

**Experimentelle Untersuchungen und Modellierungen
von Folgereaktionen der Pyritverwitterung
in Braunkohletagebau-Haldensedimenten**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Ralf Karl Balkenhol
aus Hattingen

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. K. Hoyer mann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.6.2000

Nur der Geist,
wenn er den Lehm behaucht,
kann den Menschen erschaffen.

Antoine de Saint-Exupéry

Für
Karl Martini,
in memoriam.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1996 bis Mai 2000 im Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Univ. Göttingen unter der Betreuung von Herrn Professor Dr. U. Klingebiel und unter der Leitung von Herrn Dr. B. Ludwig durchgeführt.

Ohne die tatkräftige Mithilfe und Unterstützung vieler Personen, wäre das Entstehen dieser Arbeit sicher nicht möglich gewesen.

Herrn Professor Dr. U. Klingebiel danke ich für die bereitwillige Übernahme der Betreuung der Arbeit und für seine Unterstützung.

Herrn Professor Dr. F. Beese möchte ich für die Übernahme der Betreuung der Arbeit am Institut für Bodenkunde und Waldernährung danken.

Herrn Dr. B. Ludwig danke ich sehr für die interessante Themenstellung, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit, für seine Diskussionsbereitschaft und kritischen Anmerkungen, für wichtige Anregungen und für die Unterstützung bei der Durchführung der Batchversuche und Modellrechnungen.

Frau H. John und Herrn J. Dyckmans danke ich für ihre große Unterstützung.

Der Arbeitsgruppe um Prof. Friedrichs an der RTWH Aachen, besonders Herrn Dr. J. Jochum und Herrn R. Dohrmann, danke ich herzlich für die mineralogischen Analysen.

Der Arbeitsgruppe um Herrn Dr. H. Heinrichs am Geochemischen Institut der Universität Göttingen, besonders Herrn Dr. A. Plessow, danke ich für die Analysen der Sulfidgehalte.

Den Arbeitsgruppen um Herrn Prof. Dr. P. Obermann, Ruhr-Universität Bochum und Herrn Prof. Dr. W. Gläßer, UFZ-Leipzig-Halle sowie der Rheinbraun AG und der MIBRAG sei für die Unterstützung bei den Probenahmen in den Tagebauen gedankt.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern im chemischen Labor des Instituts für Bodenkunde und Waldernährung danke ich für die schnelle und sorgfältige Durchführung der Analysen, genannt seien hier stellvertretend Frau E. Nadai und Frau C. Haake.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts danke ich für ihre freundliche Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser".

Inhalt

Inhalt	I
1 Einleitung	1
2 Ziele	3
3 Theoretische Grundlagen	4
3.1 Pyritverwitterung	4
3.1.1 Mechanismus der Pyritoxidation	6
3.2 Ionenaktivitätsprodukte (IAP)	7
3.3 Kationenaustausch	10
3.4 Folgereaktionen der Pyritverwitterung	12
3.4.1 pH-Pufferreaktionen	12
3.4.2 Sekundärmineralbildung	14
4 Untersuchte Proben	17
4.1 Herkunft	17
4.2 Mineralogie	18
4.3 Herstellung verschiedener Verwitterungsstufen	19
5 Untersuchungsmethoden	22
5.1 Konsekutive Batchversuche	22
5.2 NH ₄ Cl-Extraktionen	23
5.3 XRD-Untersuchungen	23
5.4 Modellrechnungen	24
6 Ergebnisse	26
6.1 Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen	26
6.1.1 Gleichgewichtslösungen der Probe GNS	26
6.1.2 Gleichgewichtslösungen der Probe ZBS	28
6.1.3 Gleichgewichtslösungen der Probe ZGL	31
6.1.4 Gleichgewichtslösungen der Probe ZGS	33
6.1.5 Zusammenfassende Betrachtung der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen	36

6.1.5.1 Berechnete pH-Werte, Fe- und SO ₄ -Konzentrationen und Vergleich mit den experimentellen Daten.	38
6.2 NH ₄ Cl-extrahierbare Ionen	40
6.2.1 NH ₄ Cl-Extraktion der Probe GNS	40
6.2.2 NH ₄ Cl-Extraktion der Probe ZBS	42
6.2.3 NH ₄ Cl-Extraktion der Probe ZGL	43
6.2.4 NH ₄ Cl-Extraktion der Probe ZGS	45
6.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der NH ₄ Cl-Extraktionen	46
6.3 Fe/SO ₄ -Verhältnisse in den Gleichgewichtslösungen und den NH ₄ Cl- und Wasser-Extrakten	49
6.4 Budget der Azidität	51
6.4.1 Probe GNS	51
6.4.2 Probe ZBS	53
6.4.3 Probe ZGL	54
6.4.4 Probe ZGS	56
6.4.5 Zusammenfassung des Aziditätsbudgets	57
6.5 XRD-Untersuchungen	59
6.5.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe GNS	59
6.5.2 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe ZBS	60
6.5.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe ZGL	61
6.5.4 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe ZGS	62
6.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen	63
6.6 IAP-Berechnungen der Lösungen der sequenziellen Batchversuche	65
6.6.1 IAP-Berechnungen für die Probe GNS	65
6.6.2 IAP-Berechnungen für die Probe ZBS	67
6.6.3 IAP-Berechnungen für die Probe ZGL	69
6.6.4 IAP-Berechnungen für die Probe ZGS	71
6.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der IAP-Berechnungen und XRD-Untersuchungen zur Bildung von Sekundärmineralen	73
6.7 Experimentelle Ergebnisse der Batchversuche	77
6.7.1 Batchversuche zur Kinetik der Pyritoxidation	77
6.7.1.1 Probe GNS	77
6.7.1.2 Probe ZBS	78
6.7.1.3 Probe ZGL	79

6.7.1.4	Probe ZGS.....	80
6.7.1.5	Zusammenfassung der Kinetik-Versuche.....	82
6.7.2	Sequenzielle Batchversuche mit unterschiedlichen Zugabelösungen.....	83
6.7.2.1	Probe GNS.....	83
6.7.2.2	Probe ZBS.....	84
6.7.2.2.1	Zugabelösung Wasser.....	84
6.7.2.2.2	Zugabelösung 100 mM MgCl ₂	86
6.7.2.2.3	Zugabelösung 10 mM NaOH.....	87
6.7.2.3	Probe ZGL.....	89
6.7.2.3.1	Zugabelösung Wasser.....	89
6.7.2.3.2	Zugabelösung 100mM MgCl ₂	91
6.7.2.3.3	Zugabelösung 10 mM NaOH.....	92
6.7.2.4	Probe ZGS.....	93
6.7.2.4.1	Zugabelösung Wasser.....	93
6.7.2.4.2	Zugabelösung 100 mM MgCl ₂	95
6.7.2.4.3	Zugabelösung 10 mM NaOH.....	96
6.7.2.5	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Batchversuche für die Proben aus dem Tagebau Zwenkau.....	98
6.7.3	Modellierung der sequenziellen Batchversuche für die Probe GNS.....	100
6.7.3.1	Modellparameter.....	100
6.7.3.2	Experimentelle und Modellergebnisse für die Zugabelösung Wasser..	101
6.7.3.3	Experimentelle und Modellergebnisse für die Zugabelösung 100 mM CaCl ₂	102
6.7.3.4	Experimentelle und Modellergebnisse für die Zugabelösung 10 mM NaOH.....	104
6.7.3.5	Zusammenfassung und Bewertung der Modellergebnisse.....	108
7	Diskussion.....	114
8	Zusammenfassung.....	121
9	Literatur.....	124
10	Anhang.....	131

1 Einleitung

Die oxidative Verwitterung von Pyrit und anderen Sulfidmineralen im Zusammenhang mit der Bergbautätigkeit kann zu erheblichen Versauerungen führen (Monterroso et al., 1994; Foos, 1997). In Deutschland tritt die Pyritverwitterung vor allem beim Abbau von Braunkohle im Tagebau auf (Wisotzky, 1996). Von 1988 bis 1998 wurden in Deutschland $2.86 \cdot 10^9$ t Braunkohle gefördert, dabei fielen $13.2 \cdot 10^9$ m³ Abraum an. Die wichtigsten Abbaugebiete waren das Lausitzer Braunkohlenrevier mit 41 % Anteil an der Fördermenge, das Rheinische Braunkohlenrevier mit 39 % und das Mitteldeutsche Braunkohlenrevier mit 17 %. Der Abbau der Braunkohle ist mit großen Eingriffen in die Landschaft und die Natur verbunden. Der gesamte Flächenverbrauch durch die Bergbautätigkeit betrug bis Ende 1998 1605 km², davon sind 60 % stillgelegte und rekultivierte Flächen (Statistik der Kohlenwirtschaft, 1999).

Als Folge der Bergbautätigkeit können gravierende Veränderungen in der Zusammensetzung der Sedimente sowie des Sicker- und Grundwassers in den Braunkohletagebau-Kippen resultieren. Durch den Abbau und durch das notwendige Entwässern der Grundwasserleiter gelangt Sauerstoff an die tieferen geologischen Schichten und die in den Sedimenten enthaltenen Sulfidminerale, die in den Kohlennebangesteinen meist in Form des Pyrit (FeS₂) vorliegen (Gray, 1996; Stumm und Morgan, 1996; Friedrich et al., 1999), werden oxidiert. Dabei können durch die Pyritverwitterung unmittelbar und durch Folgereaktionen stark saure Grubenwässer mit pH Werten < 2 und hohen Metall- und Sulfatkonzentrationen entstehen (Blowes et al., 1991), die als „Acidic Mine Drainage“ (AMD) bezeichnet werden. Durch die Versickerung der AMD kann es dann zu einer Belastung des Grundwassers kommen. Bei der Kippenrekultivierung und der damit verbundenen Wiederanhebung des Grundwasserspiegels werden die Produkte der Pyritverwitterung aus den Sedimenten ausgewaschen und gelangen so in das Grund- und Oberflächenwasser (Wisotzky, 1994; Eary, 1999). Die bei der Stilllegung und Flutung der Tagebaue entstehenden Restseen können sehr niedrige pH-Werte und zum Teil für Fische und Invertebraten toxische Konzentrationen an Fe und Al aufweisen (Klapper und Schulze, 1997; Friese et al., 1998; Schreck, 1998), was den Erfolg von Rekultivierungsmaßnahmen gefährden kann (O'Shay et al., 1990; Katzur und Haubolt-Rosar, 1996). Eine bedeutende Folgereaktion in Braunkohletagebau-Kippen ist die Bildung von Sekundärmineralen aus den Produkten der Pyritverwitterung. Hierzu wurden zahlreiche Untersuchungen an sauren Grubenwässern und sulfidhaltigen Sedimenten und

Böden durchgeführt. Als Ergebnis thermodynamischer Berechnungen werden als Minerale, die die Al-Aktivität in AMD kontrollieren, Jurbanit (van Breemen, 1973; Hermann und Baumgartner, 1992; Monterroso et al., 1994), jurbanitartige Minerale, Basaluminit und Alunit (Nordstrom, 1982; Nordstrom und Ball, 1986; Karathanasis et al., 1988) angegeben. Jarosite (Alpers et al., 1989), FeOHSO_4 (Sullivan et al., 1988a und 1988b; Seoane und Leiros, 1997; Monterroso et al., 1999), Schwertmannit (Bigham et al., 1996) Ferrihydrit, Goethit und Lepidokrokit (Shum und Lavkulich, 1999) können die Fe-Aktivität kontrollieren. Gips kann die Ca-Aktivität an Standorten mit hohen Sulfatkonzentrationen bestimmen (Wisotzky, 1994 und 1996; Balkenhol und Ludwig, 1997). Die Identifikation vieler oben genannter Mineralphasen nur auf Grund thermodynamischer Berechnungen ist unsicher, zumal oftmals die Verfügbarkeit thermodynamischer Daten für die wichtigen Mineralphasen eingeschränkt ist oder die angegebenen Werte stark variieren (Bigham et al., 1996). In vielen der hydrogeochemischen Studien fehlt zudem oft das Wissen über die Mineralogie der Sedimente und der Oxidationsprodukte (Jambor, 1994). In Studien, die neben den Untersuchungen der Sickerwässer auch mineralogische Untersuchungen der Festphasen mit Röntgendiffraktometrie (XRD), thermischen Analyseverfahren und elektronenmikroskopischen Verfahren beinhalteten, wurden für verschiedene Standorte Schwertmannit, Jarosit and Alunit nachgewiesen (Karathanasis et al., 1988; Alpers et al., 1989; Bigham et al., 1990, Boulet und Laroque, 1998). Auch die Bildung von Gips wurde mit XRD nachgewiesen (Ritsema und Groenenberg, 1993; Wisotzky, 1994; Balkenhol et al., 2000). Karathanasis and Thompson (1995) fanden in Ausfällungen, die aus zur Behandlung der AMD angelegten Sumpfbereichen („constructed wetlands“) stammten, Ferrihydrit, Lepidokrokit, Goethit und verschiedene Fe(oxi)hydroxosulfate.

Weitere wichtige Prozesse, die die Qualität des Sickerwassers bestimmen, sind Pufferreaktionen wie Carbonatauflösung und Silikatverwitterung, Redoxreaktionen und Kationenaustausch (Blowes und Patcek, 1994; Evangelou, 1995). Kationenaustauschprozesse fanden jedoch bisher nur in wenigen Studien Berücksichtigung (Bierens de Haan et al., 1994; Monterroso und Macías, 1998a und 1998b; Strömberg und Banwart, 1999). Es wurden verschiedene Modelle entwickelt, um die geochemischen Prozesse in Folge der Pyritverwitterung in Tagebauen (Strömberg und Banwart, 1994; Wunderly et al., 1996; Foos, 1997) und von AMD beeinflussten Aquiferen (van Berk und Wisotzky, 1995; Broshears, 1996) zu beschreiben. Diese Modelle berücksichtigen in der Regel Gleichgewichtsreaktionen mit zusätzlich eingeführten kinetischen Funktionen.

2 Ziele

Banks et al. (1997) bezeichnen die belasteten Grubenwässer als eines der wichtigsten, durch menschlichen Eingriff in die Geosphäre verursachten, hydrogeologischen und geochemischen Probleme. Younger (1997) stellt fest, dass die Belastung der Kippenwässer auch nach der Stilllegung des Bergbaus noch mehrere hundert Jahre anhalten kann.

Um diese Belastungen zu minimieren und effektive Rekultivierungsmaßnahmen zu ermöglichen, ist ein besseres Verständnis der bei der oxidativen Pyritverwitterung ablaufenden Prozesse die Voraussetzung. Diese Prozesse sind sehr komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt (Ludwig et al., 1999).

Zur Untersuchung der Pyritoxidation und ihrer Folgereaktionen sind, neben experimentellen Untersuchungen der Lösungs- und der Festphasen, geochemische Modellrechnungen ein wichtiges Werkzeug. Die Bestimmung überprüfbarer Parameter für die Modellierung chemischer Veränderungen in Sedimenten und Böden und eine Überprüfung der Modelle bleibt eine wichtige Herausforderung (Addiscott, 1993; Ludwig et al., 1998). Um die Gültigkeit und die Grenzen eines Modells und der Modellparameter überprüfen zu können, müssen die experimentellen Untersuchungen einen möglichst großen Bereich chemischer Veränderungen abdecken (Ludwig et al., 1999).

Ziel der Untersuchungen war (i) eine experimentelle Beschreibung der Sekundärprozesse der Pyritverwitterung in Braunkohletagebau-Sedimenten und (ii) eine Modellierung dieser Prozesse. Dazu wurden Experimente an einem großen Spektrum verschiedener Tagebau-Sedimente mit unterschiedlichen Verwitterungsstufen durchgeführt.

Die Teilziele waren:

1. Untersuchungen der Sekundärmineralbildungen mittels XRD und IAP-Berechnungen.
2. Untersuchungen der Veränderungen der Festphase und der Sedimentlösungen im Verlauf der oxidativen Pyritverwitterung zur Erstellung eines Aziditätsbudgets.
3. Untersuchungen zum Einfluss von Kationenaustauschreaktionen auf die Sickerwasserqualität.
4. Untersuchungen der Sekundärreaktionen mit Hilfe von sequenziellen Batchversuchen mit unterschiedlichen Testlösungen.
5. Überprüfung der Anwendbarkeit eines Modells zur Beschreibung der Prozesse im Verlauf der Pyritverwitterung und Bewertung seiner Vorhersagequalität.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Pyritverwitterung

Den Ausgangspunkt für das Entstehen der AMD bildet die Verwitterung des Pyrits in den Kippensedimenten bei Exposition mit Sauerstoff und Wasser. Die Pyritverwitterung läuft nach Singer und Stumm (1970) mit der in Abbildung 1 gezeigten Reaktionssequenz ab:

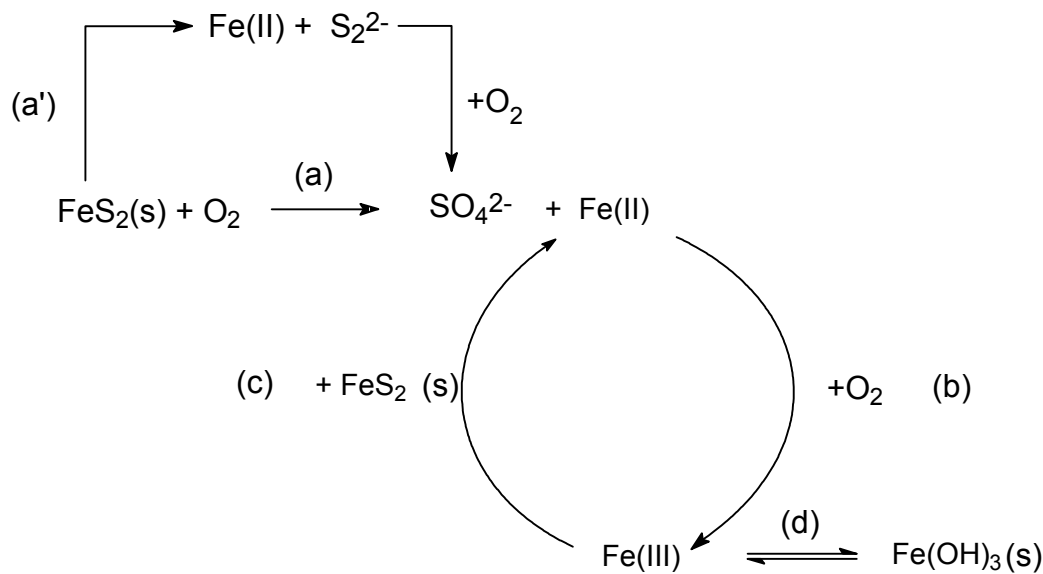
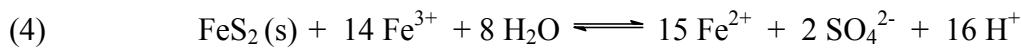
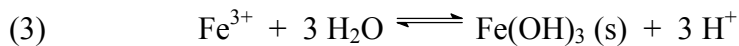
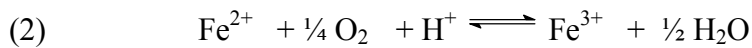
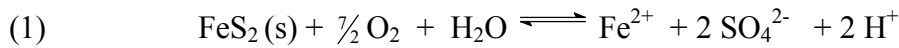


Abbildung 1: Schematisches Modell der oxidativen Pyritverwitterung (Stöchiometrien sind nicht berücksichtigt) (Singer und Stumm, 1970).

Die Startreaktion ist die Oxidation des Sulfidschwefels im Pyrit durch Luftsauerstoff zu Sulfat. Dabei wird der Pyrit entweder direkt (a) oder nach vorheriger Lösung (a') durch Sauerstoff oxidiert. Das dabei entstehende zweiwertige Eisen wird durch Sauerstoff zu Fe^{III} oxidiert (b). Dieses dreiwertige Eisen wird durch Pyrit wieder zu Fe^{II} reduziert (c), das dabei entstandene Fe^{II} kann durch Reaktion (b) wieder oxidiert werden und gelangt so zurück in den Reaktionszyklus. Wenn dieser Prozess einmal in Gange ist, spielt die direkte Oxidation des Pyrits durch O₂ keine Rolle mehr, sondern der Sauerstoff wird nur noch für die Oxidation des zweiwertigen Eisens benötigt. Das dreiwertige Eisen kann nach Hydrolyse als Eisenhydroxid gefällt werden (d) und kann so als Reservoir für Fe^{III} dienen. Wird die Oxidation des Fe^{II} gestoppt, sinkt die Konzentration des Fe^{III} in der Lösung. Als Folge davon wird das gebildete Fe(OH)₃(s) wieder gelöst und kann weiter mit Pyrit reagieren. Diesem Reaktionsschema gemäß kann Fe^{III} also nicht in Kontakt mit Pyritagglomeraten in den Sedimenten existieren. Der limitierende Faktor der Pyrit-

oxidation in Braunkohlekippen ist die Nachlieferung des Sauerstoffs (Reaktionsschritt (b)) (Singer und Stumm, 1970; Stumm und Morgan, 1996).

Die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen für die oben beschriebenen Prozesse bei der Pyritoxidation lauten:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der abiotischen Pyritverwitterung ist die Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} (Reaktion 2). Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet (Singer und Stumm, 1970; Stumm und Morgan, 1996):

$$(5) \quad \frac{-d[\text{Fe}^{\text{II}}]}{dt} = k_{\text{abio}} \frac{[\text{Fe}^{\text{II}}][\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

mit $k_{\text{abio}} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ l}^{-1}$ bei 20 °C.

Unterhalb pH-Werten von 3.5 ist die abiotische Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Sauerstoff unabhängig vom pH-Wert:

$$(6) \quad \frac{-d[\text{Fe}^{\text{II}}]}{dt} = k'_{\text{abio}} [\text{Fe}^{\text{II}}][\text{O}_2]$$

mit $k'_{\text{abio}} = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C (Singer und Stumm, 1970, von $p(\text{O}_2)$ umgerechnet in Konzentration $[\text{O}_2]$ mit dem Henry-Gesetz).

Unter natürlichen Bedingungen kann die Fe^{II} -Oxidationsgeschwindigkeit um einen Faktor $10^5 - 10^6$ beschleunigt werden. Dieses lässt sich auf eine mikrobielle Katalyse der Fe^{II} -Oxidation durch *Thiobazillus ferrooxidans* zurückführen (Colmer und Hinkle 1947, Nicholson et al., 1988; Gould et al., 1994; Frenzel et al., 1997). Fe^{II} -Oxidationsgeschwindigkeiten in natürlichen Systemen bewegen sich zwischen $10^{-9} - 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kirby et al., 1999b). Die Fe^{II} -Oxidation wird durch Faktoren wie Komplexbildung und biologische Aktivität beeinflusst (Kirby und Elder Brady, 1998). Die biotische Fe^{II} -Oxidation hat folgendes Geschwindigkeitsgesetz (Pesic et al., 1989; Kirby et al., 1999b):

$$(7) \quad \frac{-d[\text{Fe}^{\text{II}}]}{dt} = k_{\text{bio}} C_{\text{Bak}} [\text{Fe}^{\text{II}}][\text{O}_2][\text{H}^+]$$

mit $k_{\text{bio}} = 5.2 \cdot 10^{-2} \text{ l}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, C_{Bak} ist die Konzentration *T. ferrooxidans* in mg l^{-1} .

Kölling (1990) ermittelte in Säulenversuchen an Testsedimenten mit mikrobieller Besiedlung mit *T. ferrooxidans* auf die Pyritoberfläche bezogene Pyritlösungsraten zwischen $2.5 \cdot 10^{-10}$ und $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Nicholson (1994) gibt als mittlere, aus verschiedenen Laborexperimenten gewonnene Reaktionsgeschwindigkeit r_{Pyrit} für die Pyritverwitterung

$r_{\text{Pyrit}} = 5.0 (\pm 2.1) \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$ an. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die Oberfläche des Pyrits bezogen.

3.1.1 Mechanismus der Pyritoxidation

Der Reaktionsmechanismus der Pyritverwitterung ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Evangelou (1995) beschreibt die Pyritoxidation als eine oberflächenkontrollierte Reaktion. Der jeweilige Mechanismus ist abhängig von der Art des Oxidationsmittels z.B. O_2 , Fe^{3+} oder H_2O_2 .

Die Oxidation des Pyrits durch Fe^{3+} erfolgt nach Luther (1987) über die Bildung eines $\text{Fe-S-S-Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ Übergangszustandes mit einer Persulfidbrücke. Ein Elektron wird aus dem HOMO des S_2^{2-} in das LUMO des Fe^{3+} übertragen.

Das dabei gebildete $\text{Fe-S-S}^+-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ Radikal reagiert mit $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und H_2O zu Fe-S-S-O ; dabei wird ein weiteres Elektron auf $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ übertragen. Das Fe-S-S-O reagiert weiter mit 4 Molekülen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ zu Fe-S-S-O_3 . Desorption von der Oberfläche bildet Fe-Thiosulfat (FeS_2O_3), das mit weiterem Fe^{3+} zu Sulfat reagiert. Moses et al. (1987) schlagen einen etwas anderen Mechanismus vor, bei dem Fe-S-S-OH und Fe-S-S-(OH)_2 Übergangszustände auftreten und Fe-S-S-O durch Abspaltung von H_2O entsteht, das dann mit $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ weiterreagiert. McKibben und Barnes (1986) beschreiben die direkte Pyritoxidation durch gelösten Sauerstoff als Adsorption von Sauerstoff an die Pyritoberfläche und die Reduktion von O_2 durch Wasser zu H_2O_2 , das dann mit dem FeS_2 zum instabilen Zwischenprodukt Fe-S-S-O reagiert. Das mit H_2O_2 oder O_2 zu Fe^{3+} und Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) und dann weiter zu Sulfat reagiert.

3.2 Ionenaktivitätsprodukte (IAP)

Die Aktivität des Elektrolyten $[C_{v_C} A_{v_A}]$, der aus dem Kation C mit der Ladung m^+ und dem stöchiometrischen Koeffizienten v_C und dem Anion A mit der Ladung n^- und dem stöchiometrischen Koeffizienten v_A besteht, ist in wässriger Lösung gleich seinem Ionenaktivitätsprodukt (IAP), dem gewichteten Produkt der einzelnen Ionenaktivitäten $[C^{m^+}]$ und $[A^{n^-}]$:

$$(8) \quad \text{IAP} \equiv [C_{v_C} A_{v_A}] = [C^{m^+}]^{v_C} \cdot [A^{n^-}]^{v_A}$$

Als mittlere Ionenaktivität des Elektrolyten $C_{v_C} A_{v_A}$ wird das geometrische Mittel der einzelnen Ionenaktivitäten definiert:

$$(9) \quad [C_{v_C} A_{v_A}]_{\pm} \equiv ([C^{m^+}]^{v_C} \cdot [A^{n^-}]^{v_A})^{1/v} \quad \text{mit } v = v_C + v_A$$

Die Konzentration m und die Aktivität a eines gelösten Stoffes in realen Lösungen sind durch den Aktivitätskoeffizienten γ miteinander verbunden:

$$(10) \quad \gamma = \frac{a}{m}$$

Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich für Gleichung 8 wie folgt definieren (MacInnes-Aktivitätskoeffizienten):

$$(11) \quad \gamma_{s_+} \equiv \frac{[C^{m^+}]}{v_C m} \quad \gamma_{s_-} \equiv \frac{[A^{n^-}]}{v_A m}$$

mit m = Molalität des Elektrolyten $[\text{mol kg}^{-1}]$

Kombination von 8 und 11 ergibt:

$$(12) \quad [C_{v_C} A_{v_A}] = (\gamma_{s_+}^{v_C} \gamma_{s_-}^{v_A}) (v_C^{v_C} v_A^{v_A}) m^v \quad \text{mit } v = v_C + v_A$$

mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten:

$$(13) \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_{s_+}^{v_C} \gamma_{s_-}^{v_A})^{1/v}$$

und der mittleren Ionenmolalität:

$$(14) \quad m_{\pm} \equiv (v_C^{v_C} v_A^{v_A})^{1/v} m$$

Daraus ergibt sich für die Aktivität des Elektrolyten:

$$(15) \quad [C_{v_C} A_{v_A}] = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^v \quad \text{mit } v = v_C + v_A$$

Sowohl die mittlere Ionenaktivität (Gleichung 9), als auch der mittlere Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} (Gleichung 13) sind streng definierte thermodynamische Größen, während die einzelnen Ionenaktivitäten strenggenommen keine thermodynamische Bedeutung

haben (Sposito, 1984) und auch nicht direkt messbar sind (Amacher, 1984). Formal ist es aber möglich, für jedes einzelne Ion Aktivitätskoeffizienten zu definieren:

$$(16) \quad \gamma_+ \equiv \frac{[C^{m+}]}{m_+} \quad \gamma_- \equiv \frac{[A^{n-}]}{m_-}$$

wobei m_+ und m_- die molalen Konzentrationen der Ionen C^{m+} und A^{n-} in einer Lösung sind, die den Elektrolyten $C_{v_C}A_{v_A}$ in der Molalität m enthält. Wenn der Elektrolyt nicht vollständig dissoziiert ist, gilt $m_+ \neq v_C m$ und $m_- \neq v_A m$. Aus den Gleichungen 8 und 16 ergibt sich:

$$(17) \quad [C_{v_C}A_{v_A}] = (\gamma_+^{v_C} \gamma_-^{v_A}) (m_+^{v_C} m_-^{v_A})$$

Die rechten Seiten der Gleichungen (12) und (17) sind gleich, obwohl im Allgemeinen gilt:

$$(18) \quad \gamma_{\pm} \neq (\gamma_+^{v_C} \gamma_-^{v_A})^{1/\nu}$$

Eine empirische Gleichung zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten in multi-komponenten Elektrolytlösungen mit Ionenstärken bis 0.5 mol kg^{-1} ist die Davies-Gleichung (Davies, 1962), eine modifizierte Debye-Hückel-Gleichung:

$$(19) \quad \log_{10} \gamma_j = -A_{DH} Z_j^2 \frac{\sqrt{I_e}}{\sqrt{I_e} + 1} - 0.3 I_e$$

A_{DH} ist der Debye-Hückel Koeffizient, Z_j die Ladung des Ions j und I_e die effektive Ionenstärke:

$$(20) \quad I_e = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i$$

Die Beziehung von Mineralen und gelösten Spezies in natürlichen Systemen lässt sich thermodynamisch über ihre Löslichkeitsprodukte beschreiben.



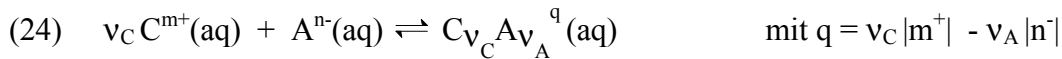
wenn $C_{v_C}A_{v_A}(s)$ im Standardzustand ist, lautet das Löslichkeitsprodukt:

$$(22) \quad K_L = [C^{m+}]^{v_C} [A^{n-}]^{v_A}$$

oder mit Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt:

$$(23) \quad K_L = (\gamma_+ m_+)^{v_C} (\gamma_- m_-)^{v_A}$$

Die Ionenaktivität in der wässrigen Phase wird neben der Ionenstärke auch durch die Bildung von Komplexen (Ionenpaaren) beeinflusst.



Die Komplexstabilitätskonstante für die Reaktion (24) lautet:

$$(25) \quad K_s = \frac{[C_{v_C} A_{v_A}]^q}{[C^{m+}]^{v_C} [A^{n-}]^{v_A}}$$

Sposito (1981) beschreibt als eines der zentralen Probleme in der thermodynamischen Analyse von Bodenlösungen die Identifikation der Festphase, die die beobachtete Konzentration eines Kations oder Anions in der Lösung bestimmt. Diese Festphase ist die, die in der kleinsten Aktivität des gelösten Ions resultiert, da dann das chemische Potenzial dieses Ions in der Lösung am kleinsten ist.

Mit Hilfe von IAP-Berechnungen und dem Löslichkeitsprodukt K_L einer Mineralphase lässt sich eine Aussage über den Sättigungszustand der Lösung bezüglich dieses Minerals treffen. Dafür wird der Sättigungsindex SI verwendet:

$$(26) \quad \text{SI} = \log_{10} \left(\frac{\text{IAP}}{K_L} \right)$$

Für einen $\text{SI} = 0$ besteht ein Gleichgewicht zwischen der Mineralphase und der Lösung, ein $\text{SI} < 0$ zeigt eine Untersättigung der Lösung bezogen auf das Mineral und ein $\text{SI} > 0$ eine Übersättigung der Lösung an. Der SI kann anzeigen, in welche Richtung der Prozess der Mineralbildung und -auflösung laufen kann. Bei Übersättigung wäre eine Fällung des Minerals zu erwarten, bei Untersättigung eine Auflösung. Gleichgewichtsbedingungen der Lösung mit einer Mineralphase deuten an, dass die Fällung und Lösung dieses Minerals die Lösungskonzentrationen der Komponenten bestimmt, die es enthält. Die Untersuchung der Wechselwirkungen der Festphase und der Lösung mittels Berechnungen der SIs ist mit einigen Problemen verbunden. Die in den Kippensedimenten gefundenen Minerale (Kap. 3.4.2) können in ihrer Zusammensetzung variieren. Jarosite bilden z.B. eine Mischung aus H-, K- und Na-Jarosit (Alpers et al., 1989). Auch andere Minerale liegen als feste Lösungen vor, dadurch werden die IAPs im Vergleich mit der reinen Mineralphase erniedrigt (Bohn und Bohn, 1986). Durch Unterschiede in der kristallinen Ausprägung der Minerale variieren die Löslichkeitsprodukte ebenfalls. Das kann dazu führen, dass bei den Berechnungen der SIs die falschen Löslichkeitsprodukte verwendet werden und es so zu Fehlinterpretationen kommen kann. Nordstrom und Ball (1989) sehen als mögliche Ursachen für die hohe Übersättigung von Gibbsit und Ferrihydrit in von AMD beeinflusstem Flusswasser die kristalline Ausprägung der Minerale, nicht berücksichtigte organische Komplexierung und Ungenauigkeiten in den

thermodynamischen Daten. Die Übersättigung der Lösung mit Ferrihydrit führen sie zudem auf kolloidal gelöstes Eisen sowie den Einfluss von hohen Al-Konzentrationen und die Bildung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4$ -Komplexen auf die Fällung von Ferrihydrit zurück. Da die Fällung von Fe- und Al-Hydroxosulfaten oft kinetisch gehindert ist, werden auch hier bei SI-Berechnungen hohe Übersättigungen für diese Salze in den Lösungen gefunden. In Umgebungen hoher Ionenstärke verliert die kinetische Hinderung an Bedeutung und die Fällung von z.B. Alunit wird begünstigt (Long et al., 1992; Alpers et al., 1994). Auch bei der Berechnung der Ionenaktivitäten in den Lösungen treten Schwierigkeiten auf. Sowohl Messfehler bei der Bestimmung der Ionenkonzentrationen und bei der Messung des pH-Wertes, der in den Berechnungen als „Mastervariable“ fungiert (Schecher und Driscoll, 1988), als auch die Nichtberücksichtigung von Komplexen in den Berechnungen oder Fehler in den thermodynamischen Bildungskonstanten der Komplexe (Schecher und Driscoll, 1987) führen zu einer Fehlinterpretation der berechneten Werte. Neal et al. (1987) weisen darauf hin, dass es bei der Interpretation von Stabilitätsdiagrammen zu Autokorrelationen kommen kann, wenn die Variablen der beiden Achsen nicht unabhängig voneinander sind, d.h. z.B. der pH-Wert der Lösung in beiden Achsen vorkommt. Dies ist oftmals indirekt auch bei den berechneten Ionenaktivitäten der Fall, sofern der pH-Wert für die Berechnung der Lösungsspezies herangezogen wird. Xu und Harsh (1995) untersuchten den Einfluss der Autokorrelation und der Messungenauigkeiten auf die Interpretation von Löslichkeitsdiagrammen von Gibbsite, Basaluminit und Jurbanit. Sie stellten fest, dass die Beeinflussung durch Messfehler in der Regel gering ist, Autokorrelation jedoch in jedem System auftreten kann, in dem die Spezierung der gelösten Elemente mit dem pH variiert. Dies ist aber nur dann von Bedeutung, wenn das $\text{OH}/\text{M}(\text{aq})$ -Verhältnis ($\text{M}=\text{Metall}$) in der Lösung dem OH/M - oder O/M -Verhältnis der Festphase entspricht.

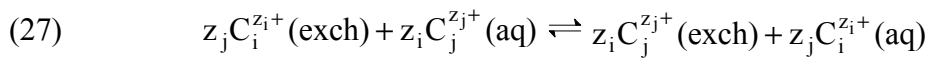
Unter Berücksichtigung dieser Beeinflussungen bilden Löslichkeitsberechnungen aber ein wichtiges Werkzeug bei der Abschätzung von Festphasen/Lösungs-Wechselwirkungen.

3.3 Kationenaustausch

Die in den Kohlennebergesteinen vorkommenden Alumosilikate besitzen durch isomorphen Ersatz von Al oder Si durch Kationen mit geringerer Valenz eine permanente negative Ladung an der Mineraloberfläche und somit ein Kationenaustauschpotenzial. Variable Ladungen an den Seitenflächen der Tonminerale, die durch Dissoziation von Protonen der AlOH - und SiOH -Gruppen entstehen, tragen ebenfalls zur Kationenaus-

tauschkapazität (KAK) bei. Diese pH-abhängige Austauschkapazität hat erst bei pH-Werten > 5 eine Bedeutung (Scheffer und Schachtschabel, 1998). Bei der Bestimmung der KAK unterscheidet man die totale Austauschkapazität (KAK_t), die bei pH 7 - 7.5 in gepufferten Lösungen gemessen wird und bei der der Großteil der variablen Ladungen mit erfasst wird und die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK_e), die in ungepufferten Lösungen gemessen wird und der KAK entspricht, die beim jeweiligen pH-Wert des Bodens wirksam ist (Scheffer und Schachtschabel, 1998). Die in dieser Arbeit verwendeten KAKs wurden als effektive Austauschkapazitäten KAK_e bestimmt.

Allgemein lässt sich eine binäre Kationenaustauschreaktion mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



dabei ist z_i die Valenz des Kations C_i und z_j die Valenz des Kations C_j , (exch) bezieht sich auf die Austauscher-Phase und (aq) auf die wässrige Phase. Die Gleichgewichtskonstante K_{ij} für den Austausch von Kation C_i durch Kation C_j ist:

$$(28) \quad K_{ij} = \frac{a_j^{z_i} [C_i]^{z_j}}{a_i^{z_j} [C_j]^{z_i}}$$

mit a_i und a_j den Aktivitäten der Ionen C_i bzw. C_j in der Austauscher-Phase. Die eckigen Klammern [] bezeichnen die Aktivitäten in der wässrigen Phase. Die Aktivität am Austauscher wird nach Gaines und Thomas (1953) definiert als:

$$(29) \quad a_i = g_i N_i$$

mit g_i dem Gaines-Thomas Aktivitätskoeffizienten und N_i der Äquivalentfraktion des Ions C_i am Austauscher. Für N_i gilt:

$$(30) \quad N_i = \frac{z_i \bar{c}_i}{\sum_n z_n \bar{c}_n}$$

mit \bar{c}_i der Konzentration von C_i am Austauscher in mol kg^{-1} und $\sum_n \bar{c}_n$ der gesamten

Kationenkonzentration am Austauscher in mol kg^{-1} .

Die Summe $\sum_n z_n \bar{c}_n$ ist die Kationenaustauschkapazität in $\text{mol}_c \text{kg}^{-1}$. Die Kombination

von Gleichung (29) und Gleichung (30) ergibt:

$$(31) \quad K_{ij} = \frac{(g_j N_j)^{z_i} (\gamma_i m_i)^{z_j}}{(g_i N_i)^{z_j} (\gamma_j m_j)^{z_i}}$$

mit m_i und m_j der Konzentration des Ions i bzw. j in der wässrigen Phase. Die Austauschaktivitätskoeffizienten g lassen sich nicht a priori berechnen, daher wird ein Austauschselektivitätskoeffizient eingeführt. Für die Gaines-Thomas Konvention lautet dieser:

$$(32) \quad K_{GT}^{ij} = \frac{(N_j)^{z_i} (\gamma_i m_i)^{z_j}}{(N_i)^{z_j} (\gamma_j m_j)^{z_i}} = K_{ij} \frac{g_i^{z_j}}{g_j^{z_i}}$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Kationenaustauschselektivitätskoeffizienten wurden nach der Gaines-Thomas Konvention berechnet.

3.4 Folgereaktionen der Pyritverwitterung

3.4.1 pH-Pufferreaktionen

Die durch die Pyritverwitterung freigesetzte Säure wird in den Kippensedimenten beim Kontakt mit der Festphase durch eine Reihe von pH-Pufferreaktionen teilweise neutralisiert. Zu den Säurepufferreaktionen, die in den Kippen von Bedeutung sind, zählen die Auflösung von Carbonaten (Calcit, Dolomit, Siderit und Ankerit), Hydroxiden (u.a. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$), die Verwitterung von Alumosilikat-Mineralen sowie Kationenaustauschreaktionen (Blowes und Ptacek, 1994).

Den Pufferreaktionen werden in der Bodenkunde verschiedene pH-Pufferbereiche zugeordnet (Ulrich, 1981 und 1986; Schwertmann et al., 1987).

Die Pufferung durch Carbonate und Hydrogencarbonate (Pufferbereich pH 8 - 4.5) führt zur Freisetzung der in ihnen enthaltenen Metallkationen und von CO_2 . Diese Pufferreaktion ist abhängig vom CO_2 -Partialdruck in den Kippen.

Im Bereich pH 8 - 4 werden variable Ladungen der Austauscher protoniert und Metallkationen freigesetzt. Die eingetauschten Protonen setzen die Gitterkationen der Tonminerale frei, die wiederum an permanente Ladungen gebundene Metallkationen austauschen.

Im pH-Bereich 5.0 - 4.2, den Ulrich (1981) als Austauscherpufferbereich definiert, bilden sich in den Zwischenschichten der Tonminerale polymere Al-Hydroxo-Kationen $[\text{Al}(\text{OH})_x^{(3-x)+}]_n$. Bei pH < 3.1 können sich auch Fe-Hydroxopolymere in den Zwischenschichten bilden (Carstea et al., 1970). Es kommt dadurch zu einer Abnahme der KAK der Tonminerale.

Die Verwitterung von primären Silikaten zu Kaolinit oder anderen Tonmineralen (Tabelle 1) ist über einen weiten pH-Bereich von Bedeutung, sie tritt verstärkt bei pH < 6 auf und führt zur Freisetzung von Alkali- und Erdalkalikationen, Kieselsäure, Al und

Fe. Die Silikatverwitterungsraten verschiedener Silikate in Kippensedimenten einer Cu-Mine in Schweden wurden von Strömberg und Banwart (1994) mit $1 \cdot 10^{-14}$ bis $4 \cdot 10^{-14}$ mol m⁻² s⁻¹ angegeben.

Mineral	Auflösung
Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + \frac{3}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Biotit	$\text{KMg}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + 1.5 \text{Mg}^{2+} + 1.5 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Pyroxen	$\text{CaMg}_{0.7}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{1.7}\text{O}_6 + 3.4 \text{H}^+ + 1.1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 0.7 \text{Mg}^{2+} + 1.1 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.3 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 9/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
K-Feldspat	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 9/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1: Stöchiometrie der Silikatverwitterung (Ritchie, 1994; Appelo und Postma, 1993)

Die Auflösung von Al-Hydroxiden und Al-Hydroxosulfaten ist im pH < 4.2 als Pufferreaktion von Bedeutung (Al-Pufferbereich), sie führt zur Freisetzung von Al-Ionen in die Lösung.

Erst bei niedrigeren pH-Werten (pH < 3.8) werden Fe-Oxide und Fe-Hydroxide gelöst (Eisenpufferbereich). Bei diesen pH-Werten kommt es auch zur Zerstörung von Tonmineralen. Die Lösung von Fe^{III}-Hydroxiden kann auch reduktiv erfolgen, d.h. Fe²⁺ wird freigesetzt. Der pH-Bereich dieser Pufferung (pH 4.1 - 6.7) liegt höher als bei der nichtreduktiven Auflösung (Schwertmann et al., 1987).

Neben den oben angegebenen für Böden typischen Pufferreaktionen ist in den Kippensedimenten mit ihren hohen Sulfatgehalten auch die Pufferung durch Fe- und Al-Hydroxosulfate (Alunit, Jurbanit, Schwertmannit und Jarosite (s. Kap. 3.4.2)) von Bedeutung. Schwertmann et al. (1987) geben für Jurbanit einen Pufferbereich von pH 3 - 4.5 an.

Eine wichtige Pufferreaktion in der wässrigen Phase ist bei hohen Sulfatkonzentrationen und niedrigen pH-Werten in den Kippenwässern die Bildung von Hydrogensulfat (Wisotzky, 1994):



3.4.2 Sekundärmineralbildung

Jambor (1994) teilt die Mineralphasen in den Kippensedimenten in primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Minerale ein. Primäre Minerale werden durch die Bergbautätigkeit nur umgelagert und zerkleinert, nicht aber chemisch verändert. Sekundäre Minerale werden durch chemische Reaktionen in den Kippen gebildet, tertiäre entstehen durch Trocknung der Sedimente im Labor und quartäre während der Lagerung der getrockneten Proben. In der natürlichen Umgebung der Kippen beeinflusst die Fällung und Lösung der Sekundärminerale in entscheidendem Maße die Sicker- und Grundwasserzusammensetzung (Karathanasis et al., 1988; Alpers et al., 1994; Shum und Lavkulich, 1999). Die als Folge der Pyritoxidation freigesetzte Säure führt zu einer beschleunigten Verwitterung der in den Sedimenten enthaltenen Minerale (Silikate, Oxide und Carbonate) und zur Freisetzung von u.a. Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Al und Si. Zusammen mit den Produkten der Pyritverwitterung bilden sie sekundäre Mineralphasen in den Sedimenten. Alpers et al. (1994) und Jambor (1994) geben eine große Zahl von Sekundärmineralen an, die im Zusammenhang mit AMD auftreten. Zu diesen Mineralen, die sehr häufig, unabhängig vom jeweiligen Standort, gefunden werden, gehören die schwerer löslichen Sulfatminerale der Alunit-Jarosit Gruppe (Alunit $(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$, K-, Na-, Hydronium-Jarosit $((\text{K/Na/H})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$) und andere Al- und Fe-Hydroxosulfate wie Basaluminit $(\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O})$, Jurbanit $(\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_4))$, Copiapit $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{ H}_2\text{O})$ Schwertmannit $(\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4)$, Fibroferit $(\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{ H}_2\text{O})$, sowie Al- und Fe-Hydroxide und Oxihydroxide (Gibbsit $(\text{Al}(\text{OH})_3)$, Diaspor $(\text{AlO}(\text{OH}))$, Goethit $(\alpha\text{-FeO}(\text{OH}))$, Akaganeit $(\beta\text{-FeO}(\text{OH}))$, Lepidokrokit $(\gamma\text{-FeO}(\text{OH}))$, Ferrihydrit $(\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) und Fe-Oxide (Hämatit $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, Maghemit $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, Magnetit $(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$).

Die leichtlöslichen Sulfatminerale (u.a. Melanterit $(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O})$ Rozenit $(\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, Alunogen $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O})$, Gips $(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O})$, Coquimbite $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O})$ und Hexahydrat $(\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})$) entstehen in den Kippen aus den sauren Grubenwässern oft erst in Trockenheitsphasen durch Verdunstung und werden bei Wiederbefeuchtung gelöst.

Durch Mitfällung und Adsorption an Fe-Minerale wird auch die Konzentration von Übergangsmetallen (Cu, Zn, Cd, Ni) und Halbmetallen (As) in den Kippenwässern beeinflusst.

Erst in den letzten Jahren wurde die Bildung von Sekundärmineralen an verschiedenen Bergbaustandorten mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (XRD-Pulver-

aufnahmen) der Minerale und der Sedimente verstärkt untersucht. Die gebildeten Minerale können so direkt in den Sedimenten identifiziert werden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass nur Minerale erfasst werden, deren Struktur hinreichend kristallin ausgeprägt ist. Kirby et al. (1999a) fanden mit XRD in durch Kalkung behandelten Sedimenten und in den unbehandelten Sedimenten von Kohlenbergbauen in Zentral- und West-Pennsylvania vor allem Goethit und in den behandelten Sedimenten auch Gips (pH 3.5 - 6.3). Lin und Herbert (1997) wiesen in den mit einer Kalksteindecke überzogenen Abraumhalden einer Ni-Mine in Dalarna (Schweden) Goethit, Jarosit, Lepidokrokit, Gips und Cristabolut (SiO₂) und in den Ausfällungen an der Oberfläche auch Melanterit nach.

Reaktion	log ₁₀ K _L ^a	Name
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 4.638 ^b	Gips
$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 3.23 ^c	Jurbanit
	- 3.8 ^d	Jurbanit
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	9.66 ^b	Al(OH) ₃ am.
	8.04 ^b	Gibbsit
$1/5 (\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}) + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 12/5 \text{H}_2\text{O}$	5.0 ^f	Ferrihydrit
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	3.54 ^b	Fe(OH) ₃ am.
	2.70 ^b	Fe(OH) ₃ soil
$\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-1.0 ^e	Goethit
$\gamma\text{-FeO}(\text{OH}) + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.39 ^b	Lepidokrokit
$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O} + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 11 \text{H}_2\text{O}$	24 ^d	Basaluminit am.
$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3 \text{Al}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 1.4 ^g	Alunit
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O}$	- 2.46 ^b	Melanterit
$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 10.06 ^h	Fibroferrit
$\text{HFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 5.39 ^e	H-Jarosit
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 9.21 ^e	K-Karosit
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	- 5.28 ^e	Na-Jarosit
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 + 22 \text{H}^+ \rightleftharpoons 8 \text{Fe}^{3+} + 14 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$	18 ^f	Schwertmannit

^a Gleichgewichtskonstanten bei 25°C, ^bLindsay (1979), ^cvan Breemen (1973), ^dNordstrom (1982), ^eBall und Nordstrom (1991), ^fBigham et al. (1996b), ^gParkhurst (1995), ^hSullivan et al. (1988a). am.: amorph.

Tabelle 2: Im Zusammenhang mit AMD („acid mine drainage“) gefundene Sekundärmineralphasen und deren Löslichkeitsprodukte (log₁₀ K_L)

Friedrich (1997) fand in den Neurather Sanden des Braukohletagebaus Garzweiler Jarosite. Balkenhol et al. (2000) wiesen in verschiedenen Sedimenten aus den Tagebauen

Garzweiler und Zwenkau Gips und Jarosit nach. Im Abraum einer Cu-Mine in Kalifornien (USA) wiesen Levy et al. (1997b) Hämatit und K-Jarosit nach. Bei Untersuchungen von Kohleabraumhalden in Ohio, USA, fanden Bigham et al. (1996b) die Bildung von Ferrihydrit und Goethit ($\text{pH} \geq 6.5$), Schwertmannit und Goethit ($\text{pH} 2.8 - 4.5$) und Jarosit ($\text{pH} 2.6$). Bowel und Bruce (1995) identifizierten in einer Cu-Mine Goethit, Ferrihydrit, Lepidokrokit ($\text{pH} < 5$) sowie Jarosit und Gips bei $\text{pH} 5 - 8$. Karathanasis und Thomson (1995) untersuchten die Mineralogie von Sedimenten und Ausfällungen, die aus verschiedenen Bereichen von Sumpfgebieten („Constructed Wetlands“) stammten, die zur Behandlung von AMD aus einem stillgelegten Kohlenbergbau in Kentucky (USA) angelegt worden waren. In den Bereichen, in denen die AMD in die Sumpfgebiete einströmt ($\text{pH} \text{ ca. } 3$), hatten sich Goethit, Akaganeit, Schwertmannit, Lepidokrokit und Ferrihydrit gebildet. In den mit Kalkstein behandelten Bereichen innerhalb der Sumpfgebiete ($\text{pH} 3 - 7$) wiesen sie Gips, Lepidokrokit und Ferrihydrit nach. In Laborstudien zur Simulation von AMD wiesen Bigham et al. (1996a) Schwertmannit, Goethit und Jarosit nach.

Ein weiteres wichtiges Werkzeug zur Untersuchung der Beeinflussung der Sickerwässer in den Kippen durch Bildung und Fällung von Sekundärmineralphasen ist die Berechnung von Ionenaktivitätsprodukten (IAPs) und die Ermittlung von Sättigungsindices (SI) durch Vergleich der berechneten IAPs mit den Löslichkeitsprodukten der entsprechenden Minerale (Kap. 3.2). In Tabelle 2 sind die in dieser Untersuchung verwendeten Löslichkeitsprodukte der angegebenen Minerale aufgeführt.

4 Untersuchte Proben

4.1 Herkunft

Die untersuchten Sedimentproben stammten aus dem Tagebau Garzweiler (Rheinisches Braunkohlerevier) und dem Tagebau Zwenkau (Mitteldeutsches Braunkohlerevier) (Abbildung 2).

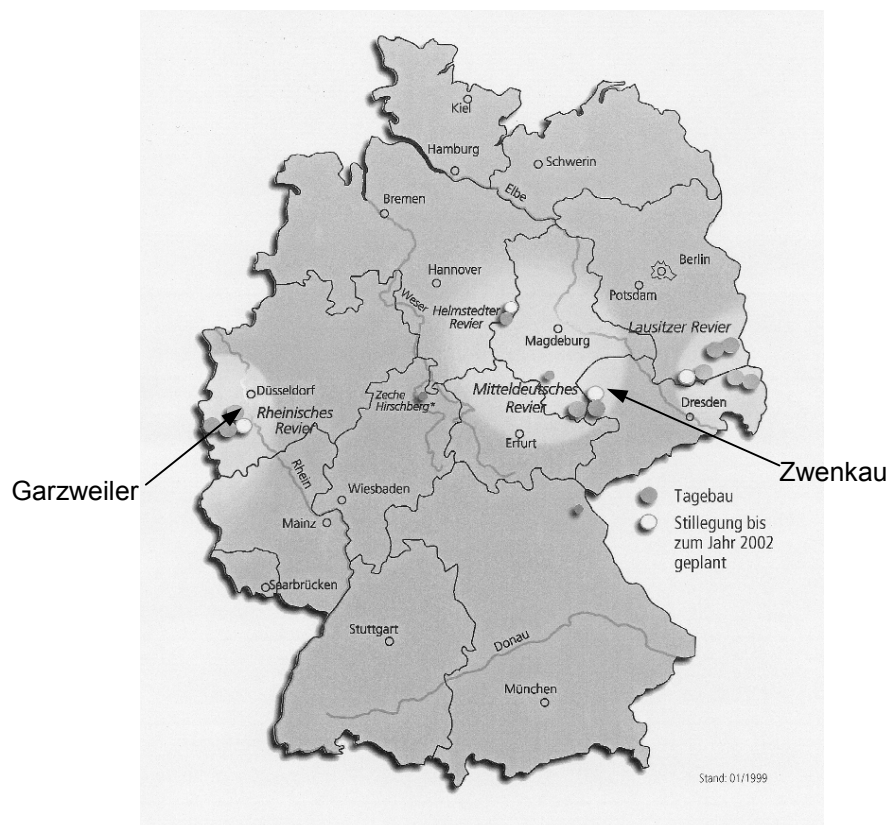


Abbildung 2: Braunkohle Lagerstätten in Deutschland (DEBRIV, 1999).

Die Probennahmen erfolgten am 19.1.1996 in Garzweiler und am 7.2.1996 in Zwenkau. Von den Proben wurden jeweils einige 100 kg an der vollentwässerten Abbauseite der Tagebaue entnommen. Dabei wurde darauf geachtet, dass sie möglichst noch nicht der Verwitterung durch den Luftsauerstoff ausgesetzt waren. Die Proben wurden zum Transport unter N_2 in Kunststofftonnen verpackt. Zur weiteren Lagerung wurden die Sedimentproben in Polyethylen-Beutel und -Dosen umgepackt und unter N_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

Die Proben aus Garzweiler (GNS) entstammten der Schicht Neurather Sand 6D der Ville Schichten. Diese Schichten sind erdgeschichtlich dem Tertiär (Miozän) zuzuordnen. Die Proben aus Zwenkau entstammten den Schichten Brauner Sand (ZBS), Glaukonitschluff (ZGL) und Grauer Sand (ZGS) aus den Böhlener Schichten, die erdgeschichtlich dem Tertiär (Oligozän) zugeordnet sind. Die Pyritgehalte der Proben wurden nach der Methode von Brumsack (1981) durch Verbrennung bei 550 °C und Detektion des entstandenen SO₂ bestimmt (Tabelle 3). Dabei wird ausgenutzt, dass sulfidisch gebundener Schwefel bei relativ niedrigeren Temperaturen verbrennt und die Freisetzung bei niedrigeren Temperaturen erfolgt als bei sulfatisch gebundenem.

Probe	Tagebau	Schicht	Pyrit-Gehalt [g kg ⁻¹]	Pyritgehalt [mmol kg ⁻¹]
GNS	Garzweiler	Neurather Sand 6D	16	129
ZBS	Zwenkau	Brauner Sand	95	795
ZGL	Zwenkau	Glaukonitschluff	67	561
ZGS	Zwenkau	Grauer Sand	28	234

Tabelle 3: Pyritgehalte und Herkunft der untersuchten Sedimentproben.

4.2 Mineralogie

Die Mineralzusammensetzung wurde mit XRD-Pulveraufnahmen bestimmt. Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, war die Zusammensetzung der Probe GNS vom Quarz dominiert (ca. 80 Gew.%), daneben fanden sich noch Anteile an Glimmer, Kaolinit, anderen Tonmineralen, Feldspat und kleine Mengen Gips, Dolomit (CaMg(CO₃)₂) bzw. Ankerit (Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂) und Anatas.

Die Proben ZBS und ZGS enthielten ebenfalls überwiegend Quarz. Der Quarzanteil in den einzelnen Fraktionen betrug zwischen 65 und 75 Gew.%. Den Rest machten Glimmer, andere Tonminerale und Feldspat, sowie Kaolinit, Dolomit und Gips in kleineren Mengen aus. Ungewöhnlich war das mit etwa 5 bis 10 Gew.% starke Auftreten von Klinoptiolith in der Feinfraktion von ZGS (Tabelle 4). Klinoptiolith ist ein Zeolithmineral, das mineralogisch zur Heulandit-Gruppe gehört, die normalerweise in Höhlräumen vulkanischer Gesteine auftreten.

In der Probe ZGL machten die Schichtsilikate und Quarz jeweils etwa die Hälfte des Mineralbestandes aus. Bei den Tonmineralen dominierten der Illit und Kaolinit mit jeweils 10 bis 15 Gew.%, weitere Tonminerale machten zwischen 15 und 20 Gew.% aus. Daneben enthielt die Probe noch Feldspäte und geringe Mengen Dolomit, Anatas und Gips (Tabelle 4). Die bei allen Proben vorhandenen Gipsmengen waren ein Hinweis auf

schon begonnene Pyritverwitterung während des Transports und der Lagerung der Proben.

Probe	Fraktion	Anteil	Quarz	Glimmer/ Illit	Kaolinit	TM	Feld- spat	Gips	Dolomit/ Ankerit	Sonstige
	[μm]	[%]				[g kg^{-1}]				
GNS	< 63	6	450 - 500	100	100	200	50	++	+	+ ^a
	> 63	94	800 - 850	50 - 100	50	-	50	<< 50	<< 50	-
ZBS	< 63	19	650 - 700	100	< 50	< 50	< 50	-	-	+ ^a
	> 63	81	700	50 - 100	<< 50	< 50	< 50	+	?	-
ZGL	< 63	18	500	100 - 150	100	150	<< 50	+	?	++ ^a
	> 63	82	500	100 - 150	100	200	<< 50	?	-	+ ^a
ZGS	< 63	41	700 - 750	50 - 100	< 50	100	< 50	-	<< 50	50 - 100 ^b
	> 63	59	750	100	<< 50	100	< 50	<< 50	-	-

+: vorhanden; ++: vorhanden (mehr als +); -: unterhalb der Nachweisgrenze; ?: vermutet. ^aAnatas, ^bKlinoptiolith.

Tabelle 4: Mineralogische Zusammensetzung der unverwitterten Sedimente. TM: andere Tonminerale mit Basisabständen von $d_{001} > 10 \text{ \AA}$. Die Fraktionen wurden trocknen abgesiebt.

4.3 Herstellung verschiedener Verwitterungsstufen

Für die Untersuchungen der Folgereaktionen der Pyritverwitterung wurden verschiedene Pyrit-Verwitterungsstufen der Sedimente im Labor hergestellt. Die Proben wurden in Kunststoffschalen bei Raumtemperatur unter ständigem Feuchthalten über unterschiedlich lange Zeiträume dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Die Dauer der Verwitterung, der Verwitterungsgrad und die Restpyritgehalte sind in Tabelle 5 angegeben.

Die Verwitterungsdauer betrug bei GNS 3 bis 180 Tage, bei den Proben aus Zwenkau 3 bis 130 Tage. Die Sulfidgehalte der Proben wurden nach der Methode von Brumsack (1981) bestimmt. Vor der S-Bestimmung wurden die Sedimentproben aus den Verwitterungsexperimenten durch Perkolation mit Wasser von leichtlöslichen Sulfaten und Schwefelsäure befreit, damit die Bestimmung des Sulfidschwefels nicht durch verdampfte Schwefelsäure verfälscht wurde.

Alle Proben wiesen schon nach 3 Tagen, bedingt durch Transport, Lagerung und Trocknung, einen Pyritverwitterungsgrad von 5 - 10 % auf. Der maximale Grad der Pyritoxidation lag zwischen 95 % bei ZGS und 55 % bei ZBS. Die Proben mit dem geringsten Ausgangsgehalt an Pyrit (GNS und ZGS) wiesen zum Ende der Verwitterung die höchsten Pyritverwitterungsgrade auf.

Probe	Verwitterungsdauer [d]	Pyritgehalt [mmol kg ⁻¹]	oxidiertes Pyrit [mmol kg ⁻¹]
GNS _{10%}	3	115	14
GNS _{15%}	18	110	19
GNS _{60%}	90	53	76
GNS _{90%}	180	19	110
ZBS _{5%}	3	739	56
ZBS _{10%}	20	689	106
ZBS _{40%}	67	463	332
ZBS _{55%}	130	354	441
ZGL _{5%}	3	547	14
ZGL _{15%}	20	493	68
ZGL _{45%}	67	315	264
ZGL _{70%}	130	161	400
ZGS _{10%} [†]	3	206	28
ZGS _{20%} [†]	20	189	45
ZGS _{80%}	67	47	187
ZGS _{95%}	130	17	217

Tabelle 5: Verwitterungsdauer, Pyritgehalte und die Menge des oxidierten Pyrits der in den Experimenten eingesetzten Sedimentproben. Die Verwitterungsgrade wurden aus dem Sulfidgehalt der Proben, bestimmt nach Brumsack (1981), berechnet. [†]der Verwitterungsgrad wurde aus dem extrahierbaren SO₄ bestimmt.

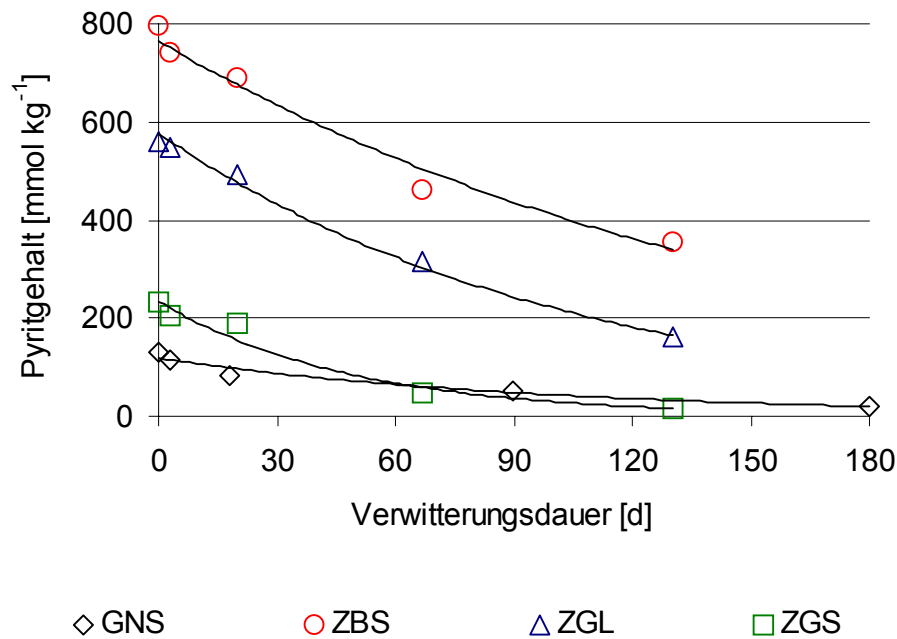


Abbildung 3: Verlauf der Pyritabnahme bei der Verwitterung der verschiedenen Sedimente. Die Messwerte wurden durch exponentielle Funktionen angepasst.

Der Verlauf der Pyritabnahme in den Sedimenten ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Abnahme der Pyritgehalte in den Proben ließen sich gut durch exponentielle Funktionen anpassen. Die Gleichungen für die einzelnen Proben lauten:

$$\text{GNS: } [\text{Pyrit}]_{\text{GNS}} = 117 e^{-0.01t} \quad (r^2=0.98)$$

$$\text{ZBS: } [\text{Pyrit}]_{\text{ZBS}} = 765 e^{-0.006t} \quad (r^2=0.98)$$

$$\text{ZGL: } [\text{Pyrit}]_{\text{ZGL}} = 576 e^{-0.01t} \quad (r^2=0.99)$$

$$\text{ZGS: } [\text{Pyrit}]_{\text{ZGS}} = 234 e^{-0.02t} \quad (r^2=0.98)$$

[Pyrit] bezeichnet den Pyritgehalt der Probe nach t Verwitterungstagen in mmol kg^{-1} .

Von Wisotzky (1994) wurde in Versuchsanschüttungen mit pyrithaltigen Sedimenten aus Garzweiler ein ähnlicher Verlauf des Pyritgehaltes während der Exposition mit Luftsauerstoff beobachtet. Auch hier wurde eine Abnahme des Pyritumsatzes mit zunehmender Verwitterungsdauer festgestellt.

5 Untersuchungsmethoden

Die nach der Verwitterung erhaltenen Sedimentproben wurden luftgetrocknet und auf 2 mm Korngröße gesiebt. Grobe Aggregate wurden vorher mit dem Backenbrecher zerkleinert. Bis zu den Untersuchungen wurden die Proben in PE-Pulverflaschen bei -20 °C gelagert. Die verwendeten Chemikalien hatten den Reinheitsgrad p. A., sie wurden von den Firmen Merck und Riedel-de Haën bezogen.

5.1 Konsekutive Batchversuche

Für die Batchversuche wurden jeweils 100 g (Probe GNS) oder 50 g (ZBS, ZGL, ZGS) der durch die Verwitterung erhaltenen Sedimentproben eingesetzt. In einem Filtrationsgefäß (Satorius Polycarbonat Filtrationsgerät SM 16510) wurde zu den Proben 100 ml (GNS) bzw. 50 ml (ZBS, ZGL, ZGS) Wasser gegeben. Die Suspension wurden durch Schütteln gut durchmischt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Durch das Stehenlassen über Nacht sollte gewährleistet werden, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Festphase einstellt. Die Annahme einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung kann nur näherungsweise gelten, da einige kinetisch gehinderte Reaktionen wie z.B. die Fällung von Jarositen und anderen Fe- und Al-Hydroxosulfaten oder die Verwitterung von Silikaten und Um- und Neubildung von Tonmineralen nach 18 h wahrscheinlich noch keinen Gleichgewichtszustand erreicht haben. Da aber das Versuchsdesign eine schrittweise Extraktion der Proben ermöglichen sollte, wurden die Proben aus Gründen der Durchführbarkeit der Versuche jeweils nur über Nacht stehen gelassen. Bei längerem Stehenlassen erhöht sich zudem der Einfluss der zusätzlich während der Versuchsdauer auftretenden Pyritverwitterung auf die Lösungszusammensetzung (Kap. 6.7.1).

Die durch Filtration gewonnenen Lösungen wurden als Gleichgewichtslösungen oder als Schritt 0 der Batchversuche bezeichnet. Die Filtration erfolgte mittels eines Membranfilters (Schleicher und Schuell, NC 03) mit 0.025 µm Porenweite, um sicherzustellen, dass sich nur gelöste und keine kolloidalen Spezies in den Lösungen befanden (Jones et al., 1974; Kimball et al., 1995). Nach der Equilibrierung mit Wasser wurden die Proben dann wiederholt mit einer der drei Testlösungen (Wasser, 100 mM CaCl₂ (GNS) bzw. 100 mM MgCl₂ (ZBS, ZGL und ZGS) oder 10 mM NaOH) extrahiert. Das verwendete Wasser wurde zuvor durch zweimaligen Ionentausch gereinigt. Die CaCl₂- und MgCl₂-Testlösungen wurden aus Fixanal Standardlösungen von Riedel-de Haën, die Natronlauge aus Merck Titrisol hergestellt. Nach jedem Extraktionsschritt wurde bei

den Sedimenten GNS, ZBS und ZGS die Hälfte der Lösung durch Vakuumfiltration zur Analyse entnommen. Auf Grund des hohen Schluff- und Tonanteils der Probe ZGL und der damit verbundenen hohen Wasserspeicherkapazität der Sedimente konnten bei dieser Probe bei jedem Schritt nur 2/5 der Lösung entnommen werden. Das verbliebene Filtrat wurde durch die Testlösung wieder auf das Ausgangsvolumen ergänzt und dem Sediment zugesetzt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben nach dem Extraktionsschritt über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dieses wurde 8, 6 (GNS_{15%}), bzw. 4 (GNS_{15%}, Testlösung NaOH) mal wiederholt. Die Lösungen wurden als Schritt 0 (Wasserzugabe), Schritt 1, Schritt 2 usw. (folgende Extraktionsschritte) der Batchversuche bezeichnet.

Der pH-Wert der Lösungen wurde mit einer Glaselektrode (Mettler-Toledo InLab 412), das Redoxpotenzial (E_H) mit einer Pt-Redox-Elektrode (Mettler-Toledo InLab 501) gemessen. Die Na-, K-, Mg-, Ca-, Mn-, Al-, Fe-, Si-, P- und S-Konzentrationen wurden mit ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) mit einem Spektrometer der Firma SPECTRO Analytical Instruments untersucht. Die mit ICP-AES gemessenen Schwefelkonzentrationen wurden als SO_4 angenommen (Hedin et al., 1994; Raue et al., 1991). Die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente sind für Na: 0.03, K: 0.08, Ca: 0.01, Mg: 0.01, Mn: 0.01, Fe: 0.01, Al: 0.04, Si: 0.01, S: 0.01 und P: 0.02 ppm. Die Messung erfolgte nach den von Meiwes et al. (1984) beschriebenen Standardverfahren. Fe^{2+} wurde photometrisch nach DIN 38406 - E1 - 1 (NAW, 1983) als Phenanthrolinkomplex bestimmt.

5.2 NH_4Cl -Extraktionen

Je 2.5 g der Sedimentproben wurden langsam (4 - 6 h) mit 100 ml einer 1 M NH_4Cl -Lösung perkoliert. Um Werte über die Austauschkapazität und Austauschbelegung der Proben zu erhalten, ohne die Ergebnisse durch die Extraktion von Salzen und Schwefelsäure zu verfälschen, wurden die NH_4Cl -Extraktionen auch an Proben durchgeführt, die vorher mit 100 ml Wasser extrahiert wurden. Die Konzentrationen in den Lösungen wurden mit ICP-AES bestimmt. Diese Werte der mit Wasser behandelten Proben wurden als Austauschkapazität der Sedimente angenommen und aus ihnen die Austauschbelegung bestimmt.

5.3 XRD-Untersuchungen

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden an zwei trocken abgeseihten Fraktionen der Sedimente (< 63 μm und 63 -2000 μm) durchgeführt. Vor den Untersu-

chungen wurden die Proben mit einer Planetenmühle im Achatbecher mit Achatkugeln pulverfein gemahlen. Die Untersuchungen erfolgten als Pulveraufnahmen mit einem Siemens-Diffraktometer D 500 mit Cu-K α Strahlung ($2\theta = 2-72^\circ$). Die Proben wurden in Al-Halterungen analysiert. Die XRD-Untersuchungen erfolgten am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der RWTH Aachen.

5.4 Modellrechnungen

Zur Berechnung der homogenen und heterogenen gekoppelten Gleichgewichte wurde das Programm PHREEQC (Parkhurst, 1995) mit der graphischen Benutzeroberfläche PHREEQCI (Charlton et al., 1997) verwendet. PHREEQC ist ein geochemisches Gleichgewichtsprogramm, geschrieben in C, das Massenerhaltung, Löslichkeitsprodukte, Ionenaustauschreaktionen, Stoffmengenbilanzen, Ladungsbilanzen in der Lösungsphase, die Davies-Gleichung und Redoxreaktionen berücksichtigt.

Jedes homogene und heterogene Gleichgewicht wird unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen in eine mathematische Gleichung umgeformt. Diese Gleichungen haben die Form von Massenwirkungsgesetzen, Löslichkeitsprodukten, Ionenprodukten und Kationenaustauschkoeffizienten. Die Kationenaustauschselektivitäts-Koeffizienten werden mit der Gaines-Thomas-Gleichung berechnet. Das Modell verwendet Austauschselektivitäts-Koeffizienten für den Austausch gegen H^+ , $K_{i/H}$, aber andere Koeffizienten können leicht für jedes Ionenpaar abgeleitet werden. Daneben wurden im Modell die Anfangskonzentrationen der einzelnen Elemente sowie die Kationenaustauschkapazität vorgegeben.

Das Modell beinhaltet die Ionen H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Die homogenen Reaktionen in der Lösungsphase beinhalten die Al-OH Komplexe: ($[AlOH]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al(OH)_3]^0$ und $[Al(OH)_4]^-$), Fe-OH Komplexe ($[FeOH]^+$, $[FeOH]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_3]^0$, $[Fe(OH)_4]^-$, $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ und $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$), Sulfatkomplexe ($[AlSO_4]^+$, $[Al(SO_4)_2]^-$, $[AlHSO_4]^{2+}$, $[Fe(SO_4)_2]^-$, $[FeHSO_4]^{2+}$, $[FeSO_4]^+$, $[FeSO_4]^0$, $[FeHSO_4]^+$, $[CaSO_4]^0$, $[CaHSO_4]^+$, $[MgSO_4]^0$, $[NaSO_4]^-$, $[KSO_4]^-$ und $[HSO_4]^-$), Carbonatkomplexe ($[FeCO_3]^0$, $[FeHCO_3]^+$, $[NaHCO_3]^0$, $[MgCO_3]^0$, $[MgHCO_3]^+$, $[CaCO_3]^0$ und $[CaHCO_3]^+$), Chloridkomplexe ($[FeCl]^+$, $[FeCl]^{2+}$, $[FeCl_2]^+$ und $[FeCl_3]^0$), Dissoziation von Wasser, das Kohlensäure- und Schwefelsäuresystem und Redoxreaktionen (H_2O/O_2 und Fe^{2+}/Fe^{3+}). Für die Berechnungen der homogenen Reaktionen wurde der im Programmpaket enthaltene thermodynamische Datensatz WATEQ4f (Ball und Nordstrom, 1991) verwendet. Die im Modell berücksichtigten

heterogenen Reaktionen waren Kationenaustausch und Fällung und Lösung der in Tabelle 2 angegebenen Salze.

Die Berechnungen der Ionenaktivitätsprodukte und der Verteilung der Al- und Fe-Spezies in den Lösungen erfolgte ebenfalls mit dem Programm PHREEQC unter Verwendung des thermodynamischen Datensatzes WATEQ4f (Ball und Nordstrom, 1991).

6 Ergebnisse

6.1 Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen

6.1.1 Gleichgewichtslösungen der Probe GNS

Im Verlauf der Verwitterung war nach 180 Tagen das in der Probe vorhandene Pyrit zu 90% oxidiert. Als unmittelbare Folge der Pyritoxidation stiegen die Fe^{III} - (von 0 auf $210 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$), die Fe^{II} - (von 0 auf $1.8 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$) und die Sulfat-Konzentration (von 16 auf $328 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$) in der Gleichgewichtslösung an. Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass der pH-Wert von 5.9 auf 2.0 fiel. Durch Folgereaktionen erhöhte sich die Al-Konzentration von 0 auf $79 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$. Die Ca-Konzentration in der Gleichgewichtslösung verdoppelte sich bei der Verwitterung von GNS_{10%} auf GNS_{15%}, im weiteren Verlauf blieb sie konstant. Die Mg-Konzentration in der Gleichgewichtslösung stieg stetig von 3 auf $18 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$ an. Zwischen den Al- und Mg-Konzentrationen besteht eine relativ enge Korrelation ($r=0.91$).

Probe	pH	E_{H}	Na	K	Ca	Mn	Mg	Fe^{II}	Fe^{III}	Si	Al	SO_4	PO_4
		[mV]											
GNS _{10%}	5.9 (0.0)	450	0.3 (0.0)	0.5 (0.0)	12 (0.3)	0.0 (0.0)	3.0 (0.1)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	nb	0.0 (0.0)	16 (0.6)	0.0 (0.0)
GNS _{15%}	3.7 (0.0)	530	0.3 (0.0)	1.4 (0.0)	26 (0.9)	0.2 (0.0)	8.0 (0.1)	4.0 (0.1)	0.0 (0.0)	0.6 (0.0)	0.6 (0.1)	42 (1.0)	0.0 (0.0)
GNS _{60%}	2.3 (0.0)	620	0.4 (0.1)	0.4 (0.0)	25 (0.5)	0.4 (0.1)	12 (1.3)	21 (0.5)	2.1 (1.5)	0.8 (0.1)	16 (1.8)	83 (5.0)	0.1 (0.0)
GNS _{90%}	2.0 (0.0)	725	0.3 (0.0)	0.3 (0.1)	26 (0.4)	1.0 (0.1)	18 (2.3)	1.8 (2.3)	210 (28)	nb	79 (12)	328 (41)	2.1 (0.5)

Tabelle 6: pH und E_{H} -Werte [mV] und Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe GNS in $\text{mmol}_c \text{ l}^{-1}$. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben ($n=3$).

Die Erhöhung der Al-Konzentration in den Lösungen ist ein Hinweis darauf, dass mit zunehmender Säureproduktion durch die oxidative Pyritverwitterung die in den Sedimenten enthaltenen Silikate gelöst wurden. Die Konzentrationen von Na, K und Mn zeigten keine größeren Änderungen. Daneben war ein leichter Anstieg der PO_4 -Konzentration zu beobachten. Zu Beginn der Verwitterung (GNS_{10%} und GNS_{15%}) kam es nur zu einem moderaten Anstieg der H-, Fe-, Al- und SO_4 -Konzentrationen, erst mit zunehmender Säureproduktion und Erschöpfung der Carbonat- und Austauscherpuffer

stiegen die Konzentrationen dieser Kationen und des Sulfates deutlich an (GNS_{60%} und GNS_{90%}).

Die Ladungsbilanz der einzelnen Lösungen war -0.2, -1.1, 5.0 bzw. 35 mmol_c l⁻¹ für die Proben GNS_{10%}, GNS_{15%}, GNS_{60%} bzw. GNS_{90%}. Der relativ große positive Ladungsüberschuss und die großen Standardabweichungen, die bei den Proben GNS_{60%} und GNS_{90%} auftraten, ließen sich durch die für die ICP-AES Messungen notwendige hohe Verdünnung der Proben (bis 1:100) erklären. Zudem kam es wahrscheinlich im Verwitterungsverlauf durch Fällungen von Sekundärmineralen zu Inhomogenitäten in den Proben, die trotz der vorangegangenen Homogenisierung nicht vollständig beseitigt werden konnten. Das Redoxpotenzial der Lösung verschob sich zunehmend in den oxidativen Bereich und das molare Fe^{II}/Fe^{III}-Verhältnis fiel von 15:1 (GNS_{60%}) auf 0.01:1 (GNS_{90%}). Das bei der Pyritoxidation entstandene Fe³⁺ (Gleichungen 1 und 2) wurde durch das noch in den geringer verwitterten Sedimenten enthaltene Pyrit reduziert (Gleichung 3), erst wenn der Großteil des Pyrits verwittert ist, so dass Fe³⁺ nicht mehr in Kontakt mit Pyrit kommt, ist dreiwertiges Eisen der dominierende Redoxzustand. Mit fortschreitender Pyritverwitterung änderte sich auch die Verteilung der Fe-Spezies in den Gleichgewichtslösungen (Abbildung 4). Bei den Proben GNS_{15%} und GNS_{60%} (pH 3.6 - 2.3 und E_H 530 - 620 mV) bildete Fe²⁺(aq) die wichtigste Eisenkomponente in der Lösung, daneben lag Eisen noch als [Fe^{II}SO₄]-Komplex vor. Bei der Probe GNS_{60%} traten in geringerem Maße auch noch andere FeSO₄-Komplexe auf. In der Lösung der Probe GNS_{90%} (pH 2 und E_H 725 mV) lag Eisen in der Lösung zu fast 90% in Form von Fe^{III}-Sulfatkomplexen vor. Erst bei dieser starken Verwitterungsstufe ließ sich nicht mit Sulfat komplexiertes Fe³⁺(aq) in nennenswerten Mengen in Lösung finden (Abbildung 4).

Al lag in den Lösungen hauptsächlich in Form von Al-Sulfatkomplexen vor (ohne Abb.). Der Anteil der AlSO₄-Komplexe änderte sich im Verlauf der Verwitterung nur wenig. Al trat in den Lösungen der Proben GNS_{15%}, GNS_{60%} und GNS_{90%} zu ca. 82 % in Form von Hydroxo- und Sulfatkomplexen auf. Zu Beginn der Verwitterung (GNS_{15%}) betrug der [AlSO₄]⁺-Anteil 69 % und der Anteil an [Al(SO₄)₂]⁻ 14 %, bei der hochverwitterten Probe GNS_{90%} stieg der [Al(SO₄)₂]⁻-Anteil auf 22%. Der Anteil an Al³⁺ lag bei ca. 18 %, AlOH-Komplexe traten nur in sehr geringem Maß (0.3 %) in der Probe GNS_{15%} auf. Die Berechnungen zeigten, dass mit zunehmender Verwitterung und steigenden Sulfatgehalten Fe- und Al-Sulfatkomplexe die Verteilung dieser Elemente in

den Lösungen bestimmten und damit einen Einfluss auf die Fe- und Al-Aktivitäten ausüben.

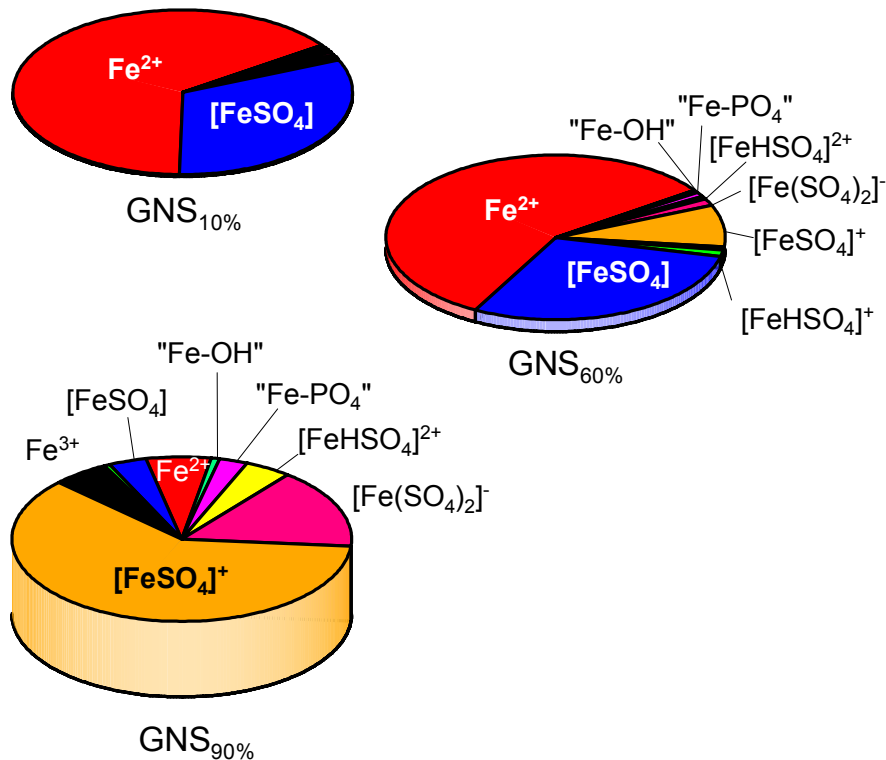


Abbildung 4: Fe-Verteilung in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe GNS. Die Höhe der Zylinder entspricht dem Verhältnis der Fe-Konzentrationen. „Fe-OH“ bezeichnet alle Fe-Hydroxokomplexe; „Fe-PO₄“ alle Fe-Phosphatkomplexe.

6.1.2 Gleichgewichtslösungen der Probe ZBS

Nach 180 Tagen Verwitterung war etwas mehr als die Hälfte (55 %) des ursprünglich in der Probe ZBS vorhandenen Pyrits verwittert (Tabelle 5). Die Probe ZBS wies bei der Probennahme den höchsten Pyritgehalt ($795 \text{ mmol FeS}_2 \text{ kg}^{-1}$) der untersuchten Proben auf. Im Verlauf der Verwitterung von ZBS_{5%} zu ZBS_{55%} wurde mit 441 mmol kg^{-1} die größte Pyritmenge aller Proben oxidiert. Dabei wurden erhebliche Mengen Fe und SO_4 mobilisiert und in die Gleichgewichtslösung abgegeben. Die Fe^{II} -Konzentration stieg von 25 auf $602 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$, die Fe^{III} -Konzentration von 0.2 auf $333 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$ und die SO_4 -Konzentration von 74 auf $1216 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$. Der pH-Wert fiel von 3.3 auf 1.6 (ZBS_{40%}) und stieg im letzten Verwitterungsschritt wieder leicht auf 1.8 (ZBS_{55%}) an. Der niedrige pH-Wert und die vergleichsweise hohen Fe- und Al-Konzentrationen in der

Gleichgewichtslösung der Probe ZBS_{5%} wiesen auf schon begonnene Verwitterung durch Transport, Lagerung und Trocknung hin. Das Redoxpotenzial in den Lösungen verschob sich zunehmend in den oxidativen Bereich, Fe^{II} blieb jedoch immer der dominierende Eisen-Redoxzustand. Das molare Fe^{II}/Fe^{III}-Verhältnis änderte sich von 15:1 bei der Probe ZBS_{10%} auf 2.1:1 bei der Probe ZBS_{40%} und auf 2.7:1 bei der Probe ZBS_{55%}. Die Al- und Si-Konzentrationen in den Lösungen stiegen erst bei hohem Verwitterungsgrad (ZBS_{55%}) deutlich an. Ein Anstieg bei hoher Verwitterung war auch für Mn und PO₄ zu beobachten. Die K- und Na-Konzentrationen blieben nahezu unverändert. Die Mg-Konzentration stieg mit zunehmender Pyritoxidation von 18 auf 58 mmol_c l⁻¹. Die Ca-Konzentration stieg im Verlauf der Verwitterung leicht von 25 auf 29 mmol_c l⁻¹ an (Tabelle 7).

In den Lösungen bestanden enge Korrelationen zwischen Al und Si (r=0.86), Al und Mg (r=0.99) sowie Al und SO₄ (r=0.97). Die Zunahme der Al-, Si- und Mg-Konzentrationen in den hohen Verwitterungsstufen und ihre enge Korrelation waren ein Hinweis auf die Verwitterung von Silikaten und die Zerstörung von Tonmineralen durch die bei der Pyritverwitterung freigesetzte Säure.

Probe	pH	E _H [mV]	Na	K	Ca	Mg	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn	Al	Si	SO ₄	PO ₄
							[mmol _c l ⁻¹]						
ZBS _{5%}	3.3 (0.1)	528 (6.2)	0.6 (0.0)	1.2 (0.1)	25 (0.4)	18 (0.6)	25 (0.7)	0.2 (0.0)	0.7 (0.0)	2.7 (0.1)	11 (4.9)	74 (1.5)	0.1 (0.1)
ZBS _{10%}	2.3 (0.0)	599 (8.4)	0.4 (0.0)	0.9 (0.0)	24 (0.6)	18 (0.8)	100 (3.1)	10.0 (2.8)	0.9 (0.0)	15.2 (0.6)	30 (0.8)	171 (4.2)	0.4 (0.1)
ZBS _{40%}	1.6 (0.0)	643 (0.8)	0.6 (0.1)	0.6 (0.3)	28 (0.9)	34 (1.4)	401 (17)	282 (15)	1.7 (0.1)	99 (8.1)	34 (5.1)	834 (41)	4.0 (0.2)
ZBS _{55%}	1.8 (0.0)	631 (1.1)	0.7 (0.1)	0.7 (0.0)	29 (0.7)	58 (0.7)	602 (18)	333 (14)	8.4 (0.2)	233 (8)	98 (11)	1216 (36)	5.0 (0.3)

Tabelle 7: pH und E_H-Werte [mV] und Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZBS in mmol_c l⁻¹. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben (n=6).

Die Darstellung der Verteilung der Fe-Spezies in den Lösungen in Abbildung 5 zeigt, dass Eisen bei den gering verwitterten Proben ZBS_{5%} und ZBS_{10%} größtenteils als Fe²⁺(aq) in der Lösung vorlag. Mit zunehmender Verwitterung wurden Fe^{II}SO₄-Komplexe dominant. Das bei den hohen Verwitterungsstufen vorhandene dreiwertige Eisen lag zu über 90% in Form von Sulfatkomplexen vor. FeOH-Komplexe hatten bei allen Verwitterungsstufen keine Bedeutung.

Al trat in allen Lösungen zu über 80% in Form von AlSO_4 -Komplexen auf. $[\text{AlSO}_4]^+$ stellte den größten Anteil, dann folgten $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ und Al^{3+} . Im Verlauf der Verwitterung nahm der Anteil an $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ von 17 auf 6.6 % und $[\text{AlSO}_4]^+$ von 66 auf 54 % ab. Gleichzeitig erhöhte sich der $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ -Anteil von 18 auf 39 %. Andere Spezies traten nicht auf. Der Anteil von Ca-Sulfat- und Ca-Hydrogensulfat-Komplexen in der Lösung nahm von 40 % bei der Probe ZBS_{5%} auf 52 % bei der Probe ZBS_{55%} zu. Gleichzeitig stieg der Anteil an $[\text{HSO}_4]^-$ in der Lösung von 1.6 auf 15% (ZBS_{40%}) und fiel dann wieder auf 8.4% bei der Probe ZBS_{55%} (ohne Abb).

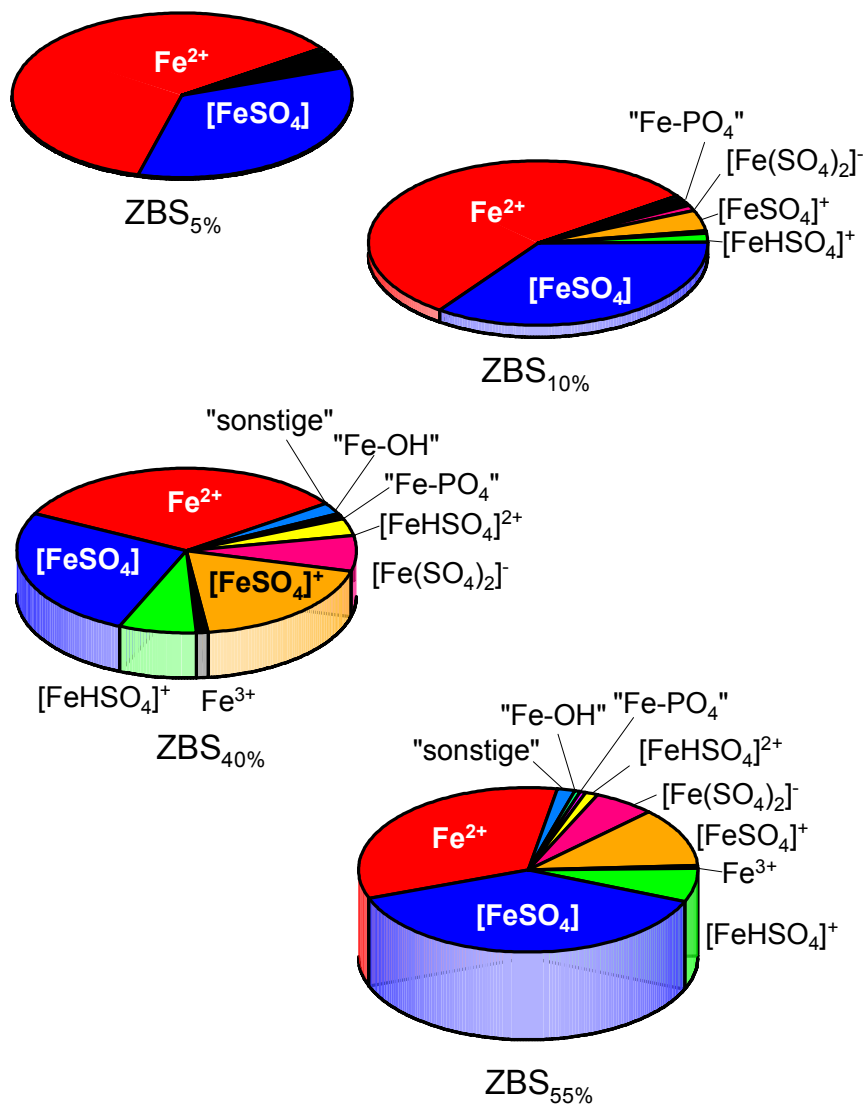


Abbildung 5: Fe-Verteilung in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZBS. Die Höhe der Zylinder entspricht dem Verhältnis der Fe-Konzentrationen. „Fe-OH“: alle Fe-Hydroxokomplexe; „Fe-PO₄“: alle Fe-Phosphatkomplexe; „sonstige“: übrige Fe-Komplexe

6.1.3 Gleichgewichtslösungen der Probe ZGL

Die Probe ZGL wies den höchsten Tonmineralgehalt aller Proben auf (Tabelle 4). Auch hier wurde, wie bei der Probe ZBS, durch die 130tägige Verwitterung im Labor keine vollständige Oxidation des Pyrits erreicht. Im Verlauf der Verwitterung wurden 400 mmol FeS₂ kg⁻¹ oxidiert. Als Folge stiegen die Fe^{II}-Konzentrationen von 0.3 auf 210 mmol_c kg⁻¹, die Fe^{III}-Konzentrationen von 0.0 auf 655 mmol_c l⁻¹ und die SO₄-Konzentrationen von 54 auf 1172 mmol_c kg⁻¹ an. Der pH-Wert in der Lösung sank von 4.6 auf 1.5 (Tabelle 8), die Gleichgewichtslösung der Probe ZGL_{70%} hatte damit den niedrigsten pH-Wert aller untersuchten Lösungen. Der Al-Gehalt stieg bei der Verwitterung von ZGL_{15%} zu ZGL_{70%} um den Faktor 45, die Mg-Konzentration in der Gleichgewichtslösung verachtfachte sich im Verlauf der Verwitterung von 15 auf 120 mmol_c kg⁻¹. Ebenso stiegen die Si- und die PO₄-Konzentrationen drastisch in den letzten Verwitterungsstufen an. Auch in den Gleichgewichtslösungen der Probe ZGL bestanden enge Korrelationen zwischen den Al- und Mg-Konzentrationen (r=0.96) und den Al- und Si-Konzentrationen (r=0.86).

Probe	pH	E _H [mV]	Na	K	Ca	Mg	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn	Al	Si	SO ₄	PO ₄
							[mmol _c l ⁻¹]						
ZGL _{5%}	4.6 (0.1)	466 (8.4)	0.7 (0.1)	1.5 (0.2)	29 (0.5)	15 (0.5)	0.3 (0.1)	0.0 (0.0)	0.3 (0.0)	0.1 (0.0)	6.6 (1.7)	54 (0.9)	0.1 (0.0)
ZGL _{15%}	3.0 (0.1)	552 (5.0)	1.3 (0.1)	2.2 (0.1)	24 (0.4)	34 (1.6)	23 (1.6)	0.3 (0.1)	1.2 (0.1)	4.1 (0.3)	10 (1.5)	90 (4.0)	0.1 (0.0)
ZGL _{45%}	1.6 (0.0)	659 (1.3)	1.9 (0.6)	0.6 (0.1)	28 (0.3)	103 (4.2)	285 (11)	383 (13)	4.0 (0.1)	106 (3.8)	85 (4.4)	888 (23)	16 (0.6)
ZGL _{70%}	1.5 (0.0)	681 (3.0)	1.4 (0.6)	0.0 (0.0)	31 (0.5)	120 (8.7)	210 (28)	655 (41)	4.0 (0.3)	188 (15)	249 (7.9)	1172 (77)	15 (1.6)

Tabelle 8: pH und E_H-Werte [mV] und Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGL in mmol_c l⁻¹. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben (n=6).

Das molare Fe^{II}/Fe^{III}-Verhältnis fiel von 115:1 (ZGL_{15%}) auf 0.5:1 (ZGL_{70%}). Die Lösungen der gering verwitterten Proben (ZGL_{5%} und ZGL_{15%}) enthielten fast ausschließlich zweiwertiges Eisen. Dabei bestimmten Fe²⁺(aq) und [FeSO₄] die Eisenverteilung in den Lösungen. Bei den höher verwitterten Proben dominierten Fe^{III}-Spezies. Bei ZGL_{45%} und ZGL_{70%} waren [FeSO₄]⁺, Fe²⁺(aq), [FeSO₄], [Fe(SO₄)₂]⁻ und Fe³⁺(aq) bestimmend (Abbildung 6).

Die Al-Verteilung in den Lösungen war bestimmt durch $[\text{AlSO}_4]^+$, $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ und Al^{3+} . Dabei dominierte in allen Lösungen $[\text{AlSO}_4]^+$. Im Verlauf der Verwitterung von ZGL_{5%} zu ZGL_{70%} verringerte sich der Anteil an $[\text{AlSO}_4]^+$ in der Lösung von 67 % auf 58 %, der $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ -Anteil sank von 15 % auf 10 %. Dagegen stieg mit zunehmender Verwitterung der Anteil an $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ von 16 % auf 32 % an (ohne Abb.). Die gering verwitterte Probe ZGL_{5%} enthielt noch in sehr geringem Maße Al- und Fe-Hydroxokomplexe.

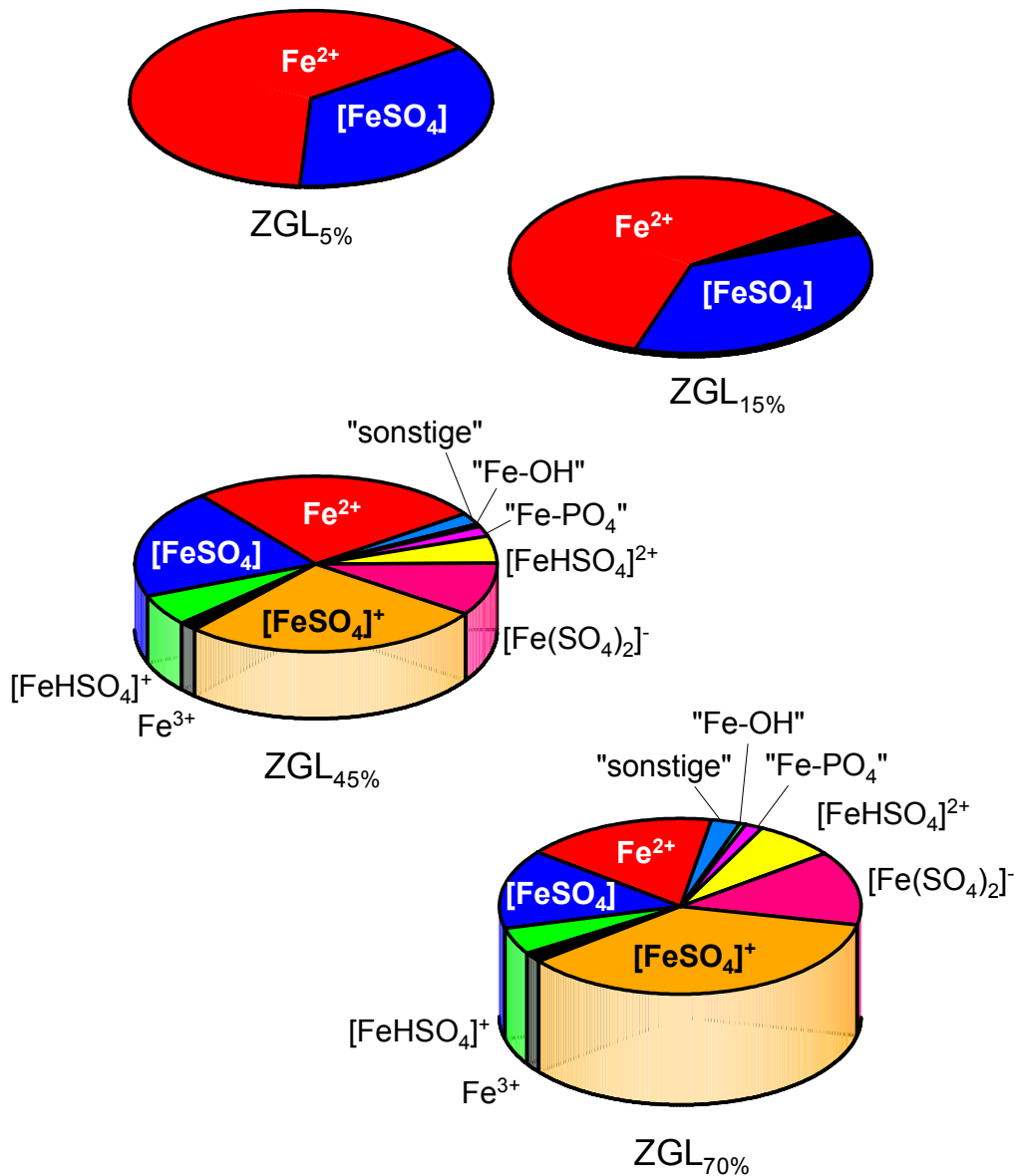


Abbildung 6: Fe-Verteilung in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGL. Die Höhe der Zylinder entspricht dem Verhältnis der Fe-Konzentrationen. „Fe-OH“ bezeichnet alle Fe-Hydroxokomplexe; „Fe-PO₄“ alle Fe-Phosphatkomplexe; „sonstige“: übrige Fe Komplexe.

Während Al in den Lösungen aller Verwitterungsstufen hauptsächlich in Form von Hydroxo- und Sulfato-Komplexen vorlag, bildete $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ in den Lösungen der geringer

verwitterten Proben die Hauptkomponente. Erst mit zunehmendem Verwitterungsgrad und Dominanz von dreiwertigem Eisen bestimmten Hydroxo- und Sulfato-Komplexe die Fe-Verteilung in den Lösungen.

6.1.4 Gleichgewichtslösungen der Probe ZGS

Die Probe ZGS hatte den geringsten Ausgangspyritgehalt (234 mmol kg^{-1}) der Proben aus dem Tagebau Zwenkau. Im Verlauf der 180-tägigen Verwitterung wurden $217 \text{ mmol FeS}_2 \text{ kg}^{-1}$ oxidiert, das entsprach 95 % des ursprünglich in den Sedimenten enthaltenen Pyrits. Demnach wies die Probe ZGS_{95%} den höchsten Pyritverwitterungsgrad aller untersuchten Sedimentproben auf. Tabelle 9 ist zu entnehmen, dass der pH-Wert der Gleichgewichtslösung der Probe ZGS_{10%} zu Beginn der Verwitterung mit pH 6.4 noch im Carbonatpufferbereich lag. Auch die XRD-Untersuchungen (Tabelle 17) zeigten, dass in der Probe ZGS_{10%} Carbonate vorhanden waren, die die bei der Pyritoxidation entstandene Säure puffern konnten. Der pH-Wert fiel im Verlauf der Verwitterung auf 1.9 (ZGS_{95%}). In der Lösung der Probe ZGS_{10%} ließen sich nur sehr geringe Mengen Al und Fe ($<0.01 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) nachweisen. Da aber bereits in dieser Probe ein Teil des Pyrits verwittert war, hierfür sprach neben der Bestimmung des Sulfidgehaltes auch die SO_4 -Konzentration von $60 \text{ mmol}_c \text{ l}^{-1}$, konnte davon ausgegangen werden, dass die durch die Pyritoxidation entstandene Säure durch Pufferprozesse neutralisiert wurde und das durch die oxidative Pyritverwitterung freigesetzte Eisen als schwerlösliches Salz gefällt oder auf andere Weise festgelegt worden war.

Probe	pH	E_H	Na	K	Ca	Mg	Fe^{II}	Fe^{III}	Mn	Al	Si	SO_4	PO_4
		[mV]					[mmol _c l ⁻¹]						
ZGS _{10%}	6.4 (0.2)	422 (12)	0.6 (0.0)	1.1 (0.0)	24 (0.5)	33 (0.8)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.4 (0.0)	0.0 (0.0)	5.6 (0.1)	60 (1.4)	0.1 (0.0)
ZGS _{20%}	3.3 (0.0)	553 (3.4)	0.8 (0.0)	1.3 (0.0)	23 (0.4)	43 (0.4)	10 (0.4)	0.2 (0.0)	1.0 (0.0)	3.1 (0.1)	11 (1.1)	80 (1.8)	0.1 (0.0)
ZGS _{80%}	2.0 (0.0)	677 (0.5)	0.5 (0.1)	nn nn	25 (0.2)	52 (2.2)	65 (2.0)	135 (5.0)	1.9 (0.1)	25 (1.1)	30 (1.6)	291 (10)	11 (0.7)
ZGS _{95%}	1.9 (0.0)	706 (1.6)	0.8 (0.2)	0.8 (0.6)	27 (0.4)	106 (2.4)	43 (2.6)	314 (6.5)	3.6 (0.1)	74 (1.9)	134 (4.7)	519 (10)	24 (0.9)

Tabelle 9: pH und E_H -Werte [mV] und Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS in $\text{mmol}_c \text{ l}^{-1}$. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben (n=6).

Im Verlauf der Verwitterung stiegen die Konzentrationen der Pyritoxidationsprodukte SO_4 von 60 auf $519 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, Fe^{II} von 0.01 auf $43 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ und Fe^{III} von 0 auf 314

mmol_c kg⁻¹ an. Durch Folgereaktionen stiegen die Al-Konzentrationen auf 74 mmol_c kg⁻¹, die Mg-Konzentrationen von 33 auf 106 mmol_c kg⁻¹ und die Si-Konzentrationen von 5.6 auf 134 mmol_c kg⁻¹ an. Auch die Mn- und PO₄-Konzentrationen erhöhten sich als Folge der Verwitterung.

Die Na- und K-Konzentrationen zeigten hingegen keine signifikanten Änderungen im Verlauf der Verwitterung (Tabelle 9).

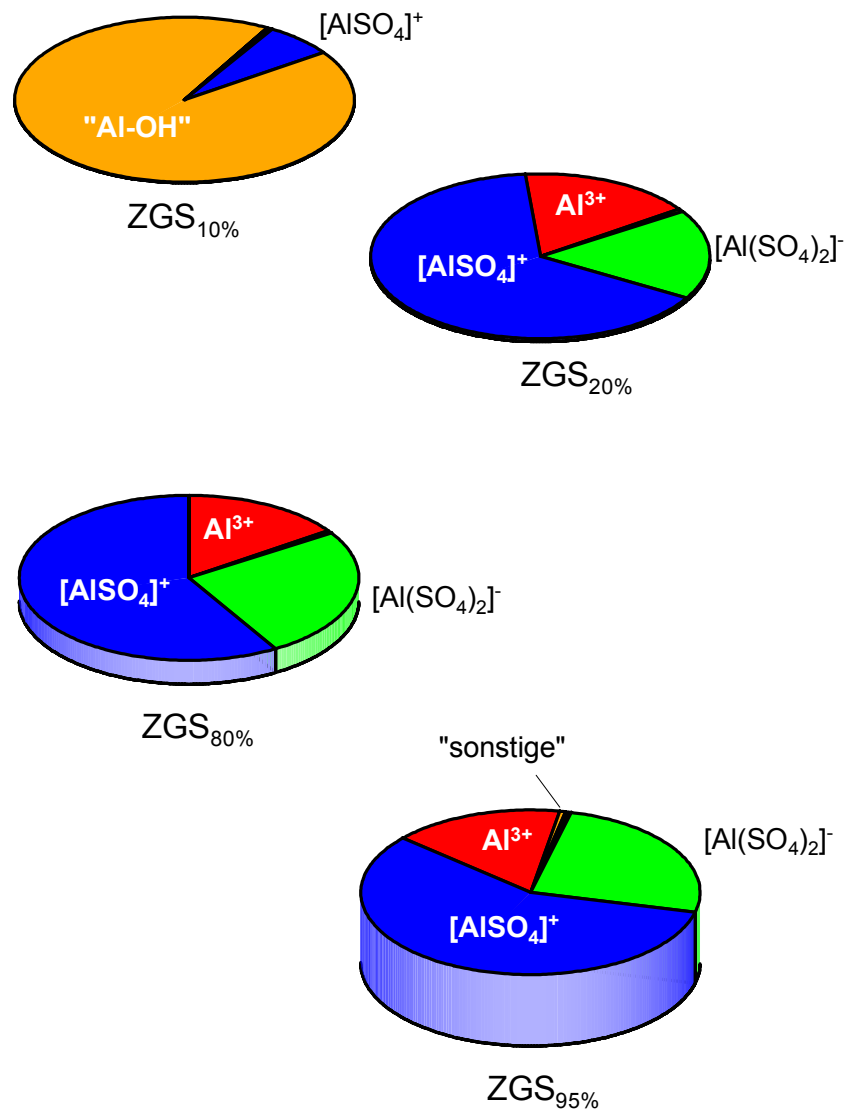


Abbildung 7: Al-Verteilung in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS. Die Höhe der Zylinder entspricht dem Verhältnis der Al-Konzentrationen. „Al-OH“ bezeichnet alle Al-Hydroxokomplexe; „sonstige“ bezeichnet alle übrigen Al-Komplexe.

Auch bei dieser Probe bestanden enge Korrelationen zwischen den Konzentrationen der Folgeprodukte der Pyritverwitterung in den Gleichgewichtslösungen. Die Korrelations-

koeffizienten lauteten für Al/Mg $r=0.99$ und für Al/Si $r=0.89$. Diese Elemente wurden wahrscheinlich durch Silikatverwitterung mobilisiert.

In den Abbildungen 7 und 8 ist die mit PHREEQC berechnete Verteilung der Al- und Fe-Spezies in den Gleichgewichtslösungen dargestellt. Bei der Probe ZGS_{10%} (pH=6.4 und $E_H=422$ mV) lagen die geringen in der Probe gefundenen Fe- und Al-Mengen fast vollständig in der Form von Hydroxokomplexen vor. Bei den höher verwitterten Proben (ZGS_{20%}, ZGS_{80%} und ZGS_{95%}) dominierten Al- und Fe-Sulfatkomplexe.

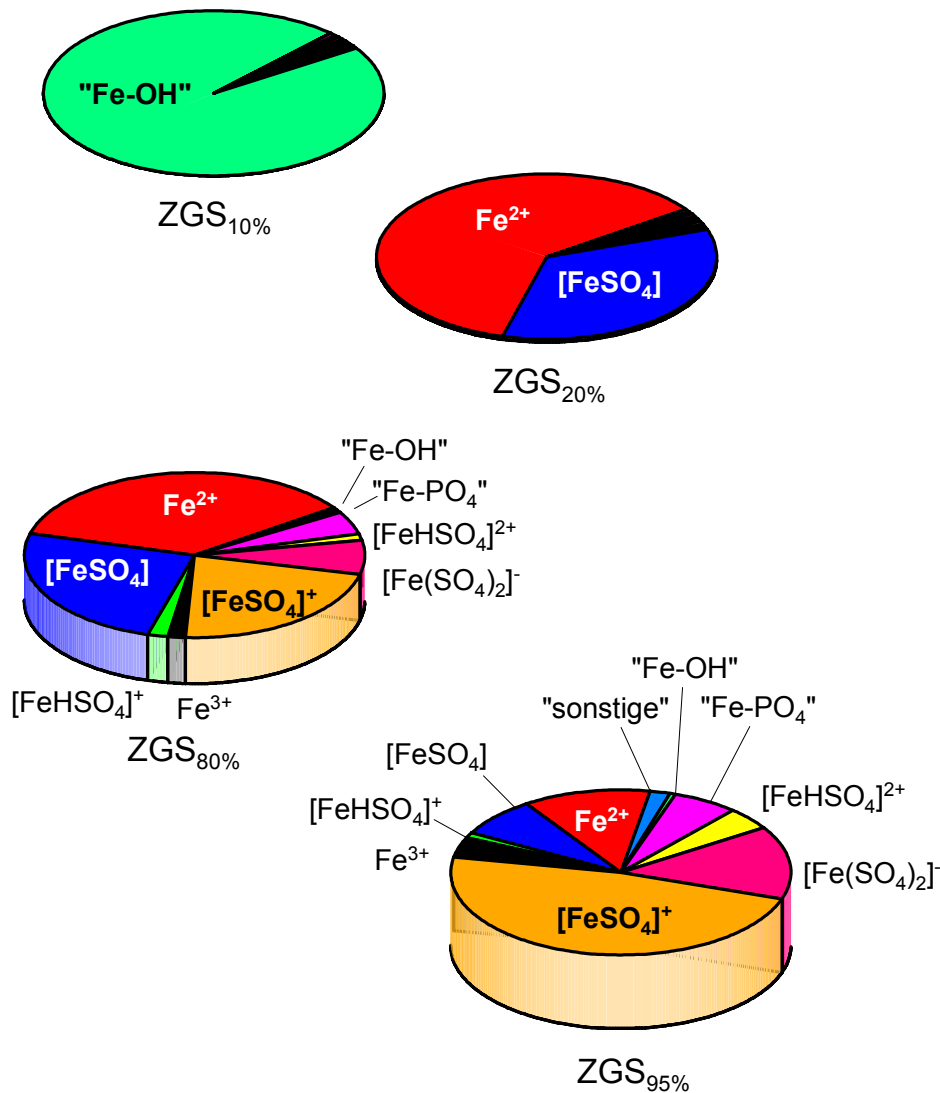


Abbildung 8: Fe-Verteilung in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS. Die Höhe der Zylinder entspricht dem Verhältnis der Fe-Konzentrationen. „Fe-OH“ bezeichnet alle Fe-Hydroxokomplexe; „Fe-PO₄“ alle Fe-Phosphatkomplexe

Al lag in der Probe ZGS_{20%} zu 66 % als [AlSO₄]⁺, zu 18% als [Al(SO₄)₂]⁻ und zu 17% als Al³⁺(aq) in den Lösungen vor. Im Verlauf der Verwitterung zu ZGS_{95%} nahm der

Anteil an $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ auf 25 % zu, der Anteil an $[\text{AlSO}_4]^+$ verringerte sich auf 58 %. Abbildung 8 zeigt, dass die Änderungen in der Zusammensetzung der Fe-Spezies im Verlauf sehr viel deutlicher waren als bei der Verteilung der Al-Spezies. Die Fe-Verteilung war deutlich abhängig vom Redoxpotenzial der Lösung. In der weniger verwitterten Probe ZGS_{20%} lag Eisen zu 63% als $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ und zu 36 % als $[\text{FeSO}_4]$ vor. Mit fortschreitender Pyritoxidation traten zunehmend $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4$ -Komplexe auf, der Anteil an $[\text{FeSO}_4]^+$ stieg von 22 (ZGS_{80%}) auf 48 % (ZGS_{95%}) und der $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$ -Anteil von 6.7 auf 14 %. Bei der hochverwitterten Probe wurden daneben 3.9 % $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ in der Lösung gefunden. Auch bei weitgehender Verwitterung traten noch $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ und $[\text{FeSO}_4]$ in den Lösungen auf.

6.1.5 Zusammenfassende Betrachtung der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen

In Folge der Pyritverwitterung war in den Gleichgewichtslösungen aller Standorte eine deutliche Absenkung des pH-Wertes bis auf $\text{pH} \approx 2$ und ein Anstieg der Fe- und Sulfat-Konzentrationen zu beobachten. Die dabei mobilisierten Mengen waren, wie zu erwarten, vom Ausgangspyritgehalt der Proben abhängig. 70 % des durch die Pyritoxidation mobilisierten Sulfats wurden in den Gleichgewichtslösungen bei allen Proben in den höchsten Verwitterungsstufen wiedergefunden. Anders verhielten sich die Fe-Konzentrationen, hier wurden bei den am weitesten verwitterten Proben GNS_{90%} und ZGS_{95%} nur 64 % bzw. 58 % des während der Pyritverwitterung gebildeten Fe in den Gleichgewichtslösungen gefunden, bei den weniger verwitterten Proben ZBS_{55%} und ZGL_{70%}, waren es 93 % bzw. 70 %. Grund hierfür kann die Bildung von schwerlöslichen Fe^{III} -Salzen sein, die erst mit fortgeschrittener Verwitterung entstehen können, da ansonsten Fe^{III} durch Pyrit reduziert wird und nicht gefällt werden kann. Durch Folgereaktionen wurden Al, Mg, Si und PO_4 mobilisiert und in die Lösung abgegeben, dabei erfolgte die größte Konzentrationszunahme für Al, Si und PO_4 zumeist erst bei hohen Verwitterungsgraden. Die Ca-Konzentrationen blieben in den Gleichgewichtslösungen annähernd konstant. Eine Ausnahme bildete die Probe GNS, bei der es zu einer Verdoppelung der Ca-Konzentrationen im ersten Verwitterungsschritt kam. Eine Erklärung für das Gleichbleiben der Ca-Konzentrationen in fast allen Gleichgewichtslösungen ist das Gleichgewicht von Ca mit einer Salzphase (Gips). Die leichte Erhöhung der Konzentrationen mit fortschreitender Verwitterung lässt sich auf eine zunehmende Komplexierung von Ca und somit eine Steigerung der Löslichkeit zurückführen.

Das Redoxpotenzial der Lösungen stieg mit zunehmender Verwitterung deutlich an, bei den Proben, deren Pyrit fast vollständig oxidiert war bis $E_H \approx 700$ mV. Das Fe^{II}/Fe^{III} -Verhältnis verschob sich im Verlauf der Verwitterung zugunsten von Fe^{III} . Solange aber Pyrit noch in größeren Mengen in den Proben vorhanden war, stellte Fe^{II} den dominierenden Redoxzustand dar. Das war ein deutlicher Hinweis auf die Bedeutung von Fe^{III} als Pyrit-oxidationsmittel (Gleichung 4 in Kap. 3.1). Erst wenn kein oder nur noch wenig Pyrit in den Proben vorhanden war, traten Fe^{III} -Spezies in größerem Maße in den Lösungen auf. Bei hohen Pyritverwitterungsgraden (> 60 %) mit $E_H > 660$ mV und $pH < 2$ war Fe^{III} der dominierende Eisen-Redoxzustand in den Gleichgewichtslösungen. In den Lösungen der geringer verwitterten Proben (pH 4.6 - 3.3 und E_H 450 - 600 mV) war $Fe^{2+}(aq)$ die dominierende Fe-Spezies. Mit weiterer Pyritoxidation war die Fe-Verteilung in den Lösungen durch $Fe^{II}SO_4^-$ und $Fe^{III}SO_4^-$ -Komplexe bestimmt. Erst bei hohen Verwitterungsstufen ($pH < 2.5$ und $E_H > 600$ mV) trat auch $Fe^{3+}(aq)$ in nennenswertem Umfang in den Lösungen auf.

Die Al-Verteilung änderte sich im Verlauf der Verwitterung in weitaus geringerem Maße als die Fe-Verteilung. $Al^{3+}(aq)$ und $AlSO_4^-$ -Komplexe dominierten die Lösungen der verwitterten Proben. Mit zunehmender Oxidation stieg der Anteil an mit Sulfat komplexiertem Al an. Nur bei der gering verwitterten Probe ZGS_{10%} ($E_H = 450$ mV und $pH = 6.3$) konnten Fe- und Al-Hydroxokomplexe als bestimmende Spezies in den Lösungen nachgewiesen werden. Organische Fe- und Al-Komplexe wurden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Messungen der Gehalte an gelöstem organischen Kohlenstoff in den Lösungen zeigten, dass diese bei GNS keine quantitativ bedeutende Rolle spielten.

Eine fast identische Fe- und Al-Spezies-Verteilung fanden auch Monterroso et al. (1994) in Extrakten von Bergbauböden und Monterroso und Macías (1998a) in den Sickerwässern einer Kippe des As Pontes-Braunkohlenbergbaus in Nordspanien. Hier dominierten in den Lösungen mit $pH < 5$ ebenfalls $AlSO_4^-$ -Komplexe und $Al^{3+}(aq)$ die Al-Verteilung. Die Verteilung der Fe-Spezies war durch die E_H/pH -Bedingungen und den SO_4^- -Gehalt in der Lösung bestimmt, in Lösungen mit $pH < 4.0$ und $E_H > 600$ mV wurde Fe als $[Fe^{II}SO_4]^-$, als $Fe^{2+}(aq)$ und $Fe^{3+}(aq)$ gefunden, bei E_H Werten > 660 mV dominierten $[Fe^{III}SO_4]^-$ Komplexe. Bei pH 4.5 - 6.0 war $Fe^{2+}(aq)$ die dominierende Form, daneben kamen noch $Fe^{II}SO_4^-$ - und $FeOH$ -Komplexe in den Lösungen vor.

In den Gleichgewichtslösungen aller Proben ließ sich eine enge Korrelation zwischen Al und Mg, sowie zwischen Al und Si bei den Proben aus Zwenkau nachweisen. Die

Korrelationen zwischen diesen Elementen legen nahe, dass Al, Mg und Si im Verlauf der Verwitterung durch dieselben Prozesse, wahrscheinlich durch die Verwitterung von Silikaten, z.B. Biotit, mobilisiert wurden. Korrelationen mit K und Na wurden nicht untersucht, da für diese Elemente die Analysenwerte auf Grund der geringen Konzentrationen in den Lösungen mit großen Abweichungen behaftet waren. Für die Probe GNS lagen für eine Korrelationsanalyse zwischen Al und Si nicht genügend Messwerte für Si vor.

6.1.5.1 Berechnete pH-Werte, Fe- und SO₄-Konzentrationen und Vergleich mit den experimentellen Daten.

Aus den bei der Verwitterung oxidierten Pyritmengen (Tabelle 5) wurden mit PHREEQC die Fe- und SO₄-Konzentrationen sowie der pH-Wert in den Gleichgewichtslösungen berechnet, die sich in Folge der FeS₂-Oxidation einstellen. Dabei wurden heterogene Prozesse unter Einbeziehung der Festphase wie Kationenaustausch und Salzfällung und -lösung nicht berücksichtigt.

Der Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Werten in Abbildung 9 zeigt, dass der gemessene pH-Wert bei allen Verwitterungsstufen deutlich über dem Wert liegt, der aus der Pyritverwitterung zu erwarten wäre. pH-Pufferprozesse der Festphase wie Auflösung von Carbonaten, Silikatverwitterung und Kationenaustausch haben demnach einen großen Anteil an der Einstellung des pH-Wertes in der Lösung. Die gemessenen Fe- und SO₄-Konzentrationen in den Lösungen lagen deutlich unter den berechneten Werten. Sowohl Fe als auch SO₄ wurden in der Festphase durch Bildung von Sekundärmineralen, Kationenaustausch oder durch andere Sorptionsprozesse gebunden. Dieser Vergleich zeigt, welche große Bedeutung die heterogenen Prozesse für die Zusammensetzung des Sickerwassers in den Kippen haben. Die Änderungen der Kationenaustauschkapazität und die Bildung und Auflösung von Mineralphasen wurden mit den folgenden Experimenten untersucht.

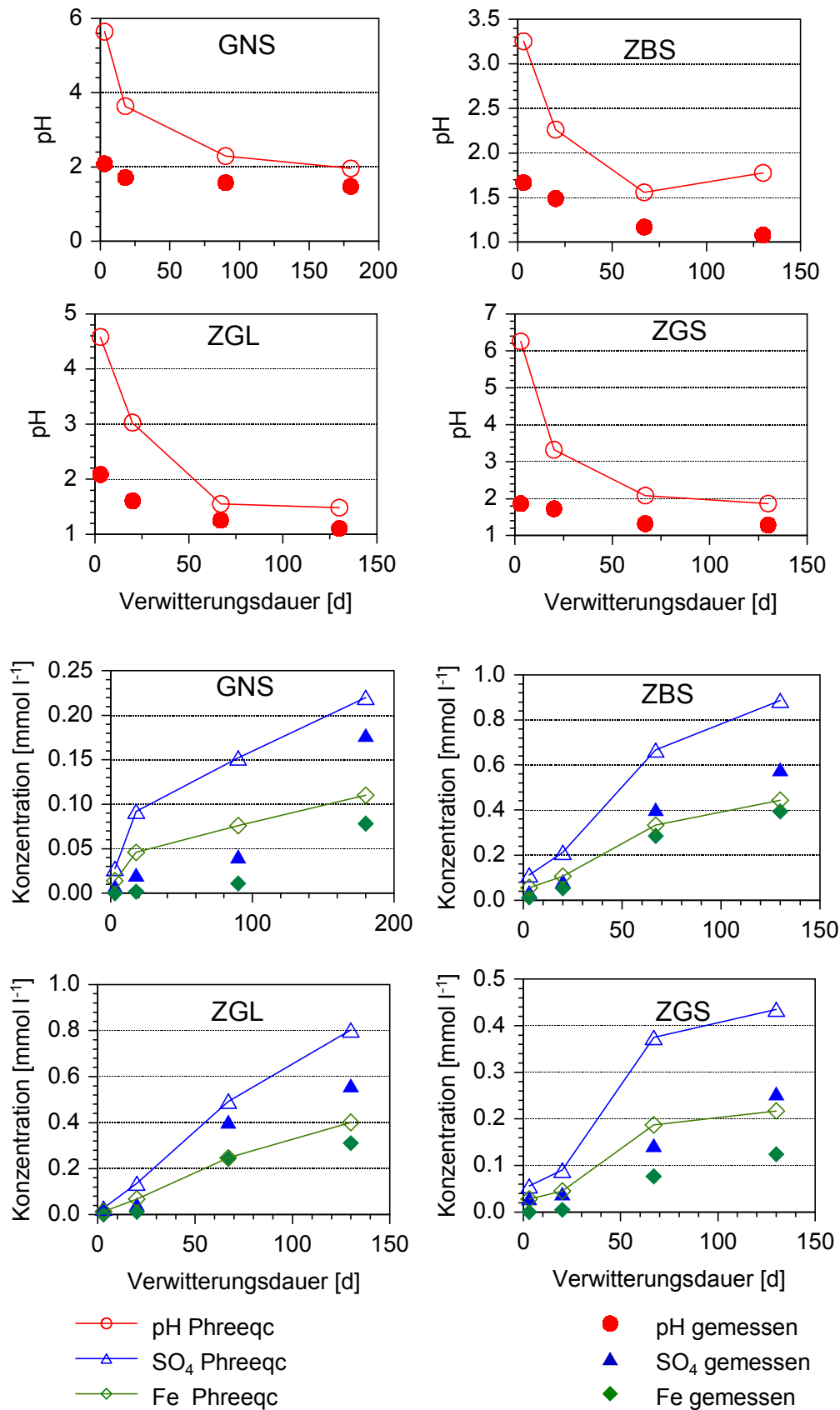


Abbildung 9: Mit PHREEQC berechnete (offene Symbole mit Linie) und gemessene (Symbole) pH-Werte (oben), SO_4 - und Fe-Konzentrationen (unten) in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Sedimentproben.

6.2 NH₄Cl-extrahierbare Ionen

Zur Bestimmung der insgesamt aus den Sedimenten extrahierbaren Ionen wurden die Sedimentproben mit 1 M NH₄Cl-Lösung perkoliert. Dabei wurden sowohl die Ionen aus den löslichen Salzen, als auch, durch Austausch mit NH₄⁺, die austauschbar gebundenen Ionen erfasst. Durch Behandlung der Proben vor der Extraktion mit Wasser wurden die löslichen Salze aus den Proben herausgelöst. Daraufhin wurden durch die sich anschließende NH₄Cl-Perkolation die noch austauschbar gebundenen Ionen extrahiert. Unter Berücksichtigung der Hydrolyse der Kationensäuren wurde die Menge der mit NH₄Cl extrahierbaren H⁺ mit PHREEQC berechnet.

6.2.1 NH₄Cl-Extraktion der Probe GNS

Tabelle 9 ist zu entnehmen, dass sich mit steigendem Pyritverwitterungsgrad die Summe der mit NH₄Cl aus den Proben extrahierbaren Kationen von 85 mmol_c kg⁻¹ bei GNS_{10%} auf 375 mmol_c kg⁻¹ bei GNS_{90%} erhöhte. Die extrahierbare Sulfatmenge stieg ebenfalls durch die Verwitterung von 27 auf 317 mmol_c kg⁻¹ an (Tabelle 10). Weder H⁺ noch Fe oder Al konnten aus den gering verwitterten Sedimenten GNS_{10%} extrahiert werden. Erst mit zunehmendem Verwitterungsgrad stiegen die mobilisierbaren Mengen deutlich an. Der Anstieg des mobilisierbaren H, Fe und SO₄ war direkt auf die Pyritoxidation zurückzuführen. Erst mit zunehmender Verwitterung wurden größere Mengen Al mobilisiert, der deutlichste Anstieg war vor allem bei den hohen Oxidationstufen GNS_{60%} und GNS_{90%} zu beobachten. Da die Lösungen der Probe GNS_{10%} laut Berechnungen der Ionenaktivitätsprodukte an Al(OH)₃-Phasen untersättigt waren (Abbildung 17), war die Mobilisierung von Al wahrscheinlich auf die Verwitterung von in den Sedimenten enthaltenen Silikaten zurückzuführen. Auch die extrahierbaren Mg-Mengen nahmen leicht von 14 auf 19 mmol_c kg⁻¹ und die Ca-Mengen von 68 auf 74 mmol_c kg⁻¹ zu. Auch diese Elemente könnten durch Silikatverwitterung mobilisiert worden sein. Da die Probe GNS aber nur geringe Mengen an Tonmineralen enthielt (Tabelle 4), spielte die Verwitterung von Silikaten bei der Mobilisierung von Ca und Mg hier nur eine untergeordnete Rolle. Möglich ist auch, dass Ca und Mg durch die Auflösung von Dolomit freigesetzt wurden. Die mit NH₄Cl extrahierbaren Mg-, Al- und SO₄-Mengen entsprachen bei der hohen Verwitterungsstufe (GNS_{90%}) etwa den Mengen, die in den Gleichgewichtssedimentlösungen (Tabelle 6) gefunden wurden. Das war ein Hinweis darauf, dass diese Ionen in leichtlöslichen Salzen in der Festphase vorlagen.

Durch Behandlung der Proben mit Wasser vor der NH_4Cl -Perkolation reduzierte sich die Menge der mit NH_4Cl extrahierbaren Ionen stark. Besonders deutlich nahm diese bei den höher verwitterten Proben $\text{GNS}_{60\%}$ und $\text{GNS}_{90\%}$ ab. So sank die Summe der extrahierbaren Kationen bei der Probe $\text{GNS}_{90\%}$ auf ein Zehntel der vor der Wasserbehandlung mobilisierbaren Menge. Durch Perkolation der Proben mit Wasser wurden die leichtlöslichen Salze, die sich im Verlauf der Verwitterung gebildet hatten, aus den Proben gelöst. Die mit NH_4Cl aus den zuvor mit Wasser behandelten Proben extrahierbaren Kationen wurden als austauschbare Kationen, ihre Summe als effektive Austauschkapazität (KAK_e) angenommen. Im Verlauf der Verwitterung nahm die KAK_e um fast 60 % von 78 auf $32 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ab. Mögliche Erklärungen für die Reduktion der KAK_e sind die Protonierung der variablen Ladungen, die Bildung von Al- und Fe-Hydroxopolymeren in den Zwischenschichten und die Zerstörung der Tonminerale.

Probe	H	Na	K	Ca	Mg	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn	Al	Summe der extrahierbaren Kationen		
										SO ₄	PO ₄	
[mmol _c kg ⁻¹]												
$\text{GNS}_{10\%}$	0.0	0.7	2.0	68	14	0.0	-	0.1	0.0	85	27	0.3
$\text{GNS}_{10\%}^\dagger$	0.0	0.4	0.6	64	13	0.3	-	0.1	0.0	78	nb	nb
$\text{GNS}_{15\%}$	7.3	1.0	2.1	63	12	19	-	0.3	5.3	110	58	nb
$\text{GNS}_{15\%}^\dagger$	5.7	0.4	0.3	29	4.3	14	-	0.1	6.2	60	nb	nb
$\text{GNS}_{60\%}$	29	0.0	0.6	72	14	26	-	0.5	35	177	115	4.7
$\text{GNS}_{60\%}^\dagger$	12	0.2	0.7	14	3.0	12	-	0.2	16	58	nb	nb
$\text{GNS}_{90\%}$	22	0.7	0.8	74	19	-	180	1.0	77	375	317	3.4
$\text{GNS}_{90\%}^\dagger$	0.0	0.3	0.3	12	0.5	-	6.0	0.0	13	32	nb	nb

Tabelle 10: NH_4Cl -extrahierbare Ionen (Probe GNS). Die $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verteilung wurde entsprechend dem Verhältnis in der Gleichgewichtslösung angenommen. [†] die Proben wurden vor der Extraktion mit NH_4Cl mit Wasser perkoliert. nb: nicht bestimmt.

Sowohl Ca als auch Mg lagen bei der Probe $\text{GNS}_{10\%}$ nahezu vollständig in austauschbarer Form vor. Bei der Mobilisierung dieser beiden Kationen im Verlauf der Verwitterung spielten Austauschprozesse die dominierende Rolle. Die Austauscherbelegung mit Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} betrug zu Beginn der Verwitterung fast 100 %, mit fortschreitender Oxidation nahm ihr Anteil auf 40 % ab. Ca war bei den Proben $\text{GNS}_{10\%}$ und $\text{GNS}_{40\%}$ das dominierende Kation am Austauscher, bei den höher verwitterten Proben war dies Al.

6.2.2 NH₄Cl-Extraktion der Probe ZBS

Die für die NH₄Cl-Extraktion der Probe ZBS in Tabelle 11 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass sich schon bei der niedrigen Verwitterungsstufe ZBS_{5%} größere Mengen H⁺, Fe und Al aus den Sedimenten extrahieren ließen. Im Verlauf der Oxidation stiegen diese Mengen weiter erheblich an. Die Menge des extrahierbaren H⁺ stieg um den Faktor 5, die Al- und Fe-Mengen um das Zwanzigfache. Im Verlauf der Verwitterung wurden große Mengen Mg zusätzlich mobilisiert. Das NH₄Cl-extrahierbare Mg verdoppelte sich von 24 mmol_c kg⁻¹ (ZBS_{5%}) auf 55 mmol_c kg⁻¹ (ZBS_{55%}), zunächst erfolgte während der Oxidation aber eine Abnahme auf 17 mmol_c kg⁻¹ (ZBS_{10%}). Die mit NH₄Cl extrahierbaren Ca-, Na- und K-Mengen änderten sich kaum. Das extrahierbare Sulfat stieg von 154 auf 1229 mmol_c kg⁻¹ an. Auch die Al-Menge erhöhte sich signifikant mit zunehmender Pyritverwitterung. Die Erhöhung der extrahierbaren Mg- und Al-Menge kann auf die Verwitterung von Silikaten und Tonmineralen zurückgeführt werden. Die Mobilisation von Al aus Hydroxiden konnte ausgeschlossen werden, da in SI-Berechnungen alle Proben bezüglich Al(OH)₃-Phasen untersättigt waren (Abbildung 18).

Probe	H	Na	K	Ca	Mg	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn	Al	Summe der extrahierbaren Kationen		
										SO ₄	PO ₄	
mmol _c kg ⁻¹												
ZBS _{5%}	16	1.9	2.6	135	24	43	0.3	0.9	11	234	154	0.8
ZBS _{5%} [†]	8.1	0.6	0.7	41	1.4	28	0.2	0.1	6.4	86	5.7	0.9
ZBS _{10%}	36	1.6	1.9	117	17	99	9.4	0.8	21	303	222	1.5
ZBS _{10%} [†]	13	0.5	0.9	31	0.6	33	3.1	0.0	7.8	89	6.9	0.6
ZBS _{40%}	98	1.9	1.3	115	28	335	235	1.4	83	899	749	4.3
ZBS _{40%} [†]	20	0.1	0.7	26	0.4	17	12	0.0	6.7	83	9.6	0.9
ZBS _{55%}	84	2.4	2.7	120	55	675	251	6.8	226	1422	1229	5.6
ZBS _{55%} [†]	16	0.1	1.1	17	0.5	21	7.7	0.1	6.9	70	6.8	0.6

Tabelle 11: NH₄Cl-extrahierbare Ionen (Probe ZBS). Die Fe^{II}/Fe^{III}-Verteilung wurde entsprechend dem Verhältnis in der Gleichgewichtslösung angenommen. [†] die Proben wurden vor der Extraktion mit NH₄Cl mit Wasser perkoliert .

Durch die Behandlung mit Wasser nahm die Menge der extrahierbaren Kationen und Anionen stark ab. Betrug die Summe der extrahierbaren Kationen bei der unbehandelten Probe ZBS_{55%} noch 1422 mmol_c kg⁻¹, ging sie nach der Perkolation mit Wasser auf 70 mmol_c kg⁻¹ zurück, d.h. bei der hohen Verwitterungsstufe waren nur 5 % der extrahierbaren Kationen austauschbar gebunden. Zu Beginn der Verwitterung lag der Anteil

noch bei 37 % und nahm dann kontinuierlich ab. Im Verlauf der Verwitterung wurde weiteres, vorher austauschbar gebundenes Ca, in Form löslicher Salze mobilisiert. An den Austauscher gebundenes Mg hatte keine Bedeutung.

Die als Summe aller aus den mit Wasser behandelten Proben extrahierbaren Kationen definierte KAK_e nahm im Verlauf der Verwitterung von $ZBS_{5\%}$ zu $ZBS_{55\%}$ um 20% ab. Vom ersten zum zweiten Verwitterungsschritt war ein leichter Anstieg der KAK_e zu beobachten, möglicherweise ist dies auf die Verwitterung primärer Silikate und die Bildung von Tonmineralen mit höherer KAK zurückzuführen. Ein Hinweis darauf wäre auch die Abnahme der Mg- und K-Mengen in den Extrakten, diese Kationen wurden möglicherweise in die Tonminerale eingebaut. Weitere Pyritverwitterung führte dann zur Zerstörung der Tonminerale und zur Freisetzung von Mg.

Die Austauscherbelegung der wenig verwitterten Proben ($ZBS_{5\%}$ und $ZBS_{10\%}$) war von Ca und Fe dominiert. Bei der Probe $ZBS_{40\%}$ hatten Ca, H und Fe etwa den gleichen Anteil. Erst bei der höchsten Verwitterungsstufe $ZBS_{55\%}$ war Fe das dominierende Kation am Austauscher (41 %), gefolgt von Ca (24 %) und H (23 %). Die Belegung des Austauschers mit Al schwankte im Verlauf der Verwitterung zwischen 8 - 10 %. Mit insgesamt 89 bis 70 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ war die KAK_e der Probe ZBS gering (Tabelle 11). Kationenaustauschprozesse spielten auch angesichts der großen, durch die Pyritverwitterung freigesetzten Säuremenge, bei den pH-Pufferprozessen nur eine untergeordnete Rolle.

6.2.3 NH_4Cl -Extraktion der Probe ZGL

Bei den Proben mit geringem Grad der Pyritverwitterung ließen sich mit NH_4Cl hauptsächlich Ca, Mg und K aus den Sedimenten extrahieren. Während sich die extrahierbare Ca-Menge im Verwitterungsverlauf nicht änderte, stieg die Mg-Menge um 27 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ und die Menge an extrahierbarem K verringerte sich von 7.1 auf 2.2 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$. Als Folge der Oxidation von 386 $\text{mmol FeS}_2 \text{kg}^{-1}$ wurden große Mengen H^+ , Fe und SO_4 mobilisiert. Die extrahierbare H^+ -Menge stieg von 0.2 auf 132 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ an, die Menge an extrahierbarem Fe erhöhte sich um das 200-fache und auch die Al-Menge stieg um den Faktor 83 (Tabelle 12).

Durch Behandlung der Proben mit Wasser wurde die Menge der NH_4Cl -extrahierbaren Ionen vor allem bei den Proben mit hohem Verwitterungsgrad ($ZGL_{45\%}$ und $ZGL_{70\%}$) deutlich reduziert. Zu Beginn der Verwitterung wurden nur 26 % der insgesamt extrahierbaren Kationen durch die Perkolation mit Wasser aus der Probe gelöst. Im Verlauf der Verwitterung stieg dieser Anteil auf 88 %. Die als Summe der aus den mit Wasser

vorbehandelten Proben definierte KAK_e der Probe ZGL war mit 231 ($ZGL_{5\%}$) bis 163 $mmol_c kg^{-1}$ ($ZGL_{70\%}$) deutlich höher als bei den übrigen Sedimentproben. Ursache für die große Austauschkapazität der Sedimentprobe ist der hohe Anteil an Tonmineralen in der Probe. Im Verlauf der Verwitterung nahm die KAK_e um 30 % von 231 auf 163 $mmol_c kg^{-1}$ ab.

Probe	H	Na	K	Ca	Mg	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn	Al	Summe der extrahierbaren Kationen		
										SO ₄	PO ₄	
$mmol_c kg^{-1}$												
ZGL _{5%}	0.2	2.5	7.1	231	67	2.8	0.0	1.8	2.0	314	104	1.8
ZGL _{5%} [†]	0.4	1.0	2.9	174	48	2.7	0.0	1.4	1.0	231	8.3	1.4
ZGL _{15%}	27	3.2	7.3	291	76	60	0.9	2.6	20	488	302	1.5
ZGL _{15%} [†]	13	0.9	1.9	114	14	36	0.5	0.5	13	195	4.9	0.6
ZGL _{45%}	120	2.7	2.8	256	98	260	339	3.7	112	1195	936	14
ZGL _{45%} [†]	26	0.9	1.3	81	2.5	18	24	0.1	21	175	8.7	0.6
ZGL _{70%}	132	2.0	2.2	232	100	205	502	3.3	166	1343	1064	12
ZGL _{70%} [†]	28	0.1	1.8	69	1.5	12	28	0.0	23	163	8.5	0.9

Tabelle 12: NH₄Cl-extrahierbare Ionen (Probe ZGL). Die Fe^{II}/Fe^{III}-Verteilung wurde entsprechend dem Verhältnis in der Gleichgewichtslösung angenommen. † die Proben wurden vor der Extraktion mit NH₄Cl mit Wasser perkoliert.

Tabelle 12 ist zu entnehmen, dass der Anteil von Ca am Austauscher mit fortschreitender Verwitterung von 75 % bei ZGL_{5%} auf 42 % (ZGL_{70%}) sank, trotzdem war Ca bei allen Verwitterungsstufen das dominierende Kation am Austauscher. Zu Beginn der Verwitterung waren jeweils drei Viertel des extrahierbaren Ca und Mg austauschbar gebunden. Dieser Anteil sank bei Ca auf 30 %, bei Mg sogar auf 1.5 %. Die beiden Kationen wurden durch die bei der Pyritverwitterung mobilisierten H⁺, Fe- und Al-Ionen verdrängt und in Form löslicher Salze gebunden. Der Anteil dieser Kationen am Austauscher stieg von unter 2 % (ZGL_{5%}) auf 56 % (ZGL_{70%}). Bei der höchsten Verwitterungsstufe war der Austauscher zu 25 % mit Fe, zu 17 % mit H und zu 14 % mit Al belegt. Im Verlauf der Verwitterung wurden insgesamt 88 $mmol_c kg^{-1}$ H, Fe und Al an den Austauscher gebunden, während 152 $mmol_c kg^{-1}$ Ca und Mg verdrängt wurden. Die Differenz zwischen der Menge der adsorbierten und der reduzierten Kationen lässt sich durch die Abnahme der KAK_e bei den höher verwitterten Sedimenten erklären.

6.2.4 NH₄Cl-Extraktion der Probe ZGS

Wie Tabelle 13 zu entnehmen ist, ließen sich zu Beginn der Verwitterung bei der Probe ZGS_{10%} mit NH₄Cl 212 mmol_c kg⁻¹ Kationen extrahieren. Den Hauptanteil bildeten dabei Ca (67 %) und Mg (30 %). Bei dieser Probe wurden weder H⁺ noch Al, außerdem nur sehr geringe Mengen Fe aus den Proben extrahiert. Da ein Teil des Pyrits in ZGS_{10%} bereits oxidiert war, muss das dabei entstandene Eisen in der Probe festgelegt worden sein. Die entstandene Säure wurde möglicherweise durch die Auflösung von Carbonaten gepuffert, dabei wurden Mg und Ca frei. Die in Tabelle 4 dargestellten XRD-Untersuchungen belegten das Vorkommen der Carbonate Dolomit und Ankerit in der Sedimentprobe. Im Verlauf der Verwitterung stieg die extrahierbare Ca-Menge um 17 mmol_c kg⁻¹ an. Die extrahierbare Mg-Menge erhöhte sich erst in der letzten Verwitterungsstufe ZGS_{95%} deutlich um 43 mmol_c kg⁻¹. Wahrscheinlichste Ursache für diesen Anstieg war die Verwitterung von Silikaten. Durch die Pyritoxidation und Folgereaktionen stiegen die extrahierbaren H⁺-, Fe-, Al- und SO₄-Mengen in den Sedimenten an, dabei war der stärkste Anstieg jeweils in den letzten Verwitterungsstufen festzustellen.

Probe	H	Na	K	Ca	Mg	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn	Al	Summe der extrahierbaren Kationen		
										SO ₄	PO ₄	
mmol _c kg ⁻¹												
ZGS _{10%}	0.0	2.1	4.8	141	63	0.0	0.3	1.0	0.0	212	113	0.7
ZGS _{10%} [†]	0.0	1.2	2.9	81	27	0.0	0.1	0.5	0.0	112	7.2	1.2
ZGS _{20%}	9.6	2.3	5.1	153	60	15	0.3	1.3	7.9	255	174	1.0
ZGS _{20%} [†]	4.6	1.1	2.5	58	7.1	10	0.2	0.2	4.3	88	5.9	0.6
ZGS _{80%}	52	2.5	1.7	164	56	105	90	2.1	33	506	387	15
ZGS _{80%} [†]	13	0.9	1.5	41	1.6	9	8.0	0.1	8.3	83	9.1	0.8
ZGS _{95%}	56	2.3	1.2	158	106	53	291	3.5	78	749	580	25
ZGS _{95%} [†]	16	0.2	0.9	32	1.7	1.8	10.2	0.1	8.7	71	7.7	0.8

Tabelle 13: NH₄Cl-extrahierbare Ionen (Probe ZGS). Die Fe^{II}/Fe^{III}-Verteilung wurde entsprechend dem Verhältnis in der Gleichgewichtslösung angenommen. [†]die Proben wurden vor der Extraktion mit NH₄Cl mit Wasser perkoliert.

Die in Tabelle 13 ebenfalls dargestellten Ergebnisse für die NH₄Cl-Extraktionen nach der Behandlung der Proben mit Wasser zeigten eine erhebliche Abnahme der extrahierbaren Ionen bei allen Verwitterungsstufen. Schon bei der am wenigsten verwitterten Probe waren nur 53 % der Kationen austauschbar gebunden, im Verlauf der Verwitterung nahm dieser Anteil weiter auf 9.5 % ab. Gleichzeitig verringerte sich der Anteil an austauschbar gebundenem Ca am insgesamt extrahierbaren Ca von 57 % auf 20 % und

der des Mg von 43 % auf 1.6 %. Die Belegung des Austauschers mit diesen Kationen sank von fast 100 % zu Beginn der Verwitterung auf 50 % bei der Sedimentprobe ZGS_{95%}. Die bei der Pyritoxidation freigesetzten Metallkationen und Protonen verdrängten Na, K, Ca und Mg vom Austauscher. So fiel die Ca-Belegung des Austauschers von 72 % auf 45 %, aber auch bei der höchsten Verwitterungsstufe war Ca das dominierende Kation am Austauscher, gefolgt von H⁺ mit 22 %. Die Fe-Belegung betrug bei der höchsten Verwitterungsstufe 17 % und die Al-Belegung 12 %. Die Austauschkapazität der Sedimente sank bei ZBS_{95%} auf Grund der schon bei der Probe GNS (Kap. 6.2.1) beschriebenen Prozesse um 41 mmol_c kg⁻¹ auf 63 % des Ausgangswertes (ZGS_{10%}).

6.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der NH₄Cl-Extraktionen

In Folge der Pyritoxidation stiegen die extrahierbaren H⁺-, Fe- und SO₄-Mengen bei allen Sedimenten mit fortschreitender Verwitterung sehr stark an. Zusätzlich wurde vor allem bei den höheren Verwitterungsstufen, mit pH- Werten < 2 in den Gleichgewichtslösungen, Al durch die Auflösung von Silikaten mobilisiert. Durch Berechnungen der IAPs (Kap. 6.5) für Al(OH)₃, die für die verschiedenen Al-Hydroxidphasen eine Untersättigung bei den Gleichgewichtslösungen der Sedimente GNS, ZBS und ZGL anzeigten, konnte für diese Proben ausgeschlossen werden, dass das im Verlauf der Verwitterung mobilisierte Al durch Auflösung von Al(OH)₃ freigesetzt worden war. Ebenso erhöhten sich bei allen Sedimentproben die extrahierbaren Mg-Mengen mit steigendem Verwitterungsgrad. Das im Verlauf der Verwitterung freigesetzte Mg lag zwischen 5 mmol_c kg⁻¹ bei der Sedimentprobe aus Garzweiler und 31 - 43 mmol_c kg⁻¹ bei den Proben aus Zwenkau. Als Ursache für diesen Anstieg des mobilisierbaren Mg kommt die Verwitterung von Mg-haltigen Silikaten oder Carbonaten in Frage. Auch das extrahierbare Ca stieg bei den Sedimenten ZBS um 17 mmol_c kg⁻¹ und GNS um 7 mmol_c kg⁻¹ leicht im Verwitterungsverlauf. Möglicher Grund ist auch hier die Silikatverwitterung oder die Auflösung von in diesen Proben mit XRD nachgewiesenen Carbonaten (Tabelle 4). Als mögliche Quelle für Mg und Ca kommen die von Kittsteiner et al. (1998) mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und Röntgenfluoreszenzanalyse in der Probe GNS u.a. nachgewiesenen Biotit und Muskovit in Frage. In den Proben ZBS und ZGL fanden sie u.a. Chlorit und Illite, sowie Glaukonit und Illite in der Probe ZGS.

Durch die Behandlung mit Wasser vor der NH_4Cl -Extraktion wurden die löslichen Salze, die sich aus den Produkten der Pyritoxidation und ihrer Folgereaktionen gebildet hatten, aus den Proben gelöst, die dann mit NH_4Cl extrahierbaren Kationen wurden als austauschbar gebunden angenommen. Im Verlauf der Verwitterung verringerte sich der Anteil der austauschbar gebundenen Kationen an den insgesamt extrahierbaren Kationen sehr deutlich. Waren bei den geringer verwitterten Proben noch zwischen 37 (ZBS) und 92 % (GNS) der extrahierbaren Kationen austauschbar gebunden, so nahm ihr Anteil mit steigendem Verwitterungsgrad auf 12 (ZGL) bis 5 % (ZBS) ab. D.h. mit zunehmendem Verwitterungsgrad waren Austauschprozesse von immer geringerer Bedeutung für die Lösungszusammensetzung. Die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK_e) der Sedimente mit den niedrigsten Verwitterungsstufen lag zwischen 78 (GNS), 86 (ZBS) und 112 (ZGS) $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ bei den von Quarz dominierten Sedimenten und 231 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ bei der zur Hälfte aus Schichtsilikaten bestehenden Probe ZGL. Bei allen Proben erfolgte mit steigendem Oxidationsgrad eine Verringerung der Austauschkapazität der Sedimente.

Die KAK_e bei der jeweils höchsten Verwitterungsstufe sank durch Bildung von Al- und Fe-Hydroxopolymeren in den Zwischenschichten der Tonminerale oder auch durch Zerstörung der Tonminerale auf 41 % (GNS), 63 % (ZGS), 70 % (ZGL) bzw. 81 % (ZBS) der Austauschkapazität, die die Sedimente zu Beginn der Verwitterung hatten.

Die Austauscherbelegung wurde bei den wenig verwitterten Proben von Ca und Mg dominiert. In Abbildung 10 werden die Austauscherbelegungen für niedrigste und die höchste Verwitterungsstufe jeder Sedimentprobe dargestellt. Der Äquivalentanteil von Ca und Mg an den austauschbaren Kationen betrug bei den Proben $\text{GNS}_{10\%}$, $\text{ZGL}_{5\%}$ und $\text{ZGS}_{10\%}$ über 95 %.

Eine Ausnahme bildete die Probe $\text{ZBS}_{5\%}$ hier betrug die Belegung des Austauschers mit Ca und Mg nur 50 %, den größten Teil des Restes machten Fe, H und Al aus.

Auf Grund des hohen Pyritgehaltes dieser Probe wurde schon während des Transports, der Lagerung und Trocknung mehr als doppelt soviel FeS_2 oxidiert wie bei den anderen Proben (Tabelle 5), die dabei freigesetzten Kationen verdrängten Ca und Mg vom Austauscher. Bei allen Sedimentproben bedingte die fortschreitende Verwitterung eine Abnahme des Mg- und Ca-Anteils am Austauscher. Diese Kationen wurden in zunehmendem Maße von Fe, Al und H verdrängt. So lag bei den höchsten Verwitterungsstufen fast kein Mg mehr am Austauscher vor.

Der Ca-Anteil sank zwar bei allen Proben unter 45 %, aber bei ZGL und ZGS war Ca auch bei den höchsten Verwitterungsstufen noch das dominierende Kation am Austauscher. Bei allen Proben lag Ca zu Beginn der Verwitterung zu großen Teilen austauschbar gebunden vor (GNS 94 %, ZBS 30 %, ZGL 75 % und ZGS 57 %).

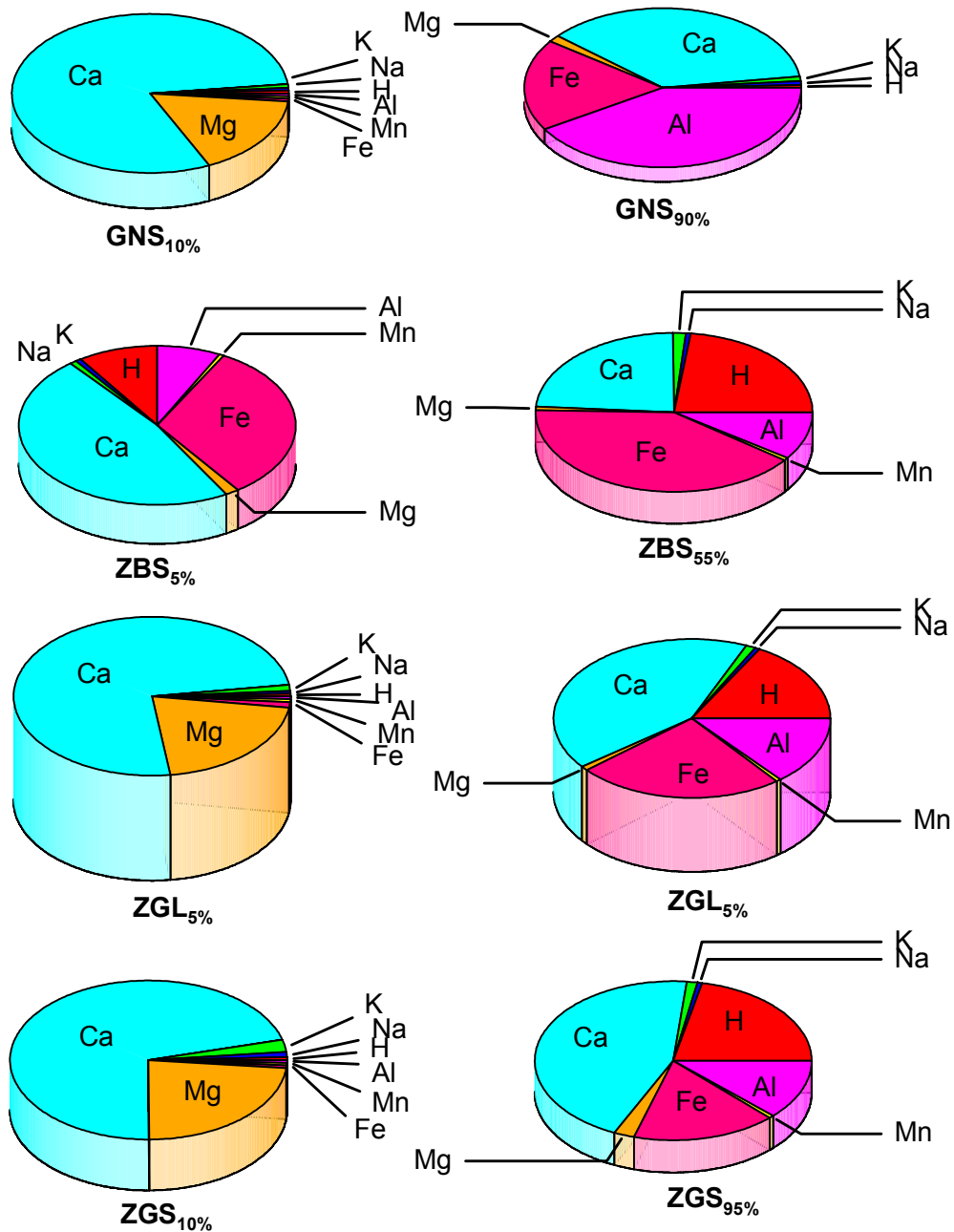


Abbildung 10: Austauscherbelegung der einzelnen Sedimentproben, jeweils für die Probe mit dem geringsten und dem höchsten Pyritverwitterungsgrad. Die Höhe der Zylinder gibt die Größe der KAK_e wieder.

Da im Verlauf der Oxidation bei den Sedimenten nur wenig Ca zusätzlich durch die Silikatverwitterung oder Carbonatauflösung mobilisiert wurde, kam Austauschprozessen bei der Ca-Freisetzung eine entscheidende Rolle zu.

Die in dieser Untersuchung gefundenen Resultate stimmten mit den Ergebnissen von Monterroso und Macías (1998b) überein, die in Experimenten, bei denen in ionenpermeablen Polyamidbeuteln verpackter Vermikulit in verschiedenen Kippenböden vergraben wurde, nach verschiedenen Zeiträumen die KAK_e und die Austauscherbelegung des Minerals bestimmten. In den stark versauerten Böden mit hohen Sulfatgehalten beobachteten sie einen schnellen Austausch von Na, mit dem der Austauscher vor der Untersuchung belegt worden war, durch H, Al und Fe, sowie eine Abnahme der KAK_e um 80 % nach 13 Wochen. Sie führen die Abnahme der Austauschkapazität auf die Bildung von Al- und Fe-Hydroxopolymeren in den Zwischenschichten des Vermikulits zurück.

6.3 Fe/SO₄-Verhältnisse in den Gleichgewichtslösungen und den NH₄Cl- und Wasser-Extrakten

In Abbildung 11 wurden die molaren Fe-Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen und den Wasser- und NH₄Cl-Extrakten gegen die SO₄-Konzentrationen aufgetragen. Die Fe- und SO₄-Konzentrationen zeigten für die verschiedenen Proben jeweils eine sehr enge Korrelation ($r > 0.96$ für alle Sedimentproben). Das aus der Oxidation des Pyrits zu erwartende Fe/SO₄-Verhältnis in den Lösungen liegt nach dem stöchiometrischen Fe/S-Verhältnis im Pyrit bei 1:2. Sowohl in den Gleichgewichtslösungen als auch in den Extrakten waren in Abbildung 11 Abweichungen von diesem theoretischen Wert zu beobachten. Bei den wenig oxidierten Proben GNS_{10%}, ZBS_{5%}, ZGL_{5%} und ZGS_{10%} wurde in allen Fällen Sulfat, aber kein oder nur in geringen Mengen Eisen mobilisiert. Eine mögliche Ursache hierfür könnte das Vorkommen von leichtlöslichen Sulfatmineralen in den Sedimenten sein, die nicht in Folge der Pyritverwitterung entstanden sind, oder die Fällung von Fe als schwerlösliches Salz, z.B. als Fe-Hydroxid.

Im Verlauf der Verwitterung nähern sich die Fe- und Sulfatkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen dem theoretischen Verhältnis an. Bei den Proben mit mittlerem Verwitterungsgrad kam es demnach zu keiner größeren Fe- oder Sulfatretention, oder die Retention erfolgte im Fe/SO₄-Verhältnis von 1:2. In den Gleichgewichtslösungen der hoch verwitterten Proben ZBS_{40%}, ZBS_{55%}, ZGL_{45%} und ZGL_{70%} wurde weniger SO₄ gefunden als es den Verwitterungsprodukten entsprechen würde. Hier hatte sich ver-

mutlich im Verlauf der Verwitterung ein Sulfat-Salz gebildet, das in den Gleichgewichtslösungen nicht vollständig gelöst wurde und das vermutlich kein Eisen enthielt.

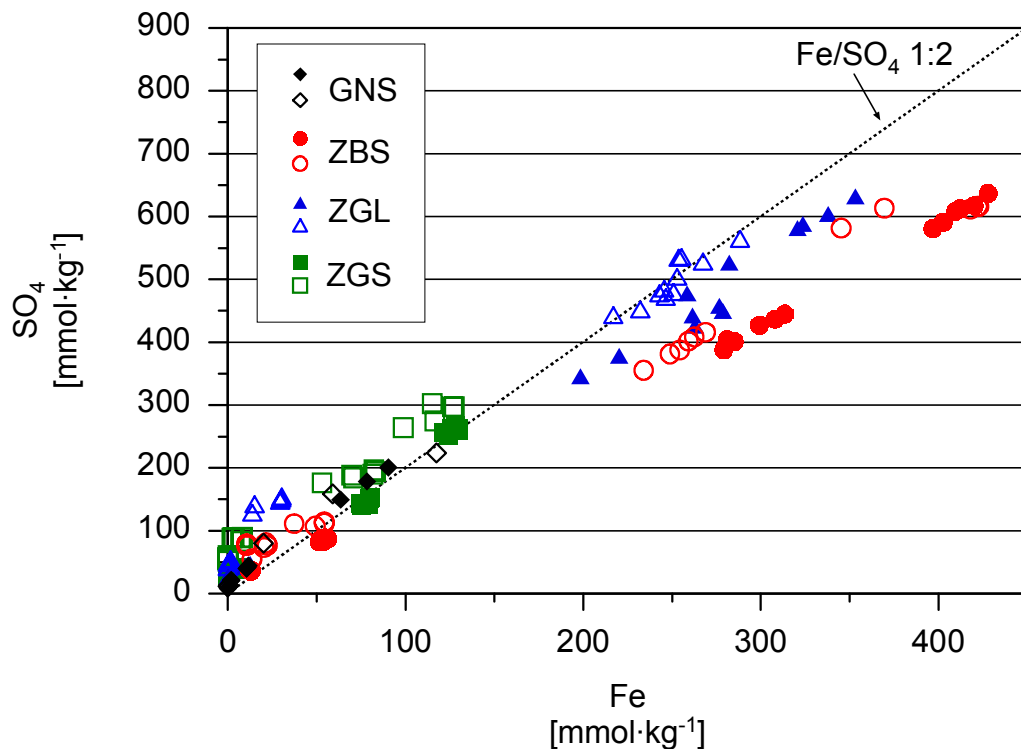


Abbildung 11: Molare Fe/SO₄-Verhältnisse in den Gleichgewichtslösungen und den Wasser- und NH₄Cl-Extrakten. Die gefüllten Symbole bezeichnen die Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen, die offenen die in den Extrakten. Die Linie bezeichnet das Fe/SO₄-Verhältnis von 1:2. Die Werte sind in mmol kg⁻¹ Sediment angegeben.

Das Fe/SO₄-Verhältnis in den NH₄Cl-Extrakten (Abbildung 11, offene Symbole) lag bei der hochverwitterten Probe ZGL_{70%} in etwa bei 1:2, d.h. das hier das gebildete Sulfatsalz (höchstwahrscheinlich Gips) durch die Extraktion gelöst wurde. Bei den Proben ZBS_{40%}, und ZBS_{55%} waren auch in den NH₄Cl-Extrakten die Fe/SO₄-Verhältnisse zugunsten des Eisens verschoben, sie lagen aber näher am theoretischen Wert von 1:2 als in den Gleichgewichtslösungen. Bei der Probe ZBS wurden Teile des während der Pyritverwitterung entstandenen SO₄ in der Festphase schwerlöslich gebunden.

6.4 Budget der Azidität

Aus den sich im Verlauf der oxidativen Pyritverwitterung ergebenden Änderungen der Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen und bei den NH_4Cl -extrahierbaren Kationen wurde für die einzelnen Sedimentproben ein Budget der bei der Pyritverwitterung produzierten Azidität erstellt. Ausgangspunkt bildeten die gemessenen Verwitterungsgrade der Proben. Die Pyritverwitterung wurde gemäß der in Kap. 3.1 angegebenen Reaktionsgleichungen angenommen. Die H^+ -Mobilisation wurde, unter Berücksichtigung der Hydrolyse der Kationensäuren, mit PHREEQC berechnet.

6.4.1 Probe GNS

Während der Oxidation von $\text{GNS}_{10\%}$ zu $\text{GNS}_{90\%}$ wurden im ersten Schritt der Pyritoxidation (Gleichung 1) $414 \text{ mmol}_c \text{ SO}_4 \text{ kg}^{-1}$, $207 \text{ mmol}_c \text{ H}^+ \text{ kg}^{-1}$ und $207 \text{ mmol}_c \text{ Fe}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ produziert. Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Sauerstoff verbrauchte $104 \text{ mmol}_c \text{ H}^+ \text{ kg}^{-1}$ (Gleichung 2).

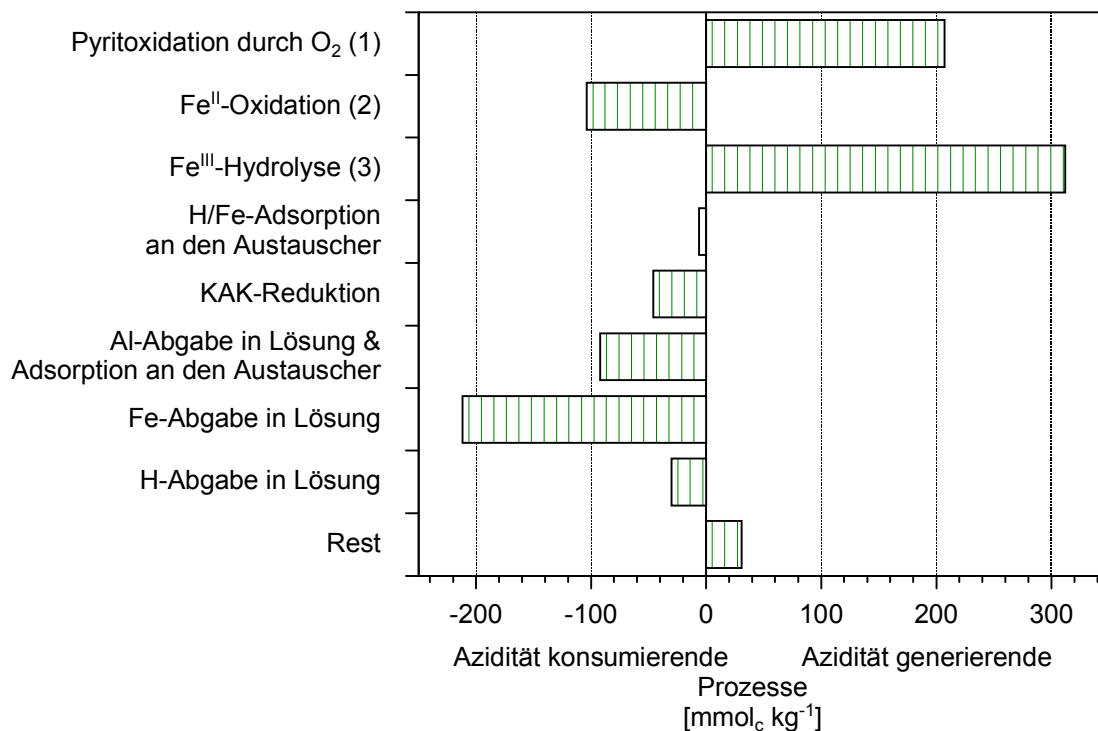


Abbildung 12: Aziditätsbudget der Sedimentprobe GNS bei der Verwitterung von $\text{GNS}_{10\%}$ zu $\text{GNS}_{90\%}$. Die Zahlen in Klammern verweisen auf die Gleichungen in Kap. 3.1. Rest bezeichnet den keinem Prozess direkt zuzuordnenden Rest in der Aziditätsbilanz.

Die produzierte Netto-Aziditätsmenge betrug insgesamt $415 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, davon $103 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ H}^+$ und $312 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ (Gleichung 3). Wie Abbildung 12 zu entnehmen ist, wurde der größte Teil der produzierten Azidität (51%) direkt als Fe^{III} in die Lösung abgegeben ($210 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

Die Mobilisation von H^+ in die Lösung wurde mit PHREEQC berechnet, sie trug zu 6% ($30 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) zur Versauerung bei. $6 \text{ mmol}_c \text{ Fe kg}^{-1}$ (1.5% der Azidität) wurden an den Austauscher gebunden. Die verbliebenen $95 \text{ mmol}_c \text{ Fe}^{\text{III}} \text{ kg}^{-1}$ (30 % des durch die Oxidation freigesetzten Fe) sind möglicherweise als schwerlösliche Fe-Phase (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$), begleitet von einer Freisetzung von $95 \text{ mmol}_c \text{ H}^+ \text{ kg}^{-1}$, gefällt worden. Die Freisetzung von Al durch Sekundärreaktionen wie Silikatverwitterung trug zu 22% zur Aziditätsbilanz bei; $79 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Al}$ (19 % der Azidität) wurden in die Lösung abgegeben und $13 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (3.1% der Azidität) an den Austauscher gebunden. Zusätzlich kam es im Verlauf der Verwitterung noch zu einer Reduktion der KAK_e um $46 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, das entsprach 11% der produzierten Azidität. Die als „Rest“ in der Abbildung 12 dargestellten $31 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (7.4 % der produzierten Azidität) konnten keinem Prozess zugeordnet werden. Die zusätzliche Mobilisierung von Mg während der Pyritverwitterung (Tabelle 10) war ein Hinweis auf die Säurepufferung durch Silikatverwitterung oder die Auflösung Mg-haltiger Carbonate, so dass ein Teil der produzierten Azidität durch diese Prozesse neutralisiert wurde.

Des Weiteren lässt sich die Differenz in der Aziditätsbilanz auf experimentelle Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Sulfidgehalte oder bei der Bestimmung der Konzentrationen der Ionen in den Lösungen zurückführen. Als weitere Ursache kommt die Fällung einer Fe^{III} -Phase in Frage, durch die weniger als $1 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ H}^+$ pro $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ Fe}^{\text{III}}$ produziert wurde. Die wichtigsten Prozesse waren (i) die Lösung von Fe^{III} (51 %), (ii) das Freisetzen von Al in die Lösung und den Austauscher (22 %) und (iii) die Reduzierung der KAK_e (11 %). Eine untergeordnete Rolle spielten die Freisetzung von H^+ und der Eintausch von Fe. 30 % des durch die Pyritoxidation mobilisierten Fe konnte weder in der Lösungsphase noch am Austauscher nachgewiesen werden, d.h. dass ein großer Teil des Fe in der Festphase als schwerlösliches Salz oder adsorbiert gebunden wurde.

In der Aziditätsbilanz für die Verwitterung von $\text{GNS}_{10\%}$ zu $\text{GNS}_{15\%}$, die nicht in der Abbildung dargestellt ist, wurden von den produzierten $131 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ Azidität $44 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, das entsprach 34%, durch Austauschprozesse neutralisiert. Mehr als die Hälfte der produzierten Azidität konnte keinem Prozess zugeordnet werden.

6.4.2 Probe ZBS

Bei der Probe ZBS wurden im Verlauf der Verwitterung von ZBS_{5%} zu ZBS_{55%} 385 mmol FeS₂ kg⁻¹ oxidiert. Wie in Abbildung 13 gezeigt, führte dies zur Freisetzung von 770 mmol_c H⁺ kg⁻¹ und 770 mmol_c Fe²⁺ kg⁻¹. Bei vollständiger Oxidation des Fe^{II} zu Fe^{III} wurden insgesamt 1540 mmol_c kg⁻¹ Azidität produziert, davon 385 mmol_c kg⁻¹ als H⁺ und 1155 mmol_c kg⁻¹ als Fe^{III}. 333 mmol_c kg⁻¹ Fe^{III} (22 %) und 577 mmol_c kg⁻¹ Fe^{II} (38 %) gingen in Lösung. Ebenso wurden 102 mmol_c kg⁻¹ H⁺ nicht von der Festphase neutralisiert und in die Lösung abgegeben (6.6 %). Durch Sekundärreaktionen wurden 230 mmol_c Al kg⁻¹ in die Lösungsphase mobilisiert (15 %). Austauschprozesse spielten bei dieser Probe so gut wie keine Rolle, der Austausch von H⁺ sowie die Reduktion der KAK_c trugen insgesamt nur 1.5 % zur Bilanz bei, Austauschprozesse von Fe und Al zu weniger als 0.1 %. Da der Austauscher schon zu Beginn der Verwitterung zu 50 % von Fe, H und Al belegt war, hatte er nur ein geringes Säureneutralisationspotenzial.

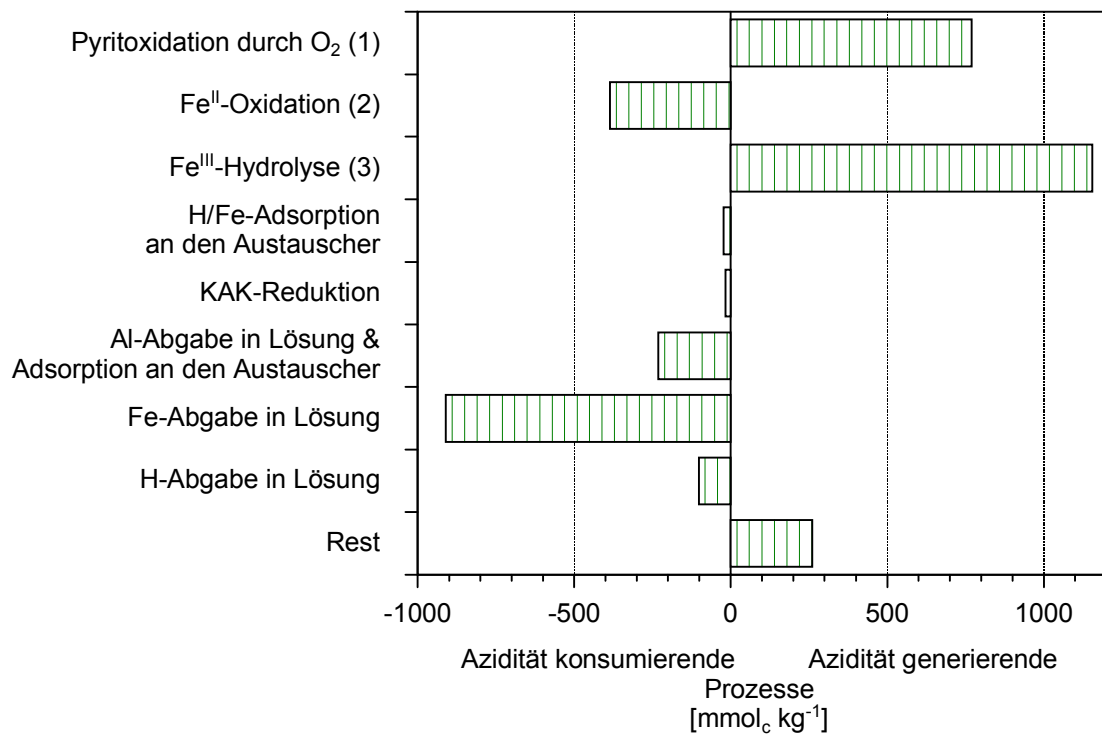


Abbildung 13: Aziditätsbudget der Sedimentprobe ZBS bei der Verwitterung von ZBS_{5%} zu ZBS_{55%}. Die Zahlen in Klammern verweisen auf die Gleichungen in Kap. 3.1. Rest bezeichnet den keinem Prozess direkt zuzuordnenden Rest in der Aziditätsbilanz.

Die KAK_e nahm im Verwitterungsverlauf nur unwesentlich ab, das deutete darauf hin, dass die Austauschprozesse schon zu Beginn der Verwitterung ($ZBS_{5\%}$) zur Neutralisation der Säure herangezogen worden waren. $259 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ der produzierten Azidität (17 %) konnten nicht zugeordnet werden (Abbildung 13).

Wie bei der Probe GNS ließ sich auch hier ein Teil durch die Neutralisierung der produzierten Azidität durch die Verwitterung von Silikaten erklären, denn auch bei der Probe ZBS stieg die Menge an extrahierbaren Mg im Verlauf der Pyritoxidation um $31 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ an (Tabelle 11). Bei der Annahme, dass das Mg durch die Auflösung von Biotit freigesetzt wurde (Tabelle 1), konnten $71 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ Azidität (4.6 %) durch diese Reaktion gepuffert werden. Weitere Gründe für den bei der Bilanzierung verbliebenen Rest können die Fällung einer Fe^{III} -Phase, bei der weniger als 1 mol H^+ pro $\text{mol}_c Fe^{III}$ -Phase freigesetzt wird (statt $Fe(OH)_3$ z.B. Jarosit, bei dessen Fällung nur $0.7 \text{ mol}_c H^+$ pro $\text{mol}_c Fe^{III}$ frei werden) oder analytische Fehler sein. $21 \text{ mmol Fe kg}^{-1}$ (5.5 % der bei der Pyritoxidation entstandenen Menge) konnten nicht in den Lösungen oder am Austauscher gefunden werden (Abbildung 13).

Bei der Probe ZBS wurden fast 80 % der durch die Pyritverwitterung entstandenen Azidität in die Lösungsphase abgegeben. Dabei war die Reihenfolge der wichtigsten Prozesse: Lösung von $Fe^{III} > Fe^{II} > Al > H^+$. Austauschprozesse hatten fast keinen Beitrag zum Aziditätsbudget. Ein Rest von 17 % konnte keinem Prozess zugeordnet werden.

6.4.3 Probe ZGL

Die Oxidation von $386 \text{ mmol FeS}_2 \text{ kg}^{-1}$ führte bei der Verwitterung von $ZGL_{10\%}$ zu $ZGL_{70\%}$ zur Freisetzung von $772 \text{ mmol}_c H^+ \text{ kg}^{-1}$ und $772 \text{ mmol}_c Fe^{2+} \text{ kg}^{-1}$. Nach Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} wurden insgesamt $1544 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ Azidität produziert, davon $1158 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ als Fe^{III} und $386 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1} H^+$ (Abbildung 14). Der größte Teil des durch die Pyritverwitterung freigesetzten Fe wurde als Fe^{III} ($655 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) das entspricht 42 % und Fe^{II} ($210 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) das entspricht 14 % in die Lösung abgegeben. Der relativ hohe Anteil an zweiwertigem Eisen ist auf die nicht vollständige Pyritverwitterung in der Probe $ZGL_{70\%}$ zurückzuführen. Die Freisetzung von H^+ in die Lösung ($155 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) und an den Austauscher ($28 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) trug zu 12 % zum Aziditätsbudget bei. $188 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1} Al$ gingen in Lösung und $22 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ an den Austauscher (14 %), die Reduktion der KAK_e trug zu 4.4 % ($68 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) bei. $37 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1} Fe$ (2.4 %) wurden austauschbar gebunden (Abbildung 14).

$48 \text{ mmol kg}^{-1} Fe$, d.h. 9.3 % des durch die Pyritverwitterung freigesetzten Fe, konnten weder in der Lösung noch am Austauscher gefunden werden, sie wurden möglicherwei-

se als schwerlösliches Salz gefällt. Ein Anteil von $181 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ Azidität (12 %) konnten nicht zugeordnet werden. Ein Teil davon ist wahrscheinlich auf die Verwitterung von z.B. Biotit, Illit oder Glaukonit zurückzuführen, daraus ließe sich auch der Anstieg des extrahierbaren Mg um $33 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ erklären (Tabelle 12).

Das Budget der Azidität für ZGL lautet (i) Freisetzen von Fe^{III} und Fe^{II} in die Lösung (56 %), (ii) Freisetzen von Al in die Lösung und Austauschphase (14 %) und (iii) Freisetzen von H^+ in die Lösung und an den Austauscher (12 %). Trotz der sehr viel höheren Austauschkapazität des Sediments spielten die Austauschprozesse anteilig eine geringere Rolle als z.B. bei der Probe GNS. Der dominierende Prozess bei beiden Sedimenten war die Freisetzung von 78 % der produzierten Azidität in die Lösungsphase. Zu Beginn der Verwitterung ($\text{ZGL}_{5\%}$ zu $\text{ZGL}_{15\%}$) hatten Austauschprozesse noch einen Anteil von 44 % am Aziditätsbudget (ohne Abbildung).

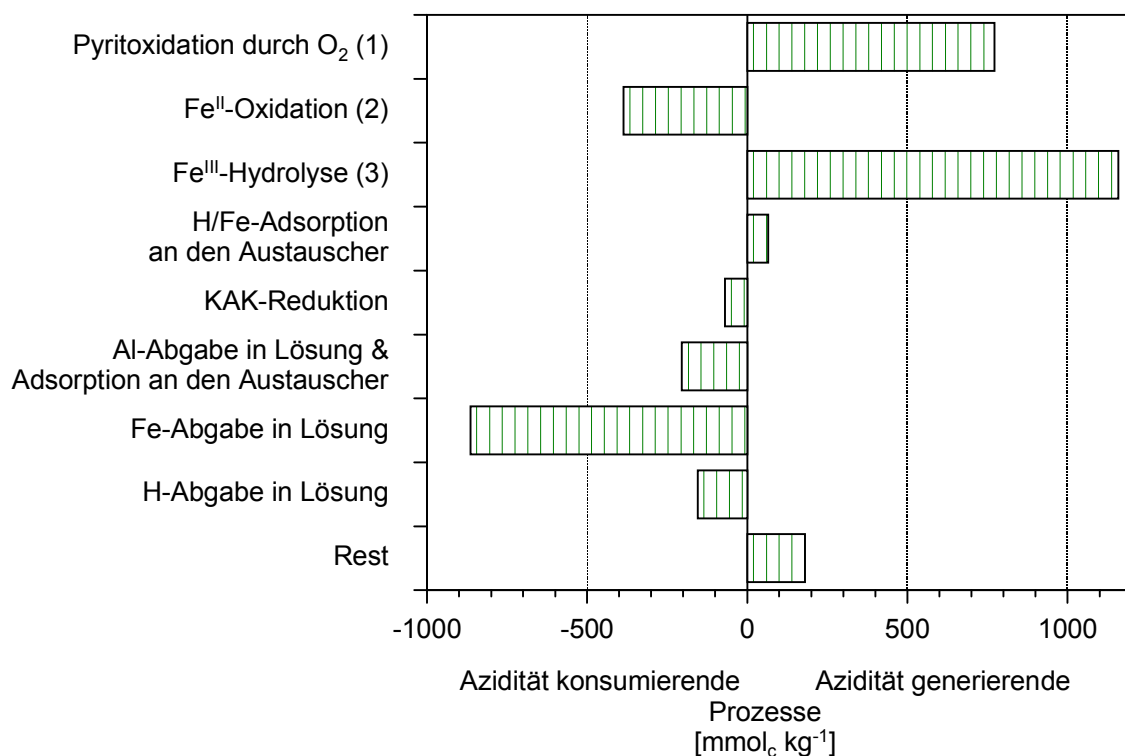


Abbildung 14: Aziditätsbudget der Sedimentprobe ZGL bei der Verwitterung von $\text{ZGL}_{5\%}$ zu $\text{ZGL}_{70\%}$. Die Zahlen in Klammern verweisen auf die Gleichungen in Kap. 3.1. Rest bezeichnet den keinem Prozess direkt zuzuordnenden Rest in der Aziditätsbilanz.

6.4.4 Probe ZGS

Bei der Probe ZGS wurden im Verlauf der Verwitterung von ZGS_{10%} zu ZGS_{95%} 189 mmol FeS₂ kg⁻¹ oxidiert. Dem Aziditätsbudget in Abbildung 15 ist zu entnehmen, dass dabei 378 mmol_c H⁺ kg⁻¹ und 378 mmol_c Fe²⁺ kg⁻¹ frei wurden. Bei der Oxidation von Fe^{II} zu Fe^{III} wurden 189 mmol_c H⁺ kg⁻¹ verbraucht und es entstanden 567 mmol_c Fe^{III} kg⁻¹. Von der produzierten Azidität wurden 314 mmol_c Fe^{III} kg⁻¹ (42 % der produzierten Azidität), 43 mmol_c Fe^{II} kg⁻¹ (6 %) und 53 mmol_c H⁺ kg⁻¹ (7 %) in die Lösung abgegeben. Die Freisetzung von Al (74 mmol_c kg⁻¹ in die Lösung und 8.7 mmol_c kg⁻¹ an den Austauscher) trug zu 11 % zur Aziditätsbilanz bei. 12 mmol_c Fe kg⁻¹ und 16 mmol_c H⁺ kg⁻¹ wurden an den Austauscher gebunden, die KAK_e reduzierte sich um 41 mmol_c kg⁻¹. Damit trugen diese Austauschprozesse zu 9 % zum Budget bei. 26 % der entstandenen Azidität (194 mmol_c kg⁻¹) konnten keinem der oben aufgeführten Prozesse zugeordnet werden, da aber im Verlauf der Verwitterung zusätzlich 43 mmol_c Mg kg⁻¹ und 19 mmol_c Ca kg⁻¹ mobilisiert wurden (Tabelle 13), könnte die entstandene Säure durch die Verwitterung von Mg- und Ca-haltigen Silikaten oder Carbonaten, deren Vorkommen durch die XRD-Untersuchungen belegt wurde (Tabelle 4), gepuffert worden sein.

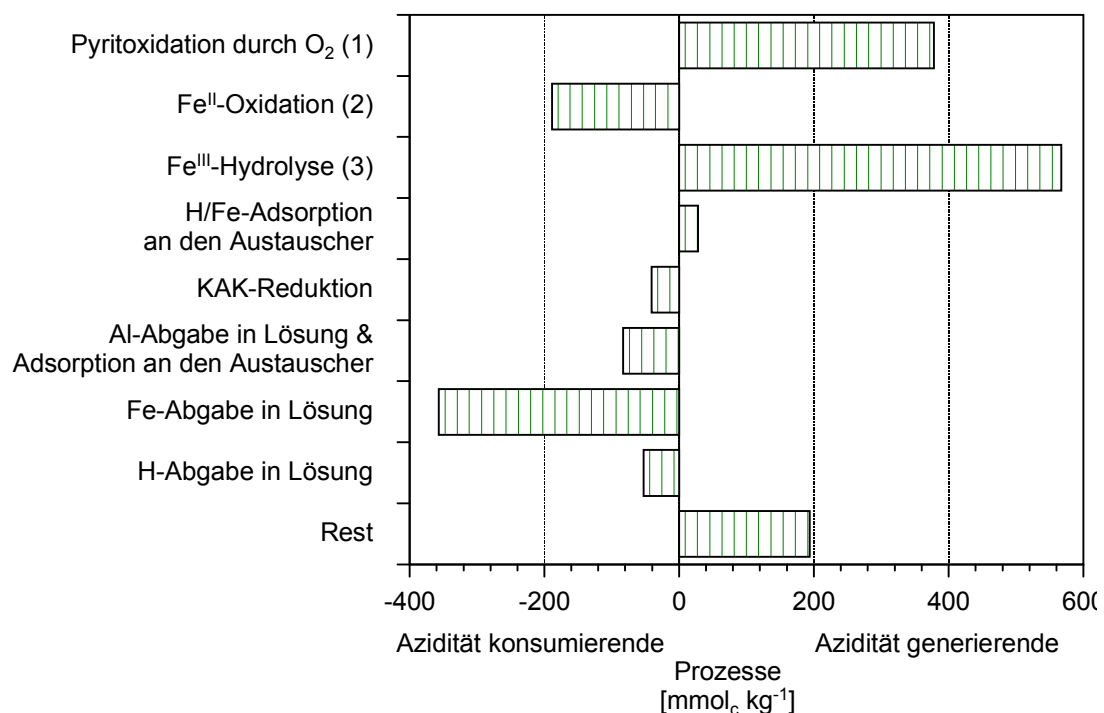


Abbildung 15: Aziditätsbudget der Sedimentprobe ZGS bei der Verwitterung von ZGS_{10%} zu ZGS_{95%}. Die Zahlen in Klammern verweisen auf die Gleichungen in Kap. 3.1. Rest bezeichnet den keinem Prozess direkt zuzuordnenden Rest in der Aziditätsbilanz.

Des weiteren können Messungenauigkeiten eine Erklärung für die Differenzen in der Bilanz sein. 58 mmol kg^{-1} des während der Verwitterung freigesetzten Fe konnten weder in der Lösung noch am Austauscher gefunden werden, damit verblieben 31 % des bei der Pyritoxidation entstandenen Fe in der Festphase.

Zu Beginn der Verwitterung (ZGS_{10%} zu ZGS_{20%}) spielten Austauschprozesse mit 65 % Anteil am Aziditätsbudget noch eine erheblich größere Rolle bei der Pufferung der entstandenen Azidität (ohne Abbildung).

6.4.5 Zusammenfassung des Aziditätsbudgets

Wie aus Abbildung 16 ersichtlich wird, wurde trotz Unterschieden in der mineralogischen Zusammensetzung, dem Pyritgehalt und dem Pyritverwitterungsgrad der Proben, bei allen Sedimenten der Großteil der durch die Pyritverwitterung produzierten Azidität in die Lösungsphase mobilisiert. Zwischen 64 (ZBS) und 81 % (ZGS) der während der Pyritverwitterung produzierten Säure wurden als Fe^{III} und Fe^{II} , Al und H^+ in die Lösung abgegeben. Dabei hatte die Lösung von Fe^{III} sowohl bei den hochverwitterten Proben GNS (51 %) und ZBS (42 %) als auch bei der geringer verwitterten Probe ZGL_{70%} (43 %) den größten Anteil am Aziditätsbudget. Bei der Probe ZBS_{55%} wurde neben Fe^{III} (22 %) hauptsächlich Fe^{II} in die Lösung mobilisiert (38 %). Auch bei ZGL_{70%} trug die Lösung von Fe^{II} noch mit 14 % zum Budget bei.

Bei den Proben mit hohem Grad der Pyritverwitterung wurde etwa ein Drittel des durch die Pyritverwitterung gelösten Fe nicht austauschbar in der Festphase gebunden, während der Anteil des nicht gelösten Fe bei den geringer verwitterten Proben weniger als ein Zehntel des produzierten Fe betrug. Neben der Lösung von Fe hatte die Al-Freisetzung durch Sekundärreaktionen, wie die Verwitterung von z.B. Kaolinit, mit 11 (ZGS) bis 22 % (GNS) einen bedeutenden Anteil am Aziditätsbudget. Der überwiegende Teil des mobilisierten Al wurde in die Lösung abgegeben, der Anteil des austauschbar gebundenen Al am Aziditätsbudget lag bei allen Sedimenten unter 5 %. Der Anteil von gelöstem H^+ bewegte sich bei den Proben zwischen 7 und 10 %. Austauschprozesse wie die Adsorption von Fe, Al und H sowie die Reduktion der Austauschkapazität der Sedimente u.a. durch Bildung von polymeren Al- und Fe-Hydroxo-Kationen in den Zwischenschichten der Tonminerale trugen bei GNS, ZGL und ZGS zu 10 bis 16 % zur Säurepufferung bei. Nur bei ZBS spielten Austauschprozesse keine Rolle. Bei allen Proben konnte ein Anteil zwischen 7 und 26 % keinem der oben aufgeführten Prozesse zugeordnet werden, dieser Rest war vermutlich auf die Verwitterung von Silikaten und Carbonaten oder auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Bei Betrachtung der Azidi-

tätsbilanzen für die einzelnen Verwitterungsschritte fiel auf, dass die Bedeutung des Kationenaustausches mit zunehmender Verwitterung deutlich abnahm.

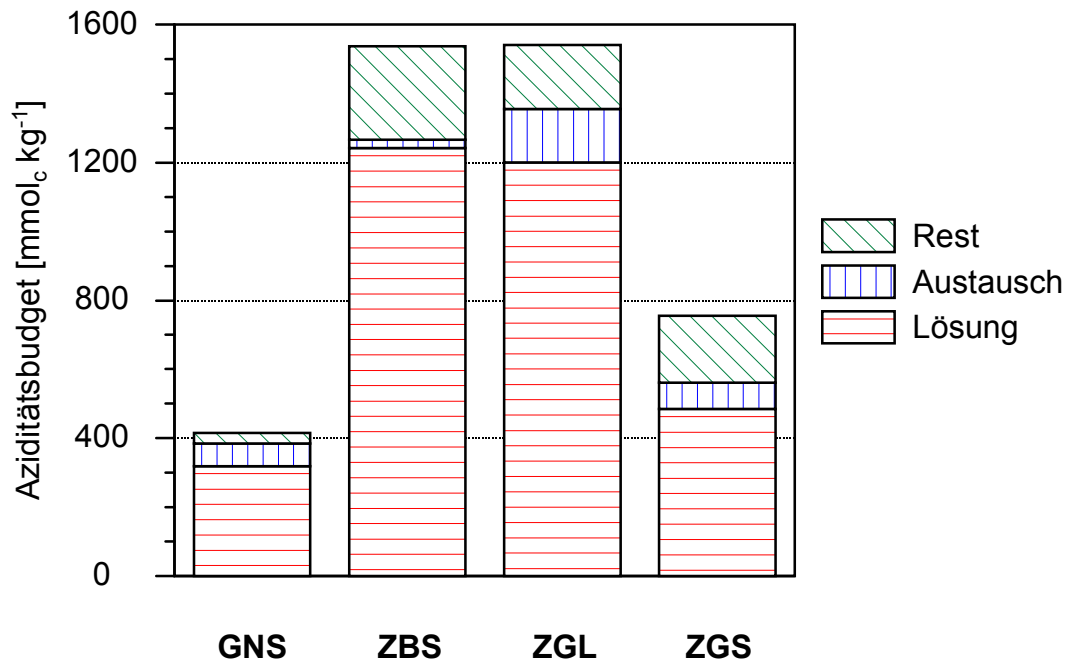


Abbildung 16: Verteilung der generierten Azidität bei der Pyritoxidation vom geringsten zum höchsten Grad der Pyritverwitterung auf die verschiedenen Azidität konsumierenden Prozesse. Rest bezeichnet den keinem Prozess direkt zuzuordnenden Rest in der Aziditätsbilanz.

So trugen bei den geringen Verwitterungsgraden der Proben $ZGS_{20\%}$, $ZGL_{15\%}$ und $GNS_{10\%}$ Austauschprozesse noch zu 65, 44 bzw. 34 % zur Säurepufferung bei. Die wichtigsten Prozesse waren dabei die Reduzierung der KAK und der Eintausch von Fe. Gerade bei gering verwitterten Sedimenten hatten also diese Austauschprozesse einen bedeutenden Anteil an der Pufferung der gebildeten Säure.

Die von Strömberg und Banwart (1994) erstellte Bilanz der Azidität einer Cu-Mine in Aitik, Nordschweden, weicht deutlich von den hier gefundenen Ergebnissen ab. In ihrer Untersuchung waren die wichtigsten Prozesse in Folge der Pyritoxidation: „Biotit Auflösung“ > „Abgabe der produzierten Azidität in die Lösungsphase“ > „Anorthit Auflösung“. Die Unterschiede im Aziditätsbudget sind sicher zu einem großen Teil auf die unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung der Proben zurückzuführen. Die von Strömberg und Banwart (1994) untersuchten Proben bestanden aus Quarz (24 Vol %), K-Feldspat (24 %), Albit (13 %), Muscovit (10 %), Biotit (8 %), Anorthit (6 %) und verschiedenen anderen Mineralen (6 %) und wiesen einen sehr viel höheren Schichtsilikatanteil als die in dieser Studie untersuchten Sedimente auf. Allerdings be-

rücksichtigten Strömberg und Banwart (1994) in ihrer Studie keinen Kationenaustausch und keinen Rückgang der KAK der Sedimente, so dass möglicherweise die aus den Lösungsraten der in den Silikaten gebundenen Kationen ermittelte Silikatverwitterung überschätzt wurde.

6.5 XRD-Untersuchungen

Zur Untersuchung der Sekundärmineralbildung in den verwitterten Sedimenten wurden an den verschiedenen Verwitterungsstufen röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Die XRD-Untersuchungen wurden direkt an jeweils zwei Korngrößenfraktionen (2000 - 63 μm und $< 63 \mu\text{m}$) durchgeführt, die durch Sieben der trockenen Proben getrennt worden waren. Diese Vorgehensweise ermöglichte es, auch wasserlösliche Sekundärminerale zu bestimmen. Durch die Untersuchung der gesamten Proben konnten die gebildeten Minerale zumindest halbquantitativ erfasst werden. Das Verfahren hatte aber den Nachteil, dass die nur in geringen Mengen in den Sedimenten vorkommenden Mineralneubildungen z.T. nur an Hand weniger Signale zu identifizieren waren und es zudem in den Mischproben zur Überlagerung von Signalen kam, die die Interpretation zusätzlich erschwerten. Eine genauere Betrachtung der Änderungen in der Tonmineral- und Silikatzusammensetzung war mit dieser Methode daher nicht möglich. Die Untersuchung der gesamten Sedimentproben bot die Chance, auch Mineralneubildungen zu identifizieren, die nur in relativ geringen Mengen vorhanden waren und nicht vor der Untersuchung aus der Gesamtprobe abgetrennt werden konnten. Die Diffraktogramme der Feinfraktion ($< 63 \mu\text{m}$) sind im Anhang zu finden.

6.5.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe GNS

Die mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ermittelten Änderungen im Mineralbestand der Sedimentprobe GNS sind in Tabelle 14 dargestellt. Im Verlauf der Pyritverwitterung der Sedimente konnte die Bildung von Gips und Hydroniumjarosit beobachtet werden. Schon bei der am geringsten verwitterten Probe GNS_{10%} konnten kleine Mengen Gips in beiden Fraktionen nachgewiesen werden .

Mit steigendem Verwitterungsgrad nahm die Gipsmenge in den Sedimenten deutlich zu. In der Probe mit dem höchsten Grad der Pyritoxidation wurden in der Feinfraktion 50 - 100 g kg^{-1} Gips, in der Grobfraktion weniger als 50 g kg^{-1} gefunden. Gleichzeitig nahm der Gehalt der Carbonate Dolomit und Ankerit in der Feinfraktionen ($< 63 \mu\text{m}$) ab. An Hand des fallenden Pyritgehaltes in den Proben, so war bei der am weitesten verwitterten Probe GNS_{90%} kein Pyrit mehr nachweisbar, konnte auch durch die XRD-

Untersuchungen die zunehmende Pyritoxidation nachvollzogen werden. In der am wenigsten verwitterten Probe GNS_{10%} konnte kein Jarosit nachgewiesen werden. Erst mit steigendem Verwitterungsgrad bildete sich in den Proben eine zunehmende Menge H-Jarosit (Tabelle 14). Der Glimmer/Illit-Gehalt nahm von 100 g kg⁻¹ bei GNS_{10%} auf 50 - 100 g kg⁻¹ (GNS_{90%}) ab.

Probe	Fraktion	Anteil	Dolomit/ Ankerit	Pyrit	Gips	Hydroniumjarosit
	[μm]	[%]			[g kg ⁻¹]	
GNS _{10%}	< 63	6	+	<< 50	++	-
	> 63	94	<< 50	<< 50	<< 50	-
GNS _{60%}	< 63	7	?	<< 50	50	<< 50
	> 63	93	<< 50	++	+	-
GNS _{90%}	< 63	8	?	-	50-100	<< 50
	> 63	92	<< 50	-	<< 50	<< 50

+: vorhanden; ++: vorhanden (mehr als +); -: unterhalb der Nachweisgrenze.

Tabelle 14: Änderungen der Carbonat-, Pyrit-, Gips- und Hydroniumjarosit-Gehalte zu verschiedenen Pyrit-Oxidationsgraden, bestimmt durch XRD. Probe GNS.

6.5.2 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe ZBS

Wie Tabelle 15 zu entnehmen ist, zeigten die Gipsmengen, die mit der XRD in den Proben nachgewiesen werden konnten, im Verlauf der Pyritverwitterung keine größeren Änderungen. Da in der Probe ZBS_{5%} auf Grund des hohen Pyritgehaltes schon zu Beginn der Verwitterung recht große Mengen Pyrit oxidiert waren, hatte sich bereits bei der ersten Verwitterungsstufe aus dem zur Verfügung stehenden Ca Gips gebildet, so dass der größte Teil des mobilisierbaren Ca bereits als Gips festgelegt worden war. Da weiteres Ca nicht zur Verfügung stand, konnte sich im Verwitterungsverlauf nur wenig Gips zusätzlich bilden. Die Ergebnisse der NH₄Cl-Extraktionen in Tabelle 11 zeigen, dass der größte Teil des Ca schon bei ZBS_{5%} in leichtlöslichen Salzen vorlag und es im Verwitterungsverlauf zu keiner bedeutenden Mobilisierung von austauschbar gebundenem Ca kam. Auch als Ca-Quelle in Frage kommende Ca-Carbonate konnten nicht sicher in der Probe nachgewiesen werden. Im Pyritgehalt konnten ebenfalls mit XRD keine Änderungen während der Verwitterung festgestellt werden. Da aber die Probe mit 95 g kg⁻¹ einen hohen Ausgangspyritgehalt hatte und zudem auch in der am weitesten oxidierten Stufe nur zu 55 % verwittert war, lagen die erwarteten Änderungen innerhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens. Bei den beiden höchsten Verwitterungsstufen ZBS_{40%} und ZBS_{55%} wurde die Bildung von H-Jarosit und Rozenit (FeSO₄ · 4H₂O)

nachgewiesen. Außerdem hatte sich vermutlich Apjohnit ($\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) oder ein zum Apjohnit isostrukturelles Mineral gebildet. Im Verlauf der Verwitterung konnte eine Abnahme der Glimmer/Illit-Fraktion von 100 g kg^{-1} auf $50 - 100 \text{ g kg}^{-1}$ in der Feinfraktion und von $50 - 100 \text{ g kg}^{-1}$ auf 50 g kg^{-1} in der Grobfraktion sowie eine Abnahme des Feldspat-Anteils von < 50 auf „vorhanden“ in der Feinfraktion und von < 50 auf $\ll 50 \text{ g kg}^{-1}$ in der Grobfraktion beobachtet werden. Gleichzeitig nahm die Kaolinitmenge von < 50 auf $50 - 100 \text{ g kg}^{-1}$ in der Feinfraktion und von $\ll 50$ auf $< 50 \text{ g kg}^{-1}$ in der Grobfraktion zu. Möglicherweise kam es hier zu einer teilweisen Verwitterung der Silikate zu Kaolinit.

Probe	Fraktion	Anteil	Dolomit/ Ankerit	Pyrit	Gips	Rozenit	Hydronium- jarosit
	[μm]	[%]			[g kg^{-1}]		
ZBS _{5%}	< 63	19	-	< 50	-	-	-
	63 - 2000	81	?	< 50	+	-	-
ZBS _{10%}	< 63	27	-	< 50	-	-	?
	63 - 2000	73	?	< 50	+	-	-
ZBS _{40%}	< 63	20	-	$\ll 50$	-	-	+
	63 - 2000	80	?	$\ll 50$	+	+	+
ZBS _{55%}	< 63	25	?	< 50	?	+	+
	63 - 2000	75	?	+	+	+	+

+: vorhanden; ++: vorhanden (mehr als +); -: unterhalb der Nachweisgrenze; ?: vermutet

Tabelle 15: Änderungen der Pyrit-, Gips- und Hydroniumjarosit-Gehalte zu verschiedenen Pyrit-Oxidationsgraden, bestimmt durch XRD. Probe ZBS.

6.5.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe ZGL

Die in Tabelle 16 dargestellten Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen der Probe ZGL erlauben es an Hand des Pyritgehaltes den Verwitterungsverlauf zu verfolgen. Der Pyritgehalt nahm im Verlauf der Verwitterung von $\ll 50 \text{ g kg}^{-1}$ auf eine gerade noch nachweisbare Menge ab. Schon in den Proben mit dem geringsten Grad der Pyritoxidation waren kleine Mengen Gips vorhanden. Mit zunehmendem Grad der Pyritverwitterung erhöhte sich die Gipsmenge kontinuierlich. Als weiteres Sekundärmineral wurde an Hand des Reflexes bei 5.1 \AA in den Proben ZGL_{45%} und ZGL_{70%} Jarosit nachgewiesen. Weitere Sekundärminerale hatten sich nicht in nachweisbaren Mengen gebildet. Im Verlauf der Pyritoxidation nahm der Tonmineralgehalt in den Proben von

150 auf 100 g kg⁻¹ in der Fraktion < 63 und von 200 auf 150 g kg⁻¹ in der Grobfraktion sowie der Feldspatanteil von << 50 auf „vorhanden“ in der Grobfraktion ab. Der hohe Anteil an Tonmineralen in der Fraktion > 63 µm war durch das trockene Sieben der Proben erklärbar, da sich beim Trocknen der Aggregate gebildet hatten, die sich beim Sieben in der Grobfraktion anreicherten.

Probe	Fraktion	Anteil	Pyrit	Gips	Hydroniumjarosit
	[µm]	[%]		[g kg ⁻¹]	
ZGL _{5%}	< 63	18	< 50	+	-
	63 - 2000	82	< 50	?	-
ZGL _{15%}	< 63	23	< 50	<< 50	?
	63 - 2000	77	< 50	+	-
ZGL _{45%}	< 63	19	<< 50	<< 50	+
	63 - 2000	81	<< 50	<< 50	+
ZGL _{70%}	< 63	22	++	< 50	+
	63 - 2000	78	+	<< 50	+

+: vorhanden; ++: vorhanden (mehr als +); -: unterhalb der Nachweisgrenze; ?: vermutet

Tabelle 16: Änderungen der Pyrit-, Gips- und Hydroniumjarosit-Gehalte zu verschiedenen Pyrit-Oxidationsgraden, bestimmt durch XRD. Probe ZGL.

6.5.4 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Probe ZGS

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an den verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS dargestellt. Zu Beginn der Verwitterung waren bei der Probe ZGS_{10%} noch deutlich nachweisbare Mengen Dolomit bzw. Ankerit vorhanden. Im Verlauf der Verwitterung nahm die Menge dieser Carbonate fast vollständig ab. Der gleiche Verlauf ließ sich auch beim Pyrit beobachten, das durch die oxidative Verwitterung auf einen kaum noch durch XRD nachweisbaren Anteil abnahm. In allen Proben konnte Gips nachgewiesen werden, die gebildete Menge nahm dabei in der Feinfraktion zu, während in der Grobfraktion eine leichte Abnahme zu beobachten war.

Im Verwitterungsverlauf hatten sich kleine Mengen H-Jarosit bei den Proben mit hohem Grad der Pyritverwitterung gebildet. Die Menge an Glimmer/Illit nahm von 50 -100 auf 50 g kg⁻¹ in der Feinfraktion und von 100 auf 50 g kg⁻¹ in der Grobfraktion ab. Auch die Tonmineralmenge verringerte sich von 100 auf 50 - 100 g kg⁻¹, der Anteil an Feldspat nahm ebenfalls im Verwitterungsverlauf ab.

Probe	Fraktion	Anteil	Dolomit/ Ankerit	Pyrit	Gips	Hydroniumjarosit
	[μm]	[%]			[g kg^{-1}]	
ZGS _{10%}	< 63	41	<< 50	<< 50	-	-
	63 - 2000	59	-	+	<<50	-
ZGS _{20%}	< 63	41	+	+	++	?
	63 - 2000	59	-	+	<< 50	-
ZGS _{80%}	< 63	39	+	++	++	+
	63 - 2000	61	-	?	+	+
ZGS _{95%}	< 63	36	+	?	<< 50	+
	63 - 2000	64	?	?	+	+

+: vorhanden; ++: vorhanden (mehr als +); -: unterhalb der Nachweisgrenze; ?: vermutet.

Tabelle 17: Änderungen der Carbonat-, Pyrit-, Gips- und Hydroniumjarosit-Gehalte zu verschiedenen Pyrit-Oxidationsgraden, bestimmt durch XRD. Probe ZGS

6.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen

Durch die mineralogischen Untersuchungen der verschiedenen Verwitterungsstufen der Sedimente konnte die Sekundärmineralbildung im Verlauf der Pyritverwitterung beobachtet werden. Bei allen Proben bildete sich im Verlauf der Verwitterung Gips als Sekundärmineral der Pyritverwitterung, mit Ausnahme der Probe ZBS konnte ein Anstieg der Gipsmenge mit zunehmendem Oxidationsgrad beobachtet werden. Als weitere Mineralphase, die sich im Verlauf der Verwitterung bei hohen Verwitterungsgraden gebildet hatte, wurde Jarosit (vermutlich Hydroniumjarosit) identifiziert. Ein Problem bei der Identifizierung von Jarosit durch XRD ist die Überlagerung der Jarosit-Signale durch Signale aus den in den Proben enthaltenen Gips. Der Jarosit wurde jedoch koinzidenzfrei an Hand des Signals bei 5.1 \AA identifiziert. Der pH-Wert der Gleichgewichtslösungen der Sedimente, in denen Jarosit gefunden wurde, lag zwischen 2.3 und 1.5. In der Probe ZBS konnten bei den hohen Verwitterungsstufen ZBS_{40%} und ZBS_{55%} als weitere Sekundärminerale Rozenit und möglicherweise Apjohnit identifiziert werden. Als Folge der Pyritverwitterung nahm bei allen Proben der Silikat- und Tonmineralanteil in den Sedimenten ab.

Karathanasis et al. (1988) wiesen in verschiedenen im Labor verwitterten Böden und Haldensedimenten aus Kohlenminen in Kentucky (USA) mit Hilfe von XRD-Untersuchungen Goethit, Gips, Jarosit, Alunit und Basaluminit nach, der pH Wert der Proben lag zwischen 3.2 und 4.3. In den ungesättigten Zonen von Abraumhalden einer Cu/Zn-Mine in Quebec fanden Blowes und Jambor (1990) Gips, $\text{FeSO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ -

Minerale, Goethit, Ferrihydrit, Lepidokrokit und Jarosit. In XRD-Untersuchungen der Tonfraktion von Braunkohlen-Haldensedimenten aus Verwitterungsexperimenten fanden Seoane und Leiros (1997) Hinweise auf eine Verwitterung von Glimmern. Die bei XRD-Untersuchungen der ausgefällten Salze gefundenen Signale ordneten sie verschiedenen Fe- und Al-Hydroxosulfaten zu.

6.6 IAP-Berechnungen der Lösungen der sequenziellen Batchversuche

Aus den gemessenen Konzentrationen der Lösungen der Batchversuche für die Zugabelösungen Wasser und NaOH wurden mit PHREEQC die Ionenaktivitäten berechnet und die Ionen-Aktivitäts-Produkte mit den aus der Literatur entnommenen Löslichkeitsprodukten für verschiedene Salze (Tabelle 2) verglichen. So konnte eine Aussage über den Sättigungszustand der Lösung bezüglich der Mineralphase gemacht werden.

6.6.1 IAP-Berechnungen für die Probe GNS

Im Verlauf der sequenziellen Batchversuche wurde für die Testlösungen Wasser und NaOH bei allen Verwitterungsstufen relativ zum 0 Schritt eine zunehmende Sulfatdesorption von 6 bis 50 mmol_c kg⁻¹ gefunden. Berechnungen des Ionenaktivitätsproduktes für CaSO₄ zeigen in Abbildung 17 für die Proben GNS_{35%}, GNS_{60%} und GNS_{90%} ein Gleichgewicht mit Gips über eine Sulfatdesorption von 0-6, 0-26 und 0-32 mmol_c kg⁻¹ SO₄ an. Die Probe GNS_{10%} ist an Gips untersättigt. Im Verlauf der Verwitterung wurde Ca vom Austauscher verdrängt (Tabelle 10) und eine zunehmende Menge Gips gebildet. Im Verlauf der sequenziellen Batchversuche wurde der Gips wieder gelöst. Die berechneten IAPs für Jurbanit bewegten sich für die Proben GNS_{35%}, GNS_{60%} und GNS_{90%} über einen weiten SO₄-Sorptionsbereich im Bereich der von Nordstrom (1982) und van Breemen (1973) angegebenen Löslichkeitsprodukte. Für die Probe GNS_{90%} wurden Gleichgewichtsbedingungen für H-Jarosit gefunden, alle anderen Proben zeigten Untersättigung. Die IAP-Berechnungen für Schwertmannit wiesen eine große Streuung, z.T. über mehrere Zehnerpotenzen auf, die u.a. darauf zurückzuführen ist, dass Schwertmannit eine variable Zusammensetzung haben kann (Bigham et al., 1996b). Weiterhin können, wie bei anderen Fe-Mineralen auch, Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Redoxpotenziale der Lösungen und des pH-Wertes zu den Streuungen geführt haben. Wie aus Abbildung 17 ersichtlich ist, zeigten die IAP-Berechnungen für Al(OH)₃ für die pH Bereiche unterhalb von 6 bei allen Proben eine Untersättigung für amorphes Al(OH)₃ und für Gibbsit an, nur im Laugenexperiment bei pH 6-11 lag das IAP im Bereich der Löslichkeitsprodukte von amorphem Al(OH)₃ und Gibbsit. Das legt nahe, dass das freigesetzte Al bei der Zugabe von Lauge als Al(OH)₃ gefällt wurde. Die IAP für Fe(OH)₃ für GNS_{50%} und GNS_{35%} bewegten sich im Bereich der Löslichkeitsprodukte von Ferrihydrit und amorphem Fe(OH)₃. Bei Zugabe von Lauge gibt es im pH-Bereich > 6 eine deutliche Übersättigung der Lösungen gegenüber Ferrihydrit. Das

IAP für GNS_{60%} und GNS_{90%} lag im Bereich von amorphem Fe(OH)₃ und Lepidokrokit (Abbildung 17).

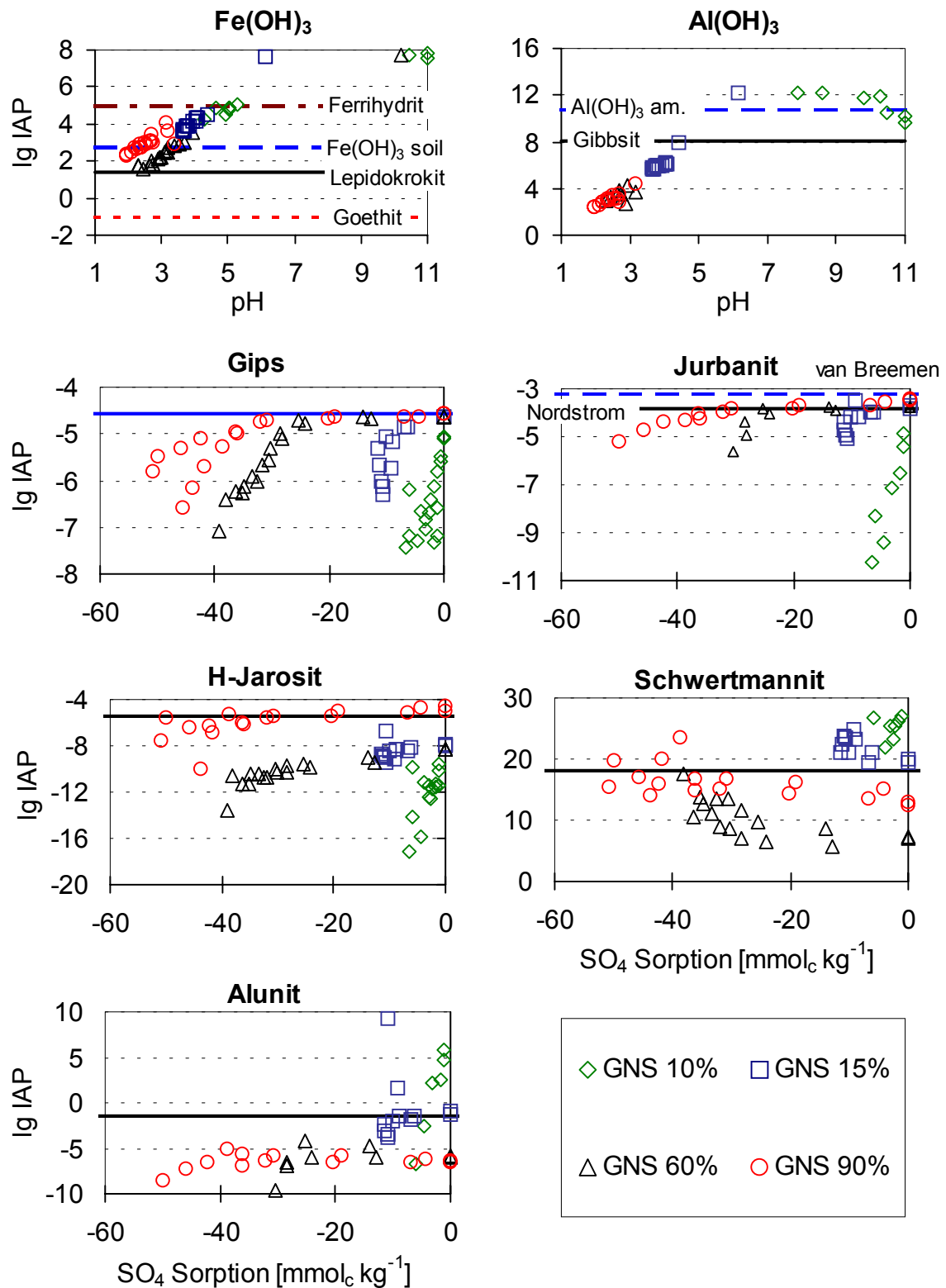


Abbildung 17: Ionenaktivitätsprodukte ($\log_{10} \text{IAP}$) und Löslichkeitsprodukte ($\log_{10} K_L$) für verschiedene Salze als Funktion der Sulfatsorption [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$] (relativ zum Schritt 0 der Batchversuche) bzw. als Funktion des pH-Wertes für $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Probe GNS für die Zugabelösungen Wasser und NaOH.

Dieses lässt auf einen Alterungsprozess im Verlauf der Verwitterung schließen. Sämtliche Lösungen zeigten eine deutliche Übersättigung für das von Sullivan et al. (1988) vorgeschlagene $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$, die IAP lagen bei den Experimenten mit Testlösung Wasser im Bereich von -8.3 bis -3.5 (ohne Abb.).

6.6.2 IAP-Berechnungen für die Probe ZBS

Bei den Proben mit geringem Verwitterungsgrad kam es bei der sequenziellen Extraktion mit Wasser und NaOH zu einer SO_4 -Desorption, während bei den beiden Sedi-
mentproben ZBS_{40%} und ZBS_{55%} im ersten Extraktionsschritt SO_4 an die Festphase gebunden wurde und erst bei den weiteren Schritten wieder desorbiert wurde. Die insgesamt im Verlauf der sequenziellen Batchversuche desorbierten SO_4 -Mengen unterschieden sich bei den Verwitterungsstufen nur wenig, sie lagen zwischen 100 und 140 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, wobei die desorbierte SO_4 -Menge mit steigendem Verwitterungsgrad leicht zunahm. Die in Abbildung 18 dargestellten IAP-Berechnungen der Lösungen der Proben ZBS_{5%}, ZBS_{10%} und ZBS_{40%} zeigten über einen SO_4 -Sorptionsbereich von 0 bis -90, von 0 bis -80 bzw. von +30 bis -70 $\text{mmol}_c \text{ SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ ein Gleichgewicht mit Gips an.

Bei der Probe ZBS_{55%} kam es bei den ersten Versuchsschritten (SO_4 -Sorption +100 bis +30 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) zu einer Übersättigung der Lösung mit Gips. Das IAP von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verschob sich mit zunehmendem Verwitterungsgrad von amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in den Bereich des Löslichkeitsproduktes von Lepidokrokit. Die Lösungen aller Verwitterungsstufen mit Ausnahme der Lösung des Laugenexperiments (ZBS_{5%}) mit dem höchsten pH-Wert waren bezüglich aller Al-OH Phasen untersättigt, die Untersättigung wurde um so stärker je niedriger der pH-Wert der Lösungen war. Für Schwertmannit wurden Sättigungsbedingungen bei ZBS_{5%} über den gesamten SO_4 -Sorptionsbereich gefunden, alle anderen Verwitterungsstufen waren untersättigt. Ebenso lag für die Probe ZBS_{5%} das IAP für Alunit in der Gleichgewichtslösung im Bereich des Alunitlöslichkeitsproduktes, während die anderen Lösungen leichte Untersättigung zeigten. Die Lösungen der höheren Verwitterungsstufen waren bezüglich Alunit deutlich untersättigt. Die IAPs für Jurbanit der Proben ZBS_{5%} und ZBS_{10%} lagen über einen Sorptionsbereich von 0 bei -50 $\text{mmol}_c \text{ SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ im Bereich des von Nordstrom (1982) angegebenen Löslichkeitsproduktes, das IAP der Probe ZBS_{55%} lag zwischen den von van Breemen (1973) und Nordstrom (1982) angegebenen Löslichkeitsprodukten. Die Lösung der Probe ZBS_{40%} war bezüglich Jurbanit untersättigt.

Aus Abbildung 18 wird ersichtlich, dass alle Lösungen, mit Ausnahme der Gleichgewichtslösung der Probe ZBS_{55%}, für H-Jarosit unterschätzt waren.

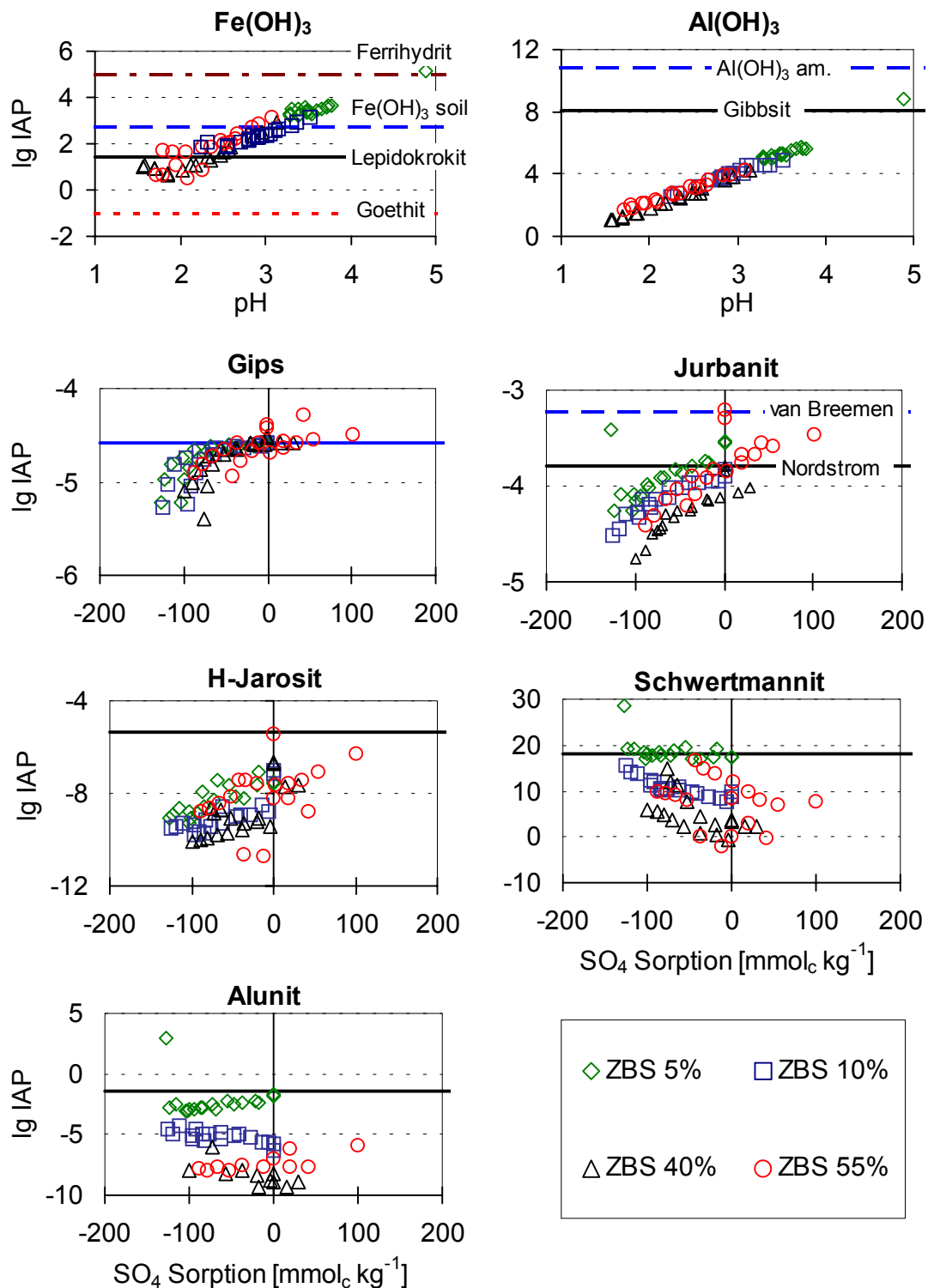


Abbildung 18: Ionenaktivitätsprodukte ($\log_{10} \text{IAP}$) und Löslichkeitsprodukte ($\log_{10} K_L$) für verschiedene Salze als Funktion der Sulfatsorption [mmol_c kg⁻¹] (relativ zum Schritt 0 der Batchversuche) bzw. als Funktion des pH Wertes für Al(OH)₃ und Fe(OH)₃. Probe ZBS für die Zugabelösungen Wasser und NaOH.

SI-Berechnungen für Rozenit, das bei den XRD-Untersuchungen in den Proben mit hohem Verwitterungsgrad gefunden wurde, konnten mangels thermodynamischer Daten für dieses Mineral nicht durchgeführt werden. IAP-Berechnungen für Melantherit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\log_{10}K_L = -2.21$ (Nordstrom et al. 1990)), eine wasserreichere Fe^{II} -Sulfat Form, zeigten eine Untersättigung für alle Lösungen an, die aber mit zunehmendem Verwitterungsgrad kleiner wurde. Auf Grund der hohen Löslichkeit hatte sich das gebildete Rozenit wahrscheinlich schon im Schritt 0 gelöst. Für $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$ wurden bei ZBS für alle Proben hohe Übersättigungen gefunden (ohne Abb.).

6.6.3 IAP-Berechnungen für die Probe ZGL

Bei den beiden Verwitterungsstufen $\text{ZGL}_{5\%}$ und $\text{ZGL}_{15\%}$ kam es im Verlauf der Batchversuche zu einer zunehmenden SO_4 -Sorptions von 65 bzw. 170 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Im ersten Extraktionsschritt der Proben $\text{ZGL}_{45\%}$ und $\text{ZGL}_{70\%}$ wurden zunächst 70 ($\text{ZGL}_{45\%}$; Testlösung NaOH) bis 270 ($\text{ZGL}_{70\%}$; Testlösung NaOH) $\text{mmol}_c \text{ SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ an die Festphase gebunden und dann in den weiteren Schritten wieder gelöst. Die Darstellung der IAP in Abbildung 19 zeigt, dass die Lösungen sämtlicher Proben mit Gips über nahezu den gesamten SO_4 -Sorptionsbereich im Gleichgewicht waren.

Nur bei den letzten Extraktionsschritten (ab Schritt 4) der Probe $\text{ZGL}_{5\%}$ und im letzten Extraktionsschritt der Probe $\text{ZGL}_{15\%}$ war die Lösung an Gips untersättigt. Bei der Testlösung Wasser waren alle Proben an $\text{Al}(\text{OH})_3$ Phasen untersättigt, nur bei Zugabe von NaOH war die Lösung der Probe $\text{ZGL}_{5\%}$ bei $\text{pH} > 5$ im Gleichgewicht mit amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$, das im Verlauf der Batchversuche gebildet wurde.

Die IAPs der Lösungen für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bewegten sich mit zunehmender Verwitterung durch einen Alterungsprozess vom Löslichkeitsprodukt von Ferrihydrit zum Löslichkeitsprodukt von Lepidokrokit (Abbildung 19). Die Lösungen der Probe $\text{ZGL}_{5\%}$ waren bezüglich Schwertmannit und Alunit übersättigt. Gleichgewichtsbedingungen für Alunit und Schwertmannit wurden näherungsweise über den gesamten SO_4 -Sorptionsbereich für die Lösungen der Probe $\text{ZGL}_{15\%}$ gefunden, die anderen beiden Verwitterungsstufen zeigten Untersättigung bezüglich dieser Mineralphasen. Für H-Jarosit konnten bei keiner Verwitterungsstufe Gleichgewichtsbedingungen gefunden werden. Nur bei der Probe $\text{ZGL}_{15\%}$ war die Lösung über einen größeren SO_4 -Sorptionsbereich im Gleichgewicht mit Jurbanit. Die Probe $\text{ZGL}_{5\%}$ zeigte für alle Extraktionsschritte bei Testlösung Wasser Untersättigung der Lösung mit Jurbanit.

Nur bei Zugabe von NaOH war die Lösung in den letzten Schritten deutlich bezüglich Jurbanit übersättigt.

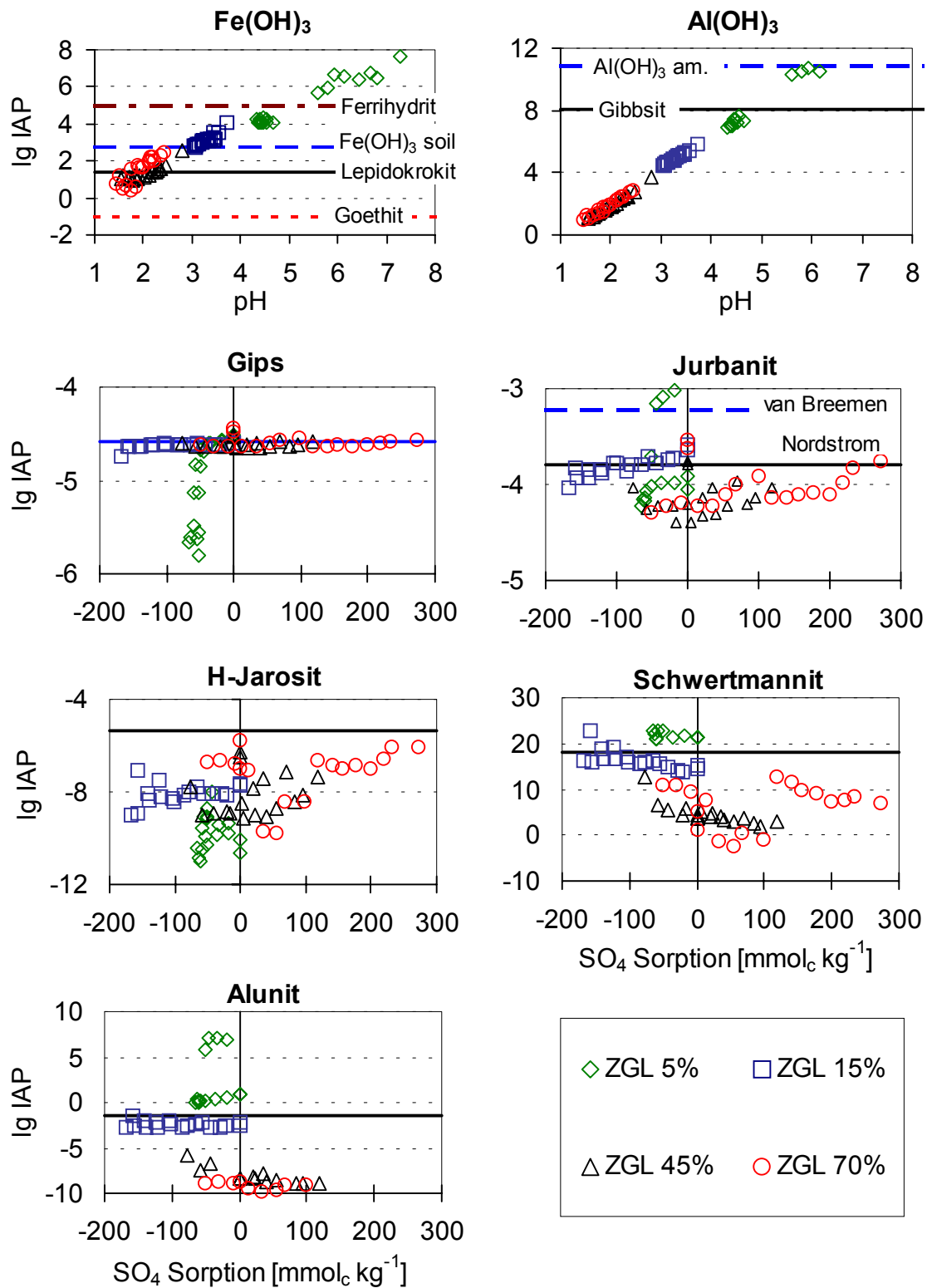


Abbildung 19: Ionenaktivitätsprodukte ($\log_{10} \text{IAP}$) und Löslichkeitsprodukte ($\log_{10} K_L$) für verschiedene Salze als Funktion der Sulfatsorption [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$] (relativ zum Schritt 0 der Batchversuche) bzw. als Funktion des pH Wertes für Al(OH)_3 und Fe(OH)_3 . Probe ZGL für die Zugabelösungen Wasser und NaOH.

Die Gleichgewichtslösung der Probe ZGL_{45%} war im Gleichgewicht mit Jurbanit, die weiteren Lösungen der sequenziellen Batchversuche zeigten Untersättigung. Ähnlich verhielten sich die Lösungen der am weitesten verwitterten Probe ZGL_{70%}. Hier zeigten die IAP Berechnungen für die Gleichgewichtslösungen und die Lösung des 1. Schritts der Batchversuche ein Gleichgewicht mit Jurbanit an, die übrigen Lösungen waren untersättigt.

Fe(SO₄)OH war bei allen Proben mehrere Größenordnungen übersättigt. Für Melanerit konnten keine Gleichgewichtsbedingungen gefunden werden, die Lösungen aller Proben zeigten eine Untersättigung (ohne Abb.).

6.6.4 IAP-Berechnungen für die Probe ZGS

Mit Ausnahme der am weitesten verwitterten Probe ZGS_{95%} wurden bei den sequenziellen Batchexperimenten zwischen 72 (ZGS_{10%}, Testlösung Wasser) und 125 mmol_c SO₄ kg⁻¹ (ZGS_{20%}, Testlösung NaOH) von der Festphase desorbiert. Bei ZGS_{95%} wurden im 1. Schritt 13 mmol_c SO₄ kg⁻¹ festgelegt. Bei den weiteren Extraktionsschritten wurde SO₄ wieder desorbiert. In Abbildung 20 werden die IAPs und Löslichkeitsprodukte für verschiedene Salzphasen dargestellt. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass Gleichgewichtsbedingungen für Gips in den Lösungen aller Verwitterungsstufen herrschten. Dabei waren die Lösungen bei ZGS_{10%} über einen SO₄-Sorptionsbereich von 0 bis -30, bei ZGS_{20%} von 0 bis -58, bei ZGS_{80%} von 0 bis -95 und bei ZGS_{95%} von 13 bis -113 mmol_c kg⁻¹ im Gleichgewicht mit Gips. Lediglich für die Lösungen der Probe ZGS_{10%} wurden Gleichgewichtsbedingungen für Ferrihydrit und amorphes Al(OH)₃ berechnet. Die IAPs für Fe(OH)₃ in den anderen Lösungen bewegten sich im Bereich der Löslichkeitsprodukte von Ferrihydrit und Lepidokrokit.

Mit zunehmender Verwitterungsdauer verschob sich das IAP durch den Alterungsprozess zunehmend in Richtung des Löslichkeitsprodukts von Lepidokrokit. Über den gesamten Sorptionsbereich waren die Lösungen der Probe ZGS_{20%} im Gleichgewicht mit Alunit, die anderen Proben zeigten entweder Übersättigung (ZGS_{10%}) oder Untersättigung (ZGS_{80%} und ZGS_{95%}). Die Berechnung der IAPs für Schwertmannit zeigte, wie bei der Probe GNS, eine sehr weite Streuung der Ergebnisse. Die Gleichgewichtslösung von ZGS_{80%} befand sich vermutlich im Gleichgewicht mit H-Jarosit, die Lösungen der weiteren Schritte der Batchversuche zeigten Untersättigung. Die IAP-Berechnungen lassen vermuten, dass die Lösungen der Probe ZGS_{95%} sich bis zu einer SO₄-Desorption von -45 mmol_c kg⁻¹ im Gleichgewicht mit H-Jarosit befanden. Sowohl die Lösungen von ZGS_{10%} als auch die von ZGS_{20%} waren mit Jarosit untersättigt.

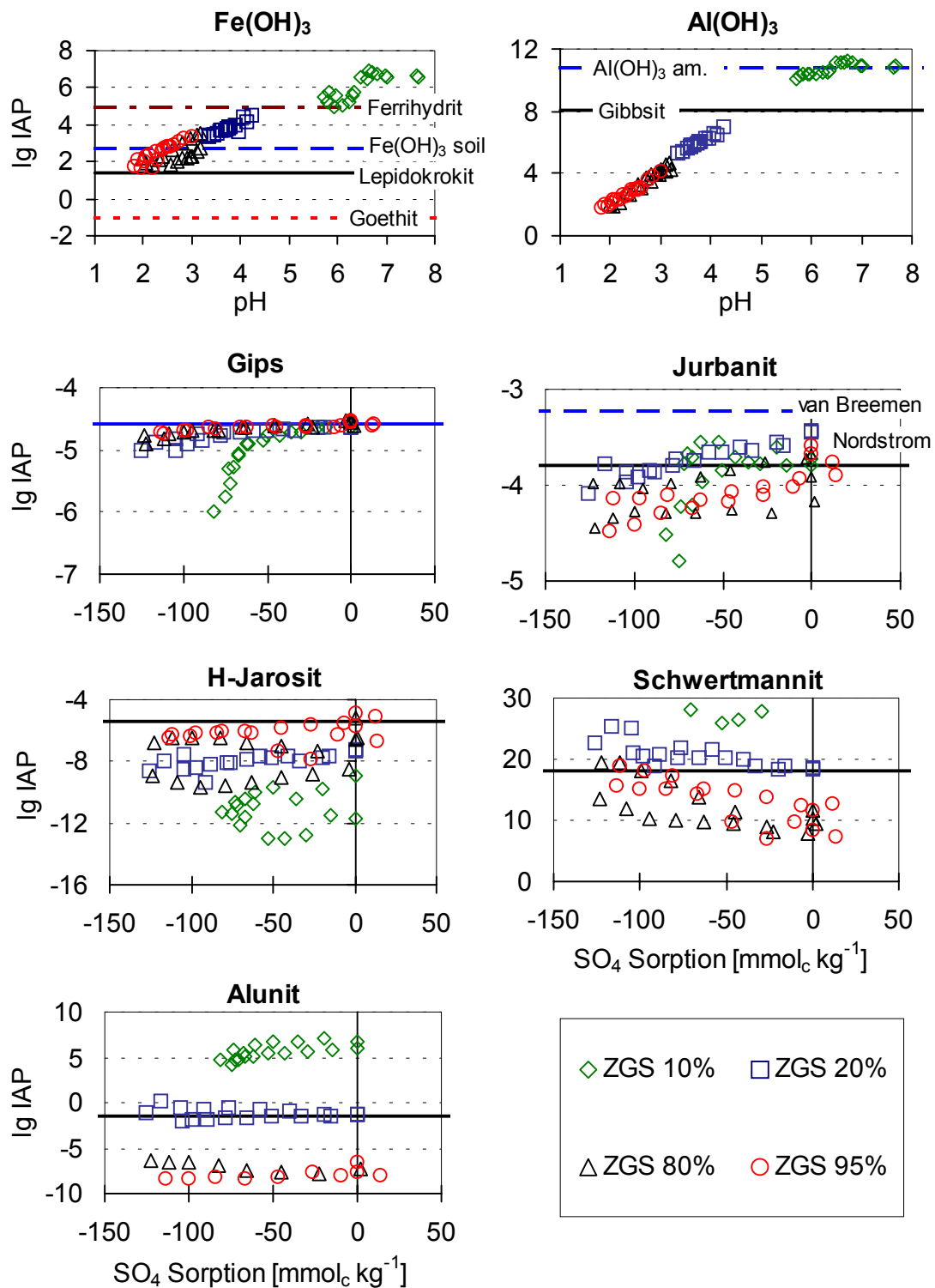


Abbildung 20: Ionenaktivitätsprodukte ($\log_{10} \text{IAP}$) und Löslichkeitsprodukte ($\log_{10} K_L$) für verschiedene Salze als Funktion der Sulfatsorption [$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$] (relativ zum Schritt 0 der Batchversuche) bzw. als Funktion des pH Wertes für $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Probe ZGS für die Zugabelösungen Wasser und NaOH.

Bei den Lösungen des 0. Schritts der Batchversuche aller Proben bewegten sich die IAPs für Jurbanit im Bereich der von van Breemen (1973) und Nordstrom (1982) angegebenen Löslichkeitsprodukte. Im Verlauf der Batchversuche stellte sich für die Proben ZGS_{80%} und ZGS_{95%} ab dem 3. Schritt eine Untersättigung mit Jurbanit ein, während sich die Probe ZGS_{20%} fast über alle Schritte der Batchversuche im Gleichgewicht mit Jurbanit befand.

Wie bei den anderen Proben auch wurde für $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$ eine deutliche Übersättigung für alle Lösungen und für Melanterit eine Untersättigung gefunden.

6.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der IAP-Berechnungen und XRD-Untersuchungen zur Bildung von Sekundärmineralen

Die Berechnungen der Ionenaktivitätsprodukte zeigten für alle 0 Schritte der Batchversuche für die Sedimente aller Verwitterungsstufen mit Ausnahme GNS_{10%} ein Gleichgewicht der Lösung mit Gips an. Die gebildete Gipsmenge nahm bei allen Proben mit steigender Verwitterung zu, so dass das Gipsgleichgewicht in den Lösungen über einen zunehmenden SO_4 -Sorptionsbereich bestehen blieb. Das Gipsgleichgewicht bestimmte die Ca-Aktivität in den Lösungen. Die Bildung von Gips gehört, sofern Ca vorhanden ist, zu den häufigen Sekundärreaktionen in pyrithaltigen Sedimenten und Böden. In zahlreichen Studien wurden sowohl für Laborexperimente (Ritsema und Groenenberg, 1993) als auch für Feldstudien (Levi et al., 1997a) Gleichgewichtsbedingungen mit Gips gefunden oder die Bildung von Gips mit XRD nachgewiesen (Lin und Herbert, 1997). Da aber durch die Pyritoxidation erheblich mehr SO_4 freigesetzt wurde als zur Bildung von Gips mit dem vorhandenen Ca benötigt wurde, war die SO_4 -Aktivität in den Lösungen nur zum Teil durch das Gips-Gleichgewicht bestimmt. Vor allem bei den Proben mit höherem Grad der Pyritoxidation wurden erheblich höhere Sulfatkonzentrationen in den Lösungen gefunden als es einem Gleichgewicht mit Gips entsprechen würde. Zu Beginn der Verwitterung konnten nur für die Probe ZGS_{10%} Sättigungsbedingungen für eine $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phase gefunden werden. Erst bei Zugabe von Lauge ($\text{pH} > 5$) wurde auch bei anderen Proben ein Gleichgewicht der Lösung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefunden. Bei pH -Werten < 5 waren die Lösungen aller Proben bezüglich $\text{Al}(\text{OH})_3$ untersättigt. Die Berechnungen der IAPs lassen vermuten, dass die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Phasen im Verlauf der Verwitterung einem Alterungsprozess unterlagen. Das IAP für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verschob sich mit fortlaufender Verwitterung und sinkendem pH -Wert der Lösung von Ferrihydrit zum thermodynamisch stabileren Lepidokrokit. Gleichgewichtsbedingungen für Schwertmannit wurden durch die Berechnungen bei den Verwitterungsstufen ZBS_{5%} und

ZGL_{15%} angezeigt, der pH-Wert der Lösungen lag bei diesen Proben im Bereich von pH 3 - 4.5, das Redoxpotenzial bei 520 - 540 mV. Bei pH-Werten < 3 waren die Lösungen aller Sedimente bezüglich Schwertmannit untersättigt. Für die Proben GNS_{90%} und ZGS_{95%} wurde bei pH < 2 und $E_H = 650 - 750$ mV ein Gleichgewicht der Lösung mit Jarosit gefunden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Resultaten einer Studie, die Bigham et al. (1996a) an sauren Grubenwässern eines Kohlenbergbaus in Ohio durchführten. In den Ausfällungen der AMD identifizierten sie Schwertmannit als dominierende Sekundärmineralphase bei pH 2.8 - 4.5. Nur bei einer der untersuchten Proben, die bei pH 2.6 ausgefällt wurde, wiesen sie signifikante Mengen an Jarosit nach. In Bio-reaktorexperimenten zur Simulation von AMD war ebenfalls Schwertmannit die Hauptkomponente in den Niederschlägen bei pH 3.0 - 3.8, erst bei tieferen pH-Werten (2.3 - 2.5) wurde auch Jarosit gefunden (Bigham et al., 1996a). Bei pH 3.3 - 3.6 konnten sie auch Goethit nachweisen. Shum und Lavkulich (1999) schlossen aus IAP-Berechnungen, dass die Fe-Aktivität in Extraktionslösungen von Haldensedimenten einer Cu-Mine von einer Mischung aus Goethit, Hämatit und Lepidokrokit bestimmt wird. Mit Hilfe von XRD-Untersuchungen wurde K-Jarosit von Levi et al. (1997a) in den Sedimenten einer Wasser gefüllten Cu-Mine nachgewiesen, gleichzeitig zeigten IAP-Berechnungen eine Übersättigung der aus diesem Restsee gewonnenen Lösungen (pH 2.4 - 2.9) mit Jarosit an.

Bei den höher verwitterten Proben aller Sedimente wurde für Jurbanit ein Gleichgewicht mit der Lösung bei pH < 3.7 zumeist über einen engen SO₄-Sorptionsbereich vermutet. Dabei lagen die IAPs zwischen den von van Breemen (1973) und Nordstrom (1982) angegebenen Löslichkeitsprodukten. Bei den XRD-Untersuchungen konnte jedoch kein Jurbanit in den Proben nachgewiesen werden. Bei pH 3 - 4.5 zeigten die Berechnungen der IAPs für die Lösungen aller Sedimentproben ein Gleichgewicht mit Alunit an. In den Untersuchungen von Levi et al. (1997a) wurden in Wasserproben (pH 2.9), die aus der Nähe des Seegrundes entnommen wurden, für Alunit und Jurbanit Gleichgewichtsbedingungen berechnet. Beide Minerale konnten aber nicht durch XRD in den Sedimenten nachgewiesen werden.

In einem pe/pH-Diagramm lassen sich die Stabilitätsbeziehungen zwischen den verschiedenen Fe-Mineralen in Abhängigkeit von den pH-Werten und den Redoxpotenzialen der Lösungen darstellen. Da die Prozesse in den Kippen an die Anwesenheit von Wasser gebunden sind, finden sie im Stabilitätsfeld von Wasser statt, das durch die Reduktion des Wassers zu H₂ (stark reduzierende Bedingungen) und die Oxidation zu O₂

(stark oxidierende Bedingungen) begrenzt wird. Der pe-Wert bezeichnet, analog zum pH-Wert, den negativen dekadischen Logarithmus der Elektronenaktivität. Er lässt sich aus dem E_H -Wert berechnen:

$$(34) \quad pe = \frac{E_H}{2.3 \frac{RT}{F}} \quad \text{mit } R=\text{Gaskonstante, } T=\text{Temperatur [K] und } F=\text{Faradaykonstante.}$$

Die Stabilitätsbedingungen für verschiedene Fe-Mineralen in den Gleichgewichtslösungen der unterschiedlichen Verwitterungsstufen der Sedimentproben sind in Abbildung 21 in einem pe/pH-Diagramm dargestellt. Das Diagramm wurde in Anlehnung an Biggam et al. (1996) erstellt. Die berücksichtigten Fe-Mineralphasen waren Ferrihydrit, Lepidokrokit, Goethit, H-Jarosit, K-Jarosit und Schwertmannit. Die Geradengleichungen für die einzelnen Minerale lauten:

$$\text{Ferrihydrit:} \quad pe = \log_{10}K_L + 13.02 - \log_{10}[\text{Fe}^{2+}] - 3 \text{ pH,}$$

$$\text{Goethit:} \quad pe = \log_{10}K_L + 13.02 - \log_{10}[\text{Fe}^{2+}] - 3 \text{ pH,}$$

$$\text{Lepidokrokit:} \quad pe = \log_{10}K_L + 13.02 - \log_{10}[\text{Fe}^{2+}] - 3 \text{ pH,}$$

$$\text{Schwertmannit:} \quad pe = \frac{1}{8} \log_{10}K_L + 13.02 - \log_{10}[\text{Fe}^{2+}] - \frac{1}{8} \log_{10}[\text{SO}_4^{2-}] - 2.75 \text{ pH}$$

$$\text{H-Jarosit:} \quad pe = \frac{1}{3} \log_{10}K_L + 13.02 - \log_{10}[\text{Fe}^{2+}] - \frac{2}{3} \log_{10}[\text{SO}_4^{2-}] - \frac{5}{3} \text{ pH}$$

$$\text{K-Jarosit:} \quad pe = \frac{1}{3} \log_{10}K_L + 13.02 - \log_{10}[\text{Fe}^{2+}] - \frac{1}{3} \log_{10}[\text{K}^+] - \frac{2}{3} \log_{10}[\text{SO}_4^{2-}] - 2 \text{ pH}$$

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}: \quad pe = 13.02 + \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Zur Darstellung im Diagramm wurden die Geradengleichungen mit mittleren Ionenaktivitäten der Gleichgewichtslösungen ($\log_{10}[\text{SO}_4^{2-}] = -1.95$, $\log_{10}[\text{Fe}^{2+}] = -2.68$ und $\log_{10}[\text{K}^+] = -3.22$), die mit PHREEQC (Parkhurst, 1995) berechnet wurden, und den in Tabelle 2 angegebenen Löslichkeitsprodukten für die einzelnen Mineralphasen berechnet.

Wie Abbildung 21 zu entnehmen ist, bildete unter diesen Bedingungen Goethit die stabilste Phase. Alle weiteren berücksichtigten Fe-Phasen waren nur metastabil. Die gemessenen pe/pH-Wertepaare der Gleichgewichtslösungen (Tab. 6, 7, 8 und 9) der verschiedenen Verwitterungsstufen der Sedimente sind ebenfalls in dem pe/pH-Diagramm in Abbildung 21 dargestellt. Bei den gering verwitterten Proben GNS_{10%}, ZGL_{5%} und ZGS_{10%} lagen die Werte im Ferrihydrit-Stabilitätsfeld. Mit zunehmendem Verwitte-

rungsgrad fiel der pH-Wert und das Redoxpotenzial der Lösungen stieg an. Die Lösungen der Sedimente GNS, ZBS und ZGL lagen bei pH 2.9 - 3.4 in den Stabilitätsfeldern von Schwertmannit und Lepidokrokit. Mit weiter zunehmendem Verwitterungsgrad und pH-Werten zwischen 1.4 und 2.3 lagen die Proben aller Sedimente in den Stabilitätsfeldern von Jarosit, Goethit und Lepidokrokit (Abbildung 21).

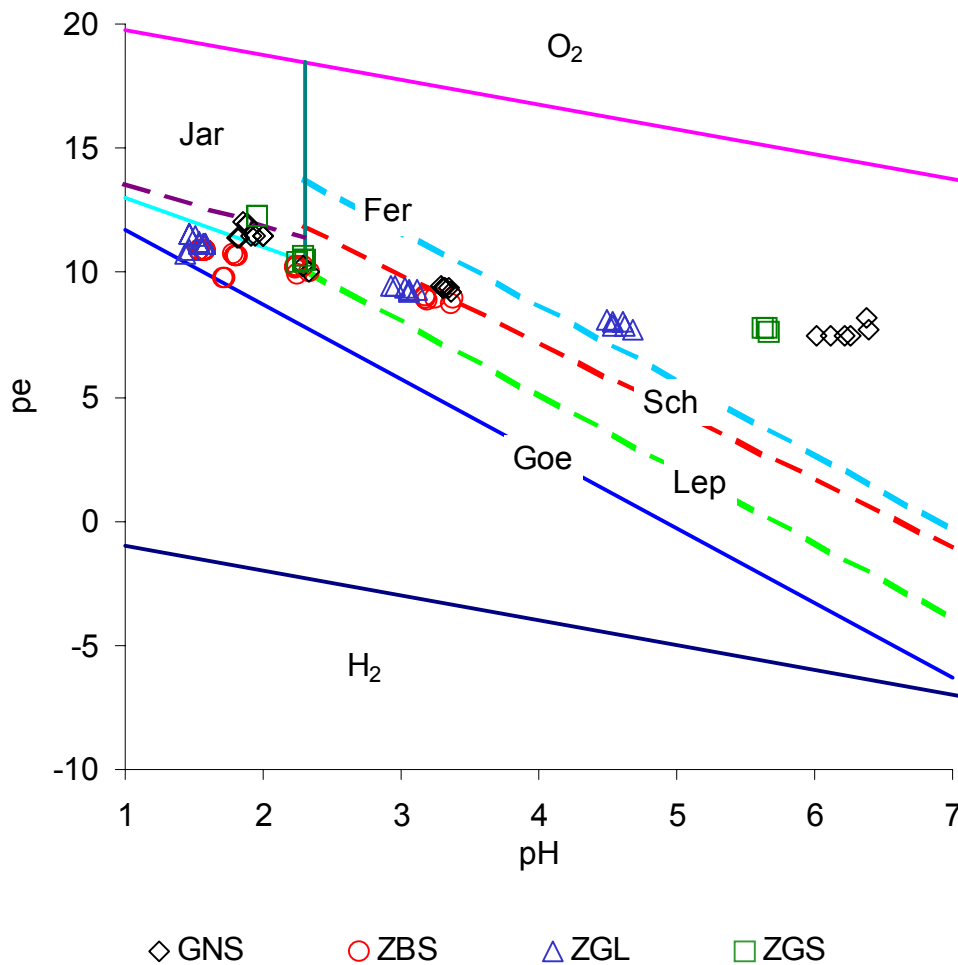


Abbildung 21: pe/pH-Diagramm für verschiedene Fe-Mineralphasen. Goe: Goethit, Lep: Lepidokrokit, Sch: Schwertmannit, Jar: Jarosit (die unterbrochene Linie innerhalb des K-Jarosit Feldes bezeichnet das Stabilitätsfeld für H-Jarosit), Fer: Ferrihydrit. Die Symbole sind die gemessenen pe/pH-Wertepaare der Gleichgewichtslösungen.

Eine ähnliche pe/pH-Verteilung fanden auch Monterroso und Macías (1998a) bei ihrer Untersuchung von AMD des As Pontes Braunkohlenbergbaus. Auch dort lagen die pe/pH-Werte der Lösungen, die wenig von der Pyritverwitterung beeinflusst waren, im Ferrihydritfeld, während sich die Werte mit zunehmendem Einfluss der Pyritoxidation in den Bereich von Schwertmannit, Goethit und Jarosit verschoben.

6.7 Experimentelle Ergebnisse der Batchversuche

6.7.1 Batchversuche zur Kinetik der Pyritoxidation

Um die Oxidation von Pyrit während der sequenziellen Batchexperimente beobachten zu können, wurden jeweils eine gering verwitterte und eine teilverwitterte Probe jedes Standortes unter den Bedingungen, wie sie auch bei den sequenziellen Batchversuchen herrschten (Sediment/Lösungsverhältnis 1:1, Raumtemperatur), über einen Zeitraum von 11 (GNS_{60%}), 34 (GNS_{10%}) bzw. 28 Tagen (ZBS_{5%}, ZBS_{10%}, ZGL_{5%}, ZGL_{15%}, ZGS_{10%} und ZGS_{20%}) stehengelassen. Innerhalb der Versuchsdauer wurde 5mal (GNS_{60%}), 6mal (GNS_{10%}) bzw. 8mal (ZBS, ZGL und ZGS) 1 ml der Lösung, nach Vakuumfiltration durch einen Membranfilter, entnommen und analysiert. Das restliche Filtrat wurde mit Wasser auf das Ausgangsvolumen ergänzt und der Sedimentprobe wieder zugegeben.

6.7.1.1 Probe GNS

Abbildung 22 sind die Änderungen der Ionenkonzentrationen und des pH-Wertes zu entnehmen, die sich bei 11- bzw. 34-tägiger Versuchsdauer für die Proben GNS_{10%} und GNS_{60%} ergaben.

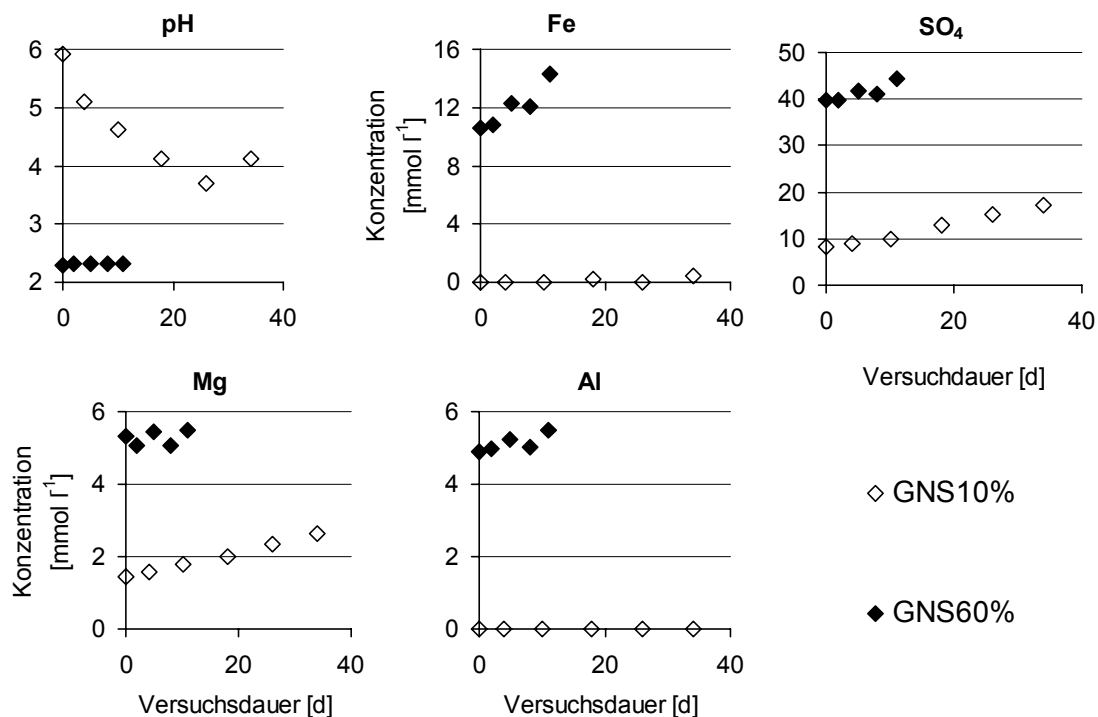


Abbildung 22: Zeitliche Änderungen des pH-Wertes und der Elementkonzentrationen [mmol l⁻¹] für die Probe GNS

Der pH-Wert der Probe GNS_{10%} fiel im Verlauf von 34 Tagen von 5.9 auf 4.1. Zudem erfolgte ein Anstieg der SO₄-Konzentration von 8.1 auf 17 mmol l⁻¹ und der Mg-Konzentration von 1.4 auf 2.7 mmol l⁻¹, während sich die Fe- und Al-Konzentration nur unwesentlich erhöhten. Da über den kurzen Zeitraum bei den hohen pH-Werten vermutlich keine Silikatverwitterung stattgefunden hatte, war die Erhöhung der Mg-Konzentration wahrscheinlich auf Austauschprozesse zurückzuführen.

Bei einer linearen Annäherung der in Abbildung 22 dargestellten SO₄-Konzentrationserhöhung ergab sich bei der Probe GNS_{10%} ein Anstieg der SO₄-Konzentration um 0.25 mmol d⁻¹, d.h. eine Pyritlösungsrate von 0.13 mmol d⁻¹.

Bei der höher verwitterten Probe GNS_{60%} konnten keine größeren Änderungen im pH-Wert und den Mg- und Al-Konzentrationen beobachtet werden. Die Fe-Konzentration in den Lösungen stieg innerhalb der 11-tägigen Versuchsdauer von 11 auf 14 mmol l⁻¹ und die SO₄-Konzentration von 40 auf 45 mmol l⁻¹. Für diese Verwitterungsstufe lagen nur für einen relativ kurzen Versuchszeitraum Daten zur Pyritoxidationskinetik vor, so dass die Ergebnisse nur als Näherung angesehen werden können. Lineare Annäherung des Fe-Konzentrationsanstiegs ergab eine Erhöhung der Fe-Konzentration um 0.32 mmol d⁻¹. Wenn diese Erhöhung nur aus der Oxidation von Pyrit in den Proben herrührt, ergäbe sich entsprechend eine Pyritlösungsrate von 0.32 mmol d⁻¹. Dabei blieben andere Mobilisations- und auch Immobilisationsprozesse, wie Kationenaustausch und Fällung und Auflösung von Salzen, unberücksichtigt. Der linear angenäherte SO₄-Konzentrationsanstieg betrug 0.39 mmol d⁻¹, daraus ergab sich eine Pyritlösungsrate von 20 mmol d⁻¹. Der geringere Wert für die aus dem Anstieg der SO₄-Konzentration ermittelte Pyritlösungsrate ist vermutlich auf eine Retention des Sulfates als Gips zurückzuführen.

Die bei der höher verwitterten Probe GNS_{60%} ermittelte Pyritlösungsrate lag deutlich über der bei der gering verwitterten Probe GNS_{10%}.

6.7.1.2 Probe ZBS

Durch die schon vorangegangene Pyritverwitterung wiesen die Gleichgewichtssedimentlösungen der beiden Proben ZBS_{5%} und ZBS_{10%} bereits einen pH-Wert < 3.5 auf.

Aus den in Abbildung 23 gezeigten zeitlichen Änderungen der Konzentrationen und des pH-Wertes wird ersichtlich, dass sich der pH innerhalb der 28 Tage kaum änderte, nur bei ZBS_{5%} war ein leichter Abfall von pH 3.2 auf 3.0 zu beobachten.

Bei den Al-Konzentrationen war ein recht deutlicher Anstieg festzustellen. Die Al-Konzentrationen in den Lösungen stiegen von 0.9 auf 2.0 mmol l⁻¹ bei ZBS_{5%} und von

5.4 auf 8.2 mmol l^{-1} bei ZBS_{10%}. Auch die Mg-Konzentrationen erhöhten sich bei beiden Proben leicht um 1.5 (ZBS_{5%}) bzw. 0.8 (ZBS_{10%}) mmol l^{-1} . Der Anstieg der SO_4 -Konzentration fiel mit 22 (ZBS_{5%}) bzw. 24 mmol l^{-1} sehr viel deutlicher aus. Die Fe-Konzentration erhöhte sich um 17 bzw. 20 mmol l^{-1} (Abbildung 23).

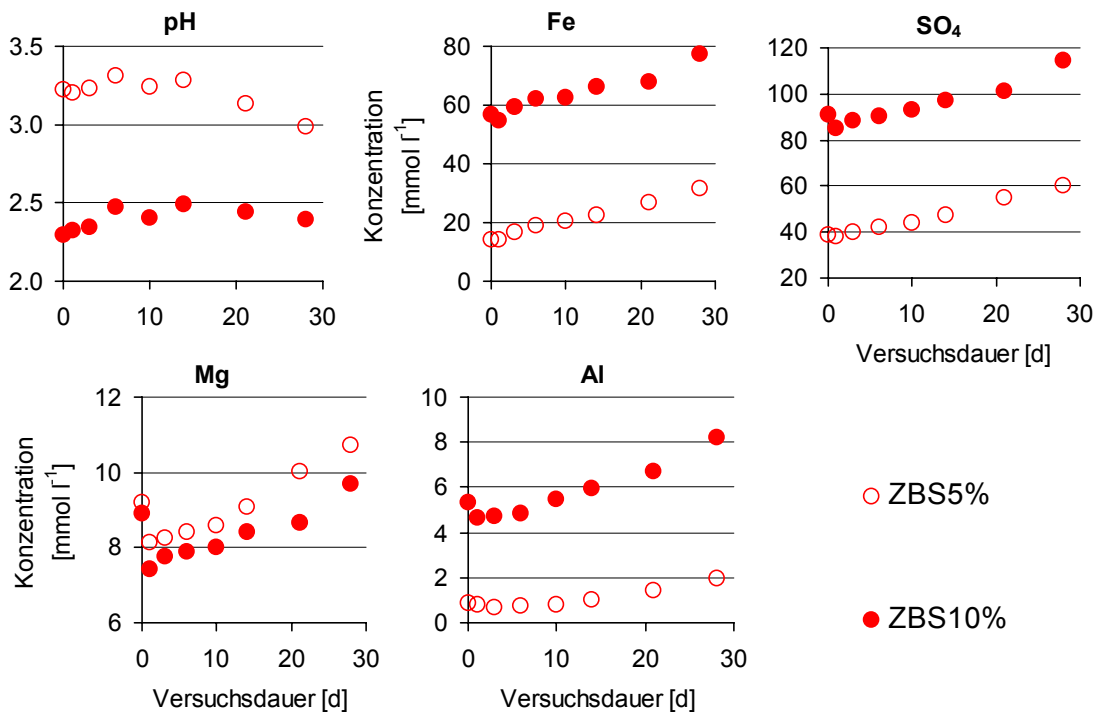


Abbildung 23: Zeitliche Änderungen des pH-Wertes und der Elementkonzentrationen [mmol l^{-1}] für die Probe ZBS.

Die Verwitterungsraten, die sich aus der linearen Annäherung der Fe-Konzentration ergaben, lagen bei $0.61 \text{ mmol Fe d}^{-1}$ und $0.80 \text{ mmol SO}_4 \text{ d}^{-1}$ für ZBS_{5%} und bei $0.69 \text{ mmol Fe d}^{-1}$ und $0.89 \text{ mmol SO}_4 \text{ d}^{-1}$ bei ZBS_{10%}. Die aus den Erhöhungen der Fe-Konzentrationen ermittelten Pyritlösungsrate von 0.61 bzw. 0.69 mmol d^{-1} lagen deutlich über den Werten, die sich ergeben, wenn die Pyritlösungsrate aus den SO_4 -Konzentrationen bestimmt werden. Hier ergaben sich Pyritlösungsrate von 40 bzw. 45 mmol d^{-1} . Ursache für die geringeren Werte ist wahrscheinlich die Retention von SO_4 als Gips.

6.7.1.3 Probe ZGL

Im zeitlichen Verlauf war bei beiden Verwitterungsstufen bei den in Abbildung 24 dargestellten pH-Werten und Konzentrationen ein Absinken des pH-Wertes von 4.5 auf 3.8 bei ZGL_{5%} und von 2.9 auf 2.6 bei ZGL_{15%} zu beobachten. Bei der gering verwitterten Probe ZGL_{5%} stiegen die Mg- (um 0.9 mmol l^{-1}), die Al- (um 0.1 mmol l^{-1}) und Fe-

Konzentrationen (um 1.5 mmol l^{-1}) nur sehr gering an, die SO_4 -Konzentration änderte sich nicht. Die aus linearer Annäherung der Fe-Konzentrationen ermittelte Fe-Lösungsrate lag bei $0.05 \text{ mmol Fe d}^{-1}$. Bei $\text{ZGL}_{15\%}$ änderten sich die Mg- und Al-Konzentrationen ebenfalls nur gering, aber in Abbildung 24 ist bei den Fe- und SO_4 -Konzentrationen ein deutlicher Anstieg zu beobachten, so erhöhte sich die Fe-Konzentration um 8 mmol l^{-1} und die SO_4 -Konzentration um 9 mmol l^{-1} . Aus der linearen Annäherung der Konzentrationserhöhungen ergaben sich Freisetzungsraten von $0.28 \text{ mmol Fe d}^{-1}$ und $0.38 \text{ mmol SO}_4 \text{ d}^{-1}$. Die aus den Fe-Freisetzen ermittelte Pyritoxidationsrate lag bei 0.28 mmol d^{-1} und damit über der aus der SO_4 -Freisetzung ermittelten Rate von 0.19 mmol d^{-1}

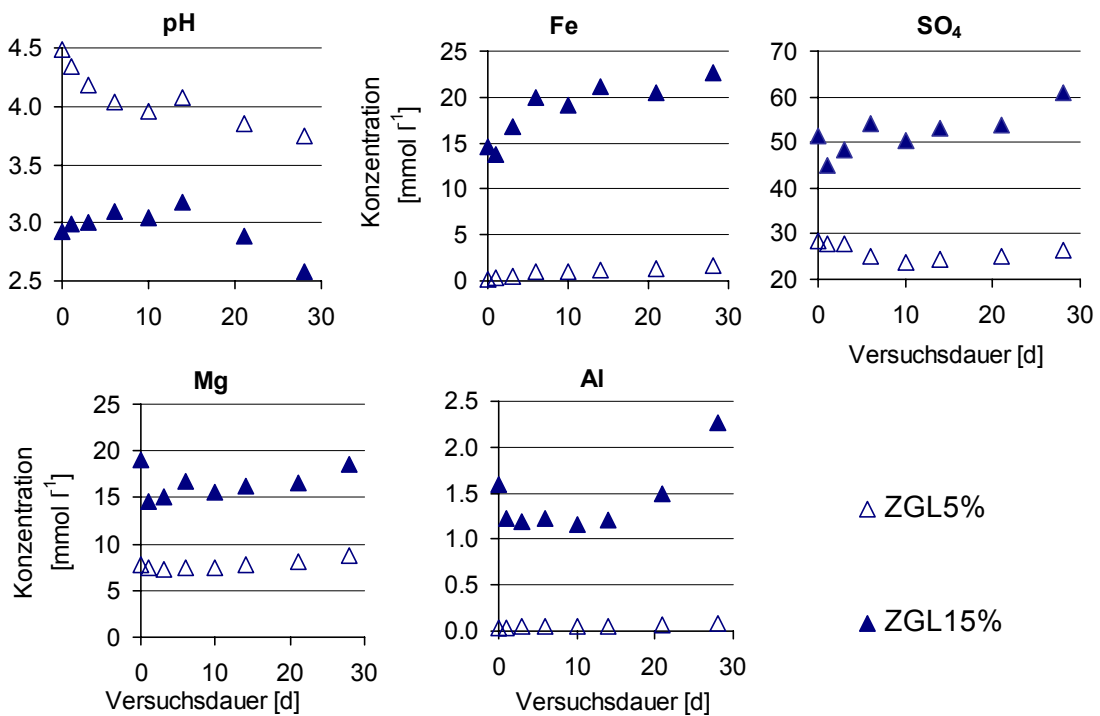


Abbildung 24: Zeitliche Änderungen des pH-Wertes und der Elementkonzentrationen [mmol l^{-1}] für die Probe ZGL.

6.7.1.4 Probe ZGS

Wie den in Abbildung 25 dargestellten zeitlichen Änderungen der pH-Werte und Konzentrationen zu entnehmen ist, fiel der pH-Wert der Probe $\text{ZGS}_{10\%}$ im Verlauf von 28 Tagen von 6.1 auf 4.1, gleichzeitig kam es zu einem starken Anstieg der Mg-Konzentration um 5 mmol l^{-1} und einem Anstieg der SO_4 -Konzentration um 6.5 mmol l^{-1} . Sowohl die Al- als auch die Fe-Konzentration erhöhten sich nur sehr leicht um

0.1 bzw. 0.5 mmol l⁻¹. Für die Fe-Konzentration ergab sich bei Annahme eines linearen Anstiegs eine Erhöhung um 0.02 mmol d⁻¹, für SO₄ eine Erhöhung von 0.23 mmol d⁻¹. Da neben der Pyritverwitterung keine anderen Sulfatquellen vorhanden waren, konnte davon ausgegangen werden, dass das bei der Pyritverwitterung entstandene Fe in den Sedimenten als schwerlösliches Salz festgelegt wurde. So zeigten Berechnungen der IAPs in Abbildung 20 für die Lösungen der Probe ZGS_{10%} ein Gleichgewicht mit Ferrihydrit an. Ein deutlicher Hinweis auf stattfindende Pyritoxidation in den Proben ZGS_{10%} war das starke Absinken des pH-Wertes. Aus der Erhöhung der SO₄-Konzentration ergab sich eine Pyritlösungsrate von 0.12 mmol d⁻¹. Der starke Anstieg der Mg-Konzentration war vermutlich auf die Auflösung von in der Probe enthaltenen Mg-haltigen Carbonaten zurückzuführen.

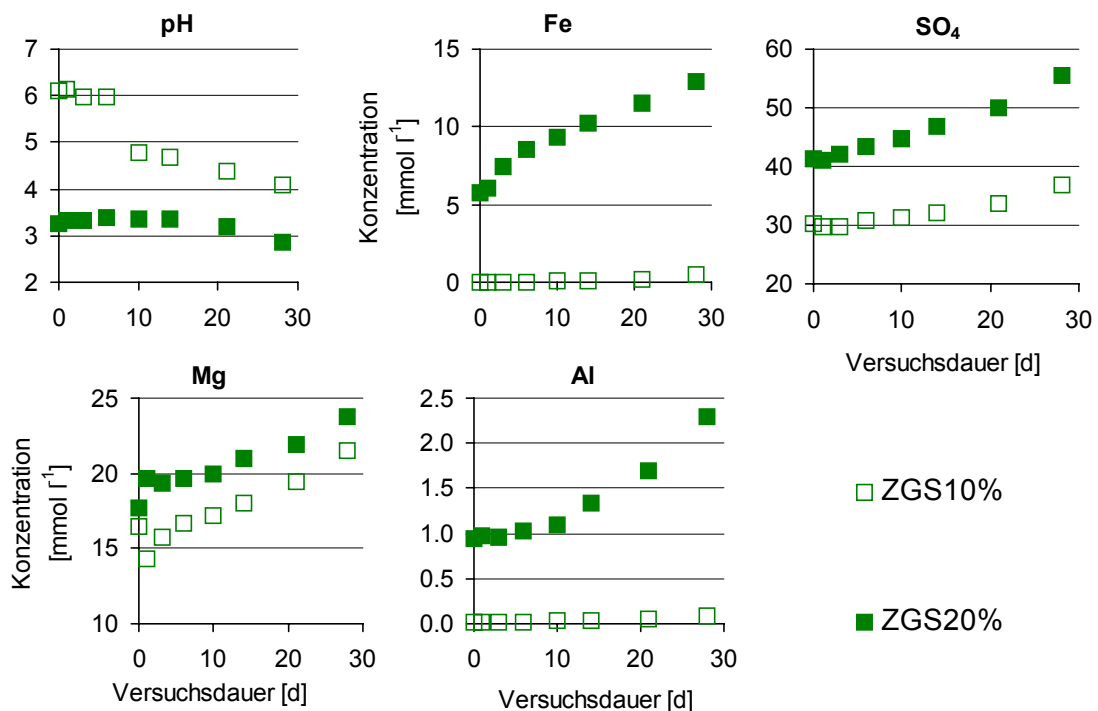


Abbildung 25: Zeitliche Änderungen des pH-Wertes und der Elementkonzentrationen [mmol l⁻¹] für die Probe ZGS.

Bei der Probe ZGS_{20%} gab es einen Anstieg in der Mg-Konzentration um 3.1 mmol l⁻¹. Die Erhöhungen der Al-, Fe- und SO₄-Konzentrationen fielen hingegen sehr viel deutlicher aus. Die Al-Konzentration erhöhte sich um 1.4 mmol l⁻¹, die Fe-Konzentration stieg um 7.2 und die SO₄-Konzentration um 14 mmol l⁻¹ (Abbildung 25). Bei der Probe ZGS_{20%} betrug der linear angenäherte Anstieg der Fe-Konzentration 0.25 mmol d⁻¹ und die SO₄-Konzentration 0.49 mmol d⁻¹. Bei dieser Probe fand sich eine Übereinstimmung

zwischen den aus den Fe- und den SO_4 -Konzentrationsverläufen errechneten Pyritlösungs-raten, sie betrug in beiden Fällen 0.25 mmol d^{-1} . Es scheint bei dieser Probe zu keiner Retention von SO_4 gekommen zu sein.

6.7.1.5 Zusammenfassung der Kinetik-Versuche

Bei allen Sedimentproben kam es beim Stehenlassen der Sediment/Wasser-Suspensionen unter den Versuchsbedingungen der Batchversuche (Sediment/Wasser-Verhältnis 1:1; Raumtemperatur) innerhalb der Versuchsdauer von 11 bis 34 Tagen zu einer Erhöhung der Fe- und SO_4 -Konzentrationen in den Lösungen sowie zu einer Absenkung des pH-Wertes. Auch die Konzentrationen der nicht unmittelbar an der Pyritoxidation beteiligten Elemente Al und Mg stiegen im Versuchsverlauf an. Für Al galt dieses hauptsächlich für die jeweils höhere Verwitterungsstufe der Sedimente. Dieser Anstieg war vermutlich vor allem auf Austauschprozesse, bei denen das austauschbar gebundene Mg und Al durch das gebildete Fe vom Austauscher verdrängt wurde, zurückzuführen. Mit diesem Kinetikversuch ließen sich die Pyritoxidationsraten unter den oben angegebenen Bedingungen aus der Fe-Freisetzung abschätzen. Die Retention des Fe in der Festphase durch schwerlösliche Salze oder durch Kationenaustausch oder Adsorption an die Festphase blieben dabei unberücksichtigt. Bei den geringer verwitterten Proben, mit Ausnahme der Probe ZGS, war jedoch gemäß den IAP-Berechnungen (Kap. 6.6) keine Fe-Mineralphase vorhanden, die die Fe-Aktivität kontrollierte. Bei ZGS_{10%} war die Lösung in einem Gleichgewicht mit Ferrihydrit, bei dieser Probe ließ sich eine Retention des Eisens feststellen (Abbildung 25). Austauschprozesse spielten hingegen eine Rolle (s. Kap.6.2), so dass die aus den Konzentrationserhöhungen abgeschätzte Pyritoxidationsrate vermutlich geringer als die tatsächliche Rate ist. Für die Proben ergaben sich Pyritoxidationsraten von $0.32 \text{ (GNS}_{60\%})$, $0.61 \text{ (ZBS}_{5\%})$, $0.69 \text{ (ZBS}_{10\%})$, $0.28 \text{ (ZGL}_{15\%})$ und $0.25 \text{ (ZGS}_{20\%}) \text{ mmol FeS}_2 \text{ d}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Bei den am geringsten verwitterten Proben (GNS_{10%}, ZGL_{5%} und ZGS_{10%}) ließen sich die Verwitterungsraten auf Grund der geringen freigesetzten Fe-Mengen nur schlecht aus den Fe-Konzentrationen bestimmen, sie lagen zwischen 0.01 und $0.05 \text{ mmol FeS}_2 \text{ d}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Die aus den Sulfatkonzentrationen berechneten Pyritlösungs-raten der Proben mit höherem Grad der Pyritverwitterung lagen, bis auf die Probe ZGS_{20%}, durch die Beeinflussung der SO_4 -Konzentrationen durch das Gipsgleichgewicht erheblich unter den Werten, die aus der Erhöhung der Fe-Konzentration ermittelt wurden. Eine Berechnung aus den Sulfatkonzentrationen bot sich bei den Proben GNS_{10%} und ZGS_{10%} an, die Verwitterungsrate lag hier bei 0.13 bzw. $0.12 \text{ mmol FeS}_2 \text{ d}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Insgesamt ließ sich feststellen,

dass die Pyritverwitterung mit fortgeschrittenem Verwitterungsgrad beschleunigt ablief. Das rührt zum Einen von der Erhöhung der Fe^{III} -Konzentration in den Lösungen, zum Anderen von der Beschleunigung der mikrobiellen Katalyse bei niedrigen pH-Werten her. Bei pH 2 - 3 ist die mikrobielle Aktivität der Thiobazilli am größten (Kölling, 1990). Kölling (1990) ermittelte in Säulenversuchen auf die Pyritoberfläche bezogene Pyritlösungsrate von $2.2 \cdot 10^{-2}$ bis $0.432 \text{ mmol d}^{-1} \text{ m}_{\text{Pyrit}}^{-2}$. Bei einer von ihm mit BET ermittelten Pyritoberfläche von $0.033 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ergaben sich Pyritverwitterungsraten von $7.1 \cdot 10^{-4}$ bis $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ mmol g}_{\text{Pyrit}}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Das entspräche bei den Pyritgehalten der in den Kinetikversuchen eingesetzten Sedimente Pyritverwitterungsraten zwischen $4.5 \cdot 10^{-3}$ und $9.0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol d}^{-1} \text{ kg}_{\text{Sediment}}^{-1}$ bei der Probe GNS_{60%} sowie $6.1 \cdot 10^{-2}$ bis $1.2 \text{ mmol d}^{-1} \text{ kg}_{\text{Sediment}}^{-1}$ bei der Probe ZBS_{10%}. Die in den Batchversuchen ermittelten Pyritlösungsrate von 0.12 bis $0.69 \text{ mmol d}^{-1} \text{ kg}_{\text{Sediment}}^{-1}$ lagen im dem von Kölling (1990) angegebenen Bereich.

6.7.2 Sequenzielle Batchversuche mit unterschiedlichen Zugabelösungen

Die Ergebnisse der sequenziellen Batchversuche werden als kumulative Sorptionsverläufe für die einzelnen Elemente relativ zum Schritt 0 (Gleichgewichtslösung) dargestellt. Aus den gemessenen Konzentrationen der Lösungen der Versuchsschritte 1 bis 8 wurde unter Berücksichtigung der Konzentrationen in den Zugabelösungen (Wasser, 100 mM MgCl_2 und 10 mM NaOH) die Sorption für die einzelnen Elemente berechnet. Ein positiver Wert bedeutet, dass die Konzentration des entsprechenden Elementes geringer ist als durch die Verdünnung durch die Zugabelösung zu erwarten wäre und dieses Element an die Festphase gebunden wurde. Entsprechend gilt für einen negativen Sorptionswert, dass das Element aus der Festphase mobilisiert wurde. Durch die sequenziellen Extraktionen wurde 4mal (Sedimentproben: ZBS, ZGS, ZGL_{5%} und ZGL_{10%}; Zugabelösung: Wasser) bzw. 3.2mal (ZGL) das Lösungsvolumen ausgetauscht.

6.7.2.1 Probe GNS

Die experimentellen Ergebnisse der Sedimentproben GNS werden zusammen mit den Modellergebnissen in Kap.6.7.3 beschrieben.

6.7.2.2 Probe ZBS

6.7.2.2.1 Zugabelösung Wasser

In Abbildung 26 sind die Verläufe der Ionensorption und der pH-Werte für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZBS bei Wasser als Zugabelösung gezeigt. Bei allen Verwitterungsstufen stieg der pH-Wert bei Zugabe von Wasser um eine halbe (ZBS_{5%}) bis eine pH-Einheit an. Die wichtigen Desorptions- und Adsorptionsprozesse betrafen die Elemente Ca, Fe, Al und SO₄ sowie in geringem Maße auch Mg.

Die K- und Na-Sorption war von untergeordneter Bedeutung. Auf Grund der für die ICP-AES Messung notwendigen hohen Verdünnung der Proben ZBS_{55%} konnten die Na- und K-Konzentrationen in den Lösungen nur sehr ungenau bestimmt werden. Für diese Elemente werden daher die Sorptionsverläufe für die höchste Verwitterungsstufe nicht dargestellt.

Bei allen Verwitterungsstufen kam es im Verlauf der Wasserzugabe bei jedem Versuchsschritt zu einer Desorption von Ca. Dabei wurden in den ersten 4 (Proben mit Verwitterungsgrad 5 bis 40%) bzw. 5 Versuchsschritten (ZBS_{55%}) pro Schritt jeweils 11 bis 13 mmol_c kg⁻¹ freigesetzt. Insgesamt wurden bei den Proben mit geringerem Verwitterungsgrad (5 bis 40%) zwischen 70 und 75 mmol_c kg⁻¹, bei der Probe ZBS_{55%} 83 mmol_c Ca kg⁻¹ in die Lösung abgegeben (Abbildung 26).

Bei ZBS_{5%} und ZBS_{10%} wurde mit jedem Extraktionsschritt zusätzlich SO₄ gelöst, insgesamt ließen sich bei diesen Proben 100 mmol_c SO₄ kg⁻¹ lösen. Bei den Proben mit höherem Pyritoxidationsgrad wurden im ersten Schritt 36 (ZBS_{40%}) bzw. 39 (ZBS_{55%}) mmol_c SO₄ kg⁻¹ adsorbiert und in den weiteren Schritten wieder gelöst; hier kam es am Ende zu einer Desorption von 75 (ZBS_{40%}) bzw. 60 (ZBS_{55%}) mmol_c SO₄ kg⁻¹ (Abbildung 26). Grund für die Sulfatfestlegung kann die Bildung von Fe-Hydroxosulfaten, wie Schwertmannit und Jarosit, oder Al-Hydroxosulfaten wie Jurbanit sein. In den IAP-Berechnungen (Abbildung 18) wurde für Jurbanit über mehrere Versuchsschritte ein Gleichgewicht mit der Lösung gefunden. Schwertmannit war bei den Proben mit höherem Verwitterungsgrad untersättigt und die Lösung des Schritt 0 der Batchversuche der Probe ZBS_{55%} war im Gleichgewicht mit H-Jarosit.

Der Abbildung 26 ist zu entnehmen, dass bei der gering verwitterten Probe 5.8 mmol_c Mg kg⁻¹ an die Festphase gebunden wurden, bei den Sedimenten mit höherem Verwitterungsgrad wurde Mg in Schritt 1 an die Festphase gebunden und dann desorbiert, nur bei ZBS_{10%} kam es zu einer Nettomobilisation.

Der Al-Sorptionsverlauf zeigte einen ähnlichen Verlauf, während bei ZBS_{5%} 1.4 mmol_c Al kg⁻¹ desorbiert wurden, wurden bei ZBS_{10%} zunächst 1.5 mmol_c Al kg⁻¹ adsorbiert und im Verlauf insgesamt 1.8 mmol_c Al kg⁻¹ freigesetzt. Bei den höher verwitterten Proben wurden im Maximum 9.1 bzw 11 mmol_c Al kg⁻¹ an die Festphase gebunden. Während der sequenziellen Batchversuche kam es zur Freisetzung von 12 (ZBS_{5%}), 13 (ZBS_{10%}), 8.8 (ZBS_{40%}) bzw. 3.0 (ZBS_{55%}) mmol Fe kg⁻¹. Bei den Proben mit dem hohen Verwitterungsgrad wurden im ersten Schritt 16 bzw. 17 mmol Fe kg⁻¹ in der Festphase gebunden.

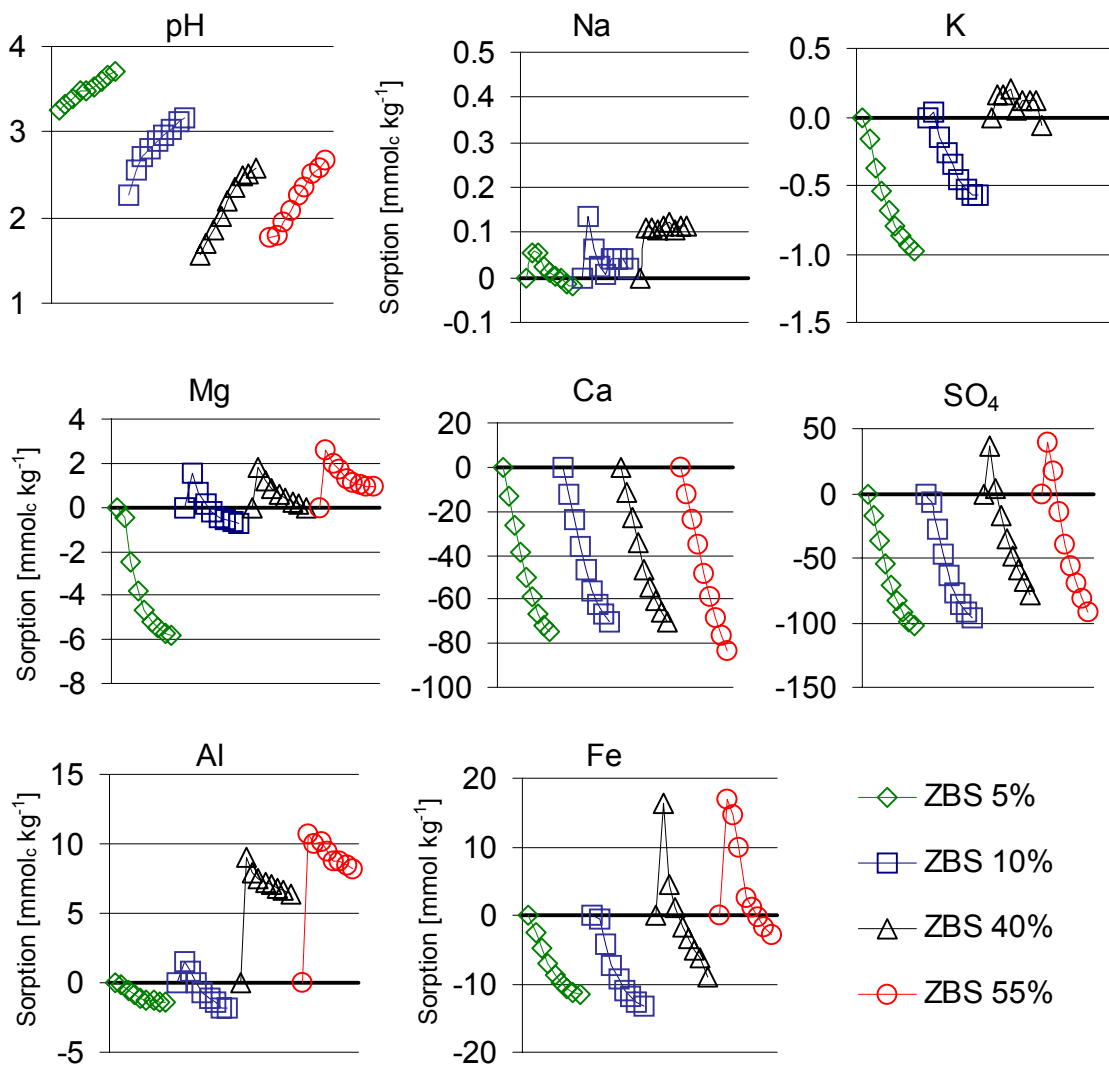


Abbildung 26: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [mmol_c kg⁻¹], (Fe in [mmol kg⁻¹]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZBS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung Wasser.

6.7.2.2.2 Zugabelösung 100 mM MgCl₂

Bei der sequenziellen Extraktion mit MgCl₂ Lösung wurden pro Versuchsschritt 100 mmol_c Mg kg⁻¹ zugegeben. Aus den in Abbildung 27 dargestellten Sorptionsverläufen ist zu entnehmen, dass bei den geringer verwitterten Sedimenten zunächst 35 (ZBS_{5%}) bzw. 37 (ZBS_{10%}) mmol_c Mg kg⁻¹ in den ersten Versuchsschritten an die Festphase gebunden wurden, davon wurde ein Teil in den letzten Schritten wieder desorbiert.

Bei den Proben mit höherem Grad der Pyritverwitterung wurden 52 (ZBS_{40%}) bzw. 42 mmol_c Mg kg⁻¹ (ZBS_{55%}) gebunden, ohne dass es zu einer Desorption im Versuchsverlauf kam.

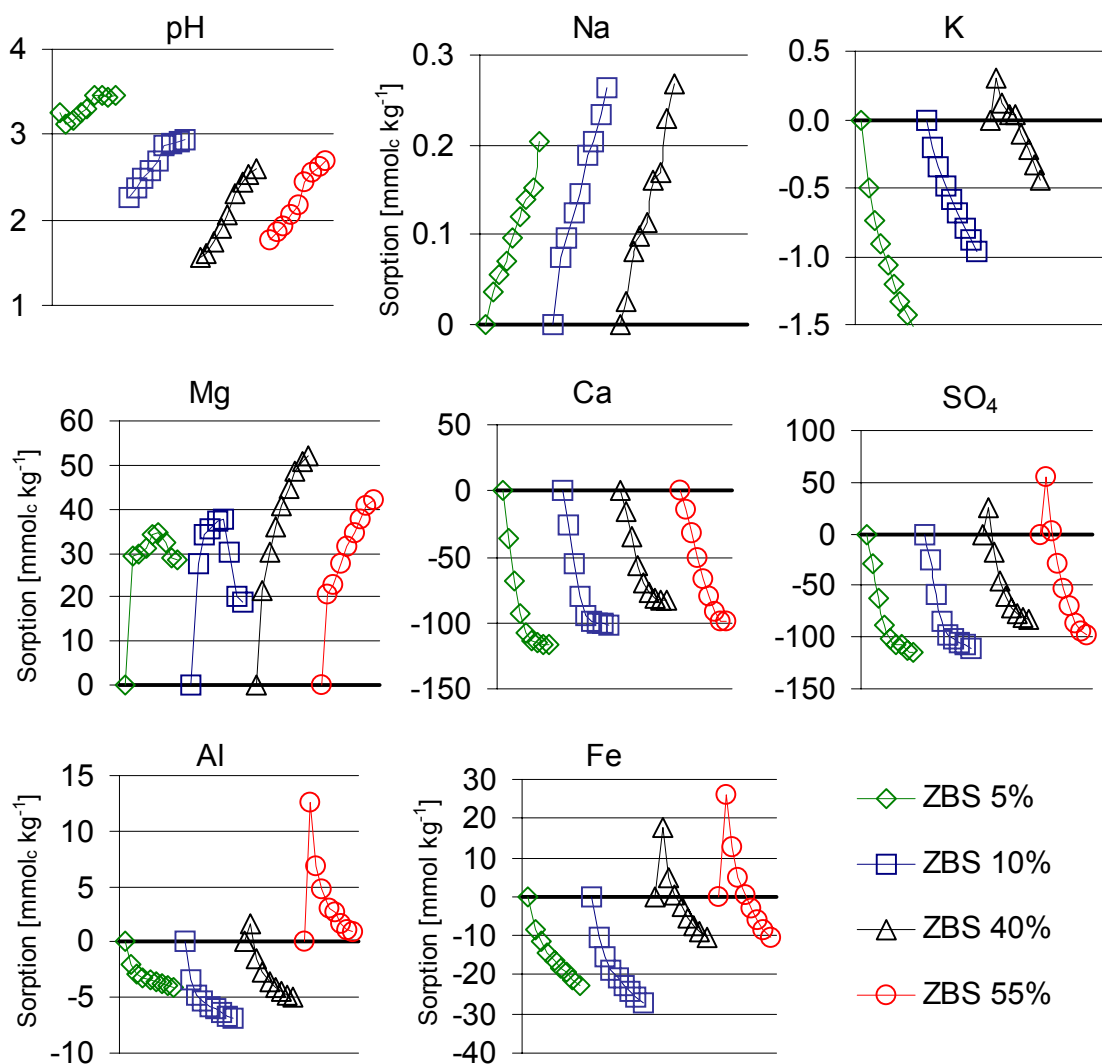


Abbildung 27: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [mmol_c kg⁻¹] (Fe in [mmol kg⁻¹]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZBS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung 100 mM MgCl₂.

Durch Austausch von Mg gegen Fe, H oder Al kam es bei ZBS_{5%} zu einer Absenkung des pH-Wertes im ersten Zugabeschritt, bei den gering verwitterten Proben fiel daher die pH-Erhöhung im Verlauf der Batchversuche etwas geringer aus als beim Versuch mit Wasser als Zugabelösung. Bei den Proben mit hohem Pyritverwitterungsgrad nahm die Bedeutung von Kationenaustausch-Prozessen ab, ablesbar ist das an den geringen Unterschieden in den Sorptionsverläufen zwischen den Experimenten mit den Zugabelösungen Wasser und MgCl₂ bei den Proben ZBS_{40%} und ZBS_{55%}.

Bei allen Proben wurden zwischen 83 (ZBS_{40%}) und 117 (ZBS_{5%}) mmol_c Ca kg⁻¹ von der Festphase desorbiert. Damit lag die Ca-Desorption zwischen 40 und 16 mmol_c kg⁻¹ über der Menge, die bei Wasser als Zugabelösung freigesetzt wurde. In der Abbildung 27 ist deutlich zu erkennen, dass die im ersten Schritt desorbierte Ca Menge mit zunehmendem Grad der Pyritverwitterung von 36 auf 14 mmol_c kg⁻¹ abnahm. Zurückzuführen ist das auf die Änderungen in der Austauscherbelegung mit zunehmender Pyritverwitterung.

Durch die Zugabe von MgCl₂ wurde geringfügig mehr SO₄ als bei der Wasser-Extraktion gelöst. Bei den höher verwitterten Proben (40 und 55%) kam es im Schritt 1 zur Festlegung von 25 (ZBS_{40%}) bzw. 55 (ZBS_{55%}) mmol_c SO₄ kg⁻¹. Die K- und Na-Sorption hatte kaum Bedeutung.

Die Fe-Sorption war in ihrem Verlauf identisch mit dem Wasserzugabeversuch, die desorbierten Mengen bei ZBS_{5%} und ZBS_{10%} waren jedoch etwa doppelt so groß wie beim Wasserversuch. Der Fe-Sorptionsverlauf bei ZBS_{40%} wies auch quantitativ bei beiden Zugabelösungen einen ähnlichen Verlauf auf. Bei ZBS_{55%} wurde im ersten Schritt deutlich mehr Fe an die Festphase gebunden (26 mmol kg⁻¹) als bei Wasser als Zugabelösung, insgesamt kam es nach 8 Versuchsschritten zu einer größeren Fe-Desorption.

Anders als im Experiment mit Wasser als Zugabelösung kam es nur bei der höchsten Verwitterungsstufe zu einer geringen Nettoadsorption (1 mmol_c kg⁻¹) von Al, bei den anderen Verwitterungsstufen wurden 4, 7 bzw. 5 mmol_c Al kg⁻¹ zusätzlich gelöst.

6.7.2.2.3 Zugabelösung 10 mM NaOH

Durch die Zugabe von NaOH sollte untersucht werden, wie sich die Sedimente bei einer Neutralisation der durch die Pyritoxidation entstandenen Säure verhalten. Insgesamt wurden in den 8 Versuchsschritten 40 mmol NaOH kg⁻¹ zu den Sedimenten gegeben. In Abbildung 28, in der der pH-Wert und die Ionensorptionen für die Batchversuche mit der Zugabelösung NaOH gezeigt werden, ist zu erkennen, dass die Laugenzugabe nur

bei ZBS_{5%} zu einer nennenswerten Erhöhung des pH-Wertes führte. Bei dieser Probe stieg der pH von 3.3 auf 4.9. Bei allen anderen Proben blieben die pH-Werte auch nach der Laugenzugabe deutlich unter 4. Die Sedimente wiesen also eine erhebliche Basenneutralisationskapazität auf. Von den zugegebenen Na-Ionen wurden nur zwischen 2.1 und 4.9 mmol_c kg⁻¹ an die Festphase gebunden. Sowohl die desorbierten Ca-Mengen (bei allen Verwitterungsstufen) als auch die desorbierten SO₄-Mengen (bei ZBS_{5%} und ZBS_{10%}) waren höher als bei den Experimenten mit Wasser als Zugabelösung. Wie in Abbildung 28 zu erkennen wurden bei ZBS_{55%} im Schritt 1 83 mmol_c SO₄ kg⁻¹ an die Festphase gebunden, soviel wie bei keiner der anderen Zugabelösungen.

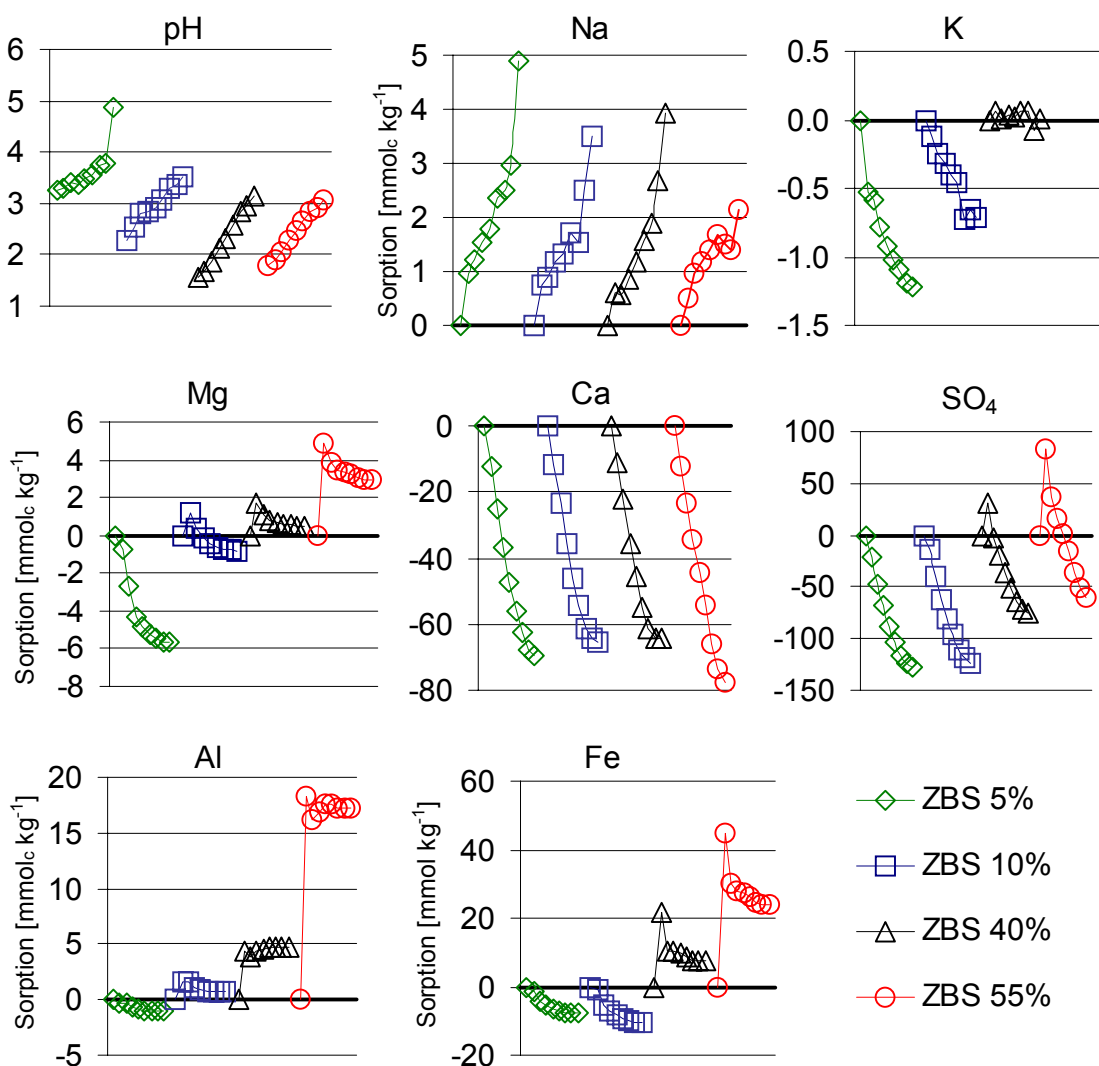


Abbildung 28: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [mmol_c kg⁻¹], (Fe in [mmol kg⁻¹]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZBS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung 10 mM NaOH.

Nur bei der gering verwitterten Probe wurde im Verlauf des Versuches zusätzlich Al gelöst, bei den anderen Verwitterungsstufen wurden 1.5, 4.7 bzw. 18 mmol_c Al kg⁻¹ an die Festphase gebunden, die bei den höher verwitterten Proben auch nicht wieder gelöst wurden.

Die Verläufe der Fe-Sorption der Proben mit geringem (5 und 10 %) Grad der Pyritverwitterung entsprachen denen der sequenziellen Wasser-Extraktionen. Bei den beiden anderen Proben wurden im ersten Schritt 22 bzw. 39 mmol Fe kg⁻¹ festgelegt und im Verlauf bis auf 7.9 bzw. 18 mmol kg⁻¹ wieder gelöst. Fe und Al wurden bei Zugabe von Lauge vermutlich teilweise als Hydroxid festgelegt.

6.7.2.3 Probe ZGL

6.7.2.3.1 Zugabelösung Wasser

Der in Abbildung 29 gezeigte pH-Wert blieb im Verlauf der sequenziellen Batchversuche mit Wasserzugabe bei der gering verwitterten Probe ZGL_{5%} nahezu konstant, während bei den anderen Verwitterungsstufen, bedingt durch die Verdünnung mit Wasser, ein leicher pH-Anstieg erfolgte.

Deutliche Unterschiede lassen sich in Abbildung 29 beim Verlauf der Ca-Sorption zwischen der am geringsten verwitterten Probe und den Proben mit höherem Verwitterungsgrad feststellen. Bei ZGL_{5%} wurde nur in den ersten 3 Schritten, bei den Proben mit höheren Verwitterungsstufen über alle Versuchsschritte Ca desorbiert. Dabei fällt auf, dass pro Zugabeschritt in etwa die gleiche Menge Ca (12 - 13 mmol_c kg⁻¹) gelöst wurde. Im Verlauf der Batchversuche wurden 50 (ZGL_{5%}), 101 (ZGL_{15%}), 76 (ZGL_{45%}), bzw. 80 (ZGL_{70%}) mmol_c Ca kg⁻¹ mobilisiert.

Die insgesamt geringeren gelösten Ca-Mengen bei den Proben ZGL_{45%} und ZGL_{70%} lassen sich durch das kleinere Austauschvolumen (160 statt 200 ml) bei diesen Proben erklären. Sowohl die schrittweise Auflösung von Ca als auch die geringere desorbierte Ca-Menge bei ZGL_{5%} steht im Einklang mit berechneten IAPs für Gips (Abbildung 19), die für die Proben mit höherem Verwitterungsgrad ein Gleichgewicht der Lösung mit Gips über den gesamten Verlauf der Batchversuche und für ZGL_{5%} nur während der ersten Versuchsschritte anzeigten. Die Mobilisierung von Ca war demnach auf die Auflösung von im Verlauf der Pyritverwitterung gebildeten Gips zurückzuführen.

Bei ZGL_{5%} und ZGL_{15%} zeigte die SO₄-Sorption einen ähnlichen Verlauf wie die Ca-Sorption. Da die insgesamt gelöste SO₄-Menge jedoch mit 66 bzw. 167 mmol_c SO₄ kg⁻¹

höher war als die mobilisierte Ca-Menge, war die Mobilisation von SO_4 nicht vollständig auf die Auflösung von Gips zurückzuführen.

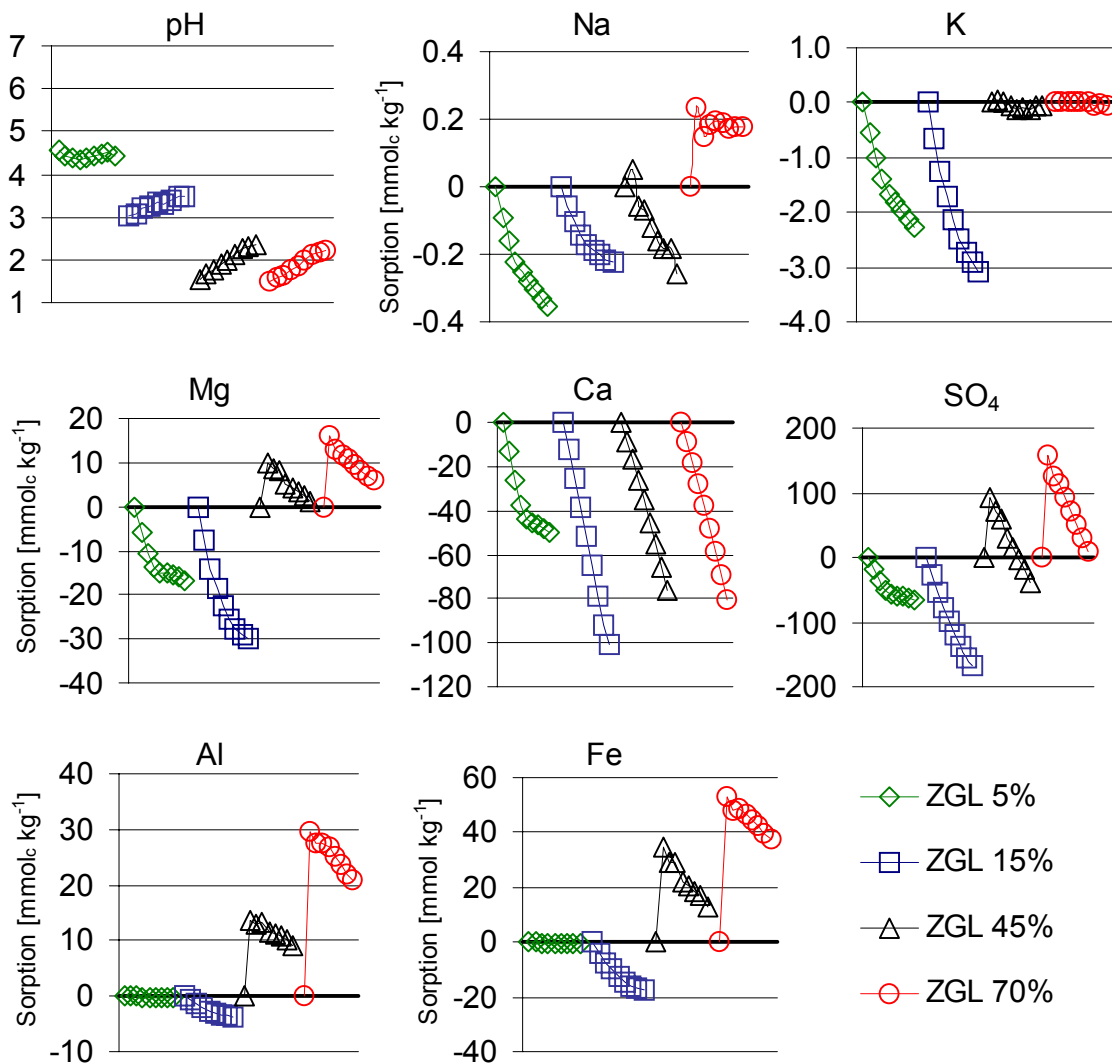


Abbildung 29: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$] (Fe in [$\text{mmol} \text{kg}^{-1}$]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGL. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung Wasser.

Bei den Proben mit höherem Verwitterungsgrad wurden zunächst im Schritt 1 der Batchversuche 94 bzw. 158 $\text{mmol}_c \text{SO}_4 \text{kg}^{-1}$ an die Festphase gebunden, die im Verlauf bei $\text{ZGL}_{45\%}$ wieder vollständig, wobei die Nettomobilisation 40 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1} \text{SO}_4$ betrug, bei $\text{ZGL}_{70\%}$ bis auf einen Rest von 8.1 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ gelöst wurden.

Ob die Festlegung auf die Bildung schwerlöslicher Hydroxosulfate zurückzuführen ist, lässt sich nicht eindeutig belegen, da IAP-Berechnungen in Abbildung 19 eine Untersättigung der Lösungen mit Schwertmannit und H-Jarosit anzeigen. Die Berechnungen für Jurbanit zeigten ein Gleichgewicht für die ersten Versuchsschritte und Untersätti-

gung für die weiteren Schritte an. Es kann also sein, dass Jurbanit gebildet und im Ver-
suchsverlauf wieder gelöst wurde. Bei den geringer (5 und 15%) verwitterten Proben
wurden größere Mengen Mg (17 und 30 mmol_c kg⁻¹) und K (2.3 bzw 3.1 mmol_c kg⁻¹)
mobilisiert, bei den höher verwitterten Proben erfolgte eine Festlegung von Mg, mög-
licherweise durch Kationenaustausch.

Durch die schrittweise Extraktion mit Wasser wurden bei ZGL_{15%} 18 mmol Fe kg⁻¹ und
3.7 mmol_c Al kg⁻¹ gelöst. Bei beiden hoch verwitterten Proben wurden 13 bzw. 29
mmol_c Al kg⁻¹ und 35 bzw. 53 mmol Fe kg⁻¹ aus der Lösung an die Festphase gebunden,
die im Versuchverlauf nur teilweise wieder desorbiert wurden (Abbildung 29).

6.7.2.3.2 Zugabelösung 100mM MgCl₂

Abbildung 30 ist zu entnehmen, dass die Zugabe von MgCl₂-Lösung bei den Proben
ZGL_{5%} und ZGL_{15%} ein Absinken des pH-Wertes im ersten Zugabeschritt bewirkte.

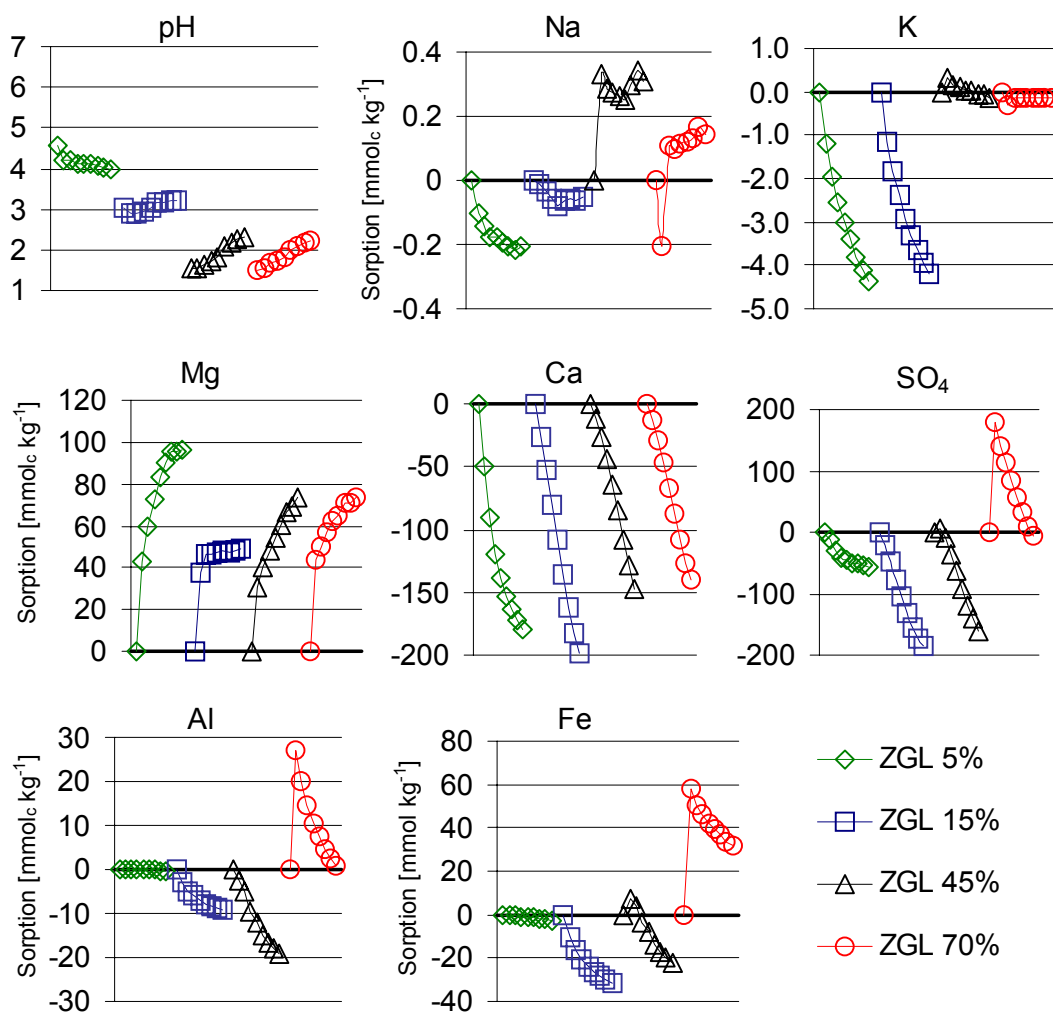


Abbildung 30: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [mmol_c kg⁻¹] (Fe in [mmol kg⁻¹]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGL. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung 100 mM MgCl₂.

Beim pH-Verlauf der höher verwitterten Proben ließ sich kaum eine Veränderung gegenüber Wasser als Zugabelösung feststellen.

Von den insgesamt zugegebenen $640 \text{ mmol}_c \text{ Mg kg}^{-1}$ wurden 96, 49, 73 bzw. $74 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ bei den verschiedenen Verwitterungsstufen an die Festphase gebunden. Dadurch wurden austauschbar gebundenes K, Ca, Fe und Al mobilisiert. Bei ZGL_{5%} fiel gegenüber dem Wasserzugabeexperiment vor allem die zusätzliche Ca-Desorption auf. In dieser Verwitterungsstufe lag der überwiegende Teil des Ca noch austauschbar gebunden vor, während bei den weiter verwitterten Proben der größere Teil des Ca schon von Fe und Al vom Austauscher verdrängt wurde und in Form von Gips auftrat. Bei den weiter verwitterten Proben (ZGL_{15%} und ZGL_{45%}) wurden deutlich mehr Al und Fe mobilisiert als bei der Wasserzugabe. Bei der hoch verwitterten Probe kam es für diese Elemente zu einer geringeren Nettoadsorption.

6.7.2.3.3 Zugabelösung 10 mM NaOH

In Abbildung 31 sind die Sorptionsverläufe gezeigt, die sich bei der schrittweisen Zugabe von insgesamt 32 mmol NaOH zu den Sedimentproben ergaben.

Die Laugenzugabe führte nur bei der Probe mit dem geringsten Pyritoxidationsgrad (ZGL_{5%}) zu einem Anstieg des pH Wertes über 4. Bei den höher verwitterten Proben wurde die zugegebene Lauge stark gepuffert.

Wie in Abbildung 31 zu erkennen ist, wurden zwischen 14 und $3.0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ des zugegebenen Na an die Festphase gebunden. Dabei nahm die adsorbierte Menge mit zunehmendem Verwitterungsgrad deutlich ab.

Sowohl der Ca- als auch der SO_4 -Sorptionsverlauf entsprachen in etwa den Versuchen mit Wasser als Zugabelösung. Durch die Zugabe von NaOH wurden vor allem bei der Probe ZGL_{70%} große Mengen Al ($42 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) und Fe ($76 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) an die Festphase gebunden. Auch die absorbierte SO_4 -Menge war mit $238 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ größer als bei den anderen Zugabelösungen. Bei den Proben mit geringerem Verwitterungsgrad waren nur kleine Änderungen bei den Al- und Fe-Sorptionen gegenüber Wasser als Zugabelösung festzustellen.

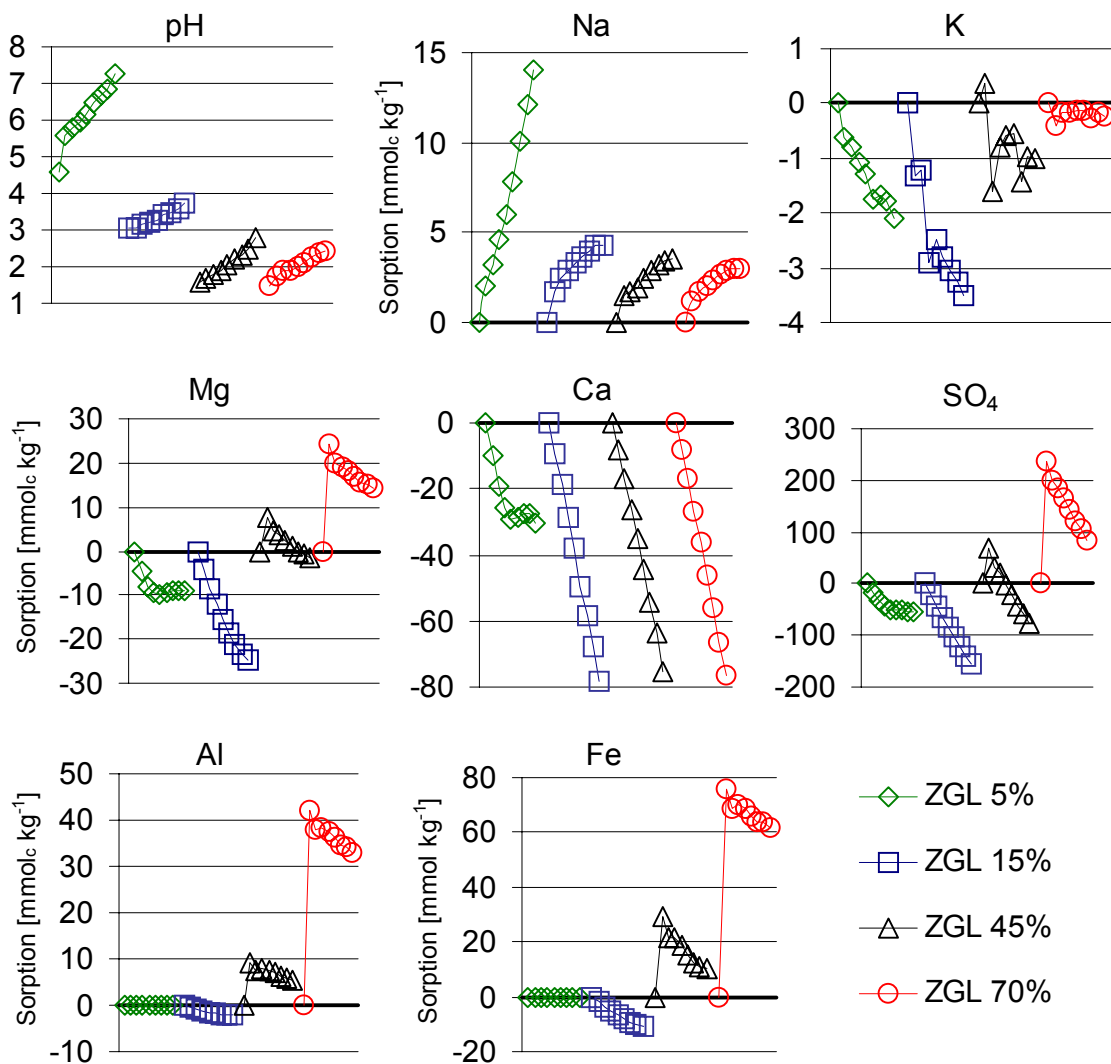


Abbildung 31: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$] (Fe in [$\text{mmol} \text{kg}^{-1}$]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGL. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabe von 10 mM NaOH.

6.7.2.4 Probe ZGS

6.7.2.4.1 Zugabelösung Wasser

Wie den Verläufen der pH-Werte in Abbildung 32 zu entnehmen ist, in der die Sorptionsverläufe und der pH-Verlauf für die Batchversuche mit Zugabe von Wasser für ZGS dargestellt sind, lag der pH-Wert der Probe ZGS zwischen 6.4 bei der am geringsten verwitterten Probe und 1.9 bei der Probe mit dem höchsten Pyritverwitterungsgrad. Vermutlich durch die zusätzliche Pyritoxidation bedingt (Abbildung 25) fiel der pH bei ZGS_{10%} im Versuchsverlauf leicht auf 5.8. Bei allen anderen Proben war durch die Verdünnung mit Wasser ein leichter pH-Anstieg zu beobachten.

Bei allen Verwitterungsstufen wurde die Lösungszusammensetzung im Verlauf der Batchversuche durch Ca-, Mg-, Al-, Fe- und SO_4 -Adsorptions- und Desorptionsprozesse bestimmt. Na- und K-Sorption spielte nur eine untergeordnete Rolle.

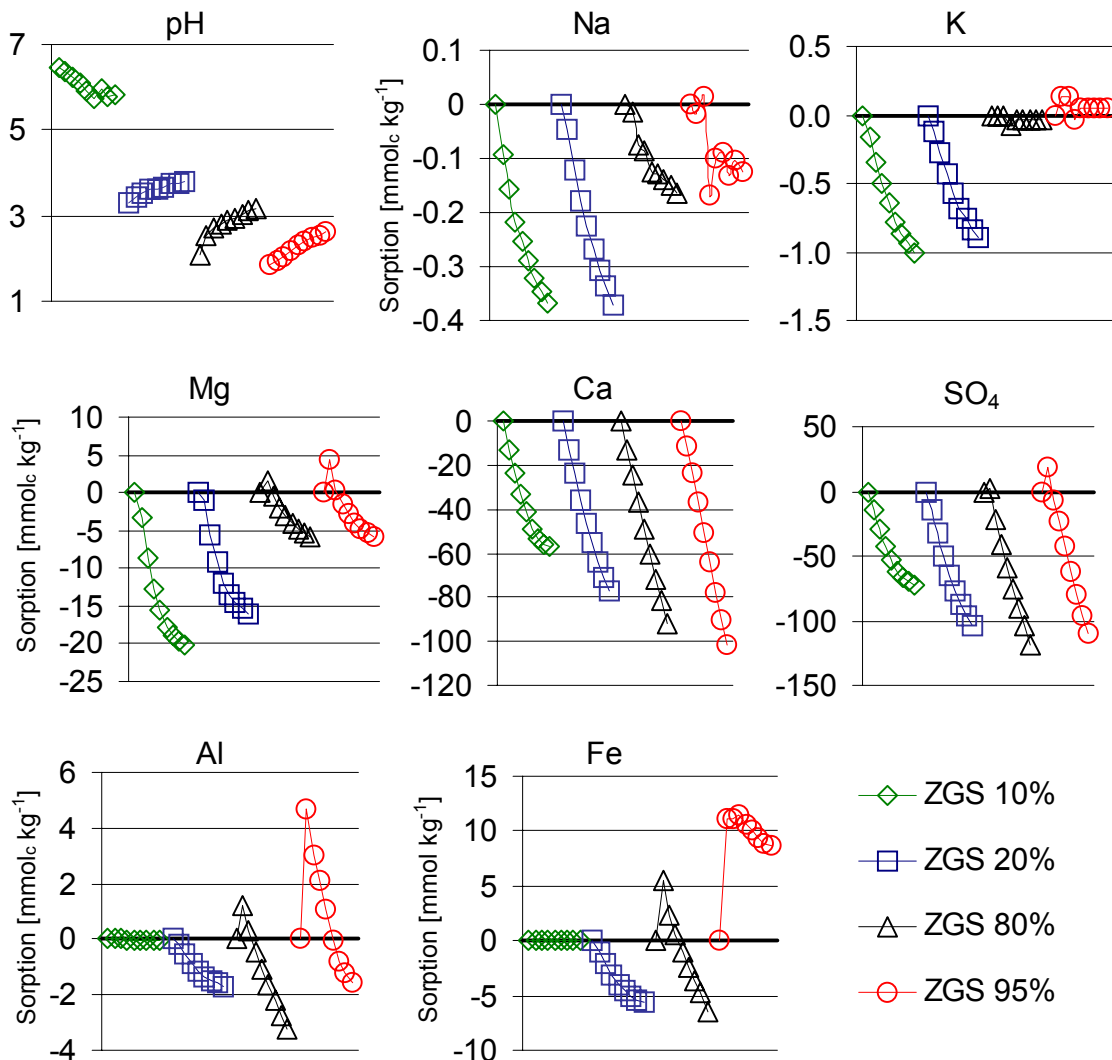


Abbildung 32: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$] (Fe in [$\text{mmol} \text{ kg}^{-1}$]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung Wasser

Mit zunehmendem Verwitterungsgrad stiegen die desorbierten Ca-Mengen von 57 auf 101 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Die im Verlauf der sequenziellen Batchversuche mobilisierte Mg-Menge nahm hingegen von 20 (ZGS_{10%}) auf 5,7 (ZGS_{95%}) $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ab, gleichzeitig stieg aber die Mg-Konzentration in der Gleichgewichtslösung deutlich an (Tabelle 9). Im Verlauf der Verwitterung wurde Mg in eine leichter mobilisierbare Form überführt.

Neben der Mobilisation aus der Silikatverwitterung kommt hier noch die Verdrängung von austauschbar gebundenem Mg in Frage.

Bei den weiter verwitterten Proben wurden im Schritt 1 Al, Fe und SO_4 an die Festphase gebunden und in den weiteren Extraktionsschritten wieder gelöst. Eine Ausnahme bildete ZGS_{95%}, hier verblieben $8.6 \text{ mmol Fe kg}^{-1}$ in der Festphase. Eine Erklärung hierfür ist die Bildung von Fe- und Al-Hydroxosulfaten, die im Verlauf wieder aufgelöst wurden.

In den IAP-Berechnungen (Abbildung 20) konnte bei ZGS_{95%} über mehrere Versuchsschritte ein Gleichgewicht mit H-Jarosit sowie in der Gleichgewichtslösung und in Schritt 1 der Batchversuche mit Jurbanit beobachtet werden. Die weiteren Schritte der Batchversuche zeigten Untersättigung mit Jurbanit. Die IAP-Berechnungen lassen vermuten, dass sich Jurbanit gebildet hatte, der dann in den weiteren Versuchsschritten wieder gelöst wurde.

6.7.2.4.2 Zugabelösung 100 mM MgCl_2

Von den pro Schritt zugegebenen $100 \text{ mmol}_c \text{ Mg kg}^{-1}$ wurden, wie der Darstellung der Ionensorption und des pH-Wertes für die Batchversuche mit Zugabelösung MgCl_2 in Abbildung 33 zu entnehmen ist, bei den Proben mit geringerem Verwitterungsgrad (10 und 20 %) 16 bzw. $18 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ in den ersten Versuchsschritten an die Festphase gebunden. Ein Teil des adsorbierten Mg wurde im Versuchsverlauf wieder desorbiert. Bei den Proben mit höherem Verwitterungsgrad wurden im ersten Schritt 25 (ZGS_{80%}) und $21 \text{ mmol}_c \text{ Mg kg}^{-1}$ an die Festphase gebunden, zudem wurde mit jedem Zugabeschritt zusätzlich Mg adsorbiert. Das an den Austauscher festgelegte Mg verdrängte die anderen austauschbar gebundenen Kationen, so dass bei der Zugabelösung MgCl_2 deutlich mehr Ca als bei der Wasserzugabe mobilisiert wurde. Wegen der Verringerung der Ca-Belegung des Austauschers mit zunehmendem Grad der Pyritoxidation nahm das im ersten Schritt mobilisierte Ca von 43 (ZGS_{10%}) auf 20 (ZGS_{95%}) $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ab. Insgesamt wurden zwischen 127 und $156 \text{ mmol}_c \text{ Ca kg}^{-1}$ desorbiert. Auch die SO_4 -Desorption war geringfügig höher als bei den sequenziellen Batchversuchen mit Wasser als Zugabelösung.

Bei der gering verwitterten Probe wurde eine geringe Menge Al festgelegt, bei den anderen Proben wurden zwischen 4 und $10 \text{ mmol}_c \text{ Al kg}^{-1}$ von der Festphase mobilisiert. Die mobilisierten Na- und K-Mengen waren unbedeutend. Bei den Proben ZGS_{20%} und ZGS_{80%} wurden 11 bzw. $12 \text{ mmol}_c \text{ Fe kg}^{-1}$ desorbiert, bei der hoch verwitterten Probe

wurden $10 \text{ mmol Fe kg}^{-1}$, das entspricht in etwa der Menge, die auch bei der Zugabelösung Wasser festgelegt wurde, an die Festphase gebunden.

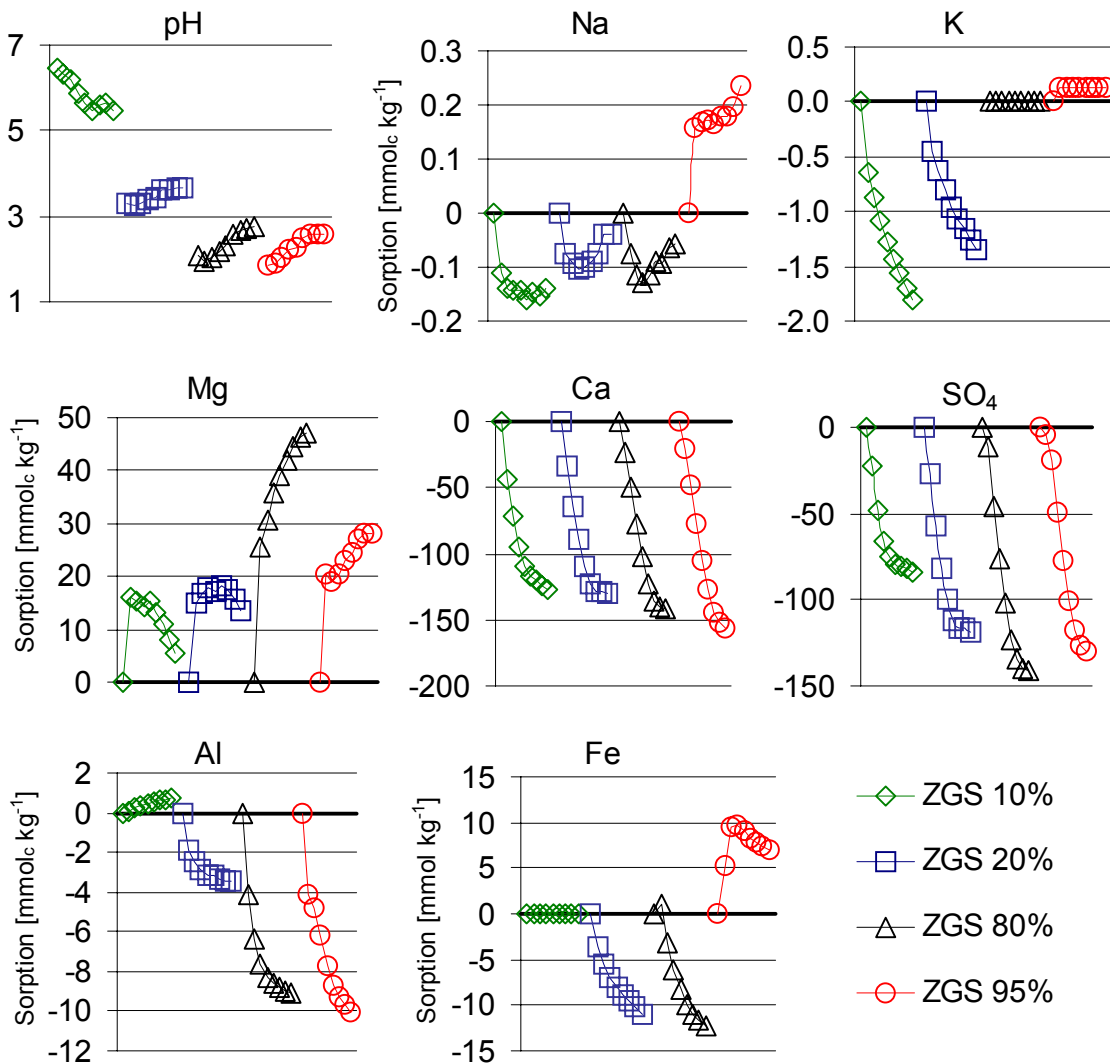


Abbildung 33: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [mmolc kg^{-1}] (Fe in [mmol kg^{-1}]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung 100 mM MgCl_2 .

6.7.2.4.3 Zugabelösung 10 mM NaOH

Der Verlauf des pH-Wertes in Abbildung 34 zeigt, dass es trotz der Zugabe von $40 \text{ mmol NaOH kg}^{-1}$ bei keiner der Proben zu einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes kam. Durch die große Basenneutralisationskapazität der Lösungen und Sedimente lag der pH-Wert am Ende der sequenziellen Batchversuche bei den höher verwitterten Proben im Laugenzugabe-Experiment nur geringfügig höher als beim Wasserzugabe-Experiment.

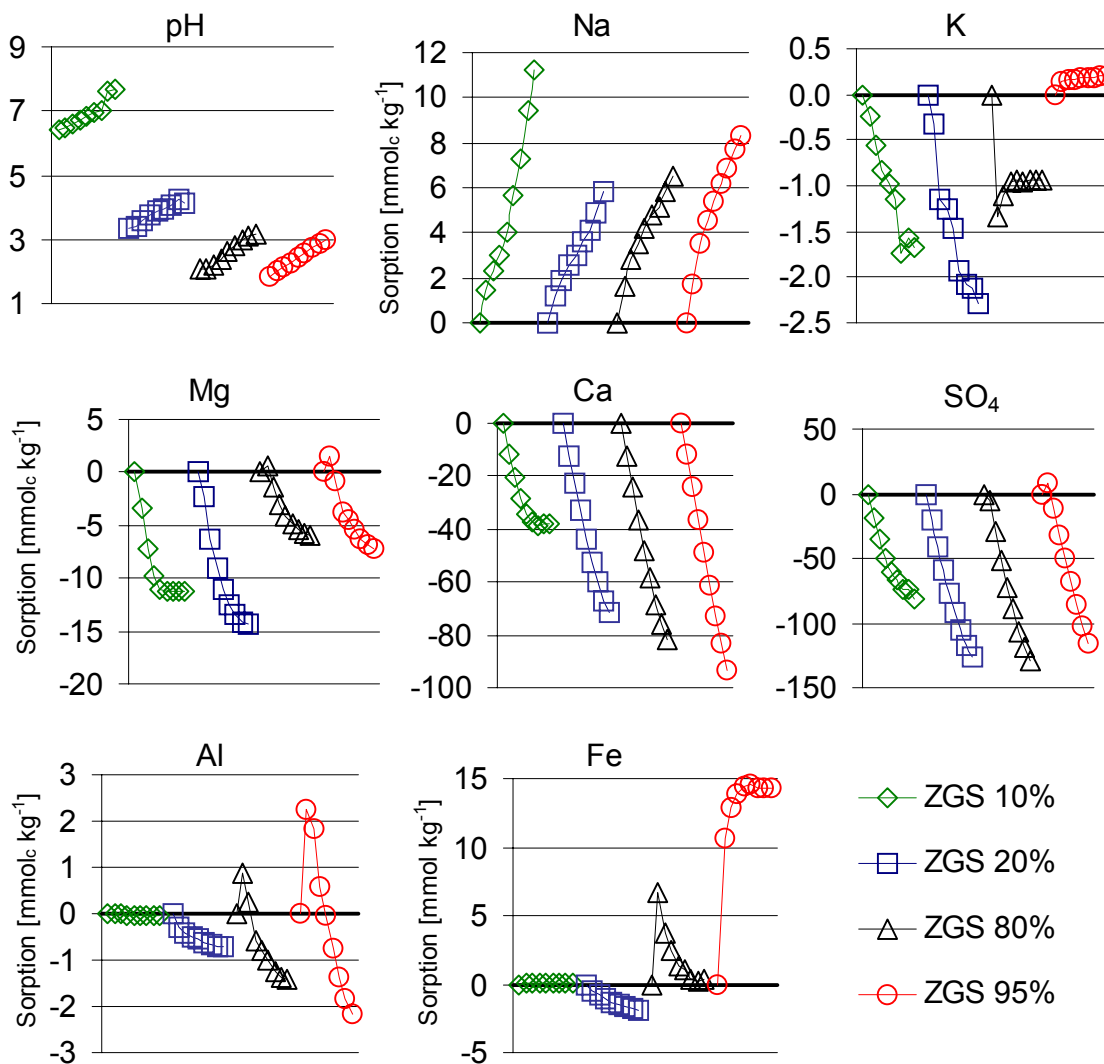


Abbildung 34: pH-Verlauf und Ionensorptionsverläufe [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$] (Fe in [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$]) für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe ZGS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabe von 10 mM NaOH.

Von den zugegebenen $40 \text{ mmol}_c \text{ Na kg}^{-1}$ wurden 11 ($\text{ZGS}_{10\%}$), 5.8 ($\text{ZGS}_{20\%}$), 6.5 ($\text{ZGS}_{80\%}$) bzw. 8.3 ($\text{ZGS}_{95\%}$) $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ an die Festphase gebunden. Gegenüber dem Wasserzugabeversuch gab es kaum Unterschiede in den Ca- und SO_4 -Sorptionenverläufen.

Ebenfalls nur geringe Unterschiede ließen sich bei der Al-Sorption feststellen. Bei $\text{ZGS}_{20\%}$ wurden bei NaOH-Zugabe 1, bei $\text{ZGS}_{80\%}$ 1.9 $\text{mmol}_c \text{ Al kg}^{-1}$ weniger als bei der Wasserzugabe desorbiert.

Deutlicher waren die Unterschiede bei den Fe-Sorptionenverläufen der höher (20 bis 95 %) verwitterten Proben. Bei $\text{ZGS}_{20\%}$ wurden statt 5.7 nur 1.9 $\text{mmol}_c \text{ Fe kg}^{-1}$ desorbiert, bei $\text{ZGS}_{80\%}$ kam es statt zur Mobilisation zu einer geringfügigen Festlegung von

Fe und bei ZGS_{95%} wurden bei der Laugenzugabe 6 mmol Fe kg⁻¹ mehr an die Festphase gebunden als bei der Wasserzugabe. Sowohl Al als auch Fe wurden vermutlich durch die Laugenzugabe als Al(OH)₃ und Fe(OH)₃ gefällt und so im Sediment gebunden.

6.7.2.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Batchversuche für die Proben aus dem Tagebau Zwenkau

Obwohl sich die Sedimentproben aus dem Tagebau Zwenkau in ihrer mineralogischen Zusammensetzung unterschieden, zeigten die Sorptionen der verschiedenen Ionen bei allen Proben qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Die Art der Sorptionsverläufe hing dabei hauptsächlich vom Grad der Pyritverwitterung ab.

Bei allen Verwitterungsstufen der Sedimente wurde Ca im Verlauf der sequenziellen Batchversuche aus der Festphase mobilisiert. Bei den Versuchen mit Zugabelösung Wasser lag die desorbierte Ca-Menge zwischen 50 und 100 mmol_c kg⁻¹. Bei allen Proben erfolgte die Ca-Desorption über mehrere Extraktionsschritte hinweg in Größenordnung von etwa 12 mmol_c Ca kg⁻¹. Bei ZGS nahm die desorbierte Ca-Menge in jeder der Verwitterungsstufen zu, bei ZGL stieg sie nur von der ersten zur zweiten Verwitterungsstufe an und bei ZBS blieb die Ca-Desorption bei den verschiedenen Verwitterungsgraden in etwa konstant. In Übereinstimmung mit der schrittweisen Ca-Desorption wurde in den IAP-Berechnungen für die entsprechenden Versuchsschritte ein Gleichgewicht der Lösung mit Gips gefunden. Die Zunahme der Ca-Desorption mit steigendem Verwitterungsgrad zeigt die zunehmende Bildung von Gips in den Sedimenten ZGL und ZGS, während sich im Verlauf der Verwitterung bei ZBS kein Gips zusätzlich gebildet hatte. Durch die sequenziellen Extraktionen wurde der als Sekundärmineral der Pyritverwitterung gebildete Gips gelöst. Bei Zugabe von MgCl₂-Lösung stieg die desorbierte Ca-Menge an. Die im ersten Extraktionsschritt mobilisierte Ca-Menge war erheblich größer als bei Wasser als Zugabelösung. Im Verlauf der Verwitterung nahm die im ersten Schritt desorbierte Ca-Menge ab, da das austauschbar gebundene Ca ebenfalls mit zunehmendem Grad der Pyritoxidation abnahm. Der Ca-Sorptionsverlauf für NaOH als Zugabelösung unterschied sich nicht wesentlich von dem mit Wasser als Zugabelösung. Die Na-Sorption hatte für die Zugabelösungen Wasser und MgCl₂ bei keiner der Proben eine Bedeutung. Bei der Probe mit dem höchsten Schichtsilikatanteil (ZGL) wurden größere Mengen K im Versuchsverlauf frei. Die bei den Versuchen mit Wasser und NaOH desorbierten Mg-Mengen wurden mit zunehmender Verwitterung der Sedimente kleiner, bei den hohen Verwitterungsstufen der Proben ZBS und ZGL wurde Mg

an die Festphase gebunden, gleichzeitig stieg die Mg-Konzentration in den Gleichgewichtslösungen (Tabellen 6 - 9) mit zunehmender Pyritverwitterung an. Mit zunehmender Verwitterung stiegen bei allen Proben für Wasser als Zugabelösung zunächst die desorbierten Al- und Fe-Mengen. Bei den beiden höchsten Verwitterungsstufen kam es bei allen Proben im ersten Extraktionsschritt zu einer Festlegung von Al und Fe. Bei ZBS und ZGS_{80%} wurde das festgelegte Fe, bei ZGS das festgelegte Al im Versuchsvorlauf wieder gelöst. Auch für Sulfat konnte bei den beiden höchsten Verwitterungsstufen der Sedimente eine Adsorption in Schritt 1 der Batchversuche beobachtet werden. Bis auf die Probe ZGL_{70%} wurde das adsorbierte SO₄ wieder gelöst. Die sehr ähnlichen Fe-, Al- und SO₄-Sorptionsverläufe bei den sequenziellen Extraktionen können ein Hinweis darauf sein, dass die Retention von Fe und Al als SO₄-Salz z.B. Jarosit bzw. Jurbanit erfolgt.

Bei MgCl₂ als Zugabelösung wurde Mg an die Festphase gebunden. Anders als bei Wasser als Zugabelösung wurde Al nur noch bei den höchsten Verwitterungsstufen der Proben ZBS und ZGL an die Festphase gebunden. Bei den anderen Proben stieg die Al-Desorption gegenüber Wasser als Zugabelösung erheblich an. Der gleiche Unterschied zwischen den Zugabelösungen war auch für den Fe-Sorptionsverlauf zu beobachten. Die Unterschiede in den Sorptionsverläufen der verschiedenen Ionen für die Zugabelösung Wasser und MgCl₂ zeigen, dass Kationenaustauschprozesse bei der Mobilisierung oder Immobilisierung von Ionen bei allen Verwitterungsstufen von Bedeutung waren.

Die Sorptionsverläufe für Ca, K, Mg und SO₄ änderten sich bei Zugabe von NaOH kaum. Größere Änderungen ergaben sich beim pH-Wert sowie bei den Al- und Fe-Sorptionsverläufen. Durch die Laugenzugabe stieg der pH vor allem bei den gering verwitterten Proben an. Die schon weiter verwitterten Sedimente hatten durch die weitgehende Versauerung eine sehr hohe Basenneutralisationskapazität und die Zugabe von Lauge wurde effektiv gepuffert. Die festgelegten Fe- und Al-Mengen waren erheblich höher als bei den Versuchen mit Wasser und MgCl₂ als Zugabelösung.

6.7.3 Modellierung der sequenziellen Batchversuche für die Probe GNS

6.7.3.1 Modellparameter

Die geochemische Modellierung der sequenziellen Batchversuche wurde mit dem Modell PHREEQC, das in Kap. 5.4 beschrieben wird, durchgeführt. Als Startparameter für die Modellierung wurden die gemessenen Konzentrationen, der pH- und der E_H -Wert der Gleichgewichtslösungen (Schritt 0 der Batchversuche) sowie die Gaines-Thomas-Koeffizienten (Kap. 3.3) für die Kationenaustauschreaktionen verwendet. Die Gaines-Thomas-Koeffizienten für H, Na, K, Ca, Mg, Fe und Al wurden unter der Annahme berechnet, dass sich die durch die NH_4Cl -Extraktion der mit Wasser vorbehandelten Proben (Tabelle 10) ermittelten austauschbaren Mengen der Kationen im Gleichgewicht mit den freien Ionen in der Lösungsphase der Gleichgewichtslösungen befanden.

Aus der in den Kinetikversuchen für die Probe $GNS_{10\%}$ ermittelten SO_4 -Lösungsrate von $0.25 \text{ mmol d}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ wurde dem Modell für jeden Versuchsschritt eine Zugabe von $0.25 \text{ mmol H}^+ \text{ kg}^{-1}$, $0.25 \text{ mmol SO}_4^{2-} \text{ kg}^{-1}$ und $0.125 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ zur Berücksichtigung der Oxidationskinetik vorgegeben.

Die zu Beginn der Extraktion im Modell vorhandenen Gipsmengen wurden aus den IAP-Berechnungen der sequenziellen Extraktion mit Wasser ermittelt. Sie betragen 0 ($GNS_{10\%}$), 3 ($GNS_{15\%}$), 13 ($GNS_{60\%}$) und 17 ($GNS_{90\%}$) mmol kg^{-1} . Außerdem wurden gemäß den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen und IAP-Berechnungen bei der Probe $GNS_{90\%}$ 0.5 mmol kg^{-1} H-Jarosit als weitere Salzphase vorgegeben.

Für die Proben $GNS_{10\%}$, $GNS_{15\%}$ und $GNS_{60\%}$ war bei den Untersuchungen mit Zugabelösung NaOH die Fällung von amorphem $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ im Modell erlaubt. Bei der Probe $GNS_{90\%}$ war bei allen Zugabelösungen im Modell die Fällung von Jurbanit, $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ möglich. Die vorgegebenen $\log_{10} K_L$ Werte waren dabei -3.23 für Jurbanit (van Breemen, 1973), 9.0 für $Al(OH)_3$, der Wert liegt zwischen dem Löslichkeitsprodukt von amorphem $Al(OH)_3$ und Gibbsit und 2.0 für $Fe(OH)_3$, der Wert liegt zwischen dem Löslichkeitsprodukt von in Böden gefundenem $Fe(OH)_3$ (Lindsay, 1979) und dem Löslichkeitsprodukt von Lepidokrokit.

Bei den Experimenten mit Zugabelösung NaOH wurde als zusätzlicher Parameter für $GNS_{10\%}$ $15 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ austauschbares H^+ angenommen, da durch die Erhöhung des pH-Wertes von 6 auf 11 zusätzliche variable Ladungen an den Austauschern berücksichtigt werden mussten. Der Wert wurde durch Modellanpassung gefunden. Für $GNS_{15\%}$,

GNS_{60%} und GNS_{90%} wurde die Zugabe von 2 mmol O₂ kg⁻¹ d⁻¹, die zur Oxidation des Fe²⁺ benötigt wurden, vorgegeben.

6.7.3.2 Experimentelle und Modellergebnisse für die Zugabelösung Wasser

In Abbildung 35 werden die aus den Messwerten berechneten Sorptionsverläufe für die verschiedenen Ionen und der gemessene pH-Wert mit den durch die Modellierung erhaltenen Werten verglichen. Der pH-Bereich lag bei den sequenziellen Batchversuchen mit der Zugabelösung Wasser bei 5.9 (GNS_{10%}) bis 2.0 (GNS_{90%}).

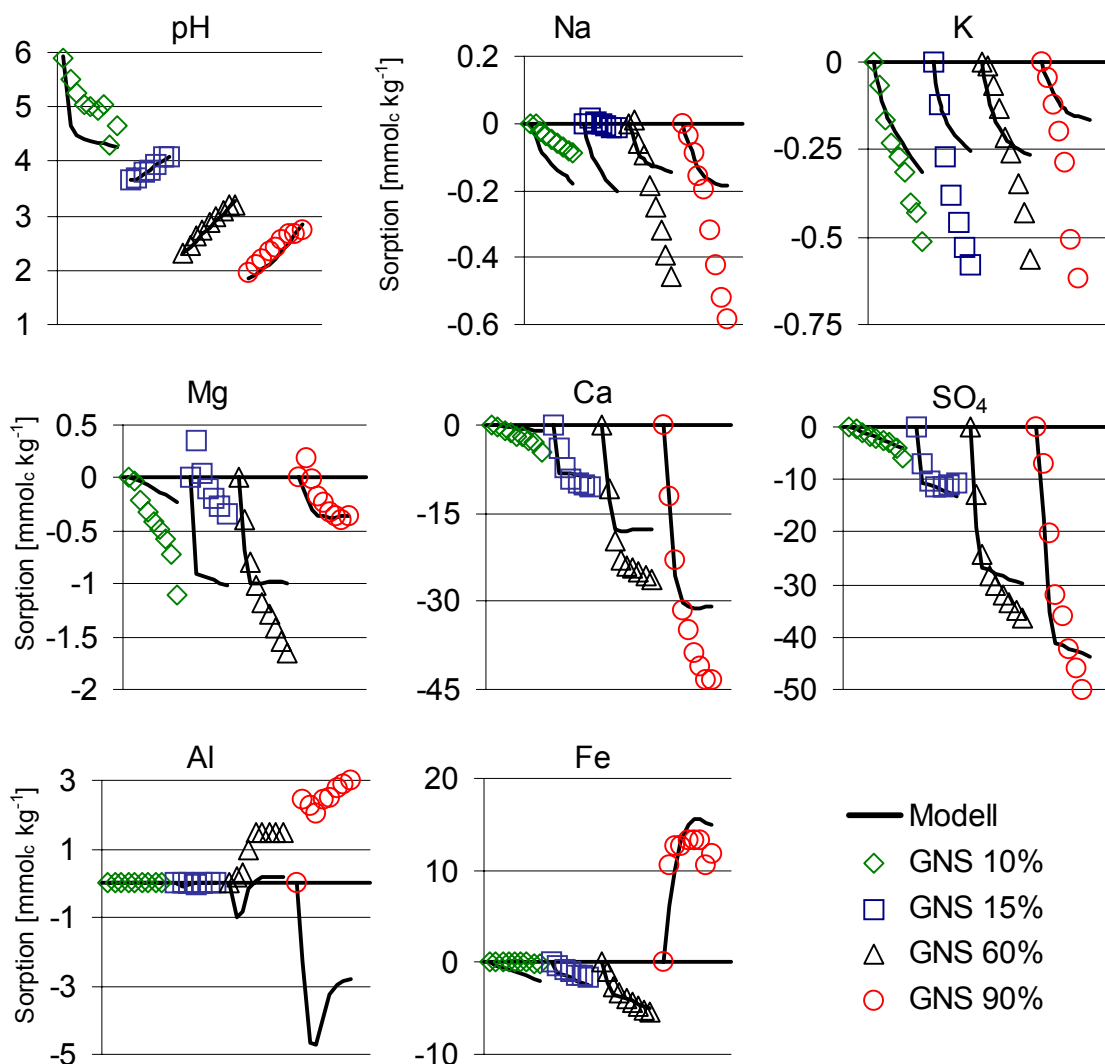


Abbildung 35: Gemessene und modellierte (Linien) Werte für pH und Ionensorption [mmolc kg⁻¹] für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe GNS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung Wasser. Die Oxidationsstufe des Fe war +III für GNS_{90%} und +II für die anderen Proben.

Bei GNS_{10%} nahm der pH-Wert im Extraktionsverlauf durch die zusätzliche Pyritverwitterung von 5.9 auf 4.6 ab, während er bei den anderen Verwitterungsstufen um 0.5 (GNS_{15%}) bzw. 0.9 (GNS_{60%} und GNS_{90%}) pH-Einheiten zunahm.

Wie Abbildung 35 zu entnehmen ist, hatte die Freisetzung von Mg, Na und K nur eine geringe Bedeutung, so wurden im Versuchsverlauf nur 0.3 (GNS_{15%}) bis 1.7 (GNS_{60%}) mmol_c Mg kg⁻¹, 0.5 bis 0.9 mmol_c K kg⁻¹ und 0 bis 0.6 mmol_c Na kg⁻¹ in die Lösung abgegeben. Die kumulative Freisetzung von Ca betrug bei den einzelnen Proben 4.7 (GNS_{10%}), 10, 26 bzw. 43 mmol_c kg⁻¹. Eine Sulfatfreisetzung war in ähnlicher Größenordnung zu beobachten. Bei GNS_{10%}, GNS_{15%} und GNS_{60%} wurden im Versuchsverlauf 0.1, 1.5 bzw. 5.5 mmol_c kg⁻¹ Fe^{II} frei, während bei GNS_{90%} 12 mmol_c Fe^{III} kg⁻¹ in der Festphase gebunden wurde. Bei GNS_{10%} und GNS_{15%} war keine Al-Mobilisation festzustellen, bei GNS_{60%} wurden 1.5 mmol_c Al kg⁻¹ in die Lösung abgegeben und bei GNS_{90%} 3.0 mmol_c Al kg⁻¹ in der Festphase festgelegt.

In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass das Modell den Verlauf des pH-Wertes für alle Verwitterungsstufen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beschreiben konnte, das Absinken des pH-Wertes für GNS_{10%} erklärt sich durch die zusätzliche Pyritoxidation während der Versuchsdauer, ein Teil der dadurch freigesetzten Protonen wurde an den Austauscher gebunden und setzte Na, K und Ca frei. Bei GNS_{15%} berechnete das Modell eine Festlegung von H⁺ und Fe²⁺ an den Austauscher dadurch wurden Na, K, Mg und Ca verdrängt. Bei den Proben GNS_{15%}, GNS_{60%} und GNS_{90%} kam es im Verlauf der sequenziellen Extraktion zur Auflösung des im Verlauf der Pyritverwitterung gebildeten Gipses, ein Teil des dabei frei gewordenen Ca wurde bei GNS_{60%} und GNS_{90%} austauschbar gebunden und H⁺, Fe und Al in die Lösung mobilisiert. Sobald der Gips vollständig gelöst war, kam es zu einer Umkehr des Austauschprozesses und Fe und Al wurden wieder an den Austauscher gebunden sowie Ca verdrängt. Die im Experiment beobachtete Festlegung von Al, entweder an den Austauscher oder wahrscheinlicher als schwerlösliches Salz, konnte vom Modell nicht nachvollzogen werden. Bei GNS_{90%} berechnete das Modell eine Festlegung von 15 mmol_c Fe^{III} kg⁻¹ als Fe(OH)₃ Phase, die im Experiment beobachtete Festlegung wurde dabei leicht überschätzt.

6.7.3.3 Experimentelle und Modellergebnisse für die Zugabelösung 100 mM CaCl₂

Durch Zugabe von 100 mM CaCl₂-Lösung wurden den Sedimenten pro Versuchsschritt der sequenziellen Batchversuche 100 mmol_c Ca²⁺ kg⁻¹ zugesetzt. In Abbildung 36, die

die gemessenen und modellierten Ionensorptionen und die pH-Werte für die Zugabelösung CaCl_2 zeigt, ist zu erkennen, dass während der Versuche im Maximum 11 ($\text{GNS}_{10\%}$), 3.7 ($\text{GNS}_{15\%}$), 24 ($\text{GNS}_{60\%}$) bzw. 68 ($\text{GNS}_{90\%}$) $\text{mmol}_c \text{Ca}^{2+} \text{kg}^{-1}$ an die Festphase gebunden wurden. Der Verlauf des pH-Wertes ähnelte dem des Experimentes mit Wasser als Zugabelösung, bei $\text{GNS}_{10\%}$ fiel der pH von 5.9 auf 3.9 stärker als bei der Wasserzugabe ab. Der pH-Anstieg bei den anderen Verwitterungsstufen fällt etwas schwächer als bei dem Wasserzugabe-Experiment aus. Bei $\text{GNS}_{15\%}$ und $\text{GNS}_{90\%}$ war im Schritt 1 ein Abfall des pH zu beobachten. Diese Änderungen im pH-Verlauf gegenüber der Zugabe von Wasser sind durch Austausch von H^+ , Al und Fe durch Ca zu erklären.

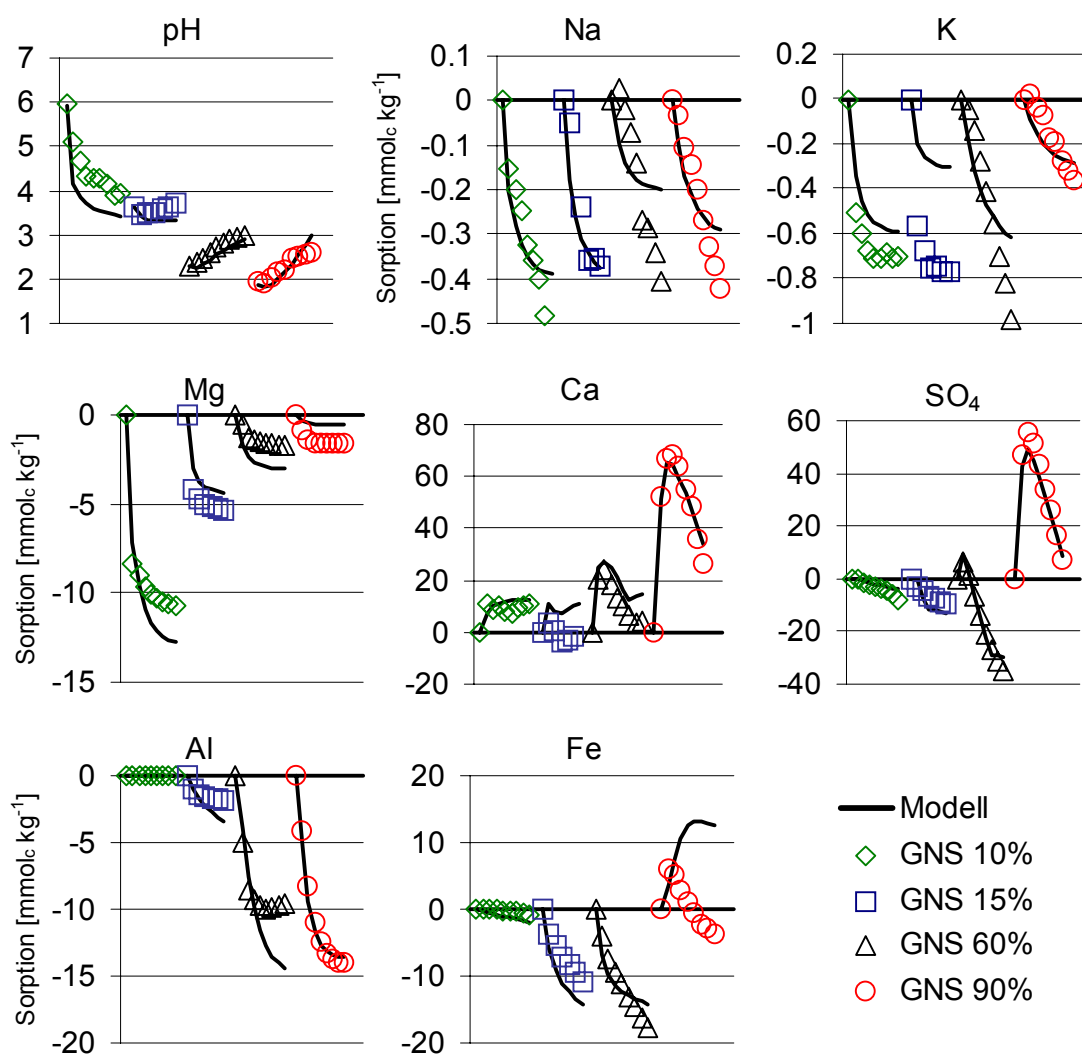


Abbildung 36: Gemessene und modellierte (Linien) Werte für pH und Ionensorption [$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$] für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe GNS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung 100 mM CaCl_2 .

Größere Unterschiede zwischen den Experimenten mit Wasser und CaCl_2 als Zugabelösung gab es bei den Fe-, Al- und Mg-Sorptionsverläufen. Wie aus Abbildung 36 ersichtlich, wurden im Verlauf der Batchversuche zwischen 1.6 (GNS_{90%}) und 11 (GNS_{10%}) $\text{mmol}_c \text{Mg kg}^{-1}$ sowie 1.9, 9.9 bzw. 14 $\text{mmol}_c \text{Al kg}^{-1}$ freigesetzt. Auch die desorbierten Fe-Mengen bei GNS_{15%} und GNS_{60%} waren mit 11 bzw. 18 $\text{mmol}_c \text{Fe}^{2+} \text{kg}^{-1}$ deutlich größer als bei der Wasserzugabe. Bei der Probe GNS_{90%} wurden in Schritt 1 6 $\text{mmol}_c \text{Fe}^{3+} \text{kg}^{-1}$ an die Festphase gebunden und bei den weiteren Extraktionsschritten wieder von der Festphase desorbiert. In den ersten beiden Versuchsschritten wurden bei GNS_{90%} 56 $\text{mmol}_c \text{SO}_4 \text{kg}^{-1}$ in der Festphase gebunden. 51 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ davon wurden in den weiteren Schritten wieder gelöst.

In Abbildung 36 ist zu erkennen, dass der Verlauf der pH-Werte durch das Modell bei allen Verwitterungsstufen gut wiedergegeben wurde. Die Absenkung des pH-Wertes bei den ersten Extraktionsschritten der Batchversuche wurde durch Austausch von H^+ (GNS_{60%}), Al und Fe durch Ca hervorgerufen. Durch Zugabe von Ca wurden fast alle anderen Kationen vom Austauscher verdrängt und in die Lösung abgegeben. Der Mg-Sorptionsverlauf, der durch Austauschprozesse bestimmt war, wurde vom Modell richtig dargestellt. Auch die Ca- und SO_4 -Sorption konnte mit dem Modell zufriedenstellend nachgebildet werden. Die Ca-Adsorption war bei GNS_{10%} und GNS_{15%} allein auf Austauschprozesse zurückzuführen, bei GNS_{60%} und GNS_{90%} wurde zusätzlich in den ersten Versuchsschritten Gips gebildet, der im Versuchsverlauf bei GNS_{60%} vollständig und bei GNS_{90%} teilweise wieder gelöst wurde. Der Fe-Sorptionsverlauf war bei Proben mit geringerem Verwitterungsgrad (10 bis 60 %) durch den Austausch von Fe gegen Ca bestimmt, bei der höheren Verwitterungsstufe berechnete das Modell eine Festlegung von 13 $\text{mmol}_c \text{Fe}^{\text{III}} \text{kg}^{-1}$ in der Festphase und die Bildung von 6.8 $\text{mmol Fe(OH)}_3 \text{kg}^{-1}$. Damit kann der experimentelle Sorptionsverlauf nicht wiedergegeben werden, das Modell überschätzte die Fe-Festlegung erheblich. Die Al-Sorption wurde im Modell durch Austauschprozesse bestimmt. Damit ließ sich die Al-Desorption bei GNS_{15%} und GNS_{90%} gut beschreiben, bei GNS_{60%} jedoch überschätzte das Modell die desorbierte Al-Menge.

6.7.3.4 Experimentelle und Modellergebnisse für die Zugabelösung 10 mM NaOH

Wie in Abbildung 37 gezeigt, führte die Zugabe von 5 mmol NaOH kg^{-1} pro Versuchsschritt bei allen Proben zu einer Erhöhung des pH-Wertes. Am deutlichsten fiel die pH-Erhöhung bei der gering verwitterten Probe GNS_{10%} aus, die nur eine geringe Basenneutralisationskapazität aufwies. Der pH stieg von 5.9 auf 11 und näherte sich dem pH

der Zugabelösung an. Die pH-Werte von GNS_{15%} und GNS_{60%} stiegen bei den ersten NaOH Zugaben nur gering an, zeigten aber im letzten Versuchsschritt einen pH-Sprung, zu diesem Zeitpunkt war die durch die Pyritverwitterung produzierte Säure durch die zugegebene Lauge neutralisiert. Die Laugenzugabe betrug 25 mmol kg⁻¹ bei GNS_{15%} und 35 mmol kg⁻¹ bei GNS_{60%}. Der pH-Wert der Probe mit dem höchsten Verwitterungsgrad stieg trotz Zugabe von 40 mmol NaOH kg⁻¹ nicht über pH 4 an. Den in der Abbildung 38 gezeigten Verläufen der Ionensorption ist zu entnehmen, dass während der Versuche bei GNS_{10%} 22 mmol_c Na kg⁻¹ an die Festphase gebunden, aber nur 3.5 mmol_c Al kg⁻¹ und 0.3 mmol_c K kg⁻¹ desorbiert wurden, das zeigt, dass durch die Laugenzugabe größere Mengen an Protonen dissoziiert wurden.

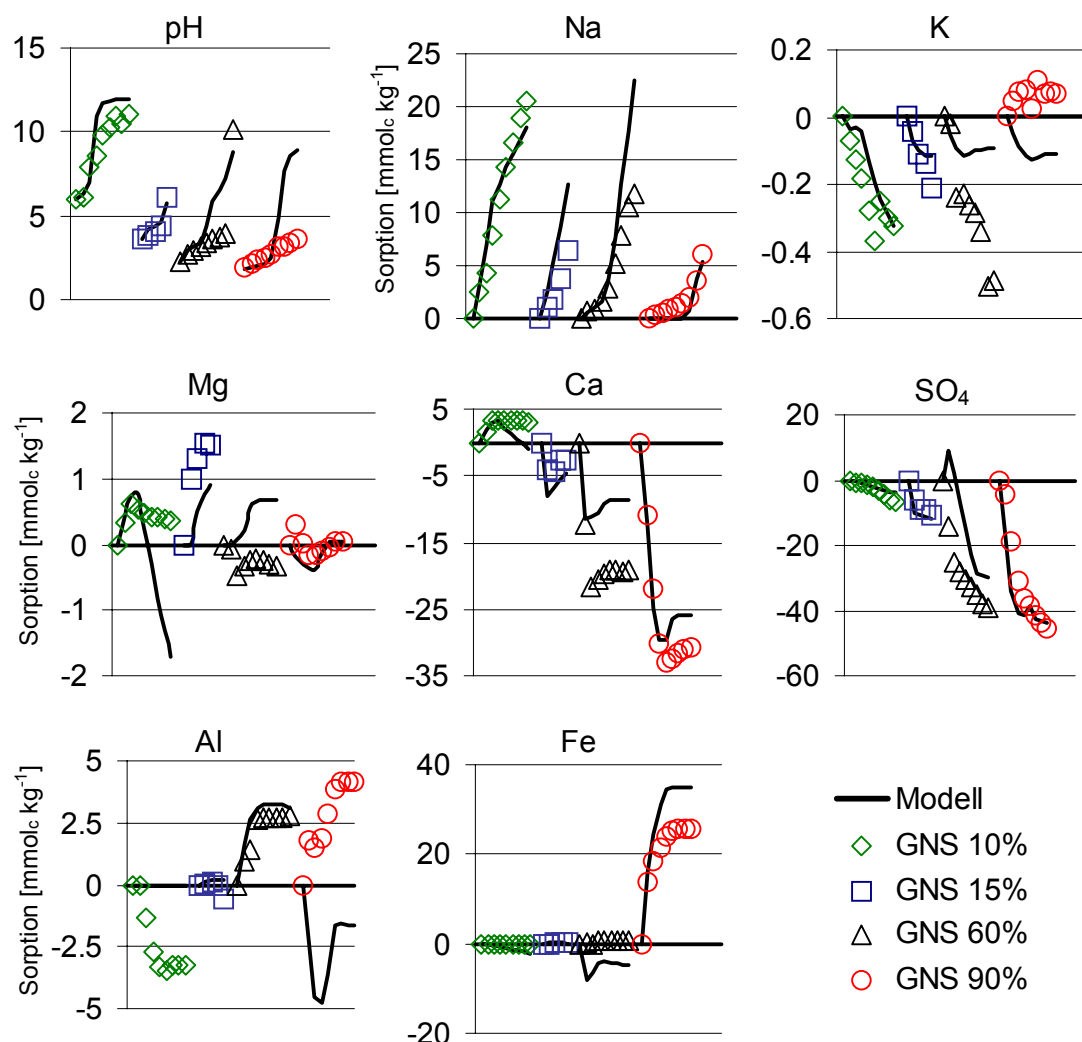


Abbildung 37: Gemessene und modellierte (Linien) Werte für pH und Ionensorption [mmol_c kg⁻¹] für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe GNS. Aufgetragen relativ zum Schritt 0 der Batchversuche gegen die Versuchsschritte für die Zugabelösung 10 mM NaOH.

Bei den anderen Verwitterungsstufen wurden 6.4 (GNS_{15%}), 12 (GNS_{60%}) bzw. 6.0 (GNS_{90%}) mmol_c Na kg⁻¹ gebunden. Eine Al-Freisetzung konnte bei der gering verwitterten Probe GNS_{10%} nur bei der Zugabelösung NaOH beobachtet werden. Die desorbierten SO₄-Mengen entsprachen bei allen Verwitterungsstufen in etwa denen der Wasserzugabe.

Bei GNS_{10%} wurde Ca an die Festphase gebunden und auch bei den anderen Verwitterungsstufen waren die desorbierten Ca-Mengen mit 2.6 (GNS_{15%}), 19 (GNS_{60%}) und 31 (GNS_{90%}) mmol_c Ca kg⁻¹ geringer als bei der Wasserzugabe. Bei keiner der Proben kam es zu einer Desorption von Fe, bei GNS_{90%} wurde mehr als doppelt soviel Fe in der Festphase gebunden wie beim Wasserzugabeversuch. Bei den Proben mit geringem Pyritoxidationsgrad (10 und 15 %) wurden kleine Mengen Mg an die Festphase gebunden. Bei den Proben mit höherem Verwitterungsgrad kam es zu keiner bedeutenden Mg-Sorption, bei diesen Proben wurden 2.7 (GNS_{60%}) bzw. 4.1 (GNS_{90%}) mmol_c Al kg⁻¹ an die Festphase gebunden. Bei der höchsten Verwitterungsstufe wurden kleine Mengen K an die Festphase adsorbiert, bei den übrigen Proben kam es zu einer schwachen Desorption von K. Die Ca- und Mg-Retention gegenüber den Versuchen mit Wasser als Zugabelösung lässt sich durch Verdrängung von H⁺, Al und Fe vom Austauscher durch die NaOH-Zugabe und anschließender Neutralisation der H⁺ bzw. Fällung von Fe- und Al-Hydroxiden erklären. Ca und Mg konnten so an die frei gewordenen Austauscherplätze binden. In Abbildung 37 ist zu erkennen, dass die Sorptionsverläufe und der pH-Verlauf für die beiden Proben mit geringem Verwitterungsgrad (10 und 15 %) recht gut vom Modell beschrieben werden. Mit steigendem Oxidationsgrad nimmt die Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen Werten allerdings ab. Die zugegebene Lauge wurde bei GNS_{10%} in den ersten 3 Zugabeschritten hauptsächlich durch die Desorption von 15 mmol_c kg⁻¹ austauschbaren Protonen gepuffert. Daneben berechnete das Modell eine Adsorption von 18 mmol_c Na kg⁻¹ und für die ersten Versuchsschritte eine Mg- und Ca-Adsorption an den Austauscher. Widersprüche mit den experimentellen Daten gibt es bei der Beschreibung der Mg-Desorption ab Versuchsschritt 4 im Modell und bei der Desorption von Al, die im Modell nicht nachvollzogen werden konnten.

Die Annahme von 1 mmol Al(OH)₃(amorph) kg⁻¹ im Modell konnte diesen Widerspruch zwischen modellierten und gemessenen Daten aufheben (ohne Abbildung). Da aber weder in den Gleichgewichtslösungen (Tabelle 6) noch den NH₄Cl-Extrakten (Tabelle 10) für GNS_{10%} Al nachgewiesen werden konnte, muss diese Annahme speku-

lativ bleiben. Das Vorhandensein von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Festphase bei den Versuchen mit den Zugabelösungen Wasser und CaCl_2 konnte außerdem nicht den pH-Abfall im Verlauf der sequenziellen Extraktionen beschreiben.

Für $\text{GNS}_{15\%}$ berechnete das Modell eine Pufferung der zugesetzten NaOH für Schritt 1 bis Schritt 5 durch Desorption von H^+ und Fe und für Schritt 5 und Schritt 6 durch Desorption von Al vom Austauscher. Das frei gesetzte Fe^{2+} wurde nach Oxidation als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und das frei gesetzte Al als $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt. Das Modell konnte für $\text{GNS}_{60\%}$ zwar in etwa den Endpunkt des pH-Wertes vorhersagen, unterschätzte aber die OH-Pufferkapazität der Proben bei der Zugabe von 25 bis 35 mmol NaOH kg^{-1} stark. Die vom Modell beschriebenen Pufferprozesse waren der Austausch von H^+ und Fe in den ersten 5 Schritten, der Austausch von Al in Schritt 5 bis Schritt 8, sowie die Pufferung der zugegebenen Lauge durch die Lösungsphase. Das frei gesetzte Fe und Al wurden als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt. Das Modell überschätzte die Na-Adsorption der letzten 4 Versuchsschritte, so wurde eine Festlegung von 22 $\text{mmol}_c \text{ Na kg}^{-1}$ an den Austauscher berechnet, während im Experiment nur 12 $\text{mmol}_c \text{ Na kg}^{-1}$ festgelegt wurden. Durch die Auflösung von Gips wurden im ersten Versuchsschritt 12 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ Ca in die Lösung abgegeben, das restliche Ca aus der Gipslösung wurde an den Austauscher gebunden, das austauschbar gebundene Ca stieg auf 31 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ an. Durch die Festlegung von Ca an den Austauscher unterschätzte das Modell die desorbierte Ca-Menge deutlich, während die SO_4 -Sorptionsion als Resultat der Gipsauflösung und der zusätzlichen Pyritverwitterung zufriedenstellend wiedergegeben wird. Die Annahme, dass Al bei $\text{GNS}_{60\%}$ in den ersten 4 Versuchsschritten an den Austauscher gebunden wurde und dann das austauschbar gebundene Al durch Na vom Austauscher verdrängt wurde und als $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt wurde, beschreibt den experimentellen Sorptionsverlauf genau. Abweichungen gibt es bei der Beschreibung der Mg- und K-Sorption, die sich aber im Bereich von unter 1 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ abspielten. Das Modell berechnete eine vollständige Fe-Desorption vom Austauscher und eine Festlegung von 4.6 $\text{mmol Fe}(\text{OH})_3 \text{ kg}^{-1}$ und eine Netto-Fe-Desorption von 5.0 $\text{mmol}_c \text{ Fe}^{\text{II}} \text{ kg}^{-1}$. Für $\text{GNS}_{90\%}$ konnte das Modell die Pufferprozesse ab einer NaOH Zugabe $> 20 \text{ mmol kg}^{-1}$ (Schritt 5) nicht mehr beschreiben, der pH-Wert wurde deutlich überschätzt. Die wichtigsten Pufferprozesse waren die Verdrängung von Fe vom Austauscher mit anschließender Fällung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sowie Pufferprozesse in der Lösungsphase und die Verdrängung von Al vom Austauscher mit anschließender Fällung als $\text{Al}(\text{OH})_3$. Insgesamt führte der Austausch von Al im Modell,

anders als im Experiment, wo es zu eine Al Festlegung kam, zu einer Nettomobilisation von $1.7 \text{ mmol}_c \text{ Al kg}^{-1}$.

Einige der Pufferreaktionen, die nicht im Modell berücksichtigt wurden, können mit der Al-Festlegung zusammenhängen, aber eine Variation der Löslichkeitsprodukte für Al(OH)_3 ($\log_{10}K_L$ zwischen 8.04 und 9.66) und für AlOHSO_4 (zwischen -3.8 und -3.23) im Modell konnte die Modellanpassung nicht verbessern (ohne Abbildung). Das aus der Gipsauflösung frei gesetzte Ca wurde zum großen Teil an den Austauscher gebunden, dadurch wurde erst ab dem Schritt 6 der Batchversuche Na an den Austauscher adsorbiert, so dass das Modell für $\text{GNS}_{90\%}$ in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nur eine Festlegung von $5.4 \text{ mmol}_c \text{ Na kg}^{-1}$ berechnete. Im Modell wurde die Bildung von $18 \text{ mmol Fe(OH)}_3 \text{ kg}^{-1}$ sowie die Festlegung von $35 \text{ mmol}_c \text{ Fe}^{\text{III}} \text{ kg}^{-1}$ berechnet.

6.7.3.5 Zusammenfassung und Bewertung der Modellergebnisse

Die Sediment- und Lösungsschemie war, neben der steigenden Versauerung durch die Pyritoxidation, durch Mobilisations- und Immobilisationsprozesse von SO_4 , Ca, Fe und Al geprägt. K- und Na-Sorptionsprozesse hatten nur eine geringe Bedeutung.

Aus den Auftragungen der modellierten gegen die gemessenen Werte in Abbildung 38 sind die Übereinstimmungen und Differenzen zwischen Modell und Experiment zu entnehmen. Eine perfekte Modellanpassung ergibt sich, wenn alle Punkte auf einer Geraden durch den Ursprung mit Steigung 1 liegen.

Die gute Übereinstimmung der modellierten und der experimentellen Daten für die Experimente mit den Zugabelösungen Wasser und CaCl_2 zeigte, dass die wichtigsten Prozesse, die den pH-Wert und die Lösungskonzentrationen bestimmen, für alle Verwitterungsstufen im Modell integriert waren. Deutliche Abweichungen zwischen den gemessenen und modellierten pH-Werten, traten bei den sequenziellen Batchversuchen mit Zugabe von NaOH auf (Abbildung 36).

Die Ca-Mobilisation wurde bei den Proben mit höherem Grad der Pyritverwitterung (15 bis 90 %) vom Gipsgleichgewicht bestimmt. Im Verlauf der Verwitterung von $\text{GNS}_{10\%}$ zu $\text{GNS}_{90\%}$ wurde austauschbar gebundenes Ca vom Austauscher verdrängt und zusammen mit Teilen des aus der Pyritoxidation entstandenen Sulfats als Gips gefällt. Die gebildete Gipsmenge stieg mit zunehmendem Grad der Verwitterung auf 17 mmol kg^{-1} an. Durch die sequenziellen Extraktionen wurde der Gips wieder gelöst. Durch die Annahme der oben beschriebenen Prozesse konnte die Ca-Sorption gut durch das Modell beschrieben werden. Die in Tabelle 18 angegebenen Steigungen b der Regressions-

geraden lagen zwischen 0.9 und 1.0 bei einem Bestimmtheitsmaß r^2 zwischen 0.82 und 0.99. Eine Ausnahme bildete die Probe GNS_{15%}, die hier auftretenden Abweichungen zwischen Modell und Experiment sind auf Diskrepanzen bei der Modellierung der CaCl₂-Zugabe zurückzuführen (Abbildung 36), die sich relativ gesehen sehr deutlich auswirkten, absolut gesehen aber geringe Bedeutung hatten. Ohne diesen Versuch lagen die Parameter der Regressionsgeraden bei $a=-1.10$, $b=0.81$ und $r^2=0.90$ und damit im Rahmen der anderen Verwitterungsstufen. Das während der Pyritoxidation entstandene Sulfat blieb zum großen Teil in löslicher Form (Tabelle 6) und wurde nur teilweise als Gips und für die Sedimente mit dem höchsten Verwitterungsgrad auch als H-Jarosit gebunden. Die Sulfatsorption konnte befriedigend durch das Modell dargestellt werden. Zusammengefasst für alle Proben und alle Zugabelösungen galt $b=0.91$ und $r^2=0.91$ (Tabelle 18). Bei der gering verwitterten Probe unterschätzt das Modell die Sulfatfreisetzung um eine Faktor 1.9. Die Abweichungen bei GNS_{60%} sind auf Unterschiede zwischen gemessenen und modellierten SO₄-Werten bei der NaOH-Zugabe zurückzuführen.

Probe	Parameter der Regressionsgeraden	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	SO ₄
GNS _{10%}	a	-2.09	0.25	0.02	0.54	-0.14	-0.68	0.00	-0.53
	b	1.33	0.95	0.80	1.01	1.12	2.09	0.00	0.53
	r^2	0.97	0.97	0.94	0.82	0.97	0.42	0.96	0.89
GNS _{15%}	a	0.12	0.13	-0.04	3.38	-0.52	-0.23	0.11	-0.72
	b	0.96	2.08	0.34	1.31	0.70	1.42	1.61	1.16
	r^2	0.89	0.98	0.94	0.51	0.97	0.99	0.93	0.84
GNS _{60%}	a	-3.61	0.04	-0.05	5.51	0.38	-3.05	-0.50	1.40
	b	2.33	1.52	0.62	0.94	1.63	0.67	1.19	0.83
	r^2	0.73	0.98	0.73	0.94	0.69	0.76	0.95	0.67
GNS _{90%}	a	-7.07	-0.11	-0.11	2.14	-0.17	5.99	-4.14	-3.77
	b	4.06	0.84	0.13	0.93	0.22	0.97	0.64	0.95
	r^2	0.78	0.90	0.20	0.99	0.60	0.72	0.87	0.97
GNS _{ges}	a	-0.08	0.21	-0.07	2.65	-0.03	0.33	-1.17	-0.62
	b	1.07	1.11	0.44	0.91	1.06	1.22	0.86	0.91
	r^2	0.79	0.88	0.56	0.96	0.93	0.85	0.71	0.91

Tabelle 18: Statistik der Modellanpassung für den pH-Wert und die Ionensorption [$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$] für alle Verwitterungsstufen und Zugabelösungen, ermittelt als lineare Regression zwischen gemessenen und modellierten Werten mit der Regressionsgeraden $y = a + bx$; y: modellierter Wert; a: Interzept der Geraden; b: Steigung der Gerade und r^2 : Bestimmtheitsmaß. GNS_{ges}: alle Verwitterungsstufen.

Die Übereinstimmung der Modellanpassung bei den Zugabelösungen Wasser und CaCl_2 war erheblich besser ($a=-0.75$, $b=0.9$ und $r^2=0.96$). Die Mg-Sorption konnte für die geringen Verwitterungsstufen recht gut beschrieben werden ($r^2=0.97$ und b zwischen 0.7 und 1.1), mit zunehmendem Verwitterungsgrad wurde die Modellanpassung jedoch deutlich schlechter (Tabelle 18). Ursache hierfür könnten Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Kationenaustauscherbelegung sein. Durch die Perkolation mit Wasser zur Entfernung der leichtlöslichen Salze konnte es durch Auflösung von Gips zum Austausch von Ca und zur Verdrängung anderer Kationen kommen. Die auftretenden K-Desorptionen konnten vom Modell nicht beschrieben werden, die K-Freisetzung wurde generell deutlich unterschätzt (Tabelle 18). Möglicherweise spielte bei der Mobilisation der geringen K-Mengen die Silikatverwitterung eine Rolle, die nicht im Modell integriert war. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Fe-, Al- und Mg-Sorptionsverläufen bei den Experimenten mit Wasser und CaCl_2 als Zugabelösung zeigten, dass Austauschprozesse auch noch bei höheren Verwitterungsstufen in nennenswertem Maße auftraten (Abbildung 36). Die Fe-Sorptionverläufe der Zugabelösungen Wasser und CaCl_2 konnten unter den im Modell gemachten Annahmen recht gut beschrieben werden. Wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, gab es allerdings vor allem bei der Probe mit fast vollständiger Pyritverwitterung Abweichungen zwischen den gemessenen und modellierten Werten für die Fe-Sorption. Die Fe-Festlegung wurde vom Modell etwas überschätzt. Weitaus weniger gut ließ sich der Al-Sorptionsverlauf bei den höher verwitterten Proben $\text{GNS}_{60\%}$ und $\text{GNS}_{90\%}$ beschreiben. Die beobachtete Al-Adsorption bei Wasser als Zugabelösung konnte vom Modell nicht dargestellt werden. Bei CaCl_2 als Zugabelösung hingegen wurde die Al-Freisetzung für $\text{GNS}_{90\%}$ exakt vom Modell, als Desorption des Al vom Austauscher, nachvollzogen. Da die im Modell integrierten Austauschprozesse offenbar bei der Al-Retention keine Bedeutung hatten, lag nahe, dass das Al als schwerlösliches Salz gefällt wurde. Aber auch die Einbeziehung von Jurbanit in das Modell konnte die Festlegung von Al nicht erklären.

Nur bei den Proben mit geringem Verwitterungsgrad gelang es, den pH-Wert und die Ionensorptionsverläufe bei der NaOH Zugabe mit dem Modell gut zu beschreiben. Die wichtigsten Prozesse bei $\text{GNS}_{10\%}$ und $\text{GNS}_{15\%}$ waren die Neutralisation der zugegebenen Lauge durch Austausch von H sowie für $\text{GNS}_{15\%}$ von H, Fe und Al und die Fällung von Fe- und Al-Hydroxiden. Bei den höheren Verwitterungsstufen beinhaltete das Modell nicht mehr alle Pufferreaktionen und die Al- und Fe-Retention konnten nicht mehr richtig beschrieben werden.

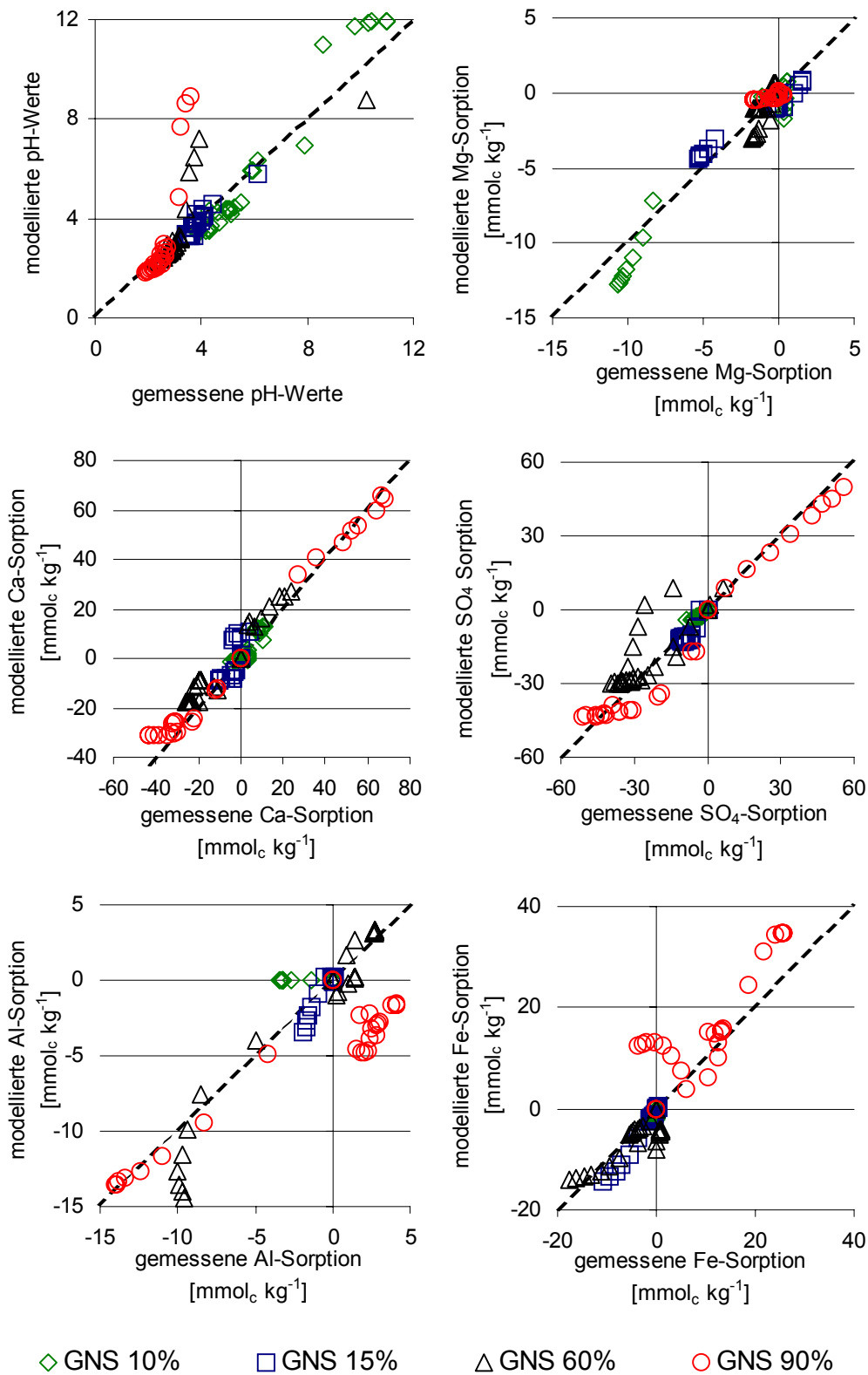


Abbildung 38: Auftragung der gemessenen pH-Werte und Ionensorptionen gegen die modellierten Werte für alle Zugabelösungen und Verwitterungsstufen der Probe GNS. Die Linie kennzeichnet die Übereinstimmung von gemessenen und modellierten Daten.

Die in Tabelle 18 dargestellten großen Abweichungen zwischen modelliertem und gemessenem pH-Wert bei $\text{GNS}_{60\%}$ und $\text{GNS}_{90\%}$ sind fast ausschließlich auf die Experimente mit der Zugabelösung NaOH zurückzuführen.

Regressionsanalysen ohne die Versuche mit NaOH als Zugabelösung ergaben eine Steigung b von 1.0 für $\text{GNS}_{60\%}$ bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.95 sowie eine Steigung von 1.2 und ein Bestimmtheitsmaß von 0.84 für $\text{GNS}_{90\%}$. Mögliche Gründe für die Diskrepanz zwischen Modell und Experiment bei der Zugabe von Lauge können Veränderungen in der Struktur der Austauscher während der sequenziellen Batchversuche sein, die vom Modell unter der Annahme von fester KAK und festgelegten Austauschselektivitätskoeffizienten nicht erfasst wurden. Auch die Bildung von Salzphasen, die nicht im Modell definiert waren, ist ein möglicher Grund für die Abweichungen. Das hier vorgestellte Modell konnte für die verschiedenen Zugabelösungen Wasser, CaCl_2 und NaOH den Verlauf des pH-Wertes und die Lösungskonzentrationen der wichtigsten Ionen während der sequenziellen Batchexperimente für die Sedimente mit geringem Verwitterungsgrad (10 und 15%) und mit Einschränkungen auch für die Probe mit 60 %iger Pyritverwitterung beschreiben. Die Sorptionsverläufe waren bei den geringer verwitterten Proben durch die Auflösung von Gips, durch zusätzliche Pyritverwitterung und durch Kationenaustauschprozesse bestimmt. Zusätzlich wurden bei der Addition von Lauge Fe- und Al-Hydroxide gefällt. Bei der Probe mit 90 %igem Verwitterungsgrad ließen sich vor allem bei den Al- und Fe-Sorptionsverläufen Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen Daten beobachten. Die Adsorption von Fe wurde noch qualitativ als Resultat von H-Jarosit Auflösung und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Fällung sowie Austauschprozessen richtig beschrieben. Die Al-Adsorption konnte jedoch nicht vom Modell erfasst werden, auch eine Modifikation der Löslichkeitsprodukte von Jurbanit und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phasen konnte die Modellanpassung nicht verbessern. Bei der Auftragung der modellierten gegen die experimentellen Ergebnisse für alle Verwitterungsstufen und alle Zugabelösungen lassen sich für die einzelnen Ionensorptionen und den pH-Verlauf die in Tabelle 18 dargestellten Regressionsgeraden ($\text{GNS}_{\text{ges.}}$) berechnen. Damit kann zusammenfassend beurteilt werden, inwieweit das Modell die für die Lösungszusammensetzung wichtigen Prozesse, die in Folge der Pyritverwitterung auftreten, beinhaltet. Die größten Übereinstimmungen von Modell und Experiment ergaben sich für Na, Ca, Mg und SO_4 . Die Steigungen der Regressionsgeraden lagen zwischen 0.9 und 1.1 bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.88 bis 0.96. Die Regressionsgerade wies für den pH-Verlauf eine Steigung b nahe 1 und einen y-Achsenabschnitt a von -0.08 auf. Diese Werte zei-

gen eigentlich eine perfekte Modellanpassung für den pH-Wert an, wie aber aus Abbildung 38 ersichtlich ist, kam es jedoch bei einzelnen Proben zu erheblichen Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen pH-Werten, so dass das Bestimmtheitsmaß für die Regression nur 0.79 betrug. Bei allen Proben gelang, vermutlich auf Grund der Vernachlässigung der Silikatverwitterung oder Fehlern bei der Bestimmung der Austauscherbelegung, keine gute Modellierung für die K-Sorption. Die Sorption von Fe konnte mit befriedigender Übereinstimmung durch das Modell beschrieben werden, während sich bei der Al-Sorption zum Teil deutliche Abweichungen ergaben, das wird auch durch das niedrige Bestimmtheitsmaß von 0.71 und die Steigung von 0.86 deutlich (Tabelle 18).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Übereinstimmung der modellierten und der gemessenen Daten mit zunehmendem Verwitterungsgrad der Proben schlechter wurde. Vor allem bei der Beschreibung des Sorptionsverlauf von Al kam es zu größeren Abweichungen. Während für die Zugabelösungen Wasser und CaCl_2 selbst bei den höher verwitterten Proben noch befriedigende Übereinstimmungen erzielt wurden, gelang dies bei der Zugabe von Lauge vor allem bei der hoch verwitterten Probe nur unzureichend.

7 Diskussion

An vier Sedimentproben aus den Tagebauen Garzweiler und Zwenkau wurden die Prozesse untersucht, die maßgeblich die Qualität des Sickerwassers in Braunkohletagebausedimenten nach der Exposition der pyrithaltigen Sedimente mit Luftsauerstoff bestimmen. Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen bildeten verschiedene im Labor hergestellte Verwitterungsstufen der untersuchten Sedimentproben. Durch die Herstellung von Sedimenten mit unterschiedlichen Pyritoxidationsgraden gelang es, für die Untersuchungen und Modellierungen ein sehr weites Spektrum der Pyritoxidation abzudecken. Die erhaltenen Verwitterungsgrade lagen zwischen 5 % bei den am wenigsten verwitterten Proben und 95 % bei der am weitesten verwitterten Probe. So war es möglich, Änderungen in der Fest- und Lösungsphase der Sedimente zu verschiedenen Zeitpunkten der Pyritoxidation zu betrachten und dadurch die Prozesse zu beobachten, die im Verlauf der oxidativen Verwitterung von Pyrit in den Sedimenten von Braunkohletagebauen von Bedeutung sind. Die Abnahme der Pyritgehalte bei der Verwitterung im Labor (Abbildung 3) ließ sich mit derjenigen vergleichen, die Wisotsky (1994) in Versuchsanschüttungen mit Sedimenten aus dem Tagebau Garzweiler unter natürlichen Bedingungen beobachtet hatte.

An den aus den Sedimentproben gewonnenen Gleichgewichtslösungen konnte der Einfluss der Pyritverwitterung auf die Zusammensetzung der Lösungsphase verdeutlicht werden. Mit zunehmender Pyritoxidation sank der pH-Wert der Lösungen auf unter 2. Insgesamt lagen die pH-Werte in den Gleichgewichtssedimentlösungen im Bereich von pH 6 bis pH 1.5. Die Fe-Konzentrationen stiegen im Maximum auf 410 mmol l⁻¹ an, die Sulfatkonzentrationen erreichten in den Gleichgewichtslösungen 610 mmol l⁻¹ und die Al-Konzentrationen bis zu 80 mmol l⁻¹ (Kap. 6.1). Bei den am weitesten verwitterten Proben ergaben sich hohe Ionenstärken von 0.23 bis 0.80 mol kg⁻¹. Die maximal in den Gleichgewichtssedimentlösungen erreichten Konzentrationen der Sedimentproben lagen deutlich über den Werten, die in Grundwässern und Restseen verschiedener Tagebaue gefunden wurden. Wisotzky (1994) berichtet von maximalen Fe-Konzentrationen bis 60 mmol l⁻¹, SO₄ Konzentrationen bis 65 mmol l⁻¹ und Al-Konzentrationen um 5 mmol l⁻¹ in Kippengrundwässern der Kippe Berrenrath (Rheinisches Braunkohle Revier). In den Sickerwässern der von ihm ebenfalls untersuchten Versuchsanschüttungen lagen diese Werte deutlich höher. Bei pH-Werten um 2 wurden Fe-, Al- und SO₄-Konzentrationen gefunden, die im Bereich der in dieser Arbeit ermit-

telten Maximalwerten lagen. Levi et al. (1997a) berichten von maximalen Fe-Konzentrationen von 85 mmol l^{-1} , SO_4 -Konzentrationen bis 170 mmol l^{-1} und Al-Konzentrationen bis 17 mmol l^{-1} in einem Restsee einer stillgelegten Cu-Mine. Der Vergleich mit den in natürlichen Systemen gefundenen Werten legt nahe, dass die in den Experimenten erhaltenen Lösungszusammensetzungen durchaus mit den realen Gegebenheiten in den Kippen vergleichbar waren und zumindest die Sickerwasserzusammensetzung in Braukohletagebau-Kippen widerspiegelten. Auch die berechneten Ionenaktivitäten und die Verteilungen der Al- und Fe-Komplexe entsprachen den Ergebnissen, die von Monterroso und Macías (1998a) in Sickerwässern eines Braunkohletagebaus gefunden wurden. Die in den Laborexperimenten und Modellierungen gewonnenen Erkenntnisse über die Prozesse in Folge der oxidativen Verwitterung lassen sich also zumindest teilweise auf die realen Bedingungen übertragen. Die Untersuchungen im Labor hatten jedoch den Vorteil, dass die Bedingungen für die Versuche definiert und veränderbar waren. Außerdem boten die sequenziellen Batchversuche mit den verschiedenen Zugabelösungen die Möglichkeit, Prozesse zu beobachten und zu modellieren, die sich in sehr unterschiedlichen chemischen Milieus abspielten.

Mit Hilfe der Untersuchungen der Veränderungen der Festphase und der Sedimentlösungen im Verlauf der oxidativen Pyritverwitterung wurden die wichtigsten säureproduzierenden und säureverbrauchenden Prozesse zur Erstellung eines Aziditätsbudgets für die verschiedenen Proben bilanziert. Dabei war auffällig, dass die Aziditätsbudgets für alle Sedimentproben, trotz der unterschiedlichen mineralogischen Zusammensetzung und dem unterschiedlichem Grad der Pyritverwitterung sehr ähnlich waren (Abbildung 16). Der überwiegende Teil (65 bis 80 %) der durch die Pyritverwitterung freigesetzten Azidität wurde als Fe, Al und H^+ in die Lösungsphase abgegeben. Weitere säurekonsumierende Prozesse waren Kationenaustausch und Reduzierung der KAK (2 bis 15 %), sowie vermutlich die Verwitterung von Silikaten (8 bis 26 %). Die Bilanz der Azidität zeigte, dass die verschiedenen Sedimente die große Menge der durch die Pyritverwitterung freigesetzte Säure nicht ausreichend puffern konnten und es zur Abgabe der Azidität in die Lösung kam. Zu einer wirkungsvollen Maßnahme zur Verbesserung der Grund- und Sickerwasserqualität in den Tagebaukippen gehört also unbedingt die nachhaltige Anhebung der Säurepufferkapazität der Haldensedimente. Bei der Untersuchung von Säurepufferkapazitäten in den Minensedimenten dürfen Kationenaustauschprozesse nicht vernachlässigt werden, vor allem bei Sedimenten mit geringem Verwitterungsgrad haben sie eine sehr große Bedeutung. In der Studie von Strömberg und Banwart (1994)

zur Säurebilanz von pyrithaltigen Sedimenten einer Cu-Mine, führte vermutlich die Nichtberücksichtigung von Kationenaustausch zu einer Überschätzung der Bedeutung der Silikatverwitterung bei der Säureneutralisation. In einer neueren Studie, in der Strömberg und Banwart (1999) die säureverbrauchenden Prozesse in Titrations-Batchexperimenten mit Haldensedimenten aus der gleichen Mine untersuchten, wiesen sie auf die Bedeutung des Kationenaustausch als schnelle Neutralisationsreaktion hin, die sie aber nicht weiter quantifizierten. Unberücksichtigt blieb auch die Reduktion der KAK im Verlauf der Pyritverwitterung.

Dadurch, dass die Untersuchungen an Sedimenten mit verschiedenen Pyritverwitterungsgraden durchgeführt wurden, d.h. die einzelnen Stufen der Pyritoxidation sozusagen fixiert wurden, konnten vor allem die Veränderungen, die sich im Verlauf der Pyritoxidation in der Festphase ergaben, wie Kationenaustauschprozesse und Sekundärmineralbildung, genau untersucht werden.

Kationenaustausch kann eine wichtige Rolle bei der Sekundärmineralbildung haben. In dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass der überwiegende Teil des Ca durch Kationenaustausch mobilisiert (Kap. 6.2) und dann als Gips gefällt wurde. Die Retention von Sulfat als Gips war durch die Verfügbarkeit von austauschbar gebundenem Ca limitiert. Ein großes Problem bei der Bestimmung von KAK und Austauscherbelegung in den verwitterten Sedimenten ist die Bildung von leichtlöslichen Sekundärmineralen, die bei den üblichen Verfahren zur KAK-Bestimmung das Ergebnis verfälschen. Deshalb wurden die Sedimente in dieser Untersuchung vor der Bestimmung der austauschbaren Kationen mit Wasser perkoliert und somit die löslichen Salze entfernt. Problem bei der KAK-Bestimmung an zuvor mit Wasser behandelten Proben ist aber der mögliche Eintausch von aus den gelösten Salzen stammenden Kationen, so dass es zu einer Veränderung der Austauscherbelegung durch die Vorbehandlung kommen kann. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten und der modellierten Werte der sequenziellen Batchversuche, für die die gemessenen Austauscherbelegungen verwendet wurden, zeigt aber, dass die ermittelten Werte für die Austauscherbelegung plausibel waren. Das Versuchsdesign der sequenziellen Batchversuche ermöglichte es, die Untersuchungen an Gleichgewichtssedimentlösungen mit schrittweiser Extraktion und damit einer kinetischen Komponente zu verknüpfen. So konnte anders als in früheren Studien, in denen Simulationsexperimente zur Pyritoxidation und ihren Folgereaktionen als Batchversuche ohne sequenzielle Extraktionen durchgeführt wurden (Seoane und Leiros, 1997; Strömberg und Banwart, 1999), auch die Bildung oder Auflösung von Salzen

und andere Adsorptions- und Desorptionsprozesse wie Kationenaustausch beobachtet werden, die sich bei schrittweiser Zugabe von verschiedenen Lösungen ergaben. Die so gewonnenen Ergebnisse können im weiteren Sinne als die Versickerung verschiedener Zugabelösungen durch ein Kompartiment in einer Kippe betrachtet werden. Die sequenziellen Batchversuche mit Gleichgewichtseinstellungen zwischen jedem Versuchsschritt bieten die Möglichkeit, die Veränderungen, die sich in den Sedimenten und Lösungen bei den Extraktionen ergeben, für jeden Schritt gesondert zu beschreiben. Dieses ist vor allem bei einer Modellierung sehr hilfreich, da in geochemischen Modellansätzen zur Beschreibung der Pyritoxidation und ihrer Folgereaktionen oft ein Ansatz verwendet wird, in dem Transportprozesse als sukzessive Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Kompartimenten betrachtet werden (Broshears et al. 1996; Wunderly et al., 1996).

An Hand der sequenziellen Batchversuche mit den unterschiedlichen Zugabelösungen (Wasser, $MgCl_2$ bzw. $CaCl_2$ und $NaOH$) wurde gezeigt, dass die Art der ablaufenden Prozesse, die für die Mobilisation und Immobilisation der verschiedenen Ionen verantwortlich waren, weniger von der ursprünglichen Zusammensetzung der Sedimente als vielmehr vom Grad der Pyritverwitterung in den Sedimentproben abhing. Die Versuche mit $MgCl_2$ bzw. $CaCl_2$ zeigten, dass Kationenaustauschprozesse auch bei hohen Verwitterungsgraden noch Einfluss auf die Lösungszusammensetzung haben.

Die Berechnungen der IAPs für verschiedene Salze in den Lösungen der sequenziellen Batchversuche ermöglichten es, den Einfluss von Sekundärmineralen auf die Lösungszusammensetzung abzuschätzen. Durch die schrittweisen Extraktionen ist es möglich, die Auflösung einer Salzphase zu beobachten und die in den Sedimenten vorhandene Menge genauer als durch XRD-Untersuchungen zu quantifizieren. Gut gelang das für den in allen Proben vorkommenden Gips. Die Berechnungen der IAPs zeigten bezüglich der Bildung von Gips und H-Jarosit Übereinstimmung mit den mineralogischen Untersuchungen der Sedimente. Gips und Jarosite gelten als typische Sekundärminerale in sulfidhaltigen Sedimenten (Jambor, 1994). In der Probe, in der die größte Menge Pyrit oxidiert war (ZBS_{55%}), wurde Rozenit als weiteres Sekundärmineral mit XRD nachgewiesen. Auch Rozenit gilt als Sekundärmineral der Pyritverwitterung, auch Blowes und Jambor (1990) identifizierten $FeSO_4 \cdot nH_2O$ in den Sedimenten einer Cu-/Zn-Mine. IAP-Berechnungen konnten für dieses Mineral aber auf Grund des Fehlens von thermodynamischen Daten nicht durchgeführt werden. Dies ist ein generelles Problem bei den IAP-Berechnungen, da zum Einen für manche Minerale keine Daten

über die Löslichkeitsprodukte vorliegen, zum Anderen die vorliegenden Werte, wie z.B. für Gibbsite oder kristallines $\text{Fe}(\text{OH})_3$, zum Teil über einen großen Bereich schwanken (Broshears et al., 1996). Selbst für Gips werden Löslichkeitsprodukte zwischen 4.58 (Nordstrom et al., 1990) und 4.85 (Allison et al., 1990) angegeben. Aus den Berechnungen der IAPs ließ sich zudem das Vorkommen von Alunit und Schwertmannit, die bei denselben Bedingungen auftraten, sowie Jurbanit für manche Verwitterungsstufen einiger Sedimente vermuten. Das Vorkommen dieser Minerale konnte jedoch nicht durch XRD bestätigt werden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass diese Mineralphasen nicht oder nur in sehr geringen Mengen in den Sedimenten vorkommen oder aber ihre kristalline Ausprägung unzureichend für die Detektion mit XRD ist. In verschiedenen Studien wird Jurbanit auf Grund von IAP-Berechnungen als Sekundärmineral der Pyritverwitterung angegeben, eine Detektion mit mineralogischen Methoden gelang aber in keiner der Studien (van Breemen, 1973; Karathanasis et al., 1988; Sullivan et al., 1988a; Eary, 1999; Monterroso et al., 1999). Für $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$, das von Sullivan et al. (1988a und 1988b) auf Grund von IAP-Berechnungen als die Mineralphase angenommen wurde, die die Fe-Aktivität in AMD einer Ölschiefer-Mine bei pH 6 - 3 kontrollieren kann, wurden in dieser Studie für alle Verwitterungsstufen hohe Übersättigungen (mehrere Größenordnungen) in den Lösungen gefunden. Zu den gleichen Resultaten kommen auch Seoane und Leiros (1997) bei Inkubationsexperimenten mit Kippensedimenten. Diese Ergebnisse wecken erhebliche Zweifel, ob das von Sullivan et al. (1988a) vorgeschlagene Löslichkeitsprodukt korrekt ist und $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{OH}$ als Sekundärmineral der Pyritoxidation anzusehen ist.

Bei den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen erwies es sich als vorteilhaft, die Untersuchungen an zwei trocken abgesiebten Fraktionen ($< 63 \mu\text{m}$ und $63 - 2000 \mu\text{m}$) durchzuführen, da sich die Sekundärmineralbildung in der feinen Fraktion auf Grund der geringeren Signalüberlagerung und höheren Anreicherung besser beobachten ließ. Die Kombination von mineralogischen Untersuchungen und IAP-Berechnungen zur Untersuchung der Sekundärmineralbildung ist notwendig, um Fehler in der Interpretation der Ergebnisse zu vermeiden. Die Schlussfolgerung, dass eine bestimmte Mineralphase in den Sedimenten vorliegt und die Aktivität der in ihr vorhandenen Ionen in den Grubenwässern kontrolliert, die nur IAP-Berechnungen fußt, ist unzulässig. In dieser Studie wurden sowohl die mineralogischen Untersuchungen als auch IAP-Berechnungen als Grundlage für die Erstellung eines Modells zur Beschreibung der Folgereaktionen der Pyritverwitterung verwendet.

Gegenüber dem Modell von Wunderly et al. (1996), das Transportreaktionen und Gasdiffusion berücksichtigt, dem Modell von Broashers et al. (1996), das auf dem Gleichgewichtsmodell MINTEQA2 (Allison et al., 1990) basiert und zusätzlich Transport berücksichtigt und dem Modellansatz von Strömberg und Banwart (1994), der zahlreiche kinetisch abhängige Reaktionen wie die Silikatverwitterung berücksichtigt, ist der in dieser Arbeit vorgestellte Modellansatz zur Beschreibung der Pyritverwitterung und ihrer Folgereaktionen, der ein Modell gekoppelter Gleichgewichte (PHREEQC) mit kinetischer Zugabefunktion verwendet, weniger detailliert. Das hier vorgeschlagene Modell hat aber den Vorteil, dass es fast ohne adjustierbare Parameter auskommt, nur bei der Zugabelösung NaOH waren Anpassungen notwendig. Alle Inputparameter des Modells wurden aus gemessenen Daten erhalten, auch die im Modell vorhandenen Mineralphasen wurden in Übereinstimmung mit den XRD-Resultaten angenommen. Außerdem wurde, im Gegensatz zu den anderen Studien, die Anwendbarkeit des Modells für alle Verwitterungsstufen durch die unterschiedlichen Zugabelösungen über einen weiten Bereich chemischer Veränderungen gegen die experimentellen Daten getestet und die Ergebnisse mit einfachen statistischen Methoden bewertet. Die Übereinstimmung zwischen den modellierten und experimentellen Daten zeigte, dass die wichtigsten Prozesse, die Ionensorption und pH-Wert kontrollieren, recht gut verstanden waren. Für die Beschreibung der Al-Freisetzung und -Retention bei den hohen Verwitterungsstufen bedarf es aber noch weiterer Untersuchungen; so konnte die Festlegung von Al nicht durch die Fällung eines schwerlöslichen Salzes erklärt werden. Ein verbessertes Modell zur Beschreibung aller Veränderungen, die sich in pyrithaltigen Sedimenten bei der oxidativen Verwitterung von einem unverwitterten Sediment zu einem vollständig verwitterten Sediment ergeben, sollte neben den in diesem Modell beinhalteten Prozessen wie Kationenaustausch, Reduktion der KAK, Fällung und Lösung von Gips, H-Jarosit, Al- und Fe-Hydroxiden und der Kinetik der Pyritverwitterung auch kinetische Prozesse wie die Silikatverwitterung, die zur Al- und Mg-Freisetzung führt sowie Veränderungen in der Charakteristik des Kationenaustauschers berücksichtigen. Die Modellierung der Laugenzugabe als Simulation einer für versauerte Sedimente typischen Meliorationsmaßnahme, nämlich der Kalkung (Hedin et al. 1994; Katur und Haubolt-Rosar, 1996; Cravotta und Trahan, 1999), war für die hohen Verwitterungsstufen nicht zufriedenstellend. Das Modell beinhaltete offensichtlich nicht alle Pufferreaktionen und unterschätzte die Basenneutralisationskapazität der Sedimente. Diese Abweichungen hingen wahrscheinlich mit Änderungen des Kationenaustauschers und der Retention

von Al zusammen. Die Al-Adsorption konnte aber auch durch die Annahme verschiedener Al-Salze und eine Variation der Löslichkeitsprodukte im Modell nicht beschrieben werden. Die wichtigsten Prozesse, die bei der Kalkung von versauerten Sedimenten auftreten, sind die Neutralisation der Azidität in der Lösung und am Austauscher, die Fällung von Gips (wie bei der Zugabelösung CaCl_2 gezeigt) und die Fällung verschiedener Al- und Fe-Hydroxide und Hydroxosulfate. Eine genaue modellmäßige Vorhersage der bei der Kalkung der verwitterten Sedimente ablaufenden Prozesse auf Feldskala bleibt ohne eine Vielzahl adjustierbarer Parameter zu verwenden, wie die Probleme bei der Modellierung der Modellexperimente gezeigt haben, sehr schwierig. Insbesondere bezüglich der genaueren Bestimmung der Al-Verteilung in den Lösungen und in der Festphase sowie der Veränderungen des Kationenaustauschers im Verlauf der Verwitterung der pyrithaltigen Sedimente, besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

8 Zusammenfassung

Die Sekundärreaktionen, die in pyrithaltigen Sedimenten unter aeroben Bedingungen auftreten, sind sehr komplex und nicht vollständig aufgeklärt. Zum besseren Verständnis dieser Prozesse wurden an vier Sedimentproben mit unterschiedlichen Pyritgehalten aus den Tagebauen Garzweiler (Probe GNS) und Zwenkau (Proben ZBS, ZGL und ZGS) an jeweils vier verschiedenen Pyritoxidationsstufen jedes Sediments (i) Untersuchungen zur Sekundärmineralbildung mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen (XRD) Untersuchungen und Ionenaktivitätsprodukt (IAP)- Berechnungen durchgeführt, (ii) ein Budget der säureproduzierenden und säurekonsumierenden Prozesse im Verlauf der oxidativen Pyritverwitterung erstellt, (iii) Änderungen der Kationenaustauschprozesse während der Verwitterung untersucht, (iv) die Sekundärreaktionen mit Hilfe sequenzieller Batchversuche mit verschiedenen Zugabelösungen (Wasser, CaCl_2 bzw. MgCl_2 und NaOH) untersucht und (v) die Anwendbarkeit eines geochemischen Gleichgewichtsmodells zur Beschreibung der wichtigsten bei der Pyritverwitterung ablaufenden Prozesse an Hand der sequenziellen Batchversuche getestet und bewertet.

Die IAP-Berechnungen für die aus den sequenziellen Batchversuchen gewonnenen Lösungen (Kap. 6.6) und die XRD-Untersuchungen (Kap. 6.5) zeigten für alle Proben die Bildung großer Mengen Gips an. Bei den am weitesten verwitterten Proben wurde H-Jarosit ($\text{pH} < 2$ und $E_H = 650 - 750 \text{ mV}$) gefunden. In der Probe, bei der die größte Menge Pyrit verwittert war, wurde mit XRD die Bildung von Rozenit nachgewiesen. IAP-Berechnungen ließen zudem für einige Proben ein Gleichgewicht mit Alunit, Schwertmannit ($\text{pH} 3 - 4.5$, $E_H = 520 - 540 \text{ mV}$) und Jurbanit vermuten. Aus den XRD-Untersuchungen wurde ebenfalls ersichtlich, dass eine Verwitterung von Silikaten in Folge der Pyritoxidation stattfand. Dadurch stiegen die Al- und Mg-Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen erheblich an.

Die im Verlauf der Pyritverwitterung produzierte Azidität wurde unabhängig von der mineralogischen Zusammensetzung der Sedimente zum größten Teil (64 - 81 %) als Fe, Al und H^+ in die Lösung abgegeben (Kap. 6.4). Kationenaustausch und die Reduktion der effektiven Kationenaustauschkapazität (KAK_e) der Sedimente trugen zu 2 - 15 % zur Aziditätsbilanz bei. Als weitere Neutralisationsreaktion trat Silikatverwitterung auf. Vor allem zu Beginn der Verwitterung hatten Kationenaustauschprozesse einen bedeutenden Anteil an der Neutralisation der entstandenen Säure.

Mit Ausnahme der Probe ZBS, bei der auf Grund des hohen Pyritgehaltes schon zu Beginn der Verwitterung eine große Säuremenge freigesetzt worden war, ließ sich bei den Proben mit zunehmender Verwitterung eine Verschiebung der Austauschbelegung von den in der Bodenkunde als „basische Kationen“ bezeichneten Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ zu den als „saure Kationen“ bezeichneten Kationen Fe^{3+} , Al^{3+} und H^+ feststellen (Kap.6.2). Die Mobilisierung von Ca war bei allen Sedimenten fast ausschließlich durch Austauschprozesse bestimmt. Das zu Beginn der Verwitterung austauschbar gebundene Ca wurde im Verwitterungsverlauf durch Al, Fe und H verdrängt und als Gips gefällt. Bemerkenswert war der starke Rückgang der KAK_e der Sedimente um bis zu 60 % im Verlauf der Pyritverwitterung, der vermutlich durch eine Zerstörung der Tonminerale und die Bildung von Al- und Fe-Hydroxopolymeren in den Tonmineralzweischichten verursacht wurde.

Im Verlauf der Verwitterung wurden große Mengen Fe, SO_4 , Al und Mg mobilisiert und in die Gleichgewichtslösungen abgegeben (Kap. 6.1). Der pH-Wert in den Lösungen sank auf pH 2 - 1.5. Das Redoxpotenzial lag bei den am weitesten verwitterten Proben zwischen 630 und 725 mV. In den Lösungen der verwitterten Proben dominierten Al- und Fe-Sulfatkomplexe. Dabei war die Fe-Speziesverteilung deutlich stärker vom Grad der Verwitterung abhängig als die Al-Verteilung. Bei den geringer verwitterten Proben lag hauptsächlich Fe^{II} in den Lösungen vor, mit zunehmender Verwitterung war Fe^{III} der dominierende Redoxzustand. Nur bei den Proben mit dem höchsten Verwitterungsgrad lag unkomplexiertes Fe^{3+} in größeren Mengen in den Lösungen vor. In den Lösungen bestanden enge Korrelationen zwischen Al, Si und Mg, was darauf hindeutet, dass diese Elemente durch Silikatverwitterung mobilisiert wurden.

Um bei der Modellierung auch die Pyritverwitterung während der sequenziellen Batchversuche berücksichtigen zu können, wurden Versuche zur Pyritoxidationskinetik unter den Bedingungen der Batchversuche durchgeführt. Die dabei aus den Fe-Freisetzungsraten ermittelten Pyritlösungsdaten lagen zwischen 0.25 und 0.70 mmol $\text{FeS}_2 \text{ d}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (Kap. 6.7.1)

Die Ionen-Sorptionsverläufe (Kap 6.7.2) für die sequenziellen Batchversuche zeigten, dass der Verlauf der Ca-Sorption durch Kationenaustausch und die Fällung und Auflösung von Gips bestimmt war. Die Sulfatsorption wurde teilweise durch das Gipsgleichgewicht bestimmt. Während Gipsauflösung, zusätzliche Pyritverwitterung und Kationenaustausch die Prozesse waren, die die Lösungszusammensetzung in den Sedimenten mit geringerem Grad der Pyritverwitterung bestimmten, kam es bei höheren

Graden der Pyritoxidation zu nennenswerten Retentionen von Fe, Al und SO_4 , die wahrscheinlich auf die Fällung von Hydroxiden und Hydroxosulfaten zurückzuführen waren. Die Ergebnisse der Zugabe von MgCl_2 - bzw. CaCl_2 -Lösung ergaben, dass Kationenaustauschprozesse auch bei hohen Pyritverwitterungsgraden Bedeutung für die Lösungszusammensetzung hatten. Die Resultate der NaOH-Zugabe zeigten, dass die wichtigen Prozesse bei der Zugabe von Alkalinität die Pufferung der Säure in der Lösung und am Austauscher sowie die Festlegung von Al- und Fe-Hydroxiden und Hydroxosulfaten sind. Die Sedimente mit den höheren Pyritoxidationen wiesen eine erhebliche Basenneutralisationskapazität auf, so dass die Zugabe von $40 \text{ mmol NaOH kg}^{-1}$ nicht ausreichte, um den pH-Wert nennenswert ansteigen zu lassen.

Die Beschreibung der sequenziellen Batchversuche für die verschiedenen Verwitterungsstufen der Probe GNS mit PHREEQC, einem Modell gekoppelter Gleichgewichte, unter Verwendung einer Zugabefunktion für die Pyritoxidation, zeigte zufriedenstellende Übereinstimmungen für die Experimente mit den Zugabelösungen Wasser und CaCl_2 , sowie für die Experimente mit Laugenzugabe bei den geringeren Verwitterungsstufen. Bei den höheren Verwitterungsstufen war die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment deutlich schlechter. Das vorgestellte Modell für die Beschreibung der Batchexperimente mit Wasser und CaCl_2 kann die experimentellen Daten ohne die Einführung adjustierbarer Parameter darstellen. Die im Modell angenommenen Mineralphasen in den jeweiligen Proben wurden mit XRD nachgewiesen. Die Anwendbarkeit des Modells wurde über einen weiten Bereich chemischer Veränderungen getestet.

9 Literatur

- Addiscott, T.M. (1993): Simulation modeling and soil behaviour. *Geoderma* 60, 15-40.
- Allison, J.D., Brown, D.S. und Novo-Gracac, K.J. (1990): MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems, version 3.0 user's manual. US EPA report 600/3-91/021, Environmental Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 106 S.
- Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K. und Jambor, J.L. (1994): Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.), *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short Course Handbook Vol. 22*, Ontario, 247-270.
- Alpers, C.N., Nordstrom, D.K. und Ball, J.W. (1989): Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, USA. *Sci. Géol. Bull.* 42, 281-298.
- Amacher, M.C. (1984): Determination of ionic activities in soil solutions and suspensions: Principal limitations. *Soil Sci. Soc. Am J.* 48, 519-524.
- Appelo, C.A.J. und Postma, P. (1994): *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam.
- Balkenhol, R. und Ludwig, B. (1997): Pyritverwitterung in einem Braunkohletagebau-Haldensediment: Zeitliche Änderungen der Festphasen- und Lösungschemie. *Mitt. deutsch. Bodenk. Ges.* 85 (1), 205-308.
- Balkenhol, R. und Ludwig, B. (1999): Geochemische Modellierungen der Festphasen- und Lösungschemie in pyrithaltigen Sedimenten deutscher Braunkohle-Tagebaue. *Mitt. deutsch. Bodenk. Ges.* 91 (1), 298-301.
- Balkenhol, R., Ludwig, B., Jochum, J. und Friedrich, G. (2000): Pyrite oxidation in sediment samples of open-cut brown coal mines from Garzweiler and Zwenkau (Germany): mineral formation and buffering of acidity. *ICAM 2000 Proceedings*, Balke-ma (in press).
- Ball, J.W. und Nordstrom, D.K. (1991): *WATEQ4F-User's Manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*: U.S. Geol. Surv. Open-File Report, 185 S.
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.-T., Iversen, E.R., und Banks, S.B. (1997): Mine-water chemistry: The good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.* 32, 157-174.
- Bierens de Haan, S., Rae, J. E. und Parker, A. (1994): Pyrite oxidation in the tertiary sands of the London basin aquifer. *Appl. Geochem.* 9, 161-173.
- Bigam, J.M., Schwertmann, U. und Pfab, G. (1996a): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulation acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 11, 845-849.
- Bigam, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. und Murad, E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2743-2758.
- Bigam, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996b): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2111-2121.

- Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.) (1994): The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short Course Handbook Vol. 22, Ontario.
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L. und Cherry, J.A. (1991): The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 965-978.
- Blowes, D.W. und Ptacek, C.J. (1994): Acid-neutralisation mechanisms in inactive mine tailings. In: Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.), The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short Course Handbook Vol. 22, Ontario, 271-292.
- Bohn, H.L. and Bohn, R.K. (1986): Solid activity coefficients of soil components. *Geoderma* 38, 3-18.
- Boulet, M.P. und Larocque, A.C.L. (1998): A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico, USA. *Environ. Geol.* 33, 130-142.
- Bowell, R.J. und Bruce, I. (1995): Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant mine, Cornwall, *Appl. Geochem.* 10, 237-250.
- Broshears, R.E., Runkel, R.L., Kimball, B.A., McKinght, D.M. und Bencala, K.E. (1996): Reactive solute transport in an acidic stream: Experimental pH increase and simulation of controls on pH, aluminum, and iron. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3013-3024.
- Brumsack, H.-J. (1981): A simple method for the determination of sulfide- and sulfate-sulfur in geological materials by using different temperatures of decomposition. *Z. Anal. Chem.* 307, 206-207.
- Carstea, D.D., Harward, M.E. und Knox, E.G. (1970): Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: I. Formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34, 517-521.
- Charlton, S.R., C.L. Macklin und Parkhurst, D.L. (1997): PHREEQCI-a graphical user interface for the geochemical computer program PHREEQC. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4222, Lakewood, Colorado.
- Colmer, A.R. und Hinkle, M.E. (1947): The role of microorganisms in acid mine drainage. *Science* 106, 253-256.
- Cravotta, C.A. III und Trahan, M.K. (1999): Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl. Geochem.* 14, 581-606.
- Davies, C.W. (1962): Ion association, Butterworths, London.
- Deutscher Braunkohlen-Industrie Verein (DEBRIV) (1999): Folien zur Braunkohle, CD-ROM.
- Eary, L.E. (1999): Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Appl. Geochem.* 14, 963-987.
- Evangelou V.P. (1995): Pyrite Oxidation and its Control, CRC Press, Boca Raton Florida.
- Foos, A. (1997): Geochemical modeling of coal mine drainage, Summit County, Ohio. *Environ. Geol.* 31, 205-210.

- Frenzel, H., Hartmann, A., Kessels, W., Lengnick, M. und Zoth, G. (1997): Mikrobiell katalysierte Prozesse bei der Pyritoxidation. GBL - Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder 4, Vortragsband zum Kolloquium in Halle 19.-21.2.1997. 166-177.
- Friedrich, G. (1997): Sulfidbildung und Sulfidzersetzung und ihre Bedeutung für den Spurenelementhaushalt in Abraum und Grundwasser des Niederrheinischen Braunkohlereviere. Achener Umwelttage der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften 1997, Oberflächennahe umweltrelevante Prozesse, Beitrag IV.3, 26 S.
- Friedrich, G., Dohrmann, R., Jochum, J., Echle, W., Wiechowski, A., Lang, R. und Ribero-Rodrigues, L.C. (1999): Mineralinhalt und Spurenelementverteilung im Neurather Sand. Ihre Bedeutung für die Freisetzung umweltrelevanter Metalle beim Braunkohleabbau im Niederrheinischen Revier. *Z. angew. Geol.* 45, 37-48.
- Friese, K., Hupfer, M. und Schulze, M. (1998): Chemical characteristics of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district. In: Geller, W., Klapper, H. und Salomons, W., *Acidic mining lakes - Acid mine drainage, limnology and reclamation*, Springer-Verlag, Berlin, 25-45.
- Gaines, G.L. und Thomas, H.C. (1953): Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714-718.
- Gould, W.D., Béchar, G. und Lortie, L., (1994): The nature and role of microorganisms in the tailings environment. In: Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.), *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, Short Course Handbook Vol. 22, Ontario, 185-199.
- Gray, N.F. (1996): Environmental impact and remediation of acid mine drainage: A management problem. *Environ. Geol.* 30, 62-71.
- Hedin, R.S., Watzlaf, G.R. und Nairn, R.W. (1994): Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *J. Environ. Qual.* 23, 1338-1345.
- Herrman, R. und Baumgartner, I. (1992): Aluminum species distribution during mixing of acid coal and slate mine drainage with neutral stream waters. *Geologische Rundschau* 81, 759-767.
- Jambor, J.L. (1994): Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.), *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, Short Course Handbook Vol. 22, Ontario, 59-102.
- Jones, B.F., Kennedy, V.C. und Zellweger, G.W. (1974): Comparison of observed and calculated concentrations of dissolved Al and Fe in stream water. *Water Resour. Res.* 10, 791-793.
- Karathanasis, A.D. und Thompson, Y.L. (1995): Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid mine drainage wetland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1773-1781.
- Karathanasis, A.D., Evangelou, V.P. und Thompson, Y.L. (1988): Aluminum and iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds. *J. Environ. Qual.* 17, 534-543.
- Katzur, J. und Haubold-Rosar, M. (1996): Amelioration and reforestation of sulfurous mine soils in Lusatia (eastern Germany). *Water, Air Soil Pollut.* 91, 17-32.

- Kimball, B.A., Callender, E. und Axtmann, E.V. (1995): Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA. *Appl. Geochem.* 10, 285-306.
- Kirby, C.S. und Elder Brady, J.A. (1998): Field determination of Fe^{2+} oxidation rates in acid mine drainage using a continuously-stirred tank reactor. *Appl. Geochem.* 13, 509-520.
- Kirby, C.S., Decker, S.M. und Macander, N.K. (1999a): Comparison of color, chemical and mineralogical compositions of mine drainage sediments to pigment. *Environ. Geol.* 37, 243-254.
- Kirby, C.S., Thomas, H.M., Southam, G. und Donald, R. (1999b): Relative contributions of abiotic and biological factors in Fe(II) oxidation in mine drainage. *Appl. Geochem.* 14, 511-530.
- Klapper, H. und Schulze, M. (1997): Geogene Versauerung von Bergbaurestseen: Ursachen, Folgen, Möglichkeiten zur Schadensbegrenzung, GBL - Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder 4, Vortragsband zum Kolloquium in Halle 19.-21.2.1997, 121-131.
- Kölling, M. (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 8.
- Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H. und Rock, P.A. (1997a): The aqueous geochemistry of the abandoned Spenceville copper pit, Nevada county, California. *J. Environ. Qual.* 26 (1): 233-243.
- Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H. und Rock, P.A. (1997b): A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Appl. Geochem.* 12, 203-211.
- Lin, Z. und Herbert Jr., R.B. (1997): Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden. *Environ. Geol.* 33, 1-12.
- Lindsay, W.L. (1979): *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons, New York.
- Long, D.T., Fegan, N.E., McKee, J.D., Lyons, W.B., Hines, M.E. und Macumber, P.G. (1992): Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline lake system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia. *Chem. Geol.* 96, 183-202
- Ludwig, B., Khanna, P., Balkenhol, R., Friedrich, G. und Dohrmann, R. (1999): Pyrite oxidation in a sediment sample of an open-cut brown coal mine: Mineral formation, buffering of acidity and modeling of cations and sulfate, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162, 499-509.
- Ludwig, B., Prenzel, J. und Khanna, P.K. (1998): Modeling of cations in three acid soils with differing acid input in Germany. *Europ. J. Soil Sci.* 49, 437-445.
- Luther, G.W. III (1987): Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3193-3199.
- McKibben, M.A. und Barnes, H.L. (1986): Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1509-1520.

- Meiwes, K.J., König, N., Khanna, P.K., Prenzel, J. und Ulrich, B. (1984): Chemische Untersuchungsverfahren für Mineralböden, Auflagehumus und Wurzeln zur Charakterisierung und Bewertung der Versauerung von Waldböden. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen 7, 1-67.
- Monterroso, C. Alvarez, E., Fernández-Marcos, M.L. und Macías, F. (1999): Geochemistry of aluminum and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain), Water, Air Soil Pollut. 110, 81-102.
- Monterroso, C. und Macías, F. (1998a): Drainage Waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. Sci. Total Environ. 216, 121-132.
- Monterroso, C. und Macías, F. (1998b): Evaluation of the test-mineral method for studying minesoil geochemistry, Soil Sci. Soc. Am. J. 62, 1741-1748.
- Monterroso, C., Alvarez, E. und Macías, F. (1994): Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoil solutions. Sci. Total Environ. 158, 31-42.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S. und Mills, A.L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1561-1571.
- Neal, C., Skeffington, R.A., Williams, R. und Roberts, D.J. (1987): Aluminum solubility controls in acid waters: The need for a reappraisal. Earth and Planetary Science letters 86, 105-112.
- Nicholson, R.V. (1994): Iron-sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies. In: Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.), The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short Course Handbook Vol. 22, Ontario 1994, 163-183.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. und Reardon, E.J. (1988): Pyrite oxidation in carbonate-buffer solution: 1. Experimental kinetics. Geochim. Cosmochim. Acta 52: 1077-1085.
- Nordstrom, D.K. und Ball, J.W. (1989): Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. Sci. Géol. Bull. 42, 269-280.
- Nordstrom, D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick, J.A., Fanning, D.S. und Hossmer, L.R. (Hrsg.), Acid Sulfate Weathering, SSSA Madison 1982, 37-56.
- Nordstrom, D.K. (1982): The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: Some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O at 298 K. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 681-692.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H., Jones, B. und Parkhurst, D.L. (1990): Revised Chemical Equilibrium Data for Major Water-Mineral Reactions and Their Limitations. In: Melchior, D.C. und Basset, R.L. (Hrsg.), Chemical Modeling of Aqueous Systems, ACS Symposium Series 416, 398-413
- Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH, Weinheim.
- O'Shay, T., Hossner, L.R. und Dixon, J.B. (1990): A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. J. Environ. Qual. 19, 778-782.

- Parkhurst, D.L. (1995): User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, Lakewood, Colorado
- Pesic, B., Oliver, D.J. und Wichlacz, P. (1989): An electrochemical method of measuring the oxidation rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of *Thiobazillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Bioeng.* 33, 428-439.
- Raue, B., Brauch, H.-J. und Frimmel, F.H. (1991): Determination of sulfate in natural waters by ICP/OES - comparative studies with ion chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 395-398.
- Ritchie, A.I.M. (1994): The waste-rock environment. In: Blowes, D.W. und Jambor, J.L. (Hrsg.), *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short Course Handbook Vol. 22*, Ontario 1994, 163-183.
- Ritsema, C.J. und Groenenberg, J.E. (1993): Pyrite oxidation, carbonate weathering, and gypsum formation in a drained potential acid sulfate soil. *Soil Sci. Soc. Am J.* 57, 968-976.
- Schecher, W.D. und Driscoll, C.T. (1987) An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculation, *Water Resour. Res.* 23 (4), 525-534.
- Schecher, W.D. und Driscoll, C.T. (1988): An evaluation of the equilibrium calculations within acidification models: The effect of uncertainty in measured chemical components. *Water Resour. Res.* 24, 533-540.
- Scheffer, F. und Schachtschabel, P. (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde*, Enke, Stuttgart.
- Schreck, P. (1998): Environmental impact of uncontrolled waste disposal in mining and industrial areas in Central Germany. *Environ. Geol.* 35, 66-72.
- Schwertmann, U., Süsner, P. und Nätscher, L. (1987): Protonenpuffersubstanzen in Böden, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 150, 174-178.
- Seoane, S. und Leiros, M.C. (1997): Weathering processes under various moisture conditions in a lignite mine spoil from As Pontes. *Water, Air Soil Pollut.* 96, 347-366.
- Shum, M. und Lavkulich, L. (1999): Speciation and solubility relationships of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock. *Environ. Geol.* 38, 59-68.
- Singer, P.C. und Stumm, W. (1970): Acidic Mine Drainage: The rate determining step, *Science* 167, 1121-1123.
- Sposito, G. (1984): The future of an illusion: Ion activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am J.* 48, 531-536.
- Statistik der Kohlenwirtschaft e.V. (Hrsg.) (1999): *Zahlen zur Kohlenwirtschaft*, Heft 146, Essen und Köln.
- Strömberg, B. und Banwart, S.A. (1994): Kinetic modeling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Appl. Geochem.* 9, 583-595.
- Strömberg, B. und Banwart, S.A. (1999): Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: Some influences of mineralogy and particle size. *Appl. Geochem.* 14, 1-16.
- Stumm, W. und Morgan, J.J., (1996): *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 3. Auflage. John Wiley and Sons. New York.

- Sullivan, P.J., Yelton, J. und Reddy, K.J. (1988a): Solubility relationships of aluminum and iron minerals associated with acid mine drainage. *Environ. Geol. Water Sci.* 11, 283-287.
- Sullivan, P.J., Yelton, J. und Reddy, K.J. (1988b): Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation. *Environ. Geol. Water Sci.* 11, 289-295.
- Ulrich, B. (1981): Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 144, 289-305.
- Ulrich, B. (1986): Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149, 702-717.
- van Berk, W. und Wisotzky, F. (1995): Sulfide oxidation in brown coal overburden and chemical modeling of reactions in aquifers influenced by sulfide oxidation. *Environ. Geol.* 26, 192-196.
- van Breemen, N. (1973): Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37, 694-697.
- Wisotzky, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. *Bes. Mitt. z. Dtsch. Gewässerkdl. Jb.* 58, 153 S.
- Wisotzky, F. (1996): Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohletagebaukippen. *Grundwasser* 3-4, 129-136.
- Wunderly, M.D., Blowes, D.W., Frind E.O. und Ptacek, C.J. (1996): Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments - a numerical model. *Water Resour. Res.* 32, 3173-3187.
- Xu, S.H. und Harsh, J.B. (1995): Influence of autocorrelation and measurement errors on interpretation of solubility diagrams. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1549-1557.
- Younger, P.L. (1997): The longevity of minewater pollution: A basis for decision-making. *Sci. Total Environ.* 194/195, 457-466.

10 Anhang

Diffraktogramme der XRD-Untersuchungen der Feinfraktionen ($< 63 \mu\text{m}$)

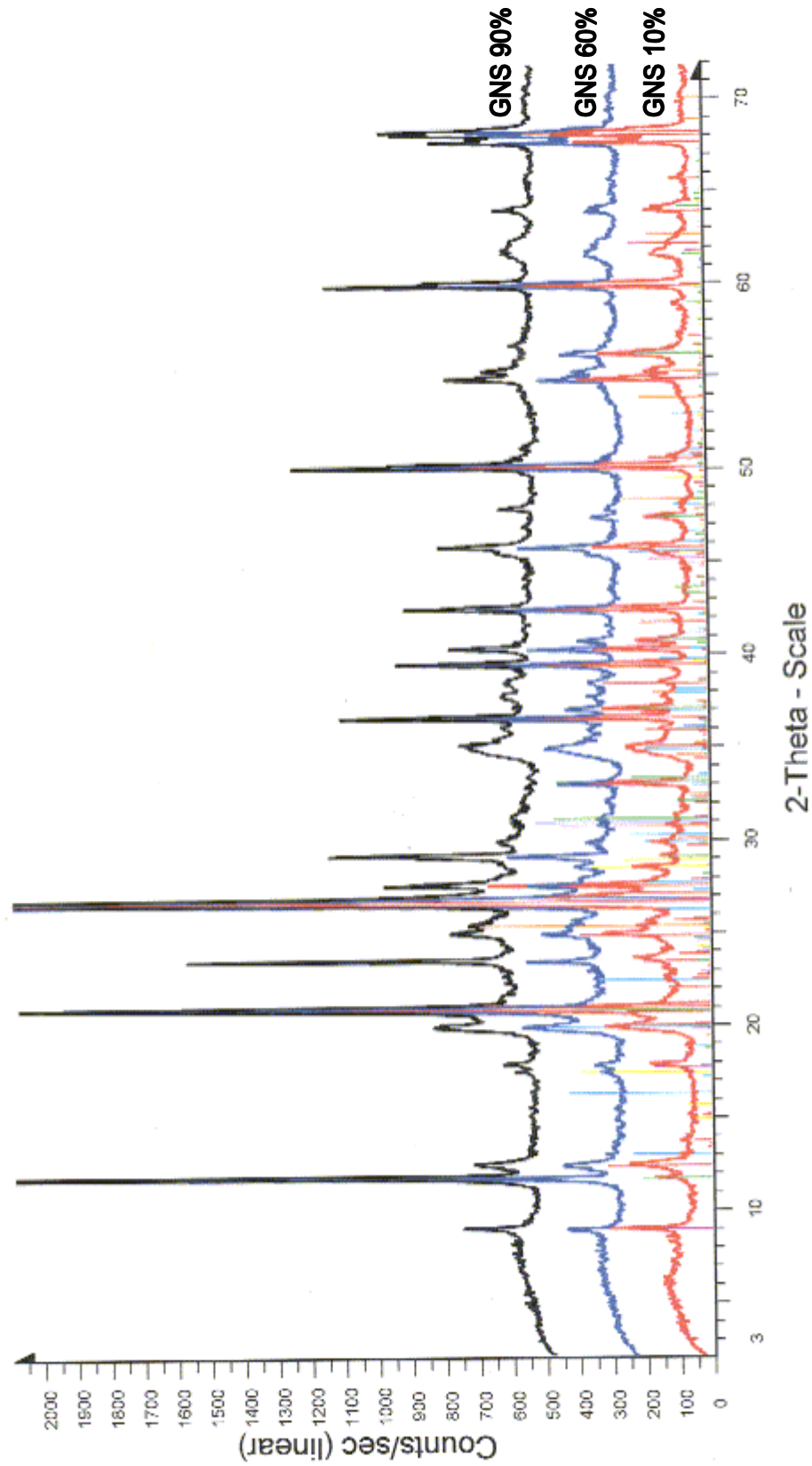


Abbildung: Diffraktogramm der Feinfraktion ($< 63 \mu\text{m}$) der Probe GNS.

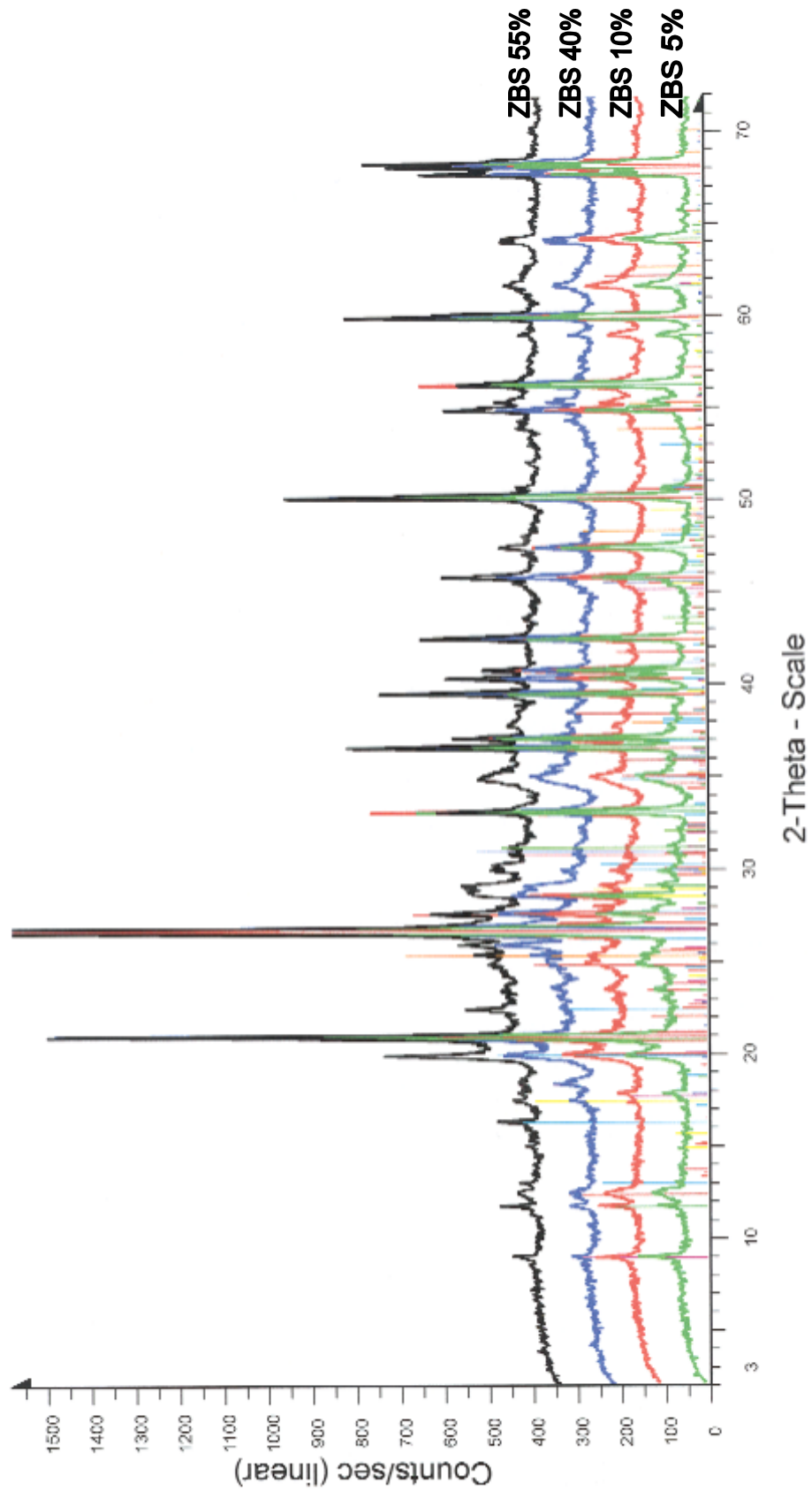


Abbildung: Diffraktogramm der Feinfraktion (< 63 μm) der Probe ZBS.

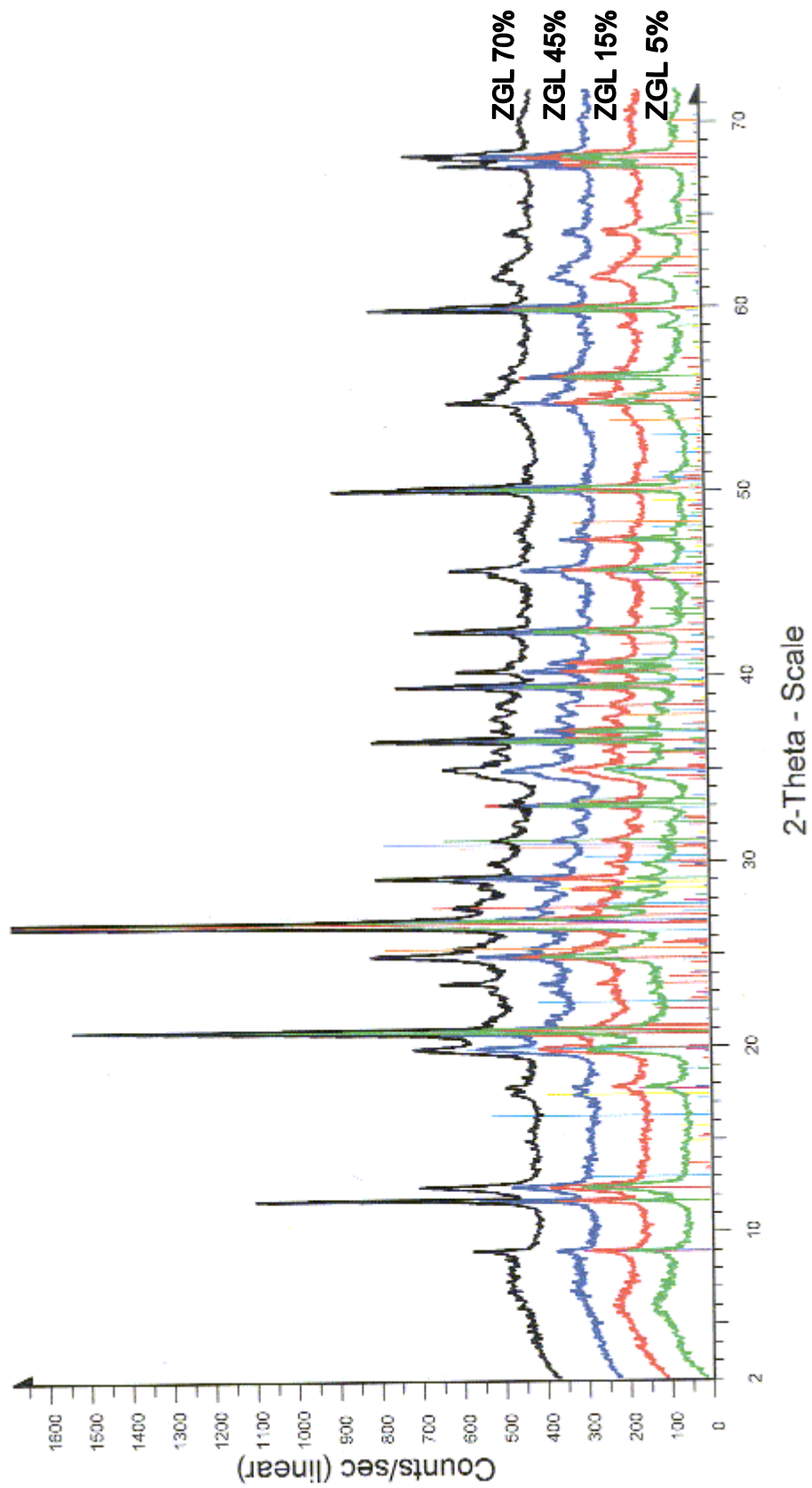


Abbildung: Diffraktogramm der Feinfraktion ($< 63 \mu\text{m}$) der Probe ZGL.

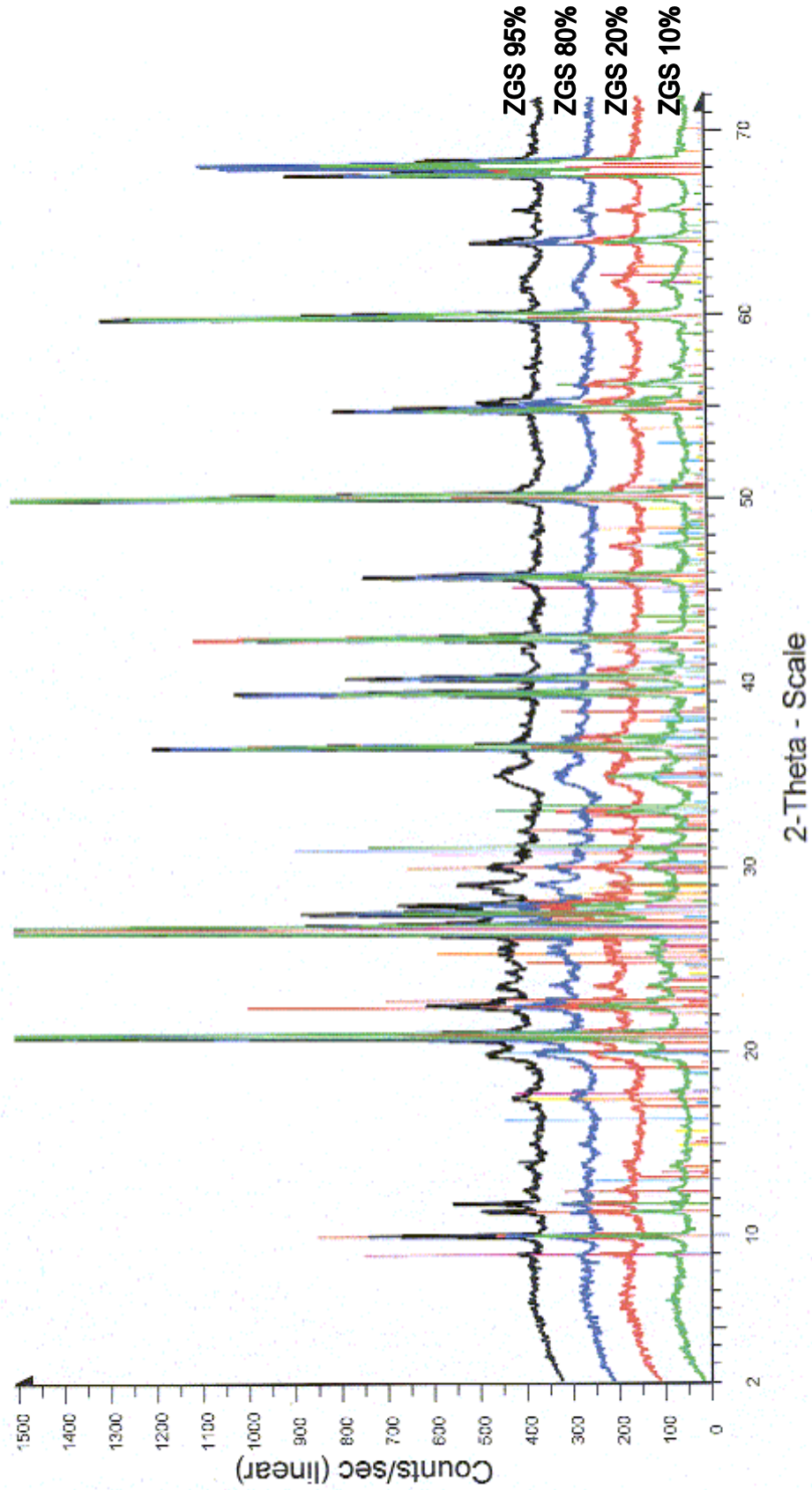


Abbildung: Diffraktogramm der Feinfraktion ($< 63 \mu\text{m}$) der Probe ZGS.

Lebenslauf

Name: Ralf Karl Balkenhol
Geburtsdatum: 11.02.1969
Geburtsort: Hattingen/NRW
Eltern: Josef Balkenhol und
Karin Balkenhol geb. Martini
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

1975 – 1979: Gemeinschafts Grundschule Bochum-Stiepel
1979 – 1988: Schiller-Schule Bochum
Juni 1988: Abitur

Studium

SS 1990: Beginn des Studiums der Geschichte und Archäologie (Magister) an der Ruhr-Universität Bochum.
WS 1990/91 – SS 1993: Beginn der Studiums der Chemie (Diplom) an der Ruhr-Universität Bochum.
WS 1993/94 – WS 1995/96: Weiterführung des Studiums der Chemie (Diplom) an der Georg-August Universität Göttingen.
1995 - 1996: Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Bodenkunde und Waldernährung mit dem Thema:
„Isolierung und Charakterisierung ausgewählter Teilfraktionen organischer Verbindungen der Kronentraufe“
Feb. 1996: Diplomprüfung in Chemie (Hauptfach: Organische Chemie, Nebenfächer Physikalische Chemie und Anorganische Chemie), Note: sehr gut.
März 1996 – Nov. 1998: Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Bodenkunde und Waldernährung
März 1996 - Mai 2000: Anfertigung der Dissertation am Institut für Bodenkunde und Waldernährung mit dem Thema
„Experimentelle Untersuchungen und Modellierungen von Folgereaktionen der Pyritverwitterung in Braunkohletagebau-Haldensedimenten.“