

PD Dr. rer. nat. habil. Ralph Schöpke ¹ ¹ schoepke@tu-cottbus.de

Problemstellung

Acid mine drainage - saure Grubenwässer entstehen durch die Oxidation von Eisendisulfiden (Pyrit, Markasit) und/oder der Oxidation anderer Sulfide und kontaminieren bevorzugt oberflächennahe Grund- und Oberflächenwässer. Von Bedeutung sind ihre hohen Konzentrationen an Sulfat, Eisen, Aluminium und je nach Herkunft auch toxischen Schwermetallen (Bild 1, Tab. 1 und Tab. 2).

Der saure Charakter von AMD äußert sich unter oxidischen Bedingungen durch niedrige pH-Werte (<1...3). In anoxische AMD-beeinflusste Grundwässern können im Hydrogencarbonatpuffer (pH = 4,5 ... 6) bis über 2g/L Eisen(II) enthalten (Bild 2). Deshalb ist der pH-Wert kein Indikator für saure Einträge in das Grundwasser durch den Bergbau.

Ein Indikator für den Eintrag von AMD in das Grundwasser ist das Sulfat als Pyritverwitterungsprodukt. Für den Säureeintrag unter oxidischen und anoxischen Bedingungen wird nachfolgend das Neutralisationspotenzial als Indikatorparameter vorgestellt.

Pyritverwitterung
 $FeS_2 + 3,5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$

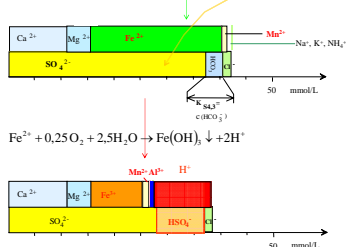


Bild 2: Veränderung der Ionenbilanzen bei der AMD-Genese

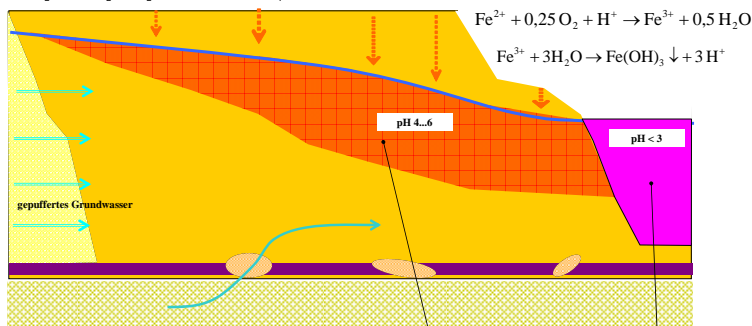
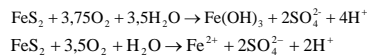


Bild 1: Genese von oxidischen und anoxischen AMD in einer Braunkohlebergbaukippe und einem Tagebauesee

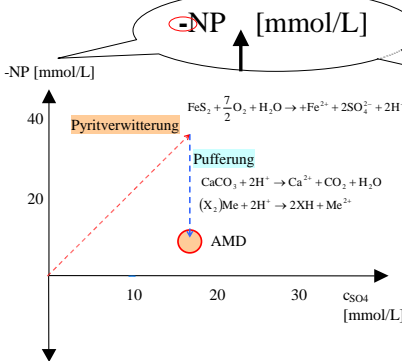


Bild 3: Acidität (-NP) und Sulfat bei der AMD-Genese

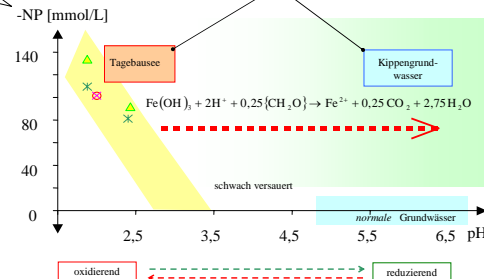


Bild 4: Übergang von oxidischem zu anoxischem AMD

Acidität von AMD

Als Acidität einer wässrigen Lösung A_{ci} wird nach Stumm & Morgan (1996) der Überschuss an starken Säuren im Vergleich zu starken Basen bezeichnet.

$$A_{ci} = \sum \text{starke Säuren} - \sum \text{starke Basen}$$

Daraus leitet sich für die Acidität der AMD das Neutralisationspotenzial NP als Indikatorparameter ab.

$$NP \approx K_{S_{4,3}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}}$$

Bei Reduktionsprozessen (Übergang zum Grundwasser) werden Protonen in potenziell saure Kationensäuren, wie Fe^{2+} , Mn^{2+} und ggf. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ... umgesetzt. Dabei verändert sich das Neutralisationspotenzial NP (Acidität) nicht (Bild 2).

Die mit der Genese von AMD-bürtigen Wässern im Zusammenhang stehenden Reaktionen lassen sich als Vektoren in der Diagrammebene des negativen Neutralisationspotenzials (-NP, A_{ci} , Bild 3) gegen die Sulfatkonzentration darstellen. Bei der Bildung von AMD aus ionenarmem Niederschlagswasser überlagern sich die Oxidationsreaktionen der Sulfide mit puffernden Reaktionen und mit der Fällung/Lösung von Gips. Die Veränderung des Redoxmilieus ändert den pH-Wert (Bild 4), nicht aber das Neutralisationspotenzial.

Behandlung von AMD

Für die Behandlung von AMD kommen hauptsächlich folgende Reaktionen zur Anwendung:

- Neutralisation, z.B. durch gepuffertes **Flutungswasser**,
- oder durch **Chemikalien** (CaO, NaOH, ...).
- Reduktion, speziell die **mikrobielle Sulfatreduktion**.

Die Konzentration auf die wesentlichen beschaffenheitsbestimmenden Reaktionen ermöglicht auch die Modellierung der Sanierungsprozesse im Untergrund und im Gewässer mit dem Ziel der Vorbereitung von Maßnahmen oder deren Steuerung.

Tab.1: Schwermetallfreisetzung und Gipsfällung

Chalkopyrit	$CuFeS_2 + O_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}$
Arsenopyrit	$FeAsS + 3,25O_2 + 1,5H_2O \rightarrow Fe^{2+} + AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + 3H^+$
Zinkblende	$ZnS + 2O_2 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
Greenockit	$CdS + 2O_2 \rightarrow Cd^{2+} + SO_4^{2-}$
Chalcocin	$Cu_2S + 2,5O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$
Gips	$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

Legende	
aciditäts erhöhend	$ANP \leq -2 ASO_4$
aciditäts senkend, puffernd	$ASO_4 = 0$
Sulfatreduktion	$ANP = -2 ASO_4$
indifferent auf Acidität NP	ASO_4
indifferent auf Acidität NP und Sulfat	$ANP = 0, ASO_4 = 0$

Tab.2: Pufferungs- und Redoxreaktionen in AMD

Karbonatpufferung	$MeCO_3 + 2H^+ \rightarrow Me^{2+} + CO_2 + H_2O$
Eisen(III)pufferung	$Fe(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$
Aluminiumpufferung	$Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$
Sideritpufferung	$FeCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_2 + H_2O$
Eisen(II)oxidation	$Fe^{2+} + 0,25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0,5H_2O$
Sulfatreduktion	$Fe^{2+} + 2[CH_3O] + SO_4^{2-} \rightarrow FeS \downarrow + 2CO_2 + 2H_2O$

Fazit

Als Indikatoren für den Eintrag saurer Stoffeinträge in Grund- und Oberflächenwasser werden die Sulfatkonzentration und das Neutralisationspotenzial vorgeschlagen.

Mittels Darstellung der Reaktionen bei der AMD-Genese und dessen Behandlung lassen sich Einträge von AMD in Grundwässer erkennen. Die Veränderungen der Makrokomponenten (NP, SO_4) veranschaulichen Reaktionsvektoren. Der pH-Wert wird durch Neutralisations- und Redoxreaktionen beeinflusst.

Das Verhalten der Spurenkosten (Schwermetalle, ...) kann darauf aufbauend modelliert werden (Phreeqc).

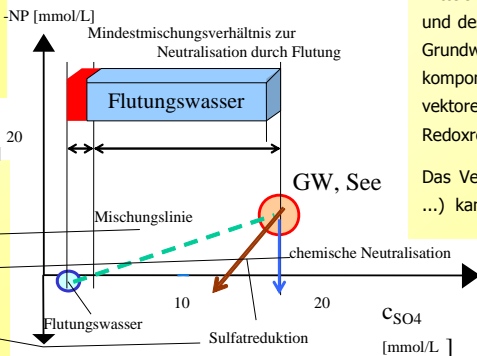


Bild 5: Acidität (-NP) und Sulfat bei der AMD-Behandlung

Literatur

- Entwurf Arbeitspapier Indikatoren für anthropogene Einträge im Grundwasser, Abschnitt: Bergbau, Abschnitt: Schöpke/R.
- Evangelou, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio
- Stumm, W.; Morgan, J.J.(1996): Aquatic chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; third edition John Wiley, New York
- Schöpke, R.; Koch, R.; Ouerfell, I.; Striemann, A.; Preuß, V.; Regel, R. (2001): Anwendung des Neutralisationspotenzials bei der Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues; Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 1/2001