

Sideritbildung in Tagebaurestseen – Mögliche Sanierungsstrategie des Restlochs Spreetal Nordost

Yvonne Unger, Christian Wolkersdorfer

TU Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Straße 12, 09596 Freiberg, Yvonne.Unger@geo.tu-freiberg.de

Ziel der Untersuchungen ist die Verbesserung der Wasserqualität von Tagebaurestseen. Insbesondere wird angestrebt die niedrigen pH-Werte und die extrem geringe Säurekapazität zu erhöhen. Dazu soll das Alkalinitätspotential von Schlämmen aus der Grubenwasseraufbereitung unter Verwendung von CO₂-Einleitungen genutzt werden. Gleichzeitig könnten somit die Kohlendioxidemissionen in die Atmosphäre verringert werden. Die Ablage des Kohlendioxids soll dabei in Form von Siderit (FeCO₃) am Boden der Seen erfolgen und somit nachhaltig die Wasserqualität von Tagebaurestseen verbessern. Der Tagebaurestsee Spreetal-Nordost (Lausitz) wurde für die Untersuchungen ausgewählt. Seit 1998 wurden in ihm große Mengen an alkalischem Eisenhydroxidschlamm aus der Grubenwasserreinigungsanlage Schwarze Pumpe abgelagert. In ersten Laboruntersuchungen wird ermittelt, inwieweit diese Methode zur Sanierung von Tagebaurestseen geeignet ist.

The treatment of acid mine lakes is a worldwide problem. In this study, it will be investigated since the sludge from acid mine drainage (AMD) treatment plants combined with carbon dioxide injections may improve the water quality in such pit lakes. Simultaneously, the emissions of carbon dioxide into the atmosphere may be reduced. The CO₂ will be sequestered in the lake sediments as siderite (FeCO₃). The acid mine lake Spreetal-Nordost (Lusatia/Germany) was chosen as a test site. Since 1998 iron hydroxide sludge from an AMD treatment plant was deposited into the lake. In preliminary tests the feasibility of this treatment scheme will be investigated.

1 Einleitung

Während des Braunkohleabbaus im Lausitzer Bergbauggebiet wurde der Grundwasserspiegel abgesenkt. Nach Einstellung der bergbaulichen Aktivitäten entsteht derzeit durch den natürlichen Grundwasseranstieg eine Vielzahl von Tagebaurestseen. Die mit der Oxidation der Eisensulfide (Pyrit, Markasit) einhergehende Versauerung der Wässer – insbesondere der Kippengrundwässer – wirkt sich auch negativ auf die Wasserbeschaffenheit der Tagebaurestseen und das aus den Restseen abströmende Grundwasser aus. Dies gilt vor allem für die Restlöcher deren Kippmaterial nur eine geringe Säurepufferkapazität aufweist. Ein Restseewasser mit einer höheren Alkalinität kann den Säureeintrag aus dem zuströmendem Kippengrundwasser besser abpuffern und damit langfristig stabilen pH-Verhältnisse aufweisen. Um die Wasserbeschaffenheit von sauren Tagebaurestseen nachhaltig zu verbessern ist es daher nicht nur Ziel den pH-Wert anzuheben sondern vor allem die Alkalinität im Wasser zu erhöhen.

2 Sanierung durch Carbonatbildung

2.1 Allgemeine Verfahrensbeschreibung

In einigen Tagebaurestseen des ehemaligen Lausitzer Braunkohlebergbaus wurden Abfallprodukte wie Flugaschen und Eisenhydroxidschlämme verbracht. Die Eisenhydroxidschlämme stammen aus der Behandlung saurer Grubenwässer (Acid Mine Drainage) und werden derzeit noch in einige Tagebaurestseen eingeleitet. Im Allgemeinen enthalten diese Schlämme Calcit, Gips und große Mengen von amorphem Eisenhydroxid (ZINCK 2006). Überschüssiger Kalk bzw. Calciumhydroxid – abhängig von der Aufbereitungstechnologie – sind ebenfalls häufige Bestandteile in Schlämmen aus der Grubenwasserreinigung.

In derzeitigen Arbeiten soll mit Hilfe der oben genannten Abfallprodukte Kohlendioxid aus Verbrennungsanlagen durch die Bildung von Ca- und Fe-Carbonaten im Sediment festgelegt (mineral trapping) werden. Der mit dem CO₂ in die Restseen eingebrachte natürliche Puffer Bicarbonat

nat erhöht die Alkalinität der Restseen und gleichzeitig werden die Emissionen von Kohlendioxid in die Atmosphäre gemindert. Um die nötigen Voraussetzungen für die Bildung von Carbonat, d.h. etwa neutrale bis leicht alkalische pH-Werte zu erreichen, sollen die Schlämme der Grubenwasserreinigung als Kationenquelle genutzt werden. Die Einleitung des Kohlendioxids direkt in die Seesedimente erhöht die Alkalinität in den meist nur schwach gepufferten Restseen. Diese erhöhte Säurekapazität im Restseewasser kann sich durch die Verbindung der Seen untereinander somit auch positiv auf die nachfolgenden Seen der Restseekette auswirken. Gleichzeitig wird – im Gegensatz zur Speicherung von Kohlendioxid im Untergrund – CO₂ dauerhaft als Carbonat im Seesediment gespeichert. Die Bildung von Calcit und Siderit ist ein in natürlichen Seen vorkommender Prozess der mit Hilfe von CO₂-Einleitungen unterstützt bzw. beschleunigt werden soll.

2.2 Untersuchungsgebiet Spreetal-Nordost

Einer der Seen in denen große Mengen Eisenhydroxidschlamm eingeleitet wurden bzw. werden, ist der Tagebaurestsee Spreetal-Nordost (Abb. 1). Der Restsee befindet sich in der Mitte der zukünftigen Lausitzer Seenkette. Er liegt zwischen den Städten Spremberg / Schwarze Pumpe und Hoyerswerda in der Nähe der Ort-

schaft Spreetal. Im ehemaligen Tagebau Spreetal-Nordost wurde 1983 mit der Feldesentwässerung begonnen und ab 1983 Kohle abgebaut. Die Einstellung des Kohleabbaus im Tagebau Spreetal-Nordost erfolgte 1991. Der Tagebaurestsee wird seit 1998 zusätzlich zu aufgehendem Grundwasser mit alkalischem gereinigtem Grubenwasser aus der Grubenwasserreinigungsanlage Schwarze Pumpe am NW-Rand des Sees über ein Einlaufbauwerk gespeist. Die Einspülung des Eisenhydroxidschlammes auf der Ostseite des Tagebaurestsees erfolgt über einer Verspülleitung in Tief lagen des Tagebaurestsees. Die aktuell eingespeisten jährlichen Eisenhydroxidschlamm-Mengen von ca. $2 \cdot 10^6$ m³/a aus der Grubenwasserreinigungsanlage Schwarze Pumpe sind seitdem konstant geblieben. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bis dato ca. $15 \cdot 10^6$ m³ Eisenhydroxidschlamm im See vorhanden sind. Am Boden des Tagebaurestsees Spreetal-Nordost wurden somit ca. 225.000 m³ an Feststoffen (ca. 1,5 % Feststoffgehalt des Eisenhydroxidschlammes) abgelagert. Davon sind potentiell etwa 15-20 % überschüssiges Calciumhydroxid. Aus Echolot-Aufnahmen des Seebodens geht hervor, dass sich die Hauptablagerung in direkter Nähe zur Einspülstelle befindet.

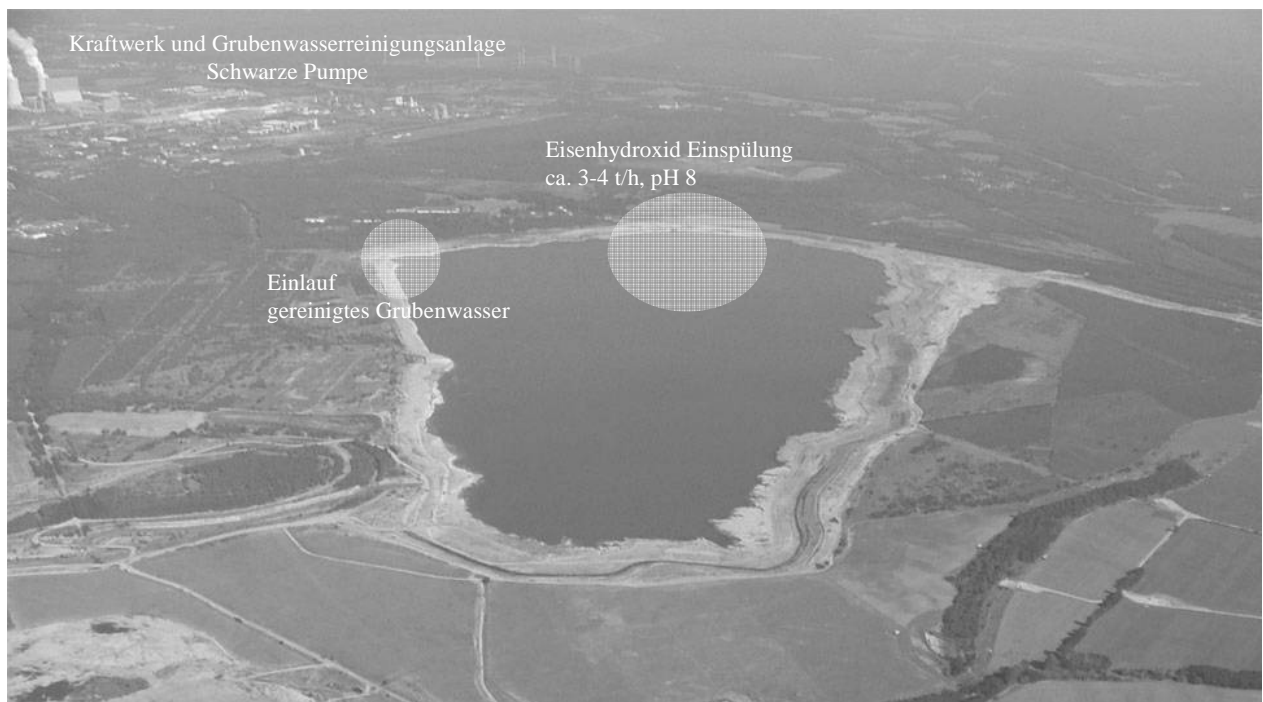


Abb. 1: Luftbild des Tagebaurestsees Spreetal-Nordost vom 23.09.2005 ca. 1000 m Flughöhe eta-AG (Ausrichtung nach Osten).

3 Sideritbildung

Um den Fe(III)-reichen Eisenhydroxidschlamm zur Sideritbildung nutzbar zu machen, muss vorher eine Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) erfolgen. Aus der Lage des Stabilitätsfeldes von Siderit im Eh-pH-Diagramm (Abb. 2) geht hervor, dass sich Siderit nur im reduzierendem und neutralem bis leicht alkalischem Milieu bildet, da die zur Sideritfällung notwendige Bildung von Carbonationen sehr stark vom pH-Wert abhängt. Weitere Voraussetzung für die Bildung von Siderit ist ein gegenüber der Atmosphäre erhöhter CO_2 -Partialdruck. Siderit ist das erste wichtige Carbonat, das aus eisenreichen Lösungen ausfällt, da es das am wenigsten lösliche Carbonat ist (FAIREN *et al.* 2004).

OHMOTO (2004) nennt folgende Bedingungen, die für die Sideritentstehung erfüllt sein müssen:

- sehr niedriger Sauerstoff-Partialdruck,
- sehr hoher Kohlendioxid-Partialdruck,
- leicht saurer bis neutraler pH-Wert,
- hohe Konzentration an Gesamt Fe^{2+} ($\Sigma \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{FeHCO}_3^-$) etwa 0,1 bis 100 ppm.

Die Reduktion des Eisenhydroxidschlammes und

damit die Freisetzung von zweiwertigem Eisen kann entweder mikrobiell oder abiotisch erfolgen. Bei der Reduktion von Fe(III)-reichen Mineralen spielen Mikroorganismen eine große Rolle. Die bekanntesten Vertreter der eisenreduzierenden Bakterien sind *Shewanella putrefaciens*, *Shewanella algae*, *Geobacter metallireducens* und *Acidiphilium SJH*. Die drei erstgenannten sind hauptsächlich bei pH-Werten im neutralen Bereich aktiv. *Acidiphilium SJH* hingegen besitzt ein Aktivitätsoptimum bei pH-Werten von 3 (BRIDGE & JOHNSON 2000). In sauren Tagebaurestseen ist in der Regel nur ein sehr geringer Anteil an organischer Substanz vorhanden ($\text{DOC} < 2 \text{ mg/L}$), sodass eine Reduktion des Eisenhydroxidschlammes durch Mikroorganismen nicht oder nur in sehr geringem Maße auftritt.

Neben der biologischen Reduktion können dreiwertige Eisenverbindungen auch abiotisch reduziert werden. Eine Möglichkeit der abiotischen Reduktion geben PALANDRI & KHARAKA (2005). Demnach kann Eisen(III) mit SO_2 reduziert werden. Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Durch zusätzlichen Eintrag von Kohlendioxid kann Eisen mit Schwefeldioxid vollständig zu Siderit umgewandelt werden (PALANDRI & KHARAKA 2005).

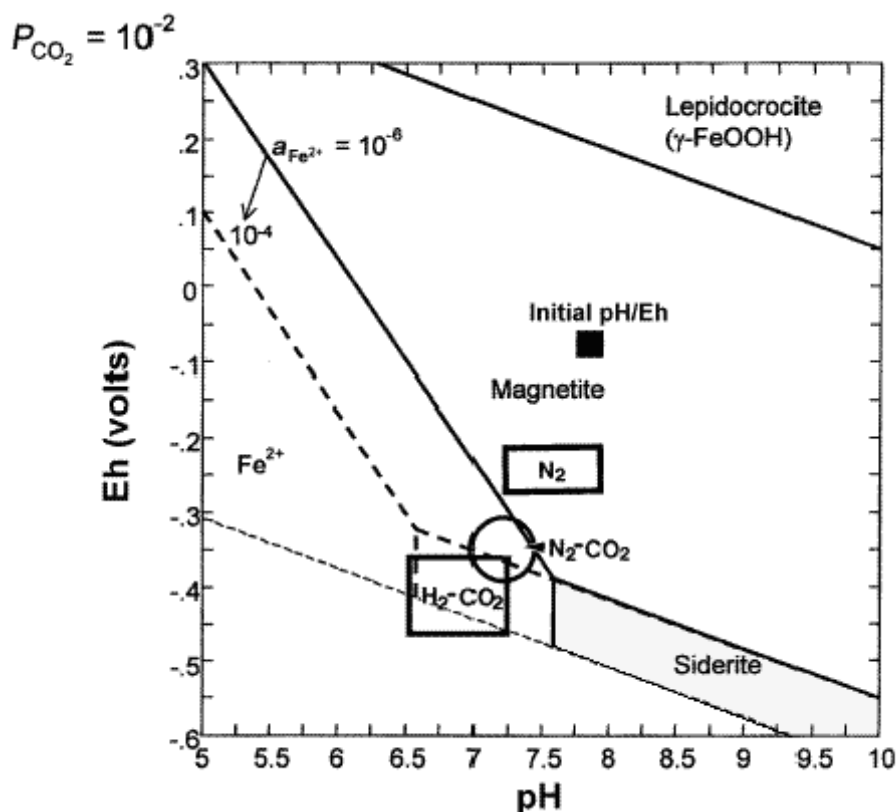
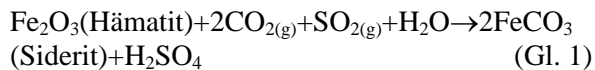


Abb. 2: Eh-pH-Stabilitätsfeld für Siderit im System $\text{H}_2\text{O-Fe-CO}_2$ bei 25°C and 1 bar (aus ROH *et al.* 2004).

Dabei wird jedoch zusätzlich Sulfat freigesetzt (Gleichung 1).



Wie in Gleichung 2 und 3 dargestellt, können mit Hilfe von Dithionit (S_2O_4) amorphe und kristalline Fe(III)-oxide reduziert werden (SZECOSDY *et al.* 2004). Die Freisetzung von Protonen bei der Reduktion von dreiwertigem Eisen im sauren Restsee ist jedoch nicht erwünschenswert.



Eine andere Möglichkeit der abiotischen Reduktion ist der Einsatz von elementarem Eisen (Fe^0 ; zero valent iron). Die Verwendung von Fe^0 in reaktiven Wänden ist ein gängiges Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschäden. Insbesondere werden Fe^0 -Wände zur Reduktion von halogenierten organischen Verbindungen (z.B. PCB's), Metall(oid)en (z.B. Cr, Zn, Cu, As) beziehungsweise von Radionukliden (z.B. U) eingesetzt. Die große Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten von reaktiven Wänden wurde bereits durch eine Vielzahl von Autoren dargestellt (z.B. GILLHAM 1994, ORTH 1996, BLOWES 1997).

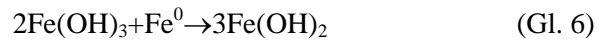
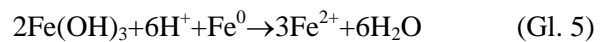
In den derzeit laufenden Untersuchungen soll die Reduktion des Eisenhydroxidschlammes abiotisch erfolgen. Zwar besteht generell auch die Möglichkeit eine organische Kohlenstoffquelle in den See einzubringen (z.B. Stroh mit Carbo-kalk; FRÖMMICHEN 2001), jedoch ist bisher nicht bekannt, dass dies für einen kompletten See erfolgreich durchgeführt wurde. Zudem wurde in Enclosure-Versuchen ein Eintrag von Phosphor in Verbindung mit der Kohlenstoffquelle festgestellt. Dies führte zur Eutrophierung des Gewässers und starker Algenblüte, was der Ausbildung eines breiten anoxischen Hypolimnions entgegenwirkte (FRÖMMICHEN 2001)

Daher soll in den Untersuchungen die Reduktion mit Hilfe von elementarem Eisen in Nanopartikelform erfolgen. Die Verwendung von nullwertigem Eisen stellt keine zusätzliche Belastung der Gewässer dar, da überschüssiges Eisen mit dem im Wasser gebildeten Carbonat zu Siderit ausgefällt wird.

Die Reduktion durch Fe^0 erfolgt in zwei verschiedenen Schritten (Gleichung 4 und 5):



Nachdem der gesamte Sauerstoff verbraucht ist, beginnt die eigentliche Reduktion von Eisenhydroxid (vereinfacht $\text{Fe}(\text{OH})_3$; Gleichung 5 bzw. 6).



Die Anwendung von Eisen in Nanopartikelform wurde gewählt, um die spezifische Oberfläche und damit die Reaktionsfähigkeit des Eisens zu erhöhen. Gleichzeitig kann das Eisen auf Grund der geringen Größe direkt in das Sediment eingeleitet werden. Unter Umständen ist das Eisen somit zusammen mit dem Kohlendioxid injizierbar.

4 Thermodynamische Modellierung

4.1 Anfangsbedingungen

In ersten Untersuchungen wurde mit Hilfe eines thermodynamischen Modells gezeigt, das die Sideritbildung in Tagebaurestseen – speziell im Tagebaurestsee Spreetal-Nordost – möglich ist. Der Tagebaurestsee Spreetal-Nordost weist in seinem derzeitigen Zustand einen pH-Wert von etwa 4 auf. Es liegen im See oxidierende Verhältnisse vor. Eisen liegt unter diesen Bedingungen überwiegend als dreiwertiges Eisen (1 mg/L) vor. Die dominierenden Spezies sind Eisenhydroxidkomplexe. Im Gegensatz dazu liegt zweiwertiges Eisen (0,3 mg/L) als freies Kation in der Lösung vor. Der Sulfatgehalt ist mit 1,1 g/L als recht hoch anzusehen. Abgesehen von Goethit, Hämatit, Maghmenit, Magnetit und Jarosit liegen alle Mineralphasen im gesättigten bzw. untersättigten Zustand vor. Die obengenannten Mineralphasen bilden sich aber vor allem durch Umwandlungsprozesse und werden somit nicht aus der Lösung ausfallen.

4.2 Thermodynamisches Gleichgewicht

Die schrittweise Gleichgewichtsmodellierung der Sideritbildung erfolgte mit dem Programmcode PhreeqC (PARKHURST & APPELO 1999). Im ersten Schritt wurde Fe^0 als Fe(cr) (nach HUMMEL *et al.* 2002) zugegeben unter gleichzeitiger Lösung von Eisenhydroxid und Zugabe von Calciumhydroxid. Dies sind die Hauptbestandteile in Schlämmen aus Grubenwasseraufbereitungsanlagen (s. Kap. 2.1). Dabei ist die Menge des reduzierbaren Eisenhydroxidschlammes abhängig

Tab. 1: Ergebnisse der PhreeqC-Modellierung für den Tagebaurestsee Spreetal-Nordost (pCO₂ = 0,5 bar, Zugabe von 5 mmol Fe⁰).

Schritt	Fe ⁰ [mmol/L]	pCO ₂ [bar]	pH [-]	pe [-]	Fe(II) [mol/L]	Fe(III) [mol/L]	SI _s siderit [-]	Fällung Siderit [g/L]	Lösung Fe(OH) ₃ [mmol/L]
0	-	0,0003	3,9	11,3	5,2 · 10 ⁻⁰⁶	2,0 · 10 ⁻⁰⁵	-9,6	-	-
1	5	0,0003	13,0	-9,5	8,6 · 10 ⁻⁰³	2,0 · 10 ⁻⁰⁵	-6,8	-	3,6
2	-	0,5000	6,7	-2,8	8,6 · 10 ⁻⁰³	5,3 · 10 ⁻¹²	2,2	-	-
3	-	0,0003	9,4	12,4	6,7 · 10 ⁻¹⁸	1,7 · 10 ⁻⁰⁴	0	13	-

von der zugegebenen Menge an reaktivem Eisen. Im zweiten Schritt wurde der CO₂-Partialdruck im System auf 0,5 bar erhöht, dies entspricht in etwa einem Gasgemisch mit 10 % CO₂ in 40 m Wassersäule. Die 10 % entsprechen ungefähr dem CO₂-Anteil in Gasen aus Verbrennungsanlagen. Durch die Zufuhr von Carbonationen liegt Siderit im übersättigten Zustand vor. Das Beispiel in Tab. 1 zeigt, dass sich der Sättigungsindex für Siderit von -6,8 auf 2,2 erhöht. Bis zum Erreichen des Gleichgewichts mit der Phase Siderit werden ca. 13 g/L Fe-Carbonat ausgefällt. Unter der Voraussetzung das ein Gleichgewicht mit der Atmosphäre erreicht wird, steigt der pH-Wert auf leicht alkalische Werte (Tab. 1).

Mit zunehmendem CO₂-Partialdruck steigt die Aufnahme von Carbonationen in die Lösung, wodurch die Bildung von Carbonaten begünstigt wird. Der damit verbundene Eintrag von Kohlensäure in die Lösung senkt jedoch den pH-Wert, sodass dies der Carbonatbildung entgegenwirkt. Daher ist es Ziel der weiteren Untersuchungen – zunächst im Labormaßstab – den optimalen CO₂-Partialdruck im Gasgemisch zu ermitteln.

5 Ausblick

Es steht außer Frage, dass die CO₂-Sequestrierungsrate in Form von Carbonaten mengenmäßig nicht die Größenordnung der CO₂-Speicherung im Untergrund erreichen wird. Die Festlegung von Kohlendioxid als Carbonat im Seesediment ist dabei jedoch nachhaltig und gleichzeitig tritt eine Verbesserung der Wasserbeschaffenheit in sauren Tagebaurestseen ein. Da es sich bei dem Prozess der Carbonatbildung in Seen um einen natürlichen Prozess handelt, stellt das Verfahren der Sideritbildung nur einen geringen Eingriff in das Ökosystem dar.

Die Untersuchung der Reaktionskinetik in der Realität steht im Vordergrund der weiteren Arbeiten. Dazu werden im Labormaßstab Batch-Versuche durchgeführt. Ebenfalls wird die optimale Dosierung des Kohlendioxids sowie des nullwertigen Eisens Gegenstand der weiteren

Untersuchungen sein. Ein Hauptaugenmerk liegt darüber hinaus auf der Untersuchung der Eisenhydroxidschlämme der Grubenwasseraufbereitungsanlage und der Seesedimente. Dabei wird zu prüfen sein in welchem Maße die in den Eisenhydroxiden gebundenen Metalle und Metalloide durch die Reduktion in Lösung übergehen und inwieweit eine Copräzipitation mit den sich bildenden Carbonaten erfolgt.

6 Literatur

- BLOWES, D. W. (1997): In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls - Laboratory studies. – *Environmental Science & Technology*, **31**: 123-137.
- BRIDGE, T. A. M. & JOHNSON, D. B. (2000): Reductive Dissolution of Ferric Iron Minerals by Acidiphilium SJH. – *Geomicrobiology Journal*, **17**: 193-206, 5 Abb., 2 Tab.; New York.
- FAIREN, A. G., FERNANDEZ-REMOLAR, D., DOHM, J. M., VICTOR R. BAKER & RICARDO AMILS (2004): Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. – *Nature*, **431**: 423-426, 3 Abb., 1 Tab.; London.
- FRÖMMICHEN, R. (2001): In situ-Sanierungsstrategie zur Förderung der mikrobiellen Entsäuerung von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen - Mesokosmosstudien. – *UFZ-Bericht*, **12**: 155, zahlr. Abb., zahlr. Tab.; Leipzig.
- GILLHAM, R. W. & OHANNESIN, S. F. (1994): Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. – *Ground Water*, **32** (6): 958-967.
- HUMMEL, W., BERNER, U., CURTI, E., PEARSON, F. J. & THOENEN, T. (2002): Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. – 565 S.; Parkland (Universal Publishers).
- OHMOTO, H., WATANABE, Y. & KUMAZAWA, K. (2004): Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before 1.8 billion years ago. – *Nature*, **429**: 395-399, 3 Abb.; London.
- ORTH, W. S. & GILLHAM, R. W. (1996): Dechlorination of trichlorethene in aqueous solution using Fe⁰. – *Environmental Science & Technology*, **30** (1): 66-71.

- PALANDRI, J. L. & KHARAKA, Y. K. (2005): Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO₂ sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. – *Chemical Geology*, **217** (3/4): 351-364, 7 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- 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. – 312 S.; Denver, Colorado (U. S. Geological Survey).
- ROH, Y., ZHANG, C.-L., VALI, H., LAUF, R. J., ZHOU, J. & PHELPS, T. J. (2003): Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization - magnetite and siderite formation. – *Clays and Clay Minerals*, **51** (1): 83-95, 7 Abb., 3 Tab.; Oxford.
- SZECZODY, J. E., FRUCHTER, J. S., WILLIAMS, M. D., VERMEUL, V. R. & SKLAREW, D. (2004): In Situ Chemical Reduction of Aquifer Sediments: Enhancement of Reactive Iron Phases and TCE Dechlorination. – *Environmental Science & Technology*, **38**: 4656-4663, 7 Abb., 2 Tab.; Washington, DC.
- ZINCK, J. (2006): Disposal, reprocessing and reuse options for acidic drainage treatment sludge: ICARD 2006. – S. 2604-2617, 2 Abb.; St. Louis (Proceedings, International Conference of Acid Rock Drainage (ICARD)).