesen (s. Abb. 2, weiße Pfeile).

Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass *Thiobacillus denitrificans*, ein Bakterium, das sowohl Pyrit als auch andere reduzierte Schwefelverbindungen unter Nitratreduktion oxidieren kann, an allen untersuchten Standorten stark verbreitet ist. Diese Bakterien kommen v.a. an Standorten mit moderat saurem pH- Wert vor (pH 3-6) und tragen durch ihre Mineraloxidation zur Entstehung und Mobilisierung von Sulfat, zu einer Absenkung des pH- Wertes sowie zur Mobilisierung von Schwermetallen bei.

4.3 Allgemeine aerobe heterotrophe Mikroorganismen

Aerobe heterotrophe Mikroorganismen stellen gute Indikatoren für die Toxizität oder auch den Nährstoffgehalt der untersuchten Substrate oder Wässer dar; so sinken die Keimzahlen mit sinkendem pH-Wert bzw. steigenden Salz- bzw. Schwermetallkonzentrationen ab. Die untersuchten heterotrophen Mikroorganismen wiesen eine hohe Diversität in Abhängigkeit vom untersuchten Haldenstandort und den dortigen Umweltbedingungen auf. So wurden am Standort der Vertrauen-Schacht-Halde mit zulaufenden Wässern aus dem landwirtschaftlichen Bereich Stämme nachgewiesen, die zu den Gattungen *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Variovorax*, *Sphingomonas*, *Sphingobacterium* und *Frateuria* zählen.

Am Standort der Morgenstern-Schacht III- Halde mit der angrenzenden Deponie wurden Mikroorganismen nachgewiesen, die zu *Pseudomonas* und *Janthinobacterium* zählen. Während *Pseudomonas* für seine hohe Schadstofftoleranz bekannt ist, ist *Janthinobacterium* typisch für das Vorkommen von Abwässern oder Sickerwässern mit leicht abbaubarer Organik.

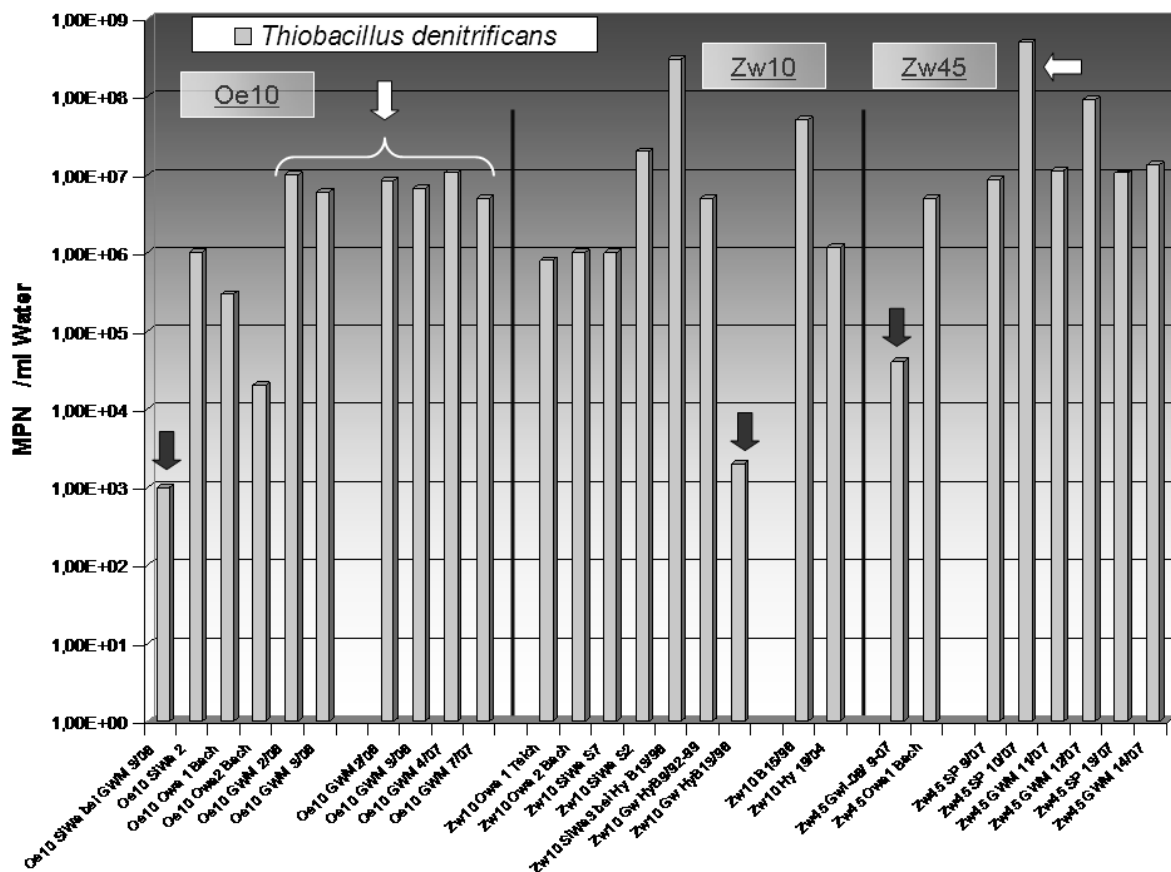


Abb. 2: Keimzahlen von *Thiobacillus denitrificans* in Wasserproben der 3 verschiedenen Haldenstandorte (Bestimmung durch MPN, 96 Einzelbestimmungen/ Probe). Schwarze Pfeile: Einfluß von Haldensickerwässern; weiße Pfeile: Einfluß nährstoffreicher Grund- und Sickerwässer.

Am Standort der Planitzer Halde in Zwickau mit einer neutraleren Umgebung und dem geringen Zulauf organischer Abwässer aus den Gärten bzw. dem Grundwasser wurden Stämme identifiziert, die zu den Gattungen *Pseudomonas*, *Janthinobacterium*, *Duganella*, *Microbacterium* und *Rhodococcus* zählen. Neben *Janthinobacterium* ist auch *Duganella* hier ein typisches Abwasserbakterium, während *Microbacterium* und *Rhodococcus* wieder für ihre erhöhte Schadstofftoleranz bekannt sind.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Quantifizierung der allgemeinen aeroben heterotrophen Mikroorganismen gut als Anzeiger für die Toxizität der Substrate bzw. Wässer sowie für das Vorliegen günstiger Umweltbedingungen (Nährstoffe, optimale chem.-physikal. Bedingungen) geeignet.

5 Schlußfolgerungen

Zusammenfassend ist beim Überblick über alle 3 ausgewählten Haldenstandorte festzustellen, dass durch eine Abdeckung eines Haldenkörpers mit Lehm und Mutterboden, wie am Standort der Planitzer Halde in Zwickau, eine langfristige Verminderung der Verwitterungsprozesse und des Schadstoffaustrages erreicht wird. An diesem Standort wurden die geringsten Verwitterungsgrade von mineralischen Disulfiden sowie die geringsten

Schadstoffgehalte in den Grund- und Sickerwässern festgestellt; der pH-Wert an diesem Standort ist fast neutral.

Ein Eintrag organischer Stoffe in den Haldenkörper sowie in die Sicker- und Grundwässer (Halde Zw 10 und in geringerem Maße Zw 45) bewirkt eine Stimulation der mikrobiellen Sulfatreduktion, und damit findet eine Verminderung der Verwitterungsprozesse und des Schadstoffaustrages statt.

An allen Haldenstandorten konnte eine gute Korrelation der gefundenen Mikroorganismen-Populationen mit den chemisch-physikalischen Parametern des jeweiligen Standortes festgestellt werden. Die Mikroorganismen können sehr gut zur Charakterisierung der biogeochemischen Vorgänge in den Halden herangezogen werden, und stellen geeignete komplexe Indikatoren der unterschiedlichen Stoffströme (saline und saure Wässer, anorganische und organische Nährstoffe) in den einzelnen Halden dar. Infolge der unterschiedlichen Umweltbedingungen an den verschiedenen Haldenstandorten zeigen die Mikroorganismen eine hohe, standortspezifische Diversität.

6 Literaturhinweise

HERTWIG, TH., FRENZEL, M., WILLSCHER, S., KNOBLOCH, A. (2007): Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Gefährdungspotential Steinkohlenhalden Zwickau/Oelsnitz, Arbeitspakete 2 und 3“. Unveröff. Abschlußbericht Beak GmbH, GUB-Ingenieur AG und TU Dresden, Freiberg/Zwickau/Dresden.

WILLSCHER, S., HERTWIG, TH., FRENZEL, M., FELIX, M., SOHR, A. (2010): Einfluß von Abdeckung und Rekultivierung auf die Qualität und Quantität der Sickerwasserbildung in historischen Steinkohlebergehalden des Erzgebirges. Tagungsbeitrag zum Berg- und Hüttenmännischen Tag 9.-11.06.2010



CO₂-Behandlung von Eisenhydroxidschlämmen zur Alkalinitätsverbesserung

Yvonne Lindig, Broder Merkel

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Straße 12, 09596 Freiberg

Saure Grubenwässer (AMD) werden im Braunkohlenbergbaurevier der Lausitz in verschiedenen Grubenwasserreinigungsanlagen behandelt. Dabei entstehen große Mengen an alkalischem Eisenhydroxidschlamm, welche teilweise in entstehende Tagebaurestseen eingeleitet werden. Die Alkalinität dieser Schlämme zeigt jedoch keine positive Beeinflussung auf die Alkalinität in den sauren Tagebaurestseen. Mit Hilfe von Batchversuchen wurde gezeigt, dass die Alkalinität von saurem Restseewasser durch eine kombinierte Behandlung von Eisenhydroxidschlämmen und Kohlenstoffdioxid verbessert werden kann. Die Batchversuche wurden mit Wasser und abgelagertem Eisenhydroxidschlamm aus dem Tagebaurestsee Spreetal-Nordost (Lausitz) durchgeführt. Sowohl die CO₂-Konzentration im Gasstrom als auch die Begasungszeit und das Verhältnis zwischen Wasser und Feststoff wurden in den Versuchen variiert. Es zeigte sich, dass im Wesentlichen die Begasungszeit und der CO₂-Partialdruck die Alkalinitätssteigerung im Restseewasser bestimmen. Gleichzeitig wird der pH-Wert am Ende der Versuche neben dem CO₂-Partialdruck auch durch die Konzentration von Ca und Mg in der fluiden Phase des Eisenhydroxidschlammes beeinflusst. Ca und Mg bilden mit gelöstem CO₂ Hydrogencarbonat- und Carbonatkomplexe wodurch die Alkalinität erhöht wird. Zusätzlich zur Bildung von Metallhydrogencarbonatkomplexen spielt der Carbonatgehalt im Eisenhydroxidschlamm eine entscheidende Rolle für die Erhöhung der Alkalinität im Restseewasser. Durch die Behandlung des Eisenhydroxidschlammes mit CO₂ wird die Carbonatlöslichkeit erhöht und die Säureneutralisationskapazität verbessert. Ungenutzter Calcit kann, durch die Behandlung von abgelagertem Eisenhydroxidschlamm mit CO₂, somit effektiver zur Alkalinitätsverbesserung in Tagebaurestseen genutzt werden. Weiterhin konnte in den Batchversuchen gezeigt werden, dass die Wasserqualität durch die im Schlamm enthaltenen Metall(oid)e nicht beeinflusst wird.

Acid mine drainage (AMD) is treated at several treatment plants in the Lausitz lignite mine district (Saxony, Germany). The remaining alkaline low density sludge (LDS) is deposited in acidic mining lakes without having a positive impact on the lake water quality. Batch experiments show that alkalinity can be raised by using LDS from acid mine drainage treatment plants together with CO₂. Batch experiments were conducted using lake water and deposited LDS from the mining lake Spreetal-Nordost with varying concentrations of CO₂ and gas contact time. Also the LDS-water-ratio was changed in the batch experiments.

The gas contact time and the partial pressure of CO₂ are the relevant parameters controlling the alkalinity in the lake water at the end of the experiments. The Ca and Mg-concentration of the pore water are relevant for higher pH-values. Therefore dissolved CO₂ can form bicarbonate or carbonate complexes, thus alkalinity rises. A second factor for alkalinity gain is the calcite content of the sludge, because CO₂ triggers the dissolution of carbonates. Therefore unused calcite in the sludge can raise the alkalinity more effectively by application of carbon dioxide. Furthermore, it was shown that remobilization of trace elements will not affect water quality.



Einfluß von Abdeckung und Rekultivierung auf die Qualität und Quantität der Sickerwasserbildung in historischen Steinkohlebergehalden des Erzgebirges

S. Willscher¹, T. Hertwig², M. Frenzel³, M. Felix⁴, A. Sohr⁵

¹ TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Str. 15, D-01796 Pirna
e-mail: sabine@willschers.de

² BEAK Consultants GmbH, Am St. Niclas Schacht 13, 09599 Freiberg

³ Chemnitz,

⁴ Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 104, Freiberg

⁵ Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 42, Dresden

Im Gebiet des historischen Steinkohlenbergbaus in den Gebieten Zwickau und Lugau/ Oelsnitz findet eine Freisetzung saurer Bergbausickerwässer statt, die die benachbarten Grund- und Oberflächenwässer kontaminieren. In den Sauerwässern sind auch Schwermetalle, wie Zn, Cd, Ni, Co, As und Mn enthalten, die in die benachbarten Grund- und Oberflächengewässer gelangen und, auch als Feinpartikel, noch über weite Gewässerstrecken die Wasserqualität beeinträchtigen. Die Steinkohlebergehalden selbst sind bis zu 150 Jahre alt; eine Rekultivierung der Halden erfolgte bereits vor Jahrzehnten mit unterschiedlichen Methoden. Heute können wir aus den langfristigen Ergebnissen der Rekultivierung lernen; diese Ergebnisse sind sehr wertvoll, da international kaum langfristige Erfahrungen mit den Ergebnissen der Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften bekannt sind. In dieser umfangreichen Arbeit wurden drei historische Steinkohlebergehalden im Revier Lugau/ Oelsnitz mit unterschiedlicher Abdeckung und Rekultivierung miteinander verglichen, und die langfristige Auswirkung auf die Sickerwasserqualität und –neubildung und damit auf die Schadstoffmobilisierung untersucht und bilanziert. Es werden Empfehlungen für eine Langzeitstabilisierung solcher Haldenstandorte abgeleitet und diskutiert.

1 Einführung

Neben dem Metallbergbau entstanden in Sachsen in den zurückliegenden Jahrhunderten auch verschiedene Standorte des Steinkohlenbergbaus. Zu den bedeutendsten und auch am längsten betriebenen Kohlerevieren gehören u.a. die Standorte Zwickau und Lugau/ Oelsnitz (HERTWIG et al. 2007, HERTWIG et al. 2010). Ein Abbau von Steinkohle fand hier z.T. bereits seit 1346 statt; seit der Zeit der Industrialisierung in Deutschland ab 1830 erfolgte schließlich ein verstärkter Kohleabbau, vor allem für die benachbarte Metallurgie, aber auch für die aufkommenden Dampfmaschinen und zu Heizzwecken.

In der heutigen Zeit ist der Steinkohlenbergbau in diesem Gebiet seit mehreren Jahrzehnten stillgelegt; zu den oberirdischen Hinterlassenschaften gehören zahlreiche Bergehalden mit Grobbergen, Wasch- und Teufbergen, die heute die Qualität der angrenzenden und umliegenden Grund- und Oberflächenwässer nachteilig beeinflussen. Grund dafür ist die Versauerung des disulfidhaltigen Bergematerials durch Verwitterungsprozesse, das zu einem Absinken des pH-Wertes, einer Aufsalzung (v.a. durch Sulfat) sowie zu einer erhöhten Fracht an gelösten Metall(oid)en in den Haldensickerwässern führt, wobei z.T. Massenströme von mehreren kg/a (Cd) bis zu etlichen t/a (Zn, Sulfat) erreicht werden (HERTWIG et al. 2007). Ein Transport von Mangan, Cobalt, Nickel, Zink, Arsen und Cadmium in den benachbarten Grund- und Oberflächenwässern sowie eine Ablagerung dieser Metall(oid)e in den Sedimenten sind in diesem Gebiet in verstärktem Maße zu verzeichnen. Diese Schadstoffbelastung beeinflusst auch die Zwickauer Mulde als nächstes größeres

Oberflächengewässer, und selbst in der Elbe ist, nach dem Zustrom der Mulde, noch ein erhöhter Schwermetalltransport, z.T. in partikulär gebundener Form, nachweisbar.

Im Gebiet Zwickau/ Oelsnitz befinden sich mehr als 80 derartige Steinkohlebergehalden (s. Abb. 1), die bereits seit mehreren Jahrzehnten nicht mehr in Betrieb sind. Nach der Einstellung des aktiven Bergbaus wurden die Halden auf unterschiedliche Weise rekultiviert, entsprechend dem Wissen der damaligen Zeit bzw. auch entsprechend den damals zur Verfügung stehenden finanziellen, materiellen, technischen und personellen Ressourcen.

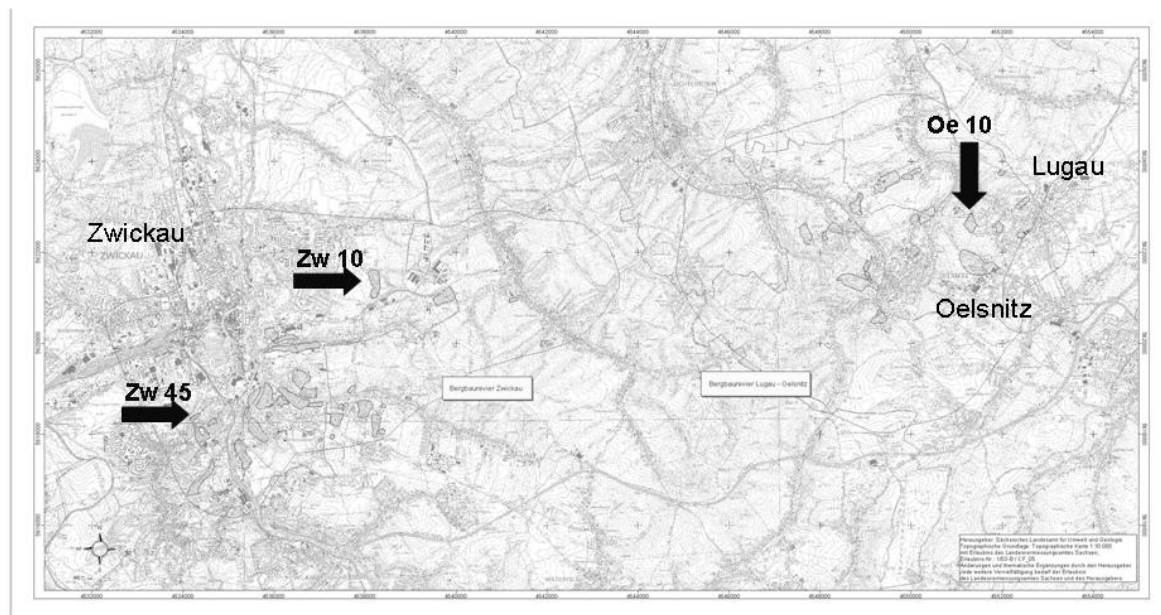


Abb. 1: Die historischen Steinkohlenreviere Zwickau und Lugau/ Oelsnitz mit den verschiedenen Standorten der Bergehalden sowie den in dieser Arbeit untersuchten Standorten (HERTWIG et al. 2007)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 3 verschiedene ausgewählte Haldenstandorte geologisch/ geochemisch sowie mikrobiologisch untersucht, sowie die entsprechenden Sickerwässer, Grund- und Oberflächenwässer. Die Bergehalden unterscheiden sich auch auf Grund ihrer früheren, Jahrzehnte zurückliegenden Rekultivierung und Abdeckung, was in einer langfristigen Auswirkung auf die Sickerwasserqualität und –neubildung und damit in einer unterschiedlichen Schadstoffmobilisierung resultiert. Heute können wir von den Ergebnissen der damaligen Rekultivierungsmaßnahmen lernen, im positiven Sinne, als auch von den weniger erfolgreichen Maßnahmen. Diese Erkenntnisse sind sehr wertvoll, da international kaum langfristige Erfahrungen mit den Ergebnissen der Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften bekannt sind.

2 Inventar von Steinkohlenbergehalden

Das Abfallmaterial aus den untertägigen Arbeiten wurde während des aktiven Steinkohlenbergbaus auf den Bergehalden (Teufberge, Grobberge) verbracht; weiterhin wurde dort auch Material aus der Kohleaufbereitung (Waschberge, Kohleschlämme) und aus der Energieerzeugung (Aschen, Schlacken, Flugstäube) abgelagert. Je nach dem Stand der Aufbereitungstechnologie der Rohkohle sind auch noch Kohleanteile in wechselnden Gehalten (bis zu 30%) in den Waschrückständen enthalten. Weiterhin wurde auf den

Bergehalden auch produktionsfremdes Material wie Bauschutt, Lehm, Bodenaushub und z.T. sonstige Abfälle abgelagert (HERTWIG *et al.* 2007).

Das Bergematerial besteht v.a. aus Tonschiefer (gebrannte Schichten) bzw. kohlehaltigen Schichten des Tonschiefers, teilweise schluffhaltig, und z.T. feinkörnigen Ablagerungen von Kohleschlämmen aus der Verarbeitung, sowie Sand gemischt mit Kohlestaub im oberflächennahen Bereich (Waschrückstände). Das Haldenmaterial ist grob- bis feinkörnig auf Grund der Aufarbeitung des Kohlematerials; die Schüttung weist eine erhöhte Porosität (ca 40%) auf, was in einer guten Permeabilität durch Luft und Wasser resultiert. Diese Bedingungen sind besonders förderlich für die oxidativen Verwitterungsprozesse in den Bergehalden.

Die Haldenoberflächen enthalten teilweise eine Bodendeckschicht mit einer Vegetationsdecke (Gras, Büsche und Bäume).

Ursache der Versauerungsprozesse der Steinkohlenbergehalden sind erhöhte Gehalte des Haldeninventars an mineralischen Disulfiden, v.a. Pyrit FeS_2 bzw. Markasit, sowie die Sulfide vieler anderer Metalle wie z.B. Sphalerit (ZnS), Galenit (PbS), Chalcopyrit (CuFeS_2), Arsenopyrit (FeAsS), Bornit (Cu_5FeS_4) (FRENZEL 1874), die in geringen Mengen im kohligen Material enthalten sind. Sie unterliegen einer langsamen geochemischen bzw. biogeochemischen Verwitterung. Dabei kommt es zu einer langfristigen Freisetzung von Säure, Schwermetallen und gelösten Salzen, die das umliegende Grund- und Oberflächenwasser kontaminieren.

Bei stark exothermen Reaktionen der Verwitterungsprozesse kann es auch zu Brandprozessen kommen, was zu zusätzlichen Beeinträchtigungen der Umwelt durch erhöhte Temperaturen der Haldenkörper und der angrenzenden Wässer bzw. zum Entweichen von Gasen aus den Brandherden führen kann.

3 Durchgeführte Untersuchungen im Rahmen der Forschungsarbeiten

Im Rahmen der hier durchgeführten Forschungsarbeiten wurden durch die beteiligten Projektpartner folgende Arbeitsschritte durchgeführt (HERTWIG *et al.* 2007):

- Literatur- und Datenrecherche zu ausgewählten Haldenstandorten
- Feldbegehung/ Kartierung
- Grablöcher und Schürfe auf den Haldenstandorten
- Kleinrammbohrungen
- Kernbohrungen und Einrichtung von Grundwassermeßstellen
- Probenahmen und chemische Analytik (Boden, Wasser, Sediment, Luft, Pflanzen)
- Temperaturuntersuchungen auf thermische Umsetzungsprozesse im Haldeninventar
- Untersuchungen der Schwefelmodifikationen im Haldenmaterial
- Mikrobiologische Untersuchungen von Feststoff-, Wasser- und Sedimentproben
- Säulenversuche zum Schadstoffaustrag sowie zur sequentiellen Extraktion
- Durchflußmessungen an den Sickerwasseraustrittsstellen
- Auf der Grundlage der Konzentrationsdaten und der Durchflußraten Modellierung der Strömung (FEFLOW) und des Sickerwassers (BOWAHALD) sowie des Stofftransportes (PHREEQC)
- Kartierungen der forstlichen Standorte, Waldbestände und Vegetation

Mit diesen hier durchgeführten Untersuchungen konnten die in den Halden ablaufenden komplexen biogeochemischen Prozesse zum Teil aufgeklärt werden, die auch als eine direkte Folge der früheren Rekultivierungsmaßnahmen zu sehen sind.

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse für die 3 ausgewählten Haldenstandorte kurz vorgestellt werden.

4 Geschichte, Rekultivierung und Umweltauswirkungen der Bergehalden

Die hier untersuchten Steinkohlebergehalde sind bis zu 150 Jahre alt; ihre Rekultivierung liegt über 30 bis teilweise über 60 Jahre zurück. Folgende entsprechend ihrer Nutzung sowie ihrer Rekultivierung unterschiedliche Bergehalden wurden hier untersucht:

(a) **Vertrauen-Schacht-Halde Lugau/ Oelsnitz (Oe10)**: Eine Halde mit ursprünglicher Birkenbestockung, natürlicher Bodenentwicklung (keine Zugabe einer Bodenauflage); heute Freisetzung von Sauerwässern

(b) **Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau (Zw10)**: Eine Halde ebenfalls mit Rekultivierung durch Anpflanzung von Bäumen, keine Zugabe einer Bodenauflage; lokale Erhitzung des Haldenkörpers durch Oxidationsprozesse; auf einem Teil der Halde und daran angrenzend Anlage einer Deponie für kommunale Abfälle

(c) **Planitzer Halde, Zwickau (Zw45)**: Eine Halde mit Bodenauflagen aus Lehm und Mutterboden; seit Jahrzehnten kleingärtnerische Nutzung des Haldenplateaus.

Eine Übersicht über die Ergebnisse von den 3 untersuchten Haldenstandorten gibt Tab. 1 mit einer Zusammenstellung der chemisch-physikalischen Messergebnisse, der gelösten Schwermetallgehalte, der Sickerwasserneubildungsraten und der Frachtberechnungen.

Die Stilllegung des Haldenbetriebes erfolgte für die Planitzer Halde in Zwickau bereits in den 30-er Jahren des letzten Jahrhunderts, für die Vertrauen-Schacht-Halde in Lugau/Oelsnitz in den 50-er Jahren, und für die Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau erst in der 2. Hälfte der 70-er Jahre (s. Tab. 1). Danach gesehen, müssten die biogeochemischen Verwitterungsprozesse in der Planitzer Halde am weitesten fortgeschritten sein, und die Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau müsste den geringsten Verwitterungsgrad aufweisen. Ein solches Ergebnis wird aber nicht gefunden, sondern der Verwitterungsgrad der Halden zeigt eine starke Abhängigkeit von der Rekultivierung bzw. Abdeckung, unabhängig vom Alter (s. Tab. 1). So wurde die Planitzer Halde in Zwickau nach der Einstellung des Bergbaubetriebes mit einer Lehmschicht und Mutterboden abgedeckt und bereits 1944 für eine kleingärtnerische Nutzung freigegeben. Auf Grund einer Abholzung in der 2. Hälfte der 40-er Jahre wurde diese Halde in den 50-er Jahren noch einmal vollständig mit Lehm und Mutterboden abgedeckt, z.T. wurden neue Bäume angepflanzt, und das Haldenplateau wurde erneut für eine kleingärtnerische Nutzung freigegeben. Die anderen beiden Halden erhielten dagegen keine Oberflächenabdeckung; hier ging man davon aus, dass eine natürliche Bodenbildung stattfinden wird. Über die in den Halden vor sich gehenden biogeochemischen Verwitterungsprozesse war zu der damaligen Zeit noch fast nichts bekannt. Diese Halden wurden mit Bäumen (z.B. Birken) als Pionierbestand bepflanzt. Auf einem Teil der Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau sowie auf den angrenzenden Kohleschlammteichen wurde eine Deponie errichtet, die seit 2001 eine Oberflächenabdichtung besitzt (Erfassung und Nutzung von Deponiegas). An diesem Haldenstandort ist also ein zusätzlicher Vergleich zwischen abgedecktem und nicht abgedecktem Areal möglich.

Mehrere Jahrzehnte nach der erfolgten Rekultivierung unterscheiden sich die drei Haldenstandorte sehr deutlich in Abhängigkeit von der Art der Abdeckung voneinander. Während in der Planitzer Halde in Zwickau keine thermischen Prozesse als Zeichen ablaufender exothermer Umwandlungsprozesse zu beobachten sind, zeigen die austretenden Sickerwässer aus der Vertrauen-Schacht-Halde in Lugau/Oelsnitz eine ganzjährige Temperatur von 16°C, und in der Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau kommt es an der

Nordwestflanke im Haldenbereich zu thermischen Prozessen bis zu Temperaturen von 90°C. Auf dem abgedeckten Teil dieser Halde sind jedoch keinerlei thermische Prozesse zu beobachten. Analoge Ergebnisse liefern auch die pH-Werte als Maß für die Versauerung der Haldensubstrate, die gemessenen Redoxpotentiale an den Standorten, die freigesetzten Salz- und Schwermetallgehalte und die Oxidationsgrade des Schwefels in dem in den Halden noch vorhandenen kohligen Material (s. Tab. 1). Der höchste Pyritgehalt wurde für das kohlige Substrat der Vertrauen-Schacht-Halde in Lugau/Oelsnitz berechnet; damit liegt an diesem Standort auch das höchste Versauerungspotential vor. An diesem Standort wurden der niedrigste pH-Wert, das höchste Redoxpotential und die höchste Aufsalzung der Sickerwässer mit Sulfat gemessen (s. Tab. 1). Die Planitzer Halde in Zwickau mit einer Abdeckung aus Lehm und Mutterboden zeigt dagegen fast keine Versauerung; der pH-Wert ist mit 6.4-7.14 neutral bis schwach sauer, das Redoxpotential ist als moderat anzusehen, und es findet eine wesentlich geringere Freisetzung an Salzen und Schwermetallen in den Sickerwässern statt (s. Tab. 1), obwohl im Haldensubstrat die höchsten Schwermetallkonzentrationen im Feststoff von allen hier untersuchten Haldenstandorten vorliegen. Ähnliches kann auch vom abgedeckten Teil der Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau gesagt werden; auch hier liegen die gemessenen pH-Werte im neutralen Bereich (7.42, s. Tab. 1), und es wurden z.T. sehr niedrige Redoxpotentiale (-254 mV) gemessen.

Beeindruckend ist auch der Unterschied im Oxidationsgrad des Schwefels im kohligen Haldensubstrat; hier wurden Oxidationsgrade von etwa 58% an den beiden nicht abgedeckten Standorten gefunden, während in der Planitzer Halde nur ein Oxidationsgrad von 12% besteht, obwohl die Rekultivierung dieses Standortes am längsten zurückliegt.

Tab 1: Vergleich der verschiedenen Standorte von Steinkohlebergehalde im Revier Zwickau/ Oelsnitz

		Oe10	Zw10	Zw45
Betriebszeit der Halden		1856-1954	1908-1977	1855-1933
Berechneter Pyritgehalt	%	1.42-4.35	0.64-1.63	0.42-1.76
Gesamtschwefel	%	1.71-4.07	0.83-2.09	0.36-0.97
Schwefel-Oxidationsgrad im kohligen Substrat	%	12.8-57.7	30.7-58.3	3.1-11.72
pH		3.61-5.12	4.4-7.42	6.4-7.15
Redoxpotential	mV	497-732	(-254)-(+533)	104-355
Elektrolyt. Leitfähigkeit	mS/cm	0.96-9.91	0.96-11.79	0.856-3.23
SO ₄ ²⁻	mg/l	641-8538	187-5490	226-1840
Cd	µg/l	180-1950	<0.2-390	<0.2-20
Ni	µg/l	270-7358	2.8-1200	4.4-210
Zn	mg/l	10-337	<0.02-1000*	<0.02-16
As	µg/l	<1-17	<1-1.3	<0.1-86
Sickerwasser-neubildungsrate	mm/a	237 (BOWAHALD)	100 (Abdeckung) 350 (keine Abdeckung)	125 (natürlich) + 25 (Bewässer.)
SO ₄ ²⁻ -Fracht Sickerwasser ^{a)}	t/a	130	73	5

Zn- Fracht Sickerwasser ^{a)}	t/a	6.8	0.46	0.025
Ni- Fracht Sickerwasser ^{a)}	kg/a	150	18	0.6
Cd- Fracht Sickerwasser ^{a)}	kg/a	40	7	0.002
SO ₄ ²⁻ : Verminderung der Sickerwasserfracht im Vergleich zu Oe10 ^{b)}	%	-	68	85
Zn Verminderung der Sickerwasserfracht im Vergleich zu Oe10 ^{b)}	%	-	96	98.6
Ni Verminderung der Sickerwasserfracht im Vergleich zu Oe10 ^{b)}	%	-	93	98.5
Cd Verminderung der Sickerwasserfracht im Vergleich zu Oe10 ^{b)}	%	-	90	99.98

*) Einfluß durch Deponiesickerwasser

a) Summe aus der Sickerwasserfracht sowie der Ablauffracht der gesamten Haldenaufstandsfläche

b) bezogen auf eine Haldeneinheitsfläche (berechnet aus den Aufstandsflächen)

In den Halden bzw. –bereichen, in denen auf Grund der Abdeckung geringere Grade der biogeochemischen Verwitterungsprozesse gefunden wurden, konnte auch eine erhöhte Aktivität sulfatreduzierender Mikroorganismen nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse sind in einem weiteren Beitrag zu dieser Veranstaltung dargestellt (WILLSCHER 2010).

4.1 Vergleich der Sickerwasserbildungs- und –frachten der einzelnen Haldenstandorte

Die unterschiedlichen Rekultivierungsmaßnahmen an den verschiedenen Haldenstandorten resultieren neben einem unterschiedlichen Verwitterungsverhalten (s. Abschn. 4.1-4.3) auch in unterschiedlichen Sickerwasserbildungs- und –frachten; so wurde für die Vertrauen-Schacht-Halde in Lugau/Oelsnitz mit natürlicher Bodenbildung und Baumbewuchs eine Sickerwasserbildungsrate von 237 mm/a berechnet (Programm BOWAHALD, s. Tab. 1), für den nicht abgedeckten Bereich der Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau mit vermindertem Baumbewuchs 350 mm/a, während der abgedeckte Bereich mit der Deponie nur eine Sickerwasserneubildung von 100 mm/a aufweist. Für die Planitzer Halde in Zwickau mit einer Deckschicht aus Lehm und Mutterboden wurde eine Sickerwasserbildungsrate von 125 mm/a sowie zusätzliche 25 mm/a durch die Bewässerung in den Kleingärten berechnet (s. Tab. 1).

Eine Verminderung der Verwitterungsprozesse im Haldenkörper durch einen geringeren Zutritt von Luft und Wasser mit Hilfe einer Deckschicht einerseits sowie durch eine gute Vegetation und Bodenbildung andererseits bewirken auch eine wesentlich geringere Oxidation des kohligen Haldenmaterials und damit eine verminderte Versauerung und Freisetzung von Salzen und Schwermetallen. Dies kann, neben dem Oxidationsgrad des Schwefels im kohligen Haldensubstrat, eindrücklich anhand der berechneten Verminderung der Sickerwasserfrachten an Sulfat und Schwermetallen für die einzelnen Haldenstandorte belegt werden (s. Tab. 1). So wird die Bildung von Sulfat durch Verwitterungsprozesse in der Morgenstern-Schacht III-Halde in Zwickau auf Grund der teilweisen Stabilisierung durch die Deponie im Vergleich zur Vertrauen-Schacht-Halde in Lugau/Oelsnitz um 68% reduziert, in der Planitzer Halde (Deckschicht aus Lehm und Mutterboden) um 85% (diese Daten wurden auf eine Haldeneinheitsfläche normiert). Für Zink beträgt die Verminderung der

Sickerwasserfracht 96 bzw. 98.6%, für Ni 93 bzw. 98.5% und für Cd 90 bzw. sogar 99.98% (s. Tab. 1).

Diese Messdaten bzw. Ergebnisse von Berechnungen zeugen von einer sehr starken Schadstoffreduzierung in den Sicker- und Grundwässern durch effektive Maßnahmen der Prävention von Verwitterungsprozessen in den Haldenkörpern. Diese Verminderung und Vermeidung der Freisetzung von Schadstoffen aus den Halden in die Wasserphase scheint hier auch eine langfristige Wirkung, hier bereits von einigen Jahrzehnten, zu zeigen. Bei einer sehr langfristigen Stabilisierung und Immobilisierung der Haldeninventare kann hier eine enorme Freisetzung von Schadstoffen vermieden werden, und damit können auch enorme Kosten und Anstrengungen für die Analyse, Erfassung und nachgeschaltete Aufreinigung der belasteten Wässer über viele Jahrzehnte und vielleicht sogar über Jahrhunderte eingespart werden, was eine gigantische Einsparung von Kosten sowie eine bedeutende Erhaltung der Umweltqualität in der Umgebung der Berghalden bedeutet.

5 Schlussfolgerungen

Als Ergebnis der hier durchgeführten umfangreichen Untersuchungen konnte eine erfolgreiche Langzeitstabilisierung einer Halde sowie eines Haldenbereiches gezeigt werden. Eine effektive Abdeckung der Haldenoberflächen resultiert in einer starken Verminderung der Sickerwasserbildungsrate, sowie einer wesentlich geringeren Oxidation des Haldeninventars, was eine weitgehende Vermeidung der Versauerung und Aufsalzung sowie fast keine Freisetzung von Schwermetallen bedeutet. Positive Auswirkungen zeigt auch eine Stimulation sulfatreduzierender Prozesse, was zu einer zusätzlichen Immobilisierung von Schwermetallen, einer verminderten Salzfracht sowie zu einer geringeren Oxidationsneigung des Haldeninventars führt.

Die in den hier durchgeführten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden im „Branchenblatt Steinkohlenhalden“ veröffentlicht (FRENZEL *et al.* 2009).

Die hier vorgestellten Maßnahmen der Rekultivierung von Bergbauhalden stammen aus einer Zeit, in der das Wissen darüber noch sehr gering war („von gestern“). Um vieles besser werden moderne Rekultivierungs- und Sanierungsmaßnahmen mit unserem heutigen bzw. zukünftigen reichen Wissensschatz wirken, so dass eine Versauerung von Bergbauhalden sowie der angrenzenden Grund- und Oberflächenwässer und eine Kontamination mit Salz- und Schwermetallfrachten in naher Zukunft weitgehend vermieden werden können.

6 Literatur

FRENZEL, A. (1874): Mineralogisches Lexikon für das Königreich Sachsen. Leipzig, Verlag Wilh. Engelmann, S. 172-174

FRENZEL, M., HERTWIG, TH., WILLSCHER, S., SOHR, A. (2009): Branchenblatt Steinkohlenbergehalde. www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/18_Steinkohlehalden.pdf

HERTWIG, TH., FELIX, M. SOHR, A. (2010): Die Halden im Steinkohlenrevier Lugau/Oelsnitz und ihr Gefährdungspotenzial für die Umwelt. Geoprofil, Beitrag im Druck

HERTWIG, TH., FRENZEL, M., WILLSCHER, S., KNOBLOCH, A. (2007): Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Gefährdungspotenzial Steinkohlenhalden Zwickau/Oelsnitz, Arbeitspakete 2 und 3“. Unveröff. Abschlußbericht Beak GmbH, GUB-Ingenieur AG und TU Dresden, Freiberg/Zwickau/Dresden.

WILLSCHER, S., STARKE, S., FELIX, M., SOHR, A. (2010): Mikrobiologische Untersuchungen von historischen Steinkohlenbergehalde im Erzgebirge und Schlussfolgerungen auf die

Beeinflussung der Sickerwasser- und Grundwasserqualität. Tagungsbeitrag zum Berg- und Hüttenmännischen Tag 9.-11.06.2010

Sorption and Desorption of Uranium(VI) on Clay Minerals

Samer Bachmaf, Broder J. Merkel

Department of Hydrogeology, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg

1 Introduction

The retardation and transport of U(VI) and other contaminants are affected by their sorption/desorption reactions at the water-rock interfaces. Among the more common candidates in this regard are clay minerals which have a very high retention capacity due to (i) their large surface area as well as their osmotic swelling capacity and consequently their plasticity and low permeability, and (ii) the property of these minerals to simultaneously create a permanent negative charge within the structure and a variable charge at the particle edge.

Conventional batch sorption experiments were widely performed to investigate the U(VI) sorption onto clay minerals. However, batch techniques have some severe limitations such as breakdown of soil aggregates, solubilization of soil components due to soil sample agitation, and relatively low solid to solution ratios. Therefore, continuous column experiments were considered as an appropriate technique to study the transport of U(VI) in porous media.

The transport of U(VI) in different with clay minerals packed columns was investigated. The major aim was to verify if the phenomena reported in previous batch experiments are true as well with flow through conditions.

2 Column experiments setup

Column experiments were conducted at room temperature (~295 K) using a total of five PTFE columns of 4 cm inner diameter, 20 cm height, with 0.2 µm Teflon filters at both ends of the column to hold the porous media in place. A total mass of 4.00 g of dry clay minerals was mixed well with Teflon stones (grain size: 0.29-0.35 mm) and dry packed to a uniform bulk density of 1.6 g/cm³, with effective porosity of 0.3. The selected clay minerals packed in the columns 1 to 5 were IBECO natural bentonite, STx-1b reference montmorillonite, SWy-2 reference montmorillonite, KGa-1b kaolinite, and KGa-2 kaolinite, respectively. All tools used in column experiments (tubes, collecting bottles, sand, columns) were from PTFE to avoid any surface reaction with uranium at the low concentrations of the experiment. Short tubes with small inner diameter were used to connect the column system to minimize the dead volume. The solutions were pumped from bottom to top at flow rate of 80 µl/min over sorption and desorption periods using a high precision peristaltic pump with planetary drive IS-MATEC IPC 24 canals (Ismatec SA, Switzerland). In each column experiment, the column was pre-conditioned with 0.01M NaCl solution for at least 12h., after which a pulse input of reactant solution was introduced into the column until the breakthrough curves were achieved (after ~ 175, 215, 260, 300, 310 pore volume in columns 1 to 5, respectively). After reaching the breakthrough period, the inlet solution was switched back to a U(VI) free, 10mM NaCl solution in order to investigate the desorption. During the first two weeks of both sorption and desorption experiments daily samples from the outlet were collected. After that, three samples per week were taken. The effluents collected were immediately filtered with 0.2 µm cellulose acetate filters (Membrex, Germany) and analyzed for U(VI), and pH until the uranium concentrations were ~1% of their concentration in the initial input solutions. All reactant solutions had U(VI) concentration of 100 µg/L and 0.01 M NaCl, and were adjusted at pH 6.5. The effluent pH of the columns was fairly constant and close to that of the influent. To test whether some loss of U(VI) onto Teflon stones and the experimental apparatus used occurred, one separate control column (column filled only with cleaned Teflon stone) was used. In that case one day was enough to achieve the breakthrough in the blank column indicating negligible U(VI) retardation in the system itself.

3 Mass balance calculations

In order to examine the fate of uranium (VI) in the column experiments, it is important to account for the amount adsorbed and what is passing through the columns. Any U(VI) not accounted for, could be attributed to removal processes. The mass balance both during loading and eluting the columns was calculated using this equation (1):

$$M = \sum \Delta C \cdot v \cdot \Delta t \quad (1)$$

Where M is the total mass of U(VI), ΔC is the change of U(VI) concentration between inlet and outlet, and v is the flow rate and Δt is the corresponding time interval.

4 Results and discussion

A flow-through column experiments were performed to evaluate uranium transport behavior and investigate U(VI) sorption/desorption on selected clay minerals.

The influence of the type of packed material on the breakthrough of uranium is illustrated in figure 1. There is a significantly higher U(VI) retardation in kaolinite packed columns (columns IV, and V) than smectites packed columns (columns I, II, and III); U(VI) breakthrough was reached after 70, 86, 104, 120, 124 days in columns packed with IBECO, STx-1b, SWy-2, KGa-1b, and KGa-2, respectively. This can be explained by the fact that kaolinite contains more exposed aluminol surface site, which have greater activity toward uranium than silanol sites. Furthermore, column packed with high defect kaolinite demonstrated slightly greater U(VI) retardation than column packed with low defect kaolinite. This phenomenon supports our assumption that most of uranium was adsorbed onto the aluminol sites which is more exposed in the poorly crystallized kaolinite than the well crystallized.

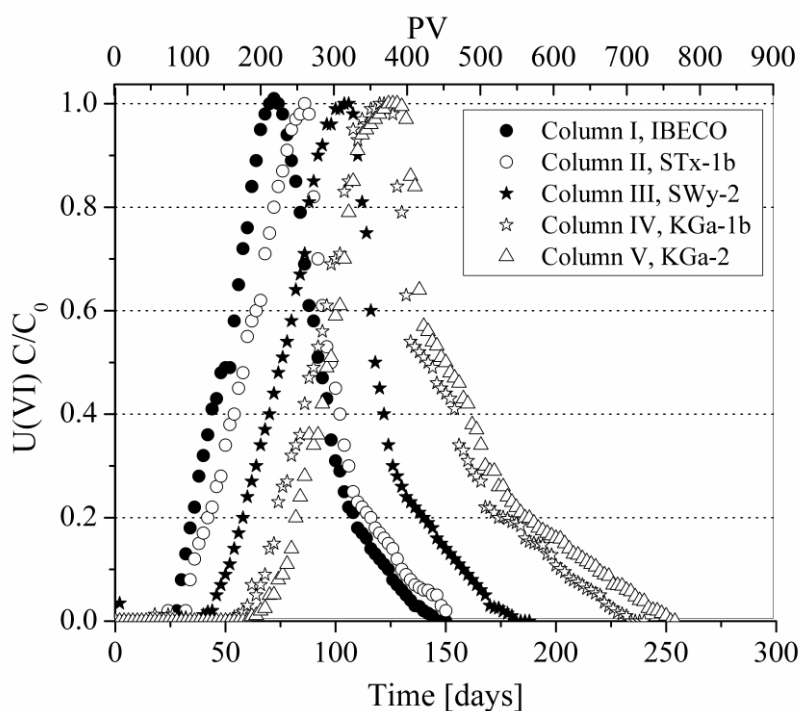


Figure 1. Experimental breakthrough curves (BTCs) of U(VI) flushed into the IBECO bentonite, STx-1b montmorillonite, SWy-2 montmorillonite, KGa1b kaolinite, and KGa-2 kaolinite. [U]=100 µg/L, pH 6.5.

Column experiments can illustrate a phenomenon which is uncovered in the batch experiments; e.g., desorption. In general, columns packed with STx-1b and SWy-2 exhibited irreversible sorption, whereas columns packed with KGa-1b and KGa-2 demonstrated slow desorption, but complete.

The irreversible sorption of U(VI) observed in smectites packed columns can be attributed to high content of iron oxide in the bentonite structure (e.g., 4.3% for SWy-2) comparing to those in the kaolinite structure (e.g., 0.2% for KGa-1b), which has pronounced sorption affinity to uranium (Wazne et

al. 2003). In addition, the presence of the basal plane in (2:1) clay minerals can obviously delay the U(VI) desorption, hence, a slow diffusion of uranium ion from a surface into the interlayer where stable complex might be formed would delay uranium extraction. The mineral composition and the degree of crystallinity can play an important role for governing the sorption and desorption of U(VI).

Quantitative U(VI) recovery rates were obtained from the calculation of mass balance in all columns. U(VI) was totally recovered from kaolinite (although slowly), whereas 53 μg and 93 μg of U(VI) remains in STx-1b and SWy-2 at the end of the experiments, which is a clear indication for irreversible adsorption (Table 1). Incomplete desorption of U(VI) has been reported in some recent works, in both batch experiments (Dong et al. 2005), and in column experiments (Qafoku et al. 2005, Cheng et al. 2007).

On contrary, it is noticeable that the amount of U(VI) desorbed from IBECO was significantly higher than sorbed before. This can be attributed to an amount of uranium released from bentonite structure. This phenomenon was observed in our previous work.

Hence, the U(VI) sorption behavior reported in batch experiments was confirmed in the column experiments, except for bentonite showing a slight release of U(VI) from its structure.

Table 1. Mass balance for the five setups.

Columns	Total U in $\mu\text{g/L}$	
	adsorbed	desorbed
IBECO	474	542.1
STx-1b	566	513
SWy-2	724	631
KGa-1b	877	877
KGa-2	939	928

5 References

- Cheng T, Barnett MO, Roden EE, Zhunag JL (2007) Reactive transport of uranium(VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: An experimental study. *Chemosphere* 68:1218-1223
- Dong WM, Ball WP, Liu CX, Wang ZM, Stone AT, Bai J, Zachara JM (2005) Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment. *Environmental Science & Technology* 39:7949-7955
- Qafoku NP, Zachara JM, Liu CX, Gassman PL, Qafoku OS, Smith SC (2005) Kinetic desorption and sorption of U(VI) during reactive transport in a contaminated Hanford sediment. *Environmental Science & Technology* 39:3157-3165
- Wazne M, Meng XG, Korfiatis GP (2003) Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxide. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 226:U494-U494



Identification and Quantification of Uranyl-Arsenate Complexes and their Impact on Mining Environments

Wondemagegnehu A. Gezahegne¹, Gerhard Geipel², Christoph Hennig², Britta Planer-Friedrich³, Broder J. Merkel¹

Institute for Geology, Chair of Hydrogeology, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeunerstrasse 12, 09599 Freiberg¹; Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Radiochemistry, 01314 Dresden, Germany²; Environmental Geochemistry, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany³

About 200 uranium minerals are known to occur in nature, of which about one third are either uranyl-phosphates or uranyl-arsenates (LOCOCK & BURNS 2003). This demonstrates the importance of uranyl-arsenates and uranyl-phosphates as ubiquitous minerals in uranium mining sites. Where groundwater is under-saturated with respect to uranyl-phosphate and uranyl-arsenate minerals, it would conceivably be expected that the formation of dissolved uranyl-arsenate or uranyl-phosphate complexes may play an important role in controlling the transport of uranium in the aqueous environments. The assumption that uranyl-arsenate complexes can form is based on analogy to uranyl-phosphate complexes. Such an analogy in complexation tendencies is reasonably supported by the observation that arsenates and phosphates exhibit similarities in certain chemical properties, exemplified by their comparable protonation constants.

Three aqueous uranyl-arsenate complexes have been identified previously in the pH range 1 - 3 by RUTSCH et al. (1999) with TRLFS experimental setup (Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (GEIPEL et al. 1996)). The authors interpreted the uranyl-arsenate complexes based on the analogous uranyl-phosphates as the 1:1 complexes $\text{UO}_2\text{H}_2\text{AsO}_4^+$, $\text{UO}_2\text{HAsO}_4^0$ and the 1:2 complex $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2^0$. In our TRLFS study, the pH range was expanded up to 9 to include both acidic and alkaline conditions which led to the identification of an additional fourth complex, the negatively charged 1:1 complex $\text{UO}_2\text{AsO}_4^-$ (TRLFS spectrum is shown in Figure 1). Although it was possible to confirm the three previously found uranyl-arsenate species and identify the new species by their distinctive spectral band positions in TRLFS measurements, a quantitative correlation between spectral intensity contributions and species concentration in solution could not be achieved. Such lack of correlation between fluorescence intensity and concentration is often attributed to secondary effects such as absorption and quenching. In most of the samples spectral deconvolution led to the resolution and identification of only single species. Therefore, it was impossible to compare the fluorescence intensity contribution of the fluorescing species to its concentration. Consequently, it was not possible to estimate the complex formation constants of the four species using TRLFS spectral deconvolution procedures as described by RUTSCH et al. 1999. Although TRLFS has the advantage of being a noninvasive method, the measurements are dependent on temperature and strongly influenced by apparatus properties (KREPELOVA 2007).

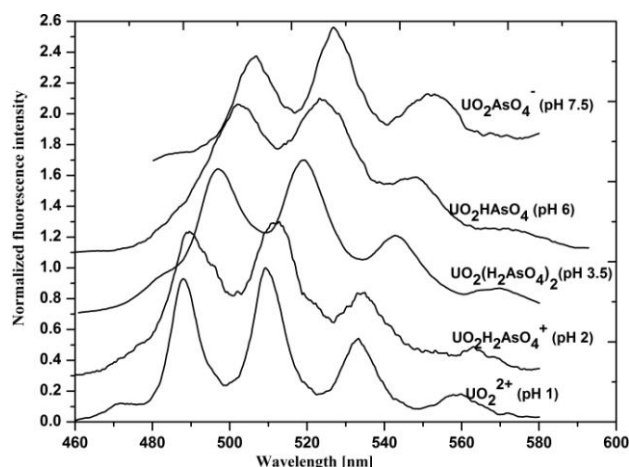


FIGURE 1. Deconvoluted fluorescence spectra with characteristic positions of fluorescence emission bands of uranyl-arsenate complexes with U(VI) and arsenate concentration of 5×10^{-6} M and 1×10^{-4} M, respectively.

The structural characterization of the uranyl-arsenate complexes with EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure (TEO 1986)) demands high uranium concentrations in millimolar ranges for discernible spectral detections because of its insensitivity towards low uranium concentrations. Preliminary experiments, performed at the Rossendorf beamline (MATZ et al 1999), have shown that arsenate has high affinity towards uranyl ion which often leads to spontaneous formation of well crystallized precipitate $M(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{H}, \text{Na}, \dots$) at uranium concentrations beyond $5\mu\text{M}$. This concentration is low for EXAFS spectroscopy and makes the detection of dissolved uranyl-arsenate complexes difficult. Despite this limitation, we succeeded so far in one case to obtain a reproducible EXAFS spectrum of uranyl-arsenate species in an aqueous solution of pH 2 with 0.05 mM uranium and 0.5 mM arsenate. To avoid the precipitation of a solid, the solution has been shock-frozen to 15K (Table 1, Figure 2) immediately after preparation. The fit results with EXAFSPAK (GEORGE & PICKERING 1995) for this sample showed that two axial oxygen atoms (O_{ax}) are at a distance of 1.78 Å and five equatorial oxygen atoms (O_{eq}) at a distance of 2.39 Å. A third significant Fourier transform peak is attributed to arsenic scattering with a U-As coordination number of 1.6 and calculated bond distance of 3.39 Å which is shorter than that observed in solid phases, thus indicating a bidentate coordination. This is a significant manifestation and indication for a dissolved uranyl-arsenate complex in this sample. Yet, the U-As coordination number suggests a mixture of two uranyl-arsenate complexes with uranium to arsenic ratios of 1:1 and 1:2 rather than the single thermodynamically expected uranium to arsenic ratio of 1:1 complexation at pH 2 (Figure 1). In a typical uranyl-arsenate mineral such as Trögerite, measured at 15K, two axial oxygen atoms at a distance of 1.77 – 1.78 Å and four equatorial oxygen atoms at a distance of 2.29-2.30 Å were detected with minor deviation of the coordination numbers from the expected ones due to polarization effects from preferred orientation of the uranyl-arsenate layers (HENNIG 2001). A mono-dentate bonding between arsenate and uranyl is shown by the characteristic U-As coordination distance of 3.69-3.70 Å and a shortest U-U distance of 5.40 Å. These characteristic structural properties are also exhibited by the typical crystalline uranyl-arsenate $\text{H}(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ that results when it comes to precipitation as shown by the sample (b) in Table 1 and Figure 2. It is interesting to note that the uranyl sulfate system shows also a predominance of bidentate sulfate coordination in solution, whereas sulfate undergoes a rearrangement to monodentate-bridging coordination as the uranyl sulfate species precipitates (pers. communication C. Hennig).

Table 1: EXAFS structural parameters of U L_{III} -edge of shock frozen liquid sample at 15 K with uranium to arsenic ratios of 0.05mM : 0.5mM at pH 2 (a), and uranyl-arsenate precipitate $\text{H}(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at pH 3 (b)

Sample	Shell	R [Å] ^a	CN ^b	σ^2 [Å ²] ^c	ΔE [eV]
a	U- O_{ax}	1.77	1.9	0.00351	3.072
	U- O_{eq}	2.39	5.1	0.00821	3.072
	U-As	3.39	1.6	0.00104	3.072
b	U- O_{ax}	1.77	2	0.00139	-2.350
	U- O_{eq}	2.27	4	0.00418	-2.350
	U-As	3.68	2.7	0.00220	-2.350
	U-U1	5.37	2.5	0.00192	-2.350

^a R: radial distance. ^b CN: coordination number. ^c σ^2 : Debye-Waller factor

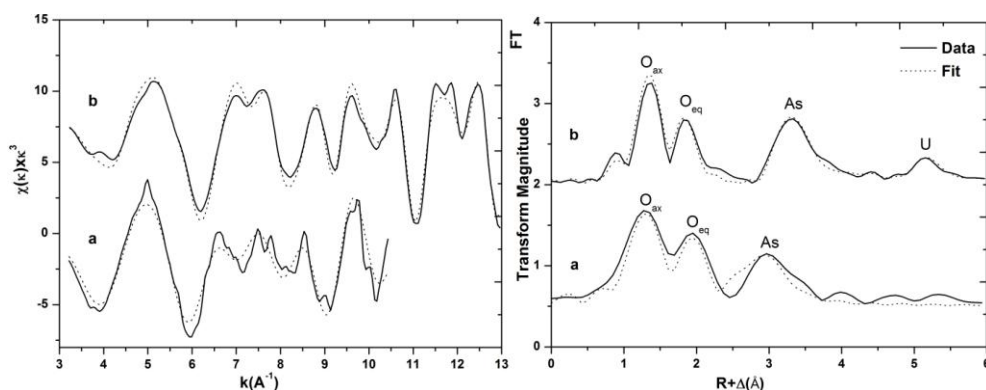


Figure 2. U L_{III}-edge k^3 -weighted EXAFS spectra (left) and the corresponding Fourier transforms (right) of shock frozen liquid samples at 15 K with uranium to arsenic concentrations of 0.05mM : 0.5mM at pH 2 (a), and solid uranyl-arsenate precipitate at pH 3 (b)

These results can be considered as guidance towards possible structural clarification of dissolved uranyl-arsenates. To solve the problematic of coordination number measurements at different pH values and variable uranium to arsenic ratios are necessary. Yet, for further studies, a way has still to be found to keep the dissolved uranyl-arsenate species in solution at concentrations detectable with EXAFS. The stumbling block is, however, finding a mechanism that inhibits precipitation at uranium concentrations at detectable range.

Thus, it is recommended to utilize other analytical techniques as well for the structural identification of the uranyl-arsenic complexes and determination of the respective complexation constants. In addition, the solubility products of the uranyl-arsenate minerals $M(UO_2)(AsO_4) \cdot nH_2O$ ($M=H, Na, \dots$) have to be determined. This will help in estimating uranium and arsenic concentrations at which experiments can be carried out without being oversaturated with respect to the mineral phases.

LOCOCK, A.J. & BURNS, P.C. (2003): Structures and syntheses of framework triuranyl diarsenate hydrates. – *Journal of solid state chemistry*, 176: 18 – 26.

RUTSCH, M.; GEIPEL, G.; BRENDLER, V.; BERNHARD, G.; NITSCHKE, H. (1999): Interaction of uranium(VI) with arsenate(V) in aqueous solution studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). – *Radiochimica Acta*, 86: 135–141.

GEIPEL G., BRACHMANN A., BRENDLER, V., BERNHARD G., NITSCHKE, H. J. (1996): Uranium(VI) Sulfate Complexation Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). – *Radiochimica Acta*, 75 (4): 199-204

TEO, B.K. (1986): EXAFS: Basic Principles and Data-analysis. – Springer,

MATZ, W.; SCHELL, N.; BERNHARD, G.; PROKERT, F.; REICH, T.; CLAUßNER, J.; OEHME, W.; SCHLENK, R.; DIENEL, H.; FUNKE, H.; EICHORN, F.; BETZL, M.; PRÖHL, D.; STRAUCH, U.; HÜTTIG, G.; KRUG, H.; NEUMANN, W.; BRENDLER, V.; REICHEL, P.; DENECKE, M.A.; NITSCHKE, H. (1999): ROBL - a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF.- *J. Synchrotron Rad.* 6: 1076–1085.

GEORGE, G.N.; PICKERING, I. J. (1995): EXAFSPAK – A suite of computer Programs for Analysis of X-ray Absorption Spectra, SSRL

HENNIG, C.; REICH, T.; FUNKE, H.; ROSSBERG, A.; RUTSCH, M.; BERNHARD, G. (2001): EXAFS as a tool for bond-length determination in the environment of heavy atoms. *J. Synchrotron Rad.* 8: 695-697.

KREPELOVA, A., BRENDLER, V., SACHS, S., BAUMANN, N., BERNHARD, G. (2007): U(VI)-kaolinite surface complexation in absence and presence of humic acid studied by TRLFS. – *Environ. Sci. Technol.* 41:6142–6147

Für Ihre Notizen ...
