Schriftenreihe

Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

Heft
2

Ralph Schöpke

Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern

Dissertation

Cottbus 1999

Herausgeber:
Lehrstuhl Wassertechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-01-4

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch
Lehrstuhl Wassertechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
Postfach 10 13 44
03013 Cottbus
Tel. 0049-355-69-4302
Fax: 0049-355-69-3025
e-mail: wassertechnik@tu-cottbus.de

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des
Lehrstuhls Wassertechnik der Brandenburgischen Technischen
Universität Cottbus, Postfach 10 13 44, 03013 Cottbus

Cottbus 1999

ISBN 3-934294-01-4

Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 2

Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern

Der Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
vorgelegte Dissertation zur Erlangung
des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Diplom-Chemiker
Ralph Schöpke

Inhaltsverzeichnis

1. Qualitative Probleme des Wasserhaushaltes in Lausitzer Bergbaufolgelandschaften

2. Kenntnisstand zur Beschaffenheitsentwicklung von Kippengrundwässern

2.1 Beschreibung, Modellierung und Prognose der Kippengrundwasserbeschaffenheit 3
2.1.1 Wissenschaftliche Methodik zur Voraussage der Wasserbeschaffenheit in Tagebauseen 3
2.1.2 Geochemische Modellierung 3
2.1.3 Reaktive Transportmodellierungen der Grundwasserbeschaffenheit 3

2.2 Sulfidverwitterung 4
2.2.1 Reaktionen und Reaktionsbedingungen 4
2.2.2 Kinetik der Pyritverwitterung 5
2.2.2.1 Kinetische Ansätze 5
2.2.2.2 Oxidation des Eisen(II) als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion 5
2.2.2.3 Einfluß der Sauerstoffadsorption auf die Reaktionsgeschwindigkeit 5
2.2.2.4 Shrinking-core Oxidationsmodell 6
2.2.2.5 Limitierung durch Sauerstofftransport 6
2.2.2.6 Pyritoxidation im Grundwasser 7

2.3 Beschreibung von Versauerungsprozessen 7
2.3.1 Grundlagen von Säure-Base-Reaktionen 7
2.3.2 Versauerungs- und Pufferungsreaktionen in Kippensanden 8
2.3.3 Das Aciditätskonzept 8
2.3.4 Definition des Neutralisationspotentials von Wasser und Sedimenten 9

2.4 Komplexe Wechselwirkungen zwischen dem Grundwasser und den Festphasen des Grundwasserleiters 10
2.4.1 Komplexe Phasengleichgewichte 10
2.4.2 Löse- und Fällungsgleichgewichte 10
2.4.3 Sorptionsgleichgewichte 10
2.4.3.1 Das K_d-Konzept 10
2.4.3.2 Der Ionenaustausch in der bodenkundlichen Praxis 11
2.4.3.3 Schichtenmodelle und Oberflächenkomplexe 12
2.4.4 Transportkontrollierte Reaktionen bei der Minerallösung 14
2.4.4.1 Heterogene Reaktionstypen an Phasengrenzflächen 14
2.4.4.2 Kinetischer Ansatz zur Beschreibung von transportkontrollierten Lösungsvorgängen 14

3. Methodik und Methodenentwicklung

3.1 Methodische Grundlagen 15
3.1.1 Methodenauswahl 15
3.1.2 Bewertung der Ionenbilanzdifferenzen 17
3.1.3 Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Summenparameter 19
3.1.4 Beschreibung komplexer Reaktionsstöchiometrien 21

3.2 Beschreibung von Versauerungs- und Pufferungsreaktionen im Kippengrundwasserleiter mit dem Neutralisationspotential 22
3.2.1 Berechnung des Neutralisationspotentials aus Analysendaten 22
3.2.2 Statistischer Vergleich von gemessenen und berechneten Neutralisationspotentialen 27
3.2.3 Statistische Überprüfung der Berechnungsgleichung für das Neutralisationspotential 27
3.2.4 Bewertung komplexer Reaktionsmechanismen mit dem Neutralisationspotential 29
3.2.4.1 Pyritverwitterung und Pufferungsquotient 29
3.2.4.2 Pufferungswirkung von Reaktionen im Kippengrundwasserleiter 29

3.3 Prozeßuntersuchungen mit der REV Fluidzirkulationsanlage 31
3.3.1 Aufbau und Betriebsweise 31
3.3.2 Reaktionstechnische Beschreibung des Kreislaufreaktors 34

3.3.3 Versuchsprogramme zur Prozeßaufklärung 36
3.3.3.1 Betriebsarten 36
3.3.3.2 Diskontinuierliche Elution wasserlöslicher Stoffe aus Kippensandproben 37
3.3.3.3 Kontinuierliche Elution wasserlöslicher Stoffe aus Kippensanden 37
3.3.3.4 Elution mit verdünnten Laugen 38

3.4 Untersuchungsmethodik für komplexe Phasengleichgewichte 39
3.4.1 Entwicklung eines empirischen Gleichgewichtsmodells auf der Basis einfacher Batch-Versuche 39
3.4.1.1 Elution im Batch-Ansatz 39
3.4.1.2 Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche 41
3.4.1.3 Das empirische Phasengleichgewichtsmodell 44

3.4.2 Die Bestimmung der Lösungskinetik während der Elution von Kippensanden in der REV-Fluidzirkulationsanlage 44
3.4.2.1 Massebezogene Stoffübergangskoeffizienten 44
3.4.2.2 Lösungskinetik der kontinuierlichen Elution 45
3.4.2.3 Aussagen der Elutionskinetik 49

3.4.3 Beschaffenheit der Eluate 50
3.4.3.1 Veränderungen der Eluatbeschaffenheit im Verlauf der kontinuierlichen Elution 50
3.4.3.2 Sofortlösliche Stoffe 52
3.4.3.3 Sättigungsgleichgewichte im Verlaufe der Elution 53
3.4.3.4 Vergleich der unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnenen Kippensandeluate 53

3.4.4 Methodenvergleiche zur Bestimmung des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe 55
3.4.4.1 Anwendung der kontinuierlichen Elution 55
3.4.4.2 Anwendungsprüfung der DIN 38 414-S4 auf Kippensande 57
3.4.4.3 Kontinuierliche Elution und 4-Stufen-Batchversuch 58
3.4.4.4 Gesamtschwefel der Proben und der Gehalt wasserlöslichen Sulfates 58
3.4.4.5 Königswasserextrakt und wasserlösliche Kationen 60
3.4.4.6 Einfluß des Probenzustandes (gestört oder ungestört eingefüllt) auf die Ergebnisse der kontinuierlichen Elution 60
3.4.5 Präzisiertes Versuchsprogramm zur Bestimmung wasserlöslicher Stoffe mit der REV-Fluidzirkulationsanlage 61

3.5 Untersuchung des Pufferungsverhaltens durch Wechselwirkung mit Laugen 62
3.5.1 Titration im Batch-Ansatz 62
3.5.2. Schnelltitrationskurven von Kippensanden 63
3.5.3. Titration in der REV-Fluidzirkulationsanlage 64

3.6 Laboruntersuchungen zur Pyritverwitterung 66
3.6.1 Pyritverwitterung im Batch - Ansatz 66
3.6.2 Untersuchung der Pyritverwitterungskinetik über die Sauerstoffzehrung 69
3.6.3 Säulensickerversuche zur Pyritverwitterung im Ungesättigten 71
3.6.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung 71
3.6.3.2 Sickerwasserbeschaffenheit 73

3.7 Modellierungsansätze zur Interpretation der Versuchsergebnisse 77
3.7.1 Lösungskinetik von Partikeln im Kippensand 77
3.7.1.1 Berücksichtigung des Stoffaustrages über einen "Schrumpfkorn"-Ansatz 77
3.7.1.2 Modellrechnungen 78

3.7.2 Einfaches Phasengleichgewichtsmodell für Wasser-Kippensand-Systeme auf der Basis von Oberflächenreaktionen 79
3.7.2.1 Definition eines komplexen Phasensystems für die Modellierung von 4-Stufen-Batch-Versuchen 79
3.7.2.2 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zu einem *Sandmodell* 81

3.7.3 Retardationsfaktor aus dem empirischen Gleichgewichtsmodell 82

4. Felduntersuchungen

4.1 Erkundungsarbeiten 83

4.1.1 Das Untersuchungsgebiet im Kippengebiet Schlabendorf/Nord 83
4.1.2 Das Grundwasserbeschaffenheitsmeßsystem 83
4.1.3 Auswahl eines tiefenorientierten Probenahmesystems 85
4.1.4 Grundwasserprobenahme 86
4.1.4.1 Beprobung der Altpegel (GWBR) 86
4.1.4.2 Beprobung der Multilevelpegel 88

4.2 Erkundungsergebnisse zum Kippengrundwasserleiter 89
4.2.1 Aufbau der Grundwasserleiter 89
4.2.2 Tiefen-Charakteristik im Chemismus des Grundwasserleitermaterials 90
4.2.3 Königswasserlösliche Stoffe am Grundwasserleitermaterial 92
4.2.4 Chemische Heterogenität des ungesättigten Grundwasserleiters 92
4.2.5 Grundwasserwiederanstieg und Grundwasserströmung im Untersuchungsgebiet 94

4.3 Grundwasserbeschaffenheit 96
4.3.1 Beschaffenheit im Strömungsprofil 96
4.3.2 Verteilung von Spurenelementen im Grundwasser 100
4.3.3 Zeitmuster der Grundwasserbeschaffenheit 101
4.3.4 Dominierende Minerallösungsgleichgewichte im Sicker- und Grundwasser 102
4.3.4.1 Auswahl der für die Beschaffenheitsentwicklung relevanten Minerallösungsgleichgewichte 102
4.3.4.2 Sättigungsgleichgewichte des Calciums 102
4.3.4.2 Sättigungsgleichgewichte des Aluminiums 104
4.3.4.3 Sättigungsgleichgewichte des Eisens 104

5. Anwendung der entwickelten Untersuchungsmethoden auf das Gebiet Schlabendorf/Nord

5.1 Beschaffenheitscharakteristik wasserlöslicher Stoffe in Kippensanden 106

5.2 Bilanzierung wasserlöslicher Stoffe im betrachteten Strömungsprofil Schlabendorf/N 108

5.3 Migration säurebildender Stoffe durch den Grundwasserleiter 111

5.4 Sickerwasserbeschaffenheit und Pyritverwitterung 112

5.5 Übergang vom aeroben Sickerwasser zum anaeroben Grundwasser 113
5.5.1 Diskussion von Pufferungsmechanismen 113
5.5.2 Diskussion von Reduktionsreaktionen beim Übergang zum Grundwasser 114

5.6 Möglichkeiten von Beschaffenheitsmodellierungen 114
5.6.1 Zusammenfassung der Erkundungs- und Versuchsergebnisse in einem eindimensionalen Transportmodell 114
5.6.2 Modellierungsergebnisse 116
5.6.3 Diskussion 118

5.7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse aus dem Gebiet Schlabendorf/N 119

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

6.1 Neue methodische Ansätze zur Beschreibung von Prozessen im Kippengrundwasserleiter 172

6.2 Empfehlungen zum differenzierten Einsatz von hydrochemischen Erkundungsmethoden 120
6.2.1 Auswahl von Laboruntersuchungsverfahren 121
6.2.2 Erkundung der Grundwasserbeschaffenheit 122
6.2.3 Auswertung der Erkundungsergebnisse 122

6.3 Ausblick 122

Thesen 123

Literaturverzeichnis, Abkürzungsverzeichnis, Abbildungsverzeichnis, Tabellenverzeichnis, Danksagung, Erklärung , **Anlagen**

1 Qualitative Probleme des Wasserhaushaltes in Lausitzer Bergbaufolgelandschaften

In der Lausitz hat der energiewirtschatliche Industriezweig, speziell der Braunkohlentagebau, seit dem vorigen Jahrhundert ein Areal von fast 80.000 ha hauptsächlich waldreicher Gebiete in Anspruch genommen. Das stellt einen gravierenden Eingriff über einen solch langandauernden Zeitraum in den gesamten Landschafts-, Natur- und Wasserhaushalt dar. Die Sanierung des Wasserhaushaltes in der Bergbaufolgelandschaft der Lausitz ist ein komplexer wasserwirtschaftlicher Prozeß, für den sowohl national als auch international kaum praktische Erfahrungen vorhanden sind (BTUC 1997). Ohne gezielte wissenschaftlich-technische Arbeiten zur Vorbereitung, Begleitung und Erfolgssicherung ist dieses aufwendige Vorhaben nicht qualitätsgerecht und auch nicht kostenoptimal realisierbar.
Der Lehrstuhl Wassertechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus beteiligt sich an verschiedenen wissenschaftlichen Projekten zur Sanierung des Lausitzer Wasserhaushaltes; von der Grundlagenforschung bis hin zur wissenschaftlichen Begleitung der Flutung.
Die an Tagebaukippen grenzenden und meist auch im Grundwasserabsenkungstrichter liegenden Restseen (Tagebauseen) erhalten einen Zustrom von Kippengrundwasser, welches mit säurebildenden Produkten der Pyritverwitterung (Eisen, Aluminium und Sulfat) angereichert ist, die im Tagebausee eine Versauerung bis zu pH-Werten um 2 bis 3 herbeiführen.

Abb. 1-1 Schnitt durch den Kippengrundwasserleiter mit den charakteristischen Strombahnen und Beobachtungseinrichtungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Beschaffenheitsänderungen des den Tagebausee F von der Kippe Schlabendorf/Nord anströmenden Grundwassers durch Beprobungen und Laborversuche untersucht. Gegenwärtig fließt das Grundwasser durch den Kippengrundwasserleiter in den Tagebausee F. Der schematische Schnitt in Abb. 1-1 durch diesen Grundwasserleiter stellt die typischen Strombahnen entsprechend der gegenwärtigen Grundwasserströmung dar.

Das den Kippengrundwasserleiter durchfließende Wasser kann drei Arten von Strombahnen zugeordnet werden.

1. Grundwasserneubildung aus dem Sickerwasser auf der Kippe und Abstrom durch den oberen gesättigten Kippengrundwasserleiter.
2. Einströmen von Grundwasser aus dem pleistozänen Grundwasserleiter durch den mittleren gesättigten Kippengrundwasserleiter.
3. Einströmen von Grundwasser aus dem tertiären Grundwasserleiter durch den perforierten Liegendstauer in den unteren gesättigten Kippengrundwasserleiter

Alle zu betrachtenden Strombahnen münden im Tagebausee.

Die Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit laufen im Porensystem des Grundwasserleiters ab. Die zu berücksichtigenden Wechselwirkungen zeigt Abb. 1-2. Der Grundwasserleiter wird aus Primärmineralen aufgebaut. Diese bilden das Porengerüst und sind chemisch inert bzw. verwittern nur sehr langsam (**1**). Daneben liegen eine Reihe reaktiver und sekundärer Minerale vor, die im Gleichgewicht mit den gelösten Stoffen im Grundwasser stehen (**3**). An den Phasengrenzflächen Grundwasser-Feststoff bilden sich *Adsorptionsfilme* (**2**). Die sich viel-

fach überlagernden Lösungs- und Sorptionsgleichgewichte zwischen Grundwasser und Feststoff werden im Rahmen dieser Untersuchung als ein *komplexes Phasengleichgewicht* (**2**+**3**) beschrieben (s. Pkt. 3.4 und Pkt. 3.5).

Abb. 1-2 Beschaffenheitsbestimmende Wechselwirkungen im Porenraum (Erklärungen im Text)

Unter den Mineralverwitterungsprozessen nimmt die Pyritverwitterung (**1a**) eine Sonderstellung ein, da sie tiefgreifende Veränderungen im Kippengrundwasserleiter auslöst (s. Pkt. 2). Entlang der Strombahnen (s. Abb. 1-1) erfolgt über die mobilen Phasen Grundwasser und Bodenluft ein Stofftransport (**4**).
Auf der Grundlage des gegenwärtigen Kenntnisstandes (Pkt. 2) werden neue methodische Ansätze für die Behandlung der auf Abb. 1.2 dargestellten Zusammenhänge entwickelt (s. Pkt. 3). Die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen dem Porenwasser und den Kippensandfeststoffen erfolgte in Laborversuchen. Die dabei verwendeten Materialien stammen aus Bergbaukippen der Lausitz (s. Abb. 1-3 und Anlage 1).
Der Zusammenhang zwischen realen Grundwasserverhältnissen und Laborergebnissen stellt sich über gezielte Felduntersuchungen der Kippe Schlabendorf/Nord her (s. Pkt. 4 und 5). Daraus resultierende Handlungsalgorithmen und Empfehlungen werden in Pkt. 6 diskutiert und beurteilt.

Abb. 1-3 Lage der Untersuchungsstandorte in der Lausitz (s. Anlage 1)

Diese Untersuchungsergebnisse erreichen eine praxisorientierte Bedeutung durch bessere präzisere Vorbereitungmöglichkeiten von Sanierungsmaßnahmen sowie durch die Grundlage zur Entwicklung neuer Sanierungsverfahren. Ebenso ist eine Übertragung der Untersuchungsergebnisse auf differenzierte Altlastenprobleme in Bezug auf den Porengrundwasserleiter herzuleiten. Daneben ergibt sich so eine überregionale Bedeutung für alle Regionen mit Bergbau- und Altlastenproblematiken.

2 Kenntnisstand zur Beschaffenheitsentwicklung von Kippengrundwässern

2.1 Beschreibung, Modellierung und Prognose der Kippengrundwasserbeschaffenheit

2.1.1 Wissenschaftliche Methodik zur Voraussage der Wasserbeschaffenheit in Tagebauseen

Mit dem Projekt von LMBV und BTU-Cottbus, *Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebaurestseen der Lausitz als Basis für deren nachhaltige Steuerung und Nutzung*, erfolgt die wissenschaftlich-technische Begleitung der Fremdflutung von Tagebaurestlöchern. Auf der Grundlage einer Methodik zur Prognose der Wasserbeschaffenheit nach Stillegung von Tagebauen (REICHEL et al. 1994) und einer Limnologischen Methodik (GKSS & BTU 1994) erarbeitete die BTUC (1997) für eine Reihe von Tagebauseen bereits Gutachten zur Beschaffenheitsentwicklung unter Berücksichtigung verschiedener Flutungsszenarien.
Die Prognose der Tagebauseebeschaffenheit erfolgt nach umfangreichen Erkundungen über Massenbilanzen, gekoppelt mit hydrogeochemischen Modellen. Die an das Kippenmaterial gebundenen säurebildenden Stoffe werden durch Elution der leichtlöslichen Bestandteile nach DIN 38414 S4 sowie durch Titration bestimmt und als Säureüberschuß des Materials ausgewiesen. Detaillierte Arbeitsvorschriften für die chemischen Untersuchungen liegen allerdings nicht vor. Diese derzeit praktizierte Methodik führt nur in erster Näherung zu Beschaffenheitsprognosen für die Steuerung des Flutungsprozesses.

2.1.2 Geochemische Modellierung

Die geochemische Gleichgewichtsmodellierung bildet neben der Simulation von Grundwasserströmungs- und Transportvorgängen eine wichtige Säule bei der Prognose von Beschaffenheitsänderungen von Grundwässern. Geochemische Rechenprogramme modellieren umfangreiche Wechselwirkungen gelöster Stoffe untereinander und in Wechselwirkung mit definierten Fest- und Gasphasen von in Wasser gelösten Stoffen. Sie bestehen aus drei wesentlichen Teilen: dem chemischen Modell, der mathematischen Behandlung und Umsetzung des chemischen Modells und der Datenbasis. Das chemische Modell fast aller gegenwärtig benutzten geochemischen Rechenprogramme geht von der Ionenassoziationstheorie aus. Weitere Voraussetzungen sind die Massenerhaltung und die Annahme des Gleichgewichts im System. Das nichtlineare Gleichungssystem der Komplexbildungs-, Fällungs-, Oberflächenkomplex- und Redoxgleichgewichte wird unter der Berücksichtigung der Massenerhaltung iterativ gelöst. (KOß 1997)
Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte geochemische Rechenprogramm PHREEQC (PARKHURST 1995) außer den genannten Gleichgewichtsberechnungen noch die Möglichkeit, eindimensionale Transportvorgänge zu beschreiben. Reaktionen können mit dieser Programmversion nur in definierten Schritten berücksichtigt werden. Die zugehörigen Basisdatensätze lassen sich nach Erfordernis beliebig ergänzen, so daß auch die Möglichkeit besteht, unbekannte Reaktionssysteme zu berücksichtigen. Die geochemische Modellierung realer Wässer liefert eine Vielzahl von Ergebnisdaten, u.a. in Form von Komplexkonzentrationen/aktivitäten und Sättigungsindices.

2.1.3 Reaktive Transportmodellierungen der Grundwasserbeschaffenheit

Reaktive Transportmodelle bestehen meist aus einer Kombination von Transportmodellen mit chemischen Reaktionssystemen. Nachfolgend werden einige Ergebnisse komplexer Transport- und Beschaffenheitsmodellierungen vorgestellt:
Mit dem Programm MULTRA berechnete BRAND (1996) das Ausbreitungsverhalten mehrerer gelöster Wasserinhaltsstoffe unter Berücksichtigung geochemischer Reaktionen sowohl der gelösten Species untereinander als auch deren Reaktion mit Festphasen im Aquifersediment im Umfeld des geplanten Großtagebaus Garzweiler II. Aus der mathematischen Formulierung der simultan ablaufenden Einzelphänomene des physikalischen Transports und der chemischen Prozesse resultierte ein nichtlineares Differentialgleichungssystem, das unter Verwendung eines Zwei-Schritt-Verfahrens numerisch für ein Modellgebiet von 290 km^2 mit ca. 35 000 Knoten berechnet wurde. Dieses Modell erhielt seine Verifizierung durch Vergleich mit Meßergebnissen aus Säulenversuchen und anhand von Vergleichsrechnungen mit einem allgemein anerkannten, eindimensionalen Simulationsmodell (PHREEQEM). Die Berechnungen zeigten detailliert, wie saures Kippengrundwasser in den umliegenden unbeein-

flußten Grundwasserleiter eindringt, durch Calcit und Calciumsiderit neutralisiert wird und dabei Calciumsulfat als Gips ausfällt.
LENGNICK et al. (1997) modellierten in äußerst komplex zusammengesetzten Grundwasserleitern des Mitteldeutschen Reviers den reaktiven Stofftransport entlang charakteristischer Bahnlinien des Grundwasserströmungsfeldes. In diesem Gebiet passierte die von einem Restsee abströmende Säurefront mehrere pyrit- und calcithaltige Grundwasserleiter. Für die Anwendung dieses Bahnlinienkonzeptes war die Vernachlässigung der transversalen Dispersion Voraussetzung.
Daran anknüpfend modellierten FRENZEL et al. (1997) instationäre reaktive Mehrkomponententransporte mit einem vertikal-ebenen 2D-Modell. Dabei wurde die Pyritoxidation in der gesättigten Bodenzone durch im Wasser gelösten Sauerstoff postuliert und der Pyritumsatz bei heterogener Verteilungen der hydraulischen Durchlässigkeit und der Anfangspyritkonzentration simuliert. Pufferungsreaktionen fanden keine Berücksichtigung. Im Ergebnis hatten Heterogenitätseffekte keinen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtumsatzrate des Pyrits. Auch eine Variation der Reaktionskonstanten ergab im 2D-Modell keine deutliche Veränderung der pH-Wert-Entwicklung.
WUNDERLY et al. (1996) modellierten die Pyritverwitterung auf der Basis eines *Schrumpfkernansatzes* (s. Pkt. 2.2.4) in einer Buntmetallbergbauhalde und das Eindringen der entstandenen Sickerwässer in einen darunterliegenden Aquifer mit einem 2D-Modell. Dabei berücksichtigten sie zahlreiche Fällungs- und Lösungsprozesse beim Ausbreiten der *Schadstoffahne* während eines Jahrzehnts.
Bei den mehrdimensionalen geochemischen Modellen wird der Chemismus des Grundwasserleiter/Grundwasser-Systems meist auf wesentliche Prozesse reduziert. Umgekehrt werden kompliziertere chemische Zusammenhänge (s. Abb. 1-2) nur mit einfachen Transportprozessen verknüpft. Über Anpassungsrechnungen können auch unvollständig erkundete, komplizierte hydraulische Verhältnisse in adäquate, prognostisch zuverlässige Modelle übertragen werden. Die Einbeziehung chemischer und biochemischer Prozesse ist bisher nur für relativ einfache Systeme gelungen.

2.2 Sulfidverwitterung

2.2.1 Reaktionen und Reaktionsbedingungen

Im Zuge des Braunkohletagebaubetriebes wird durch die Belüftung anaerober pyrithaltiger Sedimente eine Kette von Reaktionen ausgelöst, welche die Beschaffenheit der Kippensedimente und des darin fließenden Grundwassers tiefgreifend verändern. Am Anfang dieser Reaktionskette steht die Verwitterung von Eisendisulfiden (Pyrit und Markasit), im Folgenden nur als Pyrit bezeichnet. Die Pyritverwitterung ist verhältnismäßig gut erforscht. Den Kenntnisstand faßt EVANGELOU (1995) ausführlich zusammen.
Die Pyritoxidation durch Sauerstoff und die anschließende vollständige Fällung des entstehenden Eisens als Hydroxid verläuft nach der Bruttogleichung 2.2-1.

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (2.2\text{-}1)$$

Die Reaktionsmechanismen sind im Einzelnen wesentlich komplizierter. Die direkte Oxidation des Pyrits durch Sauerstoff führt entsprechend Gl. 2.2-2 zu zweiwertigem Eisen.

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (2.2\text{-}2)$$

Die bevorzugte Oxidation des Pyrits im sauren Milieu erfolgt durch Reaktion mit Eisen(III)-Ionen, die dabei zu Eisen(II) reduziert werden.

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad (2.2\text{-}3)$$

Besonders bei niedrigen pH-Werten läuft dieser Prozeß schneller ab als die direkte Oxidation mit Sauerstoff. Durch bakterielle Oxidation des Eisen(II) mit Sauerstoff wird das Oxidationsmittel Eisen(III) wieder regeneriert. Durch Minderung der Eisen(III)konzentration, etwa bei pH-Erhöhung oder durch Komplexierung, wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt.
Unter der Vielfalt der möglichen Nebenreaktionen ergeben sich unterschiedliche Bruttoreaktionsgleichungen (WISOTZKI 1996, VAN BERK & WISOTZKI 1995). Für die vollständige Bruttoreaktion mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und unter Fällung des Eisens als Oxidhydrat steht Gl. 2.2-1. Diese Bruttoreaktion erklärt die langfristige Säurefreisetzung bei einem definierten Endpunkt der Reaktion im Neutralbereich.
Auch Nitrat oder Wasserstoffperoxid können Pyrit oxidieren. Die Reduktion des Nitrats bis zum molekularen Stickstoff während der Pyritoxidation beschreibt Gl. 2.2-4

$$FeS_2 + \frac{14}{5}NO_3^- + \frac{4}{5}H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + \frac{2}{5}H_2O + \frac{7}{5}N_2 \qquad (2.2\text{-}4)$$

und die Reduktion bis zum Ammoniumstickstoff verläuft nach Gl. 2.2-5.

$$FeS_2 + \frac{7}{4}NO_3^- + \frac{11}{4}H_2O + \frac{3}{2}H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + \frac{7}{4}NH_4^+ \qquad (2.2\text{-}5)$$

Wasserstoffperoxid oxidiert Pyrit nach Gl. 2.2-6.

$$FeS_2 + 7,5H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 2SO_4 + 4H^+ + 4H_2O \qquad (2.2\text{-}6)$$

Folgereaktionen, insbesondere Pufferungsreaktionen mit den freigesetzten Protonen, die auch WISOTZKI (1996) beschreibt, werden in Pkt. 2.3 näher betrachtet.

2.2.2 Kinetik der Pyritverwitterung

2.2.2.1 Kinetische Ansätze

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren aus den verschiedenen Reaktionsabläufen. EVANGELOU (1995) unterscheidet zwischen *deterministisch funktionalen Modellen*, die im wesentlichen Näherungen für Pyritoxidationsvorhersagen umfassen und mechanistischen Modellen, die auf ein komplexes Reaktionsverständnis aufbauen. Meist werden nur die unter den jeweils betrachteten Randbedingungen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen den Modellen zugrunde gelegt. Im praktischen Fall können für ein Modell mit komplexem Reaktionsverständnis alle notwendigen Randbedingungen nicht ermittelt werden. Man begnügt sich dann meist mit ergebnisorientierten Näherungen.

2.2.2.2 Oxidation des Eisen(II) als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der nach Gl. 2.2-3 ablaufenden Pyritoxidation ist nach SINGER & STUMM (1970) die homogene Oxidation des Eisen(II) mit Luftsauerstoff zu gelöstem Eisen(III). Die Oxidation verläuft nach erster Ordnung bezüglich Eisen(II) und zweiter Ordnung nach der Hydroxylionenkonzentration,

$$\frac{\partial c_{Fe++}}{\partial t} = k(c_{Fe2+})c_{OH}^2 pO_2 \qquad (2.2\text{-}7)$$

mit der Reaktionskonstante k = 1,33 $10^{12.}$ $l^2/(mol^2 \cdot 1013,25 hPa \cdot s)$

Bei pH < 3,5 kann die Reaktionsrate nur noch als Reaktion erster Ordnung bezüglich Eisen(II) angesehen werden,

$$\frac{\partial c_{Fe++}}{\partial t} = k(c_{Fe2+})pO_2 \qquad (2.2\text{-}8)$$

mit der Reaktionskonstanten k = 1,67 $10^{-9.}$ $l^2/(1013,25 hPa \cdot s)$
Diese Rektionskinetik wird u.a. von PREIN (1994) unter Berücksichtigung eines biologischen Beschleunigungsfaktors durch *Thiobacillus ferrooxidans* zur Berechnung der Pyritverwitterung in Braunkohlebergbaukippen verwendet.

2.2.2.3 Einfluß der Sauerstoffadsorption auf die Reaktionsgeschwindigkeit

PIEHLER & WISOTZKY (1995) entwickelten kinetische Modellvorstellungen zur Pyritoxidation und zum Sauerstofftransport in der ungesättigten Zone als Oberflächenreaktion nach Grundlagen von NICHOLSON et al. (1988). Die Reaktionskinetik basiert auf Gl. 2.2-2 mit insgesamt zweiter Reaktionsordnung, bzw. jeweils erster Ordnung bezüglich der Pyritkonzentration c_{FeS2} und des an der Pyritoberfläche adsorbierten Sauerstoffs. Den Einfluß der Sauerstoffadsorption beschreibt ein Langmuirterm mit der Sorptionskonstante m. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_{FeS} berechnet sich nach Gl. 2.2-9:

$$r_{FeS} = k\frac{c_{O2} \cdot c_{FeS2}}{1 + m \cdot c_{O2}} \qquad (2.2\text{-}9)$$

Die Konstanten m und k bestimmten PIEHLER & WISOTZKY (1995) respirometrisch mit einer Versuchsanordnung, die der manometrischen Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfes BSB (BISCHOF 1989) entspricht.
Die Konstanten ermittelten sie zu

k	=	0,046	(± 1 %)	kg/ (mol·d)
m	=	3,73·10^4	(± 4,7 %)	cm^3/mol.

Die respirometrische Messung des bei der Pyritoxidation verbrauchten Sauerstoffs wurde auch bei eigenen Untersuchungen angewendet (s. Pkt. 3.6.2).

2.2.2.4 Shrinking-core Oxidationsmodell

WUNDERLY et al. (1996) gehen dagegen davon aus, daß die während der Verwitterung entstehenden festen Reaktionsprodukte die Pyritpartikel in der ungesättigten Zone ummanteln. Die Sauerstoffdiffusion durch diese Oxidationsprodukte bestimmt die Geschwindigkeit der Pyritoxidation. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt schrumpft der reaktive Pyritkern und damit die Reaktionsfläche, während der Diffusionsweg wächst; daher *shrinking-core* - Schrumpfkern-Oxidationsmodell. Die Prozeßkinetik ist nur mit erheblichem numerischen Aufwand für Pyritkornverteilungen, z. B. mit dem Programmodul PYROX berechenbar. Einen ähnlichen Ansatz stellt Pkt. 3.7.1 zur Beschreibung der Lösekinetik von Gips aus Kippensanden vor.

2.2.2.5 Limitierung durch Sauerstofftransport

In Braunkohlebergbaukippen hängt die Umsatzrate der Pyritoxidation wesentlich von der Nachlieferung von Sauerstoff als limitierender Faktor ab. Der an der Kippenoberfläche dem Luftsauerstoff frei zugängliche Pyrit verwittert zuerst. Die Nachlieferung mit Sauerstoff erfolgt auf drei Wegen von der Geländeoberfläche:

- in molekularer Form über die Gasphase (Bodenluft),
- über die Wasserphase (Sickerwasser) und
- in gebundener Form als Nitrat, zugeführt über das Sickerwasser.

Ausgehend vom 1.FICKschen Gesetz gab WISOTZKI (1994) für den diffusiven Gastransport j_{diff}[mol/(m^2·s)] an:

$$j_{diff} = -D\frac{n_{gas}}{\tau}\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (2.2\text{-}10)$$

mit

- D molekularer Gasdiffusionkoeffizient [m^2/s]
- n_{Gas} gasgefüllter Porenraum [1]
- τ Tortuosität (Umwegfaktor aus der Porengeometrie) [1]
- x Diffusionsstrecke [m]

Mit zunehmendem Wassergehalt des Sandes nimmt der gasgefüllte Porenraum ab, die Tortuosität entsprechend zu und hemmt somit den diffusiven Gastransport.
Für den konvektiven Massenstrom j_{konv} leitete WISOTZKI (1994) Gl. 2.2-11 ab:

$$j_{konv} = -c\left(\frac{K_0 k_{rel}}{\mu_g}\right)\frac{\partial p}{\partial x} \qquad (2.2\text{-}11)$$

mit

- j_{konv} konvektiver Massenstrom [mol/ (m^2.s)]
- c Konzentration des Gases [mol/ m^3]
- K_0 spezifische Permeabilität [m^2]
- k_{rel} relative Permeabilität zweier Fluide zueinander [1]
- μ_g dynamische Viskosität [Pa·s]
- p Druck [Pa]
- x Wegkoordinate [m]

PIEHLER & WISOTZKY (1995) berücksichtigten zusätzlich die in engen Porenräumen auftretende Knudsen-Diffusion und die Pyritverwitterungskinetik nach Gl. 2.2-9 in einem kombinierten Gastransport-Reaktionsmodell. Die Anpassung des Modells an Säulenversuche zur Pyritverwitterung ergab, daß die molekulare Diffusion etwa 78 % und der konvektive Gastransport etwa 21 % zum gesamten Sauerstofftransport beitrugen, während die Knudsen-Diffusion vernachlässigbar klein blieb. Der effektive Diffusionskoeffizient für den Sauerstofftransport ergab sich in Übereinstimmung mit WISOTZKI (1994) etwa zu $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ m^2/s.

Die Limitierung der Sauerstoffnachlieferung schafft eng begrenzte Zonen der Pyritverwitterung. PREIN (1994) untersuchte die Pyritverwitterung unter Berücksichtigung des Einflusses der Sauerstoffnachlieferung in die Verwitterungszone. Zur Modellierung der Pyritverwitterung nutzte sie ein Mixed-Cell-Modell, das die relevanten Transportprozesse sowohl in der luftgefüllten Phase als auch im Sickerwasser beschreibt. Diese Zonen bewegten sich mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 0,1 m/a in die Tiefe, wobei diese Geschwindigkeit um ein Mehrfaches (ca.1 m/a) höher war, wenn sich die Pyritverwitterungszone noch in geringer Entfernung zur Geländeoberfläche befand.

Aus den Untersuchungen und Modellrechnungen konnten maximale Sauerstoffeinträge in pyritverwitternde Schichten in der Größenordnung um

- 2,2 10^{-4} g/(m^2·s) bzw. 220 mol/(m^2·a) bis
- <10^{-4} g/(m^2·s) bzw. 100 mol/(m^2·a),

  z. B. unter Abdeckung von 2 m Sand abgeleitet werden.

2.2.2.6 Pyritoxidation im Grundwasser

FISCHER et al. (1987) stellten in Laboruntersuchungen fest, daß der Verwitterungsprozeß des Pyrits durch Zugabe von alkalischen Puffersubstanzen, z. B. Kraftwerksasche, stark gehemmt wird. Die optimale Dosis ermittelte FISCHER (1986) über praxisnahe Oxidationsversuche, an denen sich auch die Pyritverwitterungsversuche im Batch-Ansatz (Anlage 3.3) orientieren.
FRENZEL et al. (1997) kalkulierten die Pyritoxidation im gesättigten Grundwasserleiter durch gelösten Sauerstoff entsprechend Gl. 2.2-2 nach Gl. 2.2-12:

$$r_{FeS} = -k \cdot c_{FeS2} c_{O2} \qquad (2.2\text{-}12)$$

Die Konzentrationen wurden als Massenbruch bezüglich Feststoff oder Grundwasser angegeben. Für die Berechnung setzten sie

k = 0,1 d^{-1} und korrigierten nach Anpassungsrechnungen auf
k = 0,0826 d^{-1}

Die zweidimensionalen Modellberechnungen berücksichtigten jedoch keine Säurepufferung des Grundwasserleiters.

2.3 Beschreibung von Versauerungsprozessen

2.3.1 Grundlagen von Säure-Base-Reaktionen

Die Säuren in wäßrigen Lösungen sind nach der Theorie von Brønstedt auf als Protonen abspaltende Verbindungen (Autorenkollektiv 1971) definiert:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^- \qquad (2.3\text{-}1)$$

Eine Säure HA korrespondiert unter Protonenabspaltung mit der Base A^-. Die jeweilige Lage des Protolysegleichgewichtes (Gl. 2.3-1) bestimmt die Säurekonstante K_S (Gl. 2.3-2).

$$K_S = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} f_R \qquad (2.3\text{-}2)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden alle einzelnen Aktivitätskoeffizienten zum Aktivitätskoeffizienten der Reaktion f_R zusammengefaßt. Der Logarithmus des Aktivitätsverhältnisses von korrespondierender Base a_{A-} und undissoziiererter Säure a_{HA} legt die jeweilige Differenz zwischen pH-Wert und dem pK_S-Wert ($-\lg K_S$) der Säure fest.

$$\lg \frac{a_{A^-}}{a_{HA}} = pH - pK_S \qquad (2.3\text{-}3)$$

Starke Säuren liegen in wäßrigen Lösungen praktisch vollständig dissoziiert vor, d. h. $pH >> pK_S$. In sauren Sikkerwässern (pH ≈ 2) liegt zum Beispiel Sulfat etwa in je gleichen Konzentrationsanteilen als Hydrogensulfat HSO_4^- ($pK_S(HSO_4^-)$ = 1,987) und als Sulfation SO_4^{2-} vor.
Innerhalb des pH-Bereiches

$$pH = \left\{ \begin{array}{c} pK_S - 1 \\ pK_S + 1 \end{array} \right\} \qquad (2.3\text{-}4)$$

werden über 80 % der undissoziierten Säure zum korrespondierenden Säureanion umgesetzt, wobei der pH-Wert entsprechend der Konzentration der Säure stabilisiert oder *gepuffert* wird. Das Pufferungsverhalten unbekannter Lösungen oder Suspensionen läßt sich durch Titration mit einer starken Säure bzw. Lauge (OH^-) ermitteln und als Titrationskurve $pH(c_{H+})$ darstellen. Zur Quantifizierung des Puffervermögens wird aus praktischen Erwägungen ein Ziel-pH am Ende des Pufferbereiches (Umschlag) definiert, und die Säure/Laugemenge zu dessen Einstellung bestimmt.

Die *Säurekapazität* $K_{S,pH}$ eines Wassers ist die Menge an Säure [mmol/ l], die dem Wasser zugegeben werden muß, um einen bestimmten Ziel-*pH* einzustellen. Dabei gilt in wäßrigen Lösungen für die Titration des Basenverbrauches $K_{B,pH}$ mit einer Lauge

$$K_{S,pH} = -K_{B,pH}. \qquad (2.3\text{-}5)$$

Die in der Wasseranalytik nach DIN 38409 Teil 7 häufig verwendeten Ziel-pH-Werte 4,3 und 8,2 entsprechen den Umschlagspunkten in der Titrationskurve der Kohlensäure. Die Konzentrationen der gelösten Kohlensäure, der Hydrogencarbonat- und Carbonatkonzentration ausschließlich hydrogencarbonatgepufferter Wässer lassen sich durch Bestimmung der Säurekapazitäten bis *pH* = 4,3 und *pH* = 8,2 bestimmen (HANCKE 1991).

2.3.2 Versauerungs- und Pufferungsreaktionen in Kippensanden

Die Versauerung des Kippenmaterials kann primär auf die Pyritoxidation nach den Bruttoreaktionsgleichungen Gl. 2.2-1 bis Gl. 2.2-5 zurückgeführt werden. Daneben bilden auch die Ammoniumoxidation, die Oxidation von Aminen und die Oxidation von organischen Schwefelverbindungen Protonen (CALMANO et al. 1992).
Typische Pufferungsreaktionen im Grundwasserleiter sind die Carbonatlösung, Lösung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden/oxiden, Tonmineralverwitterung (WISOTZKI 1996, KÖLLING 1990), Ionenaustausch, Bildung der Säureformen von Humin- und Fulvosäuren sowie die mögliche Ausfällung saurer Eisen- und/oder Aluminiumhydroxysulfate (Jarosite bzw. Jurbanite).
Bei der Oxidation organischer Stoffe und bei der Carbonatlösung wird anorganischer Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffdioxid oder pufferndem Hydrogencarbonat in die Lösung freigesetzt. Unter oxidierenden Bedingungen fallen Eisen, Aluminium und Mangan im Restsee wieder aus (Gl. 2.3-6 bis Gl. 2.3-9). Es kommt zur Freisetzung der im Grundwasserleiter abgepufferten Protonen.
Fällung von Eisen(III)hydroxid:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \qquad (2.3\text{-}6)$$

oxidative Fällung von Eisen(III)hydroxid:

$$Fe^{++} + \tfrac{1}{4}O_2 + \tfrac{5}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 2H^+ \qquad (2.3\text{-}7)$$

Fällung von Aluminiumhydroxid:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \qquad (2.3\text{-}8)$$

oxidative Fällung von Mangan als Braunstein

$$Mn^{2+} + 0,5O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 \downarrow + 2H^+ \qquad (2.3\text{-}9)$$

Die Säurepufferung entspricht dabei nur einer chemischen Speicherung der Protonen in hydrolisierbaren Säurekationen (Kationensäuren), verbunden mit einer pH-Wert Erhöhung.

2.3.3 Das Aciditätskonzept

Den Säureeintrag aus Bergbaukippen in Restseen bilanzierten REICHEL et al. (1994) auf der Grundlage des Aciditäts-Alkalitäts-Konzeptes nach STUMM & MORGAN (1981). Unter Acidität ***Aci*** einer wäßrigen Lösung wird der Überschuß an starken Säuren im Vergleich zu starken Basen verstanden:

$$Aci = \sum \text{starke Säuren} - \sum \text{starke Basen} \qquad (2.3\text{-}10)$$

Die Lösung wird aus einer Mischung starker Säuren, d.h. vollständig dissoziierende Säuren ($pK_S < 2$) und starker Basen als Kationenhydroxide, zusammengesetzt verstanden.
Für die meisten natürlichen Wässer folgt aus Gl. 2.3-10 durch Einsetzen der Konzentrationen von *Säure-Anionen* und *Base-Kationen* Gl. 2.3-11:

$$Aci = c_{Cl} + 2c_{SO4} + c_{NO3} + c_F - c_{Na} - 2c_{Ca} - 2c_{Mg} - c_{NH4} \qquad (2.3\text{-}11)$$

und die allgemein bekannte Darstellung der Alkalität ***Alk***, die schwache Säuren und Basen zusammenfaßt:

$$Alk = c_{HCO3} + 2c_{CO3} + c_{OH} - c_{H+} \qquad (2.3\text{-}12)$$

Unter Berücksichtigung aller weiteren Säure- und Säureanionenspecies ergibt sich:

$$Alk = -Aci \qquad (2.3\text{-}13)$$

Alkalität bzw. Acidität werden aus der Bilanz der starken Säuren und Basen berechnet. Das erfordert aber eine ausgeglichene Ionenbilanz, die trotz modernster Analysentechnik bei vielen bergbaubeeinflußten Wässern häufig meßtechnisch nicht erreicht wird (Pkt. 3.1.2). Nach diesem Konzept entspricht eine Versauerung einem Aciditätszuwachs.
Entsprechend Gl. 2.3-14 werden auch Säure- und Basenverbrauch bis *pH* = 4,3 und *pH* = 8,2 zur Bestimmung der Acidität über den Säureverbrauch $K_{S4,3}$

$$K_{S4,3} = -K_{B4,3} = -Aci(pH) + Aci(4,3) \qquad (2.3\text{-}14)$$

für die Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen eingesetzt. Der über den festen Bezugs-pH-Wert als Titrationsendpunkt definierte Säureverbrauch ist für Bilanzrechnungen besser geeignet als die nur über geochemische Modellierung explizit darstellbare Aciditätsfunktion *Aci(pH)*.

2.3.4 Definition des Neutralisationspotentials von Wasser und Sedimenten

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

Säureneutralisationskapazität	= **a**cid **n**eutralisation **c**apacity	= ***ANC***
Säurebildungskapazität	= **a**cid **p**roducing **c**apacity	= ***APC***

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

$$\begin{aligned} ANX &= ANC_s + ANC_{aq} \\ ANC_{aq} &= c_{HCO_3} + 2c_{CO_3} + 2c_S + c_{HS} + c_{NH_3} - c_H \\ ANC_s &= 2c_{CaO} + 2c_{MgO} + 2c_{Na_2O} + 2c_{K_2O} + 2c_{MnO} + 2c_{FeO} - 2c_{SO_3} - 2c_{P_2O_5} - c_{HCl} \end{aligned}$$

(2.3-15 a bis c)

Die Feststoffzusammensetzung gaben sie in Oxidform an. Die an den Feststoff gebundene Säureneutralisationskapazität ist meist viel größer als die der gelösten Phasen.
Die *Säurebildungskapazität APC* bezieht sich auf die bei der Oxidation und Hydrolyse freigesetzte Säure ohne Berücksichtigung von Pufferungsreaktionen.

$$APC - ANC = c(H^+)_{ox} - c(H^+)_0 \qquad (2.3\text{-}16)$$

mit

$c(H^+)_0$ = Konzentration der Protonen vor der Oxidation
$c(H^+)_{ox}$ = Konzentration der Protonen nach der Oxidation und Fällung

EVANGELOU (1995) definierte über die Ionenbilanz bzw. das Aciditätskonzept für wäßrige Medien das *Neutralisationspotential NP*.

$$NP = 2c_{CO3} + c_{HCO3} + c_{OH} - c_{HSO4} - c_{H+} - 2c_{Fe2+} - 3c_{Al} - 2c_{Cu} \qquad (2.3\text{-}17)$$

Das Neutralisationspotential berücksichtigt alle säurebildenden Wasserinhaltsstoffe bis zum Neutralpunkt sowie das Pufferungsvermögen des Wassers bis *pH* = 7. Die Kupferkonzentration kann in den Lausitzer Kippenwässern vernachlässigt werden.
Übertragen auf die Definitionen von CALMANO et al. (1992) entspricht das Neutralisationspotential der negativen Säurebildungskapazität nach Gl. 2.3-16.

$$NP = ANC_{aq} - APC_{aq} \qquad (2.3\text{-}18)$$

Umgekehrt kann dann auch das Neutralisationspotential für die Feststoffphase definiert werden.

Die verschiedenen diskutierten Verfahren zur Beschreibung des Pufferungsverhaltens von Feststoffen und Wässern sind miteinander kompatibel. Die Unterteilung in starke und schwache Säuren ist angesichts des großen zu betrachtenden pH-Bereiches nicht mehr von Vorteil. Das Neutralisationspotential nach EVANGELOU (1995) für Wasser und Feststoffe bildet die Grundlage für die Beschreibung von Pufferungsprozessen im Kippengrundwasserleiter in Pkt. 3.2.

2.4 Komplexe Wechselwirkungen zwischen dem Grundwasser und den Festphasen des Grundwasserleiters

2.4.1 Komplexe Phasengleichgewichte

Die Kippensande sind auf Grund der Pyritverwitterung meist stark mit wasserlöslichen Sekundärmineralen, wie saure Eisen- und Aluminiumsulfate, Gips, u. a. angereichert. Diese transportieren das Sicker- und Grundwasser weiter (Abb. 1-1). Böden und Lockergesteine tauschen mit Sicker- und Grundwasser organische und anorganische Stoffe aus. Der Stoff- austausch beruht auf zwei Mechanismen, auf Löse- und Fällungsvorgängen und auf Ad- und Desorptionsreaktionen (Abb. 1-2). Während die meisten Minerale nicht im Löslichkeitsgleichgewicht mit dem Grundwasser stehen und ihre Löslichkeit kinetisch, nicht thermodynamisch, kontrolliert wird, kann für Ad- und Desorptionsprozesse im porösen Sediment-Grundwasser-System meist Gleichgewicht angenommen werden (MATTHEß 1990).
Zu den entsprechend Abb. 1-2 als *komplexe Phasengleichgewichte* bezeichneten Wechselwirkungen zählen folgende Reaktionstypen:

- Phasengleichgewichte mit wasserlöslichen Mineralen, wie *Mineralneubildungen* (z.B. Gips), amorphe Stoffe oder Minerale mit nichteindeutiger Zusammensetzung, die sogenannten *festen Lösungen* (APPELO & POSTMA 1993).
- Oberflächengleichgewichte, wie Kat- und Anionenaustausch bzw. Sorption an silikatischen Mineralen oder organischen Partikeln, sowie die *Oberflächenfällung* (HAMER & SIEGER 1994).

Beeinflußt werden diese komplexen Phasengleichgewichte durch:

- Ligandenaustauschgleichgewichte im Grundwasser
- kinetisch kontrollierte Reaktionen zwischen Festphase und Grundwasser, wie die Lösung von Tonmineralien als Verwitterung, die Pyritverwitterung und die Lösung von Huminsäuren, kombiniert mit Säure-Base-Reaktionen.

2.4.2 Löse- und Fällungsgleichgewichte

Lösungs- und Fällungsgleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben.

$$A_{\nu A}B_{\nu B} \leftrightarrow \nu_A A + \nu_B B \qquad (2.4\text{-}1)$$

Handelt es sich dabei um eine reine Festphase, so wird die Aktivität dieser Festphase gleich 1 gesetzt (SIGG & STUMM 1994), und aus dem Massenwirkungsgesetz folgt das Löslichkeitsprodukt Gl. 2.4-2.

$$K_L = a_A^{\nu A} \cdot a_B^{\nu B} \qquad (2.4\text{-}2)$$

Der Sättigungsindex (*SI*) beschreibt den Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einer Festphase:

$$SI = \lg \frac{a_A^{\nu A} \cdot a_B^{\nu B}}{K_L} \qquad (2.4\text{-}3)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden die Aktivitätskoeffizienten analog Gl. 2.3-2 auch in einem Reaktionsaktivitätskoeffizienten zusammengefaßt. Diese theoretischen Grundlagen sind einschließlich zahlreicher Löslichkeitskonstanten und möglicher Nebenreaktionen in geochemischen Berechnungsmodellen (PARKHURST 1995) implementiert. Bei Mineralphasen mit variabler Zusammensetzung, den *festen Lösungen*, hängt die Aktivität der Festphasenkomponenten von deren Zusammensetzung ab (APPELO & POSTMA 1993). Es gibt keine allgemeingültige Beziehung für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in festen Lösungen, was deren Modellierung auf Einzelfälle beschränkt.
Der Gehalt wasserlöslicher Stoffe in Feststoffgemischen wird gewöhnlich durch Extraktion mit deionisiertem Wasser, z.B. nach DIN 38 414-S4, bestimmt. Die klassischen Verfahren wenden meist konstante Lösungs-Feststoff-Verhältnisse, *Phasenverhältnisse*, zur Extraktion an. Das entspricht jedoch nicht den dynamischen Verhältnissen im Grundwasserleiter und schränkt die Übertragbarkeit der mit den klassischen Extraktionsverfahren gewonnenen Daten ein (s. Pkt. 3.4.1).

2.4.3 Sorptionsgleichgewichte

2.4.3.1 Das K_d-Konzept

Adsorption im engeren Sinne bezeichnet die Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche von Flüssigkeiten und vor allem von Festkörpern. Sie erfolgt durch Wechselwirkung der aktiven Zentren mit Atomen, Molekülen oder

Ionen einer benachbarten flüssigen oder gasförmigen Phase (KÜMMEL & WORCH 1990). Das Nernstsche Verteilungsgesetz bildet die theoretische Grundlage des K_d-Konzepts, das benutzt wird, um die Sorption organischer und anorganischer Stoffe quantitativ zu beschreiben. Es besagt, daß das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes (c_1, c_2 Konzentrationen in den Phasen 1 und 2) bei gegebener Temperatur konstant ist (KOß 1997).

$$K_d = \frac{c_1}{c_2} \qquad (2.4\text{-}4)$$

Über den K_d-Wert kann die Verzögerung des Stofftransportes gegenüber der Grundwasserfließgeschwindigkeit abgeschätzt werden. Diese Verzögerung beschreibt der Retardationsfaktor R_F als Verhältnis zwischen Transportgeschwindigkeit des Stoffes (Migrationsgeschwindigkeit) und der Abstandsgeschwindigkeit des Lösungsmittels.

$$R_F = 1 + \rho_{SS} K_d \left(\frac{1}{n_P} - 1 \right) \qquad (2.4\text{-}5)$$

mit

ρ_{SS} = Feststoffdichte
n_P = Porenvolumen

Bei der Übertragung des Verteilungskoeffizienten auf andere Systeme ist zu beachten, daß es sich um ein Adsorptionsgleichgewicht und keine Fällung handelt, die adsorbierte Stoffmenge wesentlich kleiner als die Adsorptionskapazität ist und mögliche Nebenreaktionen bekannt sind. Diese Bedingungen sind in Kippsand-Wasser-Systemen mit wasserlöslichen Festphasen meist nicht erfüllt, wie auch die von CLASEN & STEPHAN (1997) bestimmten Verteilungskoeffizienten von tertiären Sedimenten und Kippsanden bestätigten.

2.4.3.2 Der Ionenaustausch in der bodenkundlichen Praxis

Ein wichtiger Typ der Adsorption ist der Ionenaustausch, speziell der Kationenaustausch. Die wichtigsten Kationenaustauscher in Böden sind Tonminerale, Huminstoffe und Oxide (einschließlich Hydroxide). Die adsorbierten Kationen werden auch als *Ionenbelag* (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1995) bezeichnet. Die Kationenaustauschkapazität *KAK* gibt den Gehalt austauschbarer Kationen am Feststoff an. Wegen der sehr heterogenen Zusammensetzung der Böden und Lockergesteine kann eine universelle Kationenaustauschkapazität nicht definiert werden.
Die Bodenkunde unterscheidet:

- potentielle *KAK*: KAK_{pot} [mmol/kg] bei pH = 7...7,5
- effektive *KAK*: KAK_{eff} [mmol/kg] beim jeweiligen pH des Materials

In sauren Böden ist die effektive Kationenaustauschkapazität niedriger als die potentielle *KAK*, da zunehmend auch Hydroniumionen gebunden werden. Die potentielle *KAK* wird über den Austausch des Kationenbelages gegen Barium- und anschließender Verdrängung gegen NH^+_4-Ionen bei pH = 7 bis 8 bestimmt. Dabei kann auch die Zusammensetzung des Kationenbelages analysiert werden. Die Bestimmung wird durch gleichzeitig anwesende wasserlösliche Festphasen, wie in Kippsanden üblich, gestört.

Eng verbunden mit dem Kationenaustausch ist die Bodenacidität, die SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1995) wie folgt definieren:
Die Bodenacidität beruht auf dem Gehalt der Böden an dissoziationsfähigem Wasserstoff und an austauschbaren Al-Ionen. Von ersteren gehen H-Ionen durch Dissoziation, von letzteren durch Hydrolyse in die Bodenlösung über, die hierdurch sauer wird.
Die Bodenacidität wird über die Bestimmung der ausgetauschten Hydroniumionen in der ungepufferten Austauschlösung (Ammoniumchlorid oder -acetatlösungen) ermittelt. Auch diese Methode kann auf Kippsande nicht angewendet werden.
Da die Bodenlösung meist nur schwer zugänglich ist, wird der pH-Wert von Böden meist nach Extraktion mit deionisiertem Wasser, 0,01 M $CaCl_2$ oder *KCl*-Lösungen (0,1M oder 1M) bestimmt. Durch die Verdünnung der Bodenlösung oder initiierte Austauschvorgänge weicht der gemessene pH von dem der Bodenlösung ab.
Bei der theoretischen Betrachtung des Kationenaustausches werden auf der Oberfläche adsorbierte oder gebundene Kationen stöchiometrisch gegen Kationen aus der Lösung ausgetauscht. Freie Austauschplätze existieren im Gegensatz zur Theorie der Adsorption nicht. Dadurch verändert sich die Ladung der austauschenden Oberfläche definitionsgemäß nicht. Ionenaustauschreaktionen können deshalb wie normale Ionengleichgewichte beschrieben werden. Die Aktivität der Feststoffanionen berechnet sich aus der Bilanz aller geladenen Komplexe.

Bei einem einfach geladenen Oberflächenanion X^- erfolgt der Austausch beliebig geladener Kationen nach Gl. 2.4-6:

$$\frac{1}{\nu A}(A^{\nu A+} X^-_{\nu A}) + \frac{1}{\nu B} B^{\nu B+} \leftrightarrow \frac{1}{\nu A} A^{\nu A+} + \frac{1}{\nu B}(B^{\nu B+} X^-_{\nu B}) \qquad (2.4\text{-}6)$$

Für einfach geladene Partner, z. B. Natrium gegen Kalium, vereinfacht sich Gl. 2.4-6 zu:

$$NaX + K^+ \leftrightarrow Na^+ + KX \qquad (2.4\text{-}7)$$

Für das Austauschgleichgewicht gilt:

$$K_{Na/K} = \frac{a_{KX}\, a_{Na}}{a_{NaX}\, a_K} \qquad (2.4\text{-}8)$$

mit der Selektivitätskonstante $K_{Na/K}$.
Die Aktivität der gebundenen Ionen kann nach der *Gaines-Thomas Konvention* (APPELO & POSTMA 1993, BRAND 1996) aus dem Verhältnis des mit dem Kation belegten Austauschers n_{AX} zur Gesamtzahl der Austauschplätze $m_{ads} \cdot KAK$ berechnet werden. Von Bodenkundlern wird auch die *Gapon-Konvention* angewendet, die die höhere Ladung mehrwertiger Kationen bei der Aktivitätsberechnung nicht berücksichtigt und dadurch multivalente Systeme ungenauer beschreibt.

Ionenaustauschgleichgewichte lassen sich mit den geochemischen Berechnungsmodellen PHREEQM (APPELO & POSTMA 1993) und PREEQC (PARKHURST 1995) modellieren. Allerdings enthält letzteres auch ein Zweischichtmodell für die Oberflächenadsorption, welches auch unbesetzte Adsorptionsplätze zuläßt und für die Beschreibung des Ionenaustausches als Sorption in einem breiten pH- und Ionenstärkebereich besser geeignet ist (s. Pkt. 2.4.3.3).
Bei dem großen pH- und Ionenstärkebereich, der bei der Betrachtung der Grundwasserbeschaffenheit in Kippengrundwasserleitern zu berücksichtigen ist, scheinen die bodenkundlichen Ansätze zum Ionenaustausch als Modellgrundlage wenig geeignet zu sein. Die Austauschkapazitäten, pH-Werte und andere bodenchemische Kennwerte werden unter definierten Bedingungen bestimmt, die auf die Vorgänge im Grundwasserleiter kaum übertragbar sind. Aus diesem Grund wurden die genannten bodenkundlichen Untersuchungsmethoden nicht weiterentwickelt.

2.4.3.3 Schichtenmodelle und Oberflächenkomplexe

An hydratisierten oxidischen Mineraloberflächen liegen dissoziationsfähige Hydroxylgruppen vor. Die Oberflächen-OH-Gruppen (*S OH*) auf der Oxidoberfläche werden als reaktive Zentren angesehen, die je nach pH-Wert entsprechend der Gleichungen 2.4-9 und 2.4-10 protoniert oder deprotoniert werden können (KÜMMEL & WORCH 1990).

$$SOH_2^+ \leftrightarrow S\,OH + H^+ \qquad (2.4\text{-}9)$$

mit $\lg K_1 = -4.5$ (SiO_2)

$$SOH \leftrightarrow SO^- + H^+ \qquad (2.4\text{-}10)$$

mit $\lg K_2 = -7.2$ (SiO_2)

Die Oxidoberfläche ist demnach näherungsweise ein zweidimensionaler Polyelektrolyt, dessen Protolyse sich durch die entsprechenden Massenwirkungsgesetze beschreiben läßt.

$$K_1 = \frac{a_{H+}\, a_{SOH}}{a_{SOH2+}} \qquad (2.4\text{-}11)$$

Die Oberfläche ist je nach Lage der Gleichgewichte in Abhängigkeit vom *pH* elektrisch geladen; positiv im sauren und negativ im alkalischen Bereich. Darüberhinaus beeinflussen adsorbierte Kat- und Anionen die Oberflächenladung. Bei der Adsorption wird ein spezifischer Oberflächenkomplex gebildet. Ein Stoff, bzw. Ion kann mitunter verschiedene Oberflächenkomplexe bilden. Die freie Reaktionsenthalpie der Protolyse- oder Adsorptionsreaktion wird in einen chemischen und einen elektrostatischen Term aufgespalten. Die scheinbaren (oder *apparent, app*) Gleichgewichtskonstanten enthalten beide Terme, aus denen der chemische Term (*intrinsic, int*) abgeleitet wird (DZOMBAK & MOREL 1990). Der elektrostatische Term wird aus der Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und freier Lösung und der Ladungszahl des Ions an der Oberfläche gebildet. Im einfachsten Fall, dem Zweischichtmodell nach Gl. 2.4-12, wird eine elektrische Doppelschicht mit konstanter Kapazität, mit der Oberflächenladung σ und der Kapazität $\kappa\varepsilon$ (sowie Faradaykonstante *F*, Gaskonstante *R*, absolute Temperatur *T*) angenommen.

$$K_{S,\,app} = K_{S,\,int} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT \cdot \kappa\varepsilon}\sigma\right) \qquad (2.4\text{-}12)$$

Die Oberflächenladung berechnet sich aus der Ladungsbilanz bezogen auf die spezifische Sorptionsoberfläche. Das geochemische Modell PHREEQC (PARKHURST 1995) ermöglicht die Kalkulation von Adsorptionsreaktionen an Oberflächen als Zweischichtmodell mit mehreren definierbaren Oberflächentypen.
Zur Kalkulation von Oberflächenreaktionen nach diesem Modell werden folgende Parameter benötigt (im Programm PHREEQC auf 1 kg Sorbensmaterial bezogen):

1. Anzahl bzw. Konzentration der aktiven Zentren (vergleichbar mit KAK)
2. spezifische Oberfläche
3. Definitionen der Oberflächenreaktionen mit ihren thermodynamischen Konstanten
4. Dicke der diffusen Schicht

Die Ladung der Oberfläche bestimmen 1 bis 3. Die Kapazität der elektrischen Doppelschicht definiert dabei 4. Aus der unterschiedlichen Berechnung bzw. Modellierung des elektrischen Oberflächenpotentials resultieren weitere Modelle zur quantitativen Erfassung des elektrostatischen Terms.
Der Basisdatensatz von PHREEQC enthält die Oberflächenreaktionen für amorphes Eisenhydroxid nach DZOMBAK & MOREL 1990. Sie unterscheiden zwei Arten von Sorptionsplätzen, die mit hoher Kationenaffinität (Hfo_sOH) und die mit geringerer Affinität (Hfo_wOH). Die Oberflächenacidität der stark bindenden Oberflächenplätze beschreibt Gl. 2.4-13.

$$\begin{aligned} Hfo_sOH + H^+ &\leftrightarrow Hfo_sOH_2^+ & \lg K &= -8,93 \\ Hfo_sOH &\leftrightarrow Hfo_sO^- + H^+ & \lg K &= 7,29 \end{aligned} \qquad (2.4\text{-}13)$$

Die Acidität der schwach bindenden Oberfläche ist mit den gleichen Konstanten definiert. Die Adsorption von Kationen erfolgt an beiden Bindungsstellen unterschiedlich. Nur an den schwachbindenden Stellen entspricht die Adsorption dem klassischen Ionenaustausch.

$$\begin{aligned} Hfo_sOH + Ca^{+2} &\leftrightarrow Hfo_sOHCa^{+2} & \lg K &= 4,97 \\ Hfo_wOH + Ca^{+2} &\leftrightarrow Hfo_wOCa^{+} + H^+ & \lg K &= -5,85 \end{aligned} \qquad (2.4\text{-}14)$$

In ähnlicher Form ist die Adsorption der anderen Kationen definiert.
KOß (1993) entwickelte eine Methode zur Bestimmung der vorherrschenden Oberflächenkomplexe und bestimmte für Gorlebener Sedimente:

$$\begin{aligned} Ca^{+2} + Sorp^- &\leftrightarrow SorpCa^+ \\ Mg^{+2} + Sorp^- &\leftrightarrow SorpMg^+ \\ Sr^{+2} + Sorp^- &\leftrightarrow SorpSr^+ \\ K^+ + Sorp^- &\leftrightarrow SorpK \\ Na^+ + Sorp^- &\leftrightarrow SorpNa \end{aligned} \qquad (2.4\text{-}15)$$

Die Gleichgewichtskonstanten im Vergleich zu DZOMBAK & MOREL (1990) enthält Tab. 2-1.

Tab. 2-1 Gleichgewichtskonstanten von Oberflächenkomplexen

Kation	log K nach Gl .2.4-15 KOß (1993)	log K nach DZOMBAK & MOREL (1990)
Ca	2,8	4,97
Mg	2,5	
Sr	3,1	5,01
K	2,0	
Na	1,5	

DZOMBAK & MOREL gaben keine Oberflächenkomplexe für Alkaliionen an. Das im geochemischen Berechnungsmodell PHREEQC enthaltene Zweischichtmodell bietet ausgezeichnete Möglichkeiten zur Beschreibung von adsorptiven Wasser-Feststoff-Wechselwirkungen. Die im Basisdatensatz definierten Oberflächenkomplexe für Eisenhydroxid können jedoch nicht uneingeschränkt auf Kippensandmodelle übertragen werden. Es empfiehlt sich die Definition geeigneter Kippensandoberflächenmodelle (s. Pkt. 3.7.2).

2.4.4 Transportkontrollierte Reaktionen bei der Minerallösung

2.4.4.1 Heterogene Reaktionstypen an Phasengrenzflächen

Chemische Verwitterungsprozesse laufen in einem Zwei- bzw. Mehrphasensystem ab und zählen damit zu den heterogenen Reaktionen. Diese werden dabei maßgeblich vom Kontakt zwischen den Phasen und im speziellen von der Fläche der Wechselwirkungen bestimmt (VOIGT 1989). Man kann drei Typen von Lösungsmechanismen unterscheiden:

1. Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bestimmt die Reaktionskinetik
2. Die Diffusion der gelösten Reaktionsprodukte bestimmt die Reaktionskinetik
3. Die Diffusion von Elementen im Feststoff bestimmt die Reaktionskinetik

Beim Typ 1 verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit so langsam, daß die Reaktionsprodukte frei wegdiffundieren können. Die Oberfläche bestimmt die Lösungsgeschwindigkeit. Adsorption von Stoffen an der Oberfläche kann sowohl beschleunigend als auch inhibierend wirken. Beobachtet wurde dieser Lösungstyp für Quarz und Calcit in Meerwasser (VOIGT 1989).
Beim Typ 2 bestimmt der diffusive Abtransport der Reaktionsprodukte die Lösegeschwindigkeit. Die Konzentration der gelösten Stoffe ist durch das Löslichkeitsprodukt beschränkt und entspricht direkt an der Phasengrenze der jeweiligen Sättigung. Dieser Reaktionstyp ist für Sulfate wie Gips und Chloride charakteristisch.
Der Lösungstyp 3 ist für Auslaugungsprozesse charakteristisch, bei denen der diffusive Transport der Teilchen innerhalb des Feststoffes der die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmende kinetische Faktor ist.

2.4.4.2 Kinetischer Ansatz zur Beschreibung von transportkontrollierten Lösungsvorgängen

Nach APPELO & POSTMA (1993) wird der Stoffstrom *j* bei der Lösung/Fällung eines Minerals mit der aktuellen Masse *m* in der Probe allgemein aus einem massen (*F*)- und konzentrationsspezifischen (*g*) Term, die sowohl Transport als auch Oberflächenreaktionen enthalten können, zusammengesetzt (2.4-16).

$$j = \frac{\partial n}{\partial t} = F(m) \cdot g(c) \qquad (2.4\text{-}16)$$

Bei einer transportkontrollierten Lösung vom Typ 2 entsprechend Abb. 2-1 bestimmt die Diffusion durch einen Grenzfilm zwischen der Feststoffoberfläche mit eingestellter Sättigungskonzentration c_S und der Konzentration in der freien Lösung *c* den Stoffstrom.

Abb. 2-1 Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche eines sich lösenden Stoffes

Der konzentrationsspezifische Term *g(c)* ergibt sich nach dem 1. FICKschen Gesetz (SONTHEIMER et al. 1985) aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten *D* mit dem Konzentrationsgradienten und bezieht sich auf die Oberfläche der sich lösenden Festphase.

$$g(c) = D\frac{c_S - c}{\delta} \qquad (2.4\text{-}17)$$

Der massenspezifische Term *F(m)* beschreibt den Zusammenhang zwischen Masse und Festphasenoberfläche des sich lösenden Stoffes, welcher dem Produkt der spezifischen Oberfläche O_S und der Probenmasse m_{Pr} entspricht.

$$F(m) = O_S \cdot m_{Pr} \qquad (2.4\text{-}18)$$

Eingesetzt in Gl. 2.4-16 erhält man für den Stoffstrom:

$$j = O_S m_{Pr} \frac{D}{\delta}(c_S - c) \qquad (2.4\text{-}19)$$

Die Diffusionskonstante und die Filmdicke werden im Stoffübergangskoeffizienten β zusammengefaßt.

$$\beta = \frac{D}{\delta} \qquad (2.4\text{-}20)$$

Der Stoffübergangskoeffizient läßt sich über hydraulische Ähnlichkeitsbeziehungen abschätzen. Als dimensionslose Kennzahlen zur Beschreibung des Stoffüberganges an kugelförmigen Partikeln nutzt man (SONTHEIMER et al. 1985) die Reynolds-(*Re*), die Schmidt-(*Sc*) und die Sherwood-Zahl(*Sh*).
Reynoldszahl:

$$Re = \frac{d * v_f}{\nu} \qquad (2.4\text{-}21)$$

Schmidt-Zahl:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \qquad (2.4\text{-}22)$$

In wäßrigen Medien liegen die Diffusionskoeffizienten anorganischer Ionen in der Größenordnung um $10^{-9} m^2/s$. Für Schätzungen kann deshalb auch

$$Sc \approx 1000 \qquad (2.4\text{-}23)$$

verwendet werden.

Sherwood-Zahl:

$$Sh = \frac{\beta * d}{D} = \frac{d}{\delta} \qquad (2.4\text{-}24)$$

SONTHEIMER et al. (1985) geben für Kugelschüttungen an:

- (streng) laminar $Re \leq 0,08$

$$Sh = \left(1 + 1,5 * (1 - n_P)\right) * 0,664 * Sc^{1/3} * Re^{1/}$$ (2.4-25)

- $0,08 \leq Re \leq 125$

$$Sh = 2,4 * n_P * Re^{0,34} * Sc^{0,42} \qquad (2.4\text{-}26)$$

- vollturbulent $125 \leq Re \leq 5000$

$$Sh = 0,442 * n_P * Re^{0,69} * Sc^{0,33} \qquad (2.4\text{-}27)$$

Für die Prozesse im Grundwasserleiter ist vor allem Gl. 2.4-25 von Interesse.

3 Methodik und Methodenentwicklung

3.1 Methodische Grundlagen

3.1.1 Methodenauswahl

Das Reaktionssystem nach Abb. 1-2 kann prinzipiell mittels verschiedener methodischer Ansätze zwischen der Beobachtung der realen Verhältnisse im Grundwasserleiter und spezieller Laboruntersuchungen aufgeklärt werden. Je nach dem gewählten methodischen Ansatz wird das Untersuchungsobjekt mehr oder weniger stark verändert. Zwischen der nahezu ungestörten Beobachtung und einer mit der vollständiger Zerstörung des Untersuchungsmaterials verbundenen Analyse existieren eine Reihe methodischer Zwischenstufen. Den in Tab. 3.1-1 zusammengestellten Methodengruppen zur Messung des Grundwasser-Grundwasserleiter-Chemismus stehen die methodisch bedingten Störungen des Untersuchungsobjektes gegenüber. In die willkürlich gewählten *Störungs*stufen 1 bis 5 ordnen sich praktisch alle derzeit bekannten Untersuchungsmethoden ein.

Tab. 3.1-1 Methodisch bedingte Störungen bei der Aufklärung des Systems Kippengrundwasserleiter - Grundwasser

Stufe	Störungen des zu messenden Systems	Methoden
0	natürliches System	geophysikalische Methoden
1	Probenahmeeinflüsse und Transporteinflüsse, Gefügestörungen und häufig auch Temperaturveränderungen	Erkundungsbohrung, Grundwasserbeprobung
2	geringe Milieuveränderungen durch Austausch der Wasserphase	REV-Versuchsanlagen
3	vollständige Gefügezerstörung mit Energieeintrag	klassische Batch-Tests und Bodenanalytik (KAK,...)
4	erheblicher Milieuwechsel durch Extraktionsmittel	
5	Vollkommene physikalische und chemische Zerstörung	Totalaufschluß, Elementaranalytik

Die Methoden einer *Störungsstufe* reichen allein meist nicht aus, die dem System Grundwasserleiter-Grundwasser eigenen Prozesse vollständig zu erfassen. Deshalb wurde versucht, optimale Versuchsbedingungen zur Prozeßaufklärung zu finden und gleichzeitig die damit verbundenen Störungen zu quantifizieren.
Die mit unterschiedlichen Methoden erfaßten Prozesse im Grundwasserleiter müssen letztendlich zu einem einheitlichen *Prozeßmodell* zusammengefaßt werden, das die auf Abb. 1-2 dargestellten Zusammenhänge quantifiziert und mit den auf Abb. 1-1 skizzierten Transportvorgängen verbindet.

Die den Stufen 0 und 1 in Tab. 3.1-1 entsprechenden Erkundungsarbeiten werden in Pkt. 4 beschrieben. Für die Prozeßuntersuchungen an Kippenfeststoffproben konnten auch spezielle eigene methodische Ansätze entwickelt werden und in nachfolgend beschriebener Reihenfolge im Labor Einsatz finden:

1. visuelle Bewertung
2. Orientierungsbatchversuch (Anlage 3.3 und Pkt. 3.4)
3. Auswahl des Probenmaterials für weitere Untersuchungen
4. Trockenrückstand *TR*, Glührückstand *GR*
5. Trocken- oder Naßsiebung (DIN 18123)
6. Schnelltitrationskurve (Anlage 3.3 und Pkt. 3.5)
7. 4-Stufen-Batchversuch (Anlage 3.3 und Pkt. 3.4)
8. Pyritverwitterungsversuch im Batch-Ansatz (Anlage 3.3 und Pkt. 3.6.1)
9. Königswasseraufschluß nach DIN 38414 Teil 7
10. Feststoffuntersuchung CN und S (Anlage 3.1)
11. Untersuchung von Wasser-Feststoff-Reaktionen unter grundwassernahen Bedingungen in der Fluidzirkulationsanlage (Pkt. 3.3)
12. Sickerversuche mit Bohrkernen des ungesättigten Grundwasserleiters (Pkt. 3.6.3)

Im Ergebnis von Laborversuchen entstanden auch Wasserproben mit Grund- oder Sickerwasserbeschaffenheit, die wie Grundwasserproben nach folgendem Schema bearbeitet wurden:

- Vor-Ort-Parameter:
  pH, elektrische Leitfähigkeit (*Ltf*), Redoxpotential, ggf. Sauerstoff
- Membranfiltration bei Grundwässern und getrübten Prozeßwässern
- Messungen im Labor sofort nach Probeneingang:
  Säurekapazität $K_{S4,3}$ (DIN 38 409)
  Eisen(II) (modifizierter Küvettentest mit Phenanthrolin, vor Ort filtriert und abgefüllt)
- Ionenanalysen siehe Tab. 3.1-2 Spalten *Eluat 2* bzw. Sonderuntersuchungen mit Schwermetallen nach *Eluat 1*

Die Laborversuche sowie die Analysenvorbehandlung erfolgten im Labor des Lehrstuhles Wassertechnik (BTU Cottbus). Die Analysenmethoden des Zentralen Analytischen Labors (ZAL) der Fakultät 4 sind in Anlage 3.1 zusammengestellt.

Tab. 3.1-2 Analysenparameterliste

Parameter	Eluat 1	Eluat 2
Ca	ZAL[1)]	ZAL
Mg	ZAL	ZAL
Sr	ZAL	ZAL
Na	ZAL	ZAL
K	ZAL	ZAL
FeG	ZAL	ZAL
Mn	ZAL	ZAL
Al	ZAL	ZAL
Ni	ZAL	
Co	ZAL	
Cu	ZAL	
Zn	ZAL	
Cd	ZAL	
Pb	ZAL	
Hg	ZAL	
As	ZAL	

Parameter	Eluat 1	Eluat 2
SO_4	ZAL	ZAL
Cl	ZAL	ZAL
NO_3	ZAL	ZAL
NO_2	ZAL	ZAL
F	ZAL	(ZAL)
PO_4	ZAL	ZAL
DOC	LS AT[2)]	LS AT
UV-Spektrum	Container[3)]	Container

1) Zentrales Analytisches Labor oder Labor gleicher Qualifikation

2) Labor des Lehrstuhls Abwassertechnik

3) Labor des LS Wassertechnik, CADAS 100

3.1.2 Bewertung der Ionenbilanzdifferenzen

Die Konzentration gelöster Stoffe in den Wasserproben lag im Bereich der von Reinstwässern bis zu einigen Gramm pro Liter. Die konzentrierten Lösungen wurden vor deren Analyse verdünnt und zwar An- und Kationenproben gesondert. Entsprechend der Fehlerfortpflanzung addieren sich die absoluten Meßfehler bei Überprüfung der Ladungsbilanz.

Abb. 3.1-1 Gegenüberstellung der Ladungskonzentrationen von Kat- und Anionen

Die Ladungsbilanzen der Wasseranalysen zeigten oft erhebliche Abweichungen (Ionenbilanzfehler), unabhängig welches Labor die Untersuchungen durchführte. Um die möglichen Ursachen aufzuspüren, erfolgte die Überprüfung aller Analysen bezüglich ihrer Ladungsbilanz. Bei den sauren Proben wurden die Protonenkonzentration

und die an Hydrogensulfat gebundenen Protonen entsprechend Gl. 3.2-7 bei der Berechnung der Kationenladungen mit berücksichtigt. Die Gegenüberstellung von An- und Kationenkonzentration in logarithmischem Maßstab zeigt Abb. 3.1-1.
Bei Übereinstimmung der gemessenen Kat- und Anionenkonzentrationen liegen die jeweils eine Analyse repräsentierenden Punkte auf der eingezeichneten Geraden. Alle unvollständigen oder offensichtlich fehlerbehafteten Analysen wurden vorher aus dem Datenmaterial eliminiert. Die *relative Ladungsdifferenz* berechnet sich bezüglich des Mittelwertes aus Kationen- und Anionenkonzentration. Die Häufigkeitsverteilung (Klassenbreite 20 %) der relativen Ladungsdifferenz zeigt Abb. 3.1-2 für verschiedene Bereiche der Ionenkonzentration.

Abb. 3.1-2 Häufigkeitsverteilungen der relativen Ladungsdifferenz in verschiedenen Konzentrationsgruppen

Die hohen Ladungsdifferenzen im niedrigen Konzentrationsbereich (163 von 628 Datensätzen) finden ihre mögliche Erklärung mit höheren Meßfehlern an der Nachweisgrenze. Die Ladungsbilanzen zwischen 1 bis 100 meq/l sind normalverteilt um den Nullpunkt. Im hohen Konzentrationsbereich tritt ein Überschuß positiver Ladungen häufiger auf als der negativer Ladungen. Abb. 3.1-3 zeigt, daß die hohen Abweichungen in der Ladungsbilanz bevorzugt mit hohen Eisenkonzentrationen auftreten. Für Calcium und Aluminium hat sich ein ähnlicher Zusammenhang nicht ergeben.

Abb. 3.1-3 Zusammenhang zwischen der absoluten Ladungsdifferenz und der Eisenionenkonzentration.

Hohe Eisenkonzentrationen in der Probe wirkten sich nachteilig auf die Analysengenauigkeit aus und stellen auch eine mögliche Ursache für die Mehrbefunde der Kationensumme dar. Die folgenden systematischen Fehlermöglichkeiten wurden bei der Probenbearbeitung vermieden:

- Kolloides Eisen in Form von Hydroxiden und Carbonaten passiert die Membranfilter (0,45 µm) und täuscht zu hohe Kationenkonzentrationen vor.
- Die orientierende Eisen(II)-Analytik wird durch Eigenfärbung der Probe zu hoch bestimmt, wodurch ein Minderbefund an Eisen(III)ionen entsteht. Allerdings enthielten vor allem saure Kippeneluate kaum Eisen(II).

Bisher konnten die Ursachen für gemessenen Ionenbilanzdifferenzen nicht aufgeklärt werden.

3.1.3 Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Summenparameter

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (*Ltf*) wurde vor allem in den Fluidzirkulationsversuchen sehr häufig eingesetzt. Sie ist als Summenparameter, als ein Maß für den Gesamtsalzgehalt zu betrachten. Zwischen den Konzentrationen der gelösten Ionen (c_i) mit ihren jeweiligen Äquivalentleitfähigkeiten und Ladungszahlen (Z_i) besteht nur in stark verdünnten Lösungen ein linearer Zusammenhang.
KOß (1997) gibt für den Bereich 200 bis 700 µS/cm und 20 °C Gl. 3.1-1 als Näherung an:

$$Ltf \approx 27,3[\mu S/cm]\sum_{i}^{\infty} c_i Zi \qquad (3.1\text{-}1)$$

Der Einfluß der Zusammensetzung der Lösung auf die elektrische Leitfähigkeit wird mit zunehmender Gesamtkonzentration immer komplexer. Die von EVANGELOU (1995) zusammengestellten Beziehungen zur Berechnung der Leitfähigkeit aus der Wasseranalyse sind kaum noch anwendbar. Praxisorientierte Näherungen erlauben jedoch, über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit Konzentrationen zu schätzen oder fehlende Analysendaten durch Interpolation zu bestimmen. Dadurch reduziert sich der Analysenaufwand ohne wesentlichen Informationsverlust auf ein vertretbares Maß. Hinzu kommt, daß bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, wie auch bei der Messung des pH-Wertes, kein Probewasser verbraucht wird. Der Zusammenhang zwischen der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit und der Ionenkonzentration wurde am vorliegenden gesamten Analysenmaterial, bestehend aus Grundwasseranalysen und Feststoffeluaten, unterschiedlicher Laborversuche statistisch ausgewertet.
Die Ermittlung der Ionenkonzentration erfolgte aus An- und Kationenkonzentrationen.

Abb. 3.1-4 Zusammenhang zwischen der Ionenkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit (25°C)

Mit der Übertragungsfunktion nach Gl. 3.1-2 lassen sich gemessene Leitfähigkeiten in Ionenkonzentrationen umrechnen.

$$c = A_{Ltf}\left(Ltf\right)^{B_{Ltf}} \qquad (3.1\text{-}2)$$

bzw. logarithmiert:

$$\lg\ c = \lg\ A_{Ltf} + B_{Ltf}\lg\left(Ltf\right. \qquad (3.1\text{-}3)$$

Die Konstanten A_{Ltf} und B_{Ltf} der Übertragungsfunktionen wurden auch für einzelne Fluidzirkulationsversuche (s. Tab. 3.1-3) bestimmt, um die vielen Leitfähigkeitsmessungen für die Auswertung nutzen zu können. Diese beziehen sich auf eine Temperatur von 10 °C.

Tab. 3.1-3 Übertragungsfunktionen für die Ionenkonzentrationen ausgewählter Versuche

Versuch nach Anlage 2.3	lg A_{Ltf} ± *Stdabw.*	R^2	*n*	A_{Ltf}	B_{Ltf} ± *Stdabw.*
SN002..004	-2,300			$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,172
SN011/12	-1,854			$14 \cdot 10^{-3}$	1
SN013/14	-1,678			$21 \cdot 10^{-3}$	1
BAE001	-2,580 ±0,068	0,989	6	$2{,}63 \cdot 10^{-3}$	1,139 ±0,061
BAE002	-2,723 ±0,097	0,988	9	$1{,}89 \cdot 10^{-3}$	1,292 ±0,054
BAE003	-4,276 ±0,071	0,993	9	$5{,}30 \cdot 10^{-3}$	1,782 ±0,055
MEU001	-2,295 ±0,217	0,867	4	$5{,}06 \cdot 10^{-3}$	1,091 ±0,303
MEU002	-2,279 ±0,137	0,955	6	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	0,986 ±0,107
MEU003	-2,680 ±0,057	0,996	6	$2{,}09 \cdot 10^{-3}$	1,299 ±0,042
DOM002	-3,245 ±0,144	0,979	5	$5{,}69 \cdot 10^{-3}$	1,385 ±0,118
DOM003	-2,718 ±0,058	0,997	5	$1{,}91 \cdot 10^{-3}$	1,299 ±0,041
NCZ1	-3,696			$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	1,58
SN031	-2,521	0,986	6	$30{,}1 \cdot 10^{-3}$	1,125
SN032	-2,824		6	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,261
SN033	-2,339	0,991	4	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,143
Gesamt nach Abb. 3.1-4	**-2,49 ±0,29**	**0,89**	**366**	$\mathbf{3{,}24 \cdot 10^{-3}}$	**1,152 ±0,021**

Die Konstanten der Übertragungsfunktionen verschiedener Versuche unterscheiden sich bedingt durch Unterschiede in der Zusammensetzung der jeweils gelösten Stoffe. Unter Beachtung des statistischen Fehlers kann für einige Versuche ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der elektrischen Leitfähigkeit postuliert werden. In diesen Fällen gilt signifikant $B_{Ltf} = 1$.
Bei den Pyritverwitterungsversuchen im Batch-Ansatz über mehrere Monate (Pkt. 3.6.1) wurden in regelmäßigen Zeitabständen nur pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit gemessen und nur zum Schluß der Versuche die Sulfatkonzentration. Die Auswertung ergab, daß die Leitfähigkeit in der Suspension für Leitfähigkeiten über 400 µS/cm in erster Näherung der Sulfatkonzentration proportional gesetzt werden kann (s. Abb. 3.1-5).
Aus den am Versuchsende gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten leitet sich nach Abb. 3.1-5 ab:

$$c_{SO4} = 0{,}31 \frac{\text{mg/l}}{\mu\text{S/cm}} Ltf \qquad (3.1\text{-}4)$$

Abb. 3.1-5 Zusammenhang zwischen den am Ende der Verwitterungsversuche gemessenen Sulfatkonzentrationen und elektrischen Leitfähigkeiten

Mit Gl. 3.1-4 wird die Aussage der in Pkt. 3.6.1 beschriebenen Versuche erweitert. Die elektrische Leitfähigkeit wird vor allem bei der Auswertung von Fluidzirkulationsversuchen nach Pkt. 3.3 und 3.4 in erster Näherung wie

eine Konzentration behandelt. Daraus ergibt sich nach Multiplikation mit dem Volumen eine Größe, die einer Stoffmenge entspricht mit der Maßeinheit [µS · l / cm].

3.1.4 Beschreibung komplexer Reaktionsstöchiometrien

Im Grundwasserleiter laufen gleichzeitig viele Reaktionen parallel in unterschiedlicher Abhängigkeit voneinander ab. Deshalb werden nachfolgend Verfahrensweisen zum Umgang mit dieser nicht vollständig bekannten Reaktionsvielfalt entwickelt.
Jede Reaktion der Ausgangsstoffe A und B zu den Reaktionsprodukten C und D läßt sich in der Form von Gl. 3.1-5 oder als Gleichung nach 3.1-6 schreiben,

$$|\nu_A|A + |\nu_B|B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D \qquad (3.1\text{-}5)$$

wobei die Stöchiometriekoeffizienten $\nu_{A,B}$ der Ausgangsstoffe negativ definiert werden und somit die Summe der Reaktionspartner nach Gl. 3.1-6 Null ergibt.

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0 \qquad (3.1\text{-}6)$$

Die Reaktionslaufzahl ζ [mol] drückt den Reaktionsfortschritt aus. Sie gibt die Anzahl der abgelaufenen Reaktionen nach Gl. 3.1-6 an.
Aus den umgesetzten Objektmengen Δn [mol] der Reaktionspartner läßt sich die Reaktionslaufzahl nach Gl. 3.1-7 berechnen.

$$\frac{\Delta n_A}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \zeta \qquad (3.1\text{-}7)$$

Die auf ein definiertes Volumen bezogenen Objektmengen unterschiedlicher Reaktionspartner faßt ein Konzentrationsvektor zusammen. Mehrere Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten, die jeweils entsprechend Gl. 3.1-6 durch eine Reaktionsgleichung definiert sind, lassen sich in Gl. 3.1-8 in Matritzenschreibweise formulieren:

$$\vec{c} = \vec{c_0} + \underline{\nu} \times \vec{\zeta} \qquad (3.1\text{-}8)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{c} &= \left(c_A, c_B, c_C, \ldots\right)^T && \text{Spaltenvektor der Endkonzentrationen} \\ \vec{c_0} &= \left(c_{0,A}, c_{0,B}, c_{0,C}, \ldots\right)^T && \text{Spaltenvektor der Anfangskonzentrationen} \\ \vec{\zeta} &= \left(\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \ldots\right)^T && \text{Spaltenvektor der Reaktionslaufzahlen} \end{aligned} \qquad (3.1\text{-}9)$$

Die Konzentration jeder Komponente nach Ablauf der definierten Reaktionen setzt sich aus der Summe der Beiträge einzelner Reaktionen zusammen, die sich jeweils aus den Produkten von Reaktionslaufzahl und Stöchiometriekoeffizient bilden.
Die Matrix der Stöchiometrievektoren für mehrere definierte Reaktionen ζ_1 , ... ζ_3... nimmt damit folgende Gestalt an:

$$\underline{\nu} = \begin{pmatrix} \nu_{A,1} & \nu_{A,2} & \nu_{A,3} & \ldots \\ \nu_{B,1} & \nu_{B,2} & \nu_{B,3} & \ldots \\ \nu_{C,1} & \nu_{C,2} & \nu_{C,3} & \ldots \end{pmatrix} \qquad (3.1\text{-}10)$$

Die zu einer Reaktion gehörenden Stöchiometriekoeffizienten befinden sich jeweils in einer Zeile. Nach diesem Schema werden auch in den geochemischen Berechnungsmodellen (z. B. PREEQC, PARKHURST 1995) die Massenbilanzen berechnet. Diese Schreibweise wird am Beispiel der gleichzeitigen Lösung von Melanterit und Gips in Wasser angewendet:

$$\begin{aligned} &\text{Reaktion 1:} \quad FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} \\ &\text{Reaktion 2:} \quad CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} \end{aligned} \qquad (3.1\text{-}11)$$

Für jede Teilreaktion läßt sich eine Reaktionslaufzahl definieren und nach Gl. 3.1-8 ergibt sich Gl. 3.1-12.

$$\begin{pmatrix} c_{FeSO4} \\ c_{CaSO4} \\ c_{Fe2+} \\ c_{Ca2+} \\ c_{SO42-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{FeSO4} \\ c_{CaSO4} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{t=0} + \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \end{pmatrix} \qquad (3.1\text{-}12)$$

Die Konzentrationsangaben der Festphasen beziehen sich auf den ungelösten Teil. Beide Reaktionen laufen nicht unabhängig voneinander ab, da die Löslichkeit von Gips und Melanterit durch ihre Löslichkeitsprodukte begrenzt wird. Gips ist im Verhältnis zu Melanterit schwerer löslich. Deshalb löst sich die vorhandene Menge Melanterit zuerst und senkt durch die hohe Sulfatkonzentration die Löslichkeit von Gips.
Die beiden Reaktionslaufzahlen lassen sich aus der Zusammensetzung der Lösung für dieses Beispiel noch berechnen. Andererseits kann der sich lösende Feststoff auch als Ganzes betrachtet werden.

$$Fe_{\nu Fe}Ca_{\nu Ca}(SO_4)_{(\nu Fe+\nu Ca)} \rightarrow \nu_{Fe}Fe^{2+} + \nu_{Ca}Ca^{2+} + (\nu_{Fe} + \nu_{Ca})SO_4^{2-} \qquad (3.1\text{-}13)$$

Um den Reaktionsfortschritt bestimmen zu können, wird eine Mastervariable gewählt, die beide Prozesse beschreibt (Sulfat) und definiert darauf die Reaktion nach Gl. 3.1-13.

$$Fe_{\nu' Fe}Ca_{\nu' Ca}(SO_4)_1 \rightarrow \nu'_{Fe}Fe^{2+} + \nu'_{Ca}Ca^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (3.1\text{-}14)$$

An die Stelle der ursprünglichen Stöchiometriekoeffizienten ν_i treten die neuen Stöchiometriekoeffizienten ν'_i, und die Reaktionslaufzahl berechnet sich aus der Sulfatkonzentration. Die neuen Stöchiometriekoeffizienten sind allerdings Funktionen der Versuchsbedingungen und damit vom Reaktionsverlauf abhängig.
Wenn aber im Unterschied zu diesem einfachen Beispiel eines binären Systems wesentlich mehr Komponenten miteinander wechselwirken, sind die einzelnen Reaktionen nicht mehr eindeutig aus Konzentrationsmessungen rekonstruierbar.
Für diese bei der Untersuchung von Prozessen im Kippengrundwasserleiter häufig auftretenden Fälle werden die durch Division von reaktionsbedingten Konzentrations- oder Stoffmengenänderungen erhaltenen Größen als *Stöchiometriequotienten* mit der

- Schreibweise Y1/Y2 bezeichnet,
- mit Y2 als der Mastervariablen.

Die Koeffizienten ν'_{Fe} und ν'_{Ca} der Gl. 3.1-14, definiert auf der Mastervariablen Sulfat, werden als

- Stöchiometriequotienten **Fe/SO4** bzw. **Ca/SO4** bezeichnet.

Mit der Zusammenfassung nicht im einzelnen bekannter Reaktionen zu Bruttoreaktionen und der Einführung variabler Stöchiometriekoeffizienten werden diese einer quantitativen Beschreibung in der weiteren Bearbeitung zugänglich gemacht.

3.2 Beschreibung von Versauerungs- und Pufferungsreaktionen im Kippengrundwasserleiter mit dem Neutralisationspotential

3.2.1 Berechnung des Neutralisationspotentials aus Analysendaten

Das Neutralisationspotential *gewöhnlicher*, hydrogencarbonatgepufferter Oberflächenwässer läßt sich einfach über die Titration der Säurekapazität (DIN 38 409-H7-1-2) bestimmen oder aus der Hydrogencarbonatkonzentration berechnen. In Anwesenheit von zweiwertigem Eisen oder Mangan in Grundwässern muß deren Säurepotential rechnerisch nach Gl. 2.3-17 Berücksichtigung finden, da beide Ionen während der Titration des Säureverbrauches praktisch nicht ausfallen. Wenn die Titration eines sauren Wassers nicht möglich ist, dann sollte die Base (-Säure)kapazität aus der Wasseranalyse berechenbar sein. Dieses ist nicht ganz einfach, und es folgt als Ersatz für aufwendige geochemische Modellrechnungen die Entwicklung einer spezialisierten eigenen Berechnungsmethode. Hierbei wird gleichzeitig die Spezifik der mineralisierten Kippengrundwässer an zwei Beispielen herausgearbeitet.
Die Säurekapazität $K_{S4,3}$ bis pH = 4,3 läßt sich aus den Konzentrationen der Protonen, des Hydrogensulfats und des Eisen(III) als Säurebildner sowie dem Hydrogencarbonat als Puffer entsprechend Gl. 3.2-1 berechnen, wobei alle weiteren unter den Analysenbedingungen reagierenden Komponenten noch zu berücksichtigen sind.

$$K_{S4,3} = -c_{H^+} - c_{HSO4^-} - 3c_{Fe^{3+}} + c_{HCO3^-} + ... \qquad (3.2\text{-}1)$$

In natürlichen Wässern bilden entweder nur die positiven Terme (pH > 4,3) oder nur die negativen Terme (pH < 4,3) den Gesamtwert der Säurekapazität. Eisen(II) und Mangan(II) werden bei der Titration nicht quantitativ gefällt. Aluminium(III) bleibt bis pH = 4,3 überwiegend in Lösung, wie auch die nachfolgenden Modellrechnungen zeigen. Die Hydrogensulfatkonzentration in sauren Wässern berechnet sich über deren Protolysegleichgewicht (Wateq4f-Datensatz aus PARKHURST 1995).

$$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^- \tag{3.2-2}$$

mit dem Gleichgewicht

$$\frac{a_{HSO4^-}}{a_{H+} \cdot a_{SO4}} = K_{HSO4} = 10^{1,988} \tag{3.2-3}$$

Nach Einsetzen der Konzentrationen c_x und Aktivitätskoeffizienten f_x für die jeweiligen Aktivitäten a_x folgt Gl. 3.2-4.

$$c_{HSO4} = \frac{f_{H+} \cdot f_{SO4}}{f_{HSO4}} K_{HSO4} \cdot c_{SO4} \cdot 10^{-pH} \tag{3.2-4}$$

c_{SO4} ist dabei die Konzentration der *Species* SO_4^{2-} und berechnet sich aus der meßbaren Gesamtsulfatkonzentration abzüglich der Konzentrationen aller anderen Sulfatspecies.
Aus Gl. 3.2-1 wird nach Ersetzen der Protonenkonzentration durch den pH-Wert sowie der Hydrogensulfatkonzentration entsprechend Gl. 3.2-4 die Gl. 3.2-5.

$$K_{S4,3} = -\left(\frac{1}{f_{H+}} + \frac{f_{H+} \cdot f_{SO4}}{f_{HSO4}} K_{HSO4} \cdot c_{SO4} \right) \cdot 10^{-pH} - 3c_{Fe^{3+}} + c_{HCO3^-} + \ldots \tag{3.2-5}$$

Zur Anwendung von Gl. 3.2-5 fehlen noch die Aktivitätskoeffizienten und der Anteil der Species Sulfat an der Gesamtsulfatkonzentration. Die fehlenden Konstanten wurden mittels geochemischer Berechnungen für die zwei in Tab. 3.2-1 zusammengestellten mineralisierten und sauren Wässer berechnet.

Tab. 3.2-1 Zusammensetzung der für Modellrechnungen verwendeten Wässer

Parameter	L9		SGM 1, 19 m u.G.	
Temperatur °C	20		20	
pH	1,92		4,72	
el. Leitfähigkeit [µS/cm]	8 080		1 956	
	mmol/l	**mg/l**	**mmol/l**	**mg/l**
$K_{S4,3}$	-33,5		0,36	
Fe-ges	4	224	3,3	182
Fe^{3+}	4	224	0,7	37
Mn	0,02	1,10	0,05	2,65
Ca	11,3	452	8,88	355
Al	4	108	1,1	31
SO_4	35	3 360	14,0	1 340
DIC	2	24	3,6	43
berechnete Daten:				
Ionenstärke	68		37,4	
H^+	14		0,022	
Ladungsdifferenz	4,8		-1,04	

Die Analysen repräsentieren:
- Sickerwasser L9 aus dem Säulensickerversuch L (s. Pkt. 3.6.3)
- Grundwasser aus Schlabendorf, entnommen 19 m unter der Geländeoberfläche am Multilevelpegel SGM 1 (s. Pkt. 4.3)

In der Lösung bilden sich Komplexverbindungen zwischen An- und Kationen. Die Konzentration der *freien Ionen* ist dadurch niedriger als deren Gesamt- oder Totalkonzentration. Die sich in der Lösung bildenden Species

und deren Konzentrationen wurden mit dem geochemischen Berechnungsmodell PHREEQC nach dem Eingabefile in Anlage 3.2 berechnet. Die Konzentrationen dieser Komplexe in beiden Beispielwässern zeigen Tab. 3.2-2 und Abb. 3.2-1.

Tab. 3.2-2 Berechnete Sulfatspecies [mmol/l] für die Analysen der Tab. 3.2-1

Species	**L09**	**SGM 1, 19 m uG.**
SO_4 -ges.	**35,230000**	**13,980000**
SO_4^{-2}	**14,690000**	**9,462000**
$AlHSO_4^{+2}$	0,004865	0,000002
$AlSO_4^{+}$	**2,476000**	**0,752100**
$Al(SO_4)_2^{-}$	0,475900	**0,110400**
$CaHSO_4^{+}$	0,310400	0,000353
$CaSO_4$	**3,704000**	**2,789000**
$FeHSO_4^{+}$	0,000964	0,000106
$FeHSO_4^{+2}$	0,189000	0,000001
$FeSO_4$	0,009798	**0,710400**
$_4^{+}$	**3,040000**	0,007517
$Fe(SO4)_2^{-}$	0,405800	0,000766
HSO_4^{-}	**8,126000**	0,009433
KSO_4^{-}	0,004019	0,003040
$MnSO_4$	0,005354	0,013160
$NaSO_4^{-}$	0,062910	0,003850
$SrSO_4$	0,011390	0,003481

Im sauren Sickerwasser liegt ein Teil als Hydrogensulfat neben Calcium-, Aluminium-, und Eisensulfato-komplexen vor. Unberücksichtigt bleiben nicht definierbare organische Komplexe. Die Komplexbildung erhöht effektiv die Löslichkeit von Gips, Hydroxiden und anderen Mineralen. Aluminium ist entsprechend seines hohen sulfatgebundenen Anteils weniger toxisch als nach dessen Gesamtkonzentration zu erwarten wäre.

Abb. 3.2-1 Anteile der einzelnen Sulfatspecies an der Gesamtsulfatkonzentration

Die Anteile *freier* Ionen an den jeweiligen Totalkonzentrationen zeigt Tab. 3.2-3. Eisen(III)-Ionen liegen praktisch nur komplexgebunden vor.

Tab. 3.2-3 Anteile der *freien* Ionen an deren Gesamtkonzentrationen

Ion	**L09**	**SGM 1, 19 m uG.**	**Berechnung** Gl. 3.2-6
SO_4^{2-}	0,42	0,68	0,5
Al^{3+}	0,20	0,19	
Ca^{2+}	0,64	0,69	
Fe^{2+}	0,71	0,72	
Fe^{3+}	0,071	0,001	

Die für die jeweiligen Ionenstärken berechneten Aktivitätskoeffizienten enthält Tabelle 3.2-4.

Tab. 3.2-4 Aktivitätskoeffizienten der Beispielrechnungen

Aktivitätskoeffizienten	**L9**		**SGM 1, 19 m u.G.**		**Anwendung** Gl. 3.2-6
	log *f*	***f***	**log *f***	***f***	***f***
H^+	-0,075	0,84	-0,062	0,87	0,85
einfach geladene Ionen	-0,094	0,81	-0,076	0,84	
zweifach geladene Ionen	-0,360	0,44	-0,300	0,50	0,46
dreifach geladene Ionen	-0,850	0,14	-0,690	0,20	

Die Daten aus Tab. 3.2-3 und Tab. 3.2-4 werden in Gl. 3.2-5 eingesetzt. Die *freie* Sulfatkonzentration ergibt sich durch Multiplikation der Gesamtkonzentration mit dem Faktor 0,5 aus Tab. 3.2-3.

$$K_{S4,3} \approx -\left(\frac{1}{0,85} + \frac{0,85 \cdot 0,46}{0,83} 100 \cdot 0,5 \cdot c_{SO4}\right) \cdot 10^{-pH} - 3c_{Fe^{3+}} + c_{HCO3^-} + \ldots \qquad (3.2\text{-}6)$$

Gleichung 3.2-6 gilt für Konzentrationsangaben in mol/l. Durch Übergang zu den hier üblichen Konzentrationseinheiten [mmol/l] geht Gl. 3.2-6 in die Arbeitsgleichung Gl. 3.2-7 über.

$$K_{S4,3} \approx -\left(1,18 + 0,024 c_{SO4}\right) \cdot 10^{3-pH} - 3c_{Fe3+} + c_{HCO3^-} \quad [\text{mmol/l}] \qquad (3.2\text{-}7)$$

Unter Berücksichtigung des gelösten Eisen(II), Mangan(II) und Aluminium(III) folgt für das Neutralisationspotential Gl. 3.2-8.

$$NP \approx K_{S4,3} - 3c_{Al3+} - 2c_{Fe2+} - 2c_{Mn2+} \qquad (3.2\text{-}8)$$

Die Säurekapazität sollte, wenn möglich, durch Titration bestimmt werden, da die Berechnung nach Gl. 3.2-7 eine Schätzung darstellt. Die Titration von 1 Liter Sickerwasser (L9) mit 1 N Natronlauge unter Sauerstoffsättigung (Luft) wurde zur Überprüfung von Gl. 3.2-7 und Gl. 3.2-8 mit dem geochemischen Berechnungsmodell PHREEQC, entsprechend dem Eingabefile in Anlage 3.2, modelliert. Der anorganische Kohlenstoff DIC sollte per Definition der Randbedingungen nicht über die Gasphase entweichen können.

Die Fällung von amorphem Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3(a)$), Aluminiumhydroxid und Calcit sollte unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgen. Mangan konnte vernachlässigt werden. Die in Abb. 3.2-2 dargestellte Titrationskurve zeigt die Pufferzonen des Eisens und des Aluminiums, die durch Umschlagsbereiche getrennt sind. Vor der Fällung von Eisenhydroxid ist die *freie Mineralsäure*, bestehend aus Protonen und Hydrogensulfationen, zu neutralisieren. Innerhalb der Pufferzonen werden Eisen und Aluminium stöchiometrisch umgesetzt, wobei der pH-Wert relativ konstant bleibt.
Bis zum charakteristischen *pH* = 4,3 wird die Mineralsäure (*H+ und* HSO_4^-) abgebunden sowie Eisen(III) gefällt. Während der pH-Wert weiter steigt, überlagert sich die Fällung von Aluminiumhydroxid mit der Umsetzung von Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat. Ab pH > 7,6 fällt Calcit aus, was zur Senkung der Hydrogencarbonatkonzentration führt.

Abb. 3.2-2 Titration eines sauren Kippeneluates (L9) mit 1 N Natronlauge

Der aus dem Basenverbrauch bis pH = 4,3 bestimmte $K_{S4,3}$ setzt sich folglich aus der Summe der Mineralsäure und dem Eisen(III) zusammen. Die Säurebildung des Aluminiums ist nicht mehr direkt durch einfache Titration bestimmbar, da bei der Titration ohne besondere Vorkehrungen zur Verhinderung des Gasaustausches die Hydrogencarbonatbildung nicht quantifiziert werden kann.

Abb. 3.2-3 Darstellung der berechneten Titration in Abhängigkeit vom pH-Wert

Mit den einzelnen Methoden wurden die folgende Säurekapazitäten für das Sickerwasser L9 ermittelt:

- Aus der Berechnung mit PHREEQC, in Abb. 3.2-3 abgelesen:
  $K_{S4,3}$ = -34,5 mmol/l
- Nach Gl. 3.2-7 berechnet aus der Analyse:
  $K_{S4,3}$ = -36.3 mmol/l
- Der titrierte Meßwert betrug dagegen:
  $K_{S4,3}$ = -33,5 mmol/l

Die mit PHREEQC berechnete Säurekapazität und der Schätzwert nach Gl. 3.2-7 stimmen mit weniger als 10 % Abweichung relativ gut mit dem titrierten Wert überein. Nach Gl. 3.2-8 berechnet sich das Neutralisationspotential des Sickerwassers zu NP = -46 mmol/l.

3.2.2 Statistischer Vergleich von gemessenen und berechneten Neutralisationspotentialen

Zur Überprüfung von Gl. 3.2-8 wurde ein Laborversuch mit Wasser der Beprobung vom 12.9.96 durchgeführt, wobei die Reaktion mit Luftsauerstoff durch Kochen mit Wasserstoffperoxid ersetzt wurde. Die oxidierte Probe entspricht bei pH < 4,3 dem sich langsam unter Luftkontakt einstellenden Zustand (Voroxidation von Wasserproben aus Kippengrundwasserleitern nach UHLMANN et al. (1997)). Nach der Oxidation sind Eisen(II) und Mangan(II) nicht mehr zu berücksichtigen. Die Versuchsergebnisse zeigt Tab. 3.2-5.

Tab. 3.2-5 Vergleich der Neutralisationspotentiale von Grundwasserproben vor und nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Probe	**vorher**		**nachher**		$\mathbf{K_{S4,3}}$ Gl. 3.2-7	**NP** n. Gl. 3.2-8		Analysendaten			
	pH	$K_{S4,3}$	pH	$K_{S4,3}$		**vorher**	**nachher**	Fe	Fe2	Mn	Al
	1	mmol/l	1	mmol/l	mmol/l	**mmol/l**		mg/l			
SGM 9	4,27	0,1	2,25	-14,7	-6,8	**-19,1**	**-20,3**	500	374	4,83	50,3
SGM 8	4,11	0,6	2,22	-15,6	-2,1	**-21,2**	**-23,7**	417	382	4,47	72,5
SGM 7	4,72	0,4	2,56	-6,2	-2,0	**-8,4**	**-9,7**	182	145	2,65	31,2
SGM 6	6,29	3,5	3,00	-1,4	-1,4	**-1,0**	**-1,4**	146	121	3,65	<0,17
SGM 5	6,50	2,0	3,79	-0,1	-0,2	**-0,1**	**-0,1**	61	57	1,84	0,2
SGM 4	5,54	0,9	5,71	0,3	-0,5	*-0,7*	*0,3*	50	41	1,46	0,3
SGM 3	6,44	2,1	4,15	0,0	-0,4	*0,2*	*0,0*	58	50	1,81	0,2
SGM 2	6,77	1,9	5,98	0,7	-0,1	*1,4*	*0,6*	14	12	0,41	0,5
SGM 1	6,86	1,7	6,18	0,9	-0,1	*1,5*	*0,9*	7,3	4,9	0,21	0,5
P1009	5,67	2,4	1,83	-70,7	-26,0	**-64,4**	**-71,4**	2 318	1 830	19,40	6,5
P994	6,18	7,7	6,46	1,8	-4,5	*4,3*	*1,7*	171	87	6,11	1,2
P338	4,40	0,2	2,03	-25,6	-13,4	**-24,2**	**-26,5**	901	652	7,05	7,8

Das aus der Wasseranalyse berechnete Neutralisationspotential stimmt gut mit den Laborversuchsdaten überein (**fett dargestellt**). Die größten Abweichungen treten bei ausreichend hydrogencarbonatgepufferten Grundwässern auf, bei denen der pH-Wert nach Oxidation und Kochen über 4,3 lag. Für diese Wässer mit positivem Neutralisationspotential ist die Oxidationsmethode nicht anwendbar (*kursiv dargestellt*).
Weniger gute Übereinstimmungen liefert die Berechnung des $K_{S4,3}$ nach Gl. 3.2-7 bei hohen Eisenkonzentrationen. Dabei beruht der rechnerisch negativere Säureverbrauch möglicherweise auf Unsicherheiten der Eisen(III)- und Eisen(II)-Anteile. Der nicht als Eisen(II) bestimmte Anteil des Gesamteisens besteht nicht zwangsläufig aus dreiwertigem Eisen sondern kann auch nicht bekannte Eisen(II)komplexe enthalten.
Auf der Grundlage dieser Versuche **ist das Neutralisationspotential von Grundwässern nach Gl. 3.2-8 berechenbar. Auf die aufwendigere experimentelle Bestimmung kann weitgehend verzichtet werden.**

3.2.3 Statistische Überprüfung der Berechnungsgleichung für das Neutralisationspotential

Die bis Ende Oktober 1997 vorliegenden 594 vollständigen Analysen wurden auf die Anwendbarkeit der Gl. 3.2-7 und Gl. 3.2-8 hin überprüft. Von 174 Datensätzen wurde die gemessene Säurekapazität mit der nach Gl. 3.2-7 berechneten Säurekapazität verglichen. Alle Datensätze mit absoluten Differenzen größer als 1 mmol/l zwischen berechneter und gemessener Säurekapazität (22 Datensätze, 13 %) sind in Tab. 3.2-6 zusammengestellt. Bei 13 Proben dieser sauren Wässer liegt die Differenz unter 30 %. Die berechneten Werte sind meist stärker negativ. Eine verzögerte Ausfällung von Eisen(III) während der Titration kann hier als Ursache gelten.

Für die in Tab. 3.2-6 zusammengestellten Differenzen gibt es folgende Ursachen :

a) Es handelt sich um schwach saures Kippengrundwasser eines Multilevelpegels. Die Differenz zwischen Gesamteisen und Eisen(II) wurde als dreiwertiges Eisen mit entsprechendem Versauerungspotential interpretiert. Wahrscheinlich liegt dieses Eisen aber komplexgebunden vor und hat einen geringeren Einfluß auf den Säureverbrauch.

b) Diese Wässer entstanden bei der kontinuierlichen Elution des Kippsandes NCZ1 (Anlage 2.3). Im Vergleich zu anderen Materialien ist die Aluminiumkonzentration sehr hoch und führte wahrscheinlich zu den höheren Werten.

c) Gegenwärtig gibt es keine Erklärung für die festgestellten Abweichungen.

Die Auswertung der vorhandenen Parallelbestimmungen des Säureverbrauches $K_{S4,3}$ zeigte bei über 90 % vertretbare Differenzen. Große Abweichungen sind nicht systematisch einer Methode anzulasten. Wenn zu einem Datensatz der Säureverbrauch nach beiden Methoden vorlag, wurde deshalb mit deren Mittelwert weitergearbeitet.

Tab. 3.2-6 Zusammenstellung der Analysenergebnisse mit einer Abweichung zwischen berechneter und gemessener Säurekapazität über 1 mmol/l

Probenbezeichnung		Datum	pH	Fe-G	Fe2	Al	SO_4	Ks-b[1)]	Ks-t[2)]	Diff.[3)]	rel[4)]	Al/Fe	Bemerkung
			1	mg/l				mmol/l			1		
SGM1 16		12.09.96	4,11	417	382	73	2 397	-2,1	0,6	-2,66	3,64	0,4	**a**)
SGM1 13		24.04.97	4,13	145	122	22	815	-1,3	0,0	-1,32	2,00	0,3	
NCZ1	A1001	20.11.96	2,89	4	1	219	1 261	-2,1	-16,5	14,40	1,55	**104**	**b**)
NCZ1	A1002	22.11.96	2,93	3	1	198	1 190	-1,9	-11,3	9,39	1,43	**134**	
BAE002	A702	10.09.96	2,98	604	349	103	3 317	-15,7	-5,4	-10,32	0,98	0,4	**c**)
BAE001	B501	20.06.96	1,90	495	307	164	3 212	-35,0	-79,9	44,87	0,78	0,7	
BAE002	A703	12.09.96	2,95	82	53	32	1 157	-3,2	-5,6	2,40	0,55	0,8	
SCHB02	A301	18.04.96	2,58	216	0	211	3 633	-17,1	-28,6	11,58	0,51	2,0	
SN043	C1402	22.04.97	2,31	168	1	11	897	-15,8	-10,8	-5,02	0,38	0,1	
SNS001	L05	22.11.96	2,28	32	0	80	2 314	-10,9	-8,2	-2,73	0,29	5,2	sauer mit relativer Differenz < 30 %
BAE001	B502	21.06.96	2,20	124	3	29	1 523	-16,3	-21,5	5,24	0,28	0,5	
BAE003	B702	10.09.96	2,77	75	0	226	3 087	-7,4	-9,7	2,36	0,28	6,2	
SN043	C1401	15.04.97	1,78	3 197	24	193	12 345	-241	-192	-49	0,23	0,1	
SN042	B1402	22.04.97	2,19	371	1	74	2 122	-30,9	-24,7	-6,21	0,22	0,4	
SN047	B1601	13.05.97	2,33	553	0	63	2 170	-37,7	-30,2	-7,47	0,22	0,2	
SN041	A1402	22.04.97	2,19	171	1	44	1 188	-18,7	-15,0	-3,66	0,22	0,5	
SNS001	L07	19.01.97	1,96	192	1	116	3 663	-33,2	-27,4	-5,83	0,19	1,3	sauer mit relativer Differenz < 10 %
SN048	C1601	13.05.97	2,44	452	0	20	1 568	-29,9	-25,0	-4,95	0,18	0,1	
SN042	B1401	15.04.97	1,70	3 264	17	511	14 072	-268	-226	-41,28	0,17	0,3	
SNS001	L08	27.01.97	2,04	244	0	109	3 343	-31,5	-28,5	-2,96	0,10	0,9	
SNS001	L11	03.03.97	1,99	236	0	83	3 217	-33,0	-29,9	-3,03	0,10	0,7	
SNS001	L09	07.02.97	1,92	222	0	100	3 368	-36,2	-33,5	-2,71	0,08	0,9	

1) $K_{S4,3}$ berechnet nach Gl. 3.2-7

2) $K_{S4,3}$ durch Titration bestimmt

3) absolute Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Wert

4) relative Differenz

3.2.4 Bewertung komplexer Reaktionsmechanismen mit dem Neutralisationspotential

3.2.4.1 Pyritverwitterung und Pufferungsquotient

Das Neutralisationspotential ist nach Gl. 2.3-17 als eine Linearkombination von Konzentrationsgrößen definiert. Damit wird es wie ein Summenparameter behandelt. Die Änderung des Neutralisationspotentials infolge chemischer Reaktionen ist deshalb durch deren Stöchiometrie definiert. Durch Einsetzen der Koeffizienten für die Berechnung des Neutralisationspotentials aus Gl. 2.3-17 in Gl. 2.2-3 für die Pyritoxidation durch Eisen(III) erhält man die Änderung des Neutralisationspotentials bei dieser Reaktion $\Delta_R\nu_{NP}$ [1] entsprechend Gl. 3.2-9.

$$\begin{array}{lcccccccc}
 & |-1|FeS_2+ & |-14|Fe^{3+}+ & |-8|H_2O & \rightarrow & 15Fe^{2+} & +16H^+ & +2SO_4^{2-} & \\
\text{Koeff. } NP: & 0 & -3 & 0 & & -2 & -1 & 0 & \\
\Delta_R\nu_{NP} = & 0+ & 42+ & 0+ & & \left(-30\right)+ & \left(-16\right)+ & 0 & = -4
\end{array}$$

(Sa 3.2-9)

Bei der Pyritoxidation nach Gl. 2.2-3 oxidieren 14 Eisen(III)-Ionen ein Pyritmolekül. Dabei gehen 16 Protonen, 2 Sulfationen und 1 zusätzliches Eisen(II)-Ion in Lösung. Die Eisenkonzentration wird dabei nur um $^1/_{14}$ der eingesetzten Eisen(III)-Konzentration erhöht. Je 1 mol Formelumsatz wird durch den Verbrauch von Eisen(III) das Neutralisationspotential um 42 mol erhöht. Die Endprodukte senken dieses um 16 mol (Protonen) zuzüglich 30 mol aus dem Eisen(II). Die Bilanz ist eine Senkung des Neutralisationspotentials um 4 mol pro 1 mol Formelumsätze. (1 mol Formelumsätze = 14 mol Eisen(III)-Verbrauch) Daraus folgt für die Änderung des Neutralisationspotentials:

$$\Delta NP = +\Delta_R\nu_{NP} \cdot \frac{\Delta c_{Fe3+}}{-14} = -4 \cdot \frac{\Delta c_{SO4}}{2} \qquad (3.2\text{-}10)$$

Auf analoge Weise wie für Gl. 2.2-4 erhält man für die Pyritoxidationsreaktionen nach Gl. 2.2-1, Gl. 2.2-2 sowie Gl. 2.2-6 eine Änderung des Neutralisationspotentials um -4 je Formelumsatz.

$$\Delta_R\nu_{NP} = -4 \qquad (3.2\text{-}11)$$

Pro Mol Sulfat entstehen nach Gl. 2.2-1 zwei Mol Protonen. Ein Wasser, in dem die Reaktionsprodukte der Pyritoxidation vollständig gelöst sind, muß auch zunächst Protonen und Sulfat im Verhältnis 2:1 enthalten. Während Sulfat sich weitgehend konservativ verhält, werden die Protonen über verschiedene Mechanismen abgepuffert. Am Protonen-Sulfat-Verhältnis läßt sich dieser Prozeß verfolgen. Die freigesetzte Sulfatkonzentration berechnet sich aus der Pyritkonzentration,

$$\Delta c_{SO4} = -2\Delta c_{FeS2} \qquad (3.2\text{-}12)$$

und in geschlossenen, ungepufferten Systemen ergibt sich das Verhältnis zwischen Neutralisationspotential und Sulfatkonzentration.

$$\frac{\Delta NP_{FeS2}}{\Delta c_{SO4}} = -2 \qquad (3.2\text{-}13)$$

Gl. 3.2-13 kann sowohl für Feststoffe als auch Feststoffeluate und Kippengrundwässer mit überwiegend aus der Pyritverwitterung stammendem Sulfat eingesetzt werden. Umgekehrt läßt sich der *Pufferungsgrad* eines ausschließlich pyritversauerten Grundwassers oder Feststoffes auch als Pufferungsquotient *PQ*, als Quotient aus dem gemessenen Neutralisationspotential und dem gebildeten Sulfat definieren.

$$PQ = -\frac{NP}{c_{SO4}} \leq 2 \qquad (3.2\text{-}14)$$

Je kleiner *PQ* des pyritversauerten Grundwassers oder Eluats, desto besser werden die gebildeten Protonen während der weiteren Grundwassergenese abgepuffert, wobei auf die Einhaltung der genannten Randbedingungen zu achten ist. Nebenreaktionen, die Sulfat verbrauchen (Gipsfällung), können auch zu berechneten Pufferungsquotienten über 2,0 führen. Dennoch ist dieser Parameter hilfreich, wenn die Auswirkung unbekannter Pufferungsreaktionen auf ein mit Pyritverwitterungsprodukten beladenes Wasser einzuschätzen ist.

3.2.4.2 Pufferungswirkung von Reaktionen im Kippengrundwasserleiter

Die Definition des Versauerungspotentials und des Pufferungsquotienten lassen sich auf beliebige, durch die Pyritverwitterung geprägte Sicker- und Grundwässer, sowie entsprechende Kippensande anwenden. Die Verwen-

dung des Pufferungsquotienten ist allerdings auf pyritbürtiges Sulfat beschränkt. Die Richtung der Versauerung *d NP* wird nachfolgend in Abhängigkeit der Sulfatbildung $d\,€c_{SO4}$ differentiell angegeben.

Pyritoxidation:
Pyritoxidation mit Sauerstoff nach Gl. 2.2-2 und Gl. 2.2-3, sowie mit Wasserstoffperoxid nach Gl. 2.2-6:

$$\partial NP = -2\partial c_{SO4} \qquad (3.2\text{-}15)$$

Pyritoxidation mit Nitrat bis zum Stickstoff nach Gl. 2.2-4:

$$\partial NP = -\tfrac{3}{5}\partial c_{SO4} \qquad (3.2\text{-}16)$$

Pyritoxidation mit Nitrat bis zum Ammoniumion nach Gl. 2.2-5:

$$\partial NP = -\tfrac{1}{4}\partial c_{SO4} \qquad (3.2\text{-}17)$$

Pyritoxidation durch Eisen(III) nach Gl. 2.2-4 verändert das Neutralisationspotential entsprechend Gl. 3.2-10.

Lösungs- und Fällungsreaktionen:
Pufferungsreaktionen in Form von Hydroxidlösung (Me = Fe, Al), analog der Gl. 2.3-6, Gl. 2.3-8 und zusammengefaßt durch Gl. 3.2-2:

$$Me\left(OH\right)_3 + 3H^+ \rightarrow Me^{3+} + 3H_2O \qquad (3.2\text{-}18)$$

Da diese Reaktionen per Definition des Neutralisationspotentials in Richtung Fällung zu berücksichtigen sind, haben sie keinen Einfluß auf das Neutralisationspotential, obwohl sie den pH-Wert erhöhen.

$$\partial NP = 0 \cdot \partial c_{Me} \qquad (3.2\text{-}19)$$

Genauso verhält sich die Silikatverwitterung, am Beispiel des Kaolinits (WISOTZKI 1996) bezüglich des Neutralisationspotentials, wenn die freigesetzte Kieselsäure als SiO_2 ausfällt.

$$Al_2Si_2O_5\left(OH\right)_4 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O \qquad (3.2\text{-}20)$$

Für Gl. 3.2-20 gilt gleichfalls Gl. 3.2-19. Alkali- und erdalkalireiche Silikate binden bei ihrer Verwitterung dagegen Protonen in verschiedener Stöchiometrie ab. Durch Lösung von Carbonatphasen können ebenfalls effektiv Protonen abgepuffert werden:

$$MeCO_3 + H^+ \rightarrow Me^{2+} + HCO_3^- \qquad (3.2\text{-}21)$$

Mit Me = Ca, Sr, ... gilt Gl. 3.2-22.

$$\partial NP = +2 \cdot \partial c_{Me} \qquad (3.2\text{-}22)$$

Dabei ist es unerheblich, welche Species des anorganischen Kohlenstoffes (CO_2, HCO^-_3 CO_3^{2-}) sich bildet. Allerdings führt die Lösung von Eisencarbonat (Siderit) zu keiner Veränderung des Neutralisationspotentials, da die Protonen gegen zweiwertiges Eisen ausgetauscht werden.

$$FeCO_3 + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + HCO_3^- \qquad (3.2\text{-}23)$$

Die im Grundwasserleiter mögliche Eisen(II)senke durch Sideritfällung beeinflußt das Neutralisationspotential des Grundwassers also nicht.

Reduktionsreaktionen:
Die Reduktion von Eisen(III) durch organischen Kohlenstoff, als Kohlehydrat bzw. kohlenstoffreiche Verbindung, postulieren Gl. 3.2-24 und Gl. 3.2-25:

$$Fe^{3+} + \frac{1}{4}\{CH_2O\} + \frac{1}{4}H_2O \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{4}CO_2 + H^+ \qquad (3.2\text{-}24)$$

Für kohlenstoffreiche Verbindung wird als Grenzfall Kohlenstoff als Reduktionsmittel eingesetzt:

$$Fe^{3+} + \frac{1}{4}\{C\} + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{4}CO_2 + H^+ \qquad (3.2\text{-}25)$$

Die Bilanzierung der Neutralisationspotentiale von Ausgangs- und Endprodukten ergibt keine Änderung durch die Reduktion des Eisens. Bei der Reduktion des Eisen(III) durch organische Substrate wird Kohlenstoffdioxid freigesetzt und zunächst Eisenmonosulfid (PEIFFER 1996) ausgefällt. Nimmt man ein Kohlehydrat als Reduktionsmittel an, beschreibt Gl. 3.2-26 die Reaktion.

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2\{CH_2O\} \rightarrow FeS + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (3.2\text{-}26)$$

Die Änderung des Neutralisationspotentials ist unabhängig vom theoretisch eingesetzten Substrat Kohlehydrat oder Kohlenstoff.

$$\partial NP = -2\partial c_{Fe2+} = +2\partial c_{FeS} = -2\partial c_{SO4} \qquad (3.2\text{-}27)$$

Für die Reduktion bis zum Disulfid gelten die Gl. 2.2-1 und Gl. 2.2-2, als Rückreaktion formuliert, und Gl. 3.2-15 beschreibt den Einfluß auf das Neutralisationspotential.

Kationenaustausch:
Kationenaustauschreaktionen vermögen ebenfalls Protonen zu binden.

$$XO - Me + H^+ \leftrightarrow XOH + Me^+ \qquad (3.2\text{-}28)$$

mit Me = Na. K, ..., 0,5 Ca, 0,5 Mg, ... außer 0,5 Fe, 0,5 Mn und 0,33 Al. Die Stöchiometrie hängt im wesentlichen von den jeweils gebildeten, meist unbekannten, Oberflächenkomplexen ab (Pkt. 2.4.3.3). In Tonmineralen können Folgereaktionen die Rückreaktion unterbinden.
Die Wirkung der einzelnen Reaktionen lassen sich grafisch, (Abb. 3.2-4), in der (-NP)-SO_4-Ebene darstellen. Die Wirkung der diskutierten Reaktionen auf das negative Neutralisationspotential (*-NP*) und die Sulfatkonzentration eines beliebigen Wassers oder Feststoffs sind als Linearkombinationen ihrer Reaktionsvektoren in Abb. 3.2-4 dargestellt. Der Anstieg der Geraden zwischen dem Koordinatenursprung und dem jeweiligen Zustand (*-NP*, c_{SO4}) entspricht dem Pufferungsquotienten *PQ*.

Abb. 3.2-4 Darstellung verschiedener, das negative Neutralisationspotential (-NP) beeinflussende Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration.

Diese Darstellungsweise ist bei der Bewertung von Versauerungs- und Pufferungsreaktionen im Kippengrundwasserleiter nützlich (Pkt.5).

3.3 Prozeßuntersuchungen mit der REV Fluidzirkulationsanlage

3.3.1 Aufbau und Betriebsweise

Beim REV-Fluidzirkulationstest (Abb. 3.3-1) wird eine verhältnismäßig geringe Menge der Fluidphase (Wasser) im Kreislauf durch ein **r**epräsentatives **E**lementar**v**olumen (BUSCH et al. 1993) der Boden- oder Sedimentprobe (1) geleitet. Die Strömungsverhältnisse sowie die Temperatur lassen sich den Bedingungen im Grundwasserleiter weitgehend anpassen. Die REV-Fluidzirkulationsanlage (UIT 1994) enthält vier autonom zu betreibende Batch-Versuchs-Systeme, die in einem Labor-Wärme-/Kälteschrank (8) installiert sind.

Die Schlauchpumpe (2) ermöglicht die Einstellung eines schwach pulsierenden Kreislaufstroms Q_R. Im Kreislauf befindet sich der Meßkomplex mit Elektroden zur Bestimmung von pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit (4) in Intervallen von 1 bis 120 Minuten (*Tastzeit*) und Registrierung über den Computer (7). Abb. 3.3-1 zeigt die geöffnete Versuchsanlage. Die Probenbehälter aus Edelstahl eignen sich als Stechzylinder und ermöglichen damit auch eine weitgehend ungestörte Entnahme der Boden- oder Sedimentprobe.

Abb. 3.3-1 Funktionsschema der REV-Fluidzirkulationsanlage

Die über die Zeitschalter (6) betriebenen Magnetventile (5) erlauben eine Umleitung des Förderstromes der Schlauchpumpe über Ein- und Ausgang. Dadurch ergeben sich zwei grundsätzliche Betriebszustände, der *Kreislauf* und der *Durchlauf*. Es herrscht der Betriebszustand *Teildurchlauf*, wenn zwischen beiden Zuständen in regelmäßigen Zeitabständen umgeschaltet wird und dabei vor dem Probengefäß sich das im Kreislauf befindliche Wasser mit dem ausgetauschten Anteil vermischt. Ein Teildurchlauf von 5 % wird z B. durch ein Regime 95 s Kreislauf und 5 s Durchlauf realisiert. Die reaktionstechnischen Möglichkeiten dieser Versuchsanordnung beschreibt Pkt. 3.3.2.

Abb. 3.3-2 Blick in die geöffnete REV-Fluidzirkulationsanlage (im Vordergrund die Probeflaschen)

Vor Versuchsbeginn erfolgt eine genaue Bilanzierung der Masse und des Volumens der Feststoffprobe. Die angegebene Probenmasse bezieht sich immer auf deren Trockenrückstand. Der über der Probe im Behälter verbliebene Freiraum wird als Überstau in der Volumenbilanz berücksichtigt. Da die genaue Förderleistung der Schlauchpumpe von deren Förderhöhe abhängt und während des Versuches nicht meßbar ist, wird diese über den Startdurchfluß beim Füllen der Anlage bestimmt. Die beim Start eines Versuches direkt bestimmten und berechneten Parameter enthält Tab. 3.3-1. Die zu berechnenden Formeln bzw. einzusetzende Größen sind *kursiv* hervorgehoben.

Tab. 3.3-1 Startprotokoll mit Erklärung der gemessenen und berechneten Werte

Parameter	**Symbol / Formel**	**Einheit**	**Erklärung**
Bezeichnung	"X1_A"		Versuchsbezeichnung
Behälter leer	m_{Z0}	g	Masse des leeren Behälters
Behälter gefüllt	m_{Z1}	g	Masse des gefüllten Behälters
Masse-Probe	$m_{ZPr}=m_{Z1} - m_{Z0}$	g	eingewogene feuchte Probenmasse
Überstaulänge	$l_{Ü}$	dm	
Zulauf Start	hh:mm:ss	MEZ	Beginn des Füllvorganges
Zulauf Ende	hh:mm:ss	MEZ	Abschluß des Füllvorganges
Füllzeit	$t_{Fü}$	min	Füllzeit, Zeitdifferenz
Zulaufwasser vor	V_{W0}	l	vorgelegtes Wasser zum Füllen, einschl.Gefäß
" nach Füllung	V_{W1}	l	restliches Wasser nach der Füllung, einschl.Gefäß
Masse-Wasser	$V_{ZW}=V_{W1}-V_{W0}$	l	eingefülltes Wasservolumen
Trockenrückstand	TR	1	Trockenrückstand der eingewogenen Probe
Probenmasse	$TR * m_{Pr}$	kg	Trockenmasse der eingefüllten Probe
Kreislaufwasser	$V_W= V_{ZW} + (1-TS)* m_{Pr}/\rho_w$	l	Gesamtwasser im Versuchssystem mit der Dichte ρ_w
Startdurchfluß	$V_W / t_{Fü}$	l/h	mittlerer Durchfluß der Füllphase

Die Füllung und die Mischung des Wassers während der ersten Zirkulationen in der Anlage protokolliert die Datenerfassungseinheit mit der kürzesten Tastzeit von 1 Minute. Die zur Beschreibung des Versuchszustandes erforderlichen weiteren Größen, deren Definition und Berechnung sind in Tab. 3.3-2 zusammengestellt.

Tab. 3.3-2 Zusammenstellung der zur Beschreibung eines Versuches erforderlichen Parameter

Bezeichnung	Symbol	Definition	Einheit	typischer Bereich	Fehler
System:					
Systemvolumen, Standardzelle	V_S		l	**624**	0,005
Probengefäß					
Durchmesser	d_{PrG}		dm	**0,81**	
Fläche	A_F		dm^2	**0,515**	
Länge	l_{PrG}		dm	**1,15**	
Volumen	V_{zyl}		dm^3	**0,592**	
Probe					
Überstaulänge	$l_Ü$		dm	0,06...**0,09**...0,12	0,01
Überstauvolumen	$V_Ü$	$A_F * l_Ü$	dm^3	0,046	0,00515
Probevolumen	V_{Pr}	$V_{zyl} - V_Ü$	dm^3	0,55	0,00515
Porenvolumen	V_P	$V_W + V_{zyl} - V_S - V_Ü$	dm^3	0,22	0,011
Schichtlänge	l_F	$l_{PrG} - l_Ü$	dm	1,06	0,01
Probenmasse	$\boldsymbol{m_{Pr}}$		kg	0,45...**0,70**...0,90	0,0001
Kreislaufwasservolumen	$\mathbf{V_W}$		l	0,25...**0,3**...0,45	0,005
spezifisches Porenvolumen	$\boldsymbol{n_P}$	V_P / V_{Pr}	%	25...**41**...65	2...10
Schüttdichte	r_S	m_{Pr} / V_{Pr}	kg/dm^3	0,8..**1,3**...1,7	
Strömungsparameter					
Volumenstrom	$\boldsymbol{Q_R}$		l/h	0,7...**0,8**...0,9	
Durchlaufstrom	$\boldsymbol{Q_D}$		l/h	**0,032**...0,15	
Filtergeschwindigkeit	$\boldsymbol{v_f}$	Q_R / A_F	m/h	**0,155**	
Verhältnis Durchlauf- / Kreislaufstrom	a	Q_D / Q_R	-	0,004...**0,04**...0,15	
Umlaufzeit	$\boldsymbol{t_U}$	V_W / Q_R	h	0,3...**0,38**...0,6	
Verweilzeit in der Probe	$\boldsymbol{t_F}$	V_P / Q_R	h	0,3...0,55	

Die für die folgenden Beispielangaben zusammengehörenden Daten sind durch Fettdruck hervorgehoben.

3.3.2 Reaktionstechnische Beschreibung des Kreislaufreaktors

Im Betriebszustand Teildurchlauf wird im Mittel ein Teilstrom Q_D in den Kreislauf zu- und abgeführt, der kleiner als der Kreislaufstrom Q_R ist (Definitionen Tab. 3.3-2). Die Stoffbilanz im stationären Betrieb setzt sich aus den Stoffströmen mit dem Zulauf und dem Ablauf sowie der Reaktion im Probenbehälter zusammen (SCHÖPKE 1997 und Abb. 3.2-3).

- c_0 Konzentration des Zulaufstromes bzw.
- c_1 Ablaufkonzentration am Probenbehälter und des Ablaufstromes,
- c Kreislaufkonzentration und
- Δc als Konzentrationsänderung in der Probe als Quellen-/Senkenterm

Reaktionen in dem kleinen Lösungsvolumen außerhalb des Probenbehälters bleiben hier unberücksichtigt. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationsänderung in der Probe klein gegen die Konzentration im Kreislauf ist, nähert sich das System reaktionstechnisch dem Verhalten eines kontinuierlich durchströmten Mischreaktors an. Das hat den Vorteil, daß für das gesamte Probengefäß nur jeweils ein repräsentativer Konzentrationswert angenommen werden kann, unter Vernachlässigung räumlicher Unterschiede.

Abb. 3.3-3 Betrieb der REV-Fluidzirkulationsanlage als durchströmter Kreislaufreaktor

Die Kreislaufkonzentration c setzt sich aus den Konzentrationen des Zulaufs und der nach dem nach dem Reaktor c_1 zusammen und ist nicht direkt meßbar. Sie berechnet sich über die Bilanzierung der Stoffströme nach Gl. 3.3-1.

$$c = \alpha c_0 + (1-\alpha) c_1 \qquad (3.3\text{-}1)$$

Die Konzentrationsdifferenz im Probenbehälter Dc ist als Quellen-/Senkenterm eine Zielgröße für weitere kinetische Berechnungen. Wenn Zu- und Ablaufkonzentration zeitlich konstant sind (stationärer Zustand), läßt sich für die Konzentrationsdifferenz des Reaktors unter Berücksichtigung von Gl. 3.3-1 ableiten:

$$\Delta c = c_1 - c = \alpha(c_1 - c_0) \qquad (3.3\text{-}2)$$

Die Änderungsgeschwindigkeit der im System gelösten Stoffmenge n ergibt sich für instationäre Verhältnisse aus der Mengenbilanz der Teilströme:

$$\dot{n} = \frac{\partial}{\partial t} n = Q_D c_0 + Q_R \Delta c - Q_D c_1 \qquad (3.3\text{-}3)$$

Die Änderungsgeschwindigkeit der Konzentration c ist ebenfalls nicht direkt zugänglich. Es wird deshalb Gl. 3.2-1 bei konstantem Durchlaufverhältnis α nach der Zeit differenziert,

$$\dot{c} \approx \frac{\dot{n}}{V_W} = \alpha \dot{c}_0 + (1-\alpha)\dot{c}_1 \qquad (3.3\text{-}4)$$

Gl. 3.3-3 eingesetzt und nach Δc umgestellt

$$\Delta c = \alpha(c_1 - c_0) + (1-\alpha) t_U \dot{c}_1 + \alpha t_U \dot{c}_0 \qquad (3.3\text{-}5)$$

wobei für den Quotienten aus Wasservolumen V_W und Kreislaufstrom Q_R die Umlaufzeit t_U eingesetzt wird (Tab. 3.3-2).

Die Größe Dc geht in weitere reaktionstechnische Berechnungen ein und berechnet sich aus gemittelten Meßwerten der Datenaufzeichnung. Definiert man eine Reaktion mit der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit r_m in der Probe mit vernachlässigbarem Konzentrationsgradienten in Durchflußrichtung, dann gilt:

$$r_m = \Delta c \cdot Q_R \qquad (3.3\text{-}6)$$

Diese kann im stationären Betrieb direkt aus Zu- und Ablaufkonzentration berechnet werden. Bei nicht mehr vernachlässigbarer Veränderung der Lösungskonzentration in der Probe leitet sich Δc aus dem integrierten Zeitgesetz, analog einer Stromröhre ab:

$$\Delta c = \int_t^{t+t_F} r(c, \ldots) \partial t \qquad (3.3\text{-}7)$$

wobei dann die Vorteile der beschriebenen Versuchsanordnung gegenüber einem Säulenversuch nicht mehr bestehen.

3.3.3 Versuchsprogramme zur Prozeßaufklärung

3.3.3.1 Betriebsarten

Je nach Aufgabenstellung sind folgende Einstellungen für grundsätzliche Betriebsarten möglich (Abb. 3.3-4 a bis e):

a) Füllung
- Füllung des Systems mit dem Zulaufwasser und Bestimmung der Startparameter entsprechend Tab. 3.3-1

b) Diskontinuierlicher Austausch des Porenwassers
- Im Anschluß an die Füllung wird *Erstfiltrat* gewonnen.
- Nach Kreislaufbetrieb entsprechend 3.3-4 b werden 60...95 % der im Kreislauf befindlichen Lösung ausgetauscht und damit das Kreislaufwasser als Probe erhalten.

c) Kreislaufbetrieb (Abb. 3.3-4 cc)
- Die langsamen Veränderungen in der Beschaffenheit der Kreislauflösung werden über die Elektroden beobachtet.

d) Kontinuierlicher Teilaustausch α (Abb. 3.3-4 d)
- Umschalten zwischen Kreislauf- und Durchlaufbetrieb, wie in Pkt.3.3.1 beschrieben. Die untere Grenze des Teildurchlaufes der eingesetzten Anlagen ist durch die Mindestschaltpause der Magnetventile bestimmt und beträgt $\alpha = 4$ %.
- Durch kontinuierliche Zugabe über eine externe Schlauchpumpe können beliebige Durchlaufverhältnisse eingestellt werden.
- Die Auswertung erfolgt nach Pkt. 3.3.2. Diese Betriebsart ist besonders für Reaktionen geeignet, bei denen die sich in der Kreislauflösung befindende Stoffmenge klein gegenüber der mit der Probe auszutauschenden Stoffmenge ist, wie bei der Elution von sauren Kippensanden.

e) Einschalten eines äußeren Probenbehälters in den Kreislauf (Abb. 3.3-4 e)
- Der Probenbehälter wird als durchströmter Mischreaktor in den Kreislauf geschaltet.
- Die Kreislauflösung läßt sich einfach durch Auswechseln des äußeren Probebehälters beproben. Das Probevolumen ist unabhängig vom Kreislaufvolumen der Anlage.

Abb. 3.3-4 Betriebsarten der REV-Fluidzirkulationsanlage

Nach dem Versuchsstart lassen sich meist periodische Schwankungen des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit im Kreislauf beobachten.

Wenn die Schwankungsperiode nicht mit der berechneten Umlaufzeit t_U übereinstimmt, wird die Probe nicht homogen durchströmt, was gegebenfalls ein Anlaß zum Versuchsabbruch ist. Die Schwankungen klingen meist innerhalb von 2 bis 3 Umlaufzeiten ab, d. h. im System werden durch Rückvermischung Konzentrationsstöße innerhalb weniger Umläufe ausgeglichen.

Abb. 3.3-5 Versuchsstart eines Materials mit *leichtlöslichen* Stoffen (SN018) und eingezeichneter Beprobungsmöglichkeit für das *Erstfiltrat*

3.3.3.2 Diskontinuierliche Elution wasserlöslicher Stoffe aus Kippensandproben

Dieses *klassische* Versuchsprogramm besteht aus einer Folge von sich abwechselnden Gleichgewichtseinstellungen im Kreislauf (Abb. 3.3-4 c) und diskontinuierlichen Beprobungen der jeweiligen Gleichgewichtslösung (Abb. 3.3-4 b) bis zum vollständigen Austrag aller wasserlöslichen Stoffe.

Abb. 3.3-6 Diskontinuierliche Elution eines *hochbelasteten* Kippenmaterials (GRB2) mit etwa 350 mmol/kg (1,1 % S) wasserlöslichem Sulfat

Je nach der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration werden je Elutionsschritt nur wenige mmol/kg der wasserlöslichen Stoffe ausgetragen. Das zeigt Abb. 3.3-6 am Beispiel der Elution von Kippensand aus Gräbendorf, mit dem methodische Voruntersuchungen erfolgten. Während der mehrwöchigen Versuchszeit überlagerten Verwitterungsprozesse die Lösung der wasserlöslicher Festphasen. Das Versuchsziel, die nahezu vollständige Elution aller wasserlöslichen Stoffe, wurde in dieser Zeit nicht erreicht. Demgegenüber liegen allerdings umfangreiche Daten zur Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit vom Stoffaustrag vor.

3.3.3.3 Kontinuierliche Elution wasserlöslicher Stoffe aus Kippensanden

Für Kippensande, deren Elution wasserlöslicher Stoffe nach dem klassischen Verfahren (Pkt. 3.3.3.2) einen nicht vertretbaren Aufwand ergibt, wurde ein kontinuierliches Elutionsverfahren entwickelt (Abb. 3.3-7).

Nach Füllung des Systems und Einstellung des Lösungsgleichgewichtes (Abb. 3.3-4 a, c) erfolgt die Elution mit deionisiertem Wasser kontinuierlich im Teilaustausch (Abb. 3.3-4 d). Dabei kann die Stoffübergangsgeschwindigkeit aus der Probe durch Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit nach Pkt. 3.3.2 verfolgt und damit der Übergang zwischen Lösungs- und Verwitterungsprozessen als Endpunkt ermittelt werden. Abb. 3.3-7 zeigt die Elution eines Kippensandes mit etwa 150 mmol/kg (0,48 % S) wasserlöslichem Sulfat.

Abb. 3.3-7 Versuchsablauf der kontinuierlichen Elution eines Kippensandes (BAE001_B) mit anschließender Untersuchung der Verwitterungsvorgänge im Kreislauf

Die mit dem Elektrodensystem gemessenen Parameter sind bereichsweise erheblich gestört. Die eingesetzten pH- und Redoxelektroden reagierten äußerst empfindlich auf erhöhte Eisenkonzentration mit einer Drift der Meßwerte zu hohen pH-Werten bzw. niedrigen Redoxpotentialen. Die in Abb. 3.3-7 dargestellten hohen pH-Werte der kontinuierlich erfaßten Daten stimmten nicht mit den in den Eluatproben gemessenen Werten überein und mußten vor der weiteren Auswertung eliminiert werden. Die in späteren Versuchen eingesetzten *Elektroden mit Schliffdiaphragma* waren gegenüber diesen Störeinflüssen resistenter. Die Plausibilität der mit den Elektroden gemessenen Daten erfordert bei jedem Versuch eine Überprüfung an Hand der entnommenen Proben.
Nach der Elution mit deionisiertem Wasser wurde im Kreislauf ein langsamer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in der Größenordnung um 5 µS/(cm·d) beobachtet. Diese langsame Zunahme der Elektrolytkonzentration beruht nicht allein auf Verwitterungsprozessen. Aus den Referenzelektroden der pH- und Redoxmessung kann Kaliumchlorid in die Kreislauflösung diffundieren und den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit verursachen. Die Verwitterungsprodukte müssen zusätzlich in den Analysen der Kreislauflösung identifiziert werden. Kalium- und Chlorideinträge durch Verwitterung können deshalb nicht angegeben werden. Die zur Optimierung dieses Versuchsprogrammes durchgeführten Versuche zeigt Pkt. 3.4.

3.3.3.4 Elution mit verdünnten Laugen

Die Elutionen mit verdünnter Natronlauge wurden mit dem Ziel durchgeführt, das Säure-Base-Verhalten der Materialien, insbesondere ihr Pufferverhalten gegenüber Alkalien zu untersuchen. Abb. 3.3-8 zeigt die Möglichkeit, im Anschluß an die Wasserelution die Natronlaugeelution durchzuführen.

Dabei wurden die wasserlöslichen sauren Stoffe vorher ausgetragen und von der zugegebenen Natronlauge nicht mehr neutralisiert. Die Elution erfolgte mit 5 mmol/l Natronlauge unter gleichen Bedingungen wie die vorangegangene Wasserelution α = 4 %). Im Ergebnis entstand die in Abb. 3.3-8 dargestellte Titrationskurve. Alternativ wurden auch Natronlaugeelutionen ohne vorherige Wasserelution (Abb. 3.3-9) durchgeführt.

Abb. 3.3-8 Kontinuierliche Elutionen mit Wasser und verdünnter Natronlauge (SN043)

Abb. 3.3-9 Kontinuierliche Natronlaugeelution einer sauren Kippensandprobe (SN048)

Die Neutralisationsreaktionen liefen langsamer als die Natronlaugezugabe ab. Nach Umstellung in den Kreislaufbetrieb sank der pH-Wert wieder. Interessant ist das Leitfähigkeitsminimum im Neutralbereich, in dem weder Protonen noch Hydroxylionen mit ihren hohen Äquivalentleitfähigkeiten die Gesamtleitfähigkeit erhöhen. Die Ergebnisse werden in Pkt. 3.5 beschrieben.

3.4 Untersuchungsmethodik für komplexe Phasengleichgewichte

3.4.1 Entwicklung eines empirischen Gleichgewichtsmodells auf der Basis einfacher Batch-Versuche

3.4.1.1 Elution im Batch-Ansatz

Die Überlagerung der in Abb. 1-2 dargestellten Lösungs- und Sorptionsgleichgewichte im Kippensand-Wasser-System wurden bereits unter dem Begriff *"komplexes Phasengleichgewicht"* zusammengefaßt. Zu deren Beschreibung müssen sowohl die das System bestimmenden Gleichgewichtsbeziehungen (Pkt. 2.4) und die Mengen bzw. Konzentrationen der an die inerte Feststofffraktion gebundenen reaktiven Phasen, zu denen auch die *wasserlöslichen Stoffe* gehören, bekannt sein.
Die Bestimmung der wasserlöslichen Stoffe erfolgt gewöhnlich nach DIN 38 414-S4 durch Elution der Probe mit der zehnfachen Menge deionisiertem Wasser. Die bei diesem hohen Lösungsmittelüberschuß noch nicht gelösten

Stoffe finden mit dieser Methode keine Berücksichtigung. Um eine Beziehung zwischen dem Wasser-Feststoff-Verhältnis *z* (*Phasenverhältnis*), der Konzentration der im Eluat gelösten Stoffe *c* und der daraus resultierenden Beladung des Feststoffes mit wasserlöslichen Stoffen *q* herzustellen, wurden Batch-Versuche mit je vier verschiedenen Phasenverhältnissen als *4-Stufen-Batch-Versuch* (Anlage 3.3) entwickelt.
Die unbehandelten Proben werden dabei in den Phasenverhältnissen

$z = 1{,}5$; $z = 10$; $z = 100$ und $z = 1000$

bis zur Konstanz von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit, nach etwa drei Tagen, mit deionisiertem Wasser geschüttelt. Pyritverwitterung, sofern überhaupt Pyrit vorhanden war, setzte innerhalb dieser Zeit noch nicht meßbar ein. Aus den vier gemessenen Eluatkonzentrationen lassen sich die gewünschten Beziehungen über den Bereich von beinahe drei Größenordnungen des Phasenverhältnisses *z* konstruieren.
Für die Erstbewertung und Auswahl von Feststoffproben ist in Anlehnung an die Methode DIN 38 414-S4 der *Orientierungsbatchversuch* (Anlage 3.3 und Abb. 3.4-1) konzipiert worden, bei dem nach 2-stündigem Schütteln im Phasenverhältnis $z = 10$ die Eluatkonzentration über die elektrische Leitfähigkeit und den pH-Wert bestimmt werden.

Abb. 3.4-1 Arbeitsplatz zur Durchführung einfacher Batch-Versuche nach Anlage 3.3 (Schüttelmaschine, pH und Leitfähigkeitsmeßgerät, Titriereinrichtung)

Bei *vollständigem Übergang wasserlöslicher Stoffe in das Eluat* gilt analog DIN 38 414-S4 die Massenäquivalenz:

$$w \cdot m_{\mathrm{Pr}} = c \cdot V \qquad (3.4\text{-}1)$$

mit

m_{Pr}	=	Masse der eingesetzten Feststoffprobe	$[kg]$
V	=	Volumen Elutionsmittel (Wasser)	$[l]$
z	=	$\frac{V \cdot \rho_W}{m_{\mathrm{Pr}}}$ Phasenverhältnis	[1]
w	=	Gehalt löslicher Stoffe in der Feststoffprobe	$\left[\frac{mg}{kg}, \frac{mmol}{kg}\right]$
c	=	Konzentration im Eluat	$\left[\frac{mg}{l}, \frac{mmol}{l}\right]$
c_S	=	Sättigungskonzentration im Elutionsmittel	$\left[\frac{mg}{l}, \frac{mmol}{l}\right]$

Wobei Gl. 3.4-1 für jeden beliebigen löslichen Stoff oder die elektrische Leitfähigkeit als Summenparameter gilt. Die Beziehung zwischen der Eluatkonzentration *c* und dem Phasenverhältnis *z* ergibt sich durch Umstellen und Einsetzen der Definition von *z* aus Gl. 3.4-1.

$$\lg c = \lg w + \lg \rho_w - \lg z \qquad (3.4\text{-}2)$$

Gl. 3.4-2 beschreibt die Verdünnung des einmal gelösten Stoffes unter der Voraussetzung eines Lösungsmittelüberschusses. Abb. 3.4-2 zeigt die ideale Beziehung zwischen Eluatkonzentration und dem eingesetzten Phasenverhältnis *z*, wobei die Löslichkeitsgrenze (Sättigungskonzentration) des eluierten Stoffes im Eluat mit berücksichtigt werden muß.

Abb. 3.4-2 Beziehung zwischen Eluatkonzentration und Phasenverhältnis nach Gl. 3.4-3

Die Eluatkonzentration ist entweder gleich der Sättigungskonzentration c_S oder verläuft entlang der Verdünnungsgeraden auf Abb. 3.4-2. Diese Beziehung beschreibt Gl. 3.4-3:

$$\lg c = \min \left\{ \begin{array}{c} \lg c_S \\ A - B \lg z \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Sättigungsgerade} \\ \text{Verdünnungsgerade} \end{array} \qquad (3.4\text{-}3)$$

Nach Gl. 3.4-1 und unter Berücksichtigung von Gl. 3.4-2 gilt für die Koeffizienten A und B:

$$\begin{aligned} A &= \lg w + \lg \rho_w \\ B &= 1 \end{aligned} \qquad (3.4\text{-}4)$$

Bei der Elution von Kippensanden mit Einstellung komplexer Phasengleichgewichte ist die Voraussetzung der vollständigen Lösung aller wasserlöslichen Stoffe oberhalb eines kritischen Phasenverhältnisses nicht mehr gegeben. Die 4-Stufen-Batch-Versuche zeigen die bei der Elution von Kippensanden auftretenden Abweichungen von Gl. 3.4-3.

3.4.1.2 Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche

Die Eluatkonzentrationen der durchgeführten 4 Stufen Batch-Versuche wurden, wie auf Abb. 3.4-2 dargestellt, ausgewertet. Eine Auswahl charakteristischer Versuchsergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit zeigt Abb. 3.4-3. Die Abhängigkeit der Eluatkonzentration vom Phasenverhältnis *z* verläuft in doppeltlogarithmischer Darstellung von niedrigen Leitfähigkeiten bis zu einer erkennbaren Sättigungsleitfähigkeit nahezu linear.

Die Annäherung an die Sättigung bei niedrigen *z* ist bei den Proben BAE001 und SN001-4 zu erkennen. In den Fluidzirkulationsversuchen wurde für diese Materialien der Anteil wasserlöslichen Sulfates zu 185 mmol/kg bzw. 70 mmol/kg bestimmt. Die am Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit dargestellte Beziehung zwischen Eluatkonzentration und Phasenverhältnis wurde auch für Sulfat, Calcium, Eisen und weitere Ionen beobachtet .

Innerhalb des linearen Bereiches sind die Koeffizienten der Verdünnungsgeraden nach Gl. 3.4-3 durch Regressionsrechnung bestimmt und in Anlage 3.4 für die elektrische Leitfähigkeit, den pH-Wert und Sulfat zusammengestellt worden. Nur wenn $B = 1$ gilt, existiert ein von *z* unabhängiger Gehalt wasserlöslicher Stoffe *w*. Da diese Bedingung nicht generell zutrifft, gibt es auch kein geeignetes Phasenverhältnis *z* zur Bestimmung wasserlöslicher Stoffe nach Gl. 3.4-1.

Abb. 3.4-3 Eluatleitfähigkeit ausgewählter Kippensandproben in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z*

Die für verschiedene Versuche ermittelten und in Anlage 3.4 zusammengestellten Parameter *B* wurden statistisch in Tab. 3.4-1 ausgewertet.

Tab. 3.4-1 Mittelwerte der Parameter B für einzelne Analysenparameter

Analysenparameter	**Anzahl der untersuchten Proben**	**gemittelter Parameter B nach Gl. 3.4-3**
elektrische Leitfähigkeit	54	0,72
SO_4	39	0,83
Ca	36	0,69
Fe	13	1,27
Al	15	0,81

Abb. 3.4-4 zeigt die Häufigkeitsverteilung des Parameters B.

Calcium und Aluminium werden unterhalb der Sättigung von Gips, wahrscheinlich zusätzlich aus dem adsorbierten Anteil abgegeben ($B_{Ca} < 1$). Dadurch steigt deren eluierbarer Anteil scheinbar mit zunehmendem *z*. Der für Eisen berechnete Mittelwert von B_{Fe} ist statistisch nicht abgesichert. Der Parameter B_{SO4} liegt nahe 1. Dadurch zeigt Sulfat in einigen Fällen ideales Verhalten entsprechend Gl. 3.4-2.

Die Abweichung der Gleichgewichtskonzentration in den 4-Stufen-Batch-Versuchen von der theoretischen Geraden nach Gl.3.4-3 wird auf das zusätzliche Wirken von Adsorptionsvorgängen zurückgeführt. Die Bestimmung des Parameters B_X läßt Vermutungen zum Einfluß von Nebeneffekten auf das Phasengleichgewicht eines Ions *X* mit dem Kippensand zu:

- $B_X = 1$ keine zusätzlichen Wechselwirkungen
- $B_X \neq 1$ zusätzliche Wechselwirkungen wahrscheinlich

Bei einer Reihe von Proben wurden der *Orientierungsbatchversuch* und der *4-Stufen-Batch-Versuch* parallel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.4-5 grafisch gegenübergestellt.

Abb. 3.4-4 Häufigkeitsverteilungen des Parameters B für die elektrische Leitfähigkeit und Eisen (oben), sowie für Sulfat und Calcium (unten)

Abb. 3.4-5 Zusammenhang zwischen dem Parameter *A(Ltf)* der Gl. 3.4-3 und der elektrischen Leitfähigkeit des Orientierungsbatchversuches

Zwischen dem Parameter $A(Ltf)$ und der elektrischen Leitfähigkeit der Orientierungsbatchversuche ist ein etwa linearer Zusammenhang zu erkennen. Das zeigt, daß die Ergebnisse des Orientierungsbatchversuches sich zur Absicherung von Versuchsdaten des 4-Stufen-Batch-Versuches eignen. Diese Beziehungen müssen allerdings jeweils für das zu betrachtende Untersuchungsobjekt gesondert ermittelt werden. In diesem Falle wurde keine weitere Beziehung zwischen dem Parameter *B* und dem Orientierungsbatchversuch gefunden.

3.4.1.3 Das empirische Phasengleichgewichtsmodell

Die Gl. 3.4-2 wird in die Form bekannter Adsorptionsisothermen überführt, indem sie nach dem Logarithmus der löslichen Stoffe *w* umgestellt,

$$\lg w = \lg c - \lg \rho_w + \lg z \qquad (3.4\text{-}5)$$

und mit der empirischen Verdünnungsgerade der Gl. 3.4-3 zu Gl. 3.4-6 kombiniert wird.

$$\lg w = \frac{A}{B} - \lg \rho_w + \left(1 - \frac{1}{B}\right) \lg c \qquad (3.4\text{-}6)$$

Für $B_X \neq 1$ ist die in Lösung gegangene Stoffmenge von der Lösungskonzentration abhängig. Adsorptionsisothermen verknüpfen die aufgenommene Stoffmenge bezüglich des reinen Adsorptionsmittels, auch als Beladung *q* bezeichnet, mit der Gleichgewichtskonzentration in der Lösung. Für die zu betrachtenden Kippensande und Böden ist kein unbeladener Zustand definiert. Gl. 3.4-6 entspricht formal der Adsorptionsisotherme nach *Freundlich* (KÜMMEL & WORCH 1990),

$$\Delta q = K \cdot c^n \qquad (3.4\text{-}7)$$

für den Desorptionsfall, deshalb Δq.
Durch Koeffizientenvergleich werden die Parameter *A* und *B* in die Freundlich-Parameter *K* und *n* überführt.

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\rho_w} \cdot (10)^{A/B} \\ n &= \left(1 - \frac{1}{B}\right) \end{aligned} \qquad (3.4\text{-}8)$$

Im Gegensatz zur Adsorption sind die ermittelten Exponenten für B < 1 negativ. Die Isotherme beschreibt Gl. 3.4-9.

$$q = q_0 - K(c)^n \qquad (3.4\text{-}9)$$

Die Gesamtbeladung q_0 ist der Messung praktisch nicht zugänglich. Diese formale FREUNDLICH-Beziehung resultiert aus der Überlagerung von Löslichkeits- mit Adsorptionsgleichgewichten, die im Detail schwer zu erfassen sind. Im Einzelfall können Wasser-Kippsand-Gleichgewichte über Gl. 3.4-9 beschrieben werden. Bei der realen Kippensandelution mit Grundwasser ist ein auf deionisiertes Wasser als Elutionsmittel bezogenes Phasenverhältnis nicht definierbar. Diese komplexen Phasengleichgewichte sind nach Gl. 3.4-9 über die Massenbilanz eher berechenbar.

3.4.2 Die Bestimmung der Lösungskinetik während der Elution von Kippensanden in der REV-Fluidzirkulationsanlage

3.4.2.1 Massebezogene Stoffübergangskoeffizienten

Die Elution von Kippensanden in der REV-Fluidzirkulationsanlage erfolgt unter definierten Strömungs- und Temperaturbedingungen und ermöglicht über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, als Summenparameter für die Ionenkonzentration, die Lösungskinetik während des Elutionsversuches zu verfolgen. Die Elution mit deionisiertem Wasser ist diskontinuierlich nach Pkt. 3.3.3.2 oder kontinuierlich nach Pkt. 3.3.3.3 durchzuführen. Für die sich aus der Probe m_{Pr} lösenden Stoffe wird die Reaktionsgeschwindigkeit r_m nach Gl. 3.3-6 aus den aufgezeichneten Leitfähigkeitsdaten während des Versuchsablaufes berechnet. Unter Voraussetzung eines transportkontrollierten Lösungsvorganges (Typ 2) nach Pkt. 2.4.4 ist diese berechnete Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem Stoffstrom nach Gl. 2.4-19 und Gl. 2.4-20.

$$r_m = j = O_S \cdot m_{\mathrm{Pr}} \cdot \beta(c_S - c) \qquad (3.4\text{-}10)$$

Die Sättigungskonzentration c_S muß über den auszuwertenden Versuchsabschnitt bekannt sein. Der Stoffübergangskoeffizient β ist über die hydraulischen Randbedingungen definiert, die während des Versuches konstant bleiben (Q_R = const). Eine Schätzung von β ist über die Gl. 2.4-25 bis Gl. 2.4-27 möglich.

Die Größe der spezifischen Phasengrenzfläche O_S ist für Kippensande nicht bekannt. Deshalb wird aus beiden nicht genau bekannten Größen der *massenbezogene Stoffübergangskoeffizient* β_m als Produkt des Stoffübergangskoeffizienten β mit der spezifischen Phasengrenzfläche O_S [m²/kg] definiert.

$$\beta_m = O_S \cdot \beta \left[\frac{m^3}{h \cdot kg}\right] \qquad (3.4\text{-}11)$$

Unter den konstanten Strömungsbedingungen ist dieser der Phasengrenzfläche direkt proportional, so daß über den Verlauf des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten während der Elution die Abnahme der Phasengrenzfläche verfolgt werden kann. Aus Gl. 3.4-10 und Gl. 3.3-6 folgt durch Gleichsetzen und Umformen Gl. 3.4-12:

$$\Delta c = \frac{r_m}{Q_R} = \frac{m_{\mathrm{Pr}}\beta_m}{Q_R}(c_S - c) \qquad (3.4\text{-}12)$$

Bei bekannter Sättigungskonzentration wird der massebezogene Stoffübergangskoeffizient nach Gl. 3.4-13 aus den Versuchsdaten berechnet.

$$\beta_m = \frac{Q_R}{m_{\mathrm{Pr}}}\frac{\Delta c}{(c_S - c)} \qquad (3.4\text{-}13)$$

Die Sättigungskonzentration bzw. deren elektrische Leitfähigkeit läßt sich im Kreislaufbetrieb nach der Füllung der Anlage bestimmen. Dazu wird der Quell/Senkenterm Δc in Abhängigkeit von der Konzentration c dargestellt (Abb. 3.4-6).

Abb. 3.4-6 Verlauf der Konzentrationsdifferenz Δc in Abhängigkeit von der Konzentration c bei einer Gleichgewichtseinstellung im Kreislauf

Nach Gl. 3.4-12 verläuft Δc während der Gleichgewichtseinstellung entlang der in Abb. 3.4-6 eingezeichneten Geraden, die die Konzentrationsachse an der Sättigungskonzentration c_S schneidet. Tatsächlich nähert sich Δc meist asymptotisch der Konzentrationsachse. Bei der Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Konzentrationsäquivalent ist jedoch zu beachten, daß

- aus den pH- und Redox-Meßsystemen ständig Kalium- und Chloridionen in das System diffundieren und
- parallel ablaufende Verwitterungsprozesse ständig Ionen freisetzen können, sowie
- im Sättigungsbereich der postulierte transportkontrollierte Lösungstyp nicht mehr dominieren muß.

Die Sättigungskonzentration wird aus dem Schnittpunkt mit der Konzentrationsachse, wie in Abb. 3.4-6 gezeigt, grafisch ermittelt. Aus dem Anstieg der Geraden läßt sich β_m am Versuchsbeginn nach Gl. 3.4-13 abschätzen.

3.4.2.2 Lösungskinetik der kontinuierlichen Elution

Der Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit während der Elution der Kippensande wird zunächst an den Versuchen SN001 bis SN004 veranschaulicht (s. Anlage 3.5). In allen vier Versuchen wurde ein Kippensand (SN001..4) aus einer Profilgrube der Kippe Schlabendorf/Nord mit überwiegend wasserlöslichem Calcium und

Sulfat eingesetzt. Beim Versuch SN001 (Abb. 3.4-7) mußte der kontinuierliche Elutionsprozeß wegen des hohen Stoffaustrages (α = 10 %, später 5 %) mehrfach durch Kreislaufphasen unterbrochen werden.

Abb. 3.4-7 Verlauf des pH und der elektrischen Leitfähigkeit während des Versuches SN001 mit sich abwechselnden Kreislauf- und Teildurchlaufphasen

Die Versuche SN002 bis SN004 wurden mit unterschiedlichen Durchlaufverhältnissen α parallel durchgeführt.

- SN002: α = 3%, 6%, 3%
- SN003: α = 8%
- SN004: α = 15%, 0%, 6%

Die erste Gleichgewichtseinstellung beim Versuchsbeginn erfolgte so schnell, daß diese meßtechnisch nicht erfaßt werden konnte.

Abb. 3.4-8 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Versuche SN002, SN003 und SN004

Die Gipssättigung stellte sich bei einer elektrischen Leitfähigkeit um 1800 bis 2200 µS/cm ein. Da am Versuchsbeginn noch weitere leichtlösliche Stoffe vorlagen, stieg die Leitfähigkeit zunächst über diesen Wert hinaus. Die Lösungskinetik wurde nach Pkt.3.4.2 ermittelt. Die Abnahme des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten

(nach Gl. 3.4-13) in Abhängigkeit von dem auf die Probemasse bezogenen Leitfähigkeitsaustrag (s.Pkt.3.1.3) zeigt Abb. 3.4-9.

Abb. 3.4-9 Darstellung des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten β_m gegen den kumulierten Leitfähigkeitsaustrag (SCHÖPKE 1997)

Die Kurven liegen in doppeltlogarithmischer Darstellung recht dicht nebeneinander. Beim Versuch SN001 waren die Teilaustauschraten von zunächst α = 10 % zu hoch gewählt. Der Stoffaustrag mit den Durchlaufstrom war wesentlich höher als die Nachlieferung durch die Löseprozesse. Dadurch sank die Konzentration im System zu schnell ab, und es bestand die Notwendigkeit des Einschaltens von Kreislaufphasen (α€= 0 %). Die kinetischen Konstanten während Kreislaufeinstellung werden auf Abb. 3.4-10 entsprechend Pkt.3.4.2.1 zwischen den Teildurchlaufphasen grafisch ermittelt.

Abb. 3.4-10 Darstellung der Leitfähigkeitsänderung in der Probe SN001 ($\Delta Ltf = \Delta c$) gegen die elektrische Leitfähigkeit der Lösung für die Kreislaufphasen (**A**,...,**H**)

Die Auswertung ist praktisch nur grafisch möglich, da die zahlreichen *Ausreißer* die Anwendung der Regressionsrechnung erschweren. Tab. 3.4-2 zeigt die ermittelten kinetischen Daten.
Die nicht meßbaren, hohen massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten am Anfang erhielten die Bezeichnung "∞". Die Bezeichnungen der in der anschließenden Teilaustauschphase gesammelten Proben stehen in der letzten Spalte.

Tab. 3.4-2 Massebezogene Stoffübergangskoeffizienten β_m aus den Kreislaufphasen des Versuches SN001.

Bez.	Versuchszeit	Austrag	c_S (10°C)	β_m	Proben danach
	h	µS·l/(cm·kg)	µS/cm	l/(kg·h)	
A	1	<400	1 940	∞	D1
B	70	820	1 760	∞	D2
C	92	2 300	1 710	∞	D4, D5
D	200	8 300	1 590	0,066	D6
E	225	9 800	1 460	0,030	D7
F	343	10 800	1 300	0,013	D7, D8
G	407	11 500	1 360	0,007	D8a
H	538	12 300	1 300	0,003	

Abb. 3.4-11 zeigt die mit A bis H bezeichneten massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten vor dem Hintergrund der während der kontinuierlichen Elution bestimmten Koeffizienten. Der Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten aus den Teilaustauschphasen wurde eine einheitliche Sättigungsleitfähigkeit zugrundegelegt.

Abb. 3.4-11 Verlauf des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag im Vergleich mit den aus den Kreislaufphasen berechneten β_m (mit den Buchstaben aus Tab. 3.4-2 bezeichnet)

Die massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten der Kreislaufphasen liegen im Bereich der während der kontinuierlichen Elutionsphasen bestimmten Werte.

Im Ergebnis dieser Versuche wurde das Durchlaufverhältnis auf α€ = 4 % während einer durchgängigen Teildurchlaufphase als Standard festgelegt.

Die Elution mit sehr kleinen Durchlaufverhältnissen um α = 0,4 % der Versuche SN052 und SN063 wird mit den Parallelversuchen SN052 und SN061 mit α = 4 % nachfolgend diskutiert. Erst nach der Elution mit α = 4 % wurde der Versuch SN052 mit α = 0,4 % (real 0,4 bis 0,6%) weiterbetrieben (s. Anlage 3.5). Die sich im Kreislauf mit dem bei der Lagerung versauerten Kippensand aus Schlabendorf/N einstellende Sättigungsleitfähigkeit lag um 4350 µS/cm. 3.4-12 zeigt den Verlauf von β_m in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag.

Abb. 3.4-12 Vergleich der Elutionskinetik eines Materials bei α = 4 % und α€€= 0,4 %.

Der Unterschied zwischen den unter gleichen Bedingungen durchgeführten Elutionen ist relativ gering. Durch die Senkung des Teildurchlaufes um den Faktor 10 erniedrigte sich der massebezogene Stoffübergangskoeffizient etwa um den Faktor 4..5. Die Ursachen dafür sind noch nicht bekannt.

3.4.2.3 Aussagen der Elutionskinetik

Die während der kontinuierlichen Elutionsversuche ermittelten Beziehungen zwischen dem massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten und dem Leitfähigkeitsaustrag verlaufen alle ähnlich den Abb. 3.4-9, 3.4-11 und Abb. 3.4-12.

Abb. 3.4-13 Berechnete massebezogene Stoffübergangskoeffizienten unter Voraussetzung einer Sättigungsleitfähigkeit von 10 mS/cm während der Versuchszeit.

Mit unterschiedlichen Durchlaufverhältnissen α erhält man nicht ausreichend reproduzierbare Elutionskurven (β_m (Stoffaustrag)). Rückschlüsse auf die Größe der im Kippensand vorhandenen Phasengrenzfläche wasserlöslicher Stoffe sind auf Basis der vorliegenden Ergebnisse gegenwärtig noch nicht möglich. Umgekehrt können Stoffübergangskoeffizienten unter verschiedenen hydraulischen Bedingungen an Modellsanden mit definierten

Phasengrenzflächen bestimmt und auf Prozesse in Grundwasserleitern übertragen werden (PREUß 1998). Die Lösung wasserlöslicher Stoffe kann, vor allem am Ende des Elutionsprozesses durch Verwitterungs- und andere Nebenreaktionen überlagert werden. Die Messung der Elutionskinetik bietet die Möglichkeit, das Ende des Stoffeintrages durch transportkontrollierte Lösungsprozesse anzuzeigen.
In der Probe BAE001, deren Leitfähigkeitskinetik in Abb. 3.4-13 in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt ist, lagen eine Eisensulfat- und eine Calciumsulfatkomponente als wasserlösliche Festphasen vor.
Bei der Lösung der in der Probe verteilten wasserlöslichen Partikel nimmt deren Masse etwa in der Potenz 3/2 zu ihrer Oberfläche ab. Wenn der massenbezogene Stoffübergangskoeffizient β_m auf das 10^{-2} fache abgenommen hat, befindet sich dementsprechend nur noch etwa 0,1 % der ursprünglich vorhandenen Partikelmasse in der Probe.

Abb. 3.4-14 Massebezogener Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag (Versuch BAE001)

Der Elutionsvorgang ist damit weitgehend abgeschlossen. Diese Stoffaustragskinetik, nach dem Leitfähigkeitsaustrag dargestellt, zeigt Abb. 3.4-14. Sobald die wasserlöslichen Festphasen aufgebraucht sind und der Stoffübergang in die Lösungsphase von Verwitterungsprozessen dominiert wird, zeichnet sich eine sprunghafte Abnahme des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten ab. Dieser Sprung verdeutlicht sich besonders bei der Darstellung von β_m in Abhängigkeit vom Stoffaustrag und eignet sich zur Festlegung des Abbruchskriteriums für die kontinuierliche Elution:

- Der massebezogene Stoffübergangskoeffizient β_m sinkt um mehr als zwei Größenordnungen
- Der massebezogene Stoffübergangskoeffizient β_m nimmt sprunghaft mit dem Leitfähigkeitsaustrag entsprechend Abb. 3.4-14 ab.

Allgemein treffen diese Kriterien beim Absinken der elektrischen Leitfähigkeit unter 100 µS/cm zu.

3.4.3 Beschaffenheit der Eluate

3.4.3.1 Veränderungen der Eluatbeschaffenheit im Verlauf der kontinuierlichen Elution

Die einzelnen wasserlöslichen Minerale zeigen im Wasser eine unterschiedliche Löslichkeit. Da die gutlöslichen Stoffe bevorzugt eluiert werden, verändert sich die Eluatbeschaffenheit während des Elutionsvorganges. Je nach eingesetztem Kippensand wurden sehr unterschiedliche Konzentrationsverläufe in den einzelnen Eluatproben bestimmt. Die Veränderungen der Eluatbeschaffenheit demonstrieren die Stöchiometriequotienten der Eluatproben, die bei Versuchen mit Materialien der *Bärenbrücker Höhe* entstanden (BAE001- BAE003 s.Anlagen 1.1 und 2.3 und 3.5).
Den Versuchsablauf von BAE001 diskutierte bereits Pkt. 3.4.2.3. Die eingesetzten Materialien enthielten hohe Gehalte von Eisen(III)- und Aluminiumsulfaten, die am Anfang bevorzugt in Lösung gingen.
Die Sättigungskonzentration des Calciums bezüglich Gips wurde durch die hohe Sulfatkonzentration am Anfang gesenkt. Nach dem Austrag von Eisen und Sulfat stieg der Anteil des sich lösenden Gipses, was an der Annähe-

rung des Stöchiometriequotienten Ca/SO4 an 1,0 zu erkennen ist, während dementsprechend der Stöchiometriequotient des Eisens sank (Abb. 3.4-16).

Abb. 3.4-15 Stöchiometriequotient Ca/SO_4 im Eluat saurer Kippensande der Bärenbrücker Höhe in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z*

Der kinetisch bestimmte Endpunkt der Elution ist durch senkrechte Striche in den Abb.3.4-15 bis Abb.3.4-17 markiert. Die anschließend erhaltenen Proben werden den Verwitterungsprozessen zugeordnet.

Abb. 3.4-16 Stöchiometriequotient Fe/SO_4 im Eluat saurer Kippensande der Bärenbrücker Höhe in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z*

Nachdem die wasserlöslichen Stoffe ausgetragen waren bei entsprechend hohen *z*, bestimmten Verwitterungsvorgänge die Konzentration der Kreislauflösung.

Die sich während der Elution verändernden Gleichgewichtsverhältnisse zeigen sich auch im spezifischen Säureaustrag, den Abb. 3.4-17 als Pufferungsquotient *PQ* darstellt. Während die Sulfatkonzentration durch Löslichkeitsgleichgewichte limitiert ist, kann potentielle Säure ungehindert eluiert werden. Dadurch wird $PQ > 2{,}0$ vorübergehend möglich.

Am Ende des Versuches BAE003 könnten Pyritreste in der Probe verwittert sein, da *PQ* während der Verwitterungsphase noch einmal auf Werte um $PQ = 2{,}0$ anstieg.

Abb. 3.4-17 Pufferungsquotienten im Eluat saurer Kippensande der Bärenbrücker Höhe in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z*

Die in Anlage 5.1 zusammengestellten Gehalte an wasserlöslichen Stoffen der untersuchten Kippensande wurden jeweils nur aus den der Elution zugeordneten Proben berechnet.

3.4.3.2 Sofortlösliche Stoffe

Beim Füllen des Systems lösten sich sofort Stoffe in hoher Konzentration und verursachten bei einigen Materialien einen Leitfähigkeitspeak während der ersten Umlaufzeit (Abb. 3.3-5). Durch Beprobung des Erstfiltrates bei der Befüllung des Versuchssystems sollten mögliche chemische Unterschiede zum Hauptteil der wasserlöslichen Stoffe erkannt werden.
Anlage 3.6 enthält die Leitfähigkeit und den pH-Wert am Probengefäßablauf für die durchgeführten Erstfiltratbeprobungen. Zum Vergleich wurden die nach der Gleichgewichtseinstellung im Teilaustausch entnommenen Proben herangezogen. Je nach Elutionsverlauf waren diese Proben mehr oder weniger stark verdünnt. Ein absoluter Vergleich der Konzentrationen ist deshalb nicht möglich. Die Unterschiede lassen sich durch die Differenz der Stöchiometriequotienten zwischen der Probe der kontinuierlichen Elution und der Erstfiltratprobe erkennen (s. Tab. 3.4-3).

Tab. 3.4-3 Differenzen der Stöchiometriequotienten

Material / Versuch	Δ Stöchiometriequotienten [1]				Bemerkungen
	Ca/SO_4	Fe/SO_4	Al/SO_4	PQ	
SN041	0,03	-0,00	-0,04	-0,81	stark saure Materialien mit geringerem Gipsanteil im Erstfiltrat
SN042	0,09	-0,00	-0,01	-0,45	
SN043	-0,01	0,00	-0,01	-0,37	
NCZ1	-0,01	-0,00	-0,03	-0,42	
BAE002	0,09	-0,01	-0,02	-0,32	
BAE003	0,04	0,01	0,09	0,16	
DOM002	-0,07	-0,00	-0,07	-0,19	schwach saure Materialien mit widersprüchlichen Löseverhalten
DOM003	-0,19	-0,01	-0,05	-0,24	
MEU002	-0,03	-0,00	-0,04	0,26	
MEU003	0,37	-0,03	-0,06	-0,24	
MEU011	0,09	0,00	-0,02	0,19	
SN032	-0,24	-0,01	-0,02	-0,17	
SN033	0,04	-0,02	-0,04	-0,17	
SN034	-0,16	0,00	0,00	0,27	langsame Lösung und beginnende Versauerung

Zwischen sofortlöslichen Stoffen im Erstfiltrat und nach Gleichgewichtseinstellung im Kreislauf im Teilaustausch entnommenen, sich langsamer lösenden Stoffen kann kein systematisch-stofflicher Unterschied festgestellt werden. **Die Beprobung des Erstfiltrates von Kippensandproben ist deshalb nicht notwendig.**

3.4.3.3 Sättigungsgleichgewichte im Verlaufe der Elution

Inwiefern Sättigungsgleichgewichte die Lösungskonzentration während der Elution bestimmen, zeigen geochemische Berechnungen (PHREEQC). Besonders aufschlußreich sind wieder die Versuche mit den sauren Kippensanden der Bärenbrücker Höhe.

Abb. 3.4-18 Sättigungsindex des Gipses in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis z während der kontinuierlichen Elution im Vergleich zu den 4-Stufen-Batch-Versuchen.

In Abb. 3.4-18 sind die Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche zum Vergleich mit eingezeichnet. Bei niedrigen *z*, während des Austrages von gelöstem Eisen und Sulfat, lag annähernd Gipssättigung vor. Die hohe Sulfatkonzentration behinderte die Gipslösung durch Erniedrigung der Sättigungskonzentration des Calciums. Im Gegensatz zum Batch-Versuch wurde bei der kontinuierlichen Elution Material aus dem System entfernt. Das erklärt die rasche Abnahme des Sättigungsindexes, nachdem der Gipsvorrat erschöpft war.

Brauchbare Sättigungsangaben für Eisensulfate ergaben die Berechnungen nicht. Jurbanit (Aluminiumhydroxysulfat) stand am Beginn der Elution oft im Phasengleichgewicht mit der ausgetauschten Lösung.

3.4.3.4 Vergleich der unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnenen Kippensandeluate

Nachfolgend werden die Eluatbeschaffenheiten der bereits in Pkt. 3.4.2.2 bezüglich der Lösungskinetik (Abb. 3.4-12) diskutierten Versuche zusammen mit deren 4-Stufen-Batch-Versuchen und dem Ablauf einer Sikkersäule, die mit dem gleichen versauerten Kippensand durchgeführt wurden, diskutiert.
Die Elutionen erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen:

10 °C :	SN051, SN052, SN061, SN063
20 °C :	SN055, SN062, SN064
20 °C :	4-Stufen-Batch-Versuch
27 °C :	Säulensickerversuch

Die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Phasenverhältnis zeigt Abb. 3.4-19. Das Phasenverhältnis *z* bestimmte die Eluatleitfähigkeit dominant und überdeckte den Einfluß der Versuchstemperatur. Die am Versuchsbeginn entnommenen Proben der Fluidzirkulationsversuche und des Säulenversuches liegen dicht an der Gleichgewichtsgeraden des 4-Stufen-Batch-Versuches. Mit zunehmendem Stoffaustrag aus der Fluidzirkulations- und der Säulenanlage wurde der Gleichgewichtsbereich der Batch-Versuche verlassen.

Abb. 3.4-19 Beziehung zwischen der Leitfähigkeit der Eluate und dem Phasenverhältnis *z* bei unterschiedlichen Temperaturen

Auch für den pH-Wert und die Sulfatkonzentration läßt sich der 4-Stufen-Batch-Versuch übertragen (Abb. 3.4-20 und 3.4-21).

Abb. 3.4-20 Beziehung zwischen dem pH-Wert der Eluate und dem Phasenverhältnis *z* bei unterschiedlichen Temperaturen

Abb. 3.4-21 Beziehung zwischen der Sulfatkonzentration in den Eluaten und dem Phasenverhältnis *z* bei unterschiedlichen Temperaturen

Ähnliche Ergebnisse zeigten auch andere Versuche, z. B. mit überwiegend gipshaltigen Materialien.

Die Stöchiometriequotienten des ausgetragenen Stoffgemisches verändern sich während der Elution und sind dabei auch von den jeweiligen Randbedingungen abhängig. Der Übergang zwischen Elution und Verwitterung ist in der Darstellung der Stöchiometrirquotienten nicht deutlich zu erkennen. Die Veränderungen der Stöchiometriequotienten Ca/SO4 und Al/SO4 während der Versuche zeigt Abb. 3.4-22.

Abb. 3.4-22 Veränderung der Stöchiometriequotienten Ca/SO_4 und Al/SO_4 während der kontinuierlichen Elution

Die sich in den Fluidzirkulationsversuchen einstellenden Kippensand-Wasser-Gleichgewichte beschreibt das in Pkt. 3.4.1 entwickelte empirische Gleichgewichtsmodell. Bei der Bestimmung der Lösungskinetik wird im Gegensatz zu diesem empirischen Gleichgewichtsmodell eine vom Stoffaustrag unabhängige, konstante Sättigungskonzentration vorausgesetzt. Die angewandte **Methode zur Bestimmung der Lösungskinetik** ist in diesem Zusammenhang nur als eine **erste Näherung** zu verstehen.

3.4.4 Methodenvergleiche zur Bestimmung des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe

3.4.4.1 Anwendung der kontinuierlichen Elution

Der am Kippenfeststoff gebundene Gehalt wasserlöslicher Stoffe berechnet sich aus dem gesamten der Elution zugeordneten Stoffaustrag und wird auf die eingesetzte Probentrockenmasse bezogen. Abb. 3.4-23 und Abb. 3.4-24 zeigen den Leitfähigkeitsaustrag bzw. den Sulfataustrag der in Pkt. 3.4.3.3 bezüglich der Eluatkonzentrationen diskutierten Versuche in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis.

Abb. 3.4-23 Leitfähigkeitsausträge während der kontinuierlichen Elution versauerten Kippensandes

Der Versuch SN055_E wurde zur Untersuchung von Verwitterungsvorgängen weitergeführt. Während dieser Phase stieg nur die ausgetragene Leitfähigkeit, während kaum noch Sulfat in Lösung ging.

Abb. 3.4-24 Sulfatausträge während der kontinuierlicher Elution versauerter Kippensande

Die kumulierten Stoffausträge näherten sich zum Versuchsende einem Maximum, dem Gehalt des jeweiligen wasserlöslichen Stoffes. Die unterschiedlichen Versuchstemperaturen hatten keinen erkennbaren Einfluß auf die Eluatkonzentrationen. Die Ergebnisse dieser Vergleichsuntersuchungen sind in Tab. 3.4-5 zusammengefaßt.

Tab. 3.4-5 Bestimmung des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe eines Kippensandes durch vier kontinuierliche Elutionen

Material		SN051	SN052	SN055	SN059	Mittel wert	Standar-dabw.	rel. Standar-dabw.
		SGM1, 9,5 m+11,5 m,versauert						
Stoffausträge		10°C		20°C				
Leitf.	µS*l/(cm*kg)	5 171	4 954	7 266	3 826	5 304	1 111	0,21
$K_{S\,4,3}$	mmol/kg	-16,21	-13,84	-18,35	-13,04	-15,36	1,87	0,12
$Fe^{2/3}$	mmol/kg	0,74	0,98	1,19	0,64	0,88	0,19	0,22
Mn	mmol/kg	0,042	0,002	0,034	0,024	0,030	0,010	0,530
Al	mmol/kg	5,26	5,74	7,31	6,98	6,32	0,76	0,12
Ca	mmol/kg	10,25	10,14	11,55	9,65	10,40	0,63	0,06
Mg	mmol/kg	0,15	0,11	0,22	0,05	0,14	0,05	0,40
Na	mmol/kg	0,16	0,05	0,33	0,10	0,16	0,10	0,60
SO_4	mmol/kg	29,70	27,40	33,20	25,04	28,84	2,71	0,09
(K)	mmol/kg	(1,64)	(1,11)	(3,98)	(6,44)	(3,29)	(1,89)	(0,57)
(Cl)	mmol/kg	(2,17)	(1,49)	(4,65)	(7,69)	(4,00)	(2,18)	(0,54)

Die Streuungen der Gehalte wasserlöslicher Stoffe liegen bei den Hauptkomponenten (*Ltf*, $K_{S4,3}$, *Al*, *Ca*, SO_4) zwischen 6 und 25 %, bei Spurenelementen allerdings wesentlich höher. Kalium und Chlorid sind wahrscheinlich durch die Einträge der pH- und Redoxmeßsysteme gestört. Die Ionenbilanzen sind nicht ausgeglichen (s. Pkt.3.1.2).
Aus den in Tab. 3.4-5 zusammengestellten Ergebnissen lassen sich das Neutralisationspotential *NP*, der Pufferungsquotient *PQ* und die Stöchiometriequotienten bezüglich Sulfat berechnen. Diese sind in Tab. 3.4-6 zusammengestellt.
Die Versauerungsparameter *NP* und *PQ* ließen sich mit weniger als 10 % Standardabweichung reproduzierbar ermitteln. Bei den Stöchiometriequotienten hängt deren Reproduzierbarkeit von ihrer jeweiligen Größe ab. Die Standardabweichungen für die Hauptkomponenten Calcium, Eisen und Aluminium lagen unter 20 %.

Tab. 3.4-6 Abgeleitete Parameter kontinuierlicher Elutionen (s. Tab. 3.4-5)

Material		SN051	SN052	SN055	SN059	Mittel wert	Standard abw.	rel. Standard abw.
		SGM1, 9,5m+11,5m,versauert						
Parameter		10°C		20°C				
NP	mmol/kg	-32,11	-31,06	-40,34	-34,03	**-34,38**	**3,22**	0,09
PQ	1	1,08	1,13	1,21	1,36	**1,20**	**0,09**	0,08
Stöchiometriequotienten								
Fe/SO_4	1	0,030		0,040	0,030	**0,030**	**0,005**	0,150
Al/SO_4	1	0,177		0,220	0,279	**0,230**	**0,040**	0,160
Ca/SO_4	1	0,340	0,370	0,350	0,390	**0,360**	**0,010**	0,040
Mg/SO_4	1	0,005	0,004	0,007	0,002	0,005	0,002	0,320
Na/SO_4	1	0,005	0,002	0,010	0,004	0,010	0,000	0,520

3.4.4.2 Anwendungsprüfung der DIN 38 414-S4 auf Kippensande

Nach Pkt. 3.4.1 ist die Bestimmung des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe in Kippensanden nach DIN 38 414-S4 mit einem konstanten Phasenverhältnis $z = 10$ problematisch. An Hand der 4-Stufen-Batch-Versuche wurde geprüft, ob die Wahl geigneter Phasenverhältnisse z zu brauchbaren Ergebnissen führt.
Dazu wurde der Gehalt wasserlöslichen Sulfates in den Kippensanden in Tab. 3.4-7, die sich für vorgegebene z aus den 4-Stufen-Batch-Versuchen berechnen lassen, mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Elution dieses Material verglichen. (s. Anlage 3.4)

Tab. 3.4-7 Vergleich des berechneten Gehaltes wasserlöslichen Sulfates der 4-Stufen-Batch-Versuche mit denen durch kontinuierliche Elution bestimmten

Probe	Tiefe	REV	Berechneter Gehalt wasserlöslichen Sulfates [mmol/kg] w_{SO4} in Abhängigkeit vom Verhältnis z							REV/ DIN[1)]
	m	mmol/kg								
		z =	*0,3*	*1*	*5*	*10*	*50*	*100*	*500*	
BAE001	0,5	185,0	67,0	88,4	128,3	**150,5**	**218,3**	256,2	371,6	1,23
BAE002	0,9	143,0	34,9	54,0	96,9	**124,7**	**223,6**	287,6	515,8	1,15
BAE003	0,6	265,6	193,5	201,1	211,8	216,5	228,0	233,2	**245,5**	1,23
DOM001	0,5	8,1	2,4	3,4	5,4	**6,6**	**10,5**	12,8	20,4	1,23
MEU001	0,5	18,5	6,2	7,4	9,5	10,5	13,3	14,8	**18,8**	1,76
MEU002	0,9	3,3	1,8	**2,6**	**4,3**	5,3	8,7	10,8	17,7	0,62
MEU003	0,6	79,0	37,1	44,2	55,9	61,8	**78,0**	86,2	108,9	1,28
SN001-4	1,2	78,0	13,4	23,7	50,8	**70,5**	151,3	210,2	450,9	1,11
SN011/12	19,1	3,8	3,1	**3,5**	**4,1**	4,4	5,1	5,5	6,5	0,86
SN013/14	3,1	0,4	0,1	0,2	**0,5**	0,7	1,4	2,0	4,3	0,57
SN015/16	11,1	6,6	9,1	**9,9**	**11,2**	11,8	13,3	14,0	15,8	0,56
SN017/18	38,1	0,1	**0,5**	0,9	2,0	2,9	6,7	9,6	22,1	0,03
SN041	12,1	44,7	**43,8**	47,5	53,0	55,6	62,0	65,0	72,5	0,80
SN043	26,1	57,0	13,1	21,3	40,8	**54,0**	103,7	137,3	263,5	**1,06**
SN045	38,1	13,4	13,6	**13,4**	13,2	13,1	12,9	12,8	12,6	**1,02**

[1)] Verhältnis der Gehalte wasserlöslicher Stoffe die durch kontinuierliche Elution ermittelt wurden mit denen, die im Batch-Ansatz z=10 bestimmt wurden.

Die Werte der Batch-Versuche, die am besten mit der kontinuierlichen Elution übereinstimmen, sind fett hervorgehoben. Es zeigt sich, daß kein bevorzugtes Phasenverhältnis z angegeben werden kann, bei dem der Wert aus

den Batch-Versuchen mit dem REV-Test übereinstimmt. Die Methode nach **DIN 38 414-S4** ist deshalb **für Kippensande nicht geeignet**.

3.4.4.3 Kontinuierliche Elution und 4-Stufen-Batchversuch

Die statistische Auswertung aller vergleichbaren Daten kontinuierlicher Elutionen und der mit den gleichen Materialien durchgeführten 4-Stufen-Batch-Versuches (Anlagen 3.4 und 5.1) ergaben einfache Zusammenhänge zwischen dem Logarithmus des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe und den Parameter *A.* Abb. 3.4-25 zeigt diesen Zusammenhang für wasserlösliches Sulfat.

Abb. 3.4-25 Zusammenhang zwischen dem mittels kontinuierlicher Elution bestimmten Gehalt wasserlöslichen Sulfates (w_{SO4}) und dem Parameter A_{SO4} aus den zugehörigen 4-Stufen-Batch-Versuchen

Der annähernd lineare Zusammenhang läßt sich statistisch mittels der Regressionsfunktion Gl. 3.4-14 erfassen.

$$\lg Y = const_0 + const_A \cdot \lg A_Y \qquad (3.4\text{-}14)$$

Die Regressionsparameter nach Gl. 3.4-14 wurden für folgende Inhaltsstoffe

$$Y = w_{Ltf}, w_{NP}, w_{Ca}, w_{Al}, w_{SO4}$$

berechnet und in Tab. 3.4-8 zusammengestellt:

Tab. 3.4-8 Regressionsparameter der Gl. 3.4-14

***Y*=**	**Ltf**	**NP**	**Ca**	**Al**	**SO4**
const₀	-0,445	-0,140	-1,800	-1,060	-2,055
Standardfehler	0,501	0,597	0,347	0,470	0,436
R^2	0,595	0,435	0,851	0,645	0,787
Anzahl der Datensätze	42	24	36	18	34
const_A	1,151	0,803	1,114	0,786	1,032
Standardfehler von *const_A*	0,150	0,195	0,080	0,146	0,095

Bei der großen Streuung der Einzelwerte sollte sich die Anwendung von Gl. 3.4-14 nur auf die Schätzung repräsentativer Eigenschaften von Grundwasserleitern auf der Basis möglichst umfangreicher Stichprobenuntersuchungen beschränken.

3.4.4.4 Gesamtschwefel der Proben und der Gehalt wasserlöslichen Sulfates

In Tab. 3.4-9 sind die Daten der Gesamtschwefelbestimmung und die Gehalte wasserlöslichen Sulfatschwefels mit Daten des Orientierungsbatchversuches (nach Probenahme) und denen des während der kontinuierlichen Elution durchgeführten 4-Stufen-Batch-Versuches zusammengestellt (s. Anlagen 3.4 und 5.1). Eine Zunahme der Leitfähigkeit bzw. Absenkung des pH-Wertes zwischen beiden Batch-Versuchen (z = 10) weist auf eine in Ver-

änderung der Probe durch Oxidation. Dadurch wurde aus diesen Proben mehr Sulfatschwefel eluiert als ursprünglich in der Probe vorlag.

Tab. 3.4-9 Vergleich der Gehalte von Gesamt- und wasserlöslichem(SO_4)- Schwefel

Probe	Tiefe	Orientierungs-Test		z = 10 während kont.Elut.		REV Austrag Ltf	Schwefelbilanz		
		pH	Ltf	pH	Ltf		S_{ges}	SO_4	Differenz
	m	1	µS/cm	1	µS/cm	µS*l/(cm*kg)	mmol/kg		
SGM1	0,50			3,56	1 313	13 700		78,00	
	3,10	4,19	34	4,19	34	140	6,30	0,40	5,90
	10,50	3,71	444	3,60	324	1 450	21,90	6,60	15,30
	19,10	5,27	102	5,27	102	810	14,00	3,75	10,25
	38,50	6,29	32	6,20	31	73	15,60	0,10	15,50
SGM2	4,1	3,95	66	3,60	84	2 411	6,30	1,60	4,65
	6,1	3,56	315	3,43	322	4 345	15,60	17,70	-2,08
	10,1	3,85	179	3,21	912	1 575	15,60	7,50	8,13
	12,1	4,18	116	2,66	1 490	7 240	78,10	44,70	33,43
	14,1	4,72	101	2,58	1 607	9 523	62,50	88,00	-25,50
	26,1	5,46	27	2,77	1 150	5 915	40,60	57,00	-16,38
	30,1	5,69	14	3,09	457	3 893	18,80	14,90	3,85
	38,1	5,48	23	2,94	542	3 726	12,50	13,43	-0,93
	46,1	5,85	70	4,37	219	6	62,50	0,02	62,48
SGM2 NaOH	16,1	4,95	42	2,55	1 347		109,40	76,71	32,69
	24,1	5,38	26	2,61	1 068		28,10	26,61	1,49
	34,1	5,68	21	2,71	814		28,10	17,08	11,02
	44,1	5,84	67	4,37	219		62,50	6,54	55,96

Für die Bestimmung des Gesamtschwefels wurde, der Vorschrift entsprechend, nur jeweils 1 g der homogenisierten Probe eingesetzt. Dadurch ist mit einem hohen Stichprobenfehler zu rechnen. Das kann die widersprüchlichen Ergebnisse der Proben SGM 2, 14,1 m und 26,1 m u.G. verursacht haben (s. Abb. 3.4-26).

Abb. 3.4-26 Gehalte wasserlöslichen Sulfates und Gesamtschwefel in Kippensanden der Multilevelpegelbohrungen in Schlabendorf

Unter Berücksichtigung der nach der Probenahme durchgeführten Orientierungsbatchversuche liegt der Schwefel am gesättigten Grundwasserleitermaterial hauptsächlich nicht in wasserlöslicher Form, sondern überwiegend als Sulfid oder Disulfid gebunden vor.

3.4.4.5 Königswasserextrakt und wasserlösliche Kationen

Die Bestimmung der königswasserlöslichen Stoffe erfolgte aus je 3 g der ausgewählten Kippensandproben der Multilevelpegelbohrungen in Schlabendorf/N nach DIN 38414 Teil 7. Die Aufschlußlösungen der Proben des Multilevelpegels SGM 1 mußten aus technischen Gründen bis zur Messung im ZAL etwa 10 Monate eingefroren werden. Aus dem selben Feststoffprobenumfang bestimmte das Landesumweltamt Brandenburg/Meßstelle Neuendorf ebenfalls die königswasserlöslichen Stoffe. Dadurch liegen für den Multilevelpegel SGM 1 Doppelbestimmungen vor.
Die Gehalte königswasserlöslichen Calciums sind in Abb. 3.4-27 den durch kontinuierliche Elution ermittelten Gehalte wasserlöslichen Calciums (w_{SO4}) gegenübergestellt. Für einen Teil der in den Fluidzirkulationsversuchen eingesetzten Materialien lagen nur von deren benachbarten Proben die königswasserlöslichen Stoffe vor, die dann als Mittelwerte den zwischenliegenden Proben zugeordnet wurden.

Abb. 3.4-27 Gegenüberstellung der königswasser- und wasserlöslichen Calciumgehalte

Die wenigen widersprüchlichen Ergebnisse, bei denen mehr Calcium mit deionisiertem Wasser eluiert wurde als im Königswasserextrakt Gesamtcalcium vorlag, lassen sich noch durch Meß- und Stichprobenfehler erklären. Analoge Darstellungen erhält man für Aluminium und Kalium. Eisen lag überwiegend königswasserlöslich vor. Unter Beachtung der Bedingungen, unter denen die Feststoffproben entnommen, gelagert und untersucht worden sind, liefert die kontinuierliche Elution durchaus plausible Ergebnisse für den Gehalt wasserlöslicher Stoffe.

3.4.4.6 Einfluß des Probenzustandes (gestört oder ungestört eingefüllt) auf die Ergebnisse der kontinuierlichen Elution

Gefügestörungen in Proben aus Grundwasserleitern wirken sich auf ihre hydraulischen Eigenschaften aus. Inwiefern derartige, meist probenahmebedingte Störungen auch den Gehalt wasserlöslicher Stoffe beeinflussen können, wurde durch drei Parallelversuche mit je einer ungestört und einer gestört entnommenen Feststoffprobe untersucht. Dabei wurde jeweils ein Probengefäß durch Ausstechen aus dem Bohrkern (*ug*) gefüllt. Das zweite Probengefäß erhielt das umliegende Material als gestörte Probe (*g*).
Während der Elution in der Fluidzirkulationsanlage ließen sich keine Unterschiede erkennen (s. Anlage 3.5 Blatt 1). Die Gehalte wasserlöslicher Stoffe enthält Tab. 3.4-10.

Ein systematischer Zusammenhang zwischen Zellenbefüllung und den bestimmten Gehalten wasserlöslicher Stoffe besteht nicht. Das bestätigen auch die in Tab. 3.4-11 zusammengestellten Stöchiometriequotienten.

Tab. 3.4-10 Vergleich der Gehalte wasserlöslicher Stoffe bei ungestörter (ug) und gestörter (g) Befüllung der Probengefäße

Probe		**SN011**	**SN012**	**SN013**	**SN014**	**SN017**	**SN018**
		ug	**g**	**ug**	**g**	**ug**	**g**
Parameter		19m		3m		38m	
z	1	1,47	1,99	0,74	0,95	1,09	1,10
w_{Ltf}	µS·l/(cm·kg)	774	861	138		70	75
w_{NP}	mmol/kg	0,24	0,03	-0,26	-0,04	-0,20	0,19
w_{Fe}	mmol/kg	0,08	0,02	0,00	0,00	0,13	0,08
w_{Mn}	mmol/kg	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
w_{Al}	mmol/kg	0,01	0,01	0,02	0,01	0,07	0,04
w_{Ca}	mmol/kg	3,51	3,90	0,07	0,15	0,47	0,42
w_{Mg}	mmol/kg	0,42	0,31	0,02	0,01	0,05	0,05
w_{Na}	mmol/kg	0,33	0,22	0,04	0,01	0,10	0,08
w_{SO4}	mmol/kg	3,70	3,80	0,20	0,60	0,10	0,10

Tab. 3.4-11 Vergleich der Stöchiometriequotienten eluierter Stoffe bei ungestörter (ug) und gestörter (g) Befüllung der Probengefäße

Probe		**SN011**	**SN012**	**SN013**	**SN014**	**SN017**	**SN018**
		ug	**g**	**ug**	**g**	**ug**	**g**
Stöchiometriequotient		19m		3m		38m	
Fe/SO4	1	0,02	0,01	0,02	0,01	1,02	0,58
Al/SO4	1	0,00	0,00	0,08	0,01	0,52	0,32
Ca/SO4	1	0,95	1,04	0,31	0,25	3,70	3,24
Mg/SO4	1	0,11	0,08	0,08	0,02	0,43	0,37
Na/SO4	1	0,09	0,06	0,18	0,02	0,81	0,58
PQ	1	-0,07	-0,01	1,09		-1,61	-1,46

Die ungestörte oder gestörte Einfüllung von Kippensandproben in das Probengefäß wirkt sich nicht auf das Ergebnis der kontinuierlichen Elution aus.

3.4.5 Präzisiertes Versuchsprogramm zur Bestimmung wasserlöslicher Stoffe mit der REV-Fluidzirkulationsanlage

Auf der Grundlage der ausführlich diskutierten Versuchsergebnisse wird zur kontinuierlichen Elution wasserlöslicher Stoffe aus Kippensanden nachfolgender Versuchsablauf (s. auch Abb. 3.4-28) empfohlen:

a) Füllung (Tastzeit 1 Minute)
b) Gleichgewichtseinstellung im Kreislauf (Tastzeit 10 Minuten)
c) Beprobung der Gleichgewichtslösung (Tastzeit nur bei Erfordernis 1 Minute)
d) erneute Gleichgewichtseinstellung im Kreislauf (Tastzeit 10 Minuten)
e) kontinuierliche Elution mit 4 % Wasser nach Pkt. 3.3.2.2 (Tastzeit 5 Minuten)
f) Verwitterung (Langzeiteffekte) im Kreislauf, ggf. mit extern durchströmtem Probenbehälter (Tastzeit > 15 Minuten)
g) Beprobung des letzten Kreislaufwassers (Tastzeit nur bei Erfordernis 1 Minute)

Während der kontinuierlichen Elution sind mindestens zwei Mischproben des Eluates zu entnehmen, so daß mindestens vier Analysen über den gesamten Versuch vorliegen.

Abb. 3.4-28 Empfohlenes Standardprogramm für die Elution von Kippensanden

Die Beschaffenheit der Gleichgewichtslösung ist in Abhängigkeit des Phasenverhältnisses zusammen mit den Ergebnissen des 4-Stufen-Batch-Versuches in Beziehung zu setzen.

3.5 Untersuchung des Pufferungsverhaltens durch Wechselwirkung mit Laugen

3.5.1 Titration im Batch-Ansatz

Die Kippenoberflächen wurden vor ihrer Aufforstung mit Kraftwerksasche (nur bis 1990) oder Kalk melioriert. Die in die Böden eingebrachten Basen neutralisieren dabei die sauren Pyritverwitterungsprodukte. Die Wechselwirkungen von Kippensanden mit Basen wurden im Labor über die Messung von Titrationskurven (Pkt. 2.3.1) mit unterschiedlichen Verfahren, auch im Hinblick auf mögliche analytische Anwendungen, untersucht.
Bei den beobachteten Säure-Base-Reaktionen ist zwischen Kurz- und Langzeiteffekten zu unterscheiden. Titrationsmöglichkeiten unter Beachtung differenzierter Zeitmaßstäbe dokumentierten NIXDORF et al. (1996a) als

1. Schnelltitration (Anlage 3.3)
2. Überkopfschütteltitration und
3. Elution mit verdünnter Natronlauge in der REV-Fluidzirkulationsanlage (Pkt. 3.3.3.4).

Mit einer *Schnelltitration* werden die augenblicklich ablaufenden Säure-Basereaktionen in einer Probe erfaßt. Die konstruierte *Schnelltitrationskurve* hat weitgehend orientierenden Charakter und ist wenig reproduzierbar. Die Darstellung des pH-Wertes gegen die auf die Probe normierte Laugezugabe, die Titrationskurve, besteht aus einem *Säureast* und einem *Laugeast* (Abb. 3.5.1).

Abb. 3.5.1 Schnelltitrationskurve des sauren Kippensandes SGM 1, 8,5 m

Die Säurekapazitäten $K_{S4,3}$ und $K_{S8,2}$ für den untersuchten Feststoff ergeben sich aus der Titrationskurve entsprechend Abb. 3.5.1. Bei der *Überkopfschütteltitration* wird in Anlehnung an die DIN 38 414-S4 nach jeder Zugabe der Maßlösung die suspendierte Probe mehrere Stunden über Kopf geschüttelt. Mit dieser verhältnismäßig aufwendigen Methode untersuchten NIXDORF et al. (1996a) calcitreiche Sedimente. Die Unterschiede zwischen der Schnelltitration und der Überkopfschütteltitration zeigt Abb. 3.5-2. Bei längerer Reaktionszeit zwischen der Zugabe von Maßlösung können Umschlagspunkte deutlicher erkannt werden. Bei einer schnellen Durchführung als Schnelltitration wird der Kurvenverlauf *verschmiert*. Langsam reagierende Puffersysteme werden dabei nur unvollständig erfaßt. Der durch Überkopfschütteltitration ermittelte $K_{S4,3}$ ist größer als der der Schnelltitration (Abb. 3.5-2).

Abb. 3.5-2 Vergleich von Schnell- und Überkopfschütteltitrationskurven am Beispiel eines calcitreichen Sedimentes (NIXDORF et al. (1996a))

Allerdings lassen sich weder mit der Überkopfschütteltitration noch mit Fluidzirkulationsversuchen stabile Gleichgewichtsverhältnisse nach Säure- oder Basenzugabe einstellen. Auf Überkopfschütteltitrationen wurde im Rahmen dieser Arbeiten verzichtet. Die Säure-Base-Prozesse in Kippensanden sollten orientierend über Schnelltitration erfaßt und die sich einstellenden Gleichgewichte in Fluidzirkulationsversuchen bestimmt werden.

3.5.2. Schnelltitrationskurven von Kippensanden

Zur Auswertung lagen 67 Schnelltitrationskurven unterschiedlicher Kippensande vor. Anlage 3.8 enthält die Säurekapazitäten $K_{S4,3}$ und $K_{S8,2}$, sowie den pH-Wert der Aufschlämmung (z = 10). Die Differenz zwischen beiden Säurekapazitäten charakterisiert die Stärke der Pufferung in dem pH-Intervall 4,3 bis 8,2. Zur Ermittlung charakteristischer Titrationskurven wurden diese entsprechend Gl. 3.5-1 auf den *relativen Titer* normiert.

$$\text{relativer Titer} = \frac{K_S\left(pH)\right)}{K_{S8,2} - K_{S4,3}} \qquad (3.5\text{-}1)$$

Dieser liegt im Intervall zwischen -1 und +3. Die darauf bezogenen Titrationskurven enthält Abb. 3.5-3 als Kurvenschar.

Abb. 3.5-3 Kurvenschar reduzierter Schnelltitrationskurven von Kippensanden

Die für anorganischen Kohlenstoff charakteristischen Umschlagspunkte *pH* = 4,3 und 8,2 sowie *pH* = 6,4 für maximale Pufferung durch Hydrogencarbonat sind mit eingezeichnet. Aus den abgebildeten Kurven lassen sich Kurventypen mit charakteristischen Puffer- und Umschlagsbereichen (s. Pkt. 2.3.1) ermitteln. Diese sind in Abb. 3.5-4 zusammengestellt.

Abb. 3.5-4 Charakteristische Titrationskurventypen von Kippensanden

a) Pufferbereich um *pH* = 7..7,3; möglicherweise Acidität der silikatischen Oberflächen
b) Titrationskurve der Kohlensäure vor allem bei pH (*z* = 10) > 5 als Hinweis auf Calcit
c) Pufferbereich um *pH* = 4, möglicherweise Hydrolyse von Aluminium
d) unspezifische (häufigste) Titrationskurve mit fast linearem Anstieg

Der aus den Batch-Versuchen bekannte Eisenpufferbereich um *pH* = 2 lag außerhalb des titrimetrisch erfaßbaren Bereiches.

3.5.3. Titration in der REV-Fluidzirkulationsanlage

Zur Untersuchung des Säure-Base-Verhaltens von Kippensanden wurde, wie in Pkt. 3.3.3.4 beschrieben, die REV-Fluidzirkulationsanlage eingesetzt. Mit dem Ablaufwasser wird auch bei der Elution mit deionisiertem Wasser der eingesetzten Probe Neutralisationspotential entzogen. Diesen Ein- und Austrag von Neutralisationskapazität in die Probe bei kontinuierlicher Elution bilanziert Gl. 3.5-2 als ΔNP.

$$\Delta NP = \left(NP(\text{Zulauf}) - NP(\text{Ablauf}) \right) \frac{\Delta V}{m_{\text{Pr}}} \qquad (3.5\text{-}2)$$

Das Neutralisationspotential des Zulaufes entspricht dabei der Hydroxylionenkonzentration des Zulaufwassers. Über den Bilanzparameter ΔNP lassen sich die mit unterschiedlichen Methoden, einschließlich der Elutionen mit deionisiertem Wasser, ermitttelten Titrationskurven vergleichen.

Abb. 3.5-5 zeigt die Schnelltitrationskurve eines Kippensandes aus der Bohrung SGM 1, 3,1 m (SN013/14, Anlage 2.3 und Anlage 3.5 Blatt 1) im Vergleich mit den kontinuierlichen Elutionen mit deionisiertem Wasser und verdünnter Natronlauge.

Der steile Anstieg des pH-Wertes ist beim Versuch SN013 zu höherem Neutralisationspotential hin verschoben. Im neutralen bis schwach alkalischen Bereich ist die Wirkung längerer Reaktionszeit in der Fluidzirkulationsanlage deutlich zu erkennen. Mit nur 10 ausgewerteten Ablaufproben der Fluidzirkulationsversuche ist die Auflösung der Titration relativ klein. Das untersuchte Material enthielt wenig wasserlösliche Stoffe. Die Titrationskurven stimmen aber gut überein. Ab *pH* > 7 war der Ablauf der Anlage stark durch mobilisierte Huminstoffe gelb bis schwarz gefärbt.

Abb. 3.5-5 Vergleich der aus Elutionsversuchen konstruierten Titrationskurven mit der Schnelltitrationskurve (Material SGM 1, 3,1m)

Ein zweites Beispiel zeigt in Abb. 3.5-6 die Titrationskurven des versauerten Kippensandes aus der Bohrung SGM 1.

Abb. 3.5-6 Vergleich von Schnelltitration und kontinuierlicher Elution mit Natronlauge

Die Schnelltitrationskurve weist eine deutliche Pufferung um *pH* = 4 auf. Dieses Material enthielt hohe Konzentrationen wasserlöslichen Aluminiums (6 mmol/kg). Die in Fluidzirkulationsversuchen ermittelten Titrationskurven zeigen wesentlich steilere Anstiege, allerdings mit Unterschieden zwischen den einzelnen Versuchen. Das mit deionisiertem Wasser eluierte Neutralisationspotential ist mit *NP* = -34 mmol/kg niedriger als das der Natronlaugetitration (-40..-80 mmol/kg).
Die Elution erfolgte bei den Versuchen SN053 und SN054 (Tab. 3.5-1) mit unterschiedlichen Teildurchlaufverhältnissen α, wobei die Natronlaugekonzentration im Zulauf auf vergleichbare Dosiergeschwindigkeiten eingestellt wurde.

Tab. 3.5-1 Elutionen versauerten Kippensandes mit Natronlauge (s.Tab.3.3-2)

Versuch	**Temperatur**	c_{NaOH}	α	Q_D	**spez.OH-Zugabe**
	°C	**mmol/l**	**%**	**ml/h**	**mmol / (kg*h)**
SN053	10	5	4	34	0,24
SN054	10	47	0,53	4,5	0,31
SN056	20	5	4	35	0,24

Die in der Fluidzirkulationsanlage kontinuierlich gemessenen pH-Werte zeigt Abb. 3.5-7 in Abhängigkeit von der Natronlaugedosis.

Abb. 3.5-7 Vergleich von Natronlaugeelutionen mit unterschiedlichen Teildurchlaufverhältnissen α

Die Reaktion mit Natronlauge verlief auch im Fluidzirkulationsversuch nicht in Gleichgewichtsnähe, wie die pH-Senkung nach Beendigung der Natronlaugezufuhr durch Umstellen in den Kreislaufbetrieb zeigt.
Abb. 3.5-8 zeigt den Zusammenhang zwischen dem wasserlöslichen Neutralisationspotential von Kippensanden und den gleichzeitig mittels Schnelltitration bestimmten Säurekapazitäten $K_{S4,3}$ der Materialien.

Abb. 3.5-8 Vergleich der aus Schnelltitrationen bestimmten negativen $K_{S4,3}$ mit dem durch kontinuierliche Elution bestimmten wasserlöslichen negativen Neutralisationspotential *-NP*

Das mit Wasser aus Kippensanden lösliche Neutralisationspotential ist nicht identisch mit dem in Wechselwirkung mit Laugen abgebundenen. **Die untersuchten Titrationsverfahren,** die denen der Methodik von REICHEL et al. (1994) ähnlich sind**, eignen sich nicht zur Bestimmung des vom Kippensand durch Wasser mobilisierbaren *Säurepotentials*** (das entspricht *-NP*). Bei der Wechselwirkung von Basen mit Kippensanden muß auch die Mobilisierung organischer Stoffe und der Einfluß der Reaktionszeit mit berücksichtigt werden.

3.6 Laboruntersuchungen zur Pyritverwitterung

3.6.1 Pyritverwitterung im Batch - Ansatz

In Anlehnung an die Arbeiten von FISCHER (1986) und SCHWAN et al. (1988) wurden einfache Pyritverwitterungsversuche im Batch-Ansatz (Anlage 3.3) zur Bestimmung des verwitterbaren Schwefels in Kippensandproben konzipiert. Über die Beobachtung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit über mindestens 6 Monate in einer Aufschlämmung der Probe läßt sich auch die Verwitterungskinetik verfolgen.

Die Ergebnisse werden nachfolgend an den Untersuchungen von Kippensanden der Multilevelpegelbohrungen und von Proben der Kippe Scheibe diskutiert. Den prinzipiellen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während des Versuches zeigt Abb. 3.6-1 als Kurvenschar.

Abb. 3.6-1 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Verwitterungsversuche

Der Endpunkt der Verwitterung ist an einer sich konstant einstellenden Leitfähigkeit nach etwa 160 Tagen Verwitterungszeit zu erkennen. Abb. 3.6-2 stellt den Verlauf des pH-Wertes, ebenfalls als Kurvenschar, dar.

Abb. 3.6-2 Verlauf des pH-Wertes während der Verwitterungsversuche

Die pH-Werte stellten sich im *Eisenpuffer*bereich ein und blieben bereits vor dem Ende der Verwitterungsprozesse etwa stabil. Über den pH-Wert ließ sich das Ende der Versuche nicht bestimmen. Wenn kein Leitfähigkeitszuwachs mehr zu beobachten ist, gilt der Verwitterungsversuch als abgeschlossen. Die Differenz aus der am Versuchsende erreichten stabilen Leitfähigkeit und der Anfangsleitfähigkeit charakterisiert den verwitterbaren Pyritgehalt. Aus der Messung der Sulfatkonzentration ließ sich dieser abschätzen.
Die Verwitterungskinetik zeigt die Darstellung der Leitfähigkeitszunahme (*d Ltf/d t* als Differenzenquotienten) gegen die elektrische Leitfähigkeit (*Ltf*) in der Suspension. In Abb. 3.6-3 und Abb. 3.6-4 sind diese Zusammenhänge für Kippensande aus Scheibe (ungesättigter Kippengrundwasserleiter) und aus Schlabendorf SGM 2 als Kurvenscharen dargestellt. Typische Kurvenverläufe sind jeweils hervorgehoben.
Die Verwitterung erfolgte unter ungehindertem Luftzutritt. Bei einer Reaktion 1.Ordnung bezüglich des Restpyrites analog Gl. 2.2-9 ist eine lineare Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Leitfähigkeit (analog zu Abb. 3.4-6) zu erwarten. Mit dem Erreichen der maximalen Leitfähigkeit, welches der vollständigen Pyritoxidation entspricht, nähert sich die Verwitterungsgeschwindigkeit Null. Eine gewisse Ähnlichkeit besteht zu den Kurvenverläufen (Abb. 3.4-9) für die Lösegeschwindigkeit von Stoffen, die von der Oberfläche der sich auflösenden Partikel abhängt. Der beobachtete Kurvenverlauf könnte auch mit einer *shrinking-core*-Kinetik (WUNDERLY et al. 1996) erklärt werden.

Abb. 3.6-3 Verwitterungsgeschwindigkeiten (als Leitfähigkeitszunahme) in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit in der Suspension für Kippensande aus Scheibe

Die Verwitterungskinetik der hauptsächlich aus dem gesättigten Kippengrundwasserleiter von Schlabendorf SGM 2 stammenden Proben weicht von der in Scheibe beobachteten völlig ab (Abb. 3.6-4).

Abb. 3.6-4 Verwitterungsgeschwindigkeiten (als Leitfähigkeitszunahme) in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit in der Suspension für Kippensande der Multilevelpegelbohrungen in Schlabendorf, darunter drei charakteristische Kurvenverläufe

Der Leitfähigkeitsanstieg beginnt bei diesen Kippenmaterialien langsam, erreicht ein Maximum und sinkt anschließend mit etwa erster Ordnung zum Restpyrit. Die Ursachen für diese Verwitterungsverläufe könnten in Au-

tokatalyse, Inhibition oder Adaptation von Mikroorganismen am Anfang der Verwitterung gesucht werden. In dem tertiären Material stieg die Verwitterungsgeschwindigkeit über den Beobachtungszeitraum langsam an. Die maximale Leitfähigkeitsfreisetzung der Kippensande aus Schlabendorf bewegte sich im Bereich von 5 bis 25 µS/(cm·d). Daraus läßt sich nach Gl. 3.1-4 unter Berücksichtigung des Phasenverhältnisses (z = 10) nach Gl. 3.4-1 die maximale Sulfatfreisetzungsrate schätzen.

$$\begin{aligned} r_{SO4,\max} &= (5..25)\frac{\mu S}{cm\,d}\cdot 0,31\frac{mg/l}{\mu S/cm}\cdot 10\frac{l}{kg}\cdot\frac{1}{96mg/mmol}\cdot\frac{1}{24h/d} \\ r_{SO4,\max} &= 0,0067...0,034\frac{mmol}{kg\cdot h} = 0,16...0,82\frac{mmol}{kg\cdot d} \end{aligned} \qquad (3.6\text{-}1)$$

Die Pyritverwitterungsgeschwindigkeit ist gemäß Gl. 2.2-1, bzw. Gl. 2.2-2 nur halb so groß wie die Sulfatfreisetzungsgeschwindigkeit nach Gl. 3.6-1. Die aus den Versuchen berechneten Gehalte an verwitterbarem Schwefel sind in Tab. 3.6-1 zusammengestellt (s. auch Tab. 3.4-9). Nach den Ergebnissen von Pkt. 3.4.1 ist die Übertragung der Sulfatkonzentration aus der Lösung auf die verwitterte Pyritmenge nur als eine Näherung zu betrachten.

Tab. 3.6-1 Vergleich der mit den Verwitterungsversuchen geschätzten Gehalte an verwitterbarem Schwefel (verwitt.S) mit den Gesamtschwefelgehalten S_{ges}

Probe	Tiefe	verwitt. S	Zeit für 90% Verwitterung	Schwefel-bilanz	Daten nach Tab. 3.4-9		Bemerkung
					S_{ges}	w.lösl.-REV	
	m	mmol/kg	d	mmol/kg	mmol/kg		
SGM1	38,50	23	160	-7,4	15,60	0,10	*frische* Proben
SGM2	4,1	0,9	200	5,4	6,30	1,60	
	6,1	2	300	13,6	15,60	17,70	
	10,1	4,3	200	11,3	15,60	7,50	
	12,1	75	190	3,1	78,10	44,70	vor dem Versuch bereits oxidiert
	14,1	77	175	-14,5	62,50	88,00	
	26,1	54	175	-13,4	40,60	57,00	
	30,1	25	60	-6,2	18,80	14,90	
	38,1	26	130	-13,5	12,50	13,43	
	46,1	21	215	41,5	62,50	0,02	
SGM2 NaOH	16,1	50	235	59,4	109,40	76,71	
	24,1	45	180	-16,9	28,10	26,61	
	34,1	42	170	-13,9	28,10	17,08	
	44,1	11	215	51,5	62,50	6,54	

Auch hier treten wieder Differenzen zwischen dem verwitterbaren Schwefel und dem Gesamtschwefel auf, die stichprobenbedingt sein können (s. Pkt. 3.4.4.4).
Aus den Leitfähigkeits-Zeit-Kurven (Abb. 3.6-1) läßt sich auch die Zeit ermitteln, die zur Verwitterung von 90% des Pyrits erforderlich ist. Diese lag im Mittel zwischen 150 und 300 Tagen. Unter begrenzter Sauerstoffzufuhr ist mit wesentlich langsameren Verwitterungsgeschwindigkeiten im Kippengrundwasserleiter zu rechnen.

3.6.2 Untersuchung der Pyritverwitterungskinetik über die Sauerstoffzehrung (respirometrische Methode)

Anknüpfend an die Respirationsmessungen von PIEHLER & WISOTZKY (1995) (Pkt. 2.2.2.3) wurden mit einer als *Sapromat* bezeichneten Apparatur Verwitterungsversuche mit drei Kippensanden der Bohrung SGM 2 unter konstantem Sauerstoffpartialdruck durchgeführt.

Abb. 3.6-5 Verlauf der Sauerstoffzehrung (BSB) und der Zehrungsgeschwindigkeit in Kippensandproben

Während für die Bestimmung des *Biochemischen Sauerstoffbedarfes* BSB_5 in der Abwassertechnik die Zehrungszeit 5 Tage beträgt, dauerten diese Versuche über ein halbes Jahr. Dabei konnte allerdings nicht zwischen der Sauerstoffzehrung infolge Pyritverwitterung und daneben ablaufenden biochemischen Zehrungsreaktionen unterschieden werden.

Die Ergebnisse der drei parallel durchgeführten Versuche zeigt die Abb. 3.6-5. Dabei ist neben dem BSB [mg/kg O_2] die Zehrungsgeschwindigkeit [mg/(kg·h)], mit einer geglätteten Kurve unterlegt, dargestellt.
Alle drei Versuche zeigten zweistufige Abbauverhalten. Die beobachtete Sauerstoffzehrung läßt sich mit keiner der in Pkt. 2.2 diskutierten Pyritoxidationskinetiken erklären. Die Konstanten der Gl. 2.2-9 konnten deshalb nicht bestimmt werden.

Tab. 3.6-2 enthält die geschätzten Pyritverwitterungsgeschwindigkeiten, ermittelt über Gl. 2.2-1 unter der Annahme, daß die Sauerstoffzehrung ausschließlich auf Pyritverwitterung beruht. Diese liegen in der Größenordnung der Batch-Versuche nach Pkt. 3.6.1.

Tab. 3.6-2 Geschätzte Pyritverwitterungsgeschwindigkeiten nach dem Sauerstoffzehrungsversuch

Probe SGM2 Tiefe u.G.	4 m	6 m	38 m
d Pyrit/d t [mmol/(kg·d)]	$17 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-3}$	1,6

Die Anwendung der in der Abwassertechnik entwickelten Methodik zur Bestimmung des *Biochemischen Sauerstoffbedarf*es eignet sich auch zur Untersuchung der Pyritverwitterung. Neben der Sauerstoffzehrung sollte die CO_2 -Freisetzung mit bestimmt werden, um die Oxidation anorganischer Substrate von der organischer Substrate unterscheiden zu können. Die Entwicklung einer anwendungsreifen Methodik zur respirometrischen Untersuchung der Pyritverwitterung ist, ausgehend von diesen Voruntersuchungen, nur in einem gesonderten Thema möglich.

3.6.3 Säulensickerversuche zur Pyritverwitterung im Ungesättigten

3.6.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Nach der Entnahme von Kippensandproben aus anoxischen Bereichen des Grundwasserleiters in Linern ließ sich nach Luftzutritt meist ein rasches Einsetzen von Oxidationsvorgängen beobachten. Diese Versauerung von Bohrkernen nach deren Entnahme wurde mit Säulensickerversuchen (Abb. 3.6-6) untersucht.
Drei 1 Meter-Bohrkerne des Grundwasserleiters am Standort SGM 2 bildeten nach Entnahme der oberen 20 cm für Feststoffuntersuchungen und Fluidzirkulationsversuche als Sickersäulen die Versuchsanordnung nach Abb. 3.6-6 und Abb. 3.6-7. Dazu wurde das untere Ende mit einer *Linerendkappe (Siebplatte*, Ablauf, Standfüße) verschlossen, und das Sickerwasser während des Versuches in einem Meßzylinder aufgefangen.

Abb. 3.6-6 Aufbau einer Sickersäule

Innendurchmesser	1,05	dm
Länge	8,00	dm
Volumen	6,93	dm^3

Die jeweiligen Probemassen und die Anfangswassermenge in der Säule mußten aus deren Volumen, dem Wassergehalt des Materiales und der bei den REV-Versuchen ermittelten Schüttdichte geschätzt werden, da eine genaue Bestimmung nicht ohne Störung des Gefüges möglich ist. Die mit den Buchstaben K, L, und M bezeichneten Säulen (Abb. 3.6-7) enthalten folgende Materialien:

- **K**: ungesättigter Kippengrundwasserleiter 4,2...5 m u.G.
- **L**: ungesättigter Kippengrundwasserleiter 6,2...7 m u.G.
- **M**: tertiärer Grundwasserleiter mit probenahmebedingten Gefügestörungen 46,2...47 m u.G.

Die Verdunstung einer offenen Wasserfläche kann an einem nebenstehenden Meßzylinder verfolgt werden. Während der Beobachtungszeit von 468 Tagen verdunsteten 119 mm Wasser, das entspricht 0,254 mm/d,

Abb. 3.6-7 Ansicht der Säulensickerversuchsanlage

Die Zugabemengen von deionisiertem Wasser orientierten sich an der natürlichen Grundwasserneubildung (100 mm/a in Schlabendorf/N) und dem jährlichen Niederschlag (um 600 mm/a). Ein für den Versuchsablauf optimales Zugaberegime mußte erst ermittelt werden. Tab. 3.6-3 enthält die wichtigsten Versuchsdaten bis zum 05.05.1998.

Tab. 3.6-3 Daten zum Verlauf der Säulensickerversuche

Versuch		**SNS1_K**	**SNS1_L**	**SNS2_M**
zugeordneter Fluidzirkulationsversuch		SN031	SN032	SN034
Trockensubstanz	kg	8,52	7,76	9,84
Wasser	kg	0,68	0,94	1,41
Wassergehalt	mm	79	108	162
Start		14.11.96	14.11.96	16.12.96
diskontinuierliche Startzugabe	mm	101	101	19
tägliche Zugaben:				
10ml/d (1,15mm·d^{-1})	ab	13.01.97	13.01.97	13.01.97
5ml/d (0,58mm·d^{-1})	ab	03.03.97	03.03.97	03.03.97
Pause	ab	24.06.97	24.06.97	24.06.97
10 ml/d (1,15mm·d^{-1})	ab	04.08.97	04.08.97	04.08.97
Wasserzugabe **bis 05.05.1998**	mm	551	551	449
Wasserablauf bis 05.05.1998	mm	305	300	328
Wasser in der Säule (berechnet)	mm	325	359	283
Wasserdefizit	mm	246	251	121
Versuchsdauer bis 05.05.1998	d	537	537	505
offene Verdunstung bei 0,254 mm·d^{-1}	mm	136	136	128

Um kontinuierlich ablaufende Reaktionen in der Säule zu gewährleisten, muß die Sickerwasserdurchströmung ebenfalls relativ gleichmäßig erfolgen. Die am Versuchsbeginn zu den Säulen K und L zugegebenen 0,5 l Wasser waren dafür nicht geeignet. Während des Versuchsbetriebes wurde die Wasserzugabe entsprechend Tab. 3.6-3

mehrfach verändert. Die am Ablauf gemessenen Sickergeschwindigkeiten zeigt Abb. 3.6-8. Alle drei Säulen wiesen ein ähnlich verzögertes Ablaufverhalten bezüglich der Änderungen der Zugabemengen auf.

Abb. 3.6-8 Verlauf der aus dem Ablauf berechneten Sickergeschwindigkeiten als Kurvenschar. Der typische Verlauf ist mit der dicken Linie durchgezeichnet.

Die tägliche Zugabe von 10 ml (420 mm/a) erwies sich auch in Anbetracht ausreichender Ablaufprobemengen als optimal.
Die Wasserdefizite der Säulen K und L waren größer als maximal durch Verdunstung möglich gewesen wäre. Zur Aufklärung wasserzehrender Prozesse ist die eingesetzte Versuchsanordnung allerdings nicht geeignet.

3.6.3.2 Sickerwasserbeschaffenheit

Die Sickerwasserbeschaffenheit wurde diskontinuierlich aus den gesammelten Proben bestimmt. Da die Versuche nur wenige Wochen nach Entnahme der Bohrkerne begannen, konnte der Einfluß der Belüftung auf das Sikkerwasser beobachtet werden. Den Verlauf der Sickerwasserbeschaffenheit während der Versuche zeigen Abb. 3.6-9 und Abb. 3.6-10.
Die aus 4 bis 5m Tiefe stammende Probe der Säule K zeigte keine *Einarbeitungstendenz*, d. h., deren Zustand in der Versuchsanlage entsprach etwa den natürlichen Bedingungen.

Abb. 3.6-9 Entwicklung des pH-Wertes im Sickerwasser

Dagegen reagierten die Säule L aus 6 bis 7m Tiefe der Kippe und die Säule M aus dem *gewachsenen* Tertiär deutlich auf den atmosphärischen Sauerstoff mit Versauerungserscheinungen. Der Umschlag zum versauerten Sickerwasser erfolgte innerhalb der ersten 2 Versuchsmonate.

Abb. 3.6-10 Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit im Sickerwasser

Die Verwitterungsprodukte erhöhten vor allem im Ablauf der Säule L die elektrische Leitfähigkeit bis über 7000 µS/cm. An den Säulen L und M zeichnet sich gegenwärtig ein Nachlassen des Stoffaustrages bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit im Sickerwasser ab. Diese Tendenz wird auf Abb. 3.6-11 und Abb. 3.6-12 bezüglich des Sulfataustrages überprüft.

Abb. 3.6-11 Kumulativer Austrag von Sulfat und negativem Neutralisationspotential aus der Säule L in Abhängigkeit von der Versuchszeit

Sulfat und auch das Neutralisationspotential weisen allerdings noch nicht auf eine Erschöpfung des Pyritvorrates hin. Aus den Säulen K und M wurden nur geringe Säuremengen freigesetzt. Der Sulfataustrag aus der Säule K ist wahrscheinlich durch Löslichkeitsgleichgewichte begrenzt und blieb deshalb über die gesamte Versuchszeit etwa konstant. Die Stoffaustragsgeschwindigkeiten lassen sich aus den Kurvenanstiegen der Abb. 3.6-11 und Abb. 3.6-12 bestimmen.

Die Ablaufqualität entspricht verschiedenen möglichen Sickerwasserbeschaffenheiten in der Kippe Schlabendorf. Die Versauerung der Säule L im Versuch weist auf eine starke Verzögerung der Pyritverwitterung unterhalb von 6 m Tiefe durch Limitierung der Sauerstoffzufuhr hin.

Abb. 3.6-12 Kumulativer Austrag von Sulfat aus den Säulen K und M in Abhängigkeit von der Versuchszeit

Dem Stoffaustragsverhalten und der Versuchsdurchführung entsprechend, werden die Versuche in zwei Phasen eingeteilt:

- Phase 1 Sickerwasser bis zur Trockenpause
- Phase 2 Sickerwasser nach Trockenpause bis zum 06.03.1998 (aktuelle Auswertung)

Die Stoffausträge und die Freisetzungsgeschwindigkeiten von Sulfat aus den Sickersäulen werden mit denen der Fluidzirkulationsversuche und mit Ergebnissen der Verwitterungsversuche im Batch-Ansatz verglichen. Dabei ist zu beachten, daß die Materialien der Säulenversuche nicht identisch mit denen der Fluidzirkulationsversuche und Verwitterungsversuche sind. Wegen der Entnahme aus den gleichen Linern bzw. Schichten ist eine gewisse Ähnlichkeit zu erwarten.

Tab. 3.6-4 Material des Säulenversuches K

Parameter		**Material:** SGM2 4-5 m u.G.			
		Sickersäule K		SN031	
z	-	0,17	0,34	3,18	9,10
von		15.11.96	03.03.97	20.11.96	24.11.96
bis		03.03.97	06.03.98	24.11.96	14.03.97
Vers.Zeit	d	108	368	4	110
Ca	mmol/kg	0,842	2,209	0,760	0,867
SO_4	mmol/kg	1,0	2,6	1,6	1,9
S-ges.	mmol/kg			6,3	
PQ	1	0,060	0,052		
NP	mmol/kg	-0,065	-0,151	-2,060	-2,120
Stofffreisetzungsgeschwindigkeiten					
SO_4	mmol/(kg·d)	$9{,}7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,4	0
NP	mmol/(kg·d)	$-0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}2 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0

Die Stoffausträge von Calcium und Sulfat waren im Fluidzirkulationsversuch deutlich niedriger als beim Säulenversuch. Auch die Verwitterungseffekte im Fluidzirkulationsversuch sowie im Batch-Ansatz waren ebenfalls sehr niedrig.

Tab. 3.6-5 Material des Säulenversuches L

Parameter		**Material:** SGM2 6-7 m u.G.			
		Sickersäule L		SN032	
z	-	0,23	0,41	6,13	15,56
von		14.11.96	03.03.97	20.11.96	26.11.96
bis		03.03.97	06.03.98	26.11.96	04.04.97
Vers.Zeit	d	109	368	6	129
Ca	mmol/kg	1,4	4,3	12,8	13,3
SO_4	mmol/kg	3,0	13,4	17,7	18,3
S-ges.	mmol/kg			15,6	
PQ	1	0,86	1,14		
NP	mmol/kg	-2,737	-8,747	-5,260	-5,170
Stofffreisetzungsgeschwindigkeiten					
SO_4	mmol/(kg·d)	$27{,}6 \cdot 10^{-3}$	$28{,}2 \cdot 10^{-3}$	2,95	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$
NP	mmol/(kg·d)	$-25{,}2 \cdot 10^{-3}$	$-16{,}3 \cdot 10^{-3}$	$-877 \cdot 10^{-3}$	$-40 \cdot 10^{-3}$

Sulfat lag in der Probe des Fluidzirkulationsversuches (SN032) bereits in wasserlöslicher Form vor. Danach konnte praktisch keine Verwitterung mehr beobachtet werden. Im Batch-Ansatz ließ sich dagegen eine maximale Verwitterungsgeschwindigkeit (Abb.3.6-4) von 0,11 mmol/(kg·d) beobachten. Möglicherweise endet gerade im oberen Teil dieses Bohrkerns die Pyritverwitterungszone (Pkt. 2.2.2.5), so daß in der Säule Verwitterungsprodukte neben gerade verwitterndem Pyrit vorlagen. Das erklärt die widersprüchlichen Ergebnisse beider Versuche.

Tab. 3.6-6 Material des Säulenversuches M

Parameter		**M**: SGM2 46-47 m u.G.			
		Sickersäule M		SN034	
z	-	0,21	0,39	0,44	4,48
von		18.12.96	07.05.97	11.12.96	19.12.96
bis		07.05.97	06.03.98	19.12.96	04.04.97
Vers.Zeit	d	140	303	8	106
Ca	mmol/kg	0,634	3,849	0,019	7,284
SO_4	mmol/kg	0,8	5,1	0,0	8,7
S-ges.	mmol/kg			62,5	
PQ	1	0,019	0,080		
NP	mmol/kg	-0,016	-0,405	0,007	-0,120
Stofffreisetzungsgeschwindigkeiten					
SO4	mmol/(kg·d)	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$142 \cdot 10^{-3}$	0,0	$82 \cdot 10^{-3}$
NP	mmol/(kg·d)	$-0{,}12 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}28 \cdot 10^{-3}$	$0{,}875 \cdot 10^{-3}$	0,0

Das frische Material aus dem Tertiär der Bohrung SGM 2 enthielt nur wenige verwitterbare Stoffe. Die Verwitterungsgeschwindigkeit des relativ hohen Gesamtschwefelgehaltes stieg nach Sauerstoffzutritt nur langsam an. Das stimmt auch mit der Verwitterung im Batch-Ansatz in Abb. 3.6-4 überein, in dem die maximale Sulfatfreisetzung während des Versuches von 0,1 auf 0,25 mmol/(kg·d) am Versuchsende stieg. Im Säulenversuch hat die Hauptverwitterungsphase wahrscheinlich noch gar nicht eingesetzt. Die gegenwärtige Sulfatfreisetzung ist mit 0,14 mmol/(kg·d) mit der des Batch-Ansatzes vergleichbar.
Die Säulenversuche sind relativ zeitaufwendig. Dafür wird für die jeweiligen in der Probe enthaltenen Schichten die sich einstellende Sickerwasserbeschaffenheit unter Luftzutritt erhalten. Wenn unter den Versuchsbedingungen die Pyritverwitterung erst einsetzt, ist von einer durch den Sauerstofftransport kontrollierten Pyritverwitterung in der beprobten Tiefe auszugehen.

3.7 Modellierungsansätze zur Interpretation der Versuchsergebnisse

3.7.1 Lösungskinetik von Partikeln im Kippensand

3.7.1.1 Berücksichtigung des Stoffaustrages über einen "Schrumpfkorn"-Ansatz

Auf Grundlage von Pkt. 2.4.4 und unter Voraussetzung einer transportkontrollierten Lösungsreaktion nach Typ 2 (VOIGT 1989), d. h. konstanter Sättigungskonzentration, wird nachfolgend der Einfluß des Stoffabtrages von kugelförmigen Partikeln auf die Lösungskinetik diskutiert.
Der Masseverlust durch Lösung mindert über die Verringerung der Phasengrenzflächen die Geschwindigkeit des Stoffüberganges. Für eine lösliche Komponente aus N_0 kugelförmigen Teilchen mit dem Durchmesser d_0 berechnet sich die *spezifische Phasengrenzfläche* O_{S0} nach Gl. 2.4-18 aus der Summe der Kugeloberflächen am Anfang des Versuchs,

$$m_0 \cdot O_{S0} = N_0 \cdot \pi \delta_0^2 \qquad (3.7\text{-}1)$$

wobei sich die
Anzahl der Teilchen N_0 aus deren
Gesamtmasse m_0,
deren Korndichte ρ_S und dem
Kugelvolumen eines Teilchens nach Gl. 3.7-2 berechnet:

$$N_0 = \frac{6 m_0}{\rho_S \pi d_0^3} \qquad (3.7\text{-}2)$$

Das Volumen der löslichen Komponente wird bei bekannter Dichte ρ_S des löslichen Materials durch deren Masse m ersetzt. Die spezifische Oberfläche der Teilchen ist nach Gl. 3.7-3 umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser und ihrer Korndichte.

$$O_{S0} = \frac{6}{d_0 \cdot \rho_S} \qquad (3.7\text{-}3)$$

Beim Lösungsvorgang ändert sich die Anzahl N_0 der Kristalle zunächst nicht, sondern deren Durchmesser verringert sich von d_0 am Anfang um die gelöste Schichtdicke $\Delta d/2$. Die Kornmasse m_t zum Zeitpunkt t beträgt nach Gl. 3.7-4 :

$$m_t = N_0 \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6}\left(d_0 - \Delta\delta\right)^3 = m_0\left(\frac{d_0 - \Delta\delta}{d_0}\right)^3 \qquad (3.7\text{-}4)$$

Für den Stoffaustrag, bezogen auf die Anfangsmasse m_0 folgt Gl. 3.7-5.

$$\Delta\mu = m_0 - m_t = m_0\left(1 - \left(\frac{d_0 - \Delta\delta}{d_0}\right)^3\right) \qquad (3.7\text{-}5)$$

Die spezifische Phasengrenzfläche $O_{S,t}$ zum Zeitpunkt t berechnet sich analog aus der ursprünglichen Oberfläche $O_{S,0}$.

$$O_{S,t} = O_{S,0}\left(\frac{d_0 - \Delta\delta}{d_0}\right)^2 \qquad (3.7\text{-}6)$$

Gl. 3.7-5 mit Gl. 3.7-6 kombiniert, ergibt die Abhängigkeit der Oberfläche O_{St} vom Massenaustrag Δm:

$$O_{S,t} = O_{S,0}\left(1 - \frac{\Delta m}{m_0}\right)^{2/3} \qquad (3.7\text{-}7)$$

Für gleichförmige Körnungen der löslichen Stoffe besteht ein einfacher analytischer Zusammenhang nach Gl. 3.7-7 zwischen Massenaustrag und Phasengrenzfläche.
Etwas komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei Gemischen aus n verschiedenen Körnungen oder gar Kornverteilungen. Der Stoffaustrag sowie die Phasengrenzfläche ergeben sich dann aus der Summe der Einzelausträge nach Gl. 3.7-5 bzw. der Summe der Einzeloberflächen nach Gl. 3.7-7 aus den jeweiligen Anteilen der einzelnen Kornfraktionen. Bei gleichmäßigem Abtrag durch den Lösungsprozeß ist Δd für alle Körnungen gleich. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es keine negativen Korndurchmesser gibt, also:

$$\begin{aligned} \Delta m_i &= m_{0,i}\left(1-\left(1-\frac{\Delta d}{d_{0,i}}\right)^3\right) && \text{für} \quad \Delta d \geq d_{0,i} \\ \Delta m_i &= m_{0,i} && \text{für} \quad \Delta d < d_{0,i} \\ & && \text{mit} \quad i = 1...n \end{aligned} \qquad (3.7\text{-}8)$$

Analog beträgt die Oberfläche jeder aufgelösten Kornfraktion Null. Infolge ihrer unterschiedlichen Korndurchmesser verschwinden die einzelnen Kornfraktionen nacheinander. Die analytische Lösung für mehrere Kornfraktionen ist nicht mehr praktikabel. Die Phasengrenzfläche wird bei Korngemischen zur Funktion des Stoffaustrages, die aus einem Gleichungssystem mit je einer Gleichung Gl. 3.7-8 für jede Kornfraktion resultiert.

$$O_{S,t} = O_{S,t}(\Delta m) \qquad (3.7\text{-}9)$$

Für den massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten ergibt sich nach Gl. 3.4-11

$$\beta_{m,t} = O_{S,t}(\Delta m)\beta \qquad (3.7\text{-}10)$$

Für jede Körnung mit einer Anfangsmasse, einer Korndichte und einem Kugeldurchmesser ist die Volumen- und Oberflächenabnahme tabellarisch in Abhängigkeit von der Durchmesserdifferenz entsprechend Tab. 3.7-1 (Berechnungsalgorithmus) berechenbar.

Tab. 3.7-1 Berechnungstabelle für Massenabtrag Δm und Oberfläche O_S für eine Körnung.

ρ_0=	d_0 = m_0=	O_{S0}= Gl. 3.7-3
Δd	Δm	O_S
mm	kg	m²/kg
0,000	Gl. 3.7-8	Gl. 3.7-7
0,005		
***		

Auch für Korngemische lassen sich die Massen und Phasengrenzflächen aller Komponenten berechnen. Nach Tab. 3.7-1 ist die Berechnung der Funktion des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten für gegebene Korngemische in Abhängigkeit von Δm (Gl. 3.7-10) implizit auch über Tabellenkalkulation möglich.

3.7.1.2 Modellrechnungen

Entsprechend der in Pkt. 3.7.1 zusammengestellten Grundlagen erfolgten Modellrechnungen für Oberflächen-Massenaustragskurven, zunächst für ein binäres Korngemisch mit den Komponenten:

d_0 = 0,05 mm bzw. 0,5 mm

m_0 = 1g und ρ_s=2,5g/cm³ .

Abb. 3.7-1 Oberflächen-Massenaustragskurven für ein binäres Korngemisch mit einem Durchmesserverhältnis 1:10

Die Oberfläche des feineren Korns gilt als Bezug für die relative Oberfläche. Abb. 3.7-1 zeigt die berechneten relativen Oberflächen in Abhängigkeit vom relativen Masseaustrag für verschiedene Masseanteile der Grobkornfraktion an der Gesamtmasse des Gemisches.
Die feinere Körnung löst sich mit der zehnfachen Lösegeschwindigkeit im Vergleich zur gröberen Komponente auf. Dieses ist auch in den Korngemischen zu erkennen, in denen die Auflösung des Feinkorns als *Knick* in der jeweiligen Kurve erscheint.
Die Darstellung in Abb. 3.7-1 ist direkt mit den experimentell bestimmten Beziehungen zwischen massebezogenem Stoffübergangskoeffizient und Leitfähigkeitsaustrag (s. Abb. 3.4-9) vergleichbar. Abb. 3.7-2 zeigt die Ergebnisse der Versuche SN001 bis SN004 im Vergleich mit drei fiktiven Korngemischen.

Abb. 3.7-2 Massebezogene Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag von Versuchen und drei fiktiven Korngemischen

Die in den Fluidzirkulationsversuchen bestimmten Abhängigkeiten zwischen dem massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten und dem Stoffaustrag lassen sich durch ein Schrumpfkornmodell, ähnlich dem *shrinking core*- (Schrumpfkern) Modell nach WUNDERLY et al. (1996) der Pyritverwitterung beschreiben.

3.7.2 Einfaches Phasengleichgewichtsmodell für Wasser-Kippensand-Systeme auf der Basis von Oberflächenreaktionen

3.7.2.1 Definition eines komplexen Phasensystems für die Modellierung von 4-Stufen-Batch-Versuchen

Für die Modellierung von komplexen Phasengleichgewichten mit dem geochemischen Berechnungsmodell PHREEQC (PARKHURST 1995) wurde entsprechend Pkt. 2.4 ein Phasengleichgewichtsmodell mit im Lösungsgleichgewicht stehenden Mineralphasen und einer kationenadsorbierenden Oberfläche (Anlage 3.7) konzipiert.
Die eingesetzte Feststoffmenge mit allen chemischen Eigenschaften ist am Anfang zu definieren und bleibt während der Modellierung konstant. Die Phasenverhältnisse werden durch entsprechende *Wasserzugabe* eingestellt.

- Versuchstemperatur 25 °C
- Feststoff: 1 kg (1000g) Trockensubstanz
- wasserlösliche Stoffe: absolut in mol, damit ergibt sich der Bezug auf 1 kg Trockensubstanz [mol/kg, mmol/kg]
- Wasser der Probe: 5% Wassergehalt (0,05 l/kg)
- Luftphase 1 Liter (Berücksichtigung der Gasphase Luft zur Gewährleistung der aeroben Prozeßführung)

Das Säure-Base-Verhalten der Sandoberfläche entspricht der des Quarzes analog Gl.2.4-9 und 2.4-10.

$$\begin{aligned} Sand_sOH + H^+ &\leftrightarrow Sand_sOH_2^+ & \log K = 4,5 \\ Sand_sOH &\leftrightarrow Sand_sO^- + H^+ & \log K = -7,2 \end{aligned} \qquad (3.7\text{-}11)$$

An der Kippensandoberfläche wird nur die Wechselwirkung mit Protonen (Säure-Base-Funktion) und mit einem zweiwertigen Kation, stellvertretend Calcium, zugelassen. Die Wechselwirkung des Calciums wurde aus dem Basisdatensatz (*Wateq4f*) PhreeqC (PARKHURST 1995) übernommen, der der Wechselwirkung mit einer Eisenhydroxidoberfläche entspricht.

$$Sand_sOH + Ca^{2+} \leftrightarrow Sand_sOHCa^{2+} \qquad \log K = 4,97 \qquad (3.7\text{-}12)$$

Der Einfluß elektrostatischer Wechselwirkungen wird noch nicht berücksichtigt. Die Anzahl der Adsorptionsplätze (KAK) lag in den Modellrechnungen zwischen 0,01 und 0,2 mol pro kg Feststoff.
Unter den vorangegangenen Einschränkungen wird Calciumsulfat (umgerechnet 5 mmol/kg Gips) als Anfangsfestphase zugegeben. Um ein schwach saures Milieu einzustellen, wurde zusätzlich Eisen(II)sulfat (umgerechnet 0,01 mmol/kg als Melanterit) eingesetzt und ein Gleichgewicht mit amorphem Eisenhydroxid zugelassen. Diese Zusammensetzung ist mit der schwach saurer Kippensande vergleichbar.
Die Melanterit-Phase wird im Probenwasser (definierte Anfangsfeuchte) bereits aufgelöst und ist als selbständige Phase nicht mehr im Kippensand vorhanden.

Modellierungsschritte (siehe Eingabefile Anlage 3.7):

1. Herstellen eines im Lösungsgleichgewicht mit den eingesetzten Mineralen stehenden Probematerials
2. Reduzierung des Lösungsvolumens im Gleichgewicht auf 0,05 · 1 l entsprechend dem vorausgesetzten Wassergehalt.
3. Gleichgewichtseinstellung mit der Oberfläche in einem gesonderten Schritt mit der Definition der Oberfläche und Gleichgewichtseinstellung zur Bodenlösung unter den vollständigen Versuchsbedingungen. Dabei wird die Stoffbilanz des Systems durch die an der definierten Oberfläche adsorbierten Komponenten erweitert. Die Oberfläche der Probe wird für die Mischungsreaktionen abgespeichert.
4. Modellierung durch Mischung in weiteren Schritten
   Dabei sind die Ausgangsdaten vor der Mischung zu laden. Da die Verdünnungslösung standardmäßig 1 Liter beträgt, wird das Mischungswasser jeweils zu
   - 1 kg Trockensubstanz mit löslichen Bestandteilen und Oberflächen und
   - 0,05 kg Wassergehalt der Probe (im Gleichgewicht mit der Trockensubstanz)
   gegeben. In die Modellrechnung wurde ein dem gesättigten Grundwasserleiter entsprechendes Phasenverhältnis (z = 0,35) zusätzlich aufgenommen.

Die Modellierung wurde für unterschiedliche Kationenaustauschkapazitäten KAK (Konzentration von Oberflächengruppen), nach dem Schema der 4-Stufen-Batchversuche, einschließlich einer Feuchtigkeit von 5 % und dem wassergefüllten Porenraum durchgeführt. Da für Eisen keine Wechselwirkungen mit der Oberfläche definiert wurden, beeinflußt die KAK nicht die Lösungskonzentration von Eisen.

Abb. 3.7-3 Ionenstärke im Phasengleichgewicht in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis und der Kationenaustauschkapazität

Unter den gewählten Randbedingungen sind die Oberflächengruppen des Ausgangsmaterials nahezu mit Calcium abgesättigt. Während der Verdünnung mit Wasser gehen diese zunehmend in Lösung. Auch bei hohem Phasenverhältnis z verbleibt noch ein erheblicher Teil des Calciums an der Oberfläche gebunden. In der stark konzentrierten Lösung liegen Festphasen von Gips und Jarosit-H vor.
Die modellierten Batch-Versuche können ebenfalls nach Gl. 3.4-3 ausgewertet werden. Dabei verhalten sich die nicht mit der Oberfläche wechselwirkenden Komponenten mit B_X = 1 nahezu ideal. Bei dem mit der Oberfläche wechselwirkenden Kation (Ca) wird B_{Ca} mit zunehmender Kationenaustauschkapazität kleiner (Tab. 3.7-2). Die Ionenstärke μ (der elektrischen Leitfähigkeit etwa analog) als ein gewogenes Mittel der Ionenkonzentrationen gibt folgerichtig ebenfalls diese Wechselwirkungen wieder.

Tab. 3.7-2 Berechnete Koeffizienten der Regression nach Gl. 3.4-3

KAK	$FeSO_4$	Ca-ges	A_X[auf Basis mg/kg]					B_X				
mmol/kg			pH	µ	SO_4	Ca	Fe	pH	µ	SO_4	Ca	Fe
10	0,010	15	4,56	1,19	2,68	2,24	-0,30	0,60	0,90	1,00	0,89	0,98
50	0,010	55	4,33	1,15	2,68	2,21	-0,25	0,59	0,81	1,00	0,77	1,00
100	0,010	104	4,27	1,14	2,68	2,21	-0,25	0,57	0,77	1,00	0,72	1,00
200	0,010	252	4,20	1,15	2,68	2,25	-0,25	0,54	0,71	1,00	0,66	1,00
100	5,000	55	2,58	1,22	2,68	1,85	1,67	0,66	0,80	0,96	0,71	0,84

Bei den noch geringen Abweichungen von der idealen Verdünnungskurve stimmen die dem Gehalt wasserlöslicher Stoffe entsprechenden Koeffizienten A_X relativ gut mit den anfangs definierten Mineralgehalten überein.

- SO_4 = 5 mmol/kg
- Ca = 4,3...4,0 mmol/kg

Die Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche werden nachfolgend in zwei einfachen sogenannten *Sandmodell*en zusammengefaßt.

3.7.2.2 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zu einem *Sandmodell*

Die Parameter des entwickelten Modelles können an die Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche angepaßt werden. Allerdings sollte dabei auch Eisen an der Oberfläche adsorbiert werden können. Dafür wurde ein dem Calcium analoges Verhalten postuliert. Das einfache Modell beschreibt die Wechselwirkungen im Kippengrundwasserleiter für:

- Calcium, Eisen, Protonen
- Sulfat
- Sauerstoff
- Festphasen Gips, Eisen(II)sulfat, Eisen(III)hydroxid, Jarosit-H
- Kippensand mit Kationenaustauschkapazität bezüglich der definierten Kationen

Zusätzlich kann der anorganische Kohlenstoff zur Betrachtung hydrogencarbonatgepufferter Systeme mit aufgenommen werden. Die Modellparameter wurden durch wiederholte Berechnungen nach Pkt.3.7.2.1 an die Versuchsdaten (s.Tab. 3.7-3 und 3.7-4) angepaßt. Die Parameter der Anpassung an den gesättigten Kippengrundwasserleiter Schlabendorf (Daten des SGM 1) enthält Tab. 3.7-3.

Tab. 3.7-3 Anpassungsergebnisse für den gesättigten Kippengrundwasserleiter Schlabendorf (SGM1)

Regressionen für **KAK = 100mmol/kg**	**pH**	**Ionenstärke**	**SO_4**	**Ca**	**Fe-G**
A [Basis: mg/kg]	4,01	1,14	2,68	2,21	0,29
B	0,62	0,77	1	0,72	0,98
R^2	0,99	1	1	0,99	1
Laborergebnisse:					
A	3,8...4,2	Ltf	2,4	1,8...2	-0,2...-0,6
B	0,5...0,8	0,7...0,8	0,9	0,3...0,6	0,3

Bei der Anpassung des Modellsystems bestimmten die eingesetzten Minerale in stärkerem Umfange die Ergebnisgrößen $\boldsymbol{A_X}$ und $\boldsymbol{B_X}$ als die Kationenaustauschkapazität. Die eingegebenen Mineralvorräte orientierten sich nach den in REV-Versuchen gemessenen Mengen mit

- Gips 5 mmol/kgund
- Eisen(II)sulfat 0,04 mmol/kg,

wobei mit dem Eisensulfatgehalt der pH-Wert im berechneten Batch-Versuch eingestellt wurde.

Die Parameter der Anpassung an stark saure Kippensande sind in Tab. 3.7-4 zusammengefaßt. Die Eigenschaften dieses repräsentativen Sandes wurden aus den nachträglich versauerten Materialien des SGM 2 sowie der sauren Materialien aus den Referenzgebieten zusammengestellt.

Tab. 3.7-4 Anpassungsergebnisse für stark saure Kippensande

Regressionen für KAK = 100mmol/kg	**pH**	**Ionenstärke**	**SO_4**	**Ca**	**Fe-G**
A [Basis: mg/kg]	2,16	1,60	3,36	1,92	2,64
B	0,66	0,80	0,92	0,80	0,90
R^2	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99
Laborergebnisse:					
A	1,6...2,6	Ltf	3,3...4,3	2...3,5	2,5...3,3
B	0,5...0,8	0,5...0,8	0,1...1	0,5..0.,8	1,5

Die eingegebenen Mineralvorräte orientierten sich nach den in REV-Versuchen gemessenen Mengen mit

- Gips 10 mmol/kgund
- Eisen(II)sulfat 30 mmol/kg,

Auf der Basis der Erkundung konnten Parameter für ein einfaches naturwissenschaftlich begründetes Modell (PHREEQC) geschätzt werden. Die vorliegenden noch groben Anpassungen zeigen den einzuschlagenden Weg zur Parameteridentifikation. Für eine Reihe weiterer wichtiger Einflußfaktoren fehlen gegenwärtig noch mit Parametern ausgerüstete Modellansätze:

- Anionensorption, speziell für Sulfat
- Säure-Base-Verhalten
- Komplexbildung mit löslichen organischen Stoffen
- organische Matrix mit analogen Phasengleichgewichten

Die durchgeführten Rechnungen zeigten, daß durch Anpassung des einfachen Modellansatzes an Laborexperimente die Verhältnisse im Grundwasserleiter schrittweise modelliert werden können.

3.7.3 Retardationsfaktor aus dem empirischen Gleichgewichtsmodell

Der nach Gl. 2.4-5 definierte Retardationsfaktor R_F wird für beliebige Wasser-Feststoff-Verteilungen, den Isothermen, aus einer einfachen Stoffbilanz abgeleitet.
Gegeben sei eine Stromröhre mit einer mobilen und einer festen Phase. Die Verteilung eines Stoffes beschreibt die Verteilungsisotherme $q(c)$. In dem System sind zwei Gleichgewichtszustände, $(c_0,q(c_0))$ und $(c_1,q(c_1))$, erlaubt. Die Volumenanteile beider Gleichgewichtszustände an der Gesamtröhre und die Ausbreitung der Grenze zwischen beiden Zuständen Q_G wird über die Stoffbilanz berechnet, wenn bei einem konstanten Durchfluß Q_D der Stoff mit der Konzentration c_1 zuläuft und das System mit der Konzentration c_0 verläßt.
Die Gesamtkonzentrationen c_{G0} und c_{G1} des Stoffes sind für jeden der beiden Abschnitte definiert:

$$\begin{aligned} c_{G0} &= n_P c_0 + \rho_s q(c_0) \\ c_{G1} &= n_P c_1 + \rho_s q(c_1) \end{aligned} \qquad (3.7\text{-}13)$$

Und für die Stoffbilanz gilt:

$$Q_D(c_1 - c_0) = Q_G(c_{G1} - c_{G0}) \qquad (3.7\text{-}14)$$

Der Quotient beider Volumenströme entspricht definitionsgemäß Pkt. 2.4.3.1 dem Retardationsfaktor R_F:

$$R_F = \frac{Q_D}{n_P Q_G} = \frac{1}{n_P} \cdot \frac{c_{G1} - c_{G0}}{c_1 - c_0} \qquad (3.7\text{-}15)$$

In Gl. 3.7.-15 werden die Massenbilanzen und Isothermengleichungen eingesetzt.

$$R_F = 1 + \frac{\rho_S}{n_P} \cdot \frac{q(c_1) - q(c_0)}{c_1 - c_0} \qquad (3.7\text{-}16)$$

Unter Verwendung des Verteilungskoeffizienten nach Gl. 2.4-4, Nullsetzen des Anfangsgleichgewichtes sowie Verwenden der Feststoffdichte des Adsorbens geht Gl. 3.7-16 in Gl. 2.4-5 über. Über die

4-Stufen-Batch-Versuche ließen sich für das komplexe Phasengleichgewicht Isothermen nach Gl. 3.4-9 ermitteln. Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 3.7-16 ein, erhält man für dieses Gleichgewichtsmodell den von den Konzentrationen abhängigen Retardationsfaktor R_F:

$$R_F = 1 + \frac{\rho_S}{n_P} K \frac{c_0^n - c_1^n}{c_1 - c_0} \qquad (3.7\text{-}17)$$

Die Anwendungsgrenzen von Gl.3.7-17 müssen durch (Migrations-) Untersuchungen ermittelt werden.

4. Felduntersuchungen

4.1 Erkundungsarbeiten

4.1.1 Das Untersuchungsgebiet im Kippengebiet Schlabendorf/Nord

Das Untersuchungsgebiet befindet sich südwestlich der Stadt Lübbenau in flachwelligem Gelände mit Höhen von +50 bis +60 m NN (Abb. 1-3). Die Baunkohlenlagerstätten Schlabendorf/Nord, Schlabendorf/Süd und Schlabendorf/Mitte wurden zwischen 1959 und 1991 ausgekohlt. Im Untersuchungsgebiet Schlabendorf/Nord belief sich von 1959 bis 1977 die Kohleförderung auf 137 Mio. Tonnen. Im Regelbetrieb waren im Tagebau Schlabendorf/Nord zwei Abraumförderbrücken (AFB F34) eingesetzt. Während des laufenden Betriebes entstanden die Tagebauseen A(1962), B(1963/64), C(1966) und der Randschlauch F(1974-77). Der Tagebausee F bildet den nicht verfüllbaren Teil am Strossenende des Tagebaus, verursacht durch die Fördertechnologie einer Abraumförderbrücke (Der Braunkohlenausschuß 1993). Vor dem Bergbau dominierten im Süden des Untersuchungsgebietes Waldflächen, während im Norden und Westen eine landwirtschaftliche Nutzung überwog.
Im 19. Jahrhundert wurden zusätzlich in vorhandenen Senken künstliche Teiche angelegt. Vor dem Beginn des Bergbaus herrschten Grundwasserflurabstände von 0,5 bis 2,0 m. Die ursprüngliche Grund- und Oberflächenwasserfließrichtung folgte dem Gefälle der Oberfläche entsprechend von Süden nach Norden. Der Gebietsabfluß lag im bergbaulich unbeeinflußten Zustand bei ca. 4 l/(s·km²).
Auf den Kippenflächen des ehemaligen Tagebaus Schlabendorf/Nord bestimmen gegenwärtig Äcker (ca. 65%), Grünland und Nadelwald (ca. 29%) das Landschaftsbild. Bedingt durch die massiven Veränderungen des Landschaftsbildes ist mit bleibenden hydrologischen Änderungen zu rechnen. In verschiedenen umliegenden Ortschaften werden die ursprünglichen Grundwasserstände nicht wieder erreicht. Durch die Flutung der Restlöcher erhöhen sich die Verdunstungsverluste, so daß bei extremen hydrologischen Verhältnissen (Trockenzeiten) die Abflußspende aus dem Gebiet zeitweise gegen Null gehen kann. Nach Wiederherstellung der natürlichen Abflußverhältnisse (2015...2030) wird das Grundwasser nach Norden in Richtung Spree abfließen. Teile des gegenwärtig noch zugänglichen Kippengeländes sollen in Zukunft überflutet sein
Nach Ergebnissen von REICHEL et al. (1994) ist *in der Kippe der primäre Prozeß der Pyritverwitterung weitgehend abgeschlossen*. Zwischen- oder Endprodukte des Verwitterungsprozesses befinden sich im Bodengerüst oder sind bereits im Grundwasser gelöst.

4.1.2 Das Grundwasserbeschaffenheitsmeßsystem

Bei der Planung der Grundwasserbeobachtungen wurde die derzeitige Grundwasserströmung beachtet. Das Grundwasser befindet sich gegenwärtig zwischen +55 m NN und +44 m NN (8,9 und 23,6 m u.G.) und fließt mit einem Gefälle zwischen 0,4 bis 4,2 ‰ nach Südosten bzw. Osten in Richtung Tagebausee F. Die Grundwasserverhältnisse im Untersuchungsgebiet der Stichtagsmessung 5/97 (LAWALL 1996) veranschaulicht Abb. 4.1-1.

Die Grundwasserströmung verläuft etwa entlang der (orthogonal zu den Isohypsen) eingezeichneten Strombahnen aus dem Gewachsenen zum Tagebausee F. Die am Rande gelegenen flachen Tagebauseen beeinflussen das obere Grundwasser nur unwesentlich.
Die durch die Versuchsfläche führende Strombahn zwischen dem Kippenrand und dem Tagebausee F wurde als begradigte Schnittlinie von etwa 5 km Länge durch den Grundwasserleiter angenommen. Der Vertikalschnitt entlang dieser Linie bis in den liegenden tertiären Grundwasserleiter hinein definiert das untersuchte Strömungsprofil. Dem Isohypsenplan (Abb. 4.1-1) entsprechend fließt das Grundwasser nördlich und südlich dieser Linie etwa parallel zu diesem Profil in Richtung Tagebausee F. In der Nähe der Versuchsfläche, aber in einem nicht durch Verdichtungssprengungen gefährdeten Bereich, erfolgte die Standortwahl für den Multilevelpegel SGM 1 auf einer Lichtung des Kiefernforstes.
Der zweite Multilevelpegel SGM 2 erhielt seinen Standort in der Nähe des äußeren Kippenrandes am Tagebausee C. Damit kann die Grundwasserbeschaffenheit jeweils am äußeren Kippenrand und vor dem Abstrom in den Tagebausee tiefenorientiert untersucht werden.

Abb. 4.1-1 Skizze des Versuchsgebietes Schlabendorf/Nord

Zwischen diesen beiden Endpunkten des Strömungsprofils befinden sich Altpegel des LMBV-Pegelnetzes, hauptsächlich 2"-Grundwasserbeobachtungsrohre (GWBR) mit 2 m Filterstrecke oberhalb des Liegendstauers für Grundwasserstandsmessungen.

Abb. 4.1-2 Installation des Multilevelpegels SGM 1

Die Lage der Filterbereiche wurde zusammen mit den Meßstellen der Multilevelpegel in das Strömungsprofil hineinprojiziert (s. Abb. 4.1-3)

Abb. 4.1-3 Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen im Strömungsprofil (GWBR als Pegelnummer und Meßstellen der Multilevelpegel)

Teilweise bis an die Filteroberkante verschlammte Altpegel mußten entschlammt werden.

4.1.3 Auswahl eines tiefenorientierten Probenahmesystems

Zur Untersuchung der Beschaffenheitsänderungen im Kippengrundwasserleiter sind tiefenorientierte Grundwasserprobenahmen erforderlich. Ergänzend zu dem Meßnetz der LMBV wurde ein tiefenorientiertes Meßnetz konzipiert. Davon sind jedoch nur zwei Multilevelpegel realisiert worden.
Zur tiefenorientierten Beprobung standen folgende Systeme zur Auswahl:

- vollständig verfilterte Grundwassermeßstellen
- mehrfach verfilterte Grundwassermeßstellen
- Meßstellenbündel
- Meßstellengruppen
- Sondermeßstellen

NITSCHE et al. (1997) bewerteten die Vor- und Nachteile dieser verschiedenen tiefenorientierten Beprobungssysteme mit der Empfehlung von Sondermeßstellen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß in einer Bohrung ein Trägersystem installiert wird, an dem in verschiedenen Tiefen hydraulisch voneinander getrennte Filterelemente bzw. Probenahmesysteme angeordnet sind. Zwei Systeme von Sondermeßstellen (Multilevelpegel) standen zur Auswahl:

- Bei der **Multi-Level-Technik der Ruhr-Universität Bochum** (LEUCHS 1988) werden einzelne Kiesbelagfilter (max. 20 pro Bohrung) zusammen mit Hart-PVC-Schläuchen, die bis an die Geländeoberfläche reichen, an einem Vollrohr befestigt, dessen unterer Teil verfiltert ist. Beim Ziehen der Verrohrung nach dem Einbau des Meßsystems *fließt* das natürliche Sedimentmaterial an die entsprechenden Einzelfilter heran. Liegt der Grundwasserspiegel mehr als 7 m unter der Geländeoberfläche, können Injektoren installiert werden. Druckbeaufschlagung mittels Preßluft oder Stickstoff fördert die in den Injektor geströmte Flüssigkeitsmenge an die Erdoberfläche. Die im Grundwasser gelösten Gase werden dabei kaum verändert. LEUCHS (1988) empfiehlt, frühestens ein halbes Jahr nach dem Brunnenbau mit der Beprobung zu beginnen.
- Das am Dresdner Grundwasserforschungszentrum entwickelte und industriell gefertigte **SGM-System** (**S**icker- und **G**rundwasser**m**eß-System, UIT 1994) und seine Einbautechnologie gestatten es, daß in einer Bohrung grundsätzlich sowohl mehrere Bodenüberwachungselemente in der wasserungesättigten Zone als auch mehrere Grundwasserüberwachungselemente in der wassergesättigten Zone in praktisch beliebigen Teufen positioniert werden können. Der vertikale Mindestabstand der Überwachungselemente sollte im Hinblick auf eine wirksame Horizonttrennung nicht kleiner als 2 m sein (EICHHORN et al. 1993). Druckluftgesteuerte Membranpumpen fördern die Proben aus beliebiger Tiefe (ca.1 l/min). Die gleiche Fördertechnologie zuzüglich Packersystem wird als mobile Anlage zur Beprobung von Grundwasserbeobachtungsrohren ab 2" Durchmesser eingesetzt.

Für die Errichtung von neuen Gütemeßstellen bestand die Wahl zwischen diesen beiden Sondermeßstellen. Der Meßstellenausbau erfolgte nach Ausschreibung beider Varianten nach dem SGM-System. Für die Wahl des Systems waren entscheidend:

- Probenförderung mit Membranpumpe, die jeden Gas/Wasser-Kontakt ausschließen,
- Verwendung des gleichen Förderprinzips in einer mobilen Technik zur Beprobung von Grundwasserbeobachtungsrohren,
- hohe Zuverlässigkeit bei langer Nutzungsdauer durch alternative Probemöglichkeiten bei Ausfall von Probenahmepumpen
- Lieferung und Einbau des Probenahmesystems durch eine Spezialfirma in der Region, die für Reparatur und Gewährleistungsaufgaben verfügbar ist

Der Multilevelpegel SGM 1 enthält noch drei Meßstellen im Sickerbereich. Deren Beprobung ist erst nach dem Grundwasseranstieg möglich Am Standort des SGM 2 wird das Grundwasser nur noch wenig ansteigen. Deshalb wurden dort keine Meßstellen im Anstiegsbereich installiert. Die Entnahmehorizonte des SGM 1 sind im Innenrohr mit Scheibenpackern voneinander getrennt. Dadurch konnten keine Drucksensoren in verschiedenen Tiefen eingebaut werden (Anlage 4.2).
Das Innenrohr des SGM 2 wurde mit dem erbohrten Material und zusätzlichen Tonsperren verfüllt und die in Tab. 4.1-1 angegebenen Drucksensoren installiert. Dadurch ist an diesem Standort das Grundwasserpotential an der Grundwasseroberfläche, über dem Stauer sowie unter dem Stauer meßbar.
Probenentnahmen für Laboruntersuchungen erfolgten für den SGM 1 alternierend je Bohrmeter in Kunsstofflinern (20 gestörte und 21 ungestörte Proben). Bei der Bohrung für den SGM 2 wurden alle Proben in Liner gefüllt.

Tab. 4.1-1 Meßstellenausbau der Multilevelpegel SGM 1 und SGM 2

SGM 1ab 1/97			**SGM 2** ab 5/96		
Meßstelle	**Ausbau** [m u.G.]	Bemerkung	**Meßstelle**	**Ausbau** [m u.G.]	Bemerkung
SGM1_12	**7**	reduzierte Sperrschichten	SGM2_7	11	
SGM1_11	**9**		SGM2_6	14	Drucksensor
SGM1_10	**11**	seit 11/97 grundwasserführend	SGM2_5	19	
Grundwasseranschnitt 13,4 m u.G. (12/96)			SGM2_4	24	
SGM1_9	**13**		SGM2_3	30	
SGM1_8	**16**		SGM2_2	37	Drucksensor
SGM1_7	**19**				Kohle als Stauer
SGM1_6	**22**		SGM2_1	ca.41	Drucksensor
SGM1_5	**25**				
SGM1_4	**28**				
SGM1_3	**31**				
	---------	GW-Hemmer 33-34m			
SGM1_2	**36**				
SGM1_1	**40**				
		Endteufe 41,0m			

4.1.4 Grundwasserprobenahme

4.1.4.1 Beprobung der Altpegel (GWBR)

Für die Beprobung der Multilevelpegel und den GWBR der LMBV wurde das genannte Membranpumpensystem mit einem Volumenstrom von ca. 1 l/min eingesetzt. Die 2"-Probenahmepumpe wurde wegen des geringen Spielraumes zum Pegelrohr ohne Packer in den jeweiligen Filterbereich abgesenkt. Aufgrund des relativ geringen Förderstroms der Probenahmepumpe bildete sich um die beprobten GWBR kein bzw. nur ein sehr kleiner Absenkungstrichter aus. Die Probenahmepumpe ist mit einem 50 m langen Schlauchsystem auf einer Schlauchtrommel

verbunden. Insbesondere Sonneneinstrahlung verfälscht die Wassertemperatur während der Beprobung. Die Veränderung des pH, der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur während der ersten Beprobung des Altpegels 338 am 3.05.1995 zeigt Abb. 4.1-4.
Wegen der starken Verschlammung des Pegels wurde nach 15 Minuten eine leistungsstärkere Injektorpumpe eingesetzt. Diese minderte die starke Trübung des geförderten Wassers kaum. Nach dem Erreichen stabiler Grundwasserparameter wurde nach insgesamt 80 Minuten die Probe (Pkt. 3.1.1, Anlage 4.1) entnommen.

Abb. 4.1-4 Veränderung des pH, der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur während der ersten Beprobung des Altpegels 338.

Während des Untersuchungszeitraumes fanden im Bereich der Kippen Schlabendorf/Nord und Süd im Rahmen des Projektes *Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder ("*Geologische Gemeinschaftsaufgabe*")* von GAST & KATZUR (1996, 1997) Beprobungen statt, wobei auch eine Meßstelle aus dem Untersuchungsgebiet mit genutzt wurde. Diese Analysenergebnisse (WURL 1997) sind in Tab. 4.1-2 den eigenen Ergebnissen (BTUC) gegenübergestellt.

Tab. 4.1-2 Vergleich einer Beprobung des Pegels 315 mit Daten von WURL (1997)

Bezeichnung		P 315	
		Großradden, Tertiär	
		BTUC	WURL (1997)
Datum		10.05.95	13.11.96
Temp	°C	-	10,8
pH	1	7,18	7,17
Ltf	µS/cm	1 990	1 620
Fe	mg/l	8,6	5,1
SO4	mg/l	559	490

GAST & KATZUR (1996) verwendeten ein Probenahmesystem mit höherer Förderleistung (*Grundfos*-Pumpe). Unter Beachtung der zeitlichen Distanz beider Beprobungen sind die Unterschiede gering.
Bei der ersten Beprobung ausgewählter, im Untersuchungsgebiet liegender Altpegel fiel deren starke Verschlammung auf. Deshalb wurde eine Brunnenbohrfirma mit der Entschlammung einiger im Strömungsprofil liegenden GWBR beauftragt. Tab. 4.1-3 und Tab 4.1-4 zeigen in der Gegenüberstellung einige Analysenparameter vor und nach der Entschlammung.

Tab. 4.1-3 Vergleich einiger Analysenparameter vor und nach der Entschlammung der Pegel P 1009 und P 338

Bezeichnung		P 1009				P 338			
		vorher	entschlammt			vorher	entschlammt		
Parameter	Datum	03.05.95	10.06.96	12.09.96	24.04.97	03.05.95	10.06.96	12.09.96	24.04.97
pH	1	5,79	5,69	5,67	5,82	4,25	4,35	4,40	4,71
Ltf	µS/cm	5 940	5 690	5 950	5 860	4 540	3 560	3 630	3 500
Fe	mg/l	2 300	1 800	2 318	2 115	840	1 020	900	745
Ca	mg/l	360	500	458	291	413	533	486	394
SO_4	mg/l	5 500	**1 040**	5 340	5 860	2 190	2 020	2 790	3 180

Bis auf die markierte Abweichung in der Sulfatkonzentration (Ausreißer) beeinflußte die durchgeführte Pegelentschlammung die Beschaffenheit der Grundwasserproben praktisch nicht. Das verdeutlichen auch die in Tab. 4.1-4 zusammengestellten Daten des Pegels 1019, der am 1.12.1997 mit erhöhter Abpumpmenge beprobt wurde.

Tab. 4.1-4 Vergleich einiger Analysenparameter vor und nach der Entschlammung des Pegels 1019

Bezeichnung		P 1019			
		vorher	entschlammt		
				10 min	95 min
Datum		10.05.95	24.04.97	1.12.97	
pH	1	6,09	6,33	6,22	6,29
Ltf	µS/cm	3 730	2 940	3 020	3 040
Fe	mg/l	340	230	229	255
Ca	mg/l	495	562	715	816
SO4	mg/l	1 540	1 780	1 879	1 732

Die Calcium- und Sulfatkonzentrationen stiegen langsam an. Die aus den Altpegelbeprobungen gemessenen Grundwasserbeschaffenheiten weichen jedoch von denen der Multilevelpegel soweit ab, daß die Repräsentativität der entnommenen Proben noch weiterer Ergänzungen bedarf. Die Probleme werden in Pkt. 4.3 diskutiert.

4.1.4.2 Beprobung der Multilevelpegel

Die Multilevelpegel sind mit den gleichen Probenahmepumpen wie die eingesetzte mobile Technik ausgerüstet. Es werden gleichzeitig bis zu 6 Pegel abgepumpt, das löst einen horizontalen Anstrom auf die einzelnen Probenahmestellen aus. Zwischenliegende Tonsperren verhindern Kurzschlußströmungen.

Abb. 4.1-5 Einstellung einer konstanten Leitfähigkeit im geförderten Grundwasser bei der Beprobung des SGM 1 am 3.11.1997

Anlage 2.2 enthält die Probenahmetermine, sowie Anlage 4.1 die Analysenergebnisse, die im Pkt. 4.3 diskutiert werden.

4.2 Erkundungsergebnisse zum Kippengrundwasserleiter

4.2.1 Aufbau der Grundwasserleiter

Bei der Bohrung des SGM 1 wurde nur jeder zweite Bohrmeter gekernt. Von dem zwischen den Kernentnahmen vorhandenen Material füllte die Bohrfirma Mischproben für die Feststoffuntersuchungen ab. Aus der durchgehend gekernten Bohrung SGM 2 wurden von jedem zweiten Bohrkern die oberen 20 cm für die Untersuchungen entnommen. Von beiden Pegelbohrungen liegen Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen (Pkt.3.1.1) in je 2 m Abstand vor. Abb. 4.2-1 zeigt die Kurvenscharen der Sieblinien aus dem Kippen- und dem Liegendgrundwasserleiter.

Abb. 4.2-1 Siebkurvenscharen des Kippengrundwasserleiters und des Liegendgrundwasserleiters (Tertiär)

Aus den Sieblinien wurden die k_f-Werte nach Beyer (BUSCH et al. 1993) berechnet und auf Abb. 4.2-2 als Tiefenprofile dargestellt (Anlage 4.3).

Abb. 4.2-2 Tiefenprofile der k_f-Werte nach Beyer der Bohrungen SGM 1 und SGM 2

Nach dem Abbau der Braunkohle bis zum Liegendstauer wurde als untere Lage möglichst grobkörniges Material verkippt. Am Tiefenprofil des k_f-Wertes ist diese Schicht über dem Stauer des SGM 1 zu erkennen. Der Liegendstauer (Schluff) ist dort nur schwach ausgebildet. Am Pegel SGM 2 trennt eine 1,8 m mächtige Braunkohleschicht, in schluffige Schichten eingebettet, die Kippe von dem darunterliegenden tertiären Grundwasserleiter. Diese Schichten zeichnen sich durch hohe Wassergehalte der Proben (bis über 40 %) aus. Der Liegendstauer ist wahrscheinlich nicht über die gesamte Fläche des Versuchsgebietes durchgängig ausgebildet, sondern mehr oder weniger durchlässig, so daß beide Grundwasserleiter eingeschränkt miteinander kommunizieren.
Der liegende, tertiäre Grundwasserleiter ist aus etwas feinkörnigerem und schluffigem Material aufgebaut.

Tab. 4.2-1 stellt die mittleren Daten für beide Grundwasserleiter zusammen. Die vor allem in der Wassertechnologie eingesetzten wirksamen Korndurchmesser d_w berücksichtigen das Feinkorn nicht ausreichend. Deshalb wird nach einem von MAECKELBURG (1978) entlehnten Verfahren der äquivalente Kugeldurchmesser für eine homogene Kugelschüttung mit gleichem Oberflächen/Kornvolumen-Verhältnis berechnet und als d_w* bezeichnet. Dieser streut im Kippengrundwasserleiter relativ wenig, was im Einklang zu den Siebkurven auf Abb. 4.2-1 steht.

Tab. 4.2-1 Statistische Auswertung der aus den Kornverteilungen bestimmten Daten für den Kippen- und den tertiären GWL

Siebanalysen	**dw** mm	**U** 1	**dw*** mm	**k_f (Hazen)** m/s	**k_f (Beyer)** m/s
Kippengrundwasserleiter, 38 Siebanalysen					
Mittelwert	0,72	2,7	0,30	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
Standardabw.	0,54	0,5	0,05	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$
tertiärer Grundwasserleiter, 7 Siebanalysen					
Mittelwert	0,25	1,6	0,17	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
Standardabw.	0,13	0,3	0,02	$0{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2 \cdot 10^{-4}$

Die von LAWALL (1996) aus den Linern der Bohrung SGM 1 bestimmten Porenvolumen zeigt Abb. 4.2-3, zusammen mit den nach ungestörter Probenahme (Pkt. 3.4.4.6) in der Fluidzirkulationsanlage bestimmten Werten als Tiefenprofil.

Abb. 4.2.3 Tiefenprofil des Porenvolumens und Vergleich mit den in der REV-Fluidzirkulationsanlage bestimmten Werte

Außer der Messung bei 19 m Tiefe unterscheiden sich die Ergebnisse nur wenig. Die Bestimmungen des Porenvolumens in der REV-Fluidzirkulationsanlage streuen stärker als die mittels Stechzylinder bestimmten Werte. Eine signifikante Tiefenabhängigkeit ist nicht zu erkennen. Das Porenvolumen der untersuchten Grundwasserleiter ist mit 40 % relativ hoch.

4.2.2 Tiefen-Charakteristik im Chemismus des Grundwasserleitermaterials

Die Tiefenprofile des Glühverlustes und des Gesamtkohlenstoffgehaltes schwanken erheblich (s.Anlage 4.3). Die den Stauer am SGM 2 bildende Kohleschicht enthält bei 76 % Glühverlust Gesamtkohlenstoff von 30 mol/kg.

Die gemessenen Gesamtschwefelkonzentrationen des Grundwasserleitermaterials liegen zwischen 0 und 110 mmol/kg, was etwa 0 bis 0,35 % S entspricht (Abb. 4.2-5). In der Kohleschicht des Stauers am SGM 2 ergaben sich wesentlich höhere Werte. Im Bereich der Sickerstrecke und über dem Stauer wurden die niedrigsten Konzentrationen gemessen. Besonders am äußeren Kippenrand fallen unterhalb der Grundwasseroberfläche sehr hohe Schwefelkonzentrationen auf, was sich auch in einer starken Versauerungsneigung nach der Bohrkernentnahme bemerkbar machte (Pkt. 3.6).

Abb. 4.2-4 Tiefenprofile des Gesamtschwefels an beiden Pegelbohrungen

Die über den ungesättigten, den gesättigten und tertiären Grundwasserleiter gemittelten Elementgehalte faßt Tab. 4.2-2 zusammen.

Tab. 4.2-2 Elementgehalte der einzelnen Bereiche der Grundwasserleiter

Elementgehalt		SGM 1			SGM 2		
		Sicker	Kipp-GW L	t-GWL	Sicker	Kipp-GWL	t-GWL
C	mmol/kg	459	186	494	185	235	1 458
N	mmol/kg	28	5	11	0	0	0
S	mmol/kg	19	23	13	9	42	63

Die Ergebnisse der Stickstoffbestimmungen lassen sich noch nicht interpretieren.
Die Verteilung wasserlöslicher und sauer reagierender Bestandteile der Sedimente ließ sich mit den Orientierungsbatchversuchen (z = 10 nach Pkt. 3.4.1) ermitteln.

Abb. 4.2-5 Tiefenprofile der pH-Werte der Orientierungsbatchversuche (Multilevelpegel)

Die Tiefenabhängigkeiten des in diesen Versuchen gemessenen pH-Wertes stimmen an beiden Bohrungen erstaunlich gut überein. Der pH-Wert sinkt von der Kippenoberfläche bis zur Grundwasseroberfäche, um mit zu-

nehmender Tiefe in der Kippe wieder zu steigen. An der Grenze zum tertiären GWL steigt der pH-Wert (besonders deutlich am SGM 1) sprunghaft an.

Abb. 4.2-6 Tiefenprofile der elektrischen Leitfähigkeiten der Orientierungsbatchversuche (Multilevelpegel)

Die elektrische Leitfähigkeit (z = 10) steigt im Bereich um die Gundwasseroberfläche stark an. Im gesättigten Kippengundwasserleiter ist die Leitfähigkeit niedrig. SGM 2 weist im gesättigten Bereich geringere Leitfähigkeiten auf. Der Übergang zum tertiären GWL verläuft an beiden Bohrungen unterschiedlich.

4.2.3 Königswasserlösliche Stoffe am Grundwasserleitermaterial

Die säurelöslichen Stoffe des Grundwasserleiters wurden nach Königswasseraufschluß aus den Feststoffproben der Bohrungen SGM1 und SGM2 (Pkt. 4.1.3) bestimmt. Die Königswasseraufschlüsse des SGM 1 mußten vor ihrer Messung im ZAL mehrere Monate eingefroren werden. Das Landesumweltamt (Meßstelle Neuendorf) untersuchte die gleichen Proben. Die differierenden Ergebnisse enthält Tab. 4.2-3 (auf S.93).

Die Gehalte an königswasserlöslichen Stoffen streuten, unabhängig vom Untersuchungslabor, sehr stark und zeigten keine spezifischen Tendenzen mit der Tiefe (Anlage 4.3). Es waren keine typischen Tiefenprofile zu finden. Deshalb wurden für die einzelnen Bereiche der Grundwasserleiter die Mittelwerte in der Tab. 4.2-3 zusammengestellt.

4.2.4 Chemische Heterogenität des ungesättigten Grundwasserleiters

Zur Erkundung der Heterogenität der Schichten des Sickerbereiches wurden 5 Rammkernsondierungen von LAWALL (1996) im Bereich des Strömungsprofiles bis zu 8 m unter der Geländeoberkante abgeteuft. Eine Rammkernsonde mit 36 mm Durchmesser und ein elektrisch betriebener Schlaghammer fanden Verwendung. Aus jedem Bohrmeter oder entsprechend den geologischen Gegebenheiten häufiger sind Feststoffproben entnommen worden. Von repräsentativ ausgewählten Proben erfolgte die Ermittlung von Kornverteilungskurven, Trockensubstanz, Wassergehalt, sowie einige Orientierungsbatchversuche.

Die Bodenansprache und die Kornverteilungskurven zeigen einen überwiegend aus Fein- und Mittelsand sowie wechselnd Grobsand- mit bindigen Anteilen des bestehenden Untergrundes. Die große Anzahl der Proben mußte vor Ort mittels Handschüttelversuchen von nur 3 Minuten Dauer bewertet werden. Die nochmalige Durchführung von Orientierungsbatchversuchen erfolgte für einzelne Proben im Labor. Aus diesen Parallelversuchen ließen sich für die einzelnen Bohrungen Übertragungsfunktionen vom Handschüttelversuch auf den Orientierungsschüttelversuch bilden, mit denen die 3 Minutenwerte auf 2 Stunden übertragbar wurden. Abb. 4.2-7 stellt die Spannweite (dunkler Bereich) zwischen beiden Daten dar. Zur qualitativen Erfassung der Mächtigkeit von hoch und niedrig belasteten Materialien genügte diese Darstellung.

Tab. 4.2-3 Zusammenstellung der königswasserlöslichen Stoffe für spezifische Bereiche der Grundwasserleiter (Sicker = Sickerstrecke, Kipp-GWL = Kippengrundwasserleiter und t-GWL = tertiärer Grundwasserleiter)

Element		**SGM 1**						**SGM 2**		
		Sicker		**Kipp-GWL**		**t-GWL**		**Sicker**	**Kipp-GWL**	**t-GWL**
		ZAL	**LUA**	**ZAL**	**LUA**	**ZAL**	**LUA**	**ZAL**	**ZAL**	**ZAL**
Fe	mmol/kg	22,2	28,5	15,9	19,5	14,0	23,8	22,9	33,2	37,2
Mn	mmol/kg	0,15	0,43	0,11	0,34	0,18	0,36	0,03	0,14	0,09
Al	mmol/kg		134		48		77	32	28	50
Ca	mmol/kg	11	6	2	6	4	13	12	8	18
Mg	mmol/kg	4,6	4,6	4,8	2,8	8,4	5,0	16,6	17,5	9,0
Sr	µmol/kg	0,02	0,05	0,02	0,02	0,04	0,06	0,10	0,00	0,00
Na	mmol/kg	0,51	1,29	0,23	1,01	0,63	1,88	10,47	3,74	2,68
K	mmol/kg	4,18	7,51	2,48	4,61	5,35	13,61	7,72	5,77	6,01
Zn	mmol/kg	0,07	0,17	0,03	0,05	0,05	0,07	0,04	0,10	0,12
Cu	µmol/kg	19,3	18,1	13,6	10,4	8,0	13,6	6,6	8,6	15,7
Ni	µmol/kg	5,5	37,7	9,5	23,0	10,1	27,7	22,0	97,1	85,2
Cd	µmol/kg	0,18		1,21		0,81		0,59	0,83	0,00
Pb	µmol/kg	0,12	5,74	3,45	0,00	0,67	3,98	15,28	24,48	32,98
Co	µmol/kg	6,98	14,25	6,95	12,16	4,94	10,62	0,00	7,88	11,31
Hg	µmol/kg	1,19		0,20		0,00		0,00	0,02	0,00
As	µmol/kg	11,95		7,23		2,59		18,02	15,13	14,24
Cr	µmol/kg		84,65		58,23		64,15			
Ba	mmol/kg		0,33		0,08		0,25			
Ti	mmol/kg		10,41		5,55		6,52			
Th	µmol/kg		5,29		1,90		1,34			
Y	µmol/kg		14,61		9,13		10,54			

An den meisten Standorten ist die obere Schicht gering belastet. Dabei könnte es sich um Auswaschungen im Zusammenhang mit der Melioration handeln. Diese Vermutung bestätigt sich nicht generell.

Tab. 4.2-4 Standortbeschreibungen der Rammkernsondierungen

RKS	**Standort**	**Beschreibung**	
		obere Ausw.	Schichtung
RKS 1	am Waldrand, ca. 15 m östlich SGM1	0,2m	1m mit Maximum um 2m
RKS 2	ca. 10 m nördlich des Pegels 1009, lockere Bewaldung	1m	3m mit Feingliederung
RKS 3	im Wald, ca. 30 m östlich der Versuchsfläche	0,1m	1,5m mit Feingliederung
RKS 4	ca. 15 m vom Pegel 1019 entfernt, zwischen Straßenrand und Feldrand	1,1m	1m mit Feingliederung
RKS 5	am Feldrand, Nähe SGM 2	2,2m	1,8m

Hoch und schwach belastete Schichten wechseln sich ab und bilden regelrechte *Schichtpakete*. An den einzelnen Standorten ist der Abstand zwischen diesen Schichtpaketen bestimmbar (Tab. 4.2-4).
Im ungesättigten Bereich kann im Abstand von 0,9 bis 3 m mit einem Milieuwechsel im verkippten Material gerechnet werden. Da infolge der Bergbautechnologie die Schichten schräg verlaufen, gilt dieses auch in etwa für den horizontalen Schnitt.

Abb. 4.2-7 Tiefenprofile der Leitfähigkeit im ungesättigten Kippengrundwasserleiter (Rammkernsondierungen)

4.2.5 Grundwasserwiederanstieg und Grundwasserströmung im Untersuchungsgebiet

Bis zur Auffüllung des Tagebausees F, nach Einstellung natürlicher Verhältnisse, strömt Grundwasser durch die Kippe von West nach Ost entsprechend der auf Abb. 4.1-1 skizzierten Strombahnen. Der Grundwasserstand ver-

ändert sich am Außenrand der Kippe nur wenig und steigt in der Nähe des Tagebausees F (Lichtenauer See) mit bis zu 1 m pro Jahr am schnellsten an, wie Abb. 4.2-8 zeigt.

Abb. 4.2-8 Grundwasseranstieg an ausgewählten Pegeln während der Beobachtungszeit

Der ungewöhnliche Grundwasseranstieg am Pegel 1009 während des Jahres 1997 muß weiter beobachtet werden. Wie an den GWBR 1017 (Kippe) und 1018 (Tertiär) ersichtlich, kann der tertiäre Grundwasserleiter zeitweise ein höheres Potential als der Kippengrundwasserleiter besitzen. In diesem Fall strömt Grundwasser aus den Liegendschichten in die Kippe. Die Druckdifferenzen betragen nur einige Zentimeter und können sich auch umkehren. Am Multilevelpegel SGM 2 ist das Grundwasser über dem Liegendstauer leicht gespannt (Abb. 4.2-9).

Abb. 4.2-9 Grundwasseranstieg am Multilevelpegel SGM 2 in unterschiedlichen Tiefen

Die Energiepotentiale der durch die Kohle (Liegendstauer) getrennten Schichten unterscheiden sich an diesem Standort praktisch nicht.
Die ausgewählte Untersuchungsschneise entsprechend Abb. 4.1-1 verläuft etwa in Richtung einer Strombahn. Der zwischen SGM 2 und SGM 1 liegende Kippenabschnitt kann deshalb auch als ein gegenwärtiges Strömungsprofil, wie in Abb. 4.2-10 skizziert, betrachtet werden.

Für die Einschätzung der Strömungsverhältnisse entlang dieses Profilschnittes wird der Kippengrundwasserleiter homogen mit einheitlichem k_f-Wert angenommen. Die untere Begrenzung bildet der Liegendstauer. Je nach Potentialdifferenz zum oberen Kippengrundwasserleiter kommunizieren beide GWL wahrscheinlich über Öffnungen im Stauer. Der Stauer verläuft in der betrachteten Richtung etwa horizontal eben um 22 m NN.

Abb. 4.2-10 Einflüsse auf die Grundwasserströmungn der Profilebene

Das Porenvolumen hat Einfluß auf die Durchlässigkeit. Wegen des größeren Porenvolumens als bei natürlicher Lagerung wird für hydraulische Schätzungen $k_f = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ m/s vorgeschlagen. Unter diesen Randbedingungen läßt sich ein Strömungsprofil entsprechend Abb. 4.2-11 abschätzen.
Die Kippe wird entlang des Strömungsprofiles von drei unterschiedlichen Grundwässern durchströmt:

- Grundwasserneubildung der Kippe (100 mm/a nach BIEMELT (1997)),
- GW aus dem pleistozänen GWL in einer dünnen Zwischenschicht und
- Grundwasser aus dem tertiären Grundwasserleiter im unteren Bereich

Abb. 4.2-11 Geschätztes zweidimensionales Strömungsprofil

Die Mächtigkeiten dieser Strömungsbereiche lassen sich auf der vorhandenen Datenbasis nicht angeben. Die hypothetische Fließzeit zwischen Kippenrand und Tagebausee beträgt bei einem mittleren Gefälle (0,2 $^0/_{00}$) von 10 m auf 5000 m Fließweg und der daraus abgeleiteten Abstandsgeschwindigkeit um 40 bis 80 m/a etwa 60 bis 120 Jahre.

4.3 Grundwasserbeschaffenheit

4.3.1 Beschaffenheit im Strömungsprofil

Die Analysenergebnisse der Pegelbeprobungen erbrachten die Grundlagen für die Konstruktion der Verteilung wichtiger Parameter entlang des Strömungsprofils. Da Tiefenprofile nur von zwei Standorten vorliegen, zeigen die Abb. 4.3-1 bis Abb. 4.3-3 nur schematisch die Beschaffenheitsverteilung in der Schnittebene.

Das in Abb. 4.3-1 dargestellte Leitfähigkeitsprofil zeigt eine erhöhte Mineralisation im oberen Bereich des Grundwassers und eine Zunahme in Richtung Tagebausee. Die in der betrachteten Schneise stehenden Altpegel wurden in die Profilebene projiziert.

Abb. 4.3-1 Längsprofil der elektrischen Leitfähigkeit (Beprobung 4/97)

An den Altpegeln wurden meist extrem hohe Leitfähigkeiten gemessen, die nicht zu den Ergebnissen der Multilevelpegel passen. Der Liegendstauer bildet keine Beschaffenheitsgrenze bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit. Analog verhalten sich Sulfat, Eisen, Aluminium und Calcium. Die Bereiche mit hoher elektrischer Leitfähigkeit stimmen im wesentlichen mit denen niedriger pH-Werte überein (Abb. 4.3-2).

Abb. 4.3-2 Längsprofil des pH-Wertes (Beprobung 4/97)

Das Konzentrationsprofil des Eisens zeigt Abb. 4.3-3. Geringe schichtspezifische Untergliederungen sind hier nicht berücksichtigt.

Abb. 4.3-3 Längsprofil der Eisenkonzentration (Beprobung 4/97)

Auch hier zeigen die Messungen an den Altpegeln ungewöhnlich hohe Werte.

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Sickerwasserbeschaffenheit nach SCHAAF (1997) lassen sich Beschaffenheits-Tiefenprofile aus den gemittelten Analysendaten für die Multilevelpegel konstruieren.

Abb. 4.3-4 Tiefenprofile der Sulfatkonzentration im Sicker- und Grundwasser

Das Sickerwasser in 0,7 m Tiefe ist im Mittel noch nicht so stark mit Sulfat belastet wie das obere Grundwasser. Auf dem Sickerweg bis zur Grundwasseroberfläche nimmt das Sickerwasser noch erhebliche Sulfatmengen auf. Die Konzentrationsspitze des Sulfates wird einige Meter unter der Grundwasseroberfläche (15 bis 25 m u.G.) erreicht.

Das Tiefenprofil des Stöchiometriequotienten Ca/SO4 weist Calcium als Hauptkation aus.

Abb. 4.3-5 Tiefenprofil des Stöchiometriequotienten Ca/SO4

In der oberen Kippengrundwasserschicht entfaltet sich das größte Versauerungspotential. Eisen und Aluminium sind hauptsächlich für die Versauerung des Grundwassers beim Eintritt in den Tagebausee verantwortlich. Das entsprechende Tiefenprofil des Neutralisationspotentials *NP* zeigt Abb. 4.3-6.

Abb. 4.3-6 Tiefenprofile des Neutralisationspotentials

Das negative Neutralisationspotential, auf die Sulfatkonzentration bezogen, kennzeichnet als Pufferungsquotient den Anteil der nach der Pyritverwitterung effektiv verbliebenen Protonen. Die Mittelwerte der Grundwasserbeschaffenheit der an den Multilevelpegeln gemessenen Beschaffenheitsparameter sind in Tab. 4.3-1 denen der Altpegel und des Tagebausees gegenübergestellt.

Die Repräsentativität der an den Altpegeln gemessenen Grundwasserbeschaffenheit steht auf Grund der Abweichungen von den bestimmten Tiefenprofilen unter Zweifel

Tab. 4.3-1 Grundwasserbeschaffenheiten im Untersuchungsgebiet und im Tagebausee

Parameter		Multilevelpegel		Altpegel im Profil	Tagebausee F (MAHLICH 1997)
Bez	Einheit	Kippen-GWL	tertiärer GWL		
pH	1	4,5...6,4	7,0	4,4..6,5	2,8
el.Leitfähigkeit	µS/cm	800...3000	400	1800...5800	2 900
$K_{S4.3}$	mmol/l	0,5...4	1,6	0...7	-3,8
Ca^{++}	mg/l	140...700	80	300..600	290
Mg^{++}	mg/l	11...50	6	20...80	24
Fe	mg/l	50...500	12	2 300	130
Mn^{2+}	mg/l	1,8...7	0,4	1...20	4
NH_4^+	mg/l	0,1...2	0,5	0,2...7	1,5
SO_4^{--}	mg/l	500...2200	100	1600...3600	1 300
Cl^-	mg/l	10...25	5	10...100	55
NP	mmol/l	-15...0	> 0,5	-75...+3	-11
PQ	1	0...0,8	-	0...2	0,8

4.3.2 Verteilung von Spurenelementen im Grundwasser

Vor allem das obere saure Grundwasser vermag auch Schwermetalle aus der Feststoffmatrix zu lösen. Dadurch zeigen sich gerade in diesen Bereichen erhöhte Schwermetallkonzentrationen in einer Einzeluntersuchung vom 24.04.97 (Abb. 4.3-7 bis Abb. 4.3-9).

Abb. 4.3-7 Tiefenprofile der Konzentrationen von Zink und Cadmium im Grundwasser vom 24.04.97

Um den Vergleich mit der durch Königswasseraufschlüsse ermittelten Feststoffbelastung zu ermöglichen, ist die Grundwasserkonzentration ebenfalls in mmol/l bzw. µmol/l angegeben.

Abb. 4.3-8 Tiefenprofile der Konzentrationen von Chrom und Nickel im Grundwasser vom 24.04.97

Die am Pegel SGM 1 gemessenen Konzentrationen sind höher als am Kippenrand (SGM 2). Zur Orientierung wurden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (1990), wenn überschritten, mit eingetragen.

Abb. 4.3-9 Tiefenprofil der Arsenkonzentration im Grundwasser vom 24.04.97

Die Überschreitungen der Grenzwerte für Cadmium, Chrom, Nickel und Arsen sind im Zusammenhang mit den sehr hohen Eisenkonzentrationen nicht überzubewerten. Die Schwermetallkonzentrationen im Grundwasser sollten unbedingt weiter beobachtet werden.

4.3.3 Zeitmuster der Grundwasserbeschaffenheit

Die zeitliche Stabilität der gemessenen Beschaffenheitsprofile an den Multilevelpegeln wurde zwischen den umfangreichen Beprobungen durch Messung der vor-Ort-Parameter in drei bis sechswöchigem Abstand untersucht. Eine Isoliniendarstellung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und der Höhe [m NN] und charakteristischen *Beschaffenheitswolken* am SGM 2 zeigt Abb. 4.3-10.

Abb. 4.3-10 Entwicklung des Tiefenprofils der elektrischen Leitfähigkeit am SGM 1 als Isoliniendarstellung

Am Anfang der Untersuchungen ist noch ein Einfluß des Pegelaufbaues zu erkennen. Im oberen Bereich schwankte die elektrische Leitfähigkeit, während in tieferen Schichten diese relativ stabil blieb. Diese Fluktuationen waren hauptsächlich in der oberen Grundwasserlamelle zu beobachten (Abb. 4.3-11), in der auch das stärkste Versauerungspotential (-NP) gemessen wurde.

Die Meßzeit am Multilevelpegel SGM 2 reicht noch nicht zur Erfassung zeitlicher Beschaffenheitsveränderungen aus. Die Veränderungen des pH-Wertes zeigen keine bedeutenden Schwankungen während der Untersuchungszeitraumes.

Abb. 4.3-11 Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit im Kippengrundwasserleiter (SGM 1)

4.3.4 Dominierende Minerallösungsgleichgewichte im Sicker- und Grundwasser

4.3.4.1 Auswahl der für die Beschaffenheitsentwicklung relevanten Minerallösungsgleichgewichte

Für die Sickerwasseranalysen aus Domsdorf, Koyne, Nochten, Schlabendorf (KNOCHE 1997, SCHAAF 1997) sowie den Sickersäulenversuchen K, L, M mit Material aus Schlabendorf SGM2 wurden, zusammen mit den Grundwasseranalysen aus dem Untersuchungsgebiet, die Sättigungsindices (Gl. 2.4-3 in Pkt.2.4.2) für die im Basisdatensatz *Wateq4f* (PARKHURST 1995) enthaltenen Minerale berechnet. Von den bewerteten 96 Mineralen sind nur wenige für die Sicker- und Grundwasserentwicklung von Bedeutung. Die statistische Bewertung der Sättigungsindices zeigt, ob die Stoffkonzentrationen in Sickerwässern durch bestimmte Phasengleichgewichte limitiert werden. In diesem Fall dürften keine signifikanten SI > 0 auftreten, und die mit dem jeweiligen Mineral gesättigten Wässer müßten sich um SI = 0 gruppieren. Die in Sicker- und Grundwässern zu beachtenden Lösungsgleichgewichte betreffen vor allem die Hauptkomponenten Calcium, Aluminium, Eisen sowie Sulfat. Die Sättigungsgleichgewichte von Tonmineralen wurden nicht weiter betrachtet.

Zur Konstruktion von charakteristischen Tiefenprofilen für alle untersuchten Grundwassermeßstellen wurde eine reduzierte Tiefe nach Gl. 4.3-1 eingeführt. Zwischen der Grundwasseroberfläche und dem Stauer bewegt sich deren Wert zwischen 0 und 1 und steigt im tertiären GWL über 1.

$$\text{reduzierte Tiefe} = \frac{\text{mittlere Filterlage [m NN]} - \text{Stauer[m NN]}}{\text{Grundwasserstand[m NN]} - \text{Stauer[m NN]}} \qquad (4.3\text{-}1)$$

Die Häufigkeitsverteilung des Sättigungsindex wird orientierend als Kurve (ohne Angabe der Dimension) dargestellt.

4.3.4.2 Sättigungsgleichgewichte des Calciums

Die hochkonzentrierten Sicker- und Grundwässer mit Ionenstärken über 50 mmol/l sind meistens auch gipsgesättigt (Abb. 4.3-12), während die mit niedrigerer Ionenstärke häufig noch Gips lösen könnten. Die erkennbare scheinbare *Untersättigung* der Wässer mit Ionenstärken über 100 mmol/l beruht vermutlich auf der ungenaueren Berechnung der Aktivitätskoeffizienten im hohen Konzentrationsbereich.

Abb. 4.3-12 Sättigungsindex des Gipses aller ausgewerteten Daten in Abhängigkeit von der Ionenstärke

In Abb. 4.3-13 sind die Tiefenprofile der Gipssättigung (SI) kombiniert mit ihrer Häufigkeitsverteilung im gesättigten Grundwasser dargestellt. Die repräsentiven Kurven zur Tiefenverteilung eines Multilevelpegels sind durch dicke Linien markiert, dünne Linien kennzeichnen Einzelbeprobungen.

Abb. 4.3-13 Relative Tiefenabhängigkeit und Häufigkeitsverteilung der Gipssättigung im Untersuchungsgebiet

Das gipsgesättigte Grundwasser füllt etwa die oberen 2/3 des Kippengrundwasserleiters am SGM 1 aus. Die Sikkerwässer werden in Schlabendorf erst unterhalb der durchwurzelten Zone mit Gips gesättigt. Am Kippeneinstrom (SGM 2) ist das Grundwasser nicht gesättigt. Die unter den Tiefenprofilen dargestellte Häufigkeitsverteilung des Sättigungsindex erreicht um SI = 0 ihr Maximum. Die berechneten schwach übersättigten Wässer können aus den Unschärfen der Analysendaten erklärt werden. leichte Gipsübersättigungen wurden auch an einigen Altpegeln berechnet.
Alle untersuchten Wässer waren stark calcitlösend. Das Vorkommen von Calcit in den Kippensanden ist dadurch nahezu ausgeschlossen.

4.3.4.2 Sättigungsgleichgewichte des Aluminiums

Sättigungsgleichgewichte von Aluminiummineralen spielen hauptsächlich in den Sickerwässern eine Rolle. Die Löslichkeit der Minerale Jurbanit und Aluminiumhydroxid ist pH-abhängig, wie Abb. 4.3-14 verdeutlicht.

Abb. 4.3-14 Sättigung der Sickerwässer mit Jurbanit und Aluminiumhydroxid an verschiedenen Standorten (K = Koyne, D = Domsdorf, S = Schlabendorf, N = Nochten; Zahl = Tiefe der Sickerwasserentnahme; K, L, M Sickersäulenabläufe)

Bei sauren Sickerwässern bestimmt die Jurbanitsättigung die Löslichkeit von Aluminium. An einigen Standorten ist der Vorrat an Jurbanit bereits aufgebraucht. Bei wahrscheinlich meliorationsbedingten höheren pH-Werten bestimmt das Phasengleichgewicht mit Aluminiumhydroxiden die Aluminiumkonzentration.
Im Grundwasser weisen die berechneten Sättigungsindices des im Basisdatensatz *Wateq4f* vorliegenden sauren Aluminiumhydroxosulfates (Jurbanit) und die des amorphen Aluminiumhydroxides auf keine eindeutig erkennbaren Sättigungsgleichgewichte hin:

- Aluminiumhydroxid 67 % untersättigt, keine Häufung (SI=-1,2 ± 1,7)
- Jurbanit 33 % untersättigt, (SI= 0,2 ± 1,0), schwache Häufung um SI = 1

Da im Grundwasser von Schlabendorf häufig Aluminium unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg/l lag, wird kein Tiefenprofil der Sättigung angegeben.

4.3.4.3 Sättigungsgleichgewichte des Eisens

Bei der Bewertung des Eisens sind beide Oxidationsstufen gesondert zu berücksichtigen. Das wird durch fehlende oder unzuverlässige Analysendaten des Eisen(II) und Eisen(III) erschwert. Die Aufteilung in beide Species kann bei bekanntem Redoxpotential überschläglich berechnet werden.

Die Prüfung auf Sättigungsgleichgewichte von Eisenhydroxosulfaten (Jarositen) in Sickerwässern erfolgte nur für Proben mit Gesamteisenkonzentrationen über 1,1 mg/l, für die das Redoxpotential bekannt war, über geochemische Berechnungen. Nur bei konzentrierten Sickerwässern deutete sich eine Sättigung mit **Jarosit**-K an.
Eisenhydroxid, amorph zeigt eine deutliche Häufung um

- SI = 0 und
- SI = 1 (Abb. 4.3-15)

Eisen(III)oxihydrate können in verschiedenen Modifikationen vorkommen. Bei gleicher pH-Abhängigkeit der Sättigungskonzentration unterscheiden sich diese stark in ihrer Löslichkeit. Wenn amorphes Eisenhydroxid im Sättigungsgleichgewicht vorliegt, sind die Modifikationen Goethit und Hämatit stark übersättigt. Die berechneten Übersättigungen vieler Proben mit amorphen Eisenhydroxid ist nicht zu interpretieren.

Abb. 4.3-15 Relative Tiefenabhängigkeit und Häufigkeitsverteilung der Sättigung des amorphen Eisen(III)hydroxides

Siderit (Eisen(II)carbonat) bildet wahrscheinlich eine Senke für Eisen(II) bei hydrogencarbonatgepufferten Wässern. Bei Sättigungsindices *SI > 0,5* wird von *scheinbar übersättigten Wässern* ausgegangen, die nicht mit Analysenfehlern zu erklären sind.

Abb. 4.3-16 Relative Tiefenabhängigkeit und Häufigkeitsverteilung der Sideritsättigung im Untersuchungsgebiet

Die Tiefenprofile des SGM 1 zeigen, daß mit dem Übergang zu hydrogencarbonatgepufferten Wässern, in der unteren Hälfte des Kippengrundwasserleiters, diese scheinbar sideritübersättigt sind. Die höchsten *Übersättigungen* lagen an den beprobten Altpegeln vor.

Als Ursachen kommen in Frage:

1. kinetische Hemmung der Ausfällung (unwahrscheinlich)
2. Bildung kolloider Fällungspartikel, die die Membranfilter passieren
3. Komplexierung des Eisen(II) durch organische Stoffe

Die zweite Möglichkeit stützt sich durch die Tatsache, daß aus den Altpegeln stets stark getrübtes Wasser entnommen wurde und auch die Eisen(II)analytik vor Ort häufig sehr hohe Werte ergab. Durch organische Stoffe könnten Kolloidpartikel stabilisiert, wie auch Eisen(II)-Ionen komplex gebunden werden.

5. Anwendung der entwickelten Untersuchungsmethoden auf das Gebiet Schlabendorf/Nord

5.1 Beschaffenheitscharakteristik wasserlöslicher Stoffe in Kippensanden

Die Entwicklung des Kippengrundwassers wird maßgeblich vom Stoffeintrag des Kippensandes bestimmt. Dabei wirken sich vor allem saure und potentiell saure Stoffe (*NP*) nachteilig auf die Beschaffenheit der angrenzenden Oberflächengewässer aus, die vom Kippengrundwasser gespeist werden. Abb. 5-1 und Abb. 5-2 zeigen die Zusammenhänge zwischen dem Säureaustragspotential (als Logarithmus des negativen Neutralisationpotentials [mmol/kg]), dem Pufferungsverhalten des Kippensandes (als *PQ* der wasserlöslichen Stoffe) und der Zusammensetzung der wasserlöslichen Kationen. Die Zusammensetzung der ausgetragenen Kationen wird dabei über den Stöchiometriequotienten Ca/SO4 für neutrale Stoffe und (Fe+Al)/SO4 für potentiell saure Stoffe beschrieben. Trägt man die Stöchiometriequotienten der Eluate (Anlage 5.1 und 5.2) in die durch die Koordinatenachsen *(PQ, lg(-NP))* gebildete Ebene ein, ergeben sich die in den Abbildungen dargestellten Bereiche.

Abb. 5-1 Darstellung des Stöchiometriequotienten Ca/SO4 in der PQ-log(-NP)-Ebene mit der nachfolgend diskutierten Gruppierung der Materialien

Die mit *PQ* > 1,5 relativ schlecht gepufferten Materialien sind relativ calciumarm. Die gut gepufferten Materialien (*PQ* = 0...0,5) enthalten hauptsächlich wasserlöslichen Gips, aber kaum lösliches Eisen und Aluminium. Neutrale und carbonatgepufferte Sande können wegen der Definition des *PQ* für Pyritverwitterungsfolgeprodukte in dieses Schema nicht eingeordnet werden.

Unter den stark sauren, gipsärmeren Materialien befinden sich auch diejenigen, die erst nach Entnahme und Luftzutritt oxidierten (mit "v" gekennzeichnet).

Abb. 5-2 Darstellung des Stöchiometriequotienten (Al+Fe)/SO4 in der PQ-log(-NP)-Ebene mit der nachfolgend diskutierten Gruppierung der Materialien

Insgesamt liegen Ergebnisse von 55 Elutionen mit der REV-Fluidzirkulationsanlage, einschließlich derjenigen, die mehrfach untersucht worden sind, vor. Die Daten enthält Anlage 5.1, aufsteigend sortiert nach *NP*. Für die Bewertung des Kippenverhaltens empfiehlt sich nur eine einfache Gruppierung der untersuchten Materialien nach ihrem wasserlöslichen Neutralisationspotential. In dieser, bereits in den Abb. 5-1 und Abb. 5-2 eingezeichneten Einteilung in stark saure, schwach saure und neutrale Materialien zeichnet sich jede Gruppe mit den nachfolgend diskutierten Eigenschaften aus:

S stark saure Materialien mit

NP	<	-30 mmol/kg
Ltf (z = 10)	>	1000 µS/cm
pH (*z* = 10)	=	2,2...3,0

In dieser Gruppe sind Materialien jüngerer Kippen, wie der Bärenbrücker Höhe, Scheibe, Gräbendorf (GRB2), aber auch bei der Lagerung durch Luftzutritt versauerte Materialien der Bohrung SGM 2 in Schlabendorf vertreten. Die Zusammensetzung der wasserlöslichen Stoffe läßt sich analog Gl. 3.1-14 in Gl. 5.1-1 zusammenfassen:

$$\{Fe_{0,2}Al_{0,1}Ca_{0,34}(SO_4)_1\} \qquad (5.1\text{-}1)$$

Eine Sonderstellung nehmen zwei untersuchte Materialien mit hohem eluierbarem Aluminiumgehalt ein, die eine Untergruppe der stark sauren Materialien repräsentieren:

$\mathbf{S_{Al}}$ stark saures, aluminiumgepuffertes Material (Zusammensetzung Gl. 5.1-2)

NP	<	-30 mmol/kg
pH (*z* = 10)	=	3,2

Ein Material stammt aus der Profilgrube der Versuchsfläche Nowe Czaple (Polen). Das andere, mehrfach untersuchte Material ist eine Mischprobe der versauerten Bohrkerne 9-10m und 11-12m der SGM 1-Bohrung Schlabendorf (Anlage 1).

$$\{Fe_{0,02}Al_{0,30}Ca_{0,3}(SO_4)_1\} \qquad (5.1\text{-}2)$$

s schwach saure Materialien (Zusammensetzung Gl. 5.1-3)

NP	=	-30...-0,25 mmol/kg
Ltf (z = 10)	>	1300...100 µS/cm
pH (*z* = 10)	=	2,2...3,0

Hierzu zählen 29 sehr unterschiedliche Proben.

$$\{Fe_{0,04}Al_{0,07}Ca_{0,55}(SO_4)_1\} \qquad (5.1\text{-}3)$$

n neutrale bis schwach saure Materialien, teilweise hydrogencarbonatgepuffert

NP	>	-0,5 mmol/kg
Ltf (z = 10)	>	800...20 µS/cm
pH (*z* = 10)	>	4,2

Diese Gruppe umfaßt bereits ausgewaschene und tertiäre Materialien. Sulfat ist nicht mehr das dominierende Anion.
Da die Stöchiometriequotienten aus den verschiedenen Materialien des jeweiligen Types gemittelt wurden(s. Tab. 5-1), sind die Standardabweichungen relativ hoch.

Tab. 5.1 Stöchiometriequotienten der eluierbaren und verwitterbaren Stoffe verschiedener Kippensandgruppen (Mittelwerte und Standardabweichungen)

Material		**S**		S_{Al}		**s**		**n**	
Parameter		**Elution**	Verwitterung	**Elution**	Verwitterung	**Elution**	Verwitterung	**Elution**	Verwitterung
		Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw	Mittel ± Stdabw
pH		2,64 0,20		3,24 0,04		3,43 0,33		4,91 1,08	
Fe	1	0,21 0,13	0,08 0,04	0,02 0,01	0,04 0,05	0,04 0,09	0,09 0,15	0,24 0,38	0,01 0,01
Al	1	0,10 0,04	0,03 0,02	0,31 0,15	0,12 0,18	0,07 0,04	0,06 0,09	0,14 0,19	0,02 0,02
Ca	1	0,34 0,26	1,16 0,74	0,30 0,13	0,20 0,09	0,55 0,29	1,06 1,29	1,49 1,29	1,96 0,84
Mg	1	0,03 0,03	0,02 0,01	0,01 0,00	0,00 0,00	0,05 0,05	0,05 0,05	0,17 0,15	0,20 0,07
Na	1	0,00 0,00	0,05 0,01	0,01 0,00	0,14 0,19	0,17 0,60	0,47 0,67	0,29 0,30	0,21 0,08
PQ	-	1,28 0,52	1,43 0,26	1,43 0,47	1,46 1,00	0,50 0,42	1,44 2,03	0,12 0,86	0,10 0,07

Die am wenigsten gepufferten und sehr sauren Sande sind die, die nach ihrer Entnahme durch Luftzutritt oxidiert worden sind. Die wasserlöslichen Gehalte von Magnesium und Natrium sind verhältnismäßig niedrig. Kalium und Chlorid können wegen ihres Eintrages durch die Elektroden nicht interpretiert werden. Die sauren Proben der Typen S, S_{Al} und n enthalten zum Teil noch verwitterbaren Pyrit, der für eine geringe Säurebildung nach der Elution verantwortlich ist.

5.2 Bilanzierung wasserlöslicher Stoffe im betrachteten Strömungsprofil Schlabendorf/N

Das umfangreiche, aber teilweise widersprüchliche Datenmaterial braucht eine Zusammenfassung für möglichst sichere Aussagen über die im betrachteten Strömungsprofil ablaufenden Prozesse. Die wasserlöslichen Stoffe der Kippensande wurden nur von einigen ausgewählten Proben durch kontinuierliche Elution bestimmt. Ein Teil der Proben war bereits vor der Untersuchung durch Zutritt von Sauerstoff verändert. Von jedem zweiten Bohrmeter liegen zusätzlich die Ergebnisse der Orientierungsbatchversuche mit dem frisch entnommenen Material vor. Die 4-Stufen-Batch-Versuche wurden erst einige Wochen später, parallel zur kontinuierlichen Elution durchgeführt. Über die elektrischen Leitfähigkeiten im Phasenverhältnis *z* = 10 kann dadurch eine Beziehung zwischen dem Material im Grundwasserleiter (Versuch nach Entnahme) und dem zur kontinuierlichen Elution eingesetzten Probematerial hergestellt werden (Gl. 5.1-4). Pkt. 3.4.4.3 stellt über Gl. 3.4-14 einen Zusammenhang zwischen dem Parameter A_{SO4} und dem Gehalt wasserlöslicher Stoffe im Kippensand her. Unter Berücksichtigung der Probenalterung wird das Tiefenprofil für die wasserlöslichen Stoffe w_{SO4} nach Gl. 5.1-4 berechnet und in Abb. 5-3 und Abb. 5-4 dargestellt.

$$w_{SO4} \approx \frac{Ltf(\text{Orientierungsbatchv.})}{Ltf(\text{4Stufenbatchv. z=10})} 10^{-2,\,055+1,032\cdot A_{SO}} \qquad (5.1\text{-}4)$$

Der Gehalt wasserlöslichen Sulfates ist nach Gl. 5.1-4 auch aus den Ergebnissen der 4-Stufen-Batch-Versuche ableitbar. Die Kippeninhomogenitäten werden durch Mittelwertbildung von regelmäßig entnommenen Proben ausgeglichen. Die Stoffkonzentrationen im Grundwasser und die Gehalte der Feststoffe an wasserlöslichen Stoffen werden für die gemeinsame Bilanzierung über Gl. 5.1-5 auf eine Volumeneinheit des Grundwasserleiters [mol/m^3] bezogen.

$$w^*_{TS} = \rho_S \cdot w_X \quad \text{für den Feststoff}$$
$$w^*_{GW} = n_P \cdot c_X \quad \text{für das Grundwasser} \qquad (5.1\text{-}5)$$

Damit ist der Vergleich möglich von *mobilem Stoffbestand* w^*_{GW} des Grundwassers mit dem am Feststoff gebundenen *mobilisierbaren Stoffdepot* w^*_{TS} im Grundwasserleiter. Wenn man eine mittlere Schüttdichte ρ_S von 1,4 kg/dm^3 und ein Porenvolumen n_P im gesättigten Bereich von 40 % und 5 % im ungesättigten Bereich annimmt, können die in einem Kubikmeter Grundwasserleiter vorliegenden Stoffe des Grundwassers und die Anteile am Feststoff miteinander verglichen werden. Abb. 5-3 zeigt die Tiefenprofile beider Sulfatanteile für den Multilevelpegel SGM 1.

Abb. 5-3 Tiefenprofile der auf die Volumeneinheit des Grundwasserleiters bezogenen Sulfatgehalte am Multilevelpegel SGM 1

Der ungesättigte Grundwasserleiter enthält, inhomogen verteilt, noch erhebliche Vorräte an wasserlöslichem Sulfat.

Abb. 5-4 Tiefenprofile der auf die Volumeneinheit des Grundwasserleiters bezogenen Sulfatgehalte am Multilevelpegel SGM 2

Die mit wasserlöslichem Sulfat hochbelastete Schicht in 6,1 m Tiefe am SGM 2 repräsentiert nur 20 cm. Die Widersprüche im Liner 6 bis 7 m sind in Pkt. 3.6.3.2 im Zusammenhang mit den Säulensickerversuchen diskutiert. Im gesättigten Kippengrundwasserleiter überwiegt im Mittel der im Grundwasser gelöste mobile Sulfatanteil. Im Tiefenprofil des SGM 1 sind im gesättigten Grundwasserleiter noch vereinzelte, kleinere *Sulfatspitzen* des mobilisierbaren Stoffdepots zu erkennen. Wahrscheinlich wird die stark inhomogene Verteilung der am Feststoff

gebundenen Stoffe, wie sie im Ungesättigten zu finden ist, durch das strömende Grundwasser langsam nivelliert. Tab. 5-2 faßt das jeweils unter 1 m^2 bis in 40 m Tiefe der Kippe mobile und mobilisierbare Sulfat für beide Tiefenprofile zusammen.

Tab. 5-2 Kumuliertes mobiles und mobilisierbares Sulfat des Grundwasserleiters an beiden Tiefenprofilen (in mol/m^2)

Tiefenprofil	Grundwasser (mobil)	Feststoff (mobilisierbar)	Summe
SGM 1 bis 40 m u.G.	142	160	302
SGM 2 bis 40 m u.G.	79	130	209

Tab. 5-2 bestätigt die höheren Sulfatkonzentrationen des Grundwassers in Tagebauseenähe. Die Summe aus dem Grundwasser- und dem Feststoffanteil wird langfristig über das Grundwasser in den Tagebausee eingetragen. Unter Berücksichtigung der in Pkt. 4.2.4 diskutierten chemischen Inhomogenität des Grundwasserleiters stimmen die Werte in Tab. 5-2 für beide Tiefenprofile recht gut überein.
Bei der Bewertung der Verteilung des Schwefels in der Kippe ist auch der Nichtsulfatschwefel, der unter Sauerstoffzutritt zu schneller Verwitterung neigt, zu beachten (Tab. 3.4-9 und Tab. 3.6-1).
Analog können diese Betrachtungen mit Calcium, Aluminium und weiteren Parametern durchgeführt, aber auch über die mittleren Stöchiometriequotienten, z. B. nach Gl. 5.1-3, hergestellt werden.

Schwieriger gestaltet sich die Einschätzung des mobilisierbaren Depots an Neutralisationspotential. Das im Labor eluierte Neutralisationspotential in Abhängigkeit von der Tiefe, zusammen mit der Einteilung der Schichten nach Pkt. 5.1 zeigt Abb. 5-5. Da beim SGM 2 im mittleren Tiefenbereich Daten fehlen, wurde der wahrscheinliche Verlauf von *NP* gestrichelt eingezeichnet.

Abb. 5-5 Mobilisierbares Depot an Neutralisationspotential der Multilevelpegel und deren Einteilung der Kippensande nach Pkt. 5.1

Das mobilisierbare Neutralisationspotential ist im Ungesättigten, entsprechend der jeweils angetroffenen Schicht, negativ. Im gesättigten Grundwasserleiter werden vom Feststoff praktisch keine säurebildenden Stoffe abgegeben. Die aus diesen Schichten untersuchten Materialien sind erst nach ihrer Entnahme versauert und repräsentierten bei ihrer Messung nicht mehr die natürlichen Verhältnisse. Das mobilisierbare Neutralisationspotential spielt nur im Sickerbereich eine Rolle und wird im Zusammenhang mit der Grundwasserneubildung in Pkt. 5.4 und Pkt. 5.5 diskutiert.
Das potentiell saure Kippengrundwasser ist hydrogencarbonatgepuffert (Tab. 4.3-1). Die Tiefenprofile dieses mobilen Neutralisationspotentials (Abb. 5-6) wurden bereits in Pkt. 4.3.1 diskutiert.

Abb. 5-6 Tiefenprofile des Pufferungsquotienten *PQ* an den Multilevelpegeln

Bis über 80 % ($PQ \approx 0{,}4$) der bei der Pyritverwitterung freigesetzten Protonen sind im Grundwasser bereits abgepuffert. Die mit der oberen Grundwasserlamelle in den Tagebausee strömende Säurefracht stellt damit die größte Versauerungsgefahr dar. Für die Berechnung des Säureeintrages in den Tagebausee ist deshalb auch die Kenntnis über das vertikale Strömungsprofil (Abb. 4.2-11) erforderlich.

5.3 Migration säurebildender Stoffe durch den Grundwasserleiter

Das negative Neutralisationspotential des Grundwassers beruht hauptsächlich auf gelöstem zweiwertigen Eisen und in geringerem Umfang auf Aluminium und Mangan. Durch Kationenaustausch wird deren Migration gegenüber dem Grundwasserfluß verzögert. Je höher die Kationenaustauschkapazität und je stärker die Affinität zu kationenaustauschenden Oberflächen, desto langsamer wird deren Migrationsgeschwindigkeit. Beide Größen sind nicht explizit bekannt.
Der 4-Stufen-Batch-Versuch nach Anlage 3.4 und die Auswertung nach Pkt. 3.4 geben über den Parameter *B* der Gl. 3.4-3 einen Hinweis auf zusätzliche Wechselwirkungen, die neben der Lösung der wasserlöslichen Phasen die Grundwasserbeschaffenheit bestimmen. Dieser Batch-Versuch wird aerob durchgeführt, wobei Eisen hydrolisiert und ausfällt. Eisen und Mangan verhalten sich aber als zweiwertige Ionen ähnlich wie Calcium. Für qualitative Aussagen wird vom Verhalten des Calciums auf das Verhalten des Eisens im Grundwasserleiter geschlossen. In Abb. 5-7 sind die Tiefenprofile der Parameter B_{Ca} und B_{SO4} am Pegel SGM 1 dargestellt.

Abb. 5-7 Tiefenprofile der Parameters B_{SO4} und B_{Ca} nach Gl. 3.4-3 am SGM 1

Der Parameter B_{SO4} beträgt im gesättigten Grundwasserleiter etwa 1. Die Migration des Sulfates wird wahrscheinlich kaum verzögert. Interessant ist dessen niedriger Wert im schwach belasteten ungesättigten Bereich und im tertiären Grundwasserleiter, welches anionenaustauschende Vorgänge vermuten läßt.
Der Parameter B_{Ca} ist generell niedriger als der des Sulfates (Hinweis auf Kationenaus- tausch). Liegen noch nennenswerte Mengen wasserlöslicher Phasen vor, wie über der Grundwasseroberfläche, dominiert die Lösung gegenüber dem Kationenaustausch.
Schließt man von Calcium auf Eisen(II), Aluminium, und Mangan, dann ist mit einer Minderung der Migrationsgeschwindigkeit säurebildender Kationen im gesättigten Grundwasserleiter zu rechnen. Da die Daten am Pegel SGM 2 zum Teil durch die schnell einsetzende Oxidation an der Luft beeinträchtigt wurden, gehen sie hier nicht in die Bewertung ein.
Die Migration der säurebildenden Kationen kann nach Pkt. 3.7.2 modelliert werden. Dazu sind die Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche zur Anpassung der Modellparameter heranzuziehen (s. Pkt. 5.6).

5.4 Sickerwasserbeschaffenheit und Pyritverwitterung

Die Beschaffenheit der Sickerwässer wird aus folgenden gemessenen Grenzfällen abgeleitet (Tab. 5-3):

- Sickerwasser 0,7 m Schlabendorf (SCHAAF 1997), Materialtyp **s** (schwach sauer)
- Sickerwasser aus dem Säulenversuch K, Materialtyp **s** (schwach sauer)
- Sickerwasser aus dem Säulenversuch L, Materialtyp **S** (stark sauer)
- Eluat (z = 0,96) des Versuches SN042, Materialtyp **S** (stark sauer)

Tab. 5-3 Vergleich möglicher Sickerwässer mit den oberen Grundwässern der Multilevelpegel (Mittelwerte)

Sickerwasser Parameter		Sickerwasser (SCHAAF 1997)	Sickersäulen		SN042, z=0,96	SGM1, 13 m u.G.	SGM2, 11 m u.G.
		S70	K	L	SN042	SGM 1	SGM 2
pH		3,30	4,29	2,33	1,70	4,67	4,54
Al	mg/l	9,10	5,98	78	511	19,8	14,7
Fe	mg/l	1,30	0,22	125	3 264	229	69
Fe^{2+}	mg/l	0,00	0,00	1,00	17	179	47
Mn	mg/l	0,12	0,46	0,88	14	3,12	0,31
Ca	mg/l	120	362	488	153	394	461
Mg	mg/l	2,00	40	51	4,0	11	5,7
SO_4	mg/l	390	1 056	2 568	14 072	1 372	638
$K_{S4,3}$	mmol/l	-0,65	-0,08	-13,53	-226,00	0,29	0,04
NP	mmol/l	-1,72	-0,77	-22	-284	-8,42	-3,28
PQ	-	0,35	0,06	0,69	1,94	0,59	0,49

Neben dem Sickerwasser unter der Versuchsfläche nahe SGM 1 (SCHAAF 1997) wurden zwei unterschiedlich stark versauerte Materialien zur Sickerwasserherstellung im Säulenversuch herangezogen (Pkt. 3.6.3). Das mit *SN042* bezeichnete Wasser entstand als Eluat eines frisch oxidierten Kippensandes bei der Elution in der Fluidzirkulationsanlage und repräsentiert die maximale zu erwartende Konzentration von Pyritverwitterungsprodukten im Sickerwasser. Mit sinkendem Neutralisationspotential *NP* im Sickerwasser ist auch ein abnehmender Pufferungsquotient zu erkennen. Die Sickerwässer enthalten Eisen in überwiegend dreiwertiger Form. Dieses kann in tieferen Schichten weiteren Pyrit oxidieren.
Unabhängig vom Pyritgehalt der Sedimente wurde in Pkt. 3.6.1 (Gl. 3.6-1) die maximale unter ungehinderter Sauerstoffzufuhr ablaufende Pyritverwitterungsgeschwindigkeit in den Kippensanden von Schlabendorf/N bestimmt. Bezogen auf ein Jahr und eine mittlere Schüttdichte von 1,4 kg/dm^3 liegt die maximale Geschwindigkeit r_{SO4} in der Volumeneinheit Grundwasserleiter:

$$r_{SO4} = 82...420 \frac{mol}{m^3 a} \qquad (5.4\text{-}1)$$

Nach PREIN (1994) und entsprechend Pkt. 2.2.2.5 diffundieren durch 2 m Sandschichten maximal 100 mol/(m^{2}a) Sauerstoff. Am SGM 2 wurde verwitterbarer Pyrit erst unterhalb von 4 m gefunden, so daß die Sauerstoffnachlie-

ferung noch niedriger liegen dürfte. Nach der Pyritoxidationsgleichung 2.2-2 gilt für die Sulfatfreisetzung $d\,n_{SO4}$ entstprechend der verbrauchten Sauerstoffmenge $d\,n_{O2}$:

$$dn_{SO4} = \frac{2 \cdot 2}{7} dn_{O2} \qquad (5.4\text{-}2)$$

Daraus läßt sich eine maximale flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit $\tilde{r}_{SO4}$ als Obergrenze für die noch ablaufenden Verwitterungsvorgänge ableiten:

$$\tilde{r}_{SO4} \leq \frac{4}{7} \cdot 100 \frac{mol}{m^2 a} \approx 57 \frac{mol}{m^2 a} \qquad (5.4\text{-}3)$$

In einer 1 m mächtigen pyrithaltigen Schicht ist nach Gl. 5.4-1 die potentielle Verwitterungsgeschwindigkeit größer als Sauerstoff entsprechend Gl. 5.4-3 nachdiffundieren kann. Damit belegen die Untersuchungsergebnisse, daß die derzeit ablaufende Pyritoxidation in der Kippe über den Oxidationsmitteltransport kontrolliert ist. Unter Voraussetzung der Grundwasserneubildung von 0,1 m/a würde nach Gl. 5.4-3 ein Sickerwasser mit einer theoretischen Sulfatkonzentration um 55 g/l entstehen. Das Vorkommen von Sickerwässern mit der Beschaffenheit des Eluates SN042 ist deshalb nicht auszuschließen.

5.5 Übergang vom aeroben Sickerwasser zum anaeroben Grundwasser

5.5.1 Diskussion von Pufferungsmechanismen

Bei der Grundwasserneubildung erfolgt eine grundlegende Änderung der Wasserbeschaffenheit. Das aerobe, eisen(III)-haltige Sickerwasser geht in ein anaerobes Grundwasser mit meist sehr hohen Eisen(II)-Konzentrationen über, wobei auch der pH-Wert ansteigt. Im oberen Grundwasser sind bereits über die Hälfte der bei der Pyritverwitterung gebildeten Protonen abgebunden, wie Tab. 5-3 für Schlabendorf (*PQ* = 0,6...0,8) zeigt. Die chemischen Prozesse, die bei der Grundwasserneubildung ablaufen, konnten in den Untersuchungen noch nicht direkt beobachtet werden. Bisher sind nur die Beschaffenheiten aerober Sickerwässer und Eluate als Ausgangswasser sowie bereits umgewandeltes Grundwasser der oberen Schicht analytisch erfaßt worden.
Das Neutralisationspotential und die Sulfatkonzentration der oberen Grundwässer (SGM 1, SGM 2) können durch Mischung unterschiedlich versauerter Sickerwässer (S70 ,K, L) gebildet werden (unterlegte Fläche in Abb. 5-8). Diese Zusammenhänge verdeutlicht Abb. 5-8 in der Darstellungsweise nach Pkt. 3.2.4.2.

Abb. 5-8 Negatives Neutralisationspotential und Sulfatkonzentration in den Sicker- und Grundwässern der Tab. 5-3

Wenn in der Kippe die Pyritverwitterung mit ihren Folgereaktionen überall ähnlich verläuft, dann sollte die Konzentration der wasserlöslichen Reaktionsprodukte im Sickerwasser hauptsächlich durch den lokalen Anfangspyritgehalt der Kippensande bestimmt werden, wie Abb. 5-8 zeigt. Die Entstehung der Sicker- und Grundwässer sind durch Linearkombination möglicher Reaktionen auf sehr verschiedenen Wegen erklärbar. Interessant ist jedoch, daß Pufferung nach ähnlichen Mechanismen verlaufen sein muß. Diese Reaktionsmechanismen waren im Fluidzirkulationsversuch der Probe SN042 nicht wirksam. Entsprechend Abb. 5-8 gilt für die wasserlöslichen Pyritverwitterungsprodukte Kippe Schlabendorf :

$$PQ \approx 0{,}9$$

Zusätzlich kann Gips bis zu 10 mmol/l im Sickerwasser mit $P\ Q\ = 0$ gelöst werden. Daraus ergeben sich die unterschiedlichen Pufferungsquotienten in Tab. 5-3. Zum anderen folgt aus dem in Abb. 5-8 dargestellten gemeinsamen Verhalten von Sickerwasser und dem oberen Grundwasser, daß das Pufferungsverhalten beim Übergang zum Grundwasser sich kaum verändert.

5.5.2 Diskussion von Reduktionsreaktionen beim Übergang zum Grundwasser

Mit Hilfe von Orientierungsrechnungen wird nachfolgend geklärt, ob die Beschaffenheit der Grundwasserneubildung durch Oxidation von Pyrit mit Eisen(III) im Sickerwasser erklärt werden kann. Für den Pufferungsquotienten PQ_1 folgt Gl. 5.5-1 aus Gl. 3.2-14 bei vollständiger Pyritoxidation durch Eisen(III) entsprechend Gl. 2.2-3.

$$PQ_1 = \frac{PQ_0 \cdot c_{SO4} - \frac{1}{14} c_{Fe3+}}{c_{SO4} + \frac{2}{14} c_{Fe3+}} \qquad (5.5\text{-}1)$$

Tab. 5-4 berechnet die Veränderungen der repräsentativen Sickerwässer nach Pkt. 5.4 durch Pyritoxidation .

Tab. 5-4 Auswirkung der Reduktion des dreiwertigen Eisens im Sickerwasser nach Tab. 5-3 durch Pyrit auf die Versauerungsparameter

Parameter		S70	K	L	SN042
pH		3,30	4,29	2,33	1,70
NP_0	mmol/l	-1,72	-0,77	-22,28	-283,89
PQ_0	mmol/l	0,35	0,06	0,69	1,94
c_{Fe3+}	mmol/l	0,02	0,00	2,22	57,98
Δc_{Fe3+}	mmol/l	0,001676	0,000283	0,16	4,14
c_{Fe2+}	mg/l	1,12	0	124	3 247
NP_1	mmol/l	-1,43	-0,64	-18,41	-279,75
PQ_1	-	0,35	0,06	0,68	1,81

Die Oxidation von Pyrit durch Eisen(III) verändert den Pufferungsquotienten praktisch nicht. Die Eisen(II)konzentration nach dieser Reaktion liegt vor allem beim Sickerwasser L im unteren Bereich der Grundwassermeßwerte.
Die sauren Sickerwässer vermögen auch Eisenhydroxid zu lösen, welches mit durchschnittlich 25 mmol/kg im Kippensand (Tab. 4.2-3) vorhanden ist. Die pH-Erhöhung zwischen Sickerwasser und Grundwasser läßt sich auch durch eine Kombination von Eisenhydroxidlösung (Gl. 3.2-2) und Pyritoxidation nach Gl. 2.2-3 erklären.
Organischer Kohlenstoff ist ausreichend im Kippensand (Tab.4.2-3) vorhanden, wobei offenbleibt, welcher Anteil davon biochemisch zu Reduktionsreaktionen (Gl. 3.2-24 bis Gl. 3.2-26) verfügbar ist. Die Reduktion von Eisen durch organische Stoffe verändert das Neutralisationspotential des Wassers nicht. Der dabei freigesetzte anorganische Kohlenstoff kann mit Eisen(II) als Siderit ausfallen, ebenfalls ohne Einfluß auf das Neutralisationspotential (Pkt. 3.2.4.2).
Die Reduktion von Sulfat zu Sulfid und die Ausfällung von Eisensulfiden (Gl. 3.2-26) ist als Umkehr der Pyritverwitterung die wirksamste Neutralisationsreaktion im Grundwasserleiter. Konkrete Hinweise auf die Sulfidfällung im Kippengrundwasser Schlabendorf/N konnten bisher noch nicht gefunden werden.

5.6 Möglichkeiten von Beschaffenheitsmodellierungen

5.6.1 Zusammenfassung der Erkundungs- und Versuchsergebnisse in einem eindimensionalen Transportmodell

Die sich im Kippengrundwasserleiter überlagernden unterschiedlichen beschaffenheitsbestimmenden Prozesse können ohne Modellierung praktisch nicht mehr in ihrem Zusammenwirken überschaut werden (Pkt. 2.1). Deshalb sind auch Ergebnisse dieser Untersuchungen, das Elutionsverhalten wasserlöslicher Verwitterungsprodukte durch das Grundwasser, in einem Modellansatz zusammengefaßt. Für diese *komplexen Phasengleichgewichte* im Grundwasserleiter wurde in Pkt. 3.4 eine Methodik für ihre quantitative Beschreibung in realen Kippensanden entwickelt. Nach Pkt. 3.7.2 lassen sich die Erkundungsergebnisse in Parameter für geochemische Modelle überführen.

Für die Beschreibung hydrogeochemischer Zusammenhänge wurde das geochemische Modell PHREEQC eingesetzt, das auch den Transport des Grundwassers durch definierte Zellen (*mixed cells*) des Grundwasserleiters modelliert.
Der einfachste Fall beschreibt das Eindringen natürlichen Grundwassers in den Kippengrundwasserleiter und die Elution von Pyritverwitterungsprodukten auf dem Fließweg zum Tagebausee. Die im Strömungsprofil betrachtete Stromröhre, die in 10 mixed cells eingeteilt ist, zeigt Abb. 5-9.

Abb. 5-9 Postulierte Stromröhre (im Hintergrund Schema des derzeitigen Strömungsprofils im Untersuchungsgebiet entsprechend Abb. 4.2-11)

Der Kippengrundwasserleiter ist zu Beginn der Modellierung mit Sickerwasser gefüllt, das mit den Festphasen im chemischen Gleichgewicht steht. Die Anzahl gelöster Inhaltsstoffe wird mit Eisen, Calcium, Sulfat, anorganischem Kohlenstoff und Protonen auf ein Mindestmaß festgelegt. Diese Inhaltsstoffe können mit den löslichen Festphasen Gips, Eisenhydroxid (amorph), Melanterit, Jarosit-H, Siderit und Calcit korrespondieren.
Die Wechselwirkung mit der Festphasenoberfläche entspricht Pkt. 3.7.2.2 (einfaches Phasengleichgewichtsmodell) mit einer Kationenaustauschkapazität von 100 mmol/kg. Für das zweiwertige Eisenion wird ein analoger Oberflächenkomplex wie für Calcium mit gleicher Bildungskonstante definiert.

Zwei Grenzfälle für unterschiedlich stark mit Pyritverwitterungsprodukten belastete Kippengrundwasserleiter wurden durch Festlegung der wasserlöslichen Mineralgehalte betrachtet:

- **mäßig** belasteter GWL
- **hochbelasteter saurer** GWL

Der Gehalt wasserlöslicher Stoffe am Beginn zeigt Tab. 5-5:

Tab. 5-5 Gehalt wasserlöslicher Minerale in den Kippensanden

Mineral	/ **GWL**	**mäßig**	**hoch**
Gips	mmol/kg	10	20
Eisensulfat	mmol/kg	0,1	30

Das den Kippengrundwasserleiter am Anfang ausfüllende Grundwasser entstand durch Gleichgewichtseinstellung mit einem Initialwasser, welches in Anlehnung an die gemessene Grundwasserbeschaffenheit, 1 mmol/l Eisen (56 mg/l) als Sulfat und 2 mmol/l anorganischen Kohlenstoff (88 mg/l CO_2) enthielt. Das Redoxpotential stellte sich über das Gleichgewicht mit Eisenhydroxid (amorph) ein. Calcium und Sulfat standen im Gleichgewicht mit Gips. Nach Einstellung des Gleichgewichtes mit diesem Sandmodell (s. Anlage 5.3, Definitionen im Eingabefile) entstanden die Kippengrundwässer nach Tab. 5-6.

Das einströmende Grundwasser, *Zustromwasser* nach Tab. 5-6, steht mit Siderit (Eisen(II)carbonat) im Gleichgewicht. Das Redoxpotential ist durch Korrespondenz mit amorphem Eisenhydroxid definiert.

Tab. 5-6 Modellgrundwasserbeschaffenheiten für den Zustrom und die Kippe

Parameter		Zustrom	mäßig	hoch
pH		7,00	4,98	4,72
pE		1,73	6,60	5,42
Ionenstärke	mmol/l	4	43	229
Ca	mmol/l	1,3	14	9
Fe	mmol/l	0,05	1,3	86
SO_4	mmol/l	0,55	15	95
HCO_3	mmol/l	1,48	0,07	0,05
NP	mmol/l	1,37	-2,51	-171
PQ	-	-	0,16	1,81

Die Verdrängung des Kippengrundwassers durch das Zustromwasser unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit der Festphase wurde mit dem mixed cell-Ansatz des geochemischen Berechnungsmodelles PHREEQC (s. Anlage 5.3, Eingabefile) für bis zu 1000 Transportschritte berechnet.

5.6.2 Modellierungsergebnisse

Das einströmende Zustromwasser verdrängt das Kippengrundwasser, löst die wasserlöslichen Stoffe im Zusammenwirken mit den definierten Phasengleichgewichten und transportiert sie weiter. Abb. 5-10 zeigt die Profile der Calciumkonzentration, des Gehaltes an Gips und des pH-Wertes nach 8 Transportschritten durch den hochbelasteten Kippensand. Der Gips wird von dem zuströmenden Grundwasser gelöst und abtransportiert. Dadurch bewegt sich das geringer konzentrierte Grundwasser nur mit halber Abstandsgeschwindigkeit durch den Grundwasserleiter.

Abb. 5-10 Konzentrationsprofile nach 8 Transportschritten durch den hochbelasteten Sand

Nach der Gleichgewichtseinstellung mit dem Porenwasser liegt Eisen, vom Kationenbelag abgesehen, in keiner festen Mineralphase mehr vor. Deshalb werden Eisen und Sulfat sofort mit dem Grundwasser abtransportiert.

Infolge des Kationenaustausches migrieren Calcium und Eisen langsamer, etwas verzögert. Das Konzentrationsmaximum des Calciums an der Verdrängungsfront in Abb. 5-10 ist auf Wechselwirkungen mit der ionenaustauschenden Oberfläche zurückzuführen. Mit steigendem pH nimmt auch die Hydrogencarbonatkonzentration zu und fällt mit Eisen als Siderit aus.

Abb. 5-11 Konzentrationsprofile von Eisen und Sulfat nach 8 Transportschritten durch den hochbelasteten Sand

Die Konzentrations-Zeit-Kurven am Ende der Fließstrecke (Ablauf Zelle 10) stellen Abb. 5-12 und Abb. 5-13 als Durchbruchskurven dar.

Abb. 5-12 Durchbruchskurven von Calcium und pH-Wert (nach 10 Zellen)

Calcium tritt vor dem Durchbruch des Zustromwassers in erhöhter Konzentration auf. Aus den Durchbruchskurven wurden für beide betrachteten Kippengrundwasserleiter Retardationsfaktoren nach 2.4.3.1 und die Stoffausträge in Tab. 5-7 zusammengestellt.

Tab. 5-7 Durchbruchsvolumen und spezifische Stoffausträge bis zum Durchbruch der Modellsysteme

GWL	mäßig belastet		hochbelastet	
Parameter	R_F	Austrag	R_F	Austrag
	-	mmol/kg	-	mmol/kg
Ca	2,0	10,1	1,8	5,7
Fe	2,0	10,0	1,8	44,5
SO_4	2,0	10,2	1,8	49,0
NP	2,1	-16,0	2,0	-88,8

Unabhängig vom betrachteten Kippensand werden die wasserlöslichen Stoffe innerhalb von 20 Transportschritten aus den 10 Zellen ausgetragen, das heißt nach zweimaligem Austausch des Gesamtporen-

wassers ($R_F \approx$ 2). Mit dem in Pkt. 3.7.3 abgeleiteten Retardationsfaktor (Gl. 3.7-17) lassen sich keine repräsentativen Ergebnisse ermitteln. Der wasserlösliche Stoffbestand des Kippengrundwasserleiters wird zu unterschiedlichen Anteilen mit dem Grundwasser abtransportiert.

Abb. 5-13 Durchbruchskurven von Sulfat und Eisen (nach 10 Zellen)

Eisen ist die einzige definierte säurebildende Komponente. Allerdings wird mit dem Hauptaustrag des säurebildenden Eisens ein Gleichgewicht mit dem einströmenden Grundwasser noch nicht erreicht. Dazu benötigte das betrachtete Modellsystem den praktisch nicht relevanten 33-fachen Austausch des Porenwassers.

5.6.3 Diskussion

Das säurebildende Eisen(II) liegt, übereinstimmend mit den Ergebnissen nach Pkt. 5.2, nach der Sättigung des Porensystems mit Wasser hauptsächlich in der mobilen Grundwasserphase vor. Bedingt durch Kationenaustausch und Rückvermischung muß das Porenwasser etwa zweimal durch natürliches Grundwasser ausgetauscht werden, bevor das darin gespeicherte mobile Neutralisationspotential abtransportiert worden ist. Auf die Verhältnisse der betrachteten Fließstrecke bezogen, wären dazu mindestens 200 Jahre erforderlich.
Wesentliche im Laborversuch ermittelte Eigenschaften der Kippensande sind auf die Verhältnisse im Grundwasserleiter übertragbar. Durch Modellierung wird die Wechselwirkung des Kippensandes unter Grundwasserbedingungen aus den Versuchsergebnissen beschrieben. Das eingesetzte Kippensandmodell ist durch weitere Untersuchungen zu präzisieren. Reaktionen, wie Sulfatreduktion und Komplexbildung mit den organischen Stoffen des Kippengrundwasserleiters müssen noch berücksichtigt werden, bevor die Ergebnisse auf die gegebenen Verhältnisse übertragbar sind.
Die Koppelung dieses chemischen Modells mit einem dreidimensionalen Transportmodell, analog der Arbeit von BRAND (1996), ist mit den vorhandenen Untersuchungs- und Erkundungsergebnissen noch nicht möglich. Die vorgestellten Modellierungen zeigen mögliche praktischen Anwendungen der hier entwickelten Methoden.

5.7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse aus dem Gebiet Schlabendorf/N

➢ Für eine orientierende Bewertung des Einflusses der Kippe auf die Wasserbeschaffenheit des Tagebausees kann zunächst die Anzahl der zu betrachtenden Parameter wesentlich reduziert werden auf:
- Sulfat
- Neutralisationspotential

➢ Der Kippensand hat einen mittleren Kugeldurchmesser (Trockensiebungen) von 0,3 mm und ein Gesamtporenvolumen um 40 % (Messungen aus Bohrkernen). Der mittlere Durchlässigkeitskoeffizient für das Strömungsprofil wird auf $k_f \approx 5 \cdot 10^{-4}$ m/s geschätzt. Daraus leitet sich das qualitative Strömungsprofil nach Abb. 1-1 mit den eingezeichneten Stromröhren ab.

- Aus Rammkernsondierungen und den gewonnenen Bohrkernen ließ sich ableiten, daß innerhalb von 0,5...3 m mächtigen Schichten das chemische Milieu sich relativ wenig ändert. Für die Betrachtung der Beschaffenheitsänderungen auf der gesamten Fließstrecke im Bereich 20 bis 5000 m wurde diese Heterogenität nicht berücksichtigt.

- Der gesättigte Grundwasserleiter enthält im Mittel mehr Schwefel als der ungesättigte. Dieser liegt als wasserlösliches Sulfat sowie sulfidisch gebunden vor. Die im ungesättigten Bereich unterhalb von 4 m Tiefe vorhandenen Restpyritmengen werden wahrscheinlich nicht mehr oxidiert.

- Das Kippengrundwasser ist in den oberen 10...15 m besonders stark mit den Folgeprodukten der Pyritverwitterung, Eisen, Calcium und Sulfat belastet. Der Übergang zur Grundwasserbeschaffenheit des tertiären Grundwasserleiters erfolgt kontinuierlich. Die Mächtigkeit dieser *hochbelasteten* oberen Schicht nimmt zum Tagebausee hin zu.

- Das Grundwasser im mittleren und unteren Bereich des Kippengrundwasserleiters ist hydrogencarbonatgepuffert.

- Das obere Grundwasser unter der Versuchsfläche Schlabendorf (SGM 1) ist gipsgesättigt und füllt etwa 2/3 des Kippengrundwasserleiters aus. Am Kippeneinstrom (SGM 2) ist das Grundwasser noch nicht mit Gips gesättigt. Im Sickerbereich können verschiedene Eisenhydroxoverbindungen (Jarosite) angenommen werden. Das Kippengrundwasser ist in einigen Bereichen scheinbar mit Siderit übersättigt.

- Das Sickerwasser reichert sich auf dem Weg von der Geländeoberfläche bis zum Grundwasserhorizont mit säurebildenden Stoffen an. Der Einfluß derzeit noch ablaufender Pyritverwitterungsvorgänge wird durch die Sauerstoffzufuhr in die Verwitterungsbereiche limitiert.

- Beim Übergang des Sickerwassers in anaerobes Grundwasser wird Eisen(III) zu Eisen(II) durch vorhandenen Pyrit oder organische Substrate reduziert. Die Aufnahme von Eisen oder Aluminium sowie die Reduktion des Eisens mindern den potentiellen Säureeintrag (*NP*) nur gering.

- Das im gesättigten GWL am Feststoff fixierte Neutralisationspotential ist vernachlässigbar. Damit liegt das Säurepotential des gesättigten Grundwasserleiters in mobiler Form, im Grundwasser gelöst, vor.

- Dem Säurepotential des Grundwassers entgegen wirkt praktisch nur eine mikrobiologische Reduktion zu Eisensulfid. Andere mögliche Reaktionen, wie Sideritfällung, verändern nicht das Neutralisationspotential. Calcitpufferung und Ionenaustauschpufferung sind bereits erschöpft.

- Der Säureeintrag in den Tagebausee setzt sich aus den jeweiligen Anteilen der einzelnen unterschiedlich belasteten Stromlinien beim Einströmen in den See zusammen. Die dazu erforderliche Strömungsmodellierung ist auf der vorhandenen Datenbasis noch nicht möglich.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

6.1 Neue methodische Ansätze zur Beschreibung von Prozessen im Kippengrundwasserleiter

Wie in Pkt. 2 dargelegt, liegen über einzelne Prozesse im Kippengrundwasserleiter zum Teil sehr detaillierte Kenntnisse vor. Problematisch ist jedoch die Behandlung natürlicher Systeme, deren hohe Komplexität aus der Überlagerung dieser Einzelprozesse resultiert. Die die bergbaubedingte Versauerung beschreibenden Parameter konnten zu neuen charakteristischen Parametern zusammengefaßt werden, wodurch sich die Anzahl der zu beachtenden Einflußgrößen reduzieren ließ. Im Einzelnen sind dieses:

- Das Neutralisationspotential *NP* als Bilanzgröße für die Bewertung von Reaktionen im Kippengrundwasserleiter.
- Der Pufferungsquotient *PQ* zur Charakterisierung der nach der Pyrioxidation abgelaufenen Säurepufferung.
- Die Stöchiometriequotienten, mit denen sich die in Folge komplexer Reaktionsmechanismen bestimmten Beschaffenheitsveränderungen vereinfacht darstellen lassen.

Die Zusammenfassung von Löslichkeits- und Sorptionsgleichgewichten zu *komplexen Phasengleichgewichten* in Kippensand-Wasser-Systemen ermöglichen folgende neue, auf experimentelle Daten aufbauende Beschreibungsformen:

- Experimentelle Bestimmung des Einflusses des Phasenverhältnisses mittels 4-Stufen-Batch-Versuchen.
- Definition eines *empirischen Phasengleichgewichtsmodell*s, dessen Parameter aus den Versuchsergebnissen ermittelt werden.
- Definition des thermodynamisch begründeten Ansatzes *Sandmodell* für das geochemische Berechnungsprogramm PHREEQC, das die Aussagen des empirischen Phasengleichgewichtsmodells bestätigt. Die für dieses Modell erforderlichen Parameter lassen sich durch Anpassung an die empirischen Modellparameter ermitteln.

Für den Einsatz der REV-Fluidzirkulationsanlage zur Prozeßaufklärung in Kippensanden wurden verfahrenstechnisch begründete Versuchspläne entwickelt, speziell für den Versuchsbetrieb als durchströmter Kreislaufreaktor.

- Da sich der Gehalt wasserlöslicher Stoffe in Kippensanden nicht über Batch-Versuche, z.B. nach DIN 38 414-S4, bestimmen ließ, wurde alternativ eine kontinuierliche Extraktionsmethode für die REV-Fluidzirkulationsanlage entwickelt.
- Während dieser kontinuierlichen Elution läßt sich die Lösungskinetik über den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen. Über diese ist der Endpunkt der Elution, d.h. der Zeitpunkt, ab dem der Stoffeintrag in die Wasserphase hauptsächlich auf Verwitterungsprozessen beruht, definiert.
- Die in den Kippensanden gebundenen wasserlöslichen Stoffe, darunter auch säurebildende, wurden mit dieser Methode bestimmt. Dabei konnten Beziehungen zu den Ergebnissen einfacher Batch-Versuche gefunden werden. Mit deren Hilfe war auch eine begrenzte Übertragung dieser Ergebnisse auf den Gehalt an wasserlöslichen Stoffen der Kippe möglich.
- Säure-Base-Prozesse in Kippensanden laufen langsam ab. Auch Titrationskurven, die durch Fluidzirkulationsversuche über mehrere Tage Versuchszeit ermittelt worden sind, zeigten noch keine zeitliche Stabilität. Säure-Base-Titrationen von Sedimentsuspensionen liefern gegenwärtig noch keine reproduzierbaren Daten zum Gehalt wasserlöslicher säurebildender Stoffe in den Kippensanden.

Das in Kippensanden noch vorhandene verwitterbare Pyrit ließ sich orientierend über Verwitterungsversuche im Batchansatz bestimmen. Dabei wurden unterschiedliche Verwitterungskinetiken beobachtet. Unter aeroben Laborbedingungen war das in den Proben vorhandene Pyrit innerhalb weniger Monate vollständig umgesetzt. Die Verwitterungsgeschwindigkeit des in älteren Kippen (> 15 Jahre) noch vorhandenen Pyrits wird damit durch die Zufuhr von Oxidationsmittel bestimmt.
Der aktuelle Säureeintrag über das Sickerwasser der Grundwasserneubildung läßt sich über Laborsickersäulenversuche abschätzen. Der Übergang vom oxidierenden sauren Sickerwasser zum reduzierten, hydrogencarbonatgepufferten Grundwasser ist zur Zeit noch nicht aufgeklärt. Allerdings ändert sich dabei das Neutralisationspotential nur unwesentlich.
Im Zusammenhang mit der tiefenorientierten Beprobung des Grundwassers können die säurebildenden Stoffe des Kippengrundwasserleiters, mobilen (Grundwasser) und weniger mobilen (feststoffgebunden) Fraktionen zugeordnet werden. Die darauf aufbauende Prognose der Grundwasserqualität erfordert neben der Erkundung des Kippengrundwasserleiters auch eine Modellierung der Grundwasserströmung im Strömungsprofil.

6.2 Empfehlungen zum differenzierten Einsatz von hydrochemischen Erkundungsmethoden

6.2.1 Auswahl von Laboruntersuchungsverfahren

Bei der hydrogeologischen Erkundung des Untersuchungsgebietes über Rammkernsondierungen, Bohrungen, u.s.w. nach REICHEL et al. (1994), sowie geohydraulisch orientierte Untersuchungen für den Aufbau des Strömungsmodells (Korngrößenanalyse, Durchlässigkeit, Mineralbestand...) sind in ausreichender Menge Materialproben für Laboruntersuchungen zu gewinnen. Das Untersuchungsprogramm ist individuell für jedes Objekt aus den nachfolgend empfohlenen Methoden zusammenzustellen:

- Orientierungsbatchversuche (Anlage 3.2, Pkt.3.4.1.1 und 4.2.2))
  - Ermittlung von Tiefenprofilen bezüglich pH und elektrischer Leitfähigkeit (z = 10, Abb. 4.2-5 und Abb. 4.2-6)
  - Gruppierung von Materialien mit ähnlichen Eigenschaften und Auswahl von charakteristischen Proben für die weiterführenden Untersuchungen

- 4-Stufen-Batch-Versuche mit den ausgewählten Materialien
  - Bestimmung der Parameter für das empirische Phasengleichgewichtsmodell (Gl. 3.4-3), mindestens: pH, Ltf, SO_4, Ca, Fe, Al
  - Bewertungsmöglichkeit von *NP* (Gl. 3.2-7 und Gl. 3.2-8) überprüfen.
  - Einstufung der Priorität der Löseprozesse gegenüber Nebenreaktionen, wie Ionenaustausch u.s.w. (Abb. 5-7)
  - Statistische Auswertung der Ergebnisse, Suche nach Beziehungen zwischen dem 4-Stufen-Batch-Versuch und dem Orientierungsbatchversuch
  - Anpassung der Versuchsergebnisse an ein Kippsandmodell (Pkt.3.6)
- Elementaranalytik
  - CNS-Untersuchungen für Plausibilitätsprüfungen mit den Ergebnissen der Batch- und Fluidzirkulationsversuche
  - Bindungsformen des Schwefels: Pyritschwefel, Sulfatschwefel, organischer Schwefel (DIN 51 724)
- Verwitterungsversuche im Batch-Ansatz (Pkt.3.6.1)
  - Versauerung der Proben weist auf Vorhandensein von verwitterbarem Pyrit hin.
    Wenn die Versauerung erst nach Luftkontakt auftritt, ist dieses ein Hinweis auf Mangel an Oxidationsmitteln in der entnommenen Schicht.
  - Bestimmung der Verwitterungskinetik für Sauerstoffsättigung mit Luft
  - Orientierungswerte zum Gehalt an verwitterungsfähigem Schwefel
  - Tiefenprofile des verwitterungsfähigen Schwefels und kinetischer Parameter (bei Erfordernis)
- Bestimmung königswasserlöslicher Stoffe (nur bei Verdacht auf Schwermetallkontamination der Kippe notwendig oder im Rahmen von Grundlagenuntersuchungen)
  - Bewertung einer potentiellen Gefährdung durch an Kippenfeststoffe gebundene säurelösliche Schwermetalle (Pkt.4.2.3 und 4.3.2)
  - Bei gegebenem Gefährdungspotential sind Schwermetalluntersuchungen in das Analysenprogramm für Grund-, Sickerwasser und Eluate (4-Stufenbatch-Versuch und Fluidzirkulationsversuche) aufzunehmen (Orientierende Hinweise auf Mobilität und Migrationsverhalten).
- Kontinuierliche Elution der wasserlöslichen Stoffe in der REV-Fluidzirkulationsanlage (Pkt.3.4.2)
  - Endpunktbestimmung über Stoffübergangskinetik
  - Chemische Charakteristik und Unterscheidung der wasserlöslichen und der bei der Verwitterung freigesetzten Stoffe
  - Austrag an säurebildenden Stoffen (negatives Neutralisationspotential),
  - Pufferungswirkung des Materials (*PQ*)
  - Vergleich der Stoffausträge mit den Parametern des empirischen Phasengleichgewichtsmodells, des Orientierungsbatchversuches und der Elementaranalysen mit dem Ziel, die an einzelnen Proben im Fluidzirkulationsversuch ermittelten Daten auf den gesamten Probenumfang zu übertragen (Pkt.5.1, Gl. 5.1-4 und Abb. 3.4-25)
  - Schätzung der am Kippensand gebundenen säurebildenden Stoffe (z.B. Abb. 5-5)
  - weitere Untersuchungen mit standortspezifischen Fragestellungen
- Säulensickerversuche
  - Nutzung von Bohrkernen zu Sickerversuchen
  - Ermittlung der Beschaffenheit des Sickerwassers unter ungehindertem Zutritt von Luftsauerstoff
  - Schätzung des Säureeintrages über Sickerwasser und Elution ungesättigter Schichten durch aufsteigendes Grundwasser (Pkt.5.4 und 5.5)
  - Bewertung des Einflusses rezenter Pyritverwitterung im Vergleich mit den Verwitterungsversuchen im Batch-Ansatz

6.2.2 Erkundung der Grundwasserbeschaffenheit

Für die Erkundung der Grundwasserbeschaffenheit wird empfohlen, eine tiefenorientierte Grundwasserbeprobung mittels Multilevelpegel einzusetzen, mit denen das Tiefenprofil des Grundwassers bis in den oberen Liegendgrundwasserleiter bestimmbar ist:

- Untersuchung der Grundwasserbeschaffenheit in Abständen von 4 bis 8 Wochen nach folgenden Kriterien: pH, Ltf, Redoxpotential, Eisen(II)
- Festlegung des umfangreicheren Untersuchungsprogrammes auf der Grundlage der regelmäßigen Beprobungen. Ein erhöhter Analysenaufwand ist nach den Erfahrungen im Untersuchungsgebiet Schlabendorf nur bei maximal 4 Untersuchungen im Jahr notwendig (Richtwert).

Die Verwendbarkeit von vorhandenen Pegeln ist zu überprüfen. Die Ergebnisse der Altpegelbeprobung müssen mit den Ergebnissen der neu errichteten Pegel vereinbar sein. Die im Rahmen dieser Untersuchung festgestellten Widersprüche benötigen durch weitere Untersuchungen eine Aufklärung.

6.2.3 Auswertung der Erkundungsergebnisse

Die Auswertung der mit verschiedenen Methoden erhaltenen Einzelergebnisse werden zu einer Prognose der Kippengrundwasserbeschaffenheit zusammengefaßt, wie in dieser Arbeit am Beispiel der Untersuchungen in Schlabendorf/N die hydrochemische Auswertung in Pkt.5 demonstriert.

- Die gegenwärtige Säurefracht des Grundwassers in den Tagebausee ergibt sich aus der Kombination der gemessenen Grundwasserbeschaffenheit mit der (modellierten) Grundwasserströmung.
- Der aus der Kippe eluierbare Stoffbestand ist getrennt nach ungesättigten und gesättigten Bereichen auf der Grundlage der Meßergebnisse zu bilanzieren. Die Herstellung von Korrelationen zwischen einzelnen Parametern erhöht die Datendichte durch Nutzung der Orientierungsversuche.
- Der Säureeintrag durch die Grundwasserneubildung unter Berücksichtigung noch ablaufender Pyritverwitterungsvorgänge ist zu bestimmen.
- Die Daten sind zu verdichten für eine hydrogeochemische Modellierung von Stromröhren (3.7.2). Der mögliche Einfluß von nicht im Modell erfaßten Prozessen (z.B. Sulfatreduktion) ist sorgfältig zu prüfen, um dadurch die Grenzen einer sinnvollen Gütemodellierung festlegen zu können.

6.3 Ausblick

Die vorliegende Arbeit entwickelt einige neue Ansätze zur Beschreibung von Prozessen im Kippengrundwasserleiter. Ein Schwerpunkt liegt in der Beschreibung des Verhaltens wasserlöslicher Pyritverwitterungsprodukte im Sicker- und Grundwasser. Ein Teil der vorliegenden Ergebnisse ist bereits einsatzbereit für die Prognose von Säureeinträgen aus Kippen in Tagebauseen. Allerdings sind auch infolge der relativ kurzen Untersuchungszeit folgende methodische Ansätze noch nicht bis zur Anwendungsreife entwickelt:

- Säure-Base-Titrationen
  - Wegen der stark zeitabhängigen Reaktionen ist eine entsprechende Methodik noch zu entwickeln.
- Respirometrische Verfahren zur Aufklärung der in Kippensanden real ablaufenden Pyritverwitterungskinetik (3.6.2)
  - Die Versuchsmethodik dieser über mehrere Monate laufenden Versuche ist zu optimieren und auf Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.
  - Möglichkeiten zur gleichzeitigen CO_2-Bestimmung, um den Abbau organischer Stoffe von der Pyritverwitterung unterscheiden zu können, sind versuchstechnisch zu realisieren.

Stoffübergangsprozesse vom Grundwasserleiter in das Grundwasser lassen sich mit der REV-Fluidzirkulationsanlage mit Hilfe einfacher Lösungsprozesse studieren. Die mit dieser Versuchsmethodik präzisierten Stoffübergangskoeffizienten sind allgemein auf heterogene Reaktionen im Grundwasser übertragbar. Erste Untersuchungsergebnisse an Modellsanden wurden von PREUß (1998) vorgestellt.
Das hier vorgestellte *Sandmodell* ist noch ungenügend parametrisiert. Algorithmen zur Reduktion umfangreicher Versuchsdaten auf Modellparameter sind noch zu entwickeln und auf Datenmaterial nach der vorgeschlagenen Methodik anzuwenden. Auf dieser Grundlage werden Prognoserechnungen nach Pkt.3.7.2 sinnvoll.
Die beim Übergang vom aeroben Sickerwasser zum anaeroben Grundwasser ablaufenden Prozesse bei der Grundwasserneubildung auf der Kippe sowie Sulfatreduktionsprozesse sollten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.
Mit zunehmendem Verständnis der im Kippengrundwasserleiter ablaufenden Prozessse wird auch deren zielgerichtete Beeinflussung möglich. Das erlaubt die Entwicklung von in-situ-Sanierungsverfahren, die naturnah gestaltet, mit hoher Effizienz zur Vermeidung bergbaubedingter Versauerungserscheinungen in den Tagebauseen eingesetzt werden könnten. Die an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus laufenden Forschungsarbeiten (BTUC 1996, 1997) weisen eine Reihe von Tagebauseen aus, deren pH-Wert auch mittels Fremdflutung nicht dauerhaft stabilisiert werden können.

Thesen

1. Für die Beschreibung der in Braunkohlebergbaukippen ablaufenden einzelnen Prozesse gibt es bereits umfangreiche Untersuchungen. Jedoch ist das Zusammenwirken der einzelnen Prozesse für die Prognose und Vorbereitung von Sanierungsmaßnahmen in der Komplexität der zu betrachtenden Systeme noch nicht befriedigend gelöst. Deshalb wurden neue methodische Ansätze zur genaueren Erfassung entwickelt, speziell zur Erfassung der Versauerungprozesse.

2. Das den Kippengrundwasserleiter zum Tagebausee durchfließende Wasser setzt sich allgemein aus dem Sikkerwasser der Kippe (Grundwasserneubildung) und aus einströmenden Grundwässern des pleistozänen Grundwasserleiters am Kippenrand sowie des liegenden tertiären Grundwasserleiters zusammen. Die entwickelte Methodik kann in all diesen Bereichen eingesetzt werden.

3. Die Zusammenfassung einzelner Einflußgrößen zu neuen charakteristischen Parametern der bergbaubedingten Versauerung vereinfacht deren Beschreibung. Diese neuen Parameter sind das Neutralisationspotential als Bilanzgröße für säurebildende Stoffe, der Pufferungsquotient zur Charakterisierung der nach der Pyrioxidation abgelaufenen Pufferungsprozesse und die Stöchiometriequotienten. Die von EVANGELOU (1995) übernommene Definition des Neutralisationspotentials kann auf die Bewertung von Reaktionen im Kippengrundwasserleiter übertragen und damit in seinen Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden.

4. Löslichkeits- und Sorptionsgleichgewichte werden zu *komplexen Phasengleichgewichten* zusammengefaßt. Das ermöglicht deren gemeinsame Erfassung durch Batch-Versuche sowie deren Beschreibung mit dem *empirischen Phasengleichgewichtsmodell.* Durch Anpassung der Versuchsdaten an einen thermodynamisch begründeten Ansatz für das geochemische Berechnungsprogramm PHREEQC (als *"Sandmodell"* bezeichnet) lassen sich anschließend Prognosemodelle kalibrieren.

5. Der im empirischen Phasengleichgewichtsmodell zusammengefaßte Einfluß des Phasenverhältnisses auf die Lösungskonzentration im Batch-Versuch hat gezeigt, daß der Gehalt wasserlöslicher Stoffe in Kippensanden nicht über die üblichen Elutionen, z.B. nach DIN 38 414-S4 bestimmt werden kann.

6. Für den Einsatz der R(epräsentatives)E(lementar)V(olumen)-Fluidzirkulationsanlage wurden eigene neue methodische Ansätze zur Untersuchung beschaffenheitsbestimmender Prozesse unter grundwassernahen Bedingungen entwickelt. Mit der Versuchsanordnung *"durchströmter Kreislaufreaktor"* läßt sich der Gehalt wasserlöslicher Stoffe in Kippensandproben durch kontinuierlich Elution ermitteln, während die Stoffübergangskinetik über die Veränderung der Leitfähigkeit erfaßt wird.

7. Die bei Lösungsprozessen ermittelte Stoffübergangskinetik läßt sich prinzipiell auch auf andere heterogene und transportkontrollierte Reaktionen im Grundwasserleiter übertragen. Für die Beschreibung der Lösung von Feststoffen im Kippensand ist ein Schrumpfkorn-Ansatz anwendbar, der die Minderung der Oberfläche in Abhängigkeit vom Stoffaustrag berücksichtigt.

8. Die Ergebnisse von Säure-Base-Titrationen mit Sedimentsupensionen sind kritisch zu bewerten, da wegen der sehr langsam ablaufenden Reaktionen gegenwärtig noch keine Reproduzierbarkeit erreicht wurde.

9. Der in Kippensanden noch vorhandene verwitterbare Pyrit läßt sich relativ einfach über Verwitterungsversuche im Batch-Ansatz bestimmen. Unter aeroben Laborbedingungen ist der in den Proben vorhandene Pyrit innerhalb weniger Monate vollständig umgesetzt. Die Verwitterungsgeschwindigkeit des in älteren Kippen (> 15 Jahre) noch vorhandenen Pyrits wird damit durch die Zufuhr von Oxidationsmittel bestimmt.

10. Der aktuelle Säureeintrag über das Sickerwasser bei der Grundwasserneubildung läßt sich über Säulensikkerversuche abschätzen. Beim Übergang vom oxidierenden sauren Sickerwasser zum reduzierten, hydrogencarbonatgepufferten Grundwasser ändert sich das Neutralisationspotential nur unwesentlich.

11. Für die Erkundung der Grundwasserbeschaffenheit wurden tiefenorientierte Grundwasserbeprobungen an zwei Multilevelpegeln durchgeführt. Im Vergleich zu diesen neuen Meßstellen müssen die Ergebnisse aus den beprobten Altpegeln kritisch bewertet werden.

12. Das Kippengrundwasser ist in den oberen 10...15 m besonders stark mit den Folgeprodukten der Pyritverwitterung, wie säurebildendem Eisen, Calcium und Sulfat belastet. Der Übergang zur Grundwasserbeschaffenheit des tertiären Grundwasserleiters erfolgt kontinuierlich. Die Mächtigkeit dieser *hochbelasteten* oberen Schicht nimmt zum Tagebausee hin zu. Das teilweise sogar hydrogencarbonatgepufferte obere und mittlere Kippengrundwasser vermag nach Belüftung bis über 15 mmol/l Säure freizusetzen.

13. Das im gesättigten Grundwasserleiter am Feststoff fixierte Neutralisationspotential ist vernachlässigbar klein. Das Säurepotential des gesättigten Grundwasserleiters liegt in mobiler Form im Grundwasser gelöst vor. Der Säureeintrag in den Tagebausee setzt sich aus den jeweiligen Anteilen der einzelnen unterschiedlich belasteten Grundwässer beim Einströmen in den See zusammen.

14. Dem Säurepotential des Grundwassers entgegen wirkt praktisch nur eine mikrobiologische Reduktion zu Eisensulfid. Andere mögliche Reaktionen, wie Sideritfällung, verändern nicht das Neutralisationspotential. Calcitpufferung und Ionenaustauschpufferung sind in der untersuchten Kippe Schlabendorf/N bereits erschöpft.

15. Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse läßt sich auch die Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit entlang definierter Strombahnen prognostisch modellieren. Die im Kippengrundwasser gespeicherten säurebildenden Stoffe werden danach erst nach zweimaligem Austausch des Porenwassers in den Tagebausee transportiert.

16. Die entwickelten methodischen Ansätze und Modellierungsmöglichkeiten können zur Entwicklung von in-situ-Sanierungsverfahren eingesetzt werden.

Literaturverzeichnis

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; Balkema, Amsterdam

Autorenkollektiv (1971): Komplexes Lehrwerk Grundstudium Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

BIEMELT, D. (1997): Angaben zur Grundwasserneubildung Schlabendorf/N; Teilprojekt 9 im BTUC Innovationskolleg: Nutzung von Standortuntersuchungen zur verbesserten Quantifizierung des regionalen Wasserhaushalts

BISCHOF, W. (1989): Abwassertechnik; B.G.Teubner Stuttgart

BRAND, T. (1996): Numerische Simulation dreidimensionaler Strömungs-, Transport- und hydrogeochemischer Reaktionsprozesse im Grundwasserabstrom von Braunkohletagebaukippen; Besondere Mitteilung zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr.59; Essen

BTUC (1994): Tagungsband zum Fachgespräch: Wasserhaushalt Lausitz - Auf dem Weg zur Überwindung seiner Fremdsteuerung durch den Braunkohlenbergbau; Aktuelle Reihe der Fakultät Umweltwissenschaften 11/94

BTUC (1996): Erarbeitung von Grobaussagen zur Gewässergüteentwicklung von Tagebauseen in der Lausitz; Verbundprojekt LMBV/BTU/.. Senftenberg/Cottbus

BTUC (1997): Wissenschaftlich-technisches Projekt "Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebaurestseen der Lausitz als Basis für deren nachhaltige Steuerung und Nutzung"; Ergebnisse 1996; LMBV/BTU/.. Senftenberg/Cottbus -unveröffentlicht-

BUSCH, K. F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3. neubearbeitete Auflage; Gebr. Bornträger Berlin, Stuttgart

CALMANO, W.; HONG, J. ; FÖRSTNER, U. (1992): Mobilisierung von Schwermetallen im kontaminierten Sediment; Vom Wasser, 78, S. 245-257

CALMANO, W. (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen: chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, ...; Verlag TÜV Rheinland

CLASEN, S. ; STEPHAN, D. (1997): Einfluß von Puffervermögen und Mobilisierungspotential ausgewählter Grundwasserleiter auf die Grundwasserqualität im tagebaunahen Bereich; GBL Heft 4, Hannover

Der Braunkohlenausschuß (1993): Sanierungsplan Schlabendorfer Felder; Cottbus

DVWK (1990): Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten; Schriften Nr. 89; DVWK Schriften 89; Paul Parey, Hamburg, Berlin

DVWK (1992): Anwendung hydrogeochemischer Modelle; DVWK Schriften 100; Paul Parey, Hamburg, Berlin

DVWK (1996): Erfassung der depositionsbedingten Schadstoffbelastung des Sickerwassers aus Waldstandorten - Einfluß auf die Grundwasserbeschaffenheit; DVWK Merkblätter; Entwurf Januar 1996; Paul Parey, Hamburg, Berlin

DVWK (1997): Wasserwirtschaftlich-ökologische Forderungen an den Braunkohlenabbau Merkblätter zur Wasserwirtschaft E 5/97

DZOMBAK, D. A ; MOREL, F. M. M. (1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience

EICHHORN, D.; LUCKNER, L ; NITSCHE, C.(1993): Der Einsatz des SGM-Systems zur räumlichen Überwachung des Untergrundes; bbr 6/93 44. Jahrgang

EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio

FISCHER, R. (1986): Vervollkommnung bzw. Neuentwicklung von Verfahren zur verstärkten Nutzung von GW aus Braunkohlenlagerstätten; Abschlußbericht; BKK Senftenberg TU Dresden 12/86

FISCHER, R.; REIßIG, H.; PEUKERT, D.; HUMMEL , J. (1987): Untersuchungen zur Beeinflussung der Markasitverwitterung; Neue Bergbautechnik 17.Jg. Heft 2 Februar 1987

FRENZEL, H.; GRÜTZMACHER, G.; KESSELS, W.; LENGNICK, M. (1997): Modellierung des reaktiven Mehrkomponententransports in drei Dimensionen; GBL Heft 4, Hannover

FRIND, E. O.; WUNDERLY, M. D.; BAIN, J. G.; WERNER, F.; BLOWES, D. W.; MOLSON, J. W. (1995): Predictive Modelling of Multicomponent Reactive Transport in Mining-affected Acidic Groundwater Environments; VEGAS Symposium, Universität Stuttgart, September 1995

GAST, M.; KATZUR, J. (1996): Strukturtypen der Bodendecken auf den Abschlußkippen und ihre Auswirkungen auf die Beschaffenheit des Kippengrundwassers der Schlabendorfer Felder; GBL Heft 3, Hannover

GAST, M.; KATZUR, J. (1997): Auswirkungen der Strukturtypen der Bodendecken auf die Beschaffenheit des Grundwassers; GBL Heft 4, Hannover 1997

GKSS und BTU (1994): Methodik zur limnologischen Untersuchung und Bewertung von Bergbaurestseen; Magdeburg und Cottbus, -unveröffentlicht-

GLÄSER, K. (1993): Batch-und Reaktortests zur Zustands- und Prozessbeschreibung des Mehrphasen- und Mehrkomponentensystems Untergrund; Diplomarbeit TU Dresden

GRÜNEWALD, U.; NIXDORF, B. (1995): Erfassung und Prognose der Gewässergüte der Lausitzer Restseen; Proceedings des DGFZ e. V. H. 8; Dresden

HAGEN, J. (1993): Chemische Reaktionstechnik; Eine Einführung mit Übungen; Weinheim 1993

HAMER, K ; SIEGER, R. (1994): Anwendung des Modells CoTAM zur Simulation von Stofftransport und geochemischen Reaktionen; Ernst & Sohn V.; Berlin

HANCKE, K. (1991): Wasseraufbereitung; Chemie und chemische Verfahrenstechnik; VDI-Verlag Düsseldorf

HE, Y. (1994): Kopplung eines Bodenwassermodells mit einem Grundwassermodell; Mitteilungen 79, I. Hydrol. Landwirtschaft und Wasserbau; Hannover

JERRATSCH, T. (1997): Vergleichen und Bewerten der Beschaffenheiten von Grundwasserleitern in den Kippenbereichen der Versuchsfläche Schlabendorf; Diplomarbeit BTU Cottbus Lehrstuhl Wassertechnik -unveröffentlicht-

KATZUR, J.; ZIEGLER, H.-D. (1997): Acidität und Metallgehalte der Tagebaustillgewässer im Südwesten des Niederlausitzer Braunkohlerevieres; Wasser + Boden 49. Jahrg. 4/1997 S. 30-35

KNOCHE, D. (1997): Sickerwasseranalysen des Teilprojektes 4 im BTUC Innovationskolleg: Die Entwicklung des Puffer-/ Filtervermögens und der Stoffverlagerung in rekultivierten Böden aus tertiären Kippsubstraten unter besonderer Berücksichtigung von Eichenökosystemen; persönliche Mitteilung

KÖLLING, M. (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser; Bericht aus d. FB Geowissenschaften der Universität Bremen

KÖNIG, C.; BRAND, T. (1996): Numerische Simulation dreidimensionaler, hydrogeochemischer Transport- und Reaktionsvorgänge für das Vorfeld des Braunkohletagebaus Garzweiler I/II; Informationsblatt, Ruhr-Universität Bochum

KOß, V. (1997): Umweltchemie; Eine Einführung für Studium und Praxis; Springer Berlin.

KOß, V. (1993): Zur Modellierung der Metalladsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser-System; Köster Berlin

KRITZNER, H. (1992): Eine Methode zur tiefenorientierten Beprobung von Grund- und Bodenwasser; Wasser + Boden 2/92 S. 77-89

KÜMMEL, R.; WORCH, E. (1990): Adsorption aus wäßrigen Lösungen; Leipzig

LAWALL, R. (1996): Aufbau und Einarbeitung eines Grundwasserbeschaffenheitsnetzes für ein ausgewähltes Areal in einer Bergbaufolgelandschaft; Diplomarbeit BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik -unveröffentlicht-

LENGNICK, M.; FRENZEL, H.; HARTMANN, A; KESSELS, W.; ZOTH, G. (1997): Modellierung des reaktiven Mehrkomponententransports entlang von Bahnlinien; GBL Heft 4, Hannover

LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter; Landesamt f. Wasser Abfall NRW; Düsseldorf

LUCKNER, L. (1995): Konzeptionelle Grundlage der Rehabilitation des Wasserhaushaltes im Lausitzer und mitteldeutschen Revier; Proceedings des DGFZ e. V. H. 8; Dresden

LUCKNER, L.; EICHHORN, D.; GOCKEL, G.; SEIDEL, K.-H. (1996): Sanierungskonzept der wasserwirtschaftlichen Verhältnisse in den Bergbaufolgelandschaften der Niederlausitz; LMBV mbH, Berlin/Dresden

LUCKNER, L.; SCHESTAKOW, W. (1986): Migrationsprozesse im Boden und Grundwasserbereich; Leipzig

MAECKELBURG, D. (1978): Die hydraulisch wirksame Korngröße eng klassierter Schüttungen- ein nützlicher Kennwert für die Praxis; gwf wasser/abwasser 119 (1978) H1

MAHLICH, B. (1997): Wasserbeschaffenheit des Tagebausees F; Teilprojekt11 im BTUC Innovationskolleg: Primärsukzession und Stoffumsetzungsprozesse in extrem geogen sauren Tagebaurestseen; persönliche Mitteilung

MATTHEß, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers; Gebr. Borntraeger; Berlin Stuttgart

Ministerium f. Umwelt,Naturschutz u. Raumordnung. Brandenburg (1993): Brandenburger Liste zur Bewertung kontaminierter Standorte; Potsdam

NICHOLSON, R. V.; GILLHAM, R., W.; REARDON, E., J. (1988): Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics; Geochimica et Cosmochim.Acta Vol.52

NITSCHE, C.; KRITZNER, W. ; BARCZEWSKI, B. (1997): Rezente Verfahren und Techniken zur tiefenorientierten Grundwasserprobenahme; Proceedings des DGFZ e. V. Heft 11; Dresden

NIXDORF; KOCH; SCHÖPKE; WOLLMANN; FYSON; SCHMALAND; GANIU; SCHMIDT-HALEWICZ; MÖBES; KRUMBECK (1996a): Ökologische Sanierung und Eutrophierungsgefährdung von Tagebauseen in der Lausitz; Bericht zur Pilotstudie VW-Stiftung Az II/69 854; -unveröffentlicht-

NIXDORF, B.; FYSON, A.; SCHÖPKE, R. (1996): Versauerung von Tagebaurestseen in der Lausitz-Trends und Möglichkeiten der Beeinflussung oder: Kann die biogene Alkalinitätsproduktion gesteuert werden?; D.G. für Limnologie, Schwedt 9/96

OBERMANN, P.; BOEHM, B. (1995): Erfahrungen und Perspektiven bei der Rehabilitation des Wasserhaushalts in der rheinischen Bergbaufolgelandschaft; Proceedings des DGFZ e. V. H .8; Dresden

PARKHURST, D. (1995): User's guide to phreeqc -a computer program for specication, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations; Water-Resources Investigations Report pp. 95-4227

PEIFFER, S. (1996): Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten; BITÖK Bayreuther Forum Ökologie Bd 47/96

PIEHLER, H. W.; WISOTZKY, F. (1995): Gastransport in der ungesättigten Zone von Braunkohlenabraumkippen; Proceedings des DGFZ e. V. H. 9; Dresden

PREIN, A. (1994): Sauerstoffzufuhr als limitierender Faktor für die Pyritverwitterung in Abraumkippen von Braunkohlentagebauen; Mitteilungen 79, I. Hydrol. Landwirtschaft und Wasserbau, Hannover

Preuß, V. (1998): Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippensand-Wasser; Diplomarbeit BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik -unveröffentlicht-

REICHEL, F.; UHLMANN, W.; GRÜNEWALD , U. (1994): Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestlöchern bei aufsteigendem Grundwasser; Teil 1: Erarbeitung einer wissenschaftlichen Methodik zur Voraussage der Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestlöchern; Gutachten der IB Fritz Reichel, Cossebaude, IB für Wasser und Boden, Possendorf und BTU Cottbus, LS Hydrologie und Wasserwirtschaft

REICHEL, F.; UHLMANN, W. (1995): Möglichkeiten und Grenzen der Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestlöchern bei aufgehendem Grundwasser an Beispielen der Lausitzer Bergbaufolgelandschaft; Proceedings des DGFZ e. V. H. 9; Dresden

SCHAAF, W. (1997): Sickerwasseranalysen des Teilprojektes 3 im BTUC Innovationskolleg: Entwicklung von Wasserhaushalt und Stoffkreisläufen auf tertiären Kippstandorten des Lausitzer Braunkohlereviers; persönliche Mitteilung

SCHEFFER, P.; SCHACHTSCHABEL, P. (1995): Lehrbuch der Bodenkunde; 13. durchges. Auflage; Stuttgart

SCHÖPKE, R. (1997): Einsatz einer REV-Fluidzirkulationsanlage zur Bestimmung wasserlöslicher Bestandteile in Kippsanden; Wasser&Boden 49.Jahrg. 10/1997 S.51..54

SCHULTZE, M.; KLAPPER, H. (1995): Prognose und Steuerung der Gewässergüte der mitteldeutschen Restseen; Proceedings des DGFZ e. V. H. 8; Dresden

SCHWAN, M.; FISCHER, R.; DYBEK, K. (1988): Prognose von Acidität, Eisen- und Sulfatkonzentration im Grundwasser von Bergbaugebieten; Acta hydrochum hydrobiol.16 (1988) 6; S. 579 ff

SIGG, L. ; STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie; 3.Auflage; Zürich

SINGER, P. C.; STUMM, W. (1970): Acid mine drainage, The rate determinating step; Science, 167 (1970) S. 1121-1123

SONTHEIMER, H.; FRICK; FETTIG, J.; HÖRNER, G.; HUBELE, C. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung; DVGW Karlsruhe

STENZEL, I. (1995): Beschaffenheit von Grundwässern, Grundwasserleitern und Grundwasserbeobachtungsrohren im Rekultivierungsgebiet Schlabendorf/N; Diplomarbeit BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik; -unveröffentlicht-

STUMM, W.; MORGAN, J. (1981): Aquatic chemistry - an introduction emphasing chemical equilibria in natural waters 2nd ed; John Wiley & Sons Inc.; New York

Trinkwasserverordnung vom 5.12.1990

UHLMANN, W.; SCHÖPKE, R.; LEßMANN, D. (1997): Konzept zur einheitlichen Kennzeichnung des Säure-Base-Zustandes von Oberflächenwasser in Bergbaugebieten; Sachstandsbericht 01/1997 zum Wissenschaftlichen Projekt: Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebauseen der Lausitz als Basis für deren nachhaltige Steuerung und Nutzung; BTU Cottbus, Sachstandsbericht 1/97

Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden (1994): Grundwasserprobenahme, Laborversuche... der Fa.UIT

VAN BERK, W.; WISOTZKI, F. (1995): Sulfide oxidation in brown coal overburden and chemical modeling of reactions in aquifers influenced by sulfide oxidation; Environmental Geologie(1995) 26: 192-196

VOIGT, H.-J. (1989): Hydrogeochemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

WALTER, A. L.; FRIND, E. O.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; MOLSON, J. W. (1994): Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater -1. Model development evaluation-; water resources research,vol.30, No.11, pp. 3137-3148

WALTER, A. L.; FRIND, E. O.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; MOLSON, J. W. (1994a): Modeling of multicomponent reactive transport in g.w. -2. Metal mobility in aquifers impacted; by acidic mine tailing discharge; water resources research,vol.30, No.11, pp. 3149-3158

WISOTZKI, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkung auf die Chemie des Grundwassers; Landesumweltamt NRW Nr.58; Essen

WISOTZKI, F. (1996): Hydrogeochemische Reaktion im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohlentagebaukippen; Grundwasser 3-4/96

WISOTZKI,F.; OBERMANN, P. (1995): Hydrogeochemie der Pyritoxidation am Beispiel des Rheinischen Braunkohlereviers; Tagungsband Grundwassergüteentwicklung .., 9.-10.03.1995; Leipzig

WUNDERLY, M. D.; BLOWES, D. W.; FRIND, E. O.; PTACEK, C. J. (1996): Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments; num.mod: WATER RESOURCES RESEARCH VOL.32 No.10, pp. 3173-3187

Wurl, J. (1997): Analysenergebnisse Schlabendorf/N, persönliche Mitteilung

Abkürzungsverzeichnis

Bezeichnung	Erläuterung
Alk	Alkalität
a_X	Aktivität des Stoffes/Ions X
A_X	Koeffizient Gl.F1.4 für die Komponente X
ANC	Säureneutralisationskapazität
APC	Säurebildungskapazität
α	Teilaustauschverhältnis, Verhältnis Durchlauf-/Kreislaufstrom
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie (Analysenverfahren)
Aci	Acidität
A_{Ltf}	Koeffizient der Übertragungsfunktion Ionenkonzentration(Leitfähigkeit)
B_X	Koeffizient Gl. 3.4-3 für die Komponente X
β_m	massenbezogener Stoffübergangskoeffizient
BAE001	Versuchsbezeichnung (Anlagen)
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
B_{Ltf}	Koeffizient der Übertragungsfunktion Ionenkonzentration (Leitfähigkeit)
BTUC	Brandenburgische Technische Universität Cottbus
c_X	Konzentration des Stoffes/Ions X
c_S	Sättigungskonzentration
Δc	Konzentrationsdifferenz im Probenbehälter (Quellen/Senkenterm)
d	Durchmesser
d_w	wirksamer Korndurchmesser
δ	Dicke der Diffusionsschicht bei Lösungsprozessen
D	Diffusionskoeffizient
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIC	anorganischer gelöster Kohlenstoff
$\Delta_R \nu_{NP}$	Änderung des Neutralisationspotentials bei einer Reaktion R
f_X, lg f_X	Aktivitätskoeffizient bzw. dekadischer Logarithmus der Komponente X
f_R, lg f_R	Aktivitätskoeffizient bzw. dekadischer Logarithmus der Reaktion R
GOK	Geländeoberkante
GR	Glührückstand
GV	Glühverlust
GW	Grundwasser
GWBR	Grundwasserbeobachtungsrohr
GWL	Grundwasserleiter
Hf0_sOH	stark bindende Oberflächengruppe des Modelles PHREEQC
Hf0_wOH	schwach bindende Oberflächengruppe des Modelles PHREEQC
j	Stoffstrom
pK_S	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante (-lgK_S)
K_S	Säurekonstante
K	Parameter K der Freundlichisotherme (im Text spezifiziert)

Bezeichnung	**Erläuterung**
K_d	Verteilungskoeffizient
k	Reaktionskonstante
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert des Grundwasserleiters (k_f-Wert)
$K_{S,pH}$	Säurekapazität bis pH [mmol/l]
KAK	Kationenaustauschkapazität [mmol/kg]
KX	Probenbezeichnung Säule K, Versuch SN001, ProbeNr.X
$l_Ü$	Überstaulänge
l_F	Schichtlänge
Ltf	elektrische Leitfähigkeit
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft
LX	Probenbezeichnung Säule L, Versuch SN001, ProbeNr.X
m u.G.	m unter Geländeniveau
m	Masse
m NN	Meter über NN
m_{Pr}	Probenmasse (Trockenmasse)
m_W	Masse-Wasser
m_0	Anfangsmasse
m_t	Masse zum Zeitpunkt t
M X	Probenbezeichnung Säule M, Versuch SN001, ProbeNr.X
μ	Ionenstärke
$\boldsymbol{N_0}$	Teilchenzahl am Anfang
n_P	spezifisches Porenvolumen
n	Anzahl der Werte bei statistischen Auswertungen
n	Objektmengen n [mol] (im Text spezifiziert)
n	Parameter n der Freundlichisotherme (im Text spezifiziert)
NP	Neutralisationspotential
ν_X	Stöchiometriekoeffizent der Komponente X in Reaktionsgleichungen
O_S	spezifische Phasengrenzfläche
O_{S0}	spezifische Phasengrenzfläche am Anfang
O_{St}	spezifische Phasengrenzfläche zum Zeitpunkt t
PHREEQC	Geochemisches Rechenmodell PARKHURST (1995)
PQ,	Pufferungsquotient
Q_R	Volumenstrom
Q_D	Durchlaufstrom
q	Beladung des Feststoffes mit wasserlöslichen Stoffen
R^2	statistische Auswertungen, Quadrat des Korrelationskoeffizienten
r_m	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
ρ_S	Schüttdichte
ρ_w	Dichte des Wassers
Re	Reynoldszahl
REV	REV-Fluidzirkulationsversuch (im Text spezifiziert)

Bezeichnung	**Erläuterung**
RKS	Rammkernsondierung
R_F	Retardationsfaktor
RL F	Lichtenauer See, Restloch F
Sand_sOH	stark bindende Oberflächengruppe des Sandmodelles
Sc	Schmidt-Zahl
SGM-System	**S**icker- und **G**rundwasser**m**eß-System, Multilevelpegel
SGM 1, SGM 2	Bezeichnungen für die Multilevelpegel 1 und ~2
SGM1_X	Bezeichnung für Probenahmestelle am SGM 1
Sh	Sherwood-Zahl
SI	Sättigungsindex
SN0XX	Versuchsbezeichnungen der REV-Fluidzirkulationsanlage siehe Anlage 2.3
SNS1_X	Säulensickerversuch 1 mit der Säule X
Stdabw	Standardabweichung, statistische Auswertungen
Tagebausee F	auch bezeichnet als Restloch F oder Lichtenauer See
t_F	Verweilzeit in der Probe
Temp	Temperatur [°C]
TR	Trockenrückstand
$t_{Fü}$	Füllzeit, Zeitdifferenz
t_U	Umlaufzeit
$l_Ü$	Überstaulänge
V	Volumen
V_W	Kreislaufwasservolumen
$V_Ü$	Überstauvolumen
V_P	Porenvolumen
v_f	Filtergeschwindigkeit
V_{Pr}	Probevolumen
w	Masse(Mol)bruch löslicher Stoffe in der Feststoffprobe
w^*_{GW}	mobiler Stoffbestand
w^*_{TS}	mobilisierbares Stoffdepot
Z_i	Ladungszahl des Ions *j*
ζ	Reaktionslaufzahl [mol]
z	Feststoff/Wasser-Verhältnis
ZAL	Zentrales Analytisches Labor der Fakultät 4 in der BTUC

Abbildungsverzeichnis

1-1 Schnitt durch den Kippengrundwasserleiter mit den charakteristischen Strombahnen und Beobachtungseinrichtungen 1
1-2 Beschaffenheitsbestimmende Wechselwirkungen im Porenraum (Erklärungen im Text) 2
1-3 Lage der Untersuchungsstandorte in der Lausitz (s. Anlage 1) 2
2-1 Filmdiffusion an der Phasengrenzfläche eines sich lösenden Stoffes 14
3.1-1 Gegenüberstellung der Ladungskonzentrationen von Kat- und Anionen 17
3.1-2 Häufigkeitsverteilungen der relativen Ladungsdifferenz in verschiedenen Konzentrationsgruppen 18
3.1-3 Zusammenhang zwischen der absoluten Ladungsdifferenz und der Eisen-ionenkonzentration. 18

3.1-4 Zusammenhang zwischen der Ionenkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit (25°C) 19
3.1-5 Zusammenhang zwischen den am Ende der Verwitterungsversuche gemessenen Sulfatkonzentrationen und elektrischen Leitfähigkeiten 20
3.2-1 Anteile der einzelnen Sulfatspecies an der Gesamtsulfatkonzentration 24
3.2-2 Titration eines sauren Kippeneluates (L9) mit 1 N Natronlauge 26
3.2-3 Darstellung der berechneten Titration in Abhängigkeit vom pH-Wert 26
3.2-4 Darstellung verschiedener, das negative Neutralisationspotential (-NP) beeinflussende Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration. 31
3.3-1 Funktionsschema der REV-Fluidzirkulationsanlage 32
3.3-2 Blick in die geöffnete REV-Fluidzirkulationsanlage (im Vordergrund die Probeflaschen) 32
3.3-3 Betrieb der REV-Fluidzirkulationsanlage als durchströmter Kreislaufreaktor 35
3.3-4 Betriebsarten der REV-Fluidzirkulationsanlage 36
3.3-5 Versuchsstart eines Materials mit *leichtlöslichen* Stoffen (SN018) und eingezeichneter Beprobungsmöglichkeit für das *Erstfiltrat* 37
3.3-6 Diskontinuierliche Elution eines *hochbelasteten* Kippenmaterials (GRB2) mit etwa 350 mmol/kg (1,1 % S) wasserlöslichem Sulfat 37
3.3-7 Versuchsablauf der kontinuierlichen Elution eines Kippensandes (BAE001_B) mit anschließender Untersuchung der Verwitterungsvorgänge im Kreislauf 38
3.3-8 Kontinuierliche Elutionen mit Wasser und verdünnter Natronlauge (SN043) 39
3.3-9 Kontinuierliche Natronlaugeelution einer sauren Kippensandprobe (SN048) 39
3.4-1 Arbeitsplatz zur Durchführung einfacher Batch-Versuche nach Anlage 3.3 40
3.4-2 Beziehung zwischen Eluatkonzentration und Phasenverhältnis nach Gl. 3.4-3 41
3.4-3 Eluatleitfähigkeit ausgewählter Kippensandproben in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z* 42
3.4-4 Häufigkeitsverteilungen des Parameters B für die elektrische Leitfähigkeit und Eisen (oben), sowie für Sulfat und Calcium (unten) 43
3.4-5 Zusammenhang zwischen dem Parameter *A(Ltf)* der Gl. 3.4-3 und der elektrischen Leitfähigkeit des Orientierungsbatchversuches 43
3.4-6 Verlauf der Konzentrationsdifferenz Δc in Abhängigkeit von der Konzentration *c* bei einer Gleichgewichtseinstellung im Kreislauf 45
3.4-7 Verlauf des pH und der elektrischen Leitfähigkeit während des Versuches SN001 mit sich abwechselnden Kreislauf- und Teildurchlaufphasen 46
3.4-8 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Versuche SN002, SN003 und SN004 46
3.4-9 Darstellung des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten β_m gegen den kumulierten Leitfähigkeitsaustrag (SCHÖPKE 1997) 47
3.4-10 Darstellung der Leitfähigkeitsänderung in der Probe SN001 (*DLtf* = *Dc*) gegen die elektrische Leitfähigkeit der Lösung für die Kreislaufphasen (A,...,H) 47
3.4-11 Verlauf des massebezogenen Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag im Vergleich mit den aus den Kreislaufphasen berechneten β_m 48
3.4-12 Vergleich der Elutionskinetik eines Materials bei α = 4 % und α = 0,4 %. 49
3.4-13 Berechnete massebezogene Stoffübergangskoeffizienten unter Voraussetzung einer Sättigungsleitfähigkeit von 10 mS/cm während der Versuchszeit. 49
3.4-14 Massebezogener Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag 50
3.4-15 Stöchiometriequotient Ca/SO_4 im Eluat saurer Kippensande der Bärenbrücker Höhe in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z* 51
3.4-16 Stöchiometriequotient Fe/SO_4 im Eluat saurer Kippensande der Bärenbrücker Höhe in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z* 51
3.4-17 Pufferungsquotienten im Eluat saurer Kippensande der Bärenbrücker Höhe in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis *z* 52
3.4-18 Sättigungsindex des Gipses in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis z während der kontinuierlichen Elution im Vergleich zu den 4-Stufen-Batch-Versuchen. 53
3.4-19 Beziehung zwischen der Leitfähigkeit der Eluate und dem Phasenverhältnis *z* bei unterschiedlichen Temperaturen 54
3.4-20 Beziehung zwischen dem pH-Wert der Eluate und dem Phasenverhältnis *z* bei unterschiedlichen Temperaturen 54
3.4-21 Beziehung zwischen der Sulfatkonzentration in den Eluaten und dem Phasenverhältnis *z* bei unterschiedlichen Temperaturen 54
3.4-22 Veränderung der Stöchiometriequotienten Ca/SO_4 und Al/SO_4 während der kontinuierlichen Elution 55

3.4-23 Leitfähigkeitsausträge während der kontinuierlichen Elution versauerten Kippensandes 55
3.4-24 Sulfatausträge während der kontinuierlicher Elution versauerter Kippensande 56
3.4-25 Zusammenhang zwischen dem Gehalt wasserlöslichen Sulfatesund dem Parameter A_{SO4} 58
3.4-26 Gehalte wasserlöslichen Sulfates und Gesamtschwefel in Kippensanden der Multilevelpegelbohrungen in Schlabendorf 59
3.4-27 Gegenüberstellung der königswasser- und wasserlöslichen Calciumgehalte 60
3.4-28 Empfohlenes Standardprogramm für die Elution von Kippensanden 62
3.5-1 Schnelltitrationskurve des sauren Kippensandes SGM 1, 8,5 m 62
3.5-2 Vergleich von Schnell- und Überkopfschütteltitrationskurven am Beispiel eines calcitreichen Sedimentes (NIXDORF et al. (1996a)) 62
3.5-3 Kurvenschar reduzierter Schnelltitrationskurven von Kippensanden 63
3.5-4 Charakteristische Titrationskurventypen von Kippensanden 64
3.5-5 Vergleich der aus Elutionsversuchen konstruierten Titrationskurven mit der Schnelltitrationskurve (Material SGM 1, 3,1m) 65
3.5-6 Vergleich von Schnelltitration und kontinuierlicher Elution mit Natronlauge 65
3.5-7 Vergleich von Natronlaugeelutionen mit unterschiedlichen Teildurchlaufverhältnissen α 66
3.5-8 Vergleich der aus Schnelltitrationen bestimmten negativen $K_{S4,3}$ mit dem durch kontinuierliche Elution bestimmten wasserlöslichen negativen Neutralisationspotential -*NP* 66
3.6-1 Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Verwitterungsversuche 67
3.6-2 Verlauf des pH-Wertes während der Verwitterungsversuche 67
3.6-3 Verwitterungsgeschwindigkeiten (als Leitfähigkeitszunahme) in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit in der Suspension für Kippensande aus Scheibe 68
3.6-4 Verwitterungsgeschwindigkeiten (als Leitfähigkeitszunahme) in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit in der Suspension 68
3.6-5 Verlauf der Sauerstoffzehrung (BSB) und der Zehrungsgeschwindigkeit in Kippensandproben 70
3.6-6 Aufbau einer Sickersäule 71
3.6-7 Ansicht der Säulensickerversuchsanlage 72
3.6-8 Verlauf der aus dem Ablauf berechneten Sickergeschwindigkeiten als Kurvenschar 73
3.6-9 Entwicklung des pH-Wertes im Sickerwasser 73
3.6-10 Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit im Sickerwasser 74
3.6-11 Kumulativer Austrag von Sulfat und negativem Neutralisationspotential aus der Säule L in Abhängigkeit von der Versuchszeit 74
3.6-12 Kumulativer Austrag von Sulfat aus den Säulen K und M in Abhängigkeit von der Versuchszeit 75
3.7-1 Oberflächen-Massenaustragskurven für ein binäres Korngemisch mit einem Durchmesserverhältnis 1:10 78
3.7-2 Massebezogene Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Leitfähigkeitsaustrag von Versuchen und drei fiktiven Korngemischen 79
3.7-3 Ionenstärke im Phasengleichgewicht in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis und der Kationenaustauschkapazität 80
4.1-1 Skizze des Versuchsgebietes Schlabendorf/Nord 84
4.1-2 Installation des Multilevelpegels SGM 1 84
4.1-3 Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen im Strömungsprofil (GWBR als Pegelnummer und Meßstellen der Multilevelpegel) 85
4.1-4 Veränderung des pH, der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur während der ersten Beprobung des Altpegels 338. 87
4.1-5 Einstellung einer konstanten Leitfähigkeit im geförderten Grundwasser bei der Beprobung des SGM 1 am 3.11.1997 88
4.2-1 Siebkurvenscharen des Kippengrundwasserleiters und des Liegendgrundwasserleiters 89
4.2-2 Tiefenprofile der k_f-Werte nach Beyer der Bohrungen SGM 1 und SGM 2 89
4.2-3 Tiefenprofil des Porenvolumens und Vergleich mit den in der REV-Fluidzirkulationsanlage bestimmten Werte 90
4.2-4 Tiefenprofile des Gesamtschwefels an beiden Pegelbohrungen 91
4.2-5 Tiefenprofile der pH-Werte der Orientierungsbatchversuche (Multilevelpegel) 91
4.2-6 Tiefenprofile der elektrischen Leitfähigkeiten der Orientierungsbatchversuche 92
4.2-7 Tiefenprofile der Leitfähigkeit im ungesättigten Kippengrundwasserleiter 94
4.2-8 Grundwasseranstieg an ausgewählten Pegeln während der Beobachtungszeit 95
4.2-9 Grundwasseranstieg am Multilevelpegel SGM 2 in unterschiedlichen Tiefen 95
4.2-10 Einflüsse auf die Grundwasserströmungn der Profilebene 96
4.2-11 Geschätztes zweidimensionales Strömungsprofil 96

4.3-1 Längsprofil der elektrischen Leitfähigkeit (Beprobung 4/97) 97
4.3-2 Längsprofil des pH-Wertes (Beprobung 4/97) 97
4.3-3 Längsprofil der Eisenkonzentration (Beprobung 4/97) 98
4.3-4 Tiefenprofile der Sulfatkonzentration im Sicker- und Grundwasser 98
4.3-5 Tiefenprofil des Stöchiometriequotienten Ca/SO4 99
4.3-6 Tiefenprofile des Neutralisationspotentials 99
4.3-7 Tiefenprofile der Konzentrationen von Zink und Cadmium im Grundwasser vom 24.04.97 100
4.3-8 Tiefenprofile der Konzentrationen von Chrom und Nickel im Grundwasser vom 24.04.97 100
4.3-9 Tiefenprofil der Arsenkonzentration im Grundwasser vom 24.04.97 101
4.3-10 Entwicklung des Tiefenprofils der elektrischen Leitfähigkeit am SGM 1 als Isoliniendarstellung 101
4.3-11 Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit im Kippengrundwasserleiter (SGM 1) 102
4.3-12 Sättigungsindex des Gipses aller ausgewerteten Daten in Abhängigkeit von der Ionenstärke 103
4.3-13 Relative Tiefenabhängigkeit und Häufigkeitsverteilung der Gipssättigung 103
4.3-14 Sättigung der Sickerwässer mit Jurbanit und Aluminiumhydroxid 104
4.3-15 Relative Tiefenabhängigkeit und Häufigkeitsverteilung der Sättigung des amorphen Eisen(III)hydroxides 105
4.3-16 Relative Tiefenabhängigkeit und Häufigkeitsverteilung der Sideritsättigung 105
5-1 Darstellung des Stöchiometriequotienten Ca/SO4 in der PQ-log(-NP)-Ebene mit der nachfolgend diskutierten Gruppierung der Materialien 106
5-2 Darstellung des Stöchiometriequotienten (Al+Fe)/SO4 in der PQ-log(-NP)-Ebene mit der nachfolgend diskutierten Gruppierung der Materialien 107
5-3 Tiefenprofile der auf die Volumeneinheit des Grundwasserleiters bezogenen Sulfatgehalte am Multilevelpegel SGM 1 109
5-4 Tiefenprofile der auf die Volumeneinheit des Grundwasserleiters bezogenen Sulfatgehalte am Multilevelpegel SGM 2 109
5-5 Mobilisierbares Depot an Neutralisationspotential der Multilevelpegel und deren Einteilung der Kippensande nach Pkt. 5.1 110
5-6 Tiefenprofile des Pufferungsquotienten *PQ* an den Multilevelpegeln 111
5-7 Tiefenprofile der Parameters B_{SO4} und B_{Ca} nach Gl. 3.4-3 am SGM 1 111
5-8 Negatives Neutralisationspotential und Sulfatkonzentration in den Sicker- und Grundwässern der Tab. 5-3 113
5-9 Postulierte Stromröhre (im Hintergrund Schema des derzeitigen Strömungsprofils im Untersuchungsgebiet entsprechend 4.2-11) 115
5-10 Konzentrationsprofile nach 8 Transportschritten durch den hochbelasteten Sand 116
5-11 Konzentrationsprofile von Eisen und Sulfat nach 8 Transportschritten durch den hochbelasteten Sand 117
5-12 Durchbruchskurven von Calcium und pH-Wert (nach 10 Zellen) 117
5-13 Durchbruchskurven von Sulfat und Eisen (nach 10 Zellen) 118

Tabellenverzeichnis

2-1 Gleichgewichtskonstanten von Oberflächenkomplexen 13
3.1-1 Methodisch bedingte Störungen bei der Aufklärung des Systems Kippengrundwasserleiter - Grundwasser 16
3.1-2 Analysenparameterliste 17
3.1-3 Übertragungsfunktionen für die Ionenkonzentrationen ausgewählter Versuche 20
3.2-1 Zusammensetzung der für Modellrechnungen verwendeten Wässer 23
3.2-2 Berechnete Sulfatspecies [mmol/l] für die Analysen der 3.2-1 24
3.2-3 Anteile der *freien* Ionen an deren Gesamtkonzentrationen 25
3.2-4 Aktivitätskoeffizienten der Beispielrechnungen 25
3.2-5 Vergleich der Neutralisationspotentiale von Grundwasserproben vor und nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid 27
3.2-6 Zusammenstellung der Analysenergebnisse mit einer Abweichung zwischen berechneter und gemessener Säurekapazität über 1 mmol/l 28
3.3-1 Startprotokoll mit Erklärung der gemessenen und berechneten Werte 33
3.3-2 Zusammenstellung der zur Beschreibung eines Versuches erforderlichen Parameter 34
3.4-1 Mittelwerte der Parameter B für einzelne Analysenparameter 42

3.4-2 Massebezogene Stoffübergangskoeffizienten β_m aus den Kreislaufphasen des Versuches SN001 48
3.4-3 Differenzen der Stöchiometriequotienten 52
3.4-5 Bestimmung des Gehaltes wasserlöslicher Stoffe eines Kippensandes durch vier kontinuierliche Elutionen 56
3.4-6 Abgeleitete Parameter kontinuierlicher Elutionen 57
3.4-7 Vergleich des berechneten Gehaltes wasserlöslichen Sulfates der 4-Stufen-Batch-Versuche mit denen durch kontinuierliche Elution bestimmten 57
3.4-8 Regressionsparameter der Gl. 3.4-14 58
3.4-9 Vergleich der Gehalte von Gesamt- und wasserlöslichem(SO_4)- Schwefel 59
3.4-10 Vergleich der Gehalte wasserlöslicher Stoffe bei ungestörter (ug) und gestörter (g) Befüllung der Probengefäße 61
3.4-11 Vergleich der Stöchiometriequotienten eluierter Stoffe bei ungestörter (ug) und gestörter (g) Befüllung der Probengefäße 61
3.5-1 Elutionen versauerten Kippensandes mit Natronlauge 65
3.6-1 Vergleich der mit den Verwitterungsversuchen geschätzten Gehalte an verwitterbarem Schwefel (verwitt.S) mit den Gesamtschwefelgehalten S_{ges} 69
3.6-2 Geschätzte Pyritverwitterungsgeschwindigkeiten nach dem Sauerstoffzehrungsversuch 71
3.6-3 Daten zum Verlauf der Säulensickerversuche 72
3.6-4 Material des Säulenversuches K 75
3.6-5 Material des Säulenversuches L 76
3.6-6 Material des Säulenversuches M 76
3.7-1 Berechnungstabelle für Massenabtrag Δm und Oberfläche O_S für eine Körnung. 78
3.7-2 Berechnete Koeffizienten der Regression nach Gl. 3.4-3 81
3.7-3 Anpassungsergebnisse für den gesättigten Kippengrundwasserleiter Schlabendorf (SGM1) 81
3.7-4 Anpassungsergebnisse für stark saure Kippensande 82
4.1-1 Meßstellenausbau der Multilevelpegel SGM 1 und SGM 2 86
4.1-2 Vergleich einer Beprobung des Pegels 315 mit Daten von WURL (1997) 87
4.1-3 Vergleich einiger Analysenparameter vor und nach der Entschlammung der Pegel P 1009 und P 338 88
4.1-4 Vergleich einiger Analysenparameter vor und nach der Entschlammung des Pegels 1019 88
4.2-1 Statistische Auswertung der aus den Kornverteilungen bestimmten Daten für den Kippen- und den tertiären GWL 90
4.2-2 Elementgehalte der einzelnen Bereiche der Grundwasserleiter 91
4.2-3 Zusammenstellung der königswasserlöslichen Stoffe für spezifische Bereiche der Grundwasserleiter 93
4.2-4 Standortbeschreibungen der Rammkernsondierungen 93
4.3-1 Grundwasserbeschaffenheiten im Untersuchungsgebiet und im Tagebausee 100
5.1 Stöchiometriequotienten der eluierbaren und verwitterbaren Stoffe verschiedener Kippensandgruppen 108
5-2 Kumuliertes mobiles und mobilisierbares Sulfat des Grundwasserleiters an beiden Tiefenprofilen 110
5-3 Vergleich möglicher Sickerwässer mit den oberen Grundwässern der Multilevelpegel 112
5-4 Auswirkung der Reduktion des dreiwertigen Eisens im Sickerwasser nach Tab. 5-3 durch Pyrit auf die Versauerungsparameter 114
5-5 Gehalt wasserlöslicher Minerale in den Kippensanden 115
5-6 Modellgrundwasserbeschaffenheiten für den Zustrom und die Kippe 116
5-7 Durchbruchsvolumen und spezifische Stoffausträge bis zum Durchbruch der Modellsysteme 117

Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des BTUC Innovationskollegs Bergbaufolgelandschaften (Förderkennzeichen INK 4/A1) durchgeführt. Einige Referenzuntersuchungen erfolgten im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens der BTU mit dem Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. *Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebaurestseen* (Teilprojekt 1: Laborative Parameterermittlung, Förderkennzeichen 02 WB 9620). Mein Dank gilt der DFG und dem BMBF für die gewährten Finanzmittel und der LMBV für die freundliche Unterstützung. Dem

Zentralen Analytischen Labor der Fakultät 4, sowie den Mitarbeitern des gemeinsamen Wasserlabors der Lehrstühle Wassertechnik, Abwassertechnik, Allgemeine Hydrologie und Gewässerschutz sowie dem Bearbeiterteam des Lehrstuhles Wassertechnik danke ich für die Betreuung von Versuchen und für analytische Arbeiten. Den Betreuern, Prof. Dr.-Ing. habil. Koch und Frau Prof.Dr.rer.nat. Nixdorf danke ich für ihre wertvollen Hinweise und zusammen mit Prof.Dr.rer.nat.habil. Linke für ihre mühevolle Durchsicht dieser Arbeit.

Erklärung

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.“

Cottbus, 17.08.1998

Anlagen

Anlage 1 Forschungsthemen und Untersuchungsstandorte

Anlage 2 Verzeichnisse der durchgeführten Untersuchungen

2.1 Grundwassermeßstellen

2.2 Grundwasserbeprobungstermine

2.3 Fluidzirkulationsversuche

Anlage 3 Laboruntersuchungen zur Methodenentwicklung

3.1 Analysenmethoden des **Z**entralen **A**nalytischen **L**abors

3.2 Berechnung von Titrationskurven (PHREEQC Eingabefile)

3.3 Vorschriften für Batchtests mit Feststoffen

3.4 Ergebnisse der 4-Stufen-Batchversuche

3.5 Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche

3.6 Erstfiltratbeprobungen

3.7 Berechnung von 4-Stufenbatchversuchen (PHREEQC Eingabefile)

3.8 Ergebnisse der Schnelltitrationen

Anlage 4 Felduntersuchungen

4.1 Grundwasseranalysen

4.2 Ausbauplan des Multilevelpegels SGM 1

4.3 Tiefenprofile der Feststoffuntersuchungen an den Multilevelpegeln

4.4 Tiefenprofile der Grundwasserbeschaffenheit an den Multilevelpegeln

Anlage 5 Ergebnisse

5.1 Wasserlösliche Stoffe der untersuchten Materialien

5.2 Stöchiometriequotienten in den Eluaten mit Wasser

5.3 Modellierung der Kippendurchströmung mit Grundwasser (PhreeqC Eingabefile)

Anlage 6 Methodenzusammenstellung

Anlage 1 Forschungsthemen und Untersuchungsstandorte

1.1 Untersuchungsstandorte verschiedener Forschungsthemen

Schlabendorf/N

Schüttung Mitte der 70er Jahre, Melioration mit Kalkmergel, Kiefernbestand seit 1980, Sickerwassermessungen,
Erkundungen für diese Arbeit durch STENZEL (1995), LAWALL (1996)
Versuchsfläche des BTUC - Innovationskollegs

Domsdorf-Tröbitz

Schüttungszeitraum um 1946, Grundmelioration 1961 mit basenreicher Kesselhausasche, Roteichen-Winterlinden-Bestand,
Erkundungen für diese Arbeit durch JERRATSCH (1997)
Versuchsfläche des BTUC - Innovationskollegs u. a. Sickerwassermessungen

Meuro (Ostfeldkippe)
Schüttung bis 1975, Grundmelioration, Kiefernbestand
Erkundungen für diese Arbeit durch JERRATSCH (1997)
Versuchsfläche des BTUC - Innovationskollegs u. a. Sickerwassermessungen

Bärenbrücker Höhe
Schüttung um 1977 aus Aufschlußmassen des Tagebaus Jänschwalde, Grundmelioration mit Kalk und Asche, Schwarzkiefernbestand seit 1982
Erkundungen für diese Arbeit durch JERRATSCH (1997)
Versuchsfläche des BTUC - Innovationskollegs u.a. Sickerwassermessungen

Nowe Czaple
Schüttung bis etwa 1975, Melioration mit Kalk, Kiefernbestand seit 1978
Versuchsfläche des BTUC - Innovationskollegs u.a. Sickerwassermessungen

Gräbendorf (Innenkippe)
Schüttung bis 1989

sowie ausgewertete Daten des FIB Finsterwalde von den Kippenflächen (KNOCHE 1997)

Koyne	25-jährige Eichenbestände
Nochten	2-jährige Eichenbestände

Innenkippe Senftenberger See
Schüttung bis 1967
laufende Untersuchungen zum Verbundprojekt s. 1.3

1.2 Forschungsvorhaben BTU Innovationskolleg

Bearbeitungszeitraum 7/1994 bis 6/1999
Das BTUC Innovationskolleg ist ein interdisziplinärer Forschungsverbund der BTUC, bestehend aus derzeit 22 Teilprojekten, die die unterschiedlichen Aspekte der Bergbaufolgelandschaft wie Bodengenese, Wasser- und Stoffhaushalt bis hin zur betriebswirtschftlichen Bedeutung der land- und forstwirtschaftlichen Kippennutzung untersuchen. Ziel des Forschungsvorhabens ist es, tiefere Kenntnisse zu den Prozessabläufen in Kippen zu gewinnen, um darauf aufbauend Handlungskonzepte und Leitbilder für die Wiederurbarmachung dieser Landschaften zu entwickeln.

Das BTUC Innovationskolleg gliedert sich in folgende Schwerpunkte, die innerhalb von Teilprojekten bearbeitet werden:

Schwerpunkt: Untersuchungen zu Gewässern, Wasserhaushalt/Wasserpfad in Kippenböden
Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderung des Sicker- und Grundwassers (TP.10) Die vorgestellten Ergebnisse wurden weitgehend im Rahmen dieses Forschungsthemas erarbeitet.

Nutzung von Standortuntersuchungen zur verbesserten Quantifizierung des regionalen Wasserhaushalts (TP.9)
- Ermittlung der regionalen Grundwasserneubildung

Primärsukzession und Stoffumsetzungsprozesse in extrem geogen sauren Tagebaurestseen (TP.11)
Beschreibung von Transport- und Umwandlungsvorgängen in der wasserungesättigten Zone heterogener Braunkohletagebauabraumkippen der Lausitz (TP.15)
Präferentielle Wasser- und Luftbewegung in heterogenen aufgeforsteten Kippenböden im Lausitzer Braunkohletagebaugebiet (TP.19)
Standortbezogene Erfassung und Modellierung von Wasser- und Stoffflüssen in Kippen der Lausitzer Braunkohletagebaue unter Nutzung der Versuchsanlage auf der Innenkippe Gräbendorf (TP.20)

Schwerpunkt: Stoffhaushalt und Kreisläufe auf rekultivierten Flächen

Entwicklung von Wasserhaushalt und Stoffkreisläufen auf tertiären Kippenstandorten des Lausitzer Braunkohlereviers - steuernde Prozesse und Pools - (TP.3)
Die Entwicklung des Puffer-/ Filtervermögens und der Stoffverlagerung in rekultivierten Böden aus tertiären Kippensubstraten unter besonderer Berücksichtigung von Eichen-ökosystemen (TP.4)

- Sickerwasseruntersuchungen an den Standorten Schlabendorf/Nord und Domsorf

Weitere Schwerpunkte:
Flächenauswahl (TP.1)
Bodenkundliche Untersuchungen (TP.2.1,TP.2.2)
Wechselwirkungen Boden-Bodenmesofauna-Stoffhaushalt (TP.6.1, TP.6.2)
Wechselwirkungen Pflanze-Stoffhaushalt auf rekultivierten Flächen (TP.8.2)
Untersuchungen zur pflanzlichen Sukzession (TP.7, TP.8.1)
Allgemeine ökologische und wirtschaftliche Aspekte der Rekultivierung (TP.13, TP.18)
Datenbank (TP.12.1)

1.3 Verbundprojekt der BTU Cottbus und des Dresdner Grundwasserforschungszentrums (DGFZ) e.V.

Modellgestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebaurestseen der Bergbaufolgelandschaft;

Teilprojekt 1 der BTUC, Lehrstuhl Wassertechnik: Laborative Parameterermittlung
gefördert durch: BMBF und LMBVmbH, Bearbeitungszeitraum: 8/1996 bis 7/1999

Der Senftenberger See ist seit 1972 geflutet und zeigte über einen langen Beobachtungsraum hinweg neutrale pH-Werte. Die Insel hat eine Größe von etwa 4 km^2. Seine Funktion als Erholungsraum wird sowohl von den umliegenden Gemeinden als auch überregional genutzt. Im Sommer 1995 wurde ein bewirtschaftungsbedingter Beschaffenheitsrückfall in einen versauerten Zustand (Sinken des pH-Wertes auf unter 5) beobachtet. Die nach der Flutung nicht beendete Bedrohung der Restseen im Lausitzer Revier durch Versauerung wird als repräsentativ angesehen. Die beispielhafte Untersuchung soll für die Prognose von langfristigen Beschaffenheitszuständen im Lausitzer Revier einen wesentlichen Kenntniszuwachs liefern. Die Insel des Senftenberger Sees besteht aus der Innenkippe des ehemaligen Tagebaus Niemtsch. Für die Anlage von Inseln existieren im Hinblick auf die Versauerungsthematik gegenwärtig noch keine wissenschaftlich begründeten Verfahrensvorschläge. Bei der Nutzungskonzeption für alle nun entstehenden Restseen hat die Frage der Inselgestaltung aber eine entscheidende Bedeutung. Dies betrifft z.B. die Inselstrukturen im geplanten Wasserwirtschaftsspeicher Lohsa II, im Restsee Spreetal-Bluno, im Ilsesee, RL Gräbendorf u. a..
Ausgehend vom gegenwärtigen Zustand, der durch Entwässerung, Belüftung und Verkippung des Gebirges herbeigeführt wurde, soll die künftige Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit unter besonderer Beachtung des Einflusses des Grundwasserregimes nicht überstauter Innenkippeninselstrukturen auf die Restseewasserbechaffenheitsentwicklungen prognostiziert werden.

Anlage 2 Verzeichnisse der Untersuchungen

2.1 Grundwassermeßstellen

Bezeichnungen für den jeweiligen Pegelplan
Zn = Zinnitz
GR = Großradden
DO = Drehna Ost
Die Lage der wichtigsten GWBR im Untersuchungsgebiet ist in Abb. 4.1-1 skizziert.

GWBR (Pegel), an denen auch Grundwasserproben entnommen wurden

Pegel		GWL	Koordinaten			Grundwasserstand [m NN]						
			HW 5700 000+	RW 5400 000+	Filter m NN	01.06.95	28.08.95	21.03.96	03.08.96	12.09.96	22.05.97	14.05.98
SGM1		111	42 494,0	21 804,0	25-45							
SGM1		453	42 494,0	21 804,0	16-20							
SGM2		111	44 183,3	19 500,2	24-40						54,73	54,51
SGM2		453	44 183,3	19 500,2	20,1						54,68	54,68
1 017	Zn	111	41 953,6	22 338,3	22,7	43,75	44,15	44,84	45,10		45,92	
1 009	Zn	111	44 780,9	21 283,6	30,5	48,34	48,58	48,80	48,82	48,95	49,06	51,63
1 019	Zn	111	43 135,4	21 339,7	30,2	45,65	46,02	46,65	46,92		47,48	48,27
1 018	Zn	453	41 953,6	22 338,3	13,2	43,71	44,13	44,77	45,18		45,80	46,89
278	GR	100	47 398,4	18 475,0		56,21	56,09					
315	GR	400	47 264,9	20 034,9	39,0	55,37	55,21					
338	GR	111	46 004,2	20 175,9	35,3	51,59	51,71			51,66	51,90	52,68
452	Zn	111	41 703,1	22 387,6	25,4	44,30	44,76	45,36	45,78		46,35	47,4
664	Zn	111	44 536,7	21 631,5	34,1	47,45	47,68					
938	Zn	111	43 042,3	22 450,8	31,2	44,93	45,28	45,85	46,02		46,44	47,25
994	Zn	111	42 566,8	22 395,3	19,4	44,67	45,01	45,52	45,74	45,87	46,21	47,09

GWBR (Pegel), an denen nur der Grundwasserstand gemessen wurde

Pegel		GWL	Koordinaten			Grundwasserstand [m NN]						
			HW 5700 000+	RW 5400 000+	Filter m NN	01.06.95	28.08.95	21.03.96	03.08.96	12.09.96	22.05.97	14.05.98
1 002	Zn	111	44 513,3	19 445,4	25,3		51,42				52,97	53,92
1 004	Zn	111	42 022,6	21 403,5	25,5						46,55	
1 008	Zn	111	42 734,7	21 257,8	23,2			46,05	46,39			47,87
1 005	Zn	453	42 022,6	21 403,5	15,0		44,13					
238	GR	111	46 315,6	22 839,5	36,4		48,73	48,91	48,93		48,89	49,11
298	GR	111	46 340,7	22 278,7	47,0				50,43		50,41	50,44
322		111	45 288,0	21 035,1	32,2						50,84	51,4
342	Zn	111	43 963,3	21 309,5	23,0	46,79	47,12	47,55	47,76		48,16	48,82
353	GR	453	45 639,7	20 739,6	22,9				50,81		51,07	51,62
363	GR	111	45 945,4	20 545,5		51,29	51,42	51,46	51,23		51,52	51,12
364	GR	453	45 945,4	20 545,5		50,97	51,09	51,09			51,36	51,86

Pegel		GWL	Koordinaten			Grundwasserstand [m NN]						
			HW 5700 000+	RW 5400 000+	Filter m NN	01.06.95	28.08.95	21.03.96	03.08.96	12.09.96	22.05.97	14.05.98
366	GR	111	46 899,5	21 448,7	35,5		51,56				51,53	51,52
369	GR	111	45 599,7	20 551,6	27,4		50,90	50,89				
375	GR	111	45 601,8	21 206,2	34,3	50,18						
378	GR	111	45 055,5	21 626,7	34,3	47,54	47,75	47,98	48,01		48,18	48,59
380	Zn	111	43 697,9	21 580,8	24,4			48,26				56,43
381	Zn	111	44 603,3	22 149,0	36,6	46,40	46,62		45,51			45,74
382	GR	453	46 304,8	23 261,9	27,8				46,44			46,8
384	DO	400	36 106,8	18 793,6	28,1			80,22	81,27			
394	GR	100	45 798,0	17 569,8	-4,8		56,19					
408	GR	453	45 784,3	18 654,7	3,7		53,45					
409	GR	800	45 785,9	18 655,8	-85,4		53,67					
410	GR	410	45 121,3	18 437,7	17,7		53,74					
411	GR	453	45 150,7	18 437,3	-9,3		52,91					
412	GR	611	45 699,7	18 597,5	-15,9		53,54					
414	GR	452	45 075,5	18 448,9	8,5		53,59					
431	Zn	111	42 686,9	22 243,5	24,3	46,04	46,42					48,61
432	Zn	111	42 263,0	22 179,6	25,1	45,42	45,84					48,46
453	Zn	111	41 101,7	22 298,2	27,1		43,31					46,9
631	Zn	800	43 723,7	19 220,0	-145,4						55,01	
656	Zn	10,4	42 832,7	19 936,4	19,0						48,25	
657	Zn	453	42 832,7	19 936,4	4,9						48,25	
660	Zn	111	43 366,4	20 481,4	29,3						48,68	
661	Zn	453	43 366,1	20 481,4	17,3						48,18	
662	Zn	111	43 781,2	20 974,4	29,1	46,65	46,99				48,29	48,87
663	Zn	453	43 781,2	20 974,4	21,1	47,05	47,36				48,61	49,25
691	Zn	10,4	41 786,3	20 848,8	30,0		43,80					
692	Zn	453	41 786,3	20 848,8	13,0		43,86					
699	Zn	111	43 178,3	22 255,1	33,2	44,93	45,25	45,83	46,07			47,28
700	Zn	45-5	43 178,3	22 255,1		45,14	45,43	46,06	46,15			47,58
707	Zn	400	41 361,8	20 847,4	23,8		43,08					
708	Zn	453	41 361,8	20 847,4	8,4		43,53					
728	Zn	111	44 274,5	19 544,9					54,56		53,02	54,1
729	Zn	453	44 274,5	19 544,9	11,9				52,00		53,08	54,16
730	Zn	10+4	43 842,0	19 033,1	22,5						52,40	
731	Zn	45-5	43 842,0	19 033,1	-4,4						51,95	
734	Zn	700	43 151,6	19 670,8	-75,8		50,78				51,52	
774	Zn	111	43 504,8	22 260,9	31,4	45,35	45,64	46,28	46,50			
803	Zn	111	43 621,5	20 736,9	31,2						48,18	48,79
811	Zn	410	42 440,0	20 340,0	25,4						47,62	
926	Zn	11,4	43 677,1	19 576,6	21,5						50,56	

Pegel		GWL	Koordinaten			Grundwasserstand [m NN]						
			HW 5700 000+	RW 5400 000+	Filter m NN	01.06.95	28.08.95	21.03.96	03.08.96	12.09.96	22.05.97	14.05.98
928	Zn	111	44 724,1	20 822,4	29,3	48,89	49,12				49,66	50,33
929	Zn	611	44 724,0	20 824,5	-1,3	48,93	49,14				49,83	50,52
930	Zn	410	42 774,3	20 060,4	21,9						48,10	
931	Zn	111	43 004,1	20 689,3	24,6						47,64	
932	Zn	453	43 007,5	20 689,1	10,4						47,94	
936	Zn	111	44 631,1	23 663,9	36,8						46,61	47,13
937	Zn	453	44 629,1	23 663,1							46,80	47,62
939	Zn	453	43 044,6	22 451,4		45,11	45,37	46,02	46,19		46,64	47,54
940	Zn	111	43 740,8	22 825,2	36,7		46,70	47,08	47,26		47,55	48,14
941	Zn	453	43 740,8	22 821,4	25,4		46,76				47,96	48,8
944	Zn	111	41 582,9	21 768,4	25,9	42,83	43,31					46,69
995	Zn	111	43 288,6	22 582,3	30,7	45,25	45,54	45,91	46,23		46,60	44,38
996	Zn	111	44 412,1	23 468,1	35,3				46,37		46,55	47,05

Anlage 2.2 Grundwasserbeprobungstermine

Bezeichnung		**Datum**	**Temp**	**pH**	**Ltf**	**Labor**
			°C	-	µS/cm	
P 1009	Kippe	03.05.95		5,79	5 940	Container
P 338	Kippe	03.05.95		4,25	4 540	Container
P 938	Kippe	03.05.95		5,79	3 890	Container
P 1019	Kippe	10.05.95		6,09	3 730	Container
P 315	Tertiär	10.05.95		7,18	1 990	Container
P 664	Kippe	10.05.95		7,19	2 500	Container
P 1017	Kippe	28.08.95		6,4		Container
P 278	Pleistozän	28.08.95		6,87		Container
SGM1	9 Multilevelpegel	26.04.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	30.04.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	10.05.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	14.05.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	22.05.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	31.05.96				vor Ort
P 1009	Kippe	10.06.96	19,3	5,69	5 690	ZAL
P 338	Kippe	10.06.96	19,4	4,35	3 560	ZAL
P 994	Kippe	10.06.96	19	6,13	2 650	ZAL
SGM1	9 Multilevelpegel	10.06.96				ZAL
SGM1	9 Multilevelpegel	10.07.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	19.07.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	05.08.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	23.08.96				vor Ort

Bezeichnung		**Datum**	**Temp**	**pH**	**Ltf**	**Labor**
			°C	-	µS/cm	
P 1009	Kippe	12.09.96	15,55	5,67	5 950	ZAL
P 338	Kippe	12.09.96	14,05	4,4	3 630	ZAL
P 994	Kippe	12.09.96	10,7	6,18	2 730	ZAL
SGM1	9 Multilevelpegel	12.09.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	22.10.96				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	28.01.97				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	28.01.97				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	18.02.97				vor Ort
SGM2	7Multilevelpegel	18.02.97				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	14.03.97				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	11.04.97				vor Ort
P 1009	Kippe	24.04.97	14,8	5,82	5 860	TAW-Wildau
P 1019	Kippe	24.04.97	14,3	6,33	2 940	TAW-Wildau
P 338	Kippe	24.04.97	14,1	4,71	3 500	TAW-Wildau
P 994	Kippe	24.04.97	13,9	6,41	2 690	TAW-Wildau
SGM1	9 Multilevelpegel	24.04.97				TAW-Wildau
SGM2	7 Multilevelpegel	24.04.97				TAW-Wildau
P 1017	Kippe	06.05.97	19,1	6,55	2 520	TAW-Wildau
P 1018	Tertiär	06.05.97	16	6,48	2 990	TAW-Wildau
P 452	Kippe	06.05.97	19,6	6,69	981	TAW-Wildau
SGM1	9 Multilevelpegel	18.06.97				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	18.06.97				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	01.08.97				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	01.08.97				vor Ort
SGM1	9 Multilevelpegel	10.09.97				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	10.09.97				vor Ort
SGM1	10 Multilevelpegel	03.11.97				ZAL
SGM2	7 Multilevelpegel	03.11.97				ZAL
SGM1	10 Multilevelpegel	29.01.98				vor Ort
SGM2	7 Multilevelpegel	29.01.98				vor Ort
SGM1	10 Multilevelpegel	19.03.98				ZAL
SGM2	7 Multilevelpegel	19.03.98				ZAL

Anlage 2.3 Fluidzirkulationsversuche

Die Lage der genannten Entnahmestandorte der Materialproben ist Anlage 1.1 zu entnehmen.

Versuchsübersicht

Versuch					**Material**	
Bezeich-nung	**Beschreibung** des eingesetzten Materials und des Versuches	**Tiefe**	**Dauer**		n_p	ρ
			von	**bis**	**%**	**kg/dm³**
Materialien aus dem Versuchsgebiet Schlabendorf/Nord						
SN001	Profilgrube Versuchsfäche	1...1,5m (1,2)	11.09.95	15.12.95	52	1,11
	anschließend NaOH-Elution		11.09.95	15.12.95		
SN002	Profilgrube Versuchsfäche		26.02.96	11.03.96	56	1,08
SN003	Profilgrube Versuchsfäche		26.02.96	11.03.96	58	1,07
SN004	Profilgrube Versuchsfäche		26.02.96	11.03.96	57	1,08
SN011	SGM 1, ungestört	19,10	11.03.96	14.03.96	27	1,61
	anschließend NaOH-Elution		11.03.96	29.03.96		
SN012	SGM 1, gestört		11.03.96	14.03.96	43	1,36
	anschließend NaOH-Elution		11.03.96	29.03.96	43	1,36
SN013	SGM 1, ungestört	3,10	11.03.96	18.03.96	48	1,35
	anschließend NaOH-Elution		11.03.96	29.03.96		
SN014	SGM 1, gestört		11.03.96	14.03.96	52	1,17
	anschließend NaOH-Elution		11.03.96	29.03.96		
SN015	SGM 1, ungestört	11,10	29.03.96	12.04.96	50	1,48
SN016	SGM 1, gestört		29.03.96	09.04.96	52	1,31
SN017	SGM 1, ungestört	38,10	29.03.96	29.04.96	42	1,34
	anschließend Verwitterung		29.03.96	29.04.96		
SN018	SGM 1, gestört		29.03.96	09.04.96	49	1,25
	anschließend Verwitterung		29.03.96	24.04.96		
SN031	SGM 2 4,1m, gestört	4,10	20.11.96	24.11.96	51	1,23
	anschließend Verwitterung		24.11.96	14.03.97		
SN032	SGM2 6,1m, gestört	6,10	20.11.96	26.11.96	56	1,12
	anschließend Verwitterung		26.11.96	04.04.97		
SN033	SGM2 10,1m, gestört	10,10	20.11.96	10.12.96	35	1,43
SN034	SGM2 46,1m gestört	46,10	11.12.96	19.12.96	41	1,42
	anschließend Verwitterung		19.12.96	04.04.97		
SN041	SGM2 12,1m, gestört, luftoxidiert	12,10	15.04.97	29.04.97	58	1,15
	anschließend Natronlaugeelution		29.04.97	07.05.97		
SN042	SGM2 14,1m, gestört, luftoxidiert	14,10	15.04.97	30.04.97	54	1,19
SN043	SGM2 26,1m, gestört, luftoxidiert	26,10	15.04.97	29.04.97	51	1,25
	anschließend Natronlaugeelution		29.04.97	06.05.97		
SN044	SGM2 30,1m, gestört, luftoxidiert	30,10	30.04.97	07.05.97	46	1,38
SN045	SGM2 38,1m, gestört, luftoxidiert	38,10	30.04.97	07.05.97	40	1,39
SN046	SGM2 16,1m, gestört, luftoxidiert	16,10	07.05.97	12.05.97	53	1,14
	nur Natronlaugeelution		12.05.97	22.05.97		

Versuch					**Material**	
Bezeich-nung	**Beschreibung** des eingesetzten Materials und des Versuches	**Tiefe**	**Dauer**		n_p	ρ
			von	**bis**	**%**	**kg/dm³**
SN047	SGM2 24,1m gest., bel.	24,10	07.05.97	17.05.97	42	1,32
	nur Natronlaugeelution		12.05.97	17.05.97		
SN048	SGM2 34,1m, gestört, luftoxidiert	34,10	07.05.97	12.05.97	42	1,40
	nur Natronlaugeelution		12.05.97	15.05.97		
SN049	SGM2 44,1m, gestört, luftoxidiert	44,10	07.05.97	12.05.97	48	1,38
	nur Natronlaugeelution		12.05.97	22.05.97		
SN051	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert	Mix 9,5..11,5 m (10,5)	09.07.97	22.09.97	46	1,26
	anschließend Verwitterung					
SN052	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert		09.07.97	22.09.97	45	1,23
	anschließend Verwitterung					
SN053	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert, nur Natronlaugeelution		10.07.97	21.07.97	46	1,25
	anschließend Verwitterung		21.07.97	22.09.97		
SN054	SGM1, 9,5+11,5m,versauert, gestört, luftoxi-diert, nur Natronlaugetitration		09.07.97	21.07.97	51	1,20
	anschließend Verwitterung		21.07.97	22.09.97		
SN055	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C		09.07.97	24.07.97	40	1,27
	anschließend Verwitterung		24.07.97	23.09.97		
SN056	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C, nur Natronlaugeelution		09.07.97	21.07.97	33	1,26
SN057	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,27°C, Säulenversuch		09.07.97	29.09.97		
SN058	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C		15.07.97	...	43	1,24
SN059	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiertt,20°C		17.07.97	06.08.97	39	1,29
SN060	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C		24.07.97	23.09.97	34	1,25
SN061	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert		26.09.97	17.11.97	45	1,37
SN062	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C		26.09.97	17.11.97	35	1,30
SN063	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert		26.09.97	17.11.97	32	1,35
SN064	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C		26.09.97	16.01.98	36	1,33
SN065	SGM1, 9,5+11,5m, gestört, luftoxidiert,20°C		26.09.97	...	47	1,22

Weitere Kippenmaterialien						
NCZ1	Nowe Czaple, Profilgrube	0,8 m	20.11.96	26.11.96	55	0,98
	anschließend Verwitterung		26.11.96	14.03.97		
Kippe Scheibe						
SCHB01	Bohrg.668/8	16m	04.04.96	25.04.96	34	1,28
SCHB02	Bohrg.667/8	8-10m	16.04.96	26.04.96	57	1,16
	anschließend Verwitterung		16.04.96	26.06.96		

Versuch					**Material**	
Bezeich-nung	**Beschreibung** des eingesetzten Materials und des Versuches	**Tiefe**	**Dauer**		n_p	ρ
			von	**bis**	**%**	**kg/dm³**
SCHB03	Bohrg.667/8	36 m	25.04.96	01.05.96	50	1,17
	anschließend Verwitterung		25.04.96	17.06.96		
SCHB04	Bohrg.667/8	26 m	29.04.96	17.06.96	45	1,36
SCHB05	Bohrg.667/8	16 m	29.04.96	17.06.96	48	1,33
Kippe Gräbendorf						
GRB2	RL Gräbendorf	nicht be-kannt	21.06.95	06.09.95	31	1,11
GRB4	RL Gräbendorf		02.06.95	16.06.95	56	1,26
Kippe Domsdorf						
DOM001	Profilgrube Domsdorf	0,5...0,6	17.06.96	26.06.96	58	0,79
DOM002	Profilgrube Domsdorf	0,85... 0,95	20.09.96	02.10.96	59	0,89
	anschließend Verwitterung					
DOM003	Domsdorf (P6)	0,6...0,7	20.09.96	27.09.96	53	1,11
	anschließend Verwitterung		20.09.96	02.10.96		
Kippe Meuro						
MEU001	Profilgrube Meuro	0,5...0,6	17.06.96	26.06.96	55	0,95
	anschließend Verwitterung					
MEU002	Profilgrube Meuro	0,85... 0,95	06.09.96	13.09.96	56	0,94
	anschließend Verwitterung		06.09.96	20.09.96		
MEU003	Meuro (P6)	0,6... 0,7	06.09.96	20.09.96	67	0,87
	anschließend Verwitterung					
MEU011	Meuro DS5/B5 3m, gest.,bel.	3,00	15.04.97	30.04.97	56	1,50
Kippe Bärenbrücker Höhe						
BAE001	Profilgrube Bärenbrücker Höhe	0,5...0,6	17.06.96	30.07.96	61	0,89
BAE002	Profilgrube Bärenbrücker Höhe	0,85... 0,95	06.09.96	27.09.96	70	0,75
	anschließend Verwitterung		06.09.96	02.10.96		
BAE003	Bärenbrücker Höhe (P4)	0,6...0,7	06.09.96	27.09.96	68	0,82
	anschließend Verwitterung		27.09.96	02.10.96		
Erkundung BMBF Innenkippe Senftenberger See						
BM001	Faß1;Uferböschung Insel v.22.05.97	0...0,5	23.05.97	28.05.97	38	1,44
	anschließend Verwitterung		28.05.97	07.07.97		
BM002	Faß1; nur NaOH pH bis 10		23.05.97	20.06.97	39	1,40
BM003	Faß2;Uferböschung Insel v.22.05.97	0...0,5	23.05.97	29.05.97	43	1,34
	anschließend Verwitterung		29.05.97	07.07.97		

Versuch					**Material**	
Bezeich-nung	**Beschreibung** des eingesetzten Materials und des Versuches	**Tiefe**	**Dauer**		n_p	ρ
			von	**bis**	**%**	**kg/dm³**
BM004	Faß2; nur NaOH pH<6,7	0...0,5	23.05.97	29.05.97	40	1,51
	Faß2; nur NaOH pH bis 9,5		29.05.97	20.06.97		
BM005	Faß1;Uferböschung Insel v.22.05.97	0...0,5	20.06.97	07.07.97	33	1,45
BM006	Faß2;Uferböschung Insel v.22.05.97	0...0,5	20.06.97	07.07.97	31	1,36
BM011	Innenkippe Niemtsch, B1 2,25...3,75m	3,00	26.09.97	14.11.97	36	1,49
BM012	Innenkippe Niemtsch, B1 2,25...3,75m		26.09.97	10.10.97	36	1,45

Anmerkungen:

Zu den **Tiefe**nangaben der Proben:

Die angegebene Entnahmetiefe der Proben wurde aus den oberen und unteren Tiefe des Entnahmebereiches gemittelt. Die aus den oberen 20 cm eines Liners entnommenen Proben erhalten damit die Tiefen der Lineroberkante plus 0,1 m.

Anlage 3 Laboruntersuchungen zur Methodenentwicklung

3.1 Analysenmethoden des **Z**entralen **A**nalytischen **L**abors der BTUC

Auszug aus dem Angebotskatalog

Element/Ion	Methode (Instrument)	Arbeitsbereich	Proben-menge	Probenahme/ Probenvorbereitung
Anionen				
IC-Anionen	DIN 38405 - D19 / D20 (IC)	0,1- 400 mg/L	10 mL	PTFE-bzw. PE-Flaschen
SO_4^{2-}	Perkin-Elmer-Vorschrift (UV-Vis)	1- 60 mg/L	50 mL, >9 Pro-ben	PTFE-bzw. PE-Flaschen
PO_4^{3-} (ortho)	DIN 38405 - D11 (UV-Vis)	0,005- 8 mg/L	50 mL, >9 Pro-ben	PTFE-bzw. PE-Flaschen
CN^-	DIN 38405 - D14 - 1 (UV-Vis)	0,02- 1 mg/L	50 mL, >9 Pro-ben	PTFE-bzw. PE-Flaschen
Kationen				
IC-Kationen	Dionex-Vorschrift (IC)	0,5- 400 mg/L	10 mL	PTFE-bzw. PE-Flaschen
Fe^{2+}	DIN 38406 - E1-1 (UV-Vis)	0,01- 5 mg/L	50 mL, >9 Pro-ben	PTFE-bzw. PE-Flaschen;
NH_4^+	ISO DIS 7150 (UV-Vis)	0,01- 2 mg/L	50 mL, >9 Pro-ben	PTFE-bzw. PE-Flaschen
Elementarzusammensetzung				
S	Leco-Vorschrift (CS)	0- 4%	100 mg	trocken, fein gemahlen
CHN	Leco-Vorschrift (CHN)	0,01%- 50%	100 mg	trocken, fein gemahlen
Elemente ab Na	div. Vorschriften (RFA)		100 mg	trocken, fein gemahlen
Rasterelektronenmikroskopie				
Oberflächenstrukturen		REM		
Räumlich aufgelöste Elementanalytik		REM/EDX		

Anlage 3.2 Berechnung von Titrationskurven -PHREEQC Eingabefile-

```
Title Titration SNS001_L:  L09
SOLUTION 1
      pH              1.92
      temp            20.00
      pe              13.75
      units   mg/l
#
      Fe              222.00
      Mn              1.00
      Al              100.00
      Ca              450.00
      Mg              56.00
      Sr              3.00
      Na              49.00
      K               4.00
      S(6)            3370.00
      Cl              9.00
#     Si              33.00   as Si
      C               24.00   as C

SOLUTION 2
      pH              10 charge
      temp            20.00
      Na              1000

GAS_PHASE 1
      -pressure       1.0
      O2(g)           0.2
SAVE GAS_PHASE 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1
              Fe(OH)3(a)  0.0     0.0
              Al(OH)3(a)  0.0     0.0
              Gypsum      0.0     0.0
              Pyrolusite  0.0     0.0
#             O2(g)       -25     0.0
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1

mix
              1           1.0
              2           0.00

PRINT
    -species false
    -si false

SELECTED_OUTPUT
-file   xin.prn
-total Fe(3) Fe(2) Mn Al Na S(6) C
-molalities CO2 HCO3- H+ HSO4-
#             -totals Fe(3) Fe(2)
-si   Gypsum   Jarosite-K   Jarosite-Na   JarositeH
Jurbanite Calcite;
 Siderite
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.01
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.015
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.020
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.0225
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.025
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.0275
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.030
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.032
END
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.033
END
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.034
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.035
END
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.036
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.038
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.040
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.041
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.042
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.043
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.044
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.045
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.046
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.047
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.048
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.049
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.0495
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
              1           1.0
              2           0.050
END
```

```
Title     Titration SGM1 19 m
SOLUTION 1
      pH              4.72
      temp            20.00
      pe              7.14
                redox
Fe(2)/Fe(3)
      units   mg/l
#       Fe              182.00
       Fe(3)            37.00
      Fe(2)            145.00
      Mn                2.65
      Al               31.22
      Ca              355.30
      Mg                0.00
      Sr               0.99
      Na                3.91
      K                 3.91
      S(6)            1340.00
      F                0.75
      Cl               18.40
#       N(+5)             3.40
#       Si                5.03   as Si
      C                 43.     as C
#Alkalinity                0.36   meq/l  as HCO3


SOLUTION 2
      pH              10 charge
      temp            20.00
      Na              1000


GAS_PHASE 1
      -pressure       1.0
      O2(g)                   0.2
SAVE GAS_PHASE 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1
                Fe(OH)3(a)  2.40    0.0
                Al(OH)3(a)  0.0     0.0
                Gypsum      0.0     0.0
                Pyrolusite  0.0             0.0
#               O2(g)                       -25
0.0
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1

mix
                1               1.0
                2               0.00

PRINT
#     -species false
    -si false

SELECTED_OUTPUT
-file   xin.prn
-total Fe(3) Fe(2) Mn Al Na S(6) C
-molalities CO2 HCO3- H+ HSO4-
#               -totals Fe(3) Fe(2)
-si   Gypsum   Jarosite-K   Jarosite-Na   JarositeH
Jurbanite Calcite;
 Siderite
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.0005
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.001
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.0015
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.002
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.003
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.004
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.005
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.006
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.007
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.008
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.009
END

Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.0095
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.010
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.011
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.012
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.013
END
Title Titration
USE GAS_PHASE 1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
mix
                1               1.0
                2               0.014
END
```

Anlage 3.3 Vorschriften für Batchtests mit Feststoffen

Orientierungsbatchversuch

Zielstellung

Mit diesem Versuch wird der Gehalt an wasserlöslichen und sauren Komponenten im Probenmaterial unter aeroben Bedingungen orientierend erfaßt. Die Ergebnisse werden untereinander verglichen und dienen der Vorauswahl für weitere Untersuchungen. Nach längerem Luftzutritt kann sich durch Pyritverwitterung der Zustand der Probe verändern.

Durchführung

10g Probenmaterial (frisch) werden mit 100 ml deionisiertem Wasser 2 h geschüttelt. Nach kurzer Sedimentation werden aus der überstehenden Lösung bestimmt: Leitfähigkeit, pH-Wert

Auswertung

Die gemessenen pH-Werte und Leitfähigkeiten werden untereinander verglichen.

Pyritverwitterungsversuch (modif. nach Fischer)

Zielstellung

Das Vorhandensein verwitterbarer Sulfide wird durch Weiterführung des Orientierungsbatchversuches halbquantitativ erfaßt.

Durchführung

Die Probe des Orientirungsschüttelversuches wird unter Luftzutritt bis zu 6 Monaten stehengelassen und dabei mindestens einmal wöchentlich durchgeschüttelt.

pH und Leitfähigkeit werden in Abständen von 1..3 Wochen bestimmt. Der Endpunkt der Verwitterung ist an einer konstant bleibenden Leitfähigkeit zu erkennen. Der pH-Wert ist zur Endpunktserkennung nicht geeignet. Am Versuchsende wird die Sulfatkonzentration der Suspension bestimmt.

Auswertung

Bei der Auswertung ist der Wassergehalt des Probenmaterials zu berücksichtigen. Die elektrische Leitfähigkeit wird in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt. Aus den Differenzenquotienten errechnet sich die Verwitterungsgeschwindigkeit, die gegen die Leitfähigkeit der Suspension aufgetragen zur Darstellung der Verwitterungskinetik eingesetzt wird.

Im Ergebnis werden der Gehalt verwitterbaren Schwefels angegeben und die Verwitterungskinetik beschrieben.

4-Stufen-Batch-Versuch

Die Beladung von Kippensanden mit wasserlöslichen Stoffen wird durch Extraktion mit deionisiertem Wasser erfaßt. Auch bei einem hohen Anteil dieser Stoffe beeinflußt die Bodenmatrix die Eluatkonzentration. Es werden 4 Batchversuche mit geometrisch steigendem Phasenverhältnis angesetzt.

Durchführung

In Plaste- oder Glasflaschen werden 4 Proben mit unterschiedlichen Phasenverhältnissen z angesetzt:

200g	Feststoff	300g . Wasser	(1:1,5)
20g	Feststoff	200g . Wasser	(1:10)
2g	Feststoff	200g . Wasser	(1:100)
1g	Feststoff	1000g . Wasser	(1:1000)

Der Feststoff wird ungetrocknet, evtl. zerkleinert, eingesetzt. Gleichzeitig ist der Trockenrückstand zu bestimmen.

Die Proben werden bis zur pH-Konstanz (ca.2...3 Tage) geschüttelt.

In der sedimentierten Aufschlämmung werden pH, elekt Leitfähigkeit. gemessen.

Nach Abtrennung der ungelösten Feststoffe werden aus der Flüssigphase bestimmt:

Fe-G, Fe^{2+}, Al, Ca, Mg, Sr, Mn, Na, K, SiO_2,
SO_4, F, Cl, NO_2, NO_3, PO_4, (B)
UV-Spektrum, DOC

Auswertung

Die eingesetzten Phasenverhältnisse werden mit dem Feststoffgehalt (TS) korrigiert.

$$z = \frac{V_W\left(1 + (1 - TS)m_{\mathrm{Pr}}\right)}{TS \cdot m_{\mathrm{Pr}}}$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen werden doppeltlogarithmisch entsprechend Abb. 3.4-2, gegen das Phasenverhältnis z aufgetragen.

Schnelltitrationskurve

Eine Aufschlämmung der Probemenge $\mathbf{m_{Pr}}$ **(10 g)** in Volumenteilen deionisiertem Wasser wird unter ständigem Rühren mit den Maßlösungen $\boldsymbol{c_{OH/H}}$ (0,1N, bzw.0,02...1M) Natronlauge und in einer zweiten Probe anschließend mit Salzsäure portionsweise titriert. Nach jeder Zugabeportion $\boldsymbol{V_{tit}}$ ist bis zu einer *relativen* Konstanz des pH-Wertes abzuwarten bevor die nächste Portion zugegeben wird. Insgesamt sollte jedoch die Titration bis pH um 2..3 bzw. 11..12 nicht länger als 15 Minuten dauern. Je Zugabemenge sollte sich der pH-Wert nicht mehr als um 0,2...0,5 Einheiten ändern. Bewährt haben sich Zugabeportionen um 0,5 ml. Wenn die gewünschte pH-Änderung damit nicht mehr erreicht wird, kann auf eine anders konzentrierte Maßlösung umgestellt werden.

Anlage 3.4 Ergebnisse der 4-Stufen-Batch-Versuche

Pegel / Probe	Probendaten			Orientierungs-Test		z = 10		Leitfähigkeit				pH			SO4				
	TS	Bez.	Tiefe	pH	Ltf	pH	Ltf	REV	A	B	R^2	A	B	Stdabw.	S	REV	A	B	R^2
	-		m	-	µS/cm	-	µS/cm	µS1/(cmkg)							mmol/kg				
Schlabendorf/N																			
SGM1	0,94	0-1m	0,5	4,58	12	4,57	13		1,738	0,539					9,40				
SGM1	0,94	2-3m	2,5	4,55	13	4,47	13		1,572	0,300	0,805				6,30				
SGM1	0,93	SN013/14	3,1	4,19	34	4,19	34	140	2,238	0,694	1,000	3,33	0,80	0,09	6,30	0,40	1,340	0,527	0,970
SGM1	0,92	4-5m	4,5	4,42	19	3,87	27		1,995	0,621	0,982	3,84	0,44	0,39	6,30		1,160	0,346	0,900
SGM1	0,92	6-7m	6,5	3,98	47	3,92	47		2,501	0,809	1,000	3,30	0,61	0,13	3,10		1,720	0,880	1,000
SGM1	0,93	8-9m	8,5	3,79	197	3,59	293		3,344	0,868		2,80	0,77		15,60		3,030	1,008	1,000
SGM1	0,86	10-11m	10,5	3,71	444	3,60	324	1 450	3,364	0,857	0,997	2,86	0,72	0,03	21,90	6,60	2,980	0,926	1,000
SGM1	0,92	12-13m	12,5	3,89	349	3,57	346		3,229	0,747	0,996						2,890	0,730	1,000
SGM1	0,86	14-15m	14,5	4,28	84	4,12	97		2,786	0,766	1,000	3,26	0,78	0,06	15,60		2,380	0,788	0,990
SGM1	0,84	16-17m	16,5	4,69	65	4,17	97		2,732	0,751	0,997	3,28	0,78	0,11	12,50		2,380	0,900	1,000
SGM1	0,81	18-19m	18,5	4,85	66	3,99	95		2,799	0,759	1,000	3,15	0,76	0,01	12,50		2,440	0,888	1,000
SGM1	0,85	SN011/12	19,1	5,27	102	5,27	102	810	2,911	0,843	1,000	5,26	0,03	0,05	14,00	3,75	2,520	0,899	1,000
SGM1	0,79	20-21m	20,5	4,93	61	4,55	81		2,832	0,861	0,999	3,87	0,64	0,08	21,90		2,490	0,974	0,990
SGM1	0,79	22-23m	22,5	5,23	58	4,69	91		2,724	0,720	0,998	4,24	0,41	0,01	31,30			0,964	
SGM1	0,84	24-25m	24,5	5,49	51	3,92	117		2,843	0,846	0,976	3,78	0,52	0,39	37,50		2,510	0,954	1,000
SGM1	0,84	26-27m	26,5	5,61	52	4,27	96		2,880	0,873	0,997	3,89	0,49	0,30	12,50		2,420	0,910	1,000
SGM1	0,81	28-29m	28,5	5,37	146	4,15	151		2,899	0,688	0,999	3,19	0,80	0,21	34,40		2,580	0,839	1,000
SGM1	0,81	30-31m	30,5	5,50	76	4,16	133		2,830	0,635	1,000				18,80		2,530	0,818	1,000
SGM1	0,88	32-33m	32,5	5,66	83	4,80	258		3,249	0,872	0,991				28,10		3,000	0,912	1,000
SGM1	0,88	34-35m	34,5	6,22	20	6,47	32		2,084	0,488	0,989				21,90		1,670	0,429	0,960
SGM1	0,74	36-37m	36,5	6,33	16	6,45	20		2,038	0,634	0,999				6,30			0,455	
SGM1	0,63	38-39m	38,5	6,29	32	6,20	31	73	2,379	0,682	0,993				15,60	0,10	1,920	0,480	0,800
SGM1	0,76	40-41m	40,5	6,29	35	5,96	23		2,361	0,715	0,999				9,40		2,010	0,578	0,990
Profilgrube	0,91	SN001-4	0,5			3,56	1 313	13 700	3,592	0,663	0,958	3,21	0,55	0,05		78,00	3,357	0,526	0,935
SGM2	0,91		2,1			3,84	124		2,876	0,842	99,150	3,20	0,75	0,36	6,30				

Pegel / Probe	Probendaten			Orientierungs-Test		z = 10		Leitfähigkeit				pH			SO4				
	TS	Bez.	Tiefe	pH	Ltf	pH	Ltf	REV	A	B	R^2	A	B	Stdabw.	S	REV	A	B	R^2
	-		m	-	µS/cm	-	µS/cm	µS1/(cmkg)							mmol/kg				
SGM2	0,93		4,1	3,95	66	3,60	84	2 411	2,654	0,647	0,994				6,30	1,60			
SGM2	0,89		6,1	3,56	315	3,43	322	4 345	3,325	0,805	0,999	2,56	0,83	0,00	15,60	17,70			
SGM2	0,94		8,1	4,19	97	4,15	125		2,964	0,844	1,000	3,66	0,54	0,14	9,40				
SGM2	0,85		10,1	3,85	179	3,21	912	1 575	2,980	0,713	0,730	1,77	1,32	0,03	15,60	7,50			
SGM2	0,85		12,1	4,18	116	2,66	1 490	7 240	3,839	0,647	0,998	2,04	0,60	0,03	78,10	44,70	3,660	0,932	1,000
SGM2	0,87		14,1	4,72	101	2,58	1 607	9 523	4,157	0,883	1,000	1,74	0,79	0,01	62,50	88,00		0,976	
SGM2	0,81		16,1	4,95	42	2,55	1 347		3,873	0,708	0,998	1,76	0,80	0,18	109,40		3,850	1,020	1,000
SGM2	0,86		18,1	4,98	27	2,68	1 271		3,741	0,639	0,995	1,92	0,75	0,17	78,10		3,919	0,976	0,960
SGM2	0,87		22,1	5,23	32	2,66	1 380		3,791	0,753	0,982	1,80	0,81	0,00	34,40		3,430	0,929	1,000
SGM2	0,88		24,1			2,61	1 068		3,727	0,746	0,994	1,64	0,90	0,05	28,10			0,762	
SGM2	0,86		26,1	5,46	27	2,77	1 150	5 915	3,922	0,805	1,000	1,54	1,13	0,04	40,60	57,00	3,310	0,595	0,880
SGM2	0,87		30,1	5,69	14	3,09	457	3 893	3,880	0,634	0,994	2,37	0,66	0,02	18,80	14,90		0,923	
SGM2	0,85		34,1	5,68	21	2,71	814		3,668	0,803	0,994	1,45	1,10	0,18	28,10		3,470	1,250	1,000
SGM2	0,88		38,1	5,48	23	2,94	542	3 726	3,536	0,811	0,993	2,23	0,67	0,22	12,50	13,43	3,110	1,010	0,990
SGM2	0,79		46,1	5,85	70	4,37	219	6	3,065	0,648	1,000	4,08	0,24	0,06	62,50	0,00	2,815	0,723	99,998
Referenzkippen																			
GRB_2	0,90	GRB_2				2,34	4 500		4,249	0,619	0,993	1,72	0,59	0,01		380,00	4,343	0,886	0,996
GRB_4	0,90	GRB_4				5,78	340		3,460	0,862	0,999	5,96	-0,22	0,13		53,00	3,468	1,293	0,991
NCZ1	0,88	NCZ1		3,20	488	3,14	516	4 146	3,377	0,662	0,997	2,61	0,52	0,06		20,60			
BAE001	0,79	BAE001		2,48	2 730	2,28	2 870	49 074	3,986	0,519	0,992	1,47	0,69	0,09		185,00	3,929	0,769	0,995
BAE002	0,76	BAE002		2,38	3 370	2,90	2 020	30 179	3,897	0,645	0,984	2,33	0,53	0,08		143,00	3,715	0,637	0,932
BAE003	0,80	BAE003		2,96	1 795	2,93	1 928	37 545	4,138	0,753	0,998	2,33	0,54	0,01		265,60	4,286	0,968	1,000
MEU001	0,85	MEU001		3,62	305	3,25	292	2 974	3,184	0,731	0,992	2,60	0,62	0,02		18,50	2,854	0,851	1,000
MEU002	0,83	MEU002		3,49	140	3,32	158	1 830	2,934	0,663	1,000	2,74	0,52	0,04		3,30	2,403	0,694	1,000
MEU003	0,81	MEU003		3,33	1 110			13 083	3,923	0,794	0,996	2,88	0,45	0,15		79,00	3,628	0,855	0,984
DOM001	0,78	DOM001		3,27	310	3,32	278	2 030	3,175	0,718	0,994	2,62	0,62	0,03		8,10	2,510	0,710	0,993
DOM002	0,77	DOM002		3,35	277	3,16	318	3 959	3,183	0,711	0,991	2,63	0,54	0,07		14,90			
DOM003	0,88	DOM003		3,55	399	3,34	481	4 018	3,358	0,774	0,985	2,81	0,52	0,07		27,40			

Pegel / Probe	Probendaten			Orientierungs-Test		z = 10		Leitfähigkeit				pH			SO4				
	TS	Bez.	Tiefe	pH	Ltf	pH	Ltf	REV	A	B	R^2	A	B	Stdabw.	S	REV	A	B	R^2
	-		m	-	µS/cm	-	µS/cm	µS1/(cmkg)							mmol/kg				
SCHB02	0,89	SCHB02	10,0	3,10	767	2,75	1 540	10 052	3,912	0,767	0,989					44,80	3,911	1,068	0,989
SCHB01	0,87	SCHB01	14,0	3,54	508	2,47	2 170	1 032	3,941	0,604	0,996					4,00	4,010	0,959	0,997
Innenkippe Niemtsch																			
BM_Faß1	0,98	Faß1		3,79	86	3,59	142	770	2,904	0,851	0,986	2,70	0,87	0,02		2,80	2,834	0,900	0,999
BM_Faß2	0,97	Faß2		3,64	103	3,56	108		2,744	0,730	0,999	2,73	0,82	0,02		1,70	2,072	0,780	0,995
BM_Faß1/N2	0,98	Faß1/N2		3,79	86	4,37	113	1 010	2,863	0,802	1,000	4,88	0,55	0,09		2,80	2,421	0,934	0,994
BM_M1/1	0,97	0..0,9m	0,5	4,67	15	4,29	22		1,930	0,518	0,991	3,92	0,45	0,23			1,340	0,373	0,999
BM_M1/2	0,96	0,9..1m	1,0	4,30	20	4,12	27		2,047	0,588	0,999	3,62	0,47	0,06					
BM_M1/5	0,94	2,3-2,5m	2,4	3,70	55	3,83	64												
BM_M1/6	0,94	2,5-2,8m	2,7	3,60	80	3,45	134		2,650	0,758	0,993	3,01	0,79	0,02					
BM_M1/7	0,94	2,8-3,1m	3,0	3,80	80	3,46	169		2,810	0,560	1,000	2,81	0,66	0,06					
BM_M1/8	0,95	3,1-3,3m	3,2	3,52	125	3,58	127		2,863	0,727	1,000	2,91	0,61	0,10					
BM_M1/9	0,96	3,3-3,5m	3,4	3,68	97	3,81	85		2,705	0,788	0,999	2,98	0,80	0,04					
BM_M1/10	0,96	3,5-3,8m	3,7	3,70	90	3,91	63		2,540	0,670	0,992	2,16	1,72	0,00					
BM_M1/11	0,96	3,8-4,0m	3,9	3,55	105														
BM_M2/1	0,96	B2/18+19	18,5			3,82	153		2,763	0,588	99,900	3,51	0,32	0,01			2,580	0,722	0,996

Anlage 3.5

Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche

Der Verlauf der in Anlage 2.3 aufgelisteten Fluidzirkulationsversuche ist auf den folgenden Blättern als Darstellungen des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit über die Versuchszeit skizziert.
Die entnommenen Proben sowie wesentliche Eingriffe in den Versuchsablauf wurden eingetragen. Dabei bedeuten:

*	Havarie oder unvorhergesehener Störeinfluß (Stromausfall, Luftblasen im Meßsystem, ...)
|>	Start Zulauf mit Wasser (Volldurchlauf)
|>x%	Teildurchlauf mit α = x %, ggf. Angabe des Mediums NaOH, sonst deionisiertes Wasser
X[Nr.]	Entnahme der Sammelprobe (im Teildurchlauf) mit der Bezeichnung X[Nr.]
X[Nr.] |	Nach der Probenentnahme Umstellung in den Kreislauf (α = 0)
+ 200 ml	Einschalten eines externen Probegefäßes mit deionisiertem Wasser in den Kreislauf.
X[Nr.] | +	Probengefäß X[Nr.] im Kreislauf wurde gegen ein neues ausgetauscht. Das Kreislaufwasser wird mit dem deionisierten Wasser verdünnt.

Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche
Kippensande Schlabendorf/N

Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche
Kippensande Schlabendorf/N

Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche
Kippensande Schlabendorf/N

Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche

Modellgestützte Beschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebaurestseen der Bergbaufolgelandschaft
Kippenmaterialien der Bärenbrücker Höhe (BAE001 bis BAE003)

Verlauf der REV-Fluidzirkulationsversuche
Materialien verschiedener Kippen der Lausitz

Anlage 3.6 Erstfiltratbeprobungen

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Parameter des Erstfiltrates im Vergleich mit der anschließend entnommenen Probe.

Versuch / Probe		Versuchspar.			Analysenparameter			Stöchiometriequotienten [1]				
		Typ	Ltf.-	z	pH	Leitf.	SO4	Ca	Fe	Al	K	PQ
			Verh	l/kg	1	µS/cm	mmol/l	SO4	SO4	SO4	Na	
SN041	A1401	Sv		1,04	1,82	8 120	68,5	0,05	0,01	0,17	1,81	2,42
	A1402	Sv	0,28	2,27	2,19	2 280	12,4	0,08	0,00	0,13	8,11	1,61
SN042	B1401	Sv		0,96	1,70	10 330	146,6	0,03	0,00	0,13		1,94
	B1402	Sv	0,31	2,17	2,19	3 170	22,1	0,12	0,00	0,12	31,26	1,49
SN043	C1401	Sv		0,86	1,78	8 660	128,6	0,04	0,00	0,06	1,05	1,67
	C1402	Sv	0,20	2,01	2,31	1 738	9,3	0,03	0,00	0,04	0,47	1,29
NCZ1	A1001	SAla		1,07	2,89	2 170	13,1	0,05	0,01	0,62	0,69	3,11
	A1002	SAla	0,79	1,42	2,93	1 712	12,4	0,04	0,00	0,59	1,12	2,68
SN032	C1001	sa		0,91	2,76	2 520	12,7	0,72	0,02	0,05	0,31	0,41
	C1002	sa	0,85	1,24	3,00	2 150	11,8	0,48	0,01	0,03	0,73	0,24
SN033	D1001	sa		0,62	3,40	1 516	8,5	0,64	0,05	0,17	0,37	0,62
	D1002	sa	0,98	0,88	3,38	1 487	9,0	0,69	0,03	0,13	0,42	0,44
SN034	D1101	na		0,44	5,67	76	0,3	0,82	0,06	0,00	1,74	-0,27
	D1102	na	9,92	0,75	4,92	751	3,4	0,66	0,06	0,00	0,53	0,00

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Parameter des Erstfiltrates im Vergleich mit der anschließend entnommenen Probe.

Versuch / Probe		Versuchspar.			Analysenparameter			Stöchiometriequotienten [1]				
		Typ	Ltf.-	z	pH	Leitf.	SO4	Ca	Fe	Al	K	PQ
			Verh	l/kg	1	µS/cm	mmol/l	SO4	SO4	SO4	Na	
BAE002	A701	Sa		1,35	2,52	4 160	28,7	0,27	0,07	0,13	4,79	1,18
	A702	Sa	0,94	2,89	2,98	3 920	34,6	0,37	0,06	0,11	3,60	0,87
BAE003	B701	Sa		1,17	2,63	3 120	21,7	0,36	0,03	0,17		0,94
	B702	Sa	1,20	2,67	2,77	3 740	32,2	0,41	0,04	0,26		1,09
DOM002	C801	sa		1,14	2,66	1 892	8,6	0,39	0,02	0,16	0,57	0,96
	C802	sa	0,43	2,82	2,89	817	3,2	0,32	0,02	0,10	2,60	0,77
DOM003	D801	sa		0,98	3,04	1 872	11,8	0,87	0,01	0,12	0,00	0,53
	D802	sa	0,75	2,35	3,24	1 408	12,2	0,67	0,00	0,07	0,00	0,29
MEU002	C701	sa		0,88	2,90	1 110	3,3	0,59	0,02	0,07	0,00	0,69
	C702	sa	0,66	2,18	2,96	730	1,4	0,56	0,01	0,03	10,00	0,95
MEU003	D701	sa		0,75	3,05	3 740	24,7	0,52	0,10	0,16	4,71	0,58
	D702	sa	0,70	2,07	3,44	2 610	16,7	0,89	0,07	0,10	1,77	0,33

Anlage 3.7 Berechnung von 4-Stufen-Batchversuchen (PHREEQC Eingabefile)

```
TITLE
4 Stufenbatchversuche Sand01
##### Definitionen ####
SURFACE_MASTER_SPECIES
	Sand_s  Sand_sOH
#	Sand_w  Sand_wOH

SURFACE_SPECIES
	Sand_sOH = Sand_sOH
	log_k  0.0

	Sand_sOH  + H+ = Sand_sOH2+
	log_k  4.5		#7.29	# = pKa1,int

	Sand_sOH = Sand_sO- + H+
	log_k  -7.2		#-8.93	# = -pKa2,int


#  Calcium
	Sand_sOH + Ca+2 = Sand_sOHCa+2
	log_k  4.97

###### Definitionen #############

SOLUTION 1 entionisiertes Wasser im Glw.
SAVE SOLUTION 1

gas_phase 1 Luft
		-pressure 0.2
		-volume 1.0
		-temperature 25.0
		O2(g)	0.2
		CO2(g)	0.00035

EQUILIBRIUM_PHASES 1 Feststoffbeladung
		Gypsum	0.0		0.005
		Fe(OH)3(a)	0.0	0.000
#		JarositeH	0.0		0.005
#		Jarosite-Na	0.0		0.001
#		Jarosite(ss)	0.0		0.001
		Melanterite	0.0		0.00001
#		Al(OH)3(a)	0.0		0.000
#		Jurbanite	0.0		0.001
#		Calcite	0.0		0.01
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1


MIX 1
		1		0.05
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 2
SAVE SOLUTION 2

PRINT
	-species false
SELECTED_OUTPUT
 -file	xin.prn
 -total Fe(3) Fe(2) Al Ca Mg Na K S(6) Si C
 -molalities CO2 H+ HCO3-
 -molalities Sand_sOHCa+2 Sand_sO-	Sand_sOH Sand_sOH2+

END

TITLE
Oberflächengleichgewicht
USE EQUILIBRIUM_PHASES 2
USE SOLUTION 2
USE gas_phase 1
SURFACE 1
	-equil solution 2
 Sand_sOH	0.1		600		1000
 -no_edl
SAVE SURFACE 1
USE SURFACE none
USE SURFACE 1
END

TITLE
GWL etwa  1:0,35
USE EQUILIBRIUM_PHASES 2
USE SOLUTION 2
USE gas_phase 1
USE SURFACE 1

MIX 2
		2		1
		1		0.3
END

TITLE
Versuch 1:1,5
USE EQUILIBRIUM_PHASES 2
USE SOLUTION 2
USE gas_phase 1
USE SURFACE 1

MIX 2
		2		1
		1		1.45
END

TITLE
Versuch 1:10
USE EQUILIBRIUM_PHASES 2
USE SOLUTION 2
USE gas_phase 1
USE SURFACE 1

MIX 2
		2		1
		1		9.95

END

TITLE
Versuch 1:100
USE EQUILIBRIUM_PHASES 2
USE SOLUTION 2
USE gas_phase 1
USE SURFACE 1

MIX 2
		2		1
		1		99.95
END

TITLE
Versuch 1:1000
USE EQUILIBRIUM_PHASES 2
USE SOLUTION 2
USE gas_phase 1
USE SURFACE 1

MIX 2
		2		1
		1		999.95

END
```

Anlage 3.8 Ergebnisse der Schnelltitrationen

Probenbezeichnung	TR	$K_{S4,3}$	$K_{S8,2}$	pH(1:10)	$K_{S8,2}$ - $K_{S4,3}$
	-	mmol/kg	mmol/kg	-	mmol/kg
Bohrung SGM 1					
0-1m	0,94	0,50	-5,80	4,50	6,30
2-3m	0,94	0,80	-5,30	4,70	6,10
4-5m	0,92	2,00	-6,40	4,30	8,40
6-7m	0,92	-0,70	-8,10	4,00	7,50
8-9m	0,93	-2,70	-17,20	3,70	14,50
10-11m	0,86	-3,30	-18,30	3,70	15,00
12-13m	0,92	-2,60	-19,40	3,80	16,80
SN011/012 19-19,2m	0,85	6,40	-9,00	5,60	15,40
SN013/014 3,0-3,16m	0,93	0,30	-13,00	4,10	13,30
14-15m	0,87	-0,40	-10,70	4,10	10,40
16-17m	0,84	1,10	-6,50	4,70	7,60
18-19m	0,81	1,30	-7,70	4,70	9,00
20-21m	0,79	2,00	-5,80	5,30	7,80
22-23m	0,79	1,80	-4,20	4,80	6,00
24-25m	0,84	1,40	-2,80	5,40	4,20
26-27m	0,84	1,00	-4,50	4,80	5,50
28-29m	0,81	2,60	-4,30	5,70	6,90
30-31m	0,81	0,80	-5,20	5,00	6,00
32-33m	0,88	4,60	-7,90	5,60	12,40
34-35m	0,88	9,80	-2,60	6,60	12,40
36-37m	0,74	9,70	-2,10	6,30	11,80
38-39m	0,63	11,10	-4,20	6,60	15,30
40-41m	0,76	8,40	-3,30	6,10	11,70
SN015/016; 11m	0,91	-21,50	-53,00	3,50	31,50
SN017/018; 37m	0,83	12,60	-5,50	6,00	18,10
Bohrung SGM 2					
2,1 m	0,91	-0,80	-10,00	3,80	9,20
6,1 m	0,89	-2,60	-17,50	3,70	14,90
10,1m	0,85	-9,00	-86,00	3,70	77,00
26,1m	0,86	-4,40	-21,70	3,50	17,30
28,1m	0,86	-3,00	-18,00	3,60	15,00
32,1m	0,88	-0,40	-10,70	4,10	10,30
22,1m	0,87	-6,80	-14,00	3,60	7,20
24,1 m	0,85	-3,70	-9,50	3,90	5,80
4,1m	0,93	-1,10	-3,30	3,90	2,20
8,1m	0,94	-0,80	-5,50	4,00	4,70
12,1 m	0,85	-8,30	-21,50	3,50	13,20
14,1 m	0,87	-7,00	-14,70	3,60	7,70
16,1m	0,81	-11,00	-25,50	3,40	14,50
20,1 m	0,87	-9,00	-16,00	3,60	7,00
30,1 m	0,87	-4,20	-10,00	3,80	5,80
34,1 m	0,85	-1,50	-5,10	3,90	3,60
36,1 m	0,88	-0,80	-5,60	3,90	4,80
38,1 m	0,88	-1,00	-5,70	3,90	4,70
40,1 m	0,67	-2,60	-5,00	4,80	2,40
42,1 m	0,55	3,40	0,00	4,80	3,40

Probenbezeichnung	TR	$K_{S4,3}$	$K_{S8,2}$	pH(1:10)	$K_{S8,2}$ - $K_{S4,3}$
	-	mmol/kg	mmol/kg	-	mmol/kg
44,1 m	0,79	-1,40	-17,40	4,20	16,00
46,1 m	0,79	0,00	-13,60	4,20	13,60
Referenzproben					
BAE001	0,79	-76,00	-127,00	2,60	51,00
BAE002	0,76	-114,00	-193,00	2,70	79,00
BAE003	0,85	-10,00	-46,00	3,50	36,00
MEU001	0,85	-8,80	-41,00	3,50	32,20
MEU002	0,80	-6,30	-192,00	3,80	185,80
MEU003	0,76	-3,30	-46,00	3,70	42,70
DOM001	0,78	-12,80	-77,00	3,40	64,20
DOM002	0,77	-6,50	-27,00	3,40	20,50
DOM003	0,88	-2,80	-20,00	3,80	17,20
Gräbendorf Pr.2	0,95	-70,00	-150,00	2,70	80,00
Gräbendorf Pr.4	0,95	4,90	y	5,50	4,90
Scheibe 667/8 10m	0,89	-67,00	-115,00	-2,80	48,00
Scheibe 667/8 14m	0,87	-71,80	-148,00	2,90	76,20
Scheibe 668/8	0,96	-2,00	-13,80	4,00	11,80
Innenkippe Niemtsch Faß1	0,98	-1,50	-5,90	3,70	4,40
Innenkippe Niemtsch Faß 2	0,97	-1,90	-8,20	3,70	6,30
Schlabendorf SGM1 MIX: 9..10+11..12 m	0,96	-39,00	-82,00	3,00	43,00
Innenkippe Niemtsch MM1/1	0,96	-7,00	-23,10	3,60	16,10
Innenkippe Niemtsch M2/1	0,96	-9,60	-63,50	3,70	53,90

Anlage 4 Felduntersuchungen

Anlage 4.1 Grundwasseranalysen

Tab. A-41-1 Mittelwerte der Analysen bis zum 3.11.97 vom Multilevelpegel SGM 1

SGM 1	**m uG**	**13**	**16**	**19**	**22**	**25**	**28**	**31**	**36**	**40**
	m NN	43,1	40,1	37,1	34,1	31,1	28,1	25,1	20,1	16,1
Temp	°C	14,0	14,0	13,7	14,0	13,9	13,9	13,8	13,9	14,1
pH	-	4,67	4,52	4,96	6,23	6,52	6,29	6,40	6,71	6,91
Ltf	µS/cm	2 016	2 566	2 079	2 823	1 306	1 495	1 212	639	308
RedOx	mV	288	246	198	-4	-45	-50	-11	-12	109
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,3	0,3	0,3	3,1	1,9	2,0	1,9	1,6	1,5
NH_4	mg/l	1,74	1,25	1,21	1,43	0,64	0,95	0,84	0,43	0,36
$Fe^{2/3}$	mg/l	229	357	227	179	83	83	76	14,8	6,6
Fe^{2+}	mg/l	179	307	168	117	60	56	56	12,2	4,4
Mn	mg/l	3,12	4,67	3,75	4,86	1,97	2,10	1,91	0,45	0,17
Al	mg/l	19,8	37,9	18,5	0,3	0,10	0,10	0,00	0,20	0,30
Ca	mg/l	394	470	464	846	252	278	255	120	49
Mg	mg/l	11	19	20	32	11	12	11	4,50	1,30
Sr	mg/l	0,73	0,76	0,73	1,08	0,46	0,47	0,44	0,28	0,13
Na	mg/l	27,3	32,1	12,9	33,1	8,8	23,0	5,7	4,6	3,9
K	mg/l	6,4	7,7	5,6	7,5	2,9	5,0	2,7	1,0	1,7
SO4	mg/l	1 372	1 964	1 404	1 620	729	744	633	271	79
DOC	mg/l	3,6	4,4	2,9	5,5	4,2	3,9	4,2	6,2	7,3
F	mg/l	3,1	0,6	0,3	0,6	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1
Cl	mg/l	32,5	35,8	33,3	24,2	7,2	10,0	8,5	5,0	4,6
NO3	mg/l	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,1	1,2	1,3	1,1
Si	mg/l	7,5	5,6	4,7	4,3	4,8	4,6	4,8	4,6	5,0
Ca/SO4	-	0,69	0,57	0,79	1,25	0,83	0,90	0,96	1,06	1,50
Fe/SO4	-	0,29	0,31	0,28	0,19	0,19	0,19	0,21	0,09	0,14
Al/SO4	-	0,05	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
NP	mmol/l	-8,30	-14,9	-7,80	-1,10	-0,30	0,00	-0,10	1,10	1,30
PQ	-	0,58	0,73	0,53	0,07	0,04	-0,01	0,02	-0,40	-1,65

Tab. A41-2 Mittelwerte der Analysen bis zum 3.11.97 vom Multilevelpegel SGM 2

SGM 2	**m u.G.**	11	14	19	24	30	37	41
	m NN	50,1	47,1	42,1	37,1	31,1	24,1	20,1
Temp	°C	11,7	11,3	10,9	10,9	11,1	11,0	11,4
pH	-	4,54	5,28	4,80	5,77	5,79	5,84	6,18
Ltf	µS/cm	790	1 531	1 576	953	735	518	459
RedOx	mV	203	114	178	65	47	37	-45
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,0	0,2	0,1	0,4	0,5	0,6	1,0
NH_4	mg/l	3,80	4,39	3,74	4,13	1,11	0,96	1,62
$Fe^{2/3}$	mg/l	69	60	110	90	80	78	87
Fe^{2+}	mg/l	47	50	64	54	44	50	61
Mn	mg/l	0,31	0,28	0,25	0,21	0,46	0,37	0,83
Al	mg/l	14,7	1,7	7,5	0,3	0,7	0,0	0,5
Ca	mg/l	461	364	402	182	120	52	98
Mg	mg/l	5,7	3,8	10,0	2,2	0,6	0,7	3,5
Sr	mg/l	0,37	0,42	0,30	0,18	0,15	0,09	0,16

SGM 2	m u.G.	11	14	19	24	30	37	41
	m NN	50,1	47,1	42,1	37,1	31,1	24,1	20,1
Na	mg/l	9,4	6,9	9,1	9,0	7,1	7,6	9,7
K	mg/l	10,4	5,7	2,9	5,0	4,0	2,1	4,7
SO4	mg/l	638	1 027	1 102	554	401	132	375
DOC	mg/l	2,3	1,8	5,0	10,3	2,8	5,0	5,8
F	mg/l	0,5	0,8	0,4	1,0	0,4	0,1	0,1
Cl	mg/l	12,4	13,1	14,6	15,6	14,9	14,8	15,7
NO3	mg/l	0,2	0,3	0,6	0,1	0,3	0,2	0,2
Si	mg/l	0,0	1,2	0,0	1,3	1,5	5,7	6,6
Ca/SO4	-	1,73	0,85	0,88	0,79	0,72	0,95	0,63
Fe/SO4	-	0,19	0,10	0,17	0,28	0,34	1,02	0,40
Al/SO4	-	0,08	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
NP	mmol/l	-3,3	-1,7	-3,1	-1,6	-1,1	-1,2	-1,3
PQ	-	0,49	0,16	0,27	0,27	0,27	0,86	0,32

Tab. A41-3 Mittelwerte der Analysen bis zum 3.11.97 von den Altpegeln

Altpegel	m u.G.	P 338	P 315	P 994	P 1019	P 1017	P 1009
	m NN	29	21	36	24	38	33
Anzahl	-	4	2	3	2	3	4
pH	-	4,43	7,18	6,24	6,21	6,48	5,76
Ltf	µS/cm	3 808	1 805	2 690	3 335	2 520	5 775
RedOx	mV	236,33	73,00	153,00	-7,00	-35,00	54,50
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,06	6,45	7,17	6,34	3,60	1,54
NH_4	mg/l	1,19	0,60	1,17	0,19	1,37	4,24
$Fe^{2/3}$	mg/l	876	6,9	157	285	138	1 958
Fe^{2+}	mg/l	674		115	139	48	2 000
Mn	mg/l	8,18	0,39	6,48	11,00	5,50	21,50
Al	mg/l	7,0	0,5	0,4	1,3	2,2	0,2
Ca	mg/l	456	230	645	529	543	395
Mg	mg/l	81,10	20,32	49,37	75,00	22,00	75,55
Sr	mg/l	0,71	0,48	0,82	0,00	0,00	0,97
Na	mg/l	11,99	9,19	10,75	9,10	9,20	15,60
K	mg/l	16,53	2,12	6,22	8,90	4,70	24,30
SO4	mg/l	2 542	525	2 712	1 663	2 251	3 446
DOC	mg/l	0,90		12,60	0,60	9,50	1,80
F	mg/l	0,91		0,62	0,40	0,00	0,00
Cl	mg/l	31,10	46,00	20,60	53,10	114,00	12,25
NO3	mg/l	2,99	2,50	1,13	48,50	0,00	0,00
Si	mg/l	15,00		7,12	5,30	4,40	11,55
Ca/SO4	-	0,43	1,05	0,57	0,76	0,58	0,28
Fe/SO4	-	0,59	0,02	0,10	0,29	0,10	0,97
Al/SO4	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NP	mmol/l	-25,1	6,4	2,8	0,9	1,4	-74,8
PQ	-	0,95	-1,17	-0,10	-0,05	-0,06	2,08

Tab. B41-1 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM1 vom 10.06.96

Tiefe	m	40	36	31	28	25	22	19	16	13

Ltf	µS/cm	407	684	1 271	1 889	1 424	2 480	2 100	3 070	2 080
pH	-	7,05	6,64	6,38	6,56	6,54	6,45	5,39	4,95	5,59
Temp	°C	15,40	14,80	14,80	14,80	14,80	14,80	14,80	14,80	14,80
$K_{S4,3}$	mmol/l	1,62	1,72	2,14	3,58	2,32	4,20	0,51	0,28	0,99
NH_4	mg/l	0,54	0,63	1,21	1,14	0,90	1,34	0,15	0,23	0,23
NP	mmol/l	1,30	1,10	0,40	1,50	0,30	1,60	-9,30	-16,50	-4,30
Fe	mg/l	12,40	21,00	53,30	82,30	63,20	144,00	256,00	434,00	142,00
Fe^{2+}	mg/l	6,29	15,55	48,10	55,44	54,14	67,95	240,16	434,00	142,00
Mn	mg/l	0,35	0,59	1,86	2,75	2,09	4,47	4,44	7,41	3,65
Al	mg/l	0,55	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	9,48	8,89	0,34
Ca	mg/l	84	138	285	415	310	657	449	620	467
Mg	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	mg/l	0,16	0,28	0,41	0,52	0,40	0,84	0,57	0,81	0,67
Na	mg/l	4,42	7,40	9,82	64,30	12,60	76,10	14,70	77,90	64,60
K	mg/l	1,63	1,81	3,75	10,10	4,21	11,60	7,20	11,50	9,05
SO_4	mg/l	104	269	557	676	775	1 109	1 180	2 116	1 349
Cl	mg/l	4,30	4,00	9,60	9,70	9,00	14,90	11,70	25,10	25,00
Si	mg/l	6,39	6,28	6,34	5,97	6,16	6,32	7,04	8,97	10,20

Tab. B41-2 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM 1 vom 12.09.96

Tiefe	m	40	36	31	28	25	22	19	16	13
Ltf	µS/cm	314	595	1 340	1 446	1 415	2 760	1 956	3 070	2 990
pH	-	6,86	6,77	6,44	5,54	6,50	6,29	4,72	4,11	4,27
Temp	°C	14,30	14,00	14,30	14,20	14,30	14,30	14,20	14,50	14,50
RedOx	mV	285	29	-20	-40	-49	12	198	269	286
$K_{S4,3}$	mmol/l	1,70	1,88	2,06	0,86	1,98	3,50	0,36	0,60	0,05
NH_4	mg/l	0,29	0,41	0,79	1,06	0,29	1,61	1,67	3,53	4,19
NP	mmol/l	1,50	1,40	0,20	-0,70	-0,10	-0,90	-8,40	-21,20	-19,10
Fe	mg/l	7,34	13,50	57,94	50,28	61,05	146,00	182,00	417,40	499,90
Fe^{2+}	mg/l	4,88	11,72	49,83	40,51	56,76	120,50	144,70	381,50	374,20
Mn	mg/l	0,21	0,41	1,81	1,46	1,84	3,65	2,65	4,47	4,83
Al	mg/l	0,49	0,54	0,19	0,31	0,25	<0,17	31,22	72,51	50,31
Ca	mg/l	53	109	265	260	279	657	355	416	554
Mg	mg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sr	mg/l	0,22	0,39	0,77	0,72	0,81	1,64	0,99	1,19	1,51
Na	mg/l	2,97	<1,9	3,09	5,60	3,89	9,05	3,91	8,51	10,21
K	mg/l	2,97	<1,9	3,09	5,60	3,89	9,05	3,91	8,51	10,21
SO_4	mg/l	82	237	723	761	758	1 564	1 346	2 397	2 370
DOC	mg/l	10,90	10,10	6,30	5,50	7,00	5,90	4,40	7,90	6,10
TIC	mg/l	15,50	15,40	31,60	37,70	31,40	65,30	42,70	60,90	52,60
F	mg/l	0,15		1,10	0,53	0,52	2,16	0,75	2,23	12,18
Cl	mg/l	5,40	6,10	9,50	10,60	10,50	27,50	18,40	33,90	31,40
NO_3	mg/l	3,40	4,90	4,70	3,60	3,40	3,40	3,40	3,60	3,40
Si	mg/l	5,88	6,11	5,66	5,33	5,74	5,32	5,03	6,75	12,30

Tab. B41-3 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM 1 vom 24.04.97

Tiefe	m	40	36	31	28	25	22	19	16	13
Ltf	µS/cm	265	623	1 138	1 434	1 251	3 000	2 090	2 190	1 734
pH	-	6,96	6,74	6,31	6,61	6,53	6,12	4,71	4,43	4,13

Tiefe	m	40	36	31	28	25	22	19	16	13
Temp	°C	13,40	13,20	13,10	13,50	13,40	13,60	13,00	13,30	13,40
RedOx	mV	-68	-52	-2	-59	-41	-20	197	222	290
$K_{S4,3}$	mmol/l	1,28	1,26	1,50	1,90	1,60	2,30	0,00	0,00	0,00
NH_4	mg/l	0,26	0,34	0,72	0,77	0,73	1,69	1,57	0,01	1,61
NP	mmol/l	1,10	0,90	-1,00	-0,30	-0,80	-2,80	-7,10	-13,60	-6,90
Fe	mg/l	3,70	12,30	84,80	76,00	83,70	163,60	149,00	279,00	144,50
Fe^{2+}	mg/l	3,90	10,40	67,10	59,40	64,60	135,00	122,80	260,60	121,70
Mn	mg/l	0,00	0,40	2,20	2,10	2,20	4,90	3,30	4,00	2,40
Al	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	23,60	37,00	22,10
Ca	mg/l	26,4	53,8	117,0	80,0	70,7	637,0	356,0	234,0	191,9
Mg	mg/l	1,70	2,10	2,90	4,30	4,50	10,60	7,00	2,80	2,80
Sr	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10
Na	mg/l	4,50	2,90	4,1	5,10	4,40	16,20	6,50	13,10	13,80
K	mg/l	1,30	1,10	1,70	1,10	1,30	6,70	2,30	3,70	3,10
SO_4	mg/l	86	299	689	881	753	1 954	1 524	1 897	815
DOC	mg/l	5,00	3,20	1,10	0,80	0,40	3,80	0,70	0,90	1,20
TIC	mg/l	24,40	24,80	33,80	40,30	37,90	77,10	48,60	41,00	34,70
F	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00
Cl	mg/l	3,90	5,00	8,00	9,80	8,60	27,90	80,20	67,50	64,80
NO_3	mg/l	1,00	0,00	0,00	0,22	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
Si	mg/l	2,70	1,50	2,50	2,40	2,60	1,30	2,10	1,10	0,00

Tab. B41-4 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM 1 vom 03.11.97

Tiefe	m	40	36	31	28	25	22	19	16	13
Ltf	µS/cm	244	654	1 098	1 212	1 135	3 050	2 170	1 932	1 260
pH	-	6,76	6,70	6,48	6,45	6,50	6,05	5,00	4,58	4,68
Temp	°C	13,30	13,60	13,10	13,00	13,10	13,10	12,90	13,20	13,20
$K_{S4,3}$	mmol/l	1,55	1,48	1,76	1,85	1,65	2,40	0,32	0,14	0,10
NH_4	mg/l	0,34	0,33	0,62	0,81	0,63	1,07	1,45	1,24	0,95
NP	mmol/l	1,40	1,10	-0,40	-0,70	-0,80	-3,00	-6,80	-9,10	-3,40
Fe	mg/l	2,81	12,51	108,60	122,00	122,90	261,40	319,40	297,60	130,60
Fe^{2+}	mg/l	2,70	11,10	58,90	68,30	65,60	145,80	166,00	152,30	77,80
Mn	mg/l	0,13	0,38	1,76	2,09	1,77	6,44	4,62	2,80	1,62
Al	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,50	33,20	6,40
Ca	mg/l	33	178	351	355	349	1 431	695	611	362
Mg	mg/l	3,30	15,74	40,90	43,30	39,20	117,00	74,60	72,60	42,90
Sr	mg/l	0,16	0,44	0,59	0,64	0,62	1,83	1,24	0,93	0,65
Na	mg/l	3,78	8,07	10,09	16,95	14,19	31,14	26,49	29,01	20,55
K	mg/l	0,82	1,12	2,08	3,34	2,20	2,51	8,80	7,20	3,22
SO_4	mg/l	43	280	563	659	631	1 852	1 567	1 446	954
DOC	mg/l	6,10	5,20	5,20	5,50	5,20	6,90	3,60	4,40	3,60
TIC	mg/l	22,50	25,40	35,00	40,40	37,60	76,70	70,20	50,80	40,20
F	mg/l	0,21	0,20	0,17	0,15	0,13	0,12	0,14	0,10	0,19
Cl	mg/l	4,61	4,76	6,95	9,75	0,63	26,38	22,78	16,81	8,94
NO_3	mg/l	0,15	0,33	0,15	0,57	0,00	0,32	0,46	0,18	0,10

Tab. B41-5 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM 2 vom 24.04.97

Tiefe	m	41	37	30	24	19	14	11

Tiefe	m	41	37	30	24	19	14	11
Ltf	µS/cm	128	490	582	919	1 641	1 472	2 000
pH	-	6,49	6,02	5,95	5,89	4,94	5,61	4,63
Temp	°C	12,70	12,20	12,30	12,00	11,90	12,50	12,20
RedOx	mV	-45	37	47	65	178	114	203
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,90	0,66	0,46	0,32	0,00	0,30	0,00
NH_4	mg/l	1,41	0,98	1,06	3,64	4,18	4,14	3,54
NP	mmol/l	-1,30	-1,10	-1,20	-1,80	-3,90	-1,70	-4,70
Fe	mg/l	72,60	68,90	51,50	80,00	115,00	73,90	90,80
Fe^{2+}	mg/l	58,00	48,70	41,70	58,90	81,40	53,50	62,40
Mn	mg/l	1,00	0,30	0,30	0,10	0,20	0,30	0,40
Al	mg/l	1,00	0,00	1,30	0,50	8,80	0,50	21,70
Ca	mg/l	63	20	32	59	266	270	367
Mg	mg/l	0,70	0,20	0,10	0,40	0,30	0,40	1,90
Sr	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,30
Na	mg/l	5,50	3,60	3,20	3,90	4,40	5,50	6,20
K	mg/l	2,60	1,50	2,00	2,20	3,60	4,70	10,20
SO_4	mg/l	370	26	298	547	1 189	1 055	413
DOC	mg/l	5,80	5,00	2,80	10,30	5,00	1,80	2,30
TIC	mg/l	24,90	41,30	24,50	22,60	33,30	35,40	46,30
F	mg/l	0,00	0,00	0,30	0,80	0,50	0,60	0,70
Cl	mg/l	14,90	13,90	14,90	15,70	14,40	15,00	11,50
NO_3	mg/l	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00
Si	mg/l	6,60	5,70	1,50	1,30	0,00	1,20	0,00

Tab. B41-6 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM 2 vom 24.04.97

Tiefe	m	41	37	30	24	19	14	11
Ltf	µS/cm	789	546	888	986	1 510	1 590	1 380
pH	-	5,86	5,65	5,63	5,65	4,65	4,95	4,45
Temp	°C	10,10	9,80	9,80	9,80	9,80	10,10	11,20
$K_{S4,3}$	mmol/l	1,05	0,53	0,56	0,43	0,10	0,18	0,07
NH_4	mg/l	1,82	0,94	1,16	4,62	3,29	4,63	4,06
NP	mmol/l	-1,30	-1,30	-1,10	-1,30	-2,20	-1,80	-1,90
Fe	mg/l	102,20	87,60	107,50	99,20	104,80	46,50	47,60
Fe^{2+}	mg/l	64,40	50,80	45,40	49,20	46,10	45,80	31,20
Mn	mg/l	0,66	0,43	0,61	0,31	0,29	0,25	0,21
Al	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	6,20	2,80	7,60
Ca	mg/l	134	85	207	305	538	457	555
Mg	mg/l	6,23	1,22	1,01	3,99	19,72	7,16	9,43
Sr	mg/l	0,31	0,17	0,29	0,35	0,59	0,54	0,44
Na	mg/l	13,89	11,66	10,98	14,15	13,81	8,23	12,51
K	mg/l	6,80	2,61	6,00	7,80	2,10	6,70	10,50
SO_4	mg/l	380	237	504	561	1 015	1 000	864
TIC	mg/l	27,00	26,80	31,90	25,30	40,30	40,20	37,30
F	mg/l	0,21	0,17	0,51	1,23	0,34	0,90	0,32
Cl	mg/l	16,59	15,67	14,81	15,43	14,75	11,11	13,38
NO_3	mg/l	0,40	0,20	0,62	0,26	1,15	0,00	0,47

Die ersten Wasseruntersuchungen 1995 in Tab. B41-7 wurden wegen noch nicht betriebsbereitem Zentrallabor mit Küvettentests analysiert.

Tab. B41-7 Ergebnisse von Beprobungen der Altpegel

Bez		1 009	1 017	1 019	278	315	338	664
Datum		03.05.95	28.08.95	10.05.95	28.08.95	10.05.95	03.05.95	01.07.95
Ltf	µS/cm	5 940		3 730		1 990	4 540	2 500
pH	-	5,79	6,40	6,09	6,87	7,18	4,25	7,19
NP	mmol/l	-1,60	-0,50	-0,30	-0,10	-0,10	-1,20	-0,10
Fe	mg/l	2 300,00	140,00	340,00	168,00	8,60	840,00	155,00
Al	mg/l	14,00	4,41	2,53	1,23	0,94	11,20	0,79
Ca	mg/l	360	622	495	480	260	413	459
SO_4	mg/l	5 513	1 830	1 543	1 095	559	2 186	1 432
NO_3	mg/l	0,00		97,00		3,20	8,56	0,74

Tab. B41-8 Ergebnisse von Beprobungen der Altpegel

Bez		338	994	1 009	338	994	1 009
Datum		10.06.96			12.09.96		
Ltf	µS/cm	3 560	2 650	5 690	3 630	2 730	5 950
pH	-	4,35	6,13	5,69	4,40	6,18	5,67
Temp	°C	19,40	19,00	19,30	14,05	10,70	15,55
RedOx	mV	155	56	87	427	410	427
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,02	8,18	2,47	0,16	7,72	2,40
NH_4	mg/l	0,43	0,39	1,13	3,11	1,80	5,51
NP	mmol/l	-27,00	2,70	-81,90	-24,20	4,30	-64,40
Fe	mg/l	1 020	167	1 800	901	171	2 318
Fe^{2+}	mg/l	730	145	2 340	652	87	1 830
Mn	mg/l	8,88	7,03	21,70	7,05	6,11	19,40
Al	mg/l	5,77	0,00	0,35	7,75	1,21	6,50
Ca	mg/l	533	705	500	486	684	458
Mg	mg/l	87	63	106	95	66	112
Sr	mg/l	1,20	0,43	0,43	0,93	1,82	2,62
Na	mg/l	15,20	10,90	19,40	14,87	14,76	21,27
K	mg/l	21,40	7,92	30,50	19,90	7,74	32,10
SO_4	mg/l	2 017	3 690	1 036	2 785	2 785	5 338
F	mg/l	0,00	0,00	0,00	2,72	1,85	2,98
Cl	mg/l	25,60	35,00	10,90	34,90	14,40	47,10
NO_3	mg/l	<3,13	<3,13	<3,13	3,40	3,40	3,40
Si	mg/l	21,40	9,38	17,80	22,00	9,09	16,18

Tab. B41-9 Ergebnisse von Beprobungen der Altpegel

Bez		338	994	1 009	1 019	1 017	1 018	452	1019 (a)	1019 (b)
Datum		24.04.97				06.05.97			01.12.97	
Ltf	µS/cm	3 500	2 690	5 860	2 940	2 520	2 990	981	3 020	3 040
pH	-	4,71	6,41	5,82	6,33	6,55	6,48	6,69	6,22	6,29
Temp	°C	14,10	13,90	14,80	14,30	19,10	16,00	19,60	10,00	9,00
RedOx	mV	127	-7	22	-7	-35	7	-98	-47	2
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,00	5,60	0,60	6,34	3,60	5,30	1,70	9,60	9,70
NH_4	mg/l	0,02	1,32	7,35	0,19	1,37	1,45	0,09	3,43	2,94
NP	mmol/l	-23,50	1,30	-67,60	1,00	1,70	3,70	1,10	9,20	9,30
Fe	mg/l	745	134	2 115	230	135	16	21	229	255
Fe^{2+}	mg/l	641	114	1 888	139	48	41	18		

Bez		338	994	1 009	1 019	1 017	1 018	452	1019 (a)	1019 (b)
Datum		24.04.97				06.05.97			01.12.97	
Mn	mg/l	8,60	6,30	21,30	11,00	5,50	3,80	0,20	10,16	10,23
Al	mg/l	3,10	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,00	0,00
Ca	mg/l	394	547	291	562	463	684	90	715	816
Mg	mg/l	62	19	45	75	22	22	13	88	99
Sr	mg/l	0,00	0,20	1,50	n. n.	n. n.	0,80	n. n.		
Na	mg/l	5,90	6,60	11,80	9,10	9,20	8,90	4,80	15,80	15,40
K	mg/l	8,30	3,00	18,10	8,90	4,70	2,30	4,70	14,69	13,41
SO_4	mg/l	3 180	1 660	5 855	1 782	2 671	1 789	519	1 879	1 732
DOC	mg/l	0,90	12,60	1,80	0,60	9,50	8,20	3,10		
TIC	mg/l	102,10	164,10	107,80	200,30	106,20	130,70	39,20	208,00	204,00
F	mg/l	n. n.	n. n.	n. n.	0,40	n. n.	n. n.	n. n.	0,62	0,71
Cl	mg/l	32,80	12,40	13,60	53,10	114,00	8,70	10,80	52,06	51,61
NO_3	mg/l	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,50	0,26	0,46
Si	mg/l	1,60	2,90	5,30	5,30	4,40	1,10	n. n.		

Tiefe	m	41	37	30	24	19	14	11
DOC	mg/l	5,80	5,00	2,80	10,30	5,00	1,80	2,30
TIC	mg/l	24,90	41,30	24,50	22,60	33,30	35,40	46,30
F	mg/l	0,00	0,00	0,30	0,80	0,50	0,60	0,70
Cl	mg/l	14,90	13,90	14,90	15,70	14,40	15,00	11,50
NO_3	mg/l	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00
Si	mg/l	6,60	5,70	1,50	1,30	0,00	1,20	0,00

Tab. B41-6 Ergebnisse der Beprobung des Multilevelpegels SGM 2 vom 24.04.97

Tiefe	m	41	37	30	24	19	14	11
Ltf	µS/cm	789	546	888	986	1 510	1 590	1 380
pH	-	5,86	5,65	5,63	5,65	4,65	4,95	4,45
Temp	°C	10,10	9,80	9,80	9,80	9,80	10,10	11,20
$K_{S4,3}$	mmol/l	1,05	0,53	0,56	0,43	0,10	0,18	0,07
NH_4	mg/l	1,82	0,94	1,16	4,62	3,29	4,63	4,06
NP	mmol/l	-1,30	-1,30	-1,10	-1,30	-2,20	-1,80	-1,90
Fe	mg/l	102,20	87,60	107,50	99,20	104,80	46,50	47,60
Fe^{2+}	mg/l	64,40	50,80	45,40	49,20	46,10	45,80	31,20
Mn	mg/l	0,66	0,43	0,61	0,31	0,29	0,25	0,21
Al	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	6,20	2,80	7,60
Ca	mg/l	134	85	207	305	538	457	555
Mg	mg/l	6,23	1,22	1,01	3,99	19,72	7,16	9,43
Sr	mg/l	0,31	0,17	0,29	0,35	0,59	0,54	0,44
Na	mg/l	13,89	11,66	10,98	14,15	13,81	8,23	12,51
K	mg/l	6,80	2,61	6,00	7,80	2,10	6,70	10,50
SO_4	mg/l	380	237	504	561	1 015	1 000	864
TIC	mg/l	27,00	26,80	31,90	25,30	40,30	40,20	37,30
F	mg/l	0,21	0,17	0,51	1,23	0,34	0,90	0,32
Cl	mg/l	16,59	15,67	14,81	15,43	14,75	11,11	13,38
NO_3	mg/l	0,40	0,20	0,62	0,26	1,15	0,00	0,47

Die ersten Wasseruntersuchungen 1995 in Tab. B41-7 wurden wegen noch nicht betriebsbereitem Zentrallabor mit Küvettentests analysiert.

Tab. B41-7 Ergebnisse von Beprobungen der Altpegel

Bez		1 009	1 017	1 019	278	315	338	664
Datum		03.05.95	28.08.95	10.05.95	28.08.95	10.05.95	03.05.95	01.07.95
Ltf	µS/cm	5 940		3 730		1 990	4 540	2 500
pH	-	5,79	6,40	6,09	6,87	7,18	4,25	7,19
NP	mmol/l	-1,60	-0,50	-0,30	-0,10	-0,10	-1,20	-0,10
Fe	mg/l	2 300,00	140,00	340,00	168,00	8,60	840,00	155,00
Al	mg/l	14,00	4,41	2,53	1,23	0,94	11,20	0,79
Ca	mg/l	360	622	495	480	260	413	459
SO_4	mg/l	5 513	1 830	1 543	1 095	559	2 186	1 432
NO_3	mg/l	0,00		97,00		3,20	8,56	0,74

Tab. B41-8 Ergebnisse von Beprobungen der Altpegel

Bez		338	994	1 009	338	994	1 009
Datum		10.06.96			12.09.96		
Ltf	µS/cm	3 560	2 650	5 690	3 630	2 730	5 950
pH	-	4,35	6,13	5,69	4,40	6,18	5,67
Temp	°C	19,40	19,00	19,30	14,05	10,70	15,55
RedOx	mV	155	56	87	427	410	427
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,02	8,18	2,47	0,16	7,72	2,40

Bez		338	994	1 009	338	994	1 009
Datum		10.06.96			12.09.96		
NH_4	mg/l	0,43	0,39	1,13	3,11	1,80	5,51
NP	mmol/l	-27,00	2,70	-81,90	-24,20	4,30	-64,40
Fe	mg/l	1 020	167	1 800	901	171	2 318
Fe^{2+}	mg/l	730	145	2 340	652	87	1 830
Mn	mg/l	8,88	7,03	21,70	7,05	6,11	19,40
Al	mg/l	5,77	0,00	0,35	7,75	1,21	6,50
Ca	mg/l	533	705	500	486	684	458
Mg	mg/l	87	63	106	95	66	112
Sr	mg/l	1,20	0,43	0,43	0,93	1,82	2,62
Na	mg/l	15,20	10,90	19,40	14,87	14,76	21,27
K	mg/l	21,40	7,92	30,50	19,90	7,74	32,10
SO_4	mg/l	2 017	3 690	1 036	2 785	2 785	5 338
F	mg/l	0,00	0,00	0,00	2,72	1,85	2,98
Cl	mg/l	25,60	35,00	10,90	34,90	14,40	47,10
NO_3	mg/l	<3,13	<3,13	<3,13	3,40	3,40	3,40
Si	mg/l	21,40	9,38	17,80	22,00	9,09	16,18

Tab. B41-9 Ergebnisse von Beprobungen der Altpegel

Bez		338	994	1 009	1 019	1 017	1 018	452	1019 (a)	1019 (b)
Datum		24.04.97				06.05.97			01.12.97	
Ltf	µS/cm	3 500	2 690	5 860	2 940	2 520	2 990	981	3 020	3 040
pH	-	4,71	6,41	5,82	6,33	6,55	6,48	6,69	6,22	6,29
Temp	°C	14,10	13,90	14,80	14,30	19,10	16,00	19,60	10,00	9,00
RedOx	mV	127	-7	22	-7	-35	7	-98	-47	2
$K_{S4,3}$	mmol/l	0,00	5,60	0,60	6,34	3,60	5,30	1,70	9,60	9,70
NH_4	mg/l	0,02	1,32	7,35	0,19	1,37	1,45	0,09	3,43	2,94
NP	mmol/l	-23,50	1,30	-67,60	1,00	1,70	3,70	1,10	9,20	9,30
Fe	mg/l	745	134	2 115	230	135	16	21	229	255
Fe^{2+}	mg/l	641	114	1 888	139	48	41	18		
Mn	mg/l	8,60	6,30	21,30	11,00	5,50	3,80	0,20	10,16	10,23
Al	mg/l	3,10	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,00	0,00
Ca	mg/l	394	547	291	562	463	684	90	715	816
Mg	mg/l	62	19	45	75	22	22	13	88	99
Sr	mg/l	0,00	0,20	1,50	n. n.	n. n.	0,80	n. n.		
Na	mg/l	5,90	6,60	11,80	9,10	9,20	8,90	4,80	15,80	15,40
K	mg/l	8,30	3,00	18,10	8,90	4,70	2,30	4,70	14,69	13,41
SO_4	mg/l	3 180	1 660	5 855	1 782	2 671	1 789	519	1 879	1 732
DOC	mg/l	0,90	12,60	1,80	0,60	9,50	8,20	3,10		
TIC	mg/l	102,10	164,10	107,80	200,30	106,20	130,70	39,20	208,00	204,00
F	mg/l	n. n.	n. n.	n. n.	0,40	n. n.	n. n.	n. n.	0,62	0,71
Cl	mg/l	32,80	12,40	13,60	53,10	114,00	8,70	10,80	52,06	51,61
NO_3	mg/l	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,50	0,26	0,46
Si	mg/l	1,60	2,90	5,30	5,30	4,40	1,10	n. n.		

Anlage 5.1 Wasserlösliche Stoffe der untersuchten Materialien

(sortiert nach steigendem Neutralisationspotential und Materialtypen)
Bemerkung: a=unverändertes Material; v=nachträglich versauertes Material

Typ	Versuch	Tiefe	Bem	z	Leitf.	$K_{S\,4,3}$	Fe2/3	Mn	Al	Ca	Mg	Sr	Na	K	SO4	DOC	Cl	NP	PQ
		m uG.		-	µS*l/ (cm*kg)	mmol/kg													-
S	GRB2		a	10,00	19 500	-288,00	71,20		65,00	93,00	9,40				380,0			-483,0	1,27
S	BAE001	0,6	a	56,70	49 074	-177,61	18,70	0,39	8,61	84,14	1,81	0,96	0,31	0,70	185,0	11,81	2,65	-213,1	1,15
S	SN042	14,1	v	4,64	9 523	-123,00	31,32	0,15	10,90	5,66	0,07	0,02	0,01	0,30	87,6	0,00	0,70	-156,3	1,78
S	BAE002	0,9	a	33,80	30 179	-47,99	24,79	0,89	11,92	106,59	12,50	0,90	0,63	4,33	143,1	4,22	2,80	-113,5	0,79
S	BAE003	0,6	a	40,50	37 545	-36,20	5,28	0,40	22,93	158,90	6,51	1,28	0,68	0,76	265,6	4,54	2,31	-106,0	0,40
S	SN041	12,1	v	4,80	7 240	-73,70	15,65	0,08	6,92	2,74	0,44	0,00	0,09	0,54	44,7		0,09	-94,8	2,12
S	SN046	16,1	v	12,80															
S	SN047	24,1	v	0,41															
S	SN043	26,1	v	4,33	5 915	-81,75	23,61	0,11	2,99	2,19	0,13	0,00	0,15	0,16	56,8	0,00	0,78	-91,3	1,61
S	SCHB02	9,0	a	91,60	10 052	-32,35	5,13	0,28	5,23	23,64	3,61	0,15	0,40	0,91	44,8	1,72	1,07	-49,2	1,10
SAl	NCZ1	0,8	a	6,88	4 146	-14,06	0,10	0,01	11,38	0,91	0,16	0,00	0,18	0,35	20,6	1,79	0,38	-48,3	2,35
SAl	SN053	10,5	v																
SAl	SN056	10,5	v																
SAl	SN055	10,5	v	17,73	7 266	-18,35	1,19	0,03	7,31	11,55	0,22	0,00	0,33	3,98	33,2	8,64	4,65	-40,3	1,21
SAl	SN059	10,5	v		3 826	-13,04	0,64	0,02	6,98	9,65	0,05	0,00	0,10	6,44	25,0	797,34	7,69	-34,0	1,36
SAl	SN051	10,5	v	13,43	5 171	-16,21	0,74	0,04	5,26	10,25	0,15	0,02	0,16	1,64	29,7	3,36	2,17	-32,1	1,08
SAl	SN052	10,5	v	10,37	4 954	-13,84	0,98	0,00	5,74	10,14	0,11	0,00	0,05	1,11	27,4	4,15	1,49	-31,1	1,13
s	MEU003	0,6	a	11,43	13 083	-4,91	0,21	0,15	5,15	75,32	6,67	0,14	0,49	0,41	79,0	2,75	1,14	-20,8	0,26
s	SN004	1,2	a	14,72	13 800	-2,14	0,13	0,10	4,69	108,40	0,56	0,04	0,17	0,68	81,7	2,77	2,24	-16,4	0,20
s	SN003	1,2	a	10,75	13 500	-2,39	0,09	1,47	3,00	70,30	0,34	0,02	0,19	0,33	74,5	2,90	0,73	-14,4	0,19
s	SN001	1,2	a	10,50	17 250	-3,46	0,02		3,28	48,00	1,74				61,6			-13,3	0,22

Typ	Versuch	Tiefe	Bem	z	Leitf.	$K_{S\,4,3}$	Fe2/3	Mn	Al	Ca	Mg	Sr	Na	K	SO4	DOC	Cl	NP	PQ
		m uG.		-	µS*l/ (cm*kg)	mmol/kg													
s	DOM002	0,9	a	12,80	3 959	-7,40	0,14	0,02	1,11	4,41	0,46	0,01	0,21	0,20	14,9	4,62	0,76	-10,8	0,73
s	SN002	1,2	a	11,09	13 700	-1,54	0,13	0,05	2,76	90,00	0,30	0,02	0,18	0,80	75,5	3,05	1,20	-9,9	0,13
s	DOM003	0,6	a	6,37	4 018	-2,81	0,09	0,03	1,98	19,53	0,29	0,02	0,28	0,23	27,4	1,34	0,70	-8,9	0,32
s	SCHB03	36,0	a	7,72	3 712	-5,07	0,27	0,15	1,01	10,01	2,21	0,03	0,31	0,68	17,7	1,03	0,70	-8,4	0,48
s	SN044	30,1	v	4,25	3 893	-1,50	4,18	0,03	1,67	4,14	0,15	0,00	0,35	0,14	14,9	1,17	0,09	-6,6	0,44
s	SN032	6,1	a	6,13	4 345	-3,98	0,14	0,01	0,42	12,82	0,42	0,03	0,23	0,31	17,7	0,92	0,25	-5,3	0,30
s	MEU001	0,6	a	5,08	2 974	-3,32	0,08	0,03	0,29	7,00	0,66	0,06	0,14	1,77	18,5	3,60	0,47	-4,3	0,23
s	MEU002	0,9	a	6,86	1 830	-3,04	0,25	0,01	0,25	1,69	0,09	0,01	0,04	0,12	3,3	9,04	0,58	-3,9	1,17
s	SN045	38,1	v	4,25	3 726	-0,91	5,22	0,06	0,84	2,07	0,17	0,00	0,37	0,11	13,4	0,86	0,59	-3,6	0,27
s	SN033	10,1	a	2,75	1 575	-0,74	0,01	0,02	0,89	4,10	0,60	0,00	0,25	0,24	7,5	0,37	0,20	-3,5	0,46
s	BM004	0,3	a	3,80	797	-2,55	0,09	0,00	0,15	0,23	0,04	0,00	5,51	0,06	1,8	13,70	0,22	-3,0	1,64
s	BM003	0,3	a	3,68	1 012	-1,82	0,06	0,01	0,26	0,67	0,10	0,00	0,66	0,10	1,7	4,20	0,47	-2,6	1,52
s	SCHB04	26,0	a	4,80	2 226	-0,46	0,10	0,04	0,55	3,35	0,87	0,03	0,11	1,96	9,0	0,34	2,17	-2,2	0,24
s	SN015	11,1	a	3,16	1 451	-1,38	0,06	0,03	0,22	2,81	0,04	0,00	0,10	0,20	6,6	0,00	0,23	-2,1	0,32
s	SN031	4,1	a	3,18	2 411	-1,88	0,02	0,00	0,06	0,76	0,24	0,00	0,12	0,13	1,6	0,52	0,21	-2,1	1,26
s	DOM001	0,6	a	2,95	2 030		0,06	0,01	0,56	3,31	0,37	0,02	0,16	0,28	8,1	2,55	0,64	-1,7	0,21
s	SCHB01	16,0	a	3,96	1 032	-0,43	0,05	0,08	0,34	2,14	0,38	0,01	0,05	1,15	4,0	0,18	1,36	-1,6	0,41
s	BM002	0,3	a	12,30															
s	SN016	11,1	a	3,84															
s	SN049	44,1	v	0,33															
s	SN054	10,5	v																
s	BM005	0,3	a	1,78	811	-0,72	0,01	0,01	0,28	1,28	0,03	0,00	0,07	0,59	3,7	2,39	0,01	-1,6	0,43
s	SCHB05	16,0	a	5,00	1 751	-0,05	0,03	0,07	0,33	3,97	1,65	0,02	0,18	1,95	9,9	0,40	1,88	-1,2	0,12
s	BM001	0,3	a	2,59	754	-0,11	0,02	0,01	0,31	1,01	0,10	0,00	0,40	0,21	2,0	2,57	0,01	-1,1	0,52

Typ	Versuch	Tiefe	Bem	z	Leitf.	$K_{S\,4,3}$	Fe2/3	Mn	Al	Ca	Mg	Sr	Na	K	SO4	DOC	Cl	NP	PQ
		m uG.		-	µS*l/ (cm*kg)	mmol/kg													
s	BM006	0,3	a	1,88	473	-0,21	0,07	0,01	0,04	0,41	0,05	0,00	0,05	0,27	1,4	1,43	0,48	-0,5	θ,35
n	SN013	3,1	a	0,74	138	-0,19	0,00	0,01	0,02	0,07	0,02	0,00	0,04	0,09	0,2	0,19	0,19	-0,3	1,09
n	SN017	38,1	a	1,09	70	0,00	0,13	0,00	0,07	0,47	0,05	0,00	0,10	0,13	0,1	0,07	0,36	-0,2	1,61
n	SN014	3,1	a	0,95			0,00	0,01	0,01	0,15	0,01	0,00	0,01	0,16	0,6		0,36	0,0	0,06
n	GRB4		a	2,00	1 800	-0,02	0,00	0,00	0,00	48,00	4,20				53,0			0,0	0,00
n	SN048	34,1	v	0,27														0,0	
n	SN034	46,1	a	0,44	6	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,02	0,00	0,0	-0,27
n	SN012	19,1	a	1,99	861	0,09	0,02	0,01	0,01	3,90	0,31	0,01	0,22	0,50	3,8		0,81	0,0	-0,01
n	SN018	38,1	a	1,10	75	0,32	0,08	0,00	0,04	0,42	0,05	0,00	0,08	0,14	0,1	0,14	0,46	0,2	-1,46
n	SN011	19,1	a	1,47	774	0,28	0,08	0,01	0,01	3,51	0,42	0,00	0,33	0,34	3,7	0,15	0,56	0,2	-0,07

Anlage 5.2 Stöchiometriequotienten in den Eluaten mit Wasser (Anmerkungen siehe Anlage 5.1)

Versuch			Stöchiometriequotienten der Eluate mit Wasser [-]									
Bez.	Tiefe [m]		Fe/SO_4	Al/SO_4	Ca/SO_4	Mg/SO_4	$SO4/SO_4$	Na/SO_4	K/SO_4	C/SO_4	Cl/SO_4	Si/SO_4
GRB2		a	0,19	0,17	0,24	0,03	1,00					
BAE001	0,6	a	0,10	0,05	0,45	0,01	1,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,02
SN042	14,1	v	0,36	0,12	0,06	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
BAE002	0,9	a	0,17	0,08	0,74	0,09	1,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,11
BAE003	0,6	a	0,02	0,09	0,60	0,03	1,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,06
SN041	12,1	v	0,35	0,16	0,06	0,01	1,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
SN043	26,1	v	0,42	0,05	0,04	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
SCHB02	9,0	a	0,12	0,12	0,53	0,08	1,00	0,01	0,02	0,04	0,02	0,13
NCZ1	0,8	a	0,01	0,55	0,04	0,01	1,00	0,01	0,02	0,09	0,02	0,22
SN055	10,5	v	0,04	0,22	0,35	0,01	1,00	0,01	0,12	0,26	0,14	0,00
SN059	10,5	v	0,03	0,28	0,39	0,00	1,00	0,00	0,26	31,84	0,31	0,00
SN051	10,5	v	0,03	0,18	0,34	0,01	1,00	0,01	0,06	0,11	0,07	0,00
SN052	10,5	v			0,37	0,00	1,00	0,00	0,04	0,15	0,05	0,00
MEU003	0,6	a	0,00	0,07	0,95	0,08	1,00	0,01	0,01	0,04	0,01	0,05
SN004	1,2	a	0,00	0,06	1,33	0,01	1,00	0,00	0,01	0,03	0,03	
SN003	1,0	a	0,00	0,04	0,94	0,01	1,00	0,00	0,00	0,04	0,01	
SN001	1,2	a	0,00	0,05	0,78	0,03	1,00					
DOM002	0,9	a	0,01	0,07	0,30	0,03	1,00	0,01	0,01	0,31	0,05	0,36
SN002	1,2	a	0,00	0,04	1,19	0,00	1,00	0,00	0,01	0,04	0,02	
DOM003	0,6	a	0,00	0,07	0,71	0,01	1,00	0,01	0,01	0,05	0,03	0,17
SCHB03	36,0	a	0,02	0,06	0,57	0,13	1,00	0,02	0,04	0,06	0,04	0,05
SN044	30,1	v	0,28	0,11	0,28	0,01	1,00	0,02	0,01	0,08	0,01	0,00
SN032	6,1	a	0,01	0,02	0,72	0,02	1,00	0,01	0,02	0,05	0,01	0,27
MEU001	0,6	a	0,01	0,02	0,38	0,04	1,00	0,01	0,10	0,19	0,03	0,03
MEU002	0,9	a	0,08	0,08	0,51	0,03	1,00	0,01	0,04	2,72	0,17	0,35
SN045	38,1	v	0,39	0,06	0,15	0,01	1,00	0,03	0,01	0,06	0,04	0,00
SN033	10,1	a	0,00	0,12	0,55	0,08	1,00	0,03	0,03	0,05	0,03	0,33
BM004	0,3	a	0,05	0,08	0,13	0,02	1,00	3,02	0,03	7,50	0,12	
BM003	0,3	a	0,03	0,15	0,39	0,06	1,00	0,38	0,06	2,43	0,27	
SCHB04	26,0	a	0,01	0,06	0,37	0,10	1,00	0,01	0,22	0,04	0,24	0,04
SN015	11,1	a	0,01	0,03	0,43	0,01	1,00	0,02	0,03		0,04	0,04
SN031	4,1	a	0,01	0,03	0,47	0,15	1,00	0,08	0,08	0,32	0,13	1,98
DOM001	0,6	a	0,01	0,07	0,41	0,05	1,00	0,02	0,03	0,32	0,08	0,04
SCHB01	16,0	a	0,01	0,09	0,54	0,10	1,00	0,01	0,29	0,04	0,34	0,11
BM005	0,3	a	0,00	0,08	0,35	0,01	1,00	0,02	0,16	0,65	0,00	
SCHB05	16,0	a	0,00	0,03	0,40	0,17	1,00	0,02	0,20	0,04	0,19	0,06
BM001	0,3	a	0,01	0,15	0,49	0,05	1,00	0,19	0,10	1,26	0,01	
BM006	1,0	a	0,05	0,03	0,30	0,04	1,00	0,04	0,20	1,05	0,36	
SN013	3,1	a	0,02	0,08	0,31	0,08	1,00	0,18	0,38	0,81	0,80	0,39
SN017	38,1	a	1,02	0,52	3,70	0,43	1,00	0,81	1,01	0,52	2,85	0,80
SN014	3,1	a	0,01	0,01	0,25	0,02	1,00	0,02	0,26		0,60	0,04
GRB4		a	0,00	0,00	0,91	0,08	1,00					
SN012	19,1	a	0,01	0,00	1,04	0,08	1,00	0,06	0,13		0,22	0,00
SN018	38,1	a	0,58	0,32	3,24	0,37	1,00	0,58	1,07	1,08	3,51	0,82
SN011	19,1	a	0,02	0,00	0,95	0,11	1,00	0,09	0,09	0,04	0,15	0,01

Anlage 5.3 Beschaffenheitsmodellierung des Kippengrundwassers (PhreeqC Eingabefile)

```
TITLE
Stroemung durch GWL
##### Definitionen einfachstes Sandmodell  ####
SURFACE_MASTER_SPECIES
	Sand_s  Sand_sOH
SURFACE_SPECIES
	Sand_sOH = Sand_sOH
	log_k  0.0
	Sand_sOH  + H+ = Sand_sOH2+
	log_k  4.5		#7.29	# = pKa1,int
	Sand_sOH = Sand_sO- + H+
	log_k  -7.2		#-8.93	# = -pKa2,int
#	Calcium
	Sand_sOH + Ca+2 = Sand_sOHCa+2
	log_k  4.97
#	Eisen(+2)		Eigendefinitionen analog Ca+2
	Sand_sOH + Fe+2 = Sand_sOHFe+2
	log_k  4.97
############  Definitionen  ################

SOLUTION 1 entionisiertes Wasser im Glw.
		temp		10
		pH		5
		pe		4		Fe(OH)3(a) 0.0
		C		2
		Fe		1.
		Ca		Gypsum		0.0
		S(6)		1		charge
#SAVE SOLUTION 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10 Feststoffbeladung
		Gypsum		0.0		0.010
		Fe(OH)3(a)		0.0		0.000
		Melanterite		0.0		0.0001
		JarositeH		0.0		0.0
		Siderite		0.0		0.0
		Calcite		0.0		0.0

MIX 1
		1		0.35
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
SAVE SOLUTION 1-10		#  Initialwasser im Kippsand
PRINT
		-species false
		-sa false
		-t false
		-su false
		-eq false
SELECTED_OUTPUT
	-file	xin.prn
	-total Fe(3) Fe(2) O Ca Mg Na K S(6) C
	-molalities CO2 H+ HCO3-
-molalities  Sand_sOHFe+2  Sand_sOHCa+2  Sand_sO-  Sand_sOH
Sand_sOH2+
-equilibrium_phases gypsum Siderite Fe(OH)3(a) JarositeH
END

TITLE
Kippsand im GW Gleichgewicht
USE SOLUTION 1
SURFACE 1-10		##### Oberflächendefinition	####
		-equil solution 1
		Sand_sOH 0.1		600		1000
		-no_edl
SAVE SURFACE 1-10
USE SURFACE none
END

Title
Durchlauf
SOLUTION 0 echtes Grundwasser
	pH		7.0
	temp		10.00
	pe		4.87 Fe(OH)3(a)
	units	mg/l
	Fe		1.0 siderite	0
	Ca		50.0
	S(6)		10.0 charge
Alkalinity		1.5	meq/l	as HCO3

TRANSPORT
	-cells	10
	-shifts 100
		-se 5
END
```

Anlage 6 Methodenzusammenstellung

Orientierungsbatchversuch (Probenvorauswahl)

4-Stufen-Batch-Versuch

Verwitterungsversuch im Batch-Ansatz

Säulensickerversuch

Trockensubstanz, Glühverlust
Korngrößenanalyse
Königswasserlösliche Stoffe
Elementaranalytik (C, N, ...)
Schwefelbindungsformen
...

Kontinuierliche Elution in der REV-Fluidzirkulationsanlage

konventionelle Methoden

Tiefenorientierte Grundwasseruntersuchungen

Hydrochemische Auswertung

Modellierung von Strombahnen: