



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6398

**Anthropogener und geogener
Einfluß auf die regionale
Hydrogeochemie durch Öffnung
der Braunkohlenlagerstätten:
Mineralogische Signaturen des
Abraums in Cospuden und
Zwenkau**

R. Cesnovar

Institut für Technische Chemie

März 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6398

Anthropogener und geogener Einfluß auf die
regionale Hydrogeochemie durch Öffnung
der Braunkohlenlagerstätten:

**Mineralogische Signaturen des Abraums
in Cospuden und Zwenkau***

Renata Cesnovar

Institut für Technische Chemie

*Von der Fakultät für Geowissenschaften der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Anthropogener und geogener Einfluß auf die regionale
Hydrogeochemie durch Öffnung der Braunkohlenlagerstätten:

**Mineralogische Signaturen des Abraums in
Cospuden und Zwenkau**

Gutachter: Prof. Dr. Horst Pentinghaus
Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Tag der Disputation: 22.05.2001

Zusammenfassung

Die Bestimmung der mineralogischen Signaturen des Abraums als Aufgabe dieser Arbeit hat gezeigt, dass sich der Mineralphasenbestand seit der Durchmischung und Ablage der tauben Sedimente in charakteristischer Weise verändert hat. Diese Veränderungen beruhen infolge der Belüftung auf der Oxidation von Pyrit, dessen mittlerer Gehalt mit 3,6% bei der Ablage der gemischten Sedimente ermittelt wurde. Das entspricht 35 kg Pyrit pro m³ Abraum, der bei Luftzutritt zur raschen Ausbildung einer Oxidationszone führt, die zuerst bei der teufenabhängigen mineralphasenanalyse an Proben aus der SGM-Bohrung in der abgedeckten Kippe in Cospuden entdeckt wurde. Sie ist dort mit einer Mächtigkeit von mehreren Metern im Bereich der ehemaligen Kippenoberfläche, jetzt in einer Tiefe von etwa 20 Metern, mit den wasserlöslichen Inventaren konserviert. Die Oxidation der Pyrite, die in der Hauptmenge aus den tauben Sedimenten und zum Teil aus der Braunkohle stammen, führt zur Bildung von wasserlöslichem FeSO₄ und Schwefelsäure (29 kg m⁻³). Sie treibt die Auflösung einer Reihe von Mineralen im Abraum und die Bildung von Sekundärphasen. Überraschenderweise konnte bei der Korngrößenabhängigen Untersuchung von Proben unterschiedlichen Alters zum ersten Mal Heulandit nachgewiesen werden. Als Quelle wurde der Graue Sand der Böhlener Schichten erkannt, in dem er als Nebenbestandteil auftritt. Für die Frage, ob die in dieser Arbeit untersuchten Proben bezüglich ihrer Homogenität repräsentativ für das Geschehen auf der Kippe sind, ist der Nachweis von Heulandit, der aus einem einzigen Sediment stammt, nach der Durchmischung beim Schneiden und der Ablage in fast allen Proben der gemischten Sedimente ein weiterer Beleg für die vorliegende Mischungsgüte. Die Ausbildung der Oxidationszone in Zwenkau konnte auf der offenen Kippe durch die altersabhängige Untersuchung von Proben von der Oberfläche und aus einer Tiefe bis zu 2 Metern verfolgt werden. Die Pyritoxidation ist in Rippen der Kippe, die bis zu 10 Meter hoch sind, über die ganze Tiefe bis 2 Meter in weniger als einem Jahr unter Freisetzung der Schwefelsäure oxidiert. Die Folgereaktionen führen zur Bildung von Gips, einem wichtigen Anzeiger für die Oxidation in praktisch allen Proben aus den gemischten Sedimenten, von amorpher Kieselsäure und von Jarosit als sekundäre Minerale. Jarosit, dessen Bildung auf der Kippe wegen der Annahme einer laufenden Sickerwasserbildung nicht erwartet wurde, kann mit Gehalten von bis zu 10 % auftreten. Die Oxidationszone in Zwenkau entwickelt sich schätzungsweise bis in eine Tiefe von fünf Metern, und die wasserlöslichen Inventare sind ortstreu geblieben. Dass diese gewaltige Versauerung, von der allein in Zwenkau auf einer Fläche von rund 12 km² rund 6 · 10⁷ m³ betroffen sind und die bisher in Deutschland beispiellos ist, nicht erkannt wurde, liegt an dem besonderen Wasserhaushalt der Kippe. Durch die ablagebedingte Rippenstruktur ihrer Oberflächen wird bereits bei den ersten Niederschlägen feinkörniges Material von den Flanken in die Täler verfrachtet und der Boden abgedichtet. So wird das ablaufende Regenwasser gestaut, und es kann zum größten Teil verdunsten. Bei den insgesamt relativ niedrigen Niederschlägen in der Region wird praktisch dadurch kein Sickerwasser gebildet, und die gewaltigen Mengen an Schwefelsäure sowie die inzwischen entstandenen wasserlöslichen Salze aus den Folgereaktionen verbleiben ortstreu in den ausgedehnten Oxidationszonen. Die Hauptphase der Sekundärminerale, Jarosit, belegt diesen speziellen Wasserhaushalt der untersuchten Kippen zusätzlich, da seine Bildung ortstreu erfolgen muss. Das geschieht im Verlaufe von wenigen Jahren und schließt nennenswerte Verfrachtungen in diesem Zeitraum aus. Aus den Analysen von neutralen und sauren wässrigen Extrakten aus Kippenproben konnten die auf ein Porenvolumen von 30% normierten Gehalte gegen die im Ausgangszustand vorhandenen Fe- und S-Mengen sehr gut bilanziert werden. Die Jarosite sind in dem sehr sauren Porenwasser stabil und fungieren als Speichermineral für ökotoxische Elemente aus der „Korrosionslösung“. Für die Jarositbildung ist die Verfügbarkeit von Kalium, das erst durch Folgereaktion mit Illit und Feldspäten freigesetzt werden muss, und nicht die Kinetik der Oxidation des primär entstandenen Fe²⁺ bestimmend. Kalium ist auch nach Jahren noch für die Jarositbildung

limitierend. Die Charakterisierung der Jarosite hat die bestehenden Schwierigkeiten der kristallchemischen Einordnung ihrer Gitterkonstanten aufgedeckt. Aus einer generellen Betrachtung der Koordinationspolyeder in der Kristallstrukturfamilie der Alunite, zu der auch die Jarosite gehören, konnte die Metrik eindeutig auf den Chemismus zurückgeführt werden. Die Zusammensetzung, Gitterkonstanten und auch Eigenschaften von Jarositen, die aus einer vorgegebenen Lösung synthetisiert werden, sind von der Temperatur abhängig. Die bislang gebräuchlichen Verfahren arbeiten allesamt bei erhöhter Temperatur. Deshalb wurde eine neue Synthese bei Raumtemperatur, wie auf der Kippe, entwickelt, bei der allerdings bei Vorlage des K das zweiwertige Eisen durch H_2O_2 oxidiert wird. So konnten Referenzproben hergestellt werden. Synthesen bei höheren pH-Werten als etwa 3,0 führen zum Schwertmannit. Die neue Methode ist auch für präparative Zwecke sehr geeignet. Mit einem Anstieg der pH-Werte in der gefluteten Kippe wird in späterer Zukunft eine Hydrolyse erfolgen, wobei der Verbleib der dabei zunächst freigesetzten ökotoxischen Elemente ungewiss ist und zu einem ernststen Problem führen kann. Aus diesem Grunde sind auch Techniken zur Hydrolyse von Jarositen erprobt und modifiziert worden, die bei allen Temperaturen und unter Variationen mehrerer wichtiger Parameter eingesetzt werden können. Die Kinetik der abiotischen Pyritoxidation konnte auf der Kippe und in verschiedenen Experimenten unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen nur durch Fe^{3+} bestimmt werden. Die bestehenden Ratengleichungen reichen aus, um die Kinetik auf der Kippe in ihrer Größenordnung vorauszusagen, denn ausschlaggebend ist hauptsächlich die Verfügbarkeit von Sauerstoff.

Abschließend wird ein Szenario der Flutung von Kippen mit ihren Oxidationszonen vorgestellt, das leider wegen der fehlenden Gefügeparameter gegenwärtig nicht modelliert werden kann. Es ist jedoch sicher, dass nach der Flutung eine Dispersion der sauren, wasserlöslichen und ökotoxischen Inventare über die ganze Kippe erfolgt und der pH-Wert danach insgesamt noch unter 2,5 bleibt. Einer großräumigen Kontamination des Grundwassers kann man nur durch bisher unbekannte Verfahren vor der Kippenflutung begegnen. Vorher ist jedoch ihre umfassende Erforschung zwingend notwendig.

Anthropogenetic and geogenetic influence on the regional hydrogeochemistry
by lignite mining:
**Mineralogical signature of the mixed sediments of the overburden at
Cospuden and Zwenkau**

Determination of the mineralogical signatures of excavation residues as a task of this work has demonstrated that the mineral phase inventory has changed characteristically since the mixing and deposition of dead sediments. These changes are caused by the oxidation of pyrite due to aeration. In the mixed sediments deposited, a mean pyrite concentration of 3.6% was measured. This corresponds to 35 kg pyrite per cubic meter of excavation residues. In the presence of air, an oxidation zone is formed rapidly. It was discovered first by a depth-dependent mineral phase analysis of samples obtained by SGM drilling in the covered dump of Cospuden. There, this zone is preserved together with water-soluble inventories and reaches a thickness of several hundred meters in the area of the former dump surface, which is now at a depth of about 20 m. Oxidation of the pyrites that predominantly originate from dead sediments and partly from lignite leads to the formation of water-soluble FeSO_4 and sulfuric acid (29 kg m^{-3}). It drives the dissolution of a number of minerals in the excavation residues and the formation of secondary phases. Surprisingly, heulandite was detected for the first time by a grain size-dependent analysis of samples of varying age. The source was identified to be grey sand of the Böhlen layers, where heulandite occurs as a minor constituent. Representativeness of the samples studied here for the situation on the dump in terms of homogeneity was confirmed by the mixing quality. Heulandite which originates from a single sediment was found in nearly all mixed sediment samples. Formation of the oxidation zone was also pursued on the open dump in Zwenkau by an age-dependent analysis of samples from the surface and from a depth of up to 2 m. In the ribs of the dump, which are up to 10 m high, pyrite oxidizes over the entire depth down to 2 m in less than one year with sulfuric acid being released. Subsequent reactions cause the formation of gypsum, an important indicator of oxidation in practically all samples of mixed sediments, as well as of amorphous silicic acid and jarosite as secondary minerals. Jarosite, the formation of which was not expected on the dump due to a constant percolating water formation assumed, may reach concentrations of up to 10%. The oxidation zone in Zwenkau is estimated to extend down to a depth of five meters, while the water-soluble inventories have remained at their former locations. The fact that this immense acidification that has affected an area of roundabout $6 \times 10^7 \text{ m}^3$ of a total of about 12 km^2 in Zwenkau alone and that is unequaled in Germany remained unnoticed may be explained by the special water management of the dump. The deposition-caused rib structure of the surfaces leads to fine-grained material being moved from the flanks into the valleys during first precipitations already. As a result, the ground is sealed. The running-off rainwater is dammed up and can evaporate largely. In view of the relatively low precipitations in the region, practically no percolating water is formed. Consequently, the immense amounts of sulfuric acid as well as the water-soluble salts meanwhile generated by subsequent reactions remain at their locations in the extended oxidation zones. This special water management of the dumps investigated is additionally confirmed by the main phase of secondary minerals, jarosite, as its formation has to remain at a certain location. This happens in the course of a few years. Hence, significant load movements can be excluded. Analyses of neutral and acid aqueous extracts from dump samples allowed for a balancing of the contents normalized to a pore volume of 30% against the Fe and S amounts existing in the initial state. The jarosites are stable in the very acid pore water and act as storage mineral for ecotoxic elements from the "corrosion solution". Jarosite formation is determined by the availability of potassium that is to be released by a subsequent reaction with illite and feldspars rather than by the oxidation kinetics of the primarily generated Fe^{2+} . Even after years, jarosite formation is still limited by potassium. Characterization of the jarosites has revealed the existing

difficulties in a crystal chemistry classification of their lattice constants. Based on a general study of coordination polyhedrons in the crystal structure family of alunites that also include the jarosites, metrics were clearly reduced to the chemism. The composition, lattice constants, and properties of jarosites synthesized from a solution to be given are dependent on temperature. All methods used so far work at an increased temperature. For this reason, a new method of synthesis at room temperature, as on the dump, was developed. By this method, bivalent iron is oxidized by H_2O_2 in the presence of K. This allowed for the production of reference samples. Synthesis at pH values in excess of about 3.0 led to the formation of schwertmannite. This new method may also be considered very suited for preparative purposes. With increasing pH values in the flooded dump, hydrolysis will take place in the far future. The whereabouts of the initially released ecotoxic elements will be uncertain and may cause serious problems. For this reason, techniques for the hydrolysis of jarosites have been tested and modified, which may be applied at any temperature and variable major parameters. The kinetics of abiotic pyrite oxidation was determined on the dump and in various experiments under aerobic and anaerobic conditions by Fe^{3+} only. The rate equations available are sufficient to predict the order of the kinetics on the dump, as it is mainly the availability of oxygen that is important.

Finally, a scenario of the flooding of dumps with their oxidation zones will be presented. Unfortunately, it cannot be modeled due to lacking structure parameters. There is no doubt, however, that flooding will cause a dispersion of the acid, water-soluble, and ecotoxic inventories over the entire dump, with the pH value afterwards remaining below 2.5. A large-area contamination of the groundwater may only be prevented by so far unknown measures to be taken prior to dump flooding. However, these measures still remain to be studied extensively.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| A | <i>Problemstellung und Vorgehensweise</i> | 1 |
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Folgen des Braunkohlenbergbaus | 1 |
| 1.2 | Problem der Folgen der Flutung der Braunkohlenkippen in Mitteldeutschland | 1 |
| 1.3 | Aufgabenstellung dieser Arbeit | 2 |
| 1.4 | Untersuchungsmethoden | 2 |
| 2 | Regionale Geologie, Petrographie der Sedimente | 6 |
| 3 | Niederschläge, regionale Hydrologie | 8 |
| B | <i>Charakterisierung der Proben aus dem ungestörten Profil</i> | 9 |
| 1 | Probennahme | 9 |
| 2 | Korngrößenverteilung | 9 |
| 3 | Mineralphasenbestand | 10 |
| 3.1 | Ausgangsmineralogie | 10 |
| 3.2 | Pyrite | 11 |
| 3.3 | Tonminerale | 13 |
| 3.3.1 | Thermische Analyse | 15 |
| 3.4 | Quarze, Quarzgehalte, Korngrößenverteilung | 16 |
| 3.5 | Heulandit | 16 |
| 3.5.1 | Kristallographie und Kristallchemie der Heulanditgruppe | 18 |
| 3.6 | Mittlere mineralogische Zusammensetzung des Abraums | 21 |
| 3.6.1 | Pyritgehalte im frischen Abraum auf der Kippe | 23 |
| 4 | Chemismus | 24 |
| 4.1 | Chemische Zusammensetzung der Proben | 24 |
| 4.2 | Lösliche Inventare | 26 |
| C | <i>Untersuchung der Proben aus der SGM-Bohrung in Cospuden</i> | 28 |
| 1 | Probennahme | 28 |
| 2 | Repräsentatives Volumen | 28 |
| 3 | Korngrößenverteilung | 28 |
| 4 | Mineralphasenbestand | 30 |
| 5 | Chemismus | 33 |
| 5.1 | Lösliche Inventare | 33 |
| 5.2 | Chemie der Wässer aus Cospuden und Korrelationen der anorganischen Bestandteile | 34 |
| 5.3 | Herkunft einzelner Hauptbestandteile der Lösungen | 38 |
| D | <i>Untersuchung der oberflächennahen Bereich der Kippe in Zwenkau</i> | 40 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Kippe in Zwenkau | 40 |
| 1.1 | Kippenaufbau | 40 |
| 1.2 | Entwicklung der Oberflächenstruktur | 42 |
| 1.3 | Verdichtung der Rippentäler durch eingespülte Feinanteile und temporäre Wasserhaltung der oberen Kippe | 42 |
| 2 | Entnahme der Proben | 44 |
| 3 | Mineralphasenbestand | 45 |
| 3.1 | Mineralogie | 45 |
| | <i>Amorphe Anteile</i> | 45 |
| 3.2 | Kinetik der Pyritoxidation auf der Kippe | 47 |
| 3.3 | Die Oxidationszone, Ausmaß der Pyritoxidation und Folgereaktionen | 51 |
| 3.4 | Wärmehaushalt, Fernerkundung mit Spektrometern | 52 |
| 3.5 | Jarositbildung und Klima, heterogener Keimbildung | 52 |
| 4 | Chemismus | 55 |
| 4.1 | Wasserlösliche Inventare | 55 |
| 4.2 | Bilanzierung der Fe- und SO ₄ ²⁻ -Gehalte in der Oxidationszone | 57 |
| E | Einzeluntersuchungen im Labor | 59 |
| 1 | Pyritoxidation | 59 |
| 1.1 | Experimente zur Kinetik der Pyritoxidation durch Luftsauerstoff unter Ausschluß der Mikrobiologie bei 100°C mit Hilfe des Soxhletverfahrens | 59 |
| 1.2 | Oxidation nach demselben Verfahren durch Fe ³⁺ unter anaeroben Bedingungen | 63 |
| 1.3 | Chemische Zusammensetzung der Reaktionslösungen | 65 |
| 1.4 | Ermittlung der Unterschiede in der Kinetik | 66 |
| 2 | Jarosite | 69 |
| 2.1 | Identifizierung der Jarosite aus Cospuden und Zwenkau. Gitterparameter und Morphologie | 69 |
| 2.2 | Kristallchemische Einbettung der Daten in die Strukturfamilie der Jarosite | 72 |
| 2.2.1 | Kristallstruktur der Alunite und Jarosite | 72 |
| 2.3 | Synthesen von Jarositen und Charakterisierung der Proben | 80 |
| 2.3.1 | Synthese der Jarosite bei erhöhter Temperatur | 80 |
| 2.3.1.1 | Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse | 81 |
| 2.3.1.2 | Quarz und Jarosite | 82 |
| 2.3.1.3 | Differential-Thermo-Analyse/Thermo-Gravimetrie (DTA/TG), Infrarot-Spektroskopie (IR) | 82 |
| 2.3.2 | Synthese von Jarosit bei Raumtemperatur | 87 |
| 2.3.2.1 | Versuche ohne Regulierung des pH-Werts | 88 |
| 2.3.2.2 | Versuche ohne Regulierung des pH-Werts mit Schwermetallen | 90 |
| 2.3.2.3 | Synthesen bei höheren pH-Werten (3,0 und 3,5) | 91 |
| 2.3.2.4 | Stabilität von Jarosit | 93 |
| 2.4 | Hydrolyse von Jarositen | 94 |
| 2.4.1 | Grundlagen der Hydrolyse | 94 |
| 2.4.2 | Löslichkeit von Jarosit | 95 |
| 2.4.3 | Hydrolyse von Jarositen bei T=100°C im Soxhletextraktor | 97 |
| 2.4.4 | Experimentelle Bedingungen | 97 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.4.5 | Ergebnisse | 98 |
| 2.4.5.1 | REM-Analyse der Rückstände in der Extraktionshülse. | 98 |
| 2.4.5.2 | Röntgendiffraktometrische Analyse der Rückstände. | 101 |
| 2.4.5.3 | pH-Wert der Extraktlösung | 103 |
| 2.4.5.4 | Chemische Zusammensetzung des Extrakts | 105 |
| 2.4.5.5 | Bilanzierung der Umsätze | 106 |
| F | Zusammenfassende Diskussion | 107 |
| 1 | Stoffbilanzen und Zeitigkeiten der Mineralreaktionen im Abraum | 107 |
| 1.1 | Mineralogie der gemischten Sedimente | 107 |
| 1.2 | Heulandite und ihre Bedeutung für die Mischgüte der abgelegten Sedimente | 107 |
| 1.3 | Pyritgehalt, Versauerungspotential und Reaktionsabläufe | 108 |
| 1.4 | Kinetik der Pyritoxidation | 109 |
| 1.5 | Ausbildung und Ausmass von Oxidationszonen | 109 |
| 1.6 | Bildung von Sekundärmineralen, Bedeutung für die bodenphysikalischen Eigenschaften | 110 |
| 1.7 | Jarosit, Speichermineral und Indikator für den Wasserhaushalt in der Oxidationszone | 110 |
| 1.8 | Die wasserlöslichen Inventare | 111 |
| 1.9 | Pufferkapazität der Kippe | 112 |
| 2 | Folgen der Flutung der Tagebaurestlöcher in Mitteldeutschland | 113 |
| 3 | Besonderheiten gegenüber der Situation am Niederrhein | 115 |
| 4 | Ausblick | 115 |
| | Literaturverzeichnis | 117 |
| | Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen | 140 |
| | Danksagung | 147 |
| | Lebenslauf | 149 |

A Problemstellung und Vorgehensweise

1 Einleitung

Mitteldeutschland ist neben dem Mittelrhein und Ostdeutschland eines der drei großen Braunkohlenreviere in Deutschland. Hier sind mehr als 500 km² in einem dicht besiedelten Gebiet vom Braunkohlenbergbau betroffen. Die nach dem Bergbau verbleibenden großen Restlöcher mit den gewaltigen Mengen an abgelegtem Abraum werden in der weiteren Zukunft mit Wasser gefüllt sein, und es wird eine neue Seelandschaft entstehen, die in ihrer Größe mit dem Bodensee vergleichbar ist. Das wird nicht ohne Auswirkungen auf das Klima und, in ebenfalls unbekannter Weise, auch auf das regionale Grundwasser bleiben. Das Schutzziel „Grundwasserqualität in der Region“ verfolgt die Hydrogeologie, Prof. Dr. W. Gläßer, des Umweltforschungszentrums in Halle (UFZ-HG). Die mineralogischen Untersuchungen in diesem Zusammenhang sind mit Prof. Dr. H. J. Pentinghaus im Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (ITC-WGT/Technische Mineralogie) vereinbart und unter diesem Dissertationsthema von 01.07.1995 bis 30.06.1998 durchgeführt worden. Das Vorhaben war Bestandteil einer Kooperation des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK, ITC-WGT/TM) mit dem UFZ-HG im Rahmen der HGF. Die Untersuchungen betrafen die Braunkohletagebaue Cospuden und Zwenkau südlich Leipzig. Von ihnen stammt auch das Probengut: Bohrproben aus Cospuden, Sedimente aus dem Unverritzten und Proben aus dem Oberflächenbereich in Zwenkau.

1.1 Folgen des Braunkohlenbergbaus

Die Öffnung der Braunkohlenlagerstätten im Tagebau schafft nach der Entnahme der Kohle große Restlöcher, die in der Regel bis in den Grundwasserbereich reichen und sich im Laufe der Zeit mit Wasser füllen oder gezielt geflutet werden. In diesen Löchern ist der Abraum abgelegt, der in Mitteldeutschland aus tertiären und quartären Sedimenten besteht. Das Grundgebirge liegt hier in geringer Tiefe, 40 bis 60 m, die laterale Ausdehnung ist enorm. Die nun gemischten Sedimente enthalten in unbekannter Menge Pyrit, der durch Zutritt von Wasser und Luftsauerstoff in der ersten Stufe unter Bildung von Schwefelsäure und Freisetzung von wasserlöslichem FeSO₄ oxidiert wird. Die Schwefelsäure kann, je nach den herrschenden Randbedingungen, weitere Minerale der Sedimente auflösen oder bei Sickerwasserbildung aus den Sedimenten ausgespült werden. Die Gesamtheit der Vorgänge wird in der internationalen Literatur besonders unter dem Begriff **Acid Mine Drainage** (AMD) zusammengefaßt, den ich in dieser Arbeit verwende. AMD ist ein internationales Problem, denn weltweit werden jährlich rund 35 km³ Gesteinsmaterial mit einem Pyritanteil unter 1% abgebaut, so dass insgesamt rund 0,35 km³ Pyrit der Verwitterung durch anthropogene Aktivitäten ausgesetzt sind. Die umfangreiche Literatur gibt viele verwertbare Hinweise auf die in Mitteldeutschland existierenden Probleme; jedoch lässt sich die sorgfältige individuelle Datenerhebung zur Grundlage aller Bewertungen nicht umgehen.

1.2 Problem der Folgen der Flutung der Braunkohlenkippen in Mitteldeutschland

Die Folgen der zukünftigen Flutung der Tagebaurestlöcher in Mitteldeutschland und auch in der benachbarten Lausitz (Lausitzer Revier) sind Gegenstand laufender öffentlicher Diskussionen. Hierbei steht jedoch die Vermarktung der neuen Seen und ihrer Ufer als Landschaft für die zukünftige Naherholung im Vordergrund, was durch die Öffentlichkeitsarbeit der Landesregierung und von der LMBV (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH) besonders positiv dargestellt wird. Das Gefährdungspotenzial der instabilen Böschungen ist bekannt, und man begegnet diesen Setzungsfließgefahren durch Verringerung der Böschungsneigungen und mit umfangreichen Maßnahmen zur Verdichtung, LMBV, 1996. Bodenkundliche Untersuchungen sind bisher offensichtlich

nicht systematisch mit dem Ziel durchgeführt worden, die stofflichen Gründe dieser Kippen-Instabilitäten zu erarbeiten. In geringem Umfang werden auch die Möglichkeiten einer Versauerung der Flutungsseen betrachtet und zukünftige Maßnahmen empfohlen, die insgesamt auf eine Neutralisierung mit den unterschiedlichsten Verfahren hinauslaufen.

Die ingenieurmäßige Behandlung der Probleme steht im Vordergrund der Aktivitäten und nicht die vorherige wissenschaftliche Aufklärung mit dem Ziel, die Folgen von Maßnahmen voraussagbar zu machen.

Die Minerale der Sedimente in denen die Kohlenflöze eingebettet sind stehen mit dem anaeroben Grundwasser im Gleichgewicht, so dass stoffliche Exporte über die Grundwasserleiter durch die Löslichkeiten unter den herrschenden Zustandsbedingungen reguliert werden. Die gemischten Sedimente der Kippenkörper sind nun in erheblichem Umfang dem Zutritt von meteorischem Wasser und Luftsauerstoff ausgesetzt mit, den Folgen der Oxidation der Sulfide - damit ist besonders Pyrit betroffen – aber auch organischer Massen. Die Pyritoxidation mit der Bildung freier Schwefelsäure ist nun der Motor für weitreichende chemische Veränderungen der Minerale in den Sedimenten unter Bildung großer Mengen wasserlöslicher und schwer löslicher Sekundärphasen sowie der Freisetzung ökotoxischer Elemente. Über diese Inventare und deren Entwicklung in den Kippenkörpern gibt es bisher keine umfassenden Untersuchungen mit dem Ziel, ihren Verbleib und ihre Dispergierung nach der Flutung zumindest abschätzen zu können. Somit lassen sich gegenwärtig auch keine Vorstellungen über das Gefährdungspotenzial einer Flutung gewinnen, wenn zuvor keinerlei Maßnahmen zur Untersuchung der Versauerung der Kippenkörper durchgeführt wurden.

1.3 Aufgabenstellung dieser Arbeit

Die Erfassung der mineralogischen Veränderungen in den abgelegten gemischten Sedimenten des Abraums, die durch die Belüftung und den Eintrag meteorischen Wassers erfolgen, sind Aufgabe dieser Arbeit. Im Einzelnen besteht sie darin,

- zunächst den mittleren Pyritgehalt des unveränderten Kippenkörpers zu ermitteln,
- die mineralogischen Zustände teufenabhängig in einem älteren Kippenbereich zu erfassen,
- die Kinetik der Pyritoxidation und der Bildung von Sekundärmineralen abzuschätzen und
- die wasserlöslichen Folgeinventare zu bestimmen.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist dann eine erste Abschätzung der Gefährdungspotenziale einer Flutung der Kippenkörper in Cospuden und Zwenkau und ihre Bedeutung für die Braunkohlentagebaue in Mitteldeutschland vorzunehmen.

1.4 Untersuchungsmethoden

Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse

Zur röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse (XRD) stand ein Siemens D5000 Diffraktometer mit Szintillationsdetektor zur Verfügung. Es wurde mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung (1,54051 Å) bei Raumtemperatur (20°C) gearbeitet. Die Proben wurden fein gemahlen, in Kunststoffprobenhalter eingefüllt, die Oberflächen mit einem Objektträger geglättet. Die Messung erfolgte in Reflexionsstellung schrittweise von 5 bis 65° 2θ mit Schrittweiten von 0,01° 2θ und Meßzeiten von 2-5 Sekunden pro Schritt bei einer Probenrotation von 30 min⁻¹.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden zwischen 4000 und 200 cm⁻¹ aufgenommen. Die Proben wurden nach der KBr-Technik präpariert und mit einem FT-IR (IFS48, Fa. Bruker) gemessen. Dazu wurde 3 mg Probe mit 300 mg KBr im Achatmörser zur homogenen Mischung verrieben. Fünfzig Milligramm der Mischung wurden abgenommen und unter Vakuum zur Tablette gepreßt.

Differential-Thermo-Analyse/Thermo-Gravimetrie (DTA/TG)

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Proben stand ein Gerät der Fa. Seiko Instruments (SSC 5200 SII) zur Verfügung. Alle Proben wurden bei 60°C vorgetrocknet. Zur Messung wurden ca. 30 mg gepulvertes Material verwendet. Die Messung erfolgte unter Argon (Reinheitsgrad 5.0) mit einem Gasdurchfluss von 150 ml/min. Die Aufheizrate betrug $HR=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und es wurde im Temperaturbereich von 100°C bis 1200°C gemessen. Als Referenzmaterial diente eine annähernd gleich große Menge an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rasterelektronenmikroskopie (REM), Mikrosonde, Röntgenfluoreszenz

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Philips (Typ SEM 505) mit einer Einheit für energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDS) der Fa. EDAX durchgeführt. Die Dokumentation erfolgte mit einer Polaroidkamera (Polaroidfilm PolaPan 400 ASA, schwarz-weiß, mittlerer Kontrast). Die kleineren Proben wurden in Ethanol suspendiert und auf den mit einer Kohlenstoffolie belegten Aluminiumträger aufgebracht. Die größeren Proben wurden mit Leitsilber auf den Aluminiumträger geklebt und nach dem Trocknen mit Gold oder Kohlenstoff besputtert.

Chemische Analysen der Sedimentproben wurden auch mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDS) und wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

Die (EDS) Messungen wurden an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Camscan FE 44) durchgeführt. Für die quantitative Bestimmung wurde eine standardlose Methode wie von BERNOTAT & ROEMER, 1996 beschrieben, angewendet.

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden an einem Sequenzspektrometer (Typ SRS 303) der Fa. Siemens durchgeführt.

Lichtmikroskopie

Die lichtoptischen Untersuchungen der Gefüge wurden an einem Polarisationsmikroskop der Fa. Leitz (Typ DMXRP) mit bis zu 500facher Vergrößerung und an einem Stereomikroskop der Fa. Leica (Typ MZS) mit bis zu 50facher Vergrößerung durchgeführt. Die Fotodokumentation erfolgte mit einer Kleinbildkamera (Film Agfacolor Ultra 50).

Gesamtkohlenstoffbestimmung

Für die Kohlenstoffbestimmung TC stand ein Gerät der Fa. Stroehlein (Typ CS-MAT 550) zur Verfügung. Es wurden 50-150 mg der Feststoffprobe in ein zuvor ausgeglühtes Porzellschiffchen eingewogen und in ein auf 1200°C aufgeheiztes Ofenrohr aus Keramik gebracht. Die Probe wurde mit Sauerstoff (Reinheit 99,994%) umspült und verbrannt. Das entstehende Kohlendioxid wurde durch den Gasstrom in Massküvetten geleitet und IR-spektroskopisch detektiert. Die Kalibrierung des Integrators erfolgte mit Calciumcarbonat.

Chemische Analyse

Die Zusammensetzung der wasserlöslichen Inventare der Sedimentproben wurde quantitativ mit einem induktiv gekoppelten Plasma-Atom-Emissionsspektrometer (ICP-AES) der Fa. Varian (Typ Vista-AX) bestimmt.

Dichtentrennung mittels Schwereflüssigkeit

Die Methode beruht auf den unterschiedlichen Dichten der Minerale. Das abzutrennende Mineral schwimmt entweder in einer Flüssigkeit auf oder sinkt unter. Zur Separierung wurde ein Scheidetrichter verwendet. Das Glasgefäß wurde bis etwa zur halben Höhe mit einer wässrigen Lösung von Natriumpolywolframat [$\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$] gefüllt und dann 10 g trockener Probe zugegeben. Nach mehrfachem Umrühren und mehrstündigem Absitzenlassen, wurde die schwere Fraktion durch Öffnen des Glashahns von den aufschwimmenden Mineralen abgetrennt. Nach der Trennung wurde die Probe mit deionisiertem Wasser gut ausgewaschen und bei 60°C getrocknet.

Soxhlet-Test

Unter der Soxhlet-Extraktion versteht man eine Fest/Flüssig-Extraktion unter kontinuierlichem Rückfluß, wie sie in der Abbildung A 1 dargestellt ist. Hierbei wird deionisiertes Wasser im Destillationskolben zum Sieden erhitzt. Es steigt als Dampf auf, wird im Kühler kondensiert, tropft in die Extraktionshülse aus Filterpappe, die die Probe enthält und fließt periodisch durch den Überlauf als Extrakt in den Kolben zurück. Die extrahierten Stoffe aus der Probe werden im Kolben angereichert, während das Wasser erneut verdampft, kondensiert und die Probe weiter reagiert. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Proben immer mit destilliertem Wasser in Kontakt sind. Der Korrosionsverlauf entspricht einem offenen System. Da das Verfahren gegenüber der Atmosphäre auch als geschlossenes System betrieben werden kann, ist die Sauerstoffkonzentration, unter der die hydrolytischen Reaktionen ablaufen, kontrollierbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sowohl die im Einzelfall gebildeten Protonen bzw. Hydroxylionen laufend abgeführt werden und dadurch sehr starke Änderungen des pH-Werts in der Umgebung der Probe vermieden werden. Auch die Aktivitäten der gelösten Bestandteile haben Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen, sie werden durch den zyklischen Wechsel der Reaktionslösung gering gehalten.

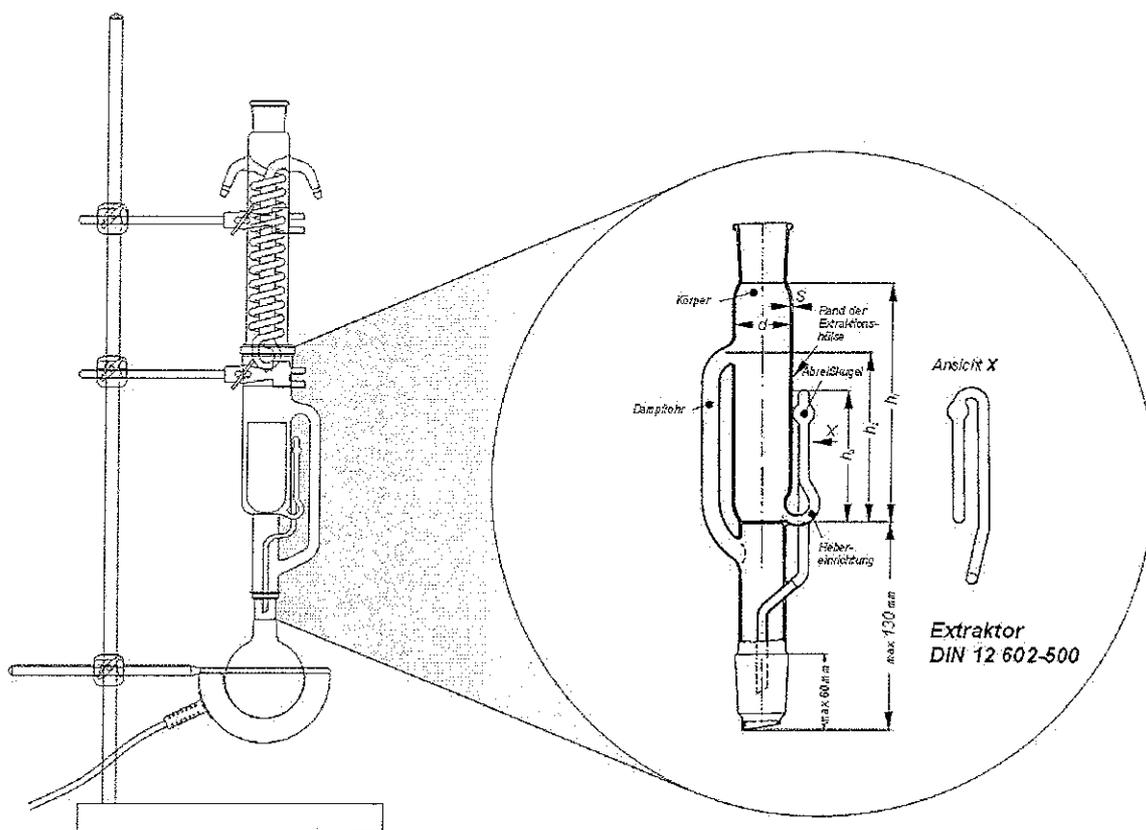


Abbildung A 1: Soxhletapparatur

Das Verfahren der Soxhlet-Extraktion ist schon früh zur Untersuchung von Verwitterungsreaktionen benutzt worden, wie PERRUCHOT, 1976, zusammengefasst hat. Besonders bewährt hat sich die Methode bei der Bestimmung des relativen hydrolytischen Verhaltens von Alkaliborosilikatgläsern, die für die Verfestigung hochradioaktiver Abfälle entwickelt wurden. Versuche liefen bis über 3 Jahre hinaus. Das Ergebnis war ein homogener Stoffabtrag, so dass zylindrische Formkörper auch nach sehr langer Reaktionszeit formtreu blieben, obwohl sie $\frac{3}{4}$ ihres Volumens verloren hatten, PENTINGHAUS, persönliche Mitteilung. Der Massenverlust läuft mit der Zeit proportional. Oberflächenschichten bilden sich aus, wenn die Gläser z.B. dreiwertiges Eisen enthalten. Die Kinetik solcher hydroly-

tischer Reaktionen ist sehr stark vom Oberflächen- zu Volumenverhältnis im Reaktionsraum abhängig. Da sich im Soxhletreaktor dieses Verhältnis innerhalb eines Zyklusses laufend bis zu einem Minimalwert ändert, kann man die Kinetik nur an den Integralwert anbinden. MASSARD, 1977, hat Auflösevorgänge unter diesen Bedingungen an einem Obsidianglas untersucht und thermodynamisch modelliert.

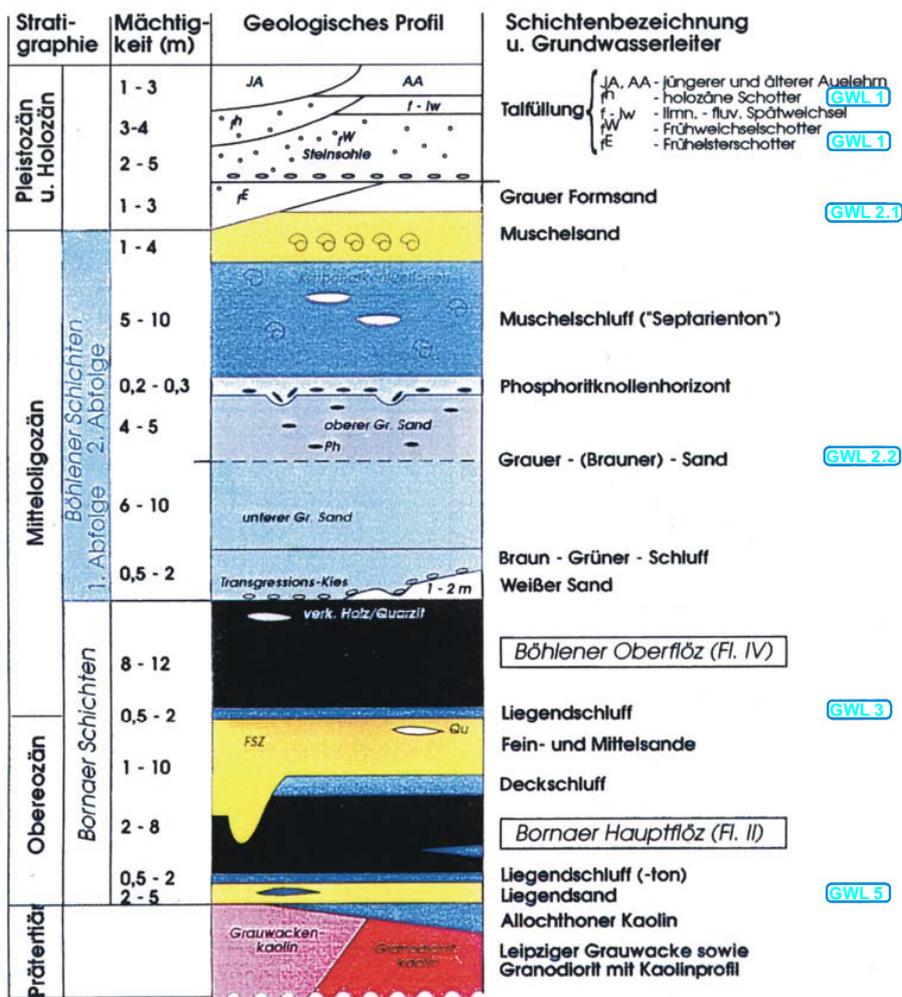
Für alle Versuche wurde ein Soxhletapparat nach DIN 12 602-500 mit einem Volumen von 100 ml verwendet. Die Temperatur im Extraktionsraum betrug etwa 79°C und im Kolben 98°C. Die Intervallzeit für die Leerung des Extraktors betrug 20 bis 40 min. In einer Stunde wurden dadurch rund 200 ml destilliertes Wasser der Probe zugeführt.

Die Methode wurde in dieser Arbeit für die Oxidation und Auslaugung von Pyrit und die Hydrolyse von synthetischem Jarosit angewendet.

2 Regionale Geologie, Petrographie der Sedimente

Die benachbarten Tagebaue Cospuden und Zwenkau liegen, geographisch gesehen, im südlichen Teil der Leipziger Bucht. Hier bedecken tertiäre und jüngere Lockergesteinsschichten den älteren Untergrund mit einer Mächtigkeit von 40 bis 60 m. Ihre Sedimentation begann im tieferen Eozän. Zwischen dem Miozän und dem Miozän bestand eine Binnensenke, das Weißeelsterbecken. Die Sedimentation umfasst insgesamt sowohl fluviale und limnische als auch litorale und flachmarine Ablagerungen. Während des Tertiärs herrschten in der weiteren Umgebung vulkanische Aktivitäten, so dass auch temporäre Einträge vulkanischer Aschen in das flache Meer wahrscheinlich sind. Das betrifft in der Arbeit den Befund der Heulanditbildung im „Grauen Sand“.

Die geologische Schichtenfolge des Sedimentkörpers ist nach BELLMANN et al., 1994, in der Abbildung A 2 wiedergegeben. Sie zeigt, dass die Mächtigkeit der stratigraphischen Einheiten in erheblichem Umfang variabel ist, was für die Bestimmung der mittleren Zusammensetzung eines großen Kippenkörpers aus abgelegten gemischten Sedimenten eine zusätzliche Schwierigkeit bedeutet. Ein auf Schnittkarten beruhender Verlauf ist für die Abschätzung der Modulation der individuellen Mächtigkeiten von großem Wert. Solch einen Schnitt durch das Braunkohlenabbau Feld Cospuden-Zwenkau zeigt die Abbildung A 3, die Prof. W. Gläßer, UFZ-Hydrogeologie, Halle, zur Verfügung gestellt hat.



BELLMANN/EISSMANN, 1990

Abbildung A 2: Geologische Schichtenfolge des Tagebaus Cospuden

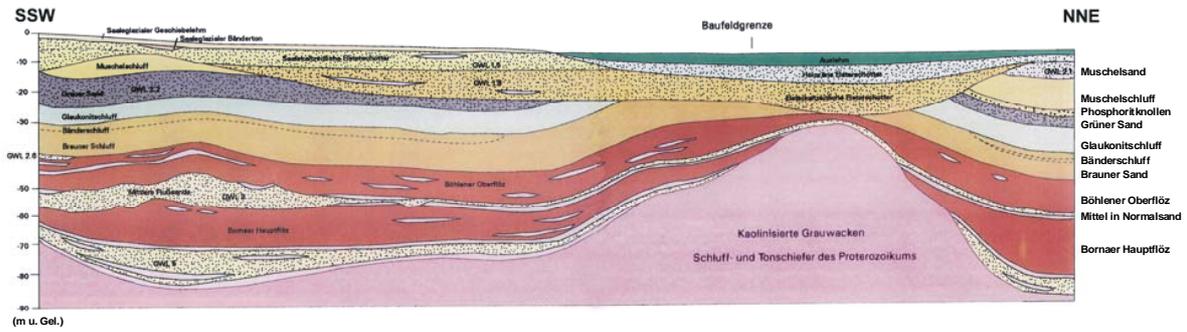


Abbildung A 3: Geologischer Schnitt durch das Braunkohlenabbaufeld Cospuden-Zwenkau, Länge 5,6 km (Persönl. Mitt., Prof. Gläßer, UFZ-HG, Halle)

Die regionale Petrographie der Abraumschichten der Braunkohle in der Leipziger Bucht südlich von Leipzig hat BELLMANN, 1976, in seiner Dissertation untersucht. Eine Zusammenfassung der Mineralgehalte der Abfolgen der Beckenfazies nach BELLMANN, et al., 1984, gibt die Tabelle TA-1 wieder. Sie enthält wichtige Referenzwerte für die Abschätzung der mittleren Zusammensetzung der gemischten Sedimente des Abraums.

Tabelle TA-1: Mineralgehalte der Abfolgen der Beckenfazies – über mehrere Proben gemittelte Massenanteile (BELLMANN et al., 1984)

| Folge | Bezeichnung der Schicht | Anzahl der Proben | I | M-I-WL | Chl | Kao | Q | Kfs | Pl | Ca | Do | Py |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------|----|--------|-----|-----|----|-----|----|----|----|-----|
| Graue Folge | Grauer Formsand | 8 | 14 | 9 | 2 | 2 | 47 | 8 | 16 | Sp | 1 | 1 |
| | Muschelsand | 6 | 15 | 16 | 4 | 2 | 39 | 1 | 10 | 4 | 7 | 2 |
| | Muschelschluff | 16 | 16 | 24 | 2 | Sp | 33 | 2 | 6 | 9 | 6 | 2 |
| Braun-grüne Folge | Grauer Sand | 7 | 9 | 5 | Sp | 1 | 75 | 4 | 3 | Sp | 1 | 2 |
| | Glaukonitschluff | 12 | 23 | 20 | 1 | 6 | 41 | 2 | 1 | Sp | Sp | 6 |
| | Bänderschluff | 6 | 28 | 19 | 2 | 15 | 28 | Sp | - | Sp | 1 | 7 |
| | Brauner Schluff | 5 | 22 | 22 | 1 | 4 | 44 | - | - | - | - | 6 |
| | Schluffiger Brauner Sand | 3 | 14 | 22 | - | Sp | 51 | 4 | 1 | - | - | 8 |
| Weißer und Braune Sandfolge | Weißer Sand | 2 | 3 | - | - | - | 95 | 2 | - | - | - | (+) |

I - Illit; M-I-WL - unregelmäßige Monmorillonit-Illit-Wechselagerungen; Chl - Chlorit; Kao - Kaolinit; Q - Quarz; Kfs - Kalifeldspat; Pl - Plagioklas; Ca - Calcit; Do - Dolomit; Py - Pyrit; Sp - Spuren

3 Niederschläge, regionale Hydrologie

Die Höhe der Niederschläge ist insofern von Bedeutung, als sie die Mengen an Sickerwasser in den Kippen der abgelegten Sedimente bestimmt und damit Einfluss auf den Transport der durch Pyritoxidation freigesetzten löslichen Inventare nimmt. Dadurch wird die Bildung sekundärer Folgminerale in situ befördert oder unterdrückt. Die Niederschläge im Mitteldeutschen Revier liegen in einer Größenordnung von bis zu 600 mm pro m² und Jahr. Glücklicherweise sind für Zwenkau in den letzten Jahren von der TU in Braunschweig die Daten gemessen worden, die Herr R. Dohrmann, UFZ-HG, Halle zur Verfügung gestellt hat. Sie sind in der Abbildung A 4 graphisch dargestellt.

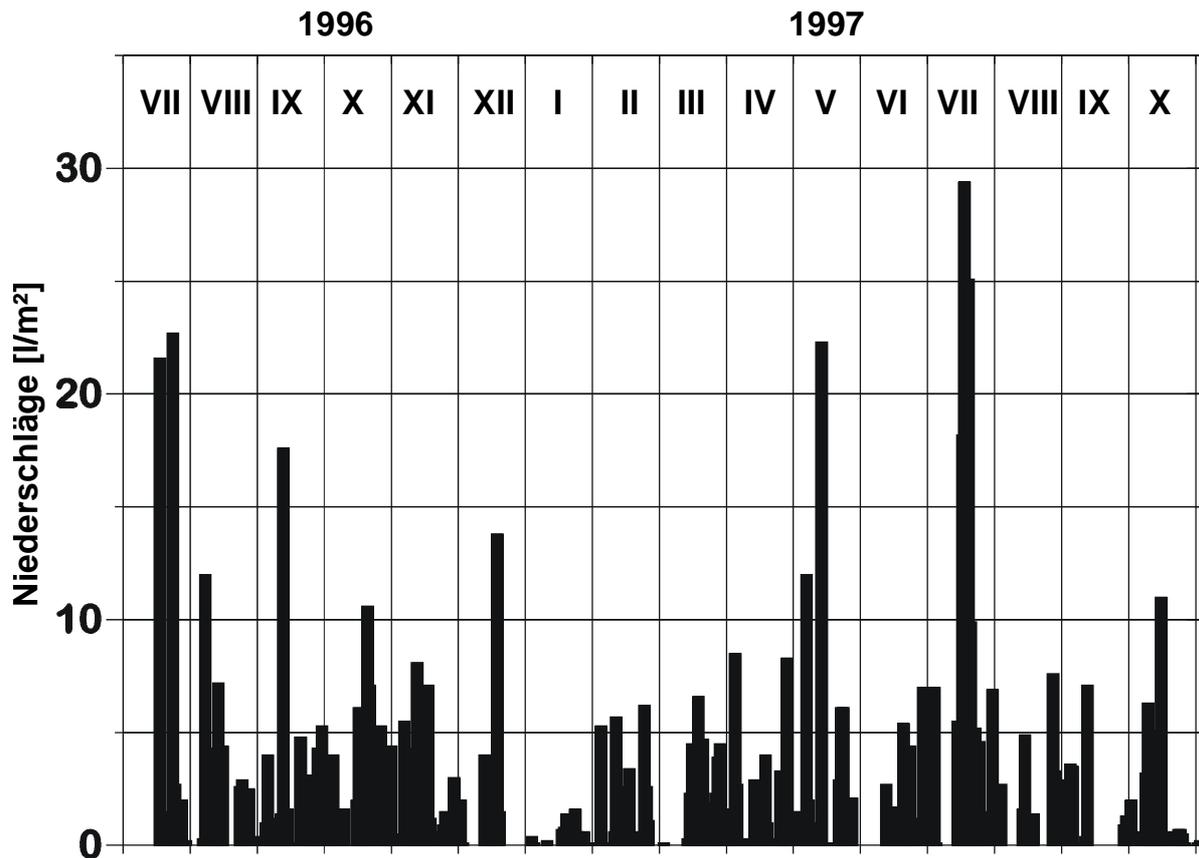


Abbildung A 4: Niederschläge 1996 und 1997 auf der Kippe Zwenkau (Quelle TU-Braunschweig)

Die regionale Hydrogeologie ist bis auf den untersten Wasserleiter oberhalb des Grundgebirges durch den Tagebau unterbrochen. Durch die Wasserhaltung für den Bergbau ist zudem eine großräumige Wasserabsenkung durchgeführt worden, die die alten Wasserleiter trockengelegt hat. Ihre ursprüngliche Lage ist aus der Abbildung A 2 zu entnehmen. Die Grundwasserabsenkungstrichter haben gewaltige Ausmaße. Nach Angaben des UMWELTBUNDESAMTES, 1997, ist im Mitteldeutschen Revier die betroffene Fläche 1.100 km² groß und das bei Tiefen von 60 bis 70 Metern. Daraus ergibt sich ein Grundwasserdefizit von 5,6 km³. Das Volumen der aufzufüllenden Restlöcher liegt bei 2,5 km³. Diese Defizite schließen eine unkontrollierte Selbstflutung von Restlöchern weitgehend aus, die zu einer Mobilisierung von Schadstoffen führen könnte. Die geplanten kontrollierten Flutungen, die eine schnelle wasserbauliche Sanierung und ökologische Rekultivierung der Braunkohlengebiete verfolgen, sind jedoch als voreilig einzustufen, solange über die durch Wasser mobilisierbaren Inventare in den Kippenkörpern keine belastbaren Daten vorliegen.

B Charakterisierung der Proben aus dem ungestörten Profil

1 Probennahme

Die Probennahme erfolgte im Braunkohlentagebau Zwenkau zusammen mit der Arbeitsgruppe von Prof. W. Gläßer des UFZ-HG, Halle. Es wurden insgesamt sechs Lockersedimentproben (drei aus März 1996 und drei aus Januar 1998) an der Böschungsoberfläche der Abbauseite des Tagebaus Zwenkau entnommen.

In Zwenkau und Cospuden sind nach BELLMANN, 1976 und BELLMANN et al., 1994, Abbildung A 2, die Probe GSA dem Grauen Sand, die Probe GLS dem Glaukonitschluff und die Probe SABS dem Braunen Schluff, den drei mächtigsten Schichten zuzuordnen, die über dem Böhlener Oberflöz anstehen. Sie werden als Böhlener Schichten bezeichnet. Es handelt sich um marine mitteloligozäne Ablagerungen. Sie haben sich vor rund 26 Millionen Jahren in einem 60 bis 100 m tiefen Meer gebildet.

Nach dem Zeitpunkt der Anlieferung wurden die Proben mit den Nummern 1 oder 2 bezeichnet. Die Proben vom März 1996 wurden in Plastiksäcken, die von Januar 1998 in Plastikflaschen unter Inertatmosphäre transportiert und gelagert. Die Art und Weise der Aufbewahrung ist der Grund für die beobachteten unterschiedlichen chemischen Veränderungen der Proben (s. Tabelle TB-2).

2 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung wurde durch Siebung ermittelt. Dazu wurden vier Normprüfsiebe (Prüfsiebe nach DIN 4188) mit verschiedenen Maschenweiten (250, 125, 63 und 45 µm) eingesetzt.

Die Sedimentproben wurden zunächst einen Tag im Trockenschrank bei $T = 75^{\circ}\text{C}$ getrocknet, dann abgewogen und gesiebt. Die Sedimentprobe GLS_1 konnte nach der Trocknung wegen Verfestigung nicht mehr gesiebt werden. Die Siebrückstände wurden ausgewogen und die Massenverluste ermittelt. Die Korngrößenverteilungen sind in Tabelle TB-1 aufgelistet.

Tabelle TB-1: Korngrößenverteilungen von Sedimentproben aus dem Unverritzten im Tagebau Zwenkau

| Kornfraktion [µm] | GSA_1 [Gew.-%] | SABS_1 [Gew.-%] |
|------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| > 250 | 7,5 | 11,5 |
| 125...250 | 16,6 | 22,6 |
| 63...125 | 56,0 | 50,5 |
| 45...63 | 14,0 | 8,8 |
| < 45 | 5,9 | 6,6 |
| Σ | 100,0 | 100,0 |

Bei Betrachtung der Korngrößenanalysen der Sedimentproben aus dem Unverritzten in Tabelle TB-1 fällt auf, dass die Proben GSA_1 und SABS_1 in ihrer Korngrößenverteilung

sehr ähnlich sind. Aus der Summenkurve, Abbildung B 1, ist zu sehen, dass die beiden Proben einer „Sand-Klasse“ zuzuordnen sind.

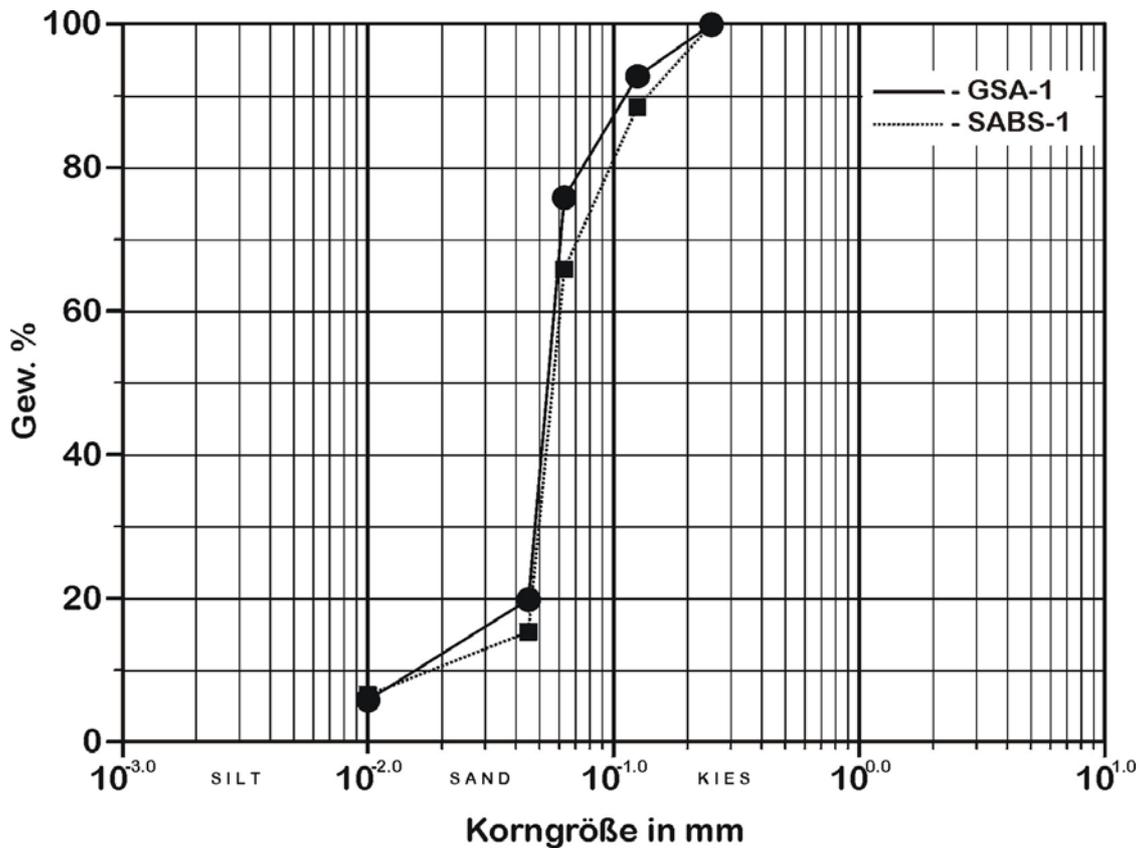


Abbildung B 1: Summenkurve der Korngrößen in den Sedimentproben GSA_1 und SABS_1 aus dem Unverritzten.

3 Mineralphasenbestand

3.1 Ausgangsmineralogie

Der Mineralphasenbestand des Ausgangsmaterials wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie-, Röntgenfluoreszenz- und Thermoanalyse bestimmt.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung der Proben aus dem ungestörten Profil wurde in dieser Arbeit ausschließlich röntgendiffraktometrisch vorgenommen. Die Ergebnisse werden bei den einzelnen Phasen im Detail vorgestellt. Die zur Auswertung verwendeten Diffraktogramme sind zum Beleg im Anhang in den Abbildungen AN 1 - 6 beigelegt. Die röntgendiffraktometrischen Befunde in ihren relativen Aussagen werden in der folgenden Tabelle TB-2 vorangestellt.

Tabelle TB-2: Die röntgendiffraktometrische Befunde in relativer Aussage

| Proben | | Kristallarten | Merkmale der Pyritoxidation | Bemerkungen | |
|--------|---|--------------------------|---|-----------------|---|
| GSA | 1 | a | Q, I, K, Py | sehr wenig Gips | In 4 Fraktionen aufgeteilt. Quarzgehalte $\approx 60\%$. Heulandit in der Fraktionen $< 45\mu\text{m}$. |
| | | b | Q ₀ , I, K, Py ₀₀ | wenig Gips | Die Probe wurde durch Ultraschallbehandlung vom Quarz abgetrennt (leichtere Fraktion) |
| | | c | Q, I ₀₀ , K ₀₀ | kein Gips | Die Probe wurde durch Ultraschallbehandlung und Abschwemmen getrennt (schwerere Fraktion) |
| | | d | Q, I ₀₀ , K ₀₀ | Gips | weniger Heulandit |
| | 2 | a | Q, I, K, Py ₀ | Gips | Heulandit |
| | | b | Q, I, K, Py ₀ | | Heulandit |
| c | | Q, I, K, Py ₀ | | Heulandit | |
| GLS | 1 | a | Q, I, K, Py | sehr wenig Gips | Keine Fraktionierung |
| | | b | Q, I, K, Py ₀₀ | Gips | Keine Fraktionierung |
| | 2 | a | Q ₀ , I, K, Py | kein Gips | Keine Fraktionierung |
| SABS | 1 | a | Q, I, K, Py | sehr wenig Gips | In 4 Fraktionen aufgeteilt. Quarzgehalte $\approx 40\%$. |
| | | b | Q ₀ , I, K, Py | Gips | Die Probe wurde durch Ultraschallbehandlung vom Quarz abgetrennt (leichtere Fraktion) |
| | | c | Q ₀ , I, K, | Gips | Es wurde Melanterit nachgewiesen |
| | | d | Q ₀ , | wenig Gips | Melanterit |
| | | e | Q, I ₀₀ , K ₀₀ , | Gips | Es wurde Melanterit nachgewiesen |
| | 2 | a | Q, I, K, Py | Gips | Melanterit ₀₀ |
| | | b | Q, I, K, Py | Gips | Es wurde Melanterit nachgewiesen |
| | | c | Q, I, K, Py | Gips | Es wurde Melanterit nachgewiesen |

Qu - Quarz, K - Kaolinit, I - Illit, Py - Pyrit, 0 - wenig, 00 - sehr wenig

GSA: 1a - die Proben aus März 1996, 1b - im März 1997 geröntgt, 1c - im August 1997 geröntgt, 1d - im November 1997 geröntgt, 2a - die Probe aus Januar 1998, 2b - im Juli 1998 geröntgt, 2c - im Mai 1999 geröntgt.

GLS: 1a - die Proben aus März 1996, 1b - im November 1997 geröntgt, 2a - die Probe aus Januar 1998.

SABS: 1a - die Proben aus März 1996, 1b - im März 1997 geröntgt, 1c - im August 1997 geröntgt, 1d - im November 1997 geröntgt, 1e - im Februar 1998 geröntgt, 2a - die Probe aus Januar 1998, 2b - im Juli 1998 geröntgt, 2c - im Mai 1999 geröntgt.

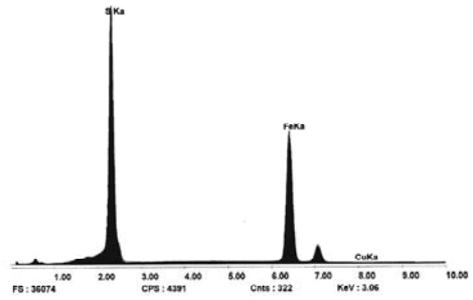
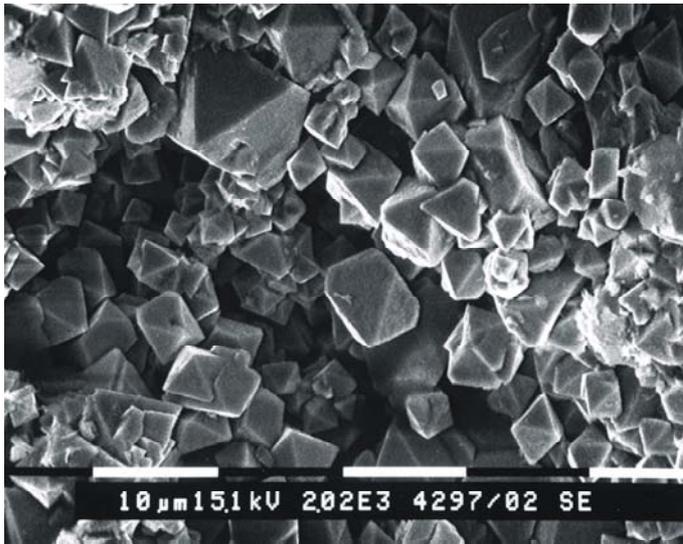
3.2 Pyrite

In den Proben aus dem Unverritzten ist, wie im Abraum in Cospuden und Zwenkau, nur Pyrit und kein Markasit nachzuweisen. Es existieren zwei morphologisch und genetisch unterscheidbare Arten. Das sind im Wesentlichen die Framboide aus den Tonen und die häufig an die Zellmorphologie der ehemaligen Hölzer angebundenen Pyrite aus der Kohle. Die Pyrite bilden hauptsächlich Framboide, wenn sie, wie in diesen Proben, an die Tonfraktionen gebunden sind. Es gibt jedoch auch kleine Leisten von zusammengewachsenen Pyriten. In den Abbildungen B 2a, b und c sind ihre charakteristischen Morphologien und Agglomerationen dargestellt. Die Korngrößen bewegen sich zwischen 2 und 10 μm . Diese Werte sind für die Berechnung der Kinetik der Pyritoxidation von Bedeutung.

Für eine weitere Untersuchung ist aus der Probe SABS_1 eine Fraktion von Pyriten durch Schwereretrennung gewonnen worden, Abbildung B 2a und b. Eine repräsentative energiedispersive Analyse über alle Körner gibt keinen Hinweis auf nennenswerte Cu-Gehalte, im Gegensatz zu einer Analyse von Pyriten aus der Kohle. In der Tabelle TB-3 sind einige Analysewerte von Pyriten aus einer Leiste und aus der Kohle gegenübergestellt.

Tabelle TB-3: Pyrite als Quelle von Schwermetallen

| Elemente (ppm) | Cu | Zn | Pb | As |
|----------------|-----|-----|-----|-----|
| Framboide | - | 193 | 293 | 638 |
| Aus der Kohle | 149 | 337 | 133 | - |



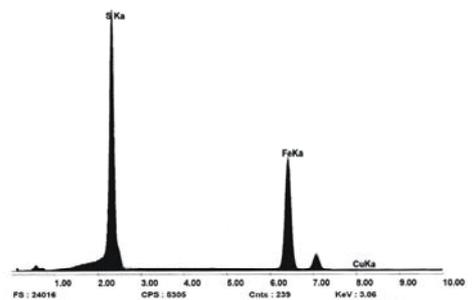
| Element K | Verhältnis | Gew. % | Atom % |
|-----------|------------|---------|---------|
| S K | 0.4573 | 52.940 | 66.209 |
| Fe K | 0.5427 | 47.060 | 33.791 |
| Cu K | 0.0000 | 0.000 | 0.000 |
| Total | | 100.000 | 100.000 |

K=K-Linie

Abbildung B 2a: Sekundärelektronenbild (SE-Bild) einer Pyritleiste und zugehörige EDX-Analyse aus dem Konzentrat der Probe SABS_1.



Abbildung B 2b: Typische Framboide aus dem Konzentrat der Probe SABS_1 (SE-Bild, REM).



| Element K | Verhältnis | Gew. % | Atom % |
|-----------|------------|---------|---------|
| S K | 0.4949 | 55.964 | 68.882 |
| Fe K | 0.5051 | 44.036 | 31.118 |
| Cu K | 0.0000 | 0.000 | 0.000 |
| Total | | 100.000 | 100.000 |

Abbildung B 2c: Pyrite aus der Kohle und zugehörige EDX-Analyse (SE-Bild, REM).

3.3 Tonminerale

Eine detaillierte petrographische Untersuchung der Sedimente im Raum Zwenkau durch BELLMANN, 1976, ergab an Tonmineralen Illit, Montmorillonit-Illit-Wechsellagerungen, Kaolinit und, in geringen Anteilen, Chlorit, s. Tabelle TA-1, so dass sich die Charakterisierung der Proben aus dem ungestörten Profil daran orientieren konnte. Sie wurde in dieser Arbeit ausschließlich röntgendiffraktometrisch vorgenommen. Die Befunde von BELLMANN, 1976, konnten voll bestätigt werden. In den Abbildungen B 3a, b, c und d sind die Diffraktogramme der unterschiedlichen Proben wiedergegeben. Der Hauptteil der Tonminerale befindet sich in den Feinfraktionen, wie man in den Röntgenaufnahmen der Abbildung B 3a und b erkennen kann. Somit ist für eine verfeinerte Bestimmung immer diese Kornfraktion heran-zuziehen. Die Probe GLS konnte, wie bereits beschrieben, nicht durch Siebung getrennt werden. Das Diffraktogramm der Gesamprobe GLS ist in Abbildung B 3c dargestellt. Eine Variante zur Anreicherung von Tonmineralen bestand darin, eine Suspension des gemischten Sediments mit Ultraschall zu behandeln und danach die feine Suspension abzudekantieren und schließlich zu zentrifugieren. Das Resultat ist eine deutliche Anreicherung, wie die Abbildung B 3d mit den Streukurven der Proben GSA und SABS zeigt. Da eine quantitative Beschreibung der Tonminerale nicht Ziel der Arbeit war, sind lediglich einige Charakterisierungen vorgenommen worden. Auch von einer Durchführung chemischer Analysen ist abgesehen worden. Der von BELLMANN, 1976, bestimmte Phasenbestand wurde in der Größenordnung bestätigt. Zur Orientierung sind die Streukurven mit den Liniendiagrammen eines Kaolinites und Illits aus der PDF-Datenbank unterlegt. Diese beiden Phasen sind leicht zu identifizieren. Trotz der schonenden Behandlung ist in der an Quarz abgereicherten Probe SABS, Abbildung B 3d, schon Gips als Sekundärphase aus der Reaktion von H_2SO_4 mit Karbonaten und/oder anderen Mineralen der Probe nach partieller Pyritoxidation nachweisbar, siehe dazu den recht starken Reflex (020) bei $11,6^\circ$ 2-Theta. Karbonate konnten wegen der geringen Gehalte auf diese Weise nicht nachgewiesen werden. Aber in der Feinfraktion der GSA-Probe ist ein erheblicher Anteil von Heulandit an den beiden starken Reflexen (020) und (200) um 10° 2-Theta zu erkennen, Abbildung B 3a. Näheres zu diesem überraschenden Befund ist im Abschnitt 3.5 weiter unten ausgeführt.

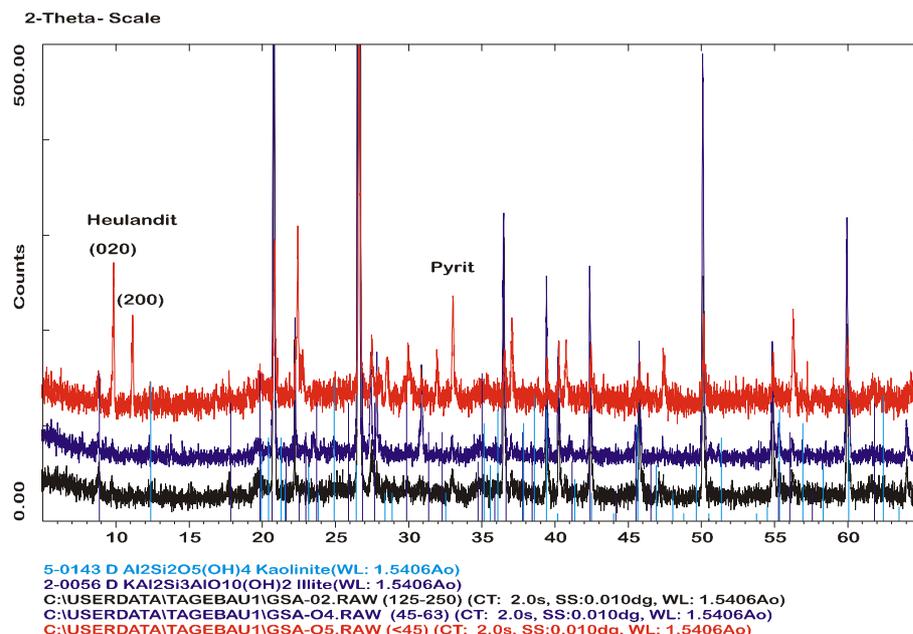


Abbildung B 3a: Probe GSA. Röntgendiffraktogramme der Kornfraktionen (125 – 250 µm), (45 – 63 µm) und < 45 µm (CuK α -Strahlung).

Die von BELLMANN, 1976, als WL-Montmorillonit-Illit bezeichnete Tonmineralvariante ist in den feinen Fraktionen der Proben GLS, Abbildung B 3c, und SABS, Abbildung B 3b, enthalten. Die diagnostisch wichtigen Reflexe liegen um 6° 2-Theta im Bereich des hohen Untergrundes. Sie können evtl. durch Erhöhung der Messzeiten deutlich sichtbar gemacht werden.

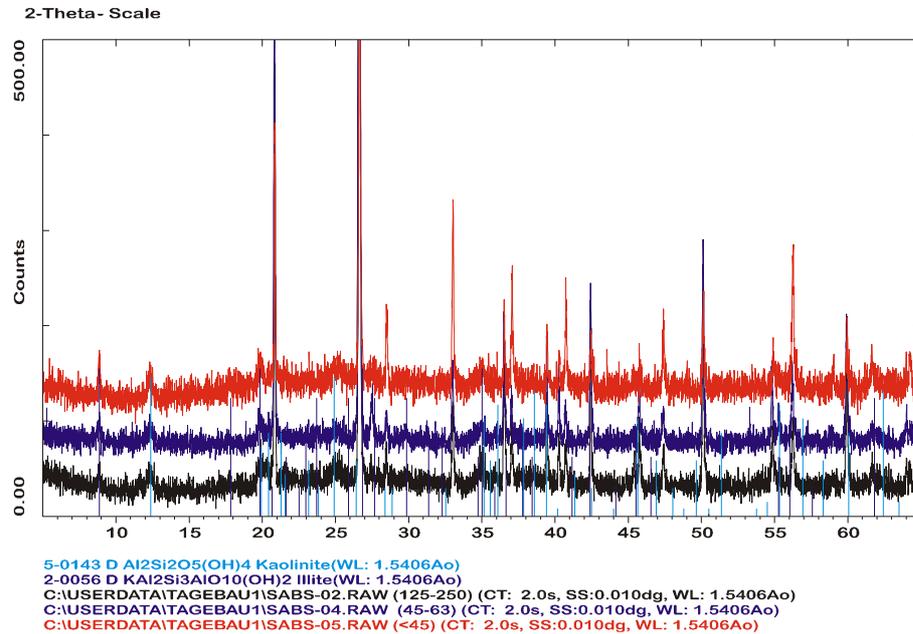


Abbildung B 3b: Probe SABS. Röntgendiffraktogramme der Kornfraktionen (125 – 250 μm), (45 – 63 μm) und < 45 μm (CuK α -Strahlung).

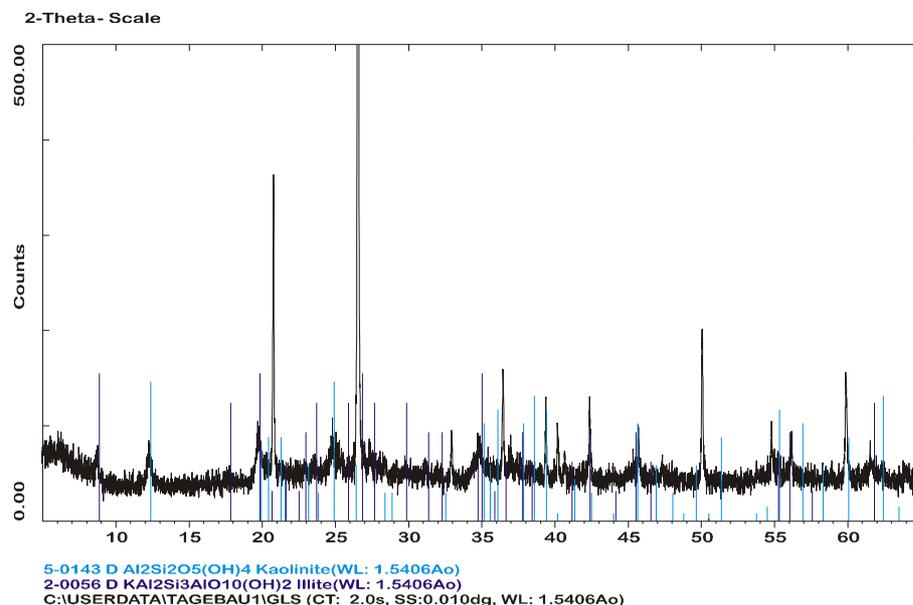


Abbildung B 3c: Probe GLS. Röntgendiffraktogramm der Gesamtprobe (CuK α -Strahlung).

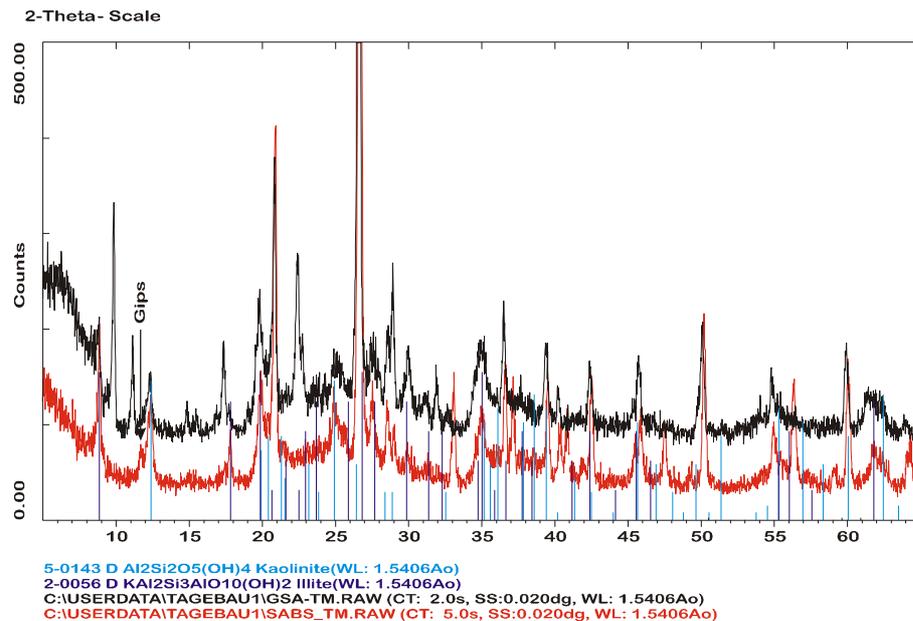
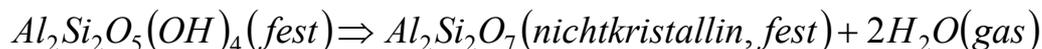


Abbildung B 3d: Proben GSA und SABS. Röntgendiffraktogramme der an Quarz abgereicherten Proben (CuK α -Strahlung).

3.3.1 Thermische Analyse

Die thermische Analyse mit ihren unterschiedlichen Techniken ist in der Tonmineralogie seit langer Zeit ein erprobtes und aussagekräftiges Werkzeug. Dabei ist besonders die thermogravimetrische Analyse zur raschen Charakterisierung geeignet. Eine neuere Übersicht, die dieser Arbeit als Diskussionsgrundlage dient, existiert von BISH und DUFFY, 1990. Bei den Tonmineralen ist der Massenverlust im Wärmefeld bei konstanter Heizrate im Wesentlichen auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen, wie das Beispiel Kaolinit zeigt:



Das Wasser stammt aus den strukturellen Hydroxylgruppen, die bei höheren Temperaturen (450 - 500°C) abgegeben werden. Im Falle des Beispiels Kaolinit beträgt der Massenverlust durch die Dehydroxylierung 14,2 %. Bei einer Heizrate von 10°C/min erfolgt die Abgabe zwischen 442,3 und 529,6°C. Das DTG-Signal hat sein Maximum bei 490,7°C. Die Analyse erfolgte dabei in einer N₂-Atmosphäre.

Enthalten andere Tonminerale auch noch Wassermoleküle in den Zwischenschichten, dann werden sie bei Temperaturen oberhalb von 100 °C abgegeben. Die Abgabe der Hydroxylgruppen in Form von Wasser erfolgt, wie bereits erwähnt, bei höheren Temperaturen die spezifisch für verschiedene Tonminerale sind.

Wenn zusätzlich Oxidationsreaktionen ablaufen, z.B. von Fe²⁺ zu Fe³⁺, dann tritt eine partielle Gewichtszunahme auf. Erhebliche Anteile von Gips oder bestimmter Zeolithe, wie Heulandit oder Clinoptilolith sind ebenfalls an ihrem charakteristischen thermischen Verhalten zu erkennen.

Die in der Abbildung B 4 zusammengefassten Diagramme der thermischen Analyse der Proben GSA, GLS und SABS sind nur zu qualitativen Aussagen herangezogen worden. Es wurden DTA und DTG simultan durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer Ar-Atmosphäre (150 ml/min) mit einer Heizrate von 10°C/min. Die Einwaagen betragen für GSA = 32,406 mg, für GLS = 30,401 mg und für SABS = 30,574 mg. Zur Orientierung für die grobe Zusammensetzung dienen die Angaben von BELLMANN, 1976, in der Tabelle TA-1. Da GSA rund 75% Quarz enthält, sind die aus den Tonmineralen stammenden abgeleiteten

Signale schwach. Der gesamte Massenverlust beträgt nur 6,9 %. Die Enthalpieänderung bei der Tief-Hoch-Umwandlung des Quarzes bei 573°C ist noch deutlich zu erkennen, da das benutzte Analysensystem hinreichend empfindlich ist.

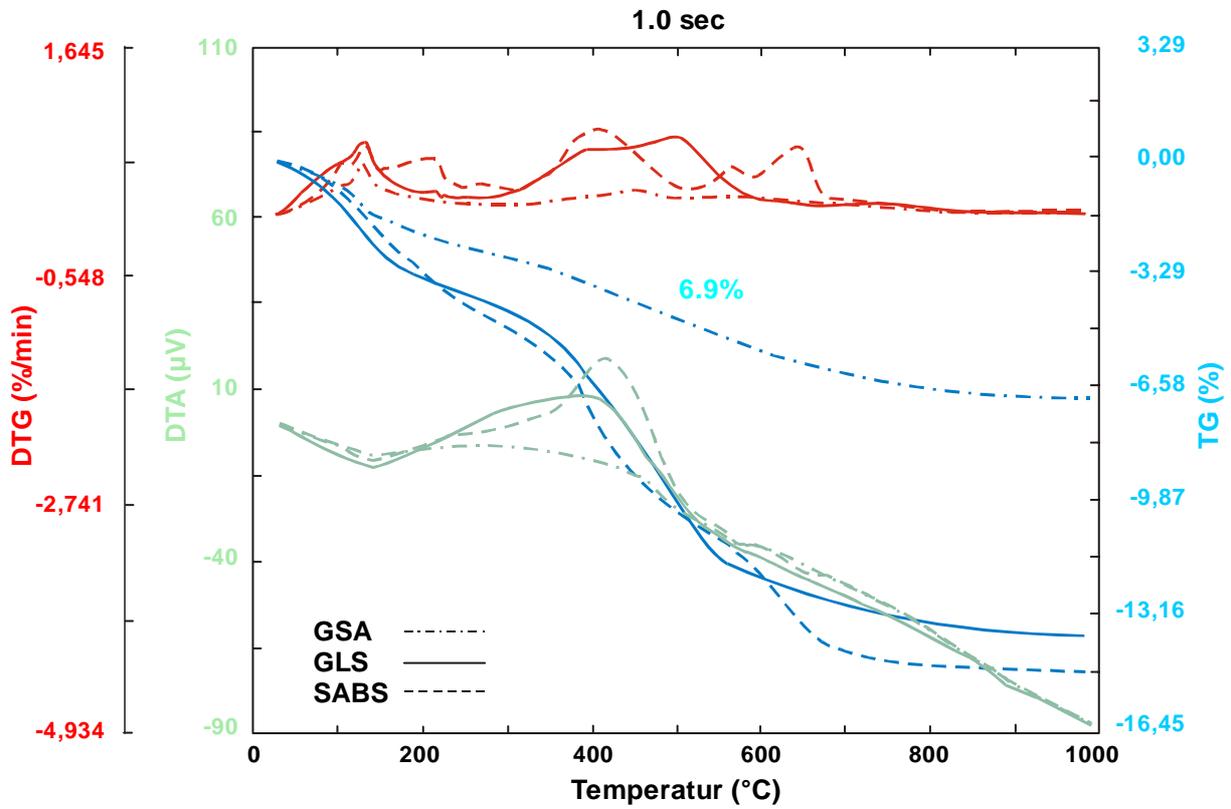


Abbildung B 4: Zusammenfassende Diagramme der thermischen Analyse der Proben GSA, GLS und SABS

3.4 Quarze, Quarzgehalte, Korngrößenverteilung

Quarz ist Hauptbestandteil der Sedimente und ist in allen Korngrößenklassen vertreten. Es überwiegen jedoch die Sande. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine systematischen Charakterisierungen der Quarze durchgeführt. Für die Reaktionsabläufe infolge der Pyritoxidation spielen die Quarzoberflächen wegen ihrer Allgegenwart aber eine erhebliche Rolle bei der heterogenen Keimbildung der Sekundärphase Jarosit, was genauer untersucht wurde und im Kapitel C 3.5 beschrieben wird.

3.5 Heulandit

Die eindeutige Identifizierung eines Zeoliths aus der Heulandit-Familie, der im Folgenden mit Heulandit bezeichnet wird, erfolgte zeitlich gesehen zuerst in den Proben aus der SGM-Bohrung, dann in den beiden GSA-Proben aus dem ungestörten Profil und auch auf der Kippe in Zwenkau. Das Vorkommen eines Zeoliths in diesem Sediment wirft sofort die Frage nach der Herkunft dieses Tectosilikats auf. Eine Bildung als Sekundärphase bei niederen pH-Werten scheidet offensichtlich aus. Somit muß der Zeolith im Sediment vor der Öffnung der Lagerstätte enthalten gewesen sein. Wenn man die stratigraphische Lage des tertiären Grauen Sandes in der Abbildung A 2 nach dem geologischen Alter genauer einordnet, dann befindet er sich im Mitteloligozän. In dieser Zeit sind regional in erheblichem Umfang vulkanische Ereignisse abgelaufen, und ein großflächiger Eintrag von kleinen Tuffpartikeln in das flache Meer ist sicher möglich gewesen. Die sedimentierten Teilchen bildeten dann die Quelle für die Zeolithbildung; denn bei Wasserzutritt unter stagnierenden Bedingungen erfolgt die Hydrolyse der Glasanteile, und sie führt lokal sowohl zu der

erforderlichen Erhöhung der pH-Werte als auch zur Freisetzung der notwendigen Spezies von Ca, Al und Si. Die derzeit herrschende Salinität und Art der Zusammensetzung des Porenwassers ist dabei ebenfalls von Bedeutung. In unserer Arbeitsgruppe liegen umfangreiche Erfahrungen über die Zeolithbildung im Verlaufe der Glaskorrosion bei Raumtemperatur im geschlossenen System vor, JOVANOVIĆ, 1997, so dass für die Vorstellung über ihre Bildung im Sediment keine weiteren Randbedingungen eingeführt werden müssen. Eine genauere Analyse der Zeolithe bezüglich der chemischen Zusammensetzung ermöglicht über die Alkali- und Erdalkaligehalte sowie das Al/Si-Verhältnis die Fallunterscheidung zwischen Heulandit oder Clinoptilolith. Das kann im Rahmen dieser Arbeit leider nicht erfolgen, ebensowenig eine Analyse der Kristallgrößen und -morphologien. Eine Analyse über den gesamten Horizont des Grauen Sandes ist zudem erforderlich, um die Zahl der Ereignisse eines Partikeleintrags, den Dispersionsgrad oder auch Anreicherungen festzustellen. In der folgenden Tabelle TB-4 sind die d-Werte der (020) und (200) Reflexe der Heulandite aus allen Proben aufgelistet, um die Variationsbreite der Zusammensetzungen abzuschätzen. Wenn die Quelle der Heulanditbildung aus einem größeren Ereignis stammt, sollte die chemische Breite relativ gering sein. Das gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass im Verlaufe der Durchströmung im Grundwasser keine nennenswerte Änderung der Kationenbeladung durch Ionenaustausch erfolgt ist.

Tabelle TB-4: d-Werte der Reflexe (020) und (200) von Heulanditen aus dem Grauen Sand, der SGM-Bohrung in Cospuden und von der Kippe in Zwenkau

| Probe | 2 Θ [Å] | d [Å] | 2 Θ [Å] | d [Å] | Bemerkung |
|-----------------------|----------------|--------|----------------|--------|---------------------------|
| | h k l (020) | | h k l (200) | | |
| Heulandit | 9,987 | 8,85 | 11,335 | 7,8015 | JCPDS / 21-0131, Referenz |
| GSA_1a | 9,909 | 8,9186 | 11,216 | 7,8824 | April '96 , <45 μ m |
| GSA_1b | 9,869 | 8,9548 | 11,156 | 7,9248 | März '97 |
| GSA_1c | 9,859 | 8,9638 | 11,199 | 7,8943 | August '97 |
| | 9,916 | 8,9129 | 11,251 | 7,8581 | |
| GSA_1d | 9,930 | 8,9006 | 11,216 | 7,8824 | November '97 |
| GSA_2a | 9,97 | 8,8648 | 11,296 | 7,8264 | Januar '98 |
| GSA_2b | 9,97 | 8,8648 | 11,276 | 7,8403 | Juli '98 |
| GSA_2c | 9,95 | 8,8826 | 11,256 | 7,8543 | Mai '99 |
| Cospuden Tiefe [m] | | | | | |
| 18 | 9,800 | 9,0179 | 11,045 | 8,0041 | <45 μ m |
| | 9,875 | 8,9496 | 11,105 | 7,9609 | |
| 20 | 9,815 | 9,0042 | 11,105 | 7,9609 | |
| 20-21 | 9,770 | 9,0455 | 11,075 | 7,9824 | < 45 μ m |
| 26-27 | 9,815 | 9,0042 | 11,075 | 7,9824 | 45-63 μ m |
| 28 | 9,785 | 9,0137 | 11,075 | 7,9824 | < 45 μ m |
| Kippe Alter [Jahr] | | | | | |
| Mitte 1992 | 9,845 | 8,9768 | 11,060 | 7,9932 | Oberfläche |
| | 9,905 | 8,9225 | | | |
| | 9,860 | 8,9632 | 11,150 | 7,9289 | 1 m Tiefe |
| Mitte 1993 | 9,890 | 8,9360 | 11,135 | 7,9396 | 2 m Tiefe |
| | 9,875 | 8,9496 | 11,090 | 7,9717 | Oberfläche |
| | 9,755 | 9,0594 | 11,045 | 8,0041 | 2 m Tiefe |

Die gemessene d-Werte, die in der Abbildung B 5 dargestellt sind, zeigen eine sehr weitgehende Variation in der Zusammensetzung der Proben an. Die Heulandite aus den Sanden zeigen relativ die geringsten Änderungen im Vergleich mit der Referenzprobe „Heulandit“ (JCPDS 21-0131). Die Zeolithe aus der SGM-Bohrung und von der Kippe in Zwenkau sind in ihrer Metrik am stärksten verändert, was wohl auf Ionenaustausch und Desaluminierung zurückzuführen ist.

3.5.1 Kristallographie und Kristallchemie der Heulanditgruppe

Die formale Beschreibung erfolgt nach den Angaben in GOTTARDI und GALLI, 1983. Die tetraedrische Gerüststruktur der Heulanditgruppe wird in den Abbildung 5a und b entwickelt. Ihre Topologie wird durch die 4-4-1-1-Einheit bestimmt, Abbildung 5a, in der nur die tetraedrischen Noden verknüpft sind, die Sauerstoffatome sind ausgelassen. Ihre Verknüpfung über gemeinsame Ecken (Sauerstoffatome) führt zu Ketten, die durch Translation Schichten ausbilden, Abbildung 5b. Die Gesamtstruktur entsteht dann durch Verknüpfung der Schichten über Spiegelebenen. Ein dreidimensionales Bild in Form der verknüpften Tetraeder gibt die Abbildung B 6.

Sowohl die topologische Symmetrie des Gerüsts als auch der einzelnen Glieder ist $C2/m$.

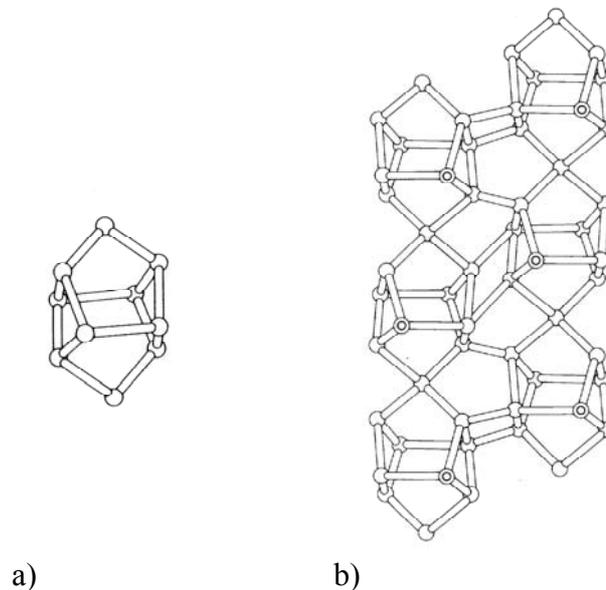
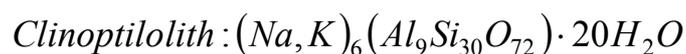
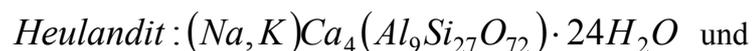


Abbildung B 5a und b: Topologische Einheiten im Heulandit (Fig 0.2AA und 0.2AB aus GOTTARDI & GALLI, 1983, S. 31)

Kristallchemisch unterscheidet man:



Neben den Unterschieden in den Alkali und Erdalkaligehalten kann auch das Si/Al-Verhältnis zur Unterscheidung von Heulandit und Clinoptilolith herangezogen werden: $\text{Si}/\text{Al} > 4$ für Clinoptilolith und $\text{Si}/\text{Al} < 4$ für Heulandit.

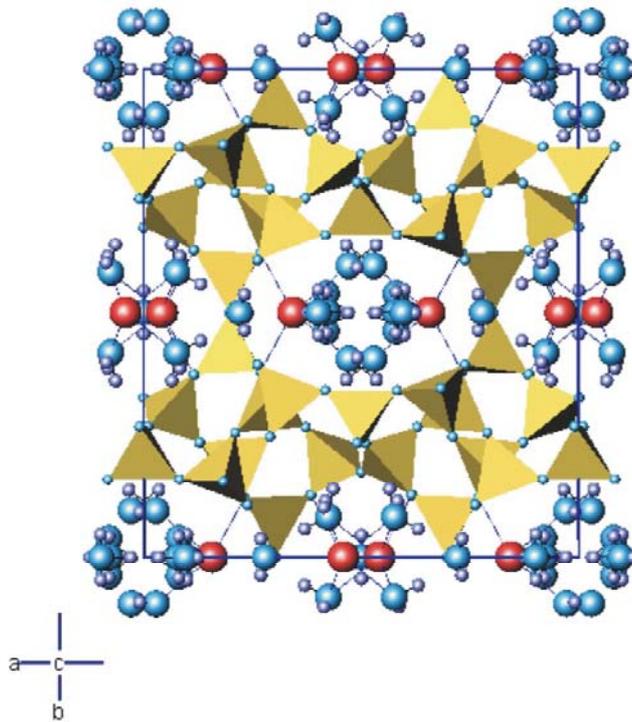


Abbildung B 6: Der Struktur von Heulandit in Polyederdarstellung nach HAMBLEY and TAYLOR, 1984 (gelb: SiO_4 -, AlO_4 -Tetraeder, rot: Ca, hellblau: O, dunkelblau: H).

In der Struktur gibt es eine gewisse Ordnung in der Al-Verteilung. So ist die T2-Position mit 50 % Al besetzt, was 4 Al in der Zelle entspricht. Das andere Al verteilt sich unregelmäßig auf die übrigen T-Plätze. Clinoptilolithe gehören zu den siliziumreichsten Alumosilikaten, wodurch auch ihre Säurefestigkeit begründet wird.

Es überrascht, dass die Heulandite in ihrer hohen Konzentration bis zu 10 % im Grauen Sand nicht früher von den petrographischen Bearbeitern entdeckt worden sind. Ihre relativ große Menge hat eine ganz andere Bedeutung bei der Bewertung der Kippe, denn nun kann man es als Leitmineral für die Durchmischung des Kippenkörpers ansehen. Der teufenabhängige relative Phasenbestand in der SMG-Bohrung, der in der Abbildung C 3 dargestellt ist, zeigt deutlich, dass die Abdeckung des Kippenkörpers keinen Grauen Sand enthält. Wir wissen auch aus anderer Quelle, dass hierzu besonders die quartären Sedimente benutzt worden sind.

Durch die starke Versauerung in der Oxidationszone kann dieser Zeolith chemisch verändert werden, indem die Kationen und auch das Al selektiv in Lösung gehen und durch Oxoniumkationen ersetzt werden. Dieses Verhalten ist zuerst am Beispiel des Clinoptiloliths untersucht worden, BARRER und MAKKI, 1964, sowie später BARRER und COUGHLAN, 1968. Wenn im Verlaufe der Geschichte dieses Heulandits Schwermetalle durch Ionenaustausch aufgenommen worden sind, dann werden sie bei der Desaluminierung wieder freigesetzt. Diese Reaktionen verlaufen relativ schnell, wie man der Röntgenaufnahme in der Abbildung B 8 entnehmen kann, in der Proben Grauer Sand 1a und 1d, bzw. 2a und 2c im Bereich der Heulandit-Reflexe (020) und (200) wiedergegeben sind. In der teiloxidierten Probe 1d und 2c erscheint der Zeolithgehalt erheblich geringer. Auch hier haben sich die d-Werte vergrößert. Mit den Austauschreaktionen und der Desaluminierung geht auch eine gewisse Intensitätserniedrigung einher, wie sie von den genannten Autoren beobachtet wurde und die wegen der Veränderungen im Streuvermögen auch eintreten muß.

Die d-Werte in der Tabelle TB-4 sind nicht mit Hilfe eines inneren Standards korrigiert worden, da bisher wegen der wenigen auswertbaren Reflexe in den Abraumpuben keine Gitterkonstantenverfeinerungen durchgeführt werden konnten. Als Relativwerte sind sie jedoch für vergleichende Betrachtungen geeignet.

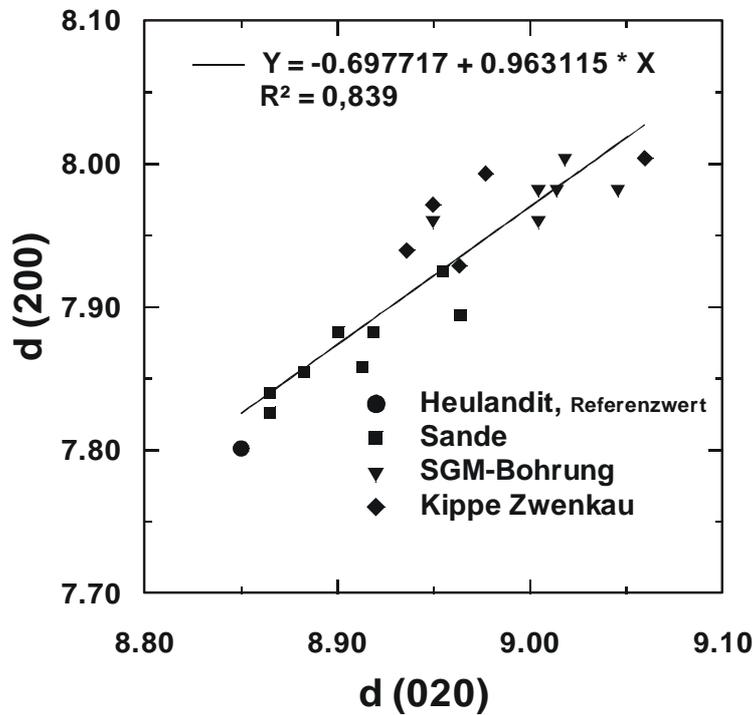


Abbildung B 7: Variation der d-Werte (200) und (020) für Heulandit als Ausdruck der Änderung der Zusammensetzung

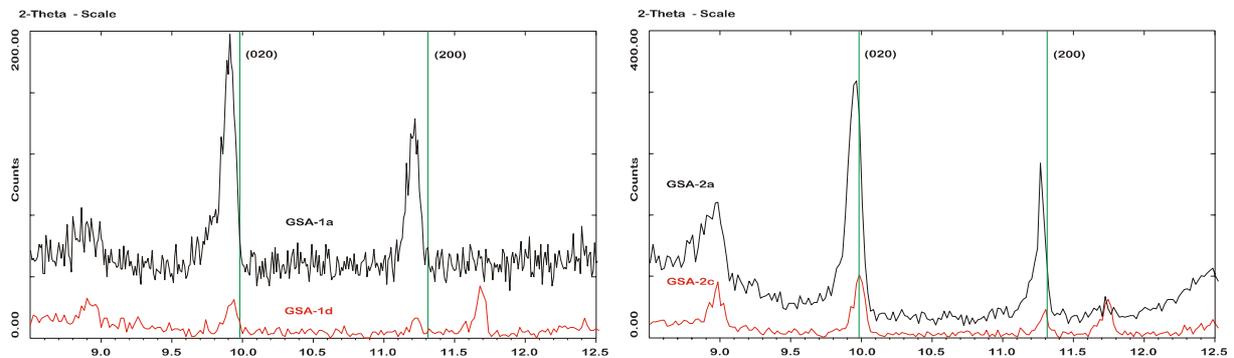


Abbildung B 8: Röntgendiffraktogramme der Proben GSA 1a, 1d sowie GSA 2a, 2c. Lage und Intensität der Heulandit-Reflexe (020) und (200). Bemerkenswert ist die Lageverschiebung zu kleineren d-Werten sowie die Intensitätsverminderung im Laufe der Pyritoxidation durch die begleitende Desaluminierung und Austausch der Erdalkalien bzw. Alkalien im sauren Milieu. Die Ausgangsproben 1a und 2a besitzen unterschiedliche Metrik. Die Probe 1a enthält wahrscheinlich verschieden zusammengesetzte Heulandite (Asymmetrie des 020-Reflexes).

3.6 Mittlere mineralogische Zusammensetzung des Abraums

Die mittlere mineralogische Zusammensetzung des Abraums X_m ist der Summe der Zusammensetzungen der stratigraphisch unterscheidbaren Sedimente abzüglich der entnommenen Kohle proportional:

$$X_m = \sum n_i S_i + n_2 S_2 + \dots - \sum k_j K$$

Hierin bedeuten n und k die individuellen Volumenanteile der betreffenden Sedimente S . Da n und k lateral variieren, ist auch die mittlere mineralogische Zusammensetzung über ein größeres Volumen einer Modulation unterworfen, wie ich sie für die mittleren Pyritgehalte abgeschätzt habe und wie es in der Abbildung B 9 dargestellt ist.

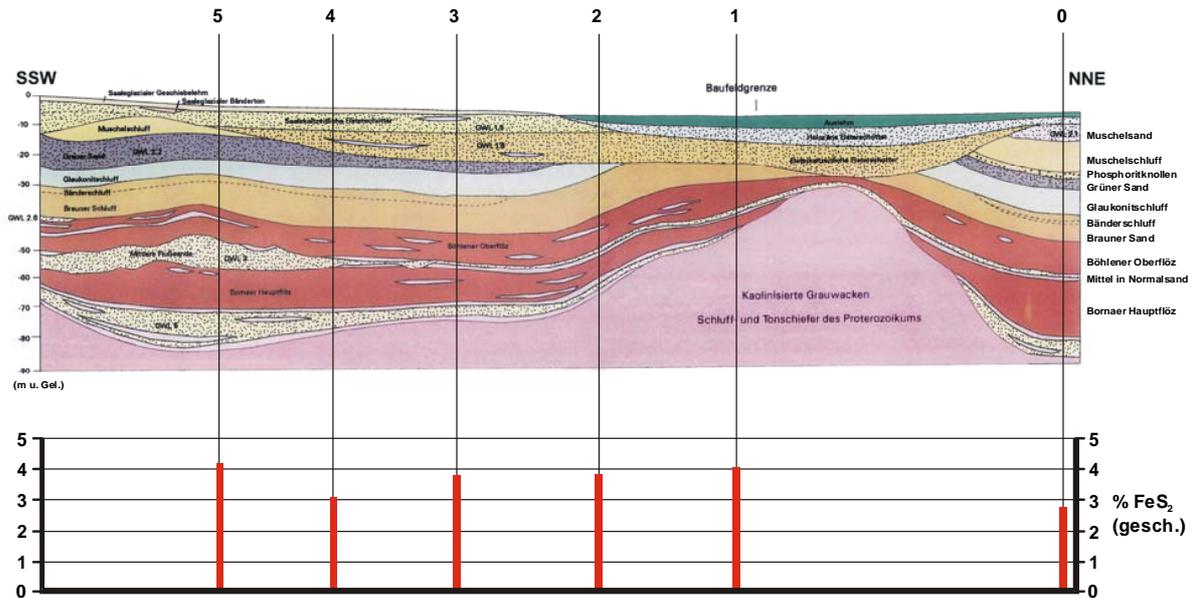


Abbildung B 9: Geschätzte Variation der Pyritgehalte über den geologischen Schnitt

Praktisch ist noch eine Unterscheidung zu machen, denn die Abraumströme werden gemischt in zwei Teilströme zerlegt, wie es in der Abbildung D 1 gezeigt wird. Für die Abdeckung ist der Anteil an quartären Sedimenten besonders hoch. Man erkennt die Mischung daran, dass in Cospuden auch in der Abdeckung Pyrite gefunden wurden, die es in den quartären Sedimenten nicht geben sollte.

Der Phasenbestand der Proben aus dem ungestörtem Profil stimmt mit den petrographischen Befunden von BELLMANN, 1976, auch bezüglich der Gehalte weitgehend überein. In den Tabellen TB-5 sind die Mineralphasenzusammensetzungen der Sedimente aus dem Braunkohletagebau Zwenkau von BELLMANN, 1976 und KITTSTEINER, 1998 aufgelistet.

Tabelle TB-5a: Phasenbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau von BELLMANN, 1976 und KITTSTEINER, 1998.

| Mineralphasen (Massen-%) | Grauer Sand | | Glaukonitschluff | | Brauner schluffiger Sand | |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | Bellmann | Kittsteiner | Bellmann | Kittsteiner | Bellmann | Kittsteiner |
| Quarz | 75 | 74 | 41 | 32 | 51 | 70 |
| Illit | 9 | 5 | 23 | 23 | 14 | 7 |
| Kaolinit | 1 | 4 | 6 | 12 | Sp | 8 |
| M-I-W | 5 | - | 20 | - | 22 | - |
| Chlorit | Sp | - | 1 | 12 | - | 3 |
| Glaukonit | - | 10 | - | - | - | - |
| Kalifeldspat | 4 | 5 | 2 | 14 | 4 | 4 |
| Plagioklas | 3 | - | 1 | - | 1 | - |
| Calcit | Sp | - | Sp | - | - | - |
| Dolomit | 1 | - | Sp | - | - | - |
| Pyrit | 2 | 2,8 | 6 | 6,7 | 8 | 7,9 |
| Summe | 100 | 100,8 | 100 | 99,7 | 100 | 99,9 |

M-I-W: Montmorillonit-Illit Wechsellagerung

Tabelle TB-5b: Phasenbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau von BELLMANN, 1976 und KITTSTEINER, 1998 (Normiert auf das Profil Nr 5 – Abbildung B 9, Abbildung B 10a und b).

| Mineralphasen (Massen-%) | Grauer Sand | | Glaukonitschluff | | Brauner schluffiger Sand | |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | Bellmann | Kittsteiner | Bellmann | Kittsteiner | Bellmann | Kittsteiner |
| Quarz | 26,8 | 26,4 | 11,7 | 9,1 | 18,2 | 25,0 |
| Illit | 3,2 | 1,8 | 6,6 | 6,6 | 5,0 | 2,5 |
| Kaolinit | 0,4 | 1,4 | 1,7 | 3,4 | Sp | 2,8 |
| M-I-W | 1,8 | - | 5,7 | - | 7,9 | - |
| Chlorit | Sp | - | 0,3 | 3,4 | - | 1,1 |
| Glaukonit | - | 3,6 | - | - | - | - |
| Kalifeldspat | 1,4 | 1,8 | 0,6 | 4,0 | 1,4 | 1,4 |
| Plagioklas | 1,1 | - | 0,3 | - | 0,4 | - |
| Calcit | Sp | - | Sp | - | - | - |
| Dolomit | 0,4 | - | Sp | - | - | - |
| Pyrit | 0,7 | 1,0 | 1,7 | 1,9 | 2,9 | 2,8 |
| Summe | 35,8 | 36,0 | 27,7 | 28,4 | 35,8 | 35,6 |

Tabelle TB-5c: Phasenbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau
(Normiert auf das Profil Nr 5 - Abbildung B 9, Abbildung B 10c).

| Mineralphasen (Massen-%) | Graue Folge | Braun-grüne Folge | | | | Weiße und Braune Folge |
|-----------------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|---------------|------------------------|
| | | Muschelschluff | Grauer Sand | Glaukonnitschluff | Bänderschluff | |
| Quarz | 1,5 | 16,7 | 7,3 | 2,5 | 9,8 | 23,2 |
| Tonminerale | 1,9 | 3,6 | 8,7 | 5,7 | 10,8 | 0,7 |
| Kalifeldspat und Plagioklas | 0,4 | 1,6 | 0,5 | | | 0,5 |
| Calcit und Dolomit | 0,7 | 0,2 | | 0,1 | | |
| Pyrit | 0,1 | 0,4 | 1,2 | 0,6 | 1,3 | |
| Summe | 4,6 | 22,5 | 17,7 | 8,9 | 21,9 | 24,4 |

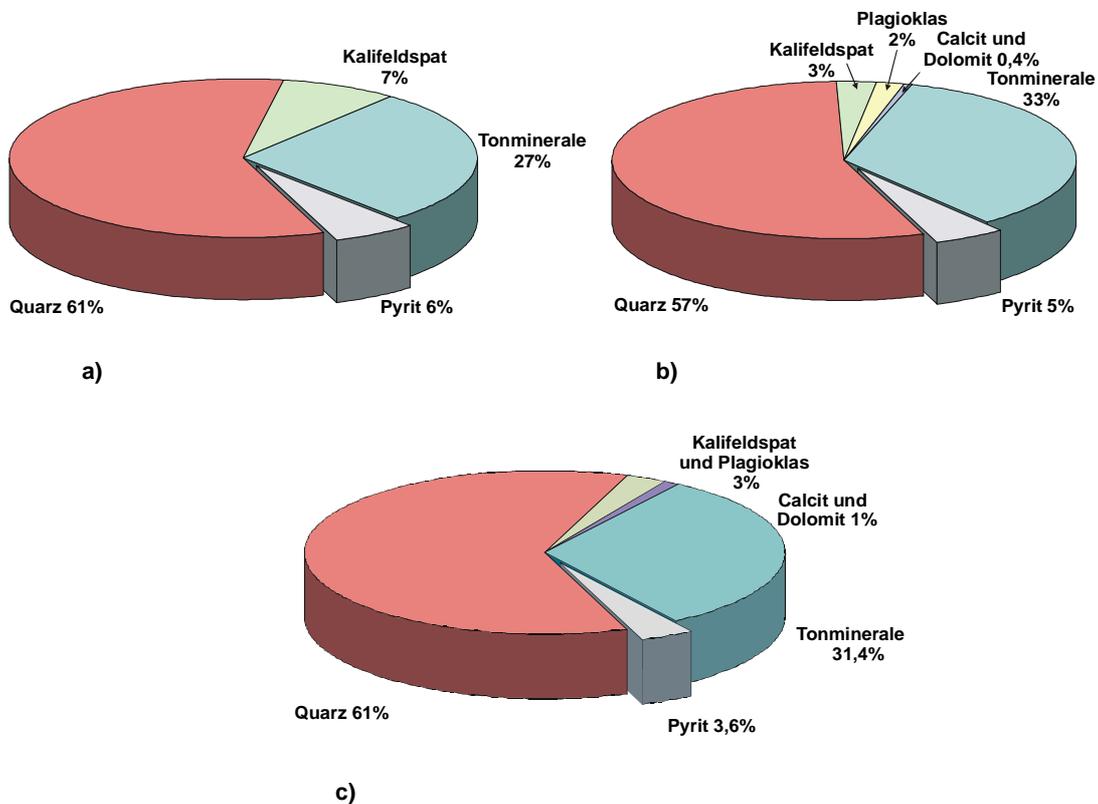


Abbildung B 10: Mittlerer Phasenbestand der Sedimentproben aus dem ungestörtem Profil
a) nach KITTSTEINER, 1998, b) nach BELLMANN, 1976,
c) nach BELLMANN, 1976, für den Abraum in Cospuden und Zwenkau

3.6.1 Pyritgehalte im frischen Abraum auf der Kippe

Im Falle einer Oxidation bestimmen die Pyritgehalte im betroffenen Abraum direkt das Ausmaß der Kippenversauerung mit all ihren Folgen. Diese wichtige Größe zunächst für die Kippen Cospuden und Zwenkau verlässlich zu ermitteln, ist mit einer Reihe von Schwierigkeiten verbunden und nicht ohne weiteres durch die Analyse einiger Proben zu bestimmen. Als Informationen, die bereits behandelt wurden, stehen die petrographischen Angaben von

BELLMANN, 1976, über den ganzen Horizont, die Analysen der Proben aus dem Unverritzten zusammen mit den Mengenverhältnissen und halbquantitative Analysen aus röntgen-diffraktometrischen Untersuchungen von Sedimentproben, die mit unterschiedlichen Mengen an Pyrit vermischt werden, zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der leichten Oxidierbarkeit der frischen Proben müssen die Analysenwerte der ermittelten Pyritgehalte insgesamt als zu niedrig eingeschätzt werden. Für den Schnitt 5 in der Abbildung B 9 wurde ein Pyritgehalt von 3,6 % als Bezugsgröße für alle weiteren Betrachtungen festgelegt. Dieser Schätzwert ist als Minimalgehalt der Kippen an Pyrit aufzufassen. Er sollte für das gesamte mitteldeutsche Revier Gültigkeit haben. Damit sind hier die Pyritgehalte im Vergleich zum nieder-rheinischen Revier um den Faktor 10 größer.

4 Chemismus

Im Kapitel Chemismus wird für die Proben aus dem Unverritzten zunächst ihre chemische Zusammensetzung vorgestellt. Da die Proben aber eine gewisse Restfeuchte an natürlichen Wässern enthielten, verblieb ein Teil ihrer löslichen Inventare durch das Trocknen im Festkörper. Beim Umgang mit den Proben hat sich zudem gezeigt, dass die Pyrite besonders leicht zur Oxidation neigen und sich schon in kurzen Zeiten durch die freigesetzte Schwefelsäure erhebliche Mengen an Sekundärphasen bilden. Aus diesem Grunde wurden auch die wasserlöslichen Inventaren der Probe ermittelt.

4.1 Chemische Zusammensetzung der Proben

Der Chemismus der Proben GSA, GLS und SABS wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle TB-6 zusammengefasst und den Daten von KITTSTEINER, 1998, gegenübergestellt. Leider sind die Analysenergebnisse von BELLMANN, 1976, nicht verfügbar. Zur Veranschaulichung und zum Vergleich sind die Daten in einem Konzentrationsdreieck dargestellt (Abbildung B 11).

Tabelle TB-6: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimentproben aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau (Röntgenfluoreszenzanalyse).

| | Eigene Daten | Eigene Daten | Kittsteiner | Eigene Daten | Eigene Daten | Kittsteiner | Eigene Daten | Kittsteiner |
|--------------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| [%] | GSA-1 | GSA-2 | ZWK GS | GLS-1 | GLS-2 | ZWK GLS | SABS-2 | ZWK BS |
| C _{tot} -Gehalt | 0,6 | 0,7 | 0,61 | 2,2 | 3,0 | 4,80 | 2,8 | 2,80 |
| Feuchtigkeit | 6,5 | 7,9 | 2,90 | 3,1 | 9,1 | 10,50 | 7,2 | 4,90 |
| SiO ₂ | 59,3 | 58,2 | 81,90 | 47,5 | 41,9 | 51,30 | 46,2 | 73,40 |
| Al ₂ O ₃ | 18,1 | 20,8 | 5,01 | 28,3 | 28,7 | 16,62 | 25,3 | 6,73 |
| FeS ₂ | 2,4 | - | 2,81 | 3,0 | 2,6 | 6,74 | 4,1 | 7,86 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,7 | - | 2,96 | 9,7 | 8,6 | 6,11 | 5,7 | 1,66 |
| K ₂ O | 3,6 | 3,6 | 1,40 | 5,1 | 4,6 | 2,33 | 3,6 | 1,41 |
| MgO | 1,2 | 1,3 | 0,75 | 1,3 | 1,2 | 1,37 | 0,7 | 0,44 |
| CaO | 0,8 | 0,7 | 0,63 | 0,6 | 1,4 | 0,79 | 0,4 | 0,40 |
| TiO ₂ | 0,8 | 0,8 | 0,668 | 1,0 | 0,8 | 0,877 | 0,7 | 0,648 |
| Na ₂ O | 0,6 | - | 0,34 | - | - | 0,10 | - | 0,14 |
| P ₂ O ₅ | 0,3 | 0,3 | 0,11 | 0,1 | 0,2 | 0,093 | 0,1 | 0,047 |
| MnO | 0,03 | 3,6 | 0,021 | 0,03 | 0,03 | 0,022 | 0,03 | 0,014 |
| Ba | 0,08 | 0,2 | | 0,04 | 0,03 | | - | |
| Cr | 0,008 | 0,008 | | 0,01 | 0,01 | | 0,009 | |
| Zn | 0,003 | 0,08 | | 0,006 | 0,005 | | 0,004 | |
| Sulfat | | | 0,00 | | | 0,90 | | 0,00 |
| Summe | 100,02 | 98,19 | 100,16 | 101,99 | 102,18 | 102,50 | 96,84 | 102,50 |

Tabelle TB-7: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimentproben aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau für Konzentrationsdreieck ausgerechnet (Röntgenfluoreszenzanalyse).

| | Eigene Daten | Eigene Daten | Kittsteiner | Eigene Daten | Eigene Daten | Kittsteiner | Eigene Daten | Kittsteiner |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| [%] | GSA-1 | GSA-2 | ZWK GS | GLS-1 | GLS-2 | ZWK GLS | SABS-2 | ZWK BS |
| SiO ₂ | 65,58 | 65,17 | 87,32 | 50,73 | 47,92 | 64,44 | 55,84 | 86,47 |
| TiO ₂ | 0,88 | 0,90 | 0,71 | 1,07 | 0,92 | 1,10 | 0,85 | 0,76 |
| Summe | 66,46 | 66,07 | 88,04 | 51,80 | 48,84 | 65,54 | 56,69 | 87,23 |
| Al ₂ O ₃ | 20,02 | 23,29 | 5,34 | 30,23 | 32,83 | 20,88 | 30,58 | 7,93 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,30 | | 3,16 | 10,36 | 9,84 | 7,67 | 6,89 | 1,96 |
| P ₂ O ₅ | 0,33 | 0,34 | 0,12 | 0,11 | 0,23 | 0,12 | 0,12 | 0,06 |
| Summe | 26,65 | 23,63 | 8,62 | 40,69 | 42,89 | 28,67 | 37,59 | 9,94 |
| K ₂ O | 3,98 | 4,03 | 1,49 | 5,45 | 5,26 | 2,93 | 4,35 | 1,66 |
| MgO | 1,33 | 1,46 | 0,80 | 1,39 | 1,37 | 1,72 | 0,85 | 0,52 |
| CaO | 0,88 | 0,78 | 0,67 | 0,64 | 1,60 | 0,99 | 0,48 | 0,47 |
| Na ₂ O | 0,66 | | 0,36 | | | 0,13 | | 0,16 |
| MnO | 0,03 | 4,03 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,02 |
| Summe | 6,89 | 10,30 | 3,35 | 7,51 | 8,27 | 5,79 | 5,72 | 2,83 |

Eine Umrechnung der Daten in den Mineralphasenbestand wurde nicht vorgenommen, da die Zusammensetzung besonders der Tonminerale nicht hinreichend bestimmt werden konnte.

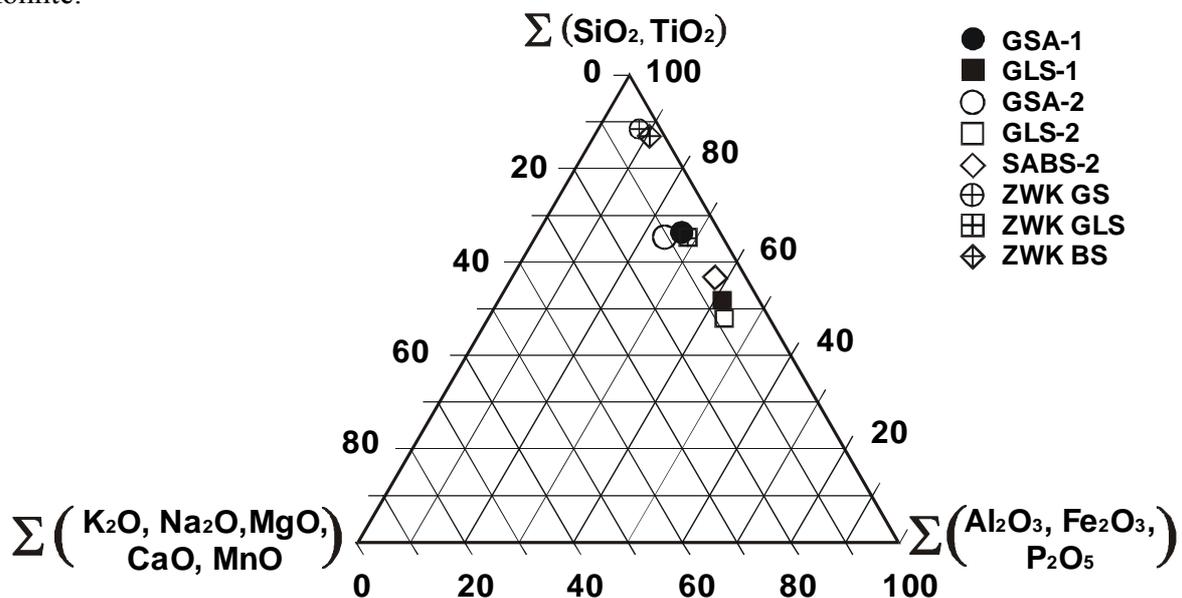


Abbildung B 11: Vergleich der chemischen Analysen der Proben aus dem Unverritzten

Die eigenen Analysen der Proben aus dem Unverritzten liegen recht nahe beieinander, obwohl sie verschiedenen Probennahmen entstammen, s. dazu TB-2. Der durch Lagerung verursachte unterschiedliche aber geringe Oxidationsgrad der Proben hat noch keinen besonderen Einfluss auf die mittlere Zusammensetzung. Im Vergleich mit den Werten von KITTSTEINER, 1998, fällt auf, dass besonders starke Abweichungen im SiO₂-Gehalt bestehen und seine Ergebnisse bis zu 30 Gew% höher liegen. Die Gründe hierfür sind nicht erkennbar. Die Diskrepanz zeigt aber, dass für die Quantifizierung eine breitere Datenbasis notwendig ist und Analysenmethoden mit vergleichbaren Standards eingesetzt werden müssen.

4.2 Lösliche Inventare

Generell wurde eine sehr leichte Oxidierbarkeit der Sedimente bei unsachgemäßer Lagerung festgestellt. Um Zugang zu den dabei entstandenen wasserlöslichen Inventaren zu bekommen, wurden frische (unter Argon) und gelagerte Proben mit Wasser und Säure (verdünnte H₂SO₄) gesättigt und die Lösung dann extrahiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle TB-8 dargestellt.

Die Daten der Tabelle TB-8 sind in der Abbildung B 12 graphisch dargestellt worden. Die unter Argon gelagerten Proben zeigen erwartungsgemäß die geringsten Gehalte. Auch die Extraktion mit Säure hat praktisch kein Fe aus einer Pyritoxidation gezeigt. Die geringeren Inventare der frischen Proben stellen zum größten Teil den geogenen Hintergrund der Grundwässer dar. Sie bleiben beim Eintrocknen der feuchten Sedimente im Zuge der Wasserabsenkung zurück. Gemessen an den Sulfatgehalten unterscheiden sich die wasserlöslichen Inventare bis um den Faktor 30. Es ist deutlich erkennbar, dass die Probe SABS mit den höchsten Pyritgehalten den größten Umsatz durch Oxidation erfahren hat.

Tabelle TB-8: Die löslichen Inventare der Proben aus dem Unverritzten (mg/l)

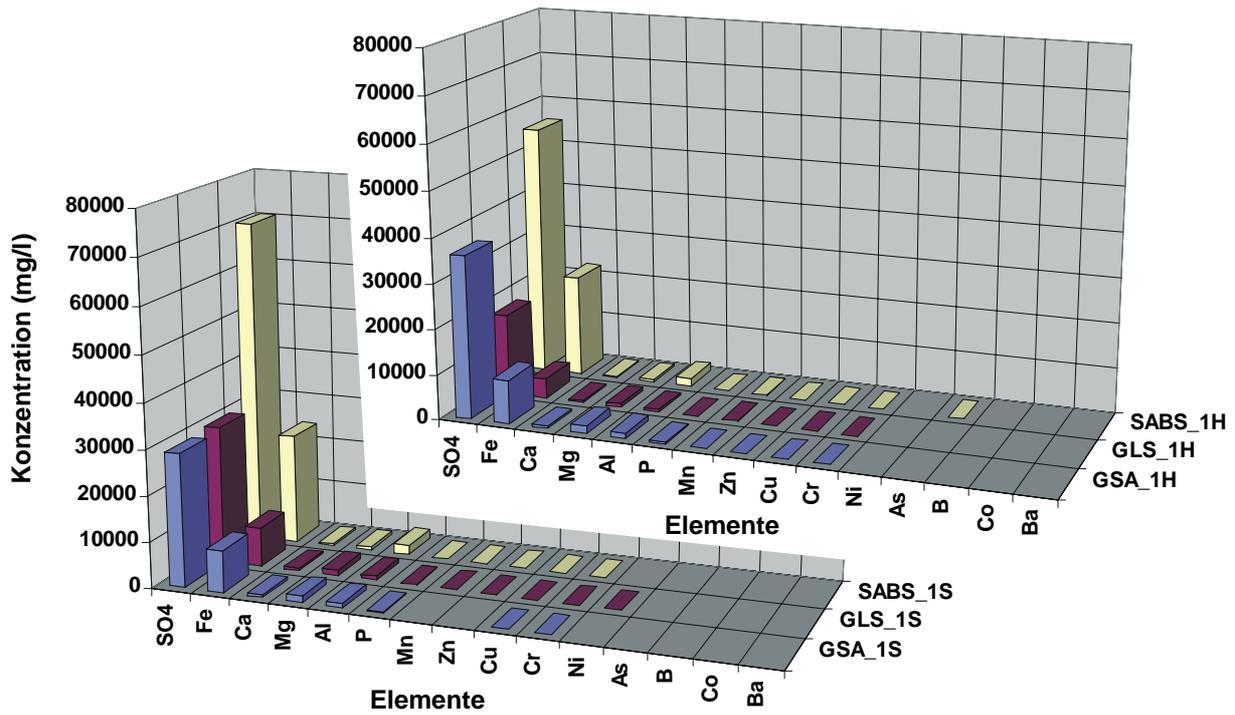
| | pH | SO ₄ | Fe | Ca | Mg | Al | P | Mn | Zn | Cu | Cr | Ni | As | B | Co | Ba |
|---------|------|-----------------|-------|-----|------|------|-----|-----|----|----|----|----|----|---|----|----|
| GSA_1S | 1,65 | 28975 | 9107 | 541 | 1356 | 995 | 300 | | | 1 | 3 | | | | | |
| GLS_1S | 1,73 | 29804 | 8507 | 540 | 1243 | 928 | 90 | 84 | 34 | 3 | 4 | 19 | | | | |
| SABS_1S | 1,6 | 70562 | 23938 | 388 | 643 | 2126 | 44 | 61 | 25 | 3 | 8 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| GSA_2S | 5,01 | 3250 | | 611 | 483 | | | 12 | <1 | | | | | | | <1 |
| GSL_2S | 4,71 | | 3 | 870 | 212 | 1 | | 7 | 1 | | | | | 2 | | |
| SABS_2S | 2,65 | 3193 | | 603 | 213 | 17 | | 14 | 4 | | | | | 3 | | <1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| GSA_1H | 1,82 | 35953 | 9629 | 590 | 1713 | 1236 | 383 | 125 | 14 | 2 | 4 | | | | | |
| GLS_1H | 2,21 | 17756 | 4266 | 410 | 729 | 535 | 46 | 51 | 21 | 2 | 2 | | | | | |
| SABS_1H | 1,86 | 55479 | 22288 | 351 | 558 | 1787 | 38 | 54 | 23 | 2 | 6 | | 11 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| GSA_2H | 6,46 | 2206 | | 474 | 327 | | | 6 | 1 | | | | | | | |
| GSL_2H | 5,99 | 605 | | 195 | 46 | | | 1 | 1 | | | | | | | |
| SABS_2H | 6,46 | 2806 | | 719 | 240 | 8 | | 15 | 3 | | | | | 5 | 1 | |

* 1H die Proben aus März 1996, gesättigt mit Wasser (pH=5,43)

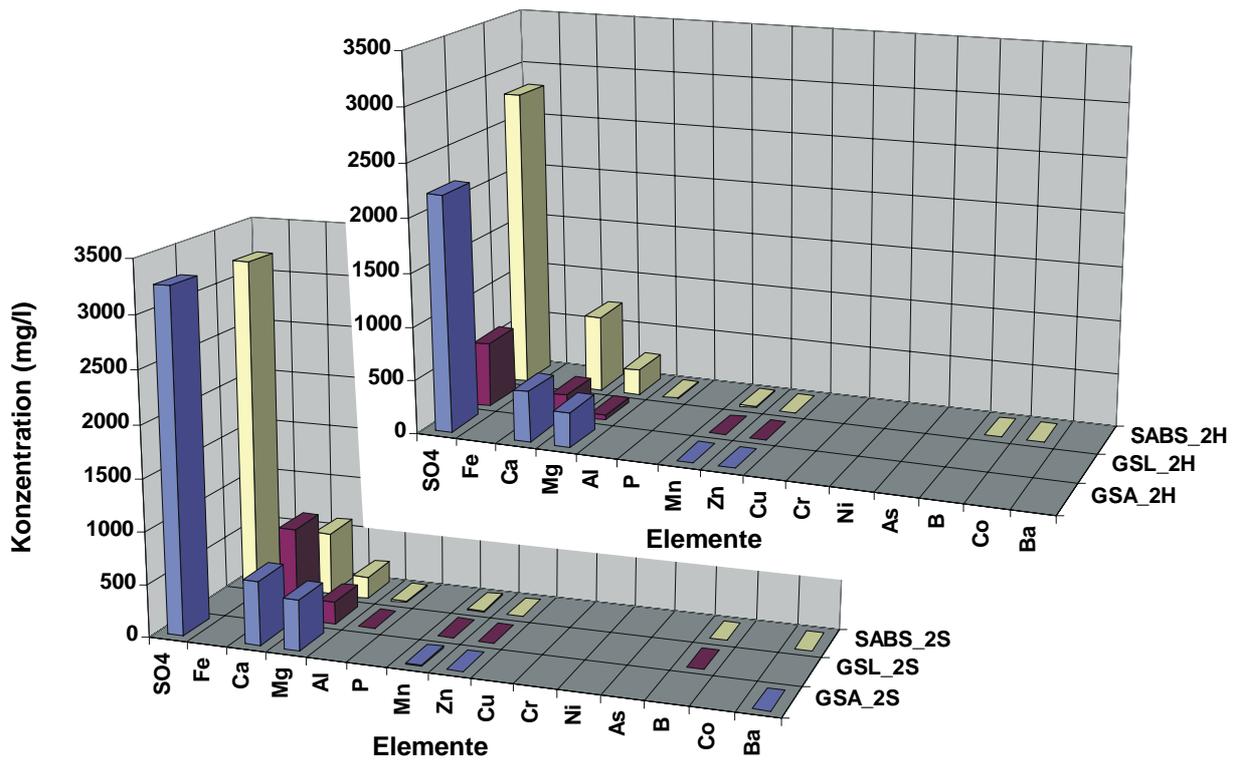
* 2H die Proben aus Januar 1998, gesättigt mit Wasser (pH=5,43)

* 1S die Proben aus März 1996, gesättigt mit Schwefelsäure (pH=1,5)

* 2S die Probe aus Januar 1998, gesättigt mit Schwefelsäure (pH=1,5)



a)



b)

Abbildung B 12a und b: Die durch Teiloxidation der Pyrite verursachten wasserlöslichen Inventare der unterschiedlich gelagerten Proben aus dem Unverritzten

C Untersuchung der Proben aus der SGM-Bohrung in Cospuden

1 Probennahme

Innerhalb des Schwerpunktprogramms 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wurde u. a. eine Bohrung in den Kippenkörper des ehemaligen Braunkohlentagebaus Cospuden niedergebracht. In die Bohrung wurde ein Sicker- und Grundwassermeßsystem (SGM) installiert. Mit dessen Hilfe sollen die beim Anstieg des Wasserspiegels auftretenden hydrochemischen Reaktionen teufen- und zeitabhängig verfolgt werden. Die Bohrkerne wurden durchgängig bemustert und in Kisten abgelegt. Das Probenmaterial entstammt diesen Bohrkerne. Es wurde meterweise entnommen, gemischt und unter Argonatmosphäre tiefgekühlt aufbewahrt. Ein Teil der Proben wurde vor der Einlagerung gefriergetrocknet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zu dem Zeitpunkt der Bohrung im Kippenkörper ausgebildeten Mineralgesellschaften teufenabhängig in einem Teil der Proben untersucht.

2 Repräsentatives Volumen

Die Bohrung begann mit einem Durchmesser von 350 mm und endete mit einem Durchmesser von 120 mm. Das bedeutet, dass zunächst pro Bohrmeter 96 l Abraum anfielen. Die Menge ging dann bis auf 11,3 l pro Meter zurück. Von besonderer Bedeutung ist nun die Frage, wie repräsentativ die verfügbaren Probenvolumina sind. Wenn bei einer Schnitthöhe von 20 m, einer Breite von 1,5 m und einer Tiefe von 0,2 m pro Schnitt ca. 6 m³ Abraum anfallen, dann ist dies das repräsentative Volumen vor einer Vermischung. Sie erfolgt durch bis zu drei Übergaben und die Wurfablage. Der Mischungsgrad ist aber noch nicht quantifiziert worden. Es wird davon ausgegangen, dass für den größten Bohrdurchmesser mit Sicherheit eine repräsentative Mischung vorliegt. Hier beträgt das Verhältnis des primären Entnahmevolumentens (6 m³) zum größten Bohrvolumen pro Meter (ca. 100 l) 1/60. Dieser Quotient verringert sich jedoch auf 1/600 für den geringsten Bohrdurchmesser.

Wenn man die Feinkörnigkeit der Sedimente, wie sie die Siebanalysen belegen, in die Betrachtung einbezieht, dann ist der Vermischungsgrad hoch und das repräsentative Volumen auch für den geringsten Bohrdurchmesser wahrscheinlich erreicht. Ein neuer Indikator für die Güte der Durchmischung der abgelegten Sedimente wurde im Heulandit erkannt, s. dazu B 3.5. Der Gehalt von rund 10% im Grauen Sand und der Nachweis in den meisten Proben ab einer Teufe von 18 m ist ein weiterer Beleg für die gute Durchmischung.

3 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung wurde durch Siebung ermittelt. Dazu wurden vier Normprüfsiebe mit verschiedenen Maschenweiten (250, 125, 63 und 45 µm) eingesetzt. Die Sedimentproben wurden zunächst gefriergetrocknet, abgewogen und dann gesiebt. Die Siebrückstände wurden jeweils zurückgewogen, um die Massenverluste zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in der Tabelle TC-1 aufgelistet und in der Abbildung C 1 als Summenkurve dargestellt.

Bei der Betrachtung der Korngrößenanalysen der Sedimentproben aus der SGM-Bohrung fällt zunächst auf, dass sich die Proben aus 10 m und 15-16 m Tiefe in ihrer Korngrößenverteilung erheblich von den Proben aus anderen Teufen unterscheiden. Die beiden Proben weisen auf kleine Anteile im Korngrößenbereich des Schluffes ($d < 63 \mu\text{m}$) unter 1 Gew %, während der Anteil im Korngrößenbereich des Sandes ($d > 63 \mu\text{m}$) für die Probe aus 10 m Tiefe 99 Gew % bzw. für die Probe aus 15-16 m Tiefe 96 Gew % beträgt. Der Anteil an Schluff in den anderen Proben ist deutlich größer und liegt bei 3-7 Gew %.

Tabelle TC-1: Korngrößenverteilung in teufenabhängigen Sedimentproben aus der SGM-Bohrung.

| Kornfraktion [µm] | 10 m [Gew.-%] | 15-16 m [Gew.-%] | 17 m [Gew.-%] | 18 m [Gew.-%] | 20 m [Gew.-%] |
|----------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| > 250 | 87,0 | 75,2 | 69,3 | 24,9 | 19,4 |
| 125...250 | 9,8 | 19,4 | 12,8 | 55,7 | 56,0 |
| 63...125 | 2,5 | 4,7 | 11,0 | 15,4 | 19,4 |
| 45...63 | 0,6 | 0,4 | 4,0 | 2,6 | 3,4 |
| < 45 | 0,1 | 0,3 | 2,9 | 1,4 | 1,8 |
| Σ | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

| Kornfraktion [µm] | 20-21 m [Gew.-%] | 26-27 m [Gew.-%] | 28 m [Gew.-%] | 41 m [Gew.-%] |
|----------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|
| > 250 | 34,2 | 42,7 | 30,9 | 47,4 |
| 125...250 | 44,3 | 37,0 | 50,5 | 32,9 |
| 63...125 | 15,5 | 14,2 | 15,2 | 15,8 |
| 45...63 | 4,3 | 3,9 | 2,0 | 2,5 |
| < 45 | 1,7 | 2,2 | 1,4 | 1,4 |
| Σ | 100 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

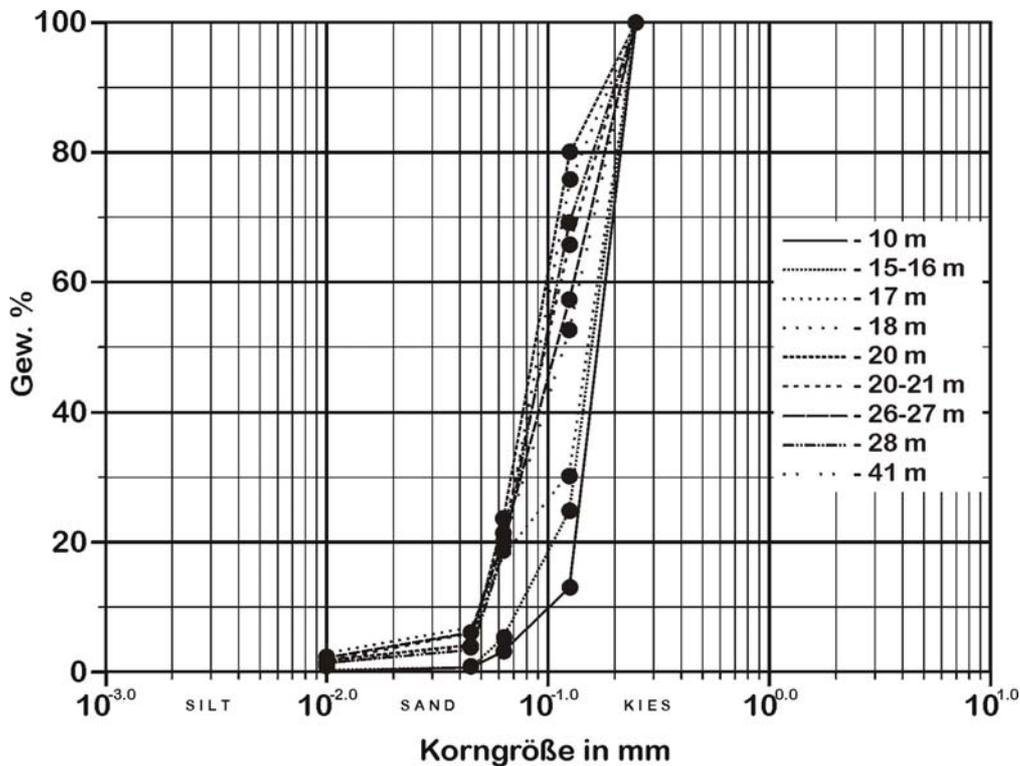


Abbildung C 1: Summenkurve der Korngröße in den Sedimentproben aus der SGM-Bohrung in Cospuden

Dementsprechend ergäben sich Anteile an Sanden zwischen 93 und 97 Gew. %. Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind zusammengefasst in der Abbildung C 2 veranschaulicht. Die Bedeckung der Kippe mit einem Gemisch vorwiegend quartärer Sande und

Sedimente reicht bis in die Tiefe von 17 m, wie es nach dem Schema des Abbaus der Kohle und der Ablage der Sedimente in der Abbildung D 1 auch zu erwarten ist.

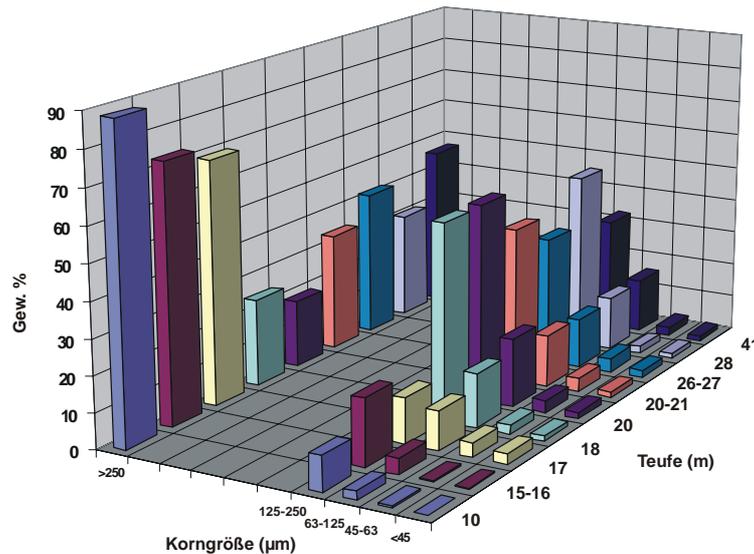


Abbildung C 2: Korngrößenverteilung der Sedimentproben aus der SGM-Bohrung als Blockdiagramm.

4 Mineralphasenbestand

Die im Kippenkörper abgelegten gemischten Sedimente variieren lokal bezüglich ihrer mittleren mineralogischen Zusammensetzung. Diese Modulation ist durch die Variation der Volumenanteile der stratigraphischen Einheiten bedingt, wie es in der Abbildung B 9 bereits dargestellt wurde. An den Proben aus der SGM-Bohrung wurden teufenabhängig röntgendiffraktometrische Mineralphasenanalysen durchgeführt. Da die Rietveld-Methode zur Zeit der Analysen noch nicht leistungsfähig genug war, wurden die relativen Gehalte durch einen Vergleich der Intensitätsverhältnisse von d-Wertpaaren aus den Diffraktogrammen der einzelnen Kornfraktionen geschätzt. Für die Abschätzungen sind in einzelnen Fällen auch Sedimentproben mit Beimischungen von Gips, Pyrit, oder synthetischem Jarosit herangezogen worden. Bezugsgrößen waren dabei die frischen Proben aus dem ungestörten Profil und die am Schnitt in der Karte Abbildung B 9 orientierten mittleren Zusammensetzungen.

In der Abbildung C 3 ist der Phasenbestand in seinen relativen Verhältnissen durch Symbole wiedergegeben. Das gefüllte Symbol zeigt den höchsten beobachteten Gehalt an. Ein leeres Symbol bedeutet, dass die Phase in keiner Fraktion röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte.

Der aktuelle Phasenbestand auf der Kippe, wie er in der Abbildung C 3 in seinen relativen Verhältnissen dargestellt ist, entwickelt sich nach Ablage offensichtlich in folgender Weise: Durch Pyritoxidation entsteht zunächst formal FeSO_4 und Schwefelsäure. Sie reagiert mit den Karbonaten unter Bildung von Gips. Der Nachweis von Gips in den Kippensedimenten ist also ein Indikator für die vorangegangene Pyritoxidation. Etwas langsamer verlaufen die Reaktionen der Schwefelsäure dann mit den Tonmineralen und den Feldspäten. Da die Kippenkörper stark untersättigt sind, laufen die Vorgänge in stark sauren Reaktionsfilmen ab. Hierin konzentrieren sich sowohl die Hauptelemente aus der Auflösung der Minerale als auch deren Inventare an ökotoxischen Elementen. Wegen der geringen Löslichkeit der Kieselsäure aus Tonmineralen und Feldspäten bilden sich bald amorphe SiO_2 -Körper als zweite Sekundärphase aus, die im Schema der Abbildung C 3 nicht aufgeführt ist. In erheblichem Umfang wird als weitere Phase ein Zeolith vom Heulandittyp beobachtet. Es handelt sich aber nicht um eine Neubildung, sondern um Heulandit aus dem Grauen Sand, wie bereits unter B 3.7 beschrieben wurde. Der Heulandit wurde durch die Entwicklung der

Schwefelsäure nicht aufgelöst, sondern desaluminiert und dabei in der Gittermetrik und in den Reflexintensitäten verändert. Der Nachweis von Jarosit war sehr überraschend; denn nach der bisherigen Auffassung von kontinuierlicher Sickerwasserbildung durch die lokalen Niederschläge, sollten das wasserlösliche FeSO_4 und Schwefelsäure laufend ausgetragen werden. Jarosit bildet sich jedoch als dritte Sekundärphase im Bereich der vollständigen Pyritoxidation. Nach diesem Befund bleiben die Oxidationsprodukte des Pyrits aber ortstreu. Wenn ein Teil des gelösten Fe^{2+} oxidiert wird und aus der Auflösung der Feldspäte und von Illit K^+ verfügbar wird, dann bildet sich im sauren Milieu Jarosit. Die neugebildeten Sekundärphasen lassen sich röntgendiffraktometrisch gut nachweisen. In der Abbildung C 4 ist als Beispiel das Diffraktogramm der Probe aus 18 m Tiefe wiedergegeben.

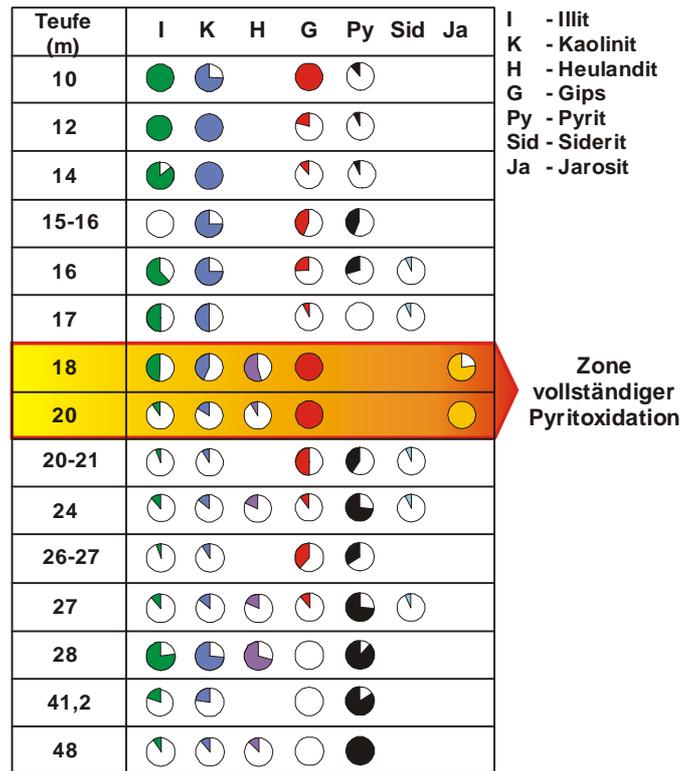


Abbildung C 3: Teufenabhängiger relativer Phasenbestand in der SGM-Bohrung in Cospuden

Die bereits angesprochene Neubildung von amorphem SiO_2 ist ebenfalls röntgendiffraktometrisch erkennbar, wie in der Abbildung C 4 farblich hervorgehoben ist. Deutlich ist im Bereich von 20° bis 30° 2θ ein „amorpher Buckel“ zu beobachten, den man eindeutig auf die Bildung eines SiO_2 -Gels zurückführen kann.

Zusammenfassend ist die Bildung einer **Oxidationszone** im Abraumkörper besonders auffällig und zwar bei Teufen zwischen 18 und 20 Metern. In der Oxidationszone gibt es keine Pyrite mehr. Gips, amorphes SiO_2 und Jarosit sind die leicht bestimmbaren Neubildungen. Am Auftreten von Gips ist ersichtlich, dass auch bei anderen Teufen bereits eine Teiloxidation der Pyrite erfolgte. Da hier der pH-Wert nicht stark abgesenkt und kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, bildet das zweiwertige Eisen mit dem vorhandenen CO_2 jetzt als Sekundärphase Siderit, dessen Nachweis ebenfalls ein Indikator für partielle Pyritoxidation ist.

Die Zustände in der Oxidationszone sind durch die Bedeckung weitgehend konserviert. Auch die erheblichen Mengen wasserlöslicher Inventare sind ortstreu geblieben, wie auch aus den folgenden Untersuchungen an der Kippe in Zwenkau zwingend gefolgert werden kann.

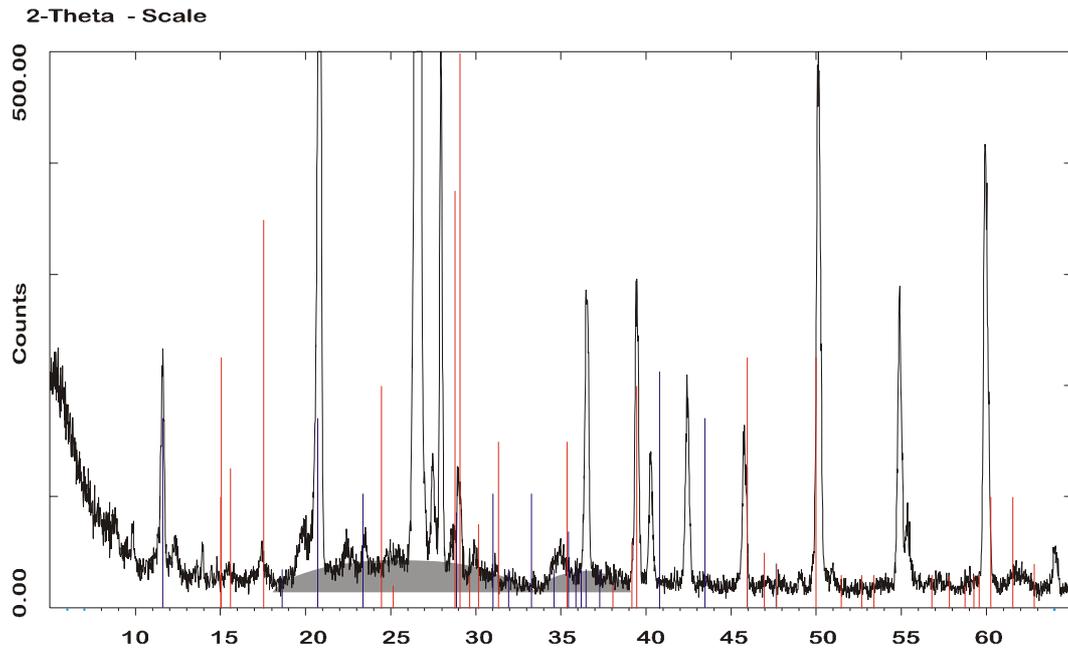


Abbildung C 4: Röntgendiffraktogramm der Sedimentprobe aus 18 m Tiefe der SGM-Bohrung (CuK α -Strahlung $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Hervorgehoben ist der „amorphe Buckel“ des SiO₂-Gels.

Phosphoritknolle

Im Bohrkern der SGM-Bohrung, aus einer Tiefe von etwa 29 m, wurden mehrere Phosphoritknollen gefunden. Sie entstammen der 2. Abfolge der Böhlener Schichten (Abbildung A 2). Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden erste Untersuchungen daran durchgeführt. Das Ergebnis einer röntgendiffraktometrischen Analyse ist in Abbildung C 5 dargestellt.

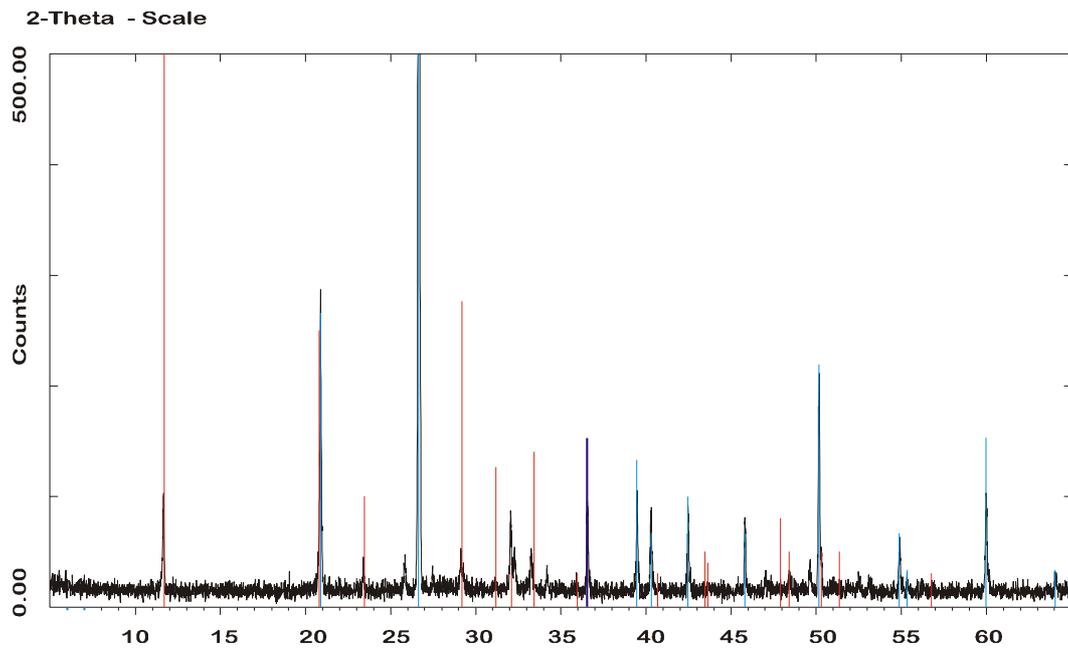


Abbildung C 5: Röntgenbeugungsaufnahme einer Phosphoritknolle (Blau – Quarzlinie, Rot–Gipslinien, die übriggebliebenen Linien können Hydroxylapatit zugeordnet werden).

Aus dem Diffraktogramm ist zu erkennen, dass die Phosphoritknolle aus Quarz [SiO₂], Gips [CaSO₄ · 2H₂O] und Hydroxylapatit [Ca₅(PO₄)₃OH] besteht, es sind keine amorphen Anteile vorhanden.

An der chemischen Analyse, die in der Tabelle TC-2 gezeigt wird, ist besonders die Anreicherung an Scandium auffällig. Es ist bekannt, dass in die Phosphoritknollen eine Reihe von Spurenelementen aus der Lösung bei ihrer Bildung aufgenommen werden. Da sie wegen ihrer Größe beim Abwurf der gemischten Sedimente sicher zum größten Teil den Hang abrollen, s. Abbildung D 3, ist keine homogene Verteilung im Kippenkörper zu erwarten. Die Größe der Knollen selbst verhindert auch eine vollständige Umsetzung mit der Schwefelsäure, so dass Sc bei der Spurenelementanalyse der Reaktionslösungen aus Kippenproben leider nicht als Indikator für die Mischungsgüte der Sedimente herangezogen werden kann. Die Elementzusammensetzung der Knolle ist in der Abbildung C 6 als Diagramm dargestellt.

Tabelle TC-2: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Phosphoritknolle

| | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|------|-----|-----|-----|
| Elemente | Ca | P | Fe | S | K | Ti | Sc | Sr |
| Konzentration [ppm] | 91477 | 43272 | 27497 | 26254 | 5244 | 863 | 601 | 530 |
| Elemente | Zr | Mn | Co | V | Zn | Cu | Pb | Ni |
| Konzentration [ppm] | 93 | 90 | 76 | 59 | 51 | 30 | 23 | 21 |
| Elemente | Bi | As | Mo | | | | | |
| Konzentration [ppm] | 21 | 14 | 7 | | | | | |

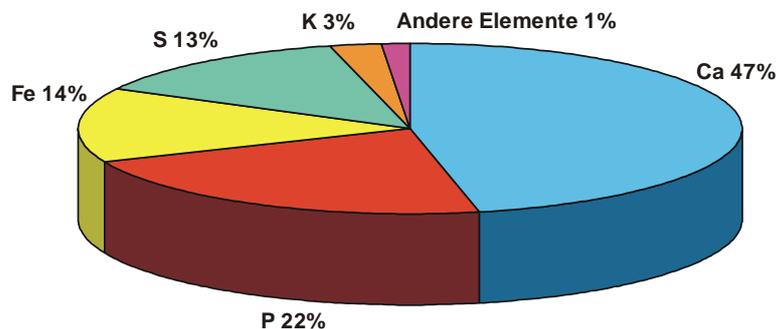


Abbildung C 6: Chemische Zusammensetzung (Elemente ohne Sauerstoff) einer Phosphoritknolle aus der SGM-Bohrung in Cospuden.

5 Chemismus

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Proben aus den unterschiedlichen Teufen wurde nicht ermittelt. Der Aussagekraft dieser Analysen wurde keine besondere Bedeutung beigemessen, weil nur ein Teil der Proben zur Verfügung stand.

5.1 Lösliche Inventare

Die auf den Mineralphasenbestand hin untersuchten Proben zeigen ein unterschiedliches Ausmaß von Pyritoxidation und damit prinzipiell einen unterschiedlichen Gehalt an wasserlöslichen Inventaren. An allen Proben wurden Extraktionen mit destilliertem Wasser und verdünnter Schwefelsäure durchgeführt. Sie dienten jedoch nur zur Ermittlung der Säuregehalte, die sich infolge einer Pyritoxidation entwickeln und zur Klärung der Frage, wie viel dieser Säure noch nachweisbar ist. Wegen der eingeschränkten Anzahl der Proben wurden auch in diesem Zusammenhang keine chemischen Analysen der gelösten Inventare durchgeführt. Die ermittelten Säuregehalte werden unter 5.3 gezeigt und besprochen.

5.2 Chemie der Wässer aus Cospuden und Korrelationen der anorganischen Bestandteile

Um den Einfluss des Braunkohlenbergbaus auf Grund- und Oberflächenwasser erfassen zu können, sind immer schon begleitend mit dem Abbau die unterschiedlichsten Wässer, besonders auch im Bereich der Kippen, beobachtet und analysiert worden, GLÄSSER, 1995.

Die Wässer, die aus dem Kippenbereich in das Flutungswasser gelangen, tragen unterschiedliche Mengen an Oxidationsprodukten mit sich, die aus den chemischen Reaktionsketten der Abläufe in der Kippe stammen. Der Beladungsgrad hängt davon ab, welchen Weg das meteorische Wasser durch die Kippe genommen hat. Bei Annahme einer ständigen Sickerwasserbildung im gesamten Kippenkörper müsste die Hauptmenge der wasserlöslichen Bestandteile kontinuierlich ausgetragen werden. Die dabei involvierten Mengen würden dann direkt dem Ausmaß der Pyritoxidation proportional sein. Bis zu dieser Untersuchung waren weder der mittlere Pyritgehalt noch der Oxidationszustand bekannt. Im Zusammenhang mit der bisherigen Annahme über die Sickerwasserbildung kann aus den bislang durchgeführten Wasseranalysen ein Trugschluss bezüglich der wasserlöslichen Inventare des Kippenkörpers und damit der bereits umgesetzten Pyritmenge entstehen.

In der Tabelle TAN-3 ist eine größere Anzahl von Wasseranalysen aus Cospuden aufgelistet, es handelt sich dabei um Werte von Grundwässern, Wässern aus Quellen(Q)-Ausstritten, dem Sammelgerinne und dem wachsenden See von 1993 und 1994. Mit Hilfe dieser Analysewerte, den Daten von der Kippe Zwenkau (TAN-1a und 1b) und den minimalen und maximalen wasserlöslichen Inventaren in Zwenkau wurden die Abhängigkeiten der Konzentrationen verschiedener Elemente voneinander untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen dargestellt.

In der Abbildung C 7 sind die Sulfatkonzentrationen gegen Magnesiumwerte aufgetragen. Das Ergebnis zeigt die erwartete Abhängigkeit von der Wirkung und der Menge der Schwefelsäure. Die Sulfatkonzentration ist der des freigesetzten Magnesium proportional. Da die pH-Werte der Lösung hinreichend niedrig sind, um das freigesetzte Al ebenfalls in Lösung zu halten, ist in der Abbildung C 8 auch die Abhängigkeit der Summe von Mg + Al von der Sulfatkonzentration, jetzt im log-Maßstab, dargestellt. Hier findet man auch einen linearen Zusammenhang. Fügt man auch die Konzentrationen der sauren Lösungen aus Zwenkau einschließlich der minimalen und maximalen Werte ein, dann resultiert daraus die Abbildung C 9. In dem nun um den Faktor 100 erweiterten Bereich bleibt die Linearität bestehen. Auch wenn Aluminium und Magnesium aus verschiedenen Quellen stammen können, bleiben die individuellen Umsätze dem Säureangriff proportional. Der geogene Hintergrund der Wässer ist durch das graue Raster hervorgehoben.

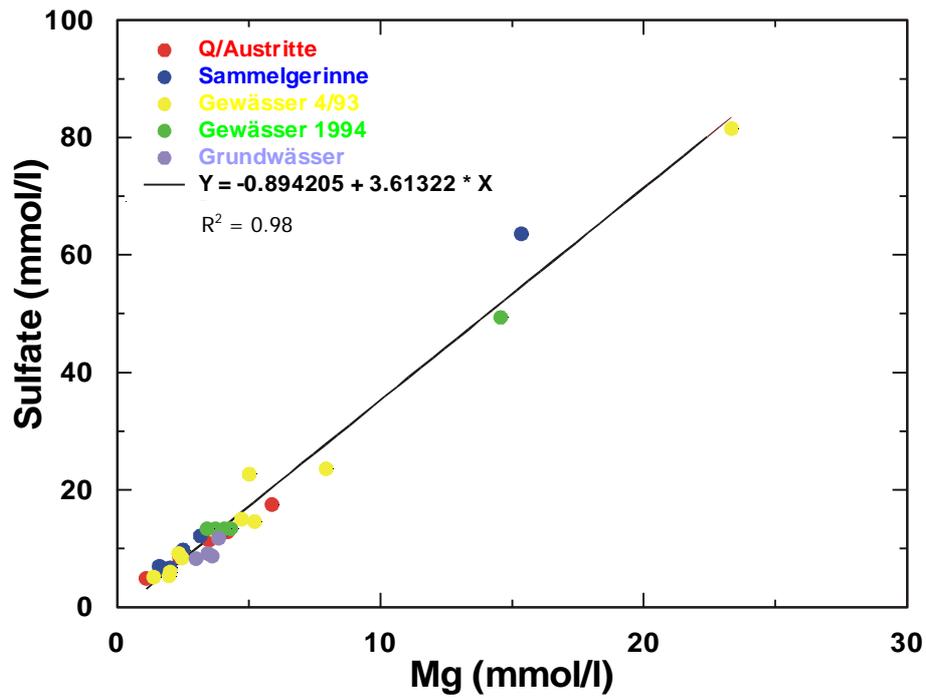


Abbildung C 7: Verhältnis von Sulfat- zu Magnesiumkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden.

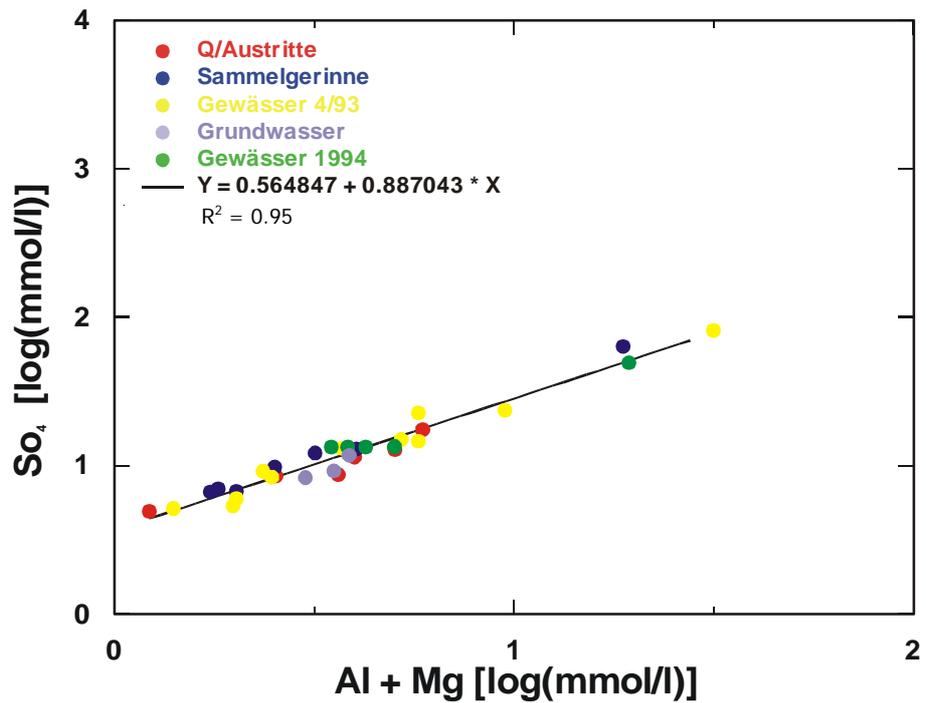


Abbildung C 8: Verhältnis von Sulfat- zu Magnesium- und Aluminiumkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden.

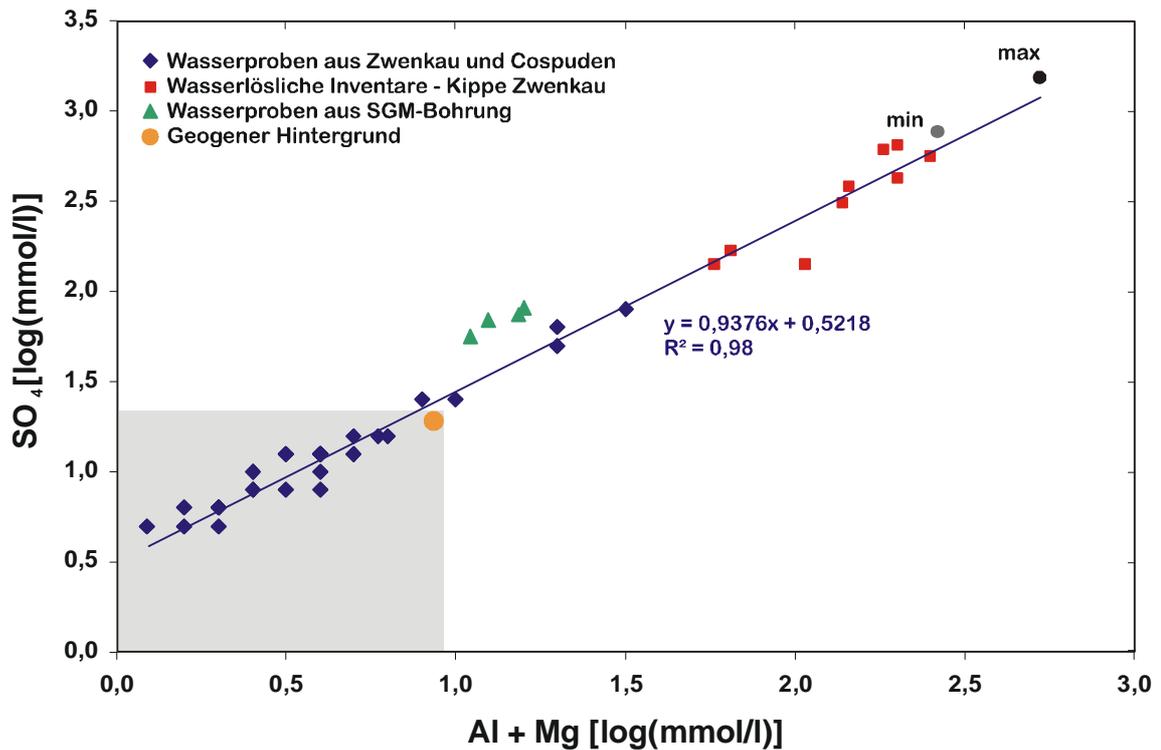


Abbildung C 9: Verhältnis von Sulfat- zu Magnesium- und Aluminiumkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden, aus der Kippe in Zwenkau, aus SGM-Bohrung in Cospuden und min und max gelöste Inventare aus Pyritoxidation in 1 m³ Kippe.

In den Abbildungen C 10 und 11 sind die ökotoxischen Elemente Ni und Co gegeneinander aufgetragen. Ihr geochemisch bedingtes Verhältnis bleibt über weite Konzentrationsbereiche bestehen und bildet die Summe der in den einzelnen Quellen vorhandenen Quotienten, wobei Ni erwartungsgemäß dominiert.

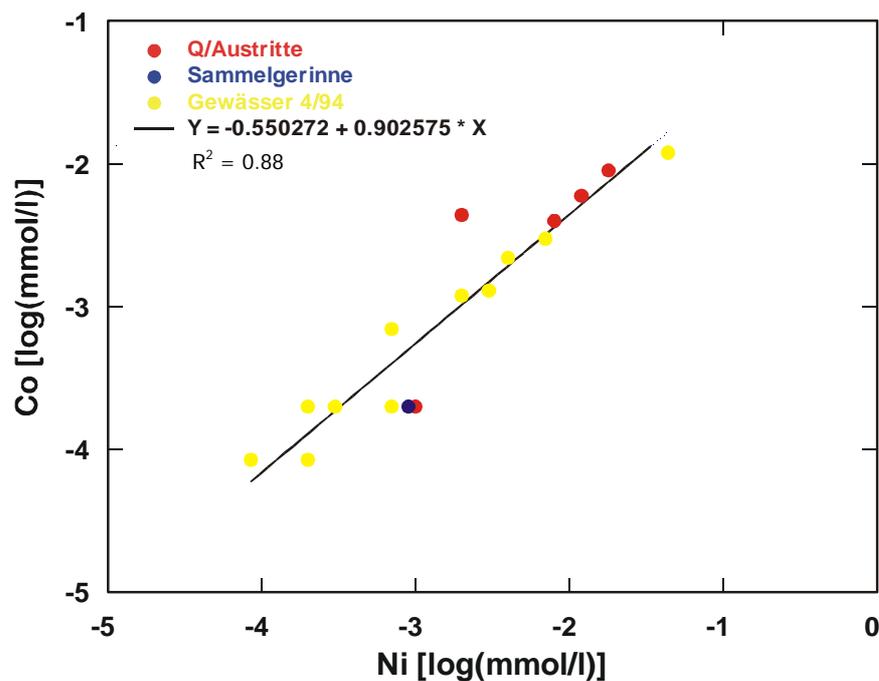


Abbildung C 10: Verhältnis von Kobalt- zu Nickelkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden.

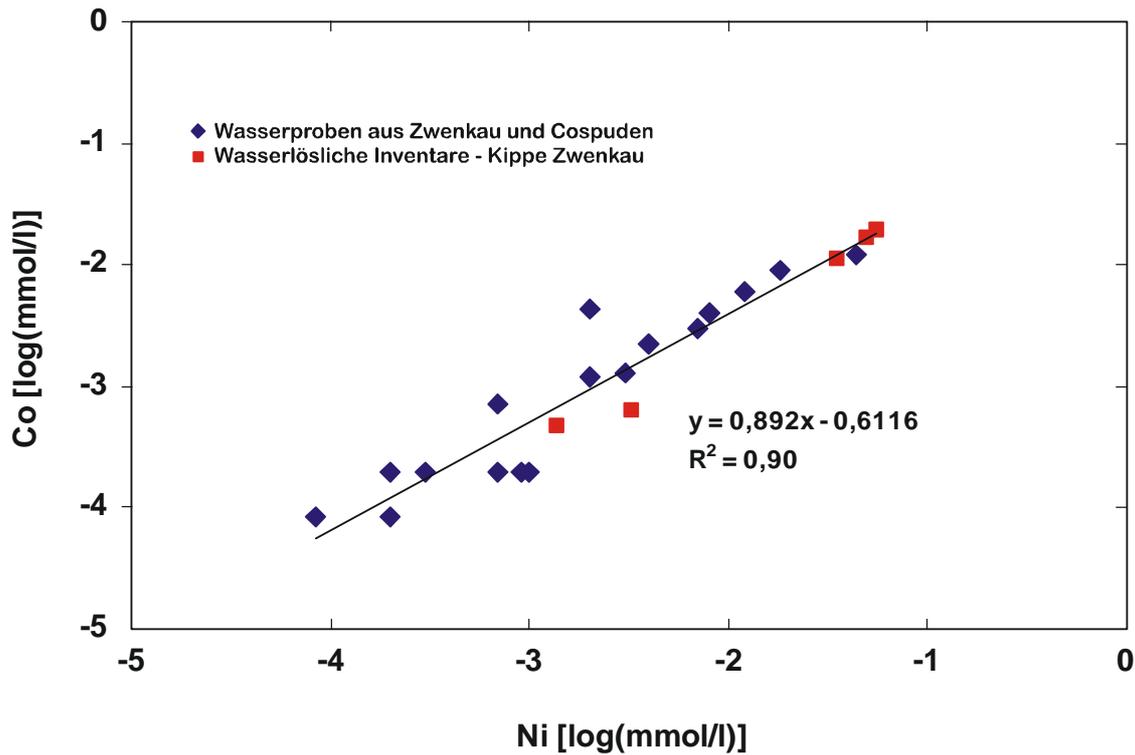


Abbildung C 11: Verhältnis von Kobalt- zu Nickelkonzentrationen in den Proben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden und aus der Kippe in Zwenkau.

Die Wasseranalysen geben den Hinweis darauf, dass die primär entstandene schwefelsaure Lösung mit den Inventaren des Pyrits, Schichtsilikate, Feldspäte und Phosphorite gelöst hat. Auf diese Weise stehen dann z.B. die Elemente Ca, Al, Mg und P für Folgereaktionen zur Verfügung. Eine feinere Differenzierung wird erst möglich sein wenn weitere Elemente, wie etwa B, durch die Wasseranalysen erfaßt werden. B gäbe Aufschluss über die Tonminerale. Auch Aminosäurenbestimmungen könnten hierfür zusätzliche Informationen erbringen. Ganz besonders wichtig ist eine Kontrolle der Kieselsäurehaushalte in den Lösungen, denn ihre Aktivität ist bei pH-Anhebungen mit Ursache für die Neubildung von Silikaten.

5.3 Herkunft einzelner Hauptbestandteile der Lösungen

Die Schwefelsäure aus der Pyritoxidation verändert alle primären Phasen der gemischten Sedimente. Die Quellen für Ca, Mg, Al und K sind in der Tabelle TC-3 aufgeführt. Im sauren Bereich der Oxidationszone bleiben alle Elemente bis auf K in Lösung, das in Jarosit eingebaut wird. Bei einer Anhebung des pH-Werts bilden die gelösten Elemente zusammen mit der Kieselsäure weitere Sekundärphasen, auch unter anaeroben Bedingungen.

Tabelle TC-3: Herkunft einzelner Hauptbestandteile der Lösungen

| Elemente | Quelle | Bemerkung |
|-----------|--|--|
| Ca | Calcit Dolomit Plagioklas Illit | Im Bodenkörper als Gips. In der Lösung als Sättigung über Gips |
| Mg | Dolomit Illit | Mg wird im sauren Bereich offensichtlich nicht in Sekundärminerale eingebaut, seine Konzentration kann als ein Maß für den Umsatz des Illits mit der Schwefelsäure angesehen werden. |
| Al | Feldspat Illit Kaolinit | Al wird im sauren Bereich offensichtlich nicht in Sekundärminerale eingebaut, seine Konzentration kann nicht für den Umsatz der Schwefelsäure mit einer Kristallart verbunden werden, da verschiedene Quellen existieren, auch wenn die Tonminerale den größten Anteil haben. |
| K | Kalifeldspat Illit | K stammt hauptsächlich aus dem Hauptbestandteil Illit und zum Teil aus dem geringen Gehalt an Kalifeldspäten. K wird im sauren Bereich in Jarosit eingebaut. Seine Bildung ist direkt von der K-Verfügbarkeit abhängig. Da sie begrenzt ist, wird auch nur ein Teil des Fe ³⁺ in Jarosit überführt. |

Freie Schwefelsäure in der Oxidationszone

Nach der vollständigen Pyritoxidation sind im 1 m³ Abraum rund 29 kg freie Schwefelsäure entstanden, die im großen Umfang mit praktisch allen Phasen reagiert. Die Pufferkapazität reicht jedoch bei den Silikaten besonders aus kinetischen Gründen nicht zum vollständigen Umsatz aus, und Karbonate fehlen im erforderlichen Umfang in den gemischten Sedimenten. So ist auch nach Jahren freier Schwefelsäure in der Oxidationszone vorhanden. Das erklärt nachträglich die ersten Beobachtungen gleich zu Beginn der Untersuchung an den Proben aus der SGM-Bohrung, als routinemäßig Extraktionen mit Wasser und N/10 H₂SO₄ durchgeführt wurden und eine breite Zone mit freier Schwefelsäure aufgefunden wurde. Die Extraktion mit verdünnter Schwefelsäure diente zur Abschätzung der Pufferkapazität an Karbonat. Die pH-Werte der Lösungen sind in der Tabelle TC-4 zusammengefasst.

Tabelle TC-4: Die pH-Werte der Extraktionslösungen der Proben aus der SGM-Bohrung

| Teufe [m] | 10 | 12 | 14 | 15-16 | 16 | 17 | 18 | 20 | 20-21 | 24 | 26-27 | 27 | 28 | 41,2 | 44 | 46 | 48 |
|-----------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|-----|------|
| PH-W | 6,21 | 6,5 | 4,63 | 4,16 | 4,26 | 6,69 | 2,41 | 2,2 | 2,81 | 6,44 | 6,56 | 7,5 | 6,82 | 7,18 | 7,9 | 5,7 | 8,04 |
| PH S | 5,24 | 3,89 | 3,86 | 3,56 | 2,4 | 2,41 | 1,77 | 1,62 | 1,89 | 5,13 | 4,13 | 6,48 | 3,37 | 2,73 | 7,24 | 4,7 | 7,99 |

* *W* die Proben wurden gesättigt mit Wasser (pH=5,43)

* *S* die Proben wurden gesättigt mit Schwefelsäure (pH=1,5)

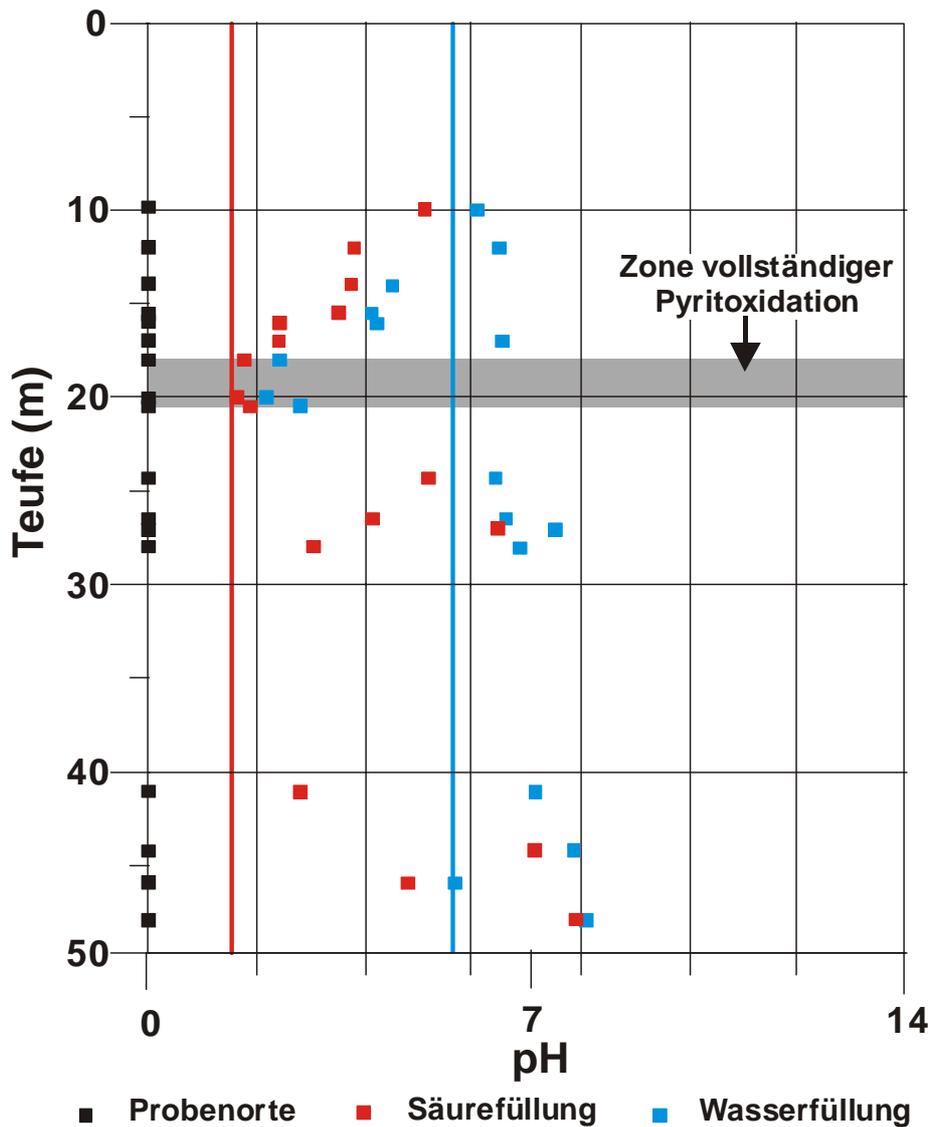


Abbildung C 12: Verteilung der pH-Werte der wässrigen und sauren Auszüge als Funktion der Teufe am Beispiel der SGM-Bohrung in Cospuden.

In der Abbildung C 12 ist die Verteilung der pH-Werte in den wässrigen und sauren Auszügen als Faktor der Teufe dargestellt. Das Ergebnis zeigt, dass wässrige Auszüge als Schnellmethode wichtige Informationen im Vorfeld einer großangelegten Untersuchung bilden.

D Untersuchung der oberflächennahen Bereich der Kippe in Zwenkau

1 Kippe in Zwenkau

Nach der Entdeckung einer konservierten Oxidationszone im abgedeckten Kippenkörper in Cospuden durch die Bestimmung der Mineralogie in den gemischten Sedimenten in Bohrkernen, folgte die Frage nach der zeitlichen und räumlichen Ausbildung dieser Zone auf der offenen Kippe. Zu dieser Untersuchung stand der benachbarte und noch aktive Tagebau Zwenkau zur Verfügung. Das war ein glücklicher Umstand, denn die geologische Verhältnisse in Cospuden und Zwenkau sind praktisch identisch. Die Tatsache, dass täglich frischer Abraum abgelegt wurde, ermöglichte eine Zeitmarkierung. Durch die dem Abbau vorangegangene großräumige Grundwasserabsenkung sind die Sedimente vor dem Abbau belüftet worden, und möglicherweise ist bereits in diesem Zeitraum eine sicher geringfügige Pyritoxidation erfolgt. Dem soll im Folgenden aber keine Bedeutung beigemessen werden.

1.1 Kippenaufbau

Der Aufbau des Kippenkörpers ist durch die Ablagetechnik der tauben Sedimente bedingt. In der Abbildung D 1 sind die Verhältnisse schematisch wiedergegeben. Die Hauptmenge der tauben tertiären Sedimente aus dem Hangenden wird über eine Förderbrücke verstrützt, was zur Anlage der Rippenstruktur des Kippenkörpers führt. Die quartäre Bedeckung wird bevorzugt wieder zur Abdeckung der Förderbrückenkippe verwendet (Absetzerkippe). Mit dem Material aus einem Tagebau kann in der Regel aber nur eine teilweise Abdeckung erfolgen.

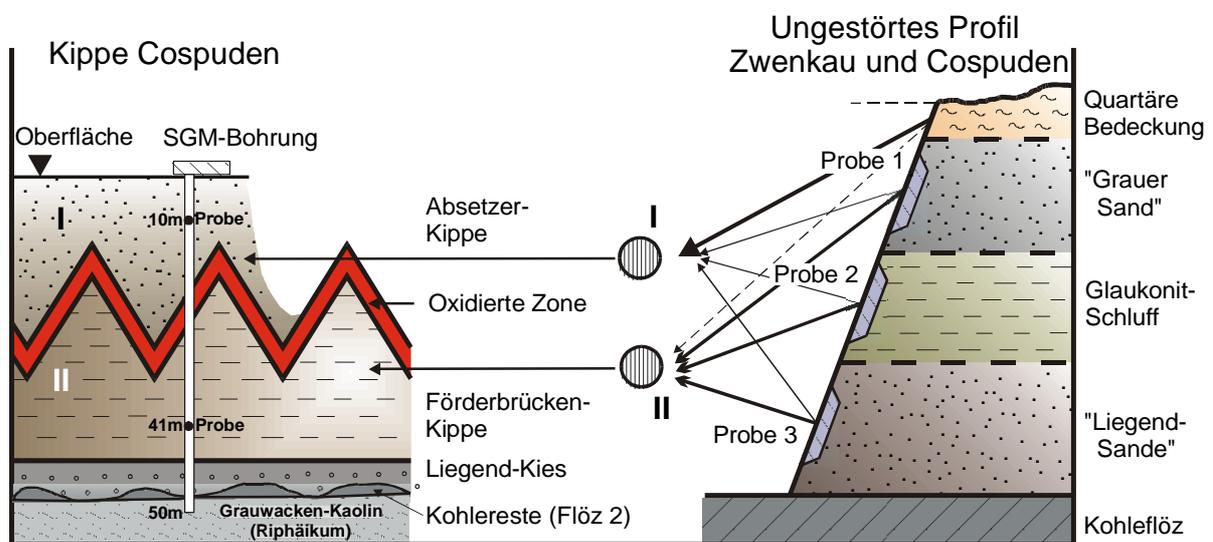


Abbildung D 1: Das ungestörte Profil der Braunkohlentagebaue Zwenkau und Cospuden sowie das der Kippen Cospuden und Zwenkau in einem Schema. Der oberste Bereich der Förderbrückenkippe stellt die Oxidationszone dar, die in der Bohrung in Cospuden unter der Bedeckung aufgefunden wurde.

Eine ganz wichtige Frage gilt dem Gefüge der Kippe, die aber in dieser Arbeit nicht beantwortet werden konnte. Hinweise auf eine Schichtung parallel zur Abrollfläche in den oberen Bereichen der Rippen bekommt man aus der Abbildung D 2, in der der Abbruch zum Randschlauch in Zwenkau sichtbar ist. Die Aufnahme erfolgte etwa 12 Jahre nach der

Ablage. Ob sie sich erst im Verlaufe der Zeit durch die Folgen der Pyritoxidation entwickelt hat, kann gegenwärtig nicht beantwortet werden.

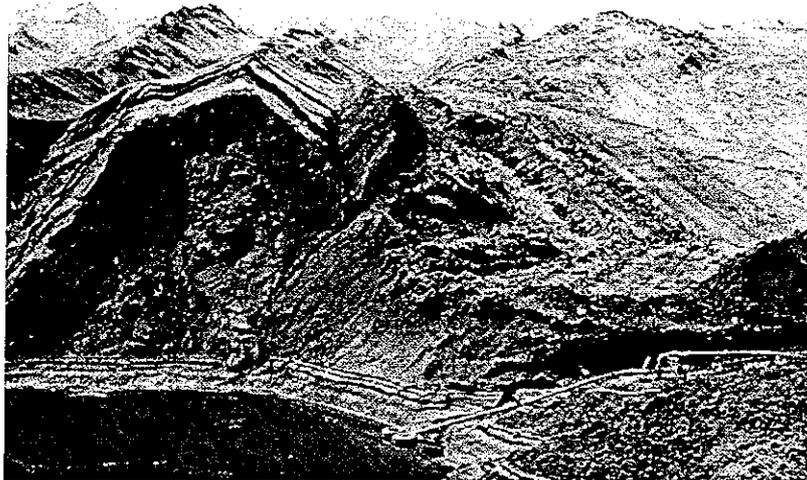


Abbildung D 2: Abbruch einer Rippe zum Randschlauch in Zwenkau, es ist eine deutliche Schichtung im oberen Bereich der Rippe zu erkennen

Plastiktütten

Lediglich Auskunft über eine Dichteverteilung in der Förderbrückenkippe gibt eine Arbeit von MATSCHAK, 1969, in der der räumlich-zeitliche Verlauf der Abwurfverdichtung untersucht wurde, Abbildung D 3. Es wird belegt, dass besonders eine Verdichtung des rolligen Bodens im Aufschlagbereich erfolgt. Das Ausmaß der vertikalen Verdichtung ist der Abwurfhöhe proportional. Die Rohdichten bewegen sich im Aufschlagbereich zwischen $\rho_n = 1,7$ bis $1,9 \mu_n / m^3$, im Abrollbereich dagegen mit ρ_p zwischen $1,4$ und $1,6 \mu_p / m^3$. Bei dem rolligen Material erfolgt also keine Verdichtung, sondern eine mehr oder weniger große Auflockerung. In welchem Maße sich die Setzung besonders auf den lockereren Anteil auswirkt, konnte bisher nicht in Erfahrung gebracht werden.

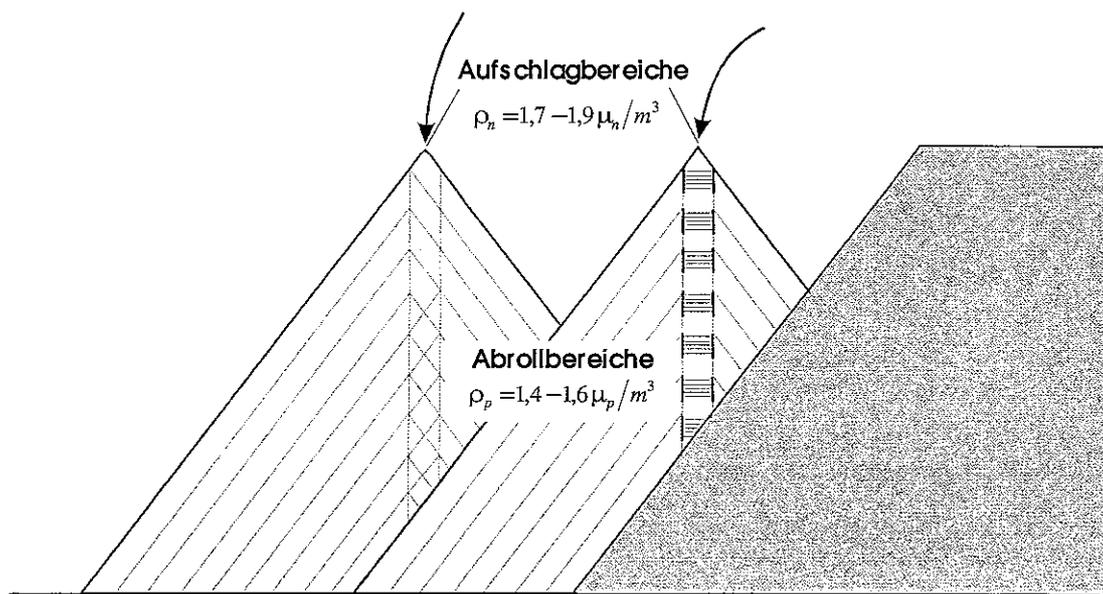


Abbildung D 3: Aufschlagbereiche und vertikale Verdichtung im schematischen Kippenprofil, aus MATSCHAK, 1969.

1.2 Entwicklung der Oberflächenstruktur

Bedingt durch Niederschläge wird im Verlaufe von Monaten bis zu wenigen Jahren der Feinkornanteil des Abraums ausgewaschen und zunehmend in die Rippentäler transportiert. Dabei werden die Kiesel freigelegt, und sie dekorieren die Kippenflächen. Offensichtlich stabilisieren sie die Flächen auch durch eine ständige Umlenkung und Verteilung des Wassers beim Beregnen, denn die Ausbildung von Erosionsrinnen ist auffällig selten. Einen Eindruck dazu vermittelt die Abbildung D 4. Die Bedeckung mit einem ganzen Korngrößenspektrum der Kiesel hellt sogar die Farbe der Kippenoberfläche stark auf. Streift man die dünne Schicht mit den Kiesel ab, dann tritt die durch den Feinkornanteil bestimmte dunkle Farbe wieder auf. Das ist ein Hinweis darauf, dass der Feinkornanteil gleichmäßig aus der Oberfläche abtransportiert wird.



Abbildung D 4: Rippentäler mit ausgespülten Feinkornanteilen und freigelegten Kieselsteinen.

1.3 Verdichtung der Rippentäler durch eingespülte Feinanteile und temporäre Wasserhaltung der oberen Kippe

Das Einspülen der Feinanteile des Abraums von den Rippentälerflanken in die Rippentäler führt zu einer Verdichtung erheblicher Areale. Diese Flächen zeichnen sich durch eine gute Wasserrückhaltung aus. Dadurch werden erhebliche Anteile des meteorischen Wassers gestaut und durch Verdunstung an die Atmosphäre zurückgegeben.

Die Sickerwasserbildung ist dadurch sehr stark, wenn auch gegenwärtig noch nicht in einem quantifiziertem Umfang, eingeschränkt. Durch einen glücklichen Umstand ist am 23. Juli 1997 eine Fernerkundungsflug über Zwenkau durchgeführt und die Aufnahme in Abbildung D 5 aufgenommen worden. Das war 3 Tage nach den höchsten Niederschlägen des Jahres, wie in Abbildung D 6 ersichtlich ist. Aus diesen Abbildungen kann das Ausmaß der Wasserverluste durch Verdunstung ermessen werden. Eine quantitative Bewertung dieser Verluste ist für eine zukünftige Bilanzierung des Gesamtinventare der Kippe von ganz besonderer Bedeutung.

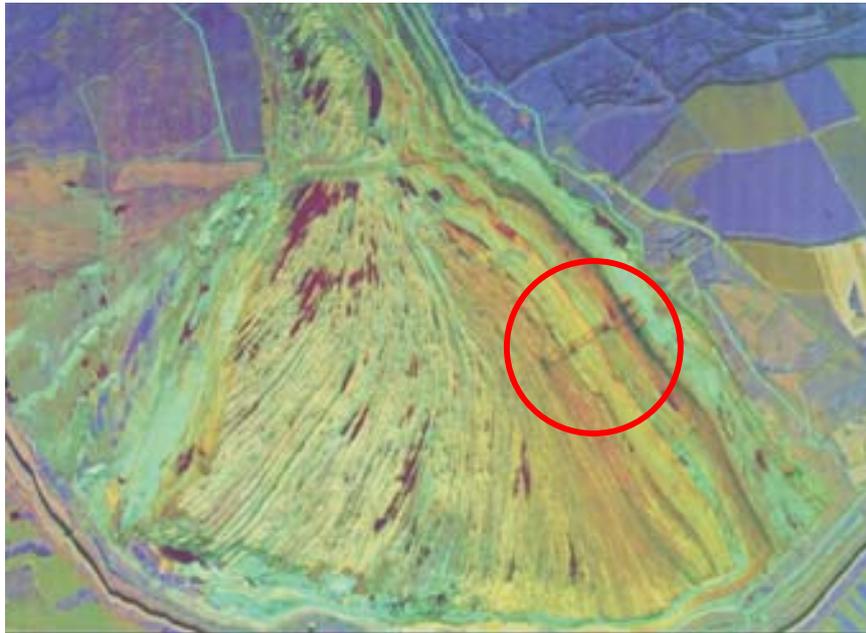


Abbildung D 5: Spektralluftbild des Tagebaus Zwenkau, DLR, 23. Juli 1997. Die dunkelroten Flächen sind wassergefüllte Rippentäler, die einen erheblichen Anteil der Gesamtoberfläche ausmachen und durch die starken Niederschläge der vorangegangenen Woche bedingt sind. Auch die Wärmestrahlung der elektrischen Antriebe der Abbaugeräte ist sowie der breite Bereich der Pyritoxidation auf der frischen Kippe, siehe dazu die kreisförmige Markierung.

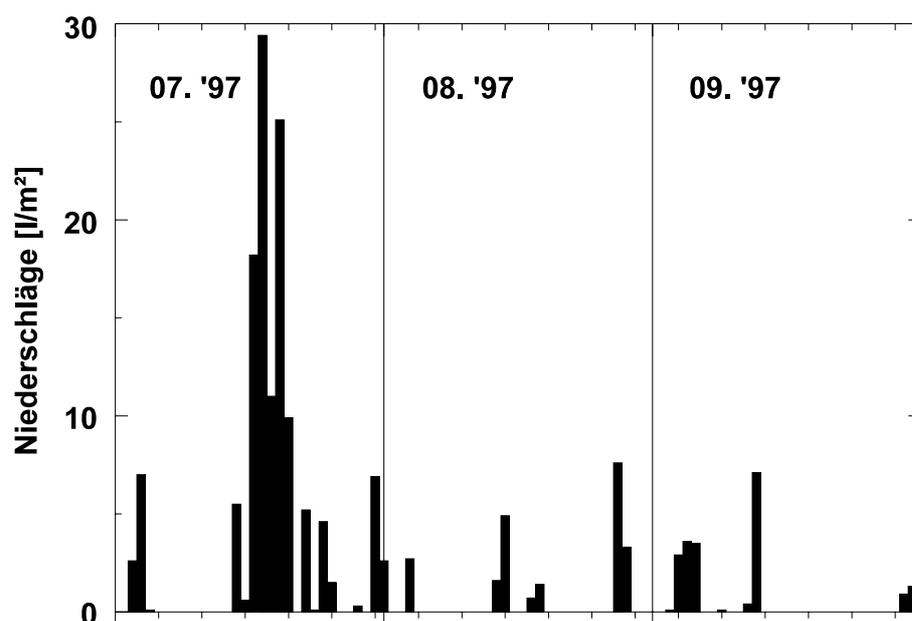


Abbildung D 6: Niederschläge über Zwenkau im Juli, August und September 1997.

2 Entnahme der Proben

Die Entnahme der Proben erfolgte jeweils auf den Rippenspitzen in dem primär dichteren Abraum. Die erste Zeitmarke bildete die frischeste Rippe, die Mitte 1997 am Tage vor der Begehung des Tagebaus angelegt wurde. Im jährlichen Abstand wurden die weiteren Proben entnommen, bis Mitte 1991. Dazu wurde eine Stechsonde von 50 mm Durchmesser benutzt. Jeweils 50 cm einer Probe wurde gestochen und nacheinander entnommen und gemischt. Die ersten 50 cm zählen zu der Oberfläche, 1-1,5 m zu 1 m Tiefe und 2-2,5 m zu 2 m Tiefe.

Im Schema der Abbildung D 7 ist der Ort der Entnahme der Proben auf der Kippenspitze gekennzeichnet. Außerdem sind die Gasaustauschpfade für die Oxidation der Pyrite abschätzbar. Die überstehende Kippenrippe ist sicher der bevorzugte Ort der frühen Pyritoxidation und der Ausbildung der Oxidationszone.

Für die entnommenen Proben ergab sich wieder die Frage nach der Mischungsgüte des gemischten Sediments, wie sie bereits unter C 2 angesprochen wurde. Durch den Nachweis von erheblichen Gehalten an Heulandit im Grauen Sand GSA, der selbst einen erheblichen Anteil am gemischten Sediment des Abraums hat, ist ein zunächst noch qualitativer Indikator für die Mischungsgüte gegeben, wie im einzelnen unter B 3.7 ausgeführt wurde. So ist sie gut erkennbar am Auftreten von Heulandit z.B. in den Proben von Zwenkau Mitte 1992 und 1993 sowohl an der Oberfläche als auch in einem und zwei Metern Tiefe, vergleiche dazu die Daten in der Tabelle TB-4. Damit ist eine weitere Bestätigung für die Aussagekraft der Daten gegeben, die aus den Proben aus Zwenkau abgeleitet werden.

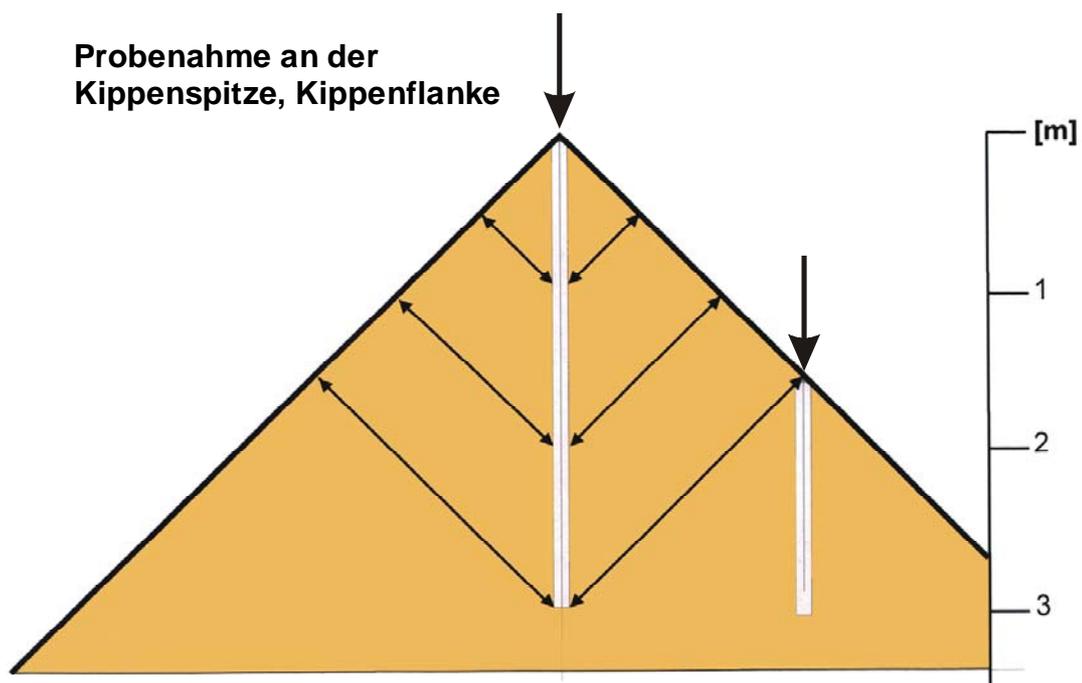


Abbildung D 7: Ort der Probeentnahme und Gasaustauschwege im oberen Bereich einer Rippe. Bisher sind nur Proben von der Rippenspitze genommen worden.

3 Mineralphasenbestand

3.1 Mineralogie

Auf der Kippe wurden Proben aus dem oberflächennahen Bereich in Abhängigkeit von der Ablagezeit entnommen, um den Mineralbestand und seine zeitliche Veränderung zu erfassen.

Neben den Mineralen der ungestörten Sedimente treten dann infolge der Pyritoxidation und den Folgereaktionen Sekundärphasen auf. Der Mineralbestand wurde röntgendiffraktometrisch ermittelt. Als Beispiel ist der Zustand des Kippensediments von Mitte 1991 in der Abbildung D 8 teufenabhängig dargestellt. Jede Probe umfaßt das ganze Kornspektrum. Dadurch ist die Gesamtinformation zwar eingeschränkt, doch ist der Überblick gegeben. Röntgendiffraktometrische Analysen der Kornfraktionen sind in einzelnen Fällen zum Nachweis geringerer Beimengungen oder zur detaillierten Charakterisierung der Tonminerale durchgeführt worden.

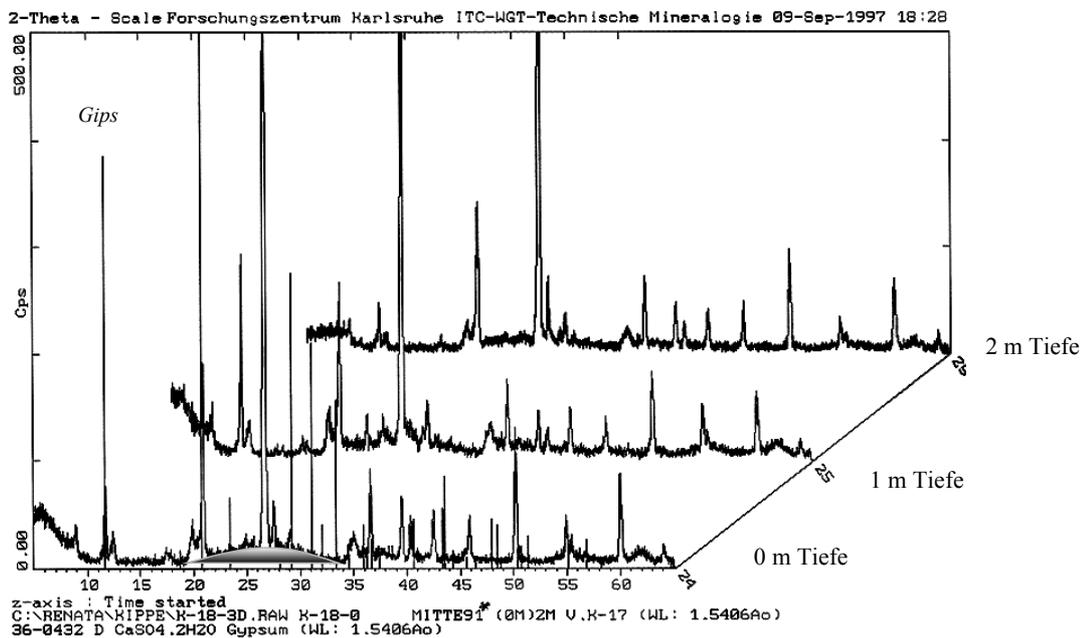


Abbildung D 8: *Diffraktogramme des Abraums in Zwenkau, Mitte 1991 in 0, 1 und 2 Metern Tiefe (Als Beispiel ist Gips unterlegt, ebenfalls dargestellt ist ein amorpher Anteil, besonders in den oberflächennahen Proben).*

Pyrit ist nicht mehr vorhanden. Neben den primären Kristallarten Quarz und den Tonmineralen Kaolinit sowie Illit sind die Sekundärphasen Gips und Jarosit zu identifizieren und im Mengenanteil abschätzbar. Neben den Kristallarten ist sehr deutlich ein amorpher Anteil zu erkennen, der im unteren Diffraktogramm der Oberflächenprobe durch Schattierung gekennzeichnet ist. Kaolinit und Illit sind bezüglich ihrer Realstruktur und Zusammensetzung nicht weiter charakterisiert worden.

Amorphe Anteile

Die durch Pyritoxidation freigesetzte H_2SO_4 reagiert in der Lösung besonders mit den Tonmineralen. Als erste Sekundärphase bildet sich Gips aus freigesetztem Ca^{2+} und /oder durch Reaktion mit Karbonaten. **Gips ist also ein wichtiger Indikator für vorangegangene Pyritoxidation.** Neben veränderten Tonmineralen liegt in nicht unerheblicher Menge als zweite Neubildung amorphes SiO_2 vor, das aus der Reaktion mit den Tonmineralen und der

Feldspäten stammt. In der Abbildung D 8 sind die Röntgendiffraktogramme von drei repräsentativen Sedimentproben aus dem Jahre 1991 von der Oberfläche, aus einem und aus zwei Metern Tiefe wiedergegeben. Deutlich ist im Bereich von 20 bis 30° 2Theta ein „amorpher Buckel“ zu beobachten, der eindeutig auf die Bildung eines SiO₂-Gels zurückgeführt werden kann, wie weiter nachfolgend dargelegt wird.

Nachweis und Bestimmung amorpher Silikate

In der Arbeitsgruppe ist durch Weitwinkelstreuexperimente (WAXS) an bisher über 100 silikatischen Gläsern nachgewiesen worden, dass Lage und Form des ersten scharfen Diffraktionspeaks (FSDP) stark und eindeutig von der chemischen Zusammensetzung abhängen GÖTTLICHER & PENTINGHAUS, 1996. Das gilt auch für Hydro- und Xerogele, HIMMEL, 1995. Der strukturelle Hintergrund des FSDP in Silikatgläsern und auch in Gelen wird derart interpretiert, dass der FSDP als separat von der Streufunktion betrachtet und als eine einzelne Fourierkomponente im reziproken Raum aufgefaßt wird, die von einer quasiperiodischen Korrelationsfunktion im Abstandsraum stammt und für den Bereich der mittleren Strukturordnung charakteristisch ist.

Die Periodizität kann danach ungefähr mit $d = 2 \pi / s$ ($s = 4 \pi \sin(\theta) / \lambda$) abgeschätzt werden. Bis zu 3 Reflexe, die charakteristisch für die Strukturen im Bereich der mittleren Strukturordnung (4 Å - 20 Å) sind, können durch Dekonvolution aus dem asymmetrischen Peak hergeleitet werden. Die Reflexe sind mit der Größe von raumfüllenden Konnexionspolyedern verknüpft, die den amorphen Körper aufbauen.

Ein typisches Polyeder im Bereich der mittleren Strukturordnung besteht aus einigen primären Koordinationspolyedern (SiO₄⁻, AlO₄⁻, BO₄-Tetraeder, planare BO₃-Gruppen usw.) in einer für die Zusammensetzung charakteristischen Topologie. Die hier für die Anwendung wichtige Aussage kann man wie folgt zusammenfassen:

Die Streufunktion Silikatgläsern und -Gelen lässt sich im Bereich der mittleren Strukturordnung bezüglich der Lage der Intensitätsmaxima eindeutig an die chemische Zusammensetzung anbinden und sich durch die d-Werte der Pseudo-BRAGG-Reflexe skalieren.

Die Aufnahme von Röntgenstreu曲ven mit anschließender Auswertung durch Peakpassungs-Routinen ermöglichte es, die amorphen Anteile des Kippenmaterials und die von Tonmineralen, die im Labor bei einem pH-Wert von 1.5 mit Schwefelsäure behandelt wurden, qualitativ zu bestimmen. Die ermittelten r-Werte sind in der Tabelle TD-1 zusammengestellt. Zusätzlich ist noch der Wert für ein SiO₂-Gel eingetragen, das bei saurem pH-Wert erzeugt wurde. Die r-Werte 1, 2 und 3 sind in dem Diagramm, Abbildung D 9, das die Daten der verschiedensten Formen des amorphen SiO₂ enthält, als Linien eingetragen. Die Lage der r-Werte zeigt eindeutig, dass außer SiO₂ kein weiteres Element am Aufbau des Gels beteiligt ist. Sie fallen noch in den Bereich der Areosile. Die Anwesenheit von Al würde zu r-Werten von weit unter 4.3 Å führen. Das Kippensubstrat weist bei genauerer Betrachtung der Streukurve zwei r-Werte auf, möglicherweise liegen auch zwei verschiedene amorphe Phasen vor.

Tabelle TD-1 : r-Werte amorpher Anteile ($r = 0,63 \lambda / \sin \theta$)

| | Stoff | r-Werte | pH-Bereich |
|---|--|-------------|------------|
| 1 | Illit + 1N H ₂ SO ₄ | 4.725 | pH < 1.5 |
| 2 | SiO ₂ - Gel (HCl) | 4.74 | " |
| 3 | Kaolinit + 1N H ₂ SO ₄ | 4.76 | " |
| | Kippensubstrat | 4.56 (3.81) | ≤ 2 |
| | 1991, Oberfläche | 4.61 (3.84) | " |

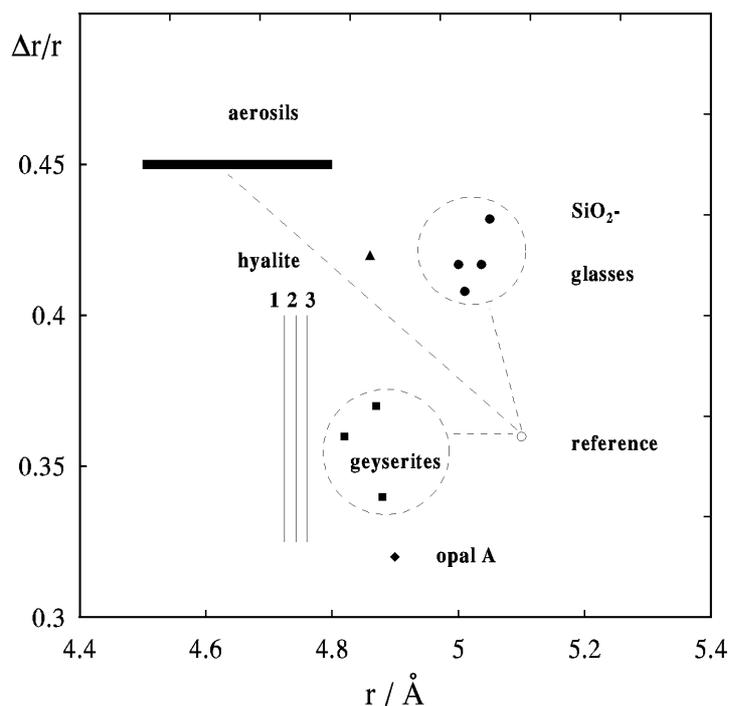
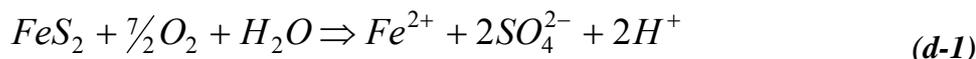


Abbildung D 9: Diagramm der Fluktationsbreite und r -Werte für amorphe SiO_2 -Formen. Jede der unterschiedlichen amorphen Formen des SiO_2 ist durch die Lage eindeutig unterscheidbar. Die Lageparameter der drei Proben aus der Tabelle TD-1 sind eingezeichnet.

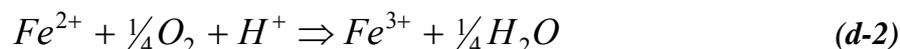
3.2 Kinetik der Pyritoxidation auf der Kippe

Die Pyritoxidation wird seit vielen Jahren mit unterschiedlichen Zielen besonders in Laborexperimenten untersucht. Zusammenfassungen geben z.B. EVANGELOU, 1995, und PARKER & ROBERTSON, 1998. Einerseits wird in den Untersuchungen die vollständige Aufklärung der Mechanismen auf atomarer Ebene verfolgt, andererseits möchte man die Faktoren, die in der Umwelt die Kinetik der Oxidation bestimmen, quantifizieren und Voraussage in unterschiedlichen Szenarien aufgrund der Labordaten ermöglichen. Das Endziel ist sicher noch nicht erreicht, doch ist die zusammenfassende Behandlung der Labordaten durch NICHOLSON, 1994, der ich hier folge, eine hinreichende Grundlage zu einer vergleichenden Abschätzung der Raten der Pyritoxidation auf der Kippe in Zwenkau.

Die wesentlichen Oxidationsmittel für Pyrit sind Sauerstoff, Abbildung D 10, und Fe^{3+} -Ionen, wie in den folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:



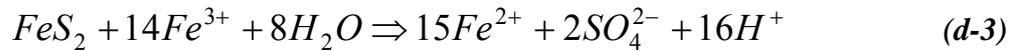
Nach dieser Formulierung ist der Schwefel vollständig oxidiert, was auch der Beobachtung entspricht. Mögliche Zwischenstufen, wie elementarer Schwefel oder $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und Polythionate, werden hier nicht weiter betrachtet. Sie sollen keine Rolle spielen, wenn der pH-Wert des Systems unter 8 bleibt, MOSES et al., 1987. Das Eisen bleibt dabei zweiwertig. Fe^{2+} wird abiotisch durch Sauerstoff oxidiert, was jedoch unter sauren Bedingungen, die durch die Bildung der freien Schwefelsäure verursacht werden, recht langsam abläuft:



Hierbei wird ein Proton verbraucht. Die Raten der wässrigen Oxidation von Fe^{2+} sind häufig im Labor aber auch im Feld gemessen worden, eine Übersicht geben KIRBY & BRADY, 1998. Im sauren pH-Bereich von 1 bis 6 variieren die Feldraten über 4 Größenordnungen zwischen $\log \text{Rate} (\text{Mol l}^{-1} \text{s}^{-1})$ von 10^{-5} bis 10^{-9} . Die abiotische Laborrate von STUMM & LEE, 1961, ist weit geringer und liegt bei $10^{-11.5}$ über einen weiten pH-Bereich

zwischen 1 und 4. Im Laborexperiment bleiben bei den kurzen Beobachtungszeiten von Tagen die Fe^{2+} -Konzentrationen praktisch konstant.

Pyrit wird auch durch Fe^{3+} -Ionen oxidiert, und zwar mit einer rascheren Kinetik gegenüber der Reaktion mit Sauerstoff:



Im Laborexperiment werden beide Reaktionen bezüglich ihrer Kinetik in einem Soxhletreaktor als Modelluntersuchungen durchgeführt und im Kapitel E 1 näher beschrieben. Die wesentliche Aussage ist:

Die anorganische Oxidation der Eisensulfide ist an die Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Fe^{3+} und Wasser gebunden.

Die Kinetik der Oxidation ist neben der Temperatur und dem pH-Wert besonders abhängig von der Oberflächengröße der Sulfide und der verfügbaren Sauerstoffkonzentration. Weiterhin ist die Oxidation durch Fe^{3+} anaerob als auch aerob möglich. Die experimentell bestimmte Ratenabhängigkeit von den unterschiedlichen Faktoren ist durch WILLIAMSON, 1992, und WILLIAMSON und RIMSTIDT, 1992, in ein Modell umgesetzt worden, dessen Gleichungen wie folgt lauten:

$$Rate = 10^{-8.19} \frac{[O_2]^{0.5}}{[H^+]^{0.11}} \quad (d-4)$$

In dieser Gleichung für die Pyritoxidation durch Sauerstoff stehen die Konzentrationen in eckigen Klammern, sie werden für den gelösten Sauerstoff und die Protonen in $mol\ m^{-3}$ angegeben, so dass die Rate die Dimension $Mol\ m^{-2}\ sec^{-1}$ hat. Die exponentiellen Abhängigkeiten des Modells zeigen, dass keine linearen Verhältnisse vorliegen, die auf einen einzigen Reaktionsschritt zurückzuführen sind. Im Detail spielt die Sauerstoffbeladung der Pyrit-Oberfläche, die durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden können, eine besondere Rolle.

$$Rate = 10^{-8.58} \frac{[Fe^{3+}]^{0.30}}{[Fe^{2+}]^{0.47} \cdot [H^+]^{0.32}} \quad (d-5)$$

$$Rate = 10^{-6.07} \frac{[Fe^{3+}]^{0.93}}{[Fe^{2+}]^{0.40}} \quad (d-6)$$

Die für die Oxidation verfügbare Oberfläche (O) der Sulfide ist neben den Oxidanzien für die Rate der wichtigste Faktor. Die Rate ist der verfügbaren Oberfläche direkt und dem Teilchendurchmesser umgekehrt proportional. Die Oberfläche kann rein geometrisch oder mit der BET-Methode bestimmt werden. Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden liegt innerhalb einer Größenordnung. Nach NICHOLSON, 1994, beschreibt die Gleichung:

$$\log(O_s) = 0.415 - \log(d) \quad (d-7)$$

den Zusammenhang für Oberfläche und Durchmesser nach der BET-Methode. Die geometrische Abschätzung wird nach NICHOLSON, 1994, durch

$$\log(O_s) = 0.08 - \log(d) \quad (d-8)$$

beschrieben. Dabei ist $O_s = \frac{6}{\rho d}$ mit $\rho = 5 \text{ g cm}^{-3}$ für Pyrit, und d in m.

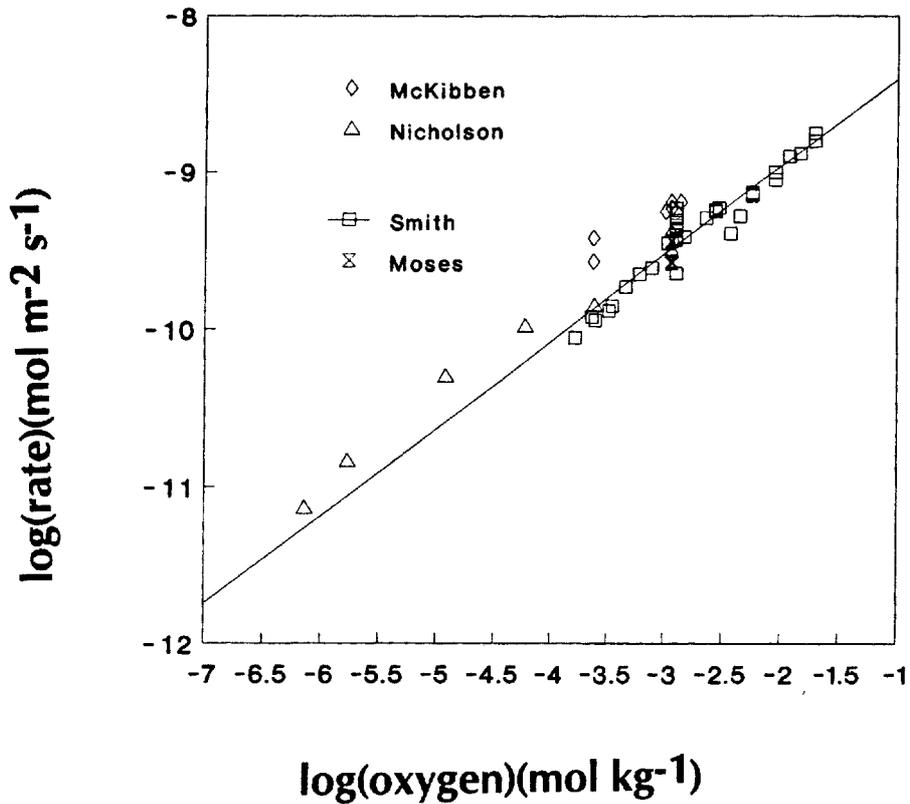


Abbildung D 10: Raten der Pyritoxidation in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, aus NICHOLSON, 1994. Es sind die Daten von WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1992, die von NICHOLSON et al., 1994, dargestellt wurden.

Die beiden Geraden aus den Gleichungen **d-7** und **d-8** verlaufen parallel und der Abstand beträgt rund 0.3 log-Einheiten. Da sich bei erheblichen Umsätzen der Pyritoxidation der Durchmesser der Sulfidkörner verringert, muß bei genaueren Betrachtungen mit einem sich verringern den Durchmesser gerechnet werden, dem *shrinking particle*-Modell. Verläuft die Oxidation bei höheren pH-Werten, die zur Bildung von Eisenhydroxidbelägen der Pyritteilchen führt, dann kann auch die Sauerstoffverfügbarkeit beeinflusst werden und so auf die Rate erniedrigend wirken.

Kinetik der Pyritoxidation auf der Kippe in Zwenkau

Auf der Kippe in Zwenkau lässt sich die Oxidation der Pyrite röntgendiffraktometrisch leicht verfolgen, wie das Schema in der Abbildung D 12 zeigt. Hieraus ist eine Abschätzung der hier wirksamen Raten der Pyritoxidation möglich. Dazu werden die Menge und die Oberfläche der Pyrite sowie die Zeit für einen bestimmten Umsatz benötigt. Für die Berechnung sind noch einige Annahmen notwendig. Die Partikelgröße wird aus den REM-Bildern abgeschätzt, Abbildungen B 3 und 4, ihre Durchmesser liegen zwischen 2 und 10 μm . Daraus berechnen sich für die geometrische Abschätzung nach der Gleichung **d-8** von NICHOLSON, 1994:

| Durchmesser d (μm) | Oberfläche (m^2g^{-1}) | Rate ($\text{Molm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) |
|--------------------------------------|---|---|
| 2 | 0,6010 | 4,40E-10 |
| 5 | 0,2404 | 1,10E-09 |
| 10 | 0,1202 | 2,20E-09 |

Der Pyritgehalt beträgt 35 kg pro m^3 Abraum. Für die Zeitigkeiten verwenden wir die Daten von Oberflächenproben sowie von Proben aus einem und zwei Metern Tiefe.

Beispiel 1:

In der Tiefe zwischen einem bis zwei Metern soll innerhalb eines halben Jahres die Hälfte des Pyrits oxidiert sein. Die verfügbare Oberfläche in einem m^3 Abraum bei einem Durchmesser d von 10 μm der als Kugeln angenommenen FeS_2 -Teilchen beträgt:

$$35000 \times 0,1202 = 4207 \text{ m}^2$$

Es sollen 17500 g oxidiert werden, das sind dann $17500 : 4207 = 4,1597 \text{ gm}^{-2}$, die in 150000 sec umgesetzt sind, also $2,6529 \text{ E-}7 \text{ gm}^{-2}\text{sec}^{-1}$.

Die Rate daraus ist dann, wenn durch die Molmasse des Pyrits ($\sim 120 \text{ g}$) dividiert wird:

$$R = 2,211 \text{ E-}9 \text{ Molm}^{-2}\text{sec}^{-1}.$$

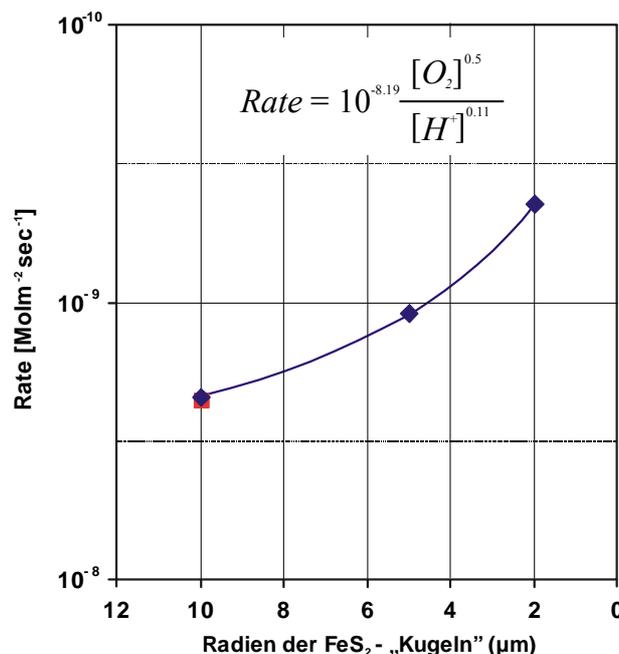


Abbildung D 11: Kinetik der Pyritoxidation auf der Kippe; zum Vergleich sind die Raten mit der dargestellten Gleichung für Pyritkörner verschiedener Radien berechnet worden.

Die auf der Kippe mit Hilfe des Phasenbestands abgeschätzte Rate der Pyritoxidation, Abbildung D 11, liegt also in der Größenordnung der durch WILLIAMSON, 1992, und WILLIAMSON und RIMSTIDT, 1992, experimentell bestimmten Raten. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass auch im komplizierten chemischen Geschehen auf der Kippe bei abiotischer Oxidation, hauptsächlich die Sauerstoffverfügbarkeit die Kinetik bestimmt. Damit ist auch eine erhebliche Ausdehnung der Oxidationszone unter die bemessene Tiefe von 2 m sicher.

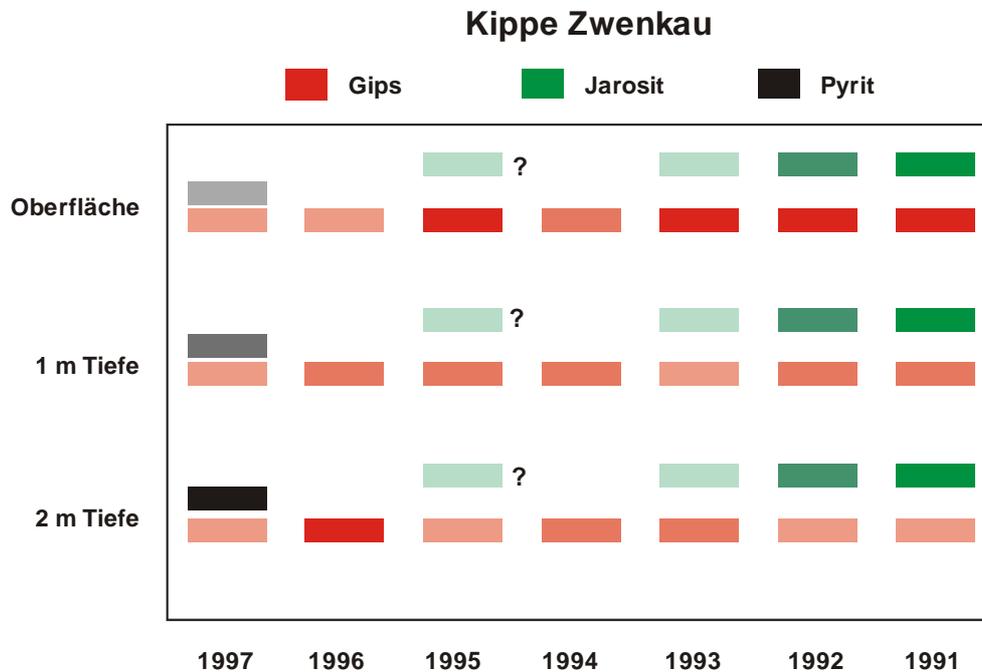


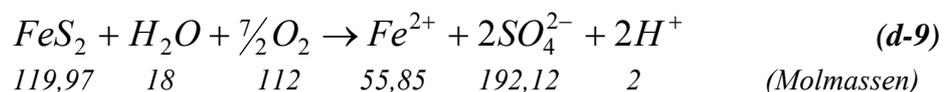
Abbildung D 12: Tiefenabhängige Entwicklung der Pyrit-, Gips- und Jarositkonzentrationen, schematisch dargestellt. Intensive Farben bedeuten hohe Mineralgehalte.

3.3 Die Oxidationszone, Ausmaß der Pyritoxidation und Folgereaktionen

Die Pyritoxidation auf der Kippe in Zwenkau erfolgt sehr rasch innerhalb eines halben Jahres bis in Tiefen von 2 Metern, wie die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse gezeigt hat, und wie es im Schema der Abbildung D 12 angezeigt wird. Die anorganische Reaktion läuft nach der Gleichung *d-9* ab. Zunächst erfolgt die Abschätzung des Sauerstoffbedarfs, um 35 kg FeS₂ im m³ zu oxidieren. Die erforderlichen Daten entstammen der Tabelle TAN-3:

Pyrit FeS₂, M = 119,97 ; 35 kg FeS₂/m³ ≅ 292 Mol/m³; 1 m³ Abraum entspricht 0,700 m³ Festkörper und 0,300 m³ Porenraum.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Unter der Annahme, dass die Gesamtmenge FeS₂ in einem Jahr oxidiert werden soll, beträgt der Sauerstoffverbrauch 32,68 kg/m³ und Jahr. Das sind ≅ 1021,1 Mol O₂ ≅ 22,885 m³O₂ / m³ Abraum. 1 m³ Luft enthält 21 l O₂, F = 2,986 · O₂ = Luft. Wenn 62,7l O₂ / 24 h und m³ Abraum verbraucht werden, dann sind das pro m³ und Tag (24 h) → 62,7 L O₂ ≅ 187,2 l Luft, oder ~ 1-2 -maliger Luftaustausch pro 24 h, je nach Sättigungsgröße des Kippensubstrats. Wenn der Pyrit in einem halben Jahr umgesetzt wird, dann verdoppelt sich der Luftaustausch.

Durch den O₂-Verbrauch steigt der N₂ Gehalt und die Gasdichte nimmt ab, so dass im Detail neben der Temperaturerhöhung auch noch der dadurch bedingte Auftrieb, der den

Gasaustausch erleichtert, berücksichtigt werden müsste. Die Dichten der beteiligten Gase sind: Luft = 1,2929, O₂ = 1,42895 und N₂ = 1,2505.

Die Sauerstoffzufuhr als limitierender Faktor für die Pyritverwitterung in Abraumkippen von Braunkohlentagebauen ist von PREIN, 1994, ausführlich untersucht worden. Betrachtet man die Probenorte bis in 2 m Tiefe in der Abbildung D 7, dann ist verständlich, dass die kurzen Wege über die Rippenflächen für den erforderlichen Gasaustausch ausreichen. Damit ist auch das ganze Volumen unter den Kippenflächen bis in eine Tiefe von 2 m oxidiert. Man kann davon ausgehen, dass die ganze überstehende Rippe vollständig oxidiert ist. Ein Fortschreiten der Oxidation unterhalb des Rippenfußes ist zu erwarten, jedoch mit einer deutlich verringerten Kinetik, denn jetzt werden die Gasaustauschwege länger und zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Hierzu sind weitere Probennahmen und umfassende Phasenanalysen erforderlich. Aus den jetzigen Befunden umfasst die Oxidationszone in Zwenkau auf jeden Fall den gerippten überragenden Kippenkörper. Bei einer geschätzten Rippenhöhe von 10 Metern, hat die Oxidationszone dann eine Mächtigkeit von rund 5 Metern. Da nach SCHÜLING (persönliche Mitteilung) ein Gasaustausch bis in 10 –12 m Tiefe erfolgen kann, wäre in einer entsprechenden Teufe die Grenze der mittelfristigen Pyritoxidation zu erwarten. Sicher ist der CO₂-Haushalt auch aus biogenen Quellen in diesem sauren Bereich in die Betrachtung einzubeziehen. Ein CO₂-gefüllter Hohlraum verhindert weitgehend den Zutritt der leichteren Luft.

3.4 Wärmehaushalt, Fernerkundung mit Spektrometern

Die außerordentlich rasche Kinetik der Pyritoxidation auf der Kippe in Zwenkau führt temporär zu einer erheblichen Wärmefreisetzung und damit zu einer lokalen Temperaturerhöhung. Nach Mitteilung von Prof. W. Gläßer, UFZ, Halle sind auch mit einem Stechthermometer Temperaturen bis 45 °C gemessen worden. Die Ausbildung dieser Wärmehöfe ist auch bei der Fernerkundung detektierbar, wie im Bereich der kreisförmigen Markierung in der Abbildung D 5 zu erkennen ist. Ein sehr aufwendiges Modell zur Erfassung des Pyritoxidation auf der Kippe begleitenden Wärmehaushalts hat RÜHAAK, 1999, vorgestellt.

3.5 Jarositbildung und Klima, heterogener Keimbildung

Die Jarositbildung ist wegen der notwendigen Stabilität von Fe³⁺ an hohe Eh- und wegen der Stabilität der Struktur an niedrige pH-Werte gebunden. Jarositvorkommen als Folge der Eisensulfidoxidation finden sich normalerweise vorwiegend in Gebieten mit trockenem Halbwüstenklima. In gemäßigttem Klima beobachtet man ihre Bildung selten, denn das nach der Oxidation von Pyrit entstehende wasserlösliche Fe²⁺-Sulfat und die freie Schwefelsäure werden durch Lösungstransport abgeführt und verdünnt, wodurch der pH-Wert ansteigt und Eisenhydroxide ausfallen. In der Regel erfolgt die Jarositbildung in unmittelbarer Nähe der Schwefelsäure-, Fe³⁺- und K-Quelle, bei nur geringer lokaler Migration. Auch die Beteiligung mikrobieller Oxidationsprozesse für Eisen und Schwefel ist an solche Bedingungen gebunden. Es sind bisher nur zwei Befunde mitgeteilt worden, die die Bildung von Jarositen fern der Quellen nach Migration der Bestandteile über weite Strecken beschreiben, LONG et al., 1992. Die Jarositbildung erfolgt in diesen Fällen infolge von Wasserverdunstung.

Das Gebiet der Stadt Leipzig befindet sich in der Übergangzone zwischen dem maritimen und dem kontinentalen Klima. Nach der Klimaklassifikation von KÖPPEN, 1906, gehört sie zum Klimatyp Cfb (warmgemäßigtes Regenklima, immerfeucht, sommerwarm). Die Jahresmitteltemperatur liegt bei 8.8°C, wobei der Juli mit 17.9°C im Monatsmittel sich als der wärmste und der Januar mit -0.4°C dagegen als der kälteste Monat ausweist. Die durchschnittliche jährliche Niederschlagsmenge liegt bei 526 mm, zu denen die recht ergiebigen Sommerregen den größten Teil beitragen, während der Herbst relativ trocken bleibt. Der Monat Juli hat mit 203,5 Stunden die längste Sonnenscheindauer und ist mit 49 mm Niederschlägen sehr trocken.

Die Mineralparagenese mit den hohen Jarositgehalten kann in Mitteldeutschland im Bereich von Leipzig nicht ausschließlich an das herrschende Klima gebunden sein und muss andere Gründe haben, die einen Transport der wasserlöslichen Oxidationsprodukte über Sickerwasserbildung weitgehend ausschließen. Sie werden im folgenden Abschnitt genauer dargelegt.

Die Ausbildung von Oxidationshorizonten mit Jarositgehalten bis zu 10 Gew.% habe ich in Zwenkau im offenen Kippenmaterial gefunden. Auch in Cospuden hat sich seinerzeit in der offenen Kippe ein solcher Horizont ausgebildet, und er ist nach der Bedeckung mit Quartärsanden erhalten geblieben. Offensichtlich bestimmen stark untersättigte Zustände den Wasserhaushalt in der Kippe. In der Abbildung D 13 sind die Grenzfälle der Wassersättigung im Boden schematisch wiedergegeben. Im Leipziger Raum herrschen in den Kippenkörpern offensichtlich stagnierende Verhältnisse über lange Perioden vor, so dass im Mittel die wasserlöslichen Inventare ortstreu bleiben. Lediglich durch Kapillartransport wird meteorisches Wasser infolge von begrenztem Eintrag und Verdunstung über Filme auf und ab transportiert. Der begrenzte Wassereintrag in der Kippe ist offensichtlich die Folge der hohen Verdunstung aus den Wassersammlungen in den verdichteten Rippentälern nach ergiebigen Niederschlägen.

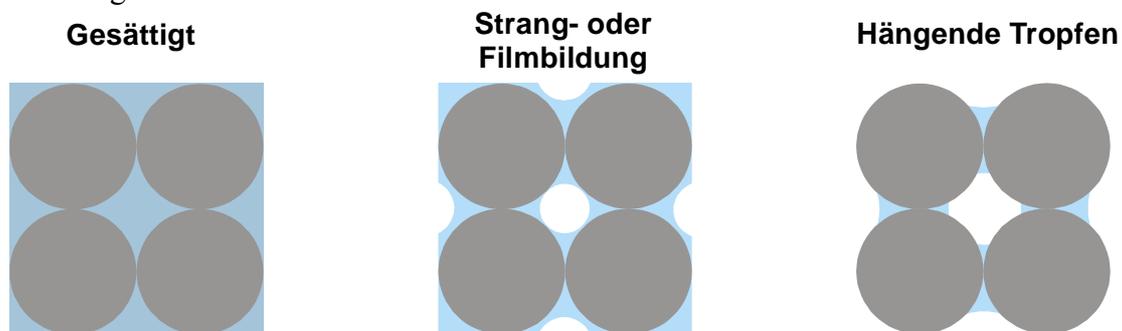


Abbildung D 13: Schema der Grenzfälle der Wassersättigung im Boden.

Bei der Phasenanalyse der Abraumprouben aus Zwenkau zeigte sich bei den hohen Gehalten an Jarositen ein bevorzugtes Aufwachsen auf Quarzen. Das ist von besonderer Bedeutung, denn die Keimbildung und das Wachstum von Jarositen aus sauren Lösungen sind bei Bodentemperaturen langsame Prozesse, wie aus den Untersuchungen der Arbeitsgruppe BRAND et al., 1985, bekannt ist, und wegen der langsamen Kinetik der Keimbildung sind Mindestzeiten für die Lebensdauer geeigneter Lösungszustände erforderlich. Eine Konsequenz daraus wäre ein beträchtlicher Transport der übersättigten sauren Lösungen über weite Strecken im Kapillarwasser. Bewegt sich diese Lösung jedoch über Kristallflächen, die ein Wachstum von Jarositen über heterogene Keimbildung ermöglichen, dann sind die Transportwege von der Übersättigung der Lösung bis zur Abscheidung außerordentlich kurz. Auch die wieder in den Jarositen fixierten Schadstoffe aus der Reaktionslösung bleiben dann auf dem Wege von der Quelle (im FeS_2 und den Schichtsilikaten) bis zur Senke (Jarosite) in nächster Nachbarschaft. Im Detail spielen sicher auch die weitgehend nicht aufgeklärten Wechselwirkungen von SiO_2 -Oberflächen mit Fe-Spezies in der Lösung dabei eine große Rolle. Durch die Arbeiten von HARDER, 1967, zur experimentellen Bildung und dem Wachstum von Quarzen im Meerwasser unter Zugabe von Eisenhydroxid sind solche Wechselwirkungen bekannt.

Zum Kristallwachstum von Jarositen und der Anreicherung auf Einkristallen von Quarz wurden erste Experimente durchgeführt.

Die Löslichkeit von Jarosit liegt bei einem pH-Wert von 2.1 bei etwa 0.4 mmol/l.

In allen Fällen sind die Quarze von Jarositen geradezu überzogen, so dass die Verweilzeiten in den übersättigten Lösungen zu lang waren. Auch kurze Versuche über jeweils 8 Minuten sind noch zu lang. Der Ostwald-Miers-Bereich für die metastabile

Übersättigung ist für Jarosite nicht bekannt und muß vor einer qualifizierten Einkristallzüchtung bestimmt werden. Der Temperaturbereich ist sicher sehr eng. Seine Bestimmung überschreitet den Umfang dieser Arbeit, so das die Vorversuche die Grundlage für spätere Arbeiten bilden.

Wenn temporär die Wassergehalte in den Porenvolumina stark zurückgehen, dann spielen auch die ansteigende Konzentration der Schwefelsäure und die dann möglichen Folgereaktionen eine bisher nicht aufgeklärte Rolle. Es ist deshalb außerordentlich wichtig, umgehend über den oberflächennahen Bereich bis zu einer Tiefe von etwa 10 m an ausgewählten Stellen im offenen Tagebau Zwenkau eine geeignete Instrumentierung vorzunehmen, um über längere Zeiten die Veränderungen infolge der Pyritoxidation messend zu verfolgen.

Die Quarze besitzen sehr große Oberflächen in den gemischten Sedimenten. Die Belegung von Kieseln auf der Kippe mit Jarosit und Folgeprodukten der Hydrolyse durch pH-Anhebung ist durch ihre unterschiedliche Braunfärbung augenfällig, wie man aus der folgenden Abbildung D 14 entnehmen kann. Besonders die Probe im Zentrum des Bildes ist genauer untersucht worden.



Abbildung D 14: Freigespülte Kiesel auf der 1994 geschaffenen Kippenoberfläche in Zwenkau zeigen durch ihre unterschiedliche Braunfärbung eisenhaltige Beläge an (beobachtet 1997).

Tabelle TD-2: Elementgehalte der eisenhaltigen Beläge auf Kieseln des Oberflächenbereichs der Kippe in Zwenkau, der 1994 entstand

| Kieskruste | Bild 1 | | Bild 2 | | Bild 3 | | Bild 4 | | Bild 5 | | Bild 6 | |
|------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | Wt% | At% |
| SiK | 21,79 | 40,22 | 42,00 | 49,19 | 59,10 | 64,97 | 48,42 | 62,31 | 29,05 | 37,30 | 37,24 | 45,45 |
| FeK | 66,88 | 46,44 | 22,61 | 13,32 | 13,32 | 7,36 | 39,46 | 25,54 | 39,16 | 25,29 | 34,29 | 21,05 |
| SK | 3,03 | 4,20 | 4,85 | 4,97 | 13,28 | 12,78 | 5,70 | 6,43 | 15,77 | 17,74 | 3,63 | 3,88 |
| AlK | 6,96 | 7,57 | 16,64 | 20,28 | 10,10 | 11,55 | | | 8,61 | 11,50 | 17,19 | 21,84 |
| KK | 1,33 | 1,57 | 11,39 | 9,58 | 4,21 | 3,33 | 3,53 | 3,27 | 3,81 | 3,51 | 3,21 | 2,82 |
| MgK | | | 1,30 | 1,76 | | | | | 2,43 | 3,60 | | |
| NaK | | | | | | | | | | | 2,14 | 3,19 |
| CaK | | | 0,50 | 0,41 | | | 1,90 | 1,71 | 1,17 | 1,05 | 0,96 | 0,82 |
| TiK | | | 0,71 | 0,49 | | | 0,98 | 0,74 | | | 1,34 | 0,96 |

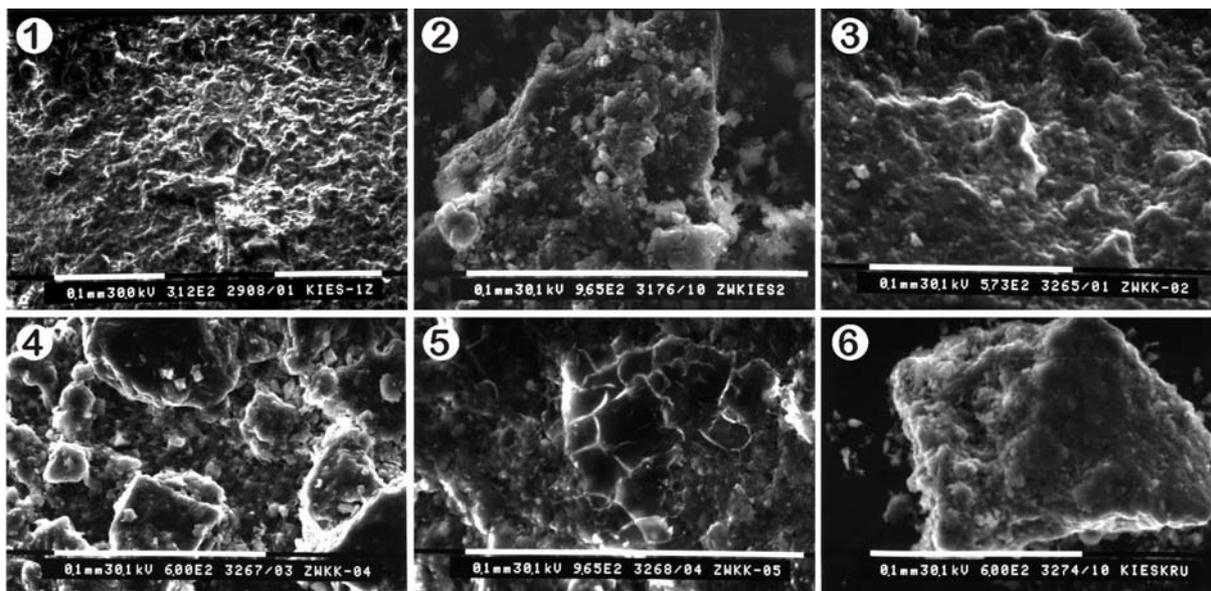


Abbildung D 15: Morphologie eisenhaltiger Beläge auf Kieseln des Oberflächenbereichs der Kippe in Zwenkau, der 1994 entstand, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, Abbildung mit Sekundärelektronen (SE-Bild).

Abschließend kann festgestellt werden, dass der ursprüngliche Phasenbestand im oberflächennahen Bereich durch die Einwirkung der Schwefelsäure aus der Pyritverwitterung sehr stark beeinflusst wird und erhebliche Mengen an Sekundärmineralen neben den wasserlöslichen Inventaren entstehen.

Die bisher geltende Annahme einer kontinuierlichen Sickerwasserbildung in der Kippe ist durch die Bildung der Sekundärminerale und der weitgehenden Ortstreue der wasserlöslichen Restinventare widerlegt.

4 Chemismus

4.1 Wasserlösliche Inventare

Neben dem Phasenbestand im Abraum interessierten besonders seine wasserlöslichen Anteile. Hinweise auf beträchtliche Gehalte gaben die umfangreichen Ausblühungen besonders an den Kippenflanken. Ihre Analyse zeigte die Bildung einer ganzen Reihe von Fe-Sulfaten und Sulfathydraten in denen das Eisen zwei- oder dreiwertig auftritt, oder aber auch gemischte Minerale mit Fe^{2+} und Fe^{3+} . In der Tabelle TD-3 sind die beobachteten Minerale nach WIESE, 1987, aufgelistet. Sie kristallisieren auch im kontrollierten Laborversuch oder bei unsachgemäßer Lagerung im Behälter aus. Die herrschende Redoxpaarausbeute des Fe und Wasserverfügbarkeit bestimmen die entstehende Kristallart mit.

Tabelle TD-3: Minerale, die aus den wasserlöslichen Inventaren im Oberflächenbereich der Kippen beim Verdunsten kristallisieren.

| Mineral | Formel | Mineral | Formel |
|--------------|--|--------------|---|
| Bilinite | $\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ | Roemerite | $\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ |
| Copiapite | $(\text{Mg,Fe})\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ | Rozenite | $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Halotrichite | $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ | Siderotil | $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Melanterite | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Szomolnokite | $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Rhomboclase | $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Voltaite | $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ |

Tabelle TD-4: Gelöste Inventare aus der Pyritoxidation in 1m³ Kippe (minimale und maximale Konzentrationen).

| Elemente | Konzentrationen minimal | | Konzentrationen maximal | | (min) in 300 L Porenraum | (max) in 300 L Porenraum |
|-----------------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|--------------------------|--------------------------|
| | g/l | mmol/l | g/l | mmol/l | kg/l | kg/l |
| SO ₄ | 72,4 | 753,7 | 144,8 | 1507,4 | 21,7 | 43,4 |
| Fe | 20,4 | 365,3 | 40,8 | 730,6 | 6,12 | 12,24 |
| Al | 3,8 | 140,8 | 7,6 | 281,6 | 1,14 | 2,28 |
| Mg | 3 | 123,4 | 6 | 246,8 | 0,9 | 1,8 |
| Ca | 0,54 | 13,5 | 1,08 | 27,0 | 0,16 | 0,32 |
| Mn | 0,26 | 4,7 | 0,52 | 9,4 | 0,078 | 0,156 |
| P | 0,24 | 7,7 | 0,48 | 15,4 | 0,072 | 0,154 |
| Zn | 0,031 | 0,5 | 0,062 | 1,0 | 0,0093 | 0,0186 |
| Ni | 0,029 | 0,5 | 0,058 | 1,0 | 0,009 | 0,018 |
| Cu | 0,0084 | 0,13 | 0,0168 | 0,26 | 0,003 | 0,005 |
| Cr | 0,0066 | 0,13 | 0,0132 | 0,26 | 0,002 | 0,004 |
| Cd | 0,001 | 0,009 | 0,002 | 0,018 | 0,0003 | 0,0006 |
| Ba | 0,00035 | 0,003 | 0,0007 | 0,006 | 0,0001 | 0,0002 |

In den Abbildungen D 16 und 17 sind Konzentrationen der vier wichtigsten Elemente in Funktion des Kippenalters dargestellt. Aluminium und Magnesium, stammen aus Folgereaktionen und sind in beiden Extrakten in vollem Umfang vorhanden. Die mittleren unteren und oberen Zusammensetzungen der Porenwasserlösung bilden die Grundlage für diese Diagramme, sie sind in der Tabelle TD-4 aufgeführt. Die beiden Datensätze kommen dadurch zustande, dass bei der Sättigung der Sedimente immer von einem freien Porenvolumen von 30% ausgegangen und der Feuchtigkeitsgehalt nicht berücksichtigt wurde. Auf diese Weise ist das System immer erheblich übersättigt, was die anschließende Analytik erleichtert, aber zu geringe Werte liefert. Die wahren Gehalte liegen zwischen den beiden Extremwerten, wie auch mehrere Bilanzierungsversuche ergeben haben.

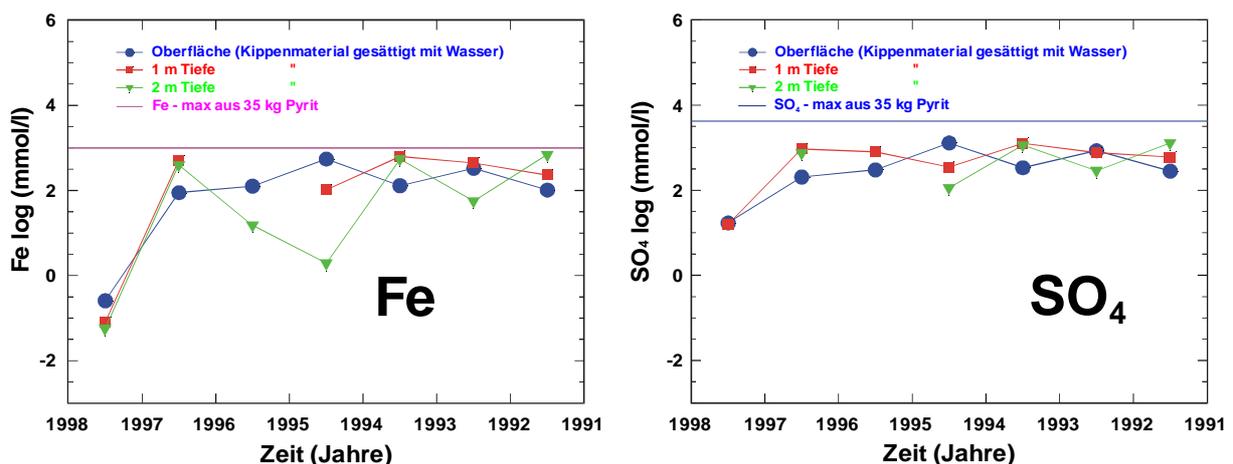


Abbildung D 16: Eisen- und Sulfidgehalte im gesättigten Kippenmaterial, zeit- und ortsabhängig in Zwenkau

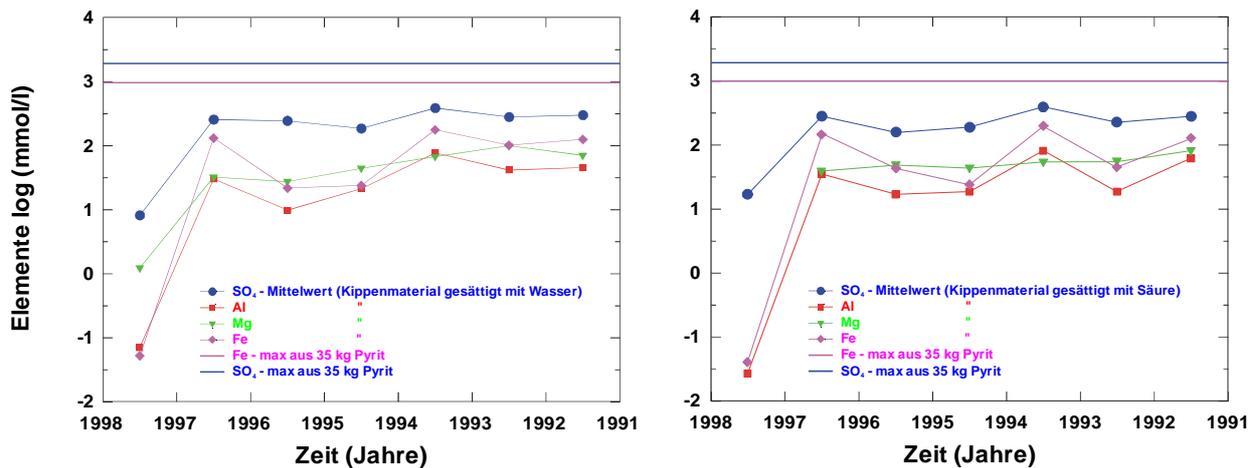


Abbildung D 17: Mittlere Konzentrationen der Hauptelemente orts- und zeitabhängig in Zwenkau nach Sättigung der Kippensedimentproben mit Wasser und 1/10N H₂SO₄-Lösung.

In der Abbildung D 18 sind die pH-Werte der Extrakte aus dem Kippenmaterial, zeit- und ortsabhängig dargestellt. Man sieht deutlich, dass der Pyrit innerhalb eines Jahres vollständig oxidiert wird. Bei den Proben aus 2 Metern Tiefe handelt es sich um Orte erhöhter Pufferkapazität, was aber nicht weiter untersucht wurde.

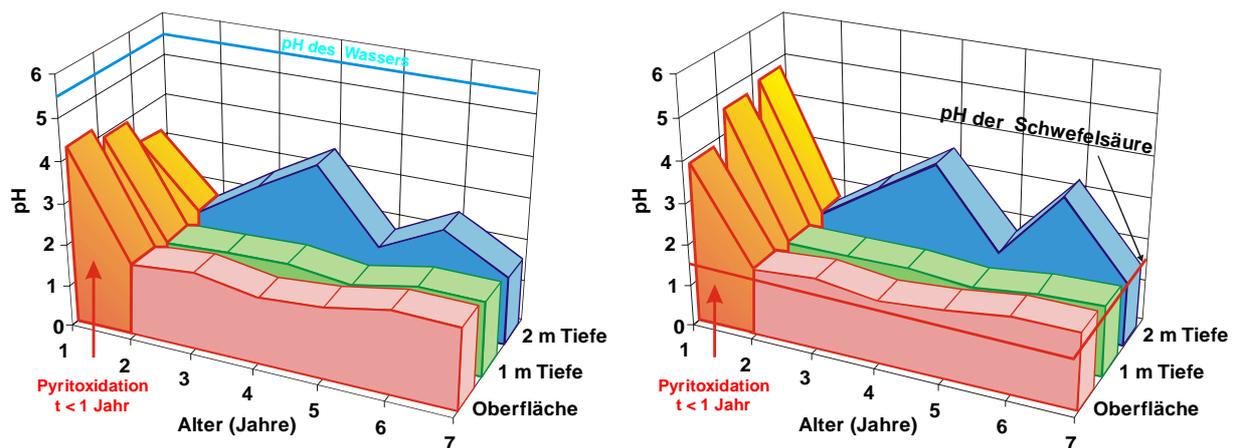


Abbildung D 18: Verteilung der pH-Werte in wässrigen und schwefelsauren Extrakten aus der Kippe in Zwenkau, die tiefen- und zeitabhängig genommen wurden.

4.2 Bilanzierung der Fe- und SO₄²⁻-Gehalte in der Oxidationszone

Die aus der Pyritoxidation stammenden Gehalte an zunächst Fe²⁺ und SO₄²⁻ sowie die Schwefelsäure verteilen sich auf die wasserlöslichen Inventare und Sekundärphasen, in denen diese Elemente eingebaut werden. Als Sekundärphasen sind hier Gips, CaSO₄·2H₂O, in den SO₄ eingebaut ist, und Jarosit, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, zu betrachten. Grundlage für die Bilanzierung ist die Ausgangskonzentration an FeS₂ von 3,6 Gew.%. Im sauren Bereich gibt es als Senke nur 2 sekundäre Festkörper, Gips, der nur Sulfat enthält und Jarosit, der Fe³⁺ und Sulfat enthält.

Für Gips wird ein Gehalt von 1 Vol.% angenommen. Die Einbindungen des gesamten Fe aus dem Pyrit und der entsprechenden SO₄-Menge in Jarosit sind als Felder eingezeichnet, Abbildung D 19. Die nicht eingebundenen Mengen können nun als wasserlösliche Inventare auftreten. Die gemessenen maximalen und minimalen Werte für die Fe-Konzentrationen sind

dann in das untere freie Feld eingetragen. Damit werden die maximalen und minimalen Ausbeuten an Jarosit festgelegt. Für diese Ausbeuten sind dazu die gemessenen Sulfatkonzentrationen eingezeichnet. Da die Gipskonzentration eher höher als 1 Vol. % ist, geht mit den gemessenen Daten die Bilanz mit hinreichender Genauigkeit auf: das heißt, die wasserlöslichen Inventare sind also im Wesentlichen ortstreu geblieben. Nur ein Teil der wasserlöslichen Inventare ist wegen geringer Verfügbarkeit von Kalium in Jarosit überführt worden. Eisen ist neben Fe^{2+} auch als Fe^{3+} im Überschuß vorhanden.

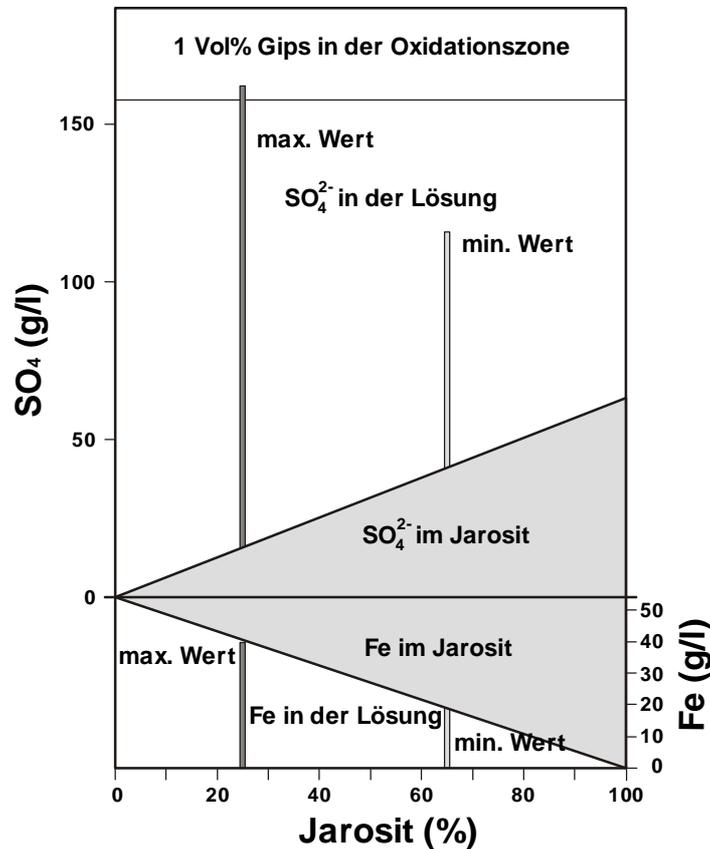


Abbildung D 19: Bilanzierung der wasserlöslichen Fe- und SO_4^{2-} -Gehalte in der Oxidationszone in Bezug auf das Angebot aus der Pyritoxidation (35 kgm^{-3}).

Aus dieser Bilanzierung kann man ableiten, dass keine nennenswerten Verfrachtungen der Oxidationsprodukte der Pyrite durch Sickerwasserbildung stattgefunden haben und die Bildung der Sekundärphasen Gips und Jarosit gleichsam ortstreu erfolgte.

E Einzeluntersuchungen im Labor

Die Untersuchung der gemischten Sedimente in Cospuden und Zwenkau hat eine starke Veränderung im Phasenbestand gegenüber dem Ausgangszustand aufgedeckt, die in erster Linie durch die Wirkung der freigesetzten Schwefelsäure aus der Pyritoxidation bedingt ist. Im Bereich der längeren Einwirkung von Luftsauerstoff haben sich ausgedehnte Oxidationszonen entwickelt, in denen überraschenderweise Jarosit als Sekundärphase dominiert. Um das komplexe chemische Geschehen in der oxidierenden Kippe auf die individuellen Einzelreaktionen der Minerale mit der Schwefelsäure zurückführen zu können, war eine Serie von Einzeluntersuchungen an Konzentraten aus den frischen Sedimenten geplant. Da sich die Abtrennung einzelner Minerale nicht mit den notwendigen Ausbeuten realisieren ließ, wurden nur die vergleichenden Untersuchungen zur Kinetik der abiotischen Pyritoxidation durch Sauerstoff und der anaeroben Oxidation durch Fe^{3+} durchgeführt. Bei der kristallchemischen Charakterisierung der Jarosite von der Kippe zeigte es sich, dass die Daten aus der Literatur nicht ausreichen, um die Unsicherheit über die Stöchiometrie zu beseitigen und die Daten der verschiedenen Endglieder zu systematisieren. Da weiterführende Untersuchungen nur mit synthetischen Jarositen möglich sind, wurden Verfahren zur ihrer Synthese unter den Bildungsbedingungen in der Kippe entwickelt und Experimente zu ihrer Stabilität durchgeführt.

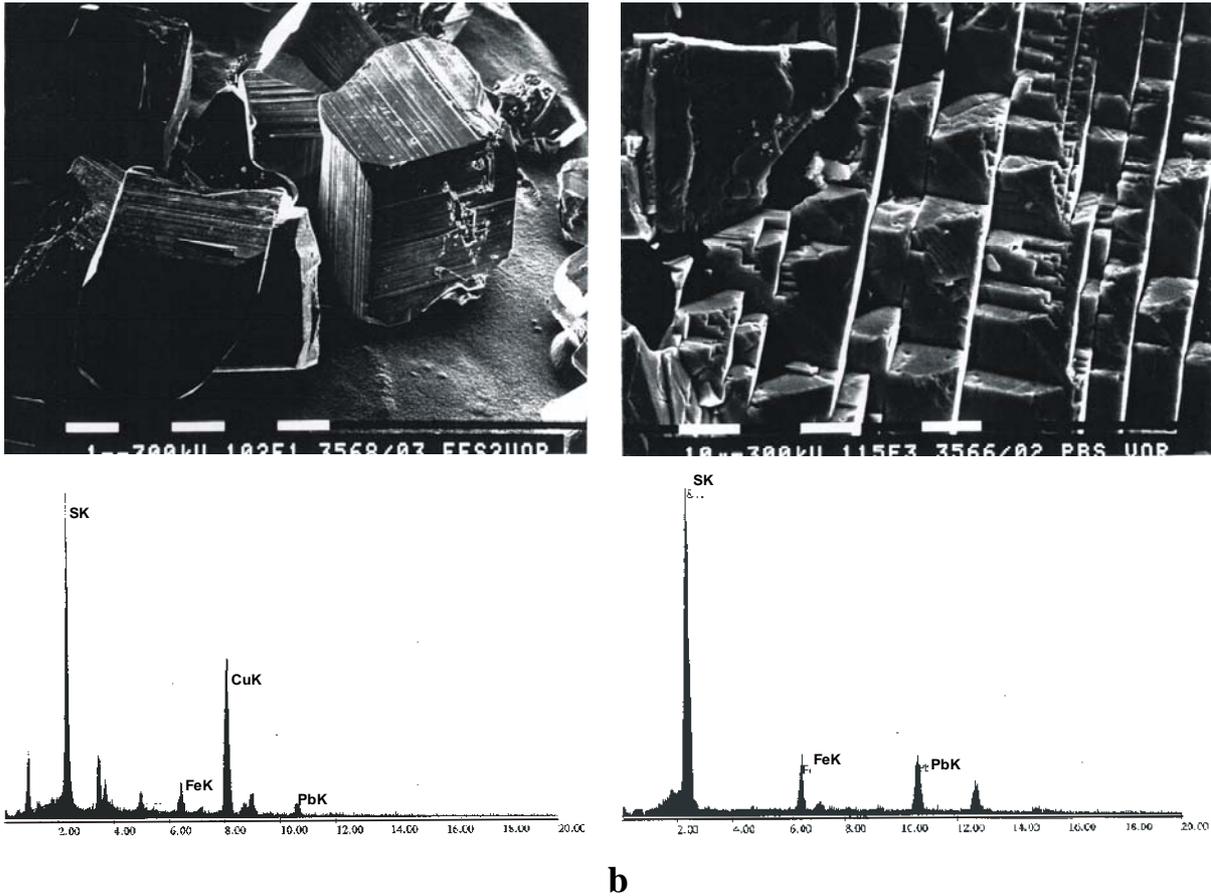
1 Pyritoxidation

1.1 Experimente zur Kinetik der Pyritoxidation durch Luftsauerstoff unter Ausschluß der Mikrobiologie bei 100°C mit Hilfe des Soxhletverfahrens

Trotz der zahlreichen Studien zur Kinetik der Pyritoxidation, siehe z.B. die Übersicht von DE HAAN, 1991, ist es wichtig, über einen eigenen methodischen Zutritt zur Untersuchung relevanter Proben aus dem Untersuchungsgebiet zu verfügen. Da bislang keine ausreichende Mengen an Pyritkonzentrat aus Zwenkau oder Cospuden verfügbar gemacht werden konnten, wurden vergleichende Modelluntersuchungen an handelsüblichen Pyritkristallen durchgeführt, um die Größenordnung der Kinetik der abiotischen Pyritoxidation durch Sauerstoff und die der anaeroben Oxidation durch Fe^{3+} zu ermitteln. Es wurden vier Soxhlet-Dauerversuche zur Pyritoxidation mit vier verschiedenen Pyritkorngrößen und Luft als Oxidationsmittel durchgeführt. Die Wahl des Soxhletreaktors für die Oxidation von Pyrit und auch später für die Hydrolyse von Jarosit ist dadurch begründet, dass einmal eine lange Erfahrung mit der Methode im Arbeitskreis vorliegt, andererseits die Randbedingungen für die Oxidation oder Hydrolyse ohne großen Aufwand auch über längere Zeiten aufrecht gehalten werden können. Für die Oxidation bei Temperaturen $\leq 100^\circ\text{C}$ kann zudem eine Beteiligung biotischer Aktivität weitgehend ausgeschlossen werden, besonders beim verwendeten Pyrit. Zusätzlich werden die wasserlöslichen Oxidations- bzw. Hydrolyseprodukte quantitativ aus der Reaktionszelle in das Vorratsgefäß überführt. Über die Inventare in der Vorratslösung ist dann eine Bilanzierung der Oxidation bzw. Hydrolyse möglich.

Als Probe wurden käufliche Pyritkristalle unbekannter Herkunft eingesetzt. Sie waren mit einer geringen Menge an Anhydrit und Bleiglanz verwachsen. Nach vorheriger Zerkleinerung wurden durch eine Siebung dazu 3 Kornfraktionen gewonnen ($> 250\mu\text{m}$, $63\text{...}250\mu\text{m}$, $< 63\mu\text{m}$). Zusätzlich wurde auch ein Versuch mit Einkristallen durchgeführt. Die Siebrückstände wurden gespült, bis das Wasser klar war und dann einen Tag bei $T=75^\circ\text{C}$ getrocknet.

Die Abbildungen E 1a und 1b zeigen Einkristalle, die mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) abgebildet und analysiert wurden (EDX).



Abbildungen E 1a und b: REM-Aufnahmen und lokale EDX-Spektren von Pyritkörnern vor dem Soxhlet-Experiment. Skala: (a) 1 mm, (b) 10 µm.

Die REM-Aufnahme in der Abbildung E 1a zeigt einige Pyritkörner, in deren offenen Poren sich CuS befindet, wie ein dazugehöriges lokales EDX-Spektrum bestätigt. Die Abbildung E 1b zeigt eine Bruchfläche des Pyritkörners, die mit Kristallen von PbS bedeckt ist. Die lokale Analyse ergibt einen entsprechend hohen Bleigehalt.

Zur Prozedur der Pyritoxidation mit Hilfe des Soxhletextraktors siehe A 1.4, Untersuchungsmethoden.

Nach dem Experiment befand sich im Vorratskolben jeweils ein Niederschlag, der abfiltriert, getrocknet und analysiert wurde. Die blanke Lösung, in der sich die gebildete Schwefelsäure und das gelöste FeSO_4 befand, wurde eingengt, der Rückstand getrocknet und analysiert. Die Massenverluste wurden ermittelt und am Ende des Versuchs der pH-Wert gemessen. In einem Experiment wurden die pH-Wert Änderungen über die ganze Versuchszeit gemessen (Einwaage $M = 7,7$ g, Kornfraktion 125...250 µm). Diese Daten wurden zur Bestimmung der Oxidationskinetik verwendet.

Nach sechswöchigem Soxhlet-Experiment wurden folgende Untersuchungen an den Proben durchgeführt:

1. Chemische Analyse der Lösung nach der Filtration, FeSIIIR (1,2,3,4)
2. Röntgendiffraktometrische Analyse der Pyritfraktionen aus den Extraktionshülsen, FeSIIIK (1,2,3,4)
3. Chemische und röntgendiffraktometrische Analysen der getrockneten Niederschläge nach der Filtration und FeSIIIN (1,2,3,4)

4. Chemische und röntgendiffraktometrische Analysen der getrockneten Rückstände nach dem Eindampfen

FeSIIIAbN(1,2,3,4).

In den Tabellen TE-1 und TE-2 sind die Auswertungen dieser Experimente zusammengefaßt:

Tabelle TE-1: Ergebnisse der sechswöchigen Soxhlet-Experimente mit Pyritkörnern

| | Kornfraktion (µm) | Einwaage (g) | Massenverlust (g) | Massenverlust (%) |
|---|-------------------|--------------|-------------------|-------------------|
| 1 | > 250 | 32,943 | 0.2807 | 0.852 |
| 2 | 63 250 | 20,842 | 0.178 | 0.854 |
| 3 | < 63 | 10,143 | 0.2564 | 2.528 |
| 4 | Einzelkristalle | 3,311 | 0.0138 | 0.147 |

| | Kornfraktion (µm) | Wasserzugabe (ml) | Wasserverlust (ml) | Wasserverlust (%) |
|---|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | > 250 | 250 | 35 | 14 |
| 2 | 63 250 | 250 | 30 | 12 |
| 3 | < 63 | 250 | 45 | 18 |
| 4 | Einzelkristalle | 250 | 15 | 6 |

| | Kornfraktion (µm) | Rückstand (g) | pH |
|---|-------------------|---------------|-----|
| 1 | > 250 | 0,0678 | 2.5 |
| 2 | 63 250 | 0,0384 | 3.5 |
| 3 | < 63 | 0,0512 | 4.0 |
| 4 | Einzelkristalle | 0,0115 | 3.8 |

| | Kornfraktion (µm) | Einwaage vor Experiment (g) | Korndurchmesser (cm) | Gesamte Oberfläche (cm ²) | Volumen (cm ³) | O/V (cm ⁻¹) |
|---|-------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1 | >250 | 32,943 | $5 \cdot 10^{-2}$ | 19,74 | 100 | 0,197 |
| 2 | 63....250 | 20,842 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 12,51 | 100 | 0,125 |
| 3 | <63 | 10,143 | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 6,09 | 100 | 0,061 |
| 4 | Einzelkristalle | 3,311 | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | 2,08 | 100 | 0,021 |

Der getrocknete Niederschlag wurde im Rasterelektronenmikroskop analysiert (Tabelle TE-2)

Tabelle TE-2: Verhältnisse von Fe/S, P, Pb und Cu im getrockneten Niederschlag nach sechswöchigen Soxhlet-Experimenten in Abhängigkeit von der Korngröße (alle Werte in Atom%).

| Körnung (µm) | Probe | Fe/S | P | Pb | Cu |
|--------------|----------|-----------|------|------|------|
| > 250 | FeSIIIN1 | 23.8/59.6 | 3.4 | 1.6 | 11.6 |
| 63 250 | FeSIIIN2 | 29.6/22.2 | 10.9 | 15.9 | 21.2 |
| < 63 | FeSIIIN3 | 42.3/17.5 | 21.4 | 14.8 | 3.9 |

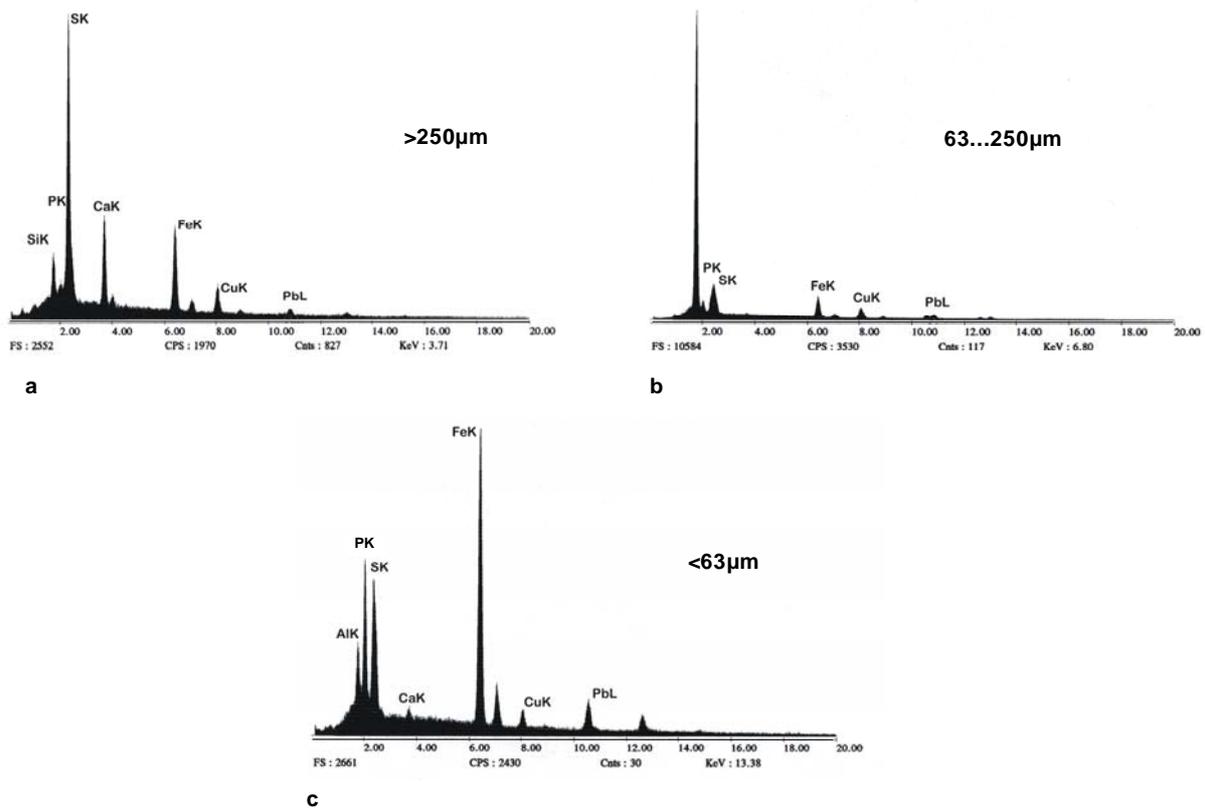


Abbildung E 2a, b, c: EDX-Spektren der getrockneten Niederschläge nach der Filtration

Röntgendiffraktometrisch erweisen sich die getrockneten Niederschläge als amorph. Da die Mengen sehr gering sind, konnten die Gründe für ihre Bildung nicht weiter untersucht werden. Eine Möglichkeit bestünde darin, dass sich eine geringe Menge Fe^{3+} gebildet hat, die bei den pH-Werten in der sulfatreichen Reaktionslösung Anlass zur Bildung von Mineralphasen gibt. Auffällig sind die Gehalte an P.

Die Pyritfraktionen aus der Extraktionshülse, die getrockneten Niederschläge nach der Filtration und die getrockneten Rückstände nach dem Eindampfen wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Als Beispiel zeigt die Abbildung E 3 die Röntgenbeugungsaufnahmen der Kornfraktion $> 250 \mu\text{m}$.

Aus dem Diffraktogramm in Abbildung E 3 ist zu erkennen, dass das Rohmaterial (Linie A) aus Pyrit- und Anhydritkristallen besteht. Anhydrit ist in der Röntgenbeugungsaufnahme der Pyritfraktion aus der Extraktionshülse (Diagramm B) nicht mehr zu erkennen, er ist herausgelöst worden. Der getrocknete Niederschlag nach der Filtration (Diagramm C) ist, wie schon angeführt, nicht kristallin. Das Diagramm D zeigt die Röntgenbeugungsaufnahme des getrockneten Rückstands nach dem Eindampfen. Das Produkt besteht aus gut kristallisiertem Melanterit, Szomolnokit als Folge der Oxidation und dem aus der Probe herausgelöstem Anhydrit.

Die in einem Experiment mit der Kornfraktion von $125 \mu\text{m}$ zeitabhängig gemessenen pH-Werte finden sich in der Tabelle TAN-11 im Anhang. Die Daten sind graphisch in der Abbildung E 6 zusammen mit denen der anaeroben Pyritoxidation durch Fe^{3+} dargestellt.

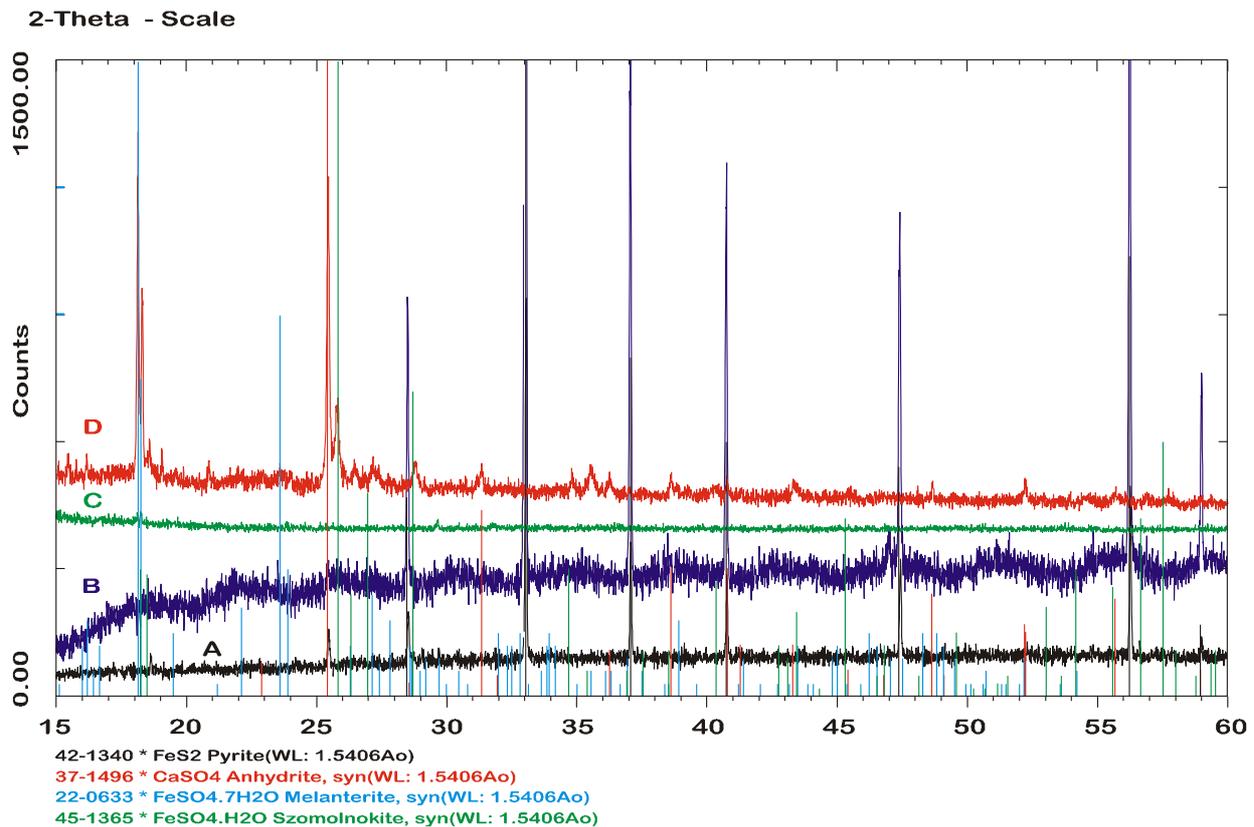


Abbildung E 3: Röntgenbeugungsaufnahme der Probe (Kornfraktion > 250 μm , CuK α -Strahlung):
 A - Ausgangsmaterial, B - Pyritfraktion aus der Extraktionshülse,
 C - getrockneter Niederschlag nach der Filtration und
 D - getrockneter Rückstand nach dem Eindampfen

1.2 Oxidation nach demselben Verfahren durch Fe³⁺ unter anaeroben Bedingungen

Das Experiment wurde in Anlehnung an WIERSMA und RIMSTIDT, 1984 - Oxidation von Pyrit bis 100°C, ohne Sauerstoff (Luft) - mit Fe³⁺ als Oxidationsmittel durchgeführt. Die Apparatur für das Experiment ist in Abbildung E 5 dargestellt. Für die Oxidation wurden 15 g Pyrit, Kornfraktion von 125 μm bis 250 μm in der Extraktionshülse und 300 ml bidest. Wasser im Kolben eingesetzt und eine 75%-Lösung FeCl₃ · 6H₂O als Oxidationsmittel verwendet. Da das Experiment ohne Sauerstoff durchgeführt werden sollte, mußte die Lösung im Kolben mit Stickstoff gespült werden. Das Oxidationsmittel wurde mit einer Dosierate von 0,75 ml/h zugegeben. Im Laufe der Reaktion wurden Proben für die Ermittlung des pH-Wertes genommen. Es wurde 35,9 ml des Oxidationsmittels verbraucht und am Ende ein pH-Wert von 1,88 ausgemessen. Anschliessend wurden die Reaktionsprodukte untersucht.

Abbildung E 4 zeigt Röntgenbeugungsaufnahmen des Rohpyrits (Diagramm A), die Pyritfraktion aus der Extraktionshülse (Diagramm B) und den getrockneten Rückstand nach dem Eindampfen (Diagramm D). Gut zu identifizieren sind die Röntgenreflexe von Pyrit und Anhydrit (Diagramm A und B) und Gips – blaue Linien (Diagramm D). Die restlichen Röntgenreflexe im Diagramm D sind die des Bassanits – grüne Linien (CaSO₄ · 0,5H₂O).

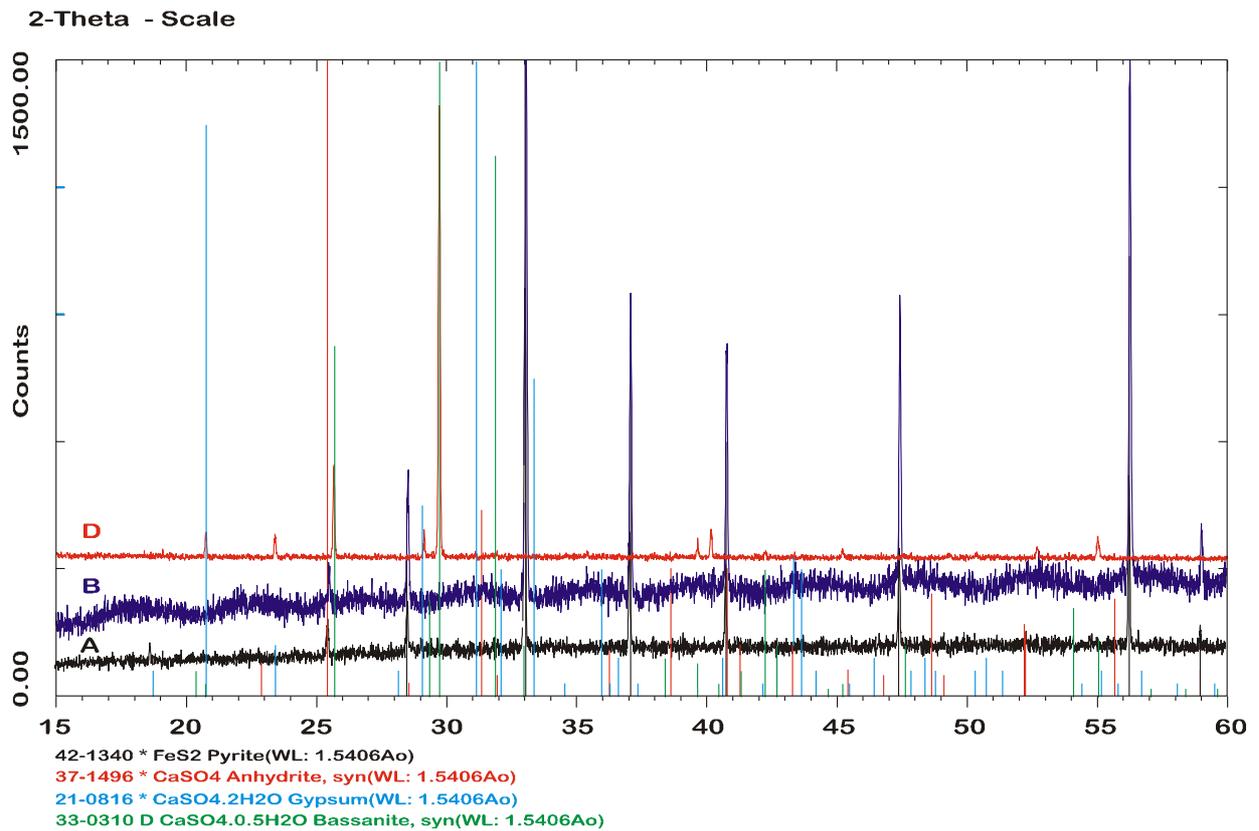


Abbildung E 4: Röntgenbeugungsaufnahme der Probe (Kornfraktion 125 – 250 μm , CuK α -Strahlung):
 A - Ausgangsmaterial, B - Pyritfraktion aus der Extraktionshülse und
 D - Getrockneter Rückstand nach dem Eindampfen

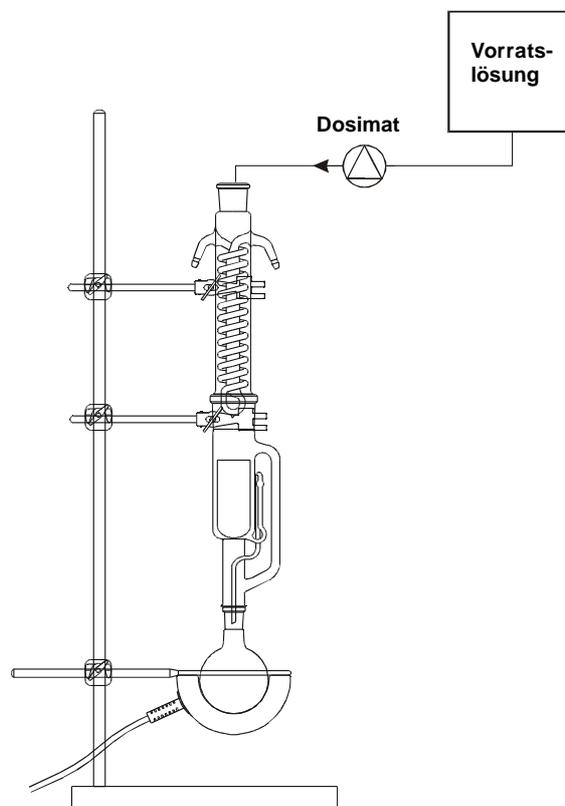


Abbildung E 5: Apparatur zur Pyritoxidation durch Fe^{3+} unter anaeroben Bedingungen

1.3 Chemische Zusammensetzung der Reaktionslösungen

Die chemischen Analysen der Reaktionslösungen sind eine wichtige Quelle für die Bilanzierung der freigesetzten ökotoxischen Elemente aus den Pyriten.

Nach den bisherigen Erfahrungen sind auch stark an Quarz abgereicherte pyrithaltige Sedimente in beiden Arten von Oxidationsexperimenten aussagekräftig einsetzbar, da die bei der Oxidation freigesetzte Schwefelsäure direkt aus dem Reaktionsraum in den Vorratskolben befördert wird und die anderen Minerale im Reaktor (Hülse) keinem niedrigen pH-Wert ausgesetzt sind. Versuche dieser Art werden gegenwärtig durchgeführt. Die durchgeführten Modelluntersuchungen haben sich als Werkzeug sehr bewährt, sie werden die zukünftigen Arbeiten erheblich erleichtern.

In Tabelle TE-3 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse der Lösungen nach dem Experiment zusammengefaßt:

Tabelle TE-3: Chemische Zusammensetzung der Reaktionslösungen aus den Soxhletexperimenten

| Probe | FeSIII R1 Lösung aus dem Kolben (Sox-6-Wochen) | FeSIII R2 Lösung aus dem Kolben (Sox-6-Wochen) | FeSIII R3 Lösung aus dem Kolben (Sox-6-Wochen) | FeSIII R4 Lösung aus dem Kolben (Sox-6-Wochen) | FeSIV R1 Lösung aus dem Kolben (Sox-2 Tage) |
|-----------------------------|---|---|---|---|--|
| Lösungsmenge (ml) | 215 | 225 | 205 | 235 | 336 |
| pH (nach dem Experiment) | 2.5 > 250 µm | 3.5 63 - 250 µm | 4.0 < 63 µm | 3.8 große Kristalle | 1.88 125 - 250 µm |

| Elemente | Absolut gelöste Menge (mg) | | | | |
|----------|----------------------------|-------|------|------|-------|
| P | 0.8 | 0.4 | - | 0.1 | 0.3 |
| S | 76.9 | 45.7 | 31.5 | 5.7 | 16.6 |
| Zn | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.1 |
| Pb | 1.1 | 0.1 | Sp | 0.2 | 1.9 |
| Ni | Sp | Sp | 0.1 | Sp | Sp |
| Mn | Sp | 0.1 | 0.1 | Sp | Sp |
| Fe | 44.0 | 20.1 | 26.1 | 1.3 | 71.4 |
| Mg | 1.6 | 4.3 | 2.8 | 0.4 | 2.2 |
| V | Sp | Sp | Sp | Sp | Sp |
| Ca | 25.6 | 24.5 | 17.1 | 3.2 | 25.1 |
| Cu | 13.1 | 4.3 | 0.4 | 0.3 | 10.8 |
| Al | 0.6 | 1.7 | 0.6 | 0.8 | 0.3 |
| Na | 3.1 | 3.5 | 3.0 | 3.1 | 4.5 |
| K | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.7 |
| Σ | 173.4 | 105.5 | 82.5 | 16.0 | 133.9 |

| Elemente | Gelöste Menge (mg/L) | | | | |
|----------|----------------------|--------|--------|-------|--------|
| P | 3.70 | 1.80 | - | 0.40 | 1.20 |
| S | 357.60 | 203.30 | 153.60 | 24.30 | 61.60 |
| Zn | 0.50 | 1.30 | 0.90 | 1.60 | 0.40 |
| Pb | 4.80 | 0.30 | 0.09 | 0.70 | 7.00 |
| Ni | 0.04 | 0.05 | 0.30 | 0.04 | 0.16 |
| Mn | 0.10 | 0.30 | 0.70 | 0.02 | 0.14 |
| Fe | 204.50 | 89.30 | 127.10 | 5.50 | 264.20 |
| Mg | 7.60 | 19.10 | 13.70 | 1.90 | 8.00 |
| V | 0.07 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | - |
| Ca | 119.00 | 108.70 | 83.60 | 13.50 | 89.20 |
| Cu | 61.00 | 18.90 | 1.80 | 1.10 | 40.00 |
| Al | 2.40 | 7.60 | 2.90 | 3.50 | 1.00 |
| Na | 14.30 | 15.40 | 14.60 | 13.30 | 16.80 |
| K | 2.50 | 2.40 | 3.00 | 2.20 | 2.60 |
| Σ | 778.10 | 468.50 | 402.30 | 68.10 | 492.30 |

Quantitative Aussagen über die Chemie in den Reaktionslösungen wurden nach dem Vorliegen der Analysen nicht mehr angestrebt, da wegen der Gehalte an den Nebenphasen CuS, PbS und Anhydrit die chemischen Verhältnisse komplizierter geworden sind und die Oxidation der begleitenden Sulfide mit einer rascheren Kinetik gegenüber Pyrit verläuft. Ausschlaggebend waren aber die erreichten Endwerte des pH. Nur für die Probe > 250 µm wurde in der für die ersten 4 Proben eingestellten Versuchszeit von 6 Wochen ein pH-Wert unter 3 erreicht, der aber erforderlich ist, um die Ergebnisse, gemessen an der Menge der freigesetzten Protonen, vergleichbar zu machen. Siehe dazu den Verlauf der pH-Werte in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in Abbildung E 6. Für die Probe > 250 µm, mit einem Endwert des pH von 2.5, ist das Verhältnis der Elemente Fe, Cu, Pb und Zn zum S mit einer Sulfidquelle in Einklang.

1.4 Ermittlung der Unterschiede in der Kinetik

Zur Ermittlung der Kinetik der Oxidationsexperimente wurden die in den Reaktionslösungen gemessenen pH-Werte gegen die Versuchszeit im log-Massstab aufgetragen, Abbildung E 6. Die Zeitabhängigkeit der pH-Wert Änderung, die ja ein Maß für die Kinetik der Pyritoxidation ist, ändert sich dreimal und erreicht mit dem Unterschreiten des pH-Werts von etwa 3.0 den Bereich, der für den Vergleich genutzt wird. Welche Vorgänge auf der oxidierenden Pyritoberfläche mit welcher Zeitigkeit ablaufen und wie die Beeinflussung durch die Oxidation von CuS und PbS ist, wird hier nicht weiter verfolgt, da Daten über das Verhalten eines reinen Pyrits zum Vergleich leider nicht verfügbar sind. Für die folgende Betrachtung wird der Verlauf der Zeitabhängigkeit der Pyritoxidation unterhalb von pH = 3 herangezogen. Das gilt auch für die Oxidation des Pyrits durch Fe³⁺. Der grüne Kurvenverlauf erfordert noch Erläuterung. Er stellt die Summenkurve für die Protonen aus der Hydrolyse des im Überschuss zugesetzten Oxidationsmittels FeCl₃ und die aus der Pyritoxidation dar. Um die Verhältnisse abzuschätzen zu können, ist auch über die gleiche Versuchszeit nur die verwendete Menge FeCl₃ dosiert worden. Den Verlauf der Protonenfreisetzung kennzeichnen die blauen Datenpunkte. Wegen der sehr unterschiedlichen Steigungen ist der Einfluß auf die grüne Kurve relativ gering, und es wird für den Vergleich keine Korrektur vorgenommen. Die zeitliche Entwicklung der pH-Werte für beide Experimente zeigt die Abbildung E 6. Die Schnittpunkte mit der Zeitachse ergeben einen Unterschied in der Kinetik der Pyritoxidation durch Fe³⁺ gegenüber Sauerstoff um einen Faktor von etwa 47.

Aus dem Verlauf der beiden Kurven unterhalb von pH = 3 lassen sich auch die mittleren Werte der Raten für die Oxidation ausrechnen, Tabelle TAN-12. Sie betragen:

1. Für die roten Datenpunkte $R = 6,09 \text{ E-}07 \text{ Mol m}^{-2}\text{sec}^{-1}$ und
2. Für die grünen Datenpunkte $R = 2,12 \text{ E-}05 \text{ Mol m}^{-2}\text{sec}^{-1}$.

Aus diesem Verhältnis ergibt sich ein Faktor von etwa 35, was unter Anbetracht aller Fehlerquellen eine gute Übereinstimmung bedeutet. Beide Experimente sind bei 79°C durchgeführt worden, und ein Vergleich mit Raten bei Umgebungstemperatur verlangt eine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Pyritoxidation.

Auf den ersten Blick erscheint die etwa um Faktor 100 höhere Rate gegenüber der Oxidation auf der Kippe unwahrscheinlich. Die Aktivierungsenergie der Pyritoxidation durch Sauerstoff liegt nach mehreren Untersuchungen, NICHOLSON, 1994, in der Größenordnung von 60 – 80 kJ/Mol. Damit ist der Prozess temperaturabhängig. Aus der Steigung der Arrhenius-Geraden ergibt sich für die Ratenkonstanten zwischen 25°C und 80°C ein Unterschied um Faktor 100. Damit ist man wieder in der Größenordnung der gemessenen Rate im Soxhletexperiment.

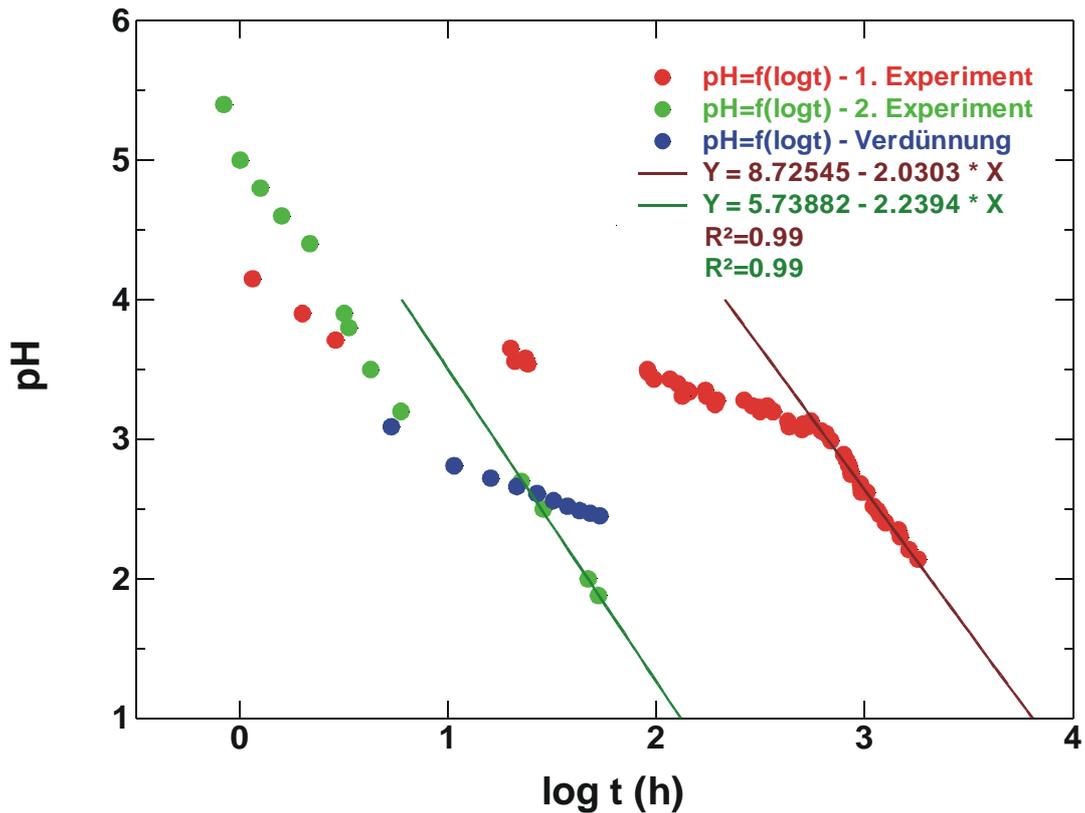


Abbildung E 6: Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes durch die Pyritoxidation: Rote Datenpunkte stehen für die Oxidation durch Luft bei 79°C, grüne Datenpunkte entstammen der Oxidation durch Fe³⁺ unter anaeroben Bedingungen, die blauen Datenpunkte geben den Verlauf der freigesetzten Protonen aus der Hydrolyse von FeCl₃ an.

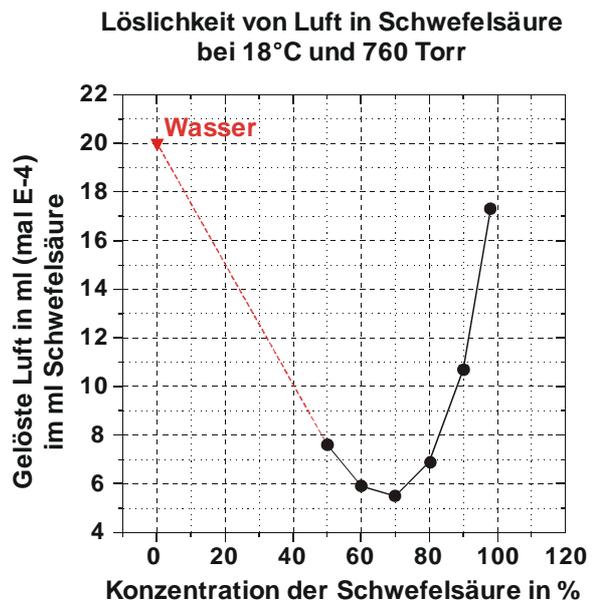
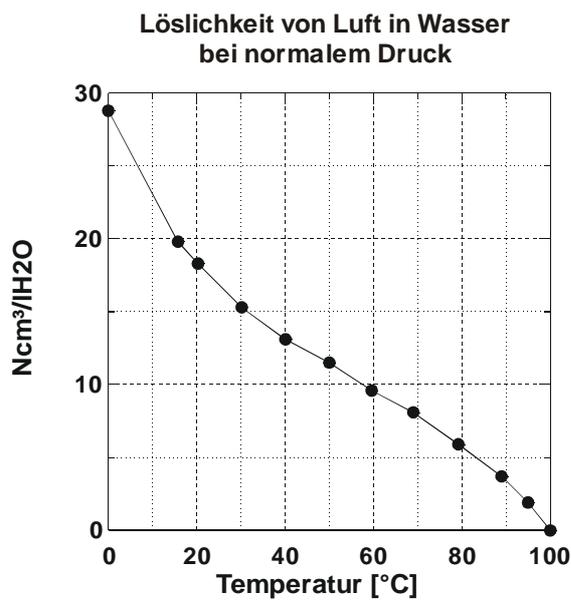


Abbildung E 7a und b: Löslichkeit von Luft in Wasser bei normalem Druck, nach A.G. SILITTO 1939 (J. Roy. Techn. Coll. 4, 421/6, 422); Löslichkeit von Luft in Schwefelsäure.

Betrachtet man nur die Löslichkeit von Luft in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur, Abbildung E 7a, dann erscheint bei 80°C eine höhere Rate eher unwahrscheinlich. Es muss also eine höhere Austauschrate zwischen der Luft und dem Wasser wirksam sein, so dass durch die Löslichkeit allein keine Begrenzung der Kinetik der Pyritoxidation erfolgt. Für die Pyritoxidation auf der Kippe, die wohl in sehr sauren Filmen abläuft, muß bei einer verfeinerten Betrachtung auch die starke Abhängigkeit der Löslichkeit von Luft in Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration beachtet werden. Hierin könnte bei Umgebungstemperatur bei höherer Bedeckung in der Kippe durchaus ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt liegen.

2 Jarosite

2.1 Identifizierung der Jarosite aus Cospuden und Zwenkau. Gitterparameter und Morphologie

In den oxidierten Sedimentproben sind die gebildeten Jarosite röntgendiffraktometrisch eindeutig zu identifizieren, es lassen sich jedoch nicht genügend Reflexe für eine Gitterkonstantenbestimmung auswerten. Aus diesem Grunde wurden je eine Probe aus Zwenkau und Cospuden der Schwereretrennung unterworfen und auf diese Weise Jarositkonzentrate hergestellt.

Die erste Probe (ZW_33) wurde aus dem Ufersediment im „Schlauchsee oder Randsee“ am 11.05.1994, siehe Aufnahme D 2 genommen. Die hohe Konzentration an Jarosit und die damit verbundene Farbe des Ufersediments spricht für die *in situ*-Bildung außerhalb der Kippe.

Die zweite Probe entstammt der Oxidation in der Kippe Cospuden bei einer Teufe von 18 m (Cosp 14). Aus beiden Proben wurde durch Schwereretrennung in Na-Polywolframatlösung ein Konzentrat erzeugt. Lediglich für ZW_33 liegen 2 halbquantitative Analysen vor, die in den Tabellen TE-4 und TE-5 aufgelistet sind. Die Analysen zeigen, dass ein erheblicher Einbau vor allem an Schwermetallen erfolgt ist aber auch Quarz und Schwerminerale mit angereichert wurden.

Tabelle TE-4: Elementanreicherung im Jarositkonzentrat aus Zwenkau (ZW_33) *(ICP-Messung)

| Probe | Mn | V | Sr | Cu | Zn | Cr | Pb | Ga | Rb |
|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| ZW33 | 1505 | 778 | 506 | 458 | 375 | 319 | 180 | 75 | 45 |

*Elementkonzentration in ppm

Tabelle TE-5: Analyse mit der Mikrosonde; (Na, K)-Jarosit

| Probe | O | Fe | S | Si | Ti | Na | Al | P | K | Cr |
|-------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|
| ZW33 | 44,2 | 30,4 | 8,5 | 5,9 | 4,8 | 2,6 | 1,8 | 1 | 0,6 | 0,2 |

* Elementkonzentration in Gew%

Ein gewisser Anteil an Quarz lässt sich bei der Schwereretrennung nicht vermeiden, da die Jarosite bevorzugt auf Quarz aufwachsen. Wegen der geringen Größe der Kristalle von etwa 2-3 µm, siehe dazu Abbildung E 10, ist eine quantitative chemische Analyse kaum möglich.

Die Gitterkonstantenbestimmung der beiden Proben bereitete dagegen keine Probleme. Die Daten sind in der Tabelle TAN-7 aufgelistet und in einem a,c-Diagramm in der Abbildung E 19 dargestellt.

Die Abbildung E 9 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe aus Zwenkau.

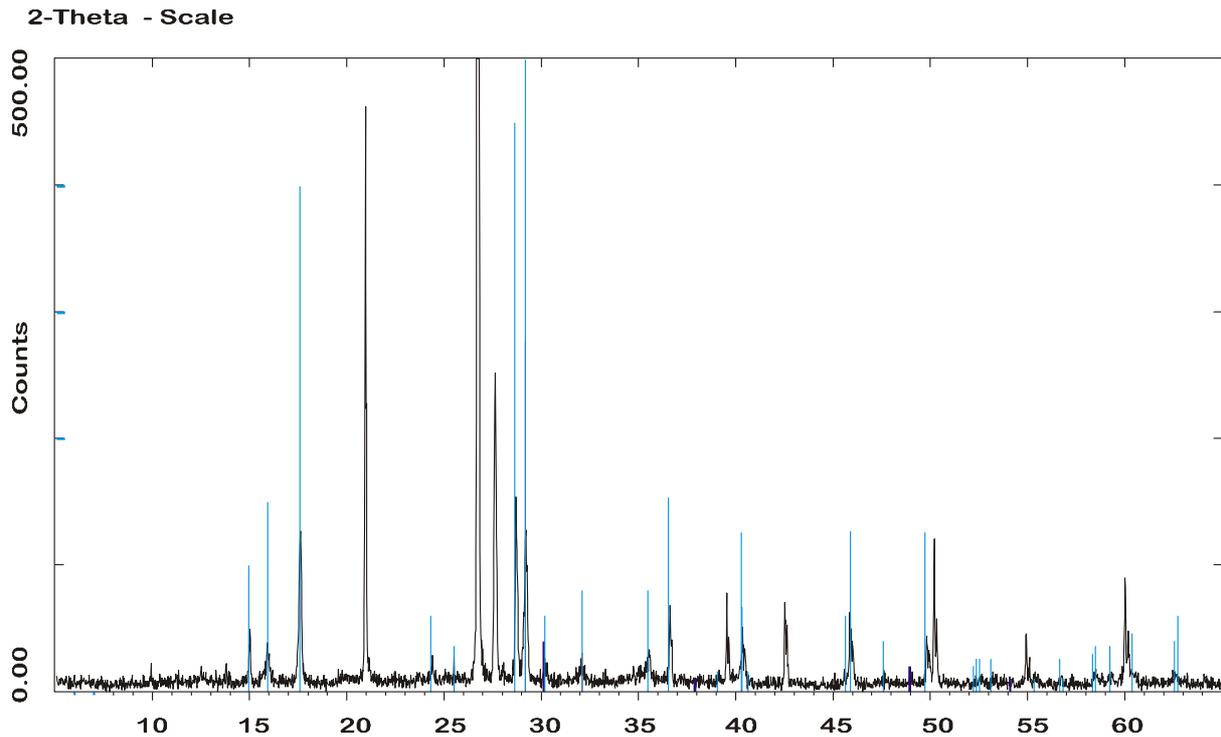


Abbildung E 9: Röntgenbeugungsaufnahme der angereicherten Sedimentprobe ZW_33, CuK α -Strahlung (Blau Na-Jarosit, syntetisch, JCPDS 36-0425).

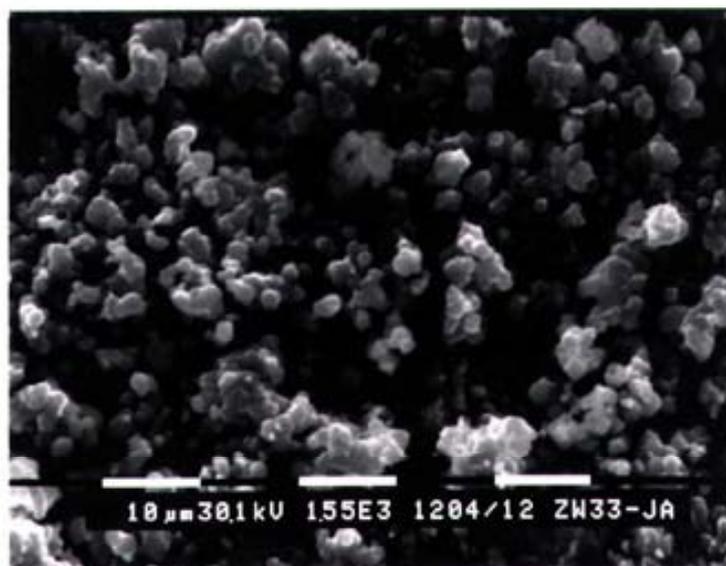


Abbildung E 10: REM-Aufnahme der Sedimentprobe ZW_33, die Korngrößen liegen bei 2-3 μm .

Sowohl die chemischen Analysen als auch die Gitterkonstanten der Probe ZW_33 zeigen deutlich, dass es sich um einen stark Na-haltigen Jarosit handelt, ganz im Gegensatz zu den Kippenjarositen, die praktisch reine K-Endglieder sind. Die Bildung ist also nicht in der Kippe, sondern offensichtlich als Fällung im Randbereich des Schlauchsees erfolgt, wie die Na-Gehalte in den zur gleichen Zeit genommenen Wasserproben bestätigen, Tabelle TAN-3 in Anhang.

Das spezielle Szenarium für die Bildung sieht dann etwa wie folgt aus: Fe^{2+} -haltige saure Lösungen aus der Pyritoxidation in der Kippe laufen in den sauren See. Die Oxidation des Eisens führt dann zu einer Jarositbildung mit den Alkalien des Seewassers. Die hohen Na-Gehalte stammen aus den Grundwässern des nahen Zechsteins im Liegenden. Wenn die Na,K-Verhältnisse im Seewasser mit denen im Jarosit verglichen werden, dann fällt auf, dass das Verhältnis im Kristall eine Anreicherung von Na bedeutet, wenn man eine Gleichgewichtsverteilung annimmt.

Nun ist die Sedimentprobe zur Anreicherung über viele Stunden mit der konzentrierten Na-Wolframatlösung im Kontakt gewesen, und es besteht die Gefahr, ob ein Ionentausch von K^+ gegen Na^+ nicht auch ein Grund für die hohen Na-Gehalte der Probe ZW_33 ist. Aus Experimenten von STOFFREGEN & CYGAN, 1990, bei erhöhten Temperaturen unter erhöhtem Druck ist bekannt, dass unter diesen hydrothermalen Bedingungen ein Austausch (oder eine Umbildung) möglich ist. Zur Überprüfung der Möglichkeit eines Ionenaustausches während der Schweretrennung wurde folgender Versuch durchgeführt.

Es wurden 2 g synthetischer K-Jarosit eingesetzt und mit der konzentrierten Na-Wolframatlösung bei Raumtemperatur gut gemischt. Nach einer Woche wurde die Lösung abfiltriert und der Rückstand mehrmals gewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Das Ergebnis zeigt eindeutig (Abbildung E 11) keine Veränderung im Röntgenpulverdiagramm des verwendeten K-Jarosits und schliesst damit einen Ionenaustausch unter diesen Bedingungen aus.

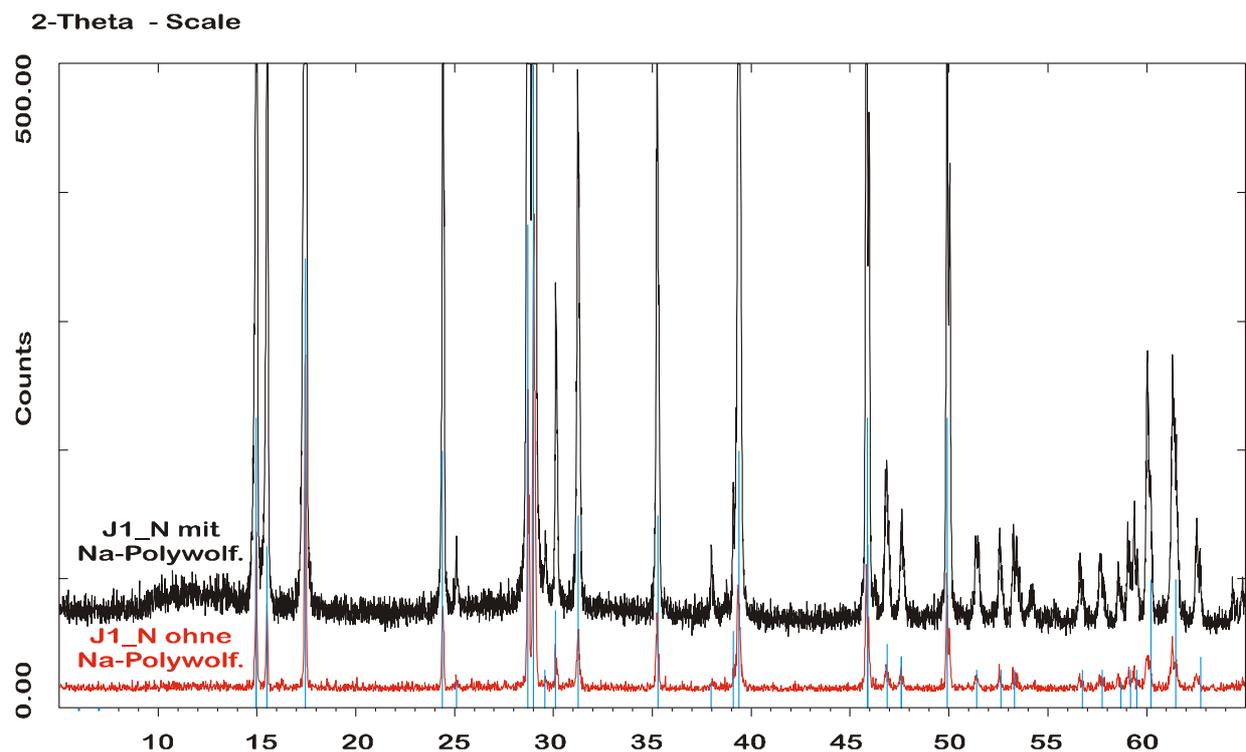


Abbildung E 11: Synthetischer Jarosit vor und nach dem Kontakt mit Na-Wolframatlösung, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Blau -Jarosit, syntetisch, JCPDS 22-0827).

Darüber hinaus ist bei Temperaturen oberhalb von 250°C auch vollständige Mischbarkeit zwischen Na- und K-Gliedern nachgewiesen worden. Bei Raumtemperatur wird nur eine begrenzte Mischbarkeit wegen der großen Unterschiede der Ionenradien zwischen Na^+ und K^+ erwartet. Welche Bedeutung dabei die hohe Koordinationszahl von 12 auch für Na^+ hat, kann in dieser Untersuchung nicht aufgeklärt werden, da keine röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zur thermischen Ausdehnung über 100°C im

geschlossenen System mit den vorhandenen Methoden gegenwärtig möglich ist. Mit einer im Markröhrchen eingeschmolzenen Probe ist die Messung z.B. auf einer Heiz-Guinier-Kamera leicht möglich.

2.2 Kristallchemische Einbettung der Daten in die Strukturfamilie der Jarosite

Die Jarosite gehören zur großen Kristallstrukturfamilie der Alunite



Die allgemeine Formel gilt für die Alkaliglieder, die in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung sind. Mit A^+ werden die Alkalien bezeichnet, die sich in dieser Struktur in 12er-Koordination befinden. M^{3+} steht für die dreiwertigen oktaederzentrierenden und T für die tetraederzentrierenden Kationen. Alunite im engeren Sinne sind Sulfate. Jarosite sind alle Glieder mit $M = Fe^{3+}$ und $T = S$. Die chemische Variationsbreite der Alunite wird durch die in Tabelle TE-6 aufgeführten Elemente deutlich. Eine neuere Kompilierung aller bekannten Glieder geben LENGAUER et al., 1994. Die kristallchemischen Details sowie die kristallographischen Daten sind aber für viele bekannte Glieder nicht mit der notwendigen Genauigkeit verfügbar, um daraus die Metrik der Endglieder voraussagbar zu machen. Über die Mischkristallbildungen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Zwischen den Na- und K-Gliedern gibt es erwartungsgemäss bei niedrigen Temperaturen nur sehr begrenzte Mischbarkeit, erst oberhalb von 250°C schließt sich der Solvus, wie STOFFREGEN & CYGAN, 1990, festgestellt haben. Wegen der vielen Möglichkeiten des kristallchemischen Einbaus, besonders auch von ökotoxischen Elementen, ist das Potenzial der Jarosite als Speicherminerale sehr wertvoll und bereits qualitativ gut abschätzbar.

Tabelle TE-6: Zur Kristallchemie der Alunite $A^+M_3^{3+}(TO_4)_2(OH)_6$.

| $A^+M_3^{3+}(TO_4)_2(OH)_6$ | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-----------|--------|
| A^+ | Na^+ , | K^+ , | H_3O^+ , | NH_4^+ , | Ag^+ , | Tl^+ , | Rb^+ |
| A^{2+} | Ca^{2+} , | Sr^{2+} , | Pb^{2+} , | Ba^{2+} , | Cu^{2+} , | Hg^{2+} | |
| A^{3+} | Ce^{3+} , | Bi^{3+} , | | | | | |
| M^{3+} | Al^{3+} , | Ga^{3+} , | Cr^{3+} , | Fe^{3+} , | In^{3+} | | |
| TO_4 | SO_4^{2-} , | PO_4^{3-} , | AsO_4^{3-} , | CrO_4^{2-} , | HPO_4^{2-} , | | |

Thermische und thermodynamische Daten sind über Alunite im weiteren Sinn in der Literatur nur vereinzelt und zum Teil unvollständig beschrieben. Nur für einige Alunite $A^+Al_3(OH)_6(TO_4)_2$ und Jarosite $A^+Fe_3(OH)_6(TO_4)_2$ sind durch die grundlegenden Arbeiten von Arbeitsgruppe in Freiberg, BRAND et al., 1985, konsistente Daten mit guter Genauigkeit bestimmt worden. Dabei sind auch die Fe-Al-Isomorphie dieser Strukturfamilie aufgeklärt und die Kinetik der Phasenbildung untersucht worden.

2.2.1 Kristallstruktur der Alunite und Jarosite

In der Polyederdarstellung ist das wesentliche Merkmal der Struktur eine eckenverknüpfte Oktaederschicht. Darin ist die kleinste topologische Einheit ein Cluster von drei eckenverknüpften Oktaedern. Die zweidimensionale Verknüpfung der Cluster führt zur Schicht $\propto 2D[MO_4]$. Sie besitzt den Freiheitsgrad der Kippung der Oktaeder (Tilt) um die

Kanten in den Dreieringen, Abbildung E 11-1. Hierbei wird durch den Kippwinkel die Dicke der Oktaederschicht eingestellt, die den größten Wert annimmt, wenn die regulären Oktaeder senkrecht zur Schicht orientiert sind. Die Topologie einer solchen Oktaederschicht liegt z.B. auch in der Kristallstruktur des Zirkonoliths, ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), vor.

In den Jarositen sind die Schichten aus $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaedern aufgebaut und zudem durch Tilt in der Weise korrugiert, dass die Spitzen der Oktaeder in den alternierenden Dreieringen jeweils aufeinander zu oder nach außen gekippt sind, wie es in der Abbildung E 11-1a in einer Projektion auf (001) dargestellt ist. Der Grund liegt in der Verknüpfung der Dreieringe mit den TO_4 -Gruppen. Die jeweils nächstliegenden Sauerstoffe der Oktaederspitzen eines Dreierings gehören zu einem Tetraeder. Auf diese Weise wird die Oktaederschicht von oben und von unten alternierend versteift, und der Freiheitsgrad des Tilts ist unterbunden. Die Konsequenz für die Metrik der Jarosite liegt nun darin, dass die Gitterkonstante a durch die Größe der $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaeder dominiert wird.

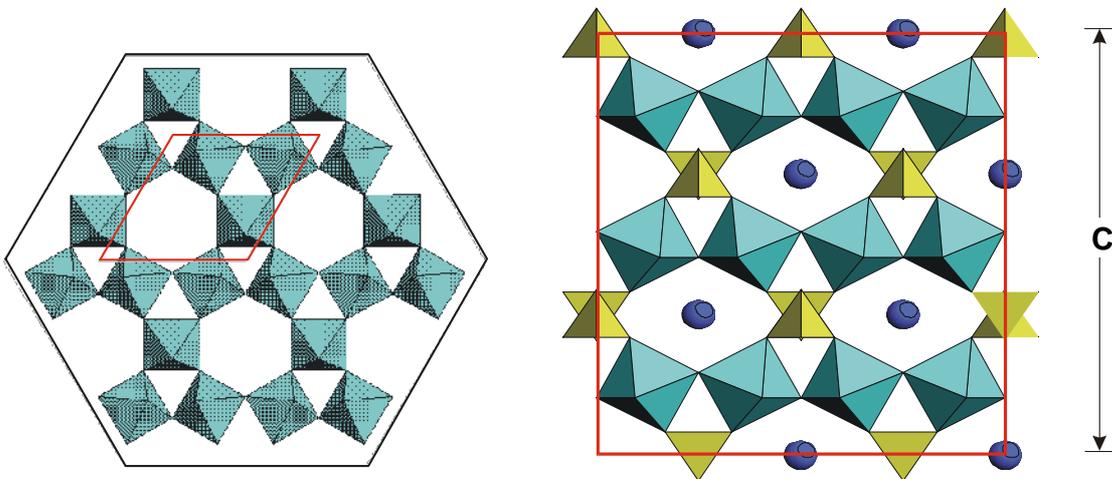
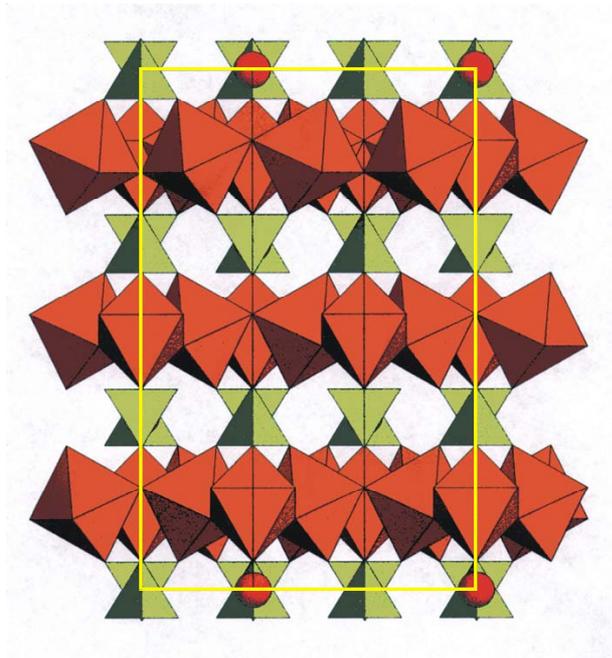


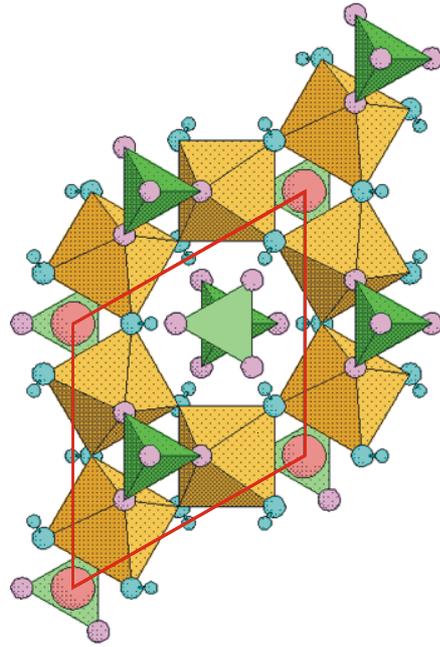
Abbildung E 11-1a: 2D-Verknüpfung der FeO_6 -Oktaeder in Jarositen $\perp M$; E 11-1b. Abfolge der durch Tetraeder versteiften oktaedrischen Schichten in Richtung c .

Die Stapelung dieser zweidimensionalen Strukturelemente in der Weise, dass jeweils Sechser- und Dreieringe in den Schichten entlang c alternieren, führt zu der Kristallstruktur der Alunite, bzw. der Jarosite, wie es in der Abbildung E 11-1b mit einem Schnitt entlang der c -Achse gezeigt wird. Details dieser Abfolge zeigt die Abbildung E 11-2. In einer Projektion der Oktaederschicht auf (100) wird die Verknüpfung der Oktaederschicht mit den Tetraedern und die Lage der grossen A-Kationen gezeigt, in Abbildung E 11-3, ist zu erkennen, wie A-Kationen dabei die großen Lücken füllen. Ihre Umgebung ist in der Abbildung E 11-4 herausgezeichnet. In einem Blick ungefähr in Richtung $[100]$ wird in dieser Abbildung deutlich, dass in die c -Gitterkonstanten die Dicke der Oktaederschicht ebenso wie die Größe des Tetraeders mit dem Gewicht 3 eingehen. Der Raum im oktaedrischen Sechsering zwischen den Tetraederspitzen bleibt leer, Abbildung E 11-5.

Aus der Polyederdarstellung der Alunitstruktur gewinnt man ein Verständnis dafür, wie aus den unterschiedlichen Grössen der individuellen Polyeder eines Endglieds seine individuelle Metrik resultiert und wie die Gitterkonstanten bei speziellem Ersatz reagieren. Der Ersatz von Na zu K im Jarosit z.B. sollte demnach praktisch keinen Einfluss auf die a -Gitterkonstante haben, da sie allein durch die starre Schicht der FeO_6 -Oktaeder bestimmt wird.

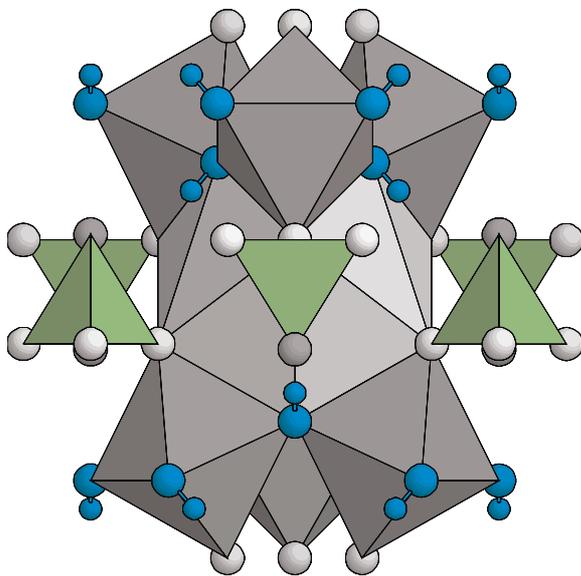


2

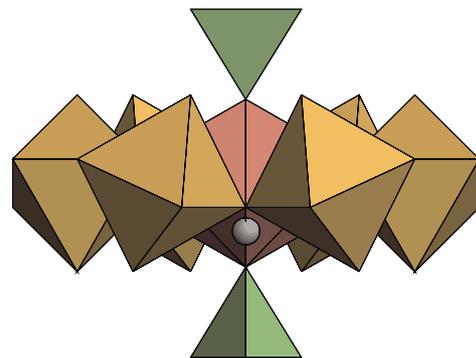


3

Abbildung E 11-2 und 3: (E 11-2) Blick auf die a,c -Ebene, die alternierende Verknüpfung der Tetraeder mit den oktaedrischen Dreieringen ist klar erkennbar. (E 11-3) Details der Verknüpfung der Oktaeder der Dreiering-Cluster in den Schichten mit den Tetraedern und die Lage der A-Kation, Blick in Richtung der c -Achse.



4



5

Abbildung E 11-4 und 5: (E 11-4) Jarositstruktur, Blickrichtung ist etwa $[100]$. Details der Umgebung der großen AO_{12} -Polyeder, die Größe der c -Gitterkonstanten wird von der Größe der Tetraeder, der Dicke der Oktaederschicht und der Größe der A-Kationen bestimmt. (E 11-5) Leeres Koordinationspolyeder im oktaedrischen Sechsering zwischen den Tetraederspitzen.

Metrik der Jarosite

Die übliche Darstellung der Metrik von Aluniten erfolgt in einem a,c-Diagramm der Gitterkonstanten. In der Abbildung E 12 sind die Werte aus den Tabellen TAN-4-7 von Na-, K- und H₃O-Jarositen in dieser Weise aufgetragen, wobei die a-Achse gespreizt ist. Die Referenzdaten entstammen dieser Arbeit, bzw. GASHAROVA, 2001, wobei diese von Proben stammen, die bei höheren Temperaturen synthetisiert wurden. So ist diese Wahl mit einiger Willkür verbunden.

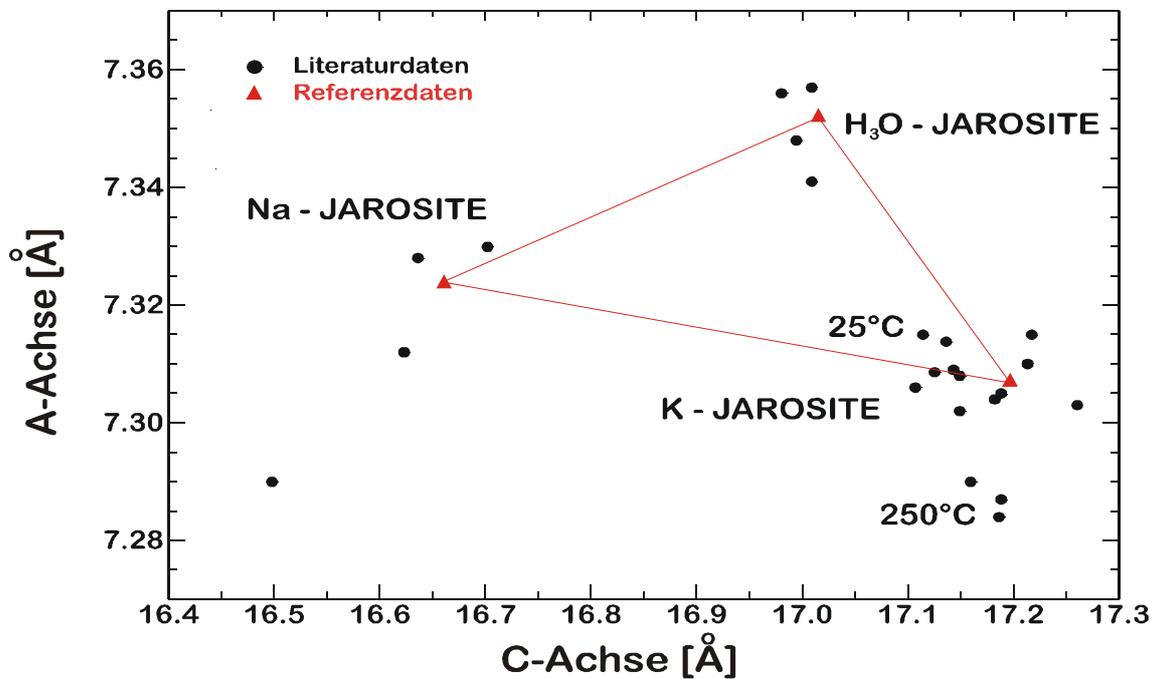


Abbildung E 12: Gitterkonstanten von Na-, H₃O- und K-Jarositen in einem a,c-Diagramm mit gespreizter a-Achse.

Es sind Glieder mit Na⁺, H₃O⁺, K⁺ als A-Kationen gewählt worden. Fe³⁺ auf dem Oktaederplatz und SO₄²⁻ sollten konstant sein. Auffällig ist die grosse Streuung der Daten um die gewählten Referenzwerte. Der Grund dafür liegt in der starken Abhängigkeit ihrer Metrik von der Synthesetemperatur. Die erwartete geringe Einfluß der Größe der A-Kation auf die a-Gitterkonstante wird bestätigt und Δa beträgt nur etwa 1/7 von Δc , wie man der Abbildung E 13 entnehmen kann, in der beide Achsen im selben Massstab dargestellt sind.

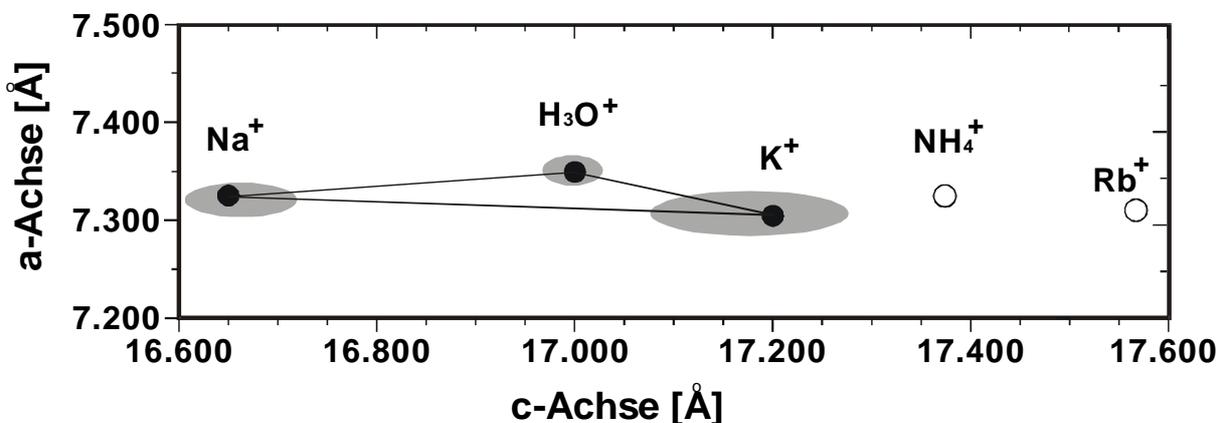


Abbildung E 13: Variationsbreite der Gitterkonstanten von Alkalijarositen, Δa und Δc .

Betrachtet man die Zellvolumina, dann müssen sie im Wesentlichen durch die c-Gitterkonstante bestimmt sein, wie es auch die Abbildung E 14 belegt.

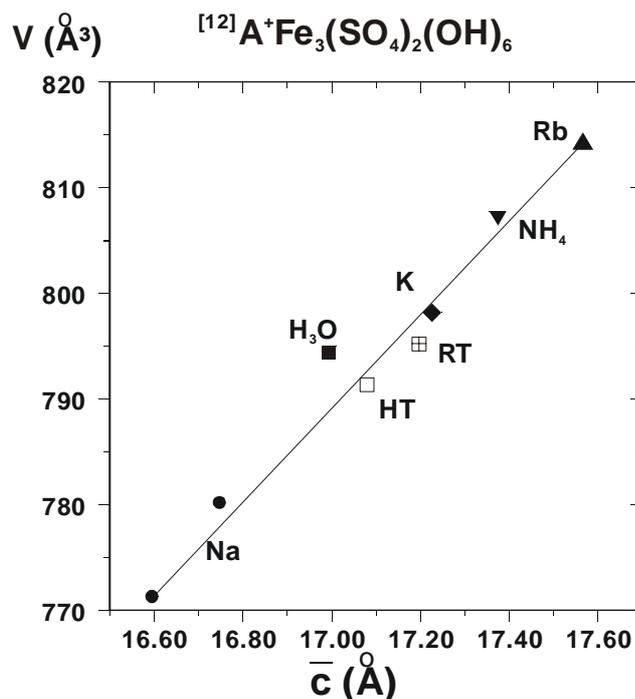


Abbildung E 14: Zellvolumina der Alkalijarositen in Abhängigkeit von der c-Gitterkonstante.

Wenn man die Grössenabfolge der A-Kationen mit $Rb > NH_4^+ > H_3O^+ > Na^+ > K^+$ annimmt, dann erscheint der Wirkradius für Oxonium zu klein, denn die c-Gitterkonstante dieses Endglieds liegt zwischen den Werten für Na und K in der Nähe des K. Die Wirkgrösse von Oxonium ist etwas geringer als die von Ammonium, PENTINGHAUS, 1980, und in der Form vergleichbar. Damit ist auch das Volumen des Oxonium-Endglieds zu klein, es müsste bei einer c-Gitterkonstanten von rund 17,350 Å etwa 804 Å³ betragen. Das kann bedeuten, dass keine vollständige Besetzung aller A-Plätze durch Oxonium vorliegt. Ist zum Ladungsausgleich kein anderes großes Kation vorhanden, dann existiert auch nicht die angenommene Stöchiometrie, und es wird ein Teil Eisens in der Oktaederschicht fehlen. Hierauf deutet die gefundene Unterbesetzung der M-Position bei Strukturverfeinerungen in der Literatur hin. Wenn als Hypothese das Fehlen einer gewissen Zahl von Dreiringklustern angenommen wird und in den Löchern zusätzlich Wasser eingebaut wird, dann könnte das zu einer Verkleinerung der c-Gitterkonstanten und Verringerung des Volumens führen. Die einzelne Zelle ist davon nur statistisch betroffen. Bei der Thermischen Analyse vom Jarosit der bei erhöhter Temperatur synthetisiert wurde, wird in der Tat bei Temperatur um 225°C ein Verlust an Wasser beobachtet, Abbildung E 20, im Gegensatz zur Probe die bei Raumtemperatur gebildet wurde, Abbildung E 21. In Einkristallaufnahmen genügend grosser Kristalle müssten solche Defekte, vor allem wenn sie eine geordnete Verteilung hätten, erkannt werden. Dass für eine gegebene Zusammensetzung der Syntheselösung mit grossen Kationen die Gitterkonstanten der gebildeten Jarosite von der Synthesetemperatur abhängen, kann durch zunehmenden Einbau von Oxonium mit steigender Temperatur erklärt werden, HÄRTIG et al., 1990. Der Einbau kann durch einen höheren Überschuss an z.B. K zurückgedrängt werden. Mischkristallbildung mit Oxonium, aber auch mögliche Unterbesetzung von M-Plätzen, sind also Folgen der temperaturabhängigen Synthesen. In der später folgenden Betrachtung der Löslichkeiten von Jarosit und Chromat-Jarosit, Abbildung E 32, wird vom vollen Gehalt der grossen Kationen in den Jarositen ausgegangen.

Um ein klares Bild über das kristallchemische Verhalten der Jarosite zu gewinnen, wird die Metrik allgemein durch die Grössen der am Aufbau der Struktur beteiligten Koordinationspolyeder betrachtet. Dazu werden die Gitterkonstanten a , c und die Volumina ausgewählter Endglieder, siehe dazu die Tabelle TAN 4-8, gegen die Radien der A^+ - und M^{3+}

-Kationen für die entsprechenden Koordinationszahlen aufgetragen. Die verwendeten Ionenradien zeigt die Tabelle TAN-8.

In der Abbildung E 15a und b sind die Radien der Kationen in 12er-Koordination verwendet worden, aber auch mit einem Datensatz in 7er-Koordination resultiert das gleiche Verhalten: Die Zellvolumina und die c-Gitterkonstanten entwickeln sich parallel, wie es aus der Strukturbetrachtung erwartet wird. Als Referenzwerte für K-Jarosit sind die Daten der bei Raumtemperatur synthetisierten Probe gewählt worden. Die Volumenwerte für das Oxonium- und Ammoniummitglied sind als waagerechte Striche eingetragen. Der Volumenwert für das Oxoniumglied erscheint zu klein. Die a-Gitterkonstanten zeigen ein Minimum für K - Glieder mit einer Streuung, die der der Volumina parallel läuft. Diese beträgt für die Na- und K-Glieder etwa 1%. Das ist ein deutlicher Hinweis auf Unterschiede in der Oktaederschichtzusammensetzung. Insgesamt ist das Metrikgerüst nur zu quantifizieren, wenn auch die Daten der Proben verfügbar sind, die bei Raumtemperatur synthetisiert und auch analysiert wurden.

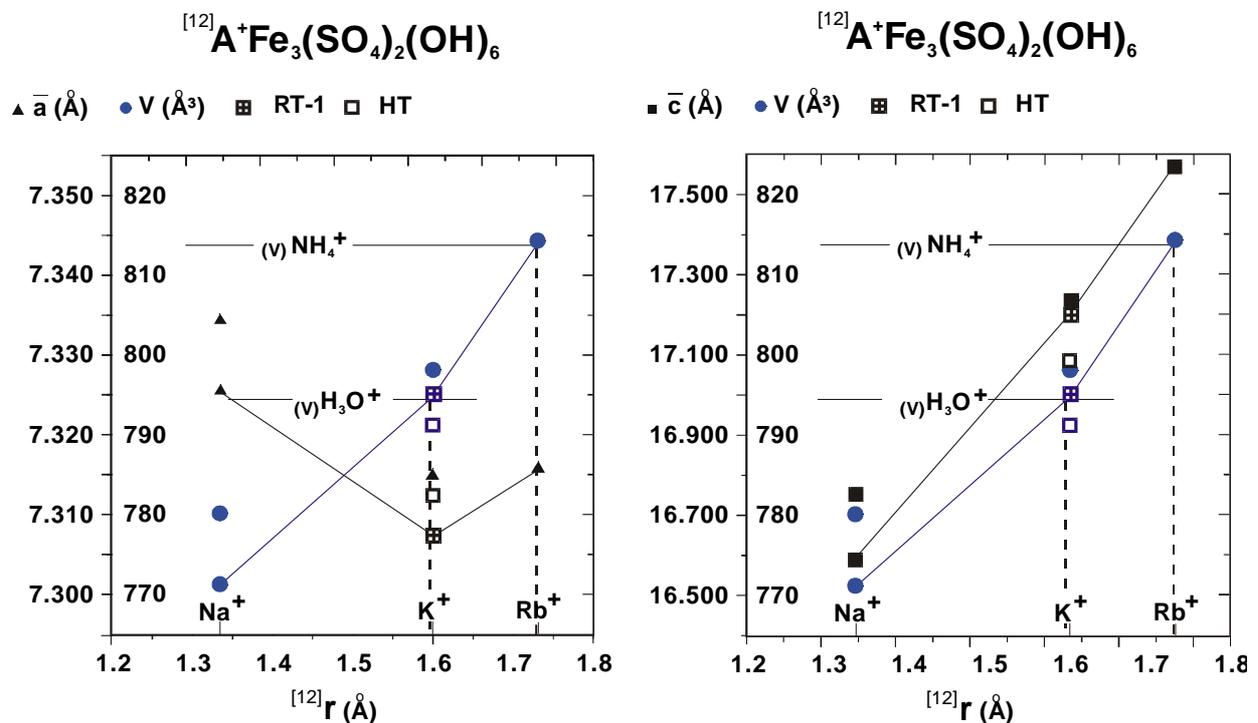


Abbildung E 15a und b: Verlauf der Gitterkonstanten der Alkali-Jarosite in Abhängigkeit von der Grösse der A-Kation.

Die Metrikänderung der K-Glieder in Abhängigkeit von der Grösse der Oktaeder in den Schichten ist prinzipiell richtig, denn man erwartet die Zunahme des Volumens mit der a-Konstanten und eine Abnahme der c-Gitterkonstanten, da bei gleichbleibender Tetraedergrösse der Kippwinkel in der Dreiringklustern vom Al bis zum Fe zunimmt. Überraschend ist auf den ersten Blick dann der Anstieg der c-Gitterkonstanten zwischen dem Chrom- und Eisenglied. Nun wird mit steigendem Radius des oktaederzentrierenden Kations aber auch das Oktaeder größer und der Einfluss der Grösse auf die Schichtdicke überwiegt den des Kippwinkels. Dadurch kann die c-Gitterkonstante zwischen dem Chrom- und Eisenglied wieder ansteigen. Chromjarosit ist durch LENGAUER et al., 1994, bei 297°C synthetisiert worden. Die Analyse ergab ein K:Cr-Verhältnis von 0,35(3), was der Stöchiometrie entspricht, die thermische Analyse zeigte jedoch einen höheren Gehalt an H₂O und OH an. Der Vergleichswert für Jarosit ist die Probe RT_1N, die bei Raumtemperatur synthetisiert wurde. Zum weiteren Vergleich sind auch die Werte für die Probe HT als Sternchen

eingetragen, Abbildung 16a. Die gestrichelte Linie verbindet die Werte der c-Gitterkonstanten. Nun ist die Steigung erheblich geringer. Das angenommene Wirkungsprinzip wird dadurch nicht verletzt, aber es wird deutlich, dass mehr Metrikdaten aus temperaturabhängigen Synthesen verfügbar sein müssen, um die Gitterkonstanten in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Bildungstemperatur quantifizieren zu können.

Die Verbindungsgerade zwischen Alunit und Chromjarosit ist bisher nicht durch eine Mischkristallreihe belegt, so dass man nicht weiss, bei welcher Zusammensetzung der Grösseneffekt den des Kippwinkels überwiegt.

Für die Reihe Chromjarosit-Jarosit sind Mischkristalle bekannt. Für ein eisenreiches Mischglied von GASHAROVA, 2001, habe ich nach Angabe der Zusammensetzung die Metrik, besonders a und V , sehr genau berechnen können. Zwischen Alunit und Jarosit ist vollständige Mischbarkeit durch die Untersuchung von HÄRTIG et al., 1984, bekannt. Die Synthesen wurden bei $T \leq 100^\circ\text{C}$ durchgeführt und von den Proben Gitterkonstanten bestimmt, Tabelle TAN-9 im Anhang. Auch wenn die Qualität der Metrikdaten nicht dem heutigen Standard entspricht, so sind sie jedoch geeignet, die Frage nach der Zusammensetzung bei der die wirksame Oktaedergröße den Effekt des Kippwinkels im oktaedrischen Dreiring kompensiert, zu beantworten. Dazu dient die Abbildung E 16b, in der die c-Gitterkonstanten der Mischkristalle, rote Datenpunkte, und die entsprechenden Werte aus der Abbildung E 16a für Alunit, Chromjarosit und Jarosit, schwarze Datenpunkte, gegen die Zellvolumina aufgetragen sind. Es ist klar erkennbar, dass schon bei einem Volumen kleiner als dem des Chromjarosits, diese Zusammensetzung erreicht ist. Man kann somit für die ganze Mischkristallreihe Chromjarosit-Jarosit einen linearen Anstieg der c-Gitterkonstanten voraussagen, wenn die Mischkristalle unter vergleichbaren Bedingungen synthetisiert wurden.

Das letzte Beispiel betrifft den Ersatz der Sulfat- durch die Chromatgruppe im Jarosit. Im Diagramm der Abbildung E 16c sind die Änderungen der Metrik aus der Polyederbeschreibung der Struktur vollständig erklärbar. Die Tetraedergrösse nimmt zu und damit auch das Volumen sowie die c-Gitterkonstante. Das trifft hier auch für die a-Gitterkonstante zu, da nun der Kippwinkel im Dreiringcluster der FeO_6 -Oktaeder kleiner wird, da ein Chromattetraeder grösser ist als das des Sulfats.

Folgende Aussagen sind nun möglich: Der generelle Verlauf der Metrik substituierter Jarosite ist aus der Polyederbetrachtung der Struktur ableitbar. Die Komplikationen und auch Unsicherheiten die mit der Stöchiometrie des Jarosits im engeren Sinne verbunden sind, werden durch die Streuung der Volumenwerte für die Endglieder und dem geringen Volumen des Oxoniumglieds angezeigt. Für eine kristallchemische Quantifizierung durch die Metrik müssen vor allem neue Synthesen bei Raumtemperatur zur Ergänzung durchgeführt werden.

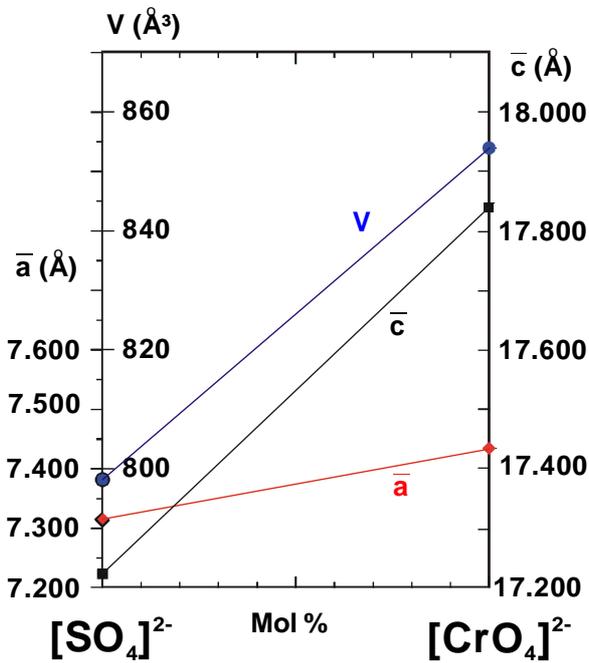
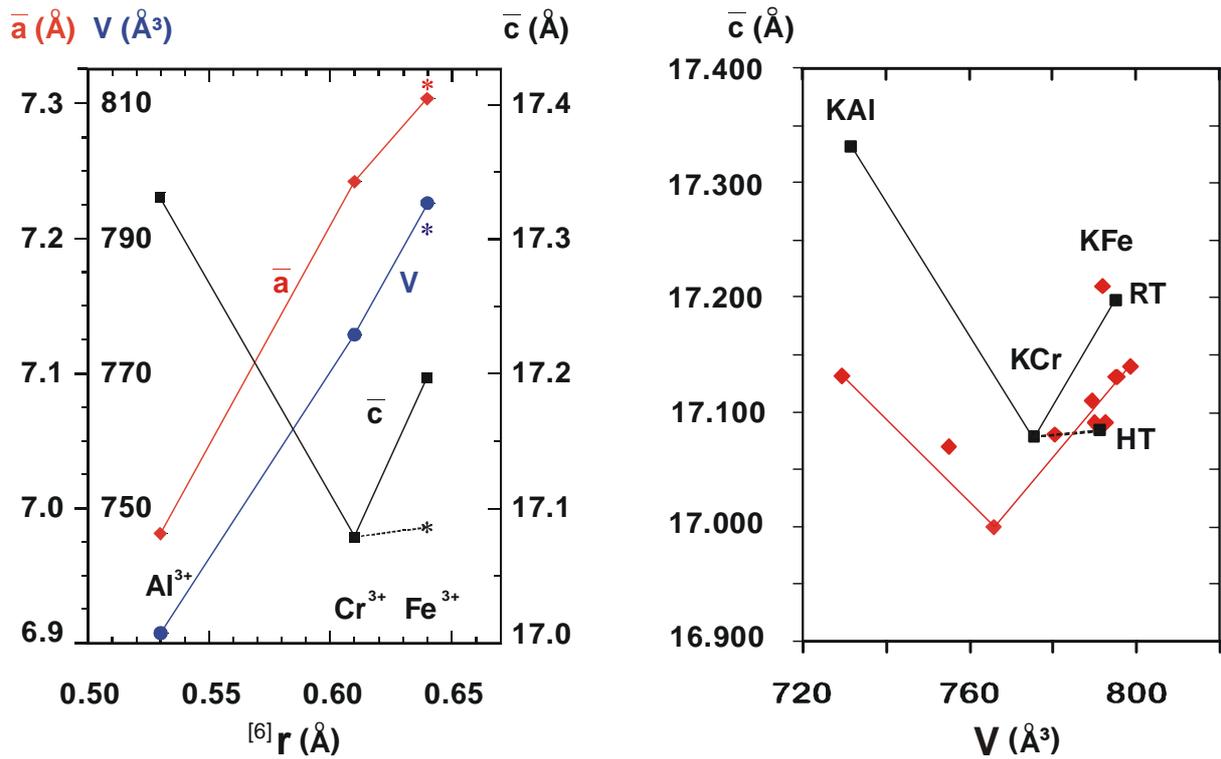


Abbildung E 16a und b: (E 16a) Verlauf der Metrik der K-Alunite in Abhängigkeit von der Grösse der $M^{3+}O_6$ -Oktaeder; (E 16b) Verlauf der Metrikwerte der Mischkristalle Alunit-Jarosit; (E 16c) Verlauf der Metrik zwischen Sulfat- und Chromat-Jarosit.

2.3 Synthesen von Jarositen und Charakterisierung der Proben

Im Rahmen dieser Arbeit war geplant, das Untersuchungsgut für weitere Versuche mit Jarositen mit Hilfe von Konzentraten aus den Sedimenten von der Oxidationszone durchzuführen. Reine Jarositproben in grösserer Ausbeute sind jedoch wegen geringeren Kristallgrössen und der Verwachsung mit Quarz nicht zu gewinnen. Aus diesem Grunde mussten synthetische Proben bereitet werden. Die Kippenjarosite werden unter besonderen Randbedingungen bei Umgebungstemperatur gebildet. Da sich die Eigenschaften der Jarosite aber mit der Synthesetemperatur ändern, waren vergleichbare Proben unter diesen Bedingungen herzustellen, für die es in der Literatur keine Hinweise gab. Die Methode der Raumtemperatursynthesen nach MARTIN & FELTZ, 1989, ist leider nicht verwendbar, da die Jarositauffällung mit KOH durchgeführt wird. Deshalb habe ich ein Verfahren für die Raumtemperatursynthese entwickelt und erprobt. Chronologisch wurden die ersten Synthesen nach bekannten Vorschriften durchgeführt, so dass diese zuerst behandelt werden.

2.3.1 Synthese der Jarosite bei erhöhter Temperatur

Die in der Literatur berichteten Synthesen von Jarositen sind allesamt Zwangskristallisationen und damit eigentlich Fällungen, die sich mit einer zeitlichen Verzögerung nach Vereinigung der gelösten Bestandteile aus sehr hoher Übersättigung bilden. Die Löslichkeit der Jarosite ist gering. Die Keimbildungszahlen sind sehr hoch und es resultieren recht kleine Kristalle sehr einheitlicher Größe, praktisch ein monodisperses System.

Zur Synthese werden konzentrierte Lösungen von AOH und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{aq}$ vereinigt (A = K, Na...) bei erhöhter Temperatur nahe 100°C unter Normaldruck, oder A_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und H_2SO_4 in Teflon-Autoklaven unter Gleichgewichtsdruck von Wasser bei Temperaturen bis 200°C . Als Konkurrent für die großen A-Kationen tritt besonders bei erhöhter Temperatur H_3O^+ auf, so dass gewöhnlich ein hoher Überschuss an A eingestellt wird, um nach dem Massenwirkungsgesetz den Einbau zurückzudrängen. Entscheidend für die Keimbildung und das Wachstum ist die Konzentration an $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Die Ausbildung dieser Spezies ist stark temperaturabhängig. Die Kinetik der Nachbildung beim Verbrauch durch das Wachstum der Jarosite bestimmt möglicherweise die Wachstumsgeschwindigkeit. Diese Einschätzungen gehen auf Angaben von HÄRTIG et al., 1990, zurück. Sie bilden sicher eine Grundlage für weitere quantifizierende Untersuchungen.

In dieser Arbeit wurde zunächst die Synthese von Jarositen nach BARON & PALMER, 1996, durchgeführt.

Dazu wurden 28 g KOH und 86 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit 500 ml bidestilliertem H_2O in einem Erlenmeyerkolben gemischt und bei 95°C vier Stunden lang gekocht. Der Wechsel von der am Anfang rotbraunen Farbe zu gelb zeigte die Bildung von Jarosit an. Der abgetrennte Niederschlag wurde dann 24 Stunden bei einer Temperatur von 100°C im Trockenschrank belassen. Mit dieser Methode konnte man keine Einzelkristalle im Bereich grösser als $5 \mu\text{m}$ gewinnen.

Die resultierenden Pulver bestehen aus Jarosit-Partikeln $< 5 \mu\text{m}$, wie man der Abbildung E 17 entnehmen kann. Die Möglichkeit der Einkristallsynthese wird unter 3.2.2 bei den Raumtemperatursynthesen beschrieben.

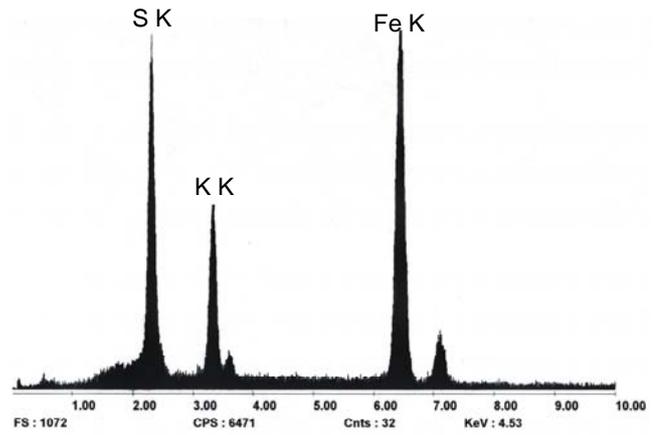
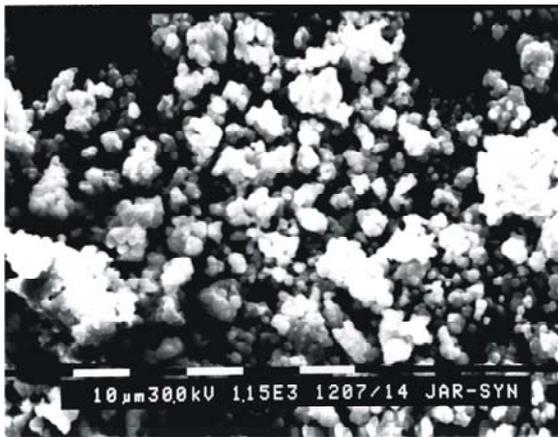


Abbildung E 17: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des synthetischen Jarosits (HT)

2.3.1.1 Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse

Zur röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse (XDR) stand ein Siemens D5000 Diffraktometer mit Szintillationsdetektor zur Verfügung. Es wurde mit Cu-Strahlung (Cu $K_{\alpha 1}$ 1.54051 Å) bei Raumtemperatur (20°C) gearbeitet.

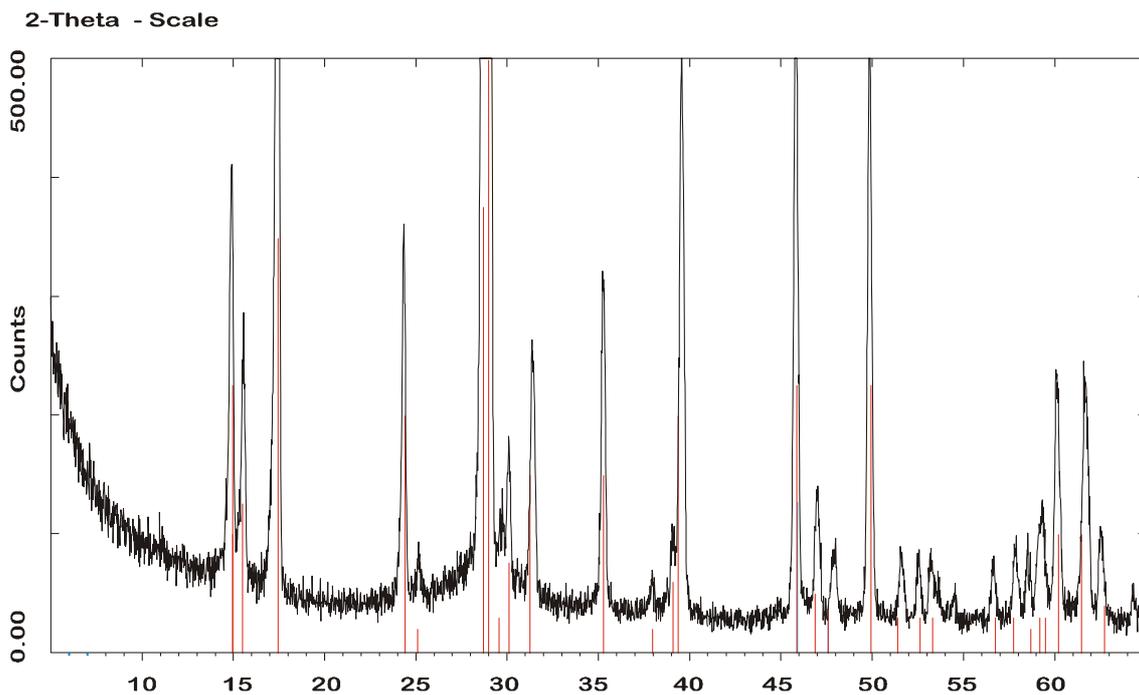


Abbildung E 18: Röntgenbeugungsaufnahme des synthetischen Jarosits (HT), unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827.

In der Abbildung E 18 ist das Diffraktogramm des bei erhöhter Temperatur synthetisierten Jarosits wiedergegeben. Es zeigt keine Fremdlinien aber einen erhöhten Untergrund und Intensität im Kleinwinkelbereich, so dass auf einen gewissen amorphen Anteil geschlossen werden muss. Alle in den Röntgenbeugungsaufnahmen enthaltenen Reflexe ließen sich indizieren.

Die Gitterparameter wurden aus Röntgenpulveraufnahmen mit der Guinier-Jagodzinski-Technik bestimmt und das Ergebnis in einem a,c-Plot dargestellt, Abbildung E 19. Die Literaturdaten in dem a,c-Plot stammen aus der Zusammenfassung von ALPERS et al., 1989.

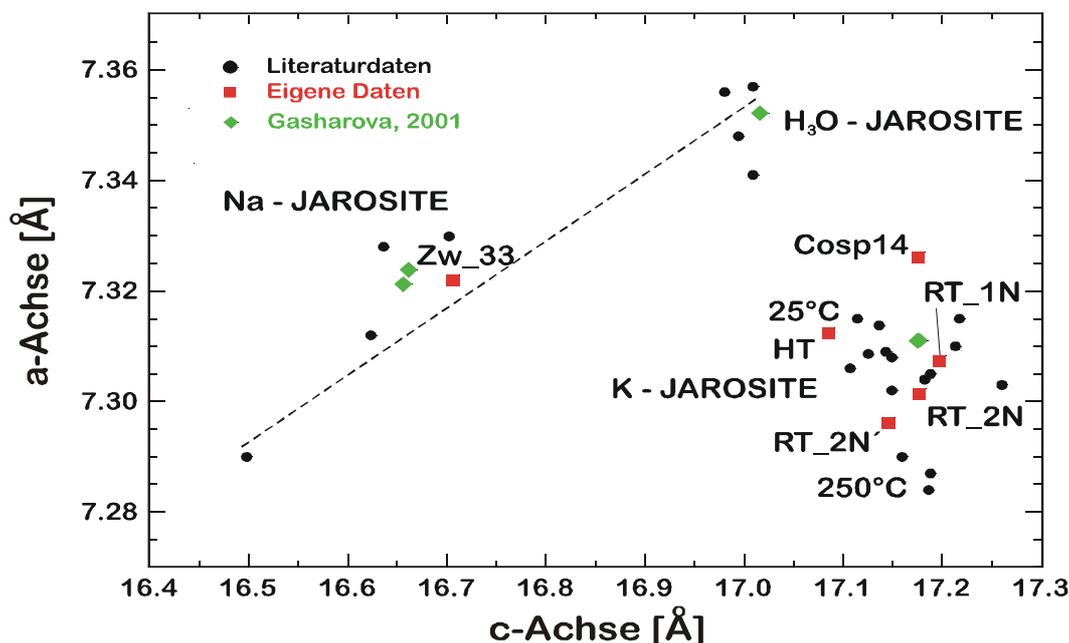


Abbildung E 19: a,c-Metrikdiagramm zur Differenzierung der Jarosite

Die Gitterparameter der synthetischen Jarosite HT und RT sowie die der Proben aus Zwenkau und Cospuden liegen in dem Bereich, der von ALPERS et al., 1989, für Na- und K-Jarosite angegeben wurde. Als Referenzwert für Jarosite wurde die Raumtemperatur-Probe RT_1N gewählt. Die starke Variation der Gitterparameter als Folge der Synthesetemperatur ist augenfällig. Die Proben ZW(enkau)_33 und Cosp(uden)14 sind Mischkristalle mit anderen Schwermetallen.

2.3.1.2 Quarz und Jarosite

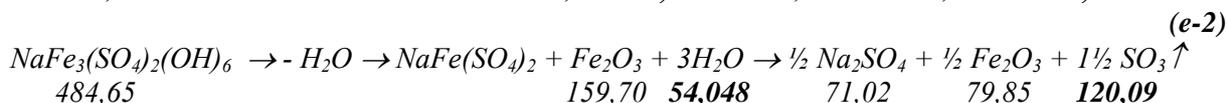
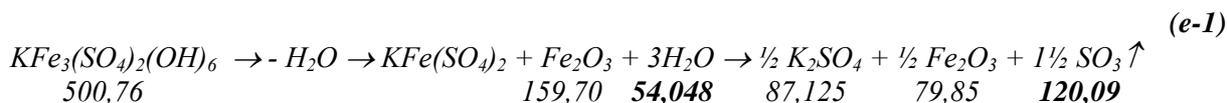
Bei der Phasenanalyse der Abraumpfen aus Zwenkau zeigten sich die hohen Gehalte an Jarositen und ein bevorzugtes Aufwachsen auf Quarzen. Das bestätigte die Vermutungen, dass heterogene Keimbildung ein Wachstum von Jarositen befördert. Es wurden deshalb Experimente zum Kristallwachstum von Jarositen und der Anreicherung auf Einkristallen von Quarz durchgeführt. In allen Fällen waren die Quarze von Jarositen geradezu überzogen, so dass die Verweilzeiten in den übersättigten Lösungen zu lang waren. Aber auch kurze Versuche über jeweils 8 Minuten sind immer noch zu lang. Der Grund lag in der immer noch zu hohen Übersättigung. Wegen des erforderlichen hohen Zeitaufwandes für die Bestimmung des metastabilen Bereiches der Übersättigung, wurden weitere Versuche unterlassen, siehe dazu unter 2.3.2.1.

2.3.1.3 Differential-Thermo-Analyse/Thermo-Gravimetrie (DTA/TG), Infrarot-Spektroskopie (IR)

Thermische Analyse der Jarosite

Eine thermogravimetrische Analyse von Jarositen ist eine wertvolle Quelle für Informationen über die Stöchiometrie der Kristalle, und sie ist aus diesem Grunde mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Ich beziehe die Ergebnisse meiner Messungen auf die Beobachtungen von BARON und PALMER, 1996 a, b und LENGAUER et al., 1994.

Die Reaktionen und theoretischen Massenänderungen, die die Jarosite mit steigender Temperatur bis 1100°C durchlaufen und erfahren, lassen sich durch folgende Reaktionen beschreiben:



Aus einem stöchiometrischen Jarosit entweichen im Laufe der thermischen Analyse die fettgedruckten Massen. Auf ein Mol bezogen sind das 174,14 g oder 34,8 %. Für die differenzthermoanalytischen Untersuchungen stand ein Gerät der Fa. Seiko Instruments (SSC/5200 SII) zur Verfügung. Die Probe wurde bei 60°C vorgetrocknet. Die Probenmenge betrug 20-30 mg. Als Referenzmaterial wurde eine annähernd gleich große Menge an α -Al₂O₃ verwendet. Die Untersuchungen wurden mit einer Heizrate von 10°C/min durchgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die temperaturabhängigen Massenverluste aus den 3 thermischen Analysen zusammengefasst. Die Schmelz- bzw. Umwandlungstemperaturen des gebildeten Kaliumsulfats und Kaliumchromats sind:

T_m K₂SO₄ 1076 °C, T_{Tr} 588 °C (Arcanite)

T_m K₂CrO₄ 968,3 °C

Tabelle TE-7: Temperaturabhängige Massenverluste aus den 3 thermischen Analysen

| HT (Masse = 28,636 mg) | | | RT_1N (Masse = 28,724 mg) | | | ZW33 (Masse = 6,675 mg) | | |
|------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|----------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| T [°C] | Δm [mg] | Δm [%] | T [°C] | Δm [mg] | Δm [%] | T [°C] | Δm [mg] | Δm [%] |
| 0 - 226 | 0,20 | 0,7 | 0 - 295 | 1,69 | 5,9 | 0 - 324 | 0,15 | 2,2 |
| 226 - 246 | 0,52 | 1,8 | | | | | | |
| 246 - 389 | 0,71 | 13,0 | 295 - 370 | 2,52 | 8,8 | | | |
| 389 - 430 | 3,02 | | | | | 324 - 410 | 0,29 | 12,6 |
| | | | | | 410 - 550 | 0,125 | | |
| | | | | | 550 - 611 | 0,426 | | |
| 646 - 704 | 7,38 | 25,8 | 631 - 703 | 5,67 | 19,8 | | | |
| | | | 703 - 1100 | 1,41 | 4,9 | 611 - 1200 | 0,202 | 3,0 |
| Massenverlust (mg) | $\Sigma \Delta m = 11,83$ | | Massenverlust (mg) | $\Sigma \Delta m = 11,29$ | | Massenverlust (mg) | $\Sigma \Delta m = 1,19$ | |
| Massenverlust (%) | $\Sigma \Delta m = 41,3$ | | Massenverlust (%) | $\Sigma \Delta m = 39,4$ | | Massenverlust (%) | $\Sigma \Delta m = 17,8$ | |

In den folgenden Diagrammen sind die 3 thermischen Analysen der Jarosite aus der Tabelle TE-7 und die der Probe RT_2N wiedergegeben. Ganz allgemein sind in ihnen deutlich drei Stufen von Massenänderungen in Temperaturbereich bis 1000°C zu erkennen. Bei den ersten zwei Stufen handelt es sich um einen Massenverlust mit Wasser als gasförmigem Zersetzungsprodukt und der Bildung der Alkalisulfate, während die Stufe III der

Desulfatisierung zugeordnet werden kann. Auf Grund der Untersuchungen von HÄRTIG et al., 1990, kann die erste Stufe mit einer Substitution des OH⁻ durch H₂O beschrieben werden, während die Stufe II der Dehydroxylierung der verbleibenden Jarositphase zugeordnet werden kann.

Das Verhalten der Raumtemperaturbildungen, RT_1N, RT_2N und ZW_33 ist insofern vergleichbar, als keine der Proben bei Temperaturen um 225°C einen ausgeprägten Massenverlust zeigt. Offensichtlich ist das ein Kennzeichen des bei erhöhter Temperatur gebildeten Jarosits HT. Weiterhin ist dessen DTA-Kurve auffällig komplizierter. Der exotherme Peak um 500°C ist hier stärker und nicht so scharf wie bei den RT-Proben. Es ist gegenwärtig nicht bekannt, ob es sich hierbei um eine Umwandlung des intermädier gebildeten KFe(SO₄)₂ handelt, bevor es sich bei etwas höherer Temperatur in das Kaliumsulfat zersetzt, dessen Schmelzen dann bei etwa 1070°C am endothermen Signal erkannt werden kann. Bei einer Unterbesetzung von Fe in der HT-Probe müsste schon bei der Abgabe der OH-Gruppen eine Teilmenge Kaliumsulfat entstehen, dessen Umwandlung durch das exotherme Signal bei etwa 600°C erklärt werden könnte. Für zukünftige Untersuchungen wäre eine temperaturabhängige röntgendiffraktometrische Analyse sehr aufschlussreich. Lässt sich die DTA-Kurve durch Nachweis der Bildung einer Teilmenge von Kaliumsulfat neben KFe(SO₄)₂ belegen, dann ist auf diese Weise ein Beweis für die Unterbesetzung nur an Fe erbracht. KFe(SO₄)₂ ist als Mineral Yavapaiite bekannt, jedoch liessen sich keine Informationen über das Hochtemperaturverhalten nachweisen, das ebenfalls im Zusammenhang mit der Aufklärung der DTA-Kurven von Interesse wäre.

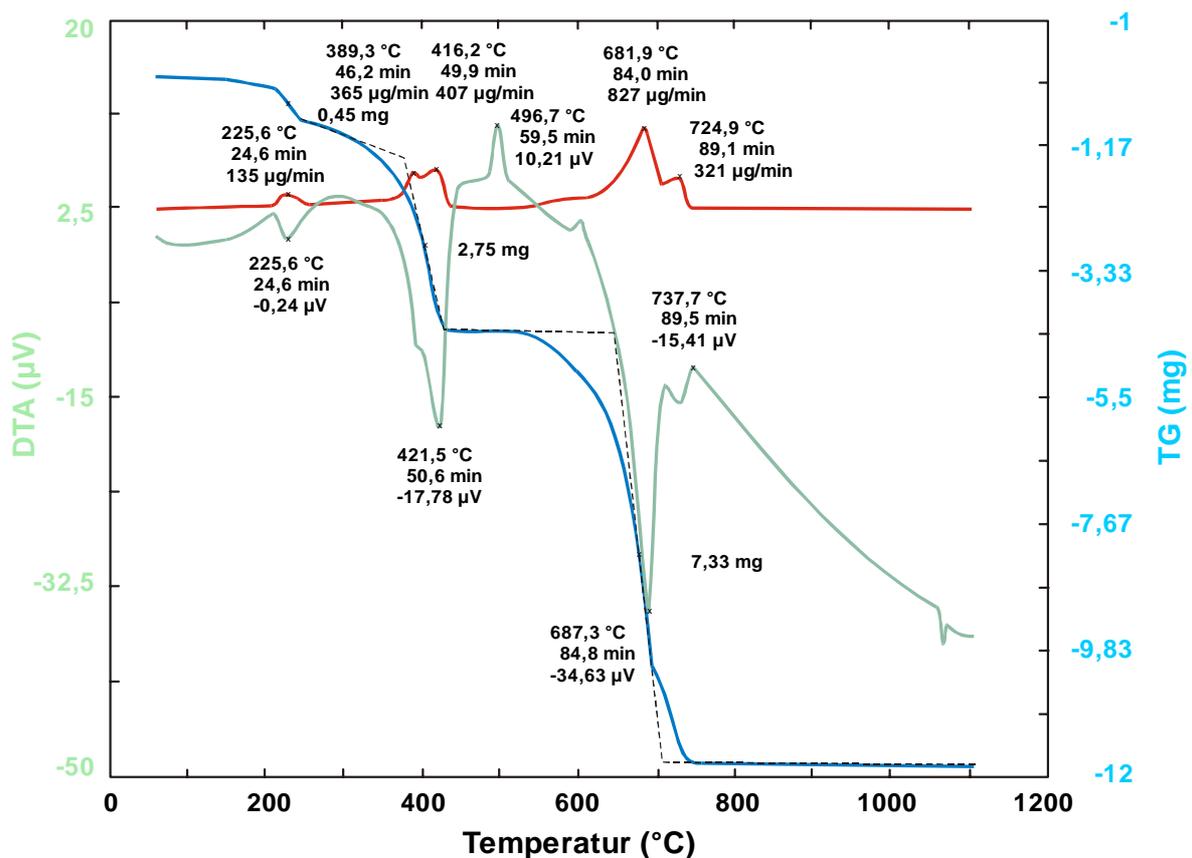


Abbildung E 20: Thermoanalyse des synthetischen Jarosits (HT)

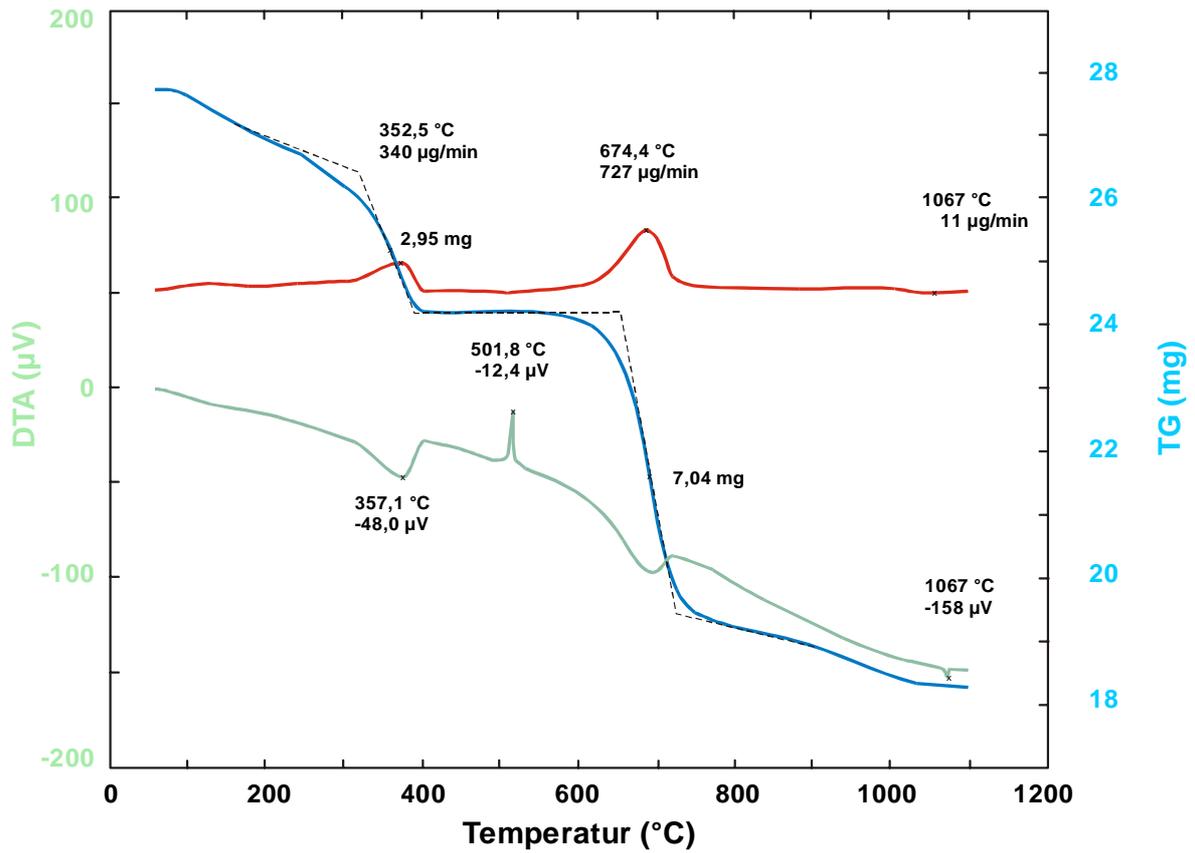


Abbildung E 21: Thermoanalyse des synthetischen Jarosits (RT_1N)

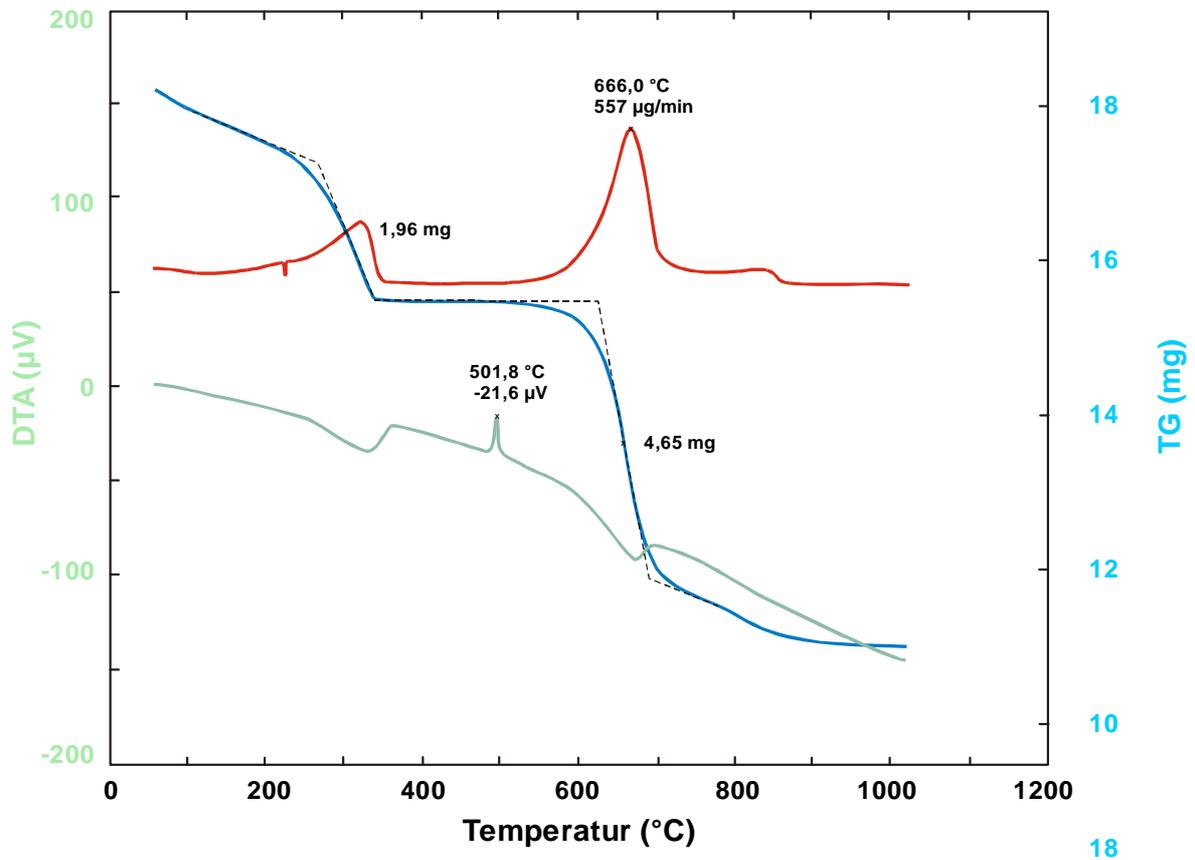


Abbildung E 22: Thermoanalyse des synthetischen Jarosits (RT_2N)

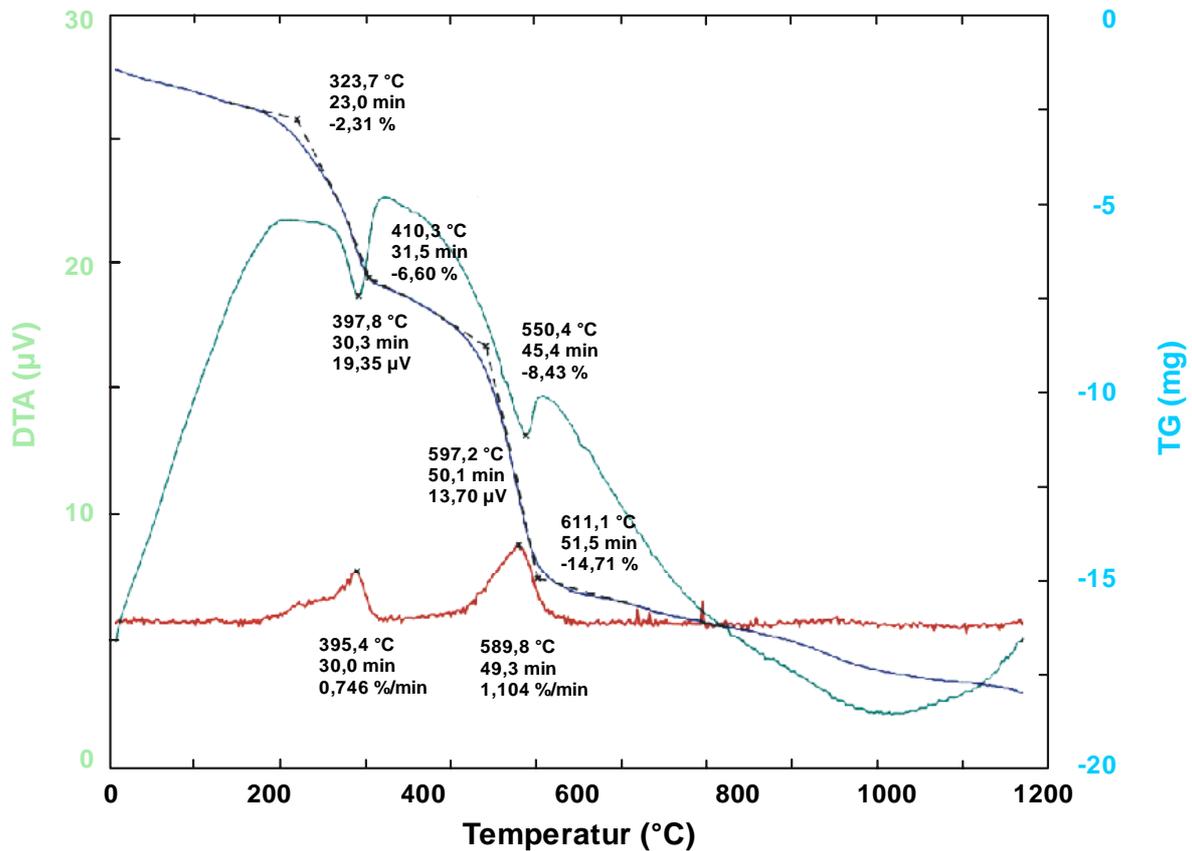


Abbildung E 23: Thermoanalyse des Natriumjarosits (ZW_33)

Infrarotspektren

Die Transmissionsspektren wurden lediglich zur Probencharakterisierung und nicht zur quantitativen Bandenzuordnung aufgenommen. Die ausgewählten Spektren in der Abbildung E 24 zeigen zwei reine K-Jarosite die bei erhöhter Temperatur (HT) und bei Raumtemperatur (RT_1N) und einen substituierten Jarosit (RT_2N), der ebenfalls bei Raumtemperatur synthetisiert wurde. In den Spektren sind charakteristische Unterschiede erkennbar: Betrachtet man zunächst das Spektrum des reinen Jarosits, RT-1N, der bei Raumtemperatur synthetisiert wurde, dann fallen besonders die Banden der SO_4 -Moden ν_3 bei 1179, 1084 und ν_2 bei 660 cm^{-1} wegen ihrer Schärfe im Vergleich mit sowohl der substituierten und der HT-Probe auf. SO_4 - ν_4 bei 623 cm^{-1} bleibt dagegen in allen Proben recht scharf. Insgesamt ist der Einfluss einer erhöhten Unordnung in den beiden Vergleichsproben zu beobachten, die einmal durch Änderung in der Stöchiometrie, Probe HT, und zum anderen durch chemischen Ersatz, Probe RT_2N, verursacht wird. Der „Shift“ der Lagen von SO_4 - ν_2 und - ν_4 in der substituierten Probe zu kleineren Wellenzahlen kann durch den Einbau von CrO_4 verursacht sein. Weitergehende Aussagen sind aus diesen Spektren gegenwärtig nicht zu gewinnen.

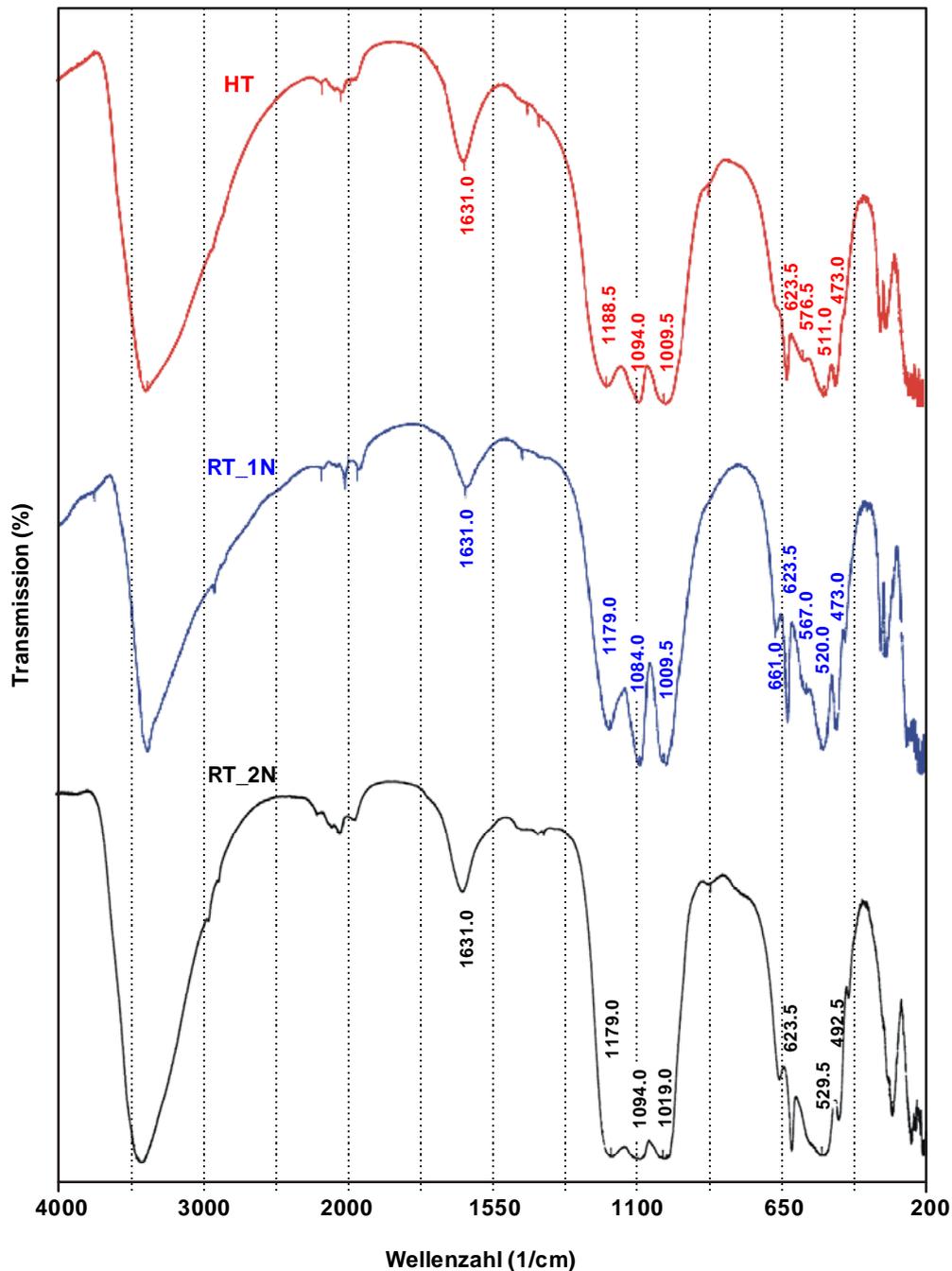
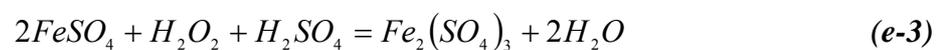


Abbildung E 24: IR-Spektren der synthetischen Jarositproben HT, RT_1N und RT_2N.

2.3.2 Synthese von Jarosit bei Raumtemperatur

Da Jarosite bei der Synthese aus einer Ausgangslösung allein in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur unterschiedliche Zusammensetzungen und damit auch eine unterschiedliche Gittermetrik aufweisen, wurde die Synthesemethode der Bildung in der Kippe bei Umgebungstemperaturen dadurch nachgestellt, dass die sauren Lösungen mit 2-wertigem Eisen, wie sie nach der Pyritoxidation entstehen, durch Sauerstoff in Form einer 3%-igen Lösung von H_2O_2 oxidiert werden.



Es ist dabei wichtig, den eingestellten pH-Wert durch ein Regelsystem konstant zu halten; denn die Kondensationsreaktionen zur Bildung der Jarosite, wenn K im System vorhanden ist, oder auch der Fe-Hydroxide oder -Oxide verlaufen unter Deprotonierung der gelösten Spezies und erniedrigen den pH-Wert. Dadurch können Stabilitätsgrenzen unter- bzw. überschritten und dabei auch die Bedingungen für Keimbildung und Kristallwachstum verändert werden. Diese Regelung gestattet die Einstellung einer bestimmten Übersättigung und ermöglicht dadurch eine Einkristallsynthese bei Keimvorgabe. Bei Synthesen dotierter Phasen ist die mögliche Element-Element-Wechselwirkung mit Redoxpaaren zu beachten. Die Synthesen werden so durchgeführt, dass das Oxidationsmittel zudosiert wird. Varianten bestehen darin, dass Fe^{3+} oder dass K (in eine oxidierte Lösung) dosiert werden.

2.3.2.1 Versuche ohne Regulierung des pH-Werts

Die Jarositbildung auf der Kippe erfolgt lange nach der Pyritoxidation und der Oxidation von Fe^{2+} , wenn K aus der Reaktion der Schwefelsäure mit dem Illit und Kalifeldspat freigesetzt wird. Die Bildung erfolgt also in einer hochsalinaren Lösung. Das wurde insofern nachgestellt, als die gesamte Menge an FeSO_4 aus der Oxidation von 3,6% FeS_2 vorgelegt wurde. Außerdem wurde der volle Anteil an K für die Jarositbildung zugegeben. In Abänderung von der Bildungsweise auf der Kippe wurde aus praktischen Gründen die Oxidation von Fe^{2+} durch H_2O_2 als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gewählt. Im Detail erfolgt nach der Oxidation mit einer unbekanntem Kinetik noch die Hydrolyse des Fe^{3+} mit der Ausbildung der hydroxilierten Spezies, die für die Keimbildung und das Wachstum der Jarosite notwendig sind.

Die Dosierung von K in eine schon oxidierte Lösung, in der durch Alterung die Hydrolyse bereits im Gleichgewicht ist, bildet die andere Alternative, die für eine Einkristallzüchtung durchaus Vorteile bietet. Da die Kinetik der Hydrolyse nicht bekannt ist, aber sicher nicht sehr schnell läuft, wäre auf diese Weise die Übersättigung und damit ein kontinuierliches Wachstum leichter zu kontrollieren.

In der Literatur konnten keine Angaben über Einkristallsynthesen nachgewiesen werden. Ein anderer Zutritt zur Synthese von Einkristallen bei konstanter und gelenkter Übersättigung ergibt sich aus der relativen Stabilität saurer Fe^{2+} -Sulfatlösungen, in denen die Oxidationsrate des Fe^{2+} an Luft sehr gering ist. Wird eine solche Lösung auf die Stöchiometrie eines Jarosits eingestellt und mit einem Keimkristall versehen, dann kann die notwendige Menge an Fe^{3+} durch gelenkte kontinuierliche Oxidation des Fe^{2+} , etwa mit Hilfe von H_2O_2 , erfolgen oder aber durch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wobei gleichzeitig noch das entsprechende A-Kation in zweifachem Überschuß mitgeliefert wird. Damit wird die Wachstumsrate der Einkristalle in konzentrierten Lösungen über die Oxidationsrate des Fe^{2+} eingestellt. Wachstum bei niederen Temperaturen vermeidet die Keimbildung von unerwünschten Fremdkristallen. Der bisherige Versuch einen Einkristall zu züchten war erfolglos, da die gewählte Oxidationsrate offensichtlich zu groß war und unkontrollierte Keimbildung erfolgte. Da der Ostwald-Miers-Bereich der stabilen Sättigung nur sehr zeitraubend zu ermitteln ist, wurden weitere Arbeiten für eine zukünftige Untersuchung zurückgestellt.

Als Ausgangssubstanzen für die Synthesen von Jarositen wurde eine Lösung von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (271 g), $1/6 \text{K}_2\text{SO}_4$ (29 g) und Schwefelsäure mit pH=2 in einem 1L Masskolben eingesetzt. Für die Synthese wurde 500 ml der Lösung verwendet. Die Kristallisation erfolgte durch Oxidation mit 3% H_2O_2 -Lösung unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur.

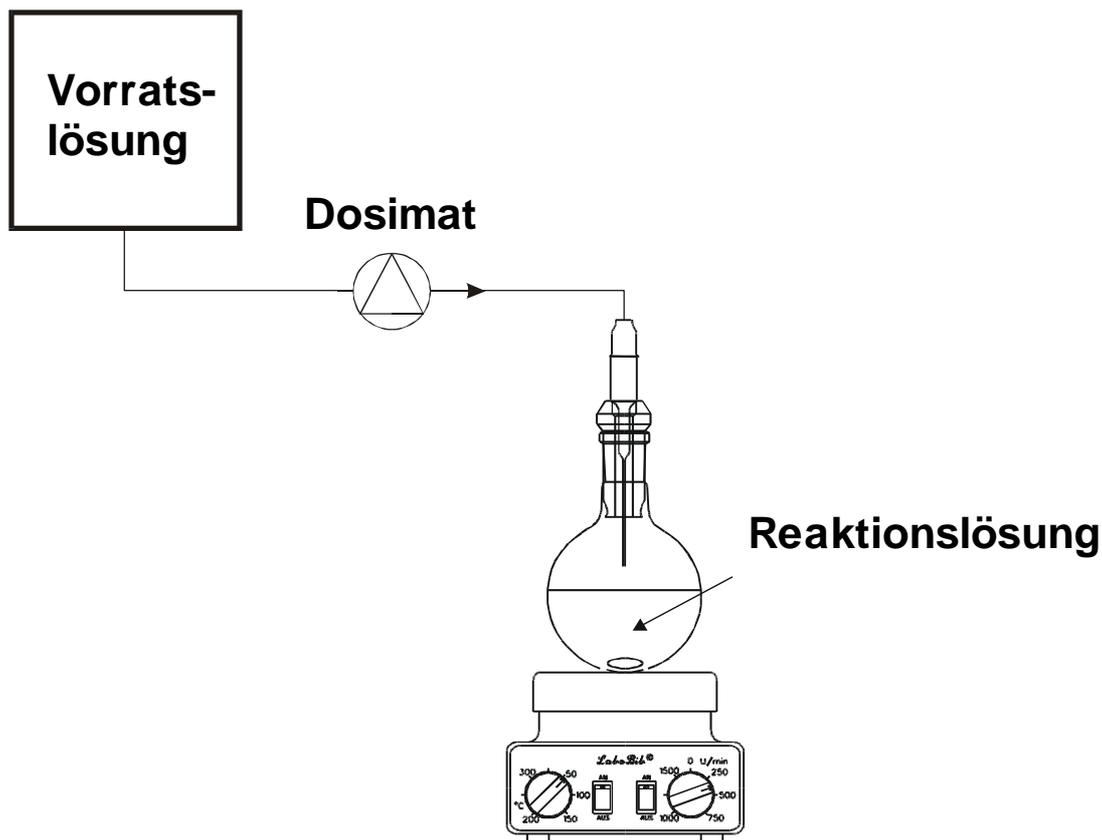


Abbildung E 25: Apparatur zur Synthese von Jarositen bei Raumtemperatur durch Oxidation einer vorgelegten Lösung von $FeSO_4$ und K_2SO_4 durch H_2O_2 .

Die Dosierrate von H_2O_2 betrug 0,07 ml/h. Am Anfang der Reaktion wurde die klare Lösung gelb-grün, aber nach nur einer Stunde wurde sie trüb und gelb. Der Wechsel der Farben und das Aussehen der Lösung zeigte die Bildung von Jarosit an. Nach einem Monat wurde die Oxidation beendet. Dabei wurden 50 ml 3% H_2O_2 verbraucht. Die Lösung wurde abfiltriert, der Rückstand bei Raumtemperatur getrocknet und röntgendiffraktometrisch untersucht (RT_1N). Die Ausbeute betrug 27,4 g.

In dem Masskolben, in dem die übrigen 500 ml der Lösung verblieben waren, hatte sich nach einiger Zeit eine gelbliche Kruste weiterer Jarosite mit einer Ausbeute von 4,6 g gebildet, die auch röntgendiffraktometrisch untersucht wurde, (RT_1V).

Die Reaktionsgleichung für die Jarositbildung lautet:



wobei 6 Protonen freigesetzt werden.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der beiden Proben haben gezeigt, dass es sich um K-Jarosite handelt, Abbildung E 26, die sich in ihrer Metrik nicht unterscheiden.

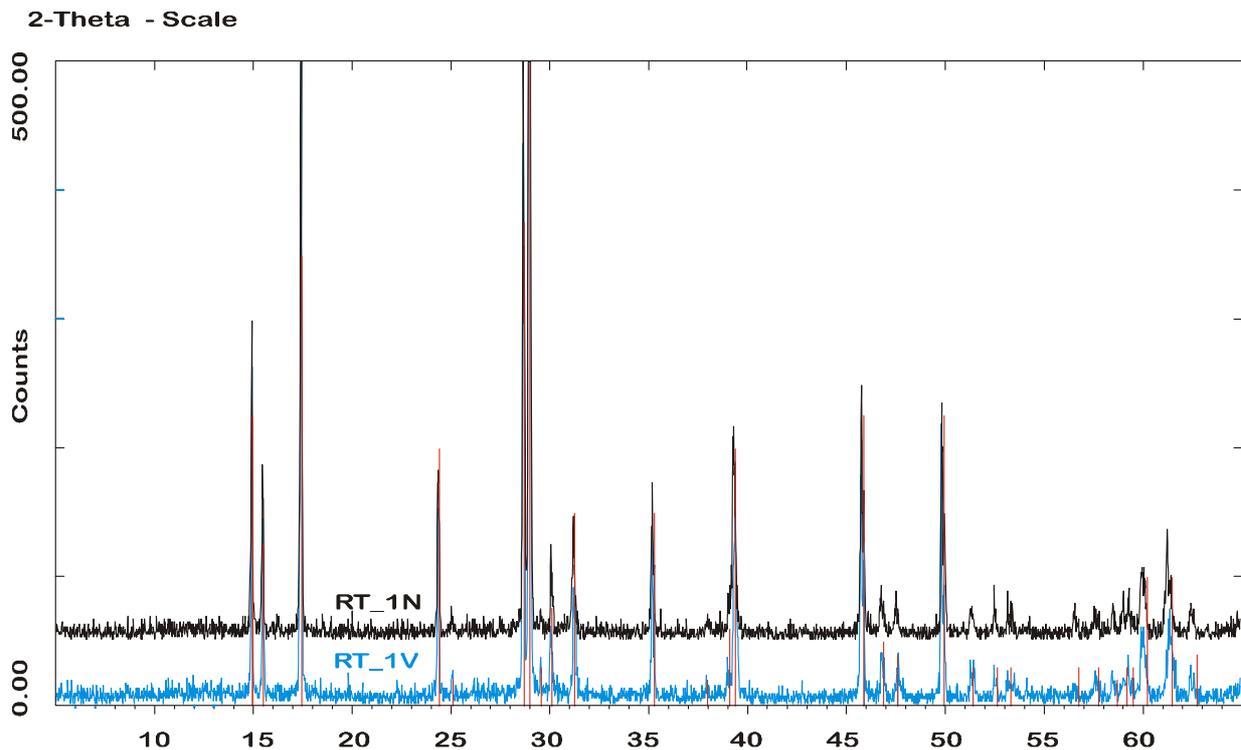


Abbildung E 26: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_1V und RT_1N], unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 (CuK α -Strahlung).

2.3.2.2 Versuche ohne Regulierung des pH-Werts mit Schwermetallen

Als Ausgangssubstanzen für die Synthesen von Jarositen mit Schwermetallen wurde eine Lösung wie in erstem Versuch nun aber mit Schwermetallen in Form von 1/10 M Lösungen von NiSO₄ · 6H₂O (26,3 g), K₂CrO₄ (19,2 g), CuSO₄ (16 g) und ZnSO₄ · aq (18 g) als Zusatz für den Einbau vorbereitet.

Die Synthese erfolgte unter gleichen Bedingungen wie die im 1. Versuch mit Ausnahme der Reaktionszeit. Statt in einem Monat wurde die Oxidation nun in nur einer Woche durchgeführt. Dabei wurden 9,4 ml 3% H₂O₂ - Lösung verbraucht. Der pH-Wert der Lösung wurde am Ende der Oxidation gemessen, er betrug pH = 2,54. In der nicht oxidierten Ausgangslösung hatte sich im Verlaufe der Versuchszeit von gut einer Woche ebenfalls ein geringerer Niederschlag als im Oxidationsexperiment gebildet, der offensichtlich aus der Oxidation des Fe²⁺ durch Ausbildung von Redoxpaaren mit Cu²⁺ und/oder Cr⁶⁺ resultierte, RT_2V.

Die Rückstände [RT_2V - M = 6,7g und RT_2N - M = 25,9g] wurden röntgen-diffraktometrisch untersucht, Abbildung E 27. Es handelte sich in beiden Fällen um Jarosite. Die Probe RT_2V enthält zusätzlich eine weitere Phase die als Melantherit identifiziert wurde (JCPDS 7-392). Sie ist wohl aus anhaftender Mutterlauge beim Trocknen der Probe entstanden.

Von den Jarositen RT_1N und RT_2N wurden die Gitterkonstanten bestimmt, Tabelle TAN-7, und halbquantitative Festkörperanalysen durchgeführt. Die Daten sind in der Tabelle TE-8 aufgelistet. In der Probe RT_2N sind erhebliche Mengen an Cr und Cu enthalten. Von dem hohen Zn-Angebot in der Lösung ist im Rahmen der Analysengenauigkeit nichts eingebaut worden. Das ist nach den Untersuchungen von ELGERSMA et al., 1993, zu erwarten, denn der maximale Einbau von Zink bei 95°C beträgt in Ammoniumjarosit nur 2-10 g/kg, je nach der Zusammensetzung der Lösung. Eine Umrechnung der Schwermetallgehalte auf die Stöchiometrie des Jarosits wurde nicht vorgenommen, da über deren

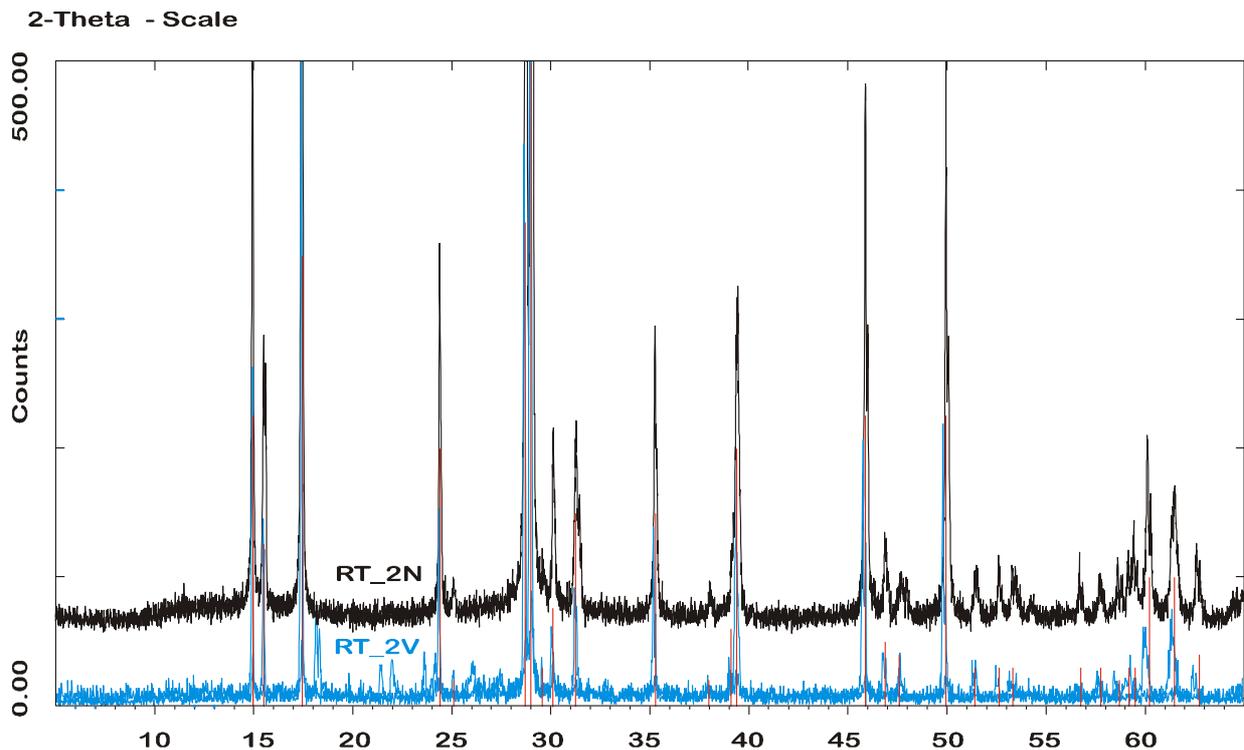


Abbildung E 27: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_2V und RT_2N], unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 (CuK α -Strahlung).

Wertigkeiten nur spekuliert werden kann. Es sind in den Syntheselösungen zwar Cu²⁺ und CrO₄²⁻ eingesetzt worden, doch gab es im Verlauf der Lagerung Element/Element-Wechselwirkungen mit dem Fe²⁺, unter Ausbildung unbekannter Redoxpaare. So ist nicht sicher, ob ein Teil des Kupfers und/oder Chroms die Wertigkeit geändert hat und in welcher Form die Elemente in Jarosit eingebaut worden sind. So kann z.B. Chrom als Chromat und als Cr³⁺ im Jarosit vorhanden sein. Die geringe Chrom-Konzentration in der Reaktionslösung nach der Hydrolyse des Jarosits mit Schwermetallen, Tabelle TE-11, lässt vermuten, dass ein grosser Anteil des Chroms als Cr³⁺ eingebaut war. Dieser bleibt als wohl amorphes Chromhydroxid in der Extraktionshülse zurück und kann röntgendiffraktometrisch nicht leicht nachgewiesen werden.

Tabelle TE-8: Halbquantitative Festkörperanalysen der Proben RT_1N und RT_2N.

| Probe | S | Fe | K | Cu | Cr | Zn | Ni |
|-------|-------|-------|-------|------|------|----|------|
| RT_1N | 28,33 | 58,11 | 13,57 | | | | |
| RT_2N | 28,75 | 49,48 | 15,04 | 3,04 | 3,47 | - | 0,22 |

*alle Werte sind in Gew% angegeben

Ein Teil der schwermetallhaltigen Lösung wurde für weitere Synthesen bei verschiedenen pH-Werten verwendet.

2.3.2.3 Synthesen bei höheren pH-Werten (3,0 und 3,5)

a) Die Synthese mit der Lösung vom pH-Wert 3,0.

Der pH-Wert der Ausgangslösung wurde zunächst mit einer von KOH-Lösung auf pH=3 aufgehoben. Nach der Oxidation wurde sie trüb und gelblich, der pH-Wert am Ende des Experiments betrug 1,57. Das Oxidationsprodukt wurde durch Filtration abgetrennt und rönt-

gendiffraktometrisch untersucht [RT_4N]. Es wurde ein Jarosit gebildet, das Diffraktogramm zeigt aber den Gehalt eines amorphen Anteils an, Abbildung E 28.

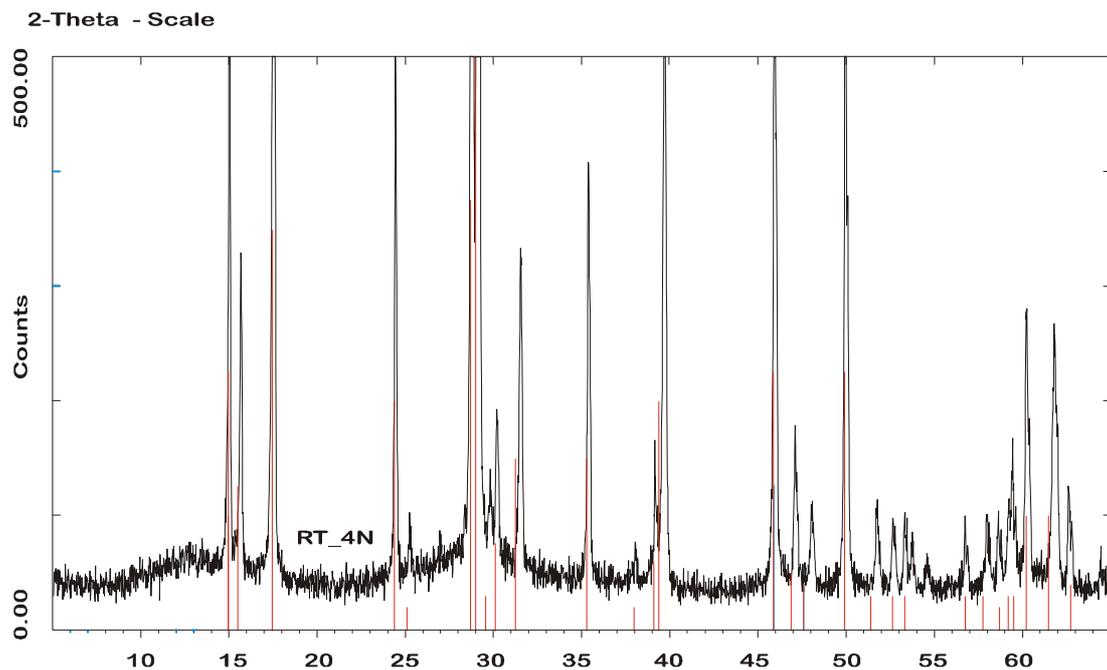


Abbildung E 28: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_4N] unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 (CuK α -Strahlung).

b) Die Synthese mit der Lösung vom pH-Wert 3,5.

100 ml Lösung wurden für die Oxidation mit 3% H₂O₂-Lösung verwendet. Der Rückstand nach der Oxidation, der eine gelb-orangene Farbe hatte, wurde abfiltriert, gewaschen und röntgendiffraktometrisch untersucht. Es handelte sich um einen Jarosit [RT_5N]. Der Rückstand [RT_5V], der in der nichtoxidierten Ausgangslösung mit dem pH-Wert 3,5 im Masskolben ausgefallen war, hatte dagegen orangene Farbe. Nach röntgendiffraktometrischer Untersuchung, wurde neben K-Jarosit als neue kristalline Phase, Schwertmannit, gebildet, Abbildung E 29a.

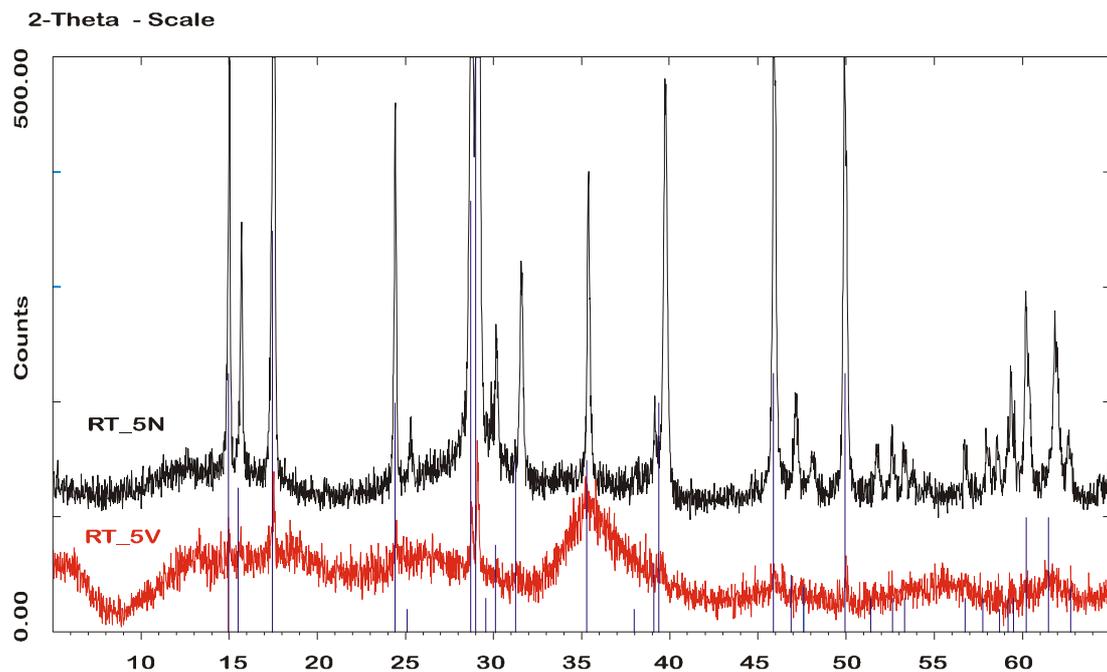


Abbildung E 29a: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_5V und RT_5N], unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 (CuK α -Strahlung).

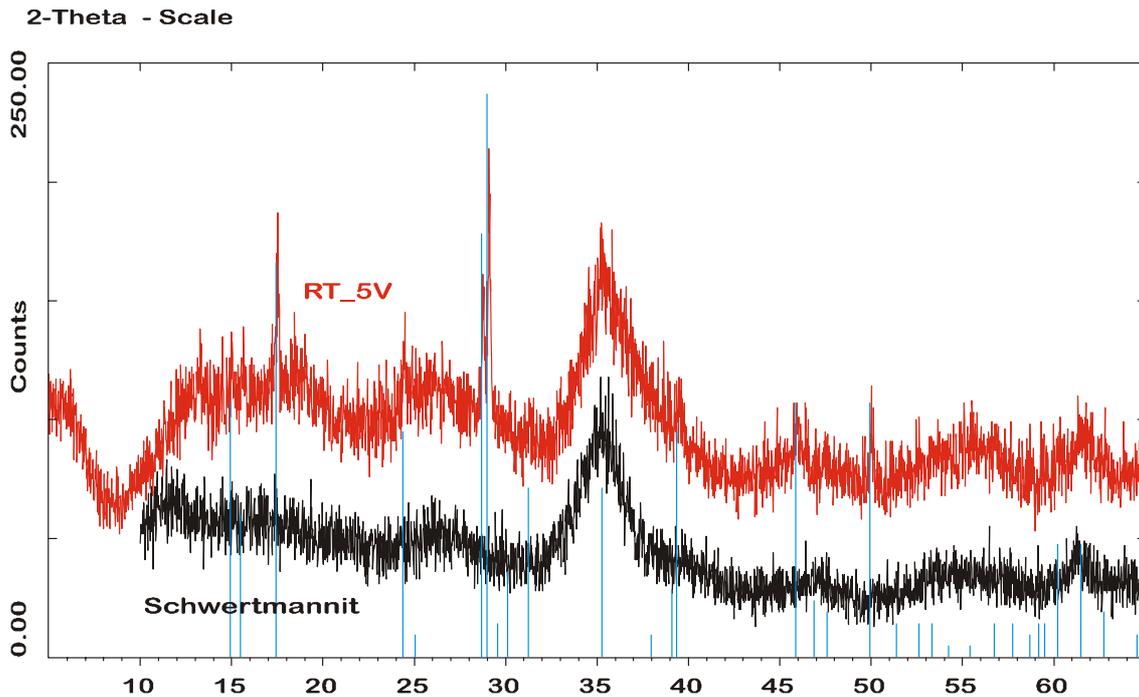


Abbildung E 29b: Röntgenbeugungsaufnahme des synthetischen Jarosits [RT_5V] und Diagramm von Schwertmannit, unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 (CuK α -Strahlung).

2.3.2.4 Stabilität von Jarosit

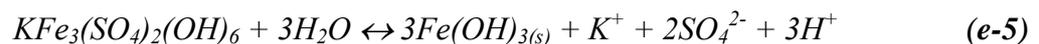
Über die Stabilität von Jarosit gibt es eine Reihe von Untersuchungen, die jedoch bisher nicht zu einer quantitativen Beschreibung geführt haben. Es steht fest, dass das Stabilitätsfeld im Sauren liegt und erhöhte Eh-Werte herrschen müssen, damit Fe³⁺ stabil bleibt. Ich beziehe mich auf die Angaben von BIGHAM et al., 1996, die in der Abbildung E 30, einem pe/pH-Diagramm, umgesetzt sind. Die Elektronenaktivität in einer Lösung ist mit dem Spannungszustand in Volt über die folgende Beziehung verbunden:

$$pe = F/2,303RT \cdot Eh$$

Dabei bedeuten F die Faraday- und R die Gaskonstante. Trägt man die Werte ein, dann resultiert:

$$pe = Eh(\text{mV})/59,2.$$

Bei Raumtemperatur bildet sich im Gleichgewicht durch die Hydrolyse Goethit oder metastabil Schwertmannit bzw. Ferrihydrit. Für die weitere Betrachtung wird eine obere Stabilitätsgrenze bei pH = 2,8 angenommen. Nun hängt aber der pH-Wert der Stabilitätsgrenze von den Löslichkeitsprodukten der beteiligten Phasen und den wirksamen Aktivitäten ab. Den Zusammenhang gewinnt man aus der Hydrolysegleichung:

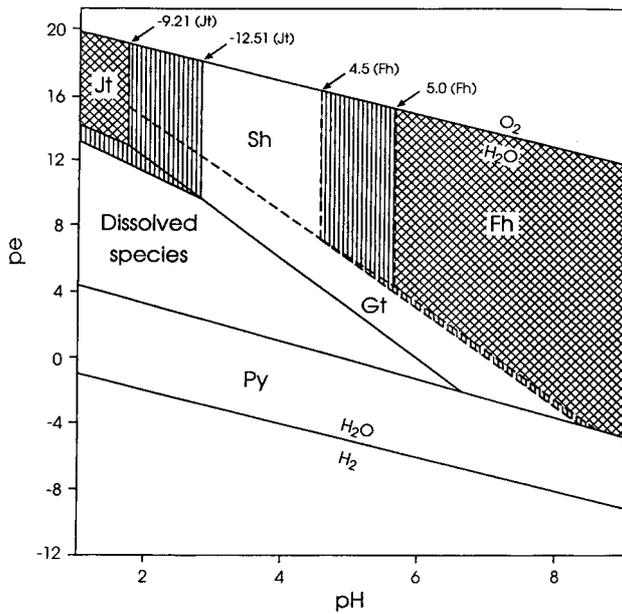


$$\log K_{sp}(KFe_3(SO_4)_2(OH)_6) - 3 \log K_{sp}(Fe(OH)_{3(s)}) =$$

$$\log \{K^+\} + 2 \log \{SO_4^{2-}\} + 3 \log \{H^+\} - 3 \log \{H_2O\}$$

$$pH_r = -1/3 \log K_{sp}(KFe_3(SO_4)_2(OH)_6) + \log K_{sp}(Fe(OH)_{3(s)})$$

$$+ 1/3 \log \{K^+\} + 2/3 \log \{SO_4^{2-}\} + \log \{H_2O\}$$



pe-pH diagram for Fe-S-K-O-H system at 25°C where $pe = Eh (mV)/59,2$; total log activities of $Fe^{2+} = -3,47$; $Fe^{3+} = -3,36$ or $-2,27$; $SO_4^{2-} = 2,32$; $K^+ = -3,78$; $\log K_{so}$ values for $Gt = 1,40$; $JT = -12,50$; $Fh = 5,0$; and $Sh = 18,0$; $Jt = K$ -jarosite; $Sh =$ schwertmannite, $Fh =$ ferrihydrite, $Gt =$ goethite, $Py =$ pyrite. Line equations are: $Gt (pe = 17,9 - 3 pH)$; $Jt (pe = 16,21 - 2 pH)$; $Fh (pe = 21,50 - 3 pH)$; $Sh (pe = 19,22 - 2,6 pH)$, and $Py (pe = 5,39 - 1,14 pH)$. Fields of metastability shown by dashed lines. Singlehatched areas demonstrate expansion of K-jarosite and ferrihydrite fields if lower $\log K_{so}$'s are selected.

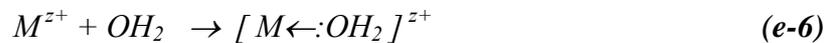
Abbildung E 30: pe-pH-Diagramm zur Stabilität von Schwertmannit, BIGHAM et al., 1996.

2.4 Hydrolyse von

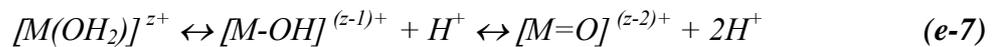
Jarositen

2.4.1 Grundlagen der Hydrolyse

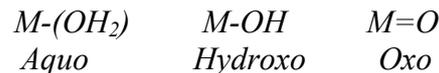
Metallkationen M^{z+} sind in Wasser solvatisiert, wie durch folgendes Schema nach BRINKER und SCHERER, 1990, angezeigt wird:



Bei Kationen von Übergangsmetallen erfolgt der Ladungstransfer vom gefüllten $3a_1$ – Bindungsorbital des Wassermoleküls zu den leeren d-Orbitalen des Übergangsmetalls. Das verursacht einen Anstieg der partiellen Ladung am Wasserstoff und macht das Wassermolekül saurer. In Abhängigkeit von der Azidität des Wassers bzw. vom Ausmaß des Ladungstransfers lassen sich folgende Gleichgewichte aufstellen, LIVAGE, HENRY und SANCHEZ, 1988, die als Hydrolyse definiert werden:



Diese Gleichung definiert auch die drei Typen von Liganden in nicht komplexierenden wässrigen Systemen:



Jeder anorganische Vorläufer einer Hydrolyse kann durch die allgemeine Formel



ausgedrückt werden. Darin bedeutet N die Zahl der Wassermoleküle, die M koordinieren und h ist das Molverhältnis der Hydrolyse. Mit $h = 0$ ist der Vorläufer ein Aquo-, mit $h = 1$ ein Hydroxo- und mit $h = 2$ ein Oxo-Ion.

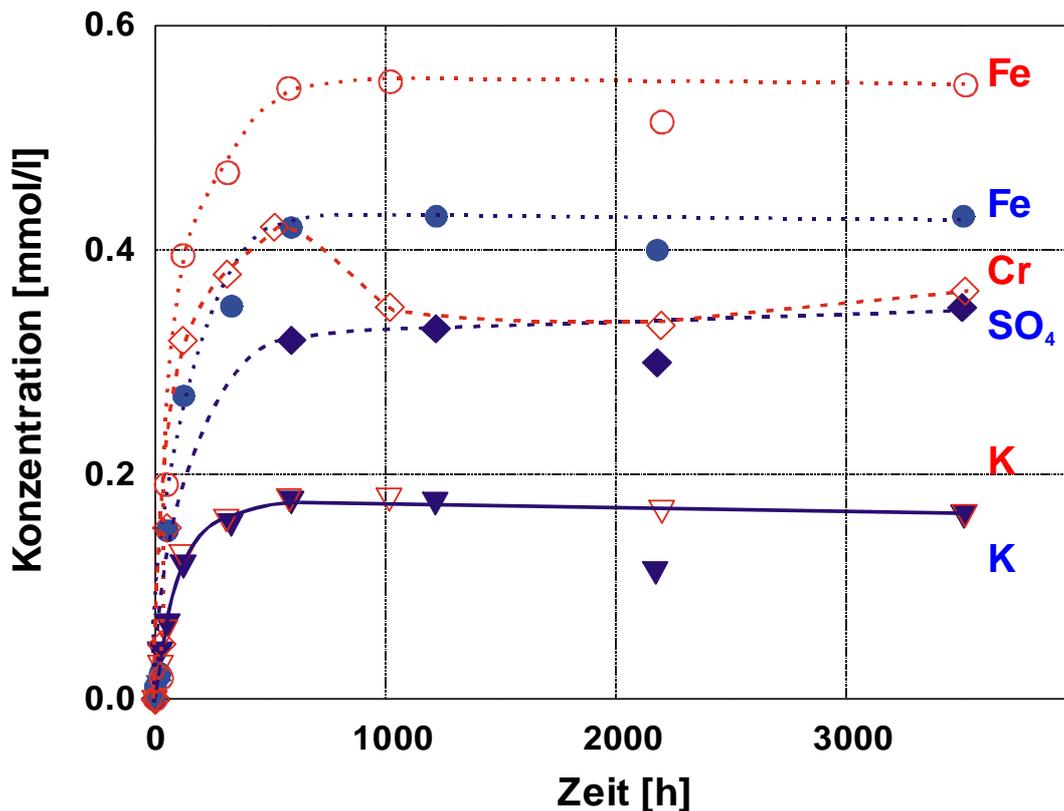


Abbildung E 32: Zeitliche Änderung der Konzentrationen von K, Fe und SO_4 im Verlaufe der Auflösung von Jarosit und Chromatjarosit, $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$, nach BARON & PALMER, 1996a, b. Die Sättigungskonzentrationen werden nach etwa 500 h erreicht.

In Kurzzeitbeobachtungen im Rasterkraftmikroskop (AFM), GASHAROVA, 2001, von Jarositoberflächen im Verlaufe der Auflösung bei niedrigem pH-Werten im Stabilitätsfeld, entstehen auf der Oberfläche keine Niederschläge, so dass die Annahme der kongruenten Löslichkeit sehr wahrscheinlich ist. Für beide Endglieder sind sowohl die zeitliche Entwicklung als auch die Sättigungskonzentrationen an Kalium identisch, Abbildung E 32. Das Verhältnis von Kalium zu Sulfat bzw. zu Chromat, $\text{K}:\text{SO}_4(\text{CrO}_4)$, ist im Rahmen der Genauigkeit mit 1:2 im erwarteten Bereich, aber das $\text{K}:\text{Fe}$ -Verhältnis ist statt 1:3 nur etwa 1:2,5 für den Jarosit, wogegen das Chromatglied mit 1:3 ebenfalls der Erwartung entspricht. Chromatjarosit ist auch GASHAROVA, 2001, synthetisiert, und die Strukturdaten sind durch eine Einkristallstrukturverfeinerung bestimmt worden. Ihre wichtigste Aussage in diesem Zusammenhang ist, dass keine Unterbestimmungen bei der Verfeinerung der Punktlagenbesetzung gefunden wurden, im Gegensatz zu den Jarositen, die auch bei erhöhter Temperatur synthetisiert wurden und bei denen sich ein Defizit an Eisen ergab. Der für das Auflösungsversuch verwendete Jarosit ist bei 95°C mit einem Überschuss an K synthetisiert worden. Er entspricht nach den Bildungsbedingungen meiner Probe Jarosit HT, die sich gegenüber der bei Raumtemperatur bereiteten Probe RT nicht nur in den Metrikdaten sondern auch bei der thermischen Analyse dadurch unterscheidet, Abbildungen E 20 und E 21, dass sie im Bereich um 225°C einen deutlichen Massenverlust erleidet und in der DTA kompliziertere Verhältnisse in der Zusammensetzung erkennen lässt. Die Auflösungsversuche von BARON & PALMER, 1996 a, b, zeigen, dass im Stabilitätsfeld der Jarosite Aussagen über ihre Stöchiometrie gewonnen werden können. Das hat für zukünftige Löslichkeitsbestimmungen und die Ermittlung thermodynamischer Daten die Konsequenz, dass der umfassenden Charakterisierung der zu untersuchenden Proben mehr Bedeutung zukommt.

2.4.3 Hydrolyse von Jarositen bei T=100°C im Soxhletextraktor

Unter Hydrolyse wird in unserem Fall die Änderung der Speziation der Fe³⁺-Kationen in der Jarositlösung verstanden, die in diesem Fall, bei Anhebung der pH-Werte über den Stabilitätsbereich hinaus, zur Deprotonierung der Fe-Spezies und über Keimbildung und Kristallwachstum zu Phasenneubildungen führt. Die Experimente wurden mit dem Ziel unternommen, die neue(n) Phase(n) zu bestimmen, die relative Kinetik der Hydrolyse von Jarosit zu Cu- und Cr-haltigem Jarosit zu ermitteln und herauszufinden, ob die Neuphasen auf den Jarositen aufwachsen oder nicht.

Bei Raumtemperatur erfolgt die Hydrolyse von Jarositen sicher langsam bei steigendem pH-Wert oberhalb des Stabilitätsbereichs. Um überhaupt eine Vorstellung von der Kinetik zu gewinnen, wurden zwei Hydrolyseexperimente bei Temperaturen $T < 100^\circ\text{C}$ im Extraktor nach Soxhlet durchgeführt. Die Wahl fiel auf dieses Verfahren, da einerseits in der Arbeitsgruppe langjährige Erfahrungen mit der Methode vorlagen und andererseits die Randbedingungen für eine solche Hydrolyse ohne großen Aufwand auch über lange Zeiten aufrecht gehalten werden können. Dabei wurde zuerst ein reiner synthetischer, Probe RT_1N, und danach ein chemisch dotierter Jarosit, Probe RT_2N, eingesetzt. Da der Probe im Reaktor destilliertes Wasser immer neu zugeführt wird und die entstehende sehr verdünnte Lösung diskontinuierlich in den Vorratskolben zurückfließt, werden alle löslichen Hydrolyseprodukte aus dem Extraktor entfernt. So kann die bei der Hydrolyse freigesetzte Schwefelsäure den pH-Wert an der Reaktionsfront nicht mehr bis in den angenommenen Stabilitätsbereich für den reinen Jarosit unter 2,8 absenken. Die abgeführte Schwefelsäure im Destillationskolben ist nun ein Maß für die hydrolysierten Jarosite, und zusammen mit den gelösten Inventaren ist eine Bilanzierung des Umsatzes möglich. Bei niedrigen pH-Werten ist die Proportionalität zur freigesetzten Anzahl der Protonen nicht mehr gegeben, da sich HSO₄-Anionen bilden und der pH-Wert kaum noch absinkt. Eine Auswertung ist dennoch im Bereich der konstanten Freisetzungsrates möglich. Nach den Versuchen ergeben die Analysen des Rückstandes in der Extraktionshülse Auskunft über die neu gebildeten Phasen. Die unter den Bedingungen der Hydrolyse herrschenden lokalen pH-Werte führen auf jeden Fall zu schwerlöslichen Fe³⁺-haltigen Verbindungen, da die Löslichkeit des Fe³⁺ beim Übergang von pH 3 bis zu pH 4 um mehrere Größenordnungen abfällt. Aus den Ergebnissen der Analysen insgesamt können die einzelnen Reaktionsabläufe nachvollzogen werden.

2.4.4 Experimentelle Bedingungen

Es wurde ein Soxhletapparat nach DIN 12 602-500 mit einem Volumen von 100 ml verwendet. Im Extraktionsraum herrschte eine Temperatur von 79°C und im Kolben von 98°C. Die Intervallzeit für die Entleerung des Extraktors betrug 40 min. In einer Stunde wurden dadurch der Probe rund 150 ml destilliertes Wasser zugeführt. In der Extraktionshülse aus reiner Zellulose, Typ 603 der Fa. Schleicher&Schüll, befanden sich jeweils zu Versuchsbeginn 2 g getrockneter Jarosit, Probe 1: RT_1N bzw. Probe 2: RT_2N. Die Korngrößen der eingesetzten Jarosite liegen zwischen 1 µm und 3 µm, siehe dazu die Abbildungen E 33 und E 35. Das O/V-Verhältnis beträgt bei gefülltem Extraktor (100 ml) etwa $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$. Es ist jedoch bei der geringen Korngröße der Jarosite zu beobachten, dass die Probe nach einiger Zeit zusammenbackt und im Verlaufe der Extraktion in der Hülse nicht mehr dispergiert wird. Für spätere quantitative Untersuchungen ist es sicher vorteilhaft, wenn die Jarosite etwa mit Quarzpulver bestimmter Körnung vermischt eingesetzt werden.

Nach den Versuchen wurde der Rückstand mit den Extraktionshülsen bei 60°C getrocknet.

| | |
|---------------|---|
| RT_1NS | K-Jarosit synthetisiert bei Raumtemperatur, nach Oxidation mit H ₂ O ₂ und Hydrolyse im Soxhletextraktor: 1,400 g Rückstand; Versuchszeit: 191 h, 29 l Wasser Restlösung im Destillationskolben: 225 ml, pH = 1,81 |
| RT_2NS | K-Jarosit synthetisiert bei Raumtemperatur mit Schwermetallen, nach Oxidation mit H ₂ O ₂ und Hydrolyse im Soxhletextraktor: 0,750 g Rückstand; Versuchszeit: 1753 h, 263 l Wasser Restlösung im Destillationskolben: 205 ml, pH = 1,50 |

Der Destillationskolben enthielt zu Beginn des Versuchs jeweils 250 ml destilliertes Wasser. Die Laufzeiten betragen 191 bis 1753 Stunden und dabei wurden etwa 29 bzw. 263 l destilliertes Wasser zugeführt. In der Kolbenflüssigkeit wurde regelmäßig der pH-Wert als Indikator für den Hydrolysefortschritt bestimmt, Abbildung E 40 und Tabelle TAN-13 im Anhang.

Bei der Hydrolyse einer unverdünnten Probe mit hohem Feinkornanteil beobachtet man einen Austrag kolloidaler Teilchen durch die Hülsenwand in den Destillationskolben, wo sie auf der Wandoberfläche in der Verdampfungszone wieder als Jarosite aufwachsen. In der Extraktionshülse erfolgt eine lockere Agglomeration der Jarosite mit möglicher Kornvergrößerung durch Ostwaldsche Reifung. Die Sekundärphase erscheint peripher um oder oberhalb des Jarositskörpers am Ort höherer pH-Werte. Das kann zu präparativen Zwecken ausgenutzt werden, um an der Sekundärphase das Ausmaß der Adsorption von Sulfat und/oder Schwermetallen messen zu können.

Eine andere Variante der Hydrolyse kann im Kornverband mit z.B. Quarzkristallen einer bestimmten Fraktion durchgeführt werden. Dadurch kann das O/V-Verhältnis der Realität in der Kippe nachgestellt werden, ohne wesentliche Beeinflussung reaktiver Komponenten durch die Kieselsäureaktivität.

2.4.5 Ergebnisse

2.4.5.1 REM-Analyse der Rückstände in der Extraktionshülse.

In der gewählten Versuchszeit für die Hydrolyseexperimente ist nur ein Teil der vorgelegten Jarosite umgesetzt worden. In der Extraktionshülse befinden sich also Ausgangsmaterial und die Sekundärphase(n), die makroskopisch getrennt erscheinen. Von beiden Phasen sind halbquantitative Analysen (EDX) durchgeführt worden.

Probe RT_1NS, aus reinem Jarosit

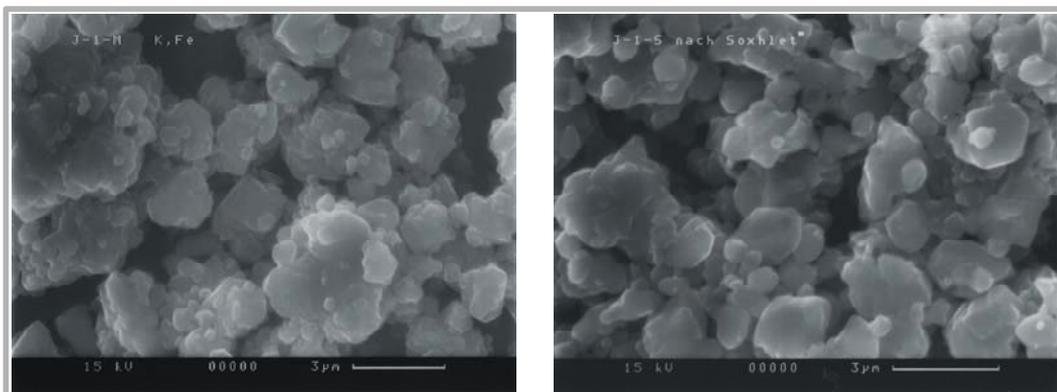


Abbildung E 33: Probe RT_1N und RT_1NS: Morphologie und Korngrößen der Jarosite vor und nach der Extraktion (SE-Bilder, REM).

Die REM-Aufnahmen in der Abbildung E 33 lassen in der Probe aus dem Extraktor eine leichte Abrundung der Körner und eine Verringerung des Feinkornanteils erkennen. Der Vergleich der chemischen Analysen in der Tabelle TE-9 zeigt, dass sich im Wesentlichen der Fe-Gehalt erhöht hat.

Tabelle TE-9: Halbquantitative Analyse (EDX) der Jarosite vor und nach der Hydrolyse.

| Probe | S [Gew. %] | K [Gew. %] | Fe [Gew. %] | Cu [Gew. %] | Cr [Gew. %] | O [Gew. %] |
|--------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| RT_1N | 13,61 | 7,90 | 32,71 | — | — | 45,77 |
| RT_1NS | 12,50 | 7,42 | 48,70 | — | — | 31,38 |

Die Ausbildung einer Schichtung in der Probe im Verlaufe der Hydrolyse zeigt Abbildung E 34.

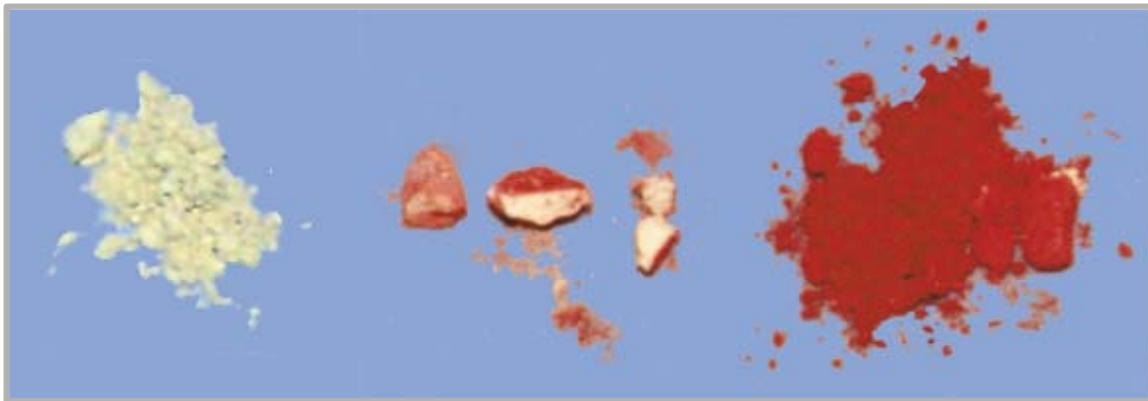


Abbildung E 34: Lichtmikroskopische Aufnahme des Ausgangsmaterials und des Reaktionsprodukts, Bildbreite 14 cm. Das Ausgangsmaterial steht noch in einem festeren Kornverband, und die Hydrolyse erfolgt offensichtlich von außen nach innen.

Der Befund ist insgesamt sehr aufschlussreich. Die Jarositprobe bildet in der Extraktionshülse einen mehr oder weniger festen Kornverband aus. In diesem Körper entsteht wahrscheinlich im Zentrum ein Säurehof, der nach außen schwächer wird. Dort verläuft dann die Hydrolyse und die Bildung der Sekundärphase(n). Es erfolgt also kein direktes Aufwachsen. Die Änderung der Farbe ist charakteristisch für Hämatit. Es bilden sich um den Jarositekern Schichten aus.

Probe RT_2NS, aus dotiertem Jarosit

Die Hydrolyse der substituierten Jarositprobe verläuft prinzipiell wie die der reinen Phase. Die Analyse der substituierten Probe vor und nach dem Experiment zeigt, Tabelle TE-10, dass im Hydrolyseprodukt neben Fe auch Cr angereichert wird. Das wird durch die Analyse der Lösung im Kolben bestätigt, Tabelle TE-11. Kupfer geht in die Lösung und Chrom bleibt in der Extraktionshülse zurück. In welcher Sekundärphase es gebunden ist, muss noch untersucht werden.

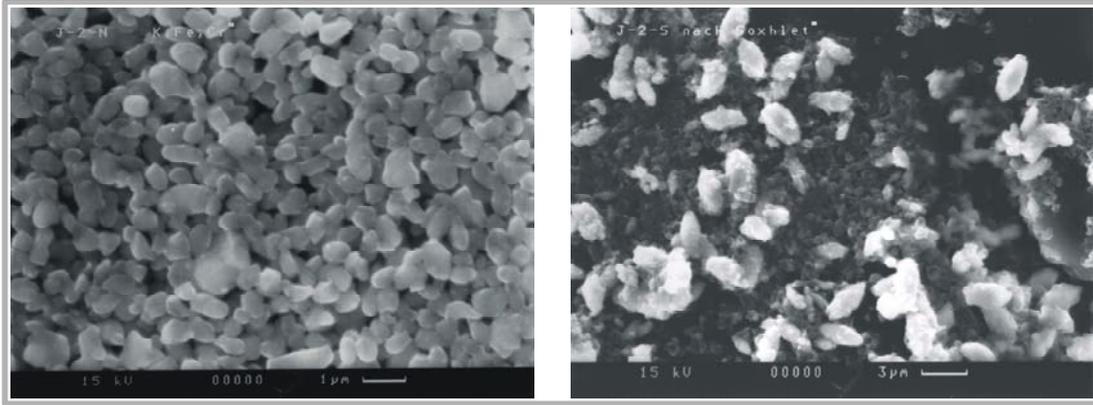


Abbildung E 35: Morphologie und Korngrößen vor und nach der Extraktion. Die Ausgangsprobe besitzt in diesem Fall eine geringere Korngröße im Bereich von etwa 1 µm. Die Sekundärphasen besitzen Durchmesser von bis zu 3 µm (SE-Bilder, REM).

Tabelle TE-10: Halbquantitative Analyse (EDX) der Jarosite vor und nach der Hydrolyse.

| Probe | S [Gew. %] | K [Gew. %] | Fe [Gew. %] | Cu [Gew. %] | Cr [Gew. %] | O [Gew. %] |
|--------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| RT_2N | 14,32 | 8,55 | 31,04 | 1,66 | 1,80 | 42,62 |
| RT_2NS | 6,62 | 3,62 | 53,45 | 0,68 | 3,56 (?) | 32,07 |

Auch hier steht die Jarositprobe in der Extraktionshülse in einem mehr oder weniger festen Kornverband. Die Änderung der Farbe ist hier eher charakteristisch für Goethit. Um den Jarositekern bilden sich hier ebenfalls Schichten aus.

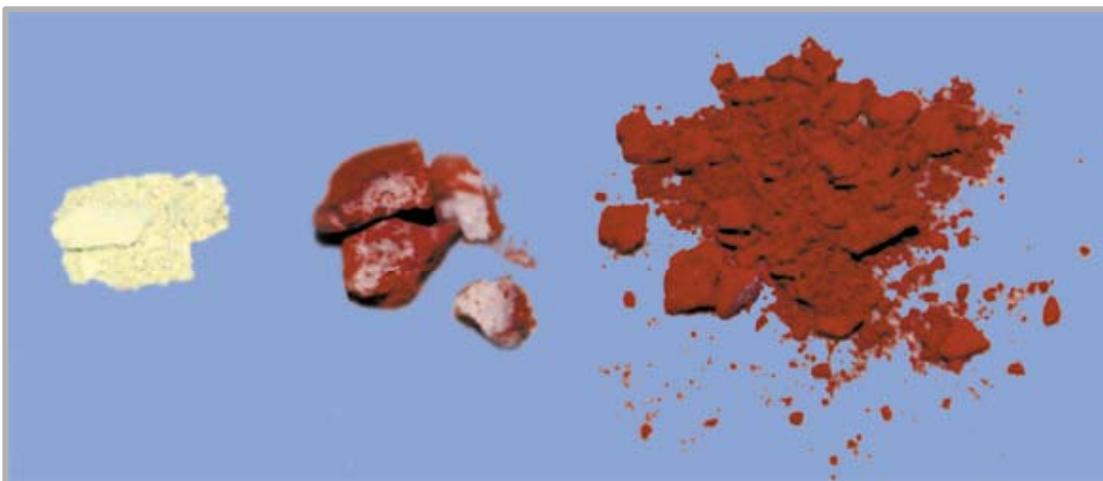
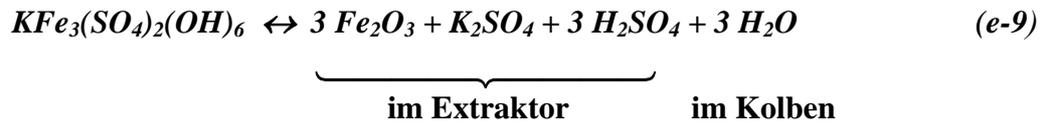


Abbildung E 36: Lichtmikroskopische Aufnahme des Ausgangsmaterials und des Reaktionsprodukts, Bildbreite 14 cm. Das Ausgangsmaterial steht noch in einem festeren Kornverband, und die Hydrolyse erfolgt offensichtlich von außen nach innen.

2.4.5.2 Röntgendiffraktometrische Analyse der Rückstände.

Probe RT_1NS, aus reinem Jarosit

Da nach den Experimenten im Rückstand in der Extraktionshülse röntgendiffraktometrisch neben ungelöster Ausgangsprobe praktisch nur Fe_2O_3 , Hämatit, bestimmt wurde, Abbildung E 38, kann die Hydrolysegleichung wie folgt geschrieben werden:



Ein Vergleich mit dem Stabilitätsfeld von Goethit und Hämatit als Funktion der Temperatur und des Wasserdrucks in der Abbildung E 37 nach DIAKONOV et al., 1994, zeigt an, dass der Befund mit den verfügbaren Daten in Einklang steht. Eine genauere Inspektion des Untergrundes der Streukurve konnte keine der bekannten Fe^{3+} -Hydroxide eindeutig nachweisen; dennoch ist davon auszugehen, dass ein Hydroxid als Zwischenstufe durchlaufen wird. Diese hydroxylierte Phase kann durchaus auch im amorphen Zustand vorliegen. Die gemessene Höhe des Untergrundes lässt diese Vermutung zu, allerdings kann der Gehalt nur einige Gew. % betragen.

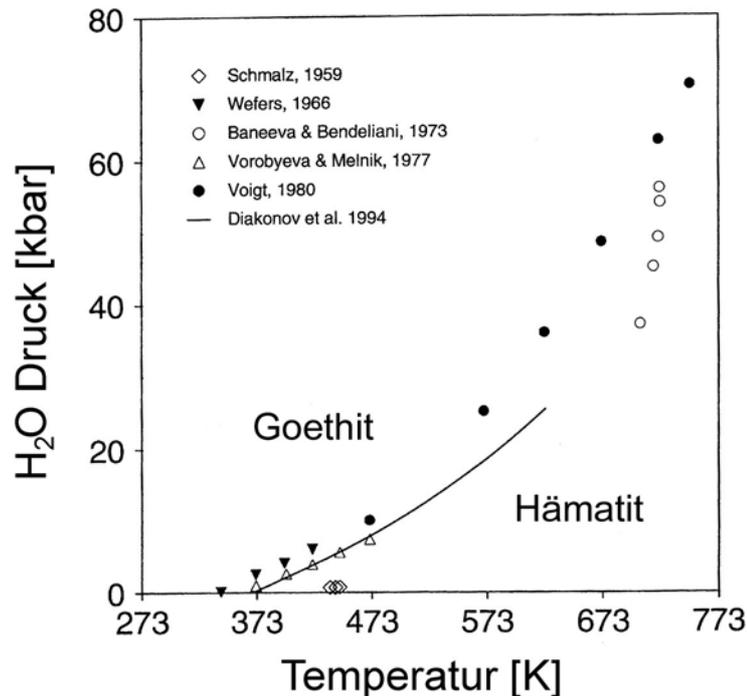


Abbildung E 37: Stabilitätsfeld von Goethit und Hämatit in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Wasserdruck, DIAKONOV et al., 1994.

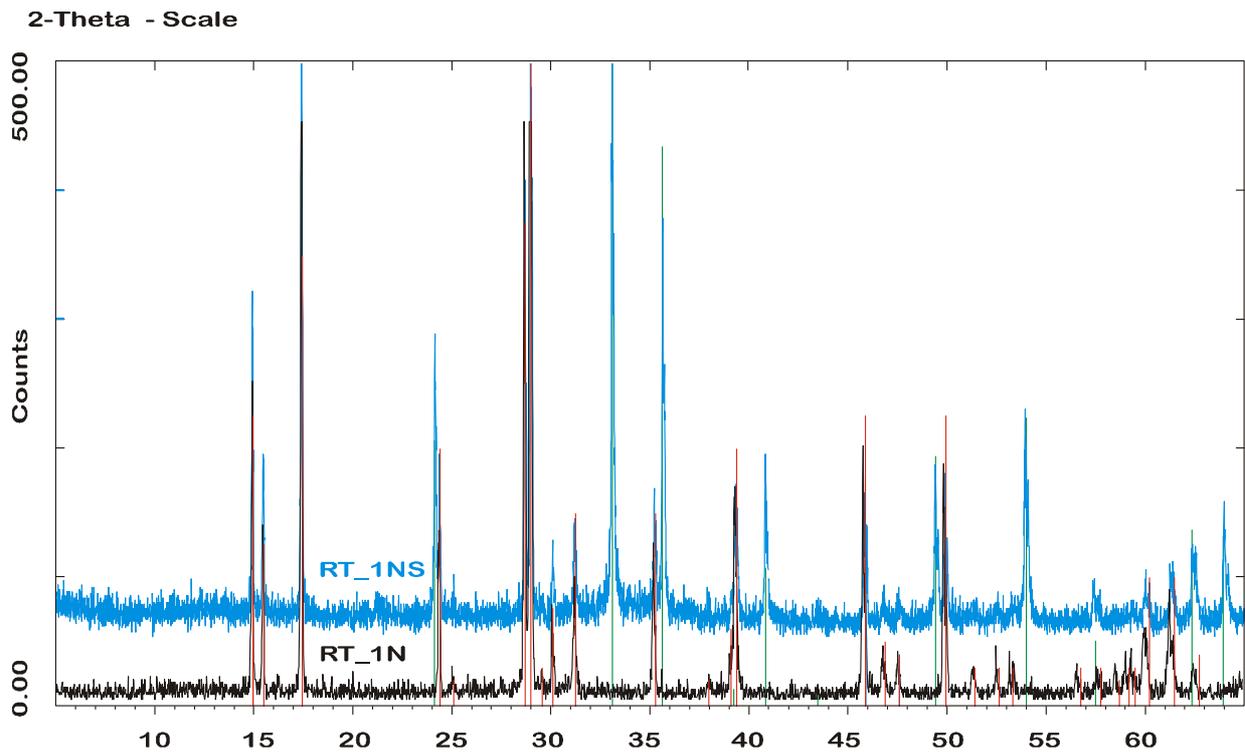


Abbildung E 38: Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse der Probe RT_1NS. Neben eingesetztem Jarosit (JCPDS 22-0827 – rot) ist nur Hämatit (JCPDS 24-0072 – grün) als Neubildung vorhanden (CuK α -Strahlung).

Der Phasenbestand ist eindeutig, neben der Ausgangsphase Jarosit liegt Hämatit vor. Die Streukurven der Jarositproben vor und nach dem Hydrolyseexperiment wurden zunächst sorgfältig auf Änderungen in der Metrik untersucht. Es konnte kein Unterschied festgestellt werden. Der Hämatit zeigt recht scharfe Reflexe. Aus den berechneten Halbwertsbreiten aller Reflexe nach der Korrektur der K α_2 -Anteile wird das bestätigt.

Eine Betrachtung der d-Werte des Hämatits, Tabelle TAN-14 im Anhang, zeigt, dass keine signifikante Abweichung von den Daten der Datei JCPDS-33-664 vorkommt. Geringe Abweichungen könnten allerdings durch die Synthesetemperatur bedingt sein, wie STANJEK, 1991, gezeigt hat. Da jedoch keine Präzisionsgitterkonstanten bestimmt wurden, konnte diese Abhängigkeit nicht untersucht werden.

Probe RT_2NS, aus dotiertem Jarosit

Die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse zeigt neben unverändertem Jarosit, was im Detail überprüft wurde, die Bildung von Goethit und Hämatit an. Das ist im Vergleich zur Hydrolyse des reinen Jarosits überraschend, denn die physikalischen Bedingungen waren vergleichbar.

Die Hydrolyse muss nun durch zwei Gleichungen beschrieben werden, einmal, wie im Falle des reinen Jarosits, unter Bildung von Hämatit mit der Freisetzung von 6 H pro 2 Mol Jarosit, zum anderen wie folgt:



In beiden Fällen werden also unterschiedliche Mengen an Protonen freigesetzt. Neben der Bildung von zwei Phasen, Hämatit und Goethit, gegenüber dem reinen Jarosit, fällt die langsamere Kinetik der Hydrolyse dieser Probe auf, Abbildung E 39. Sie ist durch die

geringere Zahl der freigesetzten Protonen mit begründet. Die Frage nach dem Grund für die Goethitbildung kann im unterschiedlichen Chemismus des eingesetzten Jarosits, es ist nennenswert Cr und Cu eingebaut, Tabelle TE-10, gesehen werden. Wenn auch gegenwärtig die kristallchemischen Details über den Einbau nicht bekannt sind, so kann doch gefolgert werden, dass in Analogie zum Alunit oder Chromatjarosit, BARON & PALMER, 1996, das Stabilitätsfeld dieses Jarosits zu höheren pH-Werten verschoben ist. Damit ist zu erwarten, dass sich die Kinetik der Hydrolyse derart verschiebt, dass die Hydrolyse des reinen Jarosits schneller abläuft. Die zweite Vermutung knüpft an die Beobachtungen, CORNELL & SCHWERTMANN, 1996, dass Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten durch die vorhandenen zusätzlichen Elemente Cr und Cu beeinflusst werden, so dass auch unterschiedliche Körngrößen bei der Phasenneubildung entstehen. Diese können dann für das Auftreten von Goethit und/oder Hämatit mit verantwortlich sein. Die Bestimmung der Reflexbreiten und Korngrößen sowohl des gebildeten Goethits wie auch des Hämatits geben für einen Einbau von Chrom keine Hinweise.

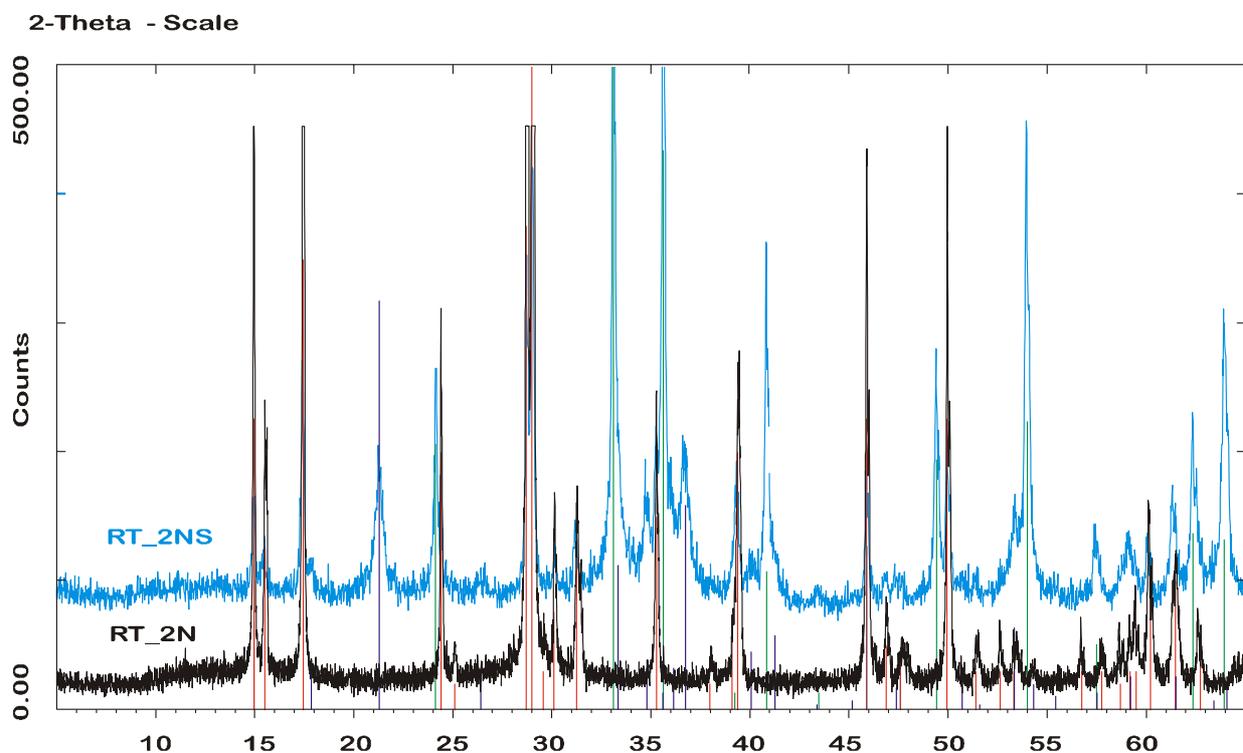


Abbildung E 39: Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse der Probe RT_2NS. Neben eingesetztem Jarosit (JCPDS 22-0827 – rot) sind Hämatit (JCPDS 24-0072 – grün) und Goethit (JCPDS 29-0713 – d. blau) als Neubildung vorhanden (CuK α -Strahlung).

2.4.5.3 pH-Wert der Extraktlösung

Die zeitlichen pH-Wertänderungen für beide Experimente sind in der Abbildung E 40 dargestellt. Es fällt auf, dass die zeitlichen pH-Änderungen, die bei der Wahl einer log-Zeitachse Geraden bilden, deutlich sehr unterschiedliche Steigungen aufweisen. Die Steigung der Geraden ist mit der Kinetik der Hydrolysereaktion und der Zahl der freigesetzten Protonen verknüpft. Bei der Bildung von Fe₂O₃ wird die grössere Zahl von Protonen freigesetzt, und es entsteht nur eine Phase durch die Hydrolyse im Gegensatz zu den zwei Sekundärprodukten aus dem substituierten Jarosit. Die Dichte der Messdaten im auswertbaren,

linearen Bereich des Verlaufs der Protonenfreisetzung bei der Hydrolyse von Jarosit könnte grösser sein, doch lässt sich die Rate zuverlässig ausrechnen. Sie beträgt hierfür

$$R = 4,2 \text{ E-06 Mol m}^{-2}\text{sec}^{-1}.$$

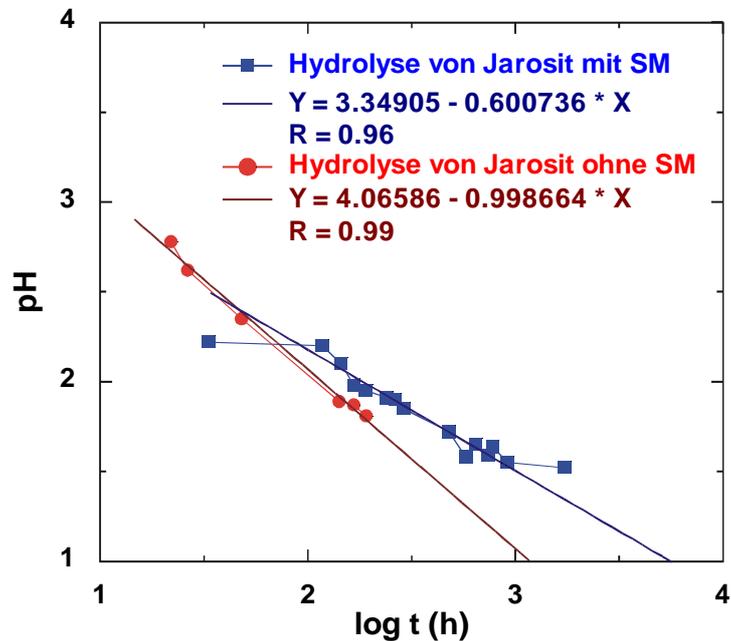


Abbildung E 40: Entwicklung der pH-Werte als Funktion der Hydrolysezeit (log t)

Dies ist die grösstmögliche Rate für die Hydrolyse des Jarosits und sie ist als Grenzwert zu betrachten. Aus dem Verlauf der zweiten Geraden wurde keine Rate berechnet, da bei der Hydrolyse neben Hämatit in vergleichbarer Menge Goethit gebildet wird und der Wert für die Goethitbildung allein nicht gewonnen werden kann. Die Rate für die Goethitbildung ist viel kleiner.

Zunächst haben diese Raten keine Bedeutung für die auf der Kippe zu erwartenden Prozessen. Dort werden die Raten um mehrere Grössenordnungen geringer sein, wenn nach der Flutung durch Verdünnung nach längerer Zeit die Hydrolyse beginnt. Mit einer veränderten Soxhlet-Einrichtung, wie sie in der Abbildung E 41 schematisch gezeigt wird, kann man jedoch die gesamte Hydrolyse temperatur- und zeitabhängig einschliesslich des Verbleibs der frei-, bzw. umgesetzten ökotoxischen Elemente experimentell quantifizieren und mit den resultierenden Daten die Abläufe geochemisch modellieren. Dies geschieht dann sehr realitätsnah, da die Hydrolyse auch mit beliebigen Lösungen unter kontrollierter Atmosphäre durchgeführt werden kann; denn das Lösungsmittel wird bei den Versuchen bei niedrigeren Temperaturen auf die Solltemperatur vorgeheizt aufgegeben und nicht durch Verdampfen und Kondensation, wie bei $T \leq 100^\circ\text{C}$, erzeugt. Auch die Füllzeiten des Extraktors sind in weiteren Grenzen variierbar, dadurch kann man der Realität auf der Kippe besonders nahe kommen. In den Reaktor kann Jarosit allein, wie bisher, eingebracht werden, oder z.B. Jarosit mit Quarz, so dass sich Mengen- und Oberflächen/Volumenverhältnisse wie auf der Kippe ergeben. Das Verfahren ist erprobt, aber es konnte aus Zeitgründen nicht im Rahmen dieser Dissertationsarbeit eingesetzt werden. So steht es für zukünftige Untersuchungen zur Verfügung.

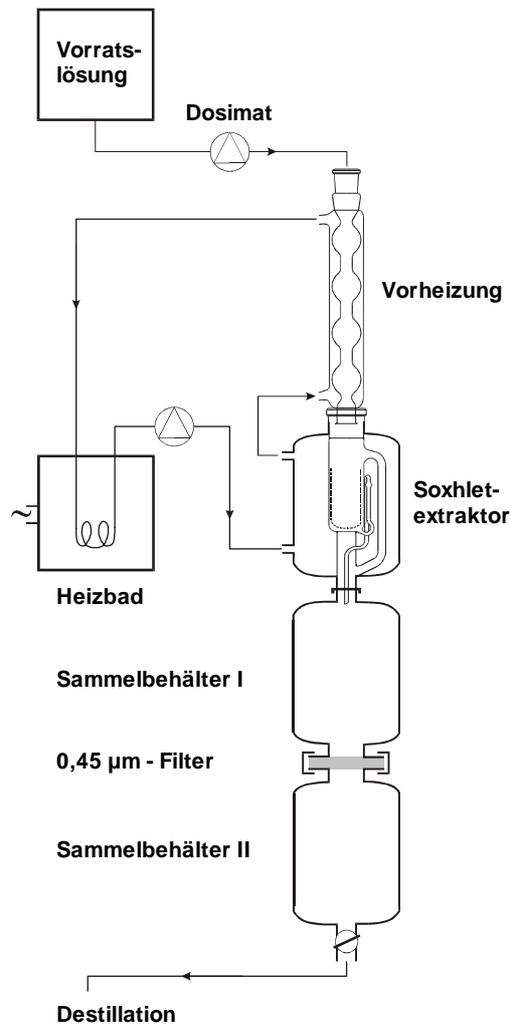


Abbildung E 41: Vorrichtung zur temperatur- und zeitabhängigen Hydrolyse von Jarositen

2.4.5.4 Chemische Zusammensetzung des Extrakts

Nach dem Versuch über 190 h hatte die Lösung im Destillationskolben die in der Tabelle TE-11, Zeile 1, aufgeführte Zusammensetzung.

Tabelle TE-11: Chemische Analyse der Lösung im Destillationskolben

| Probe | SO ₄ [mg/L] | K [mg/L] | Fe [mg/L] | Ni [mg/L] | Cu [mg/L] | Zn [mg/L] | Cr [mg/L] |
|--------|---------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| RT_1NS | 1154 | 197 | 4,98 | 0,06 | 0,24 | 6,9 | 0,016 |
| RT_2NS | 3493 | 620,5 | 23,66 | 8,2 | 122,33 | 14,06 | 4,1 |

Da nach der Gleichung (e-9) in der Probe RT_1NS, bis auf das Eisen in Form von Fe₂O₃, alle anderen Bestandteile in die Lösung transportiert worden sind, kann prinzipiell eine Bilanzierung der Umsätze durchgeführt werden. Dabei gilt besonders die Aussagekraft der Daten aus dem reinen Jarosit, denn für die substituierte Probe ist die chemische Zusammensetzung zwar gemessen worden, die kristallchemische Zuordnung von Cu und Cr jedoch nicht hinreichend bekannt. Die Umsatzberechnungen dienen lediglich zur Abschätzung der Größenordnung.

Die Analysenwerte werden bei der Bilanzierung als fehlerfrei angenommen.

2.4.5.5 Bilanzierung der Umsätze

| Jarosit, stöchiometrisch M = 500,76 | K | Fe ₃ | (SO ₄) ₂ | (OH) ₆ | SO ₄ /K |
|--|---------------|-----------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|
| | 39,098 | 167,5 | 192,12 | 102,04 | 4,9 |
| RT_1NS | 197 · 0,225 | | 1154 · 0,225 | | 5,9 |
| RT_2NS | 602,5 · 0,205 | | 3493 · 0,205 | | 5,8 |

Wenn man die Ergebnisse auf den SO₄-Gehalt bezieht, dann errechnen sich aus den SO₄/K-Verhältnissen erhebliche Unterschüsse an K:

| | |
|--------|-----------------|
| RT_1NS | 16 % zu wenig K |
| RT_2NS | 13 % zu wenig K |

Es ist durchaus möglich, dass die fehlenden K-Mengen durch Substitution von K⁺ durch H₃O⁺ in den Jarositproben bedingt sind. Hier liegt eines der offenen Probleme der gegenwärtig bekannten Kristallchemie der Jarosite.

Berechnung der Massenverluste aus den K- bzw. SO₄-Gehalten:

$$\text{Massenverlust } \Delta m = \text{Einwaage} - \text{Rückstand}$$

$$\text{Rückstand} = \text{Einwaage} - \text{umgesetzter Jarosit} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (+ x amorpher Anteil)}$$

Da das Verhältnis von Jarosit zu Fe₂O₃ bekannt ist, x g Jarosit ergeben nach Abtransport des K und des Sulfats 0,4783X g Fe₂O₃, kann aus dem Rückstand die Menge des umgesetzten Jarosits ausgerechnet werden:

| | | | |
|--------|--------------|---------------------|-------------------------------|
| RT_1NS | Δm = 0,600 g | Rückstand = 1,400 g | Umgesetzter Jarosit = 1,150 g |
| RT_2NS | Δm = 1,250 g | Rückstand = 0,750 g | Umgesetzter Jarosit = |

Aus dem Rückstand der Hydrolyse von der Probe RT_1NS wird ein Umsatz von 1,150 g Jarosit errechnet. Dieser Jarositmenge stehen die aus den Lösungsinventaren an K und SO₄ berechneten gegenüber:

| RT_1NS | K - Gehalt | SO ₄ -Gehalt | SO ₄ / K | Δm |
|--------------------------------|------------|-------------------------|---------------------|---------|
| | 0,04433 g | 0,2597 g | 5,9 | 0,600 g |
| Jarosit | 0,568 g | 0,677 g | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,272 g | 0,324 g | | |
| Aus SO ₄ -Gehalt | | | | 0,353 g |
| Aus K-Gehalt | | | | 0,296 g |

Fazit — Es resultiert ein zu geringer Umsatz:

1. Der aus SO₄ – berechnete Umsatz ist wegen des möglichen Ersatzes von K durch H₃O⁺ erwartungsgemäß größer. Wenn die Differenz zum Massenverlust als amorpher Anteil angenommen wird, dann beträgt dieser etwa 20 %.
2. Die Streukurve (Abbildung E 38) enthält amorphe Anteile, wobei es ohne Eichung nicht möglich ist die Menge zu quantifizieren.

Die Hydrolyse mit dem Soxhlet-Verfahren ist also prinzipiell geeignet, über die Bilanzierung der Umsätze auf die Stöchiometrie des Ausgangsjarosits zu schliessen.

F Zusammenfassende Diskussion

1 Stoffbilanzen und Zeitigkeiten der Mineralreaktionen im Abraum

Die Untersuchungen am Abraum von Cospuden und Zwenkau sind wegen der sehr eingeschränkten Verfügbarkeit an einer minimalen Anzahl von Proben mit dem Ziel durchgeführt worden, so rasch wie möglich eine belastbare Abschätzung des regionalen Gefährdungspotentials durch die Pyritoxidation und ihre Folgereaktionen zu gewinnen. Grundlage der Bewertung ist die Ausgangsmineralogie der gemischten Sedimente, die bis zum Beginn der Untersuchung nicht ermittelt worden war. Ihre Bestimmung ist daher als erste Aufgabe durchgeführt worden.

1.1 Mineralogie der gemischten Sedimente

Formal befinden sich im Abraum die Minerale der abgelegten Sedimente mit sehr unterschiedlichen Pyritgehalten. Durch die Vermischung beim Schneiden, bei den Transportübergaben und dem Abwurf liegt nun ein neuer Zustand vor, der durch eine gleichmäßige Verteilung des Pyrits im ganzen Abraum gekennzeichnet ist. Die mittlere Zusammensetzung des Abraums, die nun bekannt ist, liefert den notwendigen Referenzwert, auf den die Veränderungen als Folge der Pyritoxidation bezogen werden können. Für diese Arbeit ist unmittelbar der mittlere Pyritgehalt, der mit 3,6 % ermittelt wurde, die wichtigste Größe für den Abraum.

1.2 Heulandite und ihre Bedeutung für die Mischgüte der abgelegten Sedimente

Der überraschende Nachweis nennenswerter Gehalte von Heulandit in den meisten Proben des gemischten Abraums fand seine Erklärung in der Ermittlung der Quelle dieses Minerals. Es ist der Graue Sand aus den Böhlener Schichten, der selbst einen erheblichen Anteil am gemischten Abraum ausmacht. Der Nachweis von Heulandit gelang erstmalig und insgesamt nur, auch später im Verlaufe der Arbeit im Grauen Sand, weil die einzelnen Kornfraktionen getrennt untersucht wurden. Auf diese Weise konnte das Übergewicht des Quarzes in den röntgenographischen Streukurven zurückgedrängt und eine genauere Bestimmung der Nebenbestandteile ermöglicht werden. Eine Neubildung von Heulandit ist sicher auszuschließen, da unter den sauren Bedingungen bisher nicht über eine Synthese, sondern über die Auflösung berichtet wurde. In den Proben mit der partiellen Pyritoxidation ist der Stoffumsatz zu gering, und die gebildete Schwefelsäure ist durch Gipsbildung abgefangen worden, bevor durch Reaktionen mit den Phasen des Abraums Al und Si freigesetzt werden konnten. Im Gegensatz dazu ist die Desaluminierung von Heulandit in Schwefelsäure unter Erhalt der Struktur seit vielen Jahren bekannt. Die besondere Bedeutung erlangt dieses Mineral aber dadurch, dass es als Indikator für die Mischungsgüte verwendet werden kann. Wegen der eingeschränkten Probenzahl und auch der Probenmengen ist die Frage nach dem repräsentativen Volumen des Mischkörpers und damit der Relevanz der untersuchten Proben ganz besonders wichtig. Aufgrund der geringen Korngröße der Sedimente und der Vermischung durch Schnitt, Transport und Abwurf führte die Abschätzung in dieser Hinsicht zu einem hinreichenden Beleg dafür, dass die untersuchten Proben als repräsentativ für die gemischten Sedimente gelten können. Der Nachweis dieses Minerals in den Proben in der Bohrung in Cospuden unterhalb der Bedeckung durch quartäre Sedimente und in den Proben von der Kippe in Zwenkau erhärtet die geschätzte Gleichverteilung der Minerale und gibt den abgeleiteten Bewertungen ein zusätzliches Gewicht. Das Fehlen von Heulandit in der quartären Bedeckung ist ebenfalls ein Beleg, denn in ihr fehlt die Beimischung von Grauem Sand.

1.3 Pyritgehalt, Versauerungspotential und Reaktionsabläufe

Der in dieser Arbeit bestimmte mittlere Pyritgehalt von 3,6 % ergibt dann in der Massenbilanz $35 \text{ Kg FeS}_2 \text{ m}^{-3}$. Hieraus werden durch die vollständige Oxidation neben dem FeSO_4 $28 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ m}^{-3}$ freigesetzt. Damit ist das maximale Versauerungspotential für den Abraum bestimmt. Eine Versauerung tritt primär im Oxidationsbereich ein. Sekundär ist sie auch unter anaeroben Bedingungen möglich, wenn die Pyritoxidation durch Fe^{3+} getrieben wird, wie unter Punkt 2 bei den Folgen der Flutung noch einmal angesprochen wird. Die Sauerstoffzufuhr und mit ihr die Oxidation von Pyrit beginnt mit der Öffnung der Lagerstätte. Mit der Freisetzung von Schwefelsäure treten dann unmittelbar Wechselwirkungen mit dem Mineralinventar im ganzen Körper ein. Alle Minerale werden verändert. Die Untersuchung von Proben aus dem Unverritzten zeigt deutlich, wie schnell die Veränderungen sogar in verschlossenen Gefäßen bei sehr begrenzter Sauerstoffzufuhr, aber in Anwesenheit von Feuchtigkeit verlaufen. In der sich ausbildenden Oxidationszone auf der offenen Kippe laufen die Prozesse auch nach vielen Jahren noch weiter, wie aus den nachgewiesenen Säurekonzentrationen geschlossen werden kann. Aber auch im Kippenkörper, der nur für begrenzte Zeit der Einwirkung von Luft ausgesetzt war, sind überall Veränderungen erfolgt, die durch die sekundären Minerale Gips und Siderit angezeigt werden. Dies hat die teufenabhängige Ermittlung des Mineralbestandes in der SGM-Bohrung in Cospuden eindeutig ergeben.

Das ganze reaktive Geschehen ist in der Abbildung F 1 schematisch in seinem Ablauf dargestellt. Es beginnt mit Zutritt von Sauerstoff und Wasser unter Bildung der Schwefelsäure. Sie ist dann der Motor für die Folgereaktionen mit allen Mineralen des gemischten Sediments. Durch die Auflösevorgänge werden die Elemente der Minerale, aber auch ihre ökotoxischen Inventare freigesetzt. Diese sind durch die spitzen Klammern gekennzeichnet. Am Ende der Reaktionskette, die sich in der Oxidationszone auf der Kippe gegenwärtig im Säuren bei pH-Werten unter 2 befindet, stellen dann die gelösten Inventare, oder anders ausgedrückt, die wasserlöslichen Anteile, die neugebildeten Sekundärphasen und die zum Teil veränderten Ausgangsphasen die neue Mineralgesellschaft dar. Die mit der Schwefelsäure reagierenden Ausgangsminerale sind mit Ausnahme der Karbonate und der Schichtsilikate in ihrer Reihenfolge willkürlich angeordnet. Die Schichtsilikate werden auch nicht differenziert angeführt, obwohl eine Reihe von Einzelversuchen durchgeführt wurde. Eine solche Untersuchung mit dem Ziel der Ermittlung der kinetischen Abfolge und des Ausmaßes der individuellen Veränderungen allein bei den Tonmineralen ist ein größeres Vorhaben für eine ganze Arbeitsgruppe. Dies wird in Zukunft notwendig sein. Dann lässt sich auch die mittlere Zusammensetzung als Referenzwert für eine Bilanzierung der zeitabhängigen Veränderungen in der Reaktionskette verwenden. Für die ökotoxischen Elemente wird der Nachweis ihrer Herkunft aus einzelnen Mineralen in den meisten Fällen gelingen. Das gilt genauso für die Pyrite aus den Sedimenten und aus der Kohle, die sich, wie gezeigt wurde, z.B. im Cu- und As-Gehalt extrem unterscheiden. Über die Reaktion von Braunkohle mit der freigesetzten Schwefelsäure liegen keine eigenen Erfahrungen vor, jedoch wird daraus ebenfalls ein Stoffumsatz erwartet. Die große Menge an sekundärem Jarosit, der als Speicher für Schwefelsäure und für ökotoxische Elemente fungiert, stellt eine große Herausforderung an die Voraussage über die weitere Belastung des Grundwassers infolge seiner Hydrolyse durch Anhebung des pH-Werts nach der Flutung der Kippen dar. In der Kippe laufen im ungesättigten Zustand bei hoher Salinität und extremer Säurekonzentration keine Gleichgewichtsreaktionen ab. Nur in Einzelexperimenten sind die Abläufe nachvollziehbar.

Nach der Sättigung wird jedoch eine geochemische Modellierung des Folgegeschehens nach Aufklärung der Reaktionsabläufe und Schaffung der Datenbasis möglich sein.

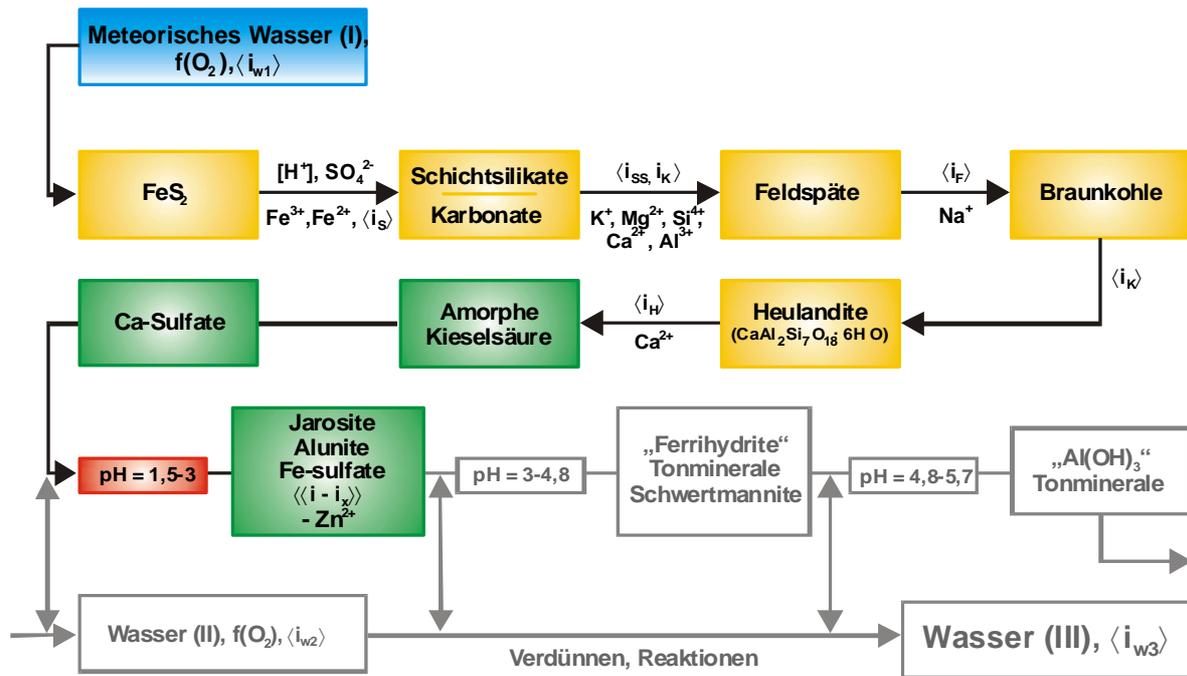


Abbildung F 1: Schema der beobachteten Reaktionsabläufe in den Kippensedimenten durch die Pyritoxidation. Im gegenwärtigen Zustand endet die Reaktionskette in der Oxidationszone beim Jarosit mit niedrigen pH-Werten. Die Entwicklung des Phasengeschehens durch Hydrolyse und Anhebung der pH-Werte ist gegenwärtig fiktiv.

1.4 Kinetik der Pyritoxidation

Die Beobachtung der raschen Pyritoxidation auf der Kippe, die schon nach weniger als einem Jahr bis in eine Tiefe von zwei Metern vollständig war, überraschte zunächst. Aber eine experimentelle Ratenbestimmung und der Vergleich mit Hilfe der empirischen Raten-gleichungen von WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1992, zeigten dann, dass die Befunde auf der Kippe und die berechenbare Kinetik gut zueinander passen. Das wurde auch für die Oxidation von Pyrit durch Fe^{3+} unter anaeroben Bedingungen experimentell und im Vergleich mit den empirischen Ratengleichungen gefunden

1.5 Ausbildung und Ausmass von Oxidationszonen

Oxidationszonen bilden sich innerhalb von Monaten aus, wie die Beobachtung auf der Kippe in Zwenkau bis in eine Tiefe von zwei Metern zeigte. Die wichtige Frage nach ihrer vertikalen Ausdehnung ist bisher nicht quantifizierbar gewesen, da keine geeigneten Proben für Messungen verfügbar gemacht werden konnten. Da die Kinetik der Pyritoxidation praktisch durch die Verfügbarkeit von Sauerstoff bestimmt wird, ist mit einer Ausdehnung über die gemessene Tiefe von zwei Metern zu rechnen. Nach Abschätzungen von SCHÜLING, pers. Mitteilung, könnte der Luftaustausch bei vergleichbaren Schüttungen bis in eine Tiefe von 12 Metern reichen. Nun sind die Gefüge der Kippe leider nicht bekannt, und im Bereich der Kippentäler hat es durch die Verfrachtung von Feinkornanteilen der Flanken erhebliche Verdichtungen gegeben, die nicht nur Regenwasser zurückhalten, sondern auch den Gasaustausch in unbekannter Weise behindern. Man kann sicher davon ausgehen, dass die ganzen Rippenkörper oxidiert sind. Das entspräche einer Mächtigkeit von etwa 5 Metern. Eine vergleichbare Mächtigkeit resultiert auch aus den Beobachtungen an den Proben aus der SGM-Bohrung in Cospuden. Dieser Wert hat Bedeutung für die gegenwärtige Abschätzung des Gefährdungspotentials für das Grundwasser nach der Flutung durch die wasserlöslichen Inventare.

1.6 Bildung von Sekundärmineralen, Bedeutung für die bodenphysikalischen Eigenschaften

Die Reaktion von Schwefelsäure besonders mit den Tonmineralen verändert deren Kartenhausgefüge und damit auch die Einbettung der Quarzkörner, so dass dadurch die bodenphysikalischen Eigenschaften des gemischten Sediments verändert werden. Die Bildung der Sekundärminerale trägt insofern zu Eigenschaftsänderungen bei, als die Jarosite sehr feinkörnig bevorzugt auf den Quarzkörnern sprießen und damit möglicherweise deren Gleitverhalten beeinflussen. Die amorphen SiO_2 -Gelkörper sind bezüglich ihrer Morphologie und Verteilung noch nicht genauer beschreibbar. Ob sie langfristig zu einer zukünftigen Verfestigung der lockeren oxidierten Sedimente beitragen könnten, wenn nach einer Anhebung des pH-Werts infolge der Flutung auch eine Neubildung von Tonmineralen wahrscheinlich ist, kann gegenwärtig nicht einmal abgeschätzt werden.

1.7 Jarosit, Speichermineral und Indikator für den Wasserhaushalt in der Oxidationszone

Die Jarositbildung ist an hohe Eh- und niedrige pH-Werte gebunden, wie es die Stabilitätsbedingungen erfordern. Wegen der langsamen Kinetik der Oxidation von Fe^{2+} im Säuren sowie des Mangels an K sind Mindestzeiten für die Existenz geeigneter Lösungszustände erforderlich, um über die notwendigen Elemente oder Oxidationszustände zu verfügen. Jarositvorkommen als Folge der Eisensulfidoxidation finden sich normalerweise vorwiegend in Gebieten mit trockenem Halbwüstenklima. In gemäßigtem Klima beobachtet man ihre Bildung selten, denn durch kontinuierlichen Lösungstransport und Verdünnung (pH-Anstieg) fallen Eisenhydroxide aus. In der Regel erfolgt die Jarositbildung in unmittelbarer Nähe der Schwefelsäure- und Fe^{3+} -Quelle bei nur lokaler Migration. Auch die Beteiligung mikrobieller Oxidationsprozesse für Eisen und Schwefel ist an solche Bedingungen gebunden.

Die Ausbildung von Oxidationshorizonten mit Jarositgehalten bis zu 10% habe ich in Zwenkau im offenen Kippenmaterial gefunden. Auch in Cospuden hat sich zur Zeit der offenen Kippe ein solcher Horizont ausgebildet, und er ist nach den Bedeckung mit Quartärsanden erhalten geblieben. Die Bildung dieser Mineralparagenese mit den hohen Jarositgehalten ist also auf den ersten Blick in Mitteldeutschland nicht an das herrschende Klima gebunden, denn ganz offensichtlich bestimmen stark untersättigte Zustände den Wasserhaushalt in der Kippe, und es existiert eine Ortstreue der bei der Pyritoxidation freigesetzten wasserlöslichen Inventare. Das schließt eine nennenswerte Sickerwasserbildung in der Kippe aus. Die über lange Perioden stagnierenden Verhältnisse sind durch die Ablagetechnik bedingt, die zu der Rippenbildung führt. Die gerippte Morphologie der Kippenoberfläche führt sehr rasch zur Ansammlung von Feinkornanteilen in den Rippentälern, die den Boden abdichten. Größere Niederschläge werden dann temporär gestaut und im wesentlichen durch Verdunstung an die Atmosphäre zurückgegeben.

Die Jarosite bilden einen Speicher besonders für ökotoxische Elemente. Bei ihrer Charakterisierung fielen die kristallchemischen Diskrepanzen in der Strukturfamilie der Alunite auf, zu der die Jarosite gehören. Sie erforderten eine grundsätzliche Betrachtung der Gittermetrik in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Bildungstemperatur. Diese Betrachtung hat zu einem vollständigen Verständnis der Gittermetrik geführt und den Rahmen für weiterführende Arbeiten abgesteckt. Aus den Sedimenten konnten wegen der innigen Verwachsungen mit Quarz keine Konzentrate für Versuche besonders zur Hydrolyse der Jarosite gewonnen werden. So mussten Proben synthetisiert werden. Da die Bildungsbedingungen auf der Kippe Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der Jarosite haben, wurde ein Verfahren zur Synthese unter sehr vergleichbaren Bedingungen entwickelt, bei dem Lösungen der Oxidationsprodukte des Pyrits unter Anwesenheit von K durch H_2O_2 oxidiert werden. Auf diese Art und Weise sind Jarosite und

Mischkristalle mit ökotoxischen Elementen bereitet worden. Die Synthese bei pH-Werten oberhalb von etwa 3,5 führt dann auch zum Schwertmannit, einem metastabilen Folgeprodukt der Jarosithydrolyse außerhalb des Stabilitätsfeldes von etwa 2,8. Mit diesem Verfahren sind geeignete Proben für in der Zukunft notwendige Versuche zur Aufklärung des Verbleibs der ökotoxischen Elemente in den Jarositen im Verlaufe der Hydrolyse zuverlässig herstellbar.

1.8 Die wasserlöslichen Inventare

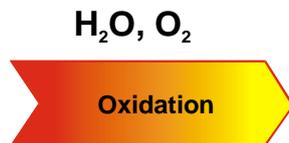
Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass die gelösten Inventare aus den abgelaufenen Reaktionen in der Oxidationszone auch nach 10 Jahren in Zwenkau auf der offenen und in Cospuden nach noch längerer Zeit in der abgedeckten Kippe im vollen Umfang vorhanden sind und keine erheblichen Verfrachtungen stattgefunden haben. Diese Aussage beruht auf der durchgeführten Bilanzierung in bezug auf die Pyritquelle mit 35 kg pro Kubikmeter. Der geschätzte geogene Hintergrund der Wässer in Cospuden und Zwenkau ist in den Abbildungen F 2 und F 3 neben dem ermittelten Maximalwert der gelösten Inventare tabelliert. Neben dem Maximalwert gibt es den Minimalwert für die Zusammensetzung der Porenwasserlösung, die im Diagramm der Abbildung F 3 dargestellt sind. Die beiden Datensätze kommen dadurch zustande, dass bei der Sättigung der Sedimente für die Extraktion mit Wasser oder verdünnter Säure immer von einem freien Porenvolumen von 30% ausgegangen und der Feuchtigkeitsgehalt nicht berücksichtigt wurde. Auf diese Weise sind die Proben immer erheblich übersättigt worden, was die anschließende Analytik erleichtert hat, aber zu geringe Werte lieferte. Die wahren Gehalte liegen nach der Bilanzierung zwischen den beiden Extremwerten. Die gelösten Inventare außerhalb der Oxidationszone sind bisher noch nicht bestimmt worden, da Proben nicht über die ganze Teufe verfügbar waren, so dass in dieser Beziehung noch eine Wissenslücke besteht.

In der Kippe befinden sich damit gewaltige Mengen gelöster bzw. leicht löslicher Stoffe, wenn man bedenkt, dass in den Tagebauen Cospuden/Zwenkau allein rund 12 km² betroffen sind und wir noch nicht genau wissen, wie weit sich die Oxidationszone über 2 Meter hinaus in die Tiefe entwickelt hat. Im untersättigten Zustand sind die stagnierenden Lösungen mit diesen Inventaren im Porenraum der Oxidationszone z.T. übersättigt und bilden Bodenkörper aus, die wir an den Rippenhängen auch als Ausblühungen finden und die besonders von Sulfaten mit zweiwertigem Fe gebildet werden. Die gelösten Inventare in der sauren Lösung stellen die größte unmittelbare Belastung der regionalen Grundwässer dar, wenn sie durch die Flutung über den Kippenkörper dispergiert werden. Allein an gelöstem Al findet man rund 1 kg im Kubikmeter oxidierten Abraums, und es ist fraglich, ob sich in diesem Milieu, besonders wegen des toxischen Al, auch nach der Verdünnung eine nennenswerte Mikrobiologie entwickeln kann.

Geogener Hintergrund

| | |
|------|----------------------|
| 1872 | mg/l SO ₄ |
| - | mg/l Fe |
| 8 | mg/l Al |
| 1 | mg/l Zn |
| - | mg/l Ni |
| - | mg/l As |
| - | mg/l Cu |
| - | mg/l Cr |
| - | mg/l Cd |

In Wasser gelöste Inventare



Oxidiertes Kippenmaterial

| | |
|--------|----------------------|
| 144800 | mg/l SO ₄ |
| 40800 | mg/l Fe |
| 7600 | mg/l Al |
| 62 | mg/l Zn |
| 58 | mg/l Ni |
| 24 | mg/l As |
| 16 | mg/l Cu |
| 13 | mg/l Cr |
| 2 | mg/l Cd |

In Wasser gelöste Inventare

Abbildung F 2: Geschätzter geogener Hintergrund der Wässer und wasserlösliche Inventare im Abraum der Oxidationszone in Cospuden und Zwenkau im gesättigten Zustand

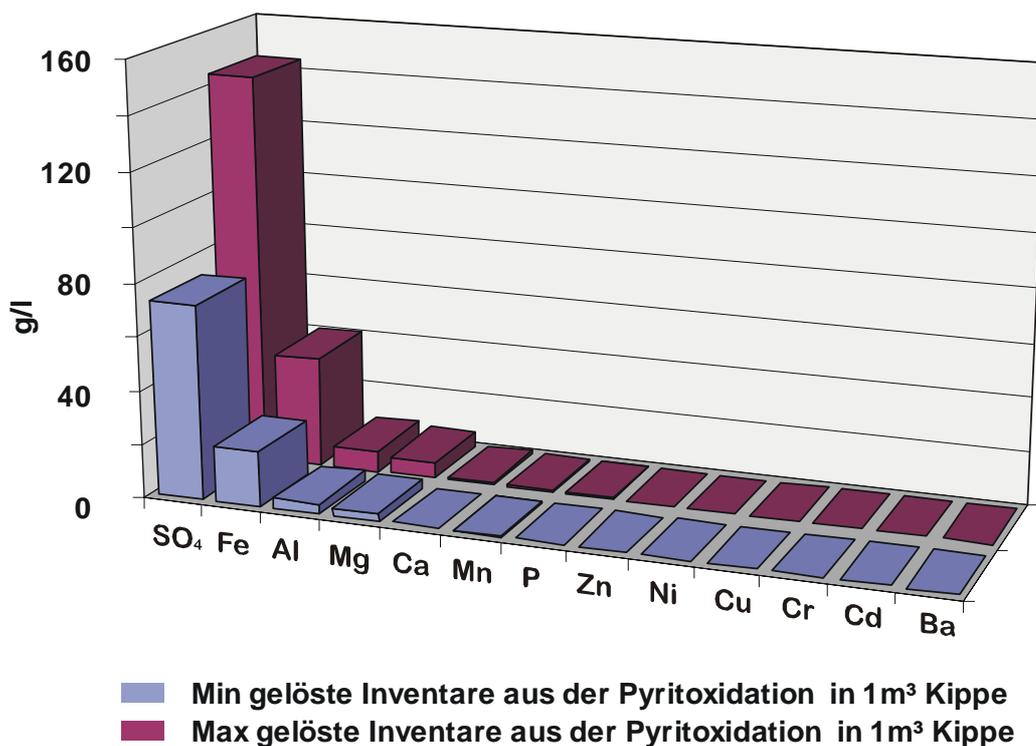


Abbildung F 3: Lösliche Inventare im Abraum der Oxidationszone in Cospuden und Zwenkau

1.9 Pufferkapazität der Kippe

Die Pufferkapazität der Kippe vermag nur einen geringeren Anteil der 29 kg Schwefelsäure zu binden, die pro Kubikmeter durch die Oxidation von 35 kg Pyrit entstehen. Die Pufferung freier Schwefelsäure im Abraum kann bevorzugt auf den Calcitanteil zurückgeführt werden, deren Gehalt gering ist. Er wird durch die rasche Pyritoxidation konsumiert, so dass der röntgenographische Nachweis noch nicht gelang. Gips wird praktisch immer gefunden und stellt neben Siderit den wichtigen Indikator für teilweise Pyritoxidation.

Die gebildeten Gipskristalle befinden sich offensichtlich noch am Ort ihres Wachstums, wie aus wenigen Gefügebildern (REM) vermutet werden kann. Auch das ist ein Zeichen für die besondere Wassersituation in der Kippe.

2 Folgen der Flutung der Tagebaurestlöcher in Mitteldeutschland

Als Folge der Flutung der Kippen sind zwei Vorgänge zu unterscheiden: die Verteilung der wasserlöslichen Inventare und längerfristig, wenn der pH-Wert über 2,8 angehoben sein wird, die Hydrolyse der Jarosite.

Im untersättigten Zustand sind die stagnierenden Lösungen im Porenraum der Oxidationszone z.T. übersättigt und bilden Bodenkörper aus, die wir an den Rippenhängen auch als Ausblühungen finden. Die Löslichkeit der großen Salzmengen ist an den niedrigen pH-Wert der Lösungen gebunden, der durch freie Schwefelsäure mit pH-Werten zwischen 1.0 und 0.1 bedingt ist.

Für das Verständnis der Dispersion der wasserlöslichen Stoffe im Verlaufe der Flutung der Kippe und des Restlochs dient die Vorstellung der grundsätzlichen Schritte in der Abbildung F 4. Im Zustand A haben wir bei untersättigtem Kippenkörper in der Oxidationszone die große Salzfracht. Im Bild B, der vollständigen Sättigung von unten, überschichtet die konzentrierte Lösung den gesättigten unteren Kippenkörper. Die Gravitation treibt durch Abwärtssinken eine starke Konvektion, Bild C, die den Konzentrationsausgleich bewirkt. Der nun homogen gesättigte Kippenkörper bleibt wegen der geringen Verdünnung hinreichend sauer, um keine Ausfällungen zu verursachen, Bild D. Bedeutsam ist, dass wegen der hohen Dichteunterschiede zwischen Flutungswasser und Lösung in der Oxidationszone im wesentlichen nach unten gerichtete Strömungen erfolgen werden. Massive Stoffeinträge in den Restlochsee sind eher unwahrscheinlich.

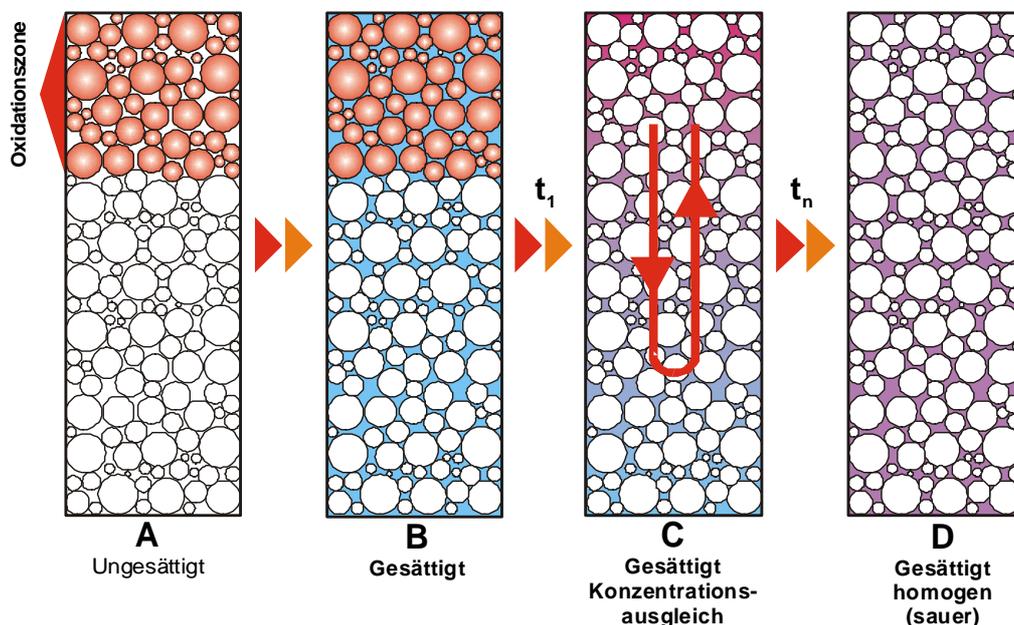


Abbildung F 4: Schema der Vorgänge bei der Flutung der Kippenkörper.

Die Wasserausbreitung in der Kippe im Verlaufe der Flutung ist wegen der unbekanntem Gefüge jedoch noch nicht vorhersehbar. Es ist sicher, dass die wasserlöslichen Inventare und die Säuregehalte in der Oxidationszone ausreichen, um nach der Sättigung und Verdünnung den pH-Wert des Kippenkörpers unter 2.5 zu halten und das Gesamtwasser extrem zu belasten. Da auch dreiwertiges Eisen verfrachtet wird, kann eine wieder Oxidation von

Pyriten auch unter anaeroben Bedingungen unter weiterer Freisetzung von Schwefelsäure erfolgen.

In der Abbildung F 5 sind für eine Reihe ökotoxischer Elemente die Werte der Konzentrationsziele in Grundwässern gegen die Konzentrationen in den entstehenden Wässern nach der Sättigung eingetragen. Zieht man die niedrigen pH-Werte der Lösung in die Betrachtung ein, dann wird klar, wie lange ein Verdünnungsprozess laufen muss, um einerseits durch pH-Anhebung Ausfällungen von Al und Fe sowie einer Reihe anderer Elemente zu erreichen und den Qualitätszielen nahe zu kommen. Mit der Flutung sind ganz bestimmte Zeitigkeiten verbunden. Kurzfristig werden im Verlaufe der Sättigung zunächst die wasserlöslichen Inventare wirksam. Nach Sättigung des Kippenkörpers und der begleitenden Dispersion sowie Verdünnung bleibt der pH-Wert immer noch unter 2.5. Das Gesamtwasser ist nun mit ökotoxischen Elementen extrem belastet. Mit dem unveränderten Kippenmaterial laufen alle weiteren Reaktionen unter gesättigten Bedingungen mit einer Kinetik ab, die für Oxidationsvorgänge von verfügbarem Sauerstoff oder auch von der Konzentration an Fe^{3+} abhängt. Die Folgen der Flutung von Restlöchern des Braunkohletagebaus in Mitteldeutschland werden im wesentlichen durch den Export ökotoxischer und saliner Inventare aus den gesättigten Kippen in abströmende Grundwasserleiter und, je nach Wegsamkeit, auch in die Flutungsseen bestimmt werden. Alle stofflichen Einschätzungen beruhen auf der bisherigen Untersuchung der rein anorganischen Reaktionen. Der Einfluss der organischen Inventare sowie der Geomikrobiologie auf die komplizierten Reaktionsketten ist vollständig offen.

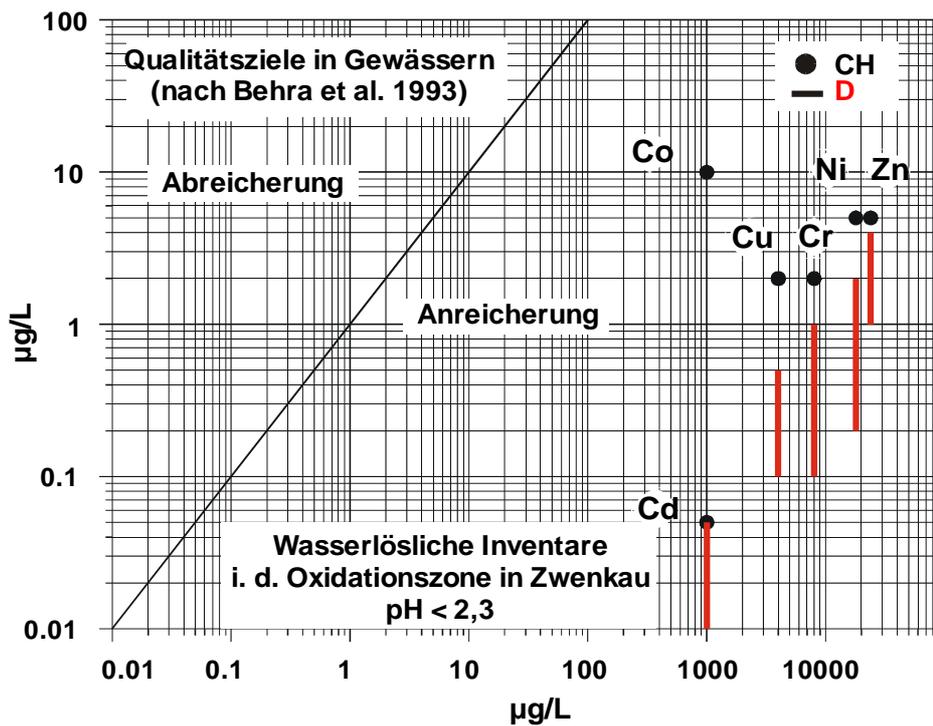


Abbildung F 5: Wasserlösliche Inventare nach der Flutung im Kippenkörper und Qualitätsziele in Gewässern.

Über die Hydrolyse der großen Mengen von Jarosit sind die grundsätzlichen Vorstellungen entwickelt und durch eigene Experimente belegt. Im Detail geht es um die Frage des Verbleibs der gespeicherten ökotoxischen Elemente. Werden sie vollständig freigesetzt oder wieder in Folgephasen fixiert? Die Beantwortung dieser Fragen verlangt weitere Untersuchungen. Die Aufklärung der Mechanismen der Auflösung von Jarosit durch GASHAROVA, 2001, hat dafür die wesentliche Grundlage bereits geschaffen.

3 Besonderheiten gegenüber der Situation am Niederrhein

Die mit der Braunkohlegewinnung einhergehende Pyritverwitterung stellt das wesentliche Problem der Umweltbelastung dar. Mit 5,6% FeS₂ im Mitteldeutschen Revier ist der Sulfidgehalt um den Faktor 8-10 mal größer als am Niederrhein. Die Bedeutung der Folgen für den Spurenelementhaushalt der dortigen Grundwässer, FRIEDRICH, 1997, ist wohlbekannt. Die großräumigen Versauerungen des Grundwassers der Region führen im politischen Raum bis auf den heutigen Tag zu erheblichem Widerstand gegen den weiteren Abbau der Braunkohle. Mit der fast 10 mal stärkeren Pyritquelle ist in der Tat im Mitteldeutschen Revier die Umweltbelastung ungleich höher. Wegen der besonderen Situation der temporären Fixierung der wasserlöslichen Inventare in den stark untersättigten Oxidationszonen ist diese Belastung noch nicht sichtbar geworden. Mit der Flutung der Kippen wird dann die Ausbreitung mit ihren weiteren Folgen wirksam.

4 Ausblick

In der Zukunft sind enorme interdisziplinäre Anstrengungen erforderlich, um die Folgen der Flutung der Restlöcher des Braunkohlentagebaus in ganz Mitteldeutschland voraussagbar machen zu können. Dazu gehören zunächst die Quantifizierung der Ausdehnung der Oxidationszonen und die Ermittlung der Kippengefüge. Die Bestimmung der bodenphysikalischen Eigenschaften der mineralogisch veränderten Kippensubstrate ist ebenfalls von besonderer Bedeutung für das Verständnis von Böschungsstabilitäten. Für das Langzeitverhalten der gesättigten Kippensedimente sind besonders umfangreiche Experimente erforderlich. Bereits jetzt kann festgestellt werden, dass Maßnahmen gegen die Dispersion der ökotoxischen Inventare aus der Oxidationszone vor der Flutung erfolgen sollten, um einer der größten Umweltbelastungen in Deutschland Einhalt zu gebieten. Solche Maßnahmen sind jedoch nicht von der Stange verfügbar. Sie können nur das Ergebnis einer speziellen Maßnahmenforschung sein, für die die Weichen bald gestellt werden müssen.

Literaturverzeichnis

- Alpers, C. N., Nordstrom, D. K. and Ball, J. W. (1989): Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A.; *Sci. Géol., Bul.*, Vol. 42, No. 4, pp. 281-298, Strasbourg
- Baron, D. and Palmer, C. D. (1996): Solubility of jarosite at 4-35°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60., No. 2, pp. 185-195
- Baron, D. and Palmer, C. D. (1996a): Solubility of jarosite at 4-35°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60., No. 2, pp. 185-195
- Baron, D. and Palmer, C. D. (1996b): Solubility of $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ at 4-35°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60., No.20, pp. 3815-3824
- Barrer, R. M. and Makki, M. B. (1964): Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite; *Canadian Journal of Chemistry*, 42, 1481 - 1487
- Barrer, R. M. and Coughlan, B. (1968): Molecular sieves derived from clinoptilolite by progressive removal of framework charge: characterization by sorption of CO_2 and krypton. In: *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, pp 141-148
- Bellmann, H. J. (1976): Zur Geologie und Mineralogie der Abraumschichten der Braunkohle in der Leipziger Bucht südlich von Leipzig; *Dissertation, Bergakademie Freiberg*
- Bellmann, H. J., Rösler, H. J. und Starke, R. (1984): Faziesdifferenzierung und Tonmineralbestand der oligozänen Schichten in der Leipziger Bucht; *Z. geol. Wiss.*, Band 12, Heft. 4, S. 409-418
- Bellmann, H. J., Eissmann, L. und Müller, A (1990): Das marine und terrestrische Mitteltertiär in den Großaufschlüssen der südlichen Leipziger Bucht; *Ber. Fachber. Geowiss. Univ. Bremen*, 10, S. 2-12, Bremen
- Bellmann, H. J., Bernhardt, W., Eissmann, L., Hoffmann, K., Junge, F. W., Müller, A. R. und Rudolph, A. (1994): Die geologischen Verhältnisse in der zentralen Leipziger Tieflandsbucht: Exkursionspunkte B1/3, B1/4 und B1/5; In: *Eissmann, L. & Litt, T. (eds.): Das Quartär Mitteleuropas. – Altenburger Naturwiss. Forschungen, Nr. 7: S. 307-320*
- Bernotat, W. und Roemer, J. (1996): Genaue standardlose EDS-Messung von Sauerstoff und Kationen in Silicaten; *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. U. Analyse v. Oberfl.*, 29, S. 95-100
- Bigham, J. M. et al. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 12, pp. 2111-2121
- Bish, D.L. and Duffy, C.J. (1990): Thermogravimetric Analysis of Minerals, In: *Thermal Analysis in Clay Science, cms workshop lectures®*, Vol. 3, The Clay Minerals Society, Boulder, CO, USA
- Brand, P., Härtig, C. und Bohmhammel, K. (1985): Untersuchungen zur Bildung von Phasen des Jarosit-Alunit-Typs; *Freiberger Forschungshefte, A 725*, S. 71-85
- Brinker, C. J. und Scherer, G. W. (1990): Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing; *Academic Press Inc.*,
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (1996): The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. *VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, VCH Publishers, New York.*

- De Haan, S. B. (1991): A review of the rate of pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature; *Earth-Science Reviews*, Vol 31, pp. 1-10
- Diakonov, I.; Khodakovskiy, I.; Schott, J. and Sergeeva, E. (1994): Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α -FeOOH) up to 500 K; *Eur. J. Min.*, 6, 967-983
- Elgersma, F., Witkamp, G. J. and van Rosmalen, G. M. (1993): Incorporation of zinc in continuous jarosite precipitation; *Hydrometallurgy*, Vol. 33, pp 313-339
- Evangelou, V. P. B. (1995): Pyrite oxidation and its control; *CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo*
- Friedrich, G. (1995): Sulfidbildung und Sulfidzersetzung und ihre Bedeutung für den Spurenelementhaushalt in Abraum und Grundwasser des Niederrheinischen Braunkohlenreviers; (Hrsg.): *Aachener Umwelttage der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften 1997, Oberflächennahe umweltrelevante Prozesse, Beitrag IV. 3, 26 S.*
- Goettlicher, J., Pentinghaus, H. J. and Himmel, B. (1998): On the microstructure of hyalites and geysierites, natural hydrous forms of silica; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 13, pp. 85-88
- Gasharova, B. (2001): Jarosite- $\text{AM}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: Kristallchemische Charakterisierung und aquatische Reaktionen; *Dissertation, Univ. Heidelberg*
- Gläßer, W. (1995): Der Einfluß des Braunkohlenbergbaus auf Grund- und Oberflächenwasser; *Ernst&Sohn Geowissenschaften 13, Heft 8-9, S. 291-296*
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985): Natural Zeolites; *ISBN 3-540-13939-7 Springer-Verlag*
- Hambley, T. W. and Taylor, J. C., (1984): *Journal of Solid State Chemistry, JSSCB 54, pp. 1-9*
- Harder, H. und Flehmig, W. (1967): Bildung von Quarz aus verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen; *Naturwissenschaften*, 54, 140
- Härtig, C., Brand, P. und Bohmhammel, K. (1984): Fe-Al-Isomorphie und Strukturwasser in Kristallen vom Jarosit-Alunit-Typ; *Z. anorg. Allg. Chem.*, Heft 508,
- Härtig, C., Brand, P. und Bohmhammel, K. (1990): Zum Mechanismus der Alunit- und Jarositfällung; *Neue Hütte*, 35 Jahrgang, Heft 6, S. 205-209
- Himmel, B. (1995): Strukturbildung und Ordnungsprozesse anorganischer Gläser und Gele aus der Schmelze, der Lösung und der Dampfphase, *Habilitationsschrift, Univ. Rostock*
- Jovanovic, I. (1997): Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen; *Dissertation, Univ. Heidelberg (Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6007, Oktober 1997)*
- Kirby, C.S. and Brady, J.A.E. (1998): Field determination of Fe^{2+} oxidation rates in acid mine drainage using a continuously-stirred tank reactor; *Applied Geochemistry*, 13(4), 509-520
- Kittsteiner, M. (1998): Mineralogisch-geochemische Charakterisierung und Elementmassenbilanzierung pyrithaltiger Sedimente aus den Braunkohlentagebauen Zwenkau und Garzweiler; *Diplomarbeit, Geochemisches Institut, Göttingen*
- Köppen (1906): Allgemeine Klimalehre; 2. Auflage, Leipzig
- Lengauer, C. L., Giester, G. and Irran, E. (1994): $\text{KCr}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: Synthesis, characterization, powder diffraction data and structure refinement by the Rietveld technique and a compilation of alunite type compounds; *Powder Diffr.*, 9(4), 265-271

- Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C. (1988): Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides; *Prog. Solid St. Chem.*, 18, 259-341
- LMBV (1996): Bergbaufolgelandschaften: Verfahren zur Stabilisierung von Kippen; *Videofilm*
- Long, D.T., Fegan, N. E., McKee, J. D., Lyons, W. B., Hines, M. E. and Macumber, P. G. (1992): Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia; *Chemical Geology*, Vol. 96, pp. 183-202
- Martin, A. und Feltz, A. (1989): Untersuchung zur Jarositbildung ; *Z. anorg. Allg. Chem.*, 575, S. 115-120
- Massard, P. (1977): Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution. Aspect cinétique en système ouvert; *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, Vol. 100, p. 177-184
- Matschak, H (1969) :Beiträge zur Strukturforschung an Tagebaukippen, Teil I. Rohdichte-Verteilung in Abhängigkeit von der Fallhöhe und anderen Faktoren; *Bergbautechnik*, 19. Jg., Heft 6
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. and Mills, A. L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, pp. 1561-1571
- Nicholson, R.V. (1994): Iron-sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies, In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Short Course Handbook*, Vol. 22 Eds.: Blowes, D.W. & Jambor, J.L., Mineralogical Association of Canada
- Parker, G. and Robertson, A. (1998): Acid Drainage, A Critical Review of Acid Generation from Sulfide Oxidation: Processes, Treatment and Control; *Australian Minerals & Energy Environment Foundation , Occasional Paper No. 11*
- Pentlinghaus, H. (1980): Polymorphie in den feldspatbildenden Systemen $A^{+}T^{3+}T_3^{4+}O_8$ und $A^{2+}T_2^{3+}T_2^{4+}O_8$, Alkali- und Erdalkali-, Bor-, Aluminium-, Gallium-, Eisen-silikate und – germanate; *Habilitationsschrift, Univ. Münster*
- Perruchot, A. (1976): Contribution à l'étude de la formation des gîtes silicatés de nickel ; *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, Vol. 99, pp. 225-233
- Prein, A. (1994): Sauerstoffzufuhr als limitierender Faktor für die Pyritverwitterung in Abraumkippen von Braunkohlentagebauen; *Mitteilungen, Inst. für Wasserwirtschaft, Hydrologie und Landwirtschaftlichen Wasserbau der Universität Hannover*, Heft 79, S.1 - 126
- Rühaak, W. (1998): Untersuchung zur Temperaturentwicklung durch Pyritoxidation in der Kippe des Braunkohlentagebaus; *Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Techn. Univ. Braunschweig*
- Stanjek, H. (1991): Aluminium- und Hydroxylsubstitution in synthetischen und natürlichen Hämatiten; *Dissertation, Techn. Univ. München*
- Stoffregen, R. E. and Cygan, G. L. (1990): An experimental study of Na-K exchange between alunite and aqueous sulfate solution; *American Mineralogist*, Vol. 75, pp. 209-220
- Stumm, W. and Lee, G.F. (1961): Oxygenation of Ferrous Iron; *Ind. Eng. Chem.*, 53, 143-146
- Umweltbundesamt (1997): Daten zur Umwelt- Der Zustand der Umwelt in Deutschland – 1. Aufl., 570 S., Berlin (Schmidt)
- Wiersma, C. L. and Rimstidt, J. D. (1984): Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, pp. 85-92

- Wiese, R. G. Jr., Powell, M. A. and Fyfe, W. S. (1987): Spontaneous formation of hydrated iron sulfates on laboratory samples of pyrite- and marcasite-bearing coals; *Chemical Geologie, Vol. 63, pp. 29-38*
- Williamson, M. A.(1992): Thermodynamic and Kinetic Studies of Sulfur Geochemistry; *Ph.D. thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia*
- Williamson, M. A. and Rimstidt, J. D.(1992): The kinetics of aqueous pyrite oxidation by ferric iron and dissolved oxygen. *Poster, Am. Chem. Soc. 204th National Meeting, Washington, D.C., August 23-28.*

G Anhang

- Tabelle TAN -1a: Haupt- und Nebenbestandteile der Wasserextrakte der Sedimentproben aus der Kippe in Zwenkau.
- Tabelle TAN - 1b: Haupt- und Nebenbestandteile der sauren Extrakte der Sedimentproben aus der Kippe in Zwenka.
- Tabelle TAN - 2: Al- und Mg-Gehalte in den Probenextrakten aus der Kippe in Zwenkau
- Tabelle TAN - 3: Haupt- und Nebenbestandteile der Wasserproben aus dem Braunkohlentagebau Cosputen und Zwenkau, R. Dohrmann, UFZ-Halle.
- Tabelle TAN - 4: Gitterkonstanten von Jarositen, Literaturdaten [ALPERS, NORDSTROM a. BALL, 1989, * BARON & PALMER , 1996].
- Tabelle TAN - 5: Gitterkonstanten von Jarositen, Literaturdaten [LENGAUER, 1994].
- Tabelle TAN - 6: Gitterkonstanten von Jarositen, Literaturdaten [GASHAROVA, 2001].
- Tabelle TAN - 7: Gitterkonstanten von Jarositen, eigene Daten [CESNOVAR, 2001]
- Tabelle TAN - 8: Ionenradien
- Tabelle TAN - 9: Gitterkonstanten des Bodenkörpers im Mischkristallsystem Jarosit/Alunit $K_x(Fe\div Al)_y(SO_4)_2(OH)_8(H_2O)_t$, Literaturdaten [HÄRTIG, BRAND und BOHMHAMMEL 1984].
- Tabelle TAN - 10: Datenblatt - Pyritoxidation
- Tabelle TAN - 11: Zeitabhängig gemessene pH-Werte bei der Oxidation von FeS_2 .
- Tabelle TAN - 12: Berechnung von Raten aus den Experimenten 1 und 2.
- Tabelle TAN - 13: Zeitabhängig gemessene pH-Werte bei der Hydrolyse von Jarositen.
- Tabelle TAN - 14: Liste der bestimmten d-Werten von Hämatit und Goethit in der Proben RT_1NS und RT_2NS nach der Hydrolyse.
- Abbildung AN 1: Probe GSA_1. Röntgendiffraktogramme der Kornfraktionen (125–250 μm), (45 – 63 μm) und <45 μm ($CuK\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung AN 2: Probe GSA_2. Röntgendiffraktogramme der getrockneten und an Quarz abgereicherten Probe ($CuK\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung AN 3: Probe SABS_1. Röntgendiffraktogramme der Kornfraktionen (125–250 μm), (45 – 63 μm) und <45 μm ($CuK\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung AN 4: Probe SABS_2. Röntgendiffraktogramme der getrockneten und an Quarz abgereicherten Probe ($CuK\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung AN 5: Probe GLS_1. Röntgendiffraktogramm der Gesamtprobe ($CuK\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung AN 6: Probe GLS_2. Röntgendiffraktogramm der Gesamtprobe ($CuK\alpha$ -Strahlung).

| Probe | Alter | Tiefe | mit H ₂ O | As | Ni | Fe | B | Al | P | Pb | Co | Mn | Sb | Zn | Cu | Cr | Ti | Mg | Ca | Ba | Cd | SO ₄ |
|---------|----------|-------|----------------------|------|------|---------|------|--------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|--------|-------|------|------|-----------------|
| Zwenkau | | (m) | pH* | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| 0 | | 0 | 4,28 | 0,0 | 0,2 | 7,2 | 0,5 | 2,4 | | | 0,0 | 1,1 | | 0,3 | 0,0 | 0,1 | | 34,1 | 197,5 | 0,1 | 0,0 | 812 |
| 1 | 1997 | 1 | 3,90 | | 0,1 | 2,2 | 0,4 | 0,7 | | | 0,0 | 1,0 | | 0,2 | 0,0 | 0,0 | | 34,4 | 203,7 | 0,1 | | 772 |
| 2 | | 2 | 3,19 | | 0,2 | 1,6 | 0,2 | 4,0 | | | | 0,6 | | 0,3 | 0,1 | | | 18,8 | 91,1 | 0,1 | 0,0 | |
| 0 | | 0 | 1,62 | 3,1 | 3,8 | | 1,8 | | 65,6 | | | | | 5,7 | 1,3 | 2,8 | | | 423,0 | 0,1 | 0,4 | |
| 2 | 1996 | 1 | 1,51 | 6,8 | 11,7 | 15714,8 | | 1816,2 | 141,7 | | | 116,3 | | 18,8 | 3,5 | 5,7 | | 1331,1 | 392,7 | | 1,0 | 5056 |
| 2 | | 2 | 1,75 | 3,6 | 11,6 | 12926,7 | 3,5 | 1718,1 | 89,0 | | | 115,9 | | 26,7 | 3,0 | 4,4 | | 1337,6 | 377,8 | | 0,8 | 4329 |
| 0 | | 0 | 1,85 | | 2,4 | 2509,0 | | 298,0 | 30,5 | | | 23,8 | | 3,8 | 0,7 | 1,1 | | 282,7 | 498,5 | | 0,2 | 9866 |
| 2 | 1996(*) | 1 | 1,70 | 5,1 | 8,9 | 12044,2 | | 1247,8 | 153,0 | | | 110,4 | | 14,2 | 1,9 | 3,1 | | 1330,8 | 375,8 | 0,1 | 0,7 | 3816 |
| 2 | | 2 | 1,70 | 4,7 | 9,2 | 9274,4 | | 738,0 | 92,4 | | | 101,0 | | 18,5 | 2,0 | 2,7 | | 1165,1 | 394,4 | | 0,6 | 2818 |
| 0 | | 0 | 1,86 | | 4,2 | 3528,9 | | 468,3 | 39,8 | | | 54,9 | | 4,0 | 0,5 | 1,7 | | 701,8 | 430,2 | 0,1 | 0,3 | 1456 |
| 3 | 1995 | 1 | 1,66 | 3,7 | 9,6 | | | | 64,0 | | | | | 11,8 | 1,4 | 3,9 | | | 374,7 | 0,1 | 0,6 | 3831 |
| 2 | | 2 | 2,63 | | 3,2 | 419,1 | 3,4 | 152,9 | | | 1,1 | 48,5 | | 5,6 | 0,1 | 0,6 | | 628,6 | 453,1 | | 0,1 | |
| 0 | | 0 | 1,61 | | 2,9 | 15519,6 | 5,2 | 3868,7 | | | 1,0 | 145,6 | | 4,7 | 0,1 | 0,4 | | 1877,1 | 471,1 | | 0,1 | 6252 |
| 4 | 1994 | 1 | 1,72 | 9,1 | 10,1 | 2834,6 | | 1133,4 | 72,5 | | | 51,2 | | 9,7 | 1,6 | 6,3 | | 613,8 | 366,0 | 0,1 | 0,8 | 1650 |
| 2 | | 2 | 3,47 | | 4,8 | 54,9 | | 43,5 | 6,4 | | | 53,1 | | 4,3 | 0,6 | 2,5 | | 1084,3 | 452,7 | | 0,2 | 5567 |
| 0 | | 0 | 1,73 | | | 3593,7 | | 846,3 | | | | 42,6 | | | | | | 806,8 | | | | 1632 |
| 5 | 1993 | 1 | 1,53 | 1,1 | 4,9 | 17492,2 | | 2706,7 | 18,7 | | | 165,0 | | 4,4 | 0,9 | 1,9 | | 2030,1 | 429,3 | 0,0 | 0,2 | 5941 |
| 2 | | 2 | 1,75 | 7,7 | 10,0 | 15520,6 | 5,4 | 3885,8 | 65,4 | | | 185,8 | | 21,3 | 2,0 | 3,9 | | 2645,5 | 363,1 | | 0,9 | 5459 |
| 0 | | 0 | 2,00 | 4,0 | 14,4 | 9212,6 | | 2049,9 | 57,4 | | | 263,8 | | 30,7 | 1,9 | 5,0 | | 2992,9 | 395,3 | 0,1 | 0,7 | 4114 |
| 6 | 1992 | 1 | 1,83 | 4,2 | 13,6 | 12457,8 | | 1440,5 | 188,2 | | | 131,4 | | 8,7 | 1,6 | 3,8 | | 2204,2 | 357,6 | | | 3659 |
| 2 | | 2 | 2,50 | 5,9 | 9,9 | 1562,2 | | 505,1 | 171,2 | | | 110,7 | | 10,2 | 1,2 | 3,5 | | 2162,7 | 401,3 | 0,1 | 0,7 | 1371 |
| 0 | | 0 | 2,20 | | 2,0 | 339,6 | | 189,2 | | | 0,7 | 10,0 | | | | | 0,3 | 248,5 | 513,5 | | 0,0 | 3655 |
| 7 | 1991 | 1 | 1,78 | | 1,7 | 4050,8 | | 939,9 | 0,8 | | | 73,2 | | | 8,4 | 0,5 | | 1878,2 | 537,9 | 0,4 | 0,1 | 2097 |
| 2 | | 2 | 1,49 | | 29,4 | 20375,9 | | 2740,7 | 230,8 | | | 141,7 | | 20,0 | 6,6 | 17,2 | | 2770,8 | 703,5 | | 1,5 | 7235 |
| 0 | | 0 | 1,75 | | 14,2 | 5348,1 | | 1160,0 | 58,2 | | | 59,4 | | 9,3 | | | | 1334,5 | 571,4 | | | 2379 |
| 7 | 1991(**) | 1 | 1,85 | 10,2 | 12,4 | 8598,5 | | 1432,6 | 154,6 | | | 106,8 | 0,4 | 11,6 | 4,1 | 6,6 | | 2663,4 | 350,8 | 0,2 | 1,0 | 3773 |
| 2 | | 2 | 1,82 | 12,3 | 26,8 | 18613,2 | | 1801,1 | 239,1 | | | 141,6 | | 29,6 | 4,5 | | | 2818,3 | 582,6 | | | 5082 |

Tabelle TAN - 1a: Haupt- und Nebenbestandteile der Wasserextrakte der Sedimentproben aus der Kippe in Zwenkau.

| Probe | Alter | Teufe | mit H ₂ SO ₄ | As | Ni | Fe | B | Al | P | Pb | Co | Mn | Sb | Zn | Cu | Cr | Ti | Mg | Ca | Ba | Cd | SO ₄ |
|---------|----------|-------|------------------------------------|------|------|---------|------|--------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|--------|-------|------|------|-----------------|
| Zwenkau | | (m) | pH* | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| 0 | | 0 | 4,28 | | 0,4 | 12,6 | 0,6 | 3,1 | | | 0,2 | 3,4 | | 0,4 | 0,0 | 0,1 | | > | 477,0 | 0,1 | | 1682 |
| 1 | 1997 | 1 | 3,90 | | 0,2 | 1,8 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | | 0,1 | 2,9 | | | 0,0 | 0,1 | | > | 487,6 | 0,1 | | 1627 |
| 2 | | 2 | 3,19 | | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | | | 0,0 | 2,4 | | 0,3 | | 0,1 | | > | 436,3 | 0,1 | | 1418 |
| 0 | | 0 | 1,62 | 4,9 | 8,9 | 10965,1 | | 1306,3 | 103,7 | | | 82,9 | | 15,0 | 2,5 | 4,5 | | 971,9 | 401,5 | | 0,7 | 35083 |
| 2 | 1996 | 1 | 1,51 | 2,8 | 3,6 | 6414,5 | 2,2 | 701,0 | 61,0 | | | 39,7 | | 5,4 | 1,2 | 2,6 | | 493,5 | 443,0 | 0,1 | 0,4 | 21075 |
| 2 | | 2 | 1,75 | 3,8 | 11,0 | 13118,4 | | 1709,0 | 97,4 | | | 111,3 | | 25,7 | 2,8 | 4,0 | | 1309,6 | 368,4 | | 0,9 | 38816 |
| 0 | | 0 | 1,85 | | 2,3 | 2489,7 | | 277,9 | 29,0 | | | 22,7 | | 3,8 | 0,7 | 1,1 | | 259,4 | 472,3 | | 0,2 | 11098 |
| 2 | 1996(**) | 1 | 1,70 | 4,0 | 7,9 | 9565,3 | | 1028,2 | 121,1 | | | 92,4 | | 12,5 | 1,6 | 2,8 | | 1083,7 | 375,9 | 0,1 | 0,6 | 30968 |
| 2 | | 2 | 1,70 | 3,8 | 7,8 | 6695,2 | | 500,0 | 63,6 | | | 83,7 | | 16,6 | 1,7 | 2,2 | | 969,8 | 399,2 | | 0,5 | 23681 |
| 0 | | 0 | 1,86 | | | 4737,2 | | 573,2 | | | | 66,7 | | | | | | 833,4 | | | | 16958 |
| 3 | 1995 | 1 | 1,66 | | 5,7 | 9021,2 | | 1436,5 | 51,6 | | | 132,7 | | 5,0 | 0,8 | 1,7 | | 1832,0 | 474,8 | 0,1 | 0,4 | 40093 |
| 2 | | 2 | 2,63 | 4,4 | 11,1 | 313,9 | | 105,6 | 81,7 | | | 37,3 | | 13,2 | 1,8 | 3,7 | | 501,1 | 404,5 | 0,1 | 0,7 | 4761 |
| 0 | | 0 | 1,61 | | 2,0 | 14768,8 | 3,2 | 3553,1 | | | 0,1 | 126,4 | | | | | | 1687,7 | | | | 57022 |
| 4 | 1994 | 1 | 1,72 | 9,4 | 9,9 | 2872,3 | | 1052,3 | 77,5 | 0,4 | | 51,6 | | 9,5 | 1,5 | 6,4 | | 620,3 | 388,1 | 0,1 | 0,8 | 17119 |
| 2 | | 2 | 3,47 | | 4,8 | 54,3 | 2,9 | 32,1 | 6,3 | | | 53,2 | | 4,5 | 0,6 | 2,5 | | 1061,8 | 474,4 | 0,1 | 0,2 | 6103 |
| 0 | | 0 | 1,73 | | 13,6 | 4712,6 | | 956,0 | 49,8 | | | 51,3 | | 25,5 | | 4,6 | | 880,8 | 381,1 | | | 20277 |
| 5 | 1993 | 1 | 1,53 | 2,0 | 5,8 | 17485,8 | | 2502,8 | 31,1 | | | 157,0 | | 5,3 | 0,9 | 2,8 | | 1915,6 | 436,8 | | 0,3 | 55035 |
| 2 | | 2 | 1,75 | 7,1 | 9,8 | 15277,1 | | 3963,2 | 65,8 | | | | | 20,3 | 2,0 | 3,8 | | | 386,5 | | | 51017 |
| 0 | | 0 | 2,00 | | 26,8 | 11701,0 | | 2598,6 | 338,7 | | | 352,7 | | 17,5 | | 10,3 | | | 597,9 | | 1,2 | 47019 |
| 6 | 1992 | 1 | 1,83 | | 8,4 | 11780,4 | 3,5 | 1353,3 | | | 2,3 | 128,3 | | 13,6 | 0,5 | 0,7 | | 2098,4 | 445,6 | | 0,3 | 40687 |
| 2 | | 2 | 2,50 | 5,9 | 10,3 | 104,9 | | 37,0 | 181,5 | 0,5 | | 27,0 | | 11,0 | 1,4 | 3,2 | | 818,2 | 375,4 | 0,1 | 0,7 | 5384 |
| 0 | | 0 | 2,20 | | 12,0 | 571,6 | | 210,6 | 31,1 | | | 11,7 | | 8,4 | 1,7 | 4,5 | | 265,3 | 514,8 | | 0,4 | 5259 |
| 7 | 1991 | 1 | 1,78 | | 2,2 | 3349,0 | 0,4 | 763,7 | | | | 60,8 | | 12,5 | 8,9 | 0,6 | | 1517,5 | 532,7 | 0,1 | 0,1 | 18409 |
| 2 | | 2 | 1,49 | | | 18877,2 | | 2624,5 | | | | 140,6 | | | | | | 2808,3 | | | | 61891 |
| 0 | | 0 | 1,75 | | 12,4 | 5266,0 | 7,7 | 1138,5 | 60,2 | | | 57,4 | | 9,2 | 2,5 | | | 1300,7 | 562,2 | | | 21509 |
| 7 | 1991(**) | 1 | 1,85 | | 19,8 | 8875,6 | | 1432,6 | 128,8 | | | 107,0 | | 18,2 | 3,0 | | | 2631,4 | 550,3 | | | 33401 |
| 2 | | 2 | 1,82 | | 25,6 | 19203,7 | | 1818,6 | 255,6 | | | 149,2 | | 31,6 | 6,5 | 8,8 | | 2874,2 | 621,2 | | | 52798 |

Tabelle TAN - 1b: Haupt- und Nebenbestandteile der sauren Extrakte der Sedimentproben aus der Kippe in Zwenkau.

Tabelle TAN - 2: Al- und Mg-Gehalte in den Probenextrakten aus der Kippe in Zwenkau

| Teufe (m) | Alter (Jahr) | Gesättigt mit Wasser | | Gesättigt mit Säure | |
|--------------|-----------------|----------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | | Al (mmol/l) | Mg (mmol/l) | Al (mmol/l) | Mg (mmol/l) |
| 0 | | 0,089 | 1,400 | 0,110 | |
| 1 | 1997 | 0,027 | 1,410 | 0,014 | |
| 2 | | 0,150 | 0,770 | 0,012 | |
| 0 | | 11,040 | 11,630 | 29,360 | 25,330 |
| 1 | 1996 | 56,780 | 54,760 | 32,040 | 44,590 |
| 2 | | 45,410 | 51,480 | 40,940 | 53,880 |
| 0 | | 17,360 | 28,870 | 21,240 | 34,290 |
| 1 | 1995 | | | 53,240 | 75,370 |
| 2 | | 5,670 | 25,860 | 3,910 | 20,620 |
| 0 | | 143,350 | 77,230 | 131,690 | 69,440 |
| 1 | 1994 | 42,010 | 25,250 | 39,000 | 25,520 |
| 2 | | 1,610 | 44,610 | 1,190 | 43,690 |
| 0 | | 31,370 | 33,190 | 35,430 | 36,240 |
| 1 | 1993 | 100,320 | 83,530 | 92,760 | 78,820 |
| 2 | | 144,020 | 108,850 | 146,890 | |
| 0 | | 75,970 | 123,140 | 96,310 | |
| 1 | 1992 | 53,390 | 90,690 | 50,160 | 86,340 |
| 2 | | 17,720 | 88,980 | 1,370 | 33,660 |
| 0 | | 25,000 | 32,560 | 25,000 | 53,520 |
| 1 | 1991 | 43,970 | 93,430 | 40,700 | 85,350 |
| 2 | | 84,160 | 114,980 | 82,340 | 118,250 |
| 0 | | 0,089 | 1,400 | 0,110 | |
| 0 | | 11,040 | 11,630 | 29,360 | 25,330 |
| 0 | | 17,360 | 28,870 | 21,240 | 34,290 |
| 0 | | 143,350 | 77,230 | 131,690 | 69,440 |
| 0 | | 31,370 | 33,190 | 35,430 | 36,240 |
| 0 | | 75,970 | 123,140 | 96,310 | |
| 0 | | 25,000 | 32,560 | 25,000 | 53,520 |
| 1 | | 0,027 | 1,410 | 0,014 | |
| 1 | | 56,780 | 54,760 | 32,040 | 44,590 |
| 1 | | | | 53,240 | 75,370 |
| 1 | | 42,010 | 25,250 | 39,000 | 25,520 |
| 1 | | 100,320 | 83,530 | 92,760 | 78,820 |
| 1 | | 53,390 | 90,690 | 50,160 | 86,340 |
| 1 | | 43,970 | 93,430 | 40,700 | 85,350 |
| 2 | | 0,150 | 0,770 | 0,012 | |
| 2 | | 45,410 | 51,480 | 40,940 | 53,880 |
| 2 | | 5,670 | 25,860 | 3,910 | 20,620 |
| 2 | | 1,610 | 44,610 | 1,190 | 43,690 |
| 2 | | 144,020 | 108,850 | 146,890 | |
| 2 | | 17,720 | 88,980 | 1,370 | 33,660 |
| 2 | | 84,160 | 114,980 | 82,340 | 118,250 |

Tabelle TAN – 3: Haupt- und Nebenbestandteile der Wasserproben aus dem Braunkohlentagebau Cospuden und Zwenkau, R. Dohrmann, UFZ-Halle.

| Probe | Na | K | Ca | Mg | Fe | Al | Mn | Cl | SO ₄ | HCO ₃ | B | Zn | Ni | Cu | Cd | Co | Cr |
|------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|-----|-----------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| [mmol/l] | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Q/Austritte | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. GW.N., Quartär | 3.0 | 0.1 | 4.9 | 2.4 | 0.4 | 0.2 | <0.1 | 2.1 | 8.5 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 2. GW.N., OK Ter | 3.1 | 0.2 | 6.5 | 3.5 | 0.9 | 0.5 | <0.1 | 2.2 | 11.4 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 3. GW.N., Entw | 2.8 | 0.1 | 8.5 | 4.2 | 0.5 | 0.8 | 0.1 | 1.9 | 12.8 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 4. GW. Flußsand | 2.6 | 0.1 | 3.2 | 1.1 | 1.1 | 0.1 | <0.1 | 1.2 | 4.9 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 5. GW. über Kohle Sammelgerinne | 2.5 | 0.3 | 12.6 | 5.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.5 | 17.5 | 3.8 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 6. Zul. Wostb. | 2.9 | 0.4 | 4.7 | 1.6 | 0.5 | 0.2 | <0.1 | 1.9 | 6.9 | 1.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 7. Ger UFZ2 | 2.8 | 0.3 | 7.3 | 3.9 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 1.9 | 12.9 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| 8. Ger w UFZ2 | 2.6 | 0.2 | 6.0 | 3.2 | 1.2 | <0.1 | 0.1 | 1.6 | 12.2 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| 9. Ger UFZ4 | 2.6 | 0.1 | 4.1 | 1.7 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 2.4 | 6.6 | 1.0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| 10. Ger östl 4 | 2.8 | 0.1 | 5.0 | 2.5 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | 2.1 | 9.8 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| 11. Ger W | 3.5 | 0.3 | 3.3 | 2.0 | 0.5 | <0.1 | <0.1 | 2.0 | 6.7 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| 12. Austr. SW Gewässer 4/93 | 1.9 | <0.1 | 14.8 | 15.4 | 24.3 | 3.4 | 0.3 | 2.1 | 63.6 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | | |
| 13. See 1, Nordufer | 3.4 | 0.2 | 5.9 | 2.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 2.2 | 9.2 | 1.6 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 14. See 2, Ostufer | 2.8 | 0.2 | 6.4 | 2.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.9 | 8.4 | 0.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 15. See 4 | 2.6 | 0.2 | 7.8 | 4.7 | 0.3 | 0.5 | <0.1 | 1.3 | 15.0 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 16. See 5 | 3.0 | 0.2 | 7.3 | 5.2 | 0.5 | 0.5 | <0.1 | 1.5 | 14.6 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 17. See 7 | 3.4 | 0.2 | 8.1 | 3.7 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.2 | 13.1 | 0.5 | 0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 18. See 6, Westufer | 0.4 | <0.1 | 4.1 | 1.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.3 | 5.1 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 19. See 8, Nordufer | 3.3 | 0.1 | 10.8 | 8.0 | 0.6 | 0.7 | <0.1 | 0.6 | 22.7 | 0 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 20. See 9 | 4.1 | 0.2 | 3.9 | 2.0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.9 | 6.0 | 1.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 21. See 10, Schlauch | 4.2 | 0.2 | 3.9 | 1.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.8 | 5.4 | 3.8 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 22. See, Stauraum | 2.5 | 0.1 | 6.9 | 7.9 | 3.5 | 1.5 | 0.1 | 1.2 | 23.6 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 23. N.Rand Zwenkau | 2.3 | <0.1 | 12.3 | 23.3 | 19.1 | 9.2 | 0.6 | 3.0 | 81.5 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |

| Probe | Na | K | Ca | Mg | Fe | Al | Mn | Cl | SO ₄ | HCO ₃ | B | Zn | Ni | Cu | Cd | Co | Cr |
|---|-----|------|------|------|------|------|------|-----|-----------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| [mmol/l] | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gewässer 1994 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 24. See O Trep | 2.8 | 0.2 | 7.3 | 3.7 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.8 | 13.3 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 25. See NW | 2.8 | 0.1 | 6.7 | 3.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.7 | 13.4 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 26. Teich Schl | 1.0 | <0.1 | 10.3 | 13.3 | 10.5 | 4.2 | 0.3 | - | - | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 27. See (11) | 2.2 | 0.2 | 6.4 | 4.3 | 0.4 | 0.7 | <0.1 | 2.3 | 13.4 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 28. See S | 2.8 | 0.2 | 7.9 | 4.1 | <0.1 | 0.2 | <0.1 | 1.9 | 13.4 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 29. Teich Schl | 0.9 | <0.1 | 11.2 | 14.6 | 13.5 | 4.8 | 0.3 | 0.6 | 49.3 | 0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Grundwässer | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30. 3009o-1 | 3.1 | 0.1 | | 3.9 | 1.6 | <0.1 | <0.1 | 1.7 | 11.8 | 2.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 31. 3006o-1/2 | 2.4 | 0.1 | | 3.0 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | 1.6 | 8.3 | 1.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 32. 3006m-2.2 | 3.2 | 0.1 | | 3.6 | 0.7 | <0.1 | <0.1 | 2.2 | 8.7 | 2.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 33. 3006u-3 | 3.5 | 0.2 | | 3.5 | 0.5 | <0.1 | <0.1 | 2.2 | 9.2 | 4.0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Gewässer 1995 (Eigene Daten) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 34. ZW V | 2.4 | 0.4 | 11.5 | 9.3 | 6.2 | 3.7 | 0.4 | 1.8 | 36.9 | - | - | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 35. ZW VI | 2.5 | 0.3 | 11.5 | 10.1 | 6.7 | 3.9 | 0.4 | 1.8 | 39.9 | - | - | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 36. ZW VII | 2.5 | 0.4 | 9.9 | 7.3 | 5 | 2.9 | 0.3 | 1.9 | 29.6 | - | - | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |

Tabelle TAN - 4: Gitterkonstanten von Jarositen, Literaturdaten [ALPERS, NORDSTROM a. BALL, 1989, * BARON & PALMER, 1996]

| Nummer | a [Å] | c [Å] | V [Å ³] | Bemerkung |
|--------|----------|----------|------------------------|---|
| 1 | 7,29 | 16,498 | 759,30 | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 2 | 7,3136 | 16,6239 | 769,64 | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 3 | 7,328 | 16,639 | 773,80 | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 4 | 7,33 | 16,7039 | 777,24 | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 5 | 7,3413 | 17,009 | 793,88 | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 6 | 7,3480 | 16,9956 | 794,70 | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 7 | 7,3560 | 16,98 | 795,70 | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 8 | 7,3573 | 17,009 | 797,34 | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 9 | 7,284 | 17,1869 | 789,71 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 10 | 7,287 | 17,189 | 790,45 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 11 | 7,29 | 17,1587 | 789,71 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 12 | 7,302 | 17,1478 | 791,81 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 13 | 7,303 | 17,2608 | 797,24 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 14 | 7,304 | 17,1848 | 793,95 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 15 | 7,305 | 17,189 | 739,87 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 16 | 7,306 | 17,1065 | 790,77 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 17 | 7,308 | 17,1478 | 793,11 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 18 | 7,3086 | 17,1243 | 792,15 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 19 | 7,309 | 17,1435 | 793,13 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 20 | 7,31 | 17,213 | 796,56 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 21 | 7,3136 | 17,1348 | 793,72 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 22 | 7,315 | 17,1174 | 793,22 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 23 | 7,315 | 17,2174 | 797,86 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 24* | 7,291 | 17,136 | 788,89 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |

Tabelle TAN - 5: Gitterkonstanten von Jarositen, Literaturdaten [LENGAUER, 1994]

| Nummer | a [Å] | c [Å] | V [Å ³] | Formel |
|--------|------------|-------------|------------------------|---|
| 1 | 7,3346 (4) | 16,747 (5) | 780,20 | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 2 | 7,3258 | 16,5952 | 771,30 | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ bei 2K |
| 3 | 7,315 (2) | 17,224 (6) | 798,20 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 4 | 7,316 (2) | 17,568 (2) | 814,33 | RbFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 5 | 7,347 (2) | 16,994 (5) | 794,40 | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 6 | 7,325 (1) | 17,374 (4) | 807,30 | NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 7 | 6,981 (1) | 17,331 (4) | 731,46 | KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 8 | 7,2416 (3) | 17,0788 (9) | 775,72 | KCr ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 9 | 7,435 (5) | 17,84 (1) | 854,05 | KFe ₃ (CrO ₄) ₂ (OH) ₆ |

Tabelle TAN - 6: Gitterkonstanten von Jarositen, Literaturdaten [GASHAROVA, 2001]

| Nummer | Bezeichnung | a [Å] | c [Å] | V [Å ³] | Formel |
|--------|----------------------|-------------|--------------|------------------------|---|
| 1 | JA_Na1 | 7,3238 (4) | 16,6613 (12) | 773,95 (.07) | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 2 | JA_Na2 | 7,3212 (11) | 16,6561 (29) | 773,16 (.19) | NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 3 | JA_H ₃ O1 | 7,3522 (3) | 17,016 (11) | 796,57 (.06) | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ |
| 4 | JA_K14 | 7,3165 (6) | 17,2009 (12) | 797,42 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ - monoklin |
| 5 | JA_K2 | 7,3150 (6) | 17,199 (1) | 797,01 | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ - monoklin |

Tabelle TAN - 7: Gitterkonstanten von Jarositen, eigene Daten [CESNOVAR, 2001]

| Nummer | Bezeichnung | a [Å] | c [Å] | V [Å ³] | Formel |
|--------|-------------|-------------|--------------|------------------------|---|
| 1 | HT | 7,3124 (6) | 17,085 (3) | 791,16 (.2) | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ |
| 2 | RT_1N | 7,3073 (4) | 17,1971 (15) | 795,24 (.08) | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ - Referenz |
| 3 | RT_2N | 7,2961 (9) | 17,1458 (22) | 790,44 (.13) | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ mit SM |
| 4 | RT_2N' | 7,3014 (10) | 17,1771 (24) | 793,04 (.15) | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ mit SM |
| 5 | ZW33 | 7,3224 (8) | 16,781 (9) | 779,21 (.4) | $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ Probe aus dem TBRL Zwenkau |
| 6 | Cosp14 | 7,326 (4) | 17,176 (19) | 798,34 (.1) | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ - Probe aus SGM-Bohrung, 18 m Tiefe |

Tabelle TAN - 8: Ionenradien

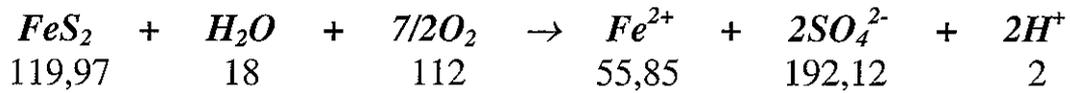
| Elemente | Ionenradien | |
|------------------|---------------------|---------------------|
| | ¹⁶ r [Å] | ¹² r [Å] |
| Na ⁺ | 1,02 | 1,334 |
| K ⁺ | 1,38 | 1,6 |
| Rb ⁺ | 1,49 | 1,73 |
| Al ³⁺ | 0,53 | |
| Cr ³⁺ | 0,61 | |
| Fe ³⁺ | 0,64 | |

Tabelle TAN - 9: Gitterkonstanten des Bodenkörpers im Mischkristallsystem Jarosit/Alunit
 $K_x(Fe \div Al)_y(SO_4)_2(OH)_8(H_2O)_6$, Literaturdaten [HÄRTIG, BRAND und BOHMHAMMEL 1984]

| Nummer | a [Å] | c [Å] | V [Å ³] | Molverhältnis Fe / Fe+Al der Ausgangslösung |
|--------|----------|----------|------------------------|--|
| 1 | 7,318 | 17,09 | 792,6 | 1,0 |
| 2 | 7,324 | 17,13 | 795,8 | 0,9 |
| 3 | 7,336 | 17,14 | 798,8 | 0,8 |
| 4 | 7,321 | 17,13 | 795,1 | 0,7 |
| 5 | 7,307 | 17,09 | 790,2 | 0,6 |
| 6 | 7,289 | 17,21 | 791,9 | 0,5 |
| 7 | 7,299 | 17,11 | 789,4 | 0,4 |
| 8 | 7,264 | 17,08 | 780,5 | 0,3 |
| 9 | 7,213 | 17,00 | 765,9 | 0,2 |
| 10 | 7,147 | 17,07 | 755,1 | 0,1 |
| 11 | 7,012 | 17,13 | 729,4 | 0,0 |

Tabelle TAN - 10: Datenblatt - Pyritoxidation

Pyrit FeS_2 : $M = 119,97$



Zwenkau: $35 \text{ kg } FeS_2/m^3 \cong 292 \text{ Mol}/m^3$

1 m^3 Abraum: $0,700 \text{ m}^3$ Festkörper und $0,300 \text{ m}^3$ Porenraum

Nach der Oxidation befinden sich hypothetisch in einem Liter Porenlösung folgende Menge an:
 $Fe = 54,36 \text{ g}$, $SO_4 = 187 \text{ g}$ und $H_2SO_4 = 98,6 \text{ g}$.

Sauerstoffverbrauch: $32,68 \text{ kg}/m^3$ und Jahr (in einem Jahr soll die Gesamtmenge FeS_2 oxidiert werden)

$$\cong 1021,1 \text{ Mol } O_2 \quad \cong \quad 22,885 \text{ m}^3 O_2 / \text{m}^3 \text{ Abraum}$$

$$1 \text{ m}^3 \text{ Luft enthält } 211 O_2 \quad F = 2,986 \cdot O_2 = \text{Luft}$$

$62,71 O_2 / 24h$ und m^3 Abraum das heißt

$$\text{Pro } m^3 \text{ und Tag (24h)} \quad \rightarrow \quad 62,7 \text{ L } O_2 \cong 187,2 \text{ L Luft}$$

$\sim 1-2$ Luftaustausch pro 24 h, je nach Sättigungsgröße

Durch den O_2 -Verbrauch steigt der N_2 Gehalt.

| Dichten, 20°C | g/l |
|---------------|---------|
| Luft | 1,2929 |
| O_2 | 1,42895 |
| N_2 | 1,2505 |

Weiterhin kann CO_2 freigesetzt werden. Bei niedrigem $pH < 4.5$ bleibt CO_2 in der Atmosphäre und wird nicht verbraucht. Wegen der höheren Dichte behindert es den Luftzutritt.

Tabelle TAN-11: Zeitabhängig gemessene pH-Werte bei der Oxidation von FeS₂

Zeitabhängig gemessene pH-Werte bei der Oxidation durch Luft (Experiment 1)

| Zeit (Tage) | Zeit (h) | Zeit (log T) | pH |
|-------------|----------|--------------|------|
| 0 | 0 | | |
| 0,048 | 1,152 | 0,06 | 4,15 |
| 0,083 | 1,992 | 0,299 | 3,9 |
| 0,12 | 2,88 | 0,459 | 3,71 |
| 0,83 | 19,92 | 1,299 | 3,65 |
| 0,87 | 20,88 | 1,32 | 3,56 |
| 0,98 | 23,52 | 1,37 | 3,58 |
| 1,01 | 24,24 | 1,38 | 3,54 |
| 3,77 | 90,48 | 1,956 | 3,5 |
| 3,79 | 90,96 | 1,959 | 3,48 |
| 4,034 | 96,816 | 1,986 | 3,43 |
| 4,824 | 115,776 | 2,064 | 3,43 |
| 5,26 | 126,24 | 2,101 | 3,4 |
| 5,83 | 139,92 | 2,146 | 3,35 |
| 5,9 | 141,6 | 2,15 | 3,34 |
| 5,95 | 142,8 | 2,155 | 3,34 |
| 6,06 | 145,44 | 2,123 | 3,31 |
| 7,14 | 171,36 | 2,234 | 3,35 |
| 7,24 | 173,76 | 2,24 | 3,31 |
| 7,85 | 188,4 | 2,27 | 3,28 |
| 8 | 192 | 2,28 | 3,25 |
| 8,07 | 193,68 | 2,29 | 3,28 |
| 10,96 | 263,04 | 2,42 | 3,28 |
| 12,04 | 288,96 | 2,46 | 3,24 |
| 12,92 | 310,08 | 2,49 | 3,23 |
| 13,1 | 314,4 | 2,497 | 3,2 |
| 14,03 | 336,72 | 2,53 | 3,24 |
| 14,95 | 359,28 | 2,555 | 3,2 |
| 15,09 | 362,16 | 2,559 | 3,2 |
| 17,8 | 427,2 | 2,63 | 3,13 |
| 18 | 432 | 2,635 | 3,09 |
| 20,76 | 498,24 | 2,697 | 3,07 |
| 21,13 | 507,12 | 2,705 | 3,11 |
| 21,22 | 509,28 | 2,707 | 3,09 |
| 22,04 | 528,96 | 2,723 | 3,09 |
| 22,91 | 549,84 | 2,74 | 3,13 |
| 25,77 | 618,48 | 2,79 | 3,06 |
| 27,08 | 649,92 | 2,813 | 3,04 |
| 28,77 | 690,48 | 2,836 | 2,99 |
| 33,04 | 792,96 | 2,899 | 2,89 |
| 34,03 | 816,72 | 2,912 | 2,85 |
| 34,97 | 839,28 | 2,924 | 2,81 |
| 35,71 | 857,04 | 2,933 | 2,77 |
| 35,78 | 858,72 | 2,934 | 2,75 |
| 39,74 | 953,76 | 2,979 | 2,68 |
| 39,95 | 958,8 | 2,981 | 2,65 |
| 40,11 | 962,64 | 2,983 | 2,62 |
| 42,9 | 1029,6 | 3,01 | 2,62 |
| 45,84 | 1100,16 | 3,04 | 2,52 |
| 48,15 | 1155,6 | 3,06 | 2,49 |
| 49,1 | 1178,4 | 3,07 | 2,46 |
| 52,83 | 1267,92 | 3,1 | 2,4 |
| 59,83 | 1435,92 | 3,16 | 2,35 |
| 61,82 | 1483,68 | 3,17 | 2,3 |
| 67,91 | 1629,84 | 3,212 | 2,21 |
| 75,01 | 1800,24 | 3,255 | 2,14 |

Zeitabhängig gemessene pH-Werte bei der Oxidation durch Fe³⁺ (Experiment 2)

| Zeit (h) | Zeit (log T) | pH |
|----------|--------------|------|
| 0,83 | -0,079 | 5,4 |
| 1 | 0 | 5 |
| 1,25 | 0,097 | 4,8 |
| 1,58 | 0,199 | 4,6 |
| 2,17 | 0,336 | 4,4 |
| 3,16 | 0,5 | 3,9 |
| 3,33 | 0,523 | 3,8 |
| 4,25 | 0,628 | 3,5 |
| 5,92 | 0,772 | 3,2 |
| 22,39 | 1,35 | 2,7 |
| 28,58 | 1,456 | 2,5 |
| 46,77 | 1,67 | 2 |
| 52,48 | 1,72 | 1,88 |

Verdünnung

| Zeit (h) | Zeit (log T) | pH |
|----------|--------------|------|
| 5,33 | 0,727 | 3,09 |
| 10,66 | 1,028 | 2,81 |
| 16 | 1,204 | 2,72 |
| 21,33 | 1,329 | 2,66 |
| 26,67 | 1,426 | 2,61 |
| 32 | 1,505 | 2,56 |
| 37,33 | 1,572 | 2,52 |
| 42,66 | 1,63 | 2,49 |
| 47,97 | 1,681 | 2,47 |
| 53,33 | 1,727 | 2,45 |

Tabelle TAN-12: Berechnung von Raten aus den Experimenten 1 und 2.

| Experiment 1 | | | | | Experiment 2 | | | | |
|---|------|-----------------------|------------------------|--|--|------|-----------------------|------------------------|--|
| M = 7,7 g, d = 125 µm, ρ = 5 g/cm ³ O _s = 9,6 E-03 m ² /g, O = 0,074 m ² | | | | | M = 15 g, d = 125 µm, ρ = 5 g/cm ³ O _s = 9,6 E-03 m ² /g, O = 0,144 m ² | | | | |
| Zeit (s) | pH | [H ⁺] (g) | FeS ₂ [Mol] | Rate (Molm ⁻² sec ⁻¹) | Zeit (s) | pH | [H ⁺] (g) | FeS ₂ [Mol] | Rate (Molm ⁻² sec ⁻¹) |
| 1978128 | 3,13 | 7,41 E-04 | 0,0445 | 3,04 E-07 | 80604 | 2,7 | 1,99 E-03 | 0,119 | 1,03 E-05 |
| 3960576 | 2,52 | 3,02 E-03 | 0,1812 | 6,18 E-07 | 168372 | 2,0 | 0,01 | 0,6 | 2,47 E-05 |
| 6480864 | 2,14 | 7,24 E-03 | 0,4344 | 9,06 E-07 | 188928 | 1,88 | 0,013 | 0,78 | 2,87 E-05 |
| $\bar{R} = 6,09 \text{ E-07}$ | | | | | $\bar{R} = 2,12 \text{ E-05}$ | | | | |

Tabelle TAN-13: Zeitabhängig gemessene pH-Werte bei der Hydrolyse von Jarositen.

RT_1NS

| Zeit (Tage) | Zeit (Stunde) | log Zeit (h) | pH |
|-------------|---------------|--------------|------|
| 0 | 0 | 0 | 5,54 |
| 0,078 | 1,82 | 0,26 | 4,86 |
| 0,904 | 21,7 | 1,34 | 2,78 |
| 1,103 | 26,48 | 1,42 | 2,62 |
| 2,01 | 48,25 | 1,68 | 2,35 |
| 5,911 | 141,87 | 2,15 | 1,89 |
| 6,93 | 166,34 | 2,22 | 1,87 |
| 7,941 | 190,59 | 2,28 | 1,81 |

RT_2NS

| Zeit (Tage) | Zeit (Stunde) | log Zeit (h) | pH |
|-------------|---------------|--------------|------|
| 0 | 0 | 0 | 5,54 |
| 0,059 | 1,42 | 0,15 | 4,02 |
| 1,372 | 32,93 | 1,52 | 2,22 |
| 4,95 | 118,8 | 2,07 | 2,2 |
| 6,018 | 144,42 | 2,16 | 2,1 |
| 6,969 | 167,25 | 2,22 | 1,98 |
| 7,979 | 191,5 | 2,28 | 1,95 |
| 9,992 | 239,8 | 2,38 | 1,91 |
| 10,938 | 262,5 | 2,42 | 1,9 |
| 11,924 | 286,17 | 2,46 | 1,85 |
| 19,924 | 478,17 | 2,68 | 1,72 |
| 23,986 | 575,67 | 2,76 | 1,58 |
| 28,104 | 647,5 | 2,81 | 1,65 |
| 30,986 | 743,67 | 2,87 | 1,59 |
| 32,186 | 771,75 | 2,89 | 1,64 |
| 37,917 | 910 | 2,96 | 1,55 |
| 73,063 | 1753,5 | 3,24 | 1,52 |

Tabelle TAN-14: Liste der bestimmten d-Werten von Hämatit und Goethit in der Proben RT_1NS und RT_2NS nach der Hydrolyse.

| RT_1NS nach Soxhlet | Hämatit Fe ₂ O ₃ | RT_1NS nach Soxhlet | Hämatit Fe ₂ O ₃ |
|---------------------|--|---------------------|--|
| | 33-664 | | 33-664 |
| dA | dA | 1/d ² | 1/d ² |
| 3,6824 | 3,684 | 0,0737 | 0,0737 |
| 2,704 | 2,7 | 0,1368 | 0,1372 |
| 2,5153 | 2,519 | 0,1581 | 0,1576 |
| 2,288 | 2,292 | 0,191 | 0,1904 |
| 2,2076 | 2,207 | 0,2052 | 0,2053 |
| 1,8426 | 1,8406 | 0,2945 | 0,2952 |
| 1,698 | 1,6941 | 0,3468 | 0,3484 |
| 1,6038 | 1,5992 | 0,3888 | 0,391 |
| 1,4848 | 1,4859 | 0,4536 | 0,4529 |
| 1,4534 | 1,4538 | 0,4734 | 0,4731 |

Tabelle TAN-14 (Fortsetzung).

| RT_2NS nach Soxhlet | Goethit FeO(OH) | RT_2NS nach Soxhlet | Goethit FeO(OH) | RT_2NS nach Soxhlet | Hämatit Fe ₂ O ₃ | RT_2NS nach Soxhlet | Hämatit Fe ₂ O ₃ |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|---|------------------------|---|
| | 29-713 | | 29-713 | | 33-664 | | 33-664 |
| dA | dA | 1/d ² | 1/d ² | dA | dA | 1/d ² | 1/d ² |
| 4,169 | 4,183 | 0,0575 | 0,0572 | 3,68 | 3,684 | 0,0738 | 0,0737 |
| 2,701 | 2,693 | 0,1371 | 0,1379 | 2,701 | 2,7 | 0,1371 | 0,1372 |
| 2,579 | 2,583 | 0,1503 | 0,1495 | 2,516 | 2,519 | 0,158 | 0,1576 |
| 2,567 | 2,572 | 0,1518 | 0,1512 | 2,288 | 2,292 | 0,191 | 0,1904 |
| 2,449 | 2,45 | 0,1667 | 0,1666 | 2,206 | 2,207 | 0,2055 | 0,2053 |
| 1,714 | 1,7192 | 0,3404 | 0,3383 | 1,842 | 1,8406 | 0,7131 | 0,2952 |
| 1,561 | 1,5614 | 0,4104 | 0,4102 | 1,697 | 1,6941 | 0,3473 | 0,3484 |
| 1,51 | 1,5091 | 0,4386 | 0,4391 | 1,602 | 1,5992 | 0,3897 | 0,391 |
| | | | | 1,487 | 1,4859 | 0,4522 | 0,4529 |
| | | | | 1,454 | 1,4538 | 0,473 | 0,4731 |

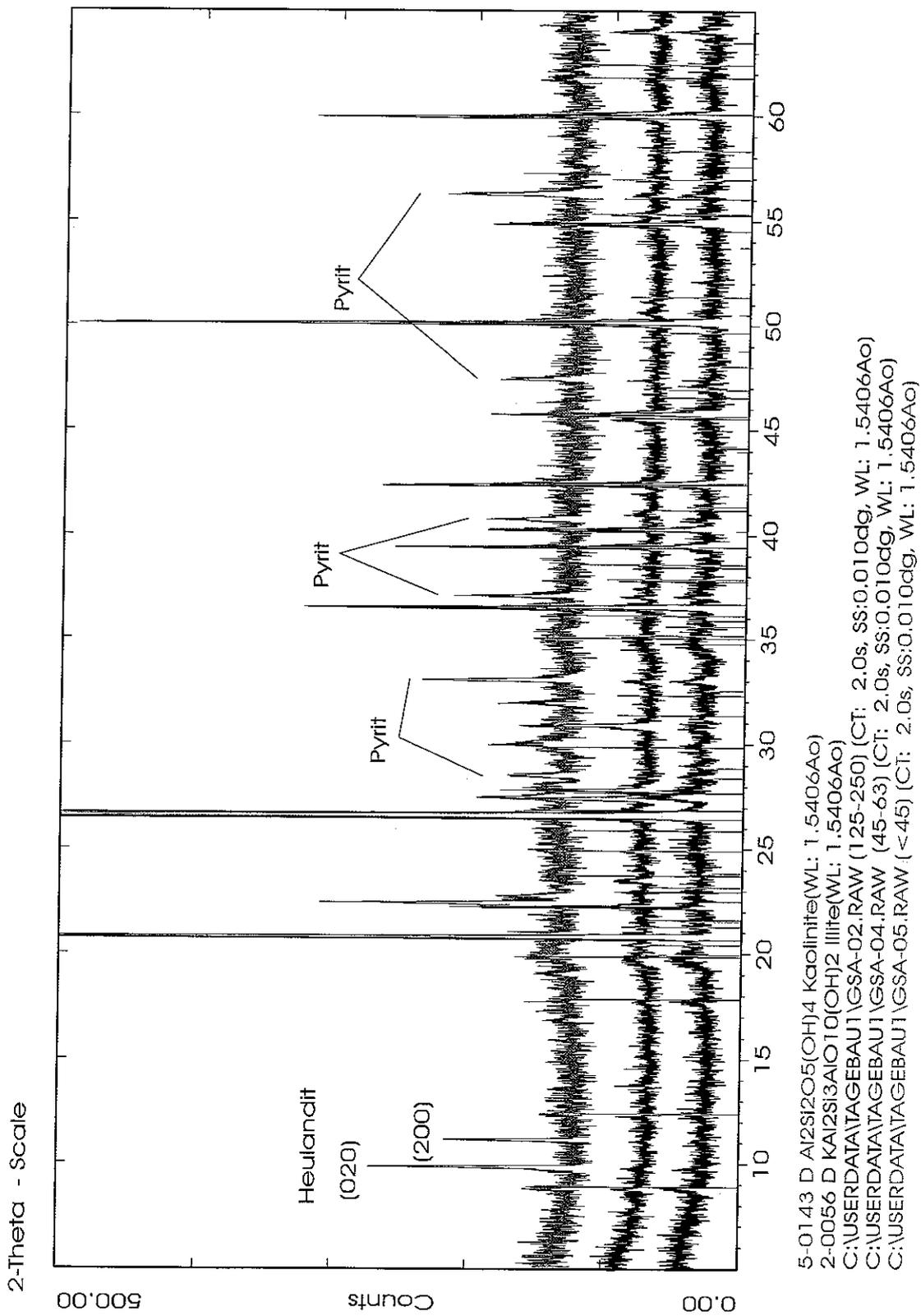
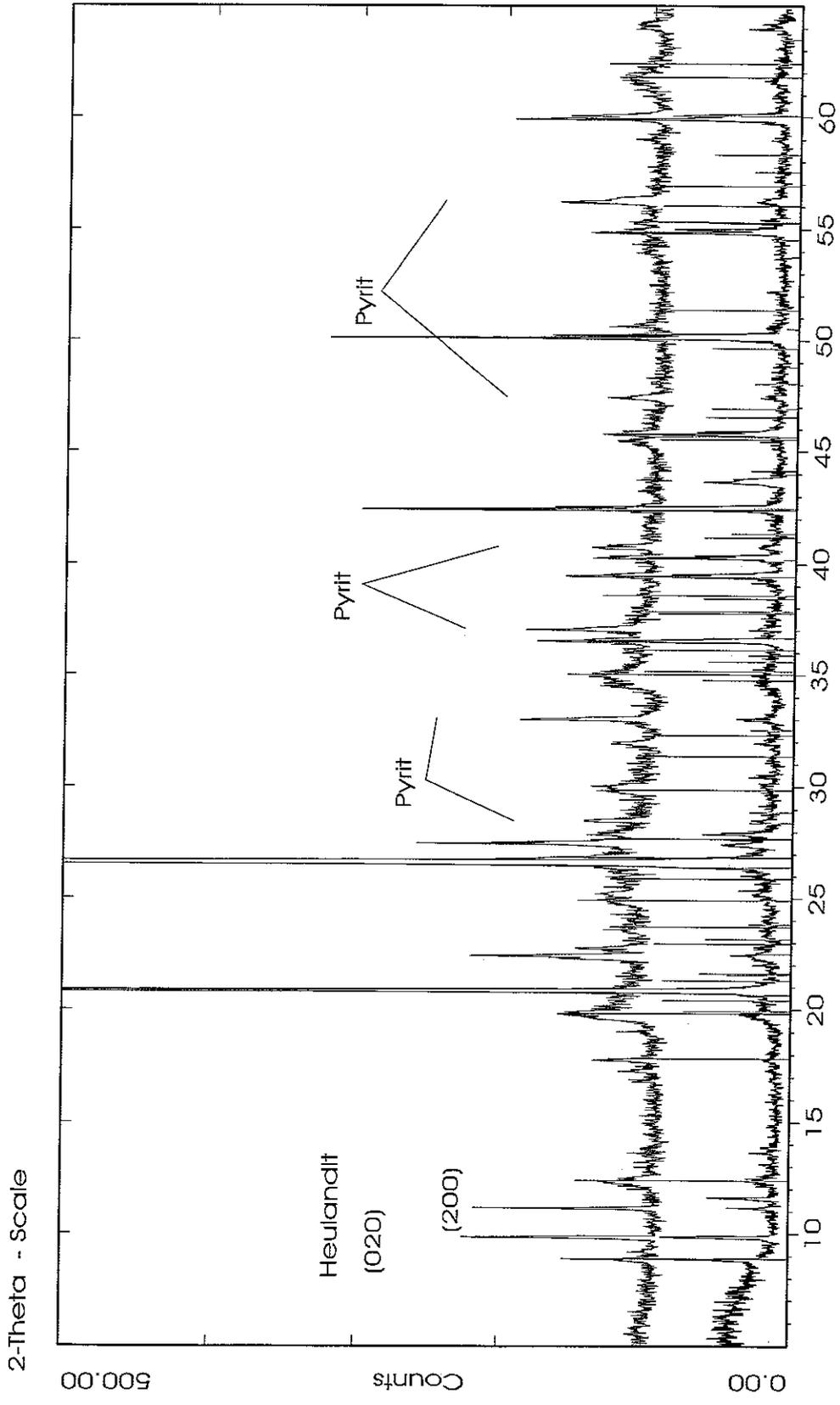


Abbildung AN 1: Probe GSA_1. Röntgendiffraktogramme der Korrefraktionen (125-250 μm), (45 - 63 μm) und <45 μm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).



5-0143 D Al₂Si₂O₅(OH)₄ Kaolinite(WL: 1.5406Ao)
 2-0056 D KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Illite(WL: 1.5406Ao)
 C:\USERDATA\TAGEBAU2\GSA_G.RAW (Getrocknet) (CT: 5.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406A)
 C:\USERDATA\TAGEBAU2\GSA_TM.RAW (CT: 5.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

Abbildung AN 2: Probe GSA_2. Röntgendiffraktogramme der getrockneten und an Quarz abgereicherten Probe (CuK α -Strahlung).

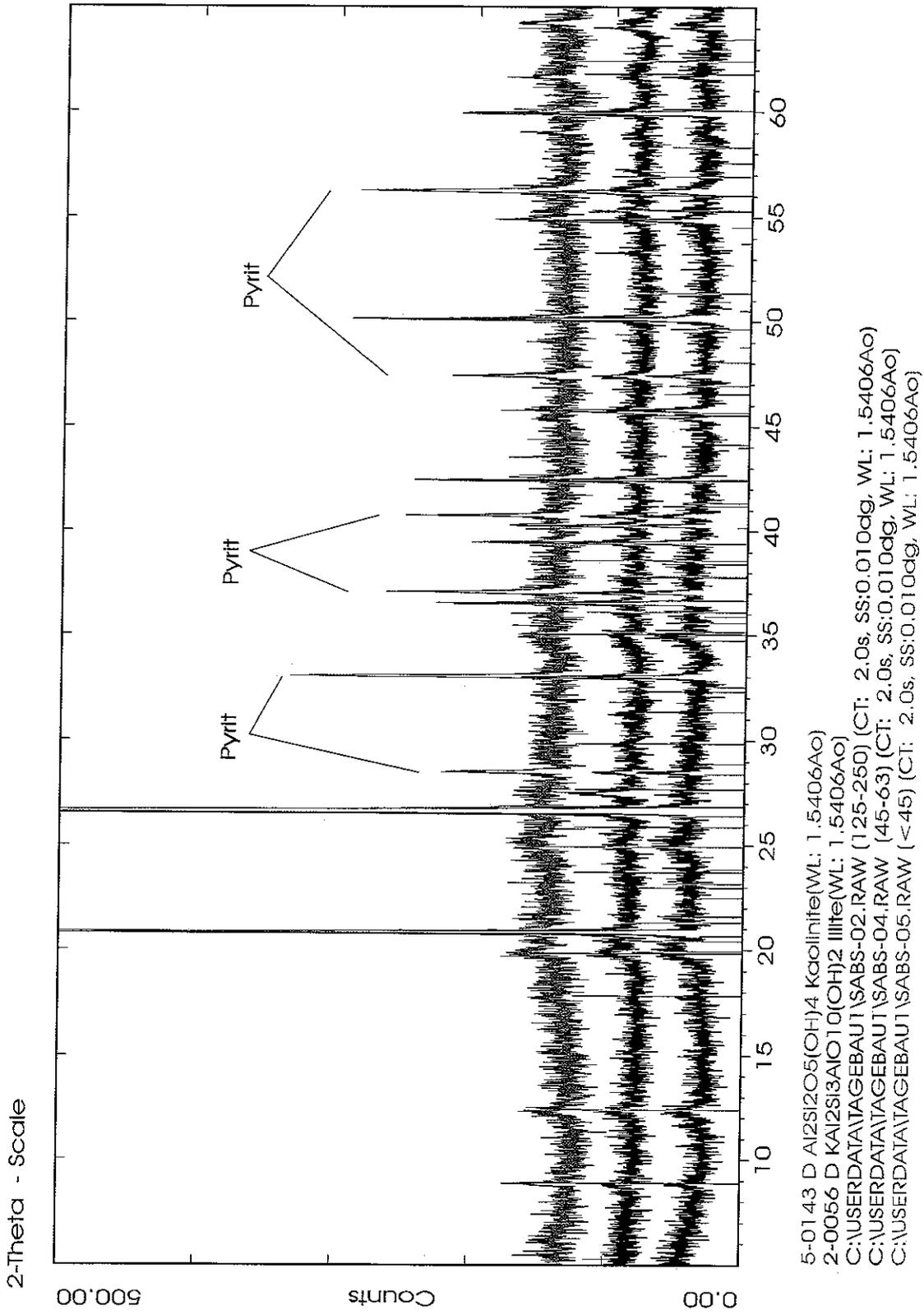
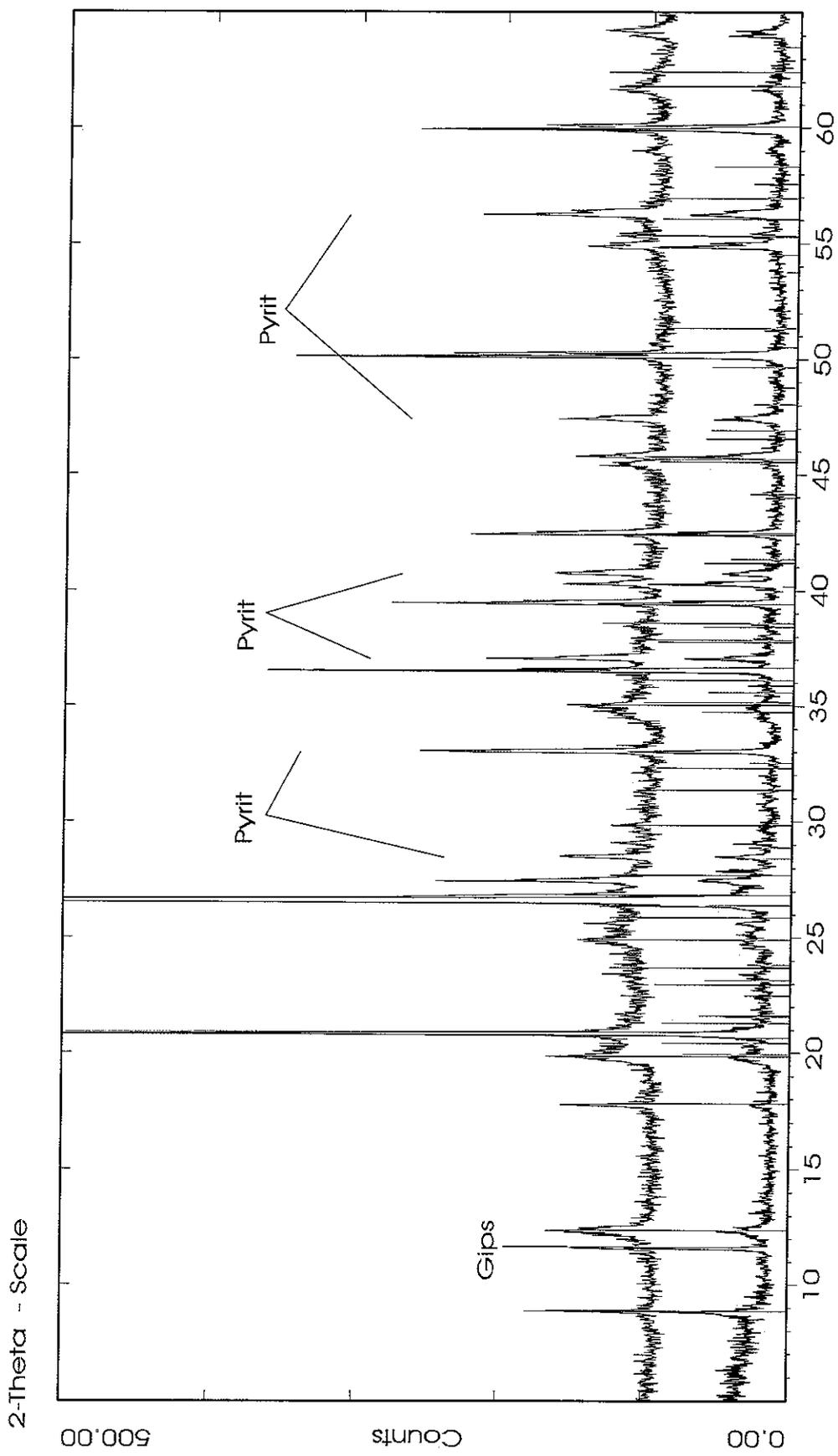


Abbildung AN 3: Probe SABS_1. Röntgendiffraktogramme der Korrefraktionen (125–250 μm), (45 – 63 μm) und <45 μm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).



5-0143 D Al₂Si₂O₅(OH)₄ Kaolinite(WL: 1.5406Ao)
 2-0056 D KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Illite(WL: 1.5406Ao)
 C:\USERDATA\TAGEBAU2\SABS_G_RAW (Getrocknet) (CT: 5.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)
 C:\USERDATA\TAGEBAU2\SABS_TM_RAW (CT: 5.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

Abbildung AN 4: Probe SABS_2. Röntgendiffraktogramme der getrockneten und an Quarz angereicherten Probe (CuK α -Strahlung).

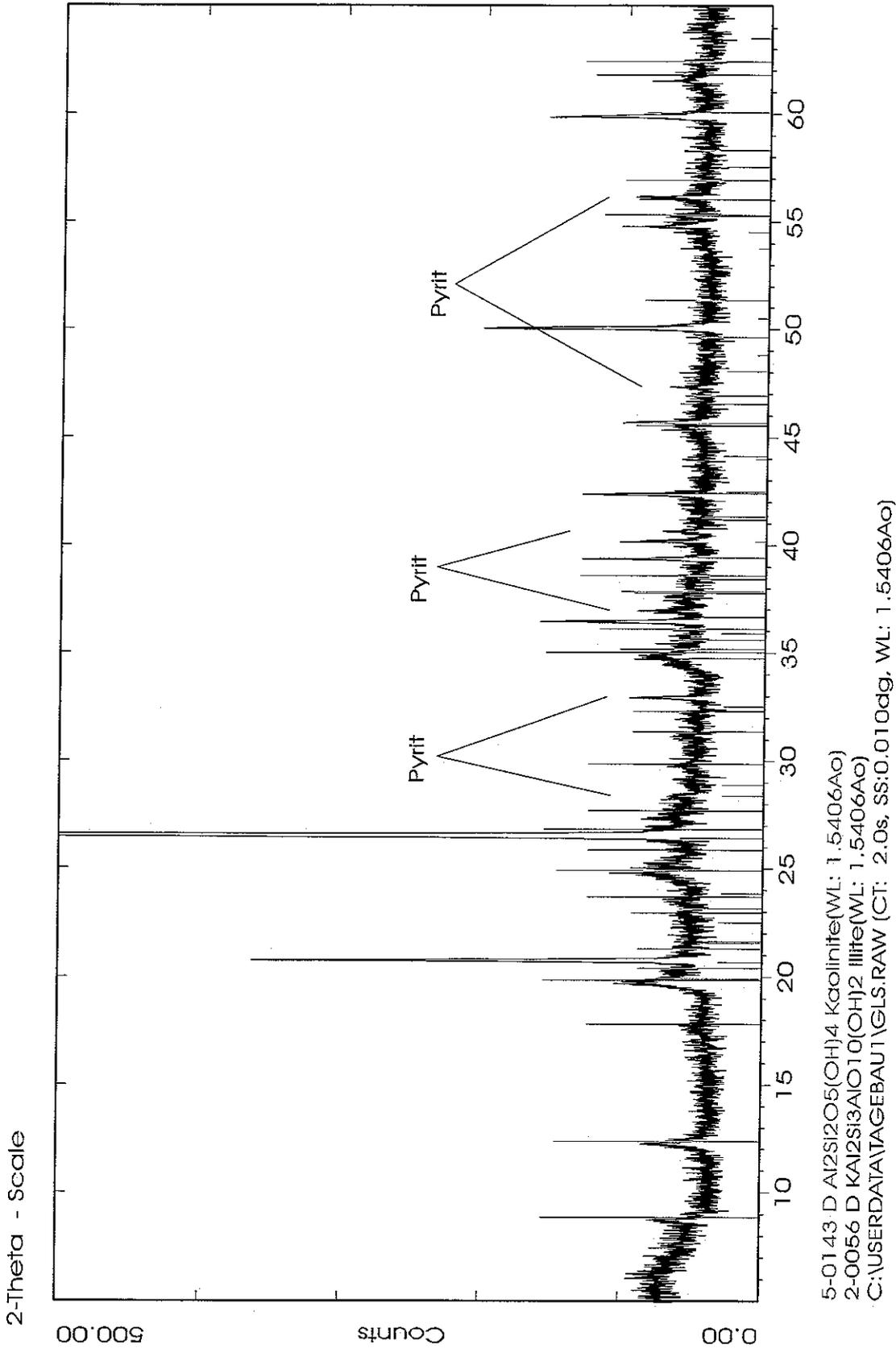
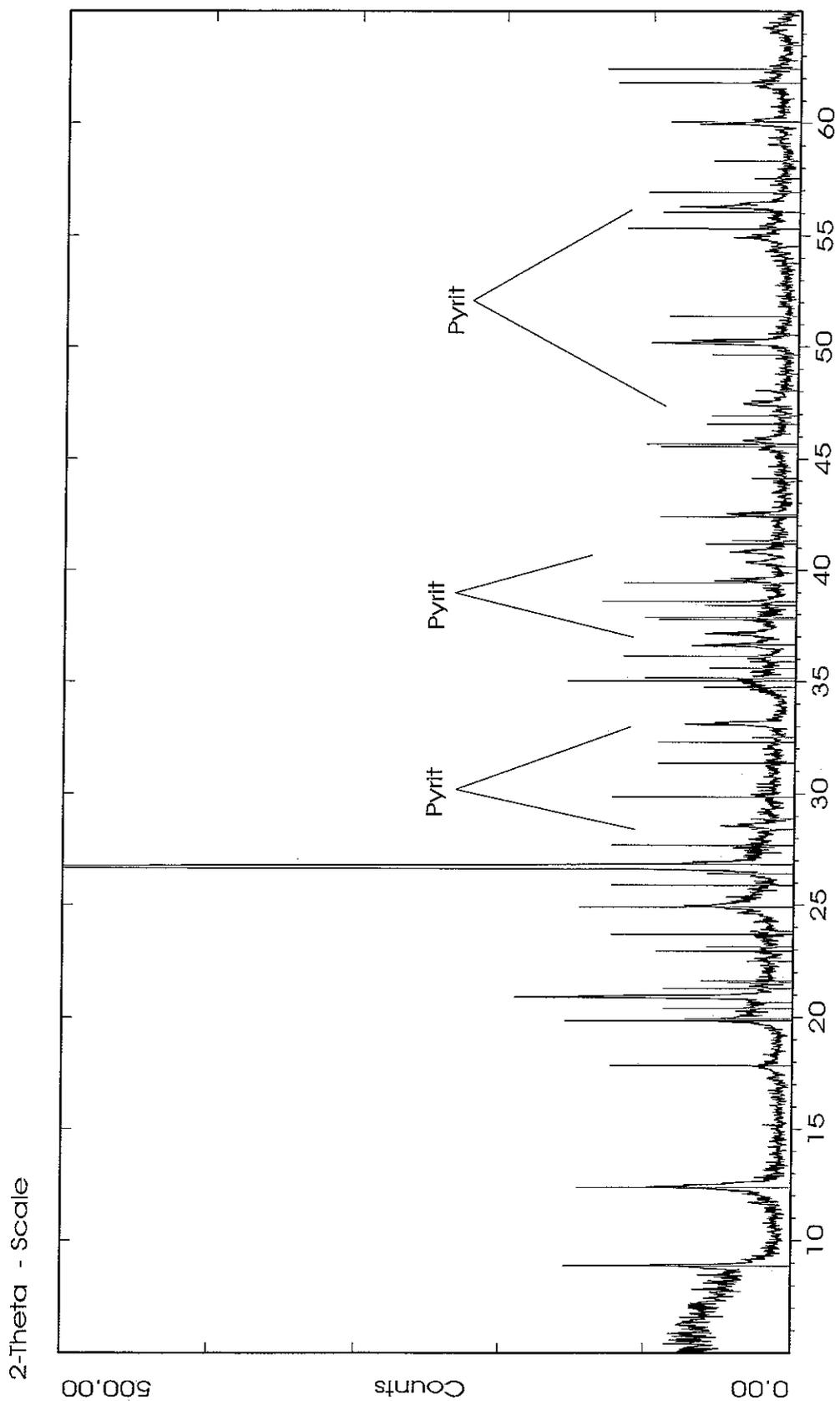


Abbildung AN 5: Probe GLS_1. Röntgendiffraktogramm der Gesamtprobe (CuK α -Strahlung).



5-0143 D Al₂Si₂O₅(OH)₄ Kaolinite(WL: 1.5406Ao)
 2-0056 D KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ Illite(WL: 1.5406Ao)
 C:\USERDATA\TAGEBAU2\GLS_G.RAW (Getrocknet)(CT: 5.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

Abbildung AN 6: Probe GLS_2. Röntgendiffraktogramm der Gesamtprobe (CuKα-Strahlung).

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

- Tabelle TA-1: Mineralgehalte der Abfolgen der Beckenfazies – über mehrere Proben gemittelte Massenanteile (BELLMANN et al., 1984).
- Tabelle TB-1: Korngrößenverteilungen von Sedimentproben aus dem Unverritzten im Tagebau Zwenkau.
- Tabelle TB-2: Die röntgendiffraktometrische Befunde in relativer Aussage.
- Tabelle TB-3: Pyrite als Quelle von Schwermetallen.
- Tabelle TB-4: d-Werte der Reflexe (020) und (200) von Heulanditen aus dem Grauen Sand, der SGM-Bohrung in Cospuden und von der Kippe in Zwenkau.
- Tabelle TB-5a: Phasenbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau von BELLMANN, 1976 und KITTSTEINER, 1998.
- Tabelle TB-5b: Phasenbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau von BELLMANN, 1976 und KITTSTEINER, 1998 (Normiert auf das Profil Nr 5 – Abbildung B 9, Abbildung B 10a und b).
- Tabelle TB-5c: Phasenbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau (Normiert auf das Profil Nr 5 - Abbildung B 9, Abbildung B 10c).
- Tabelle TB-6: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimentproben aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau (Röntgenfluoreszenzanalyse).
- Tabelle TB-7: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimentproben aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau für Konzentrationsdreieck ausgerechnet (Röntgenfluoreszenz-analyse).
- Tabelle TB-8: Die löslichen Inventare der Proben aus dem Unverritzten (mg/l).
- Tabelle TC-1: Korngrößenverteilung in teufenabhängigen Sedimentproben aus der SGM-Bohrung.
- Tabelle TC-2: Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Phosphoritknolle.
- Tabelle TC-3: Herkunft einzelner Hauptbestandteile der Lösungen.
- Tabelle TC-4: Die pH-Werte der Extraktionslösungen der Proben aus der SGM-Bohrung.
- Tabelle TD-1: r-Werte amorpher Anteile ($r = 0,63 \lambda / \sin\theta$).
- Tabelle TD-2: Elementgehalte der eisenhaltigen Beläge auf Kieseln des Oberflächenbereichs der Kippe in Zwenkau, der 1994 entstand
- Tabelle TD-3: Minerale, die aus den wasserlöslichen Inventaren im Oberflächenbereich der Kippen beim Verdunsten kristallisieren.
- Tabelle TD-4: Gelöste Inventare aus der Pyritoxidation in 1m³ Kippe (minimale und maximale Konzentrationen).
- Tabelle TE-1: Ergebnisse der sechswöchigen Soxhlet-Experimente mit Pyritkörnern
- Tabelle TE-2: Verhältnisse von Fe/S, P, Pb und Cu im getrockneten Niederschlag nach sechswöchigen Soxhlet-Experimenten in Abhängigkeit von der Korngröße (alle Werte in Atom%).
- Tabelle TE-3: Chemische Zusammensetzung der Reaktionslösungen aus den Soxhletexperimenten.
- Tabelle TE-4: Elementanreicherung im Jarositkonzentrat aus Zwenkau (ZW_33) *(ICP-Messung).
- Tabelle TE-5: Analyse mit der Mikrosonde; (Na, K)-Jarosit.
- Tabelle TE-6: Zur Kristallchemie der Alunite $A^+M_3^{3+}(TO_4)_2(OH)_6$.
- Tabelle TE-7: Temperaturabhängige Massenverluste aus den 3 thermischen Analysen.
- Tabelle TE-8: Halbquantitative Festkörperanalysen der Proben RT_1N und RT_2N.
- Tabelle TE-9: Halbquantitative Analyse (EDX) der Jarosite vor und nach der Hydrolyse.

- Tabelle TE-10: Halbquantitative Analyse (EDX) der Jarosite vor und nach der Hydrolyse.
Tabelle TE-11: Chemische Analyse der Lösung im Destillationskolben.
- Abbildung A 1: Soxhletapparatur.
Abbildung A 2: Geologische Schichtenfolge des Tagebaus Cospuden.
Abbildung A 3: Geologischer Schnitt durch das Braunkohlenabbau Feld Cospuden-Zwenkau, Länge 5,6 km (Persönl. Mitt., Prof. Gläßer, UFZ-HG, Halle).
Abbildung A 4: Niederschläge 1996 und 1997 auf der Kippe Zwenkau (Quelle TU-Braunschweig).
Abbildung B 1: Summenkurve der Korngrößen in den Sedimentproben GSA_1 und SABS_1 aus dem Unverritzten.
Abbildung B 2a: Sekundärelektronenbild (SE-Bild) einer Pyritleiste und zugehörige EDX-Analyse aus dem Konzentrat der Probe SABS_1.
Abbildung B 2b: Typische Framboide aus dem Konzentrat der Probe SABS_1 (SE-Bild, REM).
Abbildung B 2c: Pyrite aus der Kohle und zugehörige EDX-Analyse (SE-Bild, REM).
Abbildung B 3a: Probe GSA. Röntgendiffraktogramme der Kornfraktionen (125 – 250 μm), (45 – 63 μm) und < 45 μm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
Abbildung B 3b: Probe SABS. Röntgendiffraktogramme der Kornfraktionen (125 – 250 μm), (45 – 63 μm) und < 45 μm ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
Abbildung B 3c: Probe GLS. Röntgendiffraktogramm der Gesamtprobe ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
Abbildung B 3d: Proben GSA und SABS. Röntgendiffraktogramme der an Quarz abgereicherten Proben ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
Abbildung B 4: Zusammengefasste Diagramme der thermischen Analyse der Proben GSA, GLS und SABS.
Abbildung B 5a und b: Topologische Einheiten im Heulandit (Fig 0.2AA und 0.2AB aus GOTTARDI & GALLI, 1983, S. 31).
Abbildung B 6: Der Struktur von Heulandit in Polyederdarstellung nach HAMBLEY and TAYLOR, 1984 (gelb: SiO_4^- , AlO_4^- -Tetraeder, rot: Ca, hellblau: O, dunkelblau: H).
Abbildung B 7: Variation der d-Werte (200) und (020) für Heulandit als Ausdruck der Änderung der Zusammensetzung
Abbildung B 8: Röntgendiffraktogramme der Proben GSA 1a, 1d sowie GSA 2a, 2c. Lage und Intensität der Heulandit-Reflexe (020) und (200). Bemerkenswert ist die Lageverschiebung zu kleineren d-Werten sowie die Intensitätsverminderung im Laufe der Pyritoxidation durch die begleitende Desaluminierung und Austausch der Erdalkalien bzw. Alkalien im sauren Milieu. Die Ausgangsproben 1a und 2a besitzen unterschiedliche Metrik. Die Probe 1a enthält wahrscheinlich verschieden zusammengesetzte Heulandite (Asymmetrie des 020-Reflexes).
Abbildung B 9: Geschätzte Variation der Pyritgehalte über den geologischen Schnitt.
Abbildung B 10: Mittlerer Phasenbestand der Sedimentproben aus dem ungestörtem Profil a) nach KITTSTEINER, 1998, b) nach BELLMANN, 1976, c) nach BELLMANN, 1976, für den Abraum in Cospuden und Zwenkau.
Abbildung B 11: Vergleich der chemischen Analysen der Proben aus dem Unverritzten.
Abbildung B 12a und b: Die durch Teiloxidation der Pyrite verursachten wasserlöslichen Inventare der unterschiedlich gelagerten Proben aus dem Unverritzten.
Abbildung C 1: Summenkurve der Korngröße in den Sedimentproben aus der SGM-Bohrung in Cospuden.

- Abbildung C 2: Korngrößenverteilung der Sedimentproben aus der SGM-Bohrung als Blockdiagramm.
- Abbildung C 3: Teufenabhängiger relativer Phasenbestand in der SGM-Bohrung in Cospuden.
- Abbildung C 4: Röntgendiffraktogramm der Sedimentprobe aus 18 m Tiefe der SGM-Bohrung (CuK α -Strahlung $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Hervorgehoben ist der „amorphe Buckel“ des SiO₂-Gels.
- Abbildung C 5: Röntgenbeugungsaufnahme einer Phosphoritknolle (Blau – Quarzlinie, Rot–Gipslinien, die übriggebliebenen Linien können Hydroxylapatit zugeordnet werden).
- Abbildung C 6: Chemische Zusammensetzung (Elemente ohne Sauerstoff) einer Phosphoritknolle aus der SGM-Bohrung in Cospuden.
- Abbildung C 7: Verhältnis von Sulfat- zu Magnesiumkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden.
- Abbildung C 8: Verhältnis von Sulfat- zu Magnesium- und Aluminiumkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden.
- Abbildung C 9: Verhältnis von Sulfat- zu Magnesium- und Aluminiumkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden, aus der Kippe in Zwenkau, aus SGM-Bohrung in Cospuden und min und max gelöste Inventare aus Pyritoxidation in 1 m³ Kippe.
- Abbildung C 10: Verhältnis von Kobalt- zu Nickelkonzentrationen in den Wasserproben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden.
- Abbildung C 11: Verhältnis von Kobalt- zu Nickelkonzentrationen in den Proben aus verschiedenen Wasserquellen des Tagebaus Cospuden und aus der Kippe in Zwenkau.
- Abbildung C 12: Verteilung der pH-Werte der wässrigen und sauren Auszüge als Funktion der Teufe am Beispiel der SGM-Bohrung in Cospuden.
- Abbildung D 1: Das ungestörte Profil der Braunkohlentagebaue Zwenkau und Cospuden sowie das der Kippen Cospuden und Zwenkau in einem Schema. Der oberste Bereich der Förderbrückenkippe stellt die Oxidationszone dar, die in der Bohrung in Cospuden unter der Bedeckung aufgefunden wurde.
- Abbildung D 2: Abbruch einer Rippe zum Randschlauch in Zwenkau, es ist eine deutliche Schichtung im oberen Bereich der Rippe zu erkennen
- Abbildung D 3: Aufschlagbereiche und vertikale Verdichtung im schematischen Kippenprofil, aus MATSCHAK, 1969.
- Abbildung D 4: Rippenoberfläche mit ausgespülten Feinkornanteilen und freigelegten Kieseln.
- Abbildung D 5: Spektralluftbild des Tagebaus Zwenkau, DLR, 23. Juli 1997. Die dunkelroten Flächen sind wassergefüllte Rippentäler, die einen erheblichen Anteil der Gesamt-oberfläche ausmachen und durch die starken Niederschläge der vorangegangenen Woche bedingt sind. Auch die Wärmestrahlung der elektrischen Antriebe der Abbaugeräte ist sowie der breite Bereich der Pyritoxidation auf der frischen Kippe, siehe dazu die kreisförmige Markierung.
- Abbildung D 6: Niederschläge über Zwenkau im Juli, August und September 1997.
- Abbildung D 7: Ort der Probeentnahme und Gasaustauschwege im oberen Bereich einer Rippe. Bisher sind nur Proben von der Rippenspitze genommen worden.
- Abbildung D 8: Diffraktogramme des Abraums in Zwenkau, Mitte 1991 in 0, 1 und 2 Metern Tiefe (Als Beispiel ist Gips unterlegt, ebenfalls dargestellt ist ein amorpher Anteil, besonders in den oberflächennahen Proben).

- Abbildung D 9: Diagramm der Flu-ktuationsbreite und r-Werte für amorphe SiO₂-Formen. Jede der unterschiedlichen amorphen Formen des SiO₂ ist durch die Lage eindeutig unterscheidbar. Die Lageparameter der drei Proben aus der Tabelle TD-1 sind eingezeichnet.
- Abbildung D 10: Raten der Pyritoxidation in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, aus NICHOLSON, 1994. Es sind die Daten von WILLIAMSON & RIMSTIDT, 1992, die von NICHOLSON et al., 1994, dargestellt wurden.
- Abbildung D 11: Kinetik der Pyritoxidation auf der Kippe; zum Vergleich sind die Raten mit der dargestellten Gleichung für Pyritkörner verschiedener Radien berechnet worden.
- Abbildung D 12: Teufenabhängige Entwicklung der Pyrit-, Gips- und Jarositkonzentrationen, schematisch dargestellt. Intensive Farben bedeuten hohe Mineralgehalte.
- Abbildung D 13: Schema der Grenzfälle der Wassersättigung im Boden.
- Abbildung D 14: Freigespülte Kiesel auf der 1994 geschaffenen Kippenoberfläche in Zwenkau zeigen durch ihre unterschiedliche Braunfärbung eisenhaltige Beläge an (beobachtet 1997).
- Abbildung D 15: Morphologie eisenhaltiger Beläge auf Kieseln des Oberflächenbereichs der Kippe in Zwenkau, der 1994 entstand, rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, Abbildung mit Sekundärelektronen (SE-Bild).
- Abbildung D 16: Eisen- und Sulfidgehalte im gesättigten Kippenmaterial, zeit- und ortsabhängig in Zwenkau.
- Abbildung D 17: Mittlere Konzentrationen der Hauptelemente orts- und zeitabhängig in Zwenkau nach Sättigung der Kippensedimentproben mit Wasser und 1/10N H₂SO₄-Lösung.
- Abbildung D 18: Verteilung der pH-Werte in wässrigen und schwefelsauren Extrakten aus der Kippe in Zwenkau, die teufen- und zeitabhängig genommen wurden.
- Abbildung D 19: Bilanzierung der wasserlöslichen Fe- und SO₄²⁻-Gehalte in der Oxidationszone in Bezug auf das Angebot aus der Pyritoxidation (35 kgm³).
- Abbildungen E 1a und b: REM-Aufnahmen und lokale EDX-Spektren von Pyritkörnern vor dem Soxhlet-Experiment. Skala: (a) 1 mm, (b) 10 µm.
- Abbildung E 2a, b, c: EDX-Spektren der getrockneten Niederschläge nach der Filtration
- Abbildung E 3: Röntgenbeugungsaufnahme der Probe (Kornfraktion > 250 µm, CuKα-Strahlung): A - Ausgangsmaterial, B - Pyritfraktion aus der Extraktionshülse, C - getrockneter Niederschlag nach der Filtration und D - getrockneter Rückstand nach dem Eindampfen
- Abbildung E 4: Röntgenbeugungsaufnahme der Probe (Kornfraktion 125 – 250 µm, CuKα-Strahlung): A - Ausgangsmaterial, B - Pyritfraktion aus der Extraktionshülse und D - Getrockneter Rückstand nach dem Eindampfen
- Abbildung E 5: Apparatur zur Pyritoxidation durch Fe³⁺ unter anaeroben Bedingungen
- Abbildung E 6: Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes durch die Pyritoxidation: Rote Datenpunkte stehen für die Oxidation durch Luft bei 79°C, grüne Datenpunkte entstammen der Oxidation durch Fe³⁺ unter anaeroben Bedingungen, die blauen Datenpunkte geben den Verlauf der freigesetzten Protonen aus der Hydrolyse von FeCl₃ an.
- Abbildung E 7a und b: Löslichkeit von Luft in Wasser bei normalem Druck, nach A.G. SILITTO 1939 (J. Roy. Techn. Coll. 4, 421/6, 422); Löslichkeit von Luft in Schwefelsäure.
- Abbildung E 9: Röntgenbeugungsaufnahme der angereicherten Sedimentprobe ZW_33, CuKα-Strahlung (Blau Na-Jarosit, syntetisch, JCPDS 36-0425).

- Abbildung E 10: REM-Aufnahme der Sedimentprobe ZW_33, die Korngrößen liegen bei 2-3 μm .
- Abbildung E 11: Synthetischer Jarosit vor und nach dem Kontakt mit Na-Wolframatlösung, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Blau -Jarosit, syntetisch, JCPDS 22-0827).
- Abbildung E 11-1a: 2D-Verknüpfung der FeO_6 -Oktaeder in Jarositen $\perp\text{M}$; E 11-1b. Abfolge der durch Tetraeder versteiften oktaedrischen Schichten in Richtung c .
- Abbildung E 11-2 und 3: (E 11-2) Blick auf die a,c -Ebene, die alternierende Verknüpfung der Tetraeder mit den oktaedrischen Dreieringen ist klar erkennbar. (E 11-3) Details der Verknüpfung der Oktaeder der Dreiering-Cluster in den Schichten mit den Tetraedern und die Lage der A-Kation, Blick in Richtung der c -Achse.
- Abbildung E 11-4 und 5: (E 11-4) Jarositstruktur, Blickrichtung ist etwa $[100]$. Details der Umgebung der großen AO_{12} -Polyeder, die Größe der c -Gitterkonstanten wird von der Größe der Tetraeder, der Dicke der Oktaederschicht und der Größe der A-Kationen bestimmt. (E 11-5) Leeres Koordinationspolyeder im oktaedrischen Sechsering zwischen den Tetraederspitzen.
- Abbildung E 12: Gitterkonstanten von Na-, H_3O - und K-Jarositen in einem a,c -Diagramm mit gespreizter a -Achse.
- Abbildung E 13: Variationsbreite der Gitterkonstanten von Alkalijarositen, Δa und Δc .
- Abbildung E 14: Zellvolumina der Alkalijarositen in Abhängigkeit von der c -Gitterkonstante.
- Abbildung E 15a und b: Verlauf der Gitterkonstanten der Alkali-Jarosite in Abhängigkeit von der Größe der A-Kation.
- Abbildung E 16a und b: (E 16a) Verlauf der Metrik der K-Alunite in Abhängigkeit von der Größe der M^{3+}O_6 -Oktaeder; (E 16b) Verlauf der Metrikwerte der Mischkristalle Alunit-Jarosit; (E 16c) Verlauf der Metrik zwischen Sulfat- und Chromat-Jarosit.
- Abbildung E 17: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum des synthetischen Jarosits (HT).
- Abbildung E 18: Röntgenbeugungsaufnahme des synthetischen Jarosits (HT), unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827.
- Abbildung E 19: a,c -Metrikdiagramm zur Differenzierung der Jarosite.
- Abbildung E 20: Thermoanalyse des synthetischen Jarosits (HT).
- Abbildung E 21: Thermoanalyse des synthetischen Jarosits (RT_1N).
- Abbildung E 22: Thermoanalyse des synthetischen Jarosits (RT_2N).
- Abbildung E 23: Thermoanalyse des Natriumjarosits (ZW_33).
- Abbildung E 24: IR-Spektren der synthetischen Jarositproben HT, RT_1N und RT_2N.
- Abbildung E 25: Apparatur zur Synthese von Jarositen bei Raumtemperatur durch Oxidation einer vorgelegten Lösung von FeSO_4 und K_2SO_4 durch H_2O_2 .
- Abbildung E 26: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_1V und RT_1N], unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung E 27: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_2V und RT_2N], unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung E 28: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_4N] unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).
- Abbildung E 29a: Röntgenbeugungsaufnahme der synthetischen Jarosite [RT_5V und RT_5N], unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

- Abbildung E 29b: Röntgenbeugungsaufnahme des synthetischen Jarosits [RT_5V] und Diagramm von Schwertmannit, unterlegt ist das Liniendiagramm JCPDS 22-0827 (CuK α -Strahlung).
- Abbildung E 30: pe-pH-Diagramm zur Stabilität von Schwertmannit, BIGHAM et al., 1996.
- Abbildung E 31: Verteilungsdiagramme der löslichen Komplexe des Eisens bei verschiedenen Temperaturen, aus HÄRTIG et al., 1990.
- Abbildung E 32: Zeitliche Änderung der Konzentrationen von K, Fe und SO $_4$ im Verlaufe der Auflösung von Jarosit und Chromatjarosit, KFe $_3$ (CrO $_4$) $_2$ (OH) $_6$, nach BARON & PALMER, 1996a, b. Die Sättigungskonzentrationen werden nach etwa 500 h erreicht.
- Abbildung E 33: Probe RT_IN und RT_1NS: Morphologie und Korngrößen der Jarosite vor und nach der Extraktion (SE-Bilder, REM).
- Abbildung E 34: Lichtmikroskopische Aufnahme des Ausgangsmaterials und des Reaktionsprodukts, Bildbreite 14 cm. Das Ausgangsmaterial steht noch in einem festeren Kornverband, und die Hydrolyse erfolgt offensichtlich von außen nach innen.
- Abbildung E 35: Morphologie und Korngrößen vor und nach der Extraktion. Die Ausgangsprobe besitzt in diesem Fall eine geringere Korngröße im Bereich von etwa 1 μ m. Die Sekundärphasen besitzen Durchmesser von bis zu 3 μ m (SE-Bilder, REM).
- Abbildung E 36: Lichtmikroskopische Aufnahme des Ausgangsmaterials und des Reaktionsprodukts, Bildbreite 14 cm. Das Ausgangsmaterial steht noch in einem festeren Kornverband, und die Hydrolyse erfolgt offensichtlich von außen nach innen.
- Abbildung E 37: Stabilitätsfeld von Goethit und Hämatit in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Wasserdruck, DIAKONOV et al., 1994.
- Abbildung E 38: Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse der Probe RT_1NS. Neben eingesetztem Jarosit (JCPDS 22-0827 – rot) ist nur Hämatit (JCPDS 24-0072 – grün) als Neubildung vorhanden (CuK α -Strahlung).
- Abbildung E 39: Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse der Probe RT_2NS. Neben eingesetztem Jarosit (JCPDS 22-0827 – rot) sind Hämatit (JCPDS 24-0072 – grün) und Goethit (JCPDS 29-0713 – d. blau) als Neubildung vorhanden (CuK α -Strahlung).
- Abbildung E 40: Entwicklung der pH-Werte als Funktion der Hydrolysezeit (log t).
- Abbildung E 41: Vorrichtung zur temperatur- und zeitabhängigen Hydrolyse von Jarositen.
- Abbildung F 1: Schema der beobachteten Reaktionsabläufe in den Kippensedimenten durch die Pyritoxidation. Im gegenwärtigen Zustand endet die Reaktionskette in der Oxidationszone beim Jarosit mit niedrigen pH-Werten. Die Entwicklung des Phasen-geschehens durch Hydrolyse und Anhebung der pH-Werte ist gegenwärtig fiktiv.
- Abbildung F 2: Geschätzter geogener Hintergrund der Wässer und wasserlösliche Inventare im Abraum der Oxidationszone in Cospuden und Zwenkau im gesättigten Zustand.
- Abbildung F 3: Lösliche Inventare im Abraum der Oxidationszone in Cospuden und Zwenkau.
- Abbildung F 4: Schema der Vorgänge bei der Flutung der Kippenkörper.
- Abbildung F 5: Wasserlösliche Inventare nach der Flutung im Kippenkörper und Qualitätsziele in Gewässern.