

## **1 Problem**

Bei der Gewinnung und ggf. der metallurgischen Aufarbeitung von Sulfidkonzentrat sowie dem Abbau fester fossiler Rohstoffe fallen im allgemeinen sulfidhaltige Abgänge an, die beim Zutritt von Wasser und Sauerstoff Sickerwässer mit niedrigem pH-Wert und hohen Metallkonzentrationen bilden können. Aufgrund enger Wechselwirkungen zwischen aquatischem Milieu, Mineralparagenese und Biozönose besitzen die sog. Sauerwässer eine standortspezifische Zusammensetzung und müssen zum Schutz der Umwelt neutralisiert werden. Maßnahmen, die die Sauerwasserbildung vermindern oder vermeiden, sind in Deutschland von besonderem Interesse, da der Erzbergbau und zum Teil der Kohlenbergbau als Kostenträger ausgeschieden sind. Auch in Ländern wie Polen, Tschechien, USA, Kanada und Australien werden derzeit große Bergbaugebiete aufgegeben, so dass ein gesteigertes Interesse an Methoden zur Sauerwasservorhersage und -kontrolle besteht. Bevorzugt werden daraus abgeleitete Verminderungsmaßnahmen, bei denen Umlagerungen nicht erforderlich sind, Ressourcen durch Einsatz arbeitsersparnder Materialien geschont werden und eine möglichst hohe Nachhaltigkeit erreicht wird. Im Zuge der verschärften Umweltgesetzgebung kommen auch Verwertungsmaßnahmen in Betracht, die aber nur für feinkörnige Rückstände mit hohen Metallkonzentrationen von Bedeutung sind.

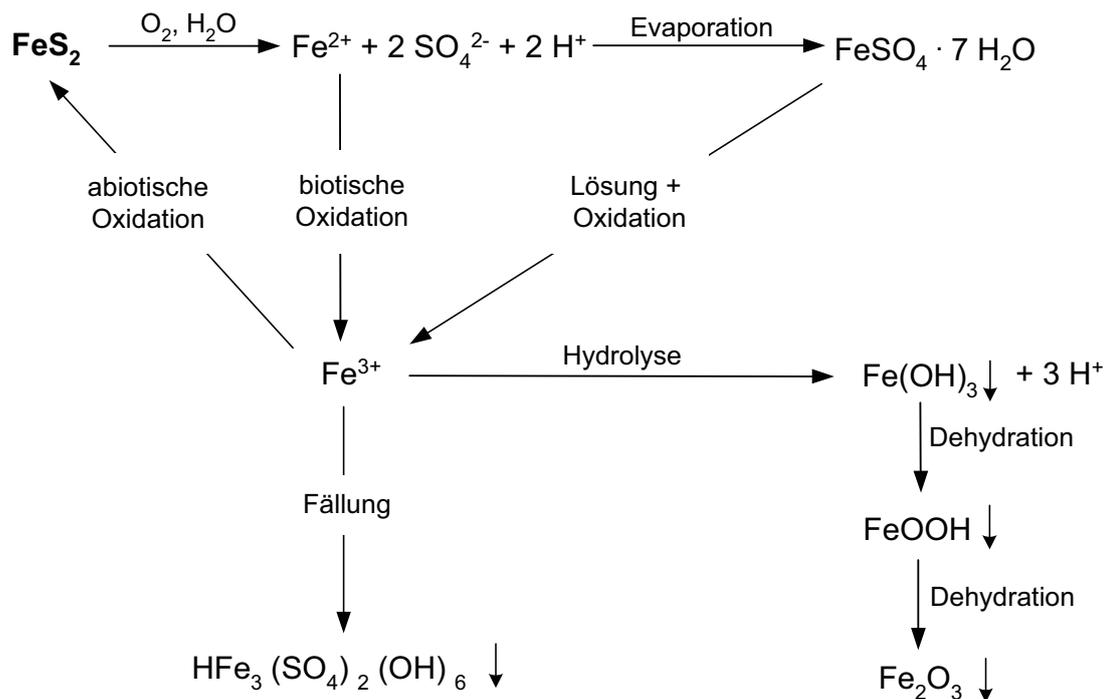
## **2 Zielsetzung und Aufgabenstellung**

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Kurzzeit-Testmethode zur Quantifizierung der Sauerwasserbildung und zur Prognose des langfristigen Verwitterungsverhaltens sulfidhaltiger Abgänge der bergbaulichen Rohstoffgewinnung und hütten-technischen Aufarbeitung.

Die Aufgabe bestand darin, die Aussagefähigkeit der entwickelten Kurzzeit-Testmethode anhand verschiedener Referenzobjekte nachzuweisen und ggf. das erforderliche Neutralisationsmittelpotential zu quantifizieren. Diese Quantifizierung sollte über ein Berechnungsverfahren erfolgen und die Bereitstellung von Neutralisationsmittelkonzentrat über den Einsatz einfacher Aufbereitungsmethoden erreicht werden. Der experimentelle Nachweis der Sauerwasserverminderung sollte durch Langzeittests im Labor-, Technikums- und Feldmaßstab mit Hilfe von Sperrschichten geführt werden.

### 3 Reaktionsmechanismen der Sulfidoxidation

Sauerwasser bildet sich beim Aufschluss bestimmter Metallsulfide in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser. Das für die Sauerwasserbildung bedeutendste Metallsulfid ist der Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ). Die wichtigsten Reaktionen bei der natürlichen Pyritverwitterung sind in **Abbildung 1** dargestellt.



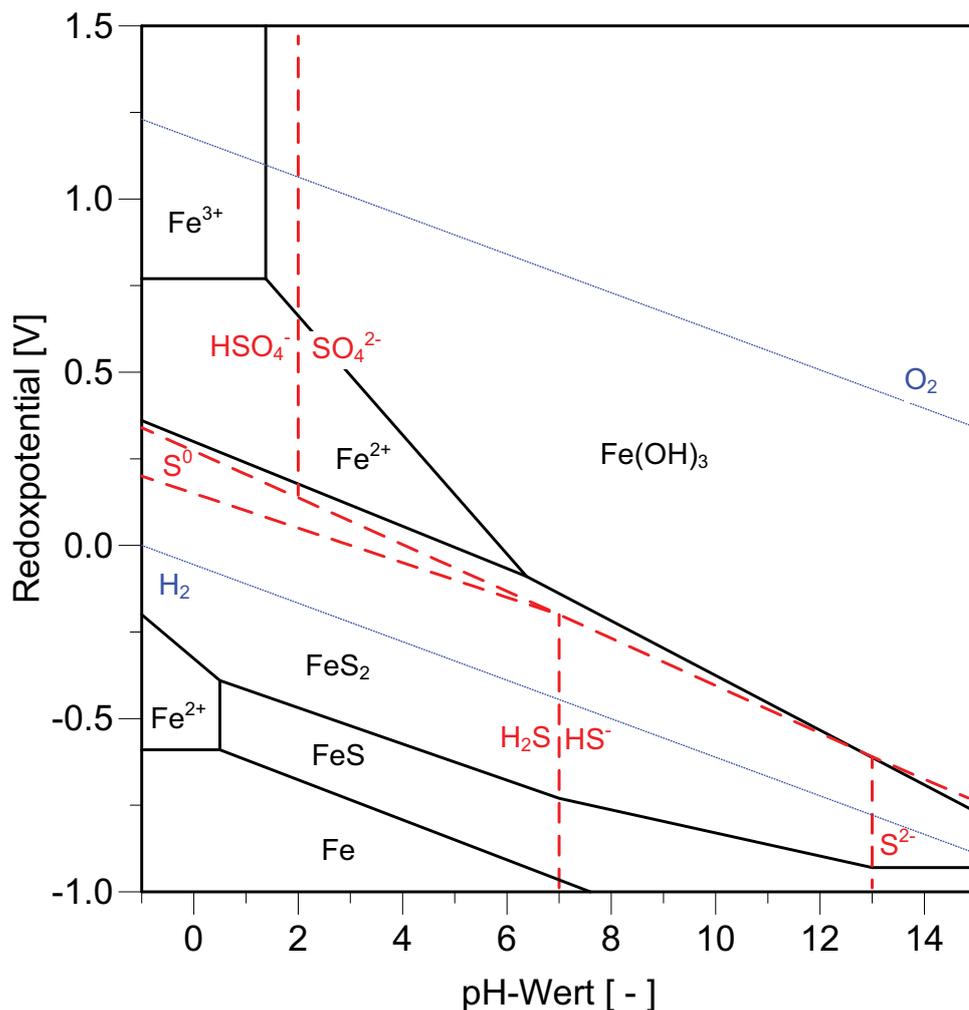
**Abbildung 1:** Schema der Reaktionen bei der natürlichen Pyritverwitterung, nach [101]

Neben der Säurebildung und der Freisetzung von Eisen- und Sulfat-Ionen werden eine Reihe von Begleitreaktionen induziert. Darunter fallen die Aluminiumfreisetzung bei der Auflösung von Silikaten, die Schwermetallfreisetzung aus vorhandenen anderen Schwermetallsulfiden sowie die Säurepufferung durch Auflösung von Karbonaten.

Die Quantifizierung aller sauerwasserbildenden Teilprozesse ist die Voraussetzung für die Konzeptionierung langzeitstabiler Verminderungsmaßnahmen. Da die Teilprozesse der Sauerwasserbildung im allgemeinen einen großen Zeitraum benötigen, sind Testmethoden gefordert, die die Langzeitreaktionen auf einer kurzen Zeitskala abbilden können.

### 3.1 Reaktionen unter natürlichen Bedingungen

Zur Beurteilung des Verwitterungsverhaltens von Metallsulfiden können  $E_h$ -pH-Diagramme [18] herangezogen werden. Aus dem in **Abbildung 2** dargestellten  $E_h$ -pH-Diagramm für das System Fe-S-H<sub>2</sub>O gehen die Stabilitätsbedingungen für FeS<sub>2</sub> bei 25 °C hervor. Es wird deutlich, dass FeS<sub>2</sub> nur unter reduzierenden Bedingungen stabil ist, während im oxidierenden Milieu, abhängig vom pH-Wert, entweder unlösliches Fe(OH)<sub>3</sub> oder gelöstes Fe<sup>2+/3+</sup> thermodynamisch begünstigt ist [109].



**Abbildung 2:**  $E_h$ -pH-Diagramm für das System Fe-S-H<sub>2</sub>O bei 25 °C, nach [109]

Unter natürlichen Bedingungen erfolgt die Pyritoxidation durch miteinander verknüpfte abiotische und biotische Redoxreaktionen [156]. Einflussfaktoren sind der pH-Wert, die Temperatur, der Sauerstoffgehalt der wässrigen Phase, die spezifische Oberfläche, das Säurepufferungsvermögen der Begleitminerale, die hydraulische Durchlässigkeit und die mikrobiologische Aktivität [84].

Als Startreaktion wird die relativ langsame direkte Oxidation des Sulfidschwefels durch Luftsauerstoff bei mittlerem pH-Wert bezeichnet [112]. Reaktionsprodukte sind zweiwertiges Eisen und Schwefelsäure:



Nach der Oxidation des Sulfidschwefels wird bei Anwesenheit von Sauerstoff das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem Eisen oxidiert (Gl. 3-2), das bei pH-Werten > 2,8 als Eisen(III)hydroxid (Gl. 3-3), verbunden mit einer weiteren Senkung des pH-Wertes, ausfällt [43]:



Bei vollständiger Oxidation des Pyrits und einer anschließenden Ausfällung von  $\text{Fe(OH)}_3$  entstehen 4 Mol  $\text{H}^+$  pro Mol  $\text{FeS}_2$ . Die Pyritazidität (Gl. 3-5) resultiert damit aus der Summe von Sulfidazidität (Gl. 3-1) und Eisenazidität (Gl. 3-4) [205] :



Sinkt der pH-Wert auf < 4, erfolgt in Gegenwart von Fe(III)-Ionen die „schnelle“ Oxidation von Pyrit [180]:



Grundsätzlich sind gelöster Sauerstoff und Eisen(III)-Ionen Oxidationsmittel für Pyrit [121]. Aus **Abbildung 3** geht hervor, dass unter sauren Milieubedingungen die Eisen(III)-Ionen die Oxidationsrate bestimmen. Die Wirksamkeit von gelöstem Sauerstoff beschränkt sich im wesentlichen auf die Oxidation des Reduktionsproduktes  $\text{Fe}^{2+}$ .