

R. SCHÖPKE, BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau

Probleme bei der Quantifizierung der Acidität und damit verbundene Bewertung von AMD und Sanierungsverfahren

1 Einleitung

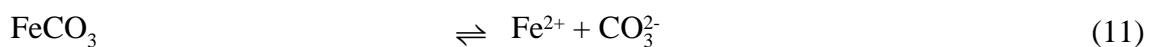
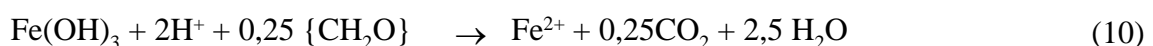
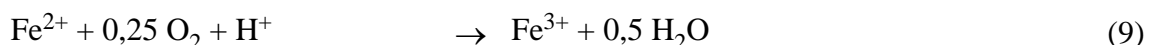
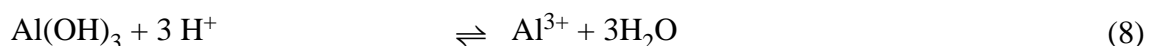
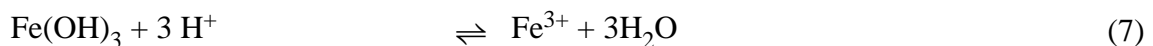
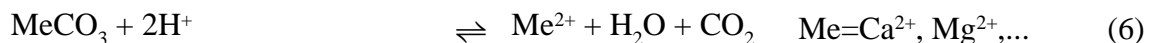
Die Messung der Acidität bergbauversauerter Wässer stößt immer wieder auf Schwierigkeiten, obwohl dieser Begriff von STUMM & MORGAN (1996) eindeutig definiert worden ist. Das Problem liegt u.a. darin, dass nicht immer alle dazu erforderlichen Analysenparameter mit entsprechender Genauigkeit vorliegen. Deshalb behilft man sich häufig mit vereinfachten Analysenverfahren, wie z.B. Titrationsen oder geochemischen Simulationen. Das führte zu einer Vielfalt verschiedener untereinander sehr ähnlicher Aciditätsangaben.

2 Bildung von bergbauversauerten Wässern

Während der bergbaulichen Tätigkeit gelangen Oxidationsmittel in anoxische Gebirgsbereiche. Saure Grubenwässer (AMD = acid mine drainage) entstehen darauf hin bei der Oxidation von Sulfidmineralien, meist Eisendisulfid - Pyrit nach Gl.(1) bis (5).



Bei den Reaktionen nach Gl.(1) bis (4) werden Protonen freigesetzt. Das gebildete Eisen(II) kann nach Oxidation und Hydrolyse weitere Protonen freisetzen. Diese Primärprodukte reagieren in Folge mit anderen Mineralien, wobei Pufferung, Minerallösungen bzw. Mineralumbildungen ablaufen, z.B. nach Gl.(6) bis Gl.(11).



Im anoxischen AMD dominiert Eisen(II), welches bei Sauerstoffzutritt nach Gl.(9) zu Eisen(III) oxidiert wird und über Hydrolyse und Fällung (4) stark saures AMD bildet, wie Abb. 1 veranschaulicht.

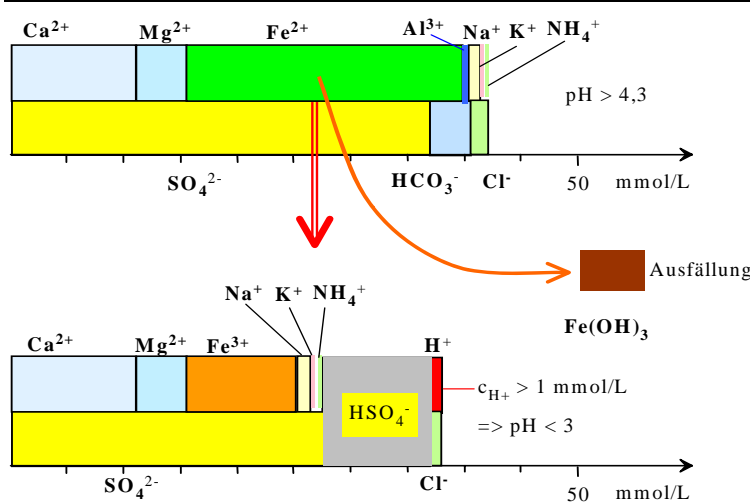


Abb. 1: Darstellung des Wasserchemismus eines anoxischen AMD (oben) und eines daraus durch Belüftung gebildeten oxischen AMD (unten) als Balkendiagramme von Kat- und Anionen.

Bei der Oxidation und Fällung von 1 mmol/L oder 56 mg/L Eisen(II) aus dem Grundwasser werden 2 mmol/L Wasserstoffionen gebildet, wodurch der pH-Wert bis auf pH < 2...3 absinken kann. Zuerst werden die gebildeten Protonen durch das gelöste Hydrogencarbonat abgepuffert. Eisen(III) steht im sauren AMD im chemischen Gleichgewicht mit gefällttem Eisenhydroxid. Sulfat bildet ab pH < 3 mit den Wasserstoffionen Hydrogensulfat (HSO₄⁻). Bei pH ≈ 2,0 liegt die Hälfte des Gesamtsulfates als Hydrogensulfat vor. Der saure Charakter von AMD lässt sich nicht generell über den pH-Wert erkennen.

3 Die Acidität von AMD

3.1 Aciditätsdefinition

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

$$A_{ci} = \sum \text{starke Säuren} - \sum \text{starke Basen} \quad (12)$$

Für die meisten natürlichen Wässer folgt aus Gl.(12) durch Einsetzen der Konzentrationen von *Säure-Anionen* und *Base-Kationen* Gl.(13):

$$A_{ci} = c_{Cl} + 2c_{SO_4} + c_{NO_3} + c_F - c_{Na} - 2c_{Ca} - 2c_{Mg} - c_{NH_4} \quad (13)$$

Erweitert auf saure Wässer folgt für die Alkalität Alk :

$$Alk = c_{HCO_3} + 2c_{CO_3} + c_{OH} - c_{H^+} \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung aller weiteren Säure- und Säureanionenspecies ergibt sich formal:

$$Alk = -A_{ci} \quad (15)$$

3.2 Säure- Base-Titration von Acidität und Pufferungsvermögen

Das Pufferungsvermögen hydrogencarbonathaltiger Wässer wird durch Titration mit Säure und Base bestimmt. Dabei nutzt man aus, dass bei $\text{pH} < 4,3$ praktisch kein Hydrogencarbonat und ab $\text{pH} > 8,2$ keine Kohlensäure mehr vorliegt. Dementsprechend gilt für diesen pH-Bereich:

Säurekapazität bis $\text{pH}=4,3$: $K_{S4,3} \approx$ Hydrogencarbonatkonzentration

Basenkapazität bis $\text{pH}=8,2$: $K_{B8,2} \approx$ Kohlensäurekonzentration

(man beachte die Indices)

Wenn anstelle von Säure mit Base titriert wird, kehrt sich das Vorzeichen des Kapazitätswertes einfach um.

$$K_{S,\text{pH}} = -K_{B,\text{pH}} \quad (16)$$

Diese Parameter werden auch auf bergbaubeeinflusste Grund- und Oberflächenwässer angewendet. Nach dem Aciditätskonzept entspricht eine Versauerung einem Aciditätszuwachs. Entsprechend Gl.(17) werden auch Säure- und Basenverbrauch bis $\text{pH} = 4,3$ zur Bestimmung der Acidität (DIN 38 409-H7-2) eingesetzt.

$$K_{S4,3} = -K_{B4,3} = -\text{Aci}(\text{pH}) + \text{Aci}(4,3) = -c_{\text{H}^+} - c_{\text{HSO}_4^-} - 3c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{HCO}_3^-} \quad (17)$$

Abb. 2 zeigt die theoretische stoffliche Zusammensetzung der Säure/Basekapazitäten bis $\text{pH}=4,3$ bzw. bis $\text{pH}=8,2$ für ein anoxisches AMD, was einem stark eisenbelasteten Grundwasser entspricht. Im titrierten $K_{B4,3}$ werden auch hydrolysierte Eisen(III)-Species, z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ mit berücksichtigt.

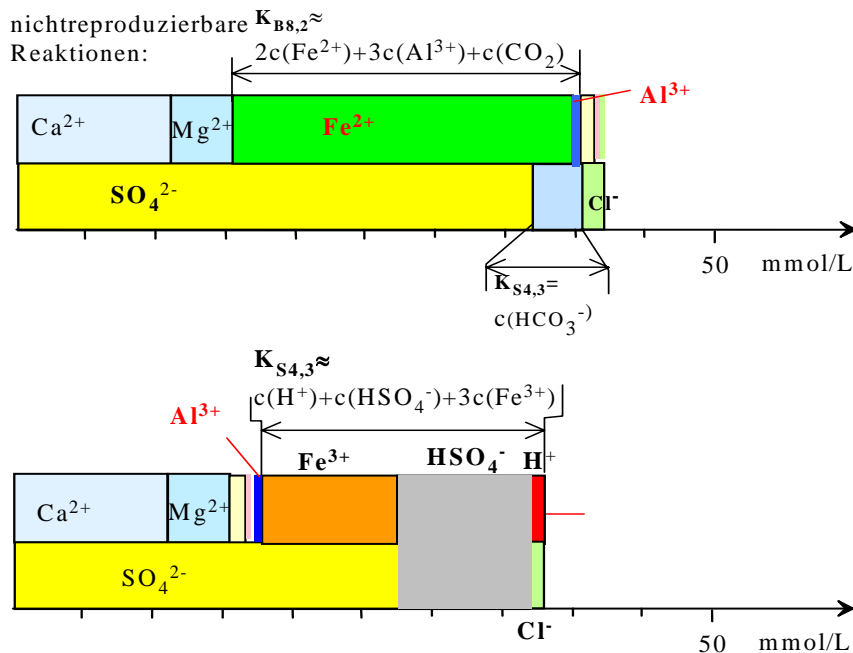


Abb. 2: Theoretische Zusammensetzung der Messwerte $K_{S4,3}$ und $K_{B8,2}$ von einem anoxischen (oben) und einem oxischen (unten) AMD

Bei Grundwässern wird mit dem $K_{S4,3}$ weitgehend noch die Hydrogencarbonatkonzentration bestimmt. Bei der Bestimmung der Basekapazität $K_{B8,2}$ unter Luftzutritt, werden die säurebildenden Eisen-, Aluminium- und Manganionen leider nicht quantitativ gefällt (Reaktionskinetik, Fällung von Eisen(II)carbonat und/oder Eisen(II)hydroxid). Zur Verhinderung der Ausgasung des gelösten Kohlendioxides ist ein erheblicher technischer Mehraufwand erforderlich. Deshalb eignet sich die Basekapazität $K_{B8,2}$ nicht als Aciditätsmaß für AMD.

3.3 Das Neutralisationspotenzial als Aciditätsmaß

EVANGELOU (1995) definierte über das Aciditätskonzept nach Gl.(12) bis Gl.(14) für wässrige Medien das *Neutralisationspotenzial* NP entsprechend Gl.(18).

$$NP = 2c_{CO_3} + c_{HCO_3} + c_{OH} - c_{HSO_4} - c_{H^+} - 2c_{Fe^{2+}} - 3c_{Fe^{3+}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (18)$$

Nach Einsetzen der negativen Säurekapazität $K_{B4,3}$ nach Gl.(17), vereinfacht sich Gl.(18) zu Gl.(19) (SCHÖPKE 1999).

$$NP \approx K_{S4,3} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (19)$$

Da die zweiwertigen Eisen- und Manganionen, sowie Aluminium nicht mit der Säurekapazität $K_{S4,3}$ erfasst werden, müssen sie hinzugerechnet werden. Fallweise sind weitere, bis $pH \approx 7$ hydrolysierende Schwermetalle, wie z.B. Zn, zu berücksichtigen. Da in geringen Konzentrationen vorliegende Hydroxokomplexe der Kationensäuren in ihren pH-abhängigen Beiträgen zum Neutralisationspotenzial hier nicht berücksichtigt werden, gilt Gl.(19) nicht exakt.

3.4 Internationale Aciditätsmaße

Im englischsprachigen Raum wird die Acidität bevorzugt als zur Neutralisation erforderliche Dosis an Calciumcarbonat angegeben. Die Berechnung der Acidität erfolgt nach Gl.(20) mit der *Äquivalentmasse* 50g/mol als Umrechnungsfaktor in die Calciumcarbonatkonzentration (veralteter Begriff, bitte nicht weiterverwenden).

$$\text{acidity}_{\text{calculated}} = 50 \left((1000 \cdot 10^{-pH}) + (2c_{Fe^{2+}} + 3c_{Fe^{3+}}) / 56 + 2c_{Mn} / 55 + 3c_{Al} / 27 \right) \quad (20)$$

Das entspricht fast dem Neutralisationspotenzial nach Gl.(18) ohne Berücksichtigung des Hydrogensulfates und des Aktivitätskoeffizienten für die Protonenkonzentration.

Für die Betrachtung der Wirkung passiver AMD-Behandlungsanlagen wird zusätzlich in Mangan- und Nichtmangan-Acidität unterschieden. Aus verschiedenen Titrations- und Berechnungsverfahren mit unterschiedlicher Berücksichtigung des DIC oder der Kationensäuren resultiert eine verwirrende Zahl von Begriffen, die u.a. KIRBY & CRAVOTTA (2005) und (2005 a) ausführlich diskutieren.

4 Komplexe Betrachtung von Reaktionen in AMD

4.1 Darstellung von Neutralisationspotenzial und Sulfatkonzentration

Die mit der Genese von AMD im Zusammenhang stehenden Reaktionen lassen sich als Vektoren in der Diagrammebene des negativen Neutralisationspotenzials (-NP, Aci) gegen die Sulfatkonzentration (Abb. 3) darstellen. Bei der Bildung von AMD aus ionenarmen Niederschlagswasser überlagern sich die Oxidationsreaktionen der Sulfide mit puffernden Reaktionen und u.U. auch mit der Fällung/Lösung von Gips. Dadurch wird der Mineraleintrag (Hauptanion Sulfat) in das Wasser mit der Aciditätsbildung verknüpft.

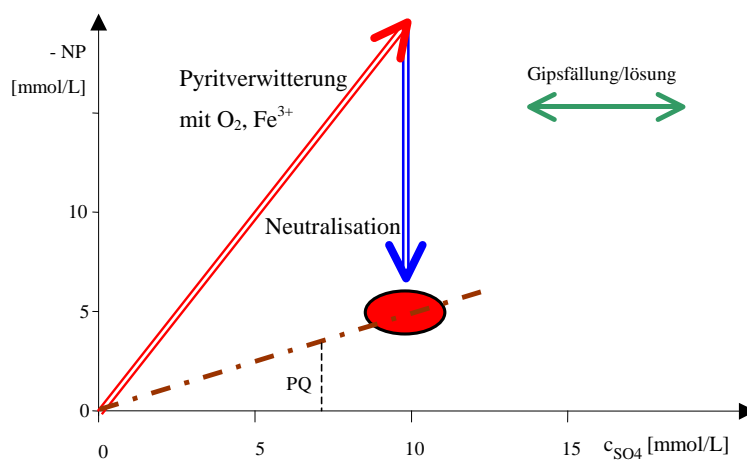


Abb. 3: Darstellung beschaffenheitsbestimmender Reaktionen als Vektoren in einer -NP- c_{SO_4} -Ebene

Das Verhältnis der resultierenden Acidität (-NP) zum eingetragenen Sulfat wird als Pufferungsquotient PQ nach Gl.(21) definiert und entspricht, bezogen auf die Reaktionsvektoren, der jeweiligen Reaktionsstöchiometrie.

$$PQ = \frac{-NP}{c_{SO_4}} \quad (21)$$

Für die Pyritoxidationsreaktionen mit Sauerstoff und Eisen(III) nach den Gl.(1) bis Gl.(4) gilt $PQ=2$ und mit Nitrat nach Gl.(5) $PQ=0,6$. Bei der Sulfatreduktion mit Bildung von Eisensulfiden verläuft der Vektor antiparallel zur Pyritverwitterung. Neutralisationsreaktionen, wie Gl.(6) ändern nur das NP aber nicht die Sulfatkonzentration.

Das Neutralisationspotenzial ändert sich nicht beim Austausch von Protonen gegen Eisen(II, III), Mn(II) oder Al(III) oder deren Redoxreaktionen nach Gl.(7) bis Gl.(11).

4.2 Redox- und pH-Verhältnisse

In der Darstellung nach Abb. 3 unterscheiden sich oxische und anoxische Wässer, gemäß der pH-unabhängigen NP-Definition nicht. Da Redoxreaktionen meist unter Aufnahme, bzw. Abgabe von Protonen ablaufen, weisen sie unterschiedliche pH-Werte auf. Reduzierte Wässer sind meist hydrogencarbonatgepuffert, da deren Acidität in Form von Kationensäuren in hohen Konzentrationen vorliegt. In oxidierten Wässern treten an deren Stelle Hydroniumionen (Protonen) und Hydrogensulfat. Der Übergang von einem Zustand in den anderen verläuft bei nicht puffernden Redoxpartnern (Sauerstoff, organische Substrate) ohne Veränderung des Neutralisationspotenzials. Der Übergang zwischen diesen Zuständen ist mit einem pH-Sprung vom Hydrogencarbonatpuffer (Maximalpufferung um pH=6,4) über den Aluminiumpuffer zum Eisen(III)/Hydrogensulfatpuffer (Maximalpufferung um pH=2 ... 3) verbunden. ZÄNKER et al. (2000) und ZÄNKER & RICHTER (2001) unterschieden Grubenwässer (AMD) in:

Acid Rock Drainage: Hochmineralisierte Porenwässer mit pH-Werten von 1 bis 3
und

Bulk-Wässer: hydrogencarbonatgepufferte Stollenwässer mit pH-Werten um 7.

Übergänge im Redoxzustand lassen sich in einer Darstellung des -NP nach dem pH-Wert veranschaulichen. Wegen der Nichtlinearität des pH-Wertes stellen die Veränderungen bei Reaktionen keine Vektoren dar.

4.3 Identifizierung von AMD nach einem Genesemodell

SCHÖPKE & PIETSCH (2000) leiteten aus der Vektordarstellung der AMD-Genese in Abb. 3 eine einfache Beziehung für den Zusammenhang zwischen PQ, der Konzentration von Härtebildnern c_{GH} und der Sulfatkonzentration c_{SO_4} ab.

$$PQ = 2 \cdot \left(1 - \frac{c_{GH}}{c_{SO_4}} \right) \quad (22)$$

Alle diesem allgemeinen Genesemodell Gl.(22) annähernd genügenden Wasserbeschaffenheiten lassen sich als AMD-bürtig einordnen. Damit erweisen sich pH-neutrale gut hydrogencarbonatgepufferte, sulfatreiche Grundwässer häufig als AMD. Dieser Zusammenhang lässt sich auch grafisch prüfen.

5 Anwendungsbeispiele

5.1 Beschaffenheit von AMD in einem kanadischen Bergbaugbiet

Kippengrundwässer des Braunkohlebergbaus und Grubenwässer des Untertagebergbaus werden durch standortspezifische Bedingungen geprägt. Grundlegende Aussagen zu ihrer Genese lassen sich jedoch meist aus statistischen Betrachtungen herauslesen. Wasseranalysen von AMD, die GAMMONS et al. (2006) von einem kanadischen Bergbaugbiet zusammenstellte, wurden nach Pkt.4 bewertet. Bei der Berechnung des

Neutralisationspotenzials musste Zink mit berücksichtigt werden und das Eisen wurde generell als zweiwertig betrachtet. Die Darstellung nach dem allgemeinen Genesemodell in Abb. 4 weist für alle ausgewerteten Mittelwerte auf eine kippenbürtige Herkunft.

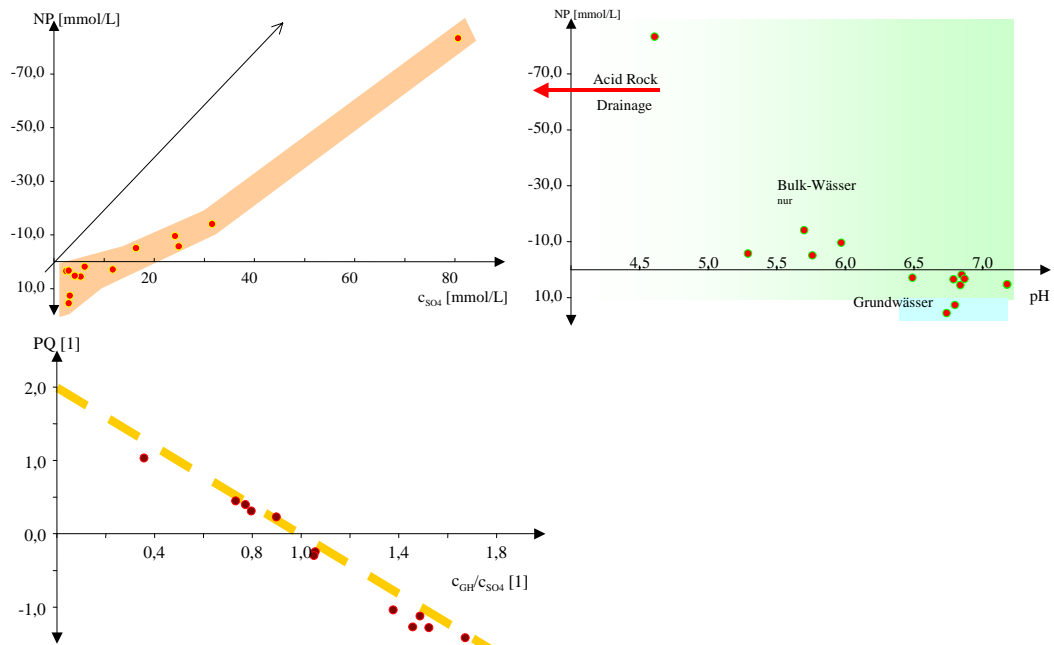


Abb. 4: Darstellung der AMD bezüglich der Pufferung (oben links), dem Aciditäts-pH-Verhältnis (oben rechts) und nach Gl.(22) (unten)

Saure *Acid Rock Drainage* war nicht dabei. Bezüglich pH und $-NP$ sind die Wasseranalysen dem *Bulk-Wasser* zuzuordnen, trotz der relativ hohen Redoxpotenziale. Die schwach mineralisierten Vertreter repräsentieren anstehendes unbeeinflusstes Grundwasser. Die Reduktionsprozesse sind teilweise soweit fortgeschritten, dass hohe Eisen(II)konzentrationen im Hydrogencarbonatpuffer vorliegen.

5.2 Grundwässer in Kippen des Braunkohlebergbaus

Die in Abb.5 zusammengestellten Wässer des Braunkohlebergbaus stammen aus einem Kippengrundwasserleiter, der mit der eingezeichneten Tagebauseewasserbeschaffenheit korrespondiert. Der Kippengrundwasserleiter enthält aber auch wenig durchlässige Geschiebemergelschichten, in denen sich wahrscheinlich noch ursprüngliches Kippengrundwasser befindet.

Die Wässer aus dem Tagebausee, dem durchströmten Kippengrundwasserleiter und dem Geschiebemergel sind weitgehend kippenbürtig (Abb.5 links unten) und lassen sich weitgehend als AMD in zwei Typen identifizieren (links unten).

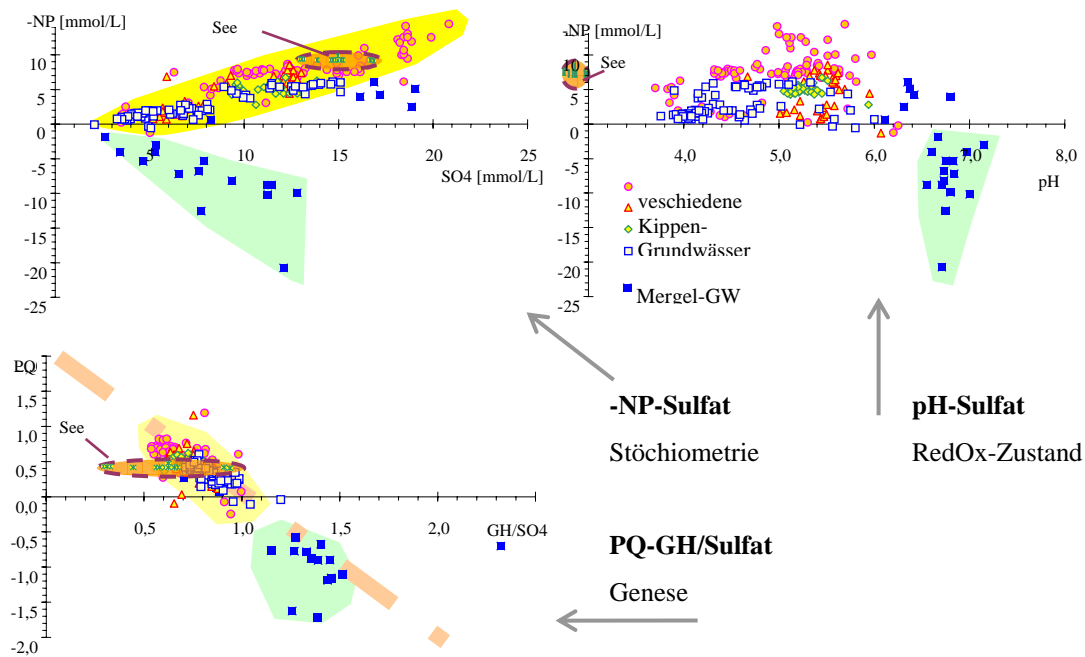


Abb.5: Darstellung von AMD in einem Kippengrundwasserleiter bezüglich der Pufferung (oben links), dem Aciditäts-pH-Verhältnis (oben rechts) und nach Gl.(22) (unten)

Die potenziell sauren Grundwässer scharen sich um eine Gerade (Abb.5 links oben), die einen linearen Zusammenhang zwischen $-NP$ und c_{SO_4} charakterisiert. Dieser entstand durch Überlagerung der Komponenten Pyritverwitterung und Neutralisation (Abb. 3) und ist für den betrachteten Grundwasserleiter typisch. Die Grundwässer befinden sich im Bulk-Zustand (Abb.5 rechts oben), d.h. sie sind hydrogencarbonatgepuffert. Beim Übergang in den Tagebausee geht dieses unter konstantem NP aus dem Bulk-Zustand in ein saures Acid Rock Drainage über. Aber auch umgekehrt kann Seewasser durch reduktive Lösung von Eisenhydroxidsedimenten in den Bulk-Zustand übergehen.

Die in einer Geschiebemergelmessstelle gemessenen Grundwässer sind gegenüber dem darüber strömenden Grundwasser um 2...3 mmol/L neutralisiert. Dieses sind Infiltrate, die durch Calcitlösung um diesen Betrag gepuffert worden sind.

Im Geschiebemergel überwog die Calcitpufferung über die Ansäuerung durch Pyritverwitterungsprodukte. Je höher deren Eintrag war, desto mehr Calcit löste sich. Das erklärt die zunehmende Pufferung mit der Sulfatkonzentration.

5.3 Bewertung von Sanierungsmaßnahmen

Jedes Sanierungsverfahren kann auch in der $-NP-c_{SO_4}$ -Ebene und der $-NP-pH$ -Ebene eindeutig beschrieben werden (KOCH & SCHÖPKE 2006). Dabei lassen sich vor allem auch Scheinwirkungen, die durch Übergang vom Acid Rock Drainage zum Bulk-Wasser nur durch pH-Erhöhung auffallen, von echten Sanierungswirkungen, bei denen auch das Neutralisationspotenzial erhöht wird, unterscheiden.

6 Zusammenfassung

Über die Quantifizierung der Acidität als Neutralisationspotenzial NP können Beschaffenheitsveränderungen in AMD RedOx- und pH-unabhängig gemessen werden.

Im Zusammenhang mit der Sulfatkonzentration und dem pH-Wert lassen sich Vorgänge bei der

- o Genese von AMD und
- o Behandlung von AMD

grafisch verfolgen.

Eingesetzt werden diese Methoden bei der

- o Aufklärung regionaler Beschaffenheitssituationen,
- o Planung von Sanierungsmaßnahmen und
- o Diagnostik von Problemen bei Behandlung und Sanierung.

7 Literatur

- EVANGELOU (1995) EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio
- GAMMONS et al. (2006) GAMMONS, C. H.; METESH, J. J.; SNYDER, D. M. (2006): A Survey of the Geochemistry of Flooded Mine Shaft Water in Butte, Montana; Mine Water and the Environment 25, Number 2, pp. 100-107
- KIRBY & CRAVOTTA (2005) KIRBY, C. S.; CRAVOTTA, C. A. (2005): Net alkalinity and net acidity 2: PRACTICAL considerations; Applied Geochemistry, Volume 20, Issue 10, Pages 1941-1964
- a)
- KIRBY & CRAVOTTA (2005) KIRBY, C. S.; CRAVOTTA, C. A. (2005): Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations; Applied Geochemistry, Volume 20, Issue 10, Pages 1920-1940
- KOCH & SCHÖPKE (2006) KOCH, R.; SCHÖPKE, R. (2006): Recherche zu innovativen Entwicklungen und Verfahren zur in-situ-Grundwassersanierung; Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch, Bad Muskau für die Wismut AG, Chemnitz -unveröffentlicht-
- KOCH et al. (2006) KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Zwischenbericht Juni/2006 zum Projekt "Herstellung reaktiver Wände aus Braunkohlefilterasche mittels RDV- Skadodamm"; BTUC LS Wassertechnik & SWB im Auftrag BUL-Sachsen GmbH, LMBV
- SCHÖPKE & PIETSCH (2000) SCHÖPKE, R.; PIETSCH, W. (2000): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers (Abschlussbericht Teilprojekt 10); In: BTUC (2000): Innovationskolleg; Ökologisches Entwicklungspotential der Bergbaufolgelandschaften im Lausitzer Braunkohlerevier -Abschlussbericht-; B.G. Teubner Stuttgart Leipzig Wiesbaden

Workshop "Management bergbaubedingten Säurepotenzials"

-
- SCHÖPKE (1999) SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2; ISBN 3-934294-01-4
- SCHÖPKE et al. (2006) SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; KOCH, R.; BAHL, T. (2006): Einsatzmöglichkeiten passiver reaktiver Wände zur Entsäuerung potenziell saurer Kippengrundwasserströme und deren Nutzung in aktiven Untergrundbehandlungsverfahren; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Berger (Hrsg.) Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer; TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 57. Hüttenmännischer Tag
- STUMM & MORGAN (1996) STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; third edition John Wiley, New York
- ZÄNKER & RICHTER (2001) ZÄNKER, H.; RICHTER, W. (2001): Die Sorption des U(VI) und anderer radiotoxischer Schwermetalle an Kolloidpartikeln im Flutungswasser eines stillgelegten Uranbergwerks; 7. Kolloquium des DFG "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und GW"; Publikationsdatenbank - Forschungszentrum Rossendorf:Publ.-Nr. 4083
- ZÄNKER et al. (2000) ZÄNKER, H.; RICHTER, W.; SCHREYER, J.; JENK, U. (2000): Die Anlagerung von radiotoxischen Schwermetallen an Kolloidpartikel im Flutungswasser einer stillgelegten Urangrube; Vortrag (Konferenzbeitrag): GDCh Jahrestagung Chemie; Würzburg, Deutschland, 23.-29.09; Publikationsdatenbank - Forschungszentrum Rossendorf: Publ.-Nr. 3840