

Beschaffenheitsprognose für den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität
Kiel zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte

Dissertation

von
Diplom-Geologe Felix Bilek
Geboren am 27.12.1970 in Nürnberg

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Dahmke (Kiel)

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. M. Ebert (Kiel)

Tag der Verleihung: 10. Nov. 2004

ISSN 1430-0176 Proceedings des DGFZ e.V., Heft 26, 2004

Herausgeber: Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.
Meraner Str. 10
01217 Dresden

Redaktion: Prof. Dr.-Ing. habil. L. Luckner

Verlag: Selbstverlag des Herausgebers
Verlagsort: Dresden, BR Deutschland

Bezugsmöglichkeit: beim Herausgeber

Der Nachdruck der Beiträge bedarf der Genehmigung durch den Herausgeber und der Quellenangabe

Vorwort und Danksagung

Ich hatte die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Rahmen meiner Tätigkeit am Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. (DGFZ) anzufertigen. Die große Bandbreite der hier bearbeiteten Themen, die intensive und sehr kollegiale Arbeitsatmosphäre und die gute nationale und internationale Vernetzung des Forschungsinstitutes bildeten eine hervorragende Ausgangsbasis für die Anfertigung dieser Arbeit. Für die durchweg sehr angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre möchte ich allen meinen Kollegen sehr danken.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ludwig Luckner, der immer versucht hat, mir die ganze Vielseitigkeit und Komplexität der Forschungsfelder Hydrologie und Geohydraulik weit über das unmittelbar erforderliche Maß hinaus nahe zu bringen. Mit seiner Begeisterungsfähigkeit und Energie hat er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Nur durch die dauernde intensive Diskussion mit ihm und meinen übrigen Kollegen war es möglich, die nötige Grundlage für diese Arbeit zu schaffen.

Besonders bin ich Herrn Dr. Florian Werner für seine vielen inhaltlichen Anregungen, sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit und für die vielen fruchtbaren Diskussionen dankbar.

Meine Faszination für die Hydro-Geochemie erwachte noch während des Studiums bei Herrn Prof. Dr. Andreas Dahmke. Er ermöglichte mir auch die Einreichung dieser Arbeit an der Christian-Albrechts-Universität Kiel und bot sich als betreuender Hochschullehrer an. Hierfür und für seine fachliche Begleitung möchte ich mich sehr bedanken.

Auch möchte ich mich bei Dr. Claus Nitsche, dem Leiter des Boden- und Grundwasserlabores Dresden (BGD) bedanken, der mich jederzeit und unbürokratisch mit Probenahmegerät, Tipps und Laborausrüstung unterstützte. Das Labor-Team (Doreen Tesche, Pia Helming, Brigitte Ehrlich, Michaela Michel und Dorit Schwedler) stand mir bei allen Fragen und Aufgaben immer mit Rat und Tat zur Seite, wofür ich mich sehr bedanken möchte.

Wesentlichen Anteil am Gelingen der Feld- und Laborarbeiten hatten auch eine Vielzahl von studentischen Hilfskräften und Praktikanten, von denen ich besonders Claudia Schierz, Hendrik Schöniger, Evelyn Hendel, Daniela Geyer und Marcel Gallert danken möchte.

Mit der Bearbeitung des abgeschlossenen Forschungsprojektes „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“ wurde mir die Gelegenheit gegeben, die Grundlagen für die vorliegende Arbeit zu schaffen. Dieses Projekt wurde vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) und von der LMBV (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft) finanziert, wofür ich mich bei beiden Institutionen bedanken möchte. Insbesondere Herr Dr. Gockel, Herr Dr. Benthous, Herr Petrik, aber auch viele andere Mitarbeiter der LMBV trugen durch ihre wertvolle Hinweise zur Geologie, Meteorologie und Hydrologie sowie zur Bergbau-Geschichte des Untersuchungsgebietes zum Gelingen der Arbeiten bei.

Besonders möchte ich mich auch bei meiner Frau Vanessa und meinen Kindern Nicolai und Finja für ihre große Rücksicht, für das viele Mutmachen und den Ansporn bedanken, den sie mir in den letzten beiden Jahren gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

Anhangverzeichnis.....	i
Symbole und Abkürzungen.....	ii
Kurzfassung.....	iv
Abstract.....	v
1 Einleitung.....	1
1.1 Stoffströme in Bergbaugebieten.....	2
1.2 Problematik und Zielstellung.....	2
1.3 Geografie des Niederlausitzer Braunkohlen-Reviers.....	4
1.4 Geologie des Niederlausitzer Braunkohlen-Reviers.....	5
2 Grundlagen zur Geochemie von Tagebaugebieten.....	7
2.1 Das Aziditäts-Konzept.....	7
2.1.1 Definition von Azidität.....	7
2.1.2 Änderung und Speicherung der Azidität.....	8
2.1.3 Aziditäts-Bilanz der Metallsulfid-Lösung bzw. -Fällung.....	9
2.2 Redox-Verhältnisse in Kippen.....	11
2.2.1 Grundlagen.....	11
2.2.2 Elektronenakzeptoren.....	13
2.2.3 Elektronendonatoren.....	15
2.2.4 Untersuchungsbedarf.....	17
2.3 Sulfidfällung.....	17
2.3.1 Sulfidbildung.....	17
2.3.2 Eisensulfid-Fällung.....	18
2.3.3 Untersuchungsbedarf.....	19
2.4 Verwitterung von Feldspäten.....	21
2.4.1 Bedeutung der Feldspat-Verwitterung.....	21
2.4.2 Grundlagen.....	21
2.4.3 Untersuchungsbedarf.....	24

3	Untersuchungsmethodik.....	26
3.1	Geländeuntersuchungen.....	26
3.1.1	Historische Erkundung.....	26
3.1.2	Beprobung des Kippenkörpers.....	28
3.1.3	Kartierung der Vegetation zur Bestimmung der Grundwasserneubildung.....	30
3.2	Sedimentcharakterisierung	33
3.2.1	Mineralogische Untersuchungen.....	33
3.2.2	Thermische Bestimmung der Schwefel- und Kohlenstoff-Verbindungen.....	33
3.2.3	Bestimmung der effektiven Kationen-Austauschkapazität.....	33
3.2.4	Sequentielle Extraktion.....	34
3.3	Versuche.....	36
3.3.1	Differentialreaktor zur Untersuchung der Feldspat-Verwitterung.....	36
3.3.2	Batch-Versuche zur Reaktionskinetik der organischen Substanz.....	41
3.3.3	Säulenanlage zur Untersuchung der Sulfidfällung.....	45
3.4	Das hydraulische Modell.....	48
3.4.1	Programmcode.....	48
3.4.2	Aufbau des geologischen Modells.....	49
3.4.3	Randbedingungen.....	52
3.4.4	Kalibrierung.....	54
4	Parameterermittlung.....	56
4.1	Charakterisierung der Kippensedimente.....	56
4.1.1	Bestimmung der Korngrößenspektren und Schluff-Aggregat-Verteilung.....	56
4.1.2	Mineralogische Untersuchungen.....	57
4.1.3	Ergebnisse der KAK-Bestimmung.....	58
4.1.4	Bestimmung der Sulfat-, Sulfid-, Karbonat- und der C _{org} - Gehalte.....	59
4.1.5	Ergebnisse der sequentiellen Extraktion.....	60
4.1.6	Interpretation der Untersuchungsergebnisse.....	63
4.2	Charakterisierung der Grundwasser-Beschaffenheit.....	67
4.2.1	Multi-Level-Beprobungen der GWMSt B10.....	67
4.2.2	Mögliche Redox-Reaktionen in der Kippe.....	71
4.3	Feldspatverwitterung.....	74
4.3.1	Sekundärphasen in der Kippe des Sedlitzer Südfeldes.....	74
4.3.2	Stabilitätsberechnungen für das Kippengrundwasser.....	74
4.3.3	Laborative Bestimmung der Feldspat-Verwitterungsrate.....	80
4.3.4	Diskussion.....	82
4.4	Reaktionskinetik des organischen Materials in der Kippe.....	85
4.4.1	Versuchsergebnisse.....	85
4.4.2	Diskussion.....	90
4.4.3	Schlussfolgerungen.....	94
4.5	Induzierte Sulfidfällung.....	95
4.5.1	Durchführung des Blindversuches.....	95
4.5.2	Inokulation und Vorversuch.....	96

4.5.3	V Versuchsergebnisse.....	96
4.5.4	D Diskussion der Schwefel-, Eisen- und Kohlenstoff-Bilanz.....	103
4.5.5	S Schlussfolgerungen.....	106
4.5.6	B Bestimmung des Alkalinitätsgewinns.....	108
5	Das Prognosemodell.....	110
5.1	Berechnung der Grundwasserströmung.....	110
5.1.1	Z Zukünftige Strömungsverhältnisse.....	110
5.1.2	W Wasserbilanzen für Gewässer und Kippenkörper.....	113
5.2	Genesemodell Kippengrundwasser.....	117
5.2.1	A Abschätzung des ursprünglichen Karbonat-Gehaltes.....	117
5.2.2	G Genesemodell.....	117
5.3	Transport- und Reaktionsmodellierung.....	122
5.3.1	H Hydraulik.....	122
5.3.2	G Geochemie.....	123
5.3.3	E Ergebnisse.....	130
6	Diskussion und Schlussfolgerungen.....	134
6.1	Bestimmung des spezifischen Stoffvorrates.....	134
6.1.1	S Sedimentgebundener Stoffvorrat.....	134
6.1.2	I Im Porenwasser gelöster gesamter Vorrat.....	135
6.1.3	B Bestimmung des durchströmten Kippenvolumens.....	136
6.2	Bestimmung der heutigen Stoffverfügbarkeit.....	136
6.2.1	V Verfügbarkeit aziditätstragender Feststoffe des immobilen Porenraums.....	136
6.2.2	B Bindung von Azidität durch natürliche Sulfid-Fällung.....	137
6.2.3	B Bindung von Azidität durch Silikat-Verwitterung.....	138
6.2.4	B Bindung von Azidität durch künstlich induzierte Sulfid-Fällung.....	140
6.3	Bestimmung des Grundwasservolumenstromes.....	142
6.4	Transport- und Reaktionsmodell.....	143
	Literaturverzeichnis.....	I

ANHANG

Anhangverzeichnis

1 Rohdaten

- 1.1 Koordinaten der Geländeprobenahmen im Untersuchungsgebiet
- 1.2 Siebanalysen der Kippensedimente aus der Bohrung B10
- 1.3 PH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Sedimenteluete; CS-Mat-Analytik
- 1.4 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion
- 1.5 Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen

2 Input-Files PHREEQC

- 2.1 pH-Anhebung durch Calcitl-Lösung
- 2.2 pH-Anhebung durch Eisenhydroxid-Lösung
- 2.3 pH-Anhebung durch Disulfid-Bildung
- 2.4 Vereinfachtes Kippengrundwassergenese-Modell
- 2.5 1D-Stromröhre Senftenberger See - Sedlitzer See

3 Beschaffenheitsprofile (Berechnungsergebnisse)

4 Hydraulisches Modell

- 4.1 Kalibrierung für das Jahr 2001
- 4.2 Prognose für das Jahr 2030
- 4.3 Modellschnitte

Abkürzungen und Symbole

Symbol	Maßeinheit	Erläuterung
A	[m ²]	Spezifische Oberfläche
a		Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Verhältnisses von sommerlicher zu gesamtjährlicher Wasserzufuhr beim BAGROV-Verfahren
B	[mm/a]	Beregnung
Eh	[V]	Redox-Potential bezüglich der Standard-Wasserstoff-Elektrode
Eh^0	[V]	Standard-Redox-Potential bezügl. Standard-Wasserstoff-Elektrode
ET_0	[mm/a]	Grasreferenzverdunstung
ETa	[mm/a]	aktuelle Verdunstung
$ET\ max$	[mm/a]	maximale Verdunstung
ε		Anteil des durchströmten Porenraumes
F	[C/mol]	Faraday Konstante
f		Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Landnutzung
f_H		Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Hangneigung
ΔG_r	[kJ/mol]	freie Reaktionsenthalpie = Änderung der freien Gibbschen Energie
IAP		Ionenaktivitätsprodukt
i	[m/m]	Gradient des Druckspiegels der Grundwasseroberfläche
K_d		Verteilungskoeffizient (skaliert)
k	[m/s]	Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert
L	[J/(m ² ·mm)]	spezielle Verdunstungswärme
m	[mol/kg _{H2O}]	Molalität
n		Effektivitätsparameter des BAGROV -Verfahrens zur Berücksichtigung der Landnutzung
n_K		korrigierter Effektivitätsparameter des BAGROV -Verfahrens
n_M		Anzahl der Tage pro Monat
K		Löslichkeitsprodukt; Gleichgewichtskonstante
k		Küstenfaktor zur Berücksichtigung des Einflusses küstennaher Strahlungsverhältnisse auf die Grasreferenz-Verdunstung
KRa	[mm/a]	tatsächlicher jährlicher kappilarer Grundwasseraufstieg
P_{korr}	[mm/a]	entsprechend der Messanordnung und der Jahreszeit korrigierter Niederschlag
$P_{korr,So}$	[mm/a]	entsprechend der Messanordnung und der Jahreszeit korrigierter Niederschlag in den Sommermonaten

$P_{kor,So}$	[mm/a]	entsprechend der Messanordnung und der Jahreszeit korrigierter Niederschlag in der Vegetationsperiode
θ_{nFK}	[Vol-%]	Nutzbare Feldkapazität
R	[J/(mol·K)]	Gaskonstante
r	[mol/(m ² ·s)]	Ratenkonstante der Stofffreisetzung
R_0	[J/cm ²]	Extraterrestrische Strahlung
R_G	[J/cm ²]	Globalstrahlung
R_I	[mm/a]	Hypodermischer Abfluss
R_O	[mm/a]	Oberirdischer Abfluss
R_U	[mm/a]	Grundwasserneubildung
S	[h/d]	Tatsächliche Sonnenscheindauer des Tages
SI		Sättigungsindex = log(IAP/K)
S_0	[h/d]	Astronomisch mögliche Sonnenscheindauer des Tages
U	[%]	Tagesmittel der rel. Luftfeuchte
T	[K]	Absolute Temperatur
UA	[a]	Umtriebsalter des Waldes
v	[m/s]	Abstandsgeschwindigkeit
v_D	[m/s]	Darcy-Geschwindigkeit = Filtergeschwindigkeit
We	[m]	Effektive Durchwurzelungstiefe
z		Ladungszahl
z_B	[m]	Vegetationshöhe

Abkürzung Ausgeschrieben

GWMSt	Grundwassermessstelle
KAK _{eff}	Effektive Kationenaustauschkapazität
LFH	Lausitzer Flözhorizont

Kurzfassung

Braunkohle-Tagebaukippen stellen Stoffquellen für Azidität-tragende Pyritverwitterungsprodukte dar. Am Beispiel der südlichen Außenkippe des ehemaligen Tagebaus Sedlitz wurde eine Prognose des zeitlichen Verlaufes und der Größe des Stoffstromes erstellt, welcher den Kippenkörper in Zukunft über den Grundwasserabstrom verlassen wird. Dazu wurde der zukünftige Kippengrundwasserleiter mittels mineralogischer und geochemischer Feststoffuntersuchungen als Stoffquelle und -senke charakterisiert. Zur Prognose wurden die als relevant eingestuften Sediment-Grundwasser-Wechselwirkungen quantifiziert und durch eine 1D-Transport- und Reaktionsmodellierung auf eine Stromröhre abgebildet. Die hydraulischen Verhältnisse wurden einem 3D-Großraummodell entnommen, welches zur Bilanzierung der Volumenströme, zur Berechnung von Aufenthaltszeiten und der Einzugsgebiete diente.

Es wurden keine Hinweise auf eine fortdauernde oxidative Sulfid-Verwitterung in der gesättigten Zone des Kippenkörpers gefunden, womit vorhandene Sulfide in Zukunft keine zusätzliche Aziditätsquelle mehr darstellen. Es kommt nicht zu einer sanierungsrelevanten natürlichen Sulfatreduktion durch Umsatz kippeneigener organischer Substanz. Lediglich gegenüber Fe(III) ist die kippeneigene organische Substanz reaktiv und stabilisiert die angetroffenen Redox-Verhältnisse im Fe(II)/Fe(III)-System in der gesättigten Zone. Geringe Fließgeschwindigkeiten im Vergleich zu den angrenzenden gewachsenen Grundwasserkörpern entkoppeln den Kippengrundwasserleiter auch hydraulisch von diesen.

Aufgrund der resultierenden langen Grundwasser-Aufenthaltszeiten im Kippenkörper und dem Fehlen anderer puffernd wirkender Minerale erlangt Feldspat-Verwitterung für die Beschaffenheitsentwicklung Bedeutung. Die in Festbett-Zirkulations-Versuchen bestimmten Verwitterungsraten an nativen Feldspäten erklären die im Feld beobachtete Teilpufferung der Mineralazidität. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bestätigen, dass aufgrund der abnehmenden, auf die spezifische Oberfläche bezogenen Raten und der mit fortschreitender Verwitterung zunehmenden spezifischen Oberfläche für die untersuchten nativen Feldspäte eine einfach bestimmbare massenbezogene Stoffaustragsrate gewählt werden kann.

Trotz großer Verweilzeiten stehen dem Schadstoffaustrag keine natürlichen Rückhalteprozesse in sanierungsrelevantem Umfang gegenüber. Laborversuche zur künstlich induzierten Eisensulfidfällung unter naturnahen Bedingungen zeigten, dass die vollständige Bindung der Azidität durch FeS-Fällung nach einer Einfahrphase ohne weitere Zusätze möglich ist. Jedoch stellt die ungleichmäßige Verteilung der Präzipitate im Untergrund ein Problem dar, welches in der weiteren Entwicklung eines praktikablen Sanierungsverfahrens gelöst werden muss.

Ohne künstlichen Eingriff erfolgt der zukünftige Stoffaustrag mit dem im Wesentlichen durch Grundwasserneubildung gespeisten Grundwasserstrom. Er wird aus dem zu Beginn der Kippengrundwassergenese entstandenen Stoffpool aus Sulfid- und Karbonat-Verwitterungsprodukten gespeist, der im Porenwasser und am Feststoff im immobilen Porenraum von Schluff-Aggregaten gebunden, vorliegt. Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeiten erfolgt sein Austrag über viele Jahrzehnte hinweg.

Abstract

Lignite-mining dumps are sources of pyrite-weathering products which increase the acidity of the groundwater. A prediction of the time dependant acidity- and mass-flux is presented, which leaves the dump located in the southern part of the shut-down Sedlitz mine. The sediments of the future dump aquifer are characterized as a source or a sink of mass and acidity using a variety of mineralogical and geochemical analytic techniques. To predict the future downstream water quality all sediment-groundwater-reactions, which were considered to govern the dump groundwater-genesis, were quantified and combined with a 1D-transport- and reaction model. The hydraulic boundary conditions were taken from a 3D-hydraulic model covering the whole area of investigation. This model was used to balance the hydraulic fluxes, to calculate retention times and the borders of the catchment areas.

No hints towards ongoing oxidation of sulphides within the saturated zone of the dump were found, which excludes the remaining sulphides to be a major source of acidity in the future. No sulphate reduction by natural organic material could be detected which would lead to a relevant natural attenuation. However the natural organic material reacts with Fe(III) which enters the dump via infiltrating acid surface-water and thus stabilizes the redox conditions, which remain controlled by the Fe(II)/Fe(III)-System in the saturated zone. Low groundwater velocities within the dump compared to the surrounding quaternary aquifers result in partial hydraulic decoupling of both groundwater bodies.

Because of the large retention times and the lack of other buffering minerals in the dump, feldspar-weathering becomes important for the groundwater genesis. Weathering rates were determined with fixed-bed circulation-reactor tests using native feldspar grains. They can make up for the partial buffering of the mineral acidity which must have been occurred according to the field measurements. Because of the declining surface related rate and the increasing surface due to ongoing weathering, it is possible to relate the total rate of weathering to the relative mass of feldspars in the investigated sediment.

Despite large retention times the mass and acidity transport out of the dump is not attenuated effectively by some natural process. Column-tests were performed to investigate enhanced ironmonosulphide precipitation under utmost natural conditions. Complete precipitation of the acidity-carrying ferrous iron as FeS was achieved solely by the addition of methanol after establishing a sulphate-reducer population. Fast FeS-precipitation leads to an accumulation of precipitates in the vicinity of the column inflow and their rather inhomogeneous distribution in the underground is expected. This problem has to be tackled in future work.

The future groundwater-, mass- and acidity flux out of the dump is driven mainly by the groundwater recharge. Its source is the mass which was generated by the sulphide- and carbonate-weathering during the early stages of dump groundwater genesis under rather oxidising conditions. The matter to be released in the future is stored in the pore water of the saturated zone and the immobile pore space of the silty aggregates which are part of the dump sediment. Because of low flow velocities its release to adjacent groundwater bodies will continue for decades.

1 Einleitung

1.1 Stoffströme in Bergbaugebieten

Alle geochemischen Vorgänge können als ein Hinstreben auf einen Gleichgewichtszustand angesehen werden. Dieser beschreibt unter den gegebenen Zustandsgrößen Temperatur, Druck sowie der gegebenen Stoffzusammensetzung den energetisch niedrigsten Zustand eines Systems. Dieser kann annähernd genau beschrieben werden, sofern die Zustandsgrößen über einen langen Zeitraum hinweg etwa gleich bleiben (Mason & Moore, 1985). Dann befinden sich die Reaktionspartner im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Reaktionsprodukten, und die freie Reaktionsenthalpie ist gleich null (**Gl. 1.1**).

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f\text{Prod}}^0 - \sum \Delta G_{f\text{Ed}}^0 = 0 \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Bei einer Auslenkung des Gleichgewichtes durch Änderung einer oder mehrerer Zustandsgrößen kommt es im Sinne des LE CHATELIERSchen Prinzips zu einer Reaktion des betrachteten Stoffsystems, in welcher es unter den „neuen“ Randbedingungen wieder dem Gleichgewichtszustand zustrebt. Sobald ein Stoffsystem (Mineralassoziationen, Wasser bestimmter Beschaffenheit) durch natürliche oder anthropogen herbeigeführte Prozesse in ein anderes geochemisches Milieu gelangt, setzt daher ein meist kinetisch gesteuerter Umwandlungsprozess ein. Im Rahmen der natürlichen Stoffkreisläufe durchlaufen die Elemente der Erdkruste verschiedene geochemische Milieus und werden Teil der jeweiligen dort stabilen Verbindungen.

Natürliche Stoffkreisläufe sind meist selbst durch ein stationäres Gleichgewicht geprägt, in welchem der Stoffzustrom in ein betrachtetes Reservoir langfristig gleich seinem Abstrom ist. Sind beide Stoffströme nicht gleich groß, so kommt es zu einer Speicheränderung, zu einer Anreicherung oder Verarmung (**Gl. 1.2**).

$$Q_{zu} = Q_{ab} \pm \Delta S \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Bergbau führt in diesem Sinne meist zu einer lokalen Erhöhung der Stoffströme und Reaktionsraten zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre über das natürliche Niveau hinaus und damit zu einem „Kurzschluss“ der natürlichen Stoffkreisläufe. Dies geschieht durch die Entwässerung der abzubauenen Strukturen, wodurch diese unter atmosphärische Bedingungen kommen. Weiterhin werden durch die Zerkleinerung und die Umlagerung des Abraumes und der Rohstoffe neue und frische Oberflächen geschaffen. Dadurch kommt es im Umfeld von Bergbaugebieten oft zur Anreicherung von Verwitterungsprodukten des abgebauten Gesteins und einem erhöhten Abstrom über das Grundwasser oder die Vorfluter. Erst über den anthropogen erhöhten geochemischen Stoffumsatz in Bergbaugebieten werden natürliche Verwitterungsprodukte durch ihre Aufkonzentration zum Problem.

Bei der Gewinnung von Braunkohle im Tagebauverfahren werden die hangenden quartären und tertiären Sedimente oft undifferenziert abgetragen. Dadurch kommt es zu einer Einmischung der ursprünglich direkt über oder zwischen den Kohleflözen anstehenden feinkörnigen Sedimente in den übrigen Abraum. Diese sogenannten Hangendschluffe und Zwischenmittel sind aufgrund ihres reduzierenden Ablagerungsmilieus oft reich an Eisensulfiden. Durch die für den Abbau nötige Grundwasserabsenkung treten die entstandenen Kippen-Mischsedimente vor, während und nach ihrer Umlagerung mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Fe(III) in Kontakt. Dadurch kommt es zur oxidativen Verwitterung der Sulfide und zur Freisetzung von Sulfat und Fe(II) sowie zu einer Freisetzung von Protonen. Eine deutliche pH-Absenkung erfolgt dabei erst nach der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) und bei der versauernd wirkenden Fällung von Fe(III)-Hydroxiden. Dies geschieht vornehmlich im Porenwasser der ungesättigten Zone oder bei Austritt des Kippen-Grundwassers in Oberflächengewässer.

1.2 Problematik und Zielstellung

Im Zuge der Wiedervereinigung der beiden deutschen Staaten erfolgte eine energiepolitische Umstrukturierung, welche zur Schließung der meisten mittel- und ostdeutschen Braunkohlentagebaue führte. Die erforderlichen Aktivitäten zur Renaturierung der devastierten Landschaften konzentrierten sich seither besonders auf die Herstellung der mechanischen Stabilität der Kippengebiete und das Minimieren des Sauerstoffzutrittes zu den noch nicht verwitterten Sulfiden in den Kippen. Dazu wird der großräumige Grundwasser-Absenkungstrichter durch das Abwerfen der Randriegel der Tagebaue, durch die natürliche Grundwasserneubildung und die künstliche Zuleitung von Oberflächenwasser in die Restseen möglichst schnell geflutet. Der Austrag der bereits freigewordenen Verwitterungsprodukte in die Oberflächengewässer wird damit reduziert, jedoch ist das bereits entstandene versauerungswirksame Stoffpotential in den Kippengrundwasserleitern und Restseen so groß, dass ein Austrag in die öffentliche Vorflut unter Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte oft nicht möglich ist. Sobald die Zielwasserstände erreicht sind kann zudem der Stofftransport mit dem dann wieder hergestellten natürlichen Grundwassergradienten nur noch sehr begrenzt gesteuert werden. Durch die Füllung der Absenktrichter kommt es zur Änderung der Grundwasserströmungsrichtung in weiten Teilen der Tagebaufolgelandschaft und einem Abstrom von Kippengrundwasser in anstehende Sedimente. Damit sind neben dem Grundwasser selbst weitere Schutzgüter wie Oberflächengewässer oder Trinkwasserfassungen gefährdet. Im nächsten Sanierungsschritt muss der bisher weitgehend durch hydraulische Maßnahmen realisierte Rückhalt der Schadstoffe daher durch einen geochemischen Rückhalt ergänzt werden. Hierfür ist entscheidend in wieweit sich in den überstauten Kippengrundwasserleitern auf natürlichem Wege erneut ein geochemisches Milieu einstellt, welches die Neubildung der ursprünglich vorhanden gewesenen Eisensulfide und damit die Umkehr der Azidität-freisetzenden Reaktionen ermöglicht. Bisherige Beobachtungen in den Kippengrundwasserleitern des Niederlausitzer Reviers deuten jedoch darauf hin, dass trotz der theoretisch vorhandenen Elektronendonatoren in Form von tertiären Torf- und Braunkohlen-Resten und der hohen Fe(II)- und Sulfat-Gehalte keine für den Stoffhaushalt bedeutsame Eisensulfid-Bildung auftritt. Daraus ergibt sich die Frage, ob sich durch die

Zugabe künstlicher Elektronendonatoren im Sinne einer „enhanced natural attenuation“ eine solche Reaktion großräumig induzieren lässt. Gelänge dies, so könnten die zukünftig stark angewachsenen Schadstoff-Abströme reduziert werden.

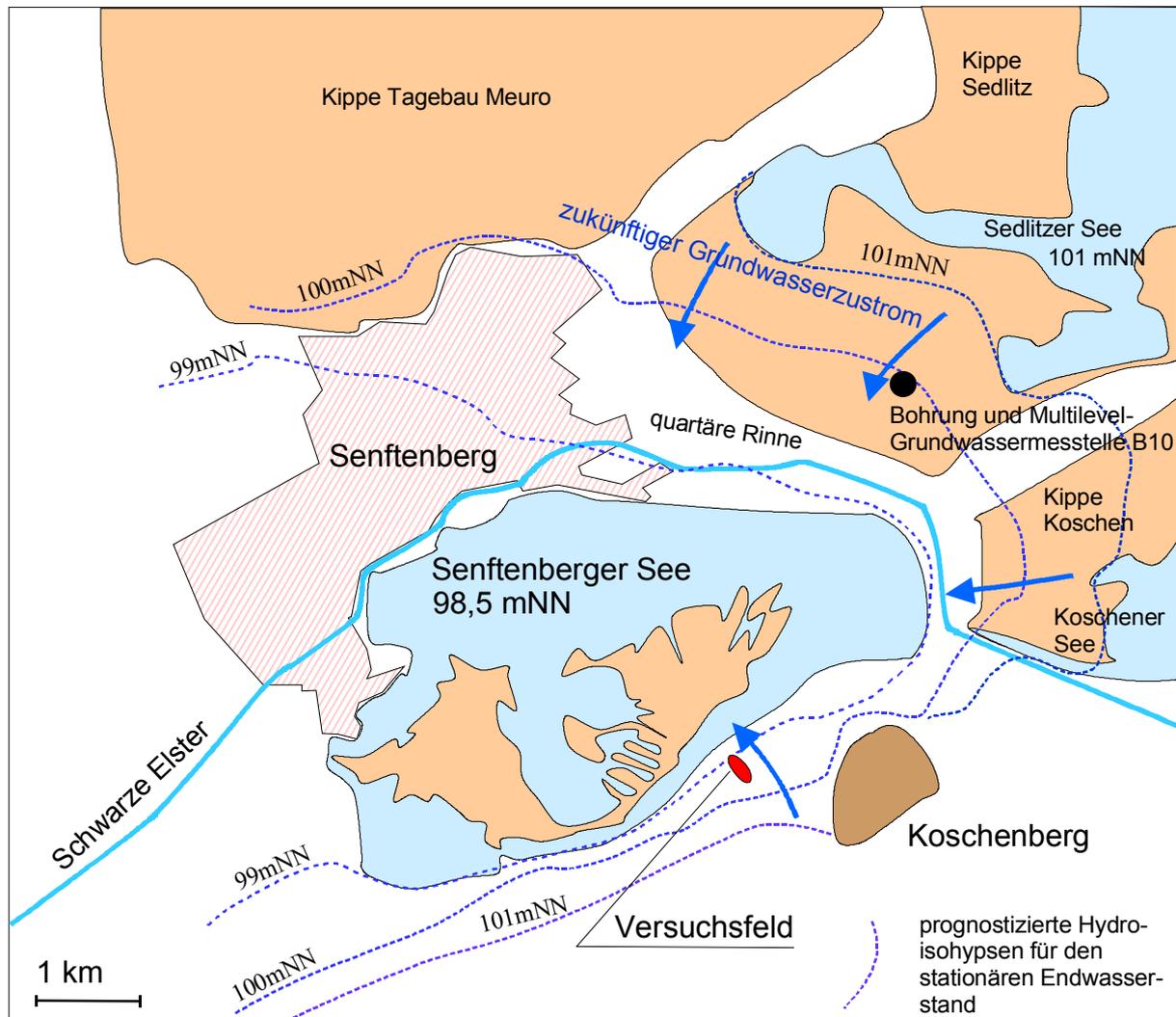


Abb 1.1: Untersuchungsgebiet mit zukünftigen Hydroisohypsen und mittleren zukünftigen Seespiegelständen.

Ausgangssituation und Veranlassung der hier dokumentierten Arbeiten ist der zukünftig zu erwartende Abstrom des sich in der südlichen Außenkippe des ehemaligen Tagebaus Sedlitz bildenden Kippengrundwassers in anstehende quartäre Grundwasserleiter sowie dessen Austritt in den pH-neutralen Senftenberger See (**Abb 1.1**). Die Arbeit ist thematisch eingeordnet in ein BMBF-Forschungsvorhaben, welches von der LMBV mbH (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft) durchgeführt wird. Inhalt dieses Projektes ist die Entwicklung und Testung einer in situ-Sanierungstechnologie mit dem Ziel der Induzierung von Eisensulfid-Fällung zur Senkung der Azidität im Grundwasserleiter durch gezielte Zugabe flüssiger organischer Elektronendonatoren. Der Bedarf an Zuschlagstoffen und die Fahrweise der gegenwärtig im Gelände getesteten Infiltrations-Anlage im Versuchsfeld (**Abb 1.1**) hängen wesentlich von der zukünftig zu erwartenden Wasserbeschaffenheit im Anstrom ab. In der hier vorgestellten Arbeit soll daher am Beispiel der südlichen Außenkippe des ehemaligen Tagebaus Sedlitz eine **Prognose** der zukünftig zu erwartenden Wasserbeschaffenheit in deren

Abstrom erfolgen. Wesentliche Bestandteile der Arbeit sind somit die Erfassung des mobilisierbaren Stoffpotentials im Kippenkörper, die Identifikation der wesentlichen geochemischen Wechselwirkungen zwischen Festphase und Porenlösung und die Quantifizierung der hydraulischen Ströme, welche die Stoffströme transportieren. Im Hinblick auf die durchzuführende Sanierungsmaßnahme soll die Prognose die Möglichkeit der Sulfid-Fällung unter natürlichen Bedingungen im Untergrund beinhalten. Daher sind Untersuchungen hierzu Bestandteil der Arbeit. In **Abschnitt 2** wird im einzelnen begründet, warum welche Untersuchungen durchgeführt wurden. In **Abschnitt 3** werden die verwendeten Untersuchungsmethodiken sowie das hydraulische Modell vorgestellt. In **Abschnitt 4** werden die wesentlichen Untersuchungsergebnisse dargestellt und diskutiert. Aus den einzelnen Ergebnissen wird dann in **Abschnitt 5** ein Prognosemodell abgeleitet, welches die als wesentlich erachteten Prozesse beinhaltet. In **Abschnitt 6** werden die Ergebnisse zusammengeführt und abschließend bewertet.

1.3 Geografie des Niederlausitzer Braunkohlen-Reviers

Der größte zusammenhängende Förderraum des Ostdeutschen Braunkohlenreviers ist das Niederlausitzer Revier mit einer Fläche von ca. 70 x 70 km. Es liegt auf dem Gebiet der Bundesländer Sachsen und Brandenburg. Das Niederlausitzer Braunkohlenrevier erstreckt sich zwischen den Ortschaften Elsterwerda-Finsterwalde-Luckau im Westen und der Lausitzer Neiße im Osten. Es wird im Süden von den Ortschaften Lauchhammer, Hoyerswerda und Niesky und im Norden von der Linie Lübben-Cottbus-Peitz-Guben begrenzt.

Das Niederlausitzer Revier wird durch das Lausitzer Urstromtal im Süden und den Niederlausitzer Grenzwall im Norden strukturiert. Der 40 km breite EW-streichende Hügelzug ist eine Endmoränenbildung der Saale-Kaltzeit. Er bildet die östliche Fortsetzung des Flämings, einem Höhenzug, der sich von der Elbe im Westen bis in die Niederlausitz zieht. Niederlausitzer Grenzwall und Fläming werden durch eine Senke in der Gegend der Dahme getrennt, die dort den Landrücken durchquert. Die Ostgrenze des Niederlausitzer Grenzwalls bildet die Neiße bei Spremberg, die ihn hier von Süden nach Norden durchschneidet. Der Niederlausitzer Grenzwall ist in glaziale Becken und Hochlagen gegliedert, die im Wesentlichen aus Grundmoränen, Schmelzwassersanden und fluvialen Kiessanden aufgebaut sind. Auf dem Kamm, der gleichzeitig als Wasserscheide wirkt, markieren zwei Stränge von Endmoränen zwei Rückzugsstadien des Eises, die von einem durchgehenden Band von nach Süden einfallenden Sandern begleitet werden.

Das im Süden anschließende Lausitzer Urstromtal mit den Städten Senftenberg, Ruhland und Elsterwerda folgt zwischen Hoyerswerda und Elsterwerda dem Lauf der Schwarzen Elster in westlicher Richtung. Die heute anstehenden Sedimente und Fazies des Urstromtales sind von seiner periglazialen Entstehung geprägt. Es finden sich Terrassenablagerungen und periglaziale Schwemmkegel meist aus der Saale II Eiszeit. Nur gelegentlich treten Grundgebirgsauftragungen, wie z.B. der Koschenberg, im Untersuchungsgebiet (**Abb 1.1**) zutage. Im Zentrum des Tales und entlang der heute aktiven Vorfluter finden sich holozäne Ablagerungen, welche in die eiszeitlichen Talsande eingesenkt sind.

1.4 Geologie des Niederlausitzer Braunkohlen-Reviers

Einen genauen geologischen Überblick über Entstehung und Stratigraphie des Niederlausitzer Braunkohlen-Reviers gibt Novel (1979, 1981, 1982, 1983, 1984) und Novel et al. (1995). Hier wird deshalb nur ein grober Überblick gegeben. Über dem prätertiären Untergrund lagert eine 150 bis 200 m mächtige tertiäre Abfolge von Feinsanden, Schluffen, Tonen und Braunkohleflözen. Diese festländisch bis randmarin-klastische Abfolge wurde am Südostrand der Nordwesteuropäischen Senke abgelagert. Sie zeigt die typische, durch wiederholte Transgressionen und Regressionen bedingte, zyklische Fazies-Abfolge eines flachen intrakontinentalen Beckens. Der in der Niederlausitz hauptsächlich abgebaute mittel-miozäne zweite Lausitzer Flözhorizont (2. LFH) entstand in der Folge des Rückzuges der Rupel-Transgression. Er überlagert mit bis zu 14 Metern Mächtigkeit die im marin-brackischen Milieu abgelagerte Untere Briesker Folge. Durch die wiederholte Abschnürung von Teilbecken durch die Bildung von Strandwällen, den Zustrom von Süßwasser und die anhaltende klastische Sedimentation konnten in einem durch anhaltende Senkung dominierten Gebiet im mittel- und ostdeutschen Raum Sumpfwälder entstehen. Die Stratigraphie des 2. LFH und der begleitenden klastischen Einheiten spiegelt die wiederholte Entwicklung eines brackischen Wattenmeeres hin zu einer Moorlandschaft wieder. Der durch fortschreitende Verlandung und abnehmende Strömungsgeschwindigkeiten reduzierte Sedimenteintrag spiegelt sich zu Beginn eines jeden Zyklus in der zunehmend feinkörnigeren siliziklastischen Sedimentation wieder. Es folgen die geringmächtigen, als Unterbegleiter bezeichneten, stark kohlehaltigen Schluffbildungen an der Basis der jeweiligen Flöze. Den Abschluss eines jeden Zyklus bildet die erneute Überflutung und der damit verbundene Übergang über die hangenden kohlehaltigen Schluffsedimente (Hangendbegleiter) zu einer erneuten klastisch dominierten Sedimentation. Der 2. LFH beinhaltet 4 Transgressions-Regressionen-Zyklen (Novel 1981), die durch mehr oder weniger randliche Einschaltungen schluffiger Sedimentation (Zwischenmittel) voneinander unterschieden werden können. Der im oberen Miozän gebildete erste Lausitzer Flözhorizont (1. LFH) zeigt stärkere Mächtigkeitsschwankungen und eine stärkere randliche Aufspaltung in Teilflöze.

Im Quartär wurde die Landschaft der Niederlausitz durch vier nordische Inlandeis-Vorstöße geprägt. Im Bereich des Lausitzer Urstromtales wurde die tertiäre Folge durch die quartäre erosive glaziale Rinnenbildung in einzelne Kohlefelder zerlegt. Die Braunkohlen des 1. und 2. LFH wurden in diesen Bereichen dadurch ebenfalls ausgeräumt. Die Rinnenfüllungen sind durch hochdurchlässige Sande und Kiese geprägt, was sie zu bedeutenden Grundwasserleitern macht. Lokal verbreitete Stauer (Geschiebemergel, Bänder-ton) teilen diese partiell in einzelne Grundwasserstockwerke.

Das Untersuchungsgebiet (**Abb 1.1**) um den Senftenberger See liegt im Zentrum des Lausitzer Urstromtales. Dieses fällt mit einem Gefälle nach Westen 1:2250 ein und liegt bei Senftenberg etwa auf einer Höhe von 105 mNN. Der Senftenberger See ging als Restloch aus dem Tagebau Niemtsch hervor und wurde in den Jahren 1967 bis 1972 geflutet. Seitdem wird die Wasserbeschaffenheit im größeren Nordteil des Sees durch den permanenten Durchstrom von Flusswasser der Schwarzen Elster neutral gehalten. Die Schwarze Elster folgt einer quartären Rinne, die im Norden des Sees das Tertiär bis unter das Niveau des 2. LFH ausgeräumt hat. In den randlichen Bereichen der Rinne, welche von den Tagebauen nicht erfasst wurden, sind

Reste des 2. LFH verbreitet. Im Norden dieser Rinne schließen sich die ehemaligen Tagebaue Meuro, Sedlitz und Koschen an, welche sich gegenwärtig in verschiedenen Stadien der Flutung befinden. Damit ist im Nordraum des Senftenberger Sees ein weiterer Grundwasserspiegel-Anstieg und zukünftig eine Strömungsumkehr des Grundwassers verbunden.

2 Grundlagen zur Geochemie von Tagebaugebieten

Im folgenden Kapitel wird auf die hydrologischen und geochemischen Parameter und Prozesse eingegangen, welche für die heterogenen Reaktionen von bergbaubeeinflussten Grundwässern von Bedeutung sind. Bergbaubeeinflusste Wässer sind durch Sulfid-Oxidation, die damit einhergehenden hohen Konzentrationen von gelösten Verwitterungsprodukten und einer hohen Azidität gekennzeichnet. Die Reaktionen dieser Wässer mit der Fest- oder Gasphase werden entscheidend vom Redox-Zustand des jeweiligen Systems geprägt. Dieser bestimmt die aziditätstragenden Wasserinhaltsstoffe und damit, welche Reaktionen die weitere Wasser-Genese dominieren. Deshalb wird zunächst auf das Wesen der Azidität und des Redox-Zustandes eingegangen. Außerdem werden die für eine langfristige „natural attenuation“ bedeutsamen Prozesse der Sulfid-Fällung und der Feldspat-Verwitterung betrachtet.

2.1 Das Aziditäts-Konzept

2.1.1 Definition von Azidität

Azidität ist eine Mengengröße (extensive Größe). Sie quantifiziert die Stoffmenge einer starken Base, die ein zu charakterisierendes Wasser zu puffern vermag (Stumm & Morgan, 1996). Diese Mengengröße entspricht der Verfügbarkeit von Protonen im System und ist abhängig von der Konzentration der gelöst vorliegenden Spezies, welche Protonen abgeben (Summe aller schwachen Säuren), inklusive den freien Protonen abzüglich derjenigen Spezies, die Protonen aufnehmen können. In den meisten durch den Karbonat-Puffer dominierten Grundwässern kann Azidität daher definiert werden als

$$m_{Aci} = 2m_{H_2CO_3} + m_{HCO_3^-} + m_{H^+} - m_{OH^-} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Im Falle des häufig dominierenden Karbonat-Puffers wird zwischen verschiedenen Aziditäten unterschieden (Stumm & Morgan, 1996), je nachdem, bis zu welchem Äquivalenzpunkt der Karbonat-Puffer titriert wird. Die Angabe der Azidität eines Wassers muss daher bezogen auf einen *Referenz-Zustand* erfolgen (Sigg & Stumm, 1994).

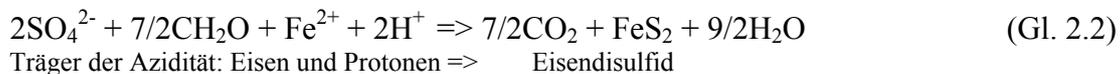
In den Kippengrundwässern liegen neben den Karbonat-Spezies noch weitere Ionen, wie z.B. Aluminium und Eisen, in oft großen Konzentrationen als gelöste Spezies vor, welche Basen-Zugabe abpuffern können. Dies geschieht im Falle des Eisens und des Aluminiums bei pH-Anhebung durch die sukzessive Hydrolyse und besonders durch die heterogene Reaktion der Fällung der im neutralen pH-Bereich sehr gering löslichen Metall-Hydroxide. Anoxisches Kippengrundwasser trägt in Form seiner hohen Fe(II)- und Al-Konzentrationen daher eine „Metallazidität“ (Wisotzky, 2003), die sowohl bei laborativen Bestimmungen durch Titration als auch beim Austritt des Grundwassers in Oberflächengewässer frei wird. Soll das Aziditäts-Konzept auf die Problematik der sauren Grubenwässer angewendet werden, so müssen

die unter atmosphärischen Bedingungen (Referenz-Zustand) möglichen heterogenen Reaktionen der betrachteten Lösung mit der Fest- und der Gasphase berücksichtigt werden.

Die in sauren Grubenwässern bedeutsamen Eisen- und Aluminiumpuffer weisen als mehrprotonige Säuren mehrere und andere Äquivalenzpunkte auf als der Karbonat-Puffer und liefern daher andere Pufferkurven. Die Titrations bis zu den über den Karbonat-Puffer definierten Titrations-Endpunkten lassen daher Teile des Puffers unberücksichtigt. Auf der anderen Seite erfolgt die Angabe der Azidität zweckmäßigerweise immer mit der Fragestellung, wie groß der Neutralisationsbedarf für die Einstellung eines bestimmten Ziel-pH-Wertes (z.B. neutrale Seewasserbeschaffenheit \equiv pH 7) ist. Daher ist es sinnvoll, in sauren Grubenwässern die bis zu diesem Wert zu neutralisierende Azidität anzugeben. Im weiteren Text wird als „Azidität“ daher immer diejenige Menge an Base bezeichnet, die das entsprechende Wasser unter atmosphärischen Bedingungen in der Lage ist, bis pH 7 abzupuffern.

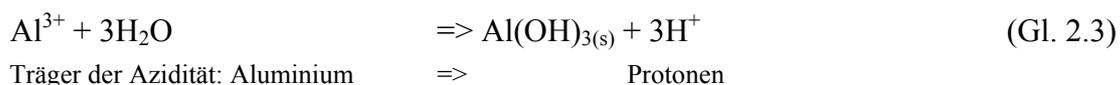
2.1.2 Änderung und Speicherung der Azidität

Ziel einer Behandlung von versauerungswirksamen Grundwasser ist die Verringerung der transportierten Azidität. Ob sich die Azidität durch heterogene Reaktionen ändert, ist eine Frage des Bezugssystems. Wird beispielsweise der ausgefallene Feststoff zusammen mit dem aquatischen System bilanziert, so ändert sich die Azidität bei einer Fällung im betrachteten Grundwasserleiter-Volumen nicht (**Gl. 2.2**). Lediglich der Träger der Azidität wird ein anderer. Diese Betrachtungsweise ist für geschlossene Systeme bzw. bei einer zu erwartenden späteren Rücklösung des Feststoffes sinnvoll.



Wird dagegen nur das aquatische System bilanziert, beispielsweise weil keine Rücklösung zu erwarten ist bzw. das Fällungsprodukt dem aquatischen System durch Advektion dauerhaft entzogen wird, so findet ein „Rückhalt“ von Azidität statt. Eine dauerhafte Änderung der Azidität im Kippengrundwasser kann daher nur durch eine unter den Milieubedingungen nachhaltig stabile heterogene Reaktion erfolgen.

Weiterhin müssen die aziditätstragenden Kationen ohne gleichzeitige Freisetzung anderer Aziditätsträger als Feststoff gebunden und damit dem System entzogen werden. Die Fällung bzw. die Lösung von Fe(III)- oder Al-Hydroxiden führt lediglich zu einer Änderung des Trägers der Azidität (**Gl. 2.3 und 2.4**). Dagegen ersetzen im Falle der Pyrit-Fällung S^- -Ionen die gebundenen Hydroxyl-Ionen (**Gl. 2.2**) und Azidität wird gebunden.



Durch die von der Wasserbeschaffenheit abhängige Spezierung des Aluminiums und des Eisens kann nur ein maximaler Beitrag beider Kationen zur Azidität des Wassers mit $2c(\text{Fe(II)(TOT)})$ und $3c(\text{Al(TOT)})$ angegeben werden (**Gl. 2.3 und 2.4**). Die entsprechenden Reaktionsgleichungen haben daher den formalen Charakter einer Aziditäts-Bilanz.

Abbildung 2.1 stellt den Erhalt der Azidität beim Eindringen eines versauerten eisenreichen See- oder Sickerwassers (oxidierendes Milieu) in den Kippenkörper (reduzierendes Milieu) schematisch dar. Die reduktive Lösung von Fe(III)-Hydroxiden führt zu der beobachtbaren pH-Anhebung des Grundwassers in den Kippenkörpern. Nur die Fällung von Sulfiden bindet jedoch Azidität als Feststoff.

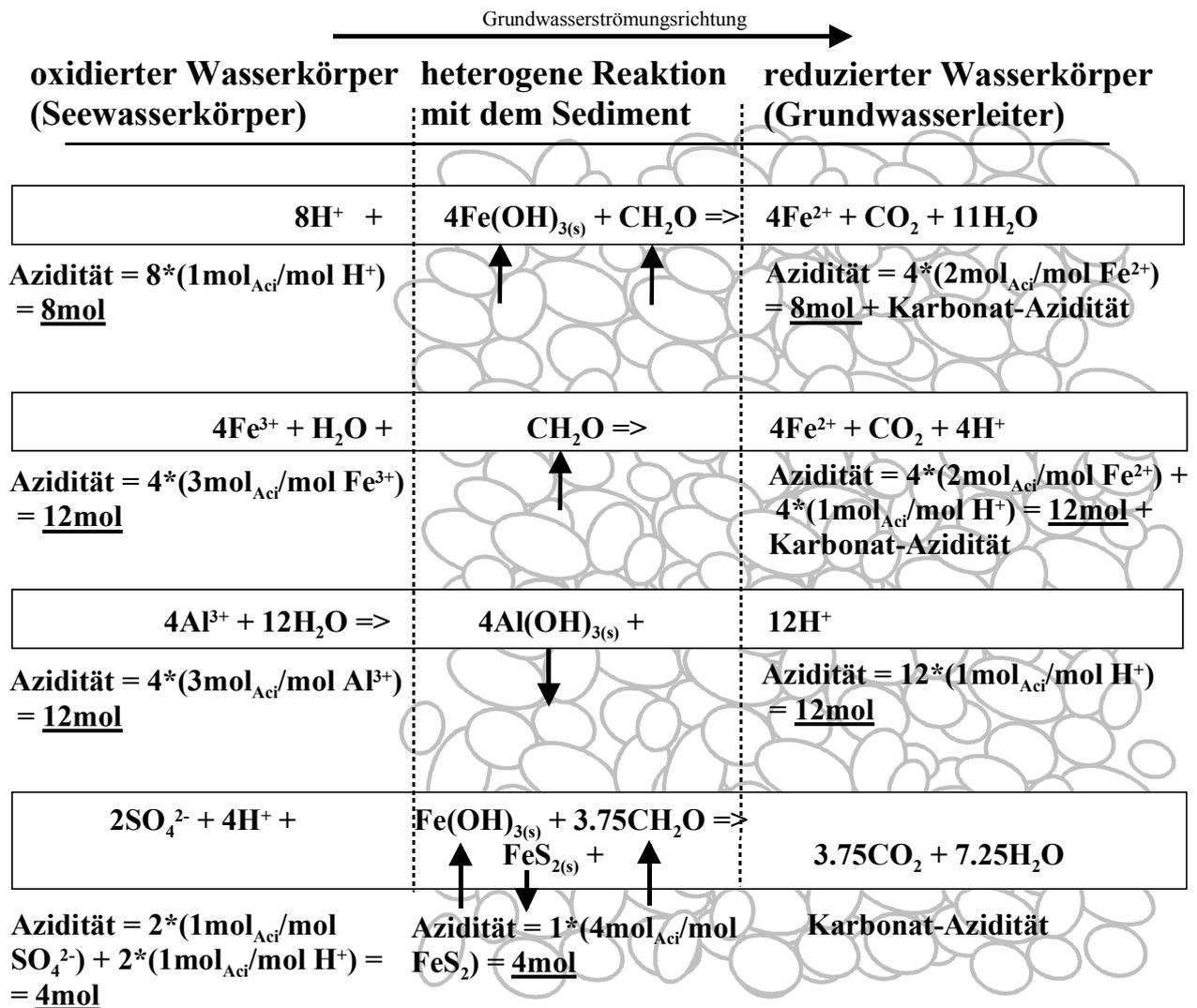


Abb 2.1: Reaktionsschema und Aziditätsbilanz von Feststoff-Porenwasser-Reaktionen beim Wechsel des Redox-Milieus.

2.1.3 Aziditäts-Bilanz der Metallsulfid-Lösung bzw. -Fällung.

Die Speicherung von Azidität in metallsulfidischen Festphasen erfolgt zum einen über die Bindung von Metallen (Metallazidität) und zum anderen über die Bindung von Sulfid (Mineralazidität). Dabei ist die Speicherung von Azidität im Sulfid abhängig von der Oxidationsstufe des Schwefels im Sulfid (Wisotzky, 2003). S^{2-} führt dabei nicht zu einer Speicherung, $\text{S}^{\cdot-}$

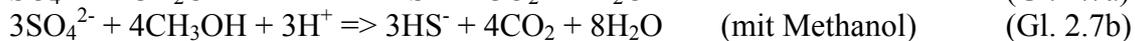
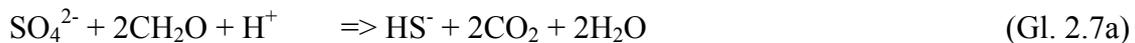
oder S^0 speichern ein oder zwei H^+ . Aus den rein formalen Reaktionen (**Gl. 2.5a-c**) wird deutlich, warum Pyrit (S-Oxidationsstufe -1) im Gegensatz zu Eisenmonosulfiden (S-Oxidationsstufe -2) neben der Metallazidität auch Mineralazidität über den Entzug von Sulfid speichert.



Die Azidität des Kippengrundwassers wurde durch die Eisendisulfid-Verwitterung nach der Summengleichung (**2.6**) freigesetzt. Es entstehen insgesamt $4 \text{ mol}_{\text{Aci}}/\text{mol}_{\text{Py}}$, davon $2 \text{ mol}_{\text{Aci}}$ als Metallazidität gespeichert im Eisen und $2 \text{ mol}_{\text{Aci}}$ als Mineralazidität gespeichert als Protonen (**Gl. 2.2**).



Diese werden bei der Eisensulfid-Bildung wieder gebunden. Dabei bindet die in der flüssigen Phase stattfindende Sulfid-Bildung (**Gl. 2.7**) trotz des Protonenverbrauches keine potentielle Azidität, denn diese ist im gelösten Sulfid gespeichert und wird bei Oxidation gemäß dem in **Abschnitt 2.2.1** definierten Referenz-Zustand wieder freigesetzt (**Gl. 2.8**). Erst bei der Fällung von Eisenmonosulfid kommt es zu einer dauerhaften Verminderung der Azidität (**Gl. 2.9**).



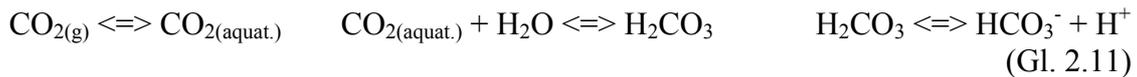
Diese bindet durch die Verminderung der Eisen-Konzentration $2 \text{ mol}_{\text{Aci}}$ und durch Sulfid-Bildung $1 \text{ mol}_{\text{Aci}}$. Jedoch wird bei der Eisenmonosulfid-Fällung ein Proton freigesetzt (**Gl. 2.9**), womit die Netto-Aziditäts-Verminderung maximal $2c(\text{Fe(II)})$ beträgt. Die Bildung des Eisenmonosulfides bindet daher nur Metallazidität. Erst bei der Umwandlung in Eisendisulfide (**Gl. 2.10**) werden durch die Einlagerung eines weiteren Schwefel-Atoms formal nochmals $2 \text{ mol}_{\text{Aci}}/\text{l}$ als Mineralazidität gebunden (**Gl. 2.5a**) was der ursprünglich freigesetzten Azidität von $4 \text{ mol}_{\text{Aci}}/\text{l}$ entspricht (**Gl. 2.6**).



Die anoxischen Kippengrundwässer der Lausitz zeigen heute pH-Werte zwischen 4 und 6 (Reichel & Uhlmann, 1995). Damit wurde die durch Protonen transportierte Mineralazidität (**Gl. 2.6**) zu einem gewissen Teil bereits durch die Lösung von Karbonaten oder die Verwitterung von Silikatphasen gepuffert. Für die Aziditäts-Verminderung ist es also oft ausreichend, die verbliebene Metallazidität des Wassers durch Fällung von Eisenmonosulfiden zu erreichen (**Gl. 2.9**). Jedoch besteht aufgrund ihrer höheren Löslichkeitsprodukte im Vergleich zu

Eisendisulfiden die Gefahr der schnelleren Rücklösung nach Beendigung einer Behandlungsmaßnahme.

Die Reduktion von Sulfat durch die Oxidation organischen Materials setzt Kohlendioxid frei (Gl. 2.7) und die Protonenkonzentration des Wassers steigt durch Kohlendioxid-Einlösung an (Gl. 2.11). Eine Änderung der Azidität ist mit dieser heterogenen Reaktion jedoch nicht verbunden (Stumm & Morgan, 1996), da diese durch die Ausgasung des CO₂ bei Austritt in ein Oberflächengewässer (Referenz-Zustand) bzw. bei Bestimmung der Azidität im Labor rückgängig gemacht wird.



In den Kippenkörpern erfolgt nach der Oxidation des Pyrites in der ungesättigten Zone meist der Transport des Sulfates mit dem Sickerwasser in das Grundwasser. Teile des freigesetzten Eisens werden hingegen als Hydroxid gefällt. Damit wird Eisen im betrachteten aquatischen System gegenüber dem im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 freigesetzten Sulfat abgereichert. Entsprechend der Gleichung 2.4 werden die im Gegenzug freigesetzten Protonen die Träger der Azidität. Teilweise wird diese Reaktion nach der Wiederüberstauung der Sedimente durch die reduktive Rücklösung der Fe(III)-Hydroxide rückgängig gemacht. Oft verbleibt jedoch ein Großteil des gefällten Fe(III)-Hydroxides in der oxischen Zone, oder bildet gut kristalline nicht rücklösbare Fe(III)-Hydroxide, womit im Grundwasser gegenüber Sulfat eine dauerhafte stöchiometrische Abreicherung an Eisen erfolgen kann. Damit kann durch die Fällung von Eisendisulfiden nur diejenige Azidität gebunden werden, die dem noch gelösten Eisen-Anteil am gesamten ursprünglich aus der Pyrit-Verwitterung stammenden Eisen-Anteil entspricht. Die restliche in Form von Protonen freigesetzte Azidität muss anders gepuffert werden.

2.2 Redox-Verhältnisse in Kippen

2.2.1 Grundlagen

In Kippengrundwasserleitern sind Redox-Reaktionen für die Freisetzung (und möglicherweise die Bindung) der Azidität verantwortlich. Für die Charakterisierung des Redox-Zustandes wird zumeist das Redox-Potential verwendet. Mit der Bestimmung des Redox-Potentials (Peiffer, 2000) und dessen Interpretation bezüglich der dominanten Prozesse im Grundwasserleiter sind jedoch verschiedene Schwierigkeiten verbunden (Lindberg & Runnells, 1984; Lovley & Goodwin, 1988; Schüring et al., 2000; Sigg & Stumm, 1994; Stumm & Morgan, 1996). Aus Messungen der intensiven Zustandsgröße „Redox-Potential“ alleine lassen sich im Hinblick auf die Steuerung bzw. Beschleunigung von Stoffumsätzen im Grundwasserleiter nur sehr begrenzt Aussagen ableiten. Die zugehörige extensive Zustandsgröße ist die Menge an Elektronendonatoren/Elektronenakzeptoren, die in einem System vorhanden ist oder zum Einstellen eines bestimmten Redox-Potentials zugeführt oder entnommen werden muss. Die Angabe des Redox-Potentials reicht deshalb nicht aus, um zu beurteilen, welche Stoffumsätze in einem System stattfinden oder wie ein System auf Veränderungen (z.B. den Eintrag von Elektronenakzeptoren oder –donatoren) reagiert.

Schreibt man für das in Braunkohlen-Kippen das Redox-Potential bestimmende Redox-Paar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Wisotzky, 2000) die Nernst-Gleichung (**Gl. 2.12**), so wird erkennbar, dass für unterschiedliche Stoffkonzentrationen das gleiche Redox-Potential Eh entsteht, solange das Verhältnis von Edukten zu Produkten konstant bleibt.

$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} = Eh^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

In die Nernst-Gleichung werden die **Aktivitäten** der einzelnen Spezies eingesetzt, was formal durch die eckigen Klammern kenntlich gemacht wird.

Das Redox-Potential lässt also keine Aussage darüber zu, ob die Reaktionsedukte und –produkte in hohen oder niedrigen Konzentrationen vorliegen. Dies ist jedoch für die Beeinflussbarkeit des Redox-Zustandes im Grundwasserleiter entscheidend.

Die meisten Redox-Reaktionen in Grundwasserleitern sind mikrobiell katalysiert (Appelo & Postma, 1994). Die Umsatzrate ist daher meist nicht primär von der Entfernung des Systems von seinem Gleichgewichtszustand (Potential Eh in **Gleichung 2.13**), sondern von der mikrobiellen Umsatzrate abhängig. Diese wird wiederum durch das Nahrungs- (Konzentration der Elektronendonatoren und –akzeptoren) und Nährstoffangebot sowie die Präsenz toxischer oder inhibierender Stoffe gesteuert (Schulte, 1998). Daher kann aus dem analytisch bestimm- baren Verhältnis aus reduzierten und oxidierten Spezies nicht unmittelbar auf die Rate des Stoffumsatzes beispielsweise der Eisen-Reduktion mit organischer Substanz nach **Gleichung 2.14** geschlossen werden.

$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} = Eh^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{CO}_2][\text{Fe}^{2+}]^4}{[\text{CH}_2\text{O}][\text{Fe}^{3+}]^4} \quad (\text{Gl. 2.13})$$



Zur Charakterisierung der geochemischen Bedingungen im Grundwasserleiter ist also weniger das gemessene Redox-Potential geeignet, sondern eher die Bestimmung des dominierenden Redox-Prozesses und des tatsächlich stattfindenden Stoffumsatzes. Dieser ist für die in **Gleichung 2.14** dargestellte Reaktion durch die Nachlieferung bzw. mikrobielle Verfügbarkeit von organischer Substanz als Elektronendonator und von Fe(III)-Hydroxid als Elektronenakzeptor bestimmt.

Beim Vorhandensein verschiedener Elektronenakzeptoren wird die Abfolge der Reaktionen im Wesentlichen durch den Energiegewinn gesteuert, den die beteiligten Mikroorganismen bei der Stoffwandlung erzielen (Appelo & Postma, 1994; Leuchs, 1988; Lovley, 1987; Stumm & Morgan, 1996; Wisotzky, 1994). Mit der Abnahme der Konzentration eines Elektronenakzeptors wird sein weiterer Umsatz energetisch ab einer bestimmten Konzentration ungünstiger, als der des nächsten verfügbaren Elektronenakzeptors, welcher dann reduziert wird. Wie Chapelle und Lovley (1992) für die Sulfid-Bildung gezeigt haben, wird diese durch das Vorhandensein ausreichender bioverfügbarer Fe(III)-Minerale (nach Canfield (1989) de-

finiert als „löslich durch Oxalsäure“) im Grundwasserleiter verhindert. Aber auch die Konzentration der Elektronendonatoren kontrolliert den erzielbaren Energiegewinn. Die Eisen-Reduzierer halten demnach die Konzentrationen von Acetat, Format und Wasserstoff auf so niedrigem Niveau, dass Sulfat-Reduzierer und Methanbildner nicht überleben (Chapelle und Lovley, 1992; Lovley, 1987). Damit wird die Abfolge der Redox-Zonen auch durch die Konkurrenz der einzelnen an bestimmte Milieus und Stoffe angepassten Mikroorganismen-Populationen gesteuert. Im strömenden Grundwasser bildet sich diese kinetisch gesteuerte Abfolge von Stoffumsätzen auf den Raum ab (Lyngkilde & Christensen, 1992). Die Größe einer Redox-Zone hängt dabei von der Menge des verfügbaren Elektronenakzeptors bzw. –donators (Hunter et al. 1998) und deren Umsatzrate ab.

Die Kippengrundwässer der Niederlausitz zeigen durchgehend anoxische Verhältnisse mit Redox-Potentialen zwischen +100 - +400 mV_{H2} (Berger, 2000; Reichel & Uhlmann, 1995). Eisen sollte damit, geht man von einem reinen Gleichgewichtsansatz aus, fast ausschließlich als Fe(II) vorliegen. Nach einer Zusammenstellung von Analysendaten von Kippengrundwässern von Reichel und Uhlmann (1995) liegt Schwefel in der Porenlösung fast ausschließlich als Sulfat vor. Das sofortige Auftreten von zweiwertigem Eisen im Abstrom eines Restsees ist ein Hinweis auf das weitgehende Fehlen weiterer Elektronenakzeptoren. Die geringen N_{ges}- und Mn-Gehalte (meist < 5 mg/l) liegen in ihrer reduzierten Form vor.

Abbildung 2.2 veranschaulicht die in Kippenaquiferen bedeutsamen Redox-Paare und mögliche Elektronenübergänge. Organisches Material und Eisendisulfide stellen in den wieder aufgesättigten Kippengebäuden die mengenmäßig bedeutendsten potentiellen Elektronendonatoren dar, Fe(III)-Hydroxide und Sulfat treten dagegen als potentielle Elektronenakzeptoren auf.

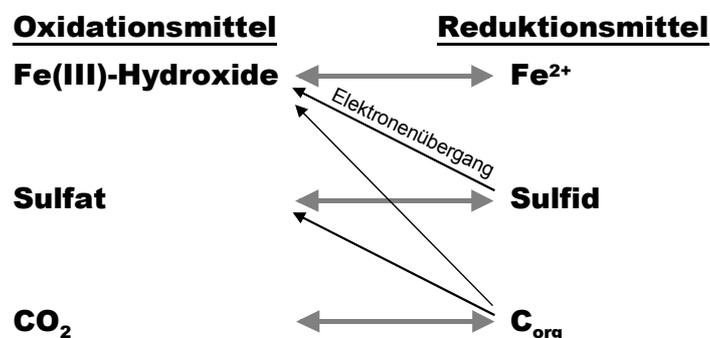


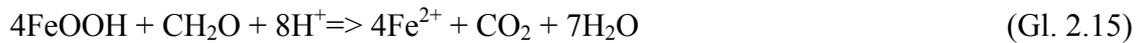
Abb 2.2: Schematische Darstellung möglicher und relevanter Redox-Reaktionen in Kippengrundwasserleitern.

2.2.2 Elektronenakzeptoren

Fe(III)-Hydroxide

Primäre Quelle für das im Kippen-Grundwasser vorliegende Fe(II) ist zwar die in der ersten Phase der Kippentstehung stattfindende Eisensulfid-Verwitterung, welche hauptsächlich in den obersten Metern der ungesättigten Zone stattfindet. Aber auch in Zonen unterhalb ehemaliger, länger exponierter Kippenoberflächen können sich vor Aufsättigung der Kippe stärker oxidierte Bereiche gebildet haben (Hoth, 2002; Wisotzky, 1994). Eisen gelangt daher entweder durch den Sickerwasserzustrom in die gesättigte Zone oder wird in der ungesättigten Zone

vorübergehend oxidiert und als Hydroxid festgelegt. Erst bei Wiederaufsättigung des Porenraumes durch die Flutung kann es zu dessen teilweiser Remobilisierung durch reduktive Rücklösung (**Gl. 2.15**) kommen. Diese ist mikrobiell katalysiert (Arnold et al, 1988; Lovley, 1987; Lovley et al. 1991).



Die mikrobielle Verfügbarkeit von Fe(III)-Hydroxiden wird durch deren Grad der Kristallinität bestimmt (Lovley, 1987).

Sulfat

Sulfat kann durch mikrobiellen (heterotroph-chemoorganotrophen) Umsatz durch *Desulfovibrio desulfuricans* oder *Desulfotomaculum* zu Sulfid reduziert werden (Desulfurikation) (Matthes, 1994), wobei in der Regel organischer Kohlenstoff oxidiert wird. Der Anteil von rein chemischen Redox-Reaktionen unter natürlichen Eh- und pH-Bedingungen am Schwefel-Umsatz kann in den meisten Habitaten vernachlässigt werden (Chambers & Trudinger, 1979).

Schulte (1998) gibt die Raten der Sulfat-Reduktion in terrestrischen Grundwasserleitern auf Basis einer Literaturrecherche (15 Quellen) in der Größenordnung von 1 bis $1 \cdot 10^{-5}$ mmol/(l·a) an. Chapelle et al. (1987) sowie Chapelle und McMahon (1991) geben für tiefe kreidezeitliche Küstenebenen-Aquifere eine aus dem mikrobiellen Umsatz resultierende CO_2 -Produktionsrate von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mmol/(l·a) an. Bergmann (1999) nennt für das rheinische Revier auf in situ-Bestimmungen basierende Sulfat-Reduktionsraten von 0.11 bis 4.16 mmol/(l·a) für tertiäre Sedimente. Für pleistozäne Sedimente berechnete Leuchs (1988) eine Sulfat-Reduktionsrate von 0.023 mmol/(l·a). Knöller und Dohrmann (1999) haben in der Abraumkippe des Tagebaus Cospuden im Mitteldeutschen Revier Sulfat-Reduktionsraten von 0.52 mmol/(l·a) bestimmt. Rehberg (2003) wies für die eozäne Bornaer Folge in der Region Zeitz isotopengeochemisch Pyritoxidation in Folge von Tagebausümpfung, aber auch Sulfid-Bildung nach. Für das Lausitzer Revier liegen noch keine Abschätzungen zu den möglichen Raten vor.

Die mikrobiell katalysierte Reduktion von Sulfat (**Gl. 2.7**) läuft bei Redox-Potentialen unter 0 mV_{H₂} (Barnes et al., 1994; Lyew et al., 1994; Tuttle et al., 1969; Wakao et al., 1979) und pH-Werten zwischen 5 und 9.5 ab (Reis et al., 1989; Widdel, 1988). Im scheinbaren Widerspruch zu dieser gängigen Annahme haben Elliot et al. (1998) in Laborversuchen bakterielle Sulfat-Reduktion bei pH-Werten bis zu 3.25 nachgewiesen. Diese Beobachtungen begründen sich wahrscheinlich durch die Existenz von Mikromilieus an der Oberfläche des Sedimentes, in denen von den Mikroorganismen aktiv vorteilhaftere pH-Bedingungen hergestellt werden (Widdel, 1988). Auch Jakobsen und Postma (1994) gehen von einer bakteriellen Sulfid-Bildung in spezifischen aktiven Zonen aus. Dockins et al. (1980) schließen aus ihren Untersuchungen, dass die Mehrzahl der Sulfat-Reduzierer oberflächengebunden ist, was die Ausbildung eines förderlichen Mikromilieus mit entsprechenden Redox-Potentialen und pH-Werten unterstützen würde. Niedrige im Porenwasser gemessene pH-Werte müssen daher nicht für die unmittelbare Umgebung der aktiven Mikroorganismen gelten bzw. die Sulfid-Bildung generell ausschließen.

2.2.3 Elektronendonatoren

Organisches Material

Organisches Material liegt in den Kippensedimenten hauptsächlich in Form von Braunkohle-resten sowie anderen tertiären torfig-kohligen Ablagerungen vor, welche als DOC-Quelle in Frage kommen (Schulte 1998). Diese sind hauptsächlich an die Tone und Schluffe der Hang-endbegleiter der Kohleflöze gebunden (Berger, 2000), welche durch die Umlagerung der Deckschichten fragmentiert und in den Kippenkörper eingemischt wurden. In Abhängigkeit ihrer Ablagerungsbedingungen zeigen sie Organik-Gehalte, die fließend in diejenigen der abbauwürdigen Kohleflöze übergehen.

Sulfat-reduzierende Mikroorganismen sind in den Kippenaquiferen praktisch omnipräsent. Hoth (2002) konnte die Aktivität von Sulfat-Reduzierern in Kippengrundwasser durch die Zugabe eines leicht verfügbaren Substrates deutlich steigern und damit ihre Präsenz zeigen.

Nach Bergmann (1999) wird das Ausmaß der bakteriellen Sulfat-Reduktion von folgenden Faktoren bestimmt:

1. Gehalt der für die sulfat- und eisen-reduzierenden Bakterien metabolisierbaren organischen Substanz
2. Nachlieferung von Sulfat
3. ein genügend niedriges Redox-Potential

Für den weiteren folgenden Schritt der angestrebten Eisensulfid-Fällung wird zusätzlich noch

4. die Menge und Verfügbarkeit von Fe(III)-Hydroxiden bedeutsam (Berner, 1984; Peiffer, 1997). Einerseits führt eine zu hohe bioverfügbare Fe(III)-Hydroxid-Konzentration zur Dominanz von Eisen-Reduzierern, welche die Sulfat-Reduzierer verdrängen (**Abschnitt 2.2.1**), andererseits kann eine zu geringe Reaktivität der Hydroxide die Pyritbildung durch Beschränkung der Fe(II)-Nachlieferung limitieren.
5. Soll Eisendisulfid gefällt werden, muss für die Teil-Rückoxidierung von Sulfid ein Oxidationsmittel zur Verfügung stehen (Rickard et al., 1995; Schoonen & Barnes, 1991, 1991a; Wilkin & Barnes, 1996).

Ivanov (1964) beschreibt für Süßwassertaquifere im Allgemeinen eine Kontrolle des Sulfat-Umsatzes durch Substratlimitierung. Wisotzky (1998) stellt auch für Kippenaquifere des rheinischen Reviers eine Substratlimitierung der Sulfat-Reduktion fest. Dockins et al. (1980) berichten von vergleichbaren Organismendichten von Sulfat-Reduzierern in verschiedenen Süßwassertaquiferen mit stark unterschiedlichen Sulfat-Gehalten, womit die Sulfid-Bildungsrate nicht primär von der Sulfat-Konzentration abhängig zu sein scheint.

Da im Untersuchungsgebiet ausreichend Sulfat und zweiwertiges Eisen im Porenwasser vorhanden sind, ist auch hier von einer Limitierung der Sulfid-Bildung durch Menge und Verfügbarkeit der organischen Substanz auszugehen. Die Rate der dissimilatorischen Sulfat-Reduktion wird von der Qualität und Quantität des zu oxidierenden organischen Kohlenstoffes beeinflusst (Cook & Schindler, 1983; Giblin et al. 1990; Kelly & Rudd, 1984; Lovley & Klug, 1986). Das Ausbleiben der Sulfid-Fällung in den Kippenaquiferen des Rheinischen Re-

viere und der Lausitz (Wisotzky, 1998) trotz oft hoher C_{org} -Gehalte bis zu 5-Massen-% (Berger, 2000) und die geringen in **Abschnitt 2.2.2** genannten Sulfat-Reduktionsraten weisen daher auf eine geringe mikrobielle Verfügbarkeit der organischen Substanz hin. Wisotzky (2003) führte Versuche zum Stoffaustrag aus bekalkten Kippensedimenten unter Sauerstoffabschluss in Containern durch. Das Redox-Potential verblieb auch bei Abschluss zur Atmosphäre und für Sulfat-Reduzierer optimalen pH-Bedingungen im positiven Bereich. Eine intensive Sulfat-Reduktion war somit auszuschließen. Dies zeigen auch die von Wisotzky durchgeführten Isotopen-Untersuchungen des Kohlenstoffes, welche einen nur geringen Umsatz kippenbürtigen organischen Kohlenstoffes nahe legen. Damit scheint die mikrobielle Verfügbarkeit des kippeneigenen organischen Kohlenstoffes für Sulfat-Reduzierer nicht auszureichen (Wisotzky & Kringel, 1998). Die Zugabe von dauerhaft gut verfügbarer organischer Substanz stellt daher einen für die künstlich induzierte Sulfid-Bildung zu wählenden Versuchs- und Sanierungsansatz dar.

Der Abbau natürlicher organischer Substanz erfolgt selektiv, was zu einer residualen Anreicherung (ligninreicher) schwer umsetzbarer organischer Substanz führt (Benner et al., 2002; Chapelle & McMahon, 1991). Je älter natürliche Aquifere sind, desto langsamer wird die noch vorhandene Biomasse durch fermentierende Bakterien verfügbar gemacht und die Sulfid-Bildungsraten nehmen laut Jakobsen und Postma (1994) mit dem Alter der Aquifere bzw. der organischen Substanz ab. Dies könnte die heute beobachteten geringen Umsatzraten des miozänen organischen Kohlenstoffes in den Kippen erklären. Diese Beobachtung gilt nicht nur für geologische Zeiträume. Auch für Biomasse in fester Form, welche beispielsweise in passiven reaktiven Wänden als Elektronendonator eingesetzt wird, wird ein Nachlassen der Reaktivität festgestellt (Benner et al., 2002; Tsukamoto & Miller, 1999).

Nicht die gesamte vorhandene organische Substanz ist für Sulfat-Reduzierer verfügbar, denn Sulfat-reduzierende Bakterien sind auf niedermolekulare organische Moleküle angewiesen. Sie leben daher in Symbiose mit fermentierenden Bakterien, die organische Substanz unter Disproportionierung des Kohlenstoffes zerlegen und deren Stoffwechselprodukte (z.B. Acetat, Methan oder Wasserstoff) sie ihrerseits verwenden (Leuchs, 1988; Walther, 2002; Schulte, 1998). Damit wäre der Stoffumsatz der Sulfat-Reduzierer durch die Rate bestimmt, mit der das vorhandene Substrat von fermentierenden Bakterien in kleinere Moleküle zerlegt werden kann.

Nach Beobachtungen von Chapelle und McMahon (1991) sowie McMahon und Chapelle (1991) werden mikrobielle Stoffwechselprozesse (Eisen- und Sulfat-Reduktion, TIC-Produktion) in tiefen Aquifere durch die diffusive Nachlieferung von Formiat, Acetat und Wasserstoff aus organikreichen Geringleitern aufrecht erhalten. Hunter et al. (1998) gehen von einer Fermentation partikulären organischen Materials in Schluffschichten und einer Abgabe der entstehenden, leichter für Sulfat-Reduzierer verfügbaren, organischen Substanzen wie z.B. Acetat aus. Daraus ergibt sich eine Zone der Sulfat-Reduzierung an der Oberfläche der Schluffschicht, da dort sowohl Sulfat aus dem strömenden Grundwasser als auch oxidierbare organische Substanz aus den Schluffschichten vorliegt (Loveley & Chapelle, 1995; McMahon & Chapelle, 1991). In den Geringleitern selbst findet nur ein geringer mikrobieller Stoffumsatz statt, da in schluffig-tonigen Sedimenten der Transport von Nährstoffen, bzw. der Stoffwechselprodukte durch die geringe Porosität eingeschränkt ist. Nach einer Hypothese

von Chapelle und Lovley (1990) ist die Aktivität von Bakterien innerhalb von geringleitenden Sedimenten auch deshalb niedrig, weil die meisten Bakterien (Zell-Durchmesser 0.5-5 μm) nicht in die vorhandenen Porenräume eindringen können. Die Mikroorganismen-Populationsdichte ist in Geringleitern daher oft geringer als in Sanden (Chapelle, 1993).

Für oxische Bedingungen zeigen Laves et al. (1993), dass tertiäre organische Substanz in Lausitzer- und in Mitteldeutschen Kippen eine gute Verfügbarkeit für aerobe Mikroorganismen aufweist. Auch die Isotopen-Untersuchungen von CO_2 im Bodengas von Kippen sprechen für eine Umsetzung des tertiären organischen Materials in der ungesättigten Zone (Nitzsche et al., 1999).

Eisensulfide

Pyritoxidation spielt nach Isotopenuntersuchungen von Schulte (1998) für die Sulfat-Freisetzung in den untersuchten Vorfeld-Aquiferen von Garzweiler keine bedeutende Rolle. Die Oxidation der Eisensulfide in den gesättigten Kippengrundwasserleitern wird vermutlich durch den Mangel an Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff, Nitrat, $\text{Fe(III)}_{\text{gel.}}$, begrenzt.

2.2.4 Untersuchungsbedarf

Über die Grundwasserneubildung und nach Erreichen des Zielwasserstandes im Restsee Sedlitz wird sauerstoff- und Fe(III) -haltiges versauertes Oberflächenwasser in den Kippengrundwasserleiter eindringen. Vor dem Hintergrund der fraglichen mikrobiellen Verfügbarkeit des geogenen Kohlenstoffes einerseits und der offensichtlichen Substrat-Limitierung der Sulfid-Bildung andererseits ist zu klären, ob und in wie weit geogener Kohlenstoff die Beschaffenheit oxischen versauerten Oberflächenwassers beeinflusst, indem er für die Reduktion der transportierten Fe(III) -Fracht zur Verfügung steht. Diese Reaktion bestimmt die Beschaffenheitsentwicklung von zukünftig in die Kippe infiltrierendem, versauertem, $\text{Fe(III)}_{\text{gel.}}$ -reichem See- und Niederschlags-Wasser. Hierzu wurden in **Abschnitt 3.3.2** dargestellte Batch-Versuche durchgeführt.

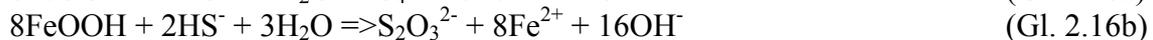
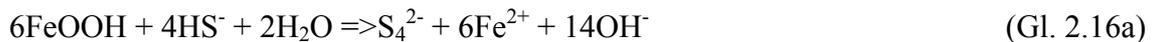
2.3 Sulfid-Fällung

Im Hinblick auf die künstlich zu induzierende Sulfid-Fällung soll hier deren Verlauf und die entscheidenden geochemischen Schritte kurz zusammengefasst werden.

2.3.1 Sulfid-Bildung

Die genaue Stöchiometrie der Sulfid-Bildungs-Reaktion ist zum einen von der formalen Redox-Stufe des Kohlenstoffes im eingesetzten Elektronendonator (**Gl. 2.7**) und zum anderen wegen der variablen Protonenbindung der dominanten Sulfidspezies vom pH-Wert abhängig. Zwar ist mit dieser Reaktion kein Alkalinitätsgewinn verbunden (**Abschnitt 2.2**), jedoch steigt der pH-Wert in wenig gepufferten Wässern durch den Protonenverbrauch an. Dies kann für die Rate der mikrobiell katalysierten Sulfat-Reduktion von Bedeutung werden, da für die Einstellung optimaler mikrobieller Lebensbedingungen in Kippengrundwässern meist eine pH-Anhebung erforderlich ist.

Teiloxidierter Schwefel wie Polysulfate (S_n^{2-}), Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) oder Polythionate ($S_nO_6^{2-}$), mit einer Schwefel-Oxidationsstufe zwischen -2 und $+6$ ist für die Weiterreaktion der Eisenmonosulfide zu Eisendisulfiden bedeutsam (Berner, 1967; Peiffer, 1994, 1997; Pyzik & Sommer, 1981; Rickard, 1975; Schoonen & Barnes, 1991). Er entsteht durch eine Redox-Reaktion aus H_2S mit Fe(III)- oder Manganoxiden direkt an der Oxidoberfläche (Peiffer 1994; Wilkin & Barnes, 1996)(**Gl. 2.16a und b**), kann aber auch durch mikrobielle Oxidation von Sulfid durch Sauerstoff erfolgen (Peiffer, 1997). Teiloxidierte Schwefel-Spezies sind nur im neutralen und alkalischen Bereich stabil (Schoonen & Barnes, 1991). Elementarer Schwefel selbst (in Form von S_8 -Ringen) ist schlecht löslich (Goldhaber & Kaplan, 1974) und wird daher nicht direkt als Reaktionspartner für Monosulfide diskutiert (Peiffer 1997).



2.3.2 Eisensulfid-Fällung

Eisenmonosulfide entstehen durch die pH-abhängige, rein anorganische (Peiffer, 1994) Fällungsreaktion aus Fe(II) und Sulfiden (**Gl. 2.9**). Da speziell in Kippengrundwasserleitern Fe(II) in hohen Konzentrationen als Reaktionspartner zur Verfügung steht, spielt die sonst bedeutsame, von Berner (1984), von Gunten & Zobrist (1993), Lovley (1987), Lovley et al. (1991), Pyzik & Sommer (1981), Rickard (1975) und dos Santos Afonso & Stumm (1992) diskutierte Reaktion (z.B. **Gl. 2.17**) von Sulfid mit Fe(III)-Hydroxiden möglicherweise nur eine untergeordnete Rolle.



Geht man von einer Umsetzung des bereits reduzierten Fe(II) aus, so werden bei diesem Prozess (Summenreaktion der Gleichungen **2.7b** und **2.9**) keine Protonen verbraucht (**Gl. 2.18**). Eine pH-Änderung ist nur im Rahmen der Reaktion von CO_2 mit dem Grundwasser zu erwarten. Damit ist eine pH-Anhebung im Grundwasserleiter während einer künstlich induzierten Sulfat-Reduktion nur möglich, solange mehr Sulfid entsteht als Eisenmonosulfid ausfällt.



Bei der Weiterreaktion von metastabilen Eisenmonosulfiden zu –disulfiden (**Gl. 2.19**) („polysulfid-pathway“) handelt es sich um einen rein chemischen Prozess ohne Beteiligung von Mikroorganismen (Peiffer, 1994). Weitere Reaktionspfade von FeS zu FeS_2 werden von Berner (1970), Morse et al. (1987), Pfeiffer (1994, 1997), Rickard (1975, 1997), Rickard und Luther (1997) sowie Wilkin und Barnes (1996) diskutiert. Sollte die Bildung des teilreduzierten Schwefels aufgrund eines sehr niedrigen Redox-Potentials nicht möglich sein, könnte nach Rickard (1997) und Rickard und Luther (1997) auch die Reaktion nach **Gleichung 2.20**





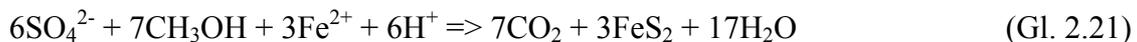
möglich werden („H₂S-pathway“). Sie könnte z.B. in Zonen künstlicher Redox-Potential-Erniedrigung oder einer sehr hohen künstlich forcierten H₂S-Produktion, wie beispielsweise in reaktiven Wänden (Herbert et al., 1998), auftreten.

Nach Goldhaber und Kaplan (1974) und Howarth (1979) findet Pyritbildung bei Untersättigung von Eisenmonosulfiden auch direkt statt, wenn elementarer Schwefel zur Verfügung steht. Voraussetzung dafür ist die direkte räumliche Nähe zu einer Quelle von Oxidationsmitteln (Wilkin & Barnes, 1996) oder sehr geringe H₂S-Konzentrationen (1·10⁻⁴ Atmosp.; Howarth, 1979) bzw. das für diese Randbedingung nötige Redox-Potential oder die entsprechend geringe Sulfat-Reduktionsrate, welche der Rate der Sulfid-Fällung entspricht und dann eine Akkumulation des Sulfides in Lösung verhindert.

Dagegen schließen Schoonen und Barnes (1991) aus ihren Experimenten, dass die direkte Kristallisation von Eisendisulfiden aus der Lösung im Vergleich zu derjenigen von Eisenmonosulfiden nur mit extrem geringen Raten abläuft. Vielmehr entstehen Eisendisulfide nach diesen Autoren über die Reaktion von teilreduzierten Schwefelphasen mit Eisenmonosulfiden (**Gl. 2.19**) und bilden dann Kristallisationskeime für Eisendisulfide, auf welchen diese dann direkt aus der Lösung aufwachsen können.

Pyritbildung findet letztendlich langfristig immer statt, da die Eisenmonosulfide unter Grundwasserbedingungen thermodynamisch nicht stabil sind (Schoonen & Barnes, 1991), wie auch die Seltenheit von Eisenmonosulfid in älteren geologischen Formationen belegt (Zusammenstellung von Rickard et al. (1995)). Das Fe/HS⁻-Verhältnis hat nach Schoonen & Barnes (1991) kaum Einfluss auf den Alterungs-Prozess (FeS => FeS₂). Dagegen berichtet Rickard (1975) von einer linearen Abhängigkeit der Pyritbildungsrate vom H₂S-Partialdruck.

Die Summen-Reaktion der Eisendisulfid-Bildung (**Gl. 2.21**) erhöht neben der Alkalinität (**Abschnitt 2.1.3**) auch den pH-Wert im Gegensatz zur Bildung von Eisenmonosulfiden (**Gl. 2.18**).



Sie stellt nach Ausbilanzierung der Oxidations- bzw. Reduktionsmittel die Umkehr der Pyrit-Verwitterung nach **Gleichung 2.6** dar.

2.3.3 Untersuchungsbedarf

Künstlich induzierte Sulfat-Reduktion zur Wasseraufbereitung wurde bereits in mehreren Laborstudien untersucht. Es wurden Batch-Versuche (Hard et al., 1997) oder Versuche in Fluidbett-Reaktoren (Barnes et al., 1992, 1994; Govind & Yang, 1999) durchgeführt. Wurden Säulen-Versuche durchgeführt, so bestand der Aufwuchskörper ganz oder teilweise aus organischen Feststoffen (Tsukamoto & Miller, 1999; Tuttle et al., 1969; Wakao et al.; 1979) oder war mit puffernden Substanzen versetzt (Maree et al., 1986). Es wurde nach der Sulfid-Bildung keine Eisensulfid-Fällung angestrebt (Elliot et al., 1998; Reis et al., 1988). Lyew et al. (1994) machen keine Angabe zu der Chemie, der in ihren Säulenversuchen erreichten Fäl-

lungsprodukte. Damit liegen noch keine dem Autor bekannten Untersuchungen mit den folgenden für das geplante Sanierungsverfahren relevanten Randbedingungen vor. Diese sind

- eine erfolgreiche Kombination von Sulfat-Reduktion und gleichzeitiger Eisensulfid-Fällung in einem Festbett-Reaktor,
- die Verwendung natürlichen Sedimentes ohne weitere organikhaltige oder puffernde Feststoff-Zusätze,
- die Verwendung natürlichen anoxischen Fe^{2+} -reichen Grundwassers mit hoher Azidität (7 mmol/l),
- der Einsatz von Methanol als Elektronendonator und
- grundwassertypische Druck- und Temperaturverhältnisse.

Als gemeinsames Ergebnis der genannten Untersuchungen kann festgehalten werden, dass Sulfat-Reduktion mit einer Vielzahl von C-Quellen erreichbar ist. Nötig ist dafür ein pH-Wert des Zulaufwassers über 4 und ein Redox-Potential unter 0 mV. Eine etablierte Sulfat-Reduzierer-Population sorgt in gewissen Toleranzgrenzen für die Stabilisierung dieser Umweltbedingungen im Reaktionsraum durch die vornehmliche Besiedelung von Mikromilieus, in denen aktiv vorteilhaftere Umweltbedingungen aufrecht erhalten werden (Widdel, 1988). In diese scheint sie sich bei vorübergehend schlechten Bedingungen „zurückziehen“ zu können (Elliot et al., 1998; Lyew et al., 1994). Zur Initiierung der mikrobiellen Sulfat-Reduktion (Einfahren des Reaktionsraumes) sind entsprechende Wasserbeschaffenheiten jedoch „von außen einzustellen“ (z.B. Wakao et al., 1979). Die Rate der Sulfid-Bildung steigt mit zunehmender Temperatur (Optimum 30-40°C (Barnes et al., 1994)), zunehmendem Einlauf-pH (Optimum im Neutralbereich (Widdel, 1988)) und abnehmendem Redox-Potential.

Das Grundwasser der Sedlitzer Kippe zeigt pH-Werte um 5, das Grundwasser am Feldversuchsstandort (**Abb 1.1**) um 4. Das Löslichkeitsprodukt der Eisenmonosulfide nimmt jedoch mit steigendem pH-Wert ab (**Gl. 2.9**). Es erlaubt mit Fe^{2+} - und HS^- -Konzentrationen im mmol/l-Bereich zwar theoretisch eine Fällung bei den angetroffenen pH-Werten, jedoch scheint für die Fällung von Metallsulfiden eine gewisse Übersättigung nötig zu sein (Pyzik & Sommer, 1981). Daher muss für eine effektive Eisenmonosulfid-Fällung die Anhebung des pH-Wertes angestrebt werden. Zwar verbraucht die Sulfid-Bildung nach **Gleichung 2.7** Protonen, jedoch wird die daraus resultierende pH-Änderung vom Pufferungsverhalten des Wassers bestimmt. Dieses wird durch die anfänglich hohen TIC-Gehalte, welche durch die Sulfid-Bildung noch zunehmen, gesteuert. Deshalb ist zu untersuchen, ob mit der erreichbaren pH-Wert-Anhebung eine Fällung der Eisenmonosulfide erzielbar ist und ob der Anteil der fällbaren Eisensulfide durch eine künstliche Anhebung des pH-Wertes steigerbar ist.

Der Grundwasserleiter im Untersuchungsgebiet ist nährstoffarm (Nitrat < 1 mg/l, Phosphat < 0.4 mg/l) (Grünewald, 1997). Ob diese Konzentrationen ausreichen um Sulfat-Reduzierern den Stoffwechsel zu ermöglichen, wurde in einem Säulenversuch getestet. Für die Massenbilanz bei einer künstlich induzierten Sulfid-Fällung galt es zu klären, ob die natürliche organische Substanz bei gesteigerter Mikroorganismen-Tätigkeit mit für deren Stoffwechsel verfügbar gemacht werden kann.

2.4 Verwitterung von Feldspäten

2.4.1 Bedeutung der Feldspat-Verwitterung

Die Verwitterung von Feldspäten ist in den oft karbonatarmen bis –freien Kippensedimenten der Lausitz für die Kippengrundwässer der einzige dauerhaft puffernd wirkende Prozess (Wisotzky, 1994). Die sehr langsam ablaufende Feldspat-Verwitterung hat für die Beschaffenheitsentwicklung der Kippengrundwässer nur deshalb Bedeutung, weil nach Einstellung eines naturnahen Grundwasserströmungsregimes teilweise mit Aufenthaltszeiten der Grundwässer in den Kippen von Jahrzehnten zu rechnen ist. Nur vor diesem Zeithorizont werden die Umsätze für die Gesamtstoffbilanz bedeutsam und die Quantifizierung des Pufferpotentials und der Lösungsrate der Feldspäte in den Tagebau-Kippen wird notwendig.

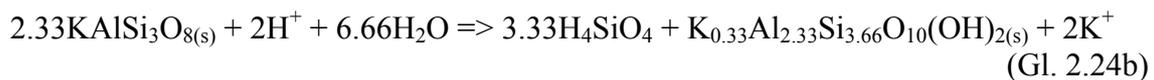
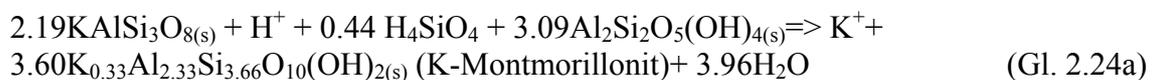
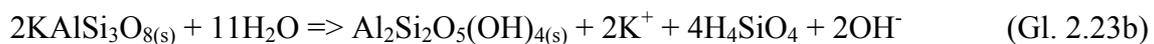
2.4.2 Grundlagen

Feldspat-Verwitterung geht in Natursystemen meist mit der Bildung von Sekundärphasen einher, welche der Porenlösung einen Teil der sich lösenden Stoffe wieder entziehen oder erst gar nicht in dieser nachweisbar werden lassen. Ein System aus Primär- und Sekundärphasen sowie einer bestimmten Porenwasserbeschaffenheit bewegt sich auf einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu, welcher nur unter der theoretischen Annahme eines geschlossenen Systems erreichbar ist. Dieser ist durch ein gleichzeitiges Gleichgewicht der Primär- und der Sekundärphasen mit der Lösung definiert (Helgeson et al., 1969). Stationäre Zustände in Natursystemen (offene Systeme) werden durch ein Fließgleichgewicht bestimmt, wobei Stoffkonzentrationen außer durch die Bildung von Sekundärphasen auch durch Abtransport, Sorption an Sekundärphasen (insb. Tonminerale) und die pH-Werte durch Pufferung z.B. durch eingasendes CO₂ konstant gehalten werden.

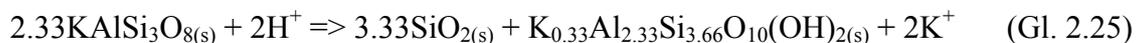
Abhängig von der sich u.a. durch Verwitterung ändernden Porenwasserbeschaffenheit können in unterschiedlichen Phasen der Grundwasserleiter-Genese andere Sekundärphasen stabil sein. Die Beschaffenheitsänderung der Porenlösung wird dann durch den Netto-Stoffeintrag bestimmt, der wiederum von den jeweiligen Stöchiometrien, Sättigungszuständen und Aktivierungsenergien der jeweiligen dominierenden Primär- und Sekundär-Festphasen und der entsprechenden Umsatzraten abhängt (Helgeson, 1971; Murakami et al., 1998). Helgeson et al. (1969) diskutieren eine solche genetische Abfolge verschiedener mineralogisch klar definierter Phasen für ein geschlossenes System. Da die Gleichgewichtskonstanten und Stöchiometrien möglicher Sekundärphasen jedoch oft nur geringfügig voneinander abweichen bzw. nicht genau bekannt sind, ist eine Aussage über die genaue Mineralogie und Stöchiometrie der Sekundärphasen in der Praxis nur schwer möglich. Theoretisch ist die Abfolge einzelner Festphasen bei Definition der jeweiligen Stöchiometrien, Gleichgewichtskonstanten und sonstiger Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, Druck) jedoch berechenbar. Generell werden in einem geschlossenen System bei zunehmender Silizium- und Aluminium-Freisetzung durch Feldspat-Verwitterung sowie fortgesetztem Protonenverbrauch (pH-Anstieg) zunächst Gibbsit (**Gl. 2.22**), dann Kaolinit (**Gl. 2.23**) und im Weiteren verschiedene Smektite (Montmorillonit-, Beidellit-Gruppe) oder authigene Kalium-Glimmer und SiO₂ als stabile Phasen diskutiert (**Gl.**

2.24) (Busenberg, 1978; Helgeson, 1971; Helgeson et al., 1969; Holdren & Adams, 1982; Lagache, 1976; Lasaga et al., 1994).

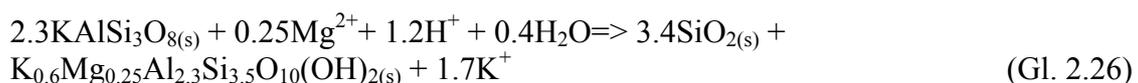
Wird ein neues Sekundärmineral stabil, kommt es bei weiterer Konzentrationszunahme der Verwitterungsprodukte zunächst theoretisch zur vollständigen Auflösung der bisherigen Sekundärminerale (**Gl. 2.23a und Gl. 2.24a**)



Bei Übersättigung gegenüber einer reinen Silizium-Festphase und Montmorillonit könnte die jeweilige Fällung beispielsweise nach **Gleichung 2.25** erfolgen.



Bei Anwesenheit von Magnesium kann die Kontrolle durch die Fällung eines Kalium-Glimmers (z.B. Illit) erfolgen (**Gl 2.26**):

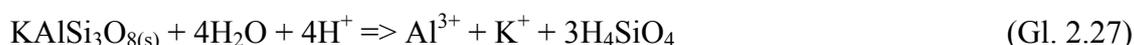


Das Mol-Verhältnis von gebundenen Protonen und umgesetztem Feldspat bleibt bei dieser theoretischen Abfolge von Reaktionen nicht genau konstant, verbleibt jedoch zwischen 1 und 0.52.

Die Feldspat-Verwitterung kann in der ungesättigten Zone von Kippen durch die Pyritoxidation bei sehr sauren Bedingungen bis unterhalb eines pH-Wertes von 2 erfolgen. Unter diesen Bedingungen kommt es zu einer intensiven Verwitterung von Silikaten (Wisotzky, 2003). Die genannten Sekundärminerale sind unter diesen pH-Bedingungen nicht stabil und alle freigesetzten Stoffe können sich bis zu sehr hohen Konzentrationen in Lösung anreichern. Im Abstrom der Braunkohlenkippen des Niederrheinischen Reviers wurden beispielsweise Aluminiumgehalte bis über 100 mmol/l gemessen (Wisotzky, 2003).

Bei vollständiger Dissoziation des Aluminiums unter pH 3.5 werden formal pro Mol Feldspat 4 Mol Protonen gebunden (**Gl. 2.27**). Jedoch werden gleichzeitig 3 Mol Metallazidität in

Form von Aluminium freigesetzt. Der mit diesem Prozess verbundene Alkalinitäts-Gewinn beträgt daher genau wie in **Gleichung 2.22** nur 1 Mol pro Mol Feldspat. Bei seiner Bestimmung durch eine Titration bis zum Referenz-Zustand (**Abschnitt 2.1.1**) erfolgt eine pH-Anhebung bis in den Neutralbereich, wodurch die gespeicherte Metallazidität durch Fällung eines Hydroxides (z.B. **Gl. 2.3**) frei wird.



Ist ein System weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand des Lösungs- und des Fällungsprozesses ($\Delta G_r = RT \ln IAP/K \gg 0$ oder $\ll 0$), so zeigt die Verwitterungsrate keine Abhängigkeit von ΔG_r („*dissolution plateau*“) und die jeweilige Ratenkonstante wird als abhängig von Oberflächenprozessen beschrieben (z.B. Lasaga, 1995).

Befindet sich ein System dagegen in der Nähe eines thermodynamischen partiellen Gleichgewichtszustandes, so reduziert sich die Verwitterungsgeschwindigkeit (Burch et al., 1993; Lasaga, 1995; Nagy & Lasaga, 1992 u.a.), wobei der Lösungsprozess des Primärminerals und der Fällungsprozess des Sekundärminerals jeweils separat betrachtet werden müssen (Alekseyev et al. 1997; Lasaga et al., 1994; Murakami et al., 1998; Nagy & Lasaga, 1993). Die Abhängigkeit der Verwitterungsrate vom thermodynamischen Zustand eines Systems wird häufig mit der **Gleichung 2.28** ausgedrückt, wobei oft noch Exponenten als Fitting-Parameter eingeführt werden (z.B. Alekseyev et al., 1997).

$$\text{Rate} = rA(1 - (IAP/K)) \quad \text{mit} \quad r = \text{Ratenkonstante} \quad (\text{Gl. 2.28})$$

$$A = \text{spezifische Oberfläche}$$

Die in einem Stabilitätsdiagramm darstellbare Veränderung eines geschlossenen Feststoff-Lösungs-Systems wird daher durch die Abnahme der Verwitterungsrate mit der Annäherung der Lösungsbeschaffenheit an das Stabilitätsfeld des Primärminerals langsamer (Lasaga et al. 1994).

Bei Gleichgewichtsferne wird der eigentliche ratenlimitierende Verwitterungsprozess als Oberflächenkomplexbildung und -abbau verstanden, wobei oberflächennahe Sauerstoffbrückenbindungen protoniert oder hydrolysiert und dadurch aufgebrochen werden (Blum & Lasaga, 1988; Blum & Stillings, 1995; Casey et al. 1988). Die dafür nötige Anlagerung von Protonen wird durch abnehmende pH-Werte begünstigt, was die starke pH-Abhängigkeit der Verwitterungsraten erklärt. Mit der bevorzugten Protolysierung der oberflächlichen Al-OH⁰-Gruppen im Vergleich zu den Si-OH⁰-Gruppen werden wiederum die höheren Verwitterungsraten Al-reicherer Feldspäte begründet (Blum & Stillings, 1995; Casey et al. 1988, 1989; Hellmann, 1999; Oxburgh et al. 1994). Bei niedrigen pH-Werten erfolgt nach Hellmann (1999) ein bevorzugter Al-Austrag gegenüber Si unter Entstehung einer amorphen polymerisierten Si-Hydroxid-Schutzschicht.

Weiterhin wird eine Abhängigkeit der Verwitterungsrate von der Al-Konzentration der Lösung diskutiert (z.B. Chou & Wollast, 1985). Al beeinflusst über den in **Gleichung 2.28** formulierten Zusammenhang zwischen Sättigungszustand und Stoffumsatzrate die Bildung der meisten der beteiligten Primär- und Sekundärphasen. Amrhein und Suarez (1992), Casey et al. (1988) und Oelkers et al. (1994) diskutieren eine gewisse inhibierende Wirkung von gelö-

tem Aluminium. Andererseits ist speziell in bergbaulich beeinflussten Wässern mit einer verstärkten Al-Komplexierung durch Sulfat in Lösung zu rechnen, womit die Sättigung von Primär- und Sekundärphasen später erreicht und dadurch deren Lösung gefördert wird.

2.4.3 Untersuchungsbedarf

Es ist für die korrekte Prognostizierung der Wirkung der Feldspat-Verwitterung auf die Kippengrundwassergenese entscheidend, deren reale feldspezifische Größenordnung zu quantifizieren. Dies ist vor dem Hintergrund geringer absoluter Feldspat-Massenanteile und hoher, durch andere Prozesse verursachter Ionenstärken nicht auf direkte Weise möglich, wie sie beispielsweise von White et al. (1996) durchgeführt wurde. Andererseits bleibt die Übertragung von Ergebnissen aus experimentellen Untersuchungen auf das Feld problematisch, da unter natürlichen Bedingungen um ein bis drei Zehnerpotenzen geringere Stofffreisetzungsraten aus Feldspat-Verwitterung gegenüber Laborversuchen festgestellt wurden (Paces, 1983; Velbel 1986; Drever & Clow, 1995). Als Ursache für diese Diskrepanz wird meist eine Kombination aus im Labor nicht oder nur schwer reproduzierbaren, feldtypischen Systemeigenschaften genannt. Neben den in **Abschnitt 2.4.2** diskutierten, in natürlichen Systemen häufig auftretenden Zuständen in der Nähe von partiellen thermodynamischen Gleichgewichten, werden folgende Faktoren diskutiert:

- den Stofftransport behindernde Präzipitate von Sekundärmineralen (Hodson, 2003; Nugent et al., 1998; Velbel, 1985, 1986)
- zunehmende Strukturierung der Mineralkorn-Oberfläche und eine damit verbundene Bildung von stagnierenden gesättigten Porenwasser-Zonen an der Mineraloberfläche (White & Brantley, 2003)
- Temperaturunterschiede (Velbel, 1990; Welch & Ullmann, 2000)
- von natürlichen Bedingungen abweichende Lösungs-Mineralphasen-Verhältnisse (Amrhein & Suarez, 1992; Blum, 1994)
- experimentell bedingte Struktur- und Gefügeänderungen, welche die Defektstellenzahl an den Mineralkornoberflächen erhöhen (Holdren & Berner, 1979)
- die Bewegung der Körner in Fluidbett-Reaktoren, welche gegenüber statischen Versuchen zu einer Erhöhung des Stoffaustrages, vermutlich durch mechanischen Abrieb, führen (Amrhein & Suarez, 1992; Dahmke, 1988; Drever & Clow, 1995; Drever & Swoboda-Colberg, 1989).

Die Mengentransferrate der freigesetzten Stoffe wird in den meisten genannten Untersuchungen als linear abhängig von der spezifischen Oberfläche A der sich lösenden Festphasen angenommen (**Gl. 2.28**). Die spezifische Oberfläche der Mineralkörner nimmt durch Alterung (Bildung von Lösungsgruben) um bis zu 2 Zehnerpotenzen zu (Velbel, 1986; White & Brantley, 2003; White et al., 1996). Diese Entwicklung zeigen Vergleiche zwischen frisch gemahlene und im Labor meist für Verwitterungsversuche verwendeten Feldspat-Körnern und aus Natursystemen entnommenen Feldspat-Körnern. Dagegen nimmt die Verwitterungsrate im Laufe laborativ erfassbarer Zeiträume um bis zu 2 Zehnerpotenzen ab (Amrhein & Suarez, 1992). Die Autoren begründen diese Entkoppelung von Oberfläche und Verwitterungsrate mit zunehmender Annäherung des Systems an ein thermodynamisches Gleichgewicht und der Bildung von verwitterungsstabilen Mineraloberflächen.

White et al. (1996) und White und Brantley (2003) untersuchten die Abnahme der Verwitterungsgeschwindigkeit über geologische Zeiträume hinweg und fanden ebenfalls kontinuierlich abnehmende Raten. Diese sind nach White und Brantley (2003) jedoch nur teilweise durch eine zunehmende Mineralkornoberfläche zu erklären. Auch die fortschreitende Abnahme von Defektstellen an den Mineralkornoberflächen, an welchen die Verwitterung bevorzugt angreift und sie dadurch abbaut, und Schutzschichtbildungen müssen demnach noch eine Rolle spielen. Die von den Autoren untersuchte Sequenz kompletter Bodenkörper ist durch eine sukzessive Abnahme stofffreisetzender Alumosilikate gekennzeichnet. Auch deshalb kann die gemessene Stoffaustragsabnahme nicht ausschließlich auf die Oberflächenentwicklung der einzelnen verwitternden Mineralphasen zurückgeführt und damit auf andere Systeme übertragen werden.

Jedoch auch für rein laborative Untersuchungen mit frisch gemahlene Feldspäten scheint die Annahme einer direkten Proportionalität der Stoffaustragsrate zur spezifischen Oberfläche der Korngemische nicht haltbar zu sein. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Dahmke (1988) und Holdren und Speyer (1985, 1986) zeigen keine einfache Proportionalität von spezifischer Oberfläche und Stofffreisetzungs-Rate. Nach einer Hypothese von Holdren und Speyer (1985) ist die Freisetzungsrate an die Fehlstellendichte des oberflächennahen Kristallgitters gekoppelt, was zum Konzept der „effektiven Oberfläche“ (Aagard & Helgeson, 1982; Velbel, 1986) führt. In den von Holdren und Speyer (1985) durchgeführten Untersuchungen schwankt die auf die Oberfläche bezogene Rate um mehr als den Faktor 10, während die auf die Menge bezogene Rate etwa konstant bleibt. Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass im untersuchten Korngrößenbereich zwischen 600 und 38 μm der Abstand der Defektstellen zueinander gleich oder größer dem Korndurchmesser wird und damit zwar die spezifische Oberfläche, nicht aber die Fehlstellendichte zunimmt.

Drever & Clow (1995) führten Säulenversuche mit natürlich gealterten und frisch aufgemahlene Feldspat-Substraten gleicher Korngröße durch. Die Versuche lieferten vergleichbare Raten, was ebenfalls für die relative Unabhängigkeit des Stoffstromes von der angesetzten Mineralkorn-Oberfläche spricht.

Die Übertragung laborativ bestimmter Stofffreisetzungsrate an Feldspäten unbekannter reaktiver Oberfläche (Fehlstellendichte) auf den Grundwasserleiter, welche in der Literatur zudem meist als spezifische (BET-oberflächenbezogene) Raten vorliegen (Zusammenstellung von Sverdrup (1990) und White & Brantley (2003)), erscheint damit fraglich. Möglicherweise ist es sinnvoller, für die Bestimmung des Netto-Stoffmengentransfers im Sinne obiger Befunde von Holdren und Speyer (1985) davon auszugehen, dass die Fehlstellendichte der Feldspat-Oberflächen und damit die Verwitterungsrate proportional zur deren Menge (nicht zur Oberfläche) ist. Da die Fehlstellendichte (=effektive Oberfläche) der im Feld gewonnenen Feldspäten nicht bekannt ist, ergibt sich die Notwendigkeit, den Mengentransfer aus den im Feld gewonnenen Feldspäten zu bestimmen.

3 Untersuchungsmethodik

In diesem Kapitel werden die Werkzeuge und Methoden dargestellt, mit denen die Datengrundlage für die prognostische Beschaffenheitsmodellierung geschaffen wurde. Auf Basis einer historischen Erkundung und experimenteller Untersuchungen der Festkörper wurde der Ausgangszustand des Kippenkörpers und seine heutige Beschaffenheit erfasst. Weiterhin wurden Laborversuche zur Bestimmung der Wirkung der Feldspat-Verwitterung, zur Charakterisierung der Reaktivität der kippeneigenen organischen Substanz und zur Untersuchung der künstlich induzierten Eisenmonosulfid-Fällung durchgeführt. Die Kenntnis der heutigen und zukünftigen Strömungsverhältnisse ist für die Beschaffenheitsentwicklung ebenso von Bedeutung. Daher wurde zur Bilanzierung und Berechnung der hydraulischen Ströme das in diesem Kapitel vorgestellte Großraummodell eingesetzt.

3.1 Geländeuntersuchungen

3.1.1 Historische Erkundung

Im Tagebau Sedlitz wurde der 2. LFH abgebaut. Der Tagebau wurde in die Baufelder „Laugfeld“, „Südfeld“, „Nordfeld“ und „Brückenfeld“ unterteilt. Gegenstand der näheren Untersuchungen ist die südlich des zukünftigen Sedlitzer Sees liegende Kippe des Südfeldes (Abb 3.1).

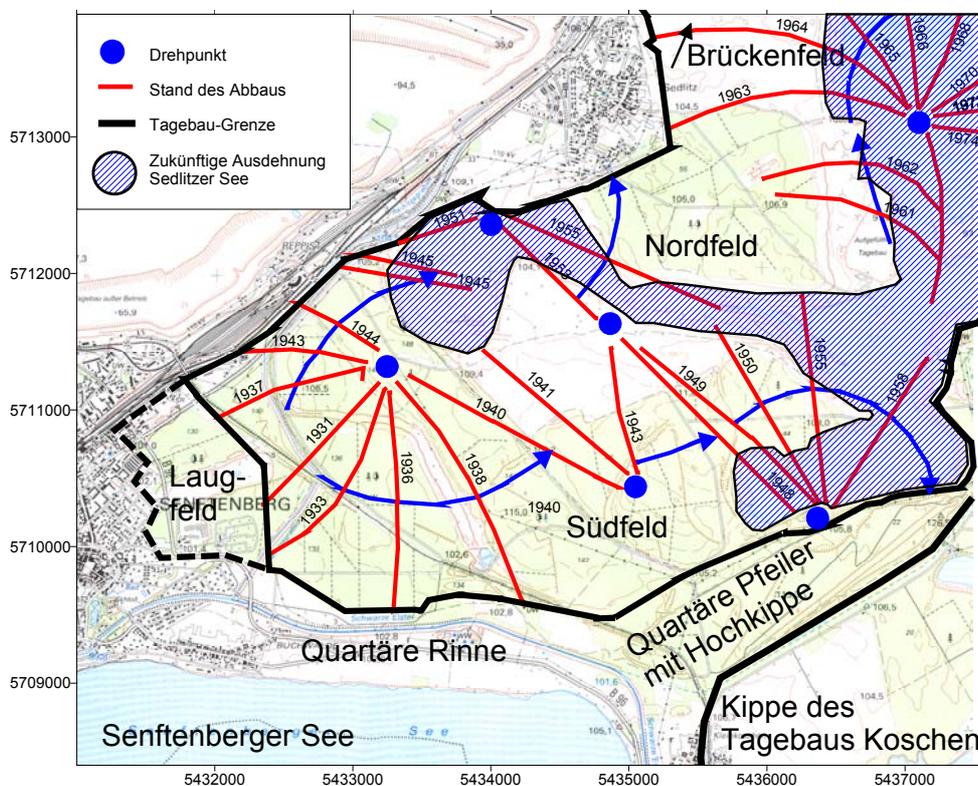


Abb 3.1: Lage der Tagebaugrenzen, Tagebaufortschritt und Drehpunkte.

Das Liegende des zweiten Lausitzer Flözhorizontes befindet sich im Westen des Südfeldes bei etwa 60 mNN und in Osten bei 50 mNN und stellt die Tagebauunterkante (Auskohlungs-grenze) dar. Die Sedimentabfolge im Hangenden des 2. LFH bestand ursprünglich aus den Hangendschluffen des 2. LFH, den tertiären Sanden (Obere Briesker Folge) und den Lie-gendschluffen des 1. LFH. Dieser selbst war im Bereich des Sedlitzer Südfeldes nicht verbrei-tet (Keilhack & Schmierer, 1924). Aus den unveröffentlichten Daten der LMBV und mündli-chen Auskünften kann die Basis des ursprünglichen Quartärs im Bereich der heutigen Süd-kippe auf etwa bei 85 mNN geschätzt werden (**Tab 3.1**). Die quartären Oberen Talsande (weichselzeitlich) und Unteren Talsande (saale- und elsterzeitlich) wurden nach Osten zu mächtiger. Keilhack & Schmierer (1924) beschreiben die anstehenden Sedimente im Gebiet des heutigen Südfeldes als eine unregelmäßige Wechsellagerung von Sanden und Kiesen, welche die Braunkohle meist unmittelbar überlagern und eine Mächtigkeit von 20 bis 30 m aufweisen. Die ursprüngliche Geländehöhe im Bereich des heutigen Südfeldes lag laut geolo-gischer Karte bei etwa 103 mNN. Auf Basis dieser Angaben und den Bohrungen in angren-zen den Tagebauen (Niemtsch, Meuro) lässt sich nur ein sehr grobes Bild der ursprünglichen Vorfeld-Geologie ableiten (**Tab 3.1**).

Tab 3.1: Abschätzung eines Normalprofils des Vorfeldes im Bereich des Sedlitzer Süd-feldes.

Modell-Schichtfolge	Basis	geschätzte durchschnittliche Mächtigkeit	Anteil an Gesamt-mächtigkeit
	mNN	m	%
GOK	103		
Quartär	85	18	64
Liegendschluffe 1. LFH	82	3	11
Tertiäre Sande	77	5	18
Hangendschluffe 2. LFH	75	2	7
Summe		28	100

Das Südfeld wurde im Norden des Laugfeldes im Jahre 1931 bergbaulich aufgeschlossen. Der Aushub wurde als Hochkippe auf den quartären Pfeiler zwischen dem Restloch Sedlitz und dem Tagebau Koschen verbracht. Die Bewegungsrichtung des weiteren Abbaus im Südfeld verlief von West nach Ost (**Abb 3.1**). Der weitere Abraum wurde über eine Förderbrücke in den bereits ausgekohlten Bereich eingebaut und damit von Ost nach West um die Länge der zwischen 1931 und 1945 eingesetzten Förderbrücke (etwa 230 m) versetzt. Die das überla-gern Quartär dominierenden Oberen und Unteren Talsande wurden teilweise im Vorschnitt abgebaggert und ins Nordfeld transportiert, aber auch über die Förderbrücke im Hauptschnitt verkippt. Zum Teil wurde darauf geachtet, tertiäre Sedimente unten und quartäre Sedimente oben einzubauen, um eine Bergaufförderung zu vermeiden. Das umgelagerte quartäre und tertiäre Material entstammt damit bis auf ein kleines Gebiet im Südosten, wo im Sonderbetrieb Material aus dem Tagebau Meuro verkippt wurde, vollständig dem Tagebau Sedlitz selbst. Damit lässt die aus dem Vorfeld „bekannte“ Geologie prinzipiell eine Aussage über die stoffliche Zusammensetzung des ursprünglichen Kippensedimentes zu.

Die Oberfläche der so genannten „Förderbrückenkippe“ lag nach der Auskohlung zwischen 95 und 100 mNN und damit vollständig unter dem zukünftigen Grundwasserspiegel. Der süd-

östliche Arm des Sedlitzer Sees ist der Restraum des Südfeldes, der jedoch von einer größeren Rutschung morphologisch stark umgestaltet wurde.

Das Südfeld wurde nach Beendigung der Förderung in diesem Bereich mit „Pflugkippen“ von 5 und 10 Metern Mächtigkeit abgedeckt. Das Material ist meist pleistozänen Ursprungs und stammt aus dem Vorschnitt des nordöstlich gelegenen Brückenfeldes (**Abb 3.1**). Dieses Gebiet wurde nach 1961 aufgeschlossen. Damit lag die Abraumförderbrückenkippe des Südfeldes mit überwiegend tertiärem Material wahrscheinlich teilweise mehrere Jahre ungeschützt.

Nach Angaben der LMBV besteht das gesamte heutige südliche Kippenufer aus vorwiegend quartärem Material (Obere und Untere Talsande) oder aus Mischbodenkippen. Die geringen Leitfähigkeiten der in diesem Bereich gewonnenen Bodeneluat stützen diese Aussage. Braunkohlereste, die man häufig in diesen Sedimenten findet, entstammen demnach ursprünglich tertiären Sedimenten, die im Quartär durch die glazifluviatilen Umlagerungsprozesse durch die Aufarbeitung des Tertiärs in die Rinnen transportiert wurden (Novel, 1983).

In den Vorfeld-Gutachten des Tagebaus Sedlitz und der unmittelbar angrenzenden Tagebaue Skado und Koschen wurden lediglich in zweien von 98 erwähnten quartären Sedimentproben Karbonate gefunden, wobei die Nachweisgrenzen der in den 50er und 60er Jahren angewandten Nachweismethoden nicht bekannt sind. Nach Keilhack & Schmierer (1924) sind im quartären Geschiebelehm der Elster-Kaltzeit „Kalksteine ganz außerordentlich selten“. Nach den Autoren reicht die Entkalkung des Geschiebemergels außerordentlich tief und erfasst oft die ganze Schicht. Jedoch werden auch einzelne Aufschlüsse mit ihrem ursprünglichen Kalkgehalt angetroffen. Dass dieser ursprünglich ein wesentlicher Bestandteil des Geschiebemergels war, ist an den großen Mengen des nicht verwitterten Feuersteins zu erkennen, welcher ebenfalls Bestandteil der erodierten kalkhaltigen Kreidegesteine war. Auch für die sandig-kiesigen Ablagerungen der Talsande und Talkiese der Weichseleiszeit im Bereich der Sedlitzer Südkippe enthält die Sedimentansprache von Keilhack & Schmierer (1924) keinerlei Hinweise auf Karbonate. Nach Osten zu sind diese Sedimente demnach nahezu frei von Geschiebe. Die karbonathaltigen Geschiebemergel der jüngsten (Weichsel-) Eiszeit sind im Gebiet des Sedlitzer Südfeldes nicht verbreitet. Auch nach den Bodengutachten zur Rohboden-Beschaffenheit auf der Kippenoberfläche wurden auf der Oberfläche der Pflugkippe nur vereinzelt Karbonate angetroffen. In wieweit während des Versturzes eine Einmischung karbonathaltiger quartärer Gesteine in die von tertiären Sedimenten dominierte Förderbrücken-Kippe erfolgte, ist heute nicht mehr zu klären.

3.1.2 Beprobung des Kippenkörpers

In den meisten Kippensediment-Proben werden einzelne schluffig-tonige Aggregate (im weiteren Text als „Schluff-Aggregate“ bezeichnet) mit Durchmesser von 0.1 – 10 cm gefunden, wobei die maximale Größe durch das Probenahmeverfahren (Bohrkerndurchmesser) nach oben begrenzt wird. Ihre Korngröße und meist plattiges Gefüge (Laminae von 1-5 mm Dicke) spricht für ihre Herkunft aus den Hangend- und Liegendenschluffen (**Abb 3.2**). Ihr Verband wurde durch die Umlagerung während des Abbauprozesses zerstört und sie wurden als Schluff-Aggregate in den übrigen Abraum mit eingemischt. Jedoch zeigt auch die Sediment-Matrix einen gewissen Schluffanteil, der nicht in Form von Aggregaten vorliegt, sondern mehr oder weniger homogen in der Matrix verteilt vorliegt.

Die Schluff-Aggregate wurden parallel zur sandigen Sediment-Matrix meist gesondert untersucht. Weiterhin erfolgte eine getrennte Betrachtung der Sedimente aus der gesättigten bzw. der ungesättigten Zone.



Abb 3.2: Aus dem Gesamt-Sediment aussortierte Schluff-Aggregate. Deutlich ist deren plattiges Gefüge zu erkennen.

Oberflächennahe Beprobungen der ungesättigten Zone

Bodengutachten, welche die Kippenoberfläche betreffen, wurden hinsichtlich der angetroffenen Sedimentbeschaffenheit ausgewertet. Demnach handelt es sich bei sämtlichen Sedimenten der Pflugkippe um schlecht sortierte, oft kiesige Mittelsande mit schluffigen Anteilen quartärer und tertiärer Herkunft. Meist werden kohlige Bestandteile, gelegentlich werden Geschiebemergel-Brocken angetroffen.

Das zu untersuchende Kippengebiet wurde mittels Handbohrungen und Rammkernsondierungen stellenweise bis in eine Teufe von 9 Metern beprobt. Die Koordinaten der Probenahmepunkte und die durchgeführten Analysen sind in **Anhang 1** zusammengestellt.

Tiefbohrung

Auf dem Südfeld wurde eine Kernbohrung mit den Koordinaten 5434880.708/5710015.746, 109.06 mNN abgeteuft. Die Kerne wurden sofort nach der Bergung im gesättigten Zustand luftdicht verpackt und im Laufe von 12 Stunden bei -18°C bis zur weiteren Bearbeitung tiefgefroren. Der Grundwasserspiegel wurde bei 93 mNN angetroffen. Die Kippe wurde durchteuft, der Übergang zum Tertiär (Kippenbasis) wurde in einer Teufe von 49-50 Metern angetroffen. Alle Eckdaten wurden in das hydraulische Modell übernommen (**Abschnitt 3.4**). Die

Bohrung wurde nach Erreichen der Endteufe zu einer Multilevel-Grundwassermessstelle (GWMSt) mit 6 Probenahmestufen ausgebaut.

3.1.3 Kartierung der Vegetation zur Bestimmung der Grundwasserneubildung

Der Verlauf der Strombahnen in der Sedlitzer Kippe wird nach Einstellung der Zielwasserstände stark von der Grundwasserneubildung in diesem Gebiet geprägt sein. Katzur und Liebner (1996) führten Lysimeter-Untersuchungen auf bewachsenen Kippensubstraten durch. Danach ist die Grundwasserneubildung dort maßgeblich vom Kippensubstrattyp, von den Pflanzenerträgen und von der Mächtigkeit der durchwurzelbaren Bodenschicht bestimmt. Die mit Pflugkippen abgedeckte Oberfläche der Sedlitzer Kippe weist nur sehr lokal Hangneigungen über 5° auf, ist durchgehend mit Vegetation bedeckt und zeigt einen, wenn auch geringmächtigen A-Horizont. Daher wurde für die Bestimmung der Grundwasserneubildung auf das Programm ABIMO2.1 zurückgegriffen, welches für Kulturlandschaften mit einer Vegetationsdecke entwickelt wurde.

Die landwirtschaftlichen Nutzungsformen der Kippe und der quartären Rinne wurden mit Hilfe von Luftbildern und im Gelände kartiert. Ein Großteil der Kippe ist mit Kiefernmonokulturen aufgeforstet. Als weitere Baumarten finden sich Birke und Roteiche sowie Pappel, die jedoch den geringsten Flächenanteil aufweist. Die Bestandsalter bzw. Nutzungsformen wurden kategorisiert und zusammen mit allen weiteren Parametern den Modellelementen des hydraulischen Modells entsprechend in einer Auflösung von 125x125 m diskretisiert.

Die Bestimmung der Grundwasserneubildung erfolgt nach dem ATV-DVWK-Merkblatt 504 in mehreren Schritten.

Schritt 1: Ausgangsgrößen

Basis für die Berechnung der Grundwasserneubildung sind die bei allen Wetterdiensten gut verfügbaren Daten und Angaben zur Landnutzung. Die jährlichen Mittelwerte des korrigierten Niederschlages P_{korr} und $P_{korr,So}$ und die aus astronomischen und meteorologischen Daten exakt berechenbare Grasreferenzverdunstung ET_o werden durch den Hydrologischen Atlas von Deutschland HAD (2003) graphisch als jährliche Werte zur Verfügung gestellt. Für eine exakte Bestimmung müssen die Werte P_{korr} und ET_o jedoch monatlich zur Verfügung stehen.

Die monatlichen messfehler-bereinigten Niederschläge (P_{korr}) für den Raum Meuro und die Restlochkette Sedlitz, Skado und Koschen wurden aus dem Mittelwert der Meßstationen Senftenberg, Bahnsdorf und Geierswalde gebildet (LMBV, 1999) und addieren sich zu einem Jahresniederschlag von 559 mm/a auf. Die Daten zur Bestimmung der monatlichen ET_o nach **Gleichung 3.1** (ATV-DVWK-Merkblatt 504 Gl. 3.4, oder 3.6) wurden den ATV-DVWK-Merkblättern 238 und 504 sowie einem lokalen Klimagutachten (LMBV, 1999) entnommen (**Tab 3.2**).

$$ET_o = \frac{s}{s + \gamma} \left(0.65 \frac{R_G}{L} + 0.25 n_M k \right) \frac{1}{1 + 0.000019h} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$\text{mit } R_G = R_o \times \left(0,19 + 0,55 \times \frac{S}{S_o} \right)$$

und L (spezielle Verdunstungswärme) = 249.8 - 0.242T

$$\text{und } \frac{s}{s + \gamma} \approx 2.3 \frac{T + 22}{T + 123}$$

Tab 3.2: Für die Monate Januar und Juli beispielhaft ausgewählte Parameter zur Bestimmung der Grasreferenz-Verdunstung.

Parameter	Wert		Quelle
	Januar	Juli	
R ₀ extraterrestrische Strahlung (51° nördl. Breite)	862	3992	[J/cm ²] DVWK-Merkblätter
S Sonnenscheindauer des Tages	1.5	7.4	[h] LMBV 1999
S ₀ astronomisch mögliche Sonnenscheindauer in h (51° nördl. Breite)	8.5	16.1	[h] DVWK-Merkblätter
T Tagesmittel der Lufttemperatur	-0.8	18.3	[°C] LMBV 1999
U Tagesmittel der rel. Luftfeuchte in %	85	69	% LMBV 1999
R _G Globalstrahlung	250	1826	[J/cm ²] Berechnung

Die Temperatur-Daten der DWD-Meßstation Cottbus gelten als repräsentativ für den gesamten Untersuchungsraum, die täglichen Lufttemperaturverhältnisse im Raum Senftenberg entsprechen fast genau denen von Cottbus (LMBV, 1999).

Schritt 2: Berücksichtigung der Landnutzung

Über die Faktoren f und f_H , welche die Auswirkungen der Landnutzung (Vegetationshöhe z_B und Wald-Umtriebsalter UA) sowie die Bodeneigenschaften (nutzbare Feldkapazität θ_{nFK} ; ebenfalls im HAD verfügbar) und die Hangneigung berücksichtigen und die über empirische Regressionsgleichungen bestimmt werden, kann die maximale Verdunstung ET_{max} abgeleitet werden (**Gl. 3.2**).

$$ET_{max} = f * f_H * ET_o \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Landwirtschaftlich genutzte Flächen zeigen eine größere Grundwasserneubildung als forstwirtschaftlich genutzte Flächen. Größere Durchwurzelungstiefen und -dichten (zunehmendes Umtriebsalter) reduzieren die Grundwasserneubildung. Künstliche Beregnung (Intensiv-Landwirtschaft, Gemüseanbau, Kleingärten) erhöhen die Grundwasserneubildung während der zunehmende Versiegelungs- und Kanalisationsgrad von Siedlungen zu einer Abnahme der Grundwasserneubildung führt. In Abhängigkeit von diesen Faktoren und den Größen z_B , UA und θ_{nFK} können die effektive Durchwurzelungstiefe We und der Effektivitätsparameter n des BAGROV-Verfahrens bestimmt und über **Gleichung 3.3** hinsichtlich des Verhältnisses von sommerlicher zu gesamtjähriger Wasserzufuhr korrigiert werden.

$$n_K = a * n \quad \text{mit } a = 0.77 + 0.0189/(1-Q)^3 \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$\text{und } Q = (P_{korr,So} + KRa + B)/(P_{korr} + KRa + B)$$

$$\text{und } KRa (\text{realer kappilarer Aufstieg}) \approx ET_{max,veg} - P_{korr,veg} - B - 0.75(\theta_{nFK}We)_{veg} \quad \text{mit } B = \text{Beregnung}$$

Für die Bestimmung der der Vegetationsperiode zugeordneten Werte $ET_{max,veg}$ und $P_{korr,veg}$ werden ebenfalls die entsprechenden monatlichen Werte benötigt und über die Vegetationsperiode aufaddiert.

Die Grundwasserneubildung nimmt mit höherer nutzbarer Feldkapazität θ_{nFK} ab. Es wurde aufgrund der einheitlichen Korngrößenverteilung an der Kippen- und Rinnenoberfläche ein Sand mit einer nutzbaren Feldkapazität von 9 Vol-% angenommen, was bei einer effektiven Durchwurzelungstiefe von 1m (Meliorationstiefe der Kippenoberfläche) $\theta_{nFK}We = 90$ mm entspricht.

Schritt 3: Bestimmung der aktuellen Verdunstung und der Grundwasserneubildung

Mit dem BAGROV-Verfahren (ATV-DVWK-Merkblatt 504, Glugla & König, 1989) kann die für die Wasserhaushaltsgleichung bedeutsame aktuelle Verdunstung ETa ermittelt werden. In der BAGROV-Gleichung (Gl. 3.4) wird der Zusammenhang von ETa und dem Energieangebot – repräsentiert durch ET_{max} -, dem Feuchteangebot – repräsentiert durch $(P_{korr} + B + KRa)$ - und deren Effektivität für ETa unter den jeweiligen Standortbedingungen – repräsentiert durch den Effektivitätsparameter n_K - dargestellt.

$$\frac{\overline{dETa}}{d(P_{korr} + B + KRa)} = 1 - \left(\overline{ETa} / \overline{ET_{max}} \right)^{n_K} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Diese Gleichung kann numerisch gelöst werden oder ETa kann aus einem entsprechenden Diagramm abgelesen und in die Bilanzgleichung des Wasserhaushaltes (Gl. 3.5a) eingesetzt werden. Unter der Annahme, dass die langfristige Bodenwasseränderung ΔW , der Oberflächenabfluss Ro und der hypodermische Abfluss Ri jeweils gleich null sind, kann die Grundwasserneubildung Ru berechnet werden (Gl. 3.5b). Da die Kippen- und Rinnenoberfläche keine Kanalisierung bzw. Entwässerungsgräben aufweist, wurde diese Annahme getroffen. Die Berechnungsergebnisse wurden in diskretisierter Form in das hydraulische 3D-Modell als Randbedingung 2. Art übernommen (Abschnitt 3.4).

$$\Delta W = P_{korr} + B - ETa - Ru - Ri - Ro \quad (\text{Gl. 3.5a})$$

$$Ru = P_{korr} + B - ETa \quad (\text{Gl. 3.5b})$$

Eine Schwierigkeit stellte die Ermittlung des Effektivitätsparameters n (entspr. einer Evapotranspirationsleistung) aus dem Waldbestandsalter dar. Aufgrund der maximalen Meliorationstiefe von 1 m und des geringen A-Horizontes kommt es bei älteren Beständen häufig zu einer verlangsamten Wachstumsrate und damit auch zu einer nicht dem Baumalter entsprechenden Durchwurzelungstiefe und Transpirationsleistung. Daher wurde von einem maximalen Bestandsalter von 35 Jahren ausgegangen.

3.2 Sedimentcharakterisierung

3.2.1 Mineralogische Untersuchungen

Die mineralogische Zusammensetzung der Sediment-Matrix (bestehend aus den Fraktionen $> 63 \mu\text{m}$ und $< 63 \mu\text{m}$) der Schluff-Aggregate der gesättigten Zone und der Oxid-Krusten auf den Schluff-Aggregaten der ungesättigten Zone wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (Hantsch, 2002). Zur Beschreibung von Kornoberflächen und Sekundärmineralbildungen kamen außerdem Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDX) zum Einsatz. Der Primärmineralbestand wurde durch Auszählung unter dem Lichtmikroskop ermittelt. Die Proben lagen als gestörte Proben vor.

3.2.2 Thermische Bestimmung der Schwefel- und Kohlenstoff-Verbindungen

Die Sedimentproben wurden gefriergetrocknet und auf Korngrößen $< 63 \mu\text{m}$ aufgemahlen. Die Bestimmung von Sulfat-gebundenem (S_{Sulf}) und Disulfid-gebundenem Schwefel (S_{Py}) bzw. von organisch gebundenem (C_{org}) und anorganisch gebundenem Kohlenstoff (C_{anorg}) erfolgte dann mittels thermischer Verbrennung der Probe in einem Sauerstoff-Strom und der Messung des freigesetzten SO_2 - bzw. CO_2 -Gases durch eine nichtdispersive Infrarotmesszelle in einem CS-mat 5500 der Firma Ströhlein. Für die Freisetzung des anorganischen Kohlenstoffes (Karbonat) wurde die Probe mit erwärmter Phosphorsäure versetzt und das so freigesetzte CO_2 gemessen.

Voraussetzung für die in **Tabelle 3.3** dargestellte Ermittlung des S_{sulf} ist, dass die Anteile des organisch gebundenen Schwefels sowie die Anteile an elementarem- und Monosulfidschwefel gering sind. Berger (2000) zeigte anhand seiner Untersuchungen im Tagebau Welzow, dass das Verfahren auf die Kippensedimente der Lausitz übertragbar ist und dass das Verfahren bei der S_{Py} -Gehalts-Bestimmung für Proben mit C_{org} -Gehalten $< 6 \%$ dem aufwändigeren CRS-Verfahren vergleichbare Werte liefert. Bei höheren C_{org} -Gehalten wird der S_{Py} -Gehalt jedoch überschätzt.

Tab 3.3: Schwefel- und Kohlenstoff-Massenanteile und deren Bestimmung mit dem CS-Mat.

		Verbrennungstemperatur in °C
Gesamt-Schwefel	S_{ges}	1350
DiSulfidschwefel	S_{Py}	550
Sulfatschwefel	$S_{\text{Sulf}} = S_{\text{ges}} - S_{\text{Py}}$	
Anorganischer Kohlenstoff	C_{anorg}	Freisetzung durch erwärmte Phosphorsäure
Gesamt-Kohlenstoff	C_{ges}	1350
Organischer Kohlenstoff	$C_{\text{org}} = C_{\text{ges}} - C_{\text{anorg}}$	

3.2.3 Bestimmung der effektiven Kationen-Austauschkapazität

Es wurde die in der ISO-Norm ISO 11260 beschriebene Extraktionsmethode mit BaCl_2 verwendet, da diese Bestimmung die versauerungswirksamen (Fe, Al) und die nicht versauer-

rungswirksamen Kationen in einem Arbeitsgang zu erfassen vermag. Laut Rhoades (1982) sind die in anderen Extraktionsverfahren verwendeten monovalenten Kationen in der Extraktionslösung nicht in der Lage, dreiwertige Kationen wie Al^{3+} vollständig zu verdrängen. Diese Extraktionsmethode wird von Rhoades daher für saure Böden empfohlen und lässt eine Korrektur der Ergebnisse hinsichtlich möglicher Minerallösungen zu.

Zur Extraktion der Kationen wird eine Suspension des Sedimentes mit der Eluierungslösung hergestellt und auf einem Kreisschüttler bewegt. Im ersten Schritt werden die sorbierten Kationen durch die hoch konzentrierten Barium-Kationen in das Eluat verdrängt, indem der Eluent wiederholt zugegeben und abzentrifugiert wird. Der Eluent wird nicht gepuffert, so dass er den Boden-pH weitgehend unverändert belässt. Aus dem vereinigten Eluat kann die Konzentration der Kationen mit dem ICP bestimmt und auf die Masse des eingewogenen Bodens bezogen werden. Die Bestimmung der KAK_{eff} erfolgt im zweiten Schritt, indem das adsorbierte Barium durch Zugabe von MgSO_4 vollständig desorbiert und gegen Magnesium eingetauscht wird. Barium fällt als Sulfat aus. Die Menge des in Lösung verbleibenden Mg wird bestimmt. Über eine Differenzbildung zu der in einer Blindprobe bestimmten Magnesium-Menge erfolgt die Ermittlung der an den Austauschern gebundenen Mg-Ionen, welche der KAK_{eff} in meq/kg entspricht. Eventuell im Sediment befindliche leicht lösliche Minerale, die sich beim ersten Schritt lösen und deren Ionen mit analysiert werden, beeinflussen die Bestimmung der Austauschergröße im zweiten Schritt so nicht. Ist die Menge der in Lösung gegangenen Minerale gering, so stimmt die Größe des in Schritt 2 bestimmten Austauschers mit den Moläquivalenten der in Schritt 1 bestimmten Kationen überein.

3.2.4 Sequentielle Extraktion

Ziel der sequentiellen Extraktion ist die Aufklärung der Bindungsformen der einzelnen Kationen an der Oberfläche der Silikate und deren Stabilität. Das Verfahren der sequentiellen Extraktion wurde primär zur Bestimmung der Schwermetall-Freisetzung entwickelt. Vor dem Hintergrund der zu untersuchenden Wasserbeschaffenheits-Entwicklungen sind jedoch die Bindungsformen von Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium von höherer Bedeutung. Nur deren freigesetzte Masse und die des Schwefels wurde daher bestimmt.

Bei einer sequentiellen Extraktion wird eine Sedimentprobe nacheinander mit verschiedenen Extraktionsmitteln eluiert. Jedes Extraktionsmittel wird möglichst so gewählt, dass nur Ionen in Lösung gehen, die in einer bestimmten Bindungsform vorlagen. Neben der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration des Elutionsmittels spielen auch dessen pH-Wert und Temperatur sowie die Einwirkzeit eine entscheidende Rolle für seine Wirkung. Es existiert eine große Anzahl von Untersuchungen zu den Wirkungen einzelner Extraktionslösungen auf verschiedenste Sedimenttypen (z.B. Kunze & Dixon, 1986). Für die vorliegenden Kippensedimente wurde weitgehend die Methode nach Zeien (1995) durchgeführt, da die entwickelte Abfolge von Extraktionsschritten eine Synthese und Weiterentwicklung der früheren Arbeiten von Förstner und Calmano (1982), Shuman und Hargrove (1985), Sposito et al. (1982) sowie Tessier et al., (1979) darstellt. Jedoch wurde der zweite Schritt (Freisetzung spezifisch sorbierter Kationen und Karbonate) ausgelassen, da in keiner der Proben Karbonate zu erwarten waren. Nach Tessier et al. (1979) verbleiben stabilere Sulfid-Minerale in der residualen Phase. Diese und die verbleibenden Sekundärminerale wurden in Abweichung zu der von Zeien vor-

geschlagenen Abfolge, der sein Extraktionsverfahren für oxische Sedimente entwickelt hat, in einem Mikrowellen-Aufschluss mit Königswasser nach DIN EN 13346 in Lösung gebracht.

Die im 4. Extraktionsschritt verwendete Oxalat-Extraktion ermöglicht eine vollständige Lösung des als bioverfügbar betrachteten Ferrihydrites (Peiffer, 1994), die kristallinen Fe(III)-Hydroxide wie Hämatit und Goethit werden dadurch jedoch nur in geringem Maße angegriffen (Zeien, 1995), wodurch nach Canfield (1989) eine Trennung der Eisen-Vorräte in bioverfügbares und nicht bioverfügbares Eisen möglich wird. Nach Bergmann (1999) und Heron et al. (1994) führt die Oxalat-Extraktion zur Lösung von Eisen aus organischen Komplexen, weshalb Extraktionsschritt 4 nur in Kombination mit Extraktionsschritt 3 (Lösung der organisch gebundenen Metalle unter Verwendung von EDTA) spezifisch für amorphe Eisenhydroxide wird. Es wird davon ausgegangen, dass weitere, ebenfalls mit Ammoniumoxalat lösliche Phasen (Heron et al., 1994) wie Eisenmonosulfide, Magnetit und Siderit nicht in den Proben vorhanden sind.

Nach der Gefriertrocknung der Sedimente wurden die Schluff-Aggregate von Hand aussortiert, gemörsert und in die Reaktionsgefäße eingewogen. Aus der verbleibenden Matrix wurden die Grobkornanteile über 2 mm abgesiebt. Die Sedimentmatrix wurde zum Teil über einem 63 µm-Sieb mit Aqua demin. gespült, um den dispers verteilten Schluff-Anteil abzutrennen („Matrix gespült“).

Die Messung der Stoffkonzentrationen in den Eluaten erfolgte mit einem ICP (Firma Spectro CIROS^{CCD}). Der hohe Gehalt an organischer Substanz führte bei den Schluff-Aggregaten im dritten Extraktionsschritt zu Messschwierigkeiten, da das bei der Oxidation der organischen Substanz entstehende CO₂ die Flamme des ICP zum Erlöschen brachte. Daher sind die für diesen Extraktionsschritt angegebenen Stoffkonzentrationen mit Vorsicht zu bewerten.

Tab 3.4: Untersuchte Sedimente und ihre Herkunft. Die Koordinaten der Probenahme-
punkte sind in **Anhang 1.1** dargestellt.

	Sedimente		Teufe in m	Sediment	Probenahme
1	SEN S 8.5	Ungesättigte Zone	4-5	Matrix ungespült	Bohrstock
2	SEN S 9.6		4.5-5	Matrix ungespült	Bohrstock
3	SEN S 26		0.3	Matrix ungespült	Bohrstock
4	SEN S8		5.5-6	Matrix gespült	Bohrstock
5	SEN S 10		3-4	Matrix gespült	Bohrstock
6	SEN S 24		4-5	Matrix gespült	Rammkernbohrung
7	SEN S 25		6-7	Matrix gespült	Rammkernbohrung
8	SEN S 8 _U		5.5-6	Schluffe	Bohrstock
9	SEN S 10 _U		3-4	Schluffe	Bohrstock
10	SEN S 24 _U		4-5	Schluffe	Rammkernbohrung
11	SEN S 25 _U		6-7	Schluffe	Rammkernbohrung
12	SEN B 24-25	Gesättigte Zone	24-25	Matrix gespült	Kernbohrung
13	SEN B 26-27		26-27	Matrix gespült	Kernbohrung
14	SEN B 28-29		28-29	Matrix gespült	Kernbohrung
15	SEN B 24-25 _U		24-25	Schluffe	Kernbohrung
16	SEN B 26-27 _U		26-27	Schluffe	Kernbohrung
17	SEN B 28-29 _U		28-29	Schluffe	Kernbohrung
18	SEN B 30-31 _U		30-31	Schluffe	Kernbohrung

Tabelle 3.4 und Anhang 1.1 zeigen die untersuchten Kippensedimente und ihre Herkunft. Für die Sedimente 1 bis 3 wurden Doppelbestimmungen durchgeführt, um die Wiederholbarkeit der Analysenmethode zu quantifizieren. In den meisten Fällen lag die Abweichung der in einem Schritt extrahierten Massen unter 20 % vom Mittelwert beider Messungen (**Anhang 1.4**). Für die Matrix- und Schluff-Aggregat-Proben aus der gesättigten Zone wurde wegen der größeren zu erwartenden Homogenität im Untersuchungsraum auf Doppelbestimmungen verzichtet.

3.3 Versuche

3.3.1 Differentialreaktor zur Untersuchung der Feldspat-Verwitterung

Die hier durchgeführten Verwitterungs-Versuche wurden im Hinblick auf die noch offene Diskussion um die effektive Oberfläche an bereits gealterten Feldspäten aus der Sedlitzer Kippe durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten unter den in **Abschnitt 2.4.3** näher erläuterten folgenden Fragestellungen:

- Welche Stoffausträge sind unter den „kippentypischen“ Bedingungen aus der Feldspat-Fraktion zu erwarten?
- Wie können die experimentell an frisch gemahlene Feldspäten bestimmten Stofffreisetzungsraten auf das Feld zu übertragen werden?
- Wie beeinflusst die für Lausitzer Kippen typische Aluminium-Konzentrationen von 0.8 mmol/l den Stoffaustrag?

Massentransferraten werden in Festbett-Versuchen meist geringer bestimmt als in Fluidbett- oder Batch-Versuchen (**Abschnitt 2.4.3**). Die Verwendung eines Festbett-Reaktors erscheint daher sinnvoll, um die natürlichen Verhältnisse möglichst gut abbilden zu können. Dies sind

- grundwassertypische Fließgeschwindigkeiten. Dahmke (1988) weist auf die Abhängigkeit der Stoff-Freisetzung von den Durchflussraten in Säulenversuchen hin. Daher wurden die Versuche bei einer grundwassertypischen Fließgeschwindigkeit durchgeführt.
- die Reduzierung der anströmbaren Oberfläche durch Kornkontakte im natürlichen Sediment.
- die Vermeidung der Bewegung der Gesteins-Suspension, der damit mögliche Kornabrieb und damit die vermehrte Lösung.
- Temperaturen um 10 °C.

Kippengrundwässer zeigen zudem

- hohe Aluminiumkonzentration (bis etwa 1 mmol/l)
- hohe TIC-Konzentrationen (bis über 10 mmol/l)
- eine hohe Calcium und Sulfat-Konzentration (bis über 10 mmol/l)
- einen pH-Wert zwischen 3 und 6

Probenahme und Aufbereitung

Die der Flotation zugängliche Korngrößenfraktionen von 63-400 µm wurde mittels Siebung und Schlämzung vom Gesamtsediment der Sedimentprobe SEN S 24.6 abgeschieden. Bei der Anreicherung durch Flotation werden die Feldspäte (und in einem separaten Schritt die

Glimmer) durch oberflächenreaktive Zusatzstoffe hydrophob gemacht. Dadurch binden sich die Feldspat-Körner an Luftblasen, die von unten in eine Sedimentsuspension eingebracht werden und steigen an die Oberfläche auf, wo sie an den Schaum gebunden bleiben. Dieser wird kontinuierlich abgeschöpft und die Feldspäte werden so ausgesondert. Durch mehrmalige Wiederholung kann der Anreicherungsgrad erhöht werden. Die Flotation der Feldspäte erfolgte für die Korngrößen 63-400 μm (**Tab 3.5**) in Zusammenarbeit mit dem Institut für angewandte Geologie der TU Dresden. Die Flotation erfolgte in einer Suspension, die mit Flusssäure auf pH 3 angesäuert worden war. Um eine mögliche Veränderung der Oberflächen durch den niedrigen pH-Wert festzustellen, wurden von einzelnen Feldspat-Körnern vor und nach der Benetzung mit einer Flusssäurelösung REM-Aufnahmen hergestellt und miteinander verglichen (**Abb 3.3**). Eine Vergrößerung der Lösungs-Gruben ist dort auch im μm -Maßstab nicht zu erkennen, jedoch kommt es gelegentlich zu rissförmigen Lösungserscheinungen, welche zu einer Vergrößerung der BET-Oberfläche beitragen könnten. Auch muss von einer zumindest partiellen Lösung von Sekundärmineralen wie Aluminium-Hydroxiden (so vorhanden) ausgegangen werden. Fluorid sorbiert bevorzugt an Hydroxiden im schwach sauren Bereich. Die Sorption an Silikaten ist eher gering (Schachtschabel et al., 1992). Um mögliches Fluorid und mögliche andere Chemikalienrückstände aus der Flotation zu desorbieren, wurde das Feldspat-Konzentrat vor dem Einsatz im Reaktor mehrere Wochen mit Aqua demin. gespült. Die zu Beginn der Versuche gemessene maximale Fluorid-Konzentration liegt mit 0.6 mg/l in der Größenordnung des als durchschnittlich für Deutschland angegebenen Sickerwasserwertes von 0.1 mg/l (Schachtschabel et al., 1992).

Ebenso wie zwei weitere flotierte Sediment-Proben zeigte die Probe SEN S 24.6 einen Feldspat-Anteil von etwa 5 Massen-% (**Tab 3.5**). Laut anschließender röntgenographischer Analyse bestand das in der Untersuchung eingesetzte Feldspat-Kondensat hauptsächlich aus Orthoklas und Albit.

Tab 3.5: Feldspat-Anteil dreier Proben aus der ungesättigten Zone des Kippenmaterials. Bestimmung des Massen-%-Anteils der einzelnen Mineralfractionen durch Wägung nach der Flotation.

Sedimentprobe	Verhältnis	SEN S 24.6	Sedimentprobe		Fraktion		Fsp-Anteil		Rückstand		Glimmer	
Gesamt	%	g	Abgesiebt	[μm]	g	%	g	%	g	%	g	%
gesamt	100.00	3079.5	SEN S 24.6	400-63	87.7	5.0	1598	92.0	51.6	3.0		
>400 μm	36.75	1131.8	SEN S 26	315-63	57.8	6.7	811	93.3	n.b.	n.b.		
400 μm -63 μm	57.36	1766.4	SEN S 9.6	500-63	20.1	4.1	469	95.9	n.b.	n.b.		
<63 μm	5.89	181.3										

Abflotierter Anteil	SEN S 24.6
Korndurchmesser	63-400 μm
Albit	20%
Orthokl+Mikrokl.	64%
Quarz	16%
Fehler	je 5%

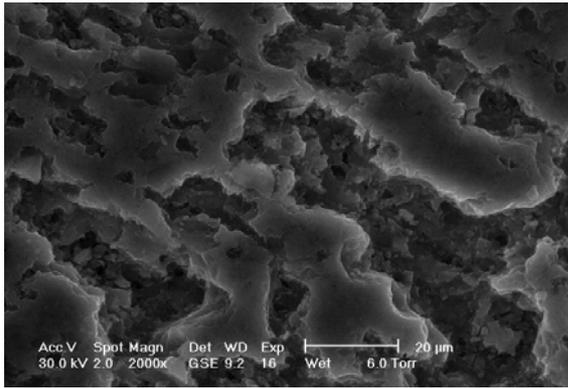


Abb 3.3a: Feldspat-Probe SEN S 26 vor Kontakt mit Flusssäure.

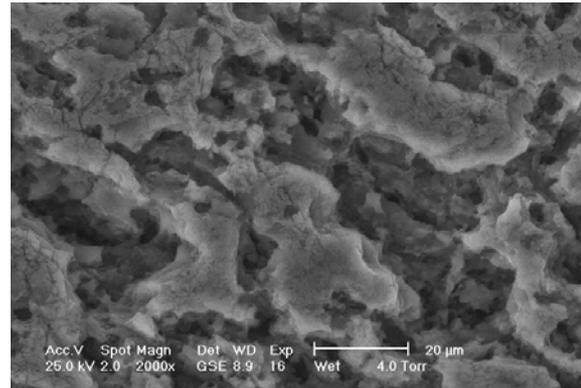


Abb 3.3b: Feldspat-Probe SEN S 26 nach Kontakt mit Flusssäure.

Bestimmung der Oberfläche mittels BET-Methode

Geometrische Methoden führen bei fortgeschrittener Verwitterung (Bildung von Lösungsgruben) zu einer deutlichen Unterschätzung der spezifischen Oberfläche der Feldspäte. Da die meisten Untersuchungen die spezifische Verwitterungsrate auf die BET-Oberfläche der Feldspäte beziehen (Sverdrup, 1990), wurde diese für einen Vergleich der hier durchgeführten Untersuchungen mit den Literaturdaten gewählt.

Bei der BET-Oberflächen-Methode wird die Gasmenge bestimmt, die auf der Probe eine monomolekulare Schicht bildet. Die Sorption des Messgases (hier ein Stickstoff-Helium-Gemisch) wird bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt des sorbierenden Gases durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist der Platzbedarf der sorbierenden Moleküle gut bekannt und die Oberfläche kann durch die Multiplikation der sorbierten Moleküle mit ihrem jeweiligen Platzbedarf errechnet werden. Der Vorteil dieser Methode gegenüber einer geometrischen Abschätzung besteht in der Bestimmung der „inneren“ Oberflächen, und damit in der Berücksichtigung aller durch Lösungsprozesse bereits entstandenen Vertiefungen, welche an gealterten Feldspat-Oberflächen zu beobachten sind (**Abb 3.3**). Die BET-Methode liefert daher deutlich größere Oberflächen als geometrische Abschätzungen. Die Bestimmungsgrenze der mit dieser Methode messbaren Oberflächen beträgt mit dem eingesetzten Gerät (FlowSorb 2300 II der Firma Micromeritics) $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$, so dass für die spezifische Oberfläche der Feldspäte (**Tab 3.6**) eine genaue Bestimmung zu erwarten war.

Im Vergleich zur BET-Oberfläche, welche an frisch gemahlene Feldspäten mit gleicher oder geringerer Korngröße bestimmt wurde (Knaus & Wolery, (1986): $770\text{-}920 \text{ cm}^2/\text{g}$ für die Fraktion $75\text{-}125 \text{ }\mu\text{m}$; Chou & Wollast (1984): $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ für die Fraktion $50\text{-}100 \text{ }\mu\text{m}$) war die in dieser Arbeit gemessene Oberfläche mit $6900\text{-}16000 \text{ cm}^2/\text{g}$ um etwa eine Zehnerpotenz größer. Dies ist nach Velbel (1986) und White et al. (1996) auf die durch Lösungserscheinungen bereits stark strukturierte Mineraloberfläche zurückzuführen (vergl. **Abb 3.3**). Die gemessenen BET-Oberflächen entsprachen denjenigen, die White et al. (1996) an mehrere Tausend Jahre alten Feldspäten ermittelt haben.

Weiterhin wurde eine geometrische Abschätzung unter Annahme einer gleichmäßigen Kornverteilung im ausgesiebten Spektrum und einer würfelförmigen Geometrie der Mineralkörner vorgenommen. Vor dem Hintergrund der ausgeprägten Lösungsstrukturen war hiermit eine deutliche Unterbestimmung zu erwarten. Die geometrischen Oberflächen lagen erwartungsgemäß um den Faktor 41 bis 105 unter den BET-Oberflächen (**Tab 3.6**). Wie auch White und Brantley (2003) darstellen, ist die Angabe der auf die spezifische Oberfläche bezogenen Verwitterungsraten damit extrem von der Bestimmungsmethode der Mineralkornoberfläche abhängig.

Tab 3.6: Oberflächen der Feldspat-Konzentrate nach der BET-Methode.

Oberflächen	Korndurchmesser	BET-Oberfläche	Standardabweichung	geometr. Abschätzung
Probe	μm	cm^2/g	cm^2/g	cm^2/g
SEN S 9.6	63-500	16150	290	153
SEN S 24.6	63-400	6940	450	166
SEN S 26	63-315	7290	480	176

Versuchsaufbau

Das gewonnene Feldspat-Konzentrat wurde nass in einem Festbett-Reaktor eingebaut. **Abbildung 3.4 und 3.5** zeigen den Aufbau der Anlage. **Tabelle 3.7** zeigt die Daten des Reaktors. Der Reaktor und das Vorratsgefäß bestanden aus HDPE, die restlichen Bauteile waren ebenfalls metall- und glasfrei, um Stofffreisetzungen durch Desorption oder Korrosion zu vermeiden. Die im Kreislauf zirkulierende Flüssigkeit wurde in einem Vorratsgefäß beprobt, in welchem sich 200 ml (entspr. 73 %) der gesamten Fluidmenge im Reaktor befand. Mit einem Flüssigkeitsvolumen außerhalb des Vorratsgefäßes von 74 ml (Reaktor, Pumpe, Zuleitungen etc.) und einer Stromrate von 0.5 ml/min erfolgte eine Rückführung der Kreislaufauflösung in das Vorratsgefäß bereits nach 2.5 Stunden, wobei dort durch die Gaszuführung eine ständige Durchmischung stattfand. Dies garantierte die praktisch gleichzeitige Beschaffenheitsänderung der gesamten Kreislaufauflösung. Die Dimension des Reaktors (Höhe \approx Durchmesser) sollte zum einen die Ausbildung eines Gradienten im Reaktor und zum anderen die randliche Umströmung (hydraulischer Kurzschluß) verhindern. Ein durchgeführter Tracer-Versuch zeigte eine nur minimale Dispersion.

Tab 3.7: Daten des Festbett-Zirkulationsreaktors.

Durchmesser	4	cm	Feststoff-Dichte	2.6	g/cm^3
Fläche	12.57	cm^2	Feststoffvolumen im Reaktor	22.6	cm^3
Höhe	3.60	cm	Porosität	50	%
Reaktorvolumen	45.24	cm^3	Porenvolumen	23	ml
Fsp-Masse	58.8	g	Durchfluß	0.5	ml/min
spezifische Oberfläche (BET)	6940.00	cm^2/g	Abstandsgeschwindigkeit	115	cm/d
Oberfläche im Reaktor	4.1E+05	cm^2	Filtergeschwindigkeit	57	cm/d

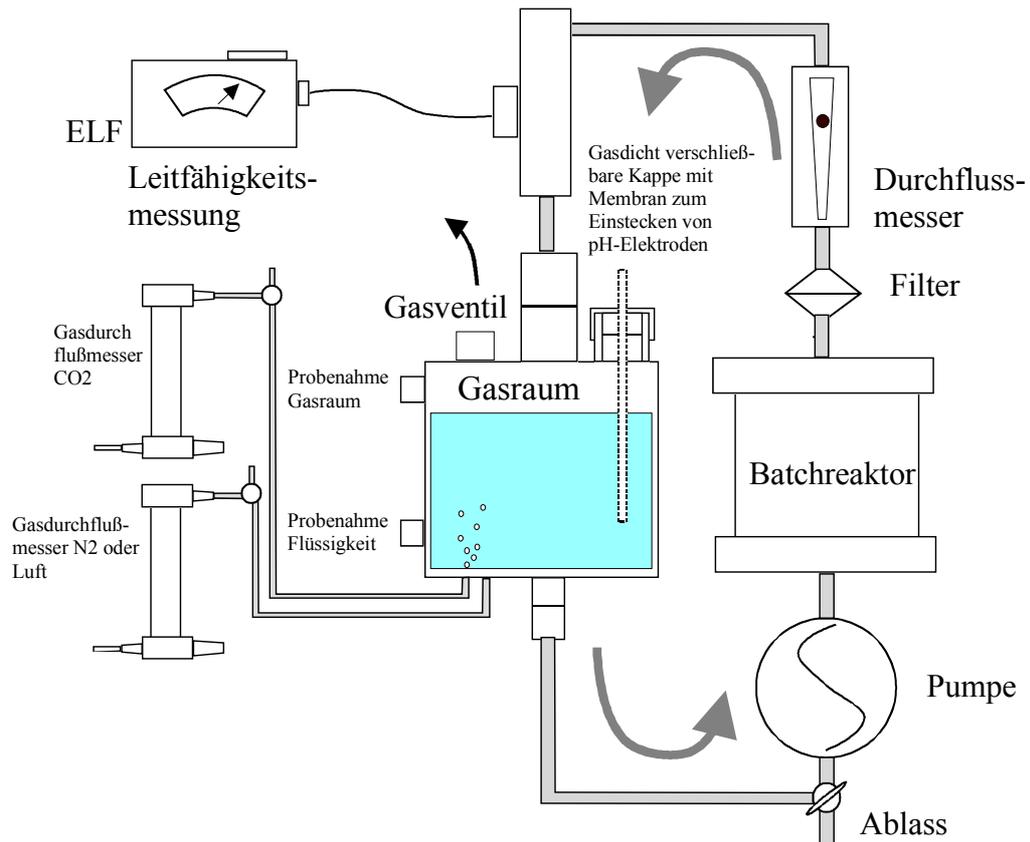


Abb 3.4: Schematischer Aufbau des Festbett-Zirkulationsreaktors.

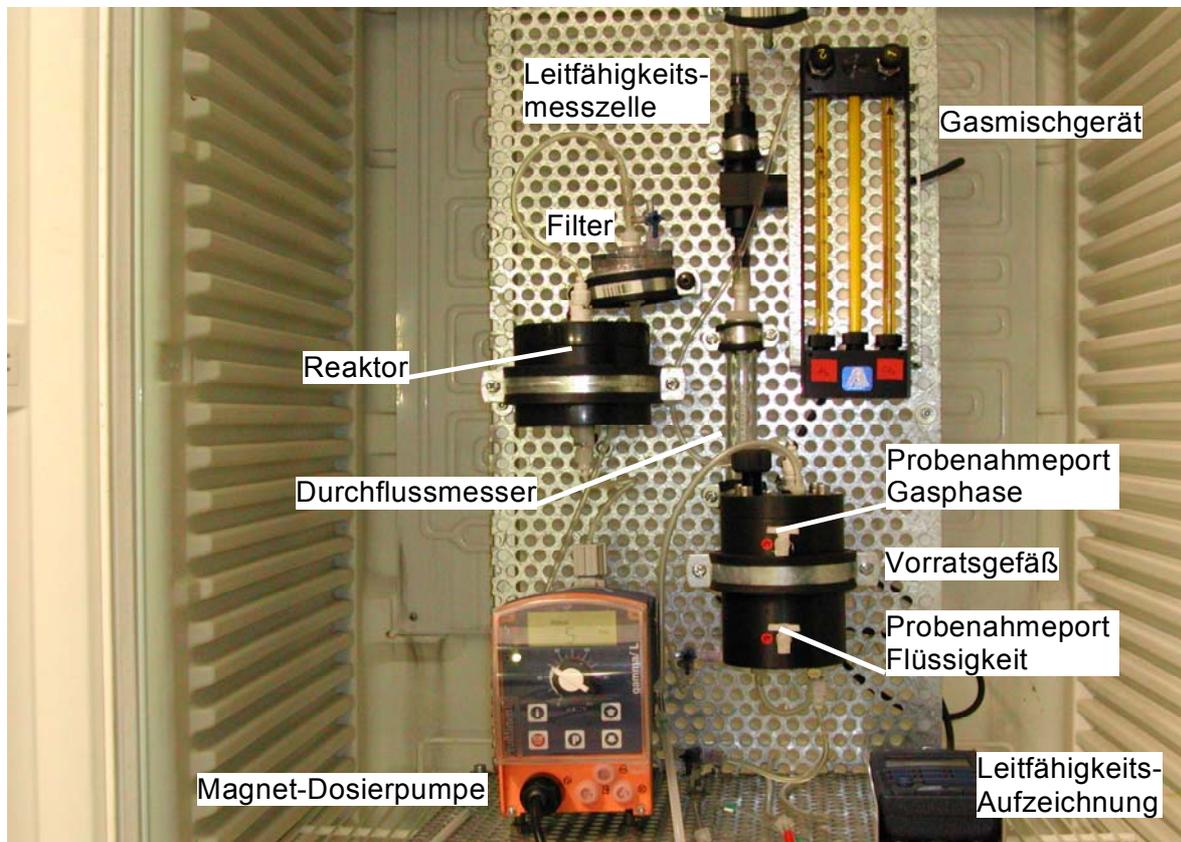


Abb 3.5: Aufbau des Festbett-Zirkulationsreaktors.

Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuche wurde der befüllte Reaktor mit Aqua demin. gespült, bis die Silizium-Austragsrate konstant war. Während des eigentlichen Versuchsverlaufes wurde der Reaktor jeweils für eine Woche im Kreislauf gefahren, um die geringen zu erwartenden Stoffkonzentrationen messtechnisch nachweisen zu können. Danach erfolgte die Entnahme von etwa 200 ml Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß, welche zur Analyse auf Kat- und Anionen verwendet wurde. Die entnommene Flüssigkeit wurde entsprechend der weiteren Versuchsführung durch neue Flüssigkeit ersetzt, wobei nur die Flüssigkeit im Vorratsgefäß ausgetauscht wurde. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur zwischen 10 und 12 °C durchgeführt.

Der Festbettreaktor wurde nacheinander mit den in **Tabelle 3.8** dargestellten Elutionslösungen durchströmt. Der pH-Wert wurde im Verlauf der Versuchsführung generell erniedrigt, da sich bei sinkendem pH-Wert das Löslichkeitsprodukt der sich bildenden Sekundärphasen erhöht und diese damit in Lösung gehen. Stufe 3 wurde mit einem pH-Wert von 3.1 eingeschaltet, um Sekundärphasen zu lösen, die sich in den ersten beiden Versuchsstufen gebildet hatten. Für die Versuchsstufen 4 bis 7 war aufgrund des eingestellten pH-Wertes nicht mehr mit der Bildung einer Sekundärphase zu rechnen.

Tab 3.8: Versuchsstufen des Festbett-Zirkulationsreaktors

Versuchsstufe	Gips-Lösung	pH	pCO ₂	c(Al _{TOT})
1	0.0 mmolar	6.5	0.0	0.0 mmol/l
2	10 mmolar	4.5	0.0	0.0 mmol/l
3	10 mmolar	3.1	0.0	0.0 mmol/l
4	10 mmolar	3.8	0.05	0.0 mmol/l
5	10 mmolar	3.6	0.05	0.8 mmol/l
6	10 mmolar	3.0	0.05	0.8 mmol/l
7	10 mmolar	3.0	0.05	0.0 mmol/l

Zum Einstellen des pH-Wertes (Ansäuern) wurde nicht, wie in den meisten anderen Untersuchungen zur Feldspat-Verwitterung, organische Säure genommen, da die DOC-Konzentration im GWL nur zwischen 1 und 3 mg/l liegt, was auf einen sehr geringen Anteil an organischen Säuren im Kippengrundwasserleiter hinweist. Auch in der ungesättigten Zone der Kippen dominieren mineralische Säuren. Die Lösungen wurden nicht gepuffert, um die Komplexbildung durch Puffersubstanzen zu vermeiden. Während der einwöchigen Zirkulationsphase konnte der pH-Wert der Lösung durch Einstechen einer dünnen Elektrode in das Vorratsgefäß gemessen werden. Dabei wurden keine signifikanten Änderungen des pH-Wertes im Versuchsverlauf festgestellt. Dies rechtfertigte den Verzicht auf Puffer.

Für jede Wasserbeschaffenheit wurden 3-6 Wiederholungsversuche durchgeführt, da mit einer Einstellung des Systems bezüglich der Belegung der Austauscheroberfläche und der Festphasen zu rechnen war.

3.3.2 Batch-Versuche zur Reaktionskinetik der organischen Substanz

Kippengrundwasser ist im Gegensatz zu den pH-sauren Restseewässern oder Kippen-Sickerwässern durch deutlich höhere pH-Werte, ein niedrigeres Redox-Potential und meist

höhere Fe(II)- und TIC-Gehalte gekennzeichnet. Verantwortlich für diese Beschaffenheitsänderung des dem Grundwasser zugehenden Oberflächenwassers ist dessen Pufferung durch Karbonate im Kippensediment und die reduktive Lösung von Fe(III)-Hydroxiden (**Abb 2.1**). Theoretisch kann auch die Sulfid-Fällung zu einer pH-Anhebung führen (**Gleichung 2.21**).

Die Lausitzer Kippensedimente gelten als extrem karbonatarm. Jedoch liegen am Grund versauerter Restseen meist große Fe(III)-Hydroxid-Mengen vor. Peine (1998) zeigt für Sedimentprofile des Restsees 77, dass die Fe(III)-Hydroxid-Reduktionsraten in den obersten Zentimetern des stark eisen- und sulfathaltigen Restseesedimentes am stärksten sind. Zudem findet dort auch die Sedimentation frischer Biomasse statt, so dass hier die Bedingungen für heterotrophe Eisen-Reduzierer am besten sind (Peine, 1998). Bei der Flutung der Restlöcher kommt es jedoch auch zur Überstauung frischen Kippensedimentes, welches noch nicht von Fe(III)-Hydroxid-Schlamm bedeckt ist. Nach eigenen Untersuchungen liegt in der ungesättigten Zone nur eine begrenzte Menge mikrobiell verfügbarer Fe(III)-Hydroxide vor (**Abschnitt 4.1.5**). Ausschließlich diese Fe(III)-Hydroxide und tertiäres kippeneigenes organisches Material stehen dann für die kippentypische pH-Anhebung zur Verfügung, wenn Restseewasser in das Kippensediment eindringt.

Über die Reaktivität der tertiären kippeneigenen organischen Substanz herrscht noch keine klare Vorstellung (**Abschnitt 2.2.3**). Deshalb ist fraglich, ob ein zukünftiger Grundwasserabstrom über die Uferzonen des Sedlitzer Sees bzw. der ständige Zustrom Fe(III)-reichen Sickerwassers zu einer pH-sauren Fahne in den Grundwasserleiter hinein führt, oder ob die Reaktivität der im ursprünglich oxischen Sediment befindlichen Fe(III)-Hydroxide und des tertiären organischen Kohlenstoffes ausreicht, um die kippen-typische Wasserbeschaffenheit auch in Zukunft einzustellen.

Ziel des Versuches

Zur näheren Untersuchung der zeitabhängigen Entwicklung des Reduktionsvermögens von natürlicher organischer Substanz des oxidierten ungesättigten oberflächennahen Kippensedimentes wurden Batch-Versuche mit pH-saurem und Fe(III)-reichem Seewasser durchgeführt. Folgende Fragestellungen lagen dem Versuch zugrunde:

- Ist die natürliche Reaktivität des organischen Anteils des Kippensedimentes unter reduzierenden Bedingungen für die Reduktion des zuströmenden Fe(III)_{gel.} bzw. für die Lösung sedimenteigener Fe(III)-Hydroxide ausreichend?
- Ist die Reduktion der Fe(III)-Hydroxide aufgrund der möglicherweise reaktionsträgen Umsetzung des Substrates ein kinetisch zu beschreibender Prozess? Muss deshalb möglicherweise mit einer pH-sauren Grundwasser-Fahne im Abstrom eines Restsees gerechnet werden?
- Tritt im Laufe der Kippendurchströmung ein feststellbarer Rückgang der Reduktionskapazität durch die Erschöpfung reaktiver organischer Substanz auf?

Versuchsdurchführung

In den Versuchen sollte der mögliche Aufbau einer Eisen-Reduzierer-Population und ein mögliches Nachlassen der Reaktivität der Biomasse mit der Zeit erfassbar sein. Dazu war es

nötig, die Batch-Versuche an ein und demselben Bodenkörper, welcher als Aufwuchskörper für eventuelle Mikroorganismen dient, wiederholt durchführen zu können, ohne dass es zu einer Entwässerung und Belüftung des Sedimentkörpers kommen konnte. Die Reduktion der Fe(III)-Hydroxide und die Umsetzung der organischen Substanz wurden als kinetisch zu beschreibender Prozess eingeschätzt. Im Gelände waren sehr geringe Abstandsgeschwindigkeiten von wenigen cm/d zu erwarten (**siehe Abschnitt 5.1**). Diese sind in Säulenanlagen jedoch nur begrenzt reproduzierbar, weshalb diese nicht ins Auge gefasst wurden. In Batch-Versuchen kann die Aufenthaltszeit dagegen theoretisch unendlich werden.

Für den Versuch wurden daher spezielle Batch-Gefäße entwickelt, die einen wiederholten vollständigen Austausch der Porenflüssigkeit bei gleichzeitiger Vermeidung einer Gasphase zuließen (**Abb 3.6**). Die Versuche fanden in senkrecht ruhenden säulenförmigen HDPE-Batch-Gefäßen statt und befanden sich zusätzlich unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre. Die Gefäße konnten von unten nach oben durchspült werden. Durch vorübergehenden Anschluss einer Zuleitung am unteren Ende des Reaktionsgefäßes konnte das während der Versuchsdauer entstandene Porenwasser wiederholt von oxischem Seewasser verdrängt werden.

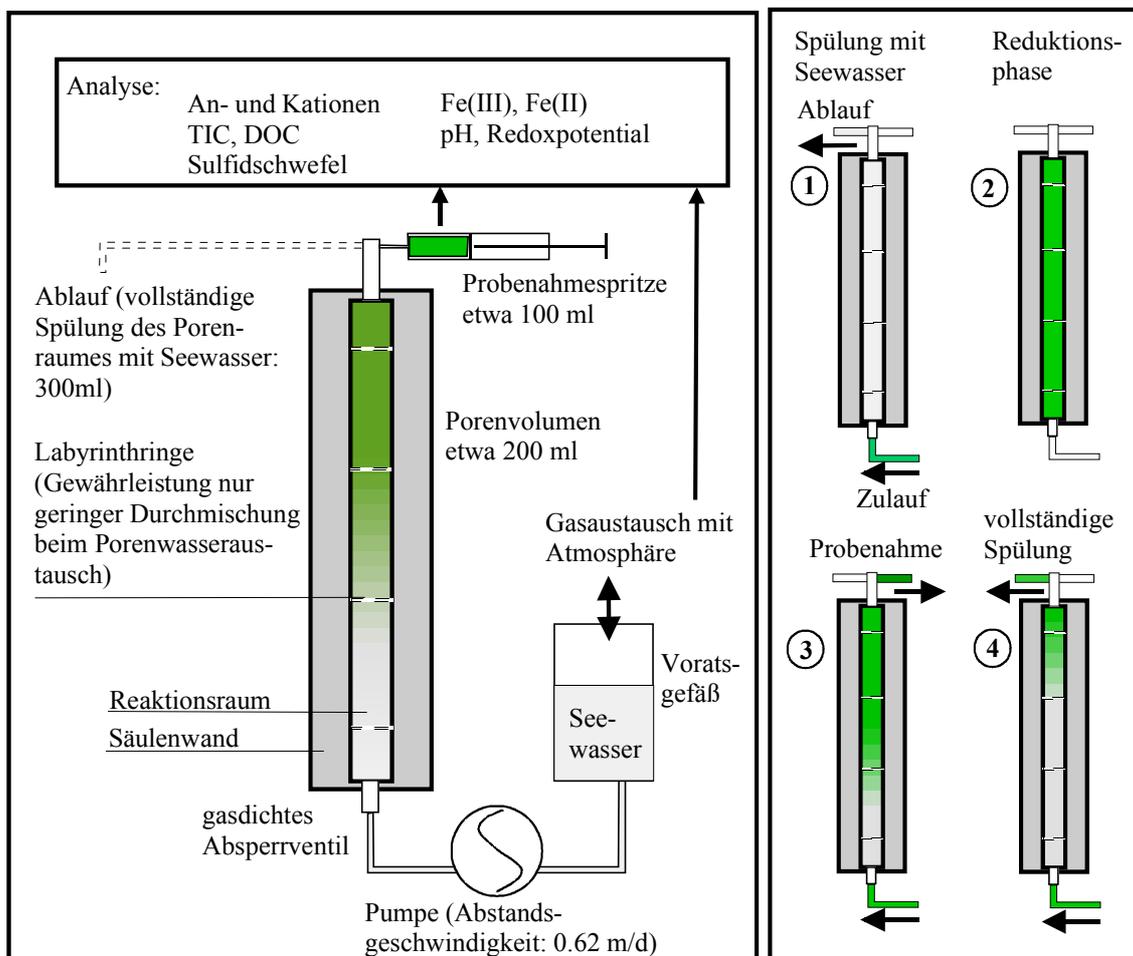


Abb 3.6: Versuchsaufbau und Prinzip der Probenahme.

Ein Nachteil der gewählten Methodik ist, dass die am Sediment verbleibende bzw. von dort gelöste Stoffmenge nur bezüglich der einzelnen zugegebenen Lösungsvolumina, nicht jedoch aufgrund von Feststoff-Untersuchungen bilanziert werden kann, denn der Stoffein- bzw.

-austrag während des Spülprozesses kann nicht bilanziert werden. Die Feststoff-Untersuchungen haben daher nur qualitativen Charakter.

Abb 3.6 zeigt den Aufbau des Versuches und den Ablauf der Probenahme. Die physikalischen Daten der Batch-Gefäße sind in den **Tabellen 3.9 und 3.10** dargestellt. Für den Versuch wurde die Probe SEN S 26 verwendet. Es handelt sich dabei um ein sulfidfreies Kippensediment vermutlich quartären Ursprungs aus den obersten 50 cm der unbewachsenen Kippe. Der Probenahme-Ort wird im Laufe der Restlochflutung überstaut werden.

Tab 3.9: Sedimentmasse und Porenvolumen in den einzelnen Batch-Gefäßen.

Batch	Sedimentgewicht	Porenvolumen	
	g	%	cm ³
1a	1151.8	29.5	185.3
1b	1145.8	29.9	187.6
2	1130.7	30.8	193.4
3	1118.3	31.5	198.2
4	1115.1	31.7	199.5
5	1137.3	30.4	190.9
Mittelwert	1133.1	30.6	192.5
Porenraum		169.9	ml/kg

Tab 3.10: Geometrische und physikalische Daten des Versuches.

Feststoff-Dichte	2.6	g/cm ³
Reaktordurchmesser	4.0	cm/d
Reaktorquerschnitt	12.6	cm ²
Reaktorlänge	50.0	cm
Volumen	628.3	cm ³
Porenvolumen	192.5	cm ³
oder	30.6	%
Probevolumen	100.0	ml
Beprobungsdauer	10.0	h
Pumprate	10.0	ml/h
Abstandsgeschwindigkeit	0.62	m/d
Filtergeschwindigkeit	0.19	m/d

Das einlaufende Seewasser wurde zur Sicherung einer gleichbleibenden Beschaffenheit kontinuierlich beprobt (**Tab 3.11**). Ein Gas-Austausch des oxischen Einlaufwassers mit der Atmosphäre war im Vorratsbehälter möglich. Nach der Flutung des Sedimentes von unten nach oben wurden die Hähne am Zu- und Ablauf verschlossen und die Batch-Gefäße unter Stickstoffatmosphäre bei 10 bis 13 °C für die entsprechende Reaktionszeit stehen gelassen (**Tab 3.12**). Zur Probenahme wurde am oberen Ende des Gefäßes eine Spritze angebracht, mit der das Flüssigkeitsvolumen ohne Kontakt mit der Atmosphäre entnommen und über Spritzenfilter direkt in die zur Analyse vorbereiteten Gefäße gegeben wurde. Das zu beprobende Flüssigkeitsvolumen wurde vom einströmenden „frischen“ Seewasser verdrängt. Um die Vermischung der Flüssigkeiten im Reaktionsgefäß so gering wie möglich zu halten, war der Reaktionsraum rohrförmig gestaltet und mit Labyrinthringen versehen worden (**Abb 3.6**). Die Probenahme erfolgte über 10 Stunden hinweg, wobei Porenflüssigkeit mit einer Abstandsgeschwindigkeit von 0.62 m/d ausgetauscht wurde, um die dispersive Mischung zu reduzieren. Das gesamte Probevolumen entsprach mit 100 ml nur etwa der Hälfte des gesamten Porenraumes, so dass eine Vermischung mit dem nachströmenden frischen Seewasser bei der Probenahme vermieden wurde. Die Kontrolle der Unveränderlichkeit der Proben-Beschaffenheit

im Auslauf wurde während der Probenahme durch wiederholte pH- und Redox-Potentialmessungen sichergestellt. Nach Beendigung der Probenahme erfolgte die vollständige Spülung und Neufüllung des Reaktionsraumes mit frischem Seewasser, wobei das eingeleitete Volumen das Porenvolumen um das 1.5fache überstieg. Die Beprobung der einzelnen Batch-Gefäße erfolgte wiederholt mit jeweils unterschiedlichen Zeitintervallen für jedes Batch-Gefäß (**Tab 3.12**). Vor Beginn und nach Abschluss der Versuche wurde das eingebaute Sediment durch eine sequentielle Extraktion und die Bestimmung des Schwefel- und der Kohlenstoff-Spezies untersucht.

Tab 3.11: Beschaffenheit des Einlaufwassers.

Sedlitzer See		Standardabw.
		5 Messungen
mNN	90	
el. Leitf.	n.b.	
pH-Zulauf	3.10	0.08
Eh [mV]	515.50	305.19
	Konzentration	
	mmol/l	mmol/l
Fe(TOT)	0.47	0.10
Mn(TOT)	0.11	0.02
Al(TOT)	0.27	0.03
Ca(TOT)	6.72	0.69
Mg(TOT)	1.92	0.21
Na(TOT)	1.12	0.14
K(TOT)	0.25	0.04
Si(TOT)	0.85	0.09
Sulfat	10.20	n.b.
Cl(TOT)	1.28	0.19
TIC	0.01	0.03
O ₂	n.b.	
K _{B7.0} (Rechng.)	3.60	

Tab 3.12: Beprobung der einzelnen Batches.

	Beprobungsintervall (± 3 %)	Versuchsanzahl
	h	
Batch 1	2000	2
Batch 2	1000	2
Batch 3	450	4
Batch 4	284	9
Batch 5	120	16

3.3.3 Säulenanlage zur Untersuchung der Sulfid-Fällung

Um die Effektivität der mit Methanol in einem Festbettreaktor erreichbaren Sulfat-Reduzierung und Sulfid-Fällung unter Einsatz von originalem Sediment und Grundwasser testen zu können, wurde eine Säulenkolonne aufgebaut. Ziel des Versuches war die Messung und Interpretation der räumlichen Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers, die Identifikation der steuernden und der limitierenden Faktoren (**Abschnitt 2.3.3**) sowie die Abschätzung von Sulfid-Bildungsraten.

Versuchsaufbau

Die für die Untersuchungen verwendete Säulenkolonne besteht aus fünf hintereinandergeschalteten Einzelsäulen (**Abb 3.7**). Da zum einen die Möglichkeit der Mineralausfällung in den Probenahme-Ports mit einzukalkulieren war und die Anlage unter einem Überdruck von 2 bar betrieben werden sollte, wurden Probenahmeports zwischen den Säulen angeordnet, um die Säulenkonstruktion weniger störanfällig zu gestalten. Alle Säulen und Ports wurden über Schnelkupplungen verbunden, um Aufbau und abschließende Beprobungen sowie das Wechseln von Bauteilen während des Dauerbetriebes zu ermöglichen. **Tabelle 3.13** zeigt die Dimensionierung der Säulenkolonne und die eingestellte Stromrate, welche den im Feld erwarteten Werten angepasst wurde.

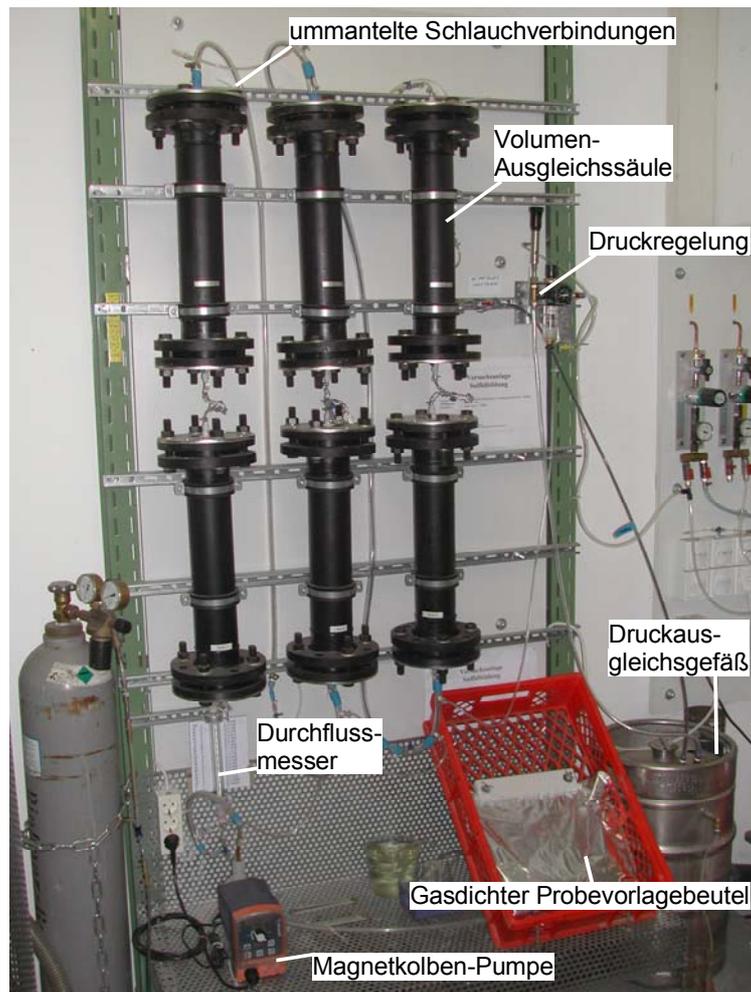


Abb 3.7: Aufbau der Säulenkolonne bestehend aus 5 Säulen, einer Säule zum Volumenausgleich bei der Probenahme und einem Druckausgleichsgefäß.

Die Injektion des Zuschlagstoffes (Methanol) im Feld erfolgte etwa 15 m unterhalb des freien Grundwasserspiegels. Dementsprechend sind die in dieser Tiefe gemessenen TIC-Gehalte deutlich höher, als sie in einer unter atmosphärischen Drücken betriebenen Versuchsanlage im gelösten Zustand erzeugbar sind. Andererseits ist der anorganische Kohlenstoff ein wichtiger zu betrachtender Reaktionspartner in der Sulfat-Reduktions-Reaktion mit Methanol. Die Pufferungseigenschaften des Wassers, das Löslichkeitsprodukt von Siderit und möglicherweise

die Reaktionsraten der Sulfat-Reduzierung werden von der Aktivität des gelösten anorganischen Kohlenstoffes mit beeinflusst. Daher muss seine natürliche Konzentrationen in der Säulenanlage beibehalten werden können. Die Anlage wurde dazu so konstruiert, dass sie unter 1.5 bis 2.5 bar Druck arbeiten kann. Dazu wurde ein mit Stickstoff beaufschlagtes Druckausgleichsgefäß am Ende der Säulenkolonne angeschlossen, das gleichzeitig als Ablaufbehälter diente. Über einen Gasanschluss und einen Druckminderer mit Gasventil konnte der Druck im Ablaufgefäß auch bei Volumenänderungen (Probenahme, Entleerung des Ablaufbehälters, Zunahme des Flüssigkeitsvolumens im Ablaufbehälter) konstant gehalten werden. Da der Volumenstrom über die Leerung des Druckausgleichsgefäßes nur ungenau bestimmt werden kann, wurde der Säulenkolonne ein Durchflussmesser vorgeschaltet. Um den Zutritt von Sauerstoff auf den Passagen zwischen den einzelnen Säulen zu verhindern, wurden die Schläuche doppelwandig verlegt, wobei die äußere Hülle von Stickstoff durchströmt wurde.

Tab 3.13: Geometrische und hydraulische Grunddaten der Säulenkolonne.

Säule		
Länge	2.5	m
Durchmesser	0.075	m
Durchströmte Fläche	4.42E-03	m ²
Gesamtvolumen Säulenkolonne	1.10E-02	m ³
Strömung		
Abstandsgeschwindigkeit	2.25E-01	m/d
Filtergeschwindigkeit	6.52E-02	m/d
Stromrate	0.2	ml/min
Aufenthaltsdauer	11.1	d

Die Probenahme erfolgte, indem durch den internen Druck Porenwasser aus der Säulenanlage über einen Druckminderer und einen Spritzenfilter (0.2 µm Celluloseacetat; Fa. Roth) ohne Kontakt mit der Atmosphäre in eine Spritze (50 ml) mit einer geringen Stromrate (10 ml/min) abgegeben wurde. Eine sechste sedimentgefüllte Säule zwischen der eigentlichen Säulenkolonne und dem Gasvorratsbehälter diente als Ausgleichsgefäß für das während der Probenahme entnommene Volumen. Die Beprobung der Einlaufwasserbeschaffenheit und aller fünf Ports erfolgte wöchentlich.

Das aus der gesättigten Zone des Versuchsfeldes (**Abb 1.1**) stammende Sediment wurde homogenisiert und unter Sauerstoffabschluss gesättigt in die Säulen eingebaut. Pro Säule wurden drei Labyrinthringe eingesetzt, um randliche Strömungen zu minimieren. Ein Teil des Sedimentes wurde gefriergetrocknet und für die sequentielle Extraktion und weitere Feststoff-Untersuchungen zurückgestellt.

Die Durchströmung der Säulenkolonne erfolgte mit Grundwasser, das im Abstand von 4 bis 8 Wochen aus dem Infiltrationsbrunnen an der Versuchsanlage gefördert wurde. Zur Konservierung des anoxischen sehr eisen- und sulfatreichen Wassers wurde dieses ohne Kontakt mit der Atmosphäre in gasdichte Beutel abgefüllt. Das Einlaufwasser (**Tab 3.14**) ist bei einem pH-Wert von 4.0 mit einem CO₂-Partialdruck von etwa 0.07 Atmosphären im Gleichgewicht. Um die Ausgasung des Kohlendioxides bei Atmosphärendruck zu verhindern, wurden die Beutel mit einer CO₂/N₂-Atmosphäre im entsprechenden Mischungsverhältnis versehen. Vom Zeitpunkt der Probenahme bis zum Einsatz der Probenahmebeutel war ein pH-Abfall von etwa

4.3 auf 4 zu verzeichnen. Dieser beruhte vermutlich auf der Fällung von Fe(III)-Hydroxiden, ausgelöst durch geringe Sauerstoffzutritte bei der Probenahme. Diese konnten als rotbrauner Niederschlag in den Probenahmebeuteln nach deren Entleerung beobachtet werden.

Tab 3.14: Mittlere Beschaffenheit des Einlaufwassers. Die linke Spalte zeigt die mittlere Einlaufwasserbeschaffenheit während des Blindversuches. Rechts ist die mittlere Wasserbeschaffenheit während der Versuche mit Methanolzugabe dargestellt.

	o. Meth.	Standardabw.	mit Meth.	Standardabw.
		15 Messungen		18 Messungen
pH-Wert	3.90	0.27	3.80	
Eh [mV]	587	64		
	Konzentration		Konzentration	
	mmol/l		mmol/l	
Fe(TOT)	3.72	0.61	2.93	0.22
Mn(TOT)	n.b.		0.21	0.02
Al(TOT)	0.24	0.03	0.10	0.08
Ca(TOT)	8.41	1.23	6.64	0.44
Mg(TOT)	4.94	0.68	3.82	0.28
Na(TOT)	0.51	0.12	1.26	0.27
K(TOT)	0.19	0.05	0.15	0.02
Si (TOT)	0.91	0.14	0.58	0.14
Sulfat	17.70	2.32	16.10	0.41
Cl(TOT)	<0.36		<0.36	
TIC	2.15	0.21	3.82	0.28
O ₂	0.00		0.00	
K _{B7.0} (Rechng.)	8.60		6.50	

3.4 Das hydraulische Modell

3.4.1 Programmcode

Zur Berechnung der hydraulischen Ströme im Umfeld des Senftenberger Sees wurde ein 3D-Modell mit dem Programm PCGEOFIM Vers. 8.02 aufgebaut (Sames & Boy, 1999). Dieser Programmcode wurde gewählt, weil er speziell für die Fragestellungen im Umfeld der Tagebauentwässerung entwickelt wurde. Das Finite-Volumen-Programm bietet

- eine hohe Bilanztreue und die Möglichkeit der Bilanzierung der Grundwasserströme über definierte Grenzflächen.
- die fehlerfreie Berechnung von Grundwasserwiederanstiegen über mehrere Modell-Grundwasserleiter hinweg
- die Möglichkeit zur Implementierung und Kopplung von Stand- und Fließgewässern
- die Möglichkeit zur Implementierung von Modelllupen

3.4.2 Aufbau des geologischen Modells

Die horizontale Diskretisierung des Modellraumes zeigt **Tabelle 3.15**. Die Topographie des Modellraumes stammt aus Überfliegsdaten der späten neunziger Jahre der Länder Brandenburg und Sachsen. Die vorliegenden Daten sind dadurch für das Untersuchungsgebiet aktuell. Im Bereich des Untersuchungsgebietes wurde eine Lupe eingeführt, um die kleinräumigen geologischen Strukturen und Randbedingungen innerhalb der quartären Rinne nördlich und östlich des Senftenberger Sees feiner auflösen zu können.

Tab 3.15: Horizontale Diskretisierung des Modells.

	West-Ost-Ausdehnung	Länge in m	Nord-Süd Ausdehnung	Länge in m
Ges. Modellgebiet	5426000-5437500	11500	5702000-5714000	12000
Modellelemente	46	250	48	250
Lupe	5431000-5437000	6000	5708500-5711000	2500
Modellelemente	48	125	20	125

Die vertikale Diskretisierung des Modellraumes erfolgte in 9 Modellgrundwasserleiter (**Tab 3.16**). Diese sind jedoch nicht immer im gesamten Modellraum verbreitet. Bei der Zuordnung der stratigraphischen Einheiten zu den Modellgrundwasserleitern standen deshalb deren hydraulische Eigenschaften im Vordergrund. Speziell im Bereich des Quartärs (MG 1 bis 5) wurde auf eine Zuordnung der Modellgrundwasserleiter zu chronostratigraphischen Einheiten verzichtet, da einzelne in einem bestimmten Zeitraum abgelagerte Sedimente je nach Sedimentationsprozess sehr unterschiedliche hydraulische Eigenschaften haben können. Auch wurden räumlich wenig verbreitete Schichten, wie beispielsweise einzelne Geschiebemergelschollen, einem einzigen Modellgrundwasserleiter zugeordnet, obwohl deren Ablagerung zu unterschiedlichen Zeiten erfolgte.

Für die Erstellung des dreidimensionalen geologischen Modellraumes wurden Daten der LMBV, des LfUG Sachsen, verfügbare geologische Karten (Assmann, 1923; Assmann, 1926; Keilhack, 1919, 1920; Keilhack & Schmierer, 1924) und Lithofazieskarten (Schubert et al., 1980) sowie Profile verschiedener GWMSt am Ufer des Senftenberger Sees ausgewertet. Da die Datendichte im Modellraum nicht ausreichte, um den abrupten Übergang der gewachsenen geologischen Einheiten zu den Kippengebieten durch Interpolationsverfahren sachgerecht abzubilden, wurden hier zusätzliche Stützstellen entsprechend der Kippenverbreitung in das Modell eingeführt, die eine genaue Lokalisierung und Implementierung der steil einfallenden Kippenkörpergrenzen im Modell ermöglichten. Schnitte durch den Modellraum sind im **Anhang 4.3** dargestellt.

Tab 3.16: Hydraulische Durchlässigkeit der Modellgrundwasserleiter.

Stratigraphie	k-Wert	MG
Holozän u. Weichselkaltzeit	1.0E-04	1
rollige Schichten des Jungpleistozän oder rollige Schichten über quartären Geringleitern wie Geschiebemergeln	2.0E-04	2
hochdurchlässige, rollige, quartäre Schichten	1.0E-03	3
bindige Schichten (Geschiebelehm/-mergel) des Quartär	1.0E-06	4
rollige quartäre Schichten des Frühpleistozän, der Tegelen-Kaltzeit oder rollige quartäre Schichten im Liegenden quartärer Geringleiter	4.0E-04	5
rollige Schichten des Mittelmiozän, Obere Briesker Folge	1.0E-04	6
Bindige Schichten der oberen Briesker Folge z.B. Hangendschluffe des 2. LFH, 2. LFH sowie dessen Liegendenschluffe und andere bindige Schichten des 2. LFH	1.0E-07	7
rollige Schichten des Untermiozän, Untere Briesker Folge	1.0E-04	8
Basale bindige Schichten des Untermiozän, 3. und 4. LFH, Leithorizont oder Prätertiär	1.0E-08	9
Kippe	1.0E-04	1-6

Dem gesamten Kippenkörper aller im Modell befindlichen Tagebaue wurde in allen betreffenden Modellgrundwasserleitern 1 bis 6 ein einheitlicher k -Wert zugeordnet, womit die Kippenkörper jeweils eine hydraulische Einheit darstellen. Im Bereich der Kippen verjüngt sich der Modellgrundwasserleiter 7 (2. LFH sowie Hangend- und Liegend-Schluffe) auf die Mächtigkeit des nicht abgebaggerten Liegendenschluffes. Während der Abbauphase wurden Durchbrüche in Form von Gräben im Liegendenschluff zur Entwässerung der Tagebaue bei Starkniederschlägen angelegt. Daher wurde die vertikale hydraulische Leitfähigkeit der Liegendenschluffe unterhalb der Kippen im Modell von $1 \cdot 10^{-7}$ m/s auf $1 \cdot 10^{-5}$ m/s erhöht. Im gesamten Modell wurde für alle gewachsenen Modellgrundwasserleiter eine Anisotropie angenommen, wobei die vertikale Durchlässigkeit 1/10 der horizontalen Durchlässigkeit entspricht. Da in den Kippen im Gegensatz zu den gewachsenen Grundwasserleitern nicht mit einer vertikalen Anisotropie zu rechnen ist, wurde diese für Kippengebiete auf 1/1 gesetzt.

Die k -Werte der Kippe sind aufgrund der eingelagerten Schluff-Aggregate (**siehe Abschnitt 3.2**) schwer zu bestimmen. Auf Basis einer Sieb- und Schlämm-Analyse des gesamten Sedimentes kann nicht ermittelt werden, welcher Schluff- und Tonanteil konzentriert in homogenen nicht durchströmten Schluffaggregaten bzw. dispers verteilt in der durchströmten Sediment-Matrix vorlag. Trotz der versuchten Separierung der Schluff-Aggregate vor der Siebung der Sedimentmatrix blieb ein bedeutender Anteil des aggregierten Schluffes (Aggregatkorn-durchmesser < 2 mm) in der Sedimentprobe zurück. Eine Abschätzung der k -Werte unter der Annahme, dass alle nicht aussortierten Schluffkomponenten homogen in der Matrix des Sedimentes verteilt sind, führt damit zu einer Unterschätzung des k -Wertes. Die Auswertung ergibt für alle vier aus der Bohrung gewonnenen Sedimentproben entsprechend der Kornsummenkurve (**Abb 3.8**) einen Schluff-Ton-Anteil von über 10 Massen-%. Die Auswertung

erfolgt daher nach der in Kaubisch (1986) angegebenen empirischen Näherungsformel (Gl. 3.6) mit dem Gültigkeitsbereich von $10\% < UT$ (= Schluff- und Tonanteil [Massen-%]) $< 60\%$,

$$k = 10^y \quad \text{mit:} \quad y = 5 \cdot 10^{-4} \cdot [UT]^2 - 0.12 \cdot [UT] - 3.59 \quad (\text{Gl. 3.6})$$

die für Kippenkomplexe entwickelt wurde. Damit ergeben sich k -Werte von $1.2 \cdot 10^{-5}$ bis $2.6 \cdot 10^{-6}$ m/s.

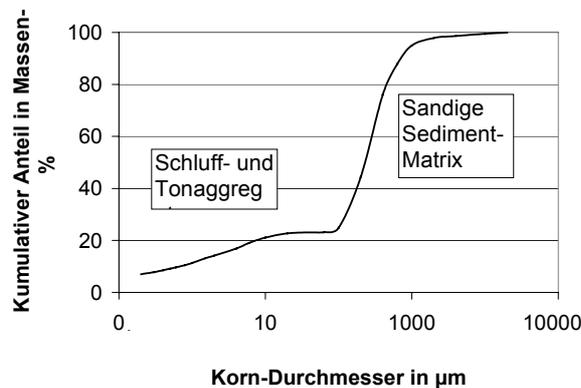


Abb 3.8: Kornsummenkurve des aus der Bohrung B10 stammenden Kippensedimentes aus vier Einzel-Proben, die zwischen 77 und 85 mNN entnommen wurden.

Wird dagegen die Annahme getroffen, dass ursprünglich aller Schluff aus den nicht durchströmten Schluff-Aggregaten stammt, so ist eine Überschätzung des k -Wertes wahrscheinlich. Eine Abschätzung mit der sich dann ergebende Ungleichförmigkeit von 5 bis 10 und einem d^{10} von 30-70 μm (vergl. **Abb 3.8**) führt nach Beyer (Busch et al., 1993) zu k -Werten zwischen $5.6 \cdot 10^{-5}$ und $9.6 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Die an den Sedimenten der Pflugkippe im Rahmen der Bodengutachten nach Beyer bestimmten k -Werte schwanken zwischen $2.8 \cdot 10^{-4}$ und $3.9 \cdot 10^{-6}$ m/s. Eine Auswertung nach Kaubisch erbrachte Werte zwischen $9.3 \cdot 10^{-6}$ und $7.8 \cdot 10^{-8}$ m/s, für welche die oben gemachten Einschränkungen ebenfalls gelten. Die Streuung der Werte um fast zwei Zehnerpotenzen verdeutlicht die Schwierigkeit, dem Kippenkörper einen einheitlichen großräumig gültigen k -Wert zuzuweisen.

Der aus diesen Abschätzungen abgeleitete und im Modell angesetzte k -Wert von $5.0 \cdot 10^{-5}$ m/s für den Kippenkörper ließ sich im Rahmen der Modellkalibrierung bestätigen. Niedrigere k -Werte wurden getestet (**Abschnitt 3.4.4**), führten jedoch zu einem zu geringen Abstrom des Grundwassers nach Norden und in dessen Folge zu erhöhten Wasserspiegelständen im Senftenberger See oder zu zu niedrigen Grundwasserständen in der Kippe. Die sich damit ergebende Abstandsgeschwindigkeit v von $1.8 \cdot 10^{-6}$ m/s am Standort des B10 (**Abb 1.1**) entspricht der überschlägigen Abschätzung der Fließgeschwindigkeit aus den örtlichen Verhältnissen nach Darcy (Gl. 3.7):

$$v_D = k \cdot i = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s} \quad \text{und} \quad v = v_D / \varepsilon \quad (\text{Gl. 3.7})$$

mit $k = 5 \cdot 10^{-5}$ m/s; $i = 10\text{m}/1500\text{m}$ und ε (durchstr. Porenraum) = $\max(0.001, 0.4 + 0.05 \cdot \log(k))$

3.4.3 Randbedingungen

Randbedingungen erster Art

Im Modell werden die Restseen Koschen, Sedlitz, Laubusch und Westmarkscheide sowie das Restloch Hörlitz, ab 2004 auch der Ilsensee (Restloch Meuro) mit zeitabhängigen Wasserständen vorgegeben. Der erst um das Jahr 2007 geflutete südwestliche Arm des Sedlitzer Sees wird ab diesem Zeitpunkt als zeitabhängige RB. 1. Art eingeführt. Bis dahin sind die Grundwasserstände in diesem Bereich von anderen Randbedingungen abhängig. Die Sumpfung des Tagebaues Meuro durch Brunnengalerien entlang des Pfeilers zwischen dem Restloch Meuro und dem Restloch Sedlitz sowie nördlich von Senftenberg wurde durch eine Randbedingung 1. Art im MG 8 (Tertiär) realisiert, da Ganglinien für diese Brunnen(gruppen) nicht vorliegen. Die Verfilterung der Brunnen befindet sich unterhalb des Liegendenschluffes. Die Absenkziele und Brunnenpositionen wurden aus dem Isolinenplan für das Frühjahr 2001 abgeleitet. Mangels detaillierter Angaben zur Fahrweise der Sumpfungsbunnen werden diese zu Beginn des Jahres 2004 alle abgeschaltet. Die Entwicklung der Grundwasseroberfläche in diesem Gebiet wird dann durch andere Randbedingungen bestimmt.

Randbedingungen zweiter Art

Die Grundwasserneubildung wurde dem MG 1, entsprechend den Modellergebnissen (**Abschnitt 3.1.3**) als zeitkonstante Randbedingung zweiter Art zugewiesen. Katzur & Liebner (1996, 1999) weisen in Lysimeterversuchen auf einem aus quartärer Deckschicht (100 cm) und tertiärem Untergrund (200 cm) bestehenden Bodenprofil und landwirtschaftlicher Nutzung ohne Zusatzbewässerung eine Grundwasserneubildung von 35.6 % des jährlichen Niederschlages aus. In der vorliegenden Berechnung wurde für eine vergleichbare landwirtschaftliche Nutzung eine Grundwasserneubildungsrate von 40.8 % ausgewiesen. Für Grundwasserneubildung unter Wald auf Kippengebieten wurden in der vorliegenden Abschätzung 12.5 – 22.2 % berechnet. Hierfür liegen bisher noch keine Vergleichs-Werte aus Lysimetermessungen vor.

Das Wasserwerk Buchwalde wurde entsprechend der Angaben der Betreiber mit einer konstanten Förderrate von $0.36 \text{ m}^3/\text{min}$ implementiert.

Die Randbedingung Fluss ermöglicht eine bilanztreue Abbildung des Oberflächenwasserstromes in vernetzten Fließgewässern und dessen Wechselwirkung mit dem Grundwasser. Dabei werden geometrische Daten der Gerinne wie Gefälle, Querschnitt und Rauigkeit über den Manningbeiwert (Bollrich, 1996) zur Erstellung einer h/Q-Schlüsselkurve verwendet, mit der die wechselseitige Abhängigkeit zwischen Durchfluss und Wasserstand beschrieben wird. Die Durchflüsse in den einzelnen Flusselementen ergeben sich aus dem vorgegebenen Zustrom am Modellrand und aus den Zu- und Abströmen entlang des Flusslaufes über das Grundwasser bzw. einmündende Nebenflüsse oder Entnahmen, wie z.B. am Einlauf in den Senftenberger See. Die Wasserstände in den einzelnen Elementen ergeben sich aus der für das Element vorgegebenen Schlüsselkurve. Über den errechneten Wasserstand kann iterativ der Strom zwischen Grundwasser und Oberflächenwasser berechnet werden, wobei für den Zustrom ins Grundwasser ein Kolmationswert von $0.8 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ für die Flusssohle mit einer Dicke von 0.1 m berücksichtigt wird.

Der am Modellrand oberstromig vorgegebene Durchfluss für die Schwarze Elster orientiert sich an Abflussdaten des Pegels Neuwiese für mittlere Verhältnisse und wurde mit $210 \text{ m}^3/\text{min}$ vorgegeben. Der mittlere Wasserverlust an den Senftenberger See aus der Schwarzen Elster ergibt sich aus der Differenz des mittleren gemessenen Zuflusses von $40.2 \text{ m}^3/\text{min}$ und des mittleren gemessenen Abflusses von $30.5 \text{ m}^3/\text{min}$ der Jahre 1988 bis 1989 zu $9.7 \text{ m}^3/\text{min}$. Die Zu- und Abströme werden dem Modellfluss an entsprechender Stelle zugegeben bzw. entnommen.

Das Bett der Schwarzen Elster liegt momentan im gesamten Modellgebiet über dem Grundwasserspiegel, so dass es in jedem Flusselement zu einem Zustrom ins Grundwasser kommt. Weiterhin sind in der Umgebung der Stadt Senftenberg verschiedene, teils noch nicht vollständig ausgebaute Gräben zum Schutz vor hohen Grundwasserständen vorgesehen bzw. angelegt. Diese wurden ebenfalls ins Modell überführt (**Abb 3.9**). Für alle Gräben wurde eine kolmatierte Flusssohle mit einer Dicke von 0.1 m und ein Durchlässigkeitsbeiwert von $1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ angesetzt, die nur für die Versickerung, jedoch nicht für die Exfiltration aktiv ist. Alle Gräben sind heute bis auf den Rainitzgraben trocken und werden erst beim weiteren Anstieg des Grundwassers möglicherweise aus dem Grundwasser angeströmt. Der Rainitzgraben erhält am Modellrand einen Volumenstrom von $30 \text{ m}^3/\text{min}$, der in die Schwarze Elster mündet.

Der Senftenberger See ist mit seiner natürlichen Geometrie (Hohlform) an das übrige Modell angekoppelt. Alle Modellelemente in der Nähe des Seebodens sind hydraulisch mit dem einheitlichen Wasserstand des Seekörpers gekoppelt. Für horizontal an den Seekörper angekoppelte Elemente wird eine entsprechende Entfernung zwischen Seekörper und Elementmittelpunkt sowie eine Fläche (Elementbreite * Elementhöhe) angegeben, über die der hydraulische Strom zwischen Element und Seekörper berechnet wird. Für vertikale Kopplungen, die diesmal über die Grundfläche des an den See gekoppelten Elementes erfolgen, wird zusätzlich eine Kolmationsschicht von 0.1 m Mächtigkeit und einem Durchlässigkeitsbeiwert von $1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ definiert. Diese ist nur für den Abstrom, nicht jedoch für den Zustrom aktiv.

Die Zehrungsrate des Senftenberger Sees ergibt sich aus der potentiellen Evapotranspiration von 705 mm/a (LMBV, 1999) abzüglich des jährlichen Niederschlages von 559 mm/a (**Abschnitt 3.1.3**). Die Zehrung ist von der Seeoberfläche abhängig. Diese geht aus dem momentanen Wasserstand und der Seegeometrie hervor, die als Wasserstands-Volumen-Seeoberflächen-Kurve im Modell implementiert ist. Für einen Wasserstand von 99 mNN beträgt die Seeoberfläche 8.95 km^2 und die Zehrung damit $2.6 \text{ m}^3/\text{min}$.

Die berechenbaren Zu- und Abflüsse über das Grundwasser bestimmen zusammen mit der Zehrung und oberflächlichen Zu- und Abflüssen die Wassermenge im See. Über die Schlüsselkurve können so die Zu- und Abströme sowie der Wasserstand iterativ bestimmt werden. Bei einem zukünftig verändertem Strömungsregime werden sich die verschiedenen Zu- und Abströme in den See ändern. Da auch dann sein Wasserspiegel im heutigen Rahmen gehalten werden soll, wird die Ausleitung in Zukunft erhöht bzw. die Einleitung reduziert werden müssen. Um diese Differenz zu bestimmen, wurde der Wasserspiegel des Sees bei 98.7 m durch einen Überlauf in die Schwarze Elster begrenzt. Die auszuleitende Wassermenge ist eines der Prognoseergebnisse.

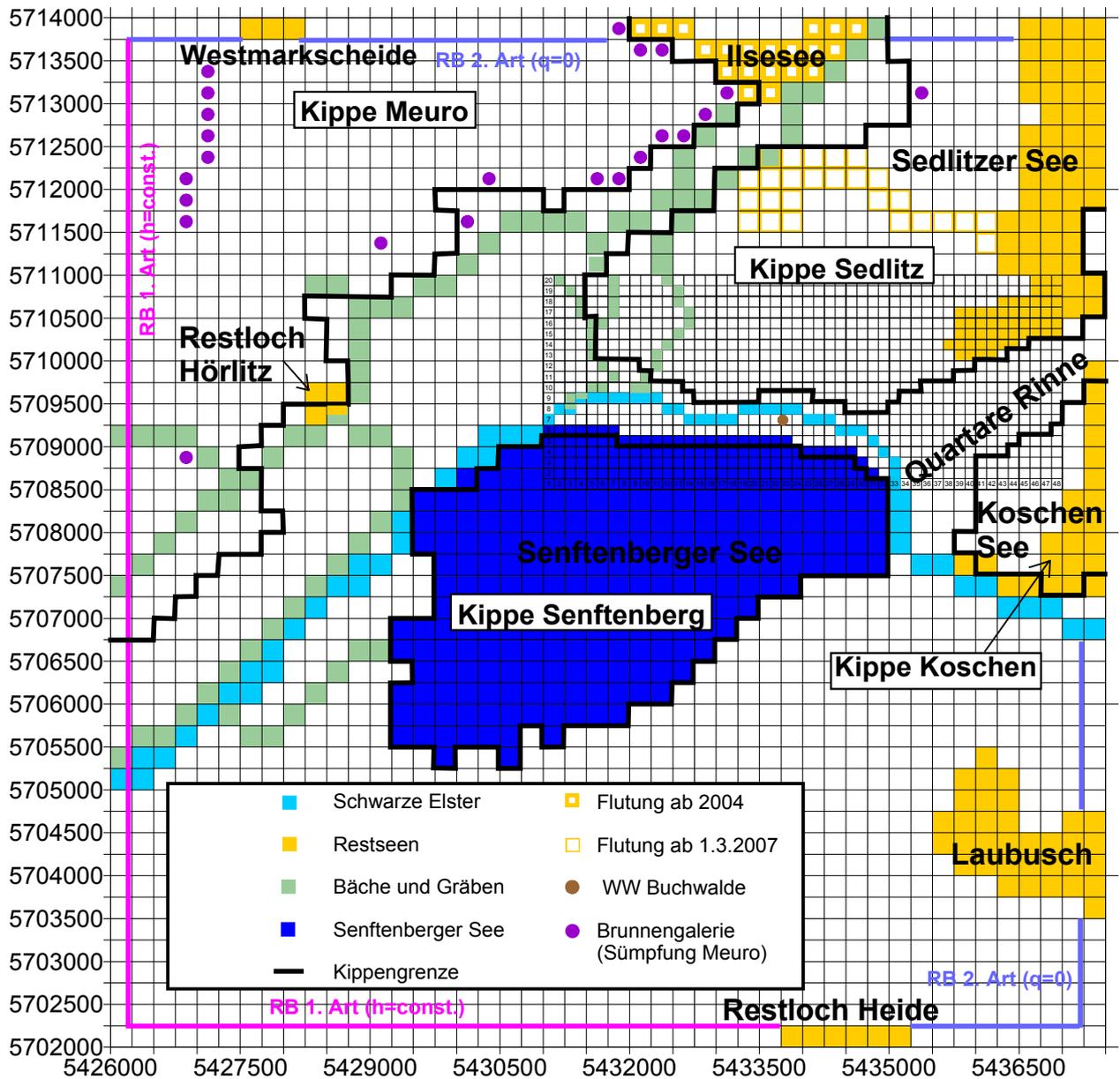


Abb 3.9: Position und Diskretisierung der Randbedingungen im Modell.

3.4.4 Kalibrierung

Der Gradient einer Grundwasseroberfläche ist nach Darcy (Gl. 3.7) von der Durchlässigkeit des Untergrundes und dem Strom abhängig. Daher reicht die Anpassung von Berechnungsergebnissen an eine gemessene stationäre Grundwasseroberfläche, ohne die Kenntnis der Grundwasserströme, über die Änderung von Durchlässigkeiten für eine Kalibrierung nicht aus. Es liegen jedoch keine zeitabhängigen Pegelganglinien für das Untersuchungsgebiet vor. Daher wurde die Seewasserbilanz in die Kalibrierung mit den relativ gut bekannten Bilanzgliedern *Oberflächenwasserzustrom* und *-abstrom*, sowie *Evaporation* und deren Kopplung über *Seevolumen* und *Wasserstand* einbezogen und zur Kontrolle benutzt. Weitere Grundlage der Kalibrierung war ein Grundwasser-Hydroisohypsenplan des Frühjahres 2001. Die notwendigen Korrekturen wurden durch Änderungen der weniger gut bekannten Durchlässigkeit

der Kippe im Rahmen der in **Abschnitt 3.4.2** abgeschätzten Toleranzen und in der quartären Rinne vorgenommen.

Der Kalibrier-Prozess zeigte, dass die Bilanzglieder *Versickerung über die Schwarze Elster* und der *Grundwasserabstrom in Richtung Senftenberg (Westen)* die größten Unsicherheitsfaktoren bergen. Über die Kolmation der Schwarzen Elster sowie deren Wasserverlust im Nordraum des Senftenberger Sees liegen keine Angaben vor. Die Transmissivitäten im Untergrund von Senftenberg sind ebenfalls durch eine geringe Anzahl von Bohrungen bekannt. Eine zukünftige Ertüchtigung des Modells sollte sich daher auf diese Punkte beziehen.

Es wurde eine Rechnung unter den oben beschriebenen Randbedingungen gestartet und bis zum heutigen stationären Zustand gerechnet. Die Wasserstände im Modell sind damit nicht mehr abhängig von den Anfangsbedingungen, sondern nur noch von den Randbedingungen. Im **Anhang 4.1** wird der Vergleich der gemessenen und der berechneten Hydroisohypsen im stationären Zustand ausgewiesen.

Die gemessenen Hydroisohypsen liegen entlang des Nordufers des Senftenberger Sees um 0.5 m höher als das Berechnungsergebnis zeigt. Diese Abweichung ist durch den alljährlichen Frühjahrs-Seespiegelhochstand (Speicherbetrieb des Sees) begründet. Das Modell berücksichtigt diese saisonalen Schwankungen nicht. Es rechnet mit durchschnittlichen Wasserständen, die im Jahresmittel bei 98.5 mNN liegen und daher im stationären Zustand die im Frühjahr gemessenen Hydroisohypsen in Seeufernähe nicht vollständig reproduzieren können.

4 Parameterermittlung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Feld-, Sediment- und Laboruntersuchungen dargestellt und ausgewertet. Daraus werden der heute noch vorhandene Stoffvorrat der Kippe und dessen Verfügbarkeit für das Grundwasser unter den herrschenden geochemischen Bedingungen abgeleitet. Der Umfang der möglichen Stoffumsätze durch natürliche Sulfid-Bildung durch Reaktion mit organischer Substanz und durch Silikat-Verwitterung wird bestimmt und hinsichtlich seiner Bedeutung für die Grundwassergenese ausgewertet. Die Möglichkeiten und Limitierungen des Einsatzes von künstlicher organischer Substanz zur Sulfat-Reduktion werden aus den Versuchsergebnissen abgeleitet.

4.1 Charakterisierung der Kippensedimente

4.1.1 Bestimmung der Korngrößenspektren und Schluff-Aggregat-Verteilung

Um das Kornspektrum der Schluff-Aggregate zu erfassen, wurden die Schluff-Aggregate > 2 mm aus 4 Bohrkernen der Tiefbohrung zwischen 79 und 85 mNN aussortiert. Es wurden für jeden untersuchten Bohrkern jeweils 10 Einzelproben betrachtet, da die Verteilung der Schluff-Aggregate in der Sedimentmatrix sehr heterogen ist, wie die Standardabweichung zeigt (**Tab 4.1**). Das Korngrößenspektrum der Schluff-Aggregate wurde mit einem Sedigraph (Firma: Micromeritics Typ 5100) untersucht (**Abb 4.1**). Deren sehr gleichmäßige Korngrößenverteilung spiegelt dabei den zyklischen Ablagerungsprozess der Schluffe wider, der auch makroskopisch in der Ausbildung einzelner Laminae zu erkennen ist. Durch ihre geringe Korngröße besitzen die Schluff-Aggregate sehr geringe hydraulische Leitfähigkeiten, die um den Faktor 10^3 - 10^4 unterhalb der Durchlässigkeiten der Matrix liegen. Sie können daher als nicht durchströmt betrachtet werden und verhalten sich hydraulisch wie eingeschaltete Kieskomponenten.

Tab 4.1: Massenanteil der Schluff-Aggregate mit einem Durchmesser über 2 mm am gesamten Kippensediment.

	Schluffaggregat-Anteil > 2 mm	Standardabweichung
Probe	Massen-%	Massen-%
SEN B 24-25	1.9	0.6
SEN B 26-27	3.5	1.9
SEN B 28-29	7.1	7.5
SEN B 30-31	8.3	6.1

Abbildung 4.1 stellt beispielhaft für die Probe SEN B 30-31 die bimodale Korngrößenverteilung der Gesamtprobe und deren Zusammensetzung aus Sedimentmatrix und Schluff-Aggregaten dar. Der Schluffanteil am Gesamtsediment beträgt 10-20 Massen-%. Der Hauptanteil der Schlufffraktion liegt homogen in der Matrix verteilt, ein kleinerer Teil liegt als

Schluff-Aggregat > 2 mm vor (**Anhang 1.2**). Auch die Sedimentmatrix der ungesättigten Zone zeigt einen homogen verteilten Gesamt-Schluffanteil von 1-10 Massen-%.

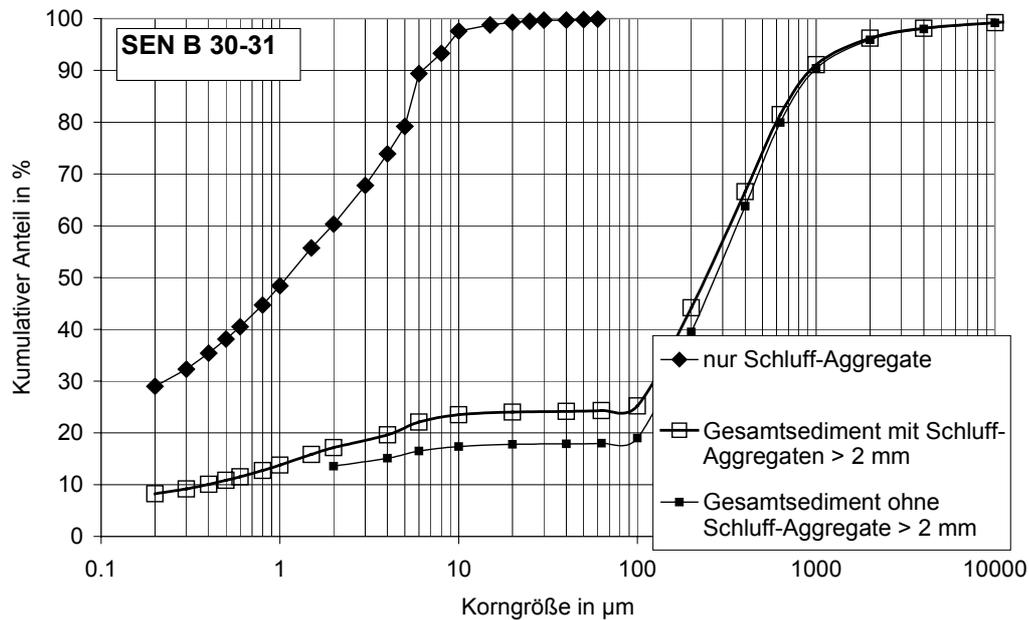


Abb 4.1: Kornsummenkurve des Gesamtsedimentes und der Schluff-Aggregate für die Probe SEN B 30-31.

4.1.2 Mineralogische Untersuchungen

Die Ergebnisse der qualitativen mineralogischen Untersuchung sind für die Fraktionen der Sedimentmatrix (> 63 µm und < 63 µm), für die Schluff-Aggregate der gesättigten Zone und die Oxidkrusten auf den Schluff-Aggregaten der ungesättigten Zone im **Anhang 1.5** dargestellt. Sie können folgendermaßen zusammengefasst werden:

Die **Fraktion > 63 µm der Sedimentmatrix der ungesättigten Zone** besteht aus Quarz und Orthoklas, Tonminerale und Hellglimmer sind nur in Spuren vorhanden. Damit kann die Matrix des Sedimentes bis auf den Feldspat-Anteil als chemisch inert angesehen werden.

Die **Fraktion < 63 µm der Sedimentmatrix der ungesättigten Zone** setzt sich ebenfalls hauptsächlich aus Quarz und Kalifeldspat zusammen, wobei hier Albit häufiger und die Tonminerale Kaolinit, Chlorit und Illit sowie Muskovit auftreten. Auch Gips sowie Eisen- und Aluminium-Hydroxide treten gelegentlich auf. Pyrit wurde nur in einer Probe unmittelbar über der Grundwasseroberfläche gefunden.

Aus der gesättigten Zone wurden zwei Proben mineralogisch untersucht:

Die **Fraktion > 63 µm der gesättigten Zone** zeigte im Gegensatz zur ungesättigten Zone einen kaum nachweisbaren Anteil an Feldspäten. Dafür ist der Anteil an Illit/Muskovit und Kaolinit deutlich erhöht. Weiterhin findet sich in der gesättigten Zone in beiden Proben Pyrit und Gips.

Die *Fraktion < 63 µm der gesättigten Zone* zeigte neben der Hauptkomponente Quarz ebenfalls nur sehr geringe Feldspat-Anteile und hohe Tonmineral-Anteile. Auch hier ist Pyrit zu finden.

Die *Schluff-Aggregate* der gesättigten Zone bestehen vergleichbar zur übrigen Feinfraktion < 63 µm in der gesättigten Zone aus Quarzkörnern, die mit Tonmineralen verbacken sind. Feldspäte treten nur in sehr geringem Maße auf. Gips, Pyrit und Gibbsit sind in Spuren vorhanden.

Makroskopisch sichtbare *Eisen- und Aluminiumhydroxid-Krusten* wurden nur in der ungesättigten Zone angetroffen. Sie befinden sich an der Oberfläche von Quarzsandkörnern oder Schluff-Aggregaten, die sie teilweise fest verbacken. Die Krusten bestehen aus teilweise schwefelhaltigen Fe-Hydroxiden und beinhalten meist Gips. Bei den Hydroxiden kann es sich um stark fehlgeordneten Goethit und Gibbsit handeln. Die oft festgestellten Schwefel-Gehalte könnten von Jarosit stammen. Der Anteil amorpher - vor allem Eisenoxid/hydroxid - Phasen in den Krustenbildungen scheint sehr hoch zu sein, da bei REM-EDX in vielen Proben eisenreiche Phasen gefunden wurden, diese bei der Röntgenphasenanalyse aber nicht als eigenständige Mineralphasen nachgewiesen werden konnten. Die Krusten sind sehr feinkörnig und stellen oft eine enge Verwachsung von Oxid/Hydroxid- und Sulfat-Mineralen mit Tonmineralen dar, wodurch eine chemische Charakterisierung mittels REM-EDX nur unzureichend möglich ist.

4.1.3 Ergebnisse der KAK-Bestimmung

Die meist geringe KAK_{eff} der Sedimentmatrix (Fraktion > 63 µm und dispers verteilte Fraktion < 63 µm) einiger Proben aus der ungesättigten Zone ist in **Tabelle 4.2** dargestellt.

Tab 4.2: Effektive Kationenaustauschkapazität für einige oberflächennah genommene Proben des Kippensedimentes.

Probe	meq/kg
SEN S 1 0-0.3	62.4
SEN S 1 0.3-0.5	13.7
SEN S 1 0.5-1	6.9
SEN S 1 1.5-2	11.9
SEN S 1 2.5-3	14.9
SEN S 2 1.5-2	19.9
SEN S 24.6	6.1
SEN S 26	5.6

Die vier untersuchten Schluff-Aggregat-Proben aus der Tiefbohrung zeigen eine deutlich höhere, sehr homogene Kationenaustauschkapazität (**Tab 4.3**). Die Menge der von den Sorptionsflächen verdrängten Kationen wurde auf die im zweiten Versuchs-Schritt bestimmte KAK normiert (**Abschnitt 3.2.3**). Der Normierungsfaktor liegt meist nahe 1, was für eine geringe zusätzliche Freisetzung von Kationen aus der Lösung von Sekundärmineralen spricht. Aluminium und Calcium machen demnach den Hauptteil der sorbierten Kationen aus.

Tab 4.3: Effektive Kationenaustauschkapazität der Schluffaggregate der gesättigten Zone und Belegung der Austauscherplätze mit Kationen.

Probe	Menge der durch die entsprechenden Kationen besetzten Sorptionsplätze								Summe	Normierungs- Faktor
	Al(TOT)	Fe(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	H			
	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg	meq/kg	
SEN B 24-25 _U	73.2	16.9	116.9	11.4	0.71	3.93	4.5	227	1.10	
SEN B 26-27 _U	77.5	12.1	107.4	18.0	0.38	4.48	3.4	223	1.05	
SEN B 28-29 _U	102.2	1.1	88.1	33.8	0.37	3.33	1.4	230	0.82	
SEN B 30-31 _U	116.2	0.7	85.3	22.7	0.47	3.30	1.8	230	0.79	

4.1.4 Bestimmung der Sulfat-, Sulfid-, Karbonat- und der C_{org}- Gehalte

Ungesättigte Zone

In der ungesättigten Zone wurden mit Ausnahme der Probe SEN S 24_U keine Karbonate gefunden. Sulfide konnten in der Sedimentmatrix nur in geringen Mengen, in den Schluff-Aggregaten dagegen mit einem Massenanteil bis zu 0.46 % nachgewiesen werden (**Tab 4.4**). Jedoch muss hier aufgrund des hohen Gehaltes an organischer Substanz mit einer gewissen Überbestimmung der Sulfide gerechnet werden. Der Gehalt an organischer Substanz ist in den Schluff-Aggregaten gegenüber der Matrix teilweise um mehr als eine Zehnerpotenz erhöht.

Tab 4.4: Darstellung der CS-Mat-Analysen-Ergebnisse für vier Proben der ungesättigten Zone.

Matrix gespült in mg/kg		ungesättigt		
Probe	C _{anorg}	C _{org}	S _{Sulf}	S _{Py}
SEN S8	0	4600	155	65
SEN S10	0	27000	460	940
SEN S24	0	10000	240	190
SEN S25	0	5100	150	100

Schluffaggregate in mg/kg		ungesättigt		
Probe	C _{anorg}	C _{org}	S _{Sulf}	S _{Py}
SEN S8 _U	0	12000	740	360
SEN S10 _U	0	110000	1500	4600
SEN S24 _U	72	160000	1400	4300
SEN S25 _U	0	290000	1100	4400

Gesättigte Zone

Es konnten keine Karbonate nachgewiesen werden. Die Schluff-Aggregate der gesättigten Zone weisen Pyritgehalte zwischen 2 und 3 Massen-% auf, wobei mit einer gewissen Überbestimmung durch den hohen Organik-Gehalt der Schluff-Aggregate gerechnet werden muss. Die Pyritgehalte der gespülten Matrix liegen etwa eine Zehnerpotenz darunter (**Tab 4.5**). Der Organik-Gehalt des Sedimentes ist zu einem Großteil an die Schluff-Aggregate gebunden und zeigt in dieser Fraktion gegenüber der ungesättigten Zone vergleichbare Werte. Die Sulfatschwefel-Gehalte der Sedimentmatrix sind vergleichbar mit denen der ungesättigten Zone, die Sulfatschwefel-Gehalte der Schluff-Aggregate sind dagegen in der gesättigten Zone etwa doppelt so hoch.

Abbildung 4.2 zeigt die mit dem CS-Mat bestimmten Sulfatschwefel- und Sulfidschwefel-Massenanteile entlang des kompletten Profiles der Kippen-Tiefbohrung B10. Es wurden Gehalte des Sulfatschwefels zwischen 0.01 und 0.15 Massen-% für das Gesamtsediment bestimmt. Diese ergeben sich aus den Sulfatschwefel-Anteilen von 0.3 - 0.4 Massen-% für die Schluffe mit einem absoluten Anteil von etwa 20 % am Gesamtsediment und von 0.02-0.04 Massen-% für die Matrix (**Tab 4.5**) (80 % Massenanteil am Gesamtsediment (**Abb 4.1**)). Die Sulfidschwefel-Gehalte ergeben sich entsprechend.

Tab 4.5: Darstellung der CS-Mat-Analysen-Ergebnisse für vier Proben der gesättigten Zone.

Matrix gespült in mg/kg		gesättigt		
Probe	C_{anorg}	C_{org}	S_{Sulf}	S_{Py}
SEN B 24-25	0	930	180	460
SEN B 26-27	0	13000	400	2100
SEN B 28-29	0	1600	200	1200
SEN B 30-31	0	900	240	720

Schluffaggregate in mg/kg		gesättigt		
Probe	C_{anorg}	C_{org}	S_{Sulf}	S_{Py}
SEN B 24-25 _U	0	170000	4000	23000
SEN B 26-27 _U	0	180000	3000	20000
SEN B 28-29 _U	0	150000	4000	20000
SEN B 30-31 _U	0	150000	3000	26000

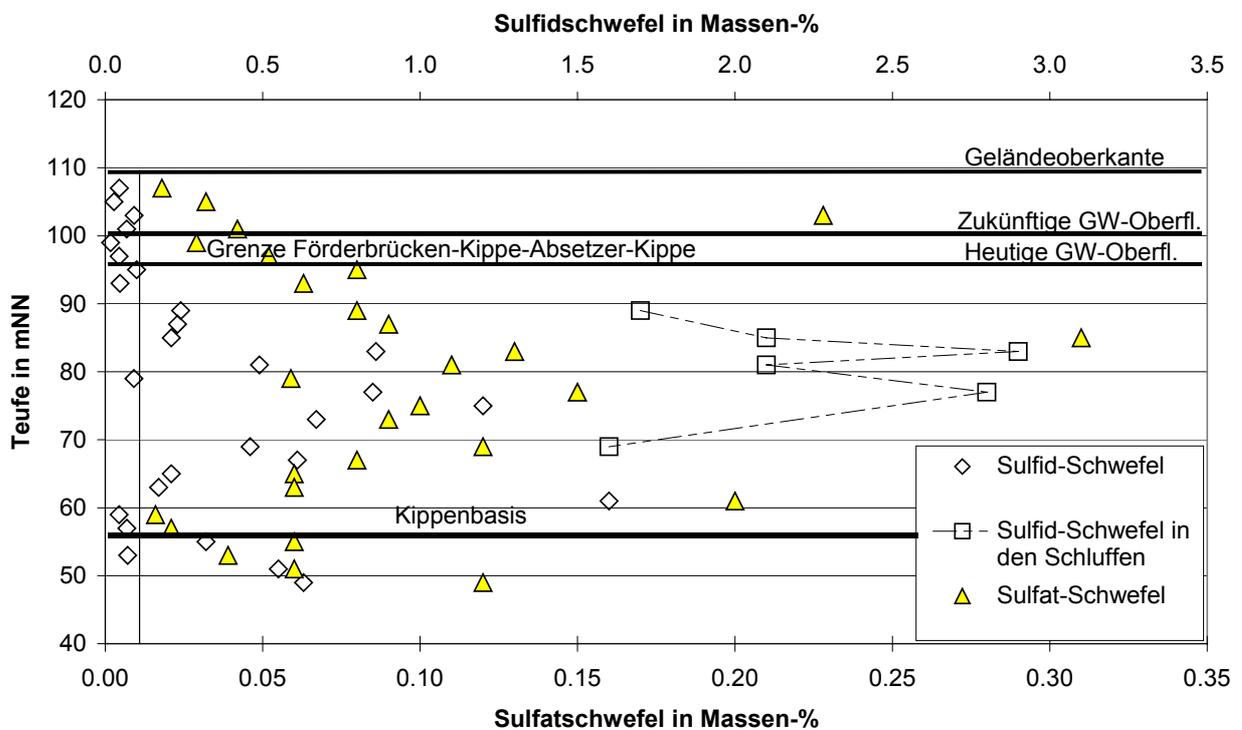


Abb 4.2: Teufenprofil über die Sulfatschwefel- und die Sulfidschwefel-Gehalte an der Kippen-Tiefbohrung B10 in der Kippe.

4.1.5 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion

Matrix der ungesättigten Zone

Alle Proben der Sedimentmatrix zeigen ein vergleichbares Freisetzungs-Verhalten und werden daher gemeinsam diskutiert (**Tab 4.6, Anhang 1.4**). Generell setzt die Sedimentmatrix um den Faktor 5 bis 30 weniger Stoff/kg frei wie die Schluff-Aggregate, was zum einen auf deren deutlich geringere Mineralkorn-Oberfläche und zum anderen auf den abweichenden Mineralbestand (**Abschnitt 4.1.2**) zurückzuführen ist. Die ungespülten Sedimente 1-3 (noch Schluffanteile enthaltende Sedimentmatrix) zeigen gegenüber den vorher gespülten Sedimenten ohne Schluffanteile demzufolge eine deutlich höhere Freisetzung aller Elemente (**Anhang 1.4**).

Eisen wird quantitativ in den Extraktionsschritten 3 bis 6 freigesetzt, wobei dies überwiegend erst im Gesamtaufschluss erfolgt. Dabei zeigen die gespülten Sedimente in allen Schritten eine deutlich geringere Freisetzung, woraus in Übereinstimmung mit den mineralogischen Untersuchungen geschlossen werden kann, dass die Eisen(III)-Hydroxide vor allem an die Schlufffraktion gebunden vorliegen. **Aluminium** zeigt das gleiche Freisetzungsverhalten wie Eisen, weist jedoch in den Extraktionsschritten 4 und 5 geringere, im Gesamtaufschluss höhere Freisetzungsraten auf.

Calcium geht, da größtenteils unspezifisch an Austauschergestalt gebunden, im ersten Extraktionsschritt in Lösung. **Kalium** tritt erst im letzten Extraktionsschritt auf, bei welchem bis auf die Primärminerale alle Strukturen aufgelöst werden.

Schwefel wird mit Ausnahme der Probe SEN S 9.6 jeweils nur in geringen Mengen (< 1 mmol/kg) freigesetzt.

Tab 4.6: Darstellung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für vier Proben der ungesättigten Zone. Angegeben ist jeweils deren Mittelwert.

	Freigesetzte Stoffmenge unges.	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Schritt	Mittelwert Matrix gespült	mmol/kg							
1	Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.6	0.9	3.1	0.3	0.5	0.3	0.7	0.5
2	Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.0	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
3	Organisch gebunden	6.8	7.1	0.6	0.5	0.9	0.5	10.2	1.6
4	An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	4.7	2.5	0.2	0.0	0.4	0.1	1.7	0.1
5	An gut kristalline Oxide gebunden	1.6	1.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.8	0.1
6	Schwermetallaufschluss	10.5	47.1	1.9	5.7	1.3	4.2	6.8	0.7
	Summe	25.2	58.7	6.0	6.7	3.2	5.2	20.4	3.0

	Freigesetzte Stoffmenge unges.	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Schritt	Mittelwert Schluffe	mmol/kg							
1	Austauscher- und Porenwasser-gebunden	5.2	n.b.	36.3	3.7	3.5	1.7	7.1	3.6
2	Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	7.3	1.2	3.2	0.2	0.2	0.1	0.7	1.6
3	Organisch gebunden	139.5	68.2	2.9	4.2	5.3	5.2	85.8	39.4
4	An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	85.5	19.3	1.0	0.0	2.3	0.6	13.4	1.0
5	An gut kristalline Oxide gebunden	13.5	6.2	0.3	1.4	0.1	0.6	4.4	0.9
6	Schwermetallaufschluss	109.4	699.1	8.3	58.7	8.3	47.2	25.3	11.2
	Summe	360.3	793.9	51.9	68.1	19.6	55.3	136.8	57.7

Schluffe in der ungesättigten Zone

Die **Eisen**-Freisetzung aus den Schluff-Aggregaten der ungesättigten Zone erfolgt hauptsächlich in den Extraktionsschritten 3 bis 6, wobei der Hauptteil organisch gebunden vorliegt bzw.

im Schwermetallaufschluss freigesetzt wird (**Tab 4.6**). **Aluminium** zeigt ein ähnliches Freisetzungsmuster wie Eisen, wobei im letzten Extraktionsschritt fast 90 % des gesamten Aluminiums freigesetzt werden.

Calcium wird besonders stark im ersten Extraktionsschritt freigesetzt und liegt damit hauptsächlich austauschergebunden oder im Porenwasser vor. **Kalium** wird hauptsächlich im letzten Extraktionsschritt freigesetzt.

Schwefel wird in der ungesättigten Zone hauptsächlich aus der organischen Fraktion und im Schwermetallaufschluss freigesetzt.

Matrix der gesättigten Zone

Mikrobiell verfügbares **Eisen** (Extraktionsschritt 4) liegt in der gesättigten Zone in noch geringeren Mengen vor, als in der Matrix der ungesättigten Zone. Ob dieser Unterschied vor dem Hintergrund der großen Streuung und der geringen Probenanzahl signifikant ist, ist nicht festzustellen. Die größte Freisetzung von Eisen erfolgt auch hier erst im letzten Extraktionsschritt (**Tab 4.7**). **Aluminium** zeigt bei insgesamt erhöhten Werten in allen Schritten das gleiche Freisetzungsverhalten wie Eisen. Die Werte sind mit denen der ungesättigten Zone vergleichbar, jedoch ist der freigesetzte Aluminium-Massenanteil in den Schritten 4 und 5 relativ erhöht.

Natrium, Calcium und Magnesium zeigen mit der ungesättigten Zone vergleichbare Werte. Die freigesetzte Stoffmenge von ca. 1.3 mmol/kg (= 2.6 meq/kg) Ca(TOT) sowie die ca. 3.0 mmol/kg (= 3.0 meq/kg) K(TOT) entsprechen den geringen in **Tabelle 4.2** bestimmten Austauscherkapazitäten der sandigen Matrix. **Kalium** zeigt gegenüber der ungesättigten Zone eine leichte Anreicherung, die hauptsächlich auf eine Zunahme der austauschergebundenen Kaliummasse zurückzuführen ist. **Silizium** wird gegenüber der ungesättigten Zone in leicht erhöhten Konzentrationen freigesetzt.

Schwefel zeigt im Schwermetallaufschluss eine deutlich erhöhte Freisetzung.

Tab 4.7: Darstellung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für vier Proben der gesättigten Zone. Angegeben ist jeweils deren Mittelwert.

Freigesetzte Stoffmenge gesätt.	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Mittelwert Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	1.0	1.1	1.2	0.5	0.0	3.0	3.3	2.3
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6
Organisch gebunden	1.8	9.3	0.2	0.1	0.0	0.0	3.4	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	0.8	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	1.1	5.5	0.2	0.6	0.0	0.0	8.5	0.1
Schwermetallaufschluss	15.5	30.9	1.9	2.7	1.9	6.4	11.6	22.5
Summe	21.4	51.7	3.5	3.9	1.9	9.4	29.5	25.6

Freigesetzte Stoffmenge gesätt.	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Mittelwert Schluffe	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	10.9	9.2	71.5	12.4	0.0	6.6	4.5	22.8
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	10.7	1.2	8.1	1.2	0.0	0.0	0.9	3.4
Organisch gebunden	80.2	39.8	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	25.9	58.6	0.5	0.2	0.5	0.0	3.3	0.8
An gut kristalline Oxide gebunden	4.8	42.6	0.3	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Schwermetallaufschluss	381.0	1469.7	1.8	75.8	0.0	90.4	11.3	580.9
Summe	513.5	1621.1	83.4	91.2	0.6	97.0	20.0	607.9

Schluffe in der gesättigten Zone

Die Schluffe der gesättigten Zone weisen die selben Charakteristika auf wie die Schluffe der ungesättigten Zone (**Tab 4.7**). Sie unterscheiden sich jedoch

- durch ihre insgesamt noch etwas größere Stofffreisetzung bei allen Elementen (Faktor 1.5-2),
- durch den deutlich höheren Eisen-Anteil (70 %) am gesamten freigesetzten Eisen, der im Schwermetall-Aufschluss freigesetzt wird und
- durch den gegenüber der ungesättigten Zone vermehrt im ersten Extraktionsschritt und besonders im Schwermetallaufschluss freigesetzten Schwefel.

4.1.6 Interpretation der Untersuchungsergebnisse

Der im ersten Extraktionsschritt aus den Schluff-Aggregaten der gesättigten Zone freigesetzte Schwefel würde, läge er im Porenwasser der Schluff-Aggregate als Sulfat gelöst vor, eine dreifach höhere Konzentration aufweisen als das umgebende strömende Porenwasser der Matrix. Selbst bei einer sehr konservativen überschlägigen Abschätzung wäre dieser Konzentrationsunterschied innerhalb eines Jahres durch Diffusion nicht mehr nachzuweisen (**Tab 4.8**). Der an Metallhydroxide sorbierbare Schwefel-Anteil wird erst im zweiten Extraktionsschritt gelöst, wie eine sequentielle Extraktion natürlicher Hydroxide zeigte (Bilek & Werner, 2003). Mögliche Eisen- bzw.- Aluminium-Hydroxi-Sulfate wie Melanterit oder Rozenit sind jedoch trotz hoher Fe(II)- und Sulfat-Konzentrationen deutlich untersättigt. Damit bleibt die Charakterisierung der Bindungsform des im ersten Schritt extrahierbaren Schwefels zunächst unklar.

Tab 4.8: Abschätzung des diffusiven Stoffaustrages von Sulfat aus den Schluff-Aggregaten. Für die Bestimmung des molekularen Diffusionskoeffizienten wurde für die Schluff-Aggregate eine Tortuosität von 0.2, ein elektromolekularer Retardationsfaktor von 0.2 und ein Porenvolumen von 0.5 angenommen.

molekularer Diffusionskoeffizient	2E-11	m ² /s
Schluff-Aggregatdurchmesser	5	cm
Konzentration im Inneren	22.8	mmol/kg
Porenraum im Schluff	50	%
vollständiger Austrag nach	1.0	a

Die im Schwermetall-Aufschluss aus den Sedimenten der gesättigten Zone freigesetzte Schwefel-Masse ist geringer als die im CS-Mat-Aufschluss bestimmte Sulfidschwefel-Menge (**Tab 4.9**). Dies liegt zumindest im Falle der Schluff-Aggregate vermutlich an der Überschätzung der Sulfid-Menge bei hohen Organik-Gehalten bei dieser Analyse-Methode. Damit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der im sechsten Extraktionsschritt freigesetzten Schwefel-Menge aus der gesättigten Zone zum Großteil um Sulfidschwefel handelt. Dies bedeutet wiederum, dass die in gut kristallinen Hydroxiden an der Sedimentmatrix gebundene Eisen-Masse in der gesättigten Zone deutlich geringer ist als in der ungesättigten Zone (**Abb 4.3**). In den Schluff-Aggregaten sind diese Fraktionen etwa gleich groß (etwa 100 mmol/kg) (**Abb 4.4**).

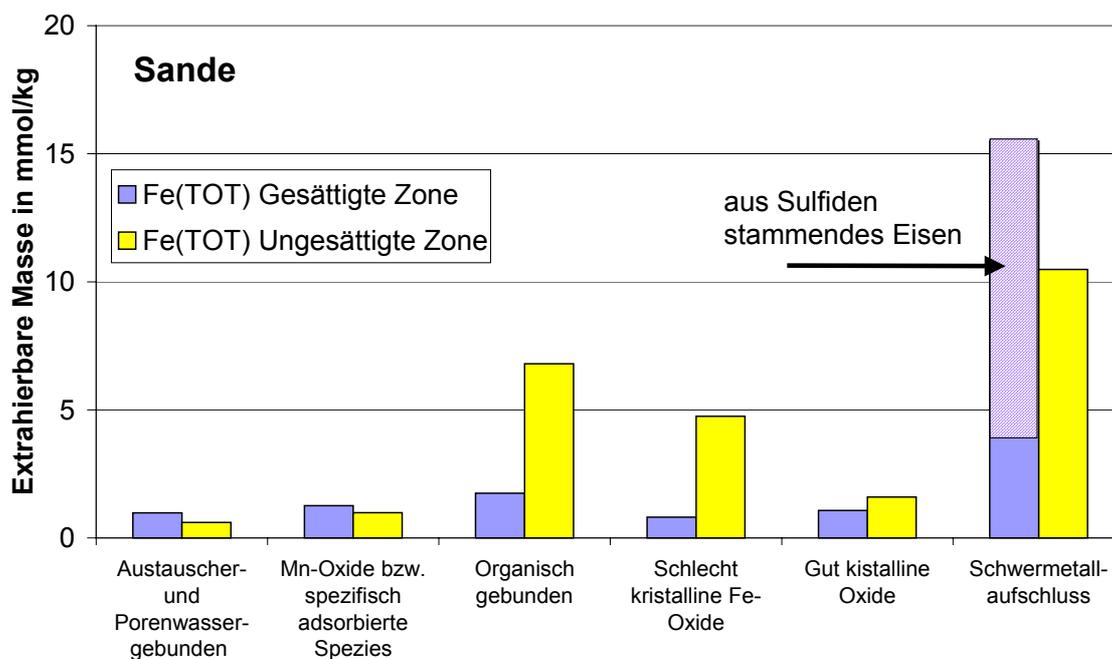
Tab 4.9: Vergleich der Ergebnisse der CS-Mat-Untersuchungen und der sequentiellen Extraktion für die Matrix und die Schluff-Aggregate.

ungesättigte Zone				
Sande (> 63 µm)	Seq. Extraktion		CS-Mat-Analyse	
	S _{organikgeb.}	S _{SMA}	S _{Sulf}	S _{Py}
Probe	[mmol/kg]	[mmol/kg]	[mmol/kg]	[mmol/kg]
SEN S8	0.4	1.1	4.8	2.0
SEN S10	5.4	1.2	14.4	29.4
SEN S24	0.4	0.3	7.5	5.9
SEN S25	0.2	0.3	4.7	3.1

gesättigte Zone				
Sande (> 63 µm)	Seq. Extraktion		CS-Mat-Analyse	
	S _{SMA}	S _{Sulf}	S _{Py}	
Probe	[mmol/kg]	[mmol/kg]	[mmol/kg]	
SEN B 24-25	13.9	5.6	14.4	
SEN B 26-27	21.9	12.5	65.6	
SEN B 28-29	31.6	6.3	37.5	
SEN B 30-31	n.b.	7.5	22.5	

Schluff-aggregate				
Schluff-aggregate	Seq. Extraktion		CS-Mat-Analyse	
	S _{organikgeb.}	S _{SMA}	S _{Sulf}	S _{Py}
Probe	[mmol/kg]	[mmol/kg]	[mmol/kg]	[mmol/kg]
SEN S8 _U	2.6	8.2	23.1	11.3
SEN S10 _U	74.3	18.2	46.9	143.8
SEN S24 _U	43.8	10.0	43.8	134.4
SEN S25 _U	36.8	8.4	34.4	137.5

Schluff-aggregate				
Schluff-aggregate	Seq. Extraktion		CS-Mat-Analyse	
	S _{SMA}	S _{Sulf}	S _{Py}	
Probe	[mmol/kg]	[mmol/kg]	[mmol/kg]	
SEN B 24-25 _U	598.1	125.0	718.8	
SEN B 26-27 _U	524.0	93.8	625.0	
SEN B 28-29 _U	528.7	125.0	625.0	
SEN B 30-31 _U	673.0	93.8	812.5	

**Abb 4.3:** Gegenüberstellung der Eisenbindung in den einzelnen durch die sequentielle Extraktion aufgeschlossenen Fraktionen für die sandige Sedimentmatrix.

Der Anteil des als Sulfatschwefel mit dem CS-Mat bestimmten Schwefels könnte als Sulfat in Hydroxiden gebunden gewesen sein oder als Gips vorgelegen haben. Die mineralogischen Untersuchungen haben in den Proben SEN B 34-35 und SEN B 48-49 jeweils Spuren von Gips nachgewiesen. Jedoch zeigen sie auch einen gewissen Sulfat-Gehalt in den Hydroxid-Krusten aus der ungesättigten Zone. Eine Unterscheidung zwischen Eisen-Sulfaten und Gips ist auch im Vergleich mit dem CS-Mat-Ergebnissen nicht möglich, da nach Wisotzky (1994) der Schwefel z.B. aus FeSO_4 wie auch Gips erst über 550°C in die Gasphase übergeht. Eine Freisetzung aus Gips muss wegen der durchweg geringen freigesetzten Calcium-Massen je-

doch als gering eingeschätzt werden. Der mit dem CS-Mat bestimmte Sulfatschwefel-Anteil ist für alle Proben größer als die entsprechende kummulative Ca-Freisetzung in den Extraktionsschritten 2-5.

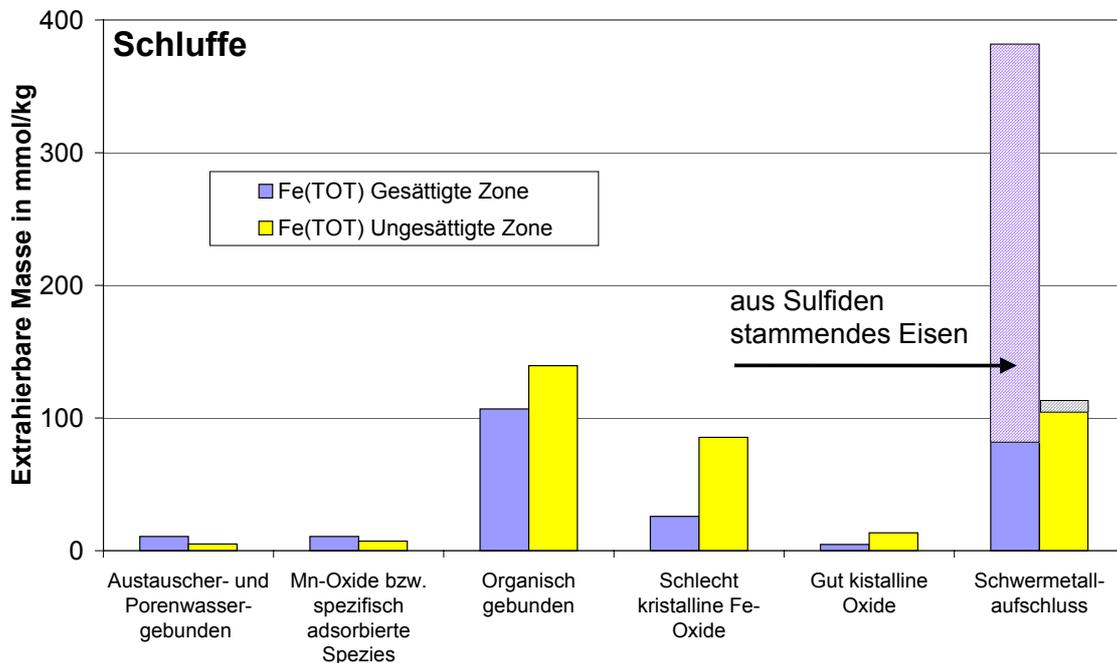


Abb 4.4: Gegenüberstellung der Eisenbindung in den einzelnen durch die sequentielle Extraktion aufgeschlossenen Fraktionen für die Schluff-Aggregate.

Der bioverfügbare Anteil von **Eisen** (Extraktionsschritt 4) ist besonders an der sandigen Matrix aber auch in den Schluff-Aggregaten im Gegensatz zu dem in schwer löslichen Bindungsformen gebundenen Eisen gering (**Abb 4.3 und 4.4 sowie Tab 4.6 und 4.7**). Dabei zeigt die gesättigte Zone eine deutliche Verarmung des bioverfügbaren Eisens beider Sediment-Kompartimente gegenüber der ungesättigten Zone. Dies legt eine bereits teilweise abgelaufene reduktive Rücklösung von bioverfügbarem Eisen in der gesättigten Zone nahe.

Wie Vergleichsuntersuchungen zeigten, entsprechen die im ersten Extraktionsschritt freigesetzten Konzentrationen den bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität freigesetzten Stoffmengen (**Tab 4.3**). **Calcium** liegt damit hauptsächlich in den Schluff-Aggregaten austauscher-gebunden vor. Der bei der sequentiellen Extraktion extrahierte Calcium-Massenanteil (71 mmol/kg, Mittelw.) entspricht 142 meq/kg (**Tab 4.7**) und ist damit etwas größer als der bei der KAK_{eff} -Bestimmung freigesetzte Massenanteil. Entsprechendes gilt für Kalium. Die Menge des möglicherweise im Porenwasser des Schluff-Aggregates befindlichen Calciums ist bei einem angenommenen Porenwasservolumen von 50 %, einer Sedimentdichte von 1.8 g/cm^3 und einer kippentypischen Konzentration von 12 mmol/l mit 2.3 mmol/kg dagegen als gering anzunehmen.

Dieser Stoffpool steht über den Diffusionsprozess zwischen immobiliser und mobiler Zone mit dem strömenden Grundwasser in Verbindung. Weiterhin liegt Calcium als Gips gebunden vor. Die CS-Mat Untersuchungen (**Abschnitt 4.1.4**) ergaben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vorfelderkundungen keine Hinweise auf Karbonate.

Möglicherweise stammt ein Teil des aus der Sedimentmatrix im 6. Extraktionsschritt freigesetzten **Kaliums** aus Orthoklas (KAlSi_3O_8), der aufgrund seiner relativen Verwitterungsstabilität den Hauptteil der Feldspäte in der Matrix der Sedimente ausmacht. Möglich ist auch die Kalium-Freisetzung aus den Zwischenschichten des Illites, von wo diese beispielsweise durch Protonen verdrängt werden. Illit wurde durch die mineralogischen Untersuchungen (**Abschnitt 4.1.2**) jedoch nur für die gesättigte Zone nachgewiesen.

Geht man von der in **Abschnitt 4.3.3** bestimmten Feldspat-Verwitterungs-Rate von $3 \cdot 10^{-14}$ mol/(g_{Fsp}·s) aus, so werden in 30 Jahren Kippenstandzeit lediglich 0.85 mmol_{Fsp}/kg_{Sed} umgesetzt (**Tab 4.10**). Die theoretisch damit verbundene erhöhte Bindung von Alkalikationen, Aluminium oder Silizium in Form von Sekundärmineralien kann vor dem Hintergrund der absoluten freigesetzten Massen nicht nachgewiesen werden. Daher kann die Konzentrationserhöhung des Kaliums, des Siliziums und des Aluminiums (4. u. 5. Extraktionsschritt) in der gesättigten Zone gegenüber der ungesättigten Zone nicht mit Sicherheit auf die erfolgte Silikat-Verwitterung zurückgeführt werden.

Tab 4.10: Abschätzung der durch Feldspat-Verwitterung freigesetzten Stoffmenge.

Stofffreisetzung durch Feldspat-Verwitterung			Fsp-Anteil (Vorrat)	647	mmol _{Fsp} /l
gesamter Porenraum Matrix	30	%	Verwitterungsrate	3E-14	mol _{Fsp} /(g _{Fsp} *s)
Trockenrohdichte	1.8	kg/l	Verwitterungsdauer	30	a
Sediment/Porenvolumen-Verh.	6	kg/l	Umsatz bis heute	28.40	mmol _{Fsp} /kg _{Fsp}
Fsp-Massenanteil	3	Massen-%	entspricht	5.11	mmol _{Fsp} /l
Molare Masse	0.278	kg/mol _{Fsp}	Stofffreisetzung bis heute	0.85	mmol _{Fsp} /kg _{Sed}

Schluff-Aggregate sind aufgrund ihres hohen reaktiven Stoffpotentials entscheidend für die Stoffbilanz. Der Stofftransport in ihrem Inneren kann aufgrund fehlender hydraulischer Gradienten nur diffusiv erfolgen. Sie sind ein bedeutender C-Speicher im Aquifer, über dessen Reaktivität (mikrobielle Verfügbarkeit) jedoch zunächst nichts ausgesagt werden kann. Eisen scheint innerhalb der Schluff-Aggregate in großem Umfang an die organische Substanz zu sorbieren, womit diese einen entscheidenden Stoffspeicher für Eisen darstellen. Schluff-Aggregate weisen auch in der ungesättigten Zone noch geringe Mengen von Pyrit auf. Sie stellen für das Sickerwasser daher eine potentielle Schwefel- und Eisenquelle dar, wenn mit ihm Oxidationsmittel (O_2 , Fe(III)) in den Untergrund gelangen. Da die Schluff-Aggregate der ungesättigten Zone durchweg eine geringere Sulfid-Konzentration zeigen als die Schluff-Aggregate der gesättigten Zone (**Tab 4.6 und 4.7**) kann auf eine gewisse Oxidation des Pyrites in der ungesättigten Zone geschlossen werden. Vermutlich führt dieser Prozess zur Bildung der in der ungesättigten Zone beobachteten sulfatreichen Eisenhydroxid-Krusten auf der Oberfläche der Schluff-Aggregate (**Abschnitt 3.2.1**). Da die Sedimente nahe der Kippenoberfläche z.T. auch quartär sein dürften (**Abschnitt 3.1.1**) könnten die angetroffenen Schluff-Aggregate auch quartären Ursprungs sein oder bereits während der pleistozänen Umlagerung der tertiären Sedimente teiloxidiert worden sein und von daher geringere Sulfid-Gehalte aufweisen.

Wegen des kontinuierlichen Überganges der Schluff-Aggregate in die in der Matrix dispers verteilte Schluff-Fraktion wird davon ausgegangen, dass diese die gleichen geochemischen Eigenschaften hat wie die der separaten Analyse zugänglichen Schluff-Aggregate. Lediglich

mögliche Wechselwirkungen mit dem mobilen Porenwasser sind aufgrund geringer Distanzen weniger diffusions-kontrolliert.

Illit und Kaolinit scheinen gemäß den mineralogischen Befunden in den gesättigten Sedimenten gegenüber den ungesättigten Sedimenten häufiger zu sein. Möglicherweise erfolgt ihre Bildung durch die in der gesättigten Zone ablaufende Primärsilikat-Verwitterung.

4.2 Charakterisierung der Grundwasser-Beschaffenheit

4.2.1 Multi-Level-Beprobungen der GWMSt B10

Tabelle 4.11 zeigt eine Auswahl verschiedener Analysen von Kippengrundwässern (Grüne-wald, 1997), die aus dem Nordraum des Senftenberger Sees stammen. Diese hoch aufmineralisierten Wässer zeigen die typischen hohen Eisen-Gehalte, schwach saure pH-Werte und hohe Calcium- und Sulfat-Konzentrationen. Die Wässer sind durchgehend anoxisch, zeigen aber keine analytisch nachweisbare Sulfid-Konzentration und niedrige DOC-Werte. Die angegebenen Sättigungsindizes wurden unter Verwendung der Standard-PHREEQC-Datenbasis und nach Korrektur des Ladungsbilanzfehlers mit Sulfat errechnet.

Tab 4.11: Auswahl an verschiedenen Analysen der Kippengrundwasserbeschaffenheit im Nordraum des Senftenberger Sees.

Kippengrundwasserbeschaffenheiten		Fe(TOT)	Fe(II)	Fe(III)	Mn(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)
GWMSt	Lage	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
GP	Koschen/ Außenkippe West	1.77	1.70	0.073	0.020	0.072	25.95	3.21	0.43	0.25
214	Koschen/ Außenkippe West	5.59	5.41	0.179	0.025	0.087	7.04	0.99	1.00	0.27
SE 53	Sedlitz/ S-Außenkippe Ost	1.24	1.18	0.057	0.049	0.001	11.00	1.95	1.00	0.24
1778	Sedlitz/ S-Außenkippe Ost	4.58	3.81	0.770	0.050	0.964	6.39	1.97	2.08	0.16
454	Sedlitz/ S-Außenkippe Ost	0.19	0.18	0.014	0.045	0.191	5.19	1.93	1.60	0.28
437	Sedlitz/ S-Außenkippe West	4.96	4.83	0.125	0.062	0.013	19.56	5.59	0.60	0.30
367	Sedlitz/ S-Außenkippe West	22.24	21.13	1.110	0.335	0.003	12.97	8.56	0.76	0.47
3911	Sedlitz/ Außenkippe West	2.58	2.36	0.215	0.066	0.025	23.98	5.18	0.75	0.50

GWMSt	Si(TOT)	Cl(TOT)	Sulfat	TIC	pH	Eh (H2)	LF	O2	H2S	DOC
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l		mV	µS/cm	mmol/l	mmol/l	mg/l
GP	1.36	1.01	30.98	5.46	4.40	426.0	3300	0.000	0	9.3
214	1.38	0.90	13.93	2.06	4.40	391.0	2080	0.000	Spuren	53.4
SE 53	0.33	0.56	10.60	9.58	6.90	268.0	2080	0.028	Spuren	10.5
1778	1.13	0.65	15.17	8.92	4.05	157.0	1964	0.016	0	0
454	1.06	1.07	8.06	0.47	4.72	0.0	1336	0.013	0	7.6
437	0.43	0.87	28.55	8.33	6.00	193.0	3030	0.000	0	8
367	0.71	0.29	43.96	3.75	5.40	292.6	2400	0.044	Spuren	0
3911	0.00	1.02	31.95	15.83	5.78	34.0	3190	0.004	0	3.2

Sättigungsindizes								
GWMSt	Gips	SiO ₂ (a)	Calced.	Kaolinit	Illit	Gibbsit	Albit	Orthokl.
GP	0.29	-0.14	0.70	1.70	-2.96	-0.69	-4.89	-2.57
214	-0.36	-0.14	0.70	2.35	-2.27	-0.37	-4.17	-2.17
SE 53	-0.28	-0.76	0.08	4.91	2.74	1.53	-1.62	0.33
1778	-0.39	-0.23	0.61	2.13	-3.06	-0.38	-4.48	-3.02
454	-0.57	-0.26	0.58	5.02	1.14	1.09	-2.52	-0.71
437	0.15	-0.64	0.20	7.49	4.98	2.70	-1.24	1.02
367	0.03	-0.42	0.42	3.97	0.67	0.73	-3.07	-0.73
3911	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Die an der Multilevel-Messtelle B10 gewonnenen Wasseranalysen stellen damit ein typisches Kippengrundwasser dar, wobei besonders hohe Eisen-Gehalte auftreten (**Abb 4.5 bis 4.8**). Die Beschaffenheit zeigt eine deutliche vertikale Zonierung. Sowohl die Calcium- und TIC-Konzentration als auch die Eisen- und Sulfat-Konzentration korrelieren jeweils im gesamten Profil des B10. Nur in den obersten 15 m kommt es zu einer Abnahme des TIC gegenüber

Calcium, was auf die Ausgasung des TIC in die Bodenluft zurückzuführen sein kann. Dabei entspricht das Ca/TIC-Verhältnis der Stöchiometrie des Karbonates, das Fe(TOT)/Sulfat-Verhältnis entspricht dem des Pyrit. Die Calcium- und die Sulfat-Konzentration führen dabei im oberen Teil des Profiles zu einer rechnerischen Gips-Sättigung (Abb 4.7), die auch in einigen anderen Kippengrundwässern zu beobachten ist (Tab 4.11). Der pH-Wert nimmt mit der Tiefe zu, das Redox-Potential nimmt mit der Tiefe ab (Abb 4.8).

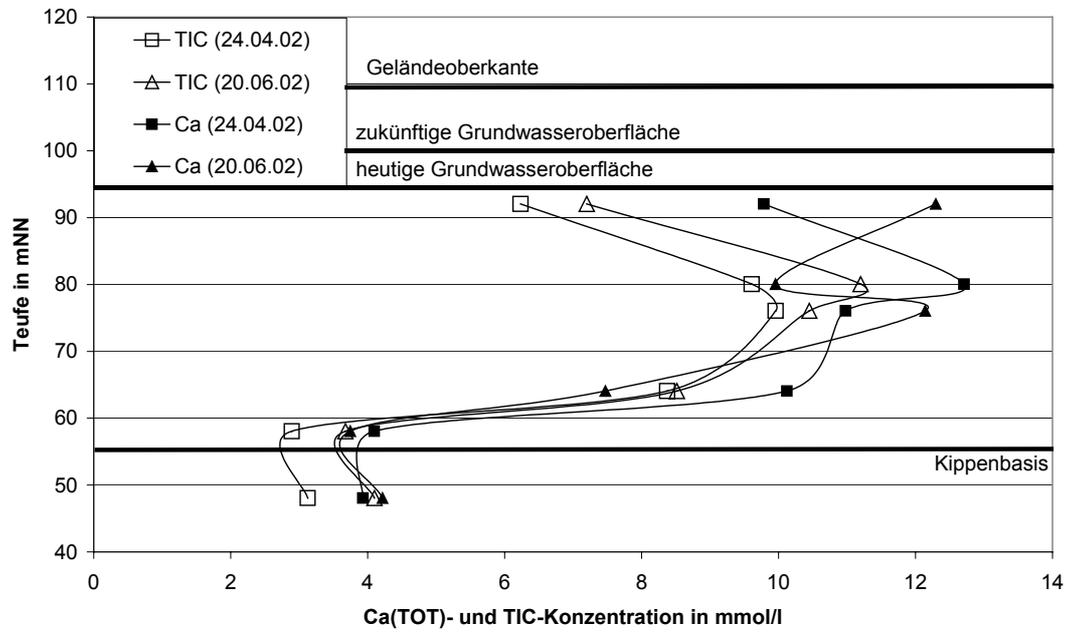


Abb 4.5: Teufenprofil über den TIC- und den Calcium-Gehalt an der GWMSt B10 in der Kippe.

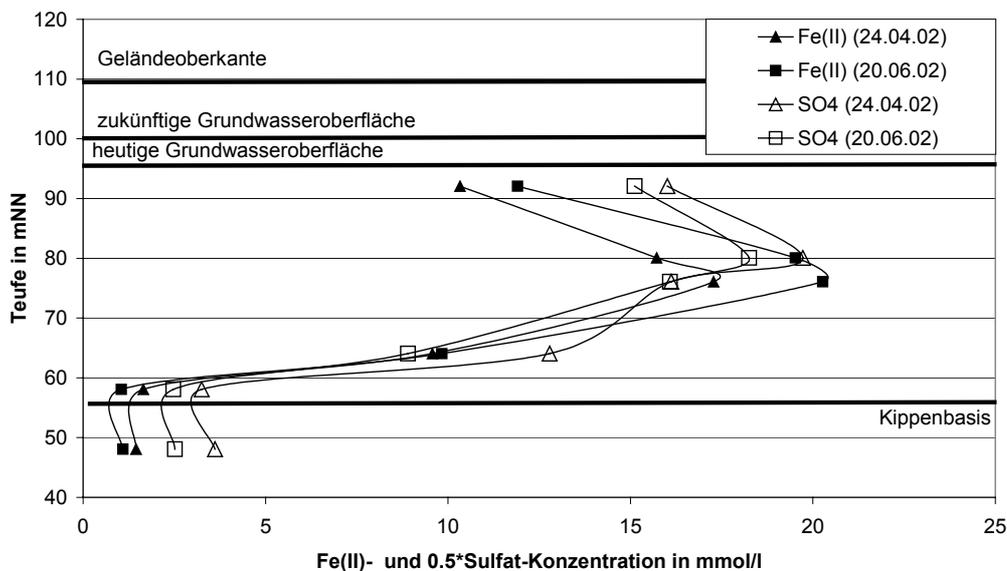


Abb 4.6: Teufenprofil über den Fe(II)- und den Sulfat-Gehalt an der GWMSt B10 in der Kippe. Die Sulfat-Konzentration wurde dabei halbiert um ihre stöchiometrische Beziehung zur Fe(II)-Konzentration sichtbar zu machen.

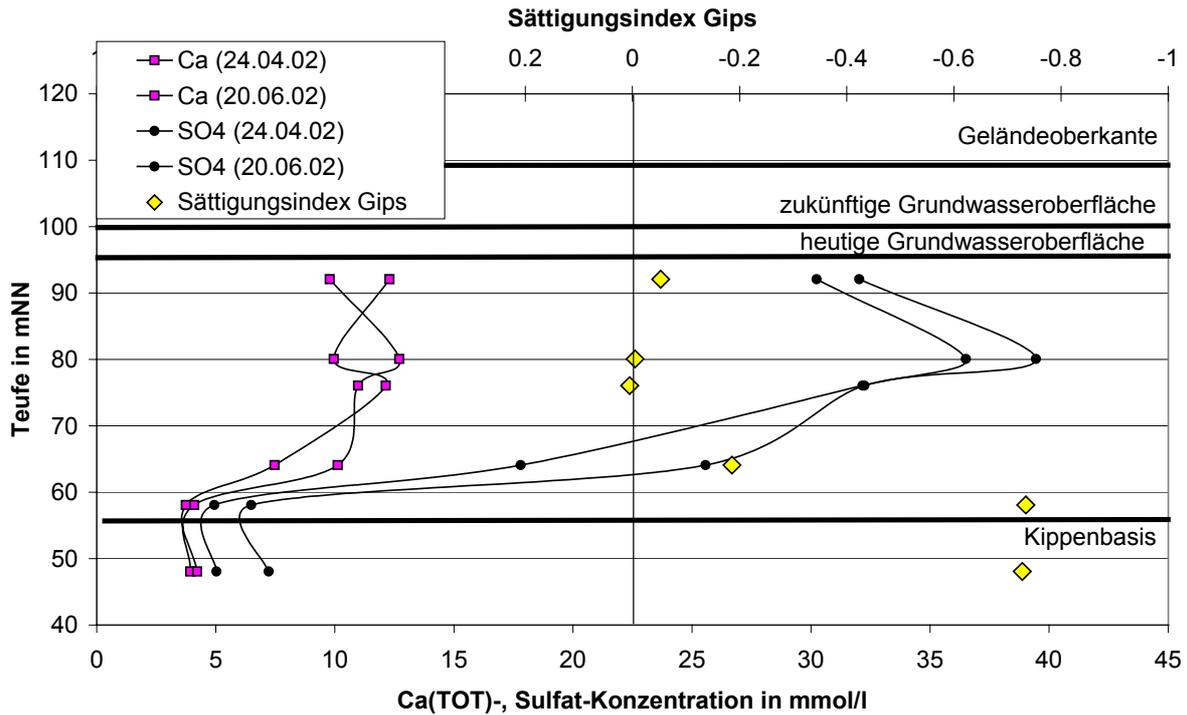


Abb 4.7: Teufenprofil über den Calcium-, den Sulfat-Gehalt und den Sättigungsindex von Gips an der GWMSt B10 in der Kippe.

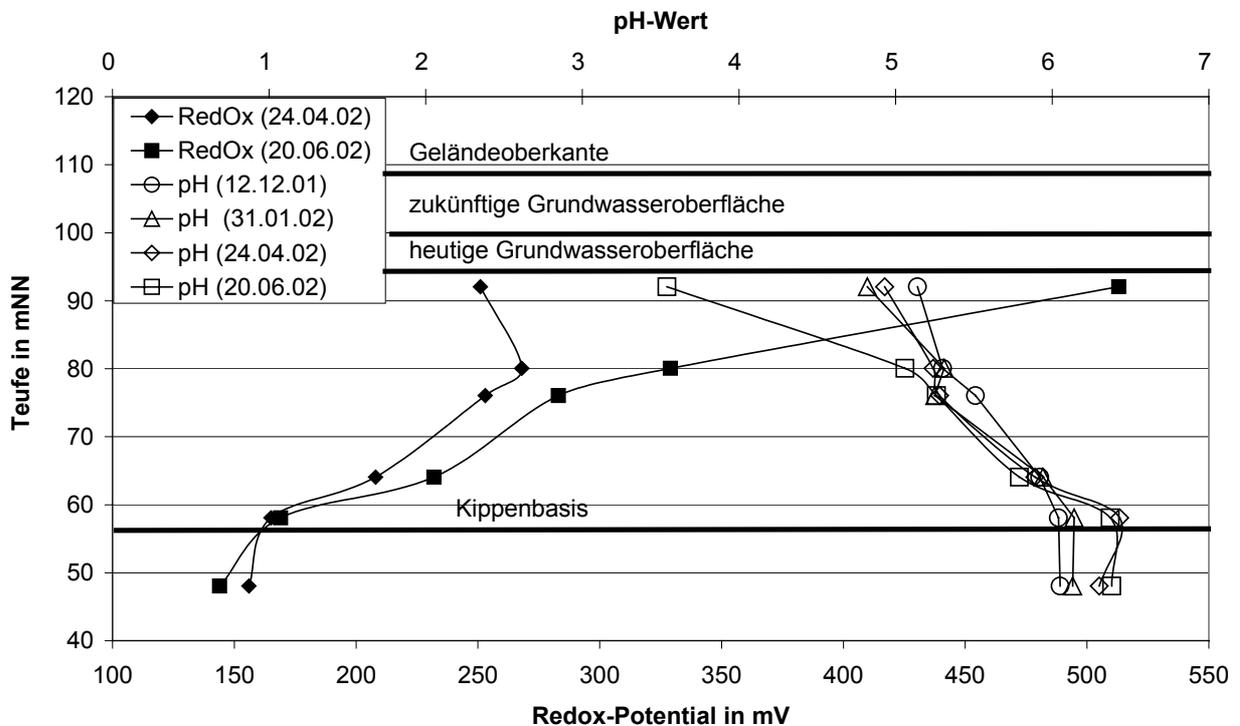


Abb 4.8: Teufenprofil des pH-Wertes und des Standard-Redox-Potentials an der GWMSt B10 in der Kippe.

Ein Szenario, welches zu der deutlich vertikalen Zonierung des Beschaffenheits-Profiles geführt haben könnte, soll im Folgenden diskutiert werden.

Die Kippe im Bereich der GWMSt B10 wurde in den Jahren um 1938 bis 1940 über eine Förderbrücke geschüttet. Für deren sicheren Stand wird in der Regel eine Vorkippe geschüttet, in welche oft hydraulisch gut durchlässiges Material aus dem Abtrag des quartären Deckgebirges verkippt wurde (Berger, 2000). Die Basis der Kippe könnte also im wesentlichen aus sulfidfreiem, gut durchlässigem Material bestehen. Darauf erfolgte der Aufbau der Förderbrückenkippe mit der Einarbeitung der sulfidhaltigen, tertiären, schluffig-tonigen Kohlebegleiter bis in eine Höhe von 95-100 mNN. Dann erfolgte die Abdeckung mit Pflugkippen mit einer Mächtigkeit zwischen 5 und 10 Metern. Dieses Material ist meist pleistozänen (sulfidarmen) Ursprungs und stammt aus dem Vorschnitt des Brückenfeldes. Dieses Gebiet wurde erst nach 1961 aufgeschlossen. Damit lag die Abraumförderbrückenkippe des Südfeldes mit überwiegend tertiärem Material möglicherweise mehrere Jahre ungeschützt und es könnte zu einer oberflächennahen Verwitterung der ursprünglich vorhandenen Sulfide und der Verlagerung der Verwitterungsprodukte in die Tiefe gekommen sein, wie sie von Berger (2000) für subrezente Kippenoberflächen beschrieben wird. Dies könnte die geringen Eisensulfid-Gehalte in den obersten 10 Metern der Förderbrückenkippe erklären (**Abb 4.2**). Sulfid-Gehalte über 0.5 Massen-% sind erst ab 85 mNN anzutreffen.

An der ursprünglich freiliegenden Oberfläche der Förderbrücken-Kippe erfolgte eine starke Verwitterung von Primär-Silikaten in Folge der starken Versauerung und damit einem Ansteigen auch der Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Konzentrationen. An der Kippenbasis trat diese Versauerung aufgrund geringer Sulfid-Gehalte und früher Aufsättigung nur in geringem Maße auf: Die Konzentrationen der Alkali- und Erdalkali-Metalle nehmen in diesem Bereich wieder deutlich ab. Dass diese Konzentrationsunterschiede noch heute bei pH-Werten über 4.5 im gesamten Profil zu beobachten sind, weist auf einen geringen vertikalen Stofftransport hin. Dieser kann in den Kippen nicht durch Anisotropie, sondern nur durch geringe Strömungsgeschwindigkeiten und damit geringe transversale Dispersion begründet werden.

Die Abnahme der Konzentrationen in den obersten 15 Metern der Kippe ist neben den geringeren Stoffpotentialen der quartären Deckschichten vermutlich auch auf den vertikalen Zufluss von Sickerwasser zurückzuführen. Dieser kann in erster Näherung als plug-flow betrachtet werden. Er führt dann zu einer Überschichtung des ursprünglich an der Oberfläche durch die Verwitterungsprozesse hoch aufmineralisierten Grundwassers mit Sickerwasser. Mit einer Annahme der jährlichen Grundwasserneubildung von 100 mm und einem auffüllbaren Porenraum von 20 % ergibt sich nach 30 Jahren die beobachtete Eindringtiefe der Front von etwa 15 m (**Tab 4.12, Abb 4.5 bis 4.8**). Auch pH- und pe-Wert spiegeln wahrscheinlich den Zustrom von Sickerwasser wieder. Die Abnahme der Aluminium-Konzentration folgt dabei dem pH-Anstieg.

Tab 4.12: Abschätzung der Eindringtiefe des durch die Grundwasserneubildung entstandenen Kippengrundwassers.

Stromrate	100	mm/a
auffüllbarer Porenraum	20	%
Abstandsgeschwindigkeit	1.6E-08	m/s
Kippenalter	30	a
Eindringtiefe nach 30 Jahren	15	m

4.2.2 Mögliche Redox-Reaktionen in der Kippe

Abbildung 2.2 zeigt mögliche Elektronenübergänge zwischen den in der Kippe relevanten redox-sensitiven Spezies Eisen, Schwefel und Kohlenstoff. Es wird davon ausgegangen, dass kein Sauerstoffeintrag in die Kippe erfolgt. Das zuströmende Grundwasser der quartären Rinne ist sauerstofffrei, wie entsprechende Beprobungen zeigen. Auch der Eintrag von Oxidationsmitteln über die Grundwasseroberfläche des Kippengrundwasserleiters wird nicht als wahrscheinlich angesehen, da die ungesättigte Zone der quartären Rinne im Vergleich zur ungesättigten Zone der quartären Rinne reich an reaktivem organischem Material ist (Nitzsche et al. 1999) und Sulfide enthält, welche bereits dort zu einer vollständigen Zehrung des eingeanderten atmosphärischen Sauerstoffes führen sollten.

Für die Prognose der zukünftigen Beschaffenheit ist zunächst die Reaktionsrichtung der in **Abbildung 2.2** dargestellten Redox-Reaktionen und Elektronenübergänge bedeutsam.

Redox-Paar Fe(II)/Fe(III)

Aus der Differenz von Fe(TOT) und Fe(II) (**Tab 4.11**) kann die Fe(III)-Konzentration der Kippengrundwässer mit etwa 1 mmol/l bei starker Streuung abgeleitet werden. Jedoch sollte die Fe(III)-Konzentration bei den kippentypischen pH-Werten über 4.5 und den gemessenen Redox-Potentialen um etliche Zehnerpotenzen geringer sein. Es wird daher davon ausgegangen, dass dreiwertiges Eisen im Kippengrundwasser in Form von kolloidalen Fe(III)-Hydroxiden oder metallorganischen Komplexen vorliegt. Diese werden zwar während der Probenvorbereitung durch Ansäuerung aufgeschlossen und mitbestimmt, nehmen jedoch an der Speziierung in Lösung kaum teil. Berechnet man das Redox-Potential unter Annahme der an der GWMSt B10 gemessenen Konzentrationen für die beiden Eisen-Spezies, so erhält man deutlich zu hohe Werte gegenüber den gemessenen Redox-Potentialen. Damit scheint kolloidales oder als Komplex transportiertes Fe(III) zumindest bezüglich der Redox-Elektrode relativ inert zu sein. Seine Fähigkeit als Elektronendonator zu dienen, erscheint daher als gering.

Die Menge von bioverfügbaren Eisenhydroxiden (löslich mit Oxalsäure) in jungen Sedimenten wird von Chapelle und McMahon (1991) mit der Größenordnung von 100-500 mmol/kg angegeben. Canfield (1989) bestimmte für ein eisenarmes marines Sediment etwa 18 mmol/kg „reaktives“ (oxalatlösliches) Eisen, für ein eisenreiches Sediment etwa 140 mmol/kg. Nach Phillips und Lovley (1987) findet bereits in Aquiferen mit Konzentrationen unter 100 mmol/kg bioverfügbaren Eisenhydroxiden eine Sulfat-Reduktion statt. Dies deutet darauf hin, dass in den untersuchten Kippensedimenten der gesättigten Zone mit bioverfügbaren Eisen-Anteilen von weniger als 2 mmol/kg in der Matrix (**Abb 3.30**) der Großteil des bioverfügbaren Eisens bereits reduziert worden (oder nie entstanden) ist und Fe(III)-Hydroxide

kein bedeutender Elektronenakzeptor mehr sind bzw. deren Reduktion mit sehr geringen Raten abläuft. Damit stehen Sulfat-Reduzierer nicht in Konkurrenz mit Eisen-Reduzierern um Elektronendonatoren (**Abschnitt 2.2.1**).

Auch die Koexistenz der wenigen vorhandenen Fe(III)-Hydroxide mit Eisensulfiden sowohl in der sandigen Matrix als auch in den Schluff-Aggregaten deutet auf die weitgehende Inertheit sowohl der verbleibenden Fe(III)-Hydroxide als auch der Sulfide hin. Diese Koexistenz ist mit einem Gleichgewichts-Ansatz thermodynamisch nicht begründbar, da beide Festphasen über das Fe(II)/Fe(III)-Redox-Gleichgewicht gekoppelt sind. Canfield (1989) beschreibt diese Koexistenz auch für marine Sedimente. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Wisotzky (2000), wonach der in den Kippen verbliebene Pyrit keinerlei Auswirkungen auf das dort messbare Redox-Potential hat.

Auch in den Schluff-Aggregaten stellen die bioverfügbaren Eisenhydroxide mit etwa 30 mmol/kg im Vergleich zu den Sulfiden mit etwa 300 mmol/kg einen deutlich geringeren Stoffpool dar (**Abb 4.4, Tab 4.7**). Berücksichtigt man, dass für die Oxidation von 1 Mol Pyrit 14 Mol Fe(III) reduziert werden müssen, so ist das zur Verfügung stehende Oxidationspotential in den Schluff-Aggregaten heute zu vernachlässigen und es ist nicht mit einer relevanten Pyritoxidation zu rechnen. Für heutige Bedingungen muss daher von einer Nicht-Verfügbarkeit von Fe(III)-Hydroxiden in der gesättigten Zone sowohl in der Matrix als auch in den Schluff-Aggregaten ausgegangen werden.

Redox-Paar Sulfat_{gelöst}/Eisensulfid

Sulfid-Oxidation

Der feststoffgebundene Schwefel in der gesättigten Kippe wird von den Eisensulfiden dominiert. Deren prozentualer Massenanteil korreliert mit dem feststoffgebundenen Sulfatschwefel und dem im Porenwasser gelösten Sulfat (**Abb 4.2**), was die Eisensulfide als Quelle für beide Sulfat-Reservoirs wahrscheinlich werden lässt. Damit scheint die Porenwasserbeschaffenheit im Bohrprofil direkt von der Feststoffbeschaffenheit bestimmt zu werden.

Den einzigen Elektronenakzeptor für eine Sulfid-Oxidation stellen die sich lösenden Fe(III)-Hydroxide dar, welche jedoch als relativ inert eingestuft wurden. Selbst bei Bereitstellung von Fe(III) durch die Lösung von Hydroxiden ist zunächst eine Reaktion mit der in hohen Konzentrationen vorhandenen organischen Substanz zu erwarten (**Abschnitt 2.2.1**). Damit ist nicht von einer heute noch stattfindenden Sulfid-Oxidation auszugehen und es verbleiben drei Erklärungs-Möglichkeiten für die hohen, in der freien Porenlösung gemessenen Sulfat-Konzentrationen:

1. diffusive Sulfat-Nachlieferung aus den Schluff-Aggregaten
2. Gipslösung im Gleichgewicht mit dem Porenwasser
3. sehr geringe Stromraten

Zu 1: Eine Abschätzung zeigt, dass die heute gemessene Sulfat-Konzentration durch die Freisetzung allen in den Schluff-Aggregaten gespeicherten Sulfates (**Tab 4.7**, Extraktionsschritt 1) für etwa ein Porenvolumen-Austausch konstant gehalten werden könnte. Zudem

kann abgeschätzt werden, dass Sulfat, wenn es denn im immobilen Porenwasser der Schluff-Aggregate vorläge, bereits durch Diffusion aus diesen ausgetragen worden wäre (**Tab 4.8**).

Zu 2: Wäre Gipslösung der dominante, die Sulfat-Konzentration bestimmende Prozess, so sollte diese nach dem Austausch mehrerer Porenvolumen mit der Calcium-Konzentration korrelieren, was nicht der Fall ist (**Abb 4.7**). Gips ist im Bereich der maximalen Konzentrationen zudem gerade gesättigt, was eine weitere Lösung im größeren Umfang nicht möglich erscheinen lässt.

Zu 3: Nur bei Annahme sehr geringer Stromraten bzw. geringer Raten der Beschaffenheitsänderung kann die offensichtlich von der Pyritoxidation geprägte Wasserbeschaffenheit (**Abb 4.6**) bei gleichzeitiger Unmöglichkeit rezenter Pyritoxidation erklärt werden. Die heutige Wasserbeschaffenheit entspricht damit einem Zustand ähnlich dem, der sich kurz nach Aufsättigung der Kippe eingestellt hat.

Sulfid-Bildung

Sulfid-Bildung durch Reduktion von Sulfat ist besonders in und auf den Schluff-Aggregaten durch den dort vorhandenen organischen Kohlenstoff ein denkbarer Prozess. Mit den meisten der in **Abschnitt 2.2.2** angegebenen Sulfid-Bildungsraten wäre die erfolgte Sulfid-Bildung innerhalb der vergangenen 30 Jahre Kippenstandzeit vor dem Hintergrund von über 30 mmol/l Sulfat nicht nachweisbar. Mit einigen der für Kippengrundwasserleiter angegebenen Sulfat-Reduktionsraten könnte es jedoch zu einem Verbrauch eines bedeutenden Teiles der im Porenwasser gespeicherten Sulfat- und Eisen-Menge kommen. Pyrit-Fällung muss jedoch mit dem Umsatz organischer Substanz als Elektronendonator einhergehen, was zur Erhöhung der TIC-Konzentration führen würde. Die deutliche Korrelation der TIC- mit der Calcium-Konzentration in allen Teufen (**Abb 4.5**) wäre dann nicht mehr wahrscheinlich.

Nach Beobachtungen von Chapelle und Lovley (1990) ist die mikrobielle Aktivität in tonig-schluffigen Sedimenten gering, da die Mikroorganismen aufgrund ihrer Zellgrößen von 0.5-5 µm nicht in die vorhandenen Porenräume eindringen können. Die Schlämmanalysen der Schluff-Aggregate zeigen, dass etwa 40 % der Sedimentmasse einen Korndurchmesser kleiner 0.5 µm aufweisen (**Abb 4.1**). Da in diesem Kornspektrum die Kornform bereits durch die plattige Ausbildung von Tonmineralen und Glimmern dominiert wird und dadurch die entstehenden Porendurchmesser noch weiter reduziert werden, ist davon auszugehen, dass das Innere der Schluff-Aggregate nicht von eisen- oder sulfat-reduzierenden Bakterien besiedelt ist und auch dort keine bedeutende Reduktion des dort vorhandenen Sulfates erfolgt.

Damit scheint es in den letzten 30 Jahren weder zu einer bedeutenden Nachlieferung von Sulfat (beispielsweise durch Pyritoxidation) noch zu einem bedeutenden Sulfat-Verbrauch (z.B. durch Sulfid-Bildung) gekommen zu sein. Auch diese Befunde deuten darauf hin, dass die Wasserbeschaffenheit, welche sich nach der Aufsättigung des Kippenkörpers eingestellt hat, durch geringe Stromraten konserviert wurde.

Redox-Paar C_{org}/TIC

Die Korrelation zwischen Calcium- und der TIC-Konzentration und deren stöchiometrischen, dem Karbonat entsprechenden Verhältnis, besteht in allen Teufen (**Abb 4.5**). Es legt eine Herkunft beider Wasserinhaltsstoffe aus dem Karbonat nahe. Damit scheint die zusätzliche

Nachlieferung von TIC aus der Reduktion von organischem Material und der Elektronenübergang, beispielsweise auf Sulfid, ein unbedeutender Prozess zu sein.

4.3 Feldspat-Verwitterung

4.3.1 Sekundärphasen in der Kippe des Sedlitzer Südfeldes

Wie in **Abschnitt 2.4.2** erläutert, kontrollieren bei fortschreitender Feldspat-Verwitterung Sekundärminerale die verbleibende Stofffreisetzung in Lösung. Im Folgenden wird der Versuch unternommen, über die heute messbaren Wasserbeschaffenheiten und mineralogischen Befunde Rückschlüsse auf die momentan in der Kippe Sedlitz vorherrschenden Sekundärmineralstabilitäten zu ziehen. Aus der dann ableitbaren aktuellen Stöchiometrie der Feldspat-Verwitterung kann mit den in **Abschnitt 4.3.3** bestimmten Verwitterungsraten die zu erwartende Stoffumsetzung abgeleitet werden.

Die mineralogischen Untersuchungen der gesättigten Kippensedimente erbrachten gegenüber den ungesättigten Kippensedimenten eine Abreicherung an Albit und Orthoklas und eine deutliche Anreicherung an Illiten und an Kaolinit (**Abschnitt 4.1.2**). Montmorillonit konnte mineralogisch weder in den gesättigten noch in den ungesättigten Kippen-Sedimenten gefunden werden. Gibbsit wurde in Spuren nachgewiesen. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen des Mineralbestandes der Kippensedimente am Restloch 111 (Göttlicher et al. 2001) überein. Damit scheinen die Kaolinite und Illite in der bereits gefluteten, also gesättigten Zone, hauptsächlich auf die Verwitterung von Primärmineralen, wie z.B. der Feldspäte, zurückzugehen.

4.3.2 Stabilitätsberechnungen für das Kippengrundwasser

Aluminium-Konzentration und pH-Wert

Die Aluminium-Konzentration verschiedener Kippengrundwasserproben aus dem Nordraum des Senftenberger Sees schwankt bis zu 3 Log-Einheiten, während die Konzentrationen der anderen potentiell durch Alkalifeldspat-Verwitterung freisetzbaren Kationen Si, K und Na nur um maximal 0.4 Log-Einheiten schwanken (**Tab 4.11**). Die Kippengrundwässer wurden daher alle zusammen in einem $\log c(\text{Al}(\text{TOT}))/\text{pH}$ -Diagramm geplottet, um den generellen Bezug der Aluminium-Konzentration und des pH-Wertes zu möglichen Festphasen darzustellen (**Abb 4.9**). Dieses und die folgenden Stabilitätsdiagramme wurden erstellt, indem für alle Wässer für den gesamten Bereich Gleichgewichtsberechnungen mit PHREEQC (Vers. 2.8) und der Standard-Datenbasis durchgeführt und für jedes Wasser der pH-Wert und die Aluminium-Konzentration variiert wurde.

Die Stabilitätsgrenzen der übersättigten Al-Si-Phasen verschieben sich gegenüber den einzelnen Kippengrundwässern in Abhängigkeit der leicht variierenden Siliziumaktivitäten und der Aktivitäten der übrigen eingebauten Kationen im Rahmen der in **Abbildung 4.9** dargestellten Zonen. Daher wurde für jedes Kippengrundwasser zusätzlich ein eigenes Stabilitätsfeld berechnet (**Abb 4.10**). Die geplotteten Grundwasserbeschaffenheiten konnten so mit den Mineralstabilitäts-Grenzen ($SI > 0$) der Phasen Gibbsit, Illit, Albit und Orthoklas hinterlegt werden.

Die rechnerisch am stärksten übersättigten Phasen Kaolinit und Montmorillonit sind flächig dargestellt. Die Grenze zwischen diesen beiden Phasen ist sehr variabel, da sich deren Sättigungsindizes in einigen Bereichen des Diagramms kaum voneinander unterscheiden. Sie ist daher nicht scharf und stark von den jeweiligen zugrundegelegten Löslichkeitskonstanten und Chemismen der Mineral(gruppen) abhängig.

Die Berechnung der Sättigungszustände im Stabilitätsdiagramm basiert auf den Aktivitäten der an den Festphasen beteiligten Ionen. Nachdem an der y-Achse die Totalkonzentration des Aluminiums angetragen ist, spiegeln variable Grenzen der Übersättigung (**Abb 4.9**) auch Änderungen der Ionenstärke wieder.

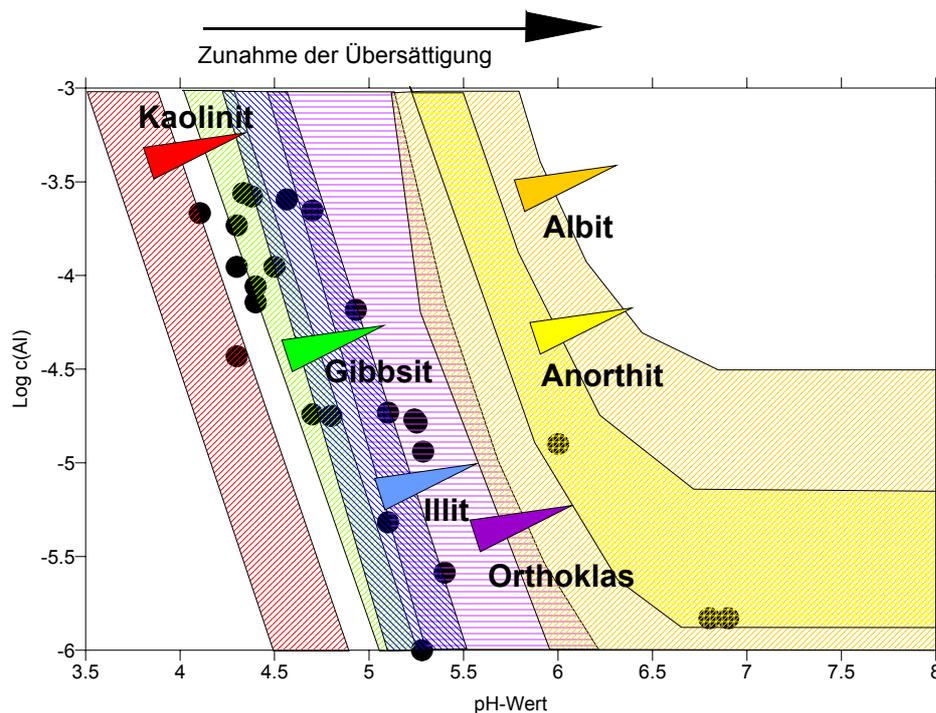


Abb 4.9: Schematische Darstellung der Bereiche, in welchen die Übersättigungen verschiedener Kippengrundwässer in einem Log $c(\text{Al}(\text{TOT}))/\text{pH}$ -Diagramm bezüglich bestimmter Sekundärphasen bei Zunahme des pH-Wertes und der Al-Konzentration erstmals auftreten. Die Übersättigung aller Phasen nimmt im Diagramm mit dem Anstieg des pH-Wertes und der Al-Konzentration zu (Pfeile).

Deutlich ist zu erkennen, dass die geplotteten Beschaffenheiten aller Kippengrundwässer dem Verlauf der Stabilitätsgrenzen der dargestellten Al-Si-Sekundärphasen folgen. Damit scheint die Aluminium-Konzentration bei ansteigendem pH-Wert durch eine der dargestellten Sekundärphasen kontrolliert zu werden. Allerdings ist keine eindeutige Zuordnung aller Wässer zu einer bestimmten Stabilitätsgrenze zu erkennen. Die meisten Kippengrundwässer liegen außerhalb der Stabilitätsgrenzen der Alkali-Feldspäte. Deren Verwitterung ist damit aus thermodynamischen Gründen zu erwarten, eine Bildung authigener Feldspäte scheint nicht von Bedeutung zu sein. Kaolinit ist dagegen in allen Wässern übersättigt (**Tab 4.11**), wodurch dessen Fällung bei ausreichender Aktivierungsenergie möglich ist. Der praktisch immer vorhandene

Illit stellt nirgends im gesamten in **Abbildung 4.9 und 4.10** dargestellten $\log c(\text{Al}(\text{TOT}))/\text{pH}$ Bereich die am stärksten übersättigte Sekundärphase dar. Er ist rechnerisch nur gegenüber einem Teil der Wässer übersättigt (**Tab 4.11**). Auch in diesen Fällen ist seine Übersättigung um bis zu 4 Zehnerpotenzen geringer als die von Kaolinit. Nur bei einer relativ zu Illit deutlich höheren Aktivierungsenergie für die Fällung von Kaolinit sollte daher dieser als kontrollierende Sekundärphase wirksam sein.

Wie eine Modellrechnung und die Stabilitätsdiagramme der Tonminerale (z.B. Helgeson et al., 1969) zeigen, ist für die langfristige Bildung von Gibbsit (**Gleichung 2.22a und b**), welcher mineralogisch nur in Spuren nachgewiesen wurde, die Si-Konzentration aller Messungen zu hoch. Nach den hier vorliegenden Daten wird die Aluminiumkonzentration bei ansteigenden pH-Werten vermutlich durch Kaolinit kontrolliert.

Es scheinen jedoch bis auf wenige Ausnahmen auch bei niedrigen pH-Werten keine Aluminium-Konzentrationen über 0.5 mmol/l aufzutreten (**Abb 4.9**). Daher scheint die Aluminium-Konzentration in diesem pH-Bereich durch eine weitere Phase kontrolliert zu werden.

Nordstrom (1982) und Nordstrom und Ball (1986) gehen bezüglich der Kontrolle der Aluminiumkonzentration für pH-Werte größer 5 von einer reinen Aluminium-Phase (Gibbsit oder amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$) aus. Dagegen erfolgt nach diesen Autoren die Kontrolle der Aluminiumkonzentration unter 5 in sulfatreichen Wässern durch Aluminium-Hydroxo-Sulfate wie Basaluminit, Jurbanit oder Alunit, welche dort geringere Löslichkeitsprodukte aufweisen, als reine Aluminiumphasen. Bigham und Nordstrom (2000) nennen für saure Grubenwässer die kontrollierenden Phasen Halotrichit, Alumocopiapit und Alunogen, van Breemen (1973) nennt Jurbanit als die wahrscheinlichste stabile Phase. Eine allgemeine Aussage über die Kontrolle eines bestimmten Minerals wird aufgrund der stark variierenden Aktivitätskoeffizienten (unterschiedliche Ionenstärke) und der stark variierenden Sulfat- und Kalium-Konzentrationen von den genannten Autoren nicht gemacht. Der beschriebene Übergang von einer reinen Al-Phase zu einer Al-Hydroxisulfat-Phase scheinen auch in den in **Abbildung 4.9** geplotteten Kippengrundwässern die maximale Aluminiumkonzentration im sauren Bereich zu kontrollierenden. Der hohe Sulfat-Anteil in den Hydroxid-Krusten der ungesättigten Zone weist ebenfalls auf eine solche Möglichkeit hin (**Abschnitt 4.1.2**).

Aluminium wird bei pH-Werten über 3 in starkem Maße in organo-mineralischen Komplexen gebunden (Bolt & Bruggenwert, 1976; Tipping et al. 1988), was dessen Löslichkeit deutlich erhöht. Das komplexierte Aluminium dürfte bei der Berechnung des SI (**Tab 4.11**) nicht berücksichtigt werden und führt, wenn es eine bedeutende Fraktion darstellt, zu einer Überschätzung des SI. Jedoch zeigen die gelösten Al-Konzentrationen in den Kippengrundwässern keinerlei Korrelation mit deren DOC-Gehalten (**Tab 4.11**). Die deutliche Übersättigung aller Wässer gegenüber Kaolinit könnte daher auf eine hohe, für die Fällung nötige Aktivierungsenergie zurückzuführen sein.

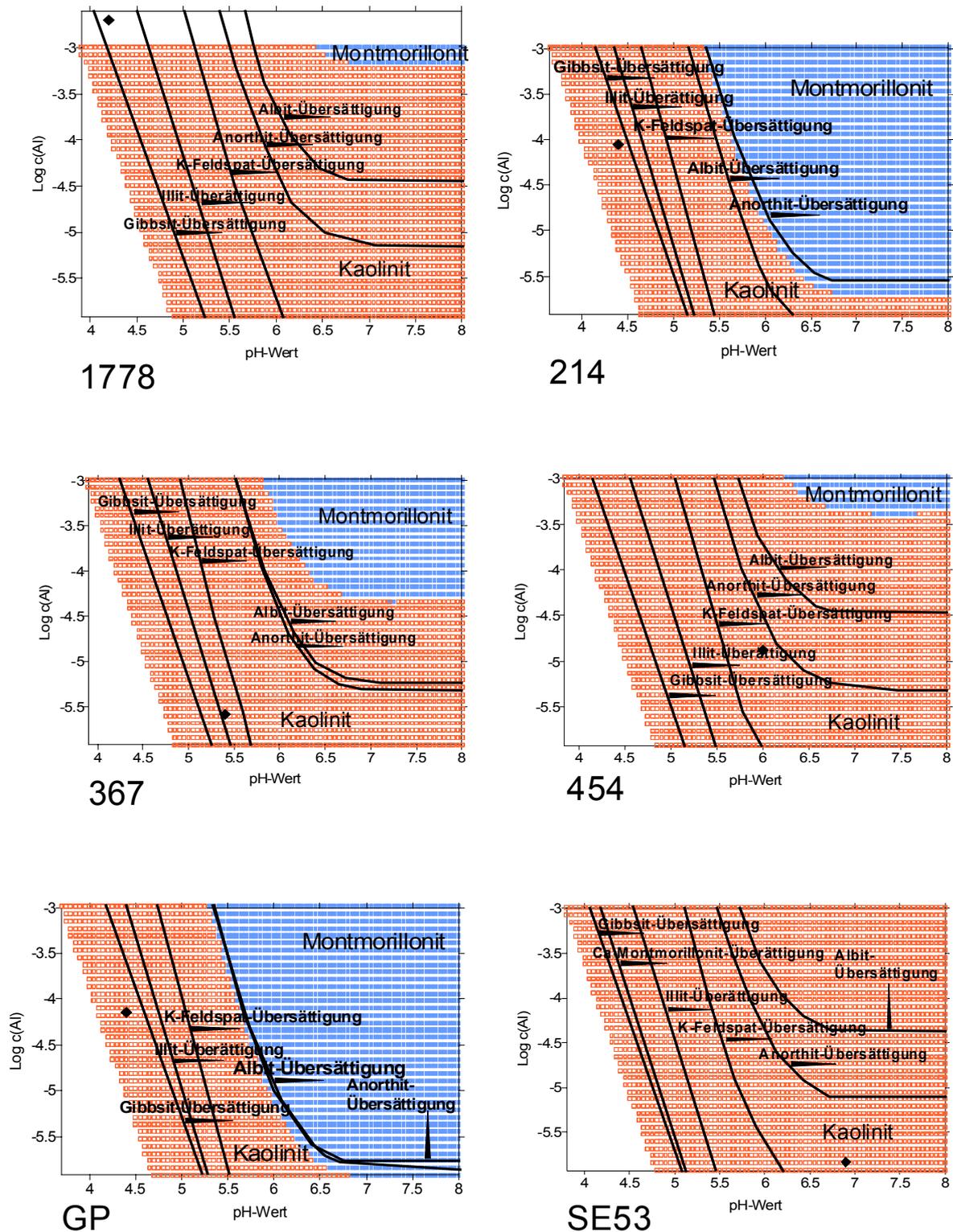


Abb 4.10: Darstellung der Übersättigungen einzelner Kippengrundwässer gegenüber verschiedenen Sekundärphasen in einem $\text{Log } c(\text{Al}(\text{TOT}))/\text{pH}$ -Diagramm.

Silizium-, Alkalikationen-Konzentration und pH-Wert

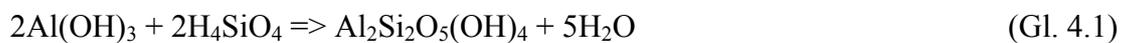
Bei Annahme von Kaolinit als einziger Sekundärphase käme es durch Feldspat-Verwitterung zu einer fortschreitenden Anreicherung von Silizium in der Porenlösung. Eine überschlägige

Abschätzung mit einer auf Literaturdaten basierenden Feldspat-Verwitterungsrate und -oberfläche ergibt bereits nach wenigen Jahren eine gegenüber sämtlichen Analysen deutlich erhöhte Silizium-Konzentration.

Eine Berechnung der Sättigungsindizes möglicher reiner Si-Phasen (**Tab 4.11**) zeigt, dass sämtliche betrachtete Kippengrundwässer gegenüber amorphem SiO₂ leicht übersättigt, gegenüber mikrokristallinem SiO₂ (Calcedon) leicht untersättigt sind.

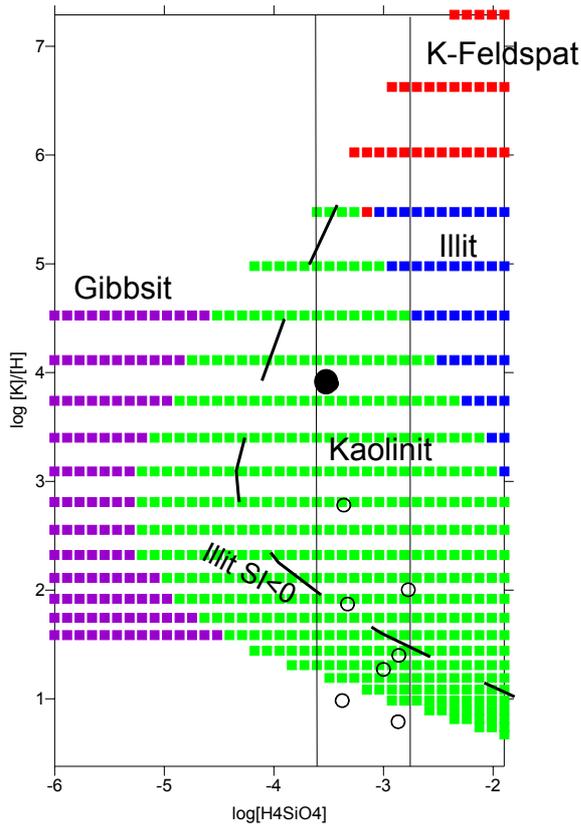
Zur Darstellung der Wasserbeschaffenheiten und deren Bezug zu den Stabilitätsgrenzen bisher diskutierter Sekundärminerale wurden wiederum für alle Kippengrundwässer, wie oben beschrieben, Stabilitätsdiagramme erstellt. Da die dargestellten Mineralstabilitäten neben den an den Achsen aufgetragenen Si- und Kalium-Konzentrationen und der H⁺-Aktivität auch von der stark schwankenden Al-Aktivität abhängig sind, wurde für jedes Kippenwasser ein separates Stabilitätsfeld-Diagramm erstellt (**Abb 4.11**).

In klassischen Stabilitätsdiagrammen (z.B. Helgeson et al. 1969), wie sie zur Darstellung der Entwicklung einer Lösung im partiellen Gleichgewicht mit einer sich lösenden Feldspat-Phase verwendet werden, sind die Phasengrenzen beispielsweise zwischen Gibbsit und Kaolinit als Geraden parallel zur Log [K/H]-Achse eingezeichnet. Dies ist unter der Voraussetzung möglich, dass die Aluminium-Konzentration in Lösung gering ist, d.h. praktisch alles Aluminium bei einem Phasenübergang in der Festphase verbleibt (Helgeson et al. 1969). Damit können Phasenübergänge beispielsweise der von Gibbsit zu Kaolinit ohne gelöste Aluminiumphase und ohne Änderung der Protonen- und der Alkalikationen-Aktivität geschrieben werden (**Gl. 4.1**):

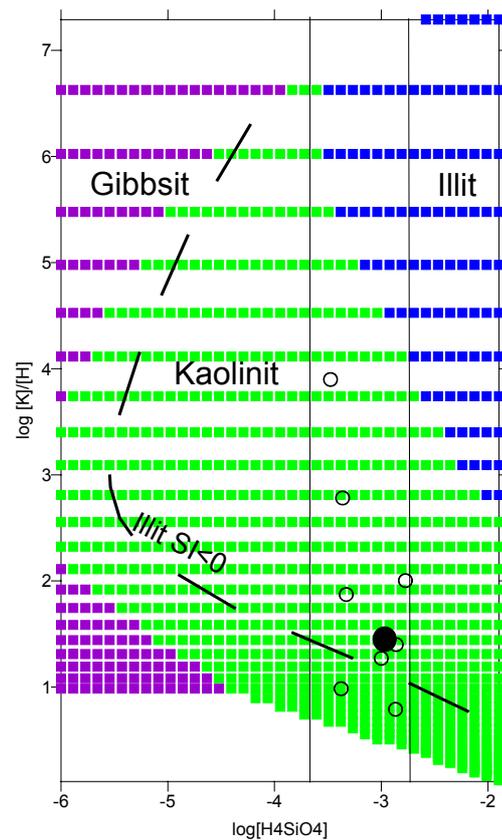


Damit ist der Phasenübergang formal nur mit einer Änderung der Si-Konzentration verbunden. In den Kippengrundwässern sind jedoch Aluminiumkonzentrationen bis über 0.5 mmol/l möglich, wie lokale Daten (**Abb 4.9**) und die von Blowes und Jambor (1990), Nordstrom und Ball, (1986), und Dubrovsky et al. (1984) zeigen. Daher kann diese meist gültige Vereinfachung in der Darstellung nicht gemacht werden.

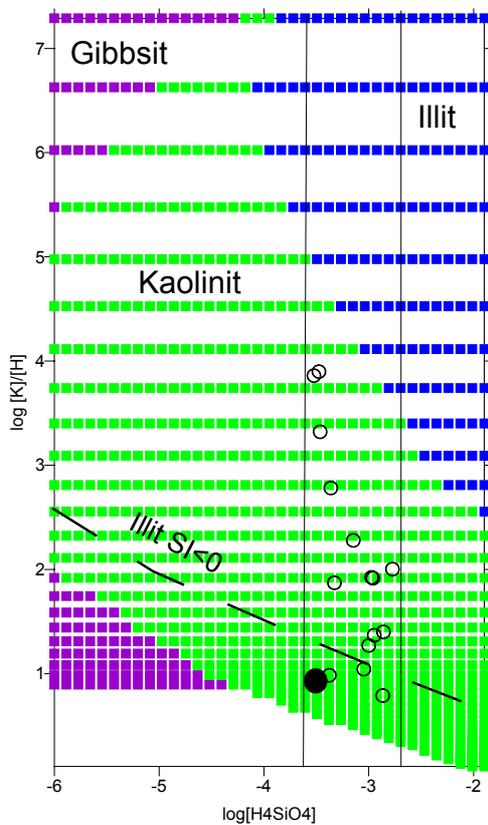
Der Plot verschiedener Kippengrundwasserbeschaffenheiten (**Abb 4.11**) veranschaulicht ihren Bezug zur Sättigung verschiedener Silizium-Phasen und ihre Lage im Kaolinit-Stabilitätsfeld. Die Beschaffenheit der Kippengrundwässer spricht daher für eine Kontrolle der maximalen Al- und Si-Konzentrationen durch die Fällung einer Silizium-Sekundärphase und Kaolinit, **bevor** diese durch weitere Silizium-Konzentrationserhöhungen in das Stabilitätsfeld der Montmorillonite bzw. der authigenen Kalium-Glimmer gelangen.



GWMSt SE53 mit 0.001 mmol/l Al.



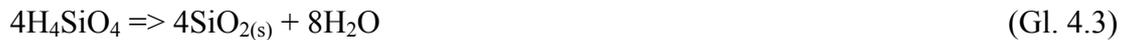
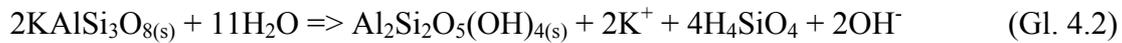
GWMSt 214 mit 0.080 mmol/l Al.



GWMSt 1778 mit 2 mmol/l Al.

Abb 4.11: Dargestellt sind die Bereiche größter Sättigungsindizes für mögliche, die Wasserbeschaffenheit kontrollierende Festphasen, so für Gibbsite, Kaolinit, Illit und K-Feldspat. Weiterhin sind die Bereiche der Übersättigung gegenüber amorphem SiO_2 bzw. Chaledon als Geraden parallel zur y-Achse aufgetragen. Wässer, für die das entsprechende Stabilitätsdiagramm erstellt wurde, sind als gefüllter Kreis, die übrigen Wässer als leerer Kreis dargestellt.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass der Netto-Stoffinput aus der Feldspat-Verwitterung durch die Lösung der Feldspäte mit einer bestimmten Rate und der parallel ablaufenden Bildung der Sekundärphasen Kaolinit und SiO_2 bestimmt wird. Damit erfolgt der Stoffumsatz nach der in **Gleichung 4.2 bis 4.4** dargestellten Stöchiometrie:



Pro Mol gelöstem Orthoklas werden bei pH 7 gerade 1 Mol Protonen verbraucht. Der Ladungsbilanzausgleich erfolgt über das freigesetzte Kation.

4.3.3 Laborative Bestimmung der Feldspat-Verwitterungsrate

Abbildung 4.12 und 4.13 zeigen die Entwicklung der Stoffausträge und des pH-Wertes im Verlauf des Festbett-Reaktor-Versuches. Der pH-Wert der Zirkulationslösung ist in allen Versuchsstufen abhängig vom pH-Wert der Zulaufkonzentration und der darauffolgenden Reaktion im Reaktor. Zum einen erfolgen Austauscherreaktionen an den Oberflächen der Feldspäte, zum anderen werden durch eingasendes Kohlendioxid und dessen Dissoziation im Wasser Protonen frei. Beide Reaktionen verlaufen innerhalb weniger Stunden, wie Messungen des pH-Wertes im Vorlagegefäß ergeben haben. Danach ist die Beschaffenheit der Lösung im gesamten Reaktor gleich.

Die Calcium-Konzentration wird durch die jeweiligen Änderungen in der Porenlösung beeinflusst. In Stufe 2 (erstmalige Zugabe von Calciumsulfat) sind die Gleichgewichtskonzentrationen zunächst niedriger als die Zugabekonzentrationen, was für eine Belegung der Austauscherplätze mit Calcium spricht. Bei pH-Erniedrigungen ist dagegen jeweils ein Calcium-Konzentrationsanstieg zu verzeichnen, der vermutlich auf den Austausch von Calcium gegen Protonen zurückzuführen ist.

Mit Beginn der Aluminium-Zugabe erfolgt ebenfalls zunächst eine Konzentrationsabnahme gegenüber der Zugabekonzentration von 0.8 mmol/l. Eine Fällung von Aluminium-Festphasen wird ausgeschlossen, da sämtliche Phasen untersättigt sind, die Aluminiumkonzentration innerhalb der Stufe 5 ansteigt und parallel eine erhöhte Freisetzung von Calcium auftritt. Diese Beobachtungen sind nur mit der Sorption des Aluminiums an den Feststoffoberflächen zu erklären.

Die Silizium-Konzentration zeigt über die Versuchsstufen 1, 2 sowie 4 und 5 hinweg keine signifikante Änderung. Erst bei pH-Wert 3 steigt sie von etwa 0.015-0.020 mmol/l (Nachweisgrenze 0.0014 mmol/l) auf 0.05 bis 0.06 mmol/l in Stufe 6 an.

Die Aluminiumkonzentration liegt bis pH 4.6 (Versuchsstufe 2) unter der Nachweisgrenze von 0.001 mmol/l. Nach Stufe 2 wurde, um einen Nachweis der gefällten Aluminium-Festphasen zu erbringen, einmalig eine CaSO_4 -Lösung mit pH 3.1 zugegeben. Daraufhin stieg

die Aluminiumkonzentration mit 0.057 mmol/l über die Siliziumkonzentration von 0.045 mmol/l und damit nicht im stöchiometrischen Verhältnis der Alkali-Feldspäte. Dies kann auf eine Rücklösung gefällter Aluminiumphasen oder die Desorption von Aluminium aus Stufe 1 und 2 zurückzuführen sein. In Stufe 4 erreicht die Aluminiumkonzentration mit $5.2 \pm 1.4 \cdot 10^{-3}$ mmol/l das für eine stöchiometrische Minerallösung zu erwartende Drittel der Siliziumkonzentration. In den Stufen 5 bis 7 kommt es zu Konzentrationsänderungen gegenüber der Zugabelösung.

Die Alkali-Kationen-Konzentrationen bleiben in den Stufen 1, 2 sowie 4 unter ihrer Nachweisgrenze von 1.5 $\mu\text{mol/l}$ für Kalium und 1.2 $\mu\text{mol/l}$ für Natrium oder überschreiten diese Konzentration nur geringfügig. In Stufe 3 kommt es zu einem deutlichen Konzentrationsanstieg von Natrium. Ab Stufe 5 (pH 3.6) werden geringe Mengen im Bereich der Nachweisgrenze gemessen.

Die Berechnung der Sättigung von Gibbsit und Kaolinit erfolgt, indem eine der Siliziumkonzentration entsprechende Menge an Kalifeldspat rechnerisch in der Kreislauf-Lösung gelöst und diese Lösung rechnerisch speziiert wird. In der Versuchsstufe 1 sind Kaolinit und Gibbsit rechnerisch übersättigt, ihre Fällung ist thermodynamisch möglich. Die nicht messbare Freisetzung von Aluminium spricht für eine Übersättigung einer Aluminium-Festphase oder die Sorption des Aluminiums an die Silikat-Oberflächen. Ermöglicht man die rechnerische Fällung beider Festphasen, so bleibt alleine Gibbsit stabil und reduziert die Aluminiumkonzentration unter die Nachweisgrenze. Die Siliziumkonzentration ändert sich hingegen nicht.

In der zweiten Versuchsstufe sollten Gibbsit und Kaolinit untersättigt sein. Die nicht nachweisbare Aluminium-Freisetzung spricht jedoch für einen Verbleib zumindest des Aluminiums in einer Sekundärphase oder die Sorption des Aluminiums an die Silikat-Oberflächen. In allen weiteren Versuchsstufen blieben die Minerale Gibbsit und Kaolinit untersättigt.

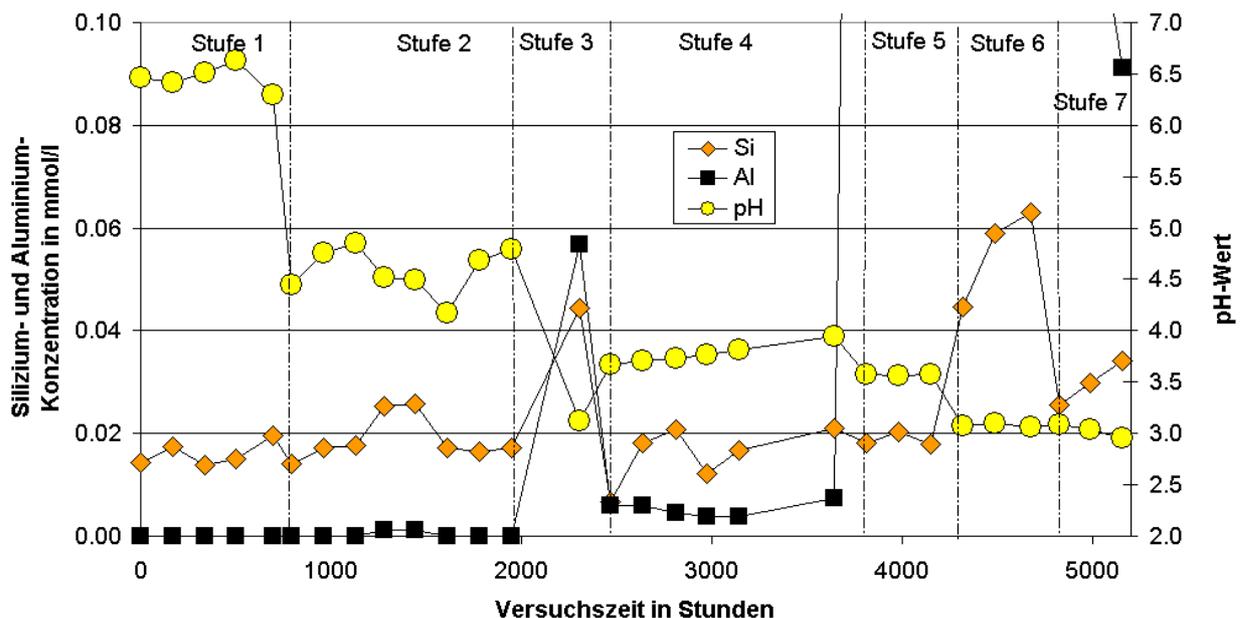


Abb 4.12: Silizium- und Aluminiumkonzentrationsentwicklung sowie pH-Wert im Laufe des Festbett-Reaktorversuches.

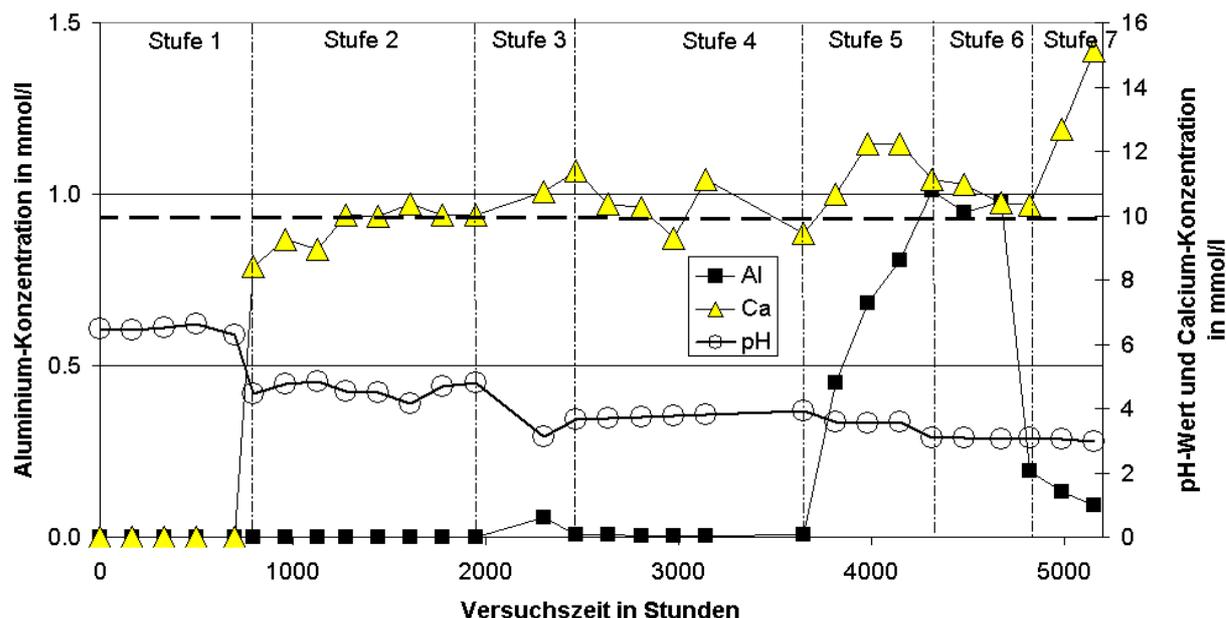


Abb 4.13: Aluminium- und Calcium-Konzentrationsentwicklung sowie pH-Wert im Laufe des Festbett-Reaktorversuches.

4.3.4 Diskussion

Die Versuchsbedingungen waren sowohl bezüglich der Primärphasen als auch möglicher Sekundärphasen gleichgewichtsfern. Damit sind die ermittelten Raten Maximalraten und werden ausschließlich von Oberflächenprozessen kontrolliert. Da in keiner der Versuchsstufen eine sekundäre Silizium-einbauende Phase stabil ist und der pH-Wert im Reaktor über die gesamte einwöchige Versuchszeit gleich bleibt, kann von einem kontinuierlichen Austrag der Verwitterungsprodukte in diesem Zeitraum ausgegangen werden. Damit kann aus der Silizium-Konzentration (kein Si-Einbau in Sekundärphasen) direkt auf die Feldspat-Verwitterungsrate geschlossen werden (**Tab 4.13**).

Tab 4.13: Raten, welche in den einzelnen Versuchsstufen bestimmt wurden.

Ratenvergleich			spezifische Fsp-Verwitterungsrate bezogen auf		Freisetzungsrates bezogen auf	Übersättigung gegenüber	
Versuchsphase	Lösung	pH	BET-Oberfläche	Geometrisch bestimmte Oberfläche	Feldspatmasse	Gibbsit	Kaolinit
			mol/(cm ² *s)	mol/(cm ² *s)	mol/(g*s)		
1	Aqua Demin	6.5	4.0E-18	1.7E-16	2.8E-14	ja	ja
2	10 mmol/l CaSO ₄	4.6	5.0E-18	2.1E-16	3.5E-14	nein	nein
4	10 mmol/l CaSO ₄	3.8	3.4E-18	1.4E-16	2.3E-14	nein	nein
5	10 mmol/l CaSO ₄ + 0.8 mmol/l Al	3.6	3.4E-18	1.9E-16	3.2E-14	nein	nein
6	10 mmol/l CaSO ₄ + 0.8 mmol/l Al	3.0	8.0E-18	5.4E-16	8.9E-14	nein	nein
7	10 mmol/l CaSO ₄	3.0	8.2E-18	3.2E-16	5.4E-14	nein	nein

Um das Verwitterungsverhalten bereits gealterter Feldspäte mit demjenigen frisch gemahlener Feldspäte vergleichen zu können müssen Literaturdaten verwendet werden, die ebenfalls auf die BET-Oberfläche bezogen, in einem Festbett-Reaktor ausgeführt und mit Alkali-

Feldspäten durchgeführt wurden. Die einzig bekannte Untersuchung stammt von Knauss und Wolery (1986), welche Raten von etwa $1 \cdot 10^{-16}$ mol/(cm²·s) gemessen haben. Damit liegen sie über einer Zehnerpotenz über den in dieser Arbeit bestimmten Raten. Allerdings wurden die Versuche bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt, wohingegen die Versuche in dieser Arbeit bei grundwassertypischen 10-12°C erfolgten.

Dahmke (1988) führte Säulenversuche mit Feldspat-Gestein durch. Er gibt für Albit-Gestein berechnete Verwitterungsraten von $1-2 \cdot 10^{-16}$ mol/(cm²·s) an, wobei diese auf eine geometrisch bestimmte Oberfläche von 82 cm²/g (Kornfraktion 0.4-0.8 mm) bezogen wurden. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in diesen Versuchen bestimmten Verwitterungsraten, wenn diese ebenfalls auf die geometrisch abgeschätzte Oberfläche von 166 cm²/g bezogen werden (**Tab 4.13**).

Vergleicht man nun die totalen Freisetzungsraten der hier durchgeführten Untersuchung mit den Ergebnissen verschiedener anderer Untersuchungen (**Tab 4.14**), so zeigt sich, dass die auf die Feldspat-Masse bezogenen Stofffreisetzungen aus Kalifeldspäten bei pH-Werten um 5 gut übereinstimmen, obwohl die spezifischen Oberflächen, auf welche die Raten bezogen wurden, um fast zwei Zehnerpotenzen variieren. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Drever und Swoboda-Colberg (1989) und Drever und Clow (1995), die in ihren Labor-Versuchen einen fast gleich bleibenden Stoffaustrag für frisch gemahlene und aus dem Feld gewonnene, gealterte Feldspäte bestimmt haben, wobei sie jeweils gleiche spezifische Oberflächen für beide Proben angenommen haben.

Tab 4.14: Vergleich totaler Raten für Alkalifeldspäte um pH 5 und den Korngrößenbereich 800 bis 63 µm.

Vergleich verschiedener totaler Raten um pH 5			Korngröße	spezifische Rate	Oberfläche	totale Rate
Quelle	Feldspäte	Versuchsanordnung	µm	mol/(cm ² ·s)	cm ² /g	mol/(g*s)
Chou & Wollast (1985)	Albit	Fluidbettreaktor	100-50	etwa $1 \cdot 10^{-16}$	750 +/- 150	7.5E-14
Dahmke (1988)	Anorthit	Säulenversuch	800-400	$1.3 \cdot 10^{-15}$ bis $4.6 \cdot 10^{-16}$	82	1.1E-13 bis 3.8E-14
Dahmke (1988)	Albit	Säulenversuch	800-400	etwa $2 \cdot 10^{-16}$	82	1.6E-14
Holdren & Speyer (1985)	Alkali-Fsp	Fluidbettreaktor	300-150	keine Angabe	720	1.0E-14 bis 2.0E-14
Knauss & Wolery (1986)	Albit	Festbettreaktor	125-75	etwa $1 \cdot 10^{-16}$	800	8.0E-14
Diese Arbeit	Alkali-Fsp	Festbettreaktor	400-63	$5.0 \cdot 10^{-18}$	6940	3.5E-14
Diese Arbeit	Alkali-Fsp	Festbettreaktor	400-64	$2.1 \cdot 10^{-16}$	166	3.5E-14

Die hier durchgeführten Untersuchungen weisen im Vergleich mit den totalen Austragsraten anderer Untersuchungen auf eine relative Unabhängigkeit des Stoffaustrages von der spezifischen Oberfläche hin. Diese relative Unabhängigkeit der totalen Stoffaustragsrate von der tatsächlichen Morphologie der Kornoberfläche wurde u. a. von Holdren und Speyer (1985) für frisch gemahlene Feldspäte im Korngrößenbereich zwischen 38 und 600 µm (entspr. 8800 und 50 cm²/g) beschrieben (**Abb 4.14**). Damit scheint der Bezug der Stoffaustragsraten auf eine Oberfläche wenig Aussagekraft zu besitzen. Definiert man die *effektive Oberfläche* jedoch als Raumdichte von Strukturen im Kristallgitter (z.B. Fehlstellen), an welchen die Verwitterung angreifen kann, so erscheint der Bezug der Stofffreisetzung auf die Masse der Mineralkörner aussagekräftiger (**Abb 4.14**).

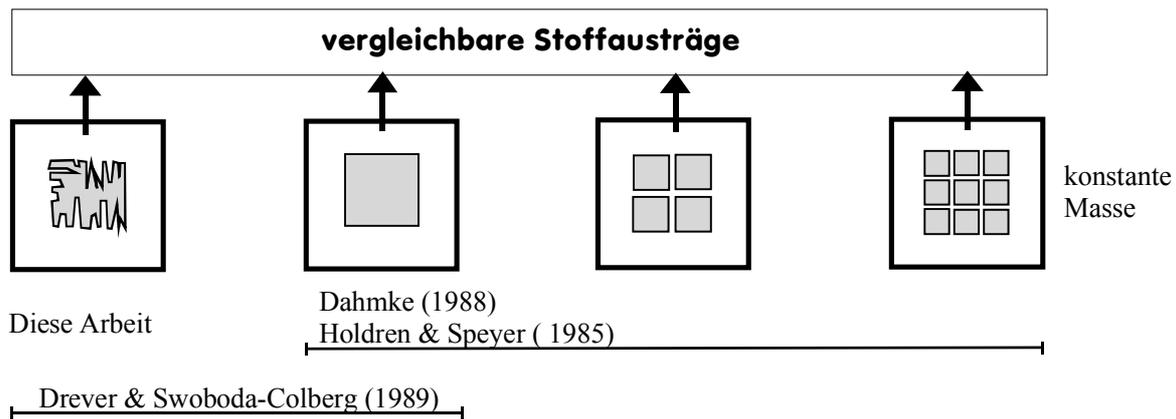


Abb 4.14: Schematische Darstellung der Vergleichbarkeit massenbezogener Stoffausträge bei unterschiedlichen spezifischen Mineralkorn-Oberflächen.

Eine prinzipiell geringere Stofffreisetzung bereits gealterter Feldspäte gegenüber frisch gemahlene Feldspäten muss im Ergebnis der hier durchgeführten Untersuchungen damit nicht postuliert werden. Auch Drever und Swoboda-Colberg (1989) kommen zu dem Schluss, dass länger anhaltende Verwitterung („Altern“) im Gelände nicht per se zu einem Nachlassen der Stofffreisetzung aus Feldspäten führt. Auch nach White et al. (1996) halten sich die mit dem Alter der Feldspäte zunehmende spezifische Oberfläche und die abnehmende Anzahl der reaktiven Defektstellen pro spezifischer Oberfläche die Waage, woraus eine von der spezifischen Oberfläche unabhängige zeitkonstante Rate resultiert. Auch diese Beobachtung spricht eher für den Ansatz einer massenbezogenen Stoffaustragsrate.

Jedoch liefern die hier dargestellten Versuchsergebnisse keine direkte Erklärung für eine im Feld geringere Stofffreisetzungsrates im Vergleich zu Laborversuchen, wie dies beispielsweise von Velbel (1985, 1986) und Paces (1983) beschrieben wird. Die Autoren beziehen sich bei ihrem Feld-Labor-Vergleich auf geometrisch abgeschätzte geringe spezifische Feldspat-Oberflächen von unter $87 \text{ cm}^2/\text{g}$ für gealterte Feldspäte. Bei Annahme einer größeren spezifischen Oberfläche, wie sie beispielsweise an den hier verwendeten Feldspäten bestimmt wurde, wäre die bestimmte flächenbezogene Rate noch geringer.

In **Abschnitt 2.4.3** werden eine Reihe von Faktoren genannt, deren Kombination die Feld-Labor-Diskrepanz bewirken soll. Die Planung des Verwitterungsversuches erfolgte vor dem Hintergrund dieser Faktoren. Durch die Spezifik des Versuchsaufbaus konnte eine zu hoch bestimmte Austragsrate durch erhöhte Temperatur, die Probenaufbereitung, die zusätzliche mechanische Zerstörung der Korngerüste, zu großer Lösung/Feststoff-Verhältnisse und zu hoher Strömungsgeschwindigkeiten ausgeschlossen werden. Daher ist es wahrscheinlich, dass hauptsächlich die in der Natur oft anzutreffende Nähe eines Feststoff-Lösungs-Systems zum thermodynamischen Gleichgewicht und die Bildung von inhibierend wirkenden Präzipitaten für die Abnahme der Verwitterungsgeschwindigkeit verantwortlich ist. Diese beiden Faktoren werden auch von Amrhein und Suarez (1992) bzw. von White und Brantley (2003) als entscheidend eingestuft.

Freisetzung der Alkalien

Die nur sporadische Freisetzung von Alkali-Kationen geht vermutlich auf deren Sorption an Mineraloberflächen zurück, worauf deren Desorption bei pH-Erniedrigung in Versuchsstufe 3, 6 und 7 hinweist.

Freisetzung des Aluminiums

Erst ab einem $\text{pH} < 4$ kommt es in Stufe 4 zu einem Aluminiumaustrag oberhalb der Nachweisgrenze im stöchiometrischen Verhältnis zu Silizium, was für eine kongruente Lösung der Feldspäte spricht. Da sich der Silizium-Austrag der Stufen 1, 2 und 4 nicht signifikant unterscheidet, scheint eine Inhibierung der Stofffreisetzung durch Al-Präzipitate, wie sie im Laufe der Phasen 1 und 2 (80 Tage) gebildet worden sein könnten, oder sorbierendes Aluminium (Siehe Stufe 3), nicht bedeutsam zu sein. Ab Stufe 5 werden 0.8 mmol/l Aluminium zugegeben. Die zunächst geringeren, dann ansteigenden gemessenen Konzentrationen im Kreislaufwasser sprechen für eine Sorption von Aluminium in Phase 5. Ein Gleichgewicht der Austauscher mit der Zugabelösung stellt sich erst nach dreimaliger Erneuerung der Kreislaufauflösung ein. In Stufe 6 kommt es aufgrund der pH-Erniedrigung dagegen wieder zur Desorption von Aluminium. Eine Änderung der Siliziumfreisetzung ist auch bei Aluminiumkonzentrationen in Lösung zwischen 0.4 und 0.8 mmol/l in Stufe 5 und der Austauscherbelegung durch Aluminium nicht zu erkennen.

Einfluss der Ionenstärke bzw. der Ca- und Sulfat-Konzentration

Die Zugabe einer 10 mmolaren CaSO_4 -Lösung in Stufe 2 verursacht die Anhebung der Ionenstärke auf 0.028 Mol/l . Trotz Abnahme des pH-Wertes auf 4.6 zeigt Versuchsstufe 2 gegenüber Versuchsstufe 1 keine erkennbare Änderung der Silizium-Freisetzung. Damit war der Einfluss der Ionenstärke für die Feldspat-Verwitterung im für die Kippengrundwässer typischen Konzentrationsbereich in den Versuchen nicht von Bedeutung. Auch Ionenstärken bis 100 mmol/l , welche Amrhein und Suarez (1992) mit KCl einstellten, zeigten nach den ersten 200 Stunden keine deutliche Wirkung mehr auf die Verwitterungsrate.

Amrhein und Suarez (1992) stellten bei einer Zugabe von 0.5 und 0.1 mmol/l Calcium keine Änderung der Verwitterungsrate von Anorthit fest. Dies scheint auch noch für die hier zugegebene Konzentration von 10 mmol/l zu gelten. Nur wenn die Lösungsraten durch die Aktivitäten in Lösung limitiert würden, sollte durch deren Reduzierung eine Erhöhung der Lösungsraten beispielsweise durch Aluminiumsulfatkomplex-Bildung erfolgen. Dies kann bei den deutlichen Untersättigungen aller Primär- und Sekundärminerale in Stufe 2 bis 7 ausgeschlossen werden.

4.4 Reaktionskinetik des organischen Materials in der Kippe

4.4.1 Versuchsergebnisse

Während der Durchführung der Batch-Versuche zeigte sich, dass viele der beobachteten Parameter nicht, wie zunächst erwartet, von der individuellen Batch-Standzeit, sondern von der absoluten Versuchszeit abhingen. Daher wurde für die Ergebnisdarstellung meist diese Zeitachse gewählt.

pH-Wert und Redox-Potential

Der pH-Wert im Auslauf aller Batch-Gefäße ist in **Abbildung 4.15** zum Zeitpunkt der Probenahme dargestellt. Er steigt im Kontakt mit dem Sediment in allen Batches unabhängig von deren Einzel-Standzeit und der Anzahl der Wiederholungen der einzelnen Neubefüllungen vom Zulaufwert um pH 3 auf Werte zwischen 5.3 und 6.2 an. Lediglich in Abhängigkeit der absoluten Versuchsdauer scheint es zu einer geringfügigen Anhebung zu kommen.

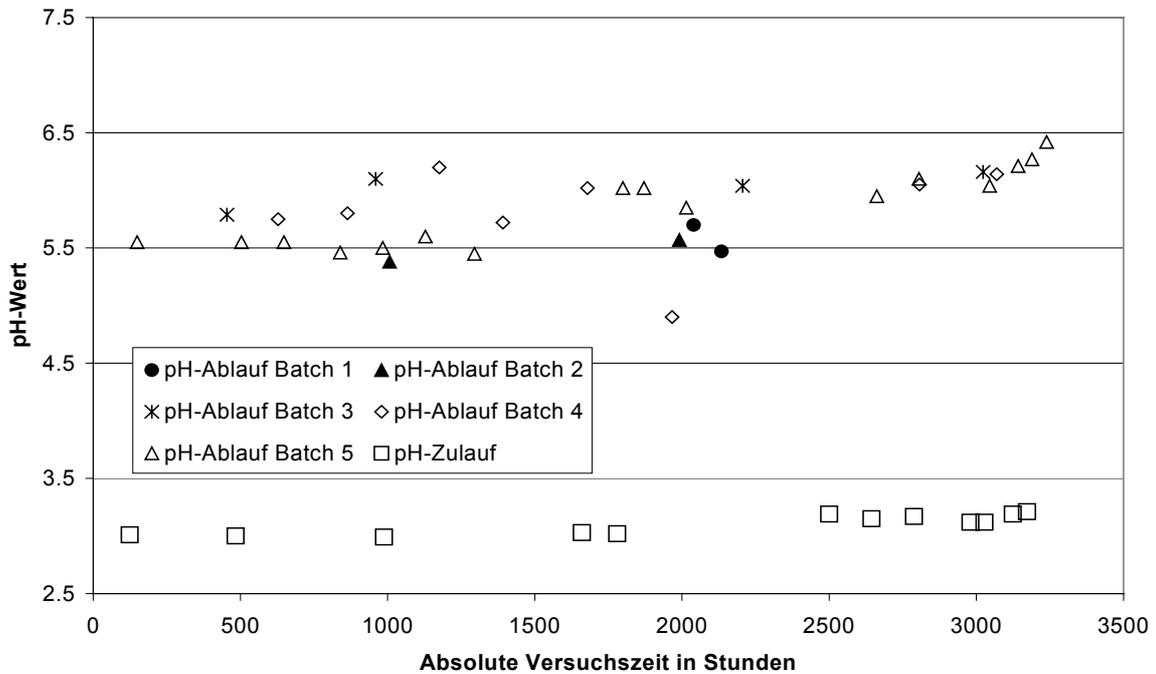


Abb 4.15: Vergleich des Zulauf- und des Ablauf-pH-Wertes für alle Batch-Ansätze.

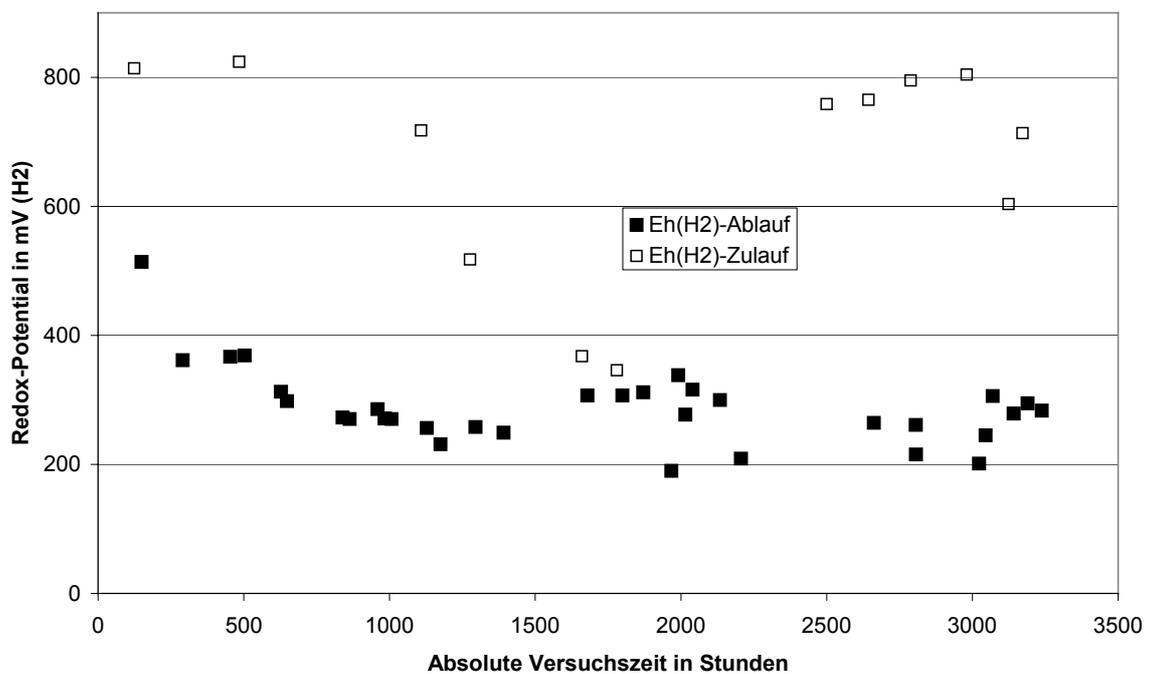


Abb 4.16: Redox-Potential in Abhängigkeit der absoluten Versuchszeit.

Das Redox-Potential sinkt unabhängig von der Einzel-Standzeit und der Anzahl der Versuchswiederholungen im Verlauf der ersten 700 Stunden auf 200-300 mV im Ablauf gegenüber dem Zulauf-Wert von etwa 800 mV (**Abb 4.16**). Die Absenkung des Redox-Potentials im Zulauf zwischen 1200 und 1800 Stunden führte zu keiner messbaren Änderung der Wasserbeschaffenheit im Zu- und Auslauf.

DOC- und TIC-Konzentration

Die DOC- und TIC-Konzentrationen zeigen keine erkennbare systematische Abhängigkeit von der Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina und der absoluten Versuchszeit. Sie steigen jedoch in Abhängigkeit der Einzel-Standzeit der jeweiligen Batches an (**Abb 4.17**). Die Konzentration des DOC steigt gegenüber dem Einlaufwert von 1.2-1.7 mg/l auf über 25 mg/l an. Die TIC-Konzentration steigt gegenüber einer Einlaufkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze im Auslauf bei längeren Standzeiten bis auf knapp unter 2 mmol/l, wobei einige Werte darüber liegen.

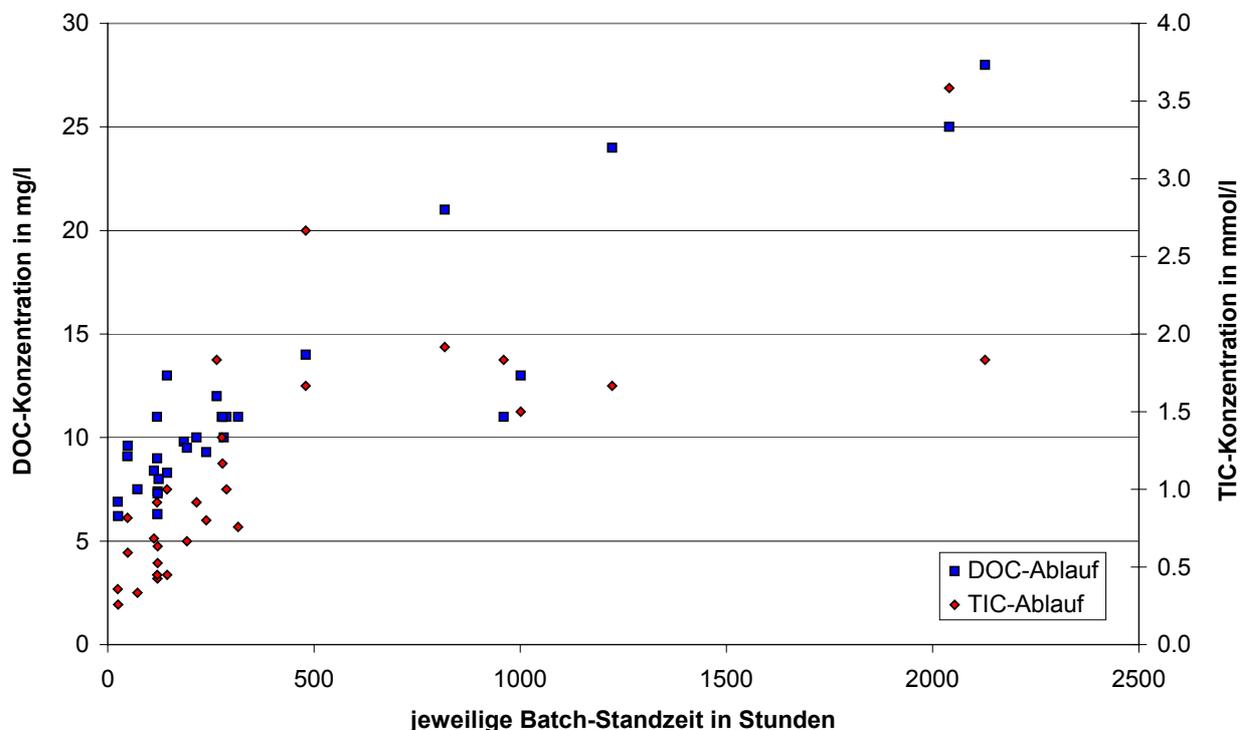


Abb 4.17: Entwicklung der TIC- und DOC-Konzentration in Abhängigkeit der Standzeit der einzelnen Batch-Ansätze.

Eisen-Konzentration

Die Entwicklung der Fe(TOT)- und der Fe(II)-Konzentration verhält sich in allen Versuchsansätzen unabhängig von der Wiederbefüllungs-Frequenz gleich und zeigt nur eine Abhängigkeit von der absoluten Versuchszeit. Die Fe(TOT)-Konzentration des Zulaufwassers lag zwischen 0.37 und 0.50 mmol/l, seine Fe(II)-Konzentration lag unter 0.05 mmol/l (**Abb 4.18 und 4.19**). Bei Beginn der Versuche bleibt die Fe(TOT)-Konzentration im Auslauf unter der Nachweisgrenze, um dann in allen Batch-Gefäßen im Laufe von etwa 2000 Stunden über die Einlaufkonzentration anzusteigen. Dabei überschreitet die Fe(II)-Konzentration im Auslauf

0.5 mmol/l, die Fe(III)-Konzentration sinkt auf 0.05-0.1 mmol/l. Damit kommt es zu Beginn der Versuche zu einem Netto-Eintrag, gegen Ende der Versuche zu einem Netto-Austrag von Fe(TOT).

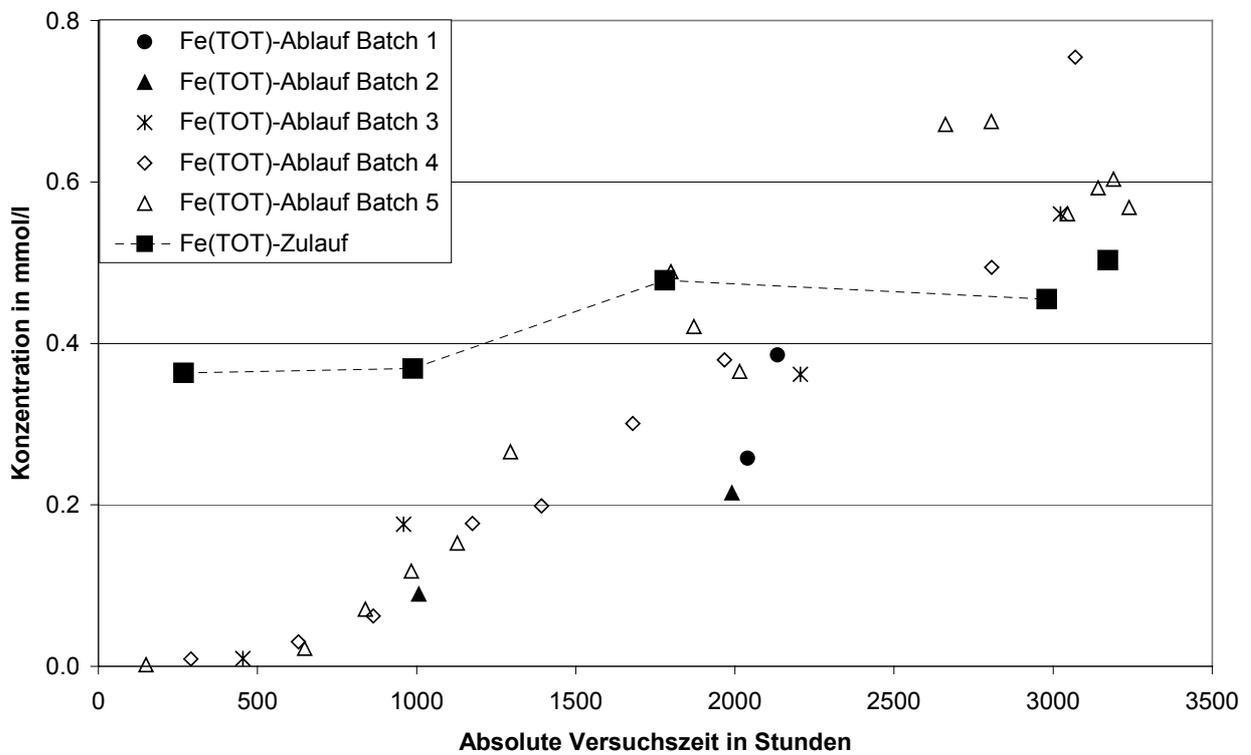


Abb 4.18: Entwicklung der Fe(TOT)-Konzentration im Auslauf.

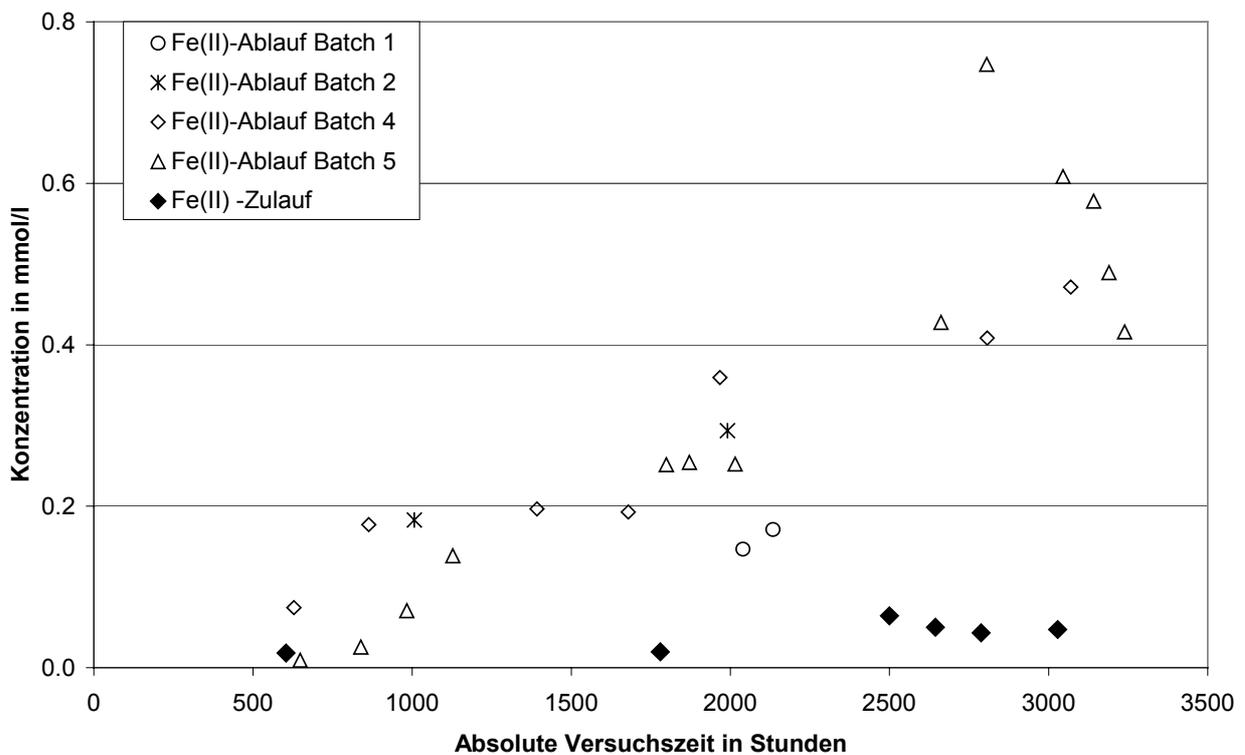


Abb 4.19: Entwicklung der Fe(II) -Konzentration im Auslauf.

Calcium- Magnesium- und Sulfat-Konzentration

Keine der Stoffkonzentrationen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Standzeit der Batch-Gefäße. Die Zulauf-Konzentration des Sulfates liegt bis zu 5 mmol/l über der Ablauf-Konzentration, wobei die Messwerte um bis zu 3 mmol/l streuen. Die Calcium-Konzentration scheint zu Beginn der Versuche im Auslauf jeweils um bis zu 2 mmol/l gegenüber der Ablauf-Konzentration zuzunehmen, wobei auch hier die Konzentrationen jeweils stark streuen (**Abb 4.20**). Ein ähnliches Verhalten kann für Magnesium ebenfalls vermutet werden, jedoch aufgrund der geringeren Konzentrationsunterschiede zwischen Ein- und Auslauf und der Streuung der Messwerte nicht klar belegt werden.

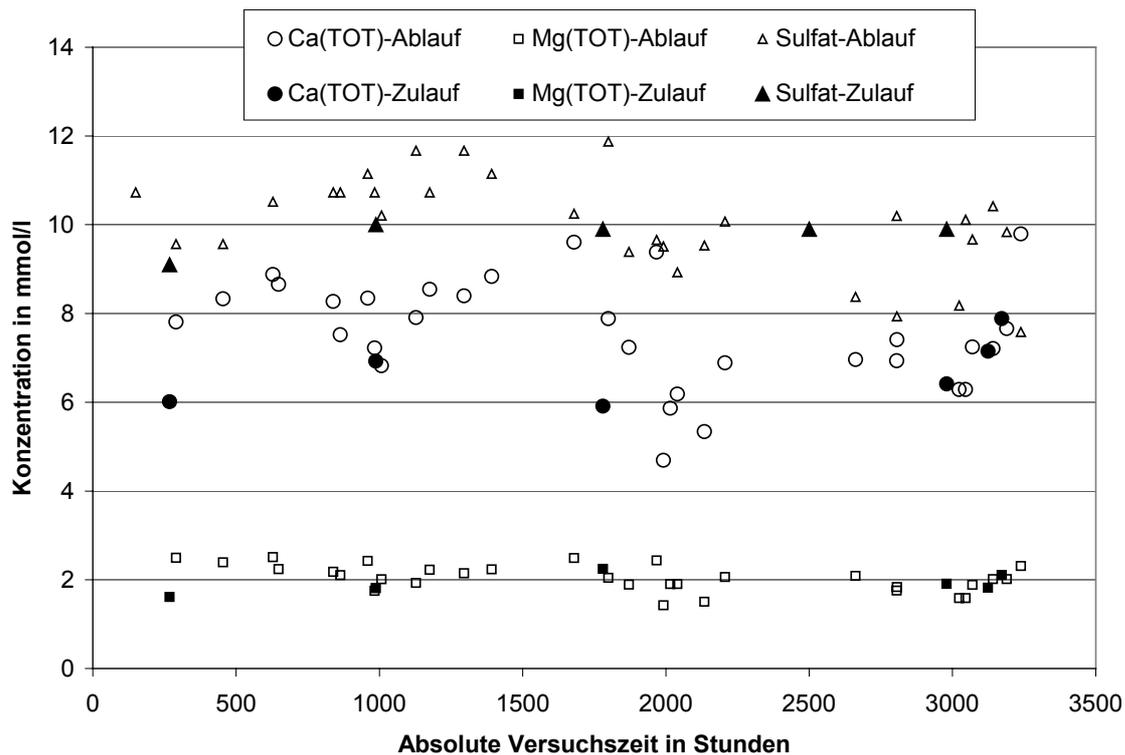


Abb 4.20: Entwicklung der Calcium-, Magnesium- und Sulfat-Konzentration in Abhängigkeit der absoluten Versuchszeit.

Die stichprobenartige Messung der Sulfid-Konzentration im Auslauf ergab immer Konzentrationen unter 0.01 mmol/l, wobei die Konzentration meist unter der Nachweisgrenze von 0.3 $\mu\text{mol/l}$ lag. Eine Abhängigkeit von der Standzeit der Batches oder von der Gesamt-Versuchszeit ist nicht zu erkennen.

Sedimentbeschaffenheit

Zur qualitativen Untersuchung der Feststoffe wurden den Batch-Gefäßen 1 (Standzeit jeweils 2000 Stunden) und 5 (Standzeit jeweils 120 Stunden) jeweils an deren Ein- bzw. Auslauf bis in eine Tiefe von 5 cm Sediment entnommen und homogenisiert. **Tabelle 4.15** zeigt die Analysen der sequentiellen Extraktion vor und nach dem Versuch, die entsprechenden Ergebnisse der CS-Mat-Untersuchung sind in **Tabelle 4.16** dargestellt.

Tab 4.15: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion. Eine detailliertere Ergebnisdarstellung findet sich im **Anhang 1.4**.

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Mn(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
SEN S 26 (vor dem Versuch)	mmol/kg								
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.01	0.06	n.b.	6.72	1.04	0.23	0.33	0.33	0.32
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.52	0.08	n.b.	0.72	0.07	0.12	0.02	0.11	0.00
Organisch gebunden	2.82	3.11	n.b.	0.24	0.20	0.16	0.27	4.63	0.11
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	8.59	4.38	n.b.	0.08	0.04	0.10	0.00	1.33	0.13
An gut kristalline Oxide gebunden	8.31	6.78	n.b.	0.09	1.48	0.07	0.42	4.27	0.61
Schwermetallaufschluss	21.05	96.08	n.b.	3.16	12.38	0.77	9.44	1.81	1.89
Summe	41.3	110.5	n.b.	11.0	15.2	1.5	10.5	12.5	3.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Mn(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S
Mittelwerte nach dem Versuch	mmol/kg								
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.63	0.44	0.11	7.51	1.40	0.47	0.53	0.67	1.94
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.45	0.12	0.02	0.87	0.12	0.16	0.05	0.25	0.05
Organisch gebunden	6.37	4.04	0.00	0.64	0.34	2.21	0.19	3.53	0.39
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	9.80	5.09	0.01	0.32	0.23	2.54	0.11	1.22	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	6.75	2.95	0.00	0.10	0.52	2.26	0.18	1.12	0.23
Schwermetallaufschluss	1.31	5.52	0.01	0.58	0.83	1.80	0.52	2.33	0.02
Summe	26.3	18.2	0.15	10.0	3.4	9.4	1.6	9.1	2.7

Tab 4.16: Ergebnisse der CS-Mat Analyse.

	Probe	Angaben in Massen-%			
		C _{anorg}	C _{org}	S _{Sulf}	S _{Py}
vor Einbau	SEN S 26	<0.007	0.65	0.021	0.0060
	Batch 1 Auslauf: 45-50cm	<0.005	0.51	0.023	0.0060
Nach	Batch 1 Einlauf: 0-5cm	<0.005	0.61	0.026	0.0066
Versuchsab-	Batch 5 Auslauf: 45-50cm	<0.005	0.46	0.033	0.0074
schluss	Batch 5 Einlauf: 0-5cm	<0.005	0.48	0.036	0.0076

Die sequentielle Extraktion zeigt keine auffälligen Unterschiede zwischen Batch 1 und 5 sowie zwischen dem Ober- und dem Unterteil des Batch-Gefäßes, weshalb sie im Folgenden zusammen diskutiert werden. Der sechste Extraktionsschritt zeigt eine starke Abreicherung kristalliner Fe(III)-Hydroxide gegenüber dem Ausgangszustand von 21 mmol/kg auf 1-2 mmol/kg Fe, wobei die Abreicherung im Bereich des Auslaufes jeweils geringfügig stärker ist. Dagegen zeigt der vierte Extraktionsschritt („schlecht kristalline = bioverfügbare Fe(III)-Hydroxide“) keine Änderung gegenüber dem Ausgangszustand. Sulfat zeigt eine deutliche Anreicherung im ersten Extraktionsschritt, jedoch eine deutliche Abnahme im Schwermetallaufschluss.

Der CS-Mat-Aufschluss zeigt für alle Proben Sulfid-Konzentrationen, die nur unwesentlich über der Nachweisgrenze von 0.005 Massen-% liegen. Die Sulfatschwefel-Konzentration nimmt in Batch 1 gegenüber dem Ausgangszustand leicht und in Batch 5 deutlicher zu. Organischer Kohlenstoff nimmt gegenüber dem Ausgangszustand dagegen in Batch 1 leicht, in Batch 5 deutlicher ab. Karbonate (C_{anorg}) sind in keiner der Proben nachweisbar.

4.4.2 Diskussion

Schwefel

Der Massen-Anteil an Sulfiden in Lösung und als Feststoff ist vor und nach Abschluss aller Versuche gegenüber der Menge an Sulfaten jeweils gering (**Tab 4.16**). Jedoch kann eine geringe Eisendisulfid-Bildung nicht ausgeschlossen werden, wie die CS-Mat-Analytik zeigt.

Diese kann jedoch nicht für die Abnahme des Sulfat-Gehaltes im Auslauf gegenüber dem Einlauf verantwortlich sein, wie eine Massenbilanz zeigt.

Sulfat:

Ebenso wie die CS-Mat-Analytik zeigt die sequentielle Extraktion erhöhte Schwefel-Gehalte in den ersten drei Extraktionsschritten nach dem Versuch und zwar umso mehr, je öfter das Porenwasser in den Batch-Versuchen gewechselt wurde. Eine überschlägige Massenbilanz zeigt, dass die bestimmten Sulfat-S-Massendifferenzen in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Abnahme der Sulfat-Konzentration. Wie in **Abschnitt 3.3.2** erläutert, kann durch den wiederholten Spülprozess allerdings keine geschlossene Massenbilanz erwartet werden. Eine aus der CS-Mat-Analytik hervorgehende Sulfatschwefel-Zunahme von 0.004 Massen-% oder 40 mg/kg (Batch 1) entspricht einer Massenzunahme von 1.3 mmol/kg Sulfatschwefel. Dies entspricht sowohl der Massenzunahme, wie sie aus der sequentiellen Extraktion (Schritt 1-3) hervorgeht (**Anhang 1.4**), als auch einer groben Abschätzung der Sulfat-Konzentrationsabnahme: Der Porenraum von 0.17 l/kg wurde für Batch 1 zweimal befüllt, was bei einer Konzentrationsdifferenz von jeweils 4 mmol/l einen Massenverlust von 1.4 mmol/kg ergibt.

Eisenbilanz

Eisen wird in die Batch-Gefäße in Form von Fe(III) eingetragen, jedoch als Fe(II) ausgetragen. Da das oxisch und ungesättigt eingebaute Kippensediment keine Fe(II)-Quelle sein kann, muss der Anstieg der Fe(II)-Konzentration auf einer Reduktion des in die Batches eingetragenen Fe(III) oder der in den Batch-Gefäßen bereits vorhandenen Fe(III)-Hydroxide zurückzuführen sein. Als Elektronenquelle für die Eisen-Reduktion kommt nur das im Batch vorhandene natürliche organische Material in Frage, da sulfidische Feststoffe eher zuzunehmen scheinen und die Sulfat-Konzentration in der Lösung abnimmt.

Der zunächst nicht messbare und dann zunehmende Fe(II)-Austrag erfolgt unabhängig von der Frequenz, mit welcher in den einzelnen Batches das Porenwasser gewechselt wird. Die Fe(III)-Hydroxid-Reduktion ist bei grundwassertypischen Temperaturen mikrobiell katalysiert. Die verzögerte Freisetzung von Fe(II) im Auslauf könnte daher eine mikrobiell bedingte Lag-Phase darstellen: Innerhalb der ersten 500 Stunden kommt es zu einem Aufbau der Mikroorganismen-Population im anfänglich oxischen Sediment, bevor deren Stoffwechselaktivitäten nachweisbar werden. Die Massenanteile der Fe(III)-Hydroxide in den Batch-Gefäßen 1 und 5 zeigen trotz unterschiedlich häufigem Austausch des Porenvolumens eine vergleichbare Abnahme. Diese Unabhängigkeit der Fe(III)-Hydroxid-Lösung von der Austausch-Frequenz und -Häufigkeit der Porenwässer deutet ebenfalls auf einen mikrobiellen Prozess hin, da die Mikroorganismen zum Großteil feststoffgebunden sind und sich wahrscheinlich größtenteils in Mikronischen aufhalten, deren geochemisches Milieu weitgehend unabhängig von der Beschaffenheit der freien Lösung ist. Dieser Zusammenhang wird von Elliot et al. (1998) zumindest für Sulfat-Reduzierer in sauren Porenwässern beschrieben und entspricht auch den Beobachtungen, die in **Abschnitt 4.5.2** dargestellt werden.

Auch das parallel zum ansteigenden Fe(II)-Austrag sinkende Redox-Potential in allen Batch-Ansätzen von anfänglich 500 auf unter 300 mV im Auslauf ist ein Hinweis auf eine zunehmende biologische Aktivität von Eisen-Reduzierern in den ersten 700 Stunden des Versuches.

Die sequentielle Extraktion zeigt in allen Proben etwa eine Verdoppelung des organisch gebundenen Eisens. Damit könnte auch die Sorption von Fe(II) an die Sedimentoberfläche und besonders an die organische Substanz zu einer Verzögerung des Fe(II)-Austrages beitragen, wie die Zunahme des organisch gebundenen Eisens nach Abschluss der Versuche nahe legt. Damit wäre jedoch die Eisen-Konzentration im Auslauf abhängig von der Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina. Diese Abhängigkeit ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt.

Die pH-Anhebung setzt im Gegensatz zum Fe(II)-Austrag bereits nach 120 Stunden in den Batch-Gefäßen mit kurzer Standzeit ohne erkennbare Lag-Phase ein. Nur die Lösung von Fe(III)-Hydroxiden wirkt pH-anhebend (Umkehrung der **Gleichung 2.4b**). Die zu Beginn der Versuche dominierende Fe(III)-Fällung sollte dagegen zu einer Protonenfreisetzung führen.

Auch die Erhöhung des TIC in Lösung zeigt in ihrem zeitlichen Verlauf keine Parallelität zur Freisetzung von Fe(II), sondern ist zumindest in den ersten 500 Stunden von der Aufenthaltszeit der Porenlösung im Batch-Gefäß abhängig (**Abb 4.17**). Damit ist die TIC-Freisetzung, wahrscheinlich auf einen rein anorganischen Lösungsprozess wie beispielsweise die Karbonat-Lösung oder die Reaktion des eingetragenen gelösten Sauerstoffes mit dem organischen Material zurückzuführen. Geht man von einem Sauerstoffgehalt von 10 mg/l oder 0.31 mmol/l O₂ im Einlauf aus, so kann damit nach **Gleichung 4.5** maximal ein TIC-Konzentrationsanstieg von 0.31 mmol/l erreicht werden.



Daher muss ein weiterer TIC-freisetzender Prozess für den TIC-Anstieg verantwortlich sein, der zeitlich bereits vor der ebenfalls TIC-freisetzenden mikrobiellen Fe(III)-Hydroxid-Reduzierung stattgefunden hat. Ein solcher Prozess, der gleichzeitig puffernd wirkt, könnte die Karbonat-Lösung sein. Dieser könnte auch für die zu Beginn der Versuche leichte Erhöhung der Calcium-Konzentration verantwortlich sein.

Karbonat-Lösung

Die CS-Mat-Analyse ergab zwar ebenso wie die sequentielle Extraktion (Lösung der Karbonate im dritten Extraktionsschritt) keinen Hinweis auf einen Karbonat-Gehalt über 0.007 Massen-% (entsprechend 5.8 mmol/kg). Eine Modellrechnung (**Anhang 2.1**) zeigt jedoch, dass das Einlaufwasser trotz Annahme einer Eisen- und Aluminium-Hydroxid-Fällung mit einem Karbonat-Massenanteil von lediglich 6 % der C_{anorg}-Nachweisgrenze auf den pH von 5.8 angehoben werden kann. Die damit verbundene rechnerische Erhöhung der Ca-Konzentration in Lösung von 6.5 auf 8.5 mmol/l und die Anhebung des TIC auf 2 mmol/l entsprechen dabei den gemessenen Konzentrationen im Auslauf. Damit könnte der pH-Wert theoretisch in 17 Wiederholungsversuchen auf den beobachteten Wert angehoben werden, bevor das Karbonat erschöpft wäre. Nach maximal acht Wiederholungsversuchen (Batch 5) überwog jedoch in allen Ansätzen die Eisen-Reduktion gegenüber dem Fe(III)-Input, welche ab diesem Zeitpunkt für eine pH-Anhebung sorgen kann. Möglicherweise ist diese auch für den leichten zusätzlichen pH-Anstieg ab diesem Zeitpunkt (2500 h) verantwortlich (**Abb 4.15**).

Auch für diesen Fall zeigt eine Modellrechnung (**Anhang 2.2**) ohne Annahme einer zusätzlichen Karbonat-Pufferung für das verwendete Einlaufwasser, dass bereits mit einer Reduktion von 1.3 mmol/l Fe(III)-Hydroxid des im Sediment ursprünglich vorhandenen Eisenhydroxides (**Tab 4.15**) (21 mmol/kg \equiv 123 mmol/l) durch organische Substanz der beobachtete pH-Anstieg auf 6.2 erreicht werden kann. Das im Sediment vorkommende Eisenhydroxid ist damit theoretisch in der Lage auch nach 95maligem Porenwasseraustausch den pH-Wert im Kippenaquifer anzuheben. Der im Einlaufwasser präsente Sauerstoff und Fe(III) werden ebenfalls vom Kohlenstoff reduziert. Die Sauerstoffzehrung im Einlaufwasser durch organischen Kohlenstoff führt nach **Gleichung 4.5** zu keiner pH-Wert-Verschiebung, sondern nur zu einer Erhöhung der Azidität durch die Erhöhung des TIC. Die Reduktion von Fe(III)_{gel} führt ebenso zu einer Freisetzung von Protonen (**Gleichung in Abb 2.1**). Der bei dieser Modellrechnung umgesetzte Kohlenstoff führt zu einer TIC-Konzentration von 0.8 mmol/l und ist damit geringer als die im Auslauf gemessene Konzentration. Zusätzliche TIC-Quellen sind die Oxidation von Biomasse durch Sauerstoff (**Gl. 4.5**) und die Lösung von Karbonaten. Die in der Modellrechnung freigesetzte Fe(II)-Konzentration ist dagegen höher, als die im Auslauf gemessene Konzentration, was an der Sorption des zweiwertigen Eisens an die organische Substanz liegen kann. Diese hat in beiden untersuchten Batch-Gefäßen um etwa 4 mmol/kg zugenommen, was einer bisher stattgefundenen Sorption von 23.5 mmol/l entspricht. Damit stellt die Eisen-Sorption einen bedeutenden Faktor für die Eisen-Bilanz im Vergleich zu den Fe(II)-Auslaufkonzentrationen von 0.5 bis 0.8 mmol/l dar.

Auch die für eine reduktive Eisen-Lösung anzunehmende Stöchiometrie (**Gl. 2.16**) deutet im Vergleich zu den im Auslauf gemessenen Konzentrationen auf eine Sorption des Fe(II) und/oder eine zusätzliche TIC-Quelle hin.

Weitere puffernd wirkende Prozesse, wie beispielsweise die Sulfid-Bildung sind zur Erklärung der beobachteten Ergebnisse daher nicht zu postulieren und aufgrund des gemessenen Redox-Potentials sowie der Menge an nachgewiesenen Disulfiden auch nicht zu erwarten. Eine Berechnung der Wasserbeschaffenheitsänderung unter Annahme von Sulfat-Reduktion zeigt, dass die Sulfid-Bildung (max 0.01 mmol/l) im gemessenen Umfang nicht zu der beobachteten pH-Anhebung führen kann. Eine parallel zur Sulfid-Bildung ablaufende Eisenmonosulfid-Fällung führt zu keinem weiteren Protonenverbrauch, wie in **Abschnitt 2.1.3** erläutert wird.

Dagegen führt eine mögliche Eisendisulfid-Bildung zu einem Protonenverbrauch. Geht man von einer Zunahme von 0.001 Massen-% Sulfid-S (**Tab 4.16**) (entsprechend 58.8 mg/l Sulfid-S oder 0.92 mmol/l Pyrit) aus, so ergibt sich eine einmalige Anhebung des pH auf 5.9 (**Anhang 2.3**). Damit alleine kann jedoch die wiederholte Anhebung in allen Batch-Gefäßen nicht erklärt werden.

Die Sulfat-Reduktion ist im durchgeführten Versuch damit von untergeordneter Bedeutung. Der hohe mikrobielle Umsatz von Fe(III)-Hydroxiden ermöglicht wahrscheinlich eine hohe Besiedelungsdichte durch Eisen-Reduzierer, welche die Sulfat-Reduzierer-Population in Konkurrenz um den oxidierbaren Kohlenstoff (Acetat, Format) und Wasserstoff limitieren (**Abschnitt 2.2.1**).

4.4.3 Schlussfolgerungen

- 1) Für die Beschaffenheitsänderung kann ein zweistufiger Prozess angenommen werden: Der hohe Karbonat-gepufferte pH-Wert schafft rasch günstige Umweltbedingungen für die Etablierung einer Eisen-Reduzierer-Population. Die mikrobiell katalysierte Eisen-Reduktion wird erst zeitlich verzögert, nach Etablierung einer entsprechenden Population, wirksam. Für das hier untersuchte Sediment ist eine positive Rückkopplung zwischen ansteigendem pH-Wert und optimalen Lebensbedingungen für die Eisen-Reduzierer (welche durch die reduktive Lösung von Fe(III)-Hydroxiden wiederum den pH-Wert anheben) zu beobachten. Für komplett karbonatfreie Sedimente, welche in der Kippe ebenfalls zu erwarten sind, ist daher eine langsamere Einstellung reduzierter und pH-neutraler Verhältnisse zu erwarten.
- 2) Die Reaktivität des organischen Anteils des Kippenmaterials zeigte innerhalb der Versuchslaufzeit (ca. 4 Monate) keine Abnahme. Damit lässt nach 16fachem Austausch des Porenvolumens (Batch 5) weder die biologische Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffes nach, noch sinkt diese aufgrund des anoxischen Milieus ab.
- 3) Trotz absoluter hoher Umsätze von organischer Substanz auch im anoxischen Milieu ist diese für Sulfat-Reduzierer offensichtlich nicht verfügbar, was wahrscheinlich am Mangel gut für Sulfat-Reduzierer verfügbarer kurzkettiger C-Verbindungen und am starken Konkurrenzdruck durch Eisen-Reduzierer liegt. Eine generell schlechte mikrobielle Verfügbarkeit des kippeneigenen organischen Materials unter reduzierten Bedingungen kann aus den Versuchen jedoch nicht abgeleitet werden.
- 4) Sowohl die Puffereigenschaften des Sedimentes als auch die TIC-Entwicklung deuten darauf hin, dass im ungesättigten Kippensediment noch gewisse Mengen an Karbonaten verfügbar sind.
- 5) Der für eine dauerhafte pH-Anhebung verantwortliche Prozess ist die reduktive Lösung der in den Sedimenten gebundenen bzw. aus der Wassersäule nachgelieferten Fe(III)-Hydroxide.
- 6) Unklar ist, warum es im Laufe des Versuches zu einer deutlichen Lösung der als relativ stabil angenommenen Fe(III)-Hydroxide gekommen ist, welche im 6. Extraktionsschritt der sequentiellen Extraktion freigesetzt werden. Diese werden gemeinhin nicht als bioverfügbar angesehen (**Abschnitt 3.2.4**). Möglicherweise ist diese Lösung auf den zunächst niedrigen pH-Wert des jeweils zugegebenen Seewassers zurückzuführen. Diese These bedarf jedoch weiterer Untermauerung.
- 7) Eine grobe Abschätzung der Reduktionskapazität des Sedimentes gegenüber oxischem See- oder Sickerwasser kann nur unter der Annahme erfolgen, dass aller organischer Kohlenstoff entsprechend den Ergebnissen dieses Versuches für Eisen-Reduzierer bioverfügbar ist. Mit einer Abnahme der organischen Substanz von 0.65 auf 0.47 Massen-% (**Tab 4.16**) nach 16maligem Porenwasseraustausch (Batch 5) kann eine um den Faktor 83 geringere Geschwindigkeit der Fe(III)-Front gegenüber der Grundwasserfließgeschwindigkeit abgeschätzt werden. Aufgrund des nicht bestimmbareren Stoffaustrages während der Spülungen des Porenraumes ist dieser wahrscheinlich noch größer.

- 8) Eine pH-Erhöhung ist mit der Reduktion dieser organischen Substanz nur solange verbunden, wie Karbonate oder Fe(III)-Hydroxide im Sediment vorrätig sind und gelöst werden können. Entsprechend der Modellrechnung zur Fe(III)-Hydroxid-Reduktion (**Anhang 2.2**) kann aus dem im Sediment vorliegenden Stoffvorrat an Fe(III)-Hydroxiden eine Maximalabschätzung der theoretisch auszutauschenden Porenvolumen getroffen werden, in welchen noch eine pH-Erhöhung bewirkt werden kann. Bei einer vollständigen Reduzierung der Fe(III)-Hydroxide, wie sie die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nahe legen und dem oben errechneten Austrag von 1.3 mmol Fe(III)-Hydroxid pro Liter Porenwasser ergibt sich ein Faktor von $123/1.3 = 95$. Mit einer Stromrate von $1.8 \cdot 10^{-6}$ m/s (**Abschnitt 5.1.1**) erreicht die Fe(III)-Hydroxid-Stoffaustragsfront eine Geschwindigkeit von 0.6 m/a. In diesem Zeitraum ist bei Überstau weiteren Kippensedimentes durch den versauerten Restsee mit der Sedimentation von genügend Eisenhydroxiden und rezentem organischem Material an der Seewasser-Grundwasserleiter-Grenzschicht zu rechnen, um den Reduktionsprozess aufrecht zu erhalten. Die Fe(III)-Hydroxid-Reduktions-Front verbleibt dann im Bereich des Seebodens. Diese Situation ist für den südöstlichsten Ausläufer des Sedlitzer Sees anzunehmen, für welchen auch in Zukunft ein Abstrom von versauertem Seewasser in Richtung Senftenberger See anzunehmen ist (BTU Cottbus, 2001) (**Abschnitt 5.1.2**). Werden die Ergebnisse auf den Zutritt von oxischem Niederschlagswasser über die Kippenoberfläche und die ungesättigte Zone übertragen, so entfällt der Seewasserkörper als Fe(III)-Hydroxid- und C_{org} -Quelle und es sollte zu einem Fortschreiten der Versauerungs-Front mit der geringen, oben abgeschätzten Geschwindigkeit kommen. Möglicherweise ist der mit der Teufe zunehmende pH-Wert im Beschaffenheitsprofil der Multilevel-Grundwassermessstelle B10 (**Abschnitt 4.2.1**) auch auf diesen Prozess zurückzuführen.

4.5 Induzierte Sulfid-Fällung

4.5.1 Durchführung des Blindversuches

Zu Beginn wurde die Säule mit dem unbehandelten Grundwasser der in **Tabelle 3.14** dargestellten Wasserbeschaffenheit für neun Wochen durchströmt, um festzustellen, ob in der Säule Beschaffenheitsänderungen wie z.B. ein Umsatz des natürlichen DOC bereits ohne Substratzugabe und damit den eigentlichen Versuch störende Einflüsse auftreten. Die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe blieben über diese Zeit im Rahmen der in **Tabelle 3.14** genannten Standard-Abweichung konstant. Ein zeitabhängiger Trend war nicht zu erkennen.

Jedoch stieg der pH-Wert im Beschaffenheits-Profil der Säule von 4.0 auf 5.0 an, was vermutlich auf die teilweise reduktive Lösung suspendierter Fe(III)-Hydroxide aus dem Vorlagebeutel, die in die Säule eingetragen werden, zurückzuführen ist. Geht man von der zunächst bestimmten Fe(II)-Konzentration von etwa 3.5 mmol/l und der Fe(TOT)-Konzentration von 4.5 mmol/l aus, so steigt der pH-Wert gemäß einer PHREEQC-Rechnung bei vollständiger Reduktion des Eisens von 3.95 auf 5.9 an.

Um die unvermeidbare geringe Oxidation von Fe(II) während der Grundwasser-Probenahme und damit den Eintrag von suspendierten Fe(III)-Hydroxiden in die Säulenkolonne zu verhin-

dern, wurden die Vorlagebeutel im weiteren Versuchsverlauf mit dem Reduktionsmittel Natriumdithionit (50 mg/l) versetzt. Dies hatte eine vollständige Reduktion der Fe(III)-Konzentration ($c(\text{Fe}(\text{TOT})) = c(\text{Fe}(\text{II}))$) im Einlauf zur Folge. Der pH-Wert blieb daraufhin im Säulenprofil stabil. Eine Fällung von Eisenhydroxiden in den Vorlagebeuteln konnte nach der Dithionit-Zugabe weder optisch beobachtet, noch messtechnisch nachgewiesen werden.

Das Standard-Redox-Potential verblieb nach der Dithionit-Zugabe während der gesamten Versuchszeit im Einlauf und in der gesamten Säule bei etwa 500-600 mV. Schwefel lag weiterhin ausschließlich als Sulfat vor.

4.5.2 Inokulation und Vorversuch

Dem Zulaufwasser wurde zur Förderung der mikrobiellen Sulfid-Bildung im Vorlagebeutel Methanol zugesetzt und zusammen mit dem Grundwasser der Säulenkolonne kontinuierlich mit einer Rate von 0.2 ml/min zugegeben. Ein Umsatz des Methanols mit den Wasserinhaltsstoffen im Vorlagebeutel wurde durch wiederholte Messungen ausgeschlossen.

Wie in **Abschnitt 2.2.2** dargestellt, scheinen sich sulfat-reduzierende Mikroben bevorzugt in Nischen mit einem für sie vorteilhafteren Mikromilieu mit geringen oder keinen Strömungsgeschwindigkeiten aufzuhalten. Von dieser Annahme ausgehend, erfolgte die Anzucht und Vermehrung der Mikroorganismen in der Säulenkolonne durch die mehrmalige Unterbrechung der Durchströmung in der Versuchssäule ohne weitere Inokulation, was innerhalb weniger Tage gelang. Die entsprechenden Mikroorganismen entstammen damit dem untersuchten Aquifer selbst und wurden über das Zulaufwasser oder das eingebaute Sediment in die Säulenkolonne eingebracht. Danach erfolgte eine 40-tägige Phase der Sulfid-Fällung mit der in **Tabelle 3.14** dargestellten Zulauf-Wasserbeschaffenheit. Abschließend wurden die Säulen zu Sediment-Analysezwecken geöffnet.

Die als heterogen angenommene Verteilung der Mikroorganismen-Populationen konnte im Nachhinein beim Öffnen der Säulen optisch bestätigt werden. In den randlichen Bereichen der Zone der Eisenmonosulfid-Fällung traten die Fällungsprodukte nicht homogen verteilt, sondern vornehmlich entlang von Inhomogenitäten (z.B. Rissen in Schluff-Aggregaten oder Oberflächen von Kieskomponenten) auf. Die Stoffwechseledukte und -produkte diffundieren dann aus dem freien Porenwasser in diese Zonen ein und wieder hinaus. Messbare Stoffumsätze stellen somit nur über das Aquifervolumen gemittelte Werte dar und liefern keine Aussage über die tatsächlichen Stoffumsätze der vermutlich heterogen verteilten Mikroorganismen-Kolonien.

4.5.3 Versuchsergebnisse

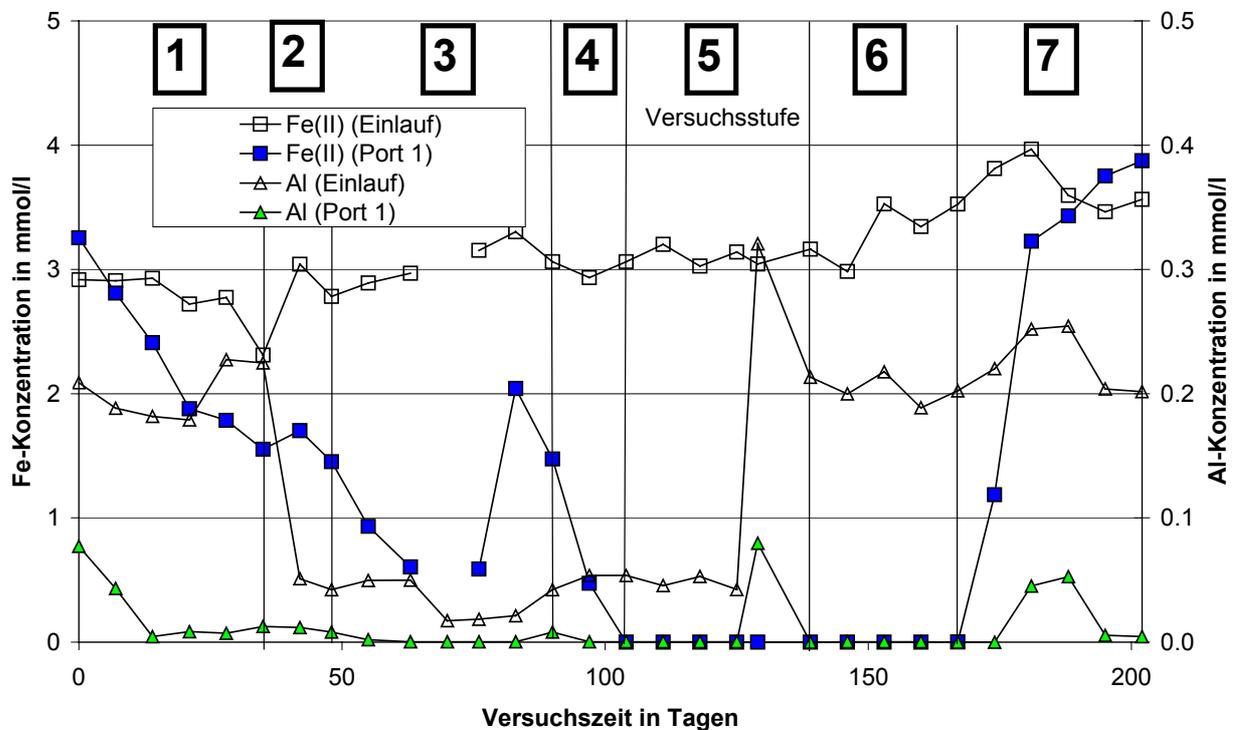
Nach erneuter Befüllung der Säulen wurde in den in **Tabelle 4.17** dargestellten Versuchsschnitten jeweils der pH-Wert des Zulaufwassers durch die Zudosierung von NaOH und/oder die Menge des zugegebenen Methanols variiert.

Tab 4.17: Versuchsstufen und Modifikationen der Einlaufwasser-Beschaffenheit.

Versuchsstufe	pH-Wert	Methanol-Konzentration in $\mu\text{l/l}$	Dauer in Tagen
1	3.8	100	35
2	4.8	100	14
3	4.8	200	42
4	4.8	400	14
5	4.8	400	35
6	3.7	400	28
7	3.8	0	35

Beschaffenheitsentwicklung der Porenlösung

Die Einlauf-Konzentrationen aller Wasserinhaltsstoffe (**Tab 3.14**) blieben mit Ausnahme des Aluminiums und des DOC im Verlauf des Experimentes konstant. Die Aluminium-Konzentration zeigt bereits im Vorlagebeutel eine deutliche Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert. In der Säule kommt es aufgrund der pH-Anhebung zu einer weiteren Reduktion der Al-Konzentration (**Abb 4.21**). Die Methanolzugabe zeigte sich in einem entsprechenden Anstieg der DOC-Konzentration im Zulauf-Beutel über die natürliche DOC-Hintergrund-Konzentration von etwa 10 mg/l hinaus. In allen Versuchsstufen fand der Rückgang der DOC-Konzentration innerhalb der ersten 50 cm bis auf diese Hintergrund-Konzentration statt (**Abb 4.22**). Es erfolgte, wie auch in den Versuchen ohne Methanolzugabe, keine weitere Abnahme dieser Konzentration zwischen den Ports 1 und 5.

**Abb 4.21:** Eisen- und Aluminium-Konzentration im Verlauf der Versuchsstufen im Vergleich zwischen Einlauf und Port 1.

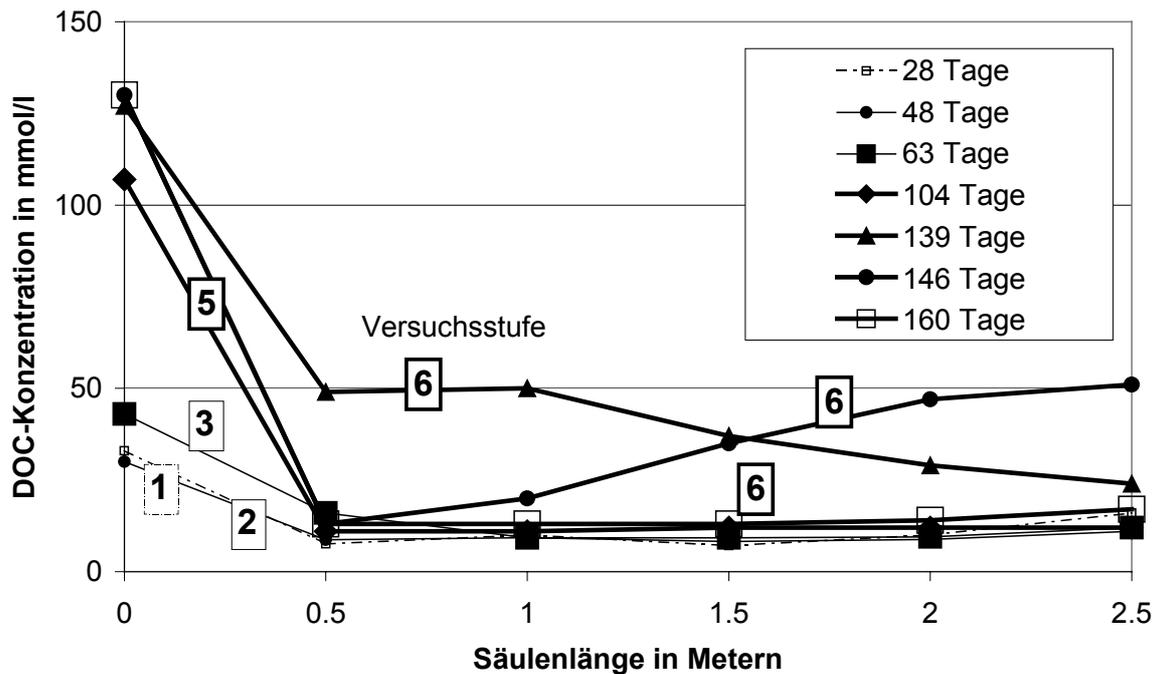


Abb 4.22: Ausgewählte DOC-Konzentrationsprofile entlang der Säule im Verlauf der einzelnen Versuchsstufen.

Damit fand die vollständige Umsetzung des zugegebenen Methanols immer bereits innerhalb der ersten 50 cm der Fließstrecke statt. Lediglich in Versuchsstufe 6 kam es zu einem kurzzeitigen Durchbruch der DOC-Konzentration (**Abb 4.22**). Die vermutlich aufgrund des erniedrigten pH-Wertes vorübergehend beeinträchtigte Aktivität der Sulfat-Reduzierer-Population erholte sich im Laufe von 1 bis 2 Wochen vollständig und setzte das Methanol wieder vollständig um. Der Vergleich zu der nicht erfolgten Umsetzung im Vorlagebeutel bei zunächst gleicher Beschaffenheit der Lösung zeigt die Bedeutung des Sedimentes als Aufwuchskörper für die Sulfat-Reduzierer (Siehe Diskussion in **Abschnitt 2.2.2**).

Der in allen Versuchsstufen schnelle und vollständige Abbau des Methanols zeigt, dass fehlende Nährstoffe (N, P) in keiner der Versuchsstufen einen limitierenden Faktor für die mikrobielle Aktivität darstellen. Daher wurde die Zugabe von Nährstoffen nicht ins Auge gefasst.

In Versuchsstufe 1 kommt es trotz rechnerischer Übersättigung von FeS (**Abb 4.23**) in Port 1 (Löslichkeitsprodukt entsprechend der PHREEQC-Datenbank *phreeqc.dat*) nur zu einer unvollständigen Fällung von FeS in den ersten 50 cm (**Abb 4.21**). Auch auf der weiteren Fließstrecke ist trotz Gegenwart von Sulfid keine weitere Abnahme der Eisen-Konzentration zu beobachten (**Abb 4.24**). Es wurde daher zunächst der Zulauf-pH-Wert angehoben, um das Löslichkeitsprodukt des Eisenmonosulfides anzuheben. Diese pH-Wert Erhöhung hatte jedoch keinen erkennbaren Effekt auf den pH-Wert an Port 1 und so kam es in Versuchsstufe 2 nur zu einer geringen Erhöhung der FeS-Fällung. Daher wurde die Methanolzugabe auf 200 µl/l in Versuchsstufe 3 erhöht, was eine leichte pH-Wert-Anhebung von etwa 5.2 auf etwa 5.5 zur Folge hatte (**Abb 4.25**). Die Sulfid-Konzentration nahm leicht ab. Die Sulfat-Konzentration und die Eisen-Konzentration nahmen hingegen deutlich ab (**Abb 4.21, 4.24 und 4.26**).

In Versuchsstufe 4 und 5 wurde die Methanolmenge weiter auf 400 µl/l angehoben. Wiederum kam es zu einem vollständigen Verbrauch des eingesetzten Methanols innerhalb der ersten 50 cm der Fließstrecke. Der pH-Wert stieg auf über 6 an (**Abb 4.25**), das Redox-Potential sank auf unter 0 mV. Im Laufe dieser mehrwöchigen Versuchsphase kam es dann zur vollständigen Fällung allen Eisens. In Versuchsstufe 3 bis 5 bewegt sich zwischen Port 1 und 5 eine Eisenfront, innerhalb welcher die Fe-Konzentration im Laufe der Versuchszeit abnimmt (**Abb 4.24**). Die Sulfid-Konzentration steigt in Versuchsstufe 5 auf über 1 mmol/l und es bildet sich ebenfalls eine im Versuchsverlauf entlang des Fließweges wandernde Konzentrationsfront (**Abb 4.27**).

In Versuchsstufe 6 wurde die Methanol-Zulaufkonzentration beibehalten, jedoch wurde auf die künstliche pH-Anhebung verzichtet. Diese Versuchsstufe wurde durchgeführt, um die Reaktion der etablierten Sulfat-Reduzierer-Population auf den erhöhten Stress durch den natürlichen Grundwasser-pH-Wert zu untersuchen. Nach einer ein- bis zweiwöchigen Anpassungsphase mit erniedrigten TIC und Sulfid-Konzentrationen erreichten beide den Stoffumsatz der Mikroorganismen dokumentierenden Parameter wieder ihre ursprünglichen Konzentrationen (**Abb 4.26**).

In Versuchsstufe 7 wurde kein Methanol mehr zugegeben, um die Aktivität der Sulfat-Reduzierer-Population auf einen Abbruch der Behandlungsmaßnahme und insbesondere die mögliche Rücklösung der Eisenmonosulfide zu untersuchen, denn Eisenmonosulfide sind thermodynamisch besonders unter oxidischen Bedingungen weniger stabil als -disulfide. Sulfid- und TIC-Konzentration sanken an Port 1 innerhalb einer Woche wieder auf ihre Einlauf-Konzentration ab, während die Sulfat- und die Fe(II)-Konzentration im Laufe von drei Wochen auf ihre Einlauf-Konzentrationen anstiegen.

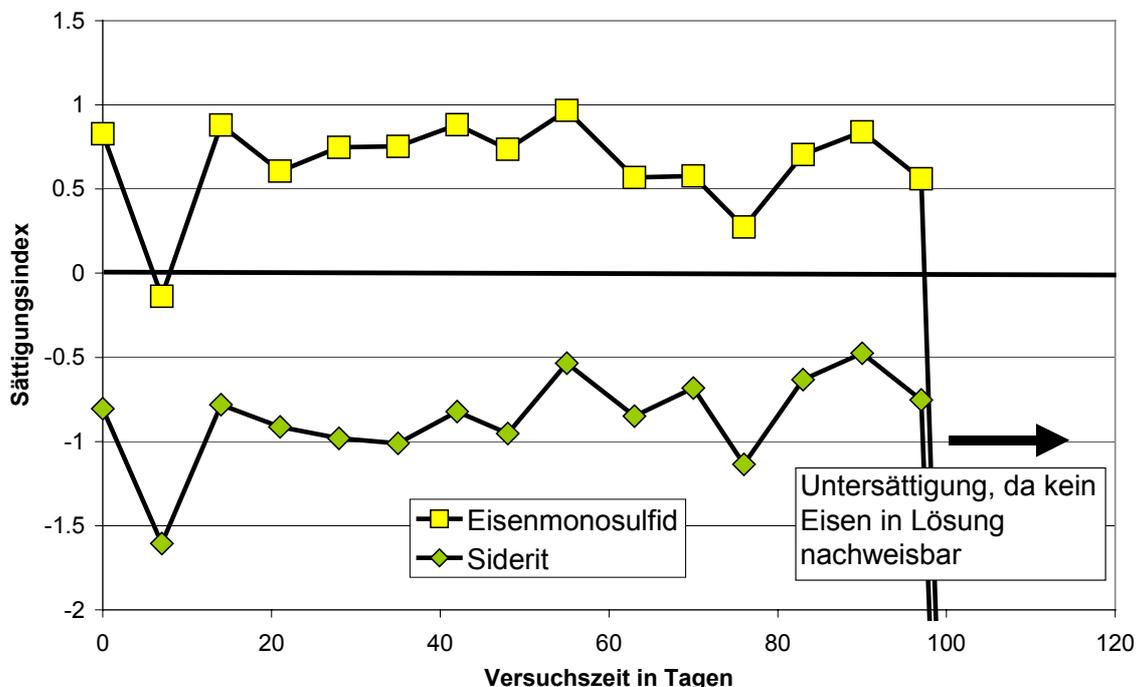


Abb 4.23: Sättigungsindizes von Eisenmonosulfid und Siderit für die Versuchsstufen 1 bis 3 in Port 1.

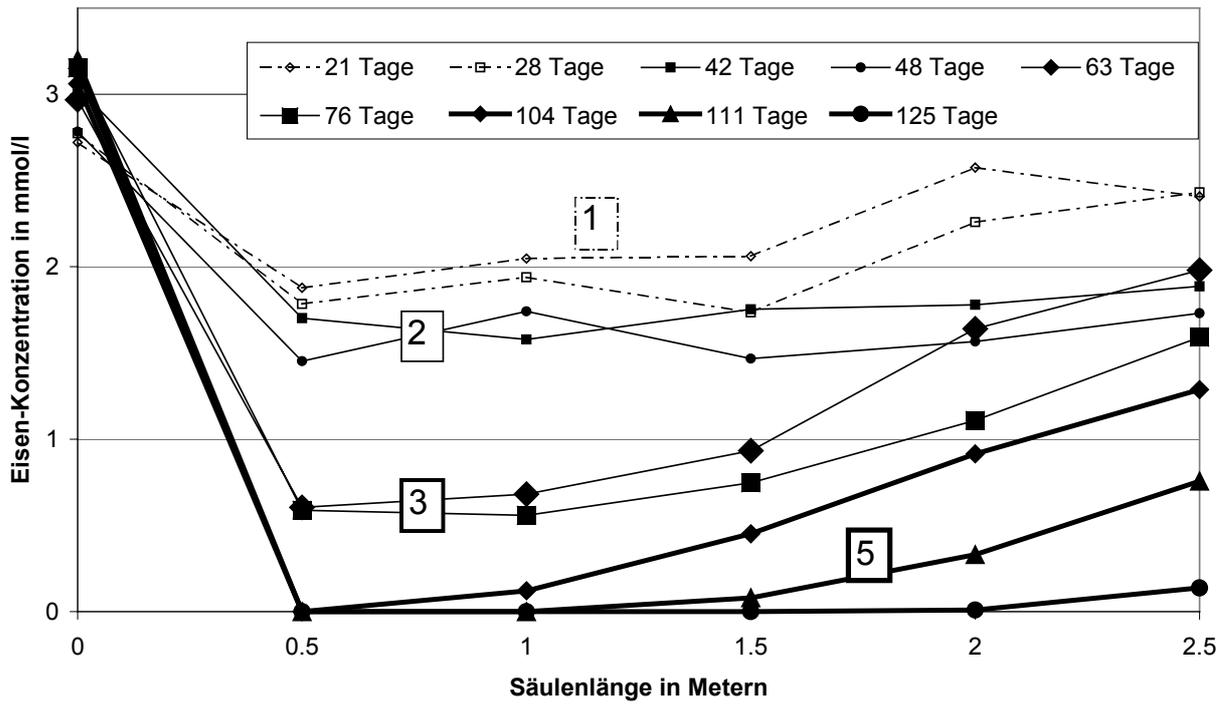


Abb 4.24: Fe(II)-Konzentrationsprofile entlang der Säule im Verlauf der Versuchsstufen.

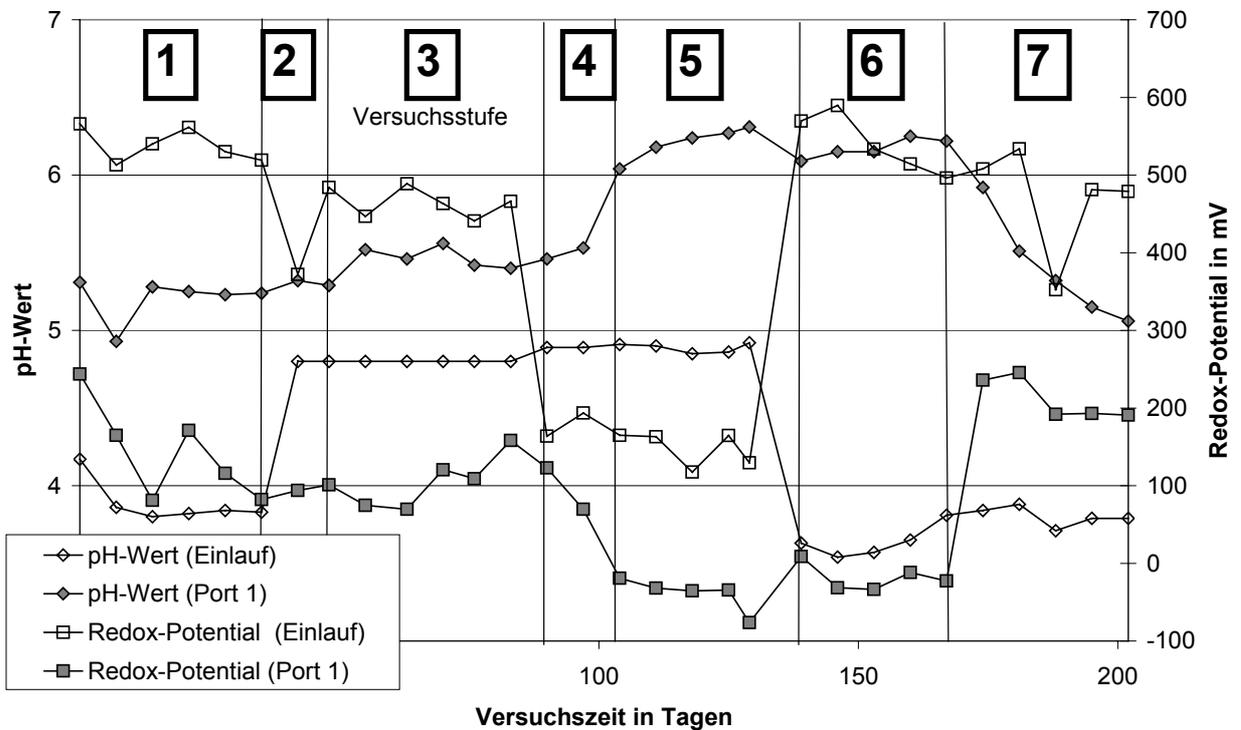


Abb 4.25: pH-Wert und Redox-Potential im Verlauf der Versuchsstufen im Vergleich zwischen Einlauf und Port 1.

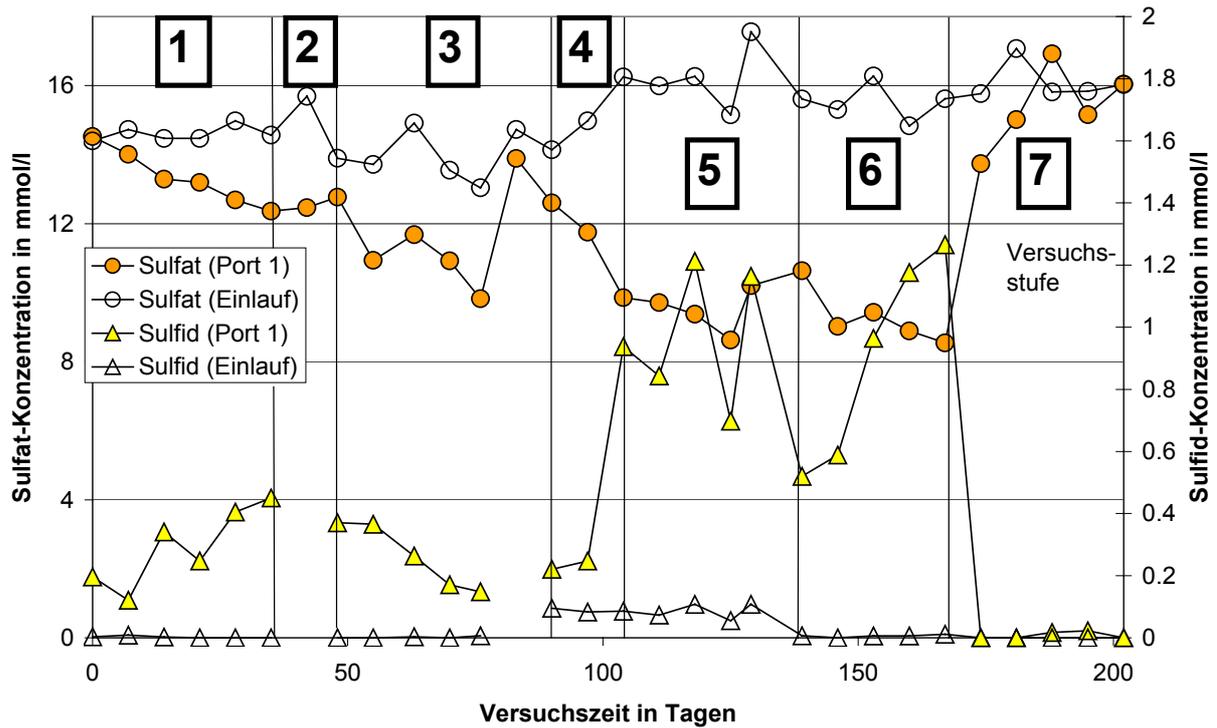


Abb 4.26: Sulfat- und Sulfid-Konzentrationsänderung im Verlauf der Versuchsstufen im Vergleich zwischen Einlauf und Port 1.

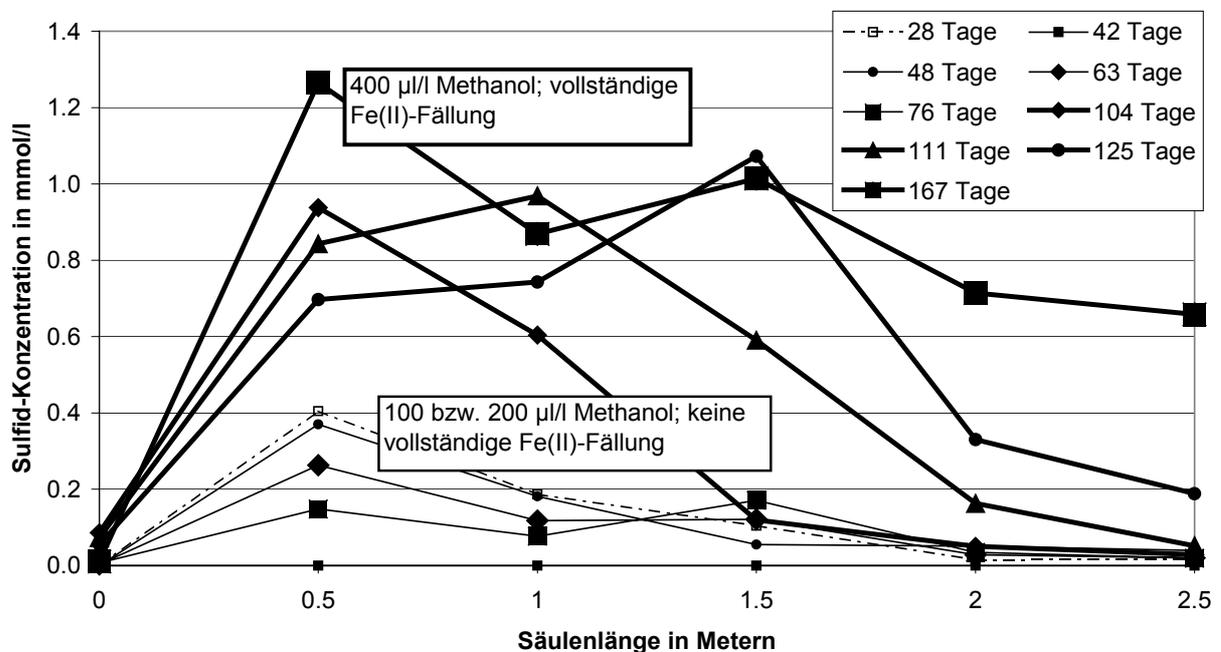


Abb 4.27: Sulfid-Konzentrationsprofile entlang der Säule im Verlauf der Versuchsstufen.

Feststoffuntersuchungen

Die in die Säule eingebauten Sedimente wurden vor und nach den Vorversuchen mittels sequentieller Extraktion aufgeschlossen (**Anhang 1.4**). Die Schwefel- und Calcium-Masse wurden in größeren Mengen jeweils nur im ersten Extraktionsschritt freigesetzt. Als Quelle kommt damit nur das von diesen Ionen dominierte Porenwasser und im Falle des Calciums die Bindung an unspezifische Austauscher in Frage. Stabile Metalldisulfide (Aufschluss im 6. Extraktionsschritt) sind weder für den Ausgangszustand noch nach Abschluss des Versuches nachzuweisen. Eisenmonosulfide waren dagegen deutlich als schwarze Präzipitatschicht erkennbar. Die in den ersten 50 cm der Säule sehr stark färbende homogene Verteilung der Fällungsprodukte zeigte entlang des Fließweges eine zunehmend heterogene Verteilung und schwächere Färbung. Nach 2 m Fließweg waren optisch keinerlei Präzipitate mehr zu erkennen (**Abb 4.28**).

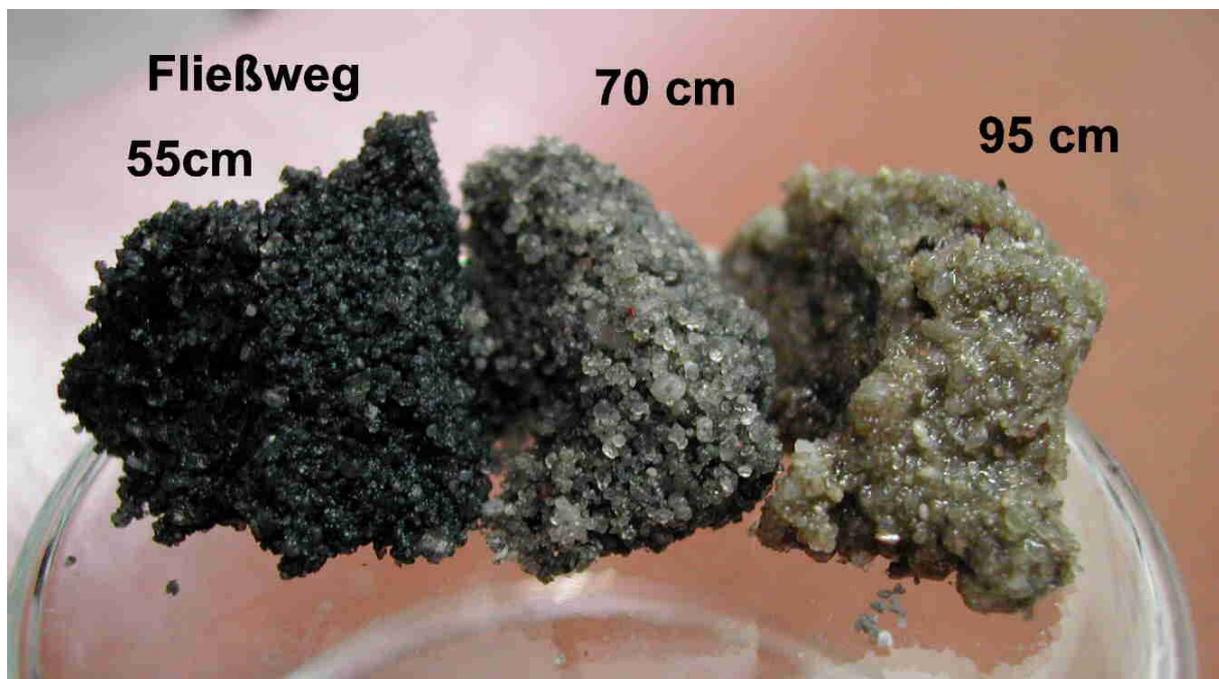


Abb 4.28: Sedimentproben aus der Versuchssäule nach abgeschlossenem Versuch mit Eisenmonosulfid-Präzipitaten.

Das Sediment zeigt nur geringe Mengen von sowohl bioverfügbarem Eisen (1-2 mmol/kg) als auch stabileren Eisen-Phasen (1-2 mmol/kg). Nach 40 Tagen Sulfid-Fällung im Vorversuch nahm diese Konzentration um etwa 1 mmol/kg ab.

Mangan-Oxide als weitere potentielle Elektronenakzeptoren scheinen in Übereinstimmung mit den Redox-Verhältnissen nicht Bestandteil des Sedimentes zu sein und im Laufe der Versuche auch nicht gefällt zu werden. Dies wird durch die konstant bleibende Mn-Konzentration im Säulenprofil in allen Versuchsstufen bestätigt: Mangan liegt ausschließlich in Lösung vor.

Die extrahierbare Aluminium-Masse zeigt für den Extraktionsschritt 3 und 4 (Organische Bindungen und schlecht kristalline (Hydr-)Oxide) eine Anreicherung während des Versuches. Dies ist als Folge des pH-Anstieges in der Säule und der damit geringer werdenden Stabilität des gelösten Aluminiums zu interpretieren. Die pH-abhängige Festlegung des Alu-

miniums in der Festphase wird auch durch dessen Konzentrationsabnahme im Säulenprofil deutlich (**Abb 4.21**).

Das in die Säule eingebaute Sediment wurde mit einem CS-Mat auf die Sulfat- und die Disulfid-Gehalte sowie auf den Gehalt an organischem-, und anorganischem Kohlenstoff untersucht. Anorganischer Kohlenstoff (Karbonat) und Disulfide (Pyrit) konnten mit einer Ausnahme bei 1.9 m Säulenlänge weder vor, noch nach dem Versuch nachgewiesen werden (**Tab 4.18**). Beim organischen Kohlenstoffgehalt ist eine Abnahme des Massenanteiles im Laufe des Versuches zu beobachten.

Tab 4.18: Ergebnisse der CS-Mat-Analyse.

Position	C _{anorg}	C _{org}	S _{Sulf}	S _{Py}
m	Gew-%	Gew-%	Gew-%	Gew-%
	<0.005	0.24	0.023	<0.005
2.35	<0.005	0.13	0.030	<0.005
2.15	<0.005	0.07	0.022	<0.005
1.90	<0.005	0.16	0.050	0.0087
1.70	<0.005	0.12	0.033	<0.005

4.5.4 Diskussion der Schwefel-, Eisen- und Kohlenstoff-Bilanz

Nimmt man an, dass die gesamte Abnahme der Eisen-Konzentration auf die Bildung von Eisenmonosulfid zurückgeht, so kann aus den Analysendaten die in **Abbildung 4.29** dargestellte kumulative Elektronenaufnahme durch entstehendes Eisensulfid und gelöstes Sulfid gemäß **Gleichung 2.18** ermittelt werden. Demgegenüber kann jeweils über den Methanolverbrauch oder die TIC-Bildung die Elektronenabgabe berechnet werden. Dabei muss die molare Methanol-Abnahme der molaren TIC-Zunahme entsprechen, wenn keine weitere C_{org}-Quelle für den Stoffumsatz verfügbar gemacht wird. Jedoch liegt die TIC-Zunahme in allen Versuchsstufen über der DOC-Abnahme (**Abb 4.30**), womit auf den zusätzlichen Umsatz von sedimenteigener organischer Substanz insbesondere in Versuchsstufe 4 bis 6 geschlossen werden muss. Der TIC-Überschuss nimmt mit der Menge an umgesetztem Methanol zu, woraus geschlossen werden kann, dass der Umfang des Umsatzes der sedimenteigenen organischen Substanz mit der mikrobiellen Aktivität korreliert.

Die Konstanz der DOC-Konzentration in den weiteren Ports (**Abb 4.22**) kann daher nicht als prinzipielle Nicht-Verfügbarkeit des natürlichen DOC interpretiert werden. Dieser Konzentrationsverlauf zeigt lediglich, dass trotz offensichtlich gesteigerter mikrobieller Umsätze der natürlichen im Sediment vorhandenen organischen Substanz kein relativer Verbrauch des gelösten organischen Kohlenstoffes stattfindet. Auch die in den Vorversuchen durchgeführten Sedimentuntersuchungen zeigten eine Abnahme der an den Feststoff gebundenen organischen Substanz während der Phase der Sulfat-Reduktion (**Tab 4.18**).

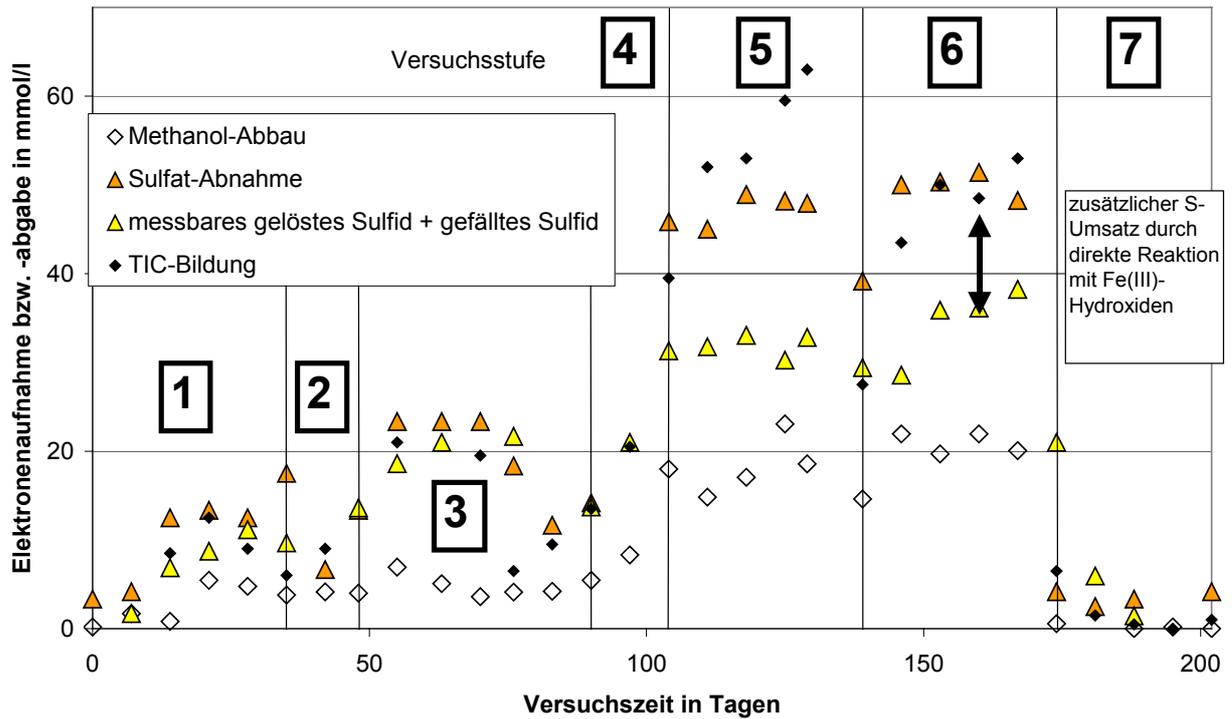


Abb 4.29: Gegenüberstellung der Konzentration der Elektronendonatoren und -akzeptoren im Verlauf der Versuchsstufen. Die Konzentrationen wurden zur Darstellung der stöchiometrischen Verhältnisse auf die pro Mol abgebbare oder aufnehmbare Elektronenmenge umgerechnet.

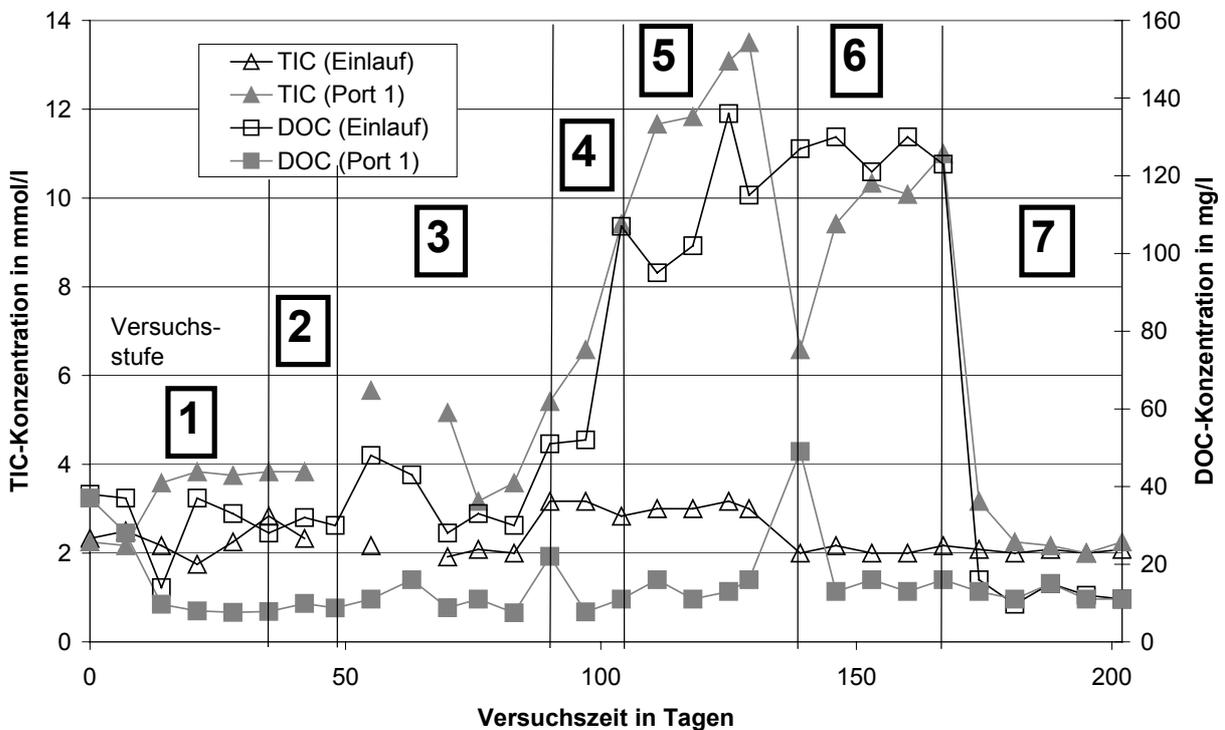


Abb 4.30: DOC- und TIC-Konzentration im Verlauf der Versuchsstufen im Vergleich zwischen Einlauf und Port 1.

In den Versuchsstufen 1 bis 3 entspricht die durch die TIC Konzentrationszunahme berechenbare Elektronenabgabe des C_{org} zwischen Einlauf und Port 1 etwa der Aufnahme durch die Sulfid-Bildung (**Abb 4.29**). Diese ist definiert durch die Summe aus gelöstem Sulfid und gefällttem Sulfid (messbar durch die Eisen-Abnahme) und entspricht gleichzeitig der Sulfat-Abnahme. Ab Versuchsstufe 5 übersteigt die Sulfat-Abnahme und die TIC-Zunahme jedoch die analytisch nachweisbare Sulfid-Bildung. Dies könnte auf einen reduktiven Umsatz von Fe(III)-Hydroxiden mit Sulfid nach **Gleichung 2.17** zurückzuführen sein. Beobachtungen von von Gunten und Zobrist (1993) und Pytzik und Sommer (1981) zeigen, dass Fe(III)-Hydroxide auch direkt an der Silikatoberfläche in FeS umgesetzt werden, jedoch ohne den Umweg über gelöstes (und damit messbares) Fe(II). Nach Canfield (1989) werden mikrobiell verfügbare Fe(III)-Hydroxide so lange mit Sulfid umgesetzt, wie sie gut bio-verfügbar sind. Sie können dadurch auch bei hoher Sulfid-Bildungsrate die Sulfid-Konzentration niedrig halten bis sie aufgebraucht sind. Der gesamte Umsatz der Schwefel-Spezies kann damit nur über die Abnahme der Sulfat-Konzentration erkannt werden und korreliert deutlich besser mit der TIC-Zunahme (**Abb 4.29**).

Die zeitliche Entwicklung der Fe(II)-Profile (**Abb 4.24**) in Versuchsstufe 4 spricht ebenfalls für diese Interpretation. Die Abnahme der Eisen-Konzentration in den folgenden Ports 2 bis 5 ist jeweils geringer als die Abstandsgeschwindigkeit in der Säule unter Berücksichtigung der Dispersion erwarten ließe. Die Verzögerung ist wahrscheinlich auf die Nachlieferung von Eisen von der Festphase zurückzuführen. Wie die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen (**Anhang 1.4**), erfolgte eine Lösung von etwa 1 mmol/kg des bioverfügbaren Eisens im Laufe des Vorversuches. Mit der Abstandsgeschwindigkeit von 23 cm/d und der aus **Abbildung 4.24** abschätzbaren Geschwindigkeit der Eisen-Austragsfront von 7 cm/d kann ein Retardationsfaktor für den Eisen-Umsatz von 3.2 grob abgeschätzt werden (**Abb 4.31**). Den gleichen Wert liefert eine Abschätzung auf Basis der aus der Sulfat-Bilanz hervorgehenden Differenz von 2 mmol/l (entspr. 16 mmol/l e^-) (**Abb 4.26 und 4.29**), welche offensichtlich mit dem sich lösenden Eisen umgesetzt wird.

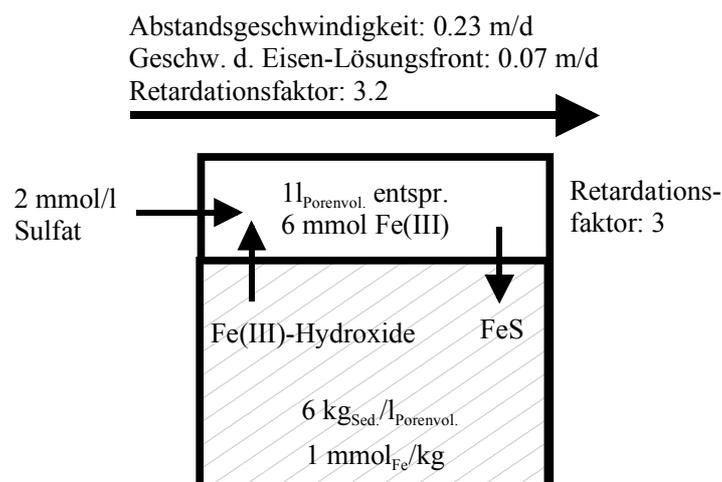


Abb 4.31: Schematische Darstellung der Fe(III)-Hydroxid-Lösungsfront und der damit verbundenen Retardation in Abhängigkeit der spezifischen Eisen-Massenanteile bzw. -Lösungs-Konzentrationen.

Aus der Stöchiometrie der **Gleichungen 2.16 und 2.17** wird ersichtlich, dass an der Fe(III)-Hydroxid-Lösungs-Front ein Abfall der Sulfid-Konzentration (**Abb 4.27**) eintritt, welcher im Versuchsverlauf beobachtet werden kann.

Die Sulfid-Konzentration nimmt in der weiteren Säule (Ports 1 bis 5) in den ersten drei Versuchsstufen ab (**Abb 4.27**), obwohl aufgrund der TIC-Konzentrationsentwicklung eine gewisse Nachlieferung von reaktiver organischer Substanz und deren Umsatz zu erwarten ist (**Abb 4.30**). Dagegen ist keine Abnahme der Fe-Konzentration in Lösung zu beobachten (**Abb 4.24**). Auch diese Beobachtung spricht für die Umsetzung des Sulfides mit feststoffgebundenem Eisen.

Theoretisch könnten außer Fe(III)-Hydroxiden auch andere Reaktanden für das Sulfid als Elektronenakzeptor dienen. Dies wird jedoch ausgeschlossen, da keiner der in Frage kommenden Reaktanden (O_2 , NO_3^- , Mn-Oxide) im Säuleneinlauf bzw. am Feststoff gebunden analytisch nachgewiesen werden konnte. Auch sind diese unter den herrschenden Redox-Bedingungen in der Versuchsanlage nicht zu erwarten.

Auch Peiffer (1994) beschreibt die Rückoxidation des Sulfides durch die Reaktion mit Fe(III)-Hydroxiden. Danach kann nach **Gleichung 2.16** teiloxidiertes Schwefel entstehen, der nach **Gleichung 2.19** mit Eisenmonosulfiden zu Eisendisulfid weiterreagieren kann. Nachdem im Kippenaquifer kaum noch reaktive (mikrobiell verfügbare) Fe(III)-Hydroxide vorhanden sind (**Abschnitt 4.1.5**), ist aus rein bilanziellen Gründen nicht zu erwarten, dass die Rückoxidation des gebildeten Eisenmonosulfides zu Pyrit vollständig erfolgen kann. Rickard et al. (1995) beschreiben die Umwandlung von Eisenmonosulfid in -disulfid mit Polysulfiden als einen gegenüber der Monosulfid-Bildung langsamen Prozess. Allerdings ist es nach Schoonen und Barnes (1991) möglich, dass über Polysulfate gebildete Disulfide als Kristallisationskeime für die weitere (polysulfid-unabhängige) Abscheidung von Disulfiden direkt aus der Lösung dienen. Eine geschlossene Eisen- und Schwefel-Bilanz konnte für den Säulen-Versuch jedoch nur durch die Annahme von Eisenmonosulfiden als Fällungsprodukte erreicht werden. Diese deckt sich mit den Ergebnissen der Feststoff-Untersuchungen, welche keinen Nachweis von Eisendisulfiden erbrachten.

4.5.5 Schlussfolgerungen

Die künstliche Anhebung des pH-Wertes im Einlauf-Wasser ab Versuchsstufe 2 führte nicht zu einem pH-Anstieg bei Port 1 und damit nicht zu einer messbar erhöhten Eisenmonosulfid-Fällung. Die Etablierung einer aktiven Sulfat-Reduzierer-Population war auch bei einem Einlauf-pH-Wert von 3.8 erfolgreich. Damit war die künstliche pH-Anhebung in den Versuchsstufen 2 bis 5 nicht nötig um die Sulfid-Bildungsrate zu erhöhen, wie auch die Fällungsleistung in Versuchsstufe 6 bei pH 3.8 und vollständiger Umsetzung des Methanols zeigte.

Aus den Ergebnissen muss geschlossen werden, dass zumindest ein Teil des im Sediment gebundenen bioverfügbaren Eisens mikrobiell umgesetzt wird. Weiterhin muss zumindest bei erhöhter mikrobieller Aktivität mit dem Umsatz natürlicher organischer Substanz gerechnet werden, wobei deren Reaktivität stark von ihrem geologischen Alter und ihrer Struktur abhängig sein dürfte (**Abschnitt 2.2.3**).

Die vollständige Umsetzung des organischen Elektronendonators erfolgt innerhalb der ersten 50 cm der Säule, sobald die entsprechenden Wasserinhaltsstoffe gemäß **Gleichung 2.18** und die auf der Sedimentoberfläche lebenden Mikroben zur Verfügung stehen. Die Ausdehnung des für die Fällung genutzten Reaktionsraumes ist damit eher gering und liegt in der unmittelbaren Umgebung des Zulaufes (Infiltrationseinrichtung). Die sich daraus ergebende schnelle Verfüllung des zur Verfügung stehenden Porenraumes mit Biomasse und Fällungsprodukten kann daher zu einem Problem für den langfristigen Betrieb einer Infiltrationsanlage werden.

Die Ableitung einer Rate für die Sulfid-Bildung mit dem Ziel der Übertragung auf den Feldeinsatz ist vor dem Hintergrund der dort langen Aufenthaltszeiten des zu behandelnden Grundwassers und der zur Verfügung stehenden Reaktionsstrecken nicht sinnvoll. Die Sulfid-Fällung kann im Ergebnis des hier durchgeführten Versuches für die Prognoserechnung als Gleichgewichts-Reaktion unter sofortigem Umsatz allen zugegebenen künstlichen organischen Materials betrachtet werden.

Bei einer Produktion von Sulfid durch Sulfat-Reduktion nach **Gleichung 2.2** steigen pH-Wert und die Sulfid-Konzentration theoretisch so lange an, bis bezüglich der Eisenmonosulfide Sättigung erreicht ist und diese ausfallen (**Gl. 2.9**). Danach werden in der Summe keine Protonen mehr freigesetzt, da die Fällung eine gleich große Menge an Protonen bindet, wie sie durch die Sulfat-Reduktion erzeugt werden (**Gl. 2.7**). Bei sofortiger Fällung allen Sulfides als Eisenmonosulfid sollte nur die über die Kohlenstoff-Spezies erfolgende pH-Änderung (**Gl. 2.11**) beobachtbar sein. Dies erklärt die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Menge des gelösten Sulfides (**Abb 4.25 und 4.26**). Die zugegebene Methanolmenge scheint also, da sie jeweils vollständig umgesetzt wurde, über **Gleichung 2.7b** den pH-Wert und die Sulfid-Konzentration in Lösung zu steuern. Dieser Wirkungsmechanismus bedeutet aber auch, dass bei einer entsprechenden Methanol-Überdosierung mehr Sulfid entstehen kann als dem Grundwasser durch Eisenmonosulfid-Fällung entzogen werden kann. In diesem Fall kommt es zum ungewünschten Verbleib des Sulfides im Grundwasser.

Die innerhalb einer Versuchsstufe gefällte Eisenmonosulfid-Masse bleibt bei gleichen Einlaufwasser-Beschaffenheiten relativ konstant. Ein Vergleich der einzelnen Versuchsstufen zeigt, dass die gefällte Eisenmonosulfid-Masse von der zugegebenen Methanol-Menge und vom pH-Wert abhängig ist. Damit scheint die Fällung des Eisenmonosulfides nach **Gleichung 2.9** über dessen Löslichkeitsprodukt gesteuert zu werden. Allerdings tritt an Port 1 in jeder Versuchsstufe eine bis zu zehnfache Übersättigung des Eisenmonosulfides gegenüber dem in der PHREEQC-Datenbank angegebenen Löslichkeitsprodukt auf (**Abb 4.23**). Diese scheint im Laufe des Versuches keinem Trend zu unterliegen d.h. eine Abnahme der für eine Fällung nötigen Übersättigung, beispielsweise durch die Bildung von Kristallisationskeimen, kann nicht festgestellt werden. Auch die FeS-Sättigungsindizes an den weiteren Ports lassen bei starker Streuung keinen von der Versuchsstufe abhängigen Trend erkennen. Jedoch nehmen die Sättigungsindizes bis Port 4 bei starker Streuung tendenziell bis auf 0 ab (Sättigung) (**Abb 4.32**). Damit weist der Eisenmonosulfid-Fällungsprozess auch eine gewisse kinetische Komponente auf: Nach der raschen initialen Eisenmonosulfid-Fällung bis zum ersten Port erfolgt entlang des weiteren Fließweges eine weitere Fällung aufgrund der Übersättigung bis zur Einstellung eines rechnerischen Sättigungs-Gleichgewichtes. Dieser Prozess kann für die Bildung der Eisenmonosulfid-Präzipitate verantwortlich sein, die in geringem Umfang zwischen 50

und 150 cm Fließstrecke gefunden wurden. Der Eisen-Fällungsprozess ist also letztendlich durch die Eisen-, die Sulfid-Konzentration und den pH-Wert gesteuert. Die Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung (< 10 Tage) kann gegenüber den im Feld erwartbaren Aufenthaltszeiten vernachlässigt werden. Der Fällungsvorgang kann daher mit der bekannten Löslichkeitskonstanten unter Annahme eines Gleichgewichtes abgebildet werden.

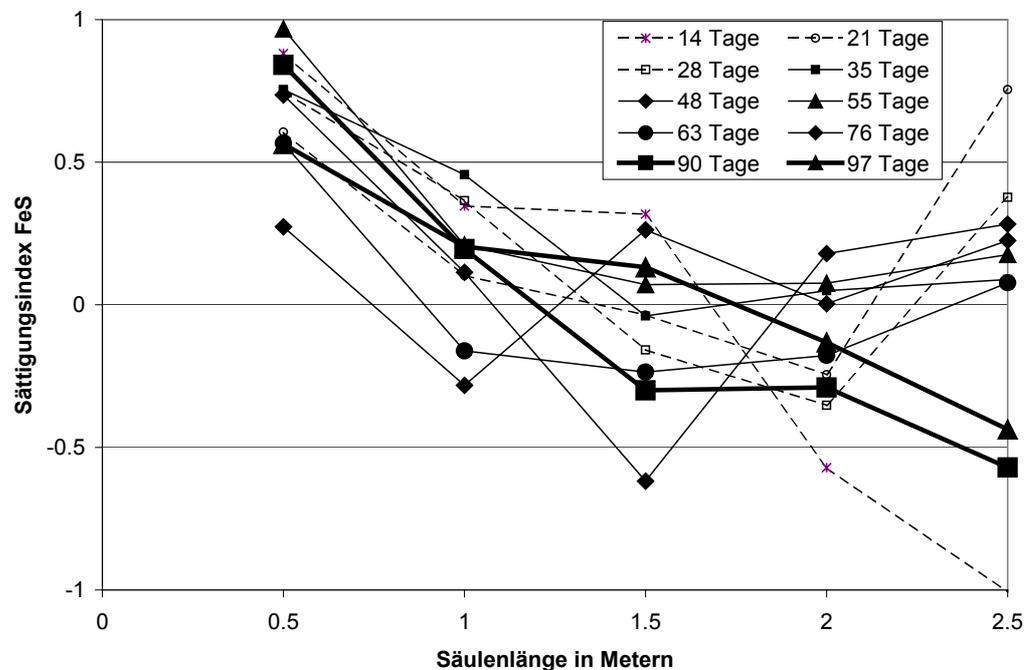


Abb 4.32: Darstellung der Sättigungs-Indizes des Eisenmonosulfides im Säulenprofil für die ersten drei Versuchsstufen.

Durch die Stoffumsetzungen erfolgt im Grundwasserleiter ein Anstieg der TIC-Konzentration von etwa 2.3 auf maximal 13 mmol/l (**Abb 4.30**) und von H_2S von 0.0 auf maximal 1.2 mmol/l. Dies führt bei der gegebenen Wasserbeschaffenheit (**Tab 3.14**) zu einer Erhöhung des CO_2 -Gaspartialdruckes von 6900 auf 19000 Pa und für H_2S von 0.0 auf 1000 Pa. (Ergebnisse einer PHREEQC-Speziationsrechnung). Damit liegt der Gaspartialdruck jeweils über den atmosphärischen Gaspartialdrücken der beiden Gase. Geht man im Grundwasserleiter von einem bereits gasgesättigten Zustand aus (Summe aller Gaspartialdrücke in 20 m Tiefe = $3 \cdot 10^5$ Pa), so steigt der Gasdruck um 4.4 % an. Die durch die Stoffumsätze erzeugten zusätzlichen Gaspartialdrücke liegen deutlich unter der bei diesen Tiefen in aquatischer Form speicherbaren Gasmenge. Ob es zur Ausbildung einer separaten Gasphase kommt hängt deshalb von den tatsächlichen Partialdrücken der anderen gelösten Gase im Untergrund ab.

4.5.6 Bestimmung des Alkalinitätsgewinns

Um den durch die Fällung des Eisenmonosulfides erreichten Alkalinitätsgewinn zu berechnen, wurde sowohl das Einlauf- (**Tab 3.14**) als auch das Auslaufwasser (Port 1, 125 Versuchstage, **Tab 4.19**) rechnerisch titriert. Vor dem Hintergrund des letztendlich erwarteten Austrittes des Grundwassers in ein Oberflächengewässer wurden als Randbedingungen je-

weils atmosphärische Partialdrücke für die Gasphasen CO₂ und O₂, sowie die Möglichkeit zur Fällung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden vorgegeben (**Abschnitt 2.1.1**). Gegenüber der rechnerischen Azidität des Zulauf-Wassers bezüglich des Referenzzustandes (atm. Bed., pH 7) von ursprünglich 6.5 mmol/l erreicht das Wasser eine rechnerische Alkalinität von 4.4 mmol/l.

Tab 4.19: Beschaffenheit des Säulen-Wassers an Port 1 nach 125 Tagen (Einlaufwasser siehe **Tabelle 3.14**).

Port 1	
pH-Wert	6.27
Eh [mV]	-34
	Konzentration
	mmol/l
Fe(TOT)	0.00
Mn(TOT)	0.22
Al(TOT)	0.00
Ca(TOT)	7.11
Mg(TOT)	4.32
Na(TOT)	0.56
K(TOT)	0.16
Si (TOT)	0.54
Sulfat	10.13
Sulfid	0.70
TIC	13.08
O ₂	0.00
K _{S7.0} (Rechng.)	4.40

5 Das Prognosemodell

In diesem Kapitel wird aus den bisherigen Untersuchungen ein Kippengrundwasser-Genesemodell abgeleitet. Darauf aufbauend werden die Ergebnisse der Bestimmung des Stoffvorrates und seiner Verfügbarkeit mit dem berechneten Grundwasservolumenstrom zu einem Stoffstrom kombiniert. Dies erfolgt in Form einer 1D-Transport- und Reaktionsmodellierung, über welche die Rückkoppelung von Porenwasserkonzentration und Stoffvorrats-Verfügbarkeit abgebildet wird.

5.1 Berechnung der Grundwasserströmung

5.1.1 Zukünftige Strömungsverhältnisse

Die zukünftigen Strömungsverhältnisse werden aus den für die Zukunft prognostizierten bzw. geplanten Randbedingungen errechnet (**Abb 3.9**). Im Wesentlichen sind das die Seespiegelanstiege in den Restlöchern des Modellgebietes und die Abschaltung der Sumpfung des Tagebaus Meuro. Die Ableitung von gereinigtem Grubenwasser aus der GWRA Raitzta über die Raitzta in die schwarze Elster wird von gegenwärtig $30 \text{ m}^3/\text{min}$ zu Beginn des Jahres 2004 auf $180 \text{ m}^3/\text{min}$ angehoben. Grundwasserneubildung, Verdunstung, Durchfluss durch die Schwarze Elster und die Förderrate des Wasserwerkes Buchwalde werden als konstant angenommen.

Es wurden Geschwindigkeitsvektoren für das Modellgebiet berechnet (**Abb 5.1**). Für den heutigen Grundwasserabstrom des Senftenberger Sees ergibt sich eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit von $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (57 m/a) im Bereich der GWSt B10 (**Abb 5.2**), was für die Zeit seit der abgeschlossenen Flutung des Senftenberger Sees im Jahre 1972 bis heute einer Fließstrecke von 1767 m entspricht. Die geringe Fließgeschwindigkeit deckt sich mit den geochemischen Abschätzungen des Stoffumsatzes in der Kippe (**Abschnitt 4.2.2**). Für den zukünftigen Grundwasserzustrom ergibt sich aufgrund des niedrigeren Gradienten eine noch geringere Abstandsgeschwindigkeit von $2.2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ (6.9 m/a). Für den zukünftigen stationären Zustand geht die Grundwasserfließgeschwindigkeit in der Nähe des Sedlitzer Sees gegen Null, was der Position einer Wasserscheide entspricht.

Im Bereich der quartären Rinne bewirkt die dort erhöhte Grundwasserneubildung (Kleingartenanlagen, Landwirtschaft) ein steileres Abtauchen der Strombahnen (**Abb 5.3**). Mit der durchschnittlichen Grundwasserneubildung auf der Kippe von etwa 75 mm/a und auf der Rinne von 220 mm/a verdreifacht sich die Steigung der Strombahnen. Bei einer ungefähren zukünftigen Aufenthaltszeit von 32 Jahren (**Tab 5.1**) dringt das Niederschlagswasser damit etwa 23 m in den Grundwasserleiter vor. Die in **Abbildung 5.4** ausgewiesene Versickerungsrate über die Schwarze Elster im Bereich des Nordanstromes trägt ebenfalls deutlich zu einem Abtauchen der Strombahnen im Bereich der quartären Rinne bei. In **Abbildung 5.3** sind fünf berechnete Strombahnen im zukünftigen Anstrom des Sees mit verschiedenen Endteufen dargestellt. Die beiden beschriebenen Effekte sind erkennbar: Es kommt zu einem Abtauchen

gestellt. Die beiden beschriebenen Effekte sind erkennbar: Es kommt zu einem Abtauchen der Strombahnen um bis zu 20 m. Jedoch werden die abgebildeten Strombahnen von den undurchlässigen Resten des 2. LFH beeinflusst, welche nördlich und südlich der Rinne liegen und meist überströmt werden.

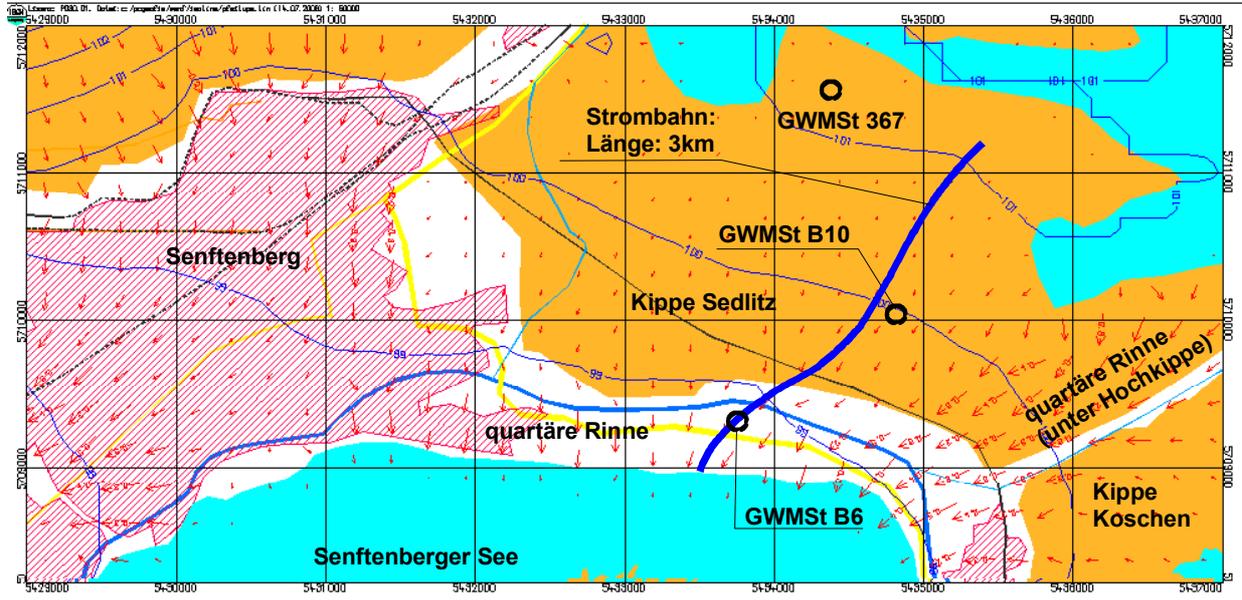


Abb 5.1: Ausschnitt aus dem Modellgebiet. Berechnetes Strömungsfeld mit der ausgewählten Stromröhre und der Lage der GWMSt B6, B10 und 367. Die Größe der Stromgeschwindigkeit wird durch die Länge der Pfeile symbolisiert.

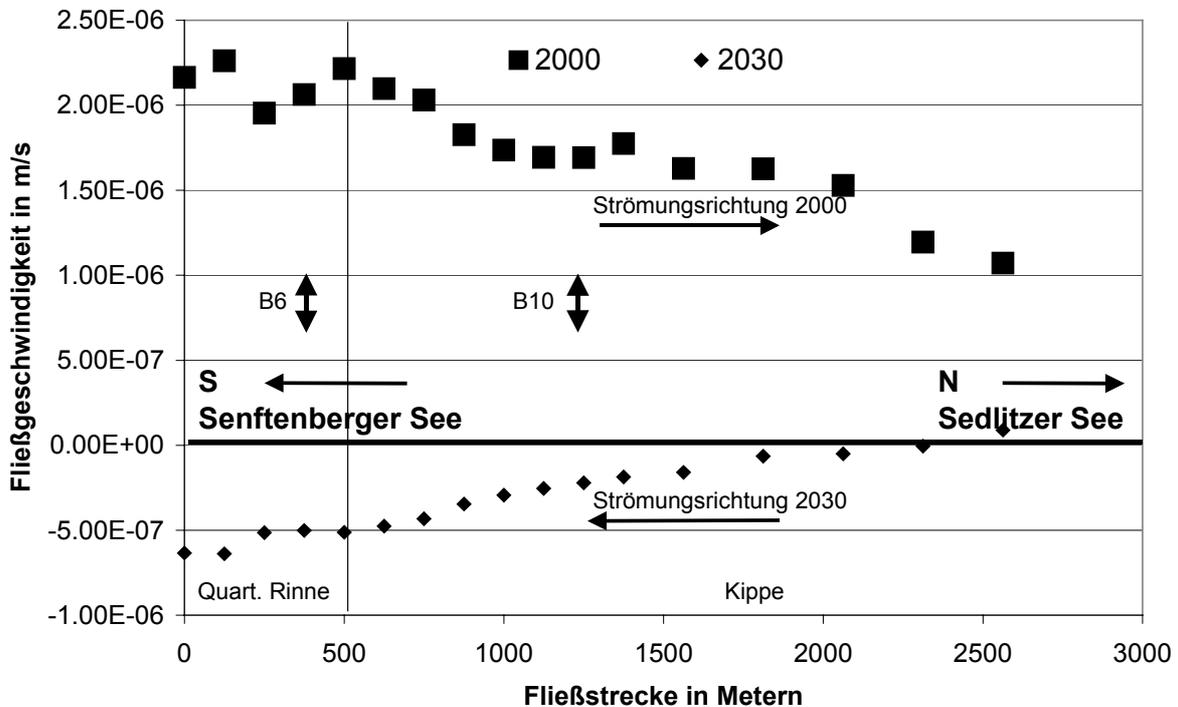


Abb 5.2: Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren entlang der Stromröhre.

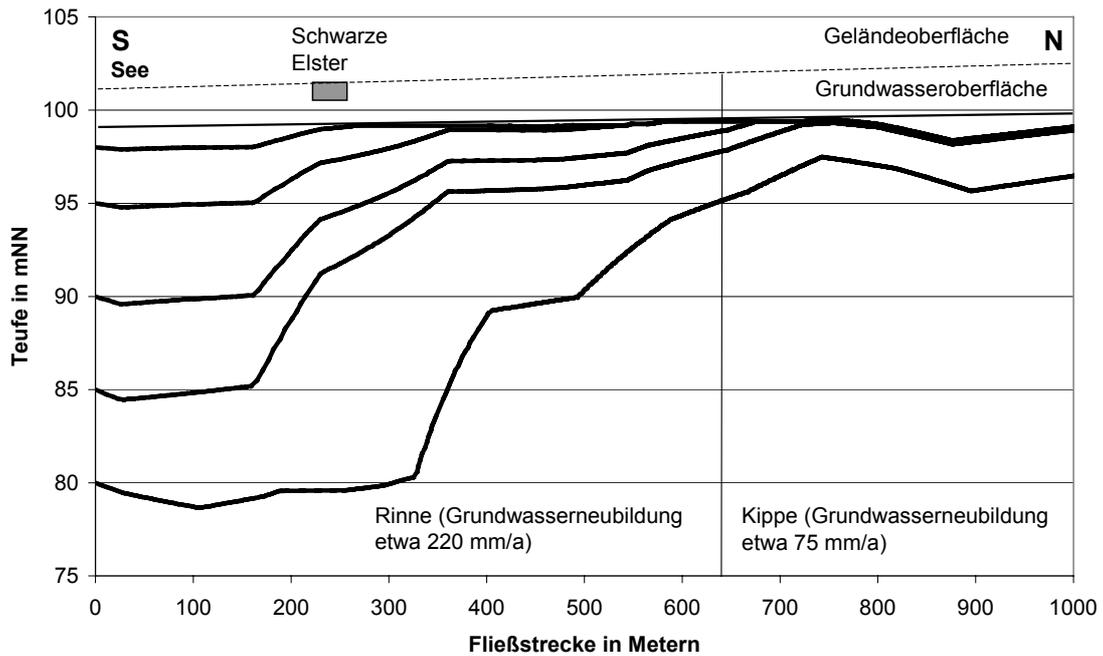


Abb 5.3: Abtauchen der berechneten und in eine Ebene projizierten Strombahnen im Bereich der quartären Rinne.

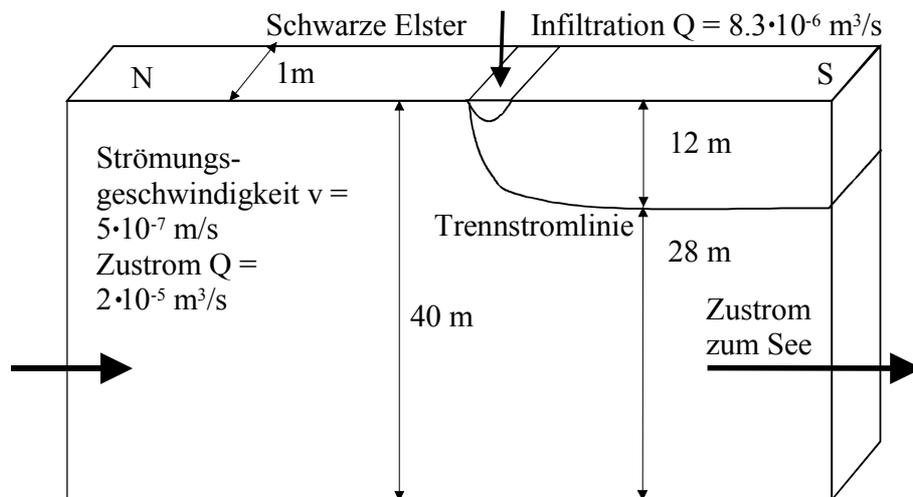


Abb 5.4: Abschätzung der Tiefenlage der Trennstromlinie zwischen dem Sickerwasser der Schwarzen Elster und dem Grundwasser-Zustrom aus den nördlich gelegenen Gebieten.

Tab 5.1: Abschätzung der zukünftigen Eindringtiefe des Niederschlages über der quartären Rinne bei Annahme eines rein advektiven vertikalen Zustromes.

Strömungsgeschw. Rinne	5.00E-07	m/s
Rinnenbreite	500	m
Stromdauer	31.69	a
Grundwasserneubildung	220	mm/a
Porenvolumen	30	%
Eindringtiefe des Niederschlages	23.24	m

5.1.2 Wasserbilanzen für Gewässer und Kippenkörper

Abbildung 5.5 zeigt die Zunahme des Grundwasserzustromes in den Senftenberger See, welcher von heute 4.6 auf 15.3 m³/min im stationären Endzustand ansteigen wird. Der Abstrom aus dem See in das Grundwasser wird sich parallel dazu von heute 11.3 auf 0.5 m³/min verringern. Der Bilanzausgleich erfolgt durch den erhöhten Oberflächenabstrom in die Schwarze Elster bei Erreichen des stationären Endzustandes, welcher im Gegenzug von gegenwärtig etwa 30 m³/min auf 52.6 m³/min ansteigen wird. Der gleiche steuernde Effekt des mittleren Seewasserspiegels könnte durch eine entsprechende Reduzierung des Zustromes im Einlauf erreicht werden. Zusätzlich findet eine Zehrung von -2.6 m³/min statt. Die Seeoberfläche bleibt konstant.

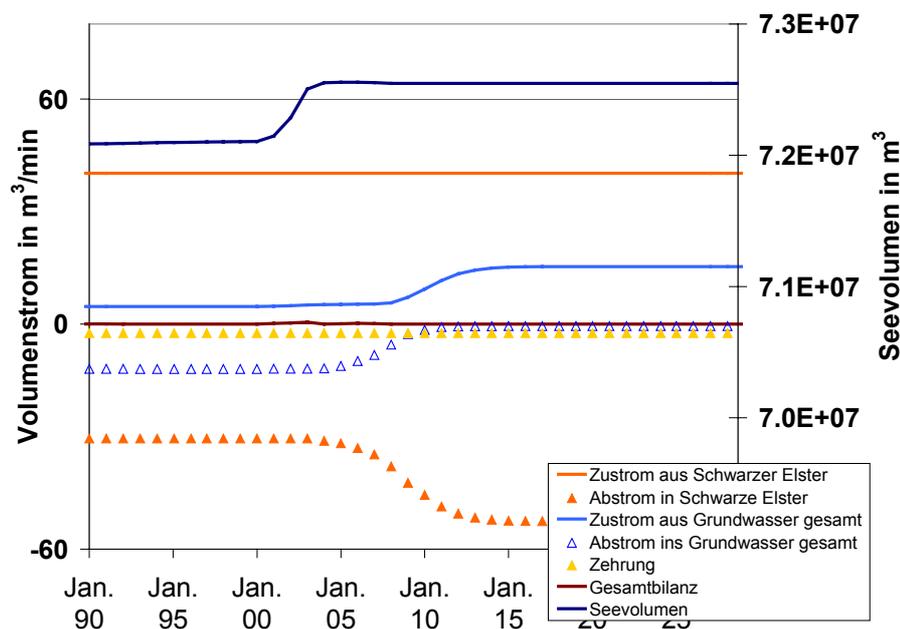


Abb 5.5: Gesamtbilanz des Seewasserkörpers.

Der Grundwasserzustrom in den Senftenberger See geht nur zum Teil auf den Zustrom aus dem Einzugsgebiet des Südfeldes zurück. Um diesen Zustrom genauer zu quantifizieren, wurde der Seeboden in verschiedene Bilanzgebiete unterteilt. So konnten die entsprechenden Zu- und Abstromraten in den See den einzelnen Herkunftsgebieten zugewiesen und damit die entsprechenden Anteile am Gesamtzustrom bestimmt werden. Hierzu wurden in allen Modellelementen, mit denen der See gekoppelt ist, die zeitabhängige Grundwasserstromrate zwischen See und Grundwasserleiter ermittelt (**Abb 5.6 und 5.7**). Die Daten wurden mit dem für alle Elemente ausgewiesenen Grundwasserströmungsvektor verglichen, wodurch das Herkunftsgebiet erschlossen werden konnte. Der radiale Abstrom des durch Grundwasserneubildung entstehenden Grundwassers auf der Senftenberger Insel (Innenkippe) macht eine Vielzahl einzelner Bilanzgebiete nötig (**Abb 5.8**).

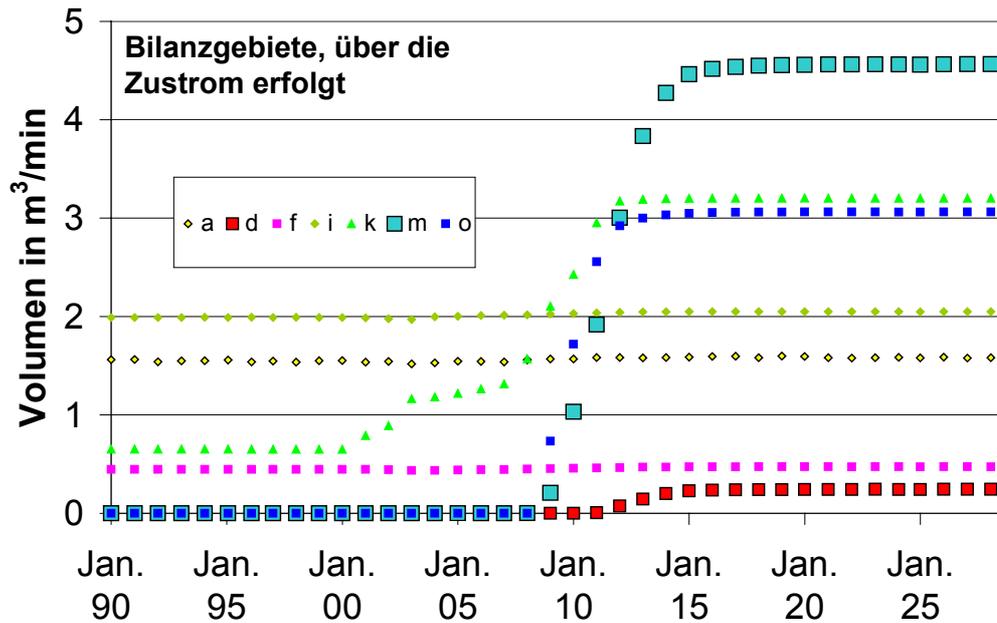


Abb 5.6: Bilanzgebiete, über die Zustrom aus dem Grundwasser in den See erfolgt.

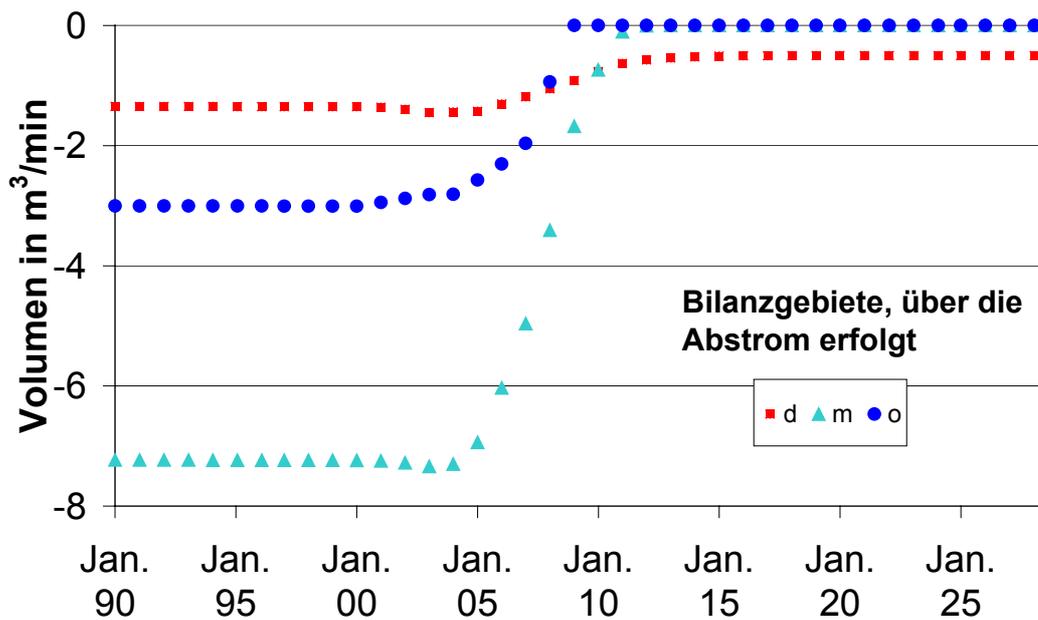


Abb 5.7: Bilanzgebiete, über die Abstrom in den Grundwasserleiter aus dem See erfolgt.

Der Zustrom über Bilanzgebiet *m*, welches im Abstrom der Sedlitzer Kippe liegt, beträgt für den zukünftigen stationären Zustand insgesamt etwa $4.6 \text{ m}^3/\text{min}$. Die einzelnen Quellen dieses Stromes sind für das gesamte Einzugsgebiet des Bilanzgebietes *m* entsprechend der Modellergebnisse in **Abbildung 5.9** dargestellt.

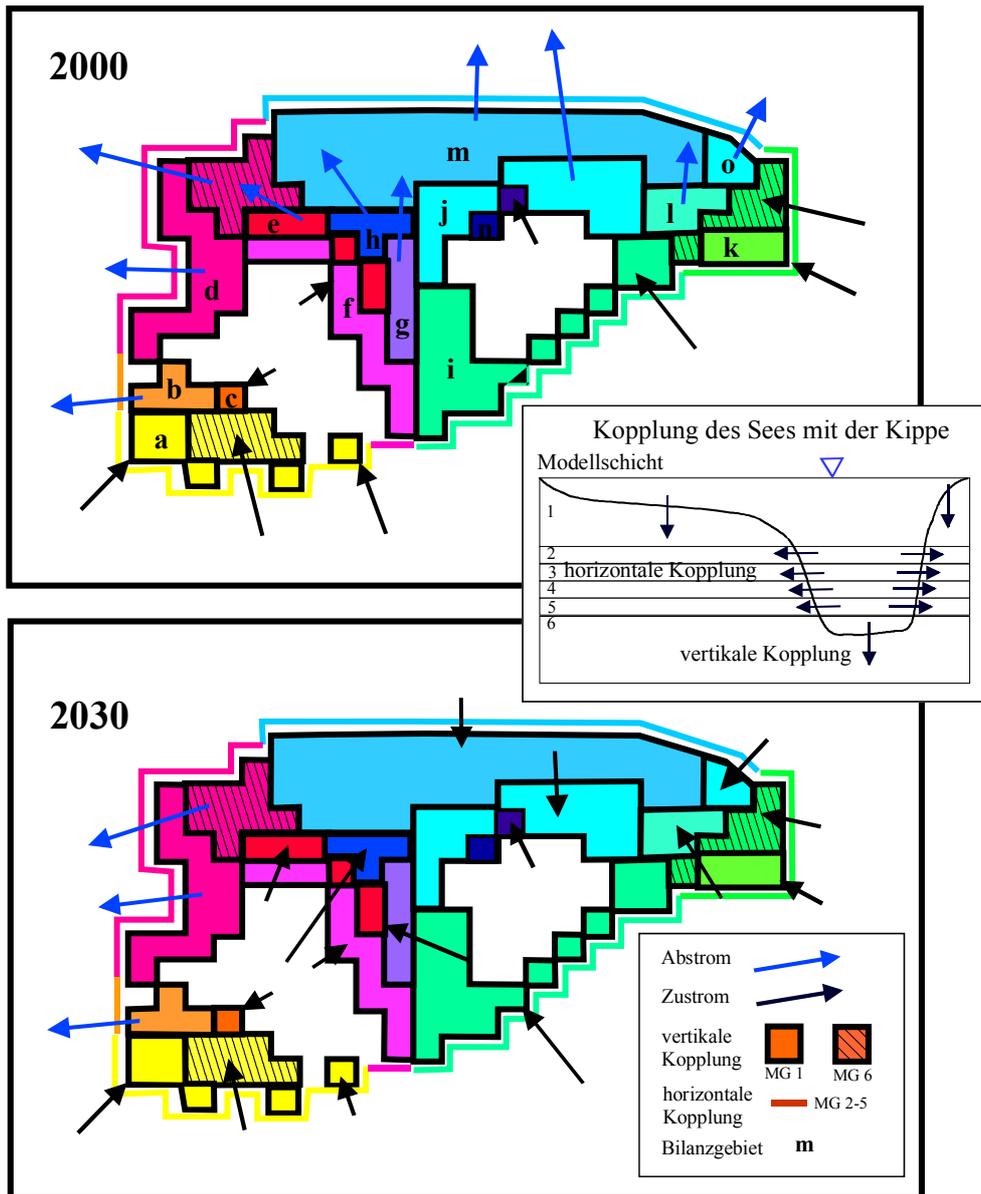


Abb 5.8: Aufteilung des Seebodens in verschiedene Bilanzgebiete. Gekennzeichnet sind die Zu- und Abströme.

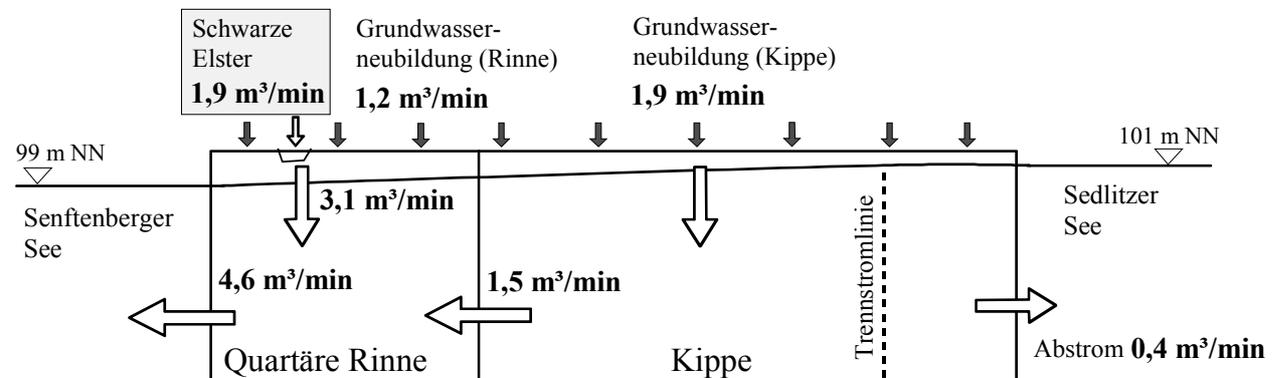


Abb 5.9: Wasserbilanz für das Bilanzgebiet *m*, mit dem Südfeld und Teilen der quartären Rinne im Einzugsgebiet.

Die Schwarze Elster infiltriert im gesamten Modellgebiet mit Ausnahme des östlichen Modellrandes, wo es zur Infiltration kommt (**Abb 5.10**). Dort liegt die Gewässeroberfläche der Schwarzen Elster mit 101.5 bis 101 mNN unter der Grundwasseroberfläche deren Lage in diesem Gebiet vom Restloch Laubusch mit einer konstanten Wasserspiegellhöhe von 107.5 und dem Koschensee mit einem Wasserspiegel von 100.5 mNN bestimmt wird. Die Infiltration reduziert sich im Bereich der quartären Rinne im Norden des Senftenberger Sees, nachdem der Grundwasserspiegel dort bis zum stationären Endzustand angestiegen ist, da der Grundwasserflurabstand geringer wird. Eine Exfiltration von Grundwasser der Sedlitzer Kippe oder der quartären Rinne in die Schwarze Elster findet nicht statt.

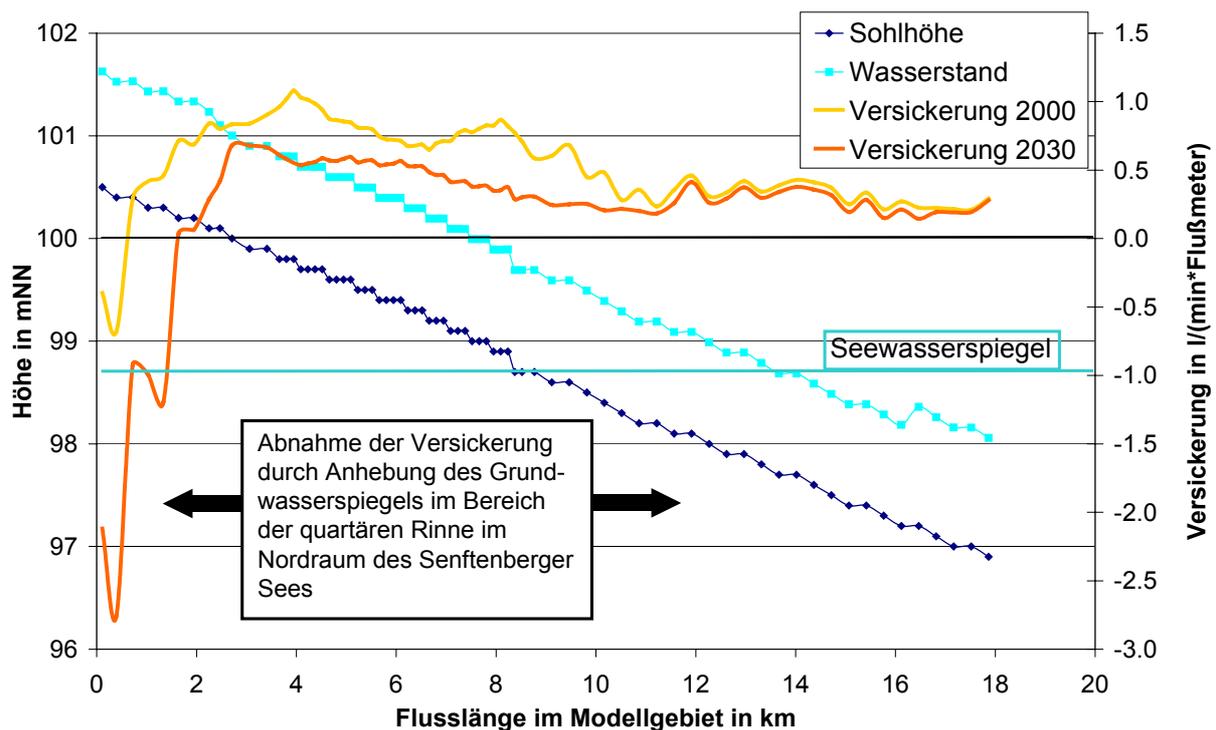


Abb 5.10: Wasserstand und Flusssohlage der Schwarzen Elster im Modellgebiet sowie Versickerungsraten. Die Abbildung zeigt die Abnahme der Versickerung im Nordraum des Senftenberger Sees aufgrund des ansteigenden Grundwasserspiegels in der quartären Rinne.

Die Schwarze Elster infiltriert $1.9 \text{ m}^3/\text{min}$ im Einzugsgebiet *m*. Der Zustrom aus der Kippe von $1.5 \text{ m}^3/\text{min}$ wird vollständig aus der dort stattfindenden Grundwasserneubildung gespeist, welche geringfügig höher ist. Damit kommt es zur Ausbildung einer Wasserscheide, die jedoch nahe des Sedlitzer Sees liegt (**Abb 5.1, 5.2 und 5.9**). Damit ist nicht die Infiltration aus dem Sedlitzer See, sondern die Grundwasserneubildung die Quelle des zukünftig dem Senftenberger See zugehenden Kippengrundwassers. Eine Ausnahme bildet der südöstliche Ausläufer des Sedlitzer Sees, welcher aufgrund seiner Nähe zum Senftenberger See und zu den höher durchlässigen Schichten einer quartären Rinne zwischen den Tagebauen Sedlitz und Koschen nach den Berechnungsergebnissen in den Grundwasserleiter infiltrieren wird (**Abb 5.1**).

5.2 Genesemodell Kippengrundwasser

5.2.1 Abschätzung des ursprünglichen Karbonat-Gehaltes

Für die Genese des Kippengrundwassers ist im Initialstadium (Umlagerung und Belüftung der Sedimente) die schnell verfügbare Pufferkapazität durch Karbonat-Verwitterung bedeutsam. Der ursprüngliche Karbonat-Gehalt lässt sich aus dem ursprünglichen Calcium-Gehalt abschätzen, da keine bedeutenden weiteren Quellen für Calcium in Frage kommen. Mafische Primärminerale sollten nur in geringen Mengen im Ausgangssediment vorhanden gewesen sein. Die Präsenz von Gips in den ungestörten gesättigten Vorfeldsedimenten ist aufgrund seiner hohen Löslichkeit ebenfalls nicht wahrscheinlich, womit Gipsgehalte der ungestörten Sedimente als Calcium-Quelle nicht in Betracht kommen. Der ursprüngliche Calcium-Gehalt ergibt sich wiederum aus der heute noch in der gesättigten Kippe vorhandenen Calcium-Masse und der in den letzten 30 Jahren abtransportierten Calcium-Masse. Bereits der heutige Calcium-Gehalt liegt jedoch an der oberen Grenze dessen, was nach der historischen Erkundung ursprünglich an Karbonat in der Kippe vorhanden gewesen sein kann.

Heute existieren zwei Depots für Calcium: die Porenlösung mit etwa 12 mmol/l (0.008 Ca-Massen-% bezogen auf die Festphase) und der Gipsgehalt des Sedimentes. Dieser wurde in Abschnitt 4.1.6 als gering eingeschätzt. Mit der Annahme dass das im Schwermetallaufschluss freigesetzte Calcium aus Gips stammt (1.9 mmol/kg) ergibt sich mit einem zusätzlichen Anteil von 0.006 Ca-Massen-% ein ursprünglicher Calcium-Vorrat von 0.014 Ca-Massen-% (entspr. 0.04 Karbonat-Massen-%). Dieser Anteil erscheint vor dem Hintergrund der vermutlich geringen Karbonat-Gehalte im Ausgangsgestein möglich, aber hoch. Die wenig realistische Annahme, dass alles an den Austauschern der Schluff-Aggregate gebundene Calcium ebenfalls aus Karbonaten stammt, führt zu einer noch wesentlich größeren ursprünglichen Karbonat-Menge. Damit scheint es in den vergangenen 30 Jahren nicht zu einer bedeutenden Abfuhr von Calcium gekommen zu sein, was nur mit einer geringen Strömungsgeschwindigkeit im Anstrom der GWMSt B10 bzw. relativ langen Aufenthaltszeiten (Jahrzehnte) des Grundwassers im Kippenkörper zu erklären ist. Die getroffene Abschätzung deckt sich mit den hydraulischen Ergebnissen (**Abschnitt 3.4.3 und 5.1.2**) und den geochemischen Betrachtungen in **Abschnitt 4.2.2**. Das heute dort vorgefundene Porenwasser entspräche damit noch dem ursprünglichen Porenwasser. Letzteres entwickelte sich durch Reaktionen in der Folge der Kippenaufsättigung zwischen dem aufgehenden Grundwasser bzw. dem Niederschlagswasser und der Festphasen.

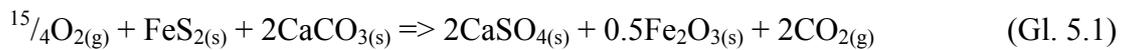
5.2.2 Genesemodell

Für die Genese der heute messbaren Grundwasserleiter-Beschaffenheit sind folgende zwei Pfade denkbar:

A) Vollständige Pufferung durch Karbonat

- Während und nach Ablagerung des Sedimentes kommt es zu einer relativ schnellen Verwitterung der Eisensulfide unter nahezu atmosphärischen Bedingungen in der ungesättigten Zone. Vorhandenes Karbonat wird gelöst und Fe(III)-Hydroxide fallen aus. Die Stoffumwandlungsprozesse finden hauptsächlich im hoch konzentrierten Haftwas-

ser statt, so dass die absolute Masse der gelösten Stoffe gering ist. Solange Karbonat vorliegt und sich das System im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet, läuft dieser Prozess theoretisch vollständig gepuffert ab (**Gl. 5.1**).



- Es entstehen Gips und Fe(III)-Hydroxide. Unter den nahezu neutralen Bedingungen ist eine Rücklösung der Oxi-Hydroxide unwahrscheinlich. Nach Aufsättigung des Grundwasserleiters könnte es theoretisch zur reduktiven Lösung der Fe(III)-Oxihydroxide kommen. Die zum Sulfat im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis stehende Eisen-Konzentration im heutigen Kippengrundwasser (**Abb 4.6**) deutet jedoch auf eine alleinige Herkunft des Eisens aus der Pyrit-Verwitterung hin. Rückgelöste Eisenhydroxide scheinen nicht wesentlich zur heute messbaren Eisen-Konzentration beigetragen zu haben. Damit verbleibt wahrscheinlich alles gefällte Eisen in einer schlecht rüchlösbaren Form im Sediment. **Tabelle 4.7** zeigt einen Eisen-Gehalt von 15.5 mmol/kg und einen Schwefel-Gehalt von 22.5 mmol/kg (Schwermetallaufschluss) in der sandigen Matrix. Geht man davon aus, dass aller extrahierte Schwefel in Form von Eisensulfiden vorliegt, so verbleiben 4.25 mmol/kg Eisen, die als Hydroxide vorliegen könnten (vergl. **Abb 4.3**). Deren Masse liegt damit gemäß **Gleichung 5.1** in der gleichen Größenordnung wie die des gebildeten Gipses (**Tab 4.9**).
- Nach Überstauung des Sedimentes werden die Sulfide von der Zufuhr von Oxidationsmitteln allmählich abgeschnitten und die Pyrit-Oxidation kommt langsam zum Erliegen. Das restliche Karbonat löst sich unter Freisetzung von TIC und Calcium im stöchiometrischen Verhältnis, da die ausgasende Menge an TIC mit voranschreitender Überstauung nachlässt. Die Pyrit-Verwitterungsprodukte prägen die Beschaffenheit des aufsteigenden Grundwassers, wobei das freiwerdende Eisen nicht mehr oxidiert wird (**Gl. 2.6**).

B) Unvollständige Pufferung durch Karbonat

- Läuft die Sulfid-Verwitterung ohne Karbonat-Pufferung ab, oder ist Karbonat vor der Überstauung des Sedimentes erschöpft, so tritt die für ungesättigte sulfidhaltige Kippen typische Versauerung auf (**Gl. 2.6**) und ein Teil des Eisens wird aufgrund der niedrigen pH-Werte zusammen mit dem Sulfat in Lösung verbleiben.
- Vor und nach der Überstauung kann die Pufferung des Systems dann nur noch durch die Lösung von Primär-Silikaten erfolgen. Im Vergleich zur Feldspat-Verwitterungsrate ($5.4 \cdot 10^{-12}$ mol/(l·s); **Tab 5.2**) erfolgt die mikrobiell katalysierte Pyrit-Verwitterung bei einer von Bigham und Nordstrom (2000) angegebenen Rate von $3 \cdot 10^{-7}$ mol/(l·s) zumindest vor der Wiederaufsättigung des Kippengebäudes um den Faktor 10^5 schneller als die Feldspat-Verwitterung. Dabei führt Feldspat-Verwitterung lediglich zu einer Alkalinitätsfreisetzung von 1 mol_{Alk}/Mol_{Fsp} im Gegensatz zur Pyrit-Verwitterung, die 4 mol_{Aci}/mol_{Py} freisetzt. Damit kommt es auch bei Anwesenheit von Primärsilikaten zu einer anfänglichen Versauerung des aufgehenden Kippengrundwassers.

Eine PHREEQC-Berechnung (**Anhang 2.4**) verdeutlicht, dass beide Genesepfade eine Rolle gespielt haben müssen. Es wird zunächst davon ausgegangen, dass die heute messbare Wasserbeschaffenheit ausschließlich auf Stoffeinträge zu Beginn der Kippenwasserentstehung zurückgeht. Als Ausgangswasser wurde ein durchschnittliches ionenarmes Niederschlags-Wasser (Appelo, 1994) im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO₂- und O₂-Partialdruck verwendet. Mit Lösung der in **Tabelle 5.3** angegebenen Mineralmengen lässt sich ein dem heutigen Kippengrundwasser (Teufenlevel 2 und 3) entsprechendes Grundwasser erzeugen, welches jedoch einen pH-Wert von 2.7 aufweist. Als Quelle für Magnesium werden in dieser Rechnung mafische Primärminerale angenommen. Die dazu nötige Mineralmasse von 0.009 Massen-% erscheint bei einer angenommenen Stöchiometrie von Diopsid (CaMgSi₂O₆) realistisch.

Tab 5.2: Porenvolumen-bezogene Stofffreisetzungsrate durch Feldspat-Verwitterung.

Feldspat-Massenanteil	3	Massen-%
Molare Masse	278	g/mol
Mineral-Anteil	0.18	kg _{Fsp} /l _{Porenw.}
entspricht	0.65	mol _{Fsp} /l _{Porenw.}
Rate	3.0E-14	mol/(g*s)
entspricht	5.4E-12	mol/(l*s)

Tab 5.3: Zuzugebende Stoffmenge, um die gemessene Wasserbeschaffenheit in der GWMSt B10 anzunähern. Sauerstoff wird bei der Oxidation von Pyrit umgesetzt.

Phasen	mmol/l	Massen-%
Sauerstoff	59	n.b.
Pyrit	17	0.018
Karbonat	11	0.018
Diopsid	2	0.009
Halit	0.45	0.0004

Es wurde damit insgesamt zu wenig Karbonat gelöst, um das Wasser vollständig zu puffern (vergl. die Konzentrationsverhältnisse in **Tab 5.3** mit der Stöchiometrie von **Gleichung 5.1**). Andererseits muss Karbonat noch nach der Überstauung des Sedimentes gelöst worden sein (**Abb 4.5**). Dieser scheinbare Widerspruch kann erklärt werden, wenn man eine ungleichmäßige Verteilung des Karbonates im Kippenkörper annimmt. Damit kam es in Teilen der ungesättigten Kippe zu einer starken Säurefreisetzung nach Modell B, während in anderen Arealen vor der Überstauung noch nicht alles Karbonat vollständig umgesetzt war. Beide Entwicklungspfade können im immobilen Haftwasser (voneinander separierte Mikromilieus) der ungesättigten Zone auf engem Raum nebeneinander ablaufen. Erst nach Aufsättigung der Kippe kommt es zu einer integralen Mischung aller gelösten Stoffe im strömenden Porenwasser und zur vollständigen Lösung der Karbonate. Diese Hypothese wird auch durch die in **Abschnitt 4.4** gemachte Beobachtung gestützt, dass noch geringe Mengen an Karbonaten im ungesättigten Sediment verfügbar sein könnten.

Wie der im Vergleich zu den Messwerten (**Tab 5.4**) niedrige pH-Wert der Modellrechnung zeigt, muss es in der Folge der Wiederaufsättigung zu einer weiteren Pufferung des Grundwassers gekommen sein. Die weitere Entwicklung bis hin zur heutigen Wasserbeschaffenheit ist demnach wahrscheinlich durch den einzig denkbaren Pufferungsprozess der Primärsilikate gekennzeichnet. Um deren Wirkung abzuschätzen, wurde im zweiten Teil der PHREEQC-Rechnung (**Anhang 2.4**) dem ursprünglichen Kippengrundwasser sukzessive Feldspat zugeetzt. Wie oben erläutert, wird die gemessene Stofffreisetzung dazu auf die anteilige Masse der Feldspäte am Gesamtsediment bezogen (**Tab 5.2**). **Abbildung 5.11 und 5.12** zeigen die Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Feldspat-Verwitterung, wobei eine konstante Rate von $3 \cdot 10^{-14}$ mol/(g·s) (**Abschnitt 4.3.3**), bzw. $5.4 \cdot 10^{-12}$ mol/(l·s) angenommen wurde.

Tab 5.4: Beschaffenheit des Kippengrundwassers. Für die GWSt B10 ist der Mittelwert aus 2 Stichtags-Messungen und den obersten 3 Beprobungs-Levels dargestellt.

GWSt B10		Standardabw.	GWSt 367	Standardabw.
		6 Messungen		2 Messungen
mNN	92-76		3615	
el. Leitf.	4072			
pH-Wert	4.89		5.25	
Eh [mV]	105		298	
	Konzentration		Konzentration	
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
Fe(TOT)	15.8	3.68	16.0	5.13
Mn(TOT)	0.21	0.07	0.29	0.04
Al(TOT)	0.03	0.03	0.00	0.00
Ca(TOT)	11.31	1.15	12.7	0.22
Mg(TOT)	2.66	1.19	8.64	0.08
Na(TOT)	1.35	0.85	0.67	0.08
K(TOT)	0.40	0.04	0.46	0.00
Si (TOT)	1.00		0.59	
Sulfat	30.3	3.17	37.9	0.59
Cl(TOT)	0.62	0.34	0.28	0.02
TIC	9.11	1.69	12.6	2.96
O ₂	0.00		0.00	
K _{B7.0} (Rechng.)	31.50		31.0	

Zunächst erfolgt durch die Silikat-Verwitterung eine schnelle pH-Anhebung. Sobald die Kaolinit-Bildung einsetzt, wird ein Teil der durch die Feldspat-Verwitterung freigesetzten Protonen durch die Kaolinit-Bildung wieder festgelegt (**Abschnitt 4.3.1**) und der pH-Anstieg verlangsamt sich. Auch die Steuerung der Aluminium- (Bigham & Nordstrom, 2000) und Silizium-Konzentration erfolgt durch die Bildung von den Sekundärphasen Kaolinit und SiO_{2am}.

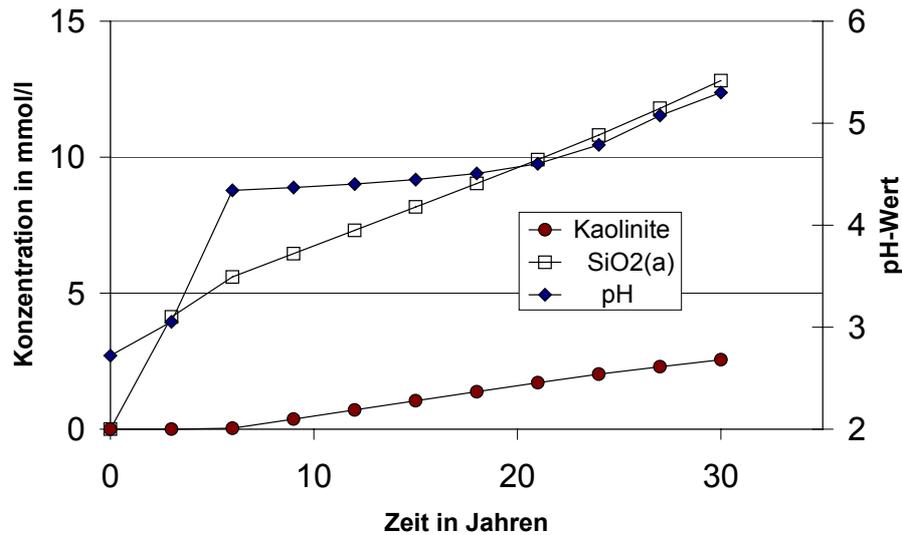


Abb 5.11: Entwicklung der Sekundärphasen-Konzentration und des pH-Wertes bei einer konstanten Verwitterung von Feldspäten. Das am B10 gemessene Modell-Kippengrundwasser weist einen Kaolinit-Sättigungsindex von 2.3 auf. Mit dieser Übersättigung würde der im B10 gemessene pH-Wert von 5 nach etwa 27 Jahren erreicht werden.

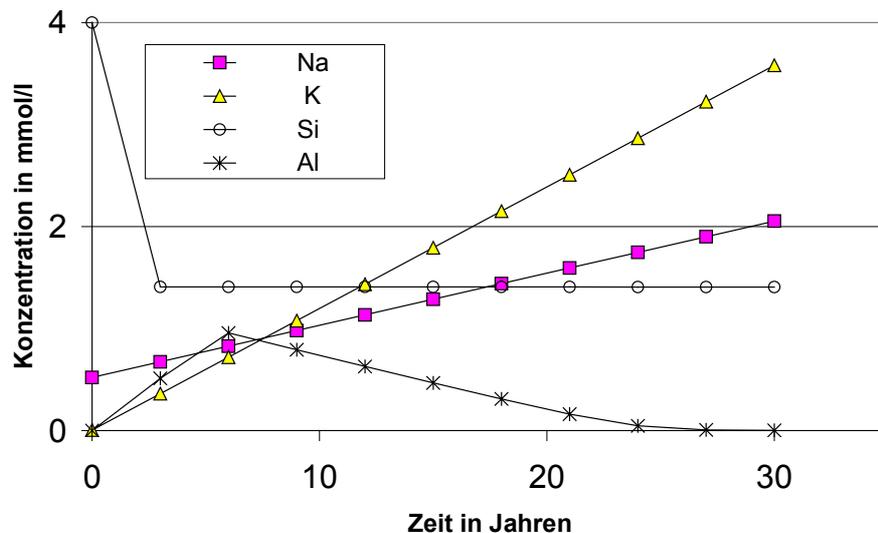


Abb 5.12: Entwicklung der Na-, K-, Si-, und Al-Konzentration bei einer konstanten Verwitterung von Feldspäten.

Für Kaolinit wurde entsprechend **Tabelle 4.11** ein mittlerer Sättigungsindex von 2.3 angenommen. Die anzunehmende Sorption des kontinuierlich freiwerdenden Kaliums im Austausch gegen Calcium wurde in dieser Rechnung nicht berücksichtigt.

Die überschlägige Rechnung zeigt, dass die im Kippengrundwasser beobachtete pH-Anhebung im zur Verfügung stehenden Zeitraum von 30 Jahren tatsächlich durch Feldspat-Verwitterung erfolgen kann. Die zur Verfügung stehende Mineralmasse im Sediment von 0.65 mol/l wird dabei im betrachteten Zeitraum zu weniger als 1 % umgesetzt (**Tab 4.10**).

5.3 Transport- und Reaktionsmodellierung

Für die Beschaffenheitsentwicklung in der Kippe liegen keine Zeitreihen vor. Beschaffenheitsparameter im direkten zukünftigen Anstrom des Senftenberger Sees sind nur für die GWMSt B10 und GWMSt 367 bekannt. Mit dieser Datengrundlage kann keine Kalibrierung und keine Validierung eines Modells durchgeführt werden. Die Zusammenführung der dargestellten Prozesse in einer 1D-Stromröhre kann also lediglich dazu dienen,

- die komplexen Reaktionsabläufe in ihrer Gesamtheit auf Plausibilität zu prüfen,
- für die weitere Bearbeitung sensitive Parameter zu identifizieren und
- eine erste Prognose der zukünftigen Wasserbeschaffenheit abzuleiten.

Die Berechnung wurde mit dem geochemischen Speziations- und Transport-Programm PHREEQC (Vers. 2.8) durchgeführt. Das Input-file ist im **Anhang 2.5** dargestellt. Es wurde der dort implementierte Mischzellen-Ansatz zur Abbildung der Stromröhre genutzt. Die mathematischen Grundlagen und programmtechnischen Möglichkeiten sind im Benutzerhandbuch (Parkhurst & Appelo, 1999) erläutert.

5.3.1 Hydraulik

Für den Aufbau der Stromröhre muss zunächst aus dem dreidimensionalen Strömungsfeld, wie es mit dem hydraulischen Modell PCGEOFIM[®] berechnet wird, eine eindimensionale Strömung abgeleitet werden. Ihr Verlauf orientiert sich am berechneten Strömungsfeld für den Nordraum des Senftenberger Sees und an der Lage der beiden GWMSt (**Abb 5.1 und 5.13**).

Entsprechend der Wasserbilanz für das Einzugsgebiet des nördlichen Seeufers (**Abb 5.9**) hat die 3 km lange Stromröhre ihren Ausgangspunkt an der Grundwasseroberfläche. Wie oben dargestellt, wird das heutige Kippengrundwasser u.a. durch die ratengesteuerte Reaktion der Silikat-Verwitterung geprägt. Daher muss die Prognoserechnung auch für den Zeitraum vom Beginn der Kippenkörper-Aufsättigung bis zur zukünftigen Strömungsumkehr und für die Zeit danach erfolgen. Die Durchströmung der Modellsäule erfolgt deshalb zunächst für 34 Zeitschritte (entsprechend 30 Jahren Kippen-Standzeit; Phase 1) mit einer konstanten Stromrate von $1.8 \cdot 10^{-6}$ m/s von Süden nach Norden (heutige Strömungsrichtung) (**Abb 5.2**). Danach erfolgt in Phase 2 die Durchströmung mit der zukünftigen Geschwindigkeit von $2.2 \cdot 10^{-7}$ m/s in Gegenrichtung (**Tab 5.5**).

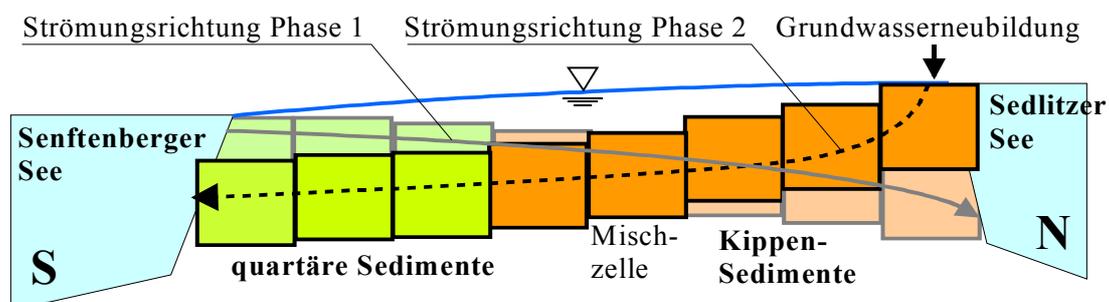


Abb 5.13: Schematische Darstellung der 1D-Stromröhre.

Tab 5.5: Geometrische und hydraulische Daten der 1D-Stromröhre.

Stromröhren-Länge	3000	m
Rinnenabschnitt	500	m
Kippenabschnitt	2500	m
Zellenlänge	50	m
Rinnen-Zellen	10	
Kippen-Zellen	50	
Zeitschritt Phase 1	2.78E+07	s
Zeitschritt Phase 2	2.27E+08	s

5.3.2 Geochemie

Struktur des Modell-Porenraumes und Stoffinventar

Das für das Modell gewählte Massenverhältnis zwischen Festphase und Porenlösung ist in **Tabelle 5.6** dargestellt. Damit kann für jede feststoffbezogene Stoffmenge das damit in Kontakt stehende Porenlösungsvolumen bestimmt werden. Allen Kippenzellen wird ein immobilier Porenraum zugewiesen, mit welchem die geochemischen Eigenschaften der Schluff-Aggregate abgebildet werden. **Abbildung 5.14** stellt die für eine Kippen-Zelle gewählte Modellstruktur dar. Das Feststoff-Inventar des mobilen- und des immobilen Porenraumes wird jeweils auf 1 l mobiles Porenwasser bezogen.

Tab 5.6: Bezug zwischen Festphase und Porenlösung für einen Sedimentkörper mit einem mobilen Porenvolumen von 1 Liter. Sämtliche Größen ergeben sich zwingend aus den vier fett gedruckten Ausgangsgrößen. Diese wurden aus den Siebanalysen (**Abschnitt 4.1.1**) abgeleitet.

	Porenvol.	Gesteinsvolumen	Volumenanteil am Gesamtbodenkörper	Dichte des ungesättigten Kompartimentes	Trockenmassenanteil Gesamtkörper	Gesamtvol./ Sediment-Masse	Porenvol./ Masse-Sediment	entspricht
	%	%	%	kg/dm ³ Sed	%	L _{Gesamtvol.} /kg _{Sed}	L _{Porenvol.} /kg _{Sed}	kg _{Sed} /L _{Porenvol.}
Schluffe	50	50	20	1.30	15.2	0.77	0.38	2.6
Matrix	30	70	80	1.82	84.8	0.55	0.16	6.1
Gesamtkörper	34	66	100	1.72	100			

Dichte Feststoff **2.6** kg/dm³ Gestein

Im REV 1Liter mobiles Porenvolumen

dieses beinhaltet:

			Anteil		
			%		
Gesamtfeststoff	7.15	kg	100	Trockenmasse	
Gesamt-Gesteinsvolumen	2.75	dm ³	100	Gesteinsvolumen	
REV-Volumen	4.17	dm ³	100	Bodenvolumen	
Sand	6.1	kg	84.8	Trockenmasse	
Sand-Porenvolumen	1.0	dm ³	24.0	mobiles Porenvolumen	+
Sand-Gesteinsvolumen	2.33	dm ³	84.8	Gesteinsvolumen	
entspricht			56.0	Bodenvolumen	=
Matrix-Volumen	3.33	dm ³	80.0	Bodenvolumen	
Schluff	1.08	kg	15.2	Trockenmasse	
Schluff-Porenvolumen	0.42	dm ³	10.0	immobiles Porenvolumen	+
Schluff-Gesteinsvolumen	0.42	dm ³	15.2	Gesteinsvolumen	
entspricht			10.0	Bodenvolumen	=
Schluff-Gesamtvolumen	0.83	dm ³	20.0	Bodenvolumen	

Elementarvolumen

7.15 kg Sediment:

$$100 \text{ Vol.-%} \hat{=} 4.17 \text{ dm}^3$$

Porenraum Matrix: 30%
Porenraum Schluff-
Aggregate 50%
Feststoffdichte 2.6 kg/dm^3

**Nicht durchströmter
Volumenanteil**

$$76 \text{ Vol.-%} \hat{=} 3.17 \text{ dm}^3$$

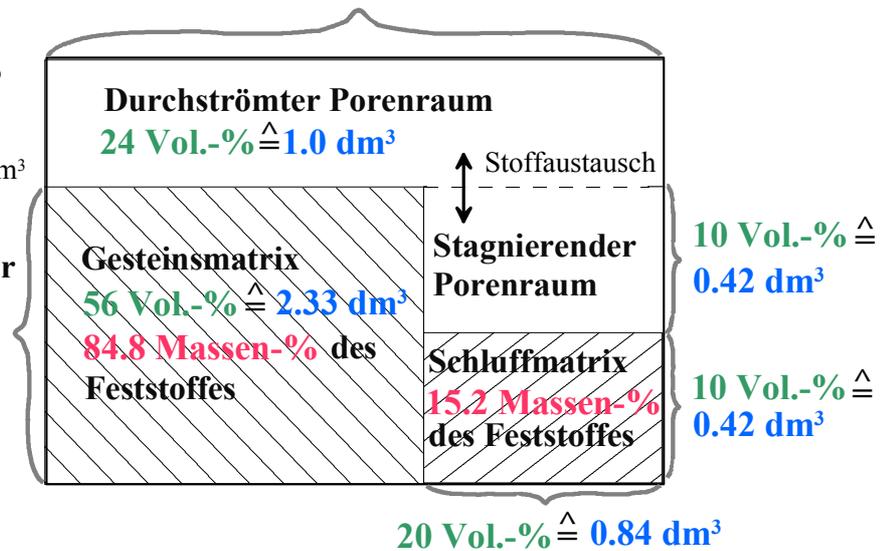


Abb 5.14: Modellstruktur einer Kippenzelle entsprechend der in **Tabelle 5.6** dargestellten Größen.

Der durchströmten Sedimentmatrix wird der irreversible Prozess der Feldspat-Verwitterung zugeordnet (siehe unten). Weiterhin steht das strömende Porenwasser in direktem Kontakt mit der dort befindlichen Calciumsulfat-Masse von 15 mmol/l (Abschätzung aus den CS-Mat-Ergebnissen und der sequentiellen Extraktion). Seine Ca- und Sulfat-Konzentration ist durch ein Gleichgewicht mit der Mineralphase Gips ($SI = 0$) definiert (siehe auch **Abb 4.7**).

Weiterhin besteht ein diffusiver Austausch mit dem in den Schluff-Aggregaten gespeicherten Stoff-Inventar. Die Porenlösungs-Beschaffenheit des stagnierenden Porenraumes entspricht zu Beginn der Berechnung derjenigen des strömenden Porenraumes. Zusätzlich werden dort weitere Feststoffe angenommen. Die Masse an freisetzbaren Stoffen wird entsprechend der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion (1. Extraktionsschritt) mit 23 mmol/kg Sulfatschwefel vorgegeben (**Tab 4.7 und 5.7**). Als Kation werden Fe(II) mit 11 mmol/kg und Calcium (12 mmol/kg) angenommen, wobei der überwiegende Rest des Calciums als austauschgebunden betrachtet wird. Es ist keine Fe(II)-Sulfat-Phase bekannt, die unter den herrschenden Milieubedingungen stabil wäre. Die Modellannahme einer stöchiometrischen Freisetzung von Eisen und Sulfat kann außer durch die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nur durch die enge Verwachsung von Fe- und Sulfat-Phasen begründet werden, die durch die angewandten mineralogischen Untersuchungsverfahren nicht weiter aufgelöst werden können.

Da eine Freisetzung der Stoffe erst beim Absinken der Konzentrationen in der Porenlösung erfolgen soll, wird für beide Phasen jeweils ein Löslichkeitsprodukt über den Sättigungsindex definiert, mit welchem sie mit der Porenlösung in der stagnierenden Zone im Gleichgewicht stehen. Sobald die Lösungskonzentration im stagnierenden Porenwasser sinkt, lösen sich auch die Festphasen der stagnierenden Zone und gelangen über den diffusiven Austausch in das strömende Porenwasser.

Tab 5.7: Berechnung des Stoffvorrates in der stagnierenden Zone am Beispiel des Sulfates.

Freisetzbare Masse	22.8	mmol/kg _{Schluff}
entspricht	24.7	mmol/ _{Elementarvolumen}
davon im immob. Porenwasser gelöst	13.3	mmol/ _{Elementarvolumen}
davon an den Feststoff gebunden	11.4	mmol/ _{Elementarvolumen}
entspricht	27.3	mmol/ _{stagn Porenwasser}

Weiterhin wird dem immobilen Porenraum entsprechend den Laborergebnissen eine Kationen-Austauschkapazität von 230 meq/kg (**Tab 4.3**) bzw. 250 meq/Elementarvolumen zugewiesen. Diese ist zu Beginn der Berechnungen ausschließlich mit Calcium belegt.

Als Dispersivität wurden 50 m angenommen. Berger (2000) hat im Vergleich dazu 125 m für eine 17.5 km lange Stromröhre im Gewachsenen angenommen. Brand (1996) nahm für eine 15 km lange Stromröhre eine Dispersivität von 100 m an.

Austausch mit der stagnierenden Zone

Der Stoffaustausch zwischen stagnierendem und strömendem Porenwasser erfolgt für alle Kippen-Zellen über eine Mischungsrechnung, wobei der Volumen-Anteil, der pro Zeitschritt jeweils in das andere Stoffreservoir eingemischt wird, von einem Austausch-Faktor (Parkhurst & Appelo, 1999; **Gl. 5.2**) abhängig ist. Die plattig ausgebildeten Schluff-Aggregate werden dazu als radialsymmetrische Scheiben mit einem Radius von 2 cm und einer Dicke von 0.25 cm angenähert.

$$\alpha = \frac{D\theta_{im}}{(af)^2} \quad \text{mit den dargestellten Größen} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Diffusionskoeffizient	D	$2.0 \cdot 10^{-11}$	m^2/s
immobiler Porenraumanteil	θ_{im}	0.1	
mobiler Porenraumanteil	θ_{mob}	0.3	
Formfaktor plattig	f	0.059	
Platten-Halbdurchmesser	a	0.01	m
Austausch-Faktor	α	$5.7 \cdot 10^{-06}$	1/s

Die jeweiligen Mischungs-Anteile für die mobile bzw. immobile Zone ergeben sich nach **Gleichung 5.3 bzw. 5.4**. Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. der großen Zeitschritte findet jedoch für jeden Zeitschritt ein vollständiger Austausch zwischen beiden Reservoiren statt, so dass die Mischungsanteile ausschließlich durch die Größe der jeweiligen Reservoire vorgegeben werden. Damit entfällt die Notwendigkeit, den Einfluss verschiedener Schluff-Aggregatgrößen auf den zeitabhängigen Stoffaustausch zu betrachten.

$$\text{mixf}_{im} = \frac{\theta_{mob}}{\theta_{mob} + \theta_{im}} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{\alpha \cdot t(\theta_{mob} - \theta_{im})}{\theta_{mob} \theta_{im}}\right) \right) \quad (\text{Gl. 5.3})$$

$$\text{mixf}_{mob} = \text{mixf}_{im} \frac{\theta_{im}}{\theta_{mob}} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

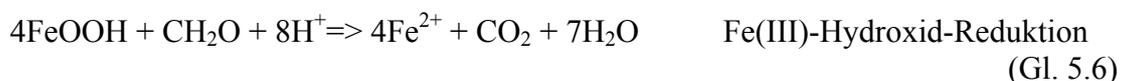
Redox-Prozesse

Für die Beschaffenheitsentwicklung wichtige Redox-Prozesse werden in der Stromröhre an den in **Tabelle 5.8** bezeichneten Stellen angenommen.

Tab 5.8: Zuordnung möglicher Redox-Reaktionen zu einzelnen Bereichen der Modell-Stromröhre.

Lokalität	Position in m	Zelle	Redox-Reaktion
Heutiger Zustrom vom Senftenberger See aus	0-50	1	Reduktion des im Zustromwasser gelösten Sauerstoffes mit kippeneigener organischer Substanz (Gl. 5.5)
Heutiger Zustrom vom Senftenberger See aus	0-50	1	Reduktion des im Zustromwasser gelösten dreiwertigen Eisens mit kippeneigener organischer Substanz (Gl. 5.6)
Heutiger Zustrom vom Senftenberger See aus	0-50	1	Reduktion des als Fe(III)-Hydroxid gebundenen Eisens mit kippeneigener organischer Substanz (Gl. 5.6)
Quartäre Rinne	0-500	1-10	Reduktion des dispersiv über die Grundwasseroberfläche eingetragenen Sauerstoffes mit kippeneigener organischer Substanz (Gl. 5.5)
Zukünftiger Zustrom der Grundwasserneubildung auf der Kippe	2950-3000	60	Reduktion des im Sickerwasser gelösten dreiwertigen Eisens mit kippeneigener organischer Substanz (Gl. 5.6)
Zugabe organischer ...Elektronendonatoren	300-350	7	Reduktion des Sulfates mit künstlich zugegebener organischer Substanz (Gl. 5.7)

Keiner der Redox-Reaktionen wird eine Kinetik zugeordnet, da die Ergebnisse der Laborversuche zur Reduktion von Sauerstoff und Fe(III)-Hydroxiden mit kippeneigener organischer Substanz (**Abschnitt 4.4**) bzw. von Sulfat mit Methanol zeigen (**Abschnitt 4.5**), dass sämtliche Redox-Reaktionen innerhalb eines Zeitschrittes abgeschlossen sind. Die reduktive Lösung der Fe(III)-Hydroxide erfolgt bis zur in der Messstelle B6 gemessenen Fe(II)-Konzentration von 0.17 mmol/l.



Die Fe(III)-Reduktionsraten werden modelltechnisch kontrolliert, indem pro Zeitschritt eine der jeweiligen Fe(III)-Konzentration entsprechende Menge organischer Substanz in Form von CH_2O zugegeben wird. Bei dieser Vorgehensweise stellt der reaktive organische Kohlenstoff bezüglich Fe(III) eine unendliche Quelle dar. Diese Annahme scheint aufgrund der großen Menge an organischer Substanz, welche gegenüber Fe(III) reaktiv zu sein scheint, begründet (**Abschnitt 4.4.3**).

Im Falle der durch die Sanierungsmaßnahme induzierten Sulfat-Reduktion (nur Phase 2) erfolgt die Zugabe künstlicher organischer Substanz in Abhängigkeit der jeweiligen zeitveränderlichen Fe(II)-Konzentration. Dadurch entsteht eine entsprechende Menge Sulfid, welche quantitativ mit Fe(II) als FeS gefällt wird. Dieser Prozess wird über das Löslichkeitsprodukt des Eisenmonosulfides gesteuert, wie in **Abschnitt 4.5.5** auf Basis der Versuchsergebnisse begründet wird.

Durch dieses Vorgehen wird die Speziierung der Redox-sensitiven Spezies Sauerstoff, Eisen und Schwefel von der jeweiligen Menge an zugegebenen Elektronen kontrolliert (RB. 2ter Art für den Elektronenfluss) und nicht durch Vorgabe eines Redox-Potentials (RB. 1ster Art). Die zuzugebende Menge an Elektronen(-donatoren) kann so bilanziert werden.

Zu einer Umsetzung von Pyrit kommt es unter diesen Modellannahmen (keine Elektronenakzeptoren verfügbar) nur in extrem geringen Mengen entsprechend seines Löslichkeitsproduktes unter anoxischen Bedingungen. Nur bei Anwesenheit von Elektronenakzeptoren käme es zu einer Oxidation des Sulfides zu Sulfat und einer fortgesetzten Nachlieferung aus der Festphase. Diese Modellannahme resultiert aus der Diskussion der jeweiligen Reaktionsrichtungen und -geschwindigkeiten möglicher Redox-Reaktionen in der Kippe (**Abschnitt 4.2.2**). Sie entspricht den Ergebnissen der Experimente von Grützmaier et al. (1998), welche die Beschaffenheitsentwicklung infiltrierenden Restseewassers in den Kippenkörper untersuchten. Sie führten Säulenversuche mit neutralem Restseewasser und eisensulfidhaltigem Sediment durch. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass es unter aeroben Bedingungen (Eintrag O_2 -reichen Oberflächenwassers) zu einem konstanten Austrag von versauertem Wasser durch die Pyrit-Verwitterung kommt. Unter anaeroben Bedingungen kommt es zu keinem Austrag der in den Sulfiden gespeicherten versauerungswirksamen Stoffe.

Anfangsbedingungen

Als Grundlage für die Modell-Grundwasserbeschaffenheit der quartären Rinne wurden die Analysen der an der GWSt B6 gewonnenen Proben herangezogen. Die aus 7 verschiedenen Teufen und zu drei verschiedenen Beprobungszeitpunkten gewonnenen Analysedaten zeigen nur geringe vertikale Beschaffenheitsänderungen, die deshalb gemittelt werden (**Tab 5.9**). Das Grundwasser wird für die Speziierung als geschlossenes System betrachtet. Die Fe-Speziierung erfolgt über das gemessene und vorgegebene Redox-Potential: Fe liegt damit praktisch ausschließlich zweiwertig vor. Die Silizium-Konzentration ist nicht bekannt und wird daher aus anderen im Quartär verfilterten Messstellen in der Umgebung der Restlochketten abgeleitet (Grünwald, 1997). Die Ladungsbilanz des Rinnen-Grundwassers wie auch der folgenden Modellwässer wurde mit Sulfat ausgeglichen und es erfolgte eine rechnerische Be-

stimmung des $K_{B7.0}$ durch eine Titration mit NaOH für die Rinnen-Grundwässer unter atmosphärischen Bedingungen (Gleichgewicht mit O_2 , CO_2 und $Fe(OH)_3$).

Tab 5.9: Modellgrundwasserbeschaffenheiten

	Senftenberger See	Standardabw.	GWMSt B6	Standardabw.	Kippen-Sickerwasser
		350 Messungen		21 Messungen	
el. Leitf.	668	7	609	134	
pH-Wert	6.98	0.14	5.99	0.12	4.00
Eh [mV]	n.b.		53	46	n.b.
	Konzentration		Konzentration		Konzentration
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
Fe(TOT)	0.005	0.002	0.17	0.103	0.86
Mn(TOT)	0.007	0.006	0.01	0.004	0.00
Al(TOT)	0.000	0.000	0.00	0.007	0.27
Ca(TOT)	2.08	0.017	1.69	0.680	3.52
Mg(TOT)	0.71	0.031	0.41	0.071	0.56
Na(TOT)	1.20	n.b.	1.02	0.344	1.60
K(TOT)	0.22	n.b.	0.17	0.048	0.31
Si (TOT)	0.09	0.011	0.62	0.120	0.30
Sulfat	2.68	n.b.	2.13	n.b.	5.91
Cl(TOT)	1.15	0.007	0.83	0.226	0.92
TIC	0.63	0.210	2.42	0.231	n.b.
O_2	0.29	0.035	0.00	0.000	n.b.
$K_{B7.0}$ (Rechng.)	0.0049		0.25		1.15

Das Rinnengrundwasser entsteht aus dem Senftenberger Seewasser (Tab 5.9). Die Modell-Wasserbeschaffenheit des Senftenberger Sees wurde aus den Mittelwerten aller Messungen von Januar 1990 bis Oktober 2000 ermittelt. Dabei wurden nur die Beprobungen im Nordteil des Sees in den Tiefen 0, 5, 10 und 20 m verwendet. Die Fe(II)/Fe(III)–Speziierung erfolgte mit dem über den Sauerstoff-Gehalt bestimmten Redox-Potential, womit praktisch alles Eisen dreiwertig vorliegt. Damit ist Fe(III)-Hydroxid bei einem pH-Wert von 7 übersättigt. Es wird daher davon ausgegangen, dass Eisen im Seewasser in Form von kolloidalen Fe(III)-Hydroxiden oder Komplexen vorliegt. Für die gemessenen Eisen-Konzentrationen wird daher nicht von einer Fällung ausgegangen, da angenommen wird, dass die gemessene Konzentration den langfristig in der Wassersäule stabilen kolloidalen Eisenhydroxid/Komplex-Anteil im Wasser repräsentieren. Auch wird kein Gleichgewicht mit der Atmosphäre angenommen, da davon ausgegangen wird, dass die gemessenen O_2 - und CO_2 -Konzentrationen ein langfristig stabiles Fließgleichgewicht darstellen.

Für das Sickerwasser werden die Ergebnisse von Versuchsdaten herangezogen, die im Rahmen des Forschungsprojektes „*Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern*“ (Bilek & Werner, 2003) in Säulenversuchen und deren modelltechnischer Auswertung in Abhängigkeit der Grundwasserneubildung bestimmt wurden (Tab 5.9).

Die Berechnung beginnt zum Zeitpunkt der Wiederaufsättigung der Kippe mit den entsprechenden in **Tabelle 5.9** dargestellten Wasserbeschaffenheiten. Für die Kippenzellen wird eine Wasserbeschaffenheit angesetzt, die sich nach dem oben diskutierten Entwicklungspfad aus

Niederschlagswasser und der sofortigen Einlösung der jeweiligen Phasen (**Tab 5.3**) im ersten Reaktionsschritt ergibt. Die oxidierbare Pyrit-Masse wird durch den entsprechenden Anteil an Sauerstoff bestimmt. Der Rest verbleibt als Feststoff in der Stromröhre. Die Verwitterung von mafischen Primärmineralen (Mg-Quelle) wird modelltechnisch in dieses Initialstadium verlegt und dann als abgeschlossen betrachtet.

Die in jeder Kippenzelle präsenzte Gipsmenge geht auf die Umsetzung weiteren Karbonates mit Eisensulfiden in der ungesättigten Zone nach **Gleichung 5.1** zurück. Diese wird nicht modelltechnisch abgebildet, sondern wird als bereits erfolgt angenommen. Die Produkte dieser Reaktion (Gips und nicht bioverfügbares Fe(III)-Hydroxid) sind anfänglich in jeder Kippenzelle vorhanden.

In Phase 2 strömt Kippen-Sickerwasser in Zelle 60. Die in den einzelnen Zellen aus Phase 1 akkumulierten Mineralphasen $\text{SiO}_{2\text{amorph}}$ und Kaolinit stehen weiterhin im Gleichgewicht mit der Porenlösung.

Feldspat-Verwitterung

Der Hauptmassenanteil der Feldspäte in den untersuchten Sedimenten liegt im Korngrößenbereich zwischen 63-400 μm vor. Für diesen Korngrößenbereich wurden die Feldspäte durch Flotation abgetrennt. Geringere Korngrößen konnten aufgrund labortechnischer Beschränkungen bei der Separation der Feldspäte nicht berücksichtigt werden. Der in den Versuchen bestimmte Stoffaustrag wird daher als repräsentativ für das gesamte Korngrößenspektrum betrachtet und auf die gesamte Feldspat-Masse des Kippenmaterials übertragen.

Im Laufe von Phase 1 wird das Kippen-Grundwasser durch die ratengesteuerte Lösung von Feldspäten gepuffert: Si- und Al- Konzentration werden durch eine anfänglich nicht vorhandene Kaolinit- bzw. eine amorphe SiO_2 -Phase kontrolliert. Um die für Kaolinit in allen Kippengrundwässern beobachtete rechnerische bis zu 10.000-fache Übersättigung abzubilden, wurde über den Sättigungsindex ($\text{SI} = 2.3$) ein entsprechendes Löslichkeitsgleichgewicht definiert.

Die freiwerdenden Alkali-Kationen konkurrieren mit Calcium um Austauscherplätze im immobilien Porenraum. Die Lösung der Alkali-Feldspäte kommt bei deren rechnerischer Übersättigung (gem. PHREEQC-Datenbasis) zum Erliegen. Die Verwitterungsrate wurde entsprechend der Ergebnisse der Laborversuche mit $3.0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$ oder $5.4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$ für pH-Werte über 4 und $8 \cdot 10^{-14} \text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$ für pH-Werte unter 3 angesetzt. Dazwischen wurde die Rate linear interpoliert. Nachdem eine deutliche Abhängigkeit der Verwitterungsgeschwindigkeit von der Aluminium-Konzentration nicht gezeigt werden konnte, wird auf diese verzichtet.

Albit ($\text{SI} = -4.2$) und Kalifeldspat ($\text{SI} = -1.8$) sind gegenüber der heutigen Grundwasserbeschaffenheit in der Kippe deutlich untersättigt. Jedoch würde bei einer mit konstanter Rate fortschreitenden Verwitterung in Zukunft die Sättigung der Feldspäte erreicht werden. Deshalb wird die Verwitterungsrate zusätzlich in Abhängigkeit des Sättigungszustandes entsprechend **Gleichung 2.28** definiert. Die Berücksichtigung der Sättigung bezüglich der Primärphasen im Falle der Braunkohlen-Tagebaukippen ist für eine Prognose notwendig, da Kip-

pengrundwässer anderer Kippen bezüglich der Primärphasen variable Sättigungszustände aufweisen (Tab 4.11).

5.3.3 Ergebnisse

Die unter den oben dargestellten Bedingungen und Annahmen berechnete Beschaffenheitsentwicklung ist für verschiedene Zeitpunkte in **Anhang 3** und den **Abbildungen 5.15 bis 5.17** dargestellt. **Abbildung 5.18** zeigt die prognostizierte Beschaffenheitsentwicklung an der Südgrenze der Kippe in Jahren nach der Strömungsumkehr. Variationen der Input-Parameter zeigen, dass die Beschaffenheitsentwicklung am deutlichsten vom mobilisierbaren Feststoff-Inventar der mobilen- und der immobilen Zone dominiert wird. Dessen Größe beeinflusst die Retardation der Beschaffenheitsfront(en) und damit den Kippen-Volumenanteil, aus welchem in den letzten 30 Jahren alle versauerungswirksamen und unter den anoxischen Bedingungen löslichen Stoffe ausgetragen wurden. Die bisher erfolgte Eindringtiefe dieser Front in den Kippenkörper wirkt sich stark auf den Zeitpunkt aus, zu welchem die Beschaffenheitsfront nach Umkehr der Strömungsrichtung wieder die Rinne erreicht, zumal die Strömungsgeschwindigkeit in Phase 2 auf etwa ein Zehntel absinkt. Die berechnete Wasserbeschaffenheit ergibt zusammen mit dem Volumenstrom von $1.5 \text{ m}^3/\text{min}$ den dem See zugehenden Massen- bzw. Aziditätsstrom.

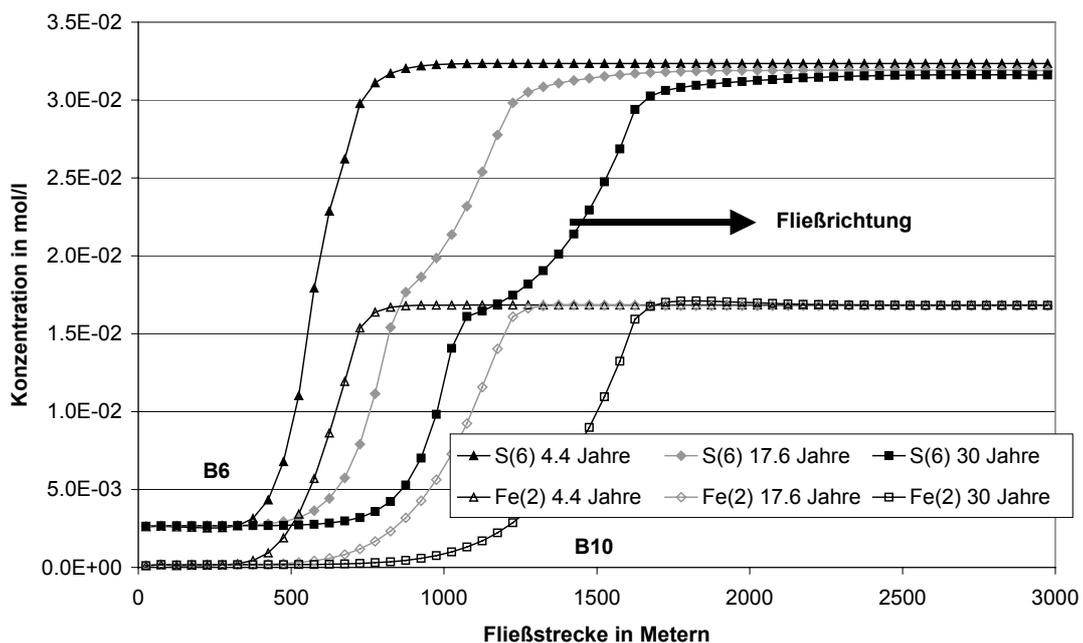


Abb 5.15: Konzentrationsprofil entlang der Stromröhre. Dargestellt ist das retardierte Eindringen des Fe(II)- und des sulfatarmen Grundwassers der quartären Rinne in den Kippenkörper durch den heute nordwärts gerichteten Grundwasserstrom.

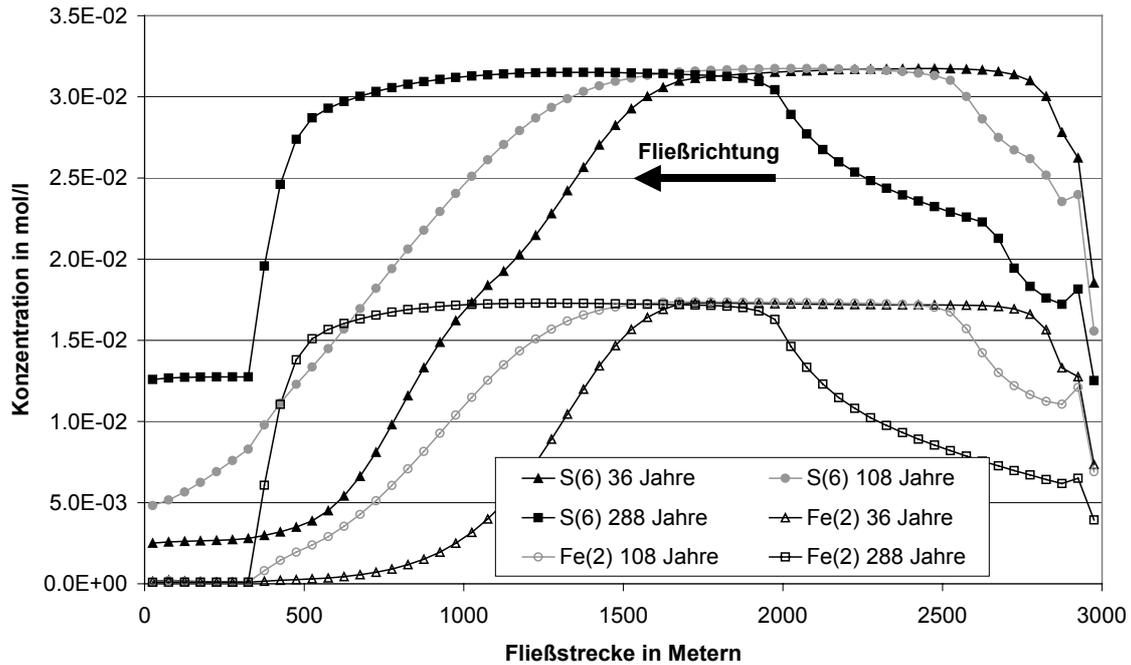


Abb 5.16: Konzentrationsprofil entlang der Stromröhre. Dargestellt ist das Eindringen der Fe(II)- und der sulfatarmen Front in den Kippenkörper durch den zukünftig südwärts gerichteten Zustrom gering versauerten Sickerwassers. Der Fe(II)-Konzentrationsabfall im Bereich der quartären Rinne beruht auf der modelltechnischen Abbildung der Ausfällung von Eisensulfiden im Bereich einer geplanten Sanierungsanlage.

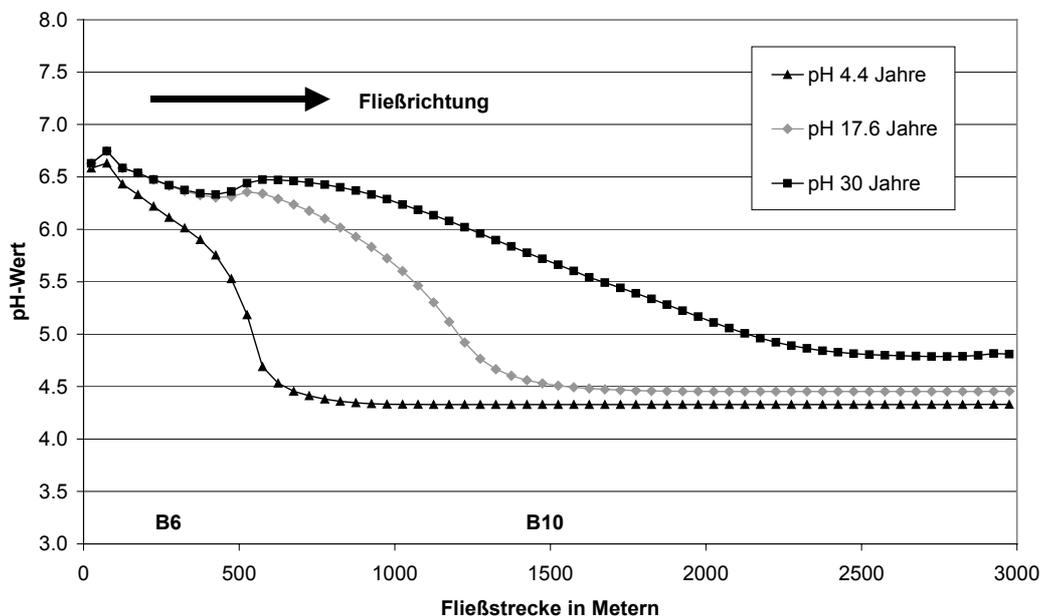


Abb 5.17: pH-Profil entlang der Stromröhre unter der Annahme einer initialen Versauerung durch schnelle Teil-Pyrit-Oxidation und eine langsame Pufferung durch Silikat-Verwitterung.

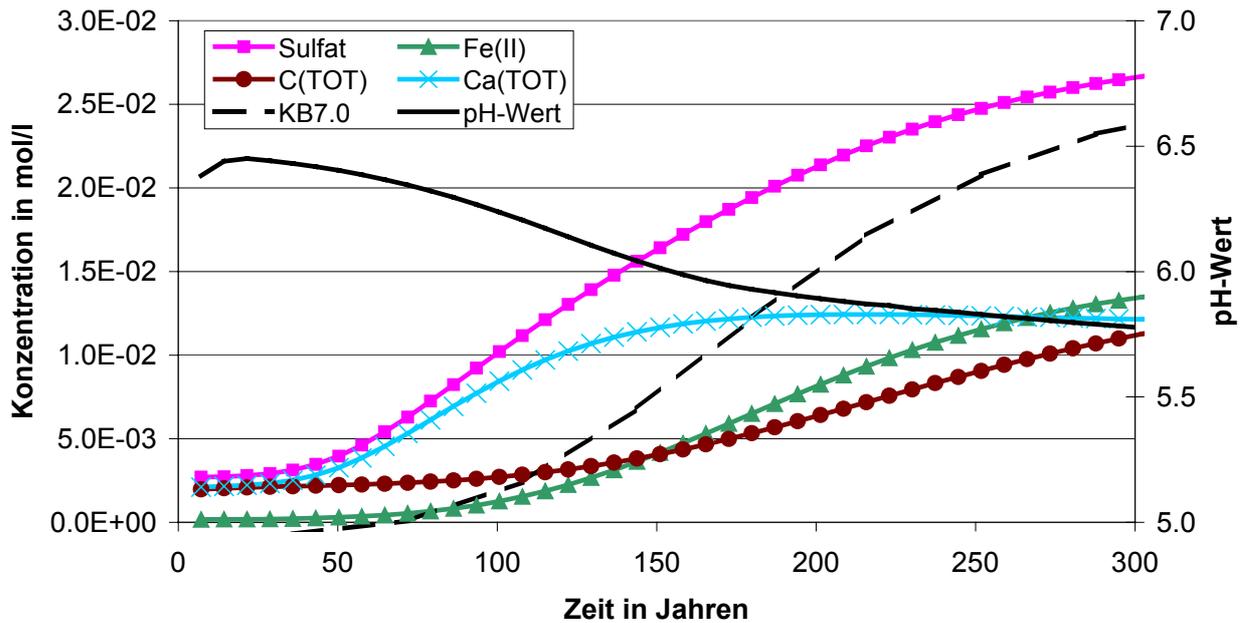


Abb 5.18: Prognostizierte Beschaffenheits-Entwicklung am Kippen-Südrand.

Das größte Stoffpotential stellt Pyrit in den Schluffaggregaten, aber auch im mobilen Porenraum dar. Dieser wird jedoch nach Überstauung mangels Oxidationsmitteln nicht gelöst (Diskussion siehe **Abschnitt 4.2.2**). Das vom Senftenberger See (Phase 1) bzw. von der Kippenoberfläche (Phase 2) zuströmende Wasser beinhaltet zunächst Fe(III). Dieses wird jedoch in der ersten bzw. letzten Zelle vollständig reduziert. Damit verbleibt nur der mobilisierbare Eisen-, Calcium- und Sulfat-Anteil, welcher hauptsächlich im immobilen Porenraum gespeichert ist. Mit den aus den Sedimentuntersuchungen ableitbaren Massen und den heutigen Kippen-Grundwasserkonzentrationen ergibt sich ein Retardationsfaktor von 1.8 für die Beschaffenheits-Front (**Tab 5.10**). Wahrscheinlich ist dieser Wert größer, da die Front die GWMSSt B10 mit einem geschätzten Fließweg von 1000 m noch nicht erreicht hat. Demnach sind möglicherweise die angesetzten Stromraten zu hoch- oder das rücklösbare Stoffinventar zu gering eingeschätzt worden.

Tab 5.10: Abschätzung der seit Aufsättigung der Kippe zurückgelegten Strecke der Beschaffenheitsfront zwischen Kippensüdrand und heutiger Position.

Strömungsgeschwindigkeit	1.80E-06	m/s
Lösungs-Konzentration	32.0	mmol/l
Stoffvorrat in den Schluffen	24.7	mmol/l
Kd-Wert	0.77	
Retardationsfaktor	1.77	
Geschwindigkeit der Front	1.02E-06	m/s
Fließdauer	30	a
zurückgelegte Strecke	962	m

Zu geringe Konzentrationen gegenüber den gemessenen Werten zeigt das Modell für die TIC-Konzentration am Pegel B10, da im Modell keine Nachlieferung für TIC, beispielsweise durch natürliche Sulfat-Reduktion angenommen wird. Eine mögliche Erklärung für die Konservierung der offensichtlich sehr ursprünglichen Wasserbeschaffenheit an der GWMSSt B10 könnte eine lokal geringere Fließgeschwindigkeit in direkter Umgebung der Grundwasser-

messstelle sein. Eine deutlich niedrigere Strömungsgeschwindigkeit in der gesamten Kippe wäre jedoch aus der regionalen Wasserbilanz heraus schwer zu begründen.

Durch die geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist es wahrscheinlich nicht möglich, zeitliche Konzentrationsänderungen an den bereits vorhandenen GWMSt zu erfassen. Die diesem Modell zugrunde liegenden Annahmen könnten daher nur überprüft werden, wenn eine GWMSt im Bereich der Strombahn, jedoch weiter südlich am Kippenrand, beprobt werden könnte. Das Modell prognostiziert in diesem Bereich heute deutlich geringere Konzentrationen aller gelösten Wasserinhaltsstoffe.

6 Diskussion und Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde eine Prognose des zeitlichen Verlaufes und der Größe des Stoffstromes erstellt, welcher die südliche Außenkippe des ehemaligen Tagebaus Sedlitz in Zukunft über den Grundwasserabstrom verlassen wird. Durch die Zusammenführung einer Vielzahl von Feld- und Laboruntersuchungen wurde der Kippenkörper als Stoffquelle und Reaktionsraum charakterisiert. Durch die Identifizierung der wesentlichen Stoffwandlungsprozesse wird die Methodik auch auf andere Kippenkörper anwendbar.

Die tatsächliche **Stofffreisetzung** in das Transportmedium Grundwasser ergibt sich aus dem in dieser Arbeit erfassten noch vorhandenen **spezifischen Stoffvorrat** und seiner unter den aktuellen geochemischen Bedingungen vorherrschenden **Verfügbarkeit**. Die Verfügbarkeit von Stoffen resultiert aus der Summe von möglichen **Freisetzungsprozessen** und **Bindungsprozessen**, welche ebenfalls beschrieben und quantifiziert wurden.

$$\text{Stofffreisetzung [mol/m}^3\text{]} = \text{spezifischer Stoffvorrat [mol/m}^3\text{]} * \text{Verfügbarkeit [-]}$$

Die zeitliche Änderung des **Stoffstromes** ist einerseits durch den **Grundwasservolumenstrom** und andererseits durch die aktuelle **Stofffreisetzung** aus den Stoffdepots der Kippe in diesen Volumenstrom bestimmt.

$$\text{Stoffstrom [mol/s]} = \text{Grundwasservolumenstrom [m}^3\text{/s]} * \text{Stofffreisetzung [mol/m}^3\text{w]}$$

Der resultierende Stoffstrom kann über seine aktuelle Beschaffenheit (Stoffkonzentration) auf die Stofffreisetzung rückkoppeln. Um diese komplexe Rückkopplung abbilden zu können, mussten die die Verfügbarkeit bestimmenden Prozesse mit ihren Parametern identifiziert werden. Die Verknüpfung der hier dargestellten Beziehungen und die Abbildung dieser Rückkopplungen erfolgte über ein Transport- und Reaktionsmodell. Alle obenstehenden Grundgrößen wurden in dieser Arbeit bestimmt und, wie dargestellt, miteinander in Beziehung gesetzt. Die weitere Diskussion der Ergebnisse folgt diesem Vorgehen.

6.1 Bestimmung des spezifischen Stoffvorrates

6.1.1 Sedimentgebundener Stoffvorrat

Die gesamte im Kippenkörper vorhandene Stoffmenge wurde aus dem experimentell bestimmten **gesamten Stoffvorrat** und dem durchströmten Kippen- bzw. Stromröhren**volumen** bestimmt.

$$\text{spezifischer Stoffvorrat [mol/m}^3\text{]} = \text{Gesamter Stoffvorrat [mol]} / \text{Volumen [m}^3\text{]}$$

Der Stoffvorrat wurde zunächst unabhängig vom Freisetzungsprozess charakterisiert. Da Eluat- oder Durchströmungsversuche nur eine versuchsspezifische Freisetzung in Abhängigkeit des gewählten Eluenten (Eh, pH etc.) ermöglicht hätten, wurden die gebundenen Stoffe mittels sequentieller Extraktionen, der KAK_{eff} -Bestimmung und der thermischen Bestimmung

der C- und der S-Spezies zugeordnet. Allerdings musste für die Bestimmung der Verfügbarkeit der mit den einzelnen Verfahren extrahierten Stoffe in weiteren Untersuchungen ihr jeweiliger Freisetzungsprozess unter den gegebenen geochemischen Bedingungen aufgeklärt werden.

Die Sedimente der südlichen Sedlitzer Außenkippe bestehen aus schlecht sortierten Mittelsanden, in welche Schluff-Aggregate mit einem Massenanteil von 2-10 % eingeschaltet sind. Diese entstammen den umgelagerten Hangend- und Liegendbegleitern und sind mit Sulfid-Gehalten von 2 bis 3 Massen-% und C_{org} -Gehalten bis 90 Massen-% die wichtigsten Träger des natürlichen organischen Materials, der Sulfide und ihrer Verwitterungsprodukte. Eine separate Untersuchung geologisch definierter rolliger und bindiger stratigraphischer Einheiten wurde beispielsweise von Grünewald (1997a) und Berger (2000) für Lausitzer Tagebaue durchgeführt. Eine Untersuchung bindiger aggregierter Bestandteile nach der Verkippung erfolgte erstmals im Rahmen dieser Arbeit. Die Ergebnisse sind hinsichtlich der Sulfat- und der Sulfid-Gehalte mit Werten vergleichbar, die in den anderen genannten Arbeiten dargestellt sind. Daher wurden die bestimmten Stoffgehalte für das Untersuchungsgebiet in ihrer lateralen Verbreitung als repräsentativ angesehen.

6.1.2 Im Porenwasser gelöster gesamter Vorrat

Die im Porenwasser gelösten Stoffe repräsentieren einen weiteren Stoffspeicher. Die teufenorientierte Bestimmung der Grundwasserbeschaffenheit beschränkte sich auf eine GWMSt. Die Stoffkonzentrationsverteilung längs der Strombahnen hängt stark von den für die Kippendurchströmung angesetzten Randbedingungen ab. Für die Validierung wären daher im Raum verteilte Beprobungen nötig.

Die heute im Kippengrundwasser angetroffenen Sulfat-Konzentrationen können wegen Mangel an Oxidationsmitteln (O_2 , Fe(III)) nicht auf rezente Sulfid-Verwitterung zurückgeführt werden. Der Vorrat an Pyrit-Verwitterungsprodukten in den Schluff-Aggregaten würde lediglich ausreichen, um in die Kippe einströmendes unbelastetes Grundwasser für einen Porenvolumen-Austausch auf die heutige Konzentration aufzusättigen. Gipslösung ist als Hauptquelle des heutigen Sulfat-Gehaltes auszuschließen, da keine Korrelation zwischen Calcium- und Sulfat-Konzentration im Porenwasser zu beobachten ist. Damit kann die heute angetroffene Kippengrundwasserbeschaffenheit nur auf die zu Beginn der Kippengrundwassergenese teilweise erfolgte Sulfid-Verwitterung zurückgeführt werden, worauf auch die stöchiometrische Korrelation von Eisen- und Sulfat-Gehalt im Porenwasser hinweisen.

Der Anteil an bereits verwitterten Sulfiden kann über die im Gips und die im Porenwasser vorhandene Sulfat-Menge im Vergleich zu der noch als Pyrit vorliegenden Schwefel-Menge mit 5.7 bis 12.1 Massen-% abgeschätzt werden. Diese Größenordnung liegt im Bereich der von Berger (2000) angegebenen Größenordnung von 7.1 Massen-% für die Kippe des Lausitzer Tagebaus Welzow.

Ebenso wird das Grundwasser von der vollständigen Lösung der ursprünglich vorhandenen Karbonate geprägt, die ebenfalls zu Beginn der Kippenkörper-Aufsättigung stattgefunden hat. Das freigewordene Calcium ist heute zu 49-78 % in Form von Gips gebunden. Der Rest ist in

Lösung gegangen. Diese Reaktion hat zu Beginn der Kippengrundwassergenese zu einer Teilpufferung der durch Pyrit-Verwitterung freigesetzten Azidität beigetragen.

6.1.3 Bestimmung des durchströmten Kippenvolumens

Das im Einzugsgebiet des Senftenberger Sees liegende durchströmte Kippenvolumen definiert den gefährdungsrelevanten Stoffvorrat. Es wurde mit einem hydraulischen Strömungsmodell bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Grundwasserneubildung auf das Strömungsregime einen dominanten Einfluss hat:

- Im Einzugsgebiet wird in Zukunft eine Wasserscheide entstehen, welche (1) den Abstrom versauerten Seewassers in den Kippenkörper stark einschränkt und (2) das dem Schutzgut Senftenberger See zuzuordnende Einzugsgebiet (Kippenvolumen) reduziert.
- Der anteilige Zustrom aus dem Kippenkörper hängt nicht nur vom Flächenanteil der Kippe an der Einzugsgebietsfläche, sondern auch von der relativen flächenspezifischen Grundwasserneubildung auf der Kippe im Vergleich zum Gewachsenen ab. Beide Größen unterscheiden sich durch Landnutzung und Bodenart deutlich.

Aus beiden Gründen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit eine möglichst genaue modellgestützte und ortsdiskrete Bestimmung der Grundwasserneubildung. Diese ergab Grundwasserneubildungsraten von 70 mm/a (Kippe, nährstoffarme Mittelsande, 30 Jahre alter Kiefernbestand) bis 228 mm/a (Landwirtschaft auf mit Geschiebemergel meliorierter Kippenoberfläche). Die berechneten Werte liegen für die landwirtschaftlich genutzten Kippenflächen geringfügig über den von Katzur und Liebner (1996, 1999) ausgewiesenen Werten.

6.2 Bestimmung der heutigen Stoffverfügbarkeit

Im Hinblick auf die Gefährdung der abstromigen Schutzgüter wurde hauptsächlich die Verfügbarkeit der mit dem Grundwasserstrom transportierten Azidität erfasst. Dazu wurden separat aziditätserhöhende (Sulfid-Verwitterung) und aziditätsbindende Prozesse (Karbonat-Verwitterung, Sulfid-Fällung, Silikat-Verwitterung) quantifiziert. Eine zusammenfassende Bilanzierung all dieser Prozesse erfolgte durch die Simulation der Beschaffenheitsentwicklung entlang einer Stromröhre.

6.2.1 Verfügbarkeit aziditätstragender Feststoffe des immobilen Porenraums

Durch einen Abgleich verschiedener Analysentechniken für die Sedimentmatrix und die Schluff-Aggregate wurden die jeweiligen extrahierten Stoffe einzelnen Bindungsformen zugewiesen. Als porenwasser-verfügbar wurden dabei diejenigen Stoffe eingestuft, die (1) gegenüber Eluenten ohne Komplexbildner und mit kippentypischen pH-Werten erfolgten und (2) nicht in einer Bindung vorlagen, die unter anoxischen Bedingungen als stabil anzusehen ist (z.B. Sulfide). Eine Abschätzung des diffusiven Transportes zeigte, dass eine Berücksichtigung der Stoff-Diffusion zwischen Schluff-Aggregaten und Porenlösung vor dem Hintergrund der geringen Porenwasser-Strömungsgeschwindigkeiten nicht bedeutsam wird.

Die Abschätzung des aus den Schluff-Aggregaten freisetzbaren Stoffvorrates beruht lediglich auf den teufenorientierten Sedimentuntersuchungen an einer Bohrung. Der Eisen- und Sulfat-Stoffvorrat entstammt hauptsächlich den tertiären, randmarin gebildeten, schluffigen Horizonten. Die ursprüngliche laterale Verbreitung, Mächtigkeit und Beschaffenheit dieser Horizonte war daher im Gegensatz zu den quartären Ablagerungen innerhalb weniger Kilometer wahrscheinlich relativ gleichmäßig. Die als porenwasserverfügbar betrachteten Eisen- und Sulfat-Anteile zeigen nur geringe Standardabweichungen von 10.9 ± 3.0 mmol/kg bzw. 22.8 ± 1.2 mmol/kg. Ebenso wie die Vergleiche mit Untersuchungen aus umliegenden Tagebauen (**Abschnitt 6.1.1**) spricht dies für die Repräsentativität der durchgeführten Bestimmung des Kippenkörper-Stoffvorrates.

6.2.2 Bindung von Azidität durch natürliche Sulfid-Fällung

Sulfat-Reduktion ist vom Redox-Milieu und der Verfügbarkeit von Elektronendonatoren abhängig. Damit kommt der natürlichen tertiären organischen Substanz eine Schlüsselrolle für die Stoffumsetzungen in der Kippe zu. Die Reaktivität dieses Materials gegenüber Eisen und Sulfat als Elektronenakzeptor ist vor diesem Hintergrund bisher ungeklärt. Zur Klärung dieser Frage wurden im Rahmen dieser Arbeit Laborversuche durchgeführt, die zeigten, dass natürliche organische Substanz bei grundwassertypischen Geschwindigkeiten in der Lage ist, Fe(III) vollständig zu reduzieren. Damit retardiert der C_{org} -Vorrat im Aquifer eine beispielsweise von einem versauerten Oberflächengewässer zuströmende O_2 - und Fe(III)-Front abhängig vom C_{org} -Vorrat und den Zustromkonzentrationen. Im vorliegenden Fall ergab sich gegenüber der Grundwasserfließgeschwindigkeit eine um den Faktor 83-95 geringere Geschwindigkeit der O_2 - und Fe(III)-Front. Damit verbleibt der Kippenkörper langanhaltend anoxisch und das Kippengrundwasser zeigt abhängig von der Zustromkonzentration hohe Fe(II)-Gehalte. Im gleichen Versuch konnte jedoch keine Reduktion des Sulfates im Zulaufwasser (12-14 mmol/l) nachgewiesen werden, auch nachdem bereits alles Eisen reduziert war und damit als konkurrierender Elektronenakzeptor nicht mehr zur Verfügung stand. Damit unterscheiden sich die Umsatzraten natürlicher tertiärer organischer Substanz gegenüber verschiedenen Elektronenakzeptoren deutlich. Die Fe(III)-Reduktion erfolgte nach Etablierung einer aktiven Mikroorganismen-Population mit bis zu $1.3 \cdot 10^{-9}$ mol/(l·s) und liegt damit noch um eine Zehnerpotenz höher als der größte Literaturwert für natürliche Sulfat-Reduktionsraten (Bergmann (1999); tertiäre Sedimente). Alle anderen in der Literatur angegebenen Sulfid-Fällungsraten liegen deutlicher darunter. Trotz absoluter hoher Umsätze von organischer Substanz im oxischen (Laves et al., 1993) und auch im anoxischen Milieu mit Fe(III) ist diese für Sulfat-Reduzierer offensichtlich nicht verfügbar, was wahrscheinlich am Mangel an gut bioverfügbaren kurzkettigen Kohlenstoffverbindungen und dem hohen Konkurrenzdruck durch Eisen-Reduzierer liegt.

Dieses Ergebnis wird durch die Felduntersuchungen bestätigt. Die heutige Kippenwasserbeschaffenheit wurde durch Pyritlösung, Karbonat-Lösung und möglicherweise einer geringen Gipsfällung im Initialstadium geprägt. Heute liegen die Verwitterungsprodukte jeweils stöchiometrisch in Lösung vor. Wäre es seit dem in bedeutendem Umfang zu Sulfid-Bildung gekommen, hätte dies durch Umsatz organischer Substanz zu einer relativen Anreicherung von TIC gegenüber Calcium geführt. Dies ist nicht der Fall. Eine theoretische maximale Sul-

fid-Bildungsrate von $6 \cdot 10^{-13}$ mol/(l·s) kann aus den Messdaten abgeschätzt werden, wenn man von einer durch Pyrit-Bildung induzierten TIC-Anreicherung von 2 mmol/l gegenüber Calcium sowie 30 Jahren Kippenstandzeit ausgeht. Damit kann natürliche Sulfid-Bildung unter Umsatz natürlicher organischer Substanz für das Untersuchungsgebiet als bedeutende Stoff- und Aziditätssenke ausgeschlossen werden (siehe Berechnung im **Anhang 3**). Zu diesem Ergebnis kommt auch Wisotzky (1997) für gesättigte Kippenkörper des Rheinischen Reviers. Zwar werden die in der Grundluft oft hohen CO₂-Gehalte in Tagebaukippen mit dem mikrobiellen Umsatz kippeneigener organischer Substanz in Verbindung gebracht (Berger, 2000; Hoth, 2002), jedoch konnte die Bedeutung der Sulfat-Reduktion an der Umsetzung der organischen Substanz noch nicht geklärt werden. Knöller (2000) diskutiert auf Basis isotopengeochemischer Untersuchungen die natürliche Sulfat-Reduktion in Kippenkörpern als Grund für die Sulfat-Abnahme mit fortschreitendem Kippenalter, nennt aber wegen weiterer möglicher Effekte (Variabilitäten in der Sulfat-Quelle) keine Raten. Nachweisbare CH₄-Gehalte in der ungesättigten Zone mitteldeutscher Kippen (Nitsche et al., 1999; Hoth, 2002) lassen auf die lokale Unterschreitung des für die Sulfid-Fällung typischen Redox-Bereiches schließen. Für das Untersuchungsgebiet muss die großräumige Methan- und Sulfid-Bildung aufgrund der gemessenen Redox-Verhältnisse in der gesättigten Zone jedoch ausgeschlossen werden.

6.2.3 Bindung von Azidität durch Silikat-Verwitterung

Aufgrund der geringen Fließgeschwindigkeiten, der großen Aufenthaltszeiten und der Abwesenheit anderer puffernder Mineralphasen wird die *Feldspat-Verwitterung* für die Minderung des Aziditätsaustrages relevant. In Kippen, wo andere Stofffreisetzungsmechanismen den Stoffaustrag aus einem Sedimentkörper dominieren, kann der Einfluss von Feldspäten nur experimentell an der isolierten Mineralphase erfolgen. Daher wurden Versuche an nativen Feldspäten durchgeführt, welche selektiv durch Flotation aus dem Kippensediment extrahiert wurden. Es wurde ein Festbett-Differenzialreaktor verwendet, um möglichst viele der in der Literatur diskutierten Faktoren, die für die Diskrepanz zwischen Feld und Labor verantwortlich gemacht werden, durch die Versuchsführung auszuschließen. Damit war es möglich, die Gründe für die Feld-Labor-Diskrepanz auf die Nähe des Feldspat-Porenlösungs-Systems zu seinem partiellen Gleichgewichtszustand und auf die Bildung von Schutzschichten auf der Mineralkorn-Oberfläche in der Natur einzugrenzen. Diese beiden Faktoren werden auch von Amrhein und Suarez (1992) und von White und Brantley (2003) als entscheidend eingestuft.

Der Bezug der absoluten Stoffaustragsrate zur messbaren Oberfläche der Feldspäte ist bis heute nicht so geklärt, dass eine Übertragung von Raten, die auf oberflächenbezogenen Ratenkonstanten und einer Oberflächenmessung beruhen, einfach möglich ist. Sie wird jedoch nach wie vor als relevant für die Bestimmung des Stoffaustrages angesehen (Blum, 1994; White & Brantley, 2003). Ergebnisse von White et al. (1996) deuten jedoch darauf hin, dass sich die Effekte zunehmender messbarer Oberflächen und abnehmender oberflächenbezogener Ratenkonstanten z.T. aufheben, womit die messbare Oberfläche für die Bestimmung der Stoffaustragsrate an Bedeutung verliert.

Vor diesem Hintergrund wurde für die Versuche in dieser Arbeit ein praxisorientierter Ansatz gewählt, indem die absoluten Austragsraten bestimmt und auf die Masse der Feldspäte bezo-

gen wurden. Die bestimmten totalen Stoffausträge zeigten mit Literaturdaten vergleichbare Stoffaustragsraten, welche jedoch an frischen Feldspäten gleicher geometrischer Korngröße und deutlich geringerer BET-Oberfläche bestimmt wurden. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen damit, dass das absolute Alter der Mineralkörner (entspr. d. Entwicklungsstadium der Oberflächenstruktur) und die absolute Größe der spezifischen Oberfläche für den Stoffaustrag nicht zentral ist. Eigene Versuche unter Verwendung verschiedener geometrischer Korngrößen konnten wegen des großen experimentellen Aufwandes nicht durchgeführt werden. Eine Übertragung der Daten ist daher bis jetzt nur auf Sedimente mit einer vergleichbaren Korngrößenzusammensetzung möglich. Diese ist jedoch für die meist mittelsandigen Kippenkörper gegeben.

Die meisten Kippengrundwässer sind gegenüber Feldspäten deutlich untersättigt. Die durchgeführten Untersuchungen fanden in Anlehnung an die heutigen Verhältnisse im deutlich untersättigten Bereich statt ($SI_{Fsp} < -1.8$), womit die Übertragung der experimentell bestimmten Raten auf das Feld für heutige Verhältnisse gerechtfertigt ist. Jedoch zeigen die Ergebnisse der Transport-Simulation, dass in den kommenden Jahrzehnten bei unveränderter Rate mit einem weiteren pH-Anstieg bis in das Stabilitätsfeld der Feldspäte gerechnet werden müsste. In Zukunft wird daher die Funktion der Abnahme der Verwitterungsrate mit der Annäherung an das Stabilitätsfeld der Feldspäte relevant. Auf solche Wässer oder bereits heute gegenüber Feldspäten übersättigten Kippengrundwässer sind die hier vorgelegten Daten nicht übertragbar.

Die Bedeutung der Silikat-Verwitterung für die Kippengrundwassergenese zeigt ein Vergleich der im Initialstadium der Kippenentstehung erfolgten Netto-Aziditätsfreisetzung durch Pyrit- und Karbonat-Verwitterung mit der im heutigen Kippengrundwasser vorhandenen Azidität. Die Abpufferung der sich ergebenden Aziditätsdifferenz von ca. 5 mmol/l kann unter Ansatz der ermittelten massenbezogenen Rate von $3.0 \cdot 10^{-14}$ mol/(g·s) in 30 Jahren Kippenstandzeit erfolgen. Damit verringerte die Silikat-Verwitterung die Azidität des Kippengrundwassers bis heute um 14 % auf den heutigen Wert von 32 mmol/l.

Diese durch Silikat-Verwitterung freisetzbare Alkalinität beträgt bis heute jedoch nur maximal ein Zehntel der zu Beginn der Kippenaufsättigung durch Karbonat-Lösung freigesetzten Alkalinität von 47-108 mmol/l. Die durch Silikat-Verwitterung mögliche Alkalisierung könnte auch durch eine höhere Karbonat-Lösung von 13.6 gegenüber den gemessenen 11.3 mmol/l unter den Bedingungen eines geschlossenen Systems bewirkt worden sein. Dieser höhere Wert liegt noch im Bereich der Messunsicherheiten, die sich aus der einmaligen Wiederholungsmessung ableiten lassen. Auch könnte die zusätzlich erfolgte Karbonat-Lösung durch Sorption von Calcium und das Ausgasen von TIC heute nicht mehr nachweisbar sein. Dies ist jedoch aufgrund der parallelen Entwicklung beider Konzentrationen in allen Teufen unwahrscheinlich. Bei zusätzlicher, heute nicht mehr nachweisbarer Karbonat-Verwitterung wäre die Feldspat-Verwitterung in der bisherigen Kippengrundwassergenese weniger bedeutsam gewesen. Eine Abschätzung des bis heute erfolgten Stoffumsatzes mit den in dieser Arbeit bestimmten Raten im Vergleich zur gesamten heute noch vorhandenen Menge zeigt, dass in den letzten 30 Jahren maximal 1 % des ursprünglichen Feldspat-Anteiles umgesetzt wurde.

6.2.4 Bindung von Azidität durch künstlich induzierte Sulfid-Fällung

Aus den bisher dargestellten Ergebnissen geht hervor, dass keiner der beschriebenen aziditätsbindenden Prozesse in den kommenden Jahrzehnten eine deutliche Verminderung der transportierten Azidität bewirken kann. Zudem vermögen Karbonat-Lösung und Feldspat-Verwitterung lediglich den kleinen, heute noch vorhandenen, als Mineralazidität transportierten Teil der Azidität abzupuffern. Dagegen kann die Sulfat-Reduktion und die in Gegenwart von Fe(II) dann mögliche Sulfid-Fällung den größeren als Metallazidität transportierten Aziditätsanteil binden. Diese substratlimitierte Reaktion stellt daher einen möglichen Sanierungsansatz für Kippengrundwässer dar.

In dieser Arbeit wurden Säulen-Versuche zur *künstlich induzierten Sulfid-Fällung* durchgeführt, die durch Zugabe von Methanol zu natürlichem versauerungswirksamen Grundwasser induziert wurden. Die Versuche unterschieden sich von ähnlichen in der Literatur dokumentierten Versuchen durch die Verwendung von natürlichem Aquifer-Material als Aufwuchskörper (Festbett), die Abwesenheit weiterer fester organischer Substanzen, die Einstellung grundwassertypischer Fließgeschwindigkeiten, natürlicher p/T-Bedingungen (2 bar, 10-15 °C) und den Verzicht auf Nährstoff-Gaben. Es konnte gezeigt werden, dass unter diesen realitätsnahen Bedingungen bei entsprechender Methanolzugabe eine vollständige Fällung des Eisens in Form von Monosulfiden möglich ist. Der pH-Wert stieg im Falle der vollständigen Umsetzung von 3.9 auf 6.2. Dem Grundwasser konnte eine Azidität von 6.5 mmol/l entzogen und eine Alkalinität von 4.4 mmol/l aufgeprägt werden. Dabei wurde die zugegebene Methanoldmenge jeweils vollständig im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt, was die Substratlimitierung dieses Prozesses belegt. Die zugegebene Methanoldmenge steuert so die Sulfid-Bildung. Der Sulfid-Fällung ist abhängig vom verfügbaren Eisen. Nicht gefälltes Sulfid bewirkt eine pH-Wert-Erhöhung. Dieser Wirkungsmechanismus bedeutet, dass bei einer entsprechenden Methanol-Überdosierung mehr Sulfid entsteht als dem Grundwasser durch Eisenmonosulfid-Fällung entzogen werden kann. In diesem Fall kommt es zum ungewünschten Verbleib des Sulfides im Grundwasser.

Der Großteil des Eisenmonosulfides fällt in unmittelbarer Nähe des Säuleneinlaufes, also sofort nach Kontakt der Reagenzien mit dem Festbett und noch vor dem ersten Port (Fließzeit 1.85 Tage; 50 cm) aus. Trotzdem zeigt das Grundwasser dort noch eine bis zu 10fache Übersättigung gegenüber Eisenmonosulfid, welche sich aber entlang des Fließweges im Laufe einer Aufenthaltszeit von weiteren 9.3 Tagen bis zu einer einfachen Sättigung entwickelt. Damit zeigt die Eisenmonosulfid-Fällung eine gewisse kinetische Komponente. Jedoch kann die Fällung des Eisenmonosulfides vor dem Hintergrund der langen Aquifer-Aufenthaltszeiten als Sofortreaktion angesehen werden, die durch die Minerallöslichkeit gesteuert wird.

Da sich die Präzipitate nicht gleichmäßig im Porenraum der Versuchssäule verteilen, muss im Bereich des Zulaufes mit einem schnellen Clogging durch Präzipitate und Biomasse gerechnet werden. Zukünftige Entwicklungsarbeiten an einem Sanierungsverfahren der künstlich induzierten Sulfid-Fällung durch Zugabe eines flüssigen Elektronendonators sollten sich daher auf die räumliche Verteilung der Fällungsprodukte im Untergrund konzentrieren.

Für die an den Redox-Reaktionen beteiligten Spezies konnte eine weitgehend geschlossene Massen- und Elektronenbilanz erstellt werden. Diese zeigte, dass es neben dem Umsatz des Sulfates mit Methanol bei Anwesenheit einer bereits etablierten und aktiven Sulfat-Reduzierer-Population auch zu einem zusätzlichen Umsatz von sedimenteigener organischer Substanz kommt. Der Umfang des Umsatzes der sedimenteigenen organischen Substanz korreliert dabei mit der mikrobiellen Aktivität. Im Gegensatz zu den im Säulenversuch untersuchten Sedimenten zeigt das Kippensediment hohe Organikanteile in Form der Schluff-Aggregate. In Kippensedimenten könnten diese Schluff-Aggregate daher bei Zugabe von künstlicher organischer Substanz zu Lokalitäten erhöhten Umsatzes werden, weil einerseits genügend natürliches organisches Material zur Verfügung steht und die Aggregate andererseits durch ihre große Oberfläche ideale Aufwuchskörper für Sulfat-Reduzierer darstellen.

Neben Sulfat treten auch feststoffgebundene Fe(III)-Hydroxide als Elektronenakzeptoren auf. Diese sind im Fall des untersuchten Sedimentes mengenmäßig unbedeutend. In eisenreicheren Sedimenten und bei einer Reduktion von Fe(III)-Hydroxiden aus den Schluff-Aggregaten sind diese jedoch in der Massen- und Elektronenbilanz als Konkurrenzreaktion zu berücksichtigen.

Die Abpufferung der durch Pyrit-Verwitterung freigesetzten Protonen ist in der gesättigten Zone zu einem erheblichen Teil bereits durch Karbonat- und Silikat-Verwitterung erfolgt. Damit liegt die gesamte, heute noch vorhandene Azidität fast ausschließlich als Metallazidität vor, welche durch Eisenmonosulfid-Fällung gebunden werden kann. Damit ist eine Bindung der Protonen durch Eisendisulfid-Fällung für die Verringerung der in den Kippengrundwässern transportierten Azidität nicht zwingend notwendig. Entscheidend für den langfristigen Erfolg der Grundwasserbehandlung durch Eisenmonosulfid-Fällung ist vielmehr die Langzeit-Stabilität der Fällungsprodukte im Untergrund. Eigene Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass es zu keinerlei Rücklösungserscheinungen nach Einstellung der Methanolzugabe innerhalb von 6 Wochen kam. Jedoch sind langfristige Untersuchungen erforderlich, um die Stabilität für größere Zeiträume sicherzustellen.

Eine Umbildung der Monosulfide in thermodynamisch stabilere Disulfide nach Einstellung der Substratzugabe und der damit verbundenen Erhöhung des Redox-Potentials wäre ein weiterer wünschenswerter Reaktionsschritt, da er zusätzliche Azidität und Sulfat bindet. Während der Behandlung ist eine Umbildung in dem durch künstliche Elektronendonatoren geprägten Untergrund unwahrscheinlich, da hierfür Oxidationsmittel benötigt würden. Natürliche Eisendisulfid-Bildung wird meist weniger reduzierenden Milieus zugeordnet bzw. dort lokalisiert, wo Stoffzutritte aus geochemischen Milieus mit unterschiedlichen Redox-Verhältnissen in den Reaktionsraum erfolgen (z.B. Howarth, 1979). Die Bildung von Disulfiden konnte im Untersuchungszeitraum jedoch auch nach Einstellung der Substratzugabe und einer Rückkehr des Redox-Potentials in den vom Fe(II)/Fe(III)-System dominierten Bereich innerhalb von 6 Wochen nicht nachgewiesen werden.

Natürliche Elektronenakzeptoren (Fe(III)-Hydroxide) stehen in den Kippen hauptsächlich an die Schluff-Aggregate gebunden zur Verfügung. Eine Redox-Reaktion zwischen den beiden Feststoffen Eisenmonosulfid und Fe(III)-Hydroxid ist jedoch thermodynamisch unwahrscheinlich, worauf auch die Koexistenz von Fe(III)-Hydroxiden und Pyrit in den Schluff-Aggregaten hinweist. Damit stellen die hohen Sulfat-Gehalte, welche dem Grundwasser nicht

im stöchiometrischen Verhältnis des Pyrites entzogen werden, weiterhin eine extreme Belastung für Schutzgüter dar. Zukünftige Entwicklungsarbeiten müssen sich daher auch mit der Abscheidung dieses Problemstoffes beschäftigen.

6.3 Bestimmung des Grundwasservolumenstromes

Der Grundwasservolumenstrom aus der Sedlitzer Kippe (Einzugsgebiet) in den Senftenberger See wurde aus der gut bekannten angeströmten Seebodenfläche und den jeweiligen ortsdiskreten Geschwindigkeiten bestimmt.

$$\text{Grundwasservolumenstrom } [m^3_w/s] = \text{Seebodenfläche } [m^2] * \text{Fließgeschwindigkeit } [m/s]$$

Die *Fließgeschwindigkeiten* sind entscheidend von den hydraulischen Durchlässigkeiten der Kippe abhängig. Die größten Unsicherheiten birgt die Abschätzung des großräumigen k -Wertes des Kippenkörpers. Die auf Basis der Korngrößenanalysen abgeleiteten Werte variierten um bis zu zwei Zehnerpotenzen. Um die Größenordnung dieses Wertes einzugrenzen, wurden diese Ergebnisse (1) mit Abschätzungen über die Fließgeschwindigkeit aus den getroffenen geochemischen Verhältnissen und (2) Abschätzungen über die sich aus der Seewasserbilanz des Senftenberger Sees ergebenden Volumenströme kombiniert.

Die Grundwasserfließgeschwindigkeit wurde aus der heute bestimmbaren und der aus historischen Daten ableitbaren Grundwasserbeschaffenheit abgeschätzt. Die Fließgeschwindigkeit und mögliche Sulfat-Freisetzungsprozesse bestimmen die Strecke, um welche der Zustrom sulfatarmem Grundwassers aus der quartären Rinne in den letzten 30 Jahren in die Kippe vorgedrungen ist. Mit einem K_d -Wert von 0.77 für die Sulfat-Front und der Entfernung zwischen der GWMSt B10 zum südlichen Kippenrand kann eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von $1.8 \cdot 10^{-6}$ m/s abgeschätzt werden. Diese Größenordnung wird durch die hydraulischen Modellrechnungen gestützt und führt zu einer Durchlässigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ m/s, die im Bereich der aus der Korngrößenverteilung der Kippensedimente abschätzbaren Durchlässigkeiten liegt. Die meisten k -Werte für Kippenkörper werden durch Modellanpassung generiert. Berger (2000) geht in seinen Berechnungen für die Kippe des Lausitzer Tagebaus Welzow von einem k -Wert $2.7 \cdot 10^{-5}$ m/s aus. Die einzige dem Autor bekannte und gut dokumentierte Auswertung eines Pumpversuches in einem Kippenaquifer wurde im Tagebau Welzow durchgeführt und ergab bei vergleichbarer Vorfeld-Stratigraphie k -Werte von 4.3 - $5.8 \cdot 10^{-5}$ m/s (Winkler, 1984).

Die Umkehr der Strömungsverhältnisse und eine Verminderung des Gradienten führt zukünftig zu einer mittleren, nach Süden gerichteten Strömungsgeschwindigkeit in der Kippe von $2.2 \cdot 10^{-7}$ m/s. Insgesamt kommt es dann zu einem Abstrom von 4.6 m³/min in den Senftenberger See, wobei die Grundwasserneubildung über der quartären Rinne und die Versickerung über die Schwarze Elster mit 1.2 bzw. 1.9 m³/min zum zukünftigen Zustrom aus dem Nordraum beitragen. Beide Ströme tragen keine Azidität, weshalb lediglich ein versauerungswirksamer Volumenzustrom von 1.5 m³/min aus dem Kippenkörper zu erwarten ist. Dieser wird mit einer maximalen Azidität von 25 mmol/l einen maximalen Säurezustrom von 38 mol/min erzeugen.

6.4 Transport- und Reaktionsmodell

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit kommt es heute durch den Zustrom von anoxischem aber aziditätsfreiem Wasser von Süden her in die Kippe nicht zu einer Lösung der dort gespeicherten Sulfide. Daraus ergibt sich zwingend ein Vordringen einer aziditätsarmen Front mit einem K_d -Wert von 0.77. Damit wird die Aziditätsfront erst Jahrzehnte nach der Strömungsumkehr um das Jahr 2010 wieder den südlichen Kippenrand erreichen. Die größte Unbekannte ist dabei die regionale distanzabhängige Dispersivität. Die regionale Dispersivität ist eine für den jeweiligen Untergrund charakteristische Länge, welche die Dimension der dort vorhandenen Heterogenitäten charakterisiert. Sowohl die horizontale Heterogenität im Kippensediment als auch in der durch glaziale Sedimente dominierten quartären Rinne, liegt vermutlich über dem für andere gewachsene Sedimente typischen Maß. Entlang des Fließweges Kippe-See wird es daher zu Dispersionserscheinungen kommen, die das für die Distanz der Strecke typische erwartbare Maß (Dispersivität = $0.1 - 0.01 \cdot \text{Fließstrecke}$; Luckner & Schestakow, 1991) übersteigen könnten. Der Aziditätszustrom wird sich daher erst im Laufe von Jahrzehnten bis zum ausgewiesenen Maximalwert steigern.

Eine weitere Unbekannte ist die Möglichkeit einer geringen, durch die durchgeführten Untersuchungen nicht nachweisbaren natürlichen Sulfid-Fällung. Diese wurde in einem Berechnungsszenario mit der oben abgeschätzten maximalen Rate von $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/(l \cdot s)$ für alle Kippenelemente angesetzt. Sie führt im Berechnungszeitraum zu einem zusätzlichen pH-Anstieg um etwa 0.5 Einheiten durch die Bindung von Mineral- und Metallazidität in Form von Pyrit und zu einer erhöhten TIC-Konzentration. Auswirkungen auf die Porenwasserkonzentrationen von Eisen und Sulfat treten jedoch nur da ein, wo diese Stoffe aus dem immobilen Porenraum nicht mehr nachgeliefert werden können, weil der Feststoffvorrat verbraucht ist.

Die Überlagerung der Stofffreisetzung aus der immobilen Zone, der Sulfid-Fällung, der Silikat-Verwitterung und der Austauschreaktionen bestimmt die orts- und zeitdiskrete Azidität des Stromes. Sie führen in ihrer Gesamtheit zu einer den heutigen Bedingungen entsprechenden Beschaffenheit. Eine weitergehende Kalibrierung des Modells konnte aufgrund fehlender orts- und zeitdiskreter Wasserbeschaffenheitsdaten nicht durchgeführt werden. Für die zukünftige Planung einer Behandlungsanlage müssen diese Daten daher mittels weiterer GWMSt erhoben werden. Mit dem vorliegenden Modell ist jedoch eine Abschätzung der Auswirkungen des Sanierungsverfahrens am Standort unter Einbeziehung aller Informationen möglich.

Die Übertragbarkeit auf andere Standorte muss für jeden der untersuchten Prozesse und abgeleiteten Parameter separat bewertet werden. So werden die Aussagen zur Reaktivität der tertiären organischen Substanz oder die Ableitung der feldspezifischen Feldspat-Verwitterungsraten für die entsprechende Korngrößenklasse auf andere Kippenkörper als übertragbar angesehen. Dagegen ist die für eine Eisenmonosulfid-Fällung nötige Substrat-Menge von der Verfügbarkeit konkurrierender Elektronenakzeptoren (z.B. Eisen-Gehalte in den Schluff-Aggregaten) abhängig. Diese kann durch den Grad der lokalen Pyrit-Verwitterung standortabhängig sein, da diese wiederum stark von der Fahrweise der jeweiligen Tagebaue abhängt (Berger, 2000). Nicht übertragbar sind alle Aussagen, die auf der standortspezifischen Hydraulik beruhen. So konnte gezeigt werden, dass bereits geringe Änderungen im Strömungsre-

gime zu einer starken Änderung des durchströmten und damit verfügbaren Stoffspeichers führen können.

Die hier angewandte integrative Betrachtung verschiedenster hydrologischer, hydraulischer, geochemischer und biologischer Prozesse stellt die einzige Möglichkeit dar, den von vielen Einflussfaktoren bestimmten großräumigen Stoffaustrag aus Kippenkörpern zu beschreiben. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit an einem ausgewählten, für die Lausitz typischen Gebiet erstmals durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- AAGARD, P., HELGESON, H.C. (1982): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions I. Theoretical considerations. *Amer. J. Sci.* **282**, 237-285.
- ALEKSEYEV, V.A., MEDVEDEVA, L.S., PRISYAGINA, N.I., MESHALKIN, S.S., BALABIN, I.A. (1997): Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1125-1142.
- AMRHEIN, C., SUAREZ, D.L. (1992): Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25 °C. *Geochim Cosmochim. Acta* **56**, 1815-1826.
- ARNOLD, R.G., DICHRISTINA, T.J., HOFFMANN, M.R. (1988): Reductive dissolution of Fe(III)oxides by *Pseudomonas* sp. 200. *Biotechnol. Bioeng.* **32**, 1081-1096.
- APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (1994): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam.
- ASSMANN, P. (1923): Geologische Karte. Blatt Ruhland Nr. 4549.
- ASSMANN, P. (1926): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten Bundesstaaten. Blatt Ruhland. Hrsg.: Preußische Geologische Landesanstalt.
- ATV-DVWK Merkblatt 238/1996: Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen.
- ATV-DVWK Merkblatt 504/2002: Verdunstung in Bezug zu Landnutzung, Bewuchs und Boden.
- BARNES, L.J., JANSSEN, F.J., SCHEEREN, P.J.H., VERSTEEGH, J.H., KOCH, R.O. (1992): Simultaneous microbial removal of sulphate and heavy metals from waste water. *Trans. Instn. Min. Metall.* **101C**, C183-C189.
- BARNES, L.J., SCHEEREN, P.J.M., BUISMAN, C.J.N. (1994): Microbial removal of heavy metals and sulfate from contaminated groundwaters. In: Means, J.L., Hinchee, R.E. (eds.): *Emerging Technology for Bioremediation of Metals*. Lewis Publishers, Columbus, Ohio.
- BENNER, S.G., BLOWES, D.W., PTACEK, C.J., MAYER, K.U. (2002): Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl. Geochem.* **17**, 301-320.
- BERGER, W. (2000): Stoffinventar und Stoffänderung durch Redoxreaktionen in Sedimenten des Lausitzer Braunkohlenreviers. Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums Nr. 8. Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.. Dissertationsschrift.
- BERGMANN, A. (1999): Hydrochemische Untersuchungen anoxischer Redox-Prozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht im Umfeld des Tagebaus Garzweiler 1. Bochumer Geologische und geotechnische Arbeiten Nr. 51. Ruhr-Universität Bochum. Dissertationsschrift.
- BERNER, R.A. (1967): Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Amer. J. Sci.* **265**, 773-785.
- BERNER, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.* **268**, 1-23.
- BERNER, R.A. (1984): Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 605-615.

- BIGHAM, J.M., NORDSTROM, D.K. (2000): Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds.): Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance: Reviews in Mineralogy & Geochemistry vol. 40, pp. 351-404, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- BILEK, F., WERNER, F. (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr, Teilprojekt 1: Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern. Abschlußbericht zum F&E-Projekt im Auftrag der LMBV (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft).
- BLOWES, D.W., JAMBOR, J.L. (1990): The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings. *Appl. Geochem.* **5**, 327-346.
- BLUM, A.E. (1994): Feldspar in weathering. In: Parsons, I., (ed.) Feldspars and their Reactions: NATO ASI Series. **421**, 595-630.
- BLUM, A.E. LASAGA, A.C. (1988): Role of surface speciation in the low temperature dissolution of minerals. *Nature* **331**, 431-432.
- BLUM, A.E., STILLINGS, L.L. (1995): Feldspar dissolution kinetics. In: White, A.F., Brantley, S.L. (eds.): Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals: Reviews in Mineralogy & Geochemistry vol. 31, pp. 291-351, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- BOLLRICH, G. (1996): Technische Hydromechanik, Band 1: Grundlagen, Verlag für Bauwesen, Berlin.
- BOLT, G.H., BRUGGENWERT, M.G.M. (eds.) (1976): Soil Chemistry, A. Basic Elements. Elsevier, Amsterdam.
- BRAND, T. (1996): Numerische Simulation dreidimensionaler Strömungs-, Transport- und hydrogeochemischer Reaktionsprozesse im Grundwasserabstrom von Braunkohlentagebaukippen, Besondere Mitteilungen zum deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 59. Landesumweltamt Nordrhein Westfalen, Essen. Dissertationsschrift.
- BREEMEN VAN, N. (1973): Dissolved aluminium in acid sulfate soils and acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **37**, 694-697.
- BTU COTTBUS 2001: Aktualisierung der Gutachten zur Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in den Tagebauseen der erweiterten Restlochkeite (Spreetal-NO, Spreetal-Bluno, Sedlitz, Skado, Koschen). Gutachten der Ingenieurbüro für Wasser und Boden GmbH, Possendorf und des Lehrstuhles Gewässerschutz der BTU Cottbus im Auftrag der LMBV (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft).
- BURCH, T.E., NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1993): Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C, pH 8.8. *Chem. Geol.* **105**, 137-162.
- BUSCH, K.-F., LUCKNER, L., TIEMER, K. (1993): Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 3: Geohydrologik. Bornträger, Berlin.
- BUSENBERG, E. (1978): The products of the interaction of feldspars with aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 41-49.
- CANFIELD, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **535**, 619-632.

- CASEY W.H., WESTRICH, H.R., ARNOLD, G.W. (1988): Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3 and 12. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2795-2807.
- CASEY W.H., WESTRICH, H.R., ARNOLD, G.W., BANFIELD, J.F. (1989): The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 821-832.
- CHAMBERS, L.A., TRUDINGER, P.A. (1979): Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. *Geomicrobiol.* **1**, 249-293.
- CHAPELLE, F. H. (1993): Groundwater and microbiology and geochemistry. Wiley & Sons Inc., New York.
- CHAPELLE, F.H., LOVLEY, D.R. (1990): Rates of microbial metabolism in deep coastal plain aquifers. *Appl. Environ. Microbiol.* **53**(11), 2636-2641.
- CHAPELLE, F. H., LOVLEY, D. R. (1992): Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria. –A mechanism for producing discrete zones of high iron ground water. *Groundwater* **30**, 29-36.
- CHAPELLE, F.H., MCMAHON, P.B. (1991): Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a coastal plain aquifer 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO₂ production. *J. Hydrol.* **127**, 85-108.
- CHAPELLE, F.H., ZELIBOR, J.L. JR., GRIMES, D.J., KNOBEL, L.L. (1987): Bacteria in deep coastal plain sediments of Maryland: a possible source of CO₂ to groundwater. *Water Resour. Res.* **23**(8), 1625-1632.
- CHOU, L., WOLLAST, R. (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2205-2217.
- CHOU, L., WOLLAST, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Amer. J. Sci.* **285**, 963-993.
- COOK, R.B., SCHINDLER, D.W. (1983): The biochemistry of sulfur in an experimentally acidified lake. *Ecol. Bull.* **35**, 115-127.
- DAHMKKE, A. (1988): Lösungskinetik von feldspatreichen Gesteinen und deren Bezug zu Verwitterung und Porenwasser-Chemie natürlicher Sander-Sedimente. Berichte-Reports, Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel Nr. 20. Christian-Albrechts-Universität Kiel. Dissertationsschrift.
- DOCKINS, W.S., OLSEN, G.J., MCFETERS, G.A., TURBAK, S.C. (1980): Dissimilatory bacterial sulfate reduction in Montana groundwaters. *Geomicrobiol. J.* **2**, 83-98.
- DOS SANTOS, A.M., STUMM, W. (1992): The reductive dissolution of Iron(III)-(hydr)oxides by hydrogen sulfide. *Langmuir* **8**, 1671-1675.
- DREVER, J.I., CLOW, D.W. (1995): Weathering rates in catchments. In: White, A.F., Brantley, S.L. (eds.): Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals: Reviews in Mineralogy & Geochemistry vol. 31, pp. 23-86. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- DREVER, J.I., SWOBODA-COLBERG, N. (1989): Mineral weathering rates in acid-sensitive catchments - Extrapolation of laboratory experiments to the field. In: Miles, D.L. (ed.): Water-Rock Interaction, A.A. Balkema, Rotterdam.
- DUBROVSKY, N.M., CHERRY, J.A., REARDON, E.J., VIVYURKA, A.J. (1984): Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district. *Can. Geotech. J.* **22**, 110-128.

- ELLIOT, P., RAGUSA, S., CATCHESIDE, D. (1998): Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Water Res.* **32**, 3724-3730.
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger-schlamm. *Vom Wasser* **59**, 83-92.
- GIBLIN, A.E., LIKENS, G.E., WHITE, D., HOWARTH, R.W. (1990): Sulfur storage and alkalinity generation in New England lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* **35**, 852-869.
- GLUGLA, G., KÖNIG, B. (1989): Der mikrorechnergestützte Arbeitsplatz - Grundwasserdargebot. *Wasserwirtschaft – Wassertechnik* **39**(8), 178-181.
- GÖTTLICHER, J., POHLMANN, M. (2001): Mineralogisch geochemische Analysen schwefelhaltiger Mineralphasen. In: Systemintegrierte Umweltbiotechnologie, HGF Strategiefondsprojekt (1998 - 2001), Abschlußbericht.
- GOLDHABER, M.B., KAPLAN, I.R. (1974): The sulfur cycle. In: Goldberg, E.D. (ed.): *The sea* **5**, 569-655.
- GOVIND, R., YANG, W. (1999): Biotreatment and recovery of metals from acid mine drainage. - In situ and on-site bioremediation. The fifth International Symposium, San Diego, California.
- GRÜNEWALD, U. (1997): Gutachten zur Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in der Restseekette Sedlitz-Skado-Koschen - Erfassung und Vorhersage der Gewässergüte in Tagebauseen der Lausitz als Basis für deren nachhaltige Steuerung und Nutzung. Gutachten der BTU (Brandenburgische Technische Universität) Cottbus im Auftrag der LMBV mbH (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft).
- GRÜNEWALD, U. (1997a): Ermittlung der Grundwasserbeschaffenheit der Braunkohlenabraumkippe des Tagebaus Jänschwalde. Zwischenbericht des wissenschaftlich-technischen Projektes der BTU (Brandenburgische Technische Universität) Cottbus im Auftrag der LAUBAG (Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft).
- GUNTEN VAN, U., ZOBRIST, J. (1993): Biochemical changes in groundwater-infiltration systems - Column studies. *Geochem. Cosmochim. Acta* **57**, 3895-3906.
- GRÜTZMACHER, G., MAIWALD, U., PEKDEGER, A. (1998): Laborversuche zu milieubeeinflussenden Prozessen im Grundwasser bei der Flutung ehemaliger Braunkohlentagebaue. In: Arbeitsgruppe des GBL-Gemeinschaftsvorhabens: Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (Hrsg.): Nr. 5 Ergebnisse und Empfehlungen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- HANTSCH, K.-U. (2002): Mineralogische Untersuchungen an Kippensedimenten des Braunkohlenbergbaus im Nordraum des Senftenberger Sees. Gutachten des Institutes für Geotechnik der Technischen Universität Dresden im Auftrag des Grundwasserforschungsinstitutes GmbH Dresden.
- HARD, B.C., FRIEDRICH, S., BABEL, W. (1997): Bioremediation of acid mine water using facultatively methylotrophic metal tolerant sulfate reducing bacteria. *Microbiol. Res.* **152**, 65-73.
- HELGESON, H.C. (1971): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 421-469.
- HELGESON, H.D., GARRELS, M., MACKENZIE, F.T. (1969): Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 455-481.

- HELLMAN, R. (1999): The dissolution behaviour of albite feldspar at elevated temperatures and pressures: the role of surface charge and speciation. *Mitt. Österr. Miner. Ges.* **144**, 69-100.
- HERBERT, R.B., BENNER, S.G., BLOWES, D.W.: Reactive barrier treatment of groundwater contaminated by acid mine drainage - sulphur accumulation and sulphide formation. Proceedings of the GQ'98 Conference, Sept 1998, Tübingen, IAHS Publ. vol. 250.
- HERON, G., CROUZET, C., BOURG, A.C. M., CHRISTENSEN, T.H. (1994): Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1698-1705.
- HODSON, M.E. (2003): The influence of Fe-rich coatings on the dissolution of anorthite at pH 2.6. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3355-3363.
- HOLDREN, G.R. JR., BERNER, R.A. (1979): Mechanism of feldspar weathering – I. Experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1161-1171.
- HOLDREN, G.R. JR., SPEYER, P.M. (1985): Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering - I. Initial observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 675-681.
- HOLDREN, G.R. JR., SPEYER, P.M. (1986): Stoichiometry of alkali feldspar dissolution at room temperature and various pH values. In: Colman, S.M., Dethier, D.P. (eds.): Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals. Orlando.
- HOTH, N. (2002): Modellgestützte Untersuchungen zur Grundwassergüteentwicklung in Braunkohleabraumkippen und deren Abstrom unter Berücksichtigung natürlicher Rückhalt- und Abbauprozesse. Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau. Dissertationsschrift.
- HOWARTH, R.W. (1979): Pyrite: Its rapid formation in a salt marsh and its importance in ecosystem metabolism. *Science* **203**, 49-50.
- HUNTER, K.S., WANG, Y., CAPPELEN VAN, P. (1998): Kinetic modelling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments - Coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. *J. Hydrol.* **209**, 53-80.
- IVANOV, M.V. (1964): Microbiological processes in the formation of sulfur deposits. Publications of the Israel Program for Scientific Translations for the U.S. Department of Agriculture and National Science Foundation, Jerusalem.
- JAKOBSEN, R., POSTMA, D. (1994): In situ rates of sulfate reduction in an aquifer (Rømø, Denmark) and implications for the reactivity of organic matter. *Geology* **22**, 1103-1106.
- KATZUR, J., LIEBNER, F. (1996): Stofffrachten der Sickerwässer und Entwicklung des Entsorgungspotentials landwirtschaftlich genutzter Kippböden. Abschlußbericht des BMBF-F&E-Projektes.
- KATZUR, J., LIEBNER, F. (1999): Auswirkungen auf die Grundwasserneubildung in den Kippengebieten des Lausitzer Braunkohlereviers. *Wasser & Boden* **51**(6), 23-30.
- KAUBISCH, M. (1986): Zur indirekten Ermittlung hydrogeologischer Kennwerte von Kippenkomplexen, dargestellt am Beispiel des Braunkohlenbergbaus. Bergakademie Freiberg. Dissertationsschrift.
- KEILHACK, K. (1919): Geologische Karte, Blatt Hohenbocka Nr. 4550.
- KEILHACK, K. (1920): Geologische Karte, Blatt Senftenberg Nr. 4450.

- KEILHACK, K., SCHMIERER, T. (1924): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Preußen und benachbarten Bundesstaaten, Blatt Senftenberg. Hrsg.: Preußische Geologische Landesanstalt.
- KELLY, C.A., RUDD, J.W.M. (1984): Epilimnetic sulfate reduction and its relationship to lake acidification. *Biogeochem.* **1**, 63-77.
- KNAUSS, K.G., WOLERY, T.J. (1986): Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2481-2497.
- KNÖLLER, K. (2000): Anwendung stabiler Umweltisotope zur Bewertung hydrochemischer Zustände und Prozesse in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus. UFZ-Bericht Nr. 33/2000. Dissertationsschrift.
- KNÖLLER, K., DOHRMANN, H. (1999): Auswirkungen des Tagebaubetriebes auf die Geochemie und Hydrochemie des Kippenkörpers. UFZ-Bericht Nr. 25/1999: Prozesse und Stoffströme in Kippensedimenten - Tagebaue Zwenkau, Cospuden und Espenhain.
- KUNZE, G.W., DIXON, J.B. (1986): Pretreatment for Mineralogical Analysis. In: Methods of Soil Analysis - 1 Physical and Mineralogical Methods. Agronomy Monograph vol. 9. American Society of Agronomy – Soil Science Society of America, Madison.
- LAGACHE, M. (1976): New data of the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 157-161.
- LASAGA, A.C. (1995): Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rate. In: White, A.F., Brantley, S.L. (eds.): Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals: Reviews in Mineralogy & Geochemistry vol. 31, pp. 23-86, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- LASAGA, A.C., SOLER, J.M., GANOR, J., BURCH, T.E., NAGY, K.L. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2361-2386.
- LAVES, D., FRANKO, U., THUM, J. (1993): Umsatzverhalten fossiler organischer Substanzen. *Arch. Acker-Pfl. Boden* **37**, 211-219.
- LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 52.
- LINDBERG, D.R., RUNNELLS, D.D. (1984): Ground water redox reactions - An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modelling. *Science* **225**, 925-927.
- LMBV, 1999: Klimagutachten für die Untersuchungsräume Restlochkeete Sedlitz, Skado, Koschen; Senftenberg/Meuro und Meuro Süd; Lauchhammer I und II. Gutachten der Dr. Schulz und Partner GmbH Buckov im Auftrag der LMBV (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft).
- LOVLEY, D.R. (1987): Organic matter mineralisation with the reduction of ferric iron - A review. *Geomicrobiol. J.* **5**, 375-399.
- LOVLEY, D.R., CHAPPELLE, F.H. (1995): Deep subsurface microbial processes. *Rev. Geophys.* **33**, 365-381.
- LOVLEY, D.R., GOODWIN, S. (1988): Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2993-3003.

- LOVLEY, D.R., KLUG, M.J. (1986): Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 11-18.
- LOVLEY, D.R., PHILLIPS, E.J.P., LONERGAN, D.J. (1991): Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1062-1067.
- LUCKNER, L., SCHESTAKOW, W.M. (1991): Migration Processes in the Soil and the Groundwater Zone. Lewis Publishers, Michigan.
- LYNGKILDE, J., CHRISTENSEN, T.H. (1992): Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* **10**, 273-289.
- LYEW, D., KNOWLES, R., SHEPPARD, J. (1994): The biological treatment of acid mine drainage under continuous flow conditions in a reactor. *Trans IchemE* **72(B)**, 42-47.
- MAREE, J.P., GERBER, A., STRYDOM, W.F. (1986): Abiological process for sulphate removal from industrial effluents. *Water SA.* **12(3)**, 139-144.
- MASON, B., MOORE, C.B. (1985): Grundzüge der Geochemie. Enke Verlag, Stuttgart.
- MATTHES, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers - Lehrbuch der Hydrologie, Band 2. Bornträger, Berlin.
- MCMAHON, P.B., CHAPPELLE, F.H. (1991): Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry. *Nature* **349**, 233-235.
- MORSE, J.W., MILLERO, F.J., CORNWELL, J.C., RICKARD, D.T. (1987): The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci. Rev.* **24**, 1-42.
- MURAKAMI, T., KOGURE, T., KADOHARA, H., OHNUKI, T. (1998): Formation of secondary minerals and its effect on anorthite dissolution. *Amer. Mineral.* **83**, 1209-1219.
- NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1992): Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3093-3111.
- NAGY, K.L., LASAGA, A.C. (1993): Simultaneous precipitation kinetics of gibbsite and kaolinite at 80°C and pH 3. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4329-4335.
- NITZSCHE, H.-M., GLÄSER, H.R., SCHRECK, M. (1999): Faseroptische Temperaturmessungen und gasisotopische Untersuchungen auf der Innenflurkippe des Tagebaurestloches Cospuden. UFZ-Bericht Nr. 25/1999: Prozesse und Stoffströme in Kippensedimenten – Tagebaue Zwenkau, Cospuden und Espenhain.
- NORDSTROM, D.K. (1982): The effect of sulfate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃-SO₃-H₂O at 298 K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 681-692.
- NORDSTROM D. K. BALL J. W. (1986): The geochemical behaviour of aluminium in acidified surface waters. *Science* **232**, 54-56.
- NOVEL W. (1979): Die geologische Entwicklung des Bezirkes Cottbus, Teil 1: das Prätertiär. *Natur und Landschaft des Bezirkes Cottbus* **2**, 3-33.
- NOVEL W. (1981): Die geologische Entwicklung des Bezirkes Cottbus, Teil 2: das Tertiär. *Natur und Landschaft des Bezirkes Cottbus* **3**, 3-38.
- NOVEL W. (1982): Die geologische Entwicklung des Bezirkes Cottbus, Teil 3: das Quartär. *Natur und Landschaft des Bezirkes Cottbus* **4**, 3-38.

- NOVEL W. (1983): Die geologische Entwicklung des Bezirkes Cottbus; Teil 3/B: das Quartär (Stratigraphie). *Natur und Landschaft des Bezirkes Cottbus* **5**, 3-26.
- NOVEL W. (1984): Die geologische Entwicklung des Bezirkes Cottbus; Teil 3/B: das Quartär (Stratigraphie). *Natur und Landschaft des Bezirkes Cottbus* **6**, 3-33.
- NOVEL, W., BÖNISCH, R., SCHNEIDER, W., SCHULZE, H. (1995): Geologie des Lausitzer Braunkohlenreviers. Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft. Senftenberg
- NUGENT, M.A., BRANTLEY, S.L., PANTANO, C.G., MAURICE, P.A. (1998): The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. *Nature* **396**, 527-622.
- OELKERS, E.H., SCHOTT, J., DEVIDAL, J-L. (1994): The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2011-2024.
- OSBURN, R., DREVER, J.I., SUN, Y.T. (1994): Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 661-669.
- PACES, T. (1983): Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1855-1863
- PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-resources Investigations Report 99-4259. Denver, Colorado.
- PEIFFER, S. (1994): Reaction of H₂S with ferric oxides – Some conceptual ideas on its significance for sediment-water interactions in environmental chemistry of lakes and reservoirs. In: Baker, L.A. (ed.): *Advances in Chemistry Series vol. 237*.
- PEIFFER, S. (1997): Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten. Bayreuther Forum Ökologie Nr. 47. Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung.
- PEIFFER, S. (2000): Characterisation of the redox state of aqueous systems: towards a problem-oriented approach. In: Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnisveld, W.H.M. (eds.): *Redox – Fundamentals, Processes and Applications*. Springer Verlag, Berlin.
- PEINE, A. (1998): Saure Restseen des Braunkohletagebaus, Charakterisierung und Quantifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung. Bayreuther Forum Ökologie Nr. 62, Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung. Dissertationsschrift.
- PHILLIPS, E.J.P., LOVLEY, D.R. (1987): Determination of Fe(III) and Fe(II) in oxalate extracts of sediment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**(4), 938-941.
- PYTZIK, A.J., SOMMER, S.E. (1981): Sedimentary iron monosulfides: Kinetics and mechanism of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 687-698.
- REHBERG, K. (2003): Industrielle Beeinflussung des tiefen Grundwassers durch Phenole und Sulfat in der Region Zeitz, Sachsen-Anhalt. UFZ-Bericht Nr. 10/2003. Dissertationsschrift.
- REICHEL, F., UHLMANN, W. (1995): Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen - Bergbau-bedingte Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen - Analyse, Bewertung und Prognose - Untersuchungen im Lausitzer Braunkohlenrevier. Studien und Tagungsberichte Nr. 6 des Landesumweltamtes Brandenburg

- REIS, M.A.M., GONCALVES, L.M.D., CARRONDO, M.J.T. (1988): Sulfate reduction in acidogenic phase anaerobic digestion. *Water Sci. Tech.* **20**(11/12), 345-351.
- RHOADES, J.D. (1982): Cation exchange capacity. In: Black, C.A. (ed): *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties - Agronomy Monograph vol. 9, 2nd edition.* American Society of Agronomy, Madison.
- RICKARD, D.T. (1975): Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Amer. J. Sci.* **275**, 636-652.
- RICKARD, D. T. (1997): Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron(II)-monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(1), 115-134.
- RICKARD, D.T., LUTHER, W. III (1997): Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(1), 135-147.
- RICKARD, D.T., SCHOONEN, M.A.A., LUTHER, G.W. (1995): Chemistry of iron sulfides in sedimentary environments. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A. (eds.): *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur.* American Chemical Society, Washington, DC.
- SAMES, D., BOY, S. (1999): PCGEOFIM Programsystem for Computation of GEOFIlltration and GeoMigration - Anwender-Dokumentation. Ingenieurbüro für Grundwasser, Leipzig.
- SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.P., BRÜMMER, G., KARTGE, K.-H., SCHWERTMANN, U. (1992): *Lehrbuch der Bodenkunde*, Stuttgart.
- SCHOONEN, M.A.A., BARNES, H.L. (1991): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100° C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1495-1504.
- SCHOONEN, M.A.A., BARNES, H.L. (1991a): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100° C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1505-1514.
- SCHÜRING, J., SCHULZ, H.D., FISCHER, W.R., BÖTTCHER, J., DUIJNISVELD, W.H.M. (eds.) (2000): *Redox –Fundamentals, Processes and Applications.* Springer Verlag, Berlin.
- SCHUBERT, G., WOLF, L., STEDING, D., HELLWIG, D. (1980): Lithofazieskarte, Blatt Hoyerswerda 1:50.000 Nr. 2469. Hrsg.: VEB Kartographischer Dienst, Potsdam.
- SHUMAN, L.M., HARGROVE, W.L. (1985): Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 1117-1121.
- SCHULTE, U. (1998): Isotopengeochemische Untersuchungen zur Charakterisierung biologisch gesteuerter Redoxprozesse in Aquiferen der Niederrheinischen Bucht. Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Naturwissenschaften. Dissertationsschrift.
- SIGG, L., STUMM, W. (1994): *Aquatische Chemie, Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer.* Verlag der Fachvereine, Zürich.
- SPOSITO, G., LUND, L.J., CHANG, A.C. (1982): Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage-sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**, 260-264.
- STUMM, W., MORGAN, J.J. (1996): *Aquatic chemistry. -An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* John Wiley & Sons Inc., New York.

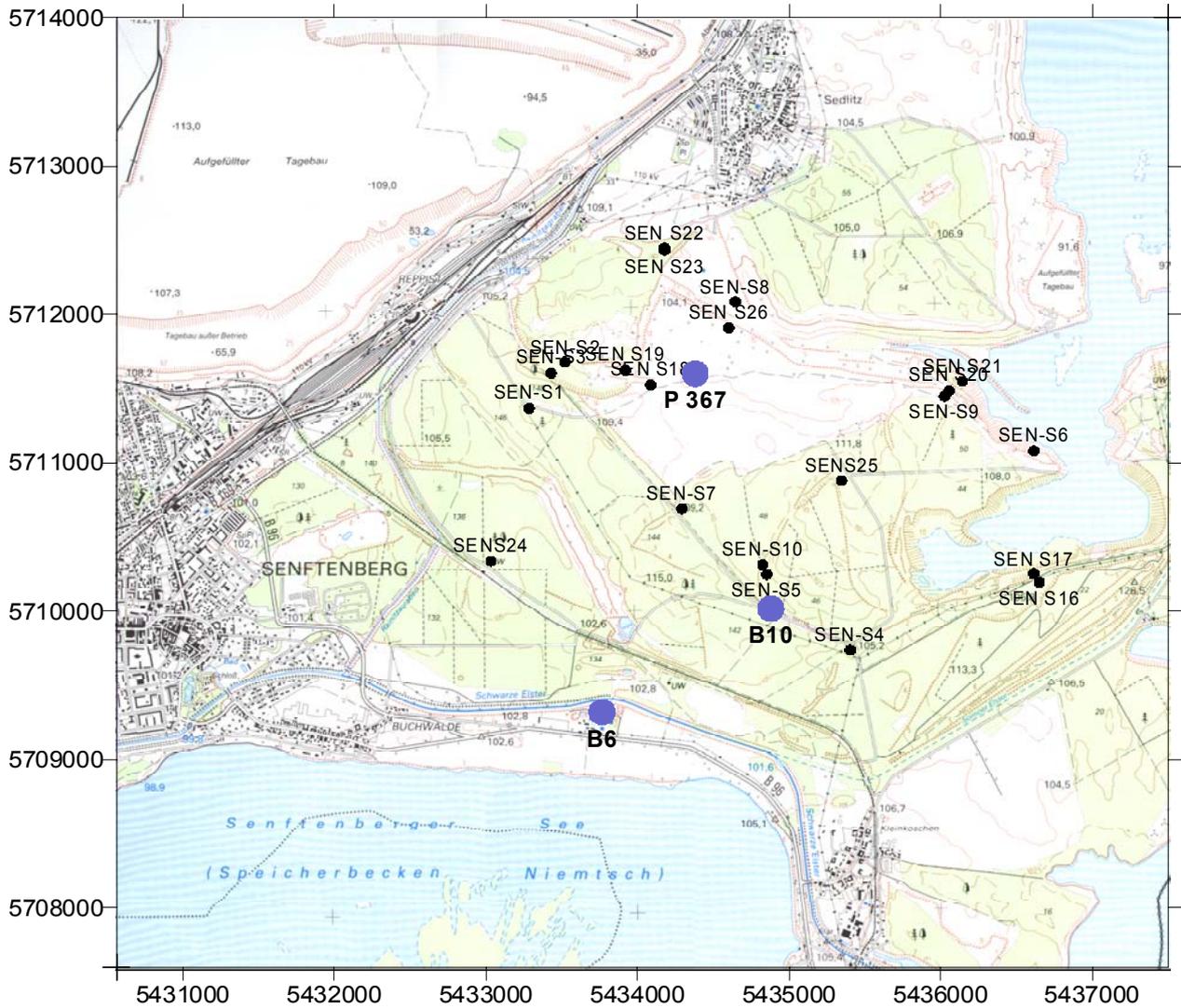
- SVERDRUP, H.U. (1990): The kinetics of base cation release due to chemical weatering. Lund University Press, Sweden.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G., BISSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.
- TIPPING, E., BACKES, C.A., HURLEY, M.A. (1988): The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances: A model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Water Res.* **22**(5), 597-611.
- TSUKAMOTO, T.K., MILLER, G.C. (1999): Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Res.* **33**(6), 1365-1370.
- TUTTLE, J.H., DUGAN, P.R., RANGLES, C.I. (1969): Micobial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure. *Appl. Microbiol.* **17**, 297-302.
- VELBEL, M.A. (1985): Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. *Amer. J. Sci.* **285**, 904-930.
- VELBEL, M.A. (1986): Influence of surface area, surface characteristics, and solution composition on feldspar weathering rates. In: Davis, J.A., Hayes, K.F. (eds.): Geochemical processes at mineral surfaces, ACS Symposium Series vol. 323(30).
- VELBEL, M.A. (1990): Influence of temperature and mineral surface characteristics on feldspar weathering rates in natural and artificial systems: A first approximation. *Wat. Res. Research* **26**(12), 3049-3053.
- WAKAO, N., TAKAHASHI, T., SAKURAI, Y., SHIOTA, H. (1979): A treatment of acid mine water using sulfate-reducing bacteria. *J. Ferment. Technol.* **57**(5), 445-452.
- WALTHER, C. (2002): Methanol als Elektronendonator für die mikrobielle Dekontamination sulfathaltiger Wässer. Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie. Dissertationsschrift.
- WELCH, S.A., ULLMAN, W.J.(2000): The temperature dependance of bytownite feldspar dissolution in neutral aqueous solutions of inorganic and organic ligands at low temperature (5-35°C). *Chem. Geol.* **167**, 337-354.
- WHITE, A.F., BLUM, A.E., SCHULZ, M.S., BULLEN, T.D., HARDEN, J.W., PETERSON, M.L. (1996): Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2533-2550.
- WHITE, A.F., BRANTLEY, S.L. (2003): The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* **202**, 479-506.
- WIDDEL, F. (1988): Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: Zehnder, A.J.G. (ed.): Biology of Anaerobic Microorganisms. Wiley & Sons Inc., New York.
- WILKIN, R.T., BARNES, H.L. (1996): Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4167-4179.
- WINKLER, F.-M. (1984): Ermittlung von geohydraulischen Kennwerten für das Kippenmaterial von Abraumförderbrücken-Kippen und Schlussfolgerungen für den Grundwasserwiederanstieg. *Neue Bergbautechnik* **14**(6), 208-212.
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlereviere und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers, Besondere

Mitteilungen zum deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 58. Landesumweltamt Nordrhein Westfalen, Essen. Dissertationsschrift.

- WISOTZKY, F.: Geochemische und mikrobiologische Vorgänge in Sedimenten und an der Sediment-Wasser-Grenzschicht in Restseen des Braunkohlentagebaus; Kurzfassung des Vortrages im Workshop „Bergbaurestseen“ vom 24-25.2.1997 an der Universität Bayreuth.
- WISOTZKY, F. (1998): Assessment of the extend of sulfate reduction in lignite mining dumps using thermodynamic equilibrium models. *Water, Air, Soil Pollut.* **108**, 285-296.
- WISOTZKY, F., KRINGEL, R. (1998): Möglichkeiten der Sanierung saurer Grundwässer durch induzierte pH-pe-Veränderungen in Braunkohlenabraumkippen. In: Dresdner Grundwasserforschungszentrum: Proceedings der 6. Dresdner Grundwasserforschungstage 1998, Dresden.
- WISOTZKY, F. (2000): Redox reactions, multi-component stability diagrams and isotopic investigations in sulfur- and iron-dominated groundwater systems. In: Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M. (eds.): Redox - Fundamentals, Processes and Applications. Springer Verlag, Berlin.
- WISOTZKY, F. (2003): Saure Grubenwässer (acid mine drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum - Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 61. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen. Habilitationsschrift.
- ZEIEN, H. (1995): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen. Bonner Bodenkundliche Abhandlungen Nr. 17. Bonn.

1 Rohdaten

1.1 Koordinaten der Geländeprobenahmen im Untersuchungsgebiet

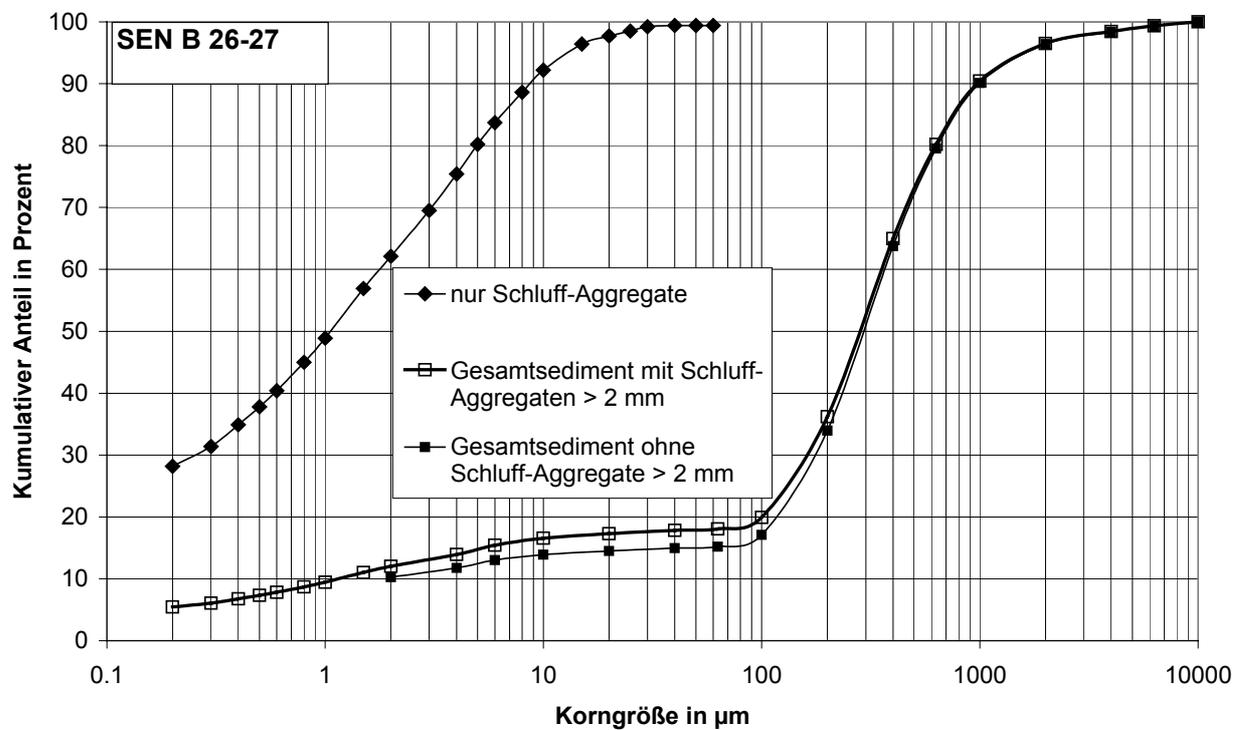
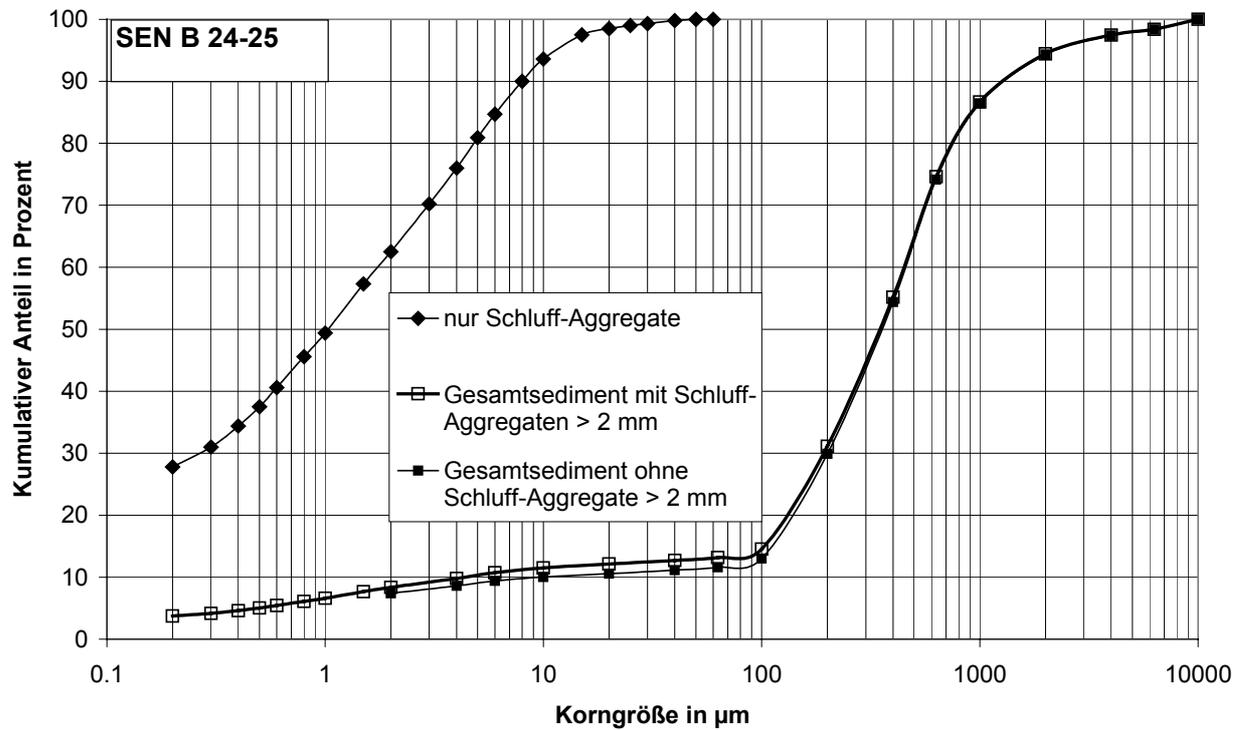


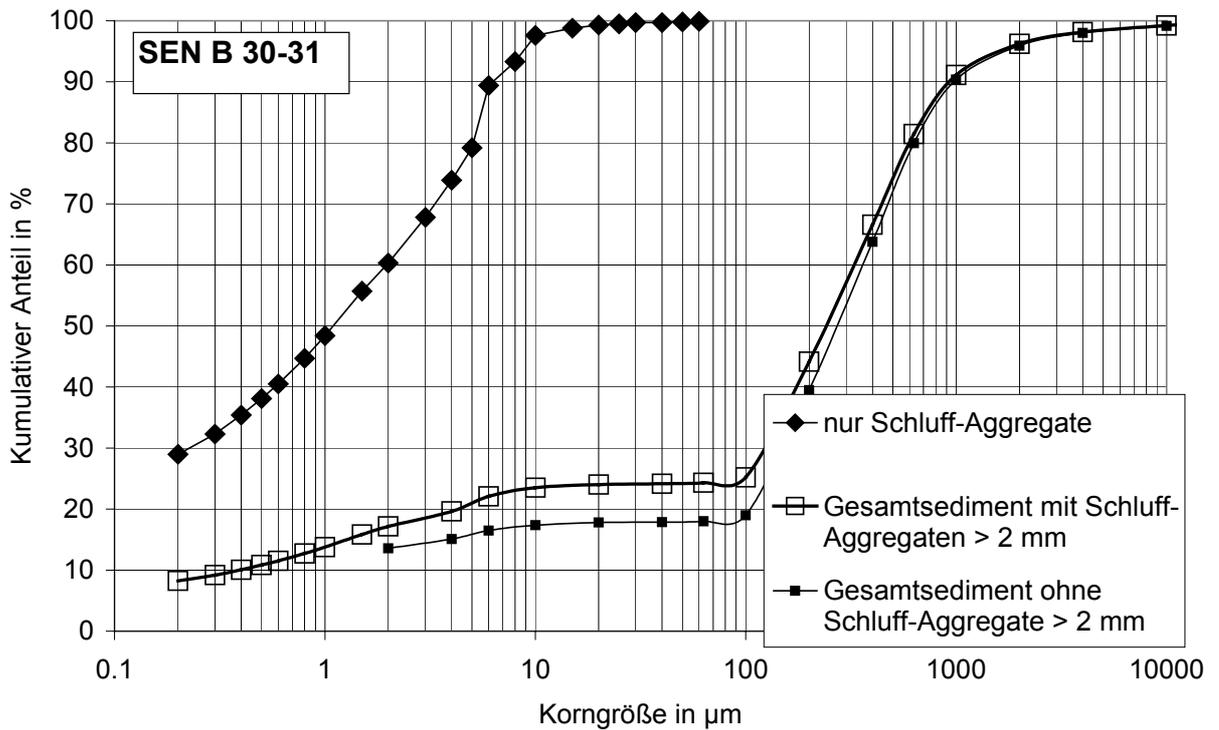
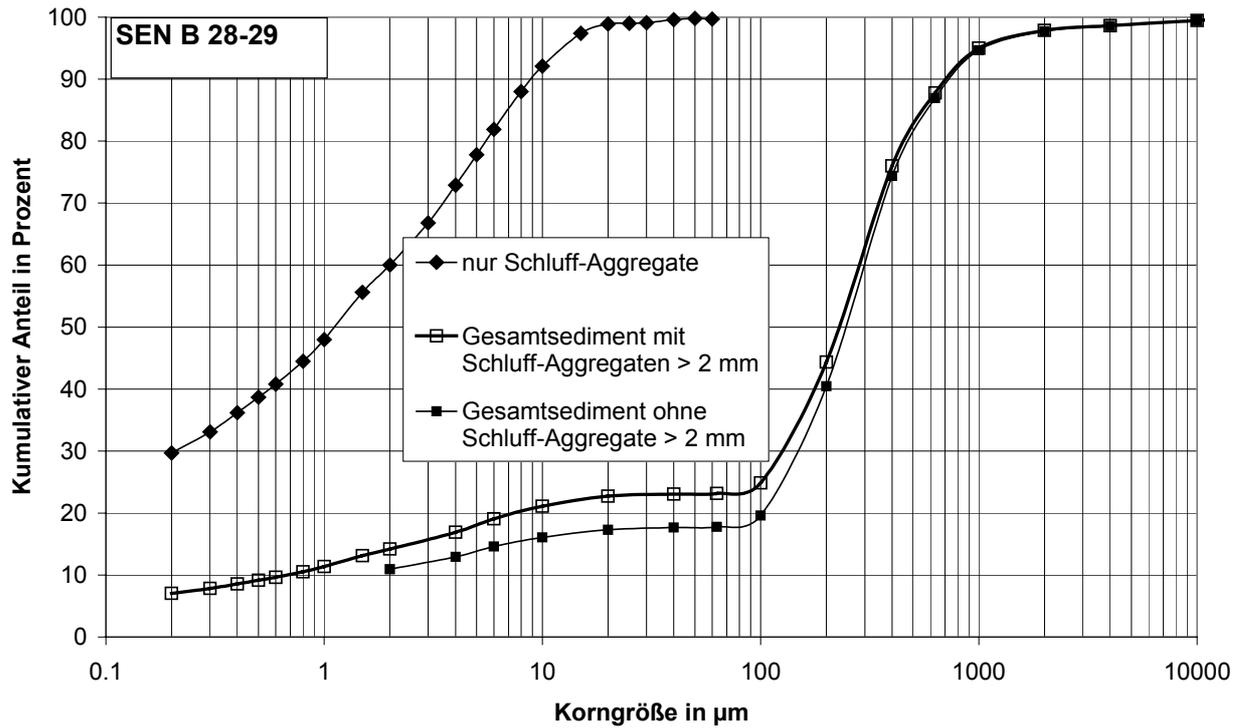
Sediment-Probenahmen auf der Kippe			Position	
Bezeichnung	Typ	Endteufe [m]	RW	HW
SEN-S1	Handbohrung	5	5433285	5711366
SEN-S2	Handbohrung	2.5	5433523	5711679
SEN-S3	Handbohrung	2	5433430	5711603
SEN-S4	Handbohrung	4	5435404	5709738
SEN-S5	Handbohrung	4.5	5434853	5710248
SEN-S6	Schurf	1.5	5436616	5711079
SEN-S7	Handbohrung	4	5434293	5710691
SEN-S8	Rammkernbohrung	8	5434645	5712083
SEN-S9	Rammkernbohrung	8	5436027	5711449
SEN-S10	Rammkernbohrung	8	5434826	5710313
SEN S16	Oberfläche (10cm)	0.1	5436651	5710194
SEN S17	Oberfläche (10cm)	0.1	5436615	5710251
SEN S18	Oberfläche (10cm)	0.1	5434087	5711524
SEN S19	Oberfläche (10cm)	0.1	5433921	5711624

Sediment-Probenahmen auf der Kippe			Position	
Bezeichnung	Typ	Endteufe [m]	RW	HW
SEN S20	Oberfläche (10cm)	0.1	5436057	5711485
SEN S21	Oberfläche (10cm)	0.1	5436144	5711549
SEN S22	Oberfläche (10cm)	0.1	5434178	5712447
SEN S23	Oberfläche (10cm)	0.1	5434179	5712433
SENS24	Rammkernbohrung	9	5433033	5710337
SENS25	Rammkernbohrung	9	5435348	5710879
SEN S26	Schurf	0.5	5434602	5711909

Grundwasser-Probenahmen		Position	
Bezeichnung	Typ	RW	HW
B6	GW-Messstelle	5433766	5709320
B10	GW-Messstelle	5434880	5710016
P 367	GW-Messstelle	5434380	5711600

1.2 Siebanalysen der Kippensedimente aus der Bohrung B10





1.3 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Sedimenteluate; CS-Mat-Analytik

Oberfläche	Probenahme	Eluatmessung		Wägung	CS-Mat-Analytik						
PROBE	mittlere Tiefe	pH	Leitf.	Wassergeh.	Gewichtsprozent						
	m		us/cm	Gew. %	TIC%	TOC%	Cges	Sges	S550	Pyrit na	Bemerkung
SEN S1 0.0-0.3	0.15	6.49	21.5	8.22	n.b.	3.2	3.2	0.058	n.b.		Handbohrung
SEN S1 0.3-0.5	0.40	4.50	25.3	4.77	n.b.	0.6	0.63	0.019	n.b.	<0,02	Handbohrung
SEN S1 0.5-1.0	0.75	4.56	21.7	4.95	n.b.	0.33	0.34	0.016	<0,005	n.b.	Handbohrung
SEN S1 1.0-1.5	1.25	4.38	36.4	5.97	n.b.	n.b.	n.b.	0.029	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S1 1.5-2.0	1.75	4.30	41.5	6.18	n.b.	n.b.	n.b.	0.033	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S1 2.0-2.5	2.25	3.99	65.7	6.30	n.b.	n.b.	n.b.	0.045	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S1 2.5-3.0	2.75	3.81	86.3	8.73	n.b.	n.b.	n.b.	0.045	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S1 3.0-3.5	3.25	4.07	54.3	5.96	n.b.	n.b.	n.b.	0.028	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S1 3.5-4.0	3.75	4.12	51.9	4.42	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S1 4.0-4.5	4.25	4.23	42.0	4.40	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,005	n.b.	Handbohrung
SEN S1 4.5-5.0	4.75	4.43	41.3	4.95	n.b.	0.38	0.39	0.015	0.128	0.02	Handbohrung
SEN S2 0.0-0.5	0.25	4.13	29.5	8.10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S2 0.5-1.0	0.75	4.10	43.9	5.70	n.b.	0.43	0.44	0.025	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S2 1.0-1.5	1.25	3.67	129.7	7.28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S2 1.5-2.0	1.75	4.53	54.9	14.76	<0,005	0.98	1	0.026	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S2 2.0-2.5	2.25	4.78	55.8	16.39	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S3 0.0-0.3	0.15	4.33	21.9	5.24	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S3 0.3-0.6	0.45	4.16	23.5	6.04	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S3 0.6-1.0	0.80	4.27	25.6	7.78	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S3 1.0-1.5	1.25	4.25	32.1	7.97	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S3 1.5-2.0	1.75	4.02	54.1	7.94	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 0.0-0.5	0.25	5.55	7.6	7.09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 0.5-1.0	0.75	5.18	12.1	2.47	n.b.	0.071	0.078	<0,005	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 1.0-1.5	1.25	5.39	8.2	1.51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 1.5-2.0	1.75	5.42	7.8	1.71	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 2.0-2.5	2.25	5.48	7.4	1.51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 2.5-3.0	2.75	5.55	8.3	2.14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 3.0-3.5	3.25	5.75	8.1	2.27	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S4 3.5-4.0	3.75	5.54	9.1	2.53	n.b.	0.062	0.066	<0,005	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 0.0-0.5	0.25	4.73	11.6	6.10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 0.5-1.0	0.75	5.02	5.8	5.35	<0,005	0.25	0.28	0.014	<0,005	<0,02	Handbohrung
SEN S5 1.0-1.5	1.25	3.81	44.1	9.66	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 1.5-2.0	1.75	3.59	87.1	9.74	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 2.0-2.5	2.25	3.59	104.9	7.53	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 2.5-3.0	2.75	3.71	100.1	7.95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 3.0-3.5	3.25	3.48	312.0	6.26	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 3.5-4.0	3.75	3.19	717.0	10.46	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S5 4.0-4.5	4.25	3.01	1130	12.00	<0,005	3.2	3.2	0.307	0.128	<0,02	Handbohrung
SEN S7 0.0-0.5	0.25	3.92	45.5	12.44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 0.5-1.0	0.75	3.98	40.1	2.35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 1.0-1.5	1.25	4.13	33.4	2.51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 1.5-2.0	1.75	3.99	54.4	4.06	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 2.0-2.5	2.25	3.99	56.4	4.48	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 2.5-3.0	2.75	3.90	54.8	3.74	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 3.0-3.5	3.25	4.02	57.1	3.98	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S7 3.5-3.7	3.60	3.98	52.5	7.88	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Handbohrung
SEN S8.13 4.0-5.0	4.50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.8	0.82	0.11	0.023	<0,02	Schluffbrocken
SEN S8.10					0.035	0.88	n.b.	0.20	0.051	n.b.	Schluffbrocken
SEN S8.12					<0,005	0.20	n.b.	0.019	<0,005	n.b.	Schluffbrocken
SEN S8.13					<0,005	0.98	n.b.	0.27	0.094	n.b.	Schluffbrocken
SEN S8.14					0.10	0.73		0.16	0.046		Schluffbrocken
SEN S9.10 7.0-8.0	7.50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.44	0.44	0.007	<0,005	<0,02	RK-Bohr. Endteufe
SEN S9.11	0.00	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.6	n.b.	n.b.	Oxidablagerung
SEN S10.9 7.0-8.0	7.50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.91	0.92	0.18	0.13	0.13	RK-Bohr. Endteufe
SEN S10.11 3.0-4.0	3.50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8.9	8.9	0.42	0.34	0.04	U-Aggreg.-kohlig
SEN S15.1	0.00	n.b.	n.b.	n.b.	<0,005	0.95	0.95	1.8	0.043	n.b.	Oxidablagerungen
SEN S 24.6	5.50	4.31	140.9	n.b.	<0,006	0.91	0.97	0.48	0.012	n.b.	Rammkernbohrung
SEN S 24.20				n.b.	<0,005	7.0	n.b.	0.28	0.18	n.b.	kohlige Aggr.
SEN S 24.22				n.b.	<0,005	0.13	n.b.	0.035	<0,005	n.b.	Kohlebr. + Oxidkr.
SEN S 25.20				n.b.	<0,005	11	n.b.	0.20	0.14	n.b.	Schluff
SEN S 25.20				n.b.	<0,005	14	n.b.	0.22	0.15	n.b.	Kreide
SEN S 26	0.25	6.35	10.0	n.b.	<0,007	0.65	0.74	0.027	0.006	n.b.	Oberfläche

Tiefbohrung	Probenahme	POK	CS-Mat-Analytik				
PROBE	mittlere Tiefe	109.89	Gewichtsprozent				
	m		TIC%	TOC%	Sges	S550	Bemerkung
SEN B 2-3	2.90	106.99	<0,005	2.100	0.063	0.045	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 4-5	4.90	104.99	<0,005	1.700	0.060	0.028	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 6-7	6.90	102.99	<0,005	2.800	0.320	0.092	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 8-9	8.90	100.99	<0,005	0.410	0.110	0.068	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 10-11	10.90	98.99	<0,005	0.320	0.046	0.017	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 12-13	12.90	96.99	<0,005	0.680	0.096	0.044	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 14-15	14.90	94.99	<0,005	1.000	0.180	0.100	obere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 16-17	16.90	92.99	<0,005	2.000	0.110	0.047	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 20-21	20.90	88.99	<0,005	1.700	0.320	0.240	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 22-23	22.90	86.99	<0,005	1.900	0.320	0.230	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 24-25	24.90	84.99	<0,005	1.500	0.520	0.210	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 26-27	26.90	82.99	<0,005	4.800	0.990	0.860	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 28-29	28.90	80.99	<0,005	2.800	0.600	0.490	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 30-31	30.90	78.99	<0,005	0.850	0.150	0.091	obere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 32-33	32.90	76.99	<0,005	4.100	1.000	0.850	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 34-35	34.90	74.99	<0,005	6.400	1.300	1.200	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 36-37	36.90	72.99	<0,005	3.600	0.760	0.670	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 40-41	40.90	68.99	<0,005	2.000	0.580	0.460	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 42-43	42.90	66.99	<0,005	3.400	0.690	0.610	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 44-45	44.90	64.99	<0,005	1.100	0.270	0.210	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 46-47	46.90	62.99	<0,005	1.000	0.230	0.170	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 48-49	48.90	60.99	<0,005	5.300	1.800	1.600	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 50-51	50.90	58.99	<0,005	0.052	0.060	0.044	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 52-53	52.90	56.99	<0,005	0.140	0.090	0.069	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 54-55	54.90	54.99	<0,005	0.850	0.380	0.320	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 56-57	56.90	52.99	<0,005	0.430	0.110	0.071	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 58-59	58.90	50.99	<0,005	1.000	0.610	0.550	untere 20 cm d. Bohrkerns
SEN B 60-61	60.90	48.99	<0,005	1.800	0.750	0.630	untere 20 cm d. Bohrkerns

Tiefbohrung	Probenahme	POK	CS-Mat-Analytik				
Schluffe	mittlere Tiefe	109.89	Gewichtsprozent				
PROBE	m		TIC%	TOC%	Sges	S550	Bemerkung
SEN B 20-21	20.90	88.99	<0,005	48.000	1.800	1.700	untere 20 cm des Bohrkernes / Schluff
SEN B 24-25	24.90	84.99	0.0065	16.000	2.300	2.100	untere 20 cm des Bohrkernes / Schluff
SEN B 26-27	26.90	82.99	<0,005	15.000	3.100	2.900	untere 20 cm des Bohrkernes / Schluff
SEN B 28-29	28.90	80.99	<0,005	13.000	2.200	2.100	untere 20 cm des Bohrkernes / Schluff
SEN B 32-33	32.90	76.99	<0,005	15.000	3.000	2.800	untere 20 cm des Bohrkernes / Schluff
SEN B 40-41	40.90	68.99	<0,005	18.000	1.800	1.600	untere 20 cm des Bohrkernes / Schluff

Sulfidsäule	Probenahme	CS-Mat-Analytik				
	vom Ende her	Gewichtsprozent				
PROBE	cm	TIC%	TOC%	Cges	Sges	S550
Säule 5 Probe 2	15	<0,005	0.13	0.13	0.03	<0,005
Säule 5 Probe 4	35	<0,005	0.073	0.073	0.022	<0,005
Säule 4 Probe 1	10	<0,005	0.16	0.16	0.05	0.0087
Säule 4 Probe 3	30	<0,005	0.12	0.12	0.033	<0,005
Ursprgl. Mat.		<0,005	0.24	0.24	0.023	<0,005

1.4 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion

Probe 1 bis 7: Matrix der ungesättigten Zone (Abschnitt 4.1)

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(1) SEN S 8.5 Matrix ungespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.0	0.1	2.6	0.1	0.0	0.1	0.3	1.0
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.6	0.0	0.9	0.1	0.7	0.0	0.2	0.4
Organisch gebunden	0.5	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	1.2	1.8	0.1	0.0	0.1	0.0	0.7	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	1.0	1.2	0.0	0.3	0.0	0.0	1.0	0.1
Schwermetallaufschluss	7.1	30.0	1.8	4.1	0.4	3.1	2.2	0.5
Summe	10.4	33.7	5.5	4.7	1.2	3.1	4.7	2.1

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(2) SEN S 9.6 Matrix ungespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.0	0.0	61.1	0.7	0.0	0.4	0.1	34.4
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.4	0.0	25.0	1.4	0.7	0.0	1.0	8.5
Organisch gebunden	2.8	2.4	4.4	1.3	0.0	0.0	0.9	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	42.0	19.6	0.2	0.5	0.0	0.1	6.5	0.5
An gut kristalline Oxide gebunden	44.8	9.9	0.1	1.8	0.1	0.2	8.6	0.6
Schwermetallaufschluss	76.2	219.3	5.4	34.1	1.2	21.3	1.9	14.2
Summe	166.2	251.3	96.2	39.8	2.0	22.1	19.0	58.3

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(3) SEN S 26 Matrix ungespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.0	0.1	6.7	1.0	0.2	0.3	0.3	0.3
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.5	0.1	0.7	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
Organisch gebunden	2.8	3.1	0.2	0.2	0.2	0.3	4.6	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	8.6	4.4	0.1	0.0	0.1	0.0	1.3	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	8.3	6.8	0.1	1.5	0.1	0.4	4.3	0.6
Schwermetallaufschluss	21.0	96.1	3.2	12.4	0.8	9.4	1.8	1.9
Summe	41.3	110.5	11.0	15.2	1.5	10.5	12.5	3.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(4) SEN S 8 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.0	0.0	8.9	0.6	0.5	0.4	0.6	0.3
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.4	0.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
Organisch gebunden	4.5	6.1	1.1	0.4	1.1	0.2	4.3	0.4
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	11.7	6.5	0.3	0.0	0.5	0.1	4.4	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	3.5	2.7	0.1	0.7	0.0	0.1	2.0	0.0
Schwermetallaufschluss	22.4	75.7	2.9	13.1	1.7	8.5	5.6	1.1
Summe	42.5	91.2	14.3	15.1	3.8	9.4	17.2	1.9

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(5) SEN S 10 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	1.8	2.3	1.5	0.3	0.5	0.5	1.1	0.7
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	2.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0
Organisch gebunden	17.4	14.4	0.4	1.0	0.9	1.2	24.1	5.3
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	3.0	1.5	0.1	0.0	0.3	0.1	1.0	0.3
An gut kristalline Oxide gebunden	1.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.5	0.5
Schwermetallaufschluss	8.7	74.3	1.0	4.3	1.5	5.3	6.6	1.2
Summe	34.7	93.2	3.1	5.7	3.3	7.2	33.5	8.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(6) SEN S 24 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.3	0.7	1.5	0.3	0.6	0.2	0.6	0.6
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.8	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0
Organisch gebunden	2.9	5.7	0.4	0.3	1.0	0.3	9.2	0.4
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	1.7	1.0	0.2	0.0	0.4	0.1	0.7	0.0
An gut kristalline Oxide gebunden	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0
Schwermetallaufschluss	5.3	20.2	1.9	2.6	1.1	1.6	8.0	0.3
Summe	11.6	28.1	4.1	3.4	3.1	2.3	18.9	1.3

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(7) SEN S 25 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.3	0.6	0.5	0.2	0.5	0.2	0.6	0.2
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0
Organisch gebunden	2.4	2.2	0.4	0.2	0.7	0.1	3.3	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	2.6	0.8	0.1	0.0	0.5	0.1	0.6	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
Schwermetallaufschluss	5.6	18.2	1.6	2.9	1.0	1.5	7.1	0.3
Summe	12.1	22.3	2.7	3.4	2.7	2.0	12.1	0.7

Probe 8 bis 11: Schluffe der ungesättigten Zone (Abschnitt 4.1)

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(8) SEN S 8 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.1	0.1	48.0	3.5	3.1	2.0	1.4	2.1
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	2.5	0.1	3.7	0.1	0.2	0.1	0.5	0.0
Organisch gebunden	29.7	27.4	3.9	1.1	3.8	0.9	18.7	2.6
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	125.1	34.1	1.2	0.0	2.6	1.1	29.2	0.9
An gut kristalline Oxide gebunden	23.5	16.5	0.6	3.9	0.1	1.2	12.2	0.0
Schwermetallaufschluss	240.6	696.5	21.6	117.0	11.0	62.3	23.7	8.2
Summe	421.7	774.7	78.9	128.8	20.8	67.5	85.7	13.8

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(9) SEN S 10 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	6.6	19.0	22.3	2.1	3.2	2.4	3.1	4.7
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	9.6	0.9	1.8	0.1	0.2	0.2	1.0	0.7
Organisch gebunden	165.2	109.4	1.9	11.1	5.7	15.1	230.8	74.3
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	24.3	12.0	0.6	0.0	1.9	0.4	7.4	2.0
An gut kristalline Oxide gebunden	9.5	3.5	0.1	0.1	0.1	0.7	2.3	3.1
Schwermetallaufschluss	66.3	932.8	2.9	45.4	8.4	55.0	27.0	18.2
Summe	281.5	1077.6	29.5	59.3	19.4	73.7	271.5	103.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(10) SEN S 24 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	5.2	n.b.	39.0	5.6	3.8	1.0	22.6	3.8
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	9.5	2.1	3.8	0.3	0.2	0.1	0.9	5.8
Organisch gebunden	154.1	85.5	2.6	3.6	5.7	4.0	80.8	43.7
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	165.1	24.4	1.5	0.0	2.4	0.5	11.4	1.2
An gut kristalline Oxide gebunden	19.2	3.2	0.4	1.8	0.2	0.4	2.1	0.4
Schwermetallaufschluss	76.6	647.4	6.0	39.0	7.3	39.5	27.1	10.0
Summe	429.7	762.6	53.2	57.2	19.7	45.5	145.0	65.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(11) SEN S 25 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	8.7	n.b.	35.8	3.4	3.9	1.3	1.4	3.9
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	7.5	1.7	3.4	0.2	0.2	0.1	0.6	0.0
Organisch gebunden	208.8	50.3	3.2	0.9	5.8	0.6	12.9	36.8
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	27.4	6.8	0.7	0.0	2.0	0.3	5.4	0.0
An gut kristalline Oxide gebunden	1.6	1.5	0.1	0.0	0.0	0.1	1.0	0.0
Schwermetallaufschluss	54.2	519.6	2.7	33.3	6.5	32.0	23.6	8.4
Summe	308.3	579.8	45.9	38.5	18.6	34.4	44.8	49.1

Probe 12 bis 14: Matrix der gesättigten Zone (Abschnitt 4.1)

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(12) SEN B 24-25 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.6	0.0	1.3	0.4	0.0	2.7	3.1	1.7
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5
Organisch gebunden	1.2	8.5	0.3	0.1	0.0	0.0	3.1	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	0.7	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	1.0	5.0	0.2	0.5	0.0	0.0	8.2	0.0
Schwermetallaufschluss	9.3	23.7	2.1	2.2	2.9	6.8	13.6	13.9
Summe	13.5	41.2	3.9	3.2	2.9	9.5	30.3	16.3

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(13) SEN B 26-27 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.9	1.9	1.2	0.6	0.0	3.3	3.8	2.2
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.5
Organisch gebunden	2.1	12.8	0.2	0.1	0.0	0.0	4.4	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	0.8	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	1.4	7.3	0.2	0.8	0.0	0.0	10.5	0.1
Schwermetallaufschluss	15.4	40.3	1.8	3.6	1.1	6.4	10.7	21.9
Summe	22.0	68.8	3.5	5.2	1.1	9.7	32.7	25.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(14) SEN B 28-29 Matrix gespült	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	1.4	1.5	1.2	0.4	0.0	3.1	3.1	3.0
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.7
Organisch gebunden	2.0	6.5	0.1	0.0	0.0	0.0	2.6	0.1
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	0.9	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	0.1
An gut kristalline Oxide gebunden	0.8	4.3	0.1	0.4	0.0	0.0	6.8	0.1
Schwermetallaufschluss	21.8	28.6	1.6	2.3	1.7	6.0	10.4	31.6
Summe	28.6	45.1	3.0	3.2	1.7	9.1	25.5	35.6

Probe 15 bis 18: Schluffe der gesättigten Zone (Abschnitt 4.1)

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(15) SEN B 24-25 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	7.1	17.7	76.8	6.0	0.0	7.0	4.9	20.8
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	3.9	2.6	8.5	0.7	0.1	0.0	0.9	3.4
Organisch gebunden	77.1	63.9	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	21.9	74.1	0.6	0.1	0.1	0.0	3.5	0.8
An gut kristalline Oxide gebunden	5.5	58.1	0.3	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Schwermetallaufschluss	385.3	1466.7	1.8	74.7	0.0	90.3	11.6	598.1
Summe	500.9	1683.3	90.1	83.6	0.2	97.3	20.9	623.1

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(16) SEN B 26-27 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	9.2	13.1	65.9	8.8	0.0	6.6	5.0	23.3
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	6.5	2.2	7.5	0.9	0.1	0.0	0.8	3.2
Organisch gebunden	85.8	71.7	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	24.9	80.9	0.5	0.4	0.7	0.0	4.0	0.8
An gut kristalline Oxide gebunden	4.9	43.9	0.3	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Schwermetallaufschluss	353.1	1413.9	2.0	75.3	0.0	90.5	10.6	524.0
Summe	484.4	1625.7	77.7	86.9	0.8	97.1	20.4	551.3

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(17) SEN B 28-29 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	12.0	2.5	72.4	19.6	0.0	6.2	3.9	23.3
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	15.3	0.0	8.6	1.9	0.0	0.0	0.9	3.3
Organisch gebunden	157.7	23.5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	28.9	38.9	0.5	0.5	0.2	0.0	2.8	0.7
An gut kristalline Oxide gebunden	4.6	37.6	0.3	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Schwermetallaufschluss	350.8	1464.9	1.6	74.8	0.0	89.9	13.5	528.7
Summe	569.4	1567.4	84.9	98.0	0.2	96.1	21.2	556.0

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(18) SEN B 30-31 Schluff	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	15.1	3.3	70.9	15.4	0.0	6.8	4.2	23.8
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	17.0	0.0	7.9	1.4	0.0	0.0	0.9	3.6
Organisch gebunden	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	28.0	40.6	0.4	-0.1	1.1	0.0	3.0	0.9
An gut kristalline Oxide gebunden	4.1	31.0	0.2	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Schwermetallaufschluss	435.0	1533.4	1.7	78.5	0.0	90.8	9.4	673.0
Summe	499.2	1608.3	81.0	96.2	1.1	97.6	17.5	701.3

Sequentielle Extraktion der Sedimente aus den Batch-Versuchen zur Reaktivität der organischen Substanz (Abschnitt 4.4)

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
SEN S 26 (Vor Versuch)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.01	0.06	6.72	1.04	0.23	0.33	0.33	0.32
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.52	0.08	0.72	0.07	0.12	0.02	0.11	0.00
Organisch gebunden	2.82	3.11	0.24	0.20	0.16	0.27	4.63	0.11
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	8.59	4.38	0.08	0.04	0.10	0.00	1.33	0.13
An gut kristalline Oxide gebunden	8.31	6.78	0.09	1.48	0.07	0.42	4.27	0.61
Schwermetallaufschluss	21.05	96.08	3.16	12.38	0.77	9.44	1.81	1.89
Summe	41.29	110.49	11.00	15.21	1.46	10.48	12.48	3.05

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Batch 1 (Einlauf: 0-5 cm)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.64	0.39	5.86	1.14	0.42	0.42	0.62	1.43
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.41	0.16	0.53	0.08	0.07	0.04	0.22	0.00
Organisch gebunden	4.69	4.89	0.51	0.31	2.14	0.17	3.47	0.24
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	10.21	5.74	0.38	0.24	2.47	0.12	1.17	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	6.51	2.89	0.08	0.48	2.32	0.19	0.97	0.23
Schwermetallaufschluss	1.18	5.24	0.54	0.71	1.80	0.46	2.88	0.02
Summe	24.64	19.32	7.90	2.97	9.22	1.40	9.32	1.97

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Batch 1 (Auslauf: 45-50 cm)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.05	0.10	8.58	1.48	0.43	0.55	0.63	1.14
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.92	0.11	1.05	0.12	0.04	0.04	0.21	0.00
Organisch gebunden	6.14	3.96	0.74	0.34	2.33	0.17	3.20	0.34
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	6.40	4.59	0.26	0.20	2.53	0.10	1.01	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	5.93	2.67	0.12	0.48	2.30	0.13	0.96	0.04
Schwermetallaufschluss	0.80	3.08	0.53	0.50	1.77	0.28	1.66	0.02
Summe	20.24	14.50	11.28	3.12	9.40	1.28	7.68	1.59

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Batch 5 (Einlauf: 0-5 cm)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	1.78	1.20	5.20	1.20	0.48	0.46	0.86	3.00
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	2.19	0.09	0.61	0.13	0.30	0.05	0.32	0.20
Organisch gebunden	8.71	3.29	0.57	0.38	2.19	0.22	4.19	0.51
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	12.62	3.36	0.28	0.21	2.67	0.10	1.06	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	8.77	3.21	0.11	0.65	2.26	0.23	1.36	0.49
Schwermetallaufschluss	1.99	8.69	0.71	1.28	1.84	0.87	2.88	0.02
Summe	36.05	19.84	7.47	3.84	9.74	1.95	10.67	4.27

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
Batch 5 (Auslauf: 45-50 cm)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.06	0.06	10.41	1.76	0.57	0.70	0.59	2.17
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	1.26	0.13	1.27	0.15	0.23	0.06	0.26	0.00
Organisch gebunden	5.94	4.03	0.73	0.32	2.17	0.17	3.26	0.47
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	9.96	6.67	0.36	0.29	2.48	0.11	1.66	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	5.80	3.02	0.10	0.47	2.18	0.14	1.20	0.14
Schwermetallaufschluss	1.28	5.05	0.53	0.81	1.80	0.47	1.90	0.02
Summe	24.30	18.96	13.41	3.80	9.43	1.65	8.86	2.85

Sequentielle Extraktion der im Säulenversuch zur Sulfidfällung eingebauten Sedimente
(Abschnitt 4.5)

Freigesetzte Stoffmenge	Fe(TOT)	Al(TOT)	Mn(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(vor der Sulfidfällung)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.10	1.15	0.01	0.33	0.16	0.19	0.12	0.82	1.03
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.44	1.04	0.00	0.05	0.04	0.07	0.05	0.97	0.00
Organisch gebunden	0.74	3.57	0.00	0.32	0.17	2.10	0.09	1.10	0.04
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	1.93	10.41	0.00	0.16	0.20	2.51	0.18	4.44	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	1.49	2.44	0.00	0.12	0.19	2.39	0.18	2.02	0.04
Schwermetallaufschluß	0.27	1.36	0.00	0.34	0.20	1.60	0.18	1.06	0.02
Summe	4.97	19.97	0.01	1.31	0.95	8.85	0.80	10.41	1.17

Freigesetzte Stoffmenge (Säule 4)	Fe(TOT)	Al(TOT)	Mn(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(nach der Sulfidfällung)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	1.50	0.46	0.10	3.33	1.59	0.44	0.27	0.92	4.20
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.95	0.84	0.01	0.46	0.17	0.38	0.05	0.58	0.22
Organisch gebunden	2.49	10.62	0.00	0.36	0.20	2.20	0.10	2.10	0.04
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	1.66	29.74	0.00	0.15	0.17	2.77	0.19	11.55	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	1.20	4.27	0.00	0.23	0.30	2.62	0.23	3.69	0.04
Schwermetallaufschluß	0.39	2.18	0.00	0.32	0.25	1.71	0.19	1.34	0.02
Summe	8.20	48.11	0.12	4.84	2.68	10.13	1.03	20.17	4.55

Freigesetzte Stoffmenge (Säule 5)	Fe(TOT)	Al(TOT)	Mn(TOT)	Ca(TOT)	Mg(TOT)	Na(TOT)	K(TOT)	Si(TOT)	S(TOT)
(nach der Sulfidfällung)	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg	mmol/kg
Austauscher- und Porenwasser-gebunden	0.59	0.31	0.07	2.38	1.17	0.32	0.21	0.75	2.74
Mn-Oxide bzw. spezifisch adsorb. Spezies	0.51	0.76	0.00	0.32	0.13	0.27	0.05	0.75	0.04
Organisch gebunden	1.27	5.70	0.00	0.38	0.20	2.18	0.10	1.63	0.04
An schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	0.88	14.69	0.00	0.13	0.18	2.50	0.16	5.74	0.04
An gut kristalline Oxide gebunden	1.33	3.41	0.00	0.17	0.24	2.47	0.18	2.37	0.04
Schwermetallaufschluß	0.28	1.80	0.00	0.37	0.24	1.78	0.17	1.35	0.02
Summe	4.86	26.66	0.08	3.74	2.15	9.51	0.87	12.59	2.91

1.5 Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen

Halbquantitative Darstellung der Bestandteile der untersuchten Kippensediment-Proben.
Matrix-Proben: xxx: sehr stark vorhanden; xx: deutlich vorhanden; x: vorhanden; Sp: in Spuren vorhanden.

Matrix		Fraktion > 63 µm; ungesättigte Zone									
Probe	Teufe	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Pyrit	Gips	Sonstiges	org. Subst.	Bruchst.
SEN S 1		xxx	x		Sp					x	x
SEN S 4		xxx	x	x							
SEN S 5		xxx	Sp							x	
SEN S 7		xxx	x	Sp						x	x
SEN S 8.5	4-5 m	xxx	x	Sp						x	x
SEN S 8.9	7-8 m	xxx	x	Sp						x	x
SEN S 9.10	7-8 m	xxx	xx						Dunkelgl. Hbl, Anatas	x	x
SEN S 10.3	1-2 m	xxx	x							x	
SEN S 10.8	6-7 m	xxx	x								
SEN S 24.6	5-6 m	xxx	x	Sp						Sp	x
SEN S 26	0-0.3 m	xxx	x	Sp	Sp						
Matrix		Fraktion > 63 µm; gesättigte Zone									
Probe	Teufe	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Pyrit	Gips	Sonstiges	org. Subst.	Bruchst.
Bohrung B 10	34-35 m*	xxx	Sp		Sp	x	Sp	Sp		xx	
Bohrung B 10	48-49 m*	xxx			xx	xx	Sp	Sp		xx	

Matrix		Fraktion < 63 µm; ungesättigte Zone									
Probe	Teufe	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Chlorit	Smektit	Gips	Jarosit	Pyrit
SEN S 1		xxx	xx	x	xx	xx	Sp				
SEN S 4		xxx	xx	xx	x	xx	Sp				
SEN S 5		xxx	x		xx	xxx	Sp		x	x(?)	
SEN S 7		xxx	xx	x	xx	xx	Sp				
SEN S 8.5	4-5 m	xxx	xx	xx	xx	xx	Sp				
SEN S 8.9	7-8 m	xxx	xx	x		xx	Sp				
SEN S 9.10	7-8 m	xxx	xx	x	xx	xx	Sp				x
SEN S 10.3	1-2 m	xxx	xx	Sp	xx	xx	Sp	(Sp)			
SEN S 10.8	6-7 m	xxx	x	Sp	xx	xxx	Sp				
SEN S 24.6	5-6 m	xxx	xx	x	xx	xx	Sp				
SEN S 26	0-0.3 m	xxx	xx	xx	xxx	xx	Sp	Sp			
Matrix		Fraktion < 63 µm; gesättigte Zone									
Probe	Teufe	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Pyrit	Gips	Sonstiges	org. Subst.	Bruchst.
S B	34-35 m*	xxx	Sp		xxx	xxx	Sp		Sp		Sp
S B	48-49 m*	xxx	Sp		xxx	xxx	Sp		Sp		Sp

Matrix		Fraktion < 63 µm; unges.		
Probe	Teufe	Gibbsit	Fe-Hydr.	Anteil [%]
SEN S 1				3
SEN S 4				1
SEN S 5			x	10
SEN S 7				4
SEN S 8.5	4-5 m		x	2
SEN S 8.9	7-8 m			6
SEN S 9.10	7-8 m			2
SEN S 10.3	1-2 m			1
SEN S 10.8	6-7 m	Sp		
SEN S 24.6	5-6 m			
SEN S 26	0-0.3 m			
Matrix		Fraktion > 63 µm; gesättigte Zone		
Probe	Teufe	Gibbsit	Fe-Hydr.	Anteil [%]
Bohrung B 10	34-35 m*	Sp		23
Bohrung B 10	48-49 m*	Sp		60

* untere 20 cm des jeweiligen Bohrkerns

Halbquantitative Darstellung der Bestandteile der untersuchten Kippensediment-Proben.
Beprobung der Schluff-Aggregate: xxx: sehr stark vorhanden; xx: deutlich vorhanden; x: vorhanden; Sp: in Spuren vorhanden.

Probe	Teufe	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Gips	Pyrit	Chlorit	Gibbsit	org. Subst.
S B	26-27**	xxx	x		Sp	x	Sp	Sp			x
S B	32-33*	xxx	x		Sp	x	Sp	Sp			x

Schluffaggregate		Frakt. < 63 ym									
Probe	Teufe	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Gips	Pyrit	Chlorit	Gibbsit	org. Subst.
S B	26-27**	xxx	x		xxx	xxx	Sp	Sp	Sp	Sp	
S B	32-33*	xxx	x		xxx	xxx	Sp		Sp	Sp	

* untere 20 cm des jeweiligen Bohrkerns

** Mitte des jeweiligen Bohrkerns

Halbquantitative Darstellung der Bestandteile der untersuchten Kippensediment-Proben.
Beprobung der Krustenbildungen auf Quarzkörnern oder Schluff-Aggregaten: xxx: sehr stark vorhanden; xx: deutlich vorhanden; x: vorhanden; Sp: in Spuren vorhanden.

Krusten			Matrix (Quarzkörner oder Schluffknollen)									
Probe	Teufe	Beschreibung	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Chlorit	Gips	org. Subst.	Bruchst.	sonst.
S8.11	1-3m	Kruste auf Qz	xxx	xx	xx	xxx	Sp	Sp		x		
S8.15	4-5m	Kruste auf Qz	xxx	x	Sp	xx	xx	Sp		x	x	Hbl
S8.16	5.5-6m	Kruste auf U	xxx	x	x	xx	xx	Sp				
S8.17	6-7m	Kruste auf U	xxx	x	xx	x	x	Sp		x		Smektit
S9.6	4.5-5m	Kruste auf U	xxx	x	Sp	xx	xx	Sp	Sp			Smektit
S9.12	4.5-5m	Kruste auf U	xxx	xx	x	xxx	xx	Sp	xx			Smektit
S9.14	5.5-6m	Kruste auf U	xxx	xx						x		Duglimmer
S10.3	1-2m	Kruste auf Qz	xxx	x								
S10.10	1-2m	Kruste auf U	xxx	Sp	Sp	xx	xxx	Sp				Smektit, Gibbsit

Krusten			Kruste									
Probe	Teufe	Beschreibung	Quarz	Orthokl.	Albit	Musk./Illit	Kaolinit	Chlorit	Gips	org. Subst.	Jarosit	Fe-Sulfatmineral = Jarosit?
S8.11	1-3m	Kruste auf Qz							Sp		Sp	x
S8.15	4-5m	Kruste auf Qz							Sp			x
S8.16	5.5-6m	Kruste auf U							Sp		x?	x
S8.17	6-7m	Kruste auf U										
S9.6	4.5-5m	Kruste auf U	xxx			xxx	xx	Sp	xx			x
S9.12	4.5-5m	Kruste auf U	xxx	x	x	xxx	xx	Sp	xx		x?	x
S9.14	5.5-6m	Kruste auf U							(x)			
S10.3	1-2m	Kruste auf Qz	xxx	x	xx	x		Sp				
S10.10	1-2m	Kruste auf U	xxx	xx	Sp	xx	Sp	Sp		xx		

Krusten			Kruste			
Probe	Teufe	Beschreibung	Gibbsit	Alunit	Fe-Hydr.	Goethit
S8.11	1-3m	Kruste auf Qz			x	
S8.15	4-5m	Kruste auf Qz			xxx	
S8.16	5.5-6m	Kruste auf U	x		x	
S8.17	6-7m	Kruste auf U			xxx	
S9.6	4.5-5m	Kruste auf U	Sp		x	xx
S9.12	4.5-5m	Kruste auf U	Sp		xxx	
S9.14	5.5-6m	Kruste auf U		(x)	xx	
S10.3	1-2m	Kruste auf Qz				xx
S10.10	1-2m	Kruste auf U			x	

2 Input-Files PHREEQC

2.1 pH-Anhebung durch Calcit-Lösung, Abschnitt 4.4

```
TITLE Pufferung durch Calcitlösung?
SOLUTION 1 Zulaufwasser
  units      mmol/l
  pH         3
  pe         12
  density    1.0
  temp       10.0
Cl          1.3      charge
S(6)        10
Ca          6.5
Mg          2
Na          1.2
K           0.3
Si          0.8
Al          0.3      # wird quantitativ gefällt
Fe(+3) 0.5      # wird quantitativ gefällt
Fe(+2) 0.05

reaction
CaCO3 1.0
0.002 moles in 1 steps      # =6% der Nachweisgrenze

# Nachweisgrenze CS-Mat: 0.007 Massen% = 70 mg/kg-C;
# mit 12 mg/mmol C: 5.8 mmol/kg Karbonat
# Porenraum 192 ml; Sedmasse 1130g =>170 ml/kg => 5.88 kg/l => 34 mmol/l

equilibrium_phases
Fe(OH)3(a) 0.0 10.0
Al(OH)3(a) 0.0 10.0

end
```

2.2 pH-Anhebung durch Eisenhydroxid-Lösung, Abschnitt 4.4

```
TITLE Eisenreduzierung
SOLUTION 1 Zulaufwasser
  units      mmol/l
  pH         3
  pe         12
  density    1.0
  temp       10.0
Cl          1.3      charge
S(6)        10
Ca          6.5
Mg          2
Na          1.2
K           0.3
Si          0.8
Al          0.3
Fe(+3) 0.5
Fe(+2) 0.05
O(0)        0.1      O2(g) -0.69

end

use solution 1
reaction
CH2O        1.0
0.0015 moles in 1 steps      # entspricht dem gemessenen C-Umsatz

equilibrium_phases
Fe(OH)3(a) 0.0 0.123      # 21 mmol/kg (Tab 4.15) * 1.1 kg/Batch =
                          # 23.1 mmol/Batch *1000/190 = 123 mmol/l
```

end

#Ergebnis: Die Lösung von 1.3 mmol/l Fe(III)-Hydroxid führt
#zu einer pH-Anhebung auf 6.2

2.3 pH-Anhebung durch Disulfid-Bildung, Abschnitt 4.4

```
Title Disulfidbildung
SOLUTION 1 Zulaufwasser
      units  mmol/l
      pH      3
      pe      12
      density 1.0
      temp    10.0
Cl      1.3   charge
S(6)    10
Ca      6.5
Mg      2
Na      1.2
K       0.3
Si      0.8
Al      0.3
Fe(+3) 0.5
Fe(+2) 0.05

reaction
CH2O      0.00425

# für die Bildung von 1mmol Py werden 0.5mmol gelösten Fe(III)
# und 0.5mmol des Feststoffes Fe(III) reduziert
# dazu sind 0.25 mmol C0 nötigsten Fe(III) nötig

# für die Bildung von 1mmol Py werden 2mmol S2- benötigt
# dazu sind 4 mmol C0 nötig

equilibrium_phases
Al(OH)3(a) 0.0 0.0
Fe(OH)3(a) 0.0 0.0005
Pyrite 0.0 0.0
end
```

2.4 Vereinfachtes Kippengrundwassergene-Modell, Abschnitt 5.2

Modell zur Abschätzung der Wirkung der Silikatverwitterung auf die pH-Wert-Entwicklung des Kippengrundwassers und die Bedeutung der Silikatverwitterung,

```
Title Kippengrundwassergene-Modell

**** Definition Ausgangswasser ****
*****

SOLUTION 1 Niederschlagswasser
      units  mmol/l
      pH      7
      density 1.0
      temp    10.0
Cl      0.078
S       0.074 charge
Ca      0.015
Mg      0.009
Na      0.07
K       0.004
Si      0.0
```

Anhang 2

```
Al          0.0
Fe          0.0
C           0.0
```

Phases

```
Halite
      NaCl = + 1.0000 Cl- + 1.0000 Na+
      log_k          1.5855
```

```
Fix_H+
H+ = H+
Log_k 0.0
```

```
equilibrium_phases # Ursprüngliches Niederschlagswasser im Gleichgewicht
CO2(g) -3.5 10.0   # mit atmosphärischen Gaspartialdrücken
O2(g) -0.69 10.0
save solution 1
end
```

```
**** Lösungsprozesse während initialer Kippengrundwassergenese ***
*****
```

```
use solution 1
reaction          # Lösung von Festphasen entsprechend der heutigen
Pyrite           0.017          # Kippenwasserbeschaffenheit
O2(g)            0.058972       # entspricht 0.017*14/4 = 0.0595 - 5.28e-4 (O2-
Regenwasser)
Calcite          0.011          # =0.058972
Halite           0.00045        # pH dieser Lösungs-pH: 2.7
CaMgSi2O6        0.002         # bei zusätzlichem Einsatz von 2.3 mmol/l Cc: pH 5.0
save solution 2
```

```
selected_output
-file Kippe0.xls
-totals Na K Si Al
-equilibrium_phases Kaolinite SiO2(a) Fix_H+
end
```

```
use solution 2          # Bestimmung der Azidität unter atmosphärischen
Bedingungen
equilibrium_phases     # Ergebnis: 38 mmol/l
CO2(g) -3.5 10.0
O2(g) -0.69 10.0
Fe(OH)3(a) 0.0 0.0
Fix_H+ -7.0 NaOH 10.0
end
```

```
**** Wirkung der Feldspat-Verwitterung *****
*****
```

```
use solution 2
reaction          # Feldspat-Verwitterung mit dem für 30 Jahre berechneten
Na0.3K0.7AlSi3O8 1.0          # kumulativen Stoffumsatz
0.00511 moles in 10 steps # in 30 Jahren umgesetzte Masse pro Liter Porenvol.

equilibrium_phases # Gleichgewichtsphasen gemäß den Stabilitätsbetrachtungen
SiO2(a) 0.0 0.0      # im Kippensediment
Kaolinite 2.3 0.0    # SI entsprechend der mittleren beobachteten
Übersättigung
```

```
selected_output
-file Kippe.xls
-totals Na K Si Al
-equilibrium_phases Kaolinite SiO2(a) Fix_H+
save solution 3
end
```

```
use solution 3          # Bestimmung der Azidität unter atmosphärischen
Bedingungen
```

```

equilibrium_phases      # Ergebnis: 33 mmol/l ; Differenz: 5 mmol/l

CO2(g) -3.5 10.0
O2(g) -0.69 10.0
Fe(OH)3(a) 0.0 0.0
Fix_H+ -7.0 NaOH 10.0
end

#### Vergleich der Wirkung mit Karbonatlösung *****
#####

use solution 2
equilibrium_phases      # Wieviel Karbonat bräuchte man für die beobachtete pH-
                        # Anhebung
Fix_H+ -5.0 CaCO3 10.0 # bis auf 5 Antwort etwa 2.5 mmol/l = die Hälfte des
molaren
                        # Fsp-Umsatzes
end

#### Vergleich mit gemessenen Werten *****
#####

SOLUTION 4 Kippengrundwasser # (nur zum Vergleich)
units      mmol/l
pH          5.07
density     1.0
pe          3.4          #(202 mV)
temp       10.0

Cl          0.45
S(6)       31.3 charge
Ca         12.03
Mg         5.65
Na         1.01
K          0.43
Si         0.59
Al         0.016
Fe         15.9
C          10.9

```

2.5 1D-Stromröhre Senftenberger See - Sedlitzer See, Abschnitt 5.3

```

TITLE Stromröhre Senftenberger See Sedlitzer Kippe

# *****
# *****Definition der zu Beginn lösenden Festphasen*****
# *****

Phases
Halite
    NaCl = Na+ + Cl-
    log_k 1.582
    delta_h 0.918 kcal

Pyrit
    FeS2 + 2 H+ + 2 e- = Fe+2 + 2HS-
    log_k -18.479
    delta_h 11.300 kcal

CaMgSi206 # Diopsid: verantwortlich für Mg-Freisetzung
    CaMgSi206 + 2H2O + 4H+ = Ca+2 + Mg+2 + 2H4SiO4
    log_k 19.886

Eisensulfat
    FeSO4:7H2O = Fe+2 + SO4-2 + 7H2O
    log_k -2.47

Calciumsulfat
    CaSO4:2H2O = Ca+2 + SO4-2 + 2 H2O

```

Anhang 2

```
log_k -4.58
delta_h -0.109 kcal
-analytic 68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627

# *****
# *****Definition der Aust. des immob. Porenraumes*****
# *****

EXCHANGE_MASTER_SPECIES
Y Y- # Austauscherbelegung ausschließlich mit Ca
und K

EXCHANGE_SPECIES
Y- = Y-
log_k 0.0

K+ + Y- = KY
log_k 0.7 # Austauschkoeffizienten entsprechend der
Phreeqc-Datenbasis

Ca+2 + 2Y- = CaY2
log_k 0.8
-gamma 5.0 0.165

# *****
# *****Definition der initialen Lösungen (Phase 1)*****
# *****

SOLUTION 0 Senftenberger See # Seewasser = Einlauf heute
units mmol/l
pH 6.98
redox O(-2)/O(0) # Best d. Redoxpot. aus O2-Gehalt
density 1.0
temp 10.0
Cl 1.15
S 2.5 charge
Ca 2.08
Mg 0.71
Na 1.2
K 0.22
Si 0.093
Al 0.00
Fe(+3) 0.0053 # Speziierung entspr. O2-Redoxgleichgewicht
C 0.63
O(0) 0.58 # Mol O nicht Mol O2!

SOLUTION 1 Senftenberger See(1) # Rinnen-Grundwasser der ersten Zelle
units mmol/l # entspr. Seewasser jedoch ohne Sauerstoff
pH 6.98 #redox O(-2)/O(0) # Startlösung ohne O2

density 1.0
temp 10.0
Cl 1.15
S 2.5 charge
Ca 2.08
Mg 0.71
Na 1.2
K 0.22
Si 0.093
Al 0.00
Fe(+3) 0.0053
C 0.63
O(0) 0.00 # Startlösung ohne O2

SOLUTION 2-10 B6 # Rinnen-Grundwasser aller weiterer Rinnen-Zellen
units mmol/l
pH 5.99
```

```

density 1.0
pe 0.89
temp 10.0
Cl 0.83
S 1.65 charge
Ca 1.69
Mg 0.41
Na 1.02
K 0.17
Si 0.62
Al 0.0022
Fe(+2) 0.17
Mn 0.0050
C 2.42

```

SOLUTION 11-60 Niederschlags-Wasser # ursprüngliches Kippengrundwasser vor
 Reaktion

```

units mmol/l # mit dem Feststoff
pH 5.6
density 1.0
temp 10.0
Cl 0.078
S 0.074 charge
Ca 0.015
Mg 0.009
Na 0.07
K 0.004
Si 0.0
Al 0.0
Fe 0.0
C 0.0

```

O(0) 119 # zur Oxidation des Pyrit; Umsatz entsprechend
 gemessener
 # Wasserbeschaffenheit (Gl. 2.6) entspr.
 119/7=17mmol Py

SOLUTION 62-71 B6-stagn # mobiles Rinnen-Grundwasser (wird nicht
 eingemischt)
 # identisch mit mobilem Rinnen-Grundwasser

```

units mmol/l
pH 5.99
density 1.0
pe 0.89
temp 10.0
Cl 0.83
S 1.65 charge
Ca 1.69
Mg 0.41
Na 1.02
K 0.17
Si 0.62
Al 0.0022
Fe(+2) 0.17
Mn 0.0050
C 2.42

```

SOLUTION 72-121 Niederschlags-Wasser # ursprüngliches Kippengrundwasser immobil
 # identisch mit mobilem Kippengrundwasser

```

units mmol/l
pH 5.6
density 1.0
temp 10.0
Cl 0.078
S 0.074 charge
Ca 0.015
Mg 0.009
Na 0.07
K 0.004
Si 0.0
Al 0.0
Fe 0.0

```

Anhang 2

```
C          0.0
O(0)      119          # zur Oxidation des Pyrit

exchange 72-121          # KAK des immobilen Porenraumes
Y 0.25
-equilibrate with solution 100

# *****
# *****Definition der i. d. einz. Zellen mgl. Reaktionen***
# *****

reaction 1          # Reduktion von Sauerstoff
O2(g) 0.00010      # e--Akzeptor: vertikaler Eintrag
(Dispersion)
CH2O 0.00039      # e--Donator: horizont. Eintrag (Gehalt des
Seewassers)
                # +vertikaler Eintrag (Dispersion)
reaction 2          # Reduktive Lösung von Fe(III)-Hydroxiden
Fe(OH)3 0.00017    # e--Akzeptor: entsprechend der am B6
                # gemessenen Menge
O2(g) 0.00010      # e--Akzeptor: vertikaler Eintrag
CH2O 0.000143825  # e--Donator

reaction 3-10
O2(g) 0.00010      # e--Akzeptor: vertikaler Eintrag
(Dispersion)
CH2O 0.00010      # e--Donator: Verbrauch natürl. org.
Substanz

# *****
# *****Menge der anfänglich lösenden Mineralphasen*****
# *****

# ***Mobiler Porenraum

equilibrium_phases 11-60          # Feststoffe der mobilen Zone der Kippe
CaMgSi2O6 0.0 0.002          # initiale sofortige und vollständige
                Stofflösung
Pyrit 0.0 0.228          # bei- und kurz nach Umlagerung; 0.017 mol/l
                Pyrit
Calcite 0.0 0.011          # reagiert mit dem in der Kippenlösung
                enthaltenen
Halite 0.0 0.00045          # Sauerstoff, Rest verbleibt im Porenraum
SiO2(a) 0.0 0.0          # Gleichgewichtsphasen, welche Si- und Al-
Konz
                bei Frei-
Kaolinite 2.3 0.0          # setzung aus Feldspäten kontrollieren
Calciumsulfat 0.0 0.015          # Gips löst sich im Gleichgewicht mit der
                Porenlösung

# ***Immobilier Porenraum

equilibrium_phases 72-121          # Feststoffe der immobilen Zone der Kippe
CaMgSi2O6 0.0 0.002          # in der immobilen Zone gleiche
                Beschaffenheits-
Pyrit 0.0 2.28          # entwicklung wie in der mobilen Zone. Pyrit
Calcite 0.0 0.011          # verbleibt bis auf 0.017 mol/l aus Mangel
an
Halite 0.0 0.00045          # weiteren Oxidationsmitteln in der unges.
Zone
SiO2(a) 0.0 0.0
Kaolinite 2.3 0.0
Eisensulfat -1.92 0.014          # Vorrat in der immobilen Zone entsprechend
der
                Analysen
Calciumsulfat 0.0 0.014          # Sättigungsindex entsprechend dem heutigen
                Gleich-
                gewicht mit der Porenlösung

# *****
```

```

# *****Zugabe der Fsp-Verwitterungsprod. i. d. Kippe*****
# *****

KINETICS 11-60

Fsp-Verw
  -formula Na +0.3 K +0.7 AlSi3O8 +1.0
                                # Fsp-Stöchiometrie entsprechend der Albit-
                                Orthoklas-
                                # Anteils am Gesamtfeldspat

# *****
# *****mögliche Sulfidbildg. durch Freisetz. umsetzbarer org. Subst.
# *****

#Sulfidbildung_Kippe
#   -formula CH2O +1.0           #7CH2O + 2Fe(II) + 4SO4(-II) +4H+ = 7CO2 + 2FeS2 +
9H2O

# *****
# *****Ratendefinitionen*****
# *****

RATES 11-60

Fsp-Verw
-start
10   x = SI("K-feldspar")
30   pH = LOG10(ACT("H+"))*-1
50   pH1 = 3.0
60   pH2 = 4.5
70   Rate1 = 1.4e-11           # pH-abhängige Definition der Verwitterungs-
80   Rate2 = 5.4e-12           # geschwindigkeit
90   Rate3 = Rate1 + (((pH-pH1)/(pH2-pH1))*(Rate2-Rate1))
110  Faktor = Rate3
120  if pH <= pH1 then Faktor = Rate1
130  if pH >= pH2 then Faktor = Rate2*(1-10^x)           # Abhängigkeit vom SI
135  if x >= 0.0 then goto 200
140  moles = Faktor * TIME

200  save moles
-end

#RATES 11-60

#Sulfidbildung_Kippe
#-start
#10   S = TOT("S(6)")
#30   rate = 2.0e-12           # 2e-12: Rate für TIC bestimmt,
                                # entspricht 2e-12/7*2 = 6*10-13
#40   if S <= 1.0e-4 then goto 200           # Py-Umsatz
#50   moles = rate * TIME
#200  save moles
#-end

# *****
# *****
# Angabe der Mixfaktoren für Austausch zw. mob. und immob. Porenraum****
# nur für Kippenzellen*****
# *****

# Berechnung der Zusammensetzung der mobilen Porenlösung
# Kein immobil Porenraum im Gewachsenen

#MIX 1; 1 0.71;           62 0.29           ;MIX 2;           2 0.71;           63 0.29;
#MIX 3; 3 0.71;           64 0.29           ;MIX 4;           4 0.71;           65 0.29;
#MIX 5; 5 0.71;           66 0.29           ;MIX 6;           6 0.71;           67 0.29;
#MIX 7; 7 0.71;           68 0.29           ;MIX 8;           8 0.71;           69 0.29;
#MIX 9; 9 0.71;           70 0.29           ;MIX 10;          10 0.71;          71 0.29;
MIX 11; 11 0.71;          72 0.29           ;MIX 12;          12 0.71;          73 0.29;
MIX 13; 13 0.71;          74 0.29           ;MIX 14;          14 0.71;          75 0.29;

```

Anhang 2

```
MIX 15; 15 0.71;      76 0.29      ;MIX 16;      16 0.71;      77 0.29;
MIX 17; 17 0.71;      78 0.29      ;MIX 18;      18 0.71;      79 0.29;
MIX 19; 19 0.71;      80 0.29      ;MIX 20;      20 0.71;      81 0.29;
MIX 21; 21 0.71;      82 0.29      ;MIX 22;      22 0.71;      83 0.29;
MIX 23; 23 0.71;      84 0.29      ;MIX 24;      24 0.71;      85 0.29;
MIX 25; 25 0.71;      86 0.29      ;MIX 26;      26 0.71;      87 0.29;
MIX 27; 27 0.71;      88 0.29      ;MIX 28;      28 0.71;      89 0.29;
MIX 29; 29 0.71;      90 0.29      ;MIX 30;      30 0.71;      91 0.29;
MIX 31; 31 0.71;      92 0.29      ;MIX 32;      32 0.71;      93 0.29;
MIX 33; 33 0.71;      94 0.29      ;MIX 34;      34 0.71;      95 0.29;
MIX 35; 35 0.71;      96 0.29      ;MIX 36;      36 0.71;      97 0.29;
MIX 37; 37 0.71;      98 0.29      ;MIX 38;      38 0.71;      99 0.29;
MIX 39; 39 0.71;      100 0.29     ;MIX 40;      40 0.71;      101 0.29;
MIX 41; 41 0.71;      102 0.29     ;MIX 42;      42 0.71;      103 0.29;
MIX 43; 43 0.71;      104 0.29     ;MIX 44;      44 0.71;      105 0.29;
MIX 45; 45 0.71;      106 0.29     ;MIX 46;      46 0.71;      107 0.29;
MIX 47; 47 0.71;      108 0.29     ;MIX 48;      48 0.71;      109 0.29;
MIX 49; 49 0.71;      110 0.29     ;MIX 50;      50 0.71;      111 0.29;
MIX 51; 51 0.71;      112 0.29     ;MIX 52;      52 0.71;      113 0.29;
MIX 53; 53 0.71;      114 0.29     ;MIX 54;      54 0.71;      115 0.29;
MIX 55; 55 0.71;      116 0.29     ;MIX 56;      56 0.71;      117 0.29;
MIX 57; 57 0.71;      118 0.29     ;MIX 58;      58 0.71;      119 0.29;
MIX 59; 59 0.71;      110 0.29     ;MIX 60;      60 0.71;      121 0.29;
#
# Berechnung der Zusammensetzung der immobilien Porenlösung
# aufgrund großer Zeitschritte sind beide Beschaffenheiten identisch
# (=gleiche Mixfaktoren)
#MIX 62; 1 0.71;      62 0.29      ;MIX 63;      2 0.71;      63 0.29;
#MIX 64; 3 0.71;      64 0.29      ;MIX 65;      4 0.71;      65 0.29;
#MIX 66; 5 0.71;      66 0.29      ;MIX 67;      6 0.71;      67 0.29;
#MIX 68; 7 0.71;      68 0.29      ;MIX 69;      8 0.71;      69 0.29;
#MIX 70; 9 0.71;      70 0.29      ;MIX 71;      10 0.71;      71 0.29;
MIX 72; 11 0.71;      72 0.29      ;MIX 73;      12 0.71;      73 0.29;
MIX 74; 13 0.71;      74 0.29      ;MIX 75;      14 0.71;      75 0.29;
MIX 76; 15 0.71;      76 0.29      ;MIX 77;      16 0.71;      77 0.29;
MIX 78; 17 0.71;      78 0.29      ;MIX 79;      18 0.71;      79 0.29;
MIX 80; 19 0.71;      80 0.29      ;MIX 81;      20 0.71;      81 0.29;
MIX 82; 21 0.71;      82 0.29      ;MIX 83;      22 0.71;      83 0.29;
MIX 84; 23 0.71;      84 0.29      ;MIX 85;      24 0.71;      85 0.29;
MIX 86; 25 0.71;      86 0.29      ;MIX 87;      26 0.71;      87 0.29;
MIX 88; 27 0.71;      88 0.29      ;MIX 89;      28 0.71;      89 0.29;
MIX 90; 29 0.71;      90 0.29      ;MIX 91;      30 0.71;      91 0.29;
MIX 92; 31 0.71;      92 0.29      ;MIX 93;      32 0.71;      93 0.29;
MIX 94; 33 0.71;      94 0.29      ;MIX 95;      34 0.71;      95 0.29;
MIX 96; 35 0.71;      96 0.29      ;MIX 97;      36 0.71;      97 0.29;
MIX 98; 37 0.71;      98 0.29      ;MIX 99;      38 0.71;      99 0.29;
MIX 100; 39 0.71;      100 0.29     ;MIX 101;      40 0.71;      101 0.29;
MIX 102; 41 0.71;      102 0.29     ;MIX 103;      42 0.71;      103 0.29;
MIX 104; 43 0.71;      104 0.29     ;MIX 105;      44 0.71;      105 0.29;
MIX 106; 45 0.71;      106 0.29     ;MIX 107;      46 0.71;      107 0.29;
MIX 108; 47 0.71;      108 0.29     ;MIX 109;      48 0.71;      109 0.29;
MIX 110; 49 0.71;      110 0.29     ;MIX 111;      50 0.71;      111 0.29;
MIX 112; 51 0.71;      112 0.29     ;MIX 113;      52 0.71;      113 0.29;
MIX 114; 53 0.71;      114 0.29     ;MIX 115;      54 0.71;      115 0.29;
MIX 116; 55 0.71;      116 0.29     ;MIX 117;      56 0.71;      117 0.29;
MIX 118; 57 0.71;      118 0.29     ;MIX 119;      58 0.71;      119 0.29;
MIX 120; 59 0.71;      120 0.29     ;MIX 121;      60 0.71;      121 0.29;
# *****
# *****Def. Transport nach Norden (Phase 1)*****
# *****
TRANSPORT
-cells 60 # 10 Rinnen- u. 50 Kippen-Zellen
-shifts 34 # entspricht einer Strömungsdauer von 30 Jahren
-flow_d forward # Erste Phase: Abstrom aus dem Senftenberger See
-timest 2.78e7 # entsprechend der Ergebnisse des hydr. Modells
-bcon flux flux # es erfolgt Zu- und Abstrom über die Säulenenden
```

```

-diffc 0.0
-length 50
-disp 50.0
-stag 1
  -punch_cells 1-60
  #-punch_cells 62-121
  -print_cells 1
-dump ex13.dmp
-dump_frequency 10
#-dump_restart 60

SELECTED_OUTPUT
  -file Säule.xls
  -high_precision true
  -totals S(6) Fe(2) S(-2) Fe(3) C O(0) Cl Ca K Si Mg Na
  -equilibrium_phases Eisensulfat Calciumsulfat
  -saturation_indices Eisensulfat Calciumsulfat
#-equilibrium_phases Pyrit Calcite Halite CaMgSi2O6 Kaolinite SiO2(a) FeS(ppt)
#-saturation_indices Pyrit Calcite Halite CaMgSi2O6 Kaolinite SiO2(a) K-
feldspar FeS(ppt)

end # Beginn der Strömung in Gegenrichtung

# *****
# *****Definition der initialen Lösungen (Phase 2)*****
# *****

SOLUTION 61 Sickerwasser # Definition des zukünftigen
                          Sickerwasserzustromes
                          # aus der ungesättigten Zone
      units mmol/l
      pH 4.0
      density 1.0
      temp 10.0
Cl 0.92
S 5.91 charge
Ca 3.52
Mg 0.56
Na 1.60
K 0.31
Si 0.30
Al 0.27
Fe(+3) 0.01 # *** e--Akzeptor ***
Fe(+2) 0.85
C 0.0

#reaction 1-6 # findet nicht statt, da Strombahn in der
Rinne nicht
# mehr von O2 erreicht wird
#O2(g) 0.00010 # vertikaler Eintrag
#CH2O 0.00010 # Sauerstoff-Zehrung

#reaction 8-10
#O2(g) 0.00010 # vertikaler Eintrag
#CH2O 0.00010 # Sauerstoff-Zehrung

reaction 60 # Reduktion von Eisen im Sickerwasser
CH2O 0.0000025 # *** e--Donator ***

# *****
# *****Sanierungsreaktion*****
# *****

equilibrium_phases 1-10 # Mögliche Fällung in der Rinne im Falle der
e-
FeS(ppt) 0.0 0.0 -donator
# zugabe

RATES 7 # Steuerung der C-org-Zugabe am zukünftigen

```

```

Sulfidbildung
Sanierungs-
# Standort in Abhängigkeit der Fe(II)-
Konzentration

-start
10   S = TOT("S(6)")
20   Fe = TOT("Fe")
30   rate = Fe * 3.0e-6
35   if Fe <= 1.0e-4 then goto 200
40   if S <= 1.0e-4 then goto 200
50   moles = rate * TIME
200  save moles
-end

Kinetics 7
Sulfidbildung
-formula CH2O +1.0           # Zugabe des Elektronendonators

# *****
# *****Def. Transport nach Süden (Phase 2)*****
# *****

TRANSPORT                   # Überschreiben der bisherigen "Transport"-
                           # Daten

      -shifts 60
      -timest 2.27e8        # Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit
      -flow_d backward     # Strömung aus der Kippe zum Senftenberger

See

      #-punch_cells 62-121
      -punch_cells 1-60
      -print_cells 1

SELECTED_OUTPUT
      -file Säule1.xls
      -high_precision true
      -totals S(6) Fe(2) S(-2) Fe(3) C O(0) Cl Ca K Si Mg Na
      -equilibrium_phases Eisensulfat Calciumsulfat
      -saturation_indices Eisensulfat Calciumsulfat
      #-equilibrium_phases Pyrit Calcite Halite CaMgSi206 Kaolinite SiO2(a)

FeS(ppt)
      #-saturation_indices Pyrit Calcite Halite CaMgSi206 Kaolinite
SiO2(a) K-feldspar FeS(ppt)

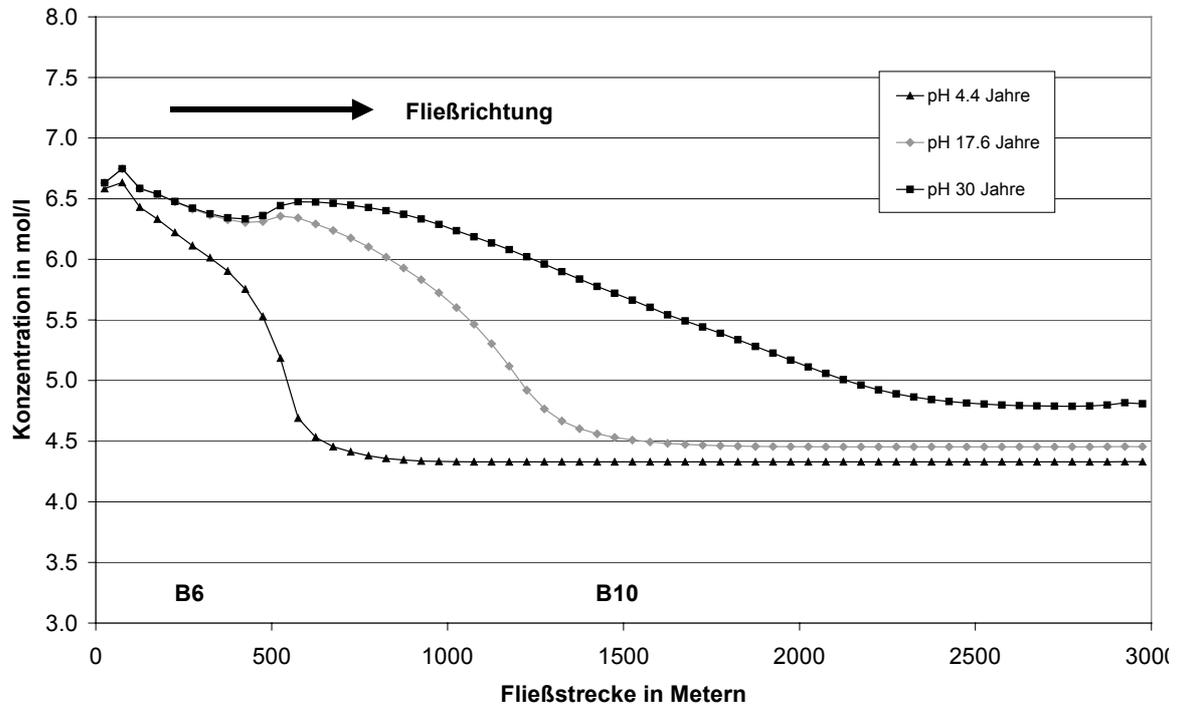
end

```

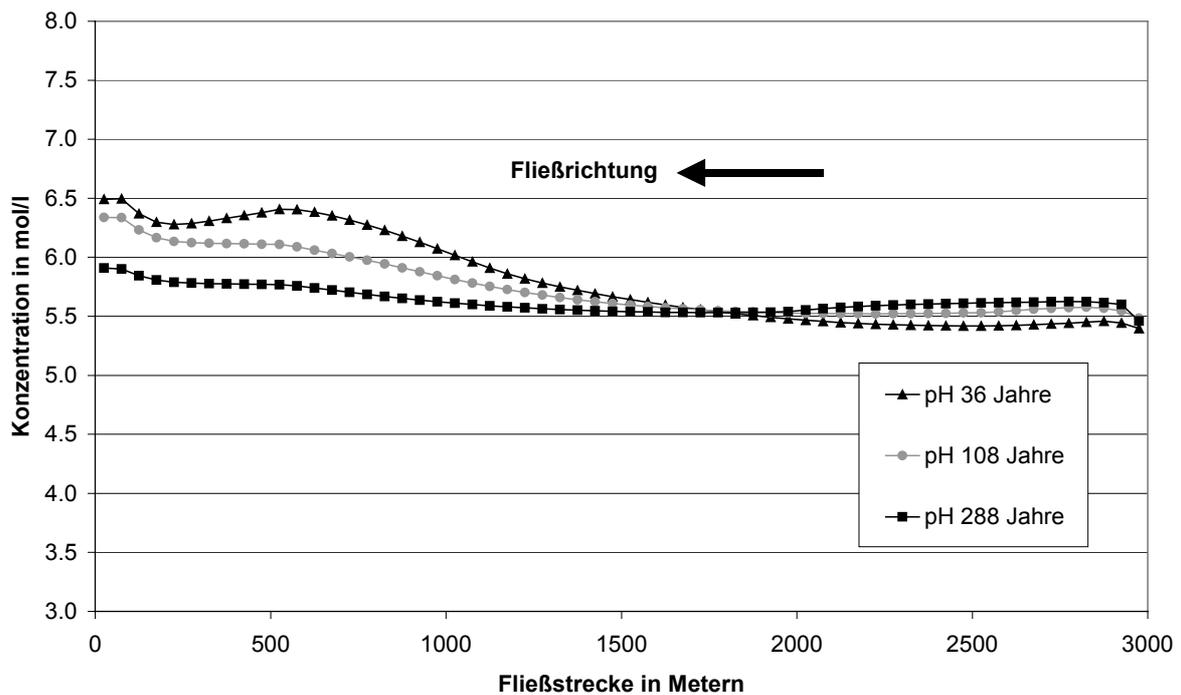
3 Beschaffenheitsprofile (Berechnungsergebnisse)

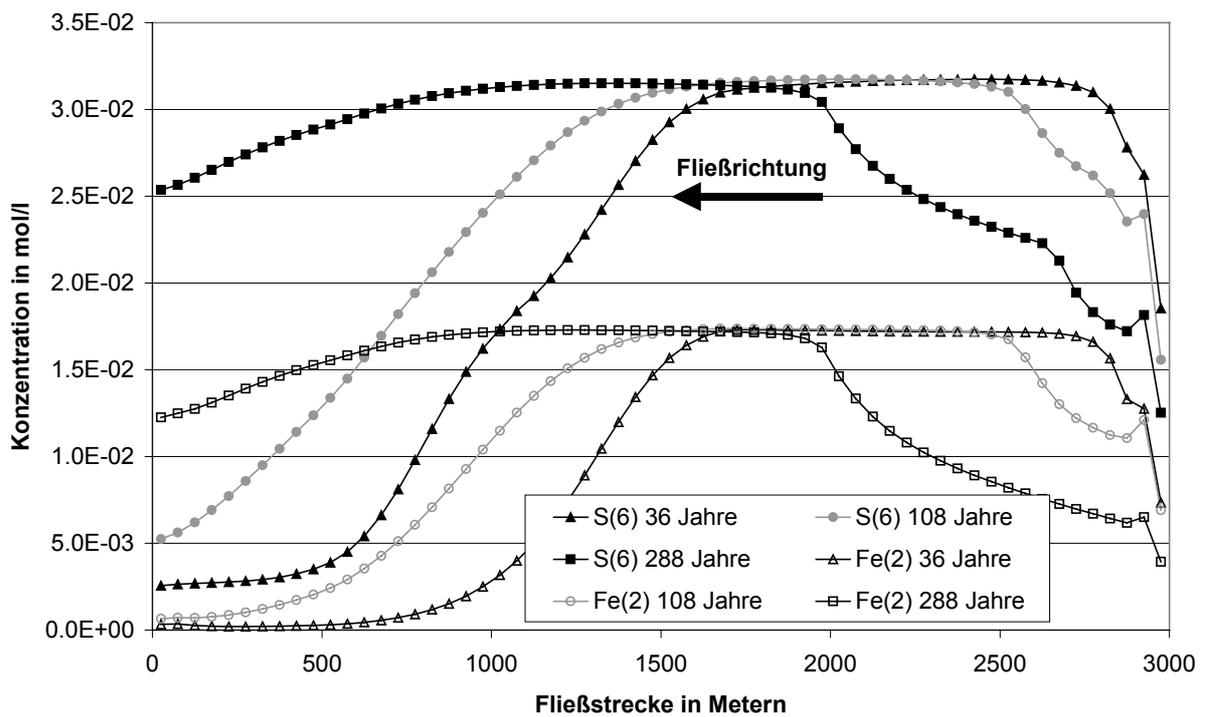
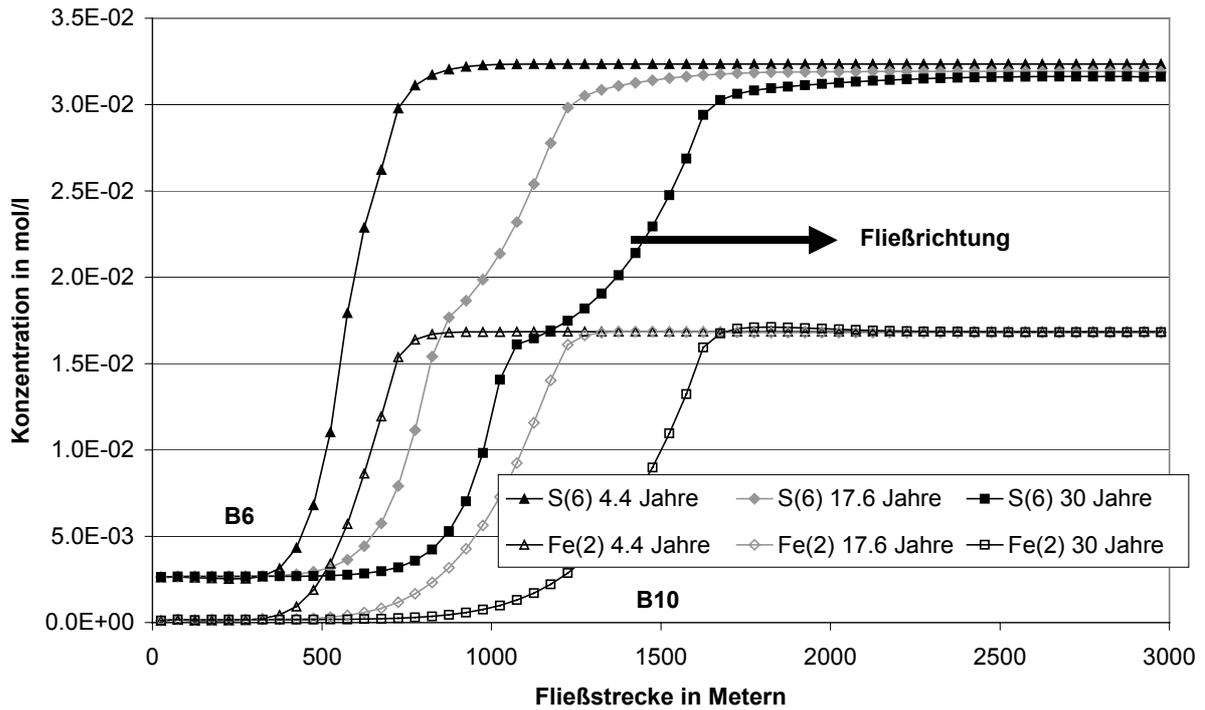
Randbedingungen: keine natürliche Sulfidfällung in der Kippe
keine Sanierungsmaßnahme

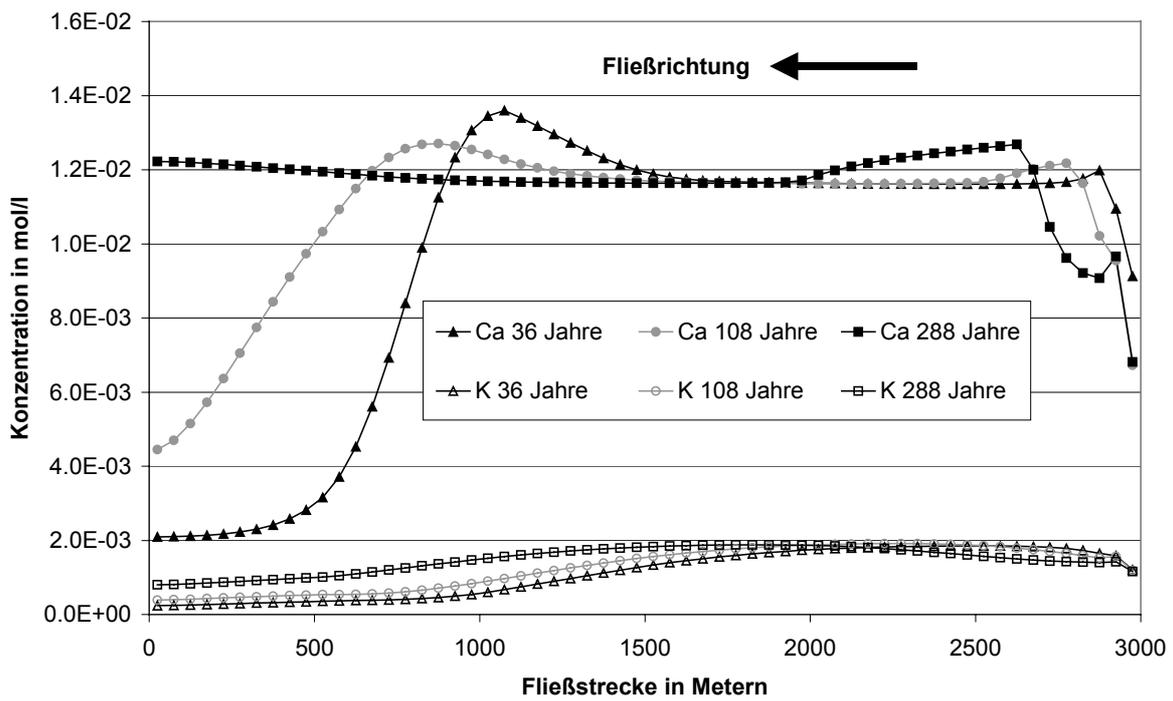
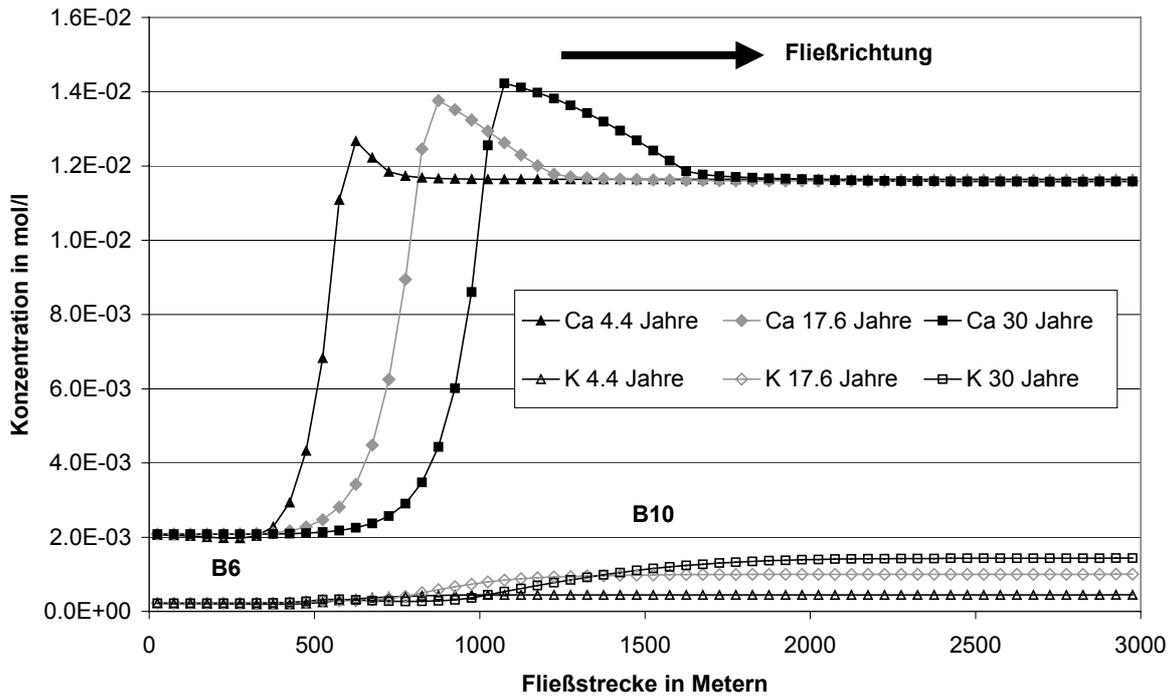
Obere Abbildung jeweils Phase 1: Grundwasserströmungsrichtung nach Norden
Abstandsgeschw: $1.8 \cdot 10^{-6}$ m/s

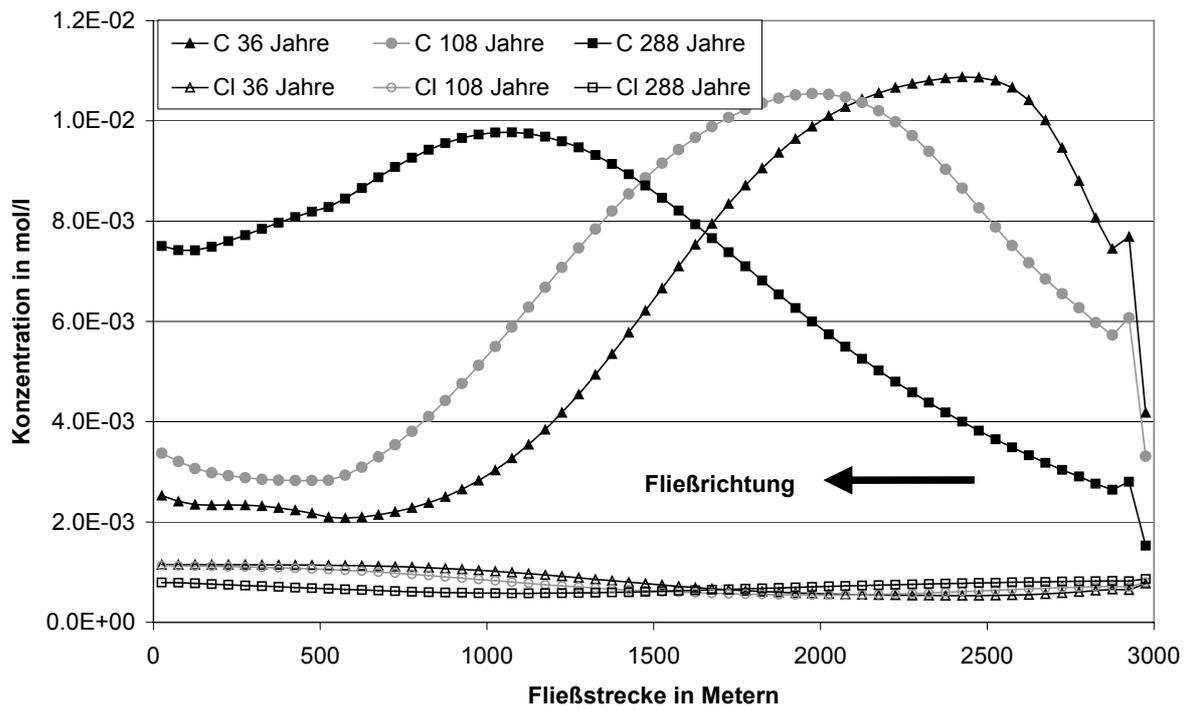
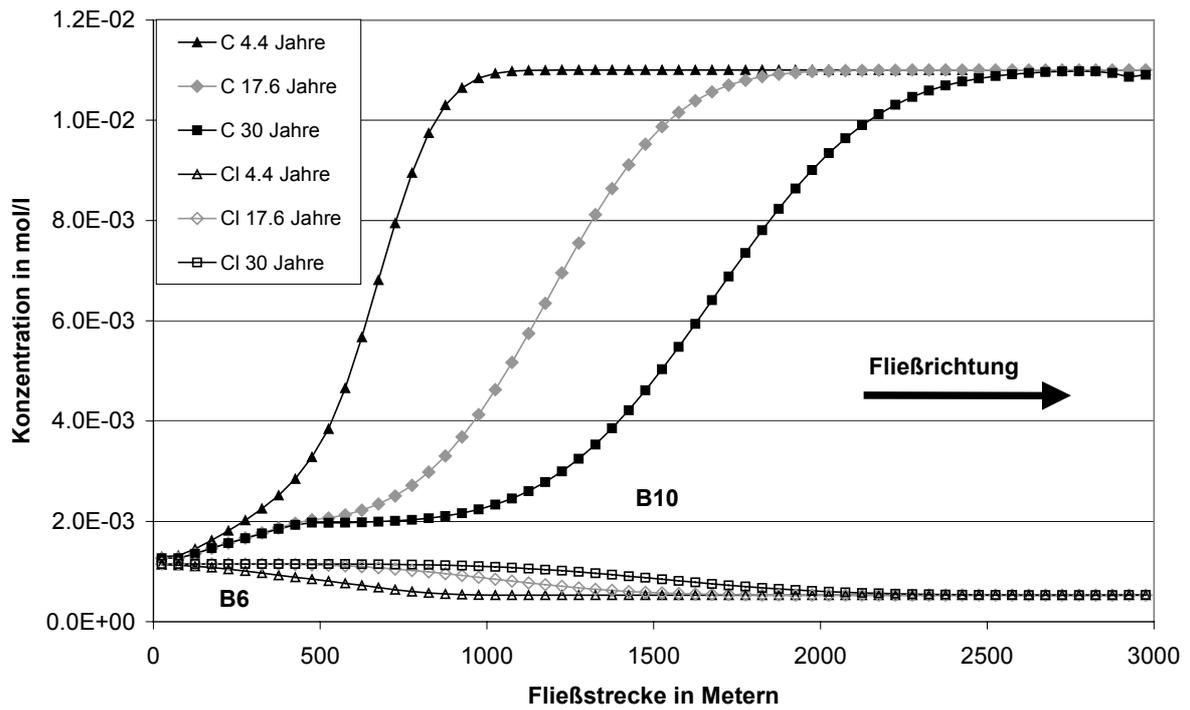


Untere Abbildung jeweils Phase 2: Grundwasserströmungsrichtung nach Süden
Abstandsgeschw: $2.2 \cdot 10^{-7}$ m/s

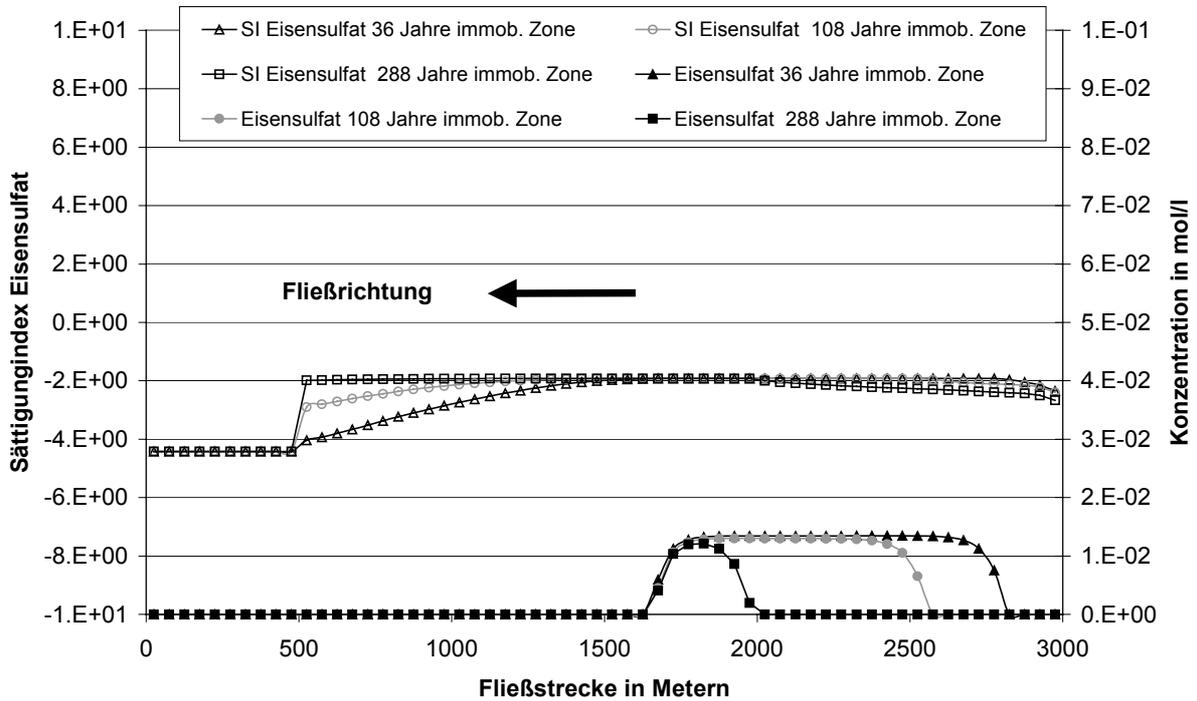
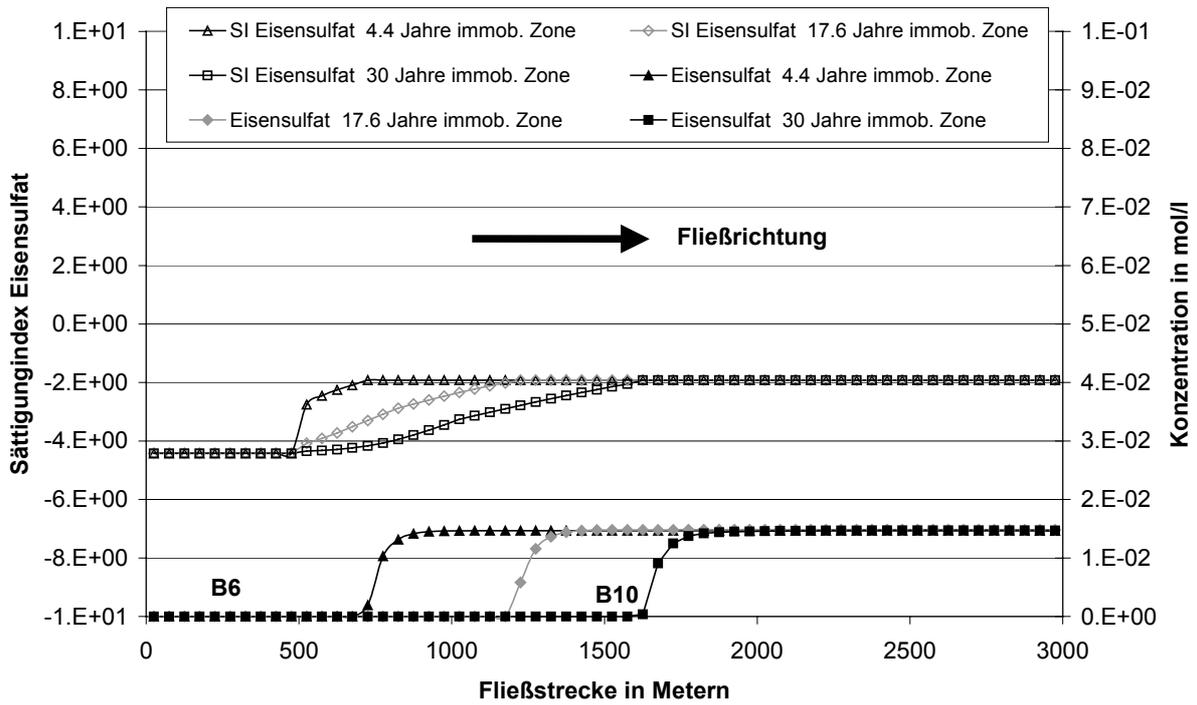






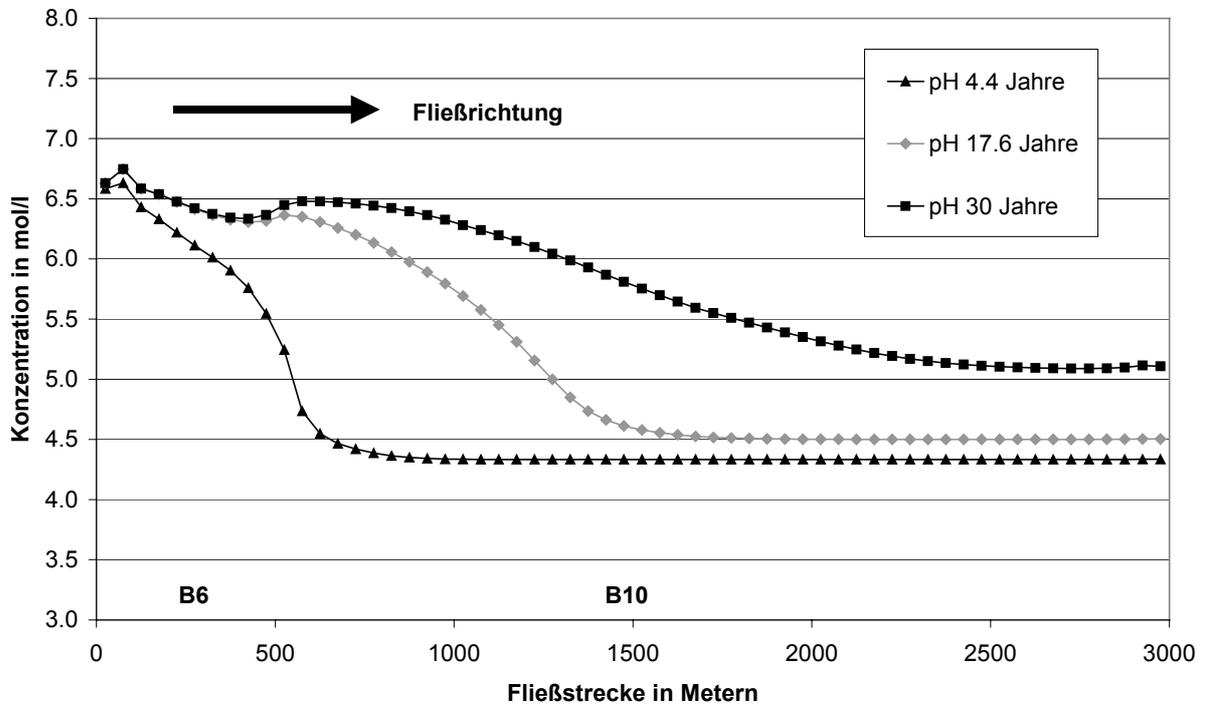


Immobilie Zone

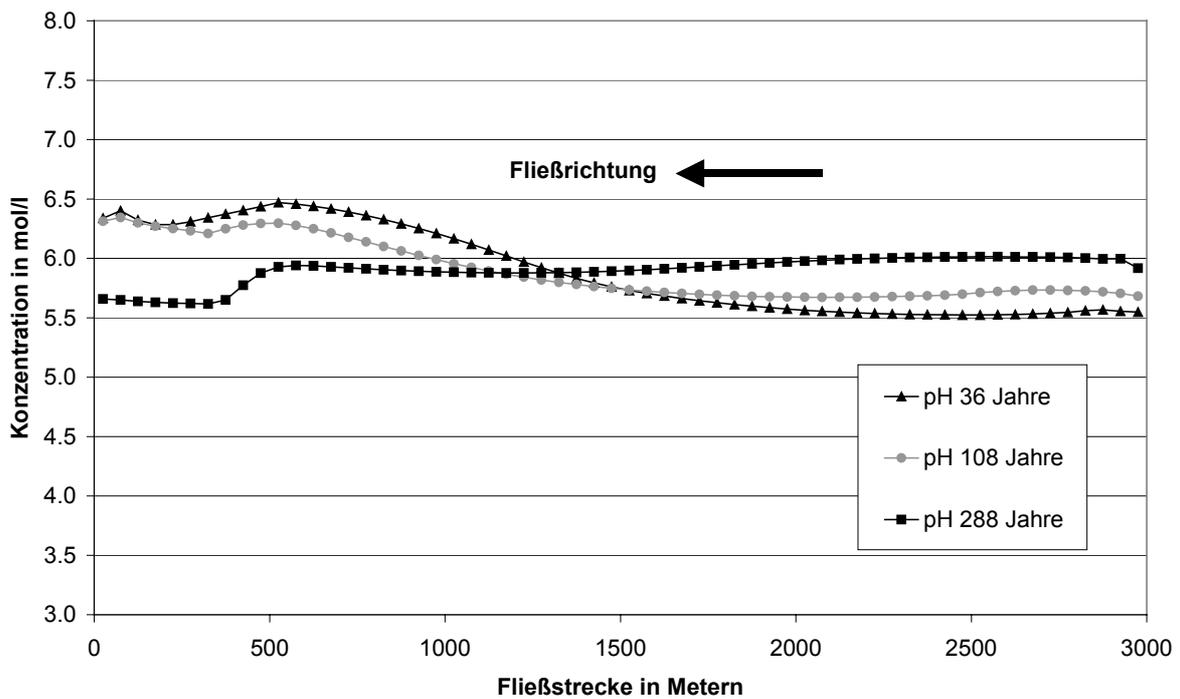


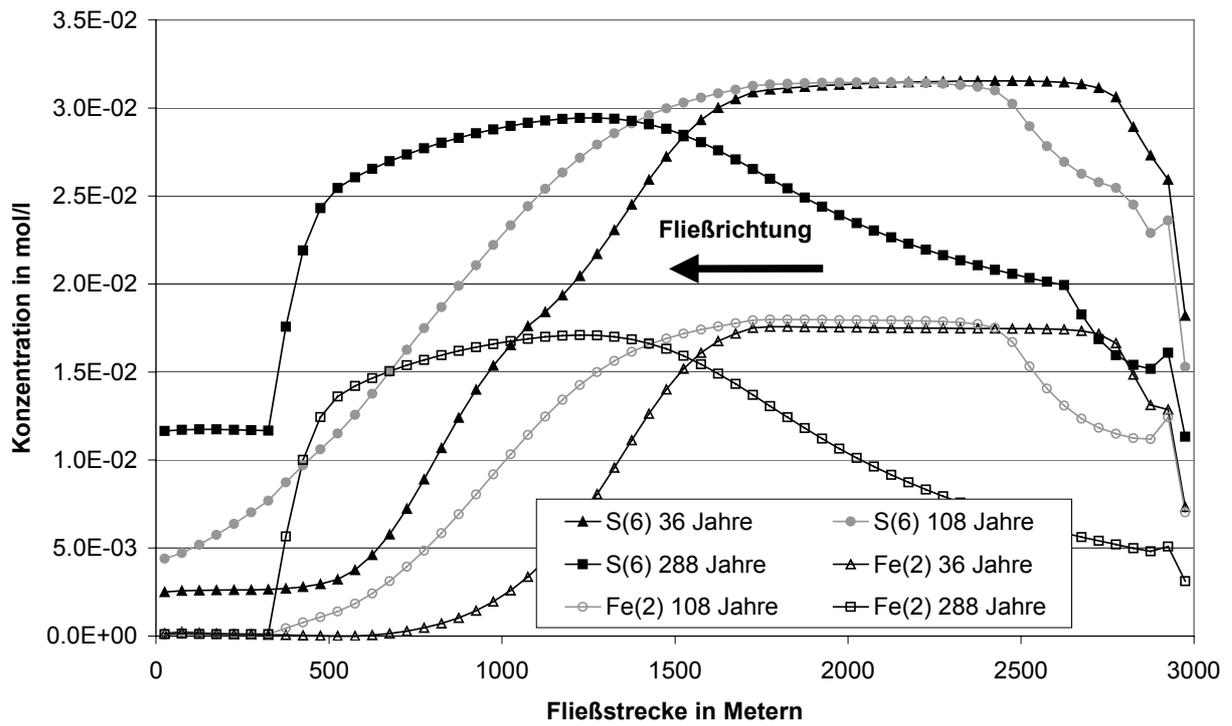
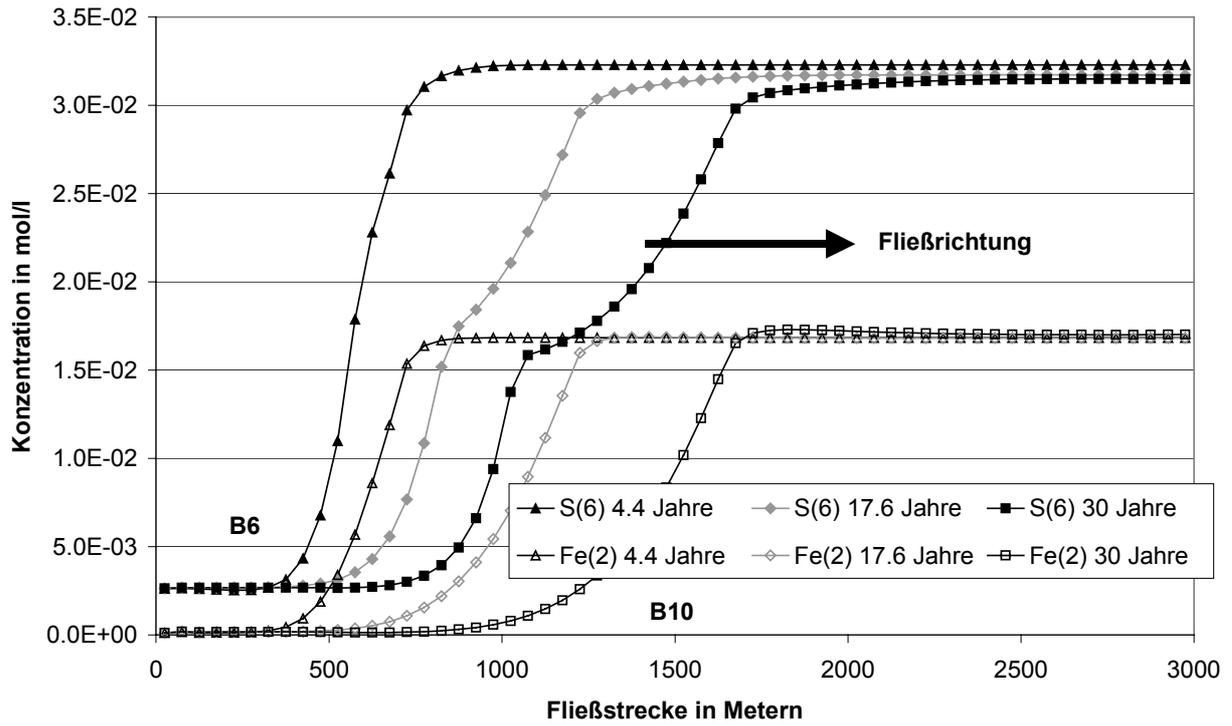
Randbedingungen: natürliche Sulfidfällung in der Kippe
 ($6 \cdot 10^{-13} \text{ mol/(l \cdot s)}$)
 Sanierungsmaßnahme in der Rinne

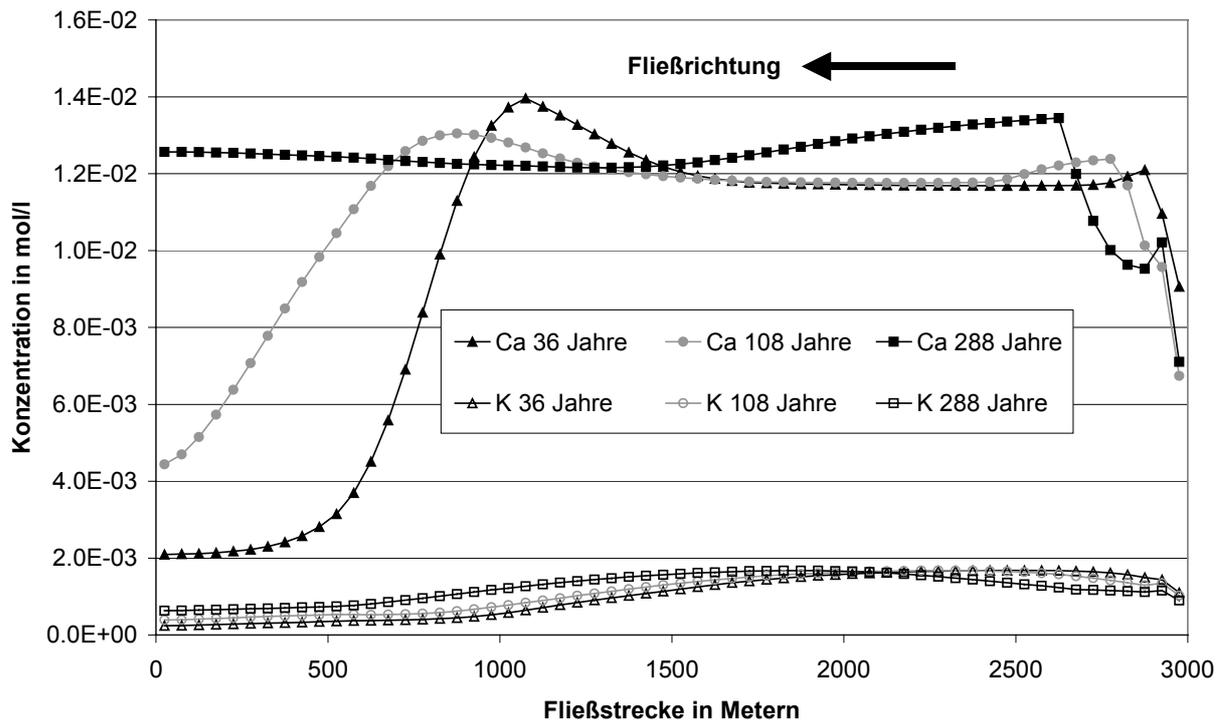
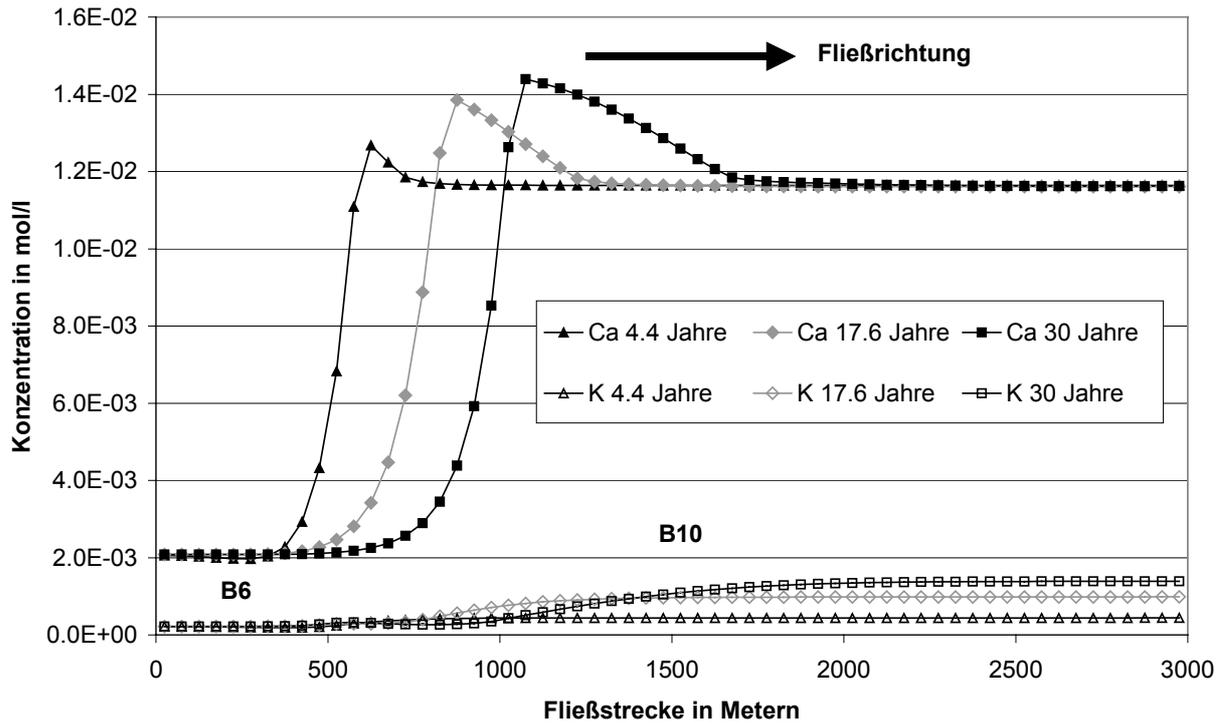
Obere Abbildung jeweils Phase 1: Grundwasserströmungsrichtung nach Norden
 Abstandsgeschw: $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$

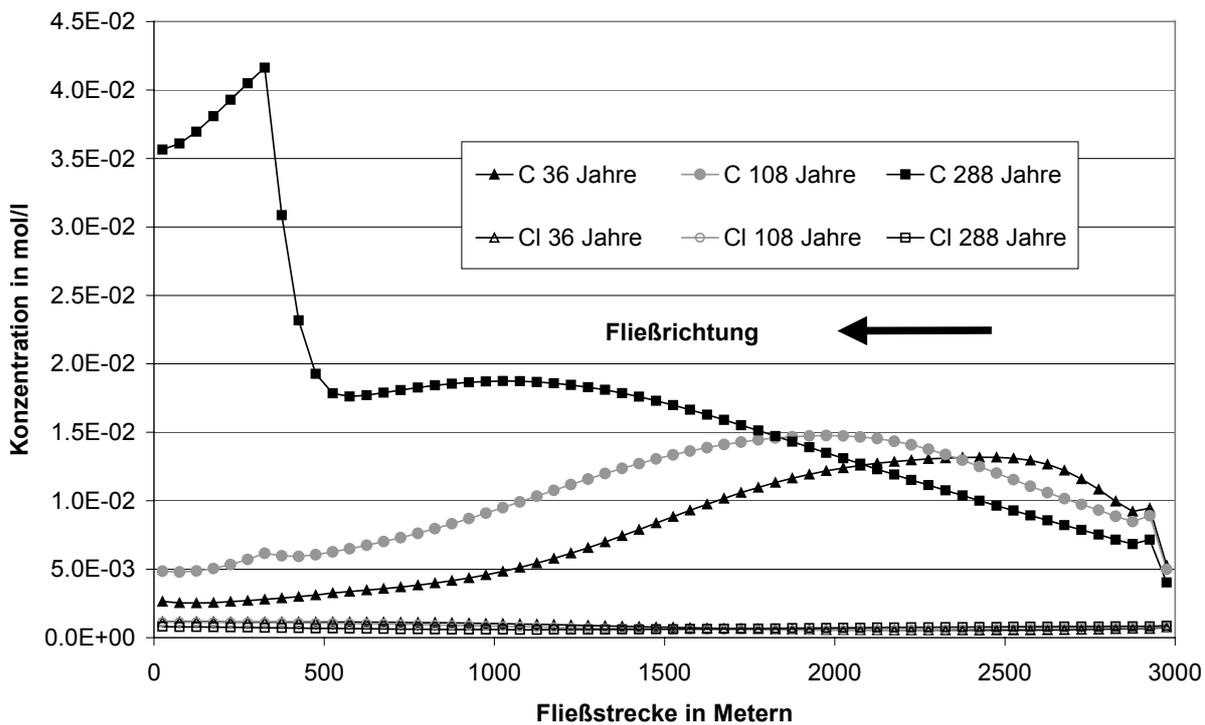
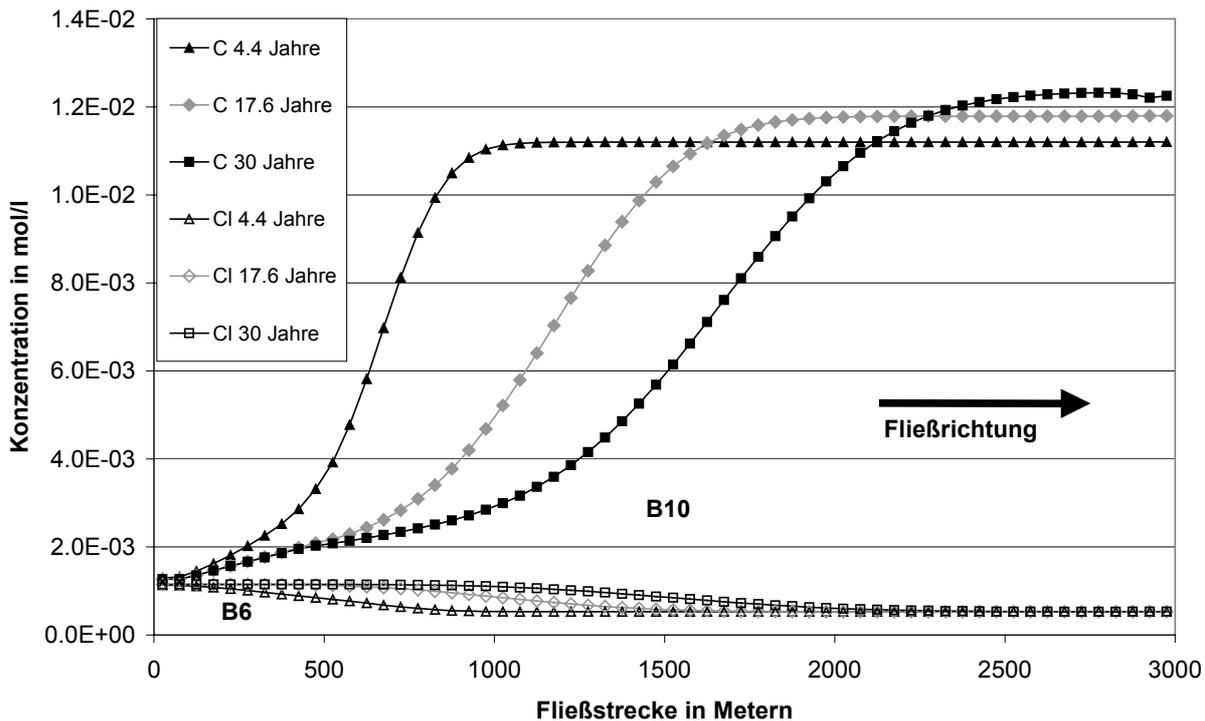


Untere Abbildung jeweils Phase 2: Grundwasserströmungsrichtung nach Süden
 Abstandsgeschw: $2.2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$

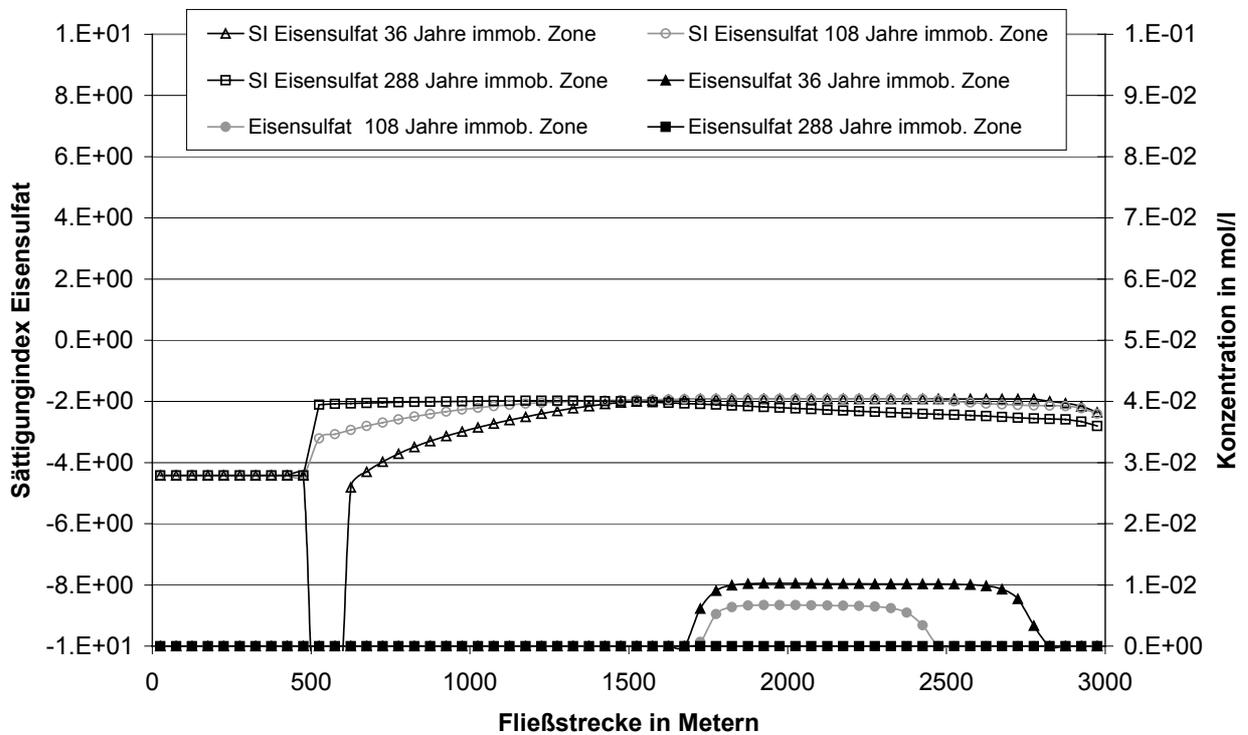
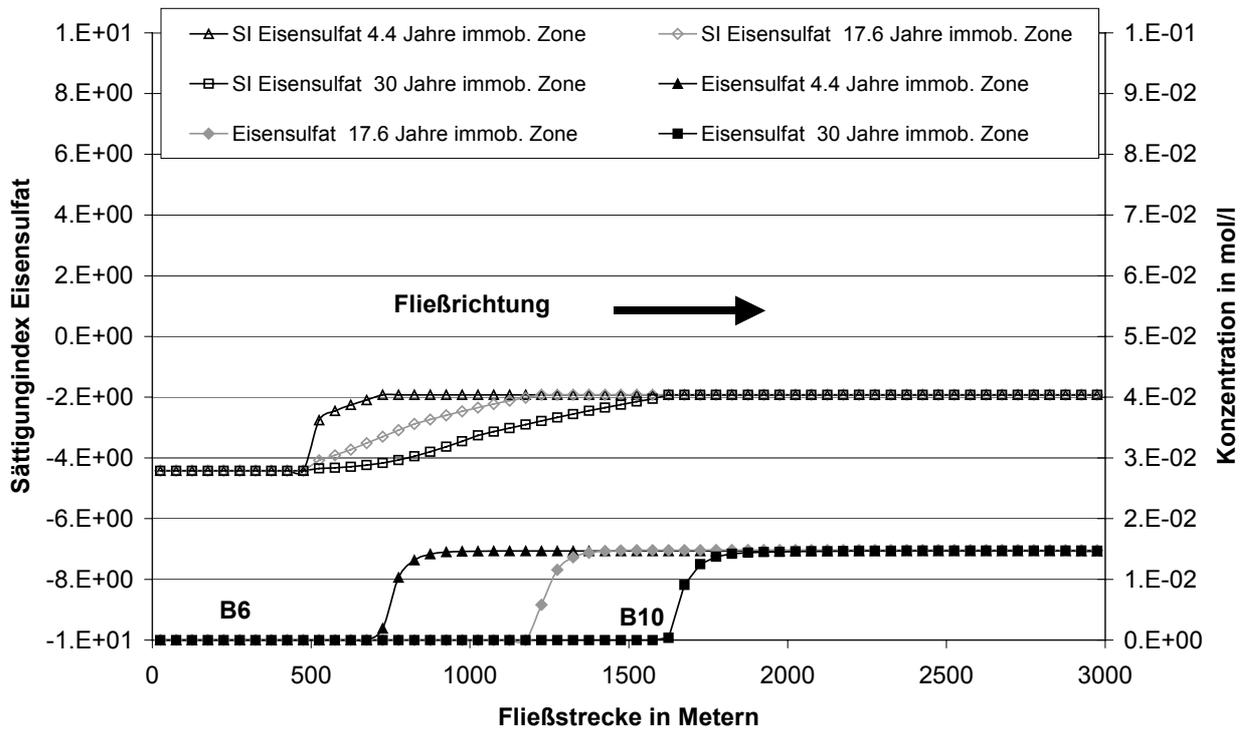








Immobilie Zone



Hydroisohypsenpläne und Modellschnitte sind aufgrund der dafür notwendigen Formate in der gedruckten Version nicht dargestellt. Sie sind jedoch Bestandteil der elektronischen Version, welche beim Autor oder der Universitätsbibliothek der Christian Albrechts Universität in Kiel abrufbar ist.

Lebenslauf

Felix Bilek (geb. Bremstahler)

Persönliche Daten

Geburtsdatum und –ort	27.12.1970 in Nürnberg
Staatsangehörigkeit	deutsch
Wohnhaft in	Dresden
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung

09/1977 – 07/1981	Grundschule in Happurg
09/1981 – 06/1990	Paul-Pfinzing Gymnasium in Hersbruck

Studium

10/1990 – 03.1997	13 Semester Studium der Geologie/Paläontologie and der Universität Stuttgart Abschluss: Dipl.-Geologe
08/1994 – 08/1995	Studium der Geologie an der Portland State University, Oregon, USA
10/2002 – 07/2003	2 Semester Promotionsstudium an der Christian- Albrechts-Universität zu Kiel

Zivildienst

07/1997 – 08.1998	Jugendfarm Stuttgart-Möhringen
-------------------	--------------------------------

Beruflicher Werdegang

09/1998 – heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.
09/2000 – heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden

Bisher erschienene Proceedings des DGFZ e. V.:

- Heft 1 1. Dresdner Grundwasserforschungstage zu rezenten Themen der applikativen Grundwasserforschung und -entwicklung, 1991 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 2 Ehrenkolloquium zu rezenten Problemen der Wasserwirtschaft in Deutschland anlässlich des 75. Geburtstages von Karl-Franz Busch, 1992 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 3 2. Dresdner Grundwasserforschungstage zu rezenten Problemen der Grundwasserbewirtschaftung und des Grundwasserschutzes im Freistaat Sachsen, 1993 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 4 Positionspapiere zur Nutzung von Uferfiltrat und künstlichem Infiltrat zur Trinkwasserversorgung im Großraum Dresden, 1994 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 5 3. Dresdner Grundwasserforschungstage zu aktuellen Dresdner und Leipziger Grundwasserproblemen, 1994
- Heft 6 Ehrenkolloquium zur Wasserbewirtschaftung als komplexe Aufgabe anlässlich des 65. Geburtstages von Dieter Lauterbach, 1995 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 7 **Kemmesies, O.:** Prozeßmodellierung und Parameteridentifikation von Mehrphasenströmungsprozessen in porösen Medien , Dissertation, 1995 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 8 4. Dresdner Grundwasserforschungstage zu rezenten Flutungsproblemen mitteldeutscher und Lausitzer Tagebaurestlöcher (Block I bis III), 1996 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 9 4. Dresdner Grundwasserforschungstage zu rezenten Flutungsproblemen mitteldeutscher und Lausitzer Tagebaurestlöcher (Block IV und V), 1996 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 10 **Rößner, U.:** Kinetik mikrobieller Stoffwandlungsprozesse im Grundwasserleiter mit Hilfe von Labormodellen, Dissertation, 1996
- Heft 11 5. Dresdner Grundwasserforschungstage zur Forschung im DGFZ e.V., Ergebnisse und Entwicklungstrends, Teil 1, 1996
- Heft 12 5. Dresdner Grundwasserforschungstage zur Forschung im DGFZ e.V., Ergebnisse und Entwicklungstrends, Teil 2, 1996
- Heft 13 6. Dresdner Grundwasserforschungstage zu aktuellen Arbeiten der Grundwasserforschung und -applikation, 1998
- Heft 14 **Werner, F.:** Modellgestützte Untersuchungen zur Genese der Wasserbeschaffenheit in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus, Dissertation, 1999
- Heft 15 **Hildenbrand, M.:** Akkumulation und Remobilisierung von Schadstoffen im Untergrund am Beispiel nitroaromatischer Verbindungen, Dissertation, 1999 (*nicht mehr lieferbar*)
- Heft 16 **Gruhne, M.:** Überwachung von Untergrundkontaminationen mit Messungen der komplexen elektrischen Leitfähigkeit, Dissertation, 1999
- Heft 17 7. Dresdner Grundwasserforschungstage zum Grundwasser-Monitoring, 1999 (*nicht mehr lieferbar*)

- Heft 18 **Berger, W.:** Stoffinventar und Stoffänderungen durch Redoxreaktionen in Sedimenten des Lausitzer Braunkohlereviere, Dissertation, 1999
- Heft 19 **Fechner, T.:** Bestimmung von Qualitätsparametern in Kalkstein auf der Basis von Bohrlochradarmessungen, Dissertation, 1999
- Heft 20 **Sommer, T.:** Grundwasserdynamik und Grundwasserbeschaffenheit in der anthropogen überprägten Flußauwe der Unstrut, Dissertation, 1999
- Heft 21 8. Dresdner Grundwasserforschungstage „Nachsorgender Grundwasserschutz - Prospektion und Grenzen“, 2001
- Heft 22 **Giese, R.:** Zur Hydraulik dreier nichtmischbarer Fluide in porösen Medien, Dissertation, 2001
- Heft 23 **Tränkner, S.:** Laborative Untersuchungen natürliche Selbstreinigungsprozesse sprengstofftypischer Verbindungen im Grundwasserleiter und deren Quantifizierung, Dissertation, 2004
- Heft 24 9. Dresdner Grundwasserforschungstage „Innovative Verfahren und Techniken zur Insitu-Grundwasserreinigung“, 2004
- Heft 25 **Müller, M.:** Modellierung von Stofftransport und Reaktionen mit einem neuentwickelten, gekoppelten Grund- und Oberflächenwassermodell am Beispiel eines Tagebaurestsees, Dissertation, 2004