

**Geochemische Prozesse  
in Halden des Kupferschieferbergbaus  
im südöstlichen Harzvorland**

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt  
von Diplom-Mineralogen Jens-Uwe Mibus

geboren am: 19.05.1967 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Beuge, Freiberg  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Gläßer, Halle/Saale  
PD Dr. rer. nat. habil. Horst-Jürgen Herbert, Braunschweig

Tag der Verleihung: 4. Mai 2001



*Babett gewidmet*



---

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Vorwort</b>	
<b>1 Einführung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Charakterisierung des Untersuchungsgebietes</b> .....	<b>3</b>
2.1 Einbettung der Thematik .....	3
2.2 Geologie .....	3
2.2.1 Geologischer Bau und geologische Entwicklung .....	3
2.2.2 Gesetzmäßigkeiten der Verbreitung und Ausbildung des Kupferschiefers .....	5
2.2.3 Metallogenese des Kupferschiefers .....	8
2.3 Bergbau .....	10
2.4 Untersuchungsobjekte .....	11
2.4.1 Auswahlkriterien .....	11
2.4.2 Halde des Zirkelschachtes bei Klostermansfeld .....	11
2.4.3 Halde des Schachtes Bernard-Koenen II bei Nienstedt .....	12
2.4.4 Weitere Halden .....	12
<b>3 Untersuchungsmethodik</b> .....	<b>13</b>
3.1 Probenahme .....	13
3.2 Probenvorbereitung .....	13
3.3 Phasenuntersuchungen .....	13
3.4 Geochemische Untersuchungen .....	16
<b>4 Ergebnisse der Felduntersuchungen</b> .....	<b>19</b>
4.1 Physikalische Verwitterung .....	19
4.1.1 Temperatur- und Feuchtigkeitsregime .....	19
4.1.2 Korngrößenzusammensetzung des Haldenmaterials .....	19
4.2 Mineralogische Charakteristik des Haldenmaterials .....	20
4.2.1 Mikroskopisches Bild im Schliff .....	20
4.2.2 Mineralzusammensetzung des Gesamtmaterials in der Halde Zirkelschacht .....	22
4.2.3 Verteilung innerhalb der Kornfraktionen .....	25
4.2.4 Vertikale Variabilität der Mineralzusammensetzung .....	25
4.2.5 Bilanzierung der Löseverluste .....	27
4.2.6 Sekundärminerale auf Einzelstücken .....	30
4.2.7 Repräsentanz der Einzeluntersuchungen .....	34

---

4.3	Geochemische Charakteristik des Materials der Halde Zirkelschacht	34
4.3.1	Chemische Zusammensetzung	34
4.3.2	Vertikale Variabilität der Elementzusammensetzung	35
4.3.3	Statistische Zusammenhänge in der Elementzusammensetzung	36
4.4	Zusammensetzung der Haldensickerwässer	39
4.4.1	Analytische Charakterisierung	39
4.4.2	Ionenzusammensetzung und Reaktionen	39
4.4.3	Gesamtdarstellung und Entwicklungstrends	41
4.5	Charakterisierung des Stoffaustrages	42
4.5.1	Frachten emittierter Inhaltsstoffe	42
4.5.2	Zeitliche Variabilität der Sickerwasserkonzentration der Halde Nienstedt	43
4.5.3	Mittlere Verweilzeit der Wässer in der Halde Nienstedt	44
4.5.4	Prognostische Entwicklung der Sickerwässer der Halde Nienstedt	45
4.5.5	Schwefelisotopie der Feststoffe und Sickerwässer der Halden	46
4.6	Zusammensetzung der Gasphase in der Halde Zirkelschacht	49
4.7	Diskussion	50
<b>5</b>	<b>Säulenversuche</b>	<b>53</b>
5.1	Versuchsziel	53
5.2	Versuchsdurchführung	53
5.2.1	Säulenaufbau	53
5.2.2	Versuchsregime	54
5.2.3	Beprobung	54
5.3	Versuchsergebnisse	55
5.3.1	Sickerzeit der Lösung	55
5.3.2	Charakteristik der Wässer	55
5.3.3	Teilversuch Perkolatation I (P I)	55
5.3.4	Teilversuch Gleichgewicht (G)	59
5.3.5	Teilversuch Perkolatation II (P II)	60
5.4	Sättigung zu Mineral- und Gasphasen	62
5.5	Methodisch bedingte Unsicherheit	63
5.6	Diskussion	64

---

<b>6</b>	<b>Geochemisches Modell der salinaren Haldensickerwässer</b>	<b>65</b>
6.1	Theoretische Grundlagen	65
6.1.1	Problemstellung	65
6.1.2	Lösungsansätze	65
6.1.3	Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer	66
6.1.4	Modellierung von Gleichgewichten	69
6.2	Zielstellung und Strategie der Modellierung	70
6.3	Auswahl von Modell, Software und Datenbasis	71
6.4	Randbedingungen	74
6.5	Berechnungsablauf	74
6.6	Ergebnisse der Simulationsrechnungen	75
6.6.1	Hauptkomponenten	75
6.6.2	Simulation der Bleilöslichkeit	77
6.6.3	Simulation der Kupferlöslichkeit	79
6.6.4	Simulation der Zinklöslichkeit	81
6.6.5	Simulation der Cadmiumlöslichkeit bei Gleichgewicht zur reinen Festphase	82
6.6.6	Simulation der Cadmiumlöslichkeit bei Bindung an eine Wirtsphase	82
6.7	Fehlerbetrachtung	85
6.8	Diskussion	86
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Schlußfolgerungen</b>	<b>88</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>

## Anhang

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie	IC	Ionenchromatographie
AES	Atomemissionsspektrometrie	ICP-AES	AES mit induktiv gekoppeltem Plasma
CL	Kathodenlumineszenz	ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
CNS	Elementaranalyse	PE	Polyethylen (HDPE Hochdruck-PE)
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz	PP	Polypropylen
F-AAS	AAS mit Flammenanregung	REM	Rasterelektronenmikroskop
F-AES	AES mit Flammenanregung	XRD	Röntgendiffraktometrie
GF-AAS	AAS mit Graphitrohanregung		

### Symbole und Einheiten

a	Aktivität	R	Anzahl der Verbindungen
A	Fläche [m <sup>2</sup> ]	R	Residuum
A <sup>o</sup> , b	Debye-Hückel-Parameter [kg <sup>3/2</sup> /mol <sup>1/2</sup> ]	R	universelle Gaskonstante [kJ/mol·K]
B	Pitzer-Koeffizient	R <sub>u</sub>	unterirdischer Abfluß [mm/a]
c	Lösungskonzentration [mg/l] Lösung	t	Zeit [s], [min], ...
C	Pitzer-Koeffizient	T	Temperatur [°C], [K]
C	Konzentration einer Verbindung	T	Totalkonzentration eines Elementes
C <sub>T</sub>	Tritiumkonzentration [T.U.]	V	Volumen [m <sup>3</sup> ]
D	Durchmesser [mm]	w	Wassergehalt [%]
F	freie Konzentration einer Komponente	x	Feststoffkonzentration [Gew.-%], [mg/kg]
F	Lösungsfracht [t/a]	X	Anion, allgemein
F	Debye-Hückel-Term	X	Molenbruch
f(l)	Debye-Hückel-Term	z	Ionenladung
G	freie Enthalpie [kJ/mol]	Z	Ladungskonzentration [mol/kg]
I	Ionenstärke [mol/kg H <sub>2</sub> O]	α <sub>1</sub> , α <sub>2</sub>	Pitzer-Koeffizienten
I <sub>Ba</sub>	Basenaustauschindex	β <sup>(0)</sup> , β <sup>(1)</sup> , β <sup>(2)</sup>	Pitzer-Koeffizienten
J0(x), J1(x)	elektrostatische Terme	γ	Aktivitätskoeffizient
K	Gleichgewichtskonstante	θ	Pitzer-Koeffizient
K	Speicherkonstante [a]	λ	Wellenlänge
m	molale Lösungskonzentration [mol/kg] Lösungsmittel	λ(l)	Pitzer-Koeffizient
m	Masse [kg]	μ	chemisches Potential [kJ/mol]
M	molare Lösungskonzentration [mol/l] Lösung	μ	Pitzer-Koeffizient
M	Kation, allgemein	ν	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]
n	Stoffmenge [mol]	ν	Stöchiometrikoeffizient
n	Anzahl, allgemein	ξ	Reaktionslaufzahl
n	Porosität [-], [%]	ρ	Dichte [kg/dm <sup>3</sup> ]
N	Anzahl der Komponenten	σ	Standardabweichung
p	Zufluß allgemein [Menge/Zeit]	Σ	Summe
p, P	Druck [bar]	ΣΠ	totales Löslichkeitsprodukt
P	Wahrscheinlichkeit	τ	Verweilzeit im System [a]
p(G)	Partialdruck des Gases G [bar]	φ	osmotischer Koeffizient
q	Abfluß allgemein [Menge/Zeit]	Φ	Pitzer-Koeffizient
		Ψ	Pitzer-Koeffizient

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg. Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. P. Beuge, möchte ich für seine Anregung zu dieser interessanten Themenstellung, seine Diskussionsbereitschaft und viele fachliche Hinweise danken. Herrn Prof. Dr. W. Gläßer und Herrn PD Dr. H.-J. Herbert gilt mein Dank für die Übernahme der Koreferate.

Herrn Dr. V. Brendler vom Forschungszentrum Rossendorf und Herrn Dr. P. Schreck von der Universität Leipzig sei ganz herzlich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes, die wertvollen Anregungen und konstruktiven Gespräche gedankt. Besonders Herr Dr. Brendler hat durch sein Fachwissen, sein Interesse an der Thematik und zahlreiche Diskussionen die Fertigstellung der Arbeit sehr gefördert.

Vielfältige Unterstützung bei den umfangreichen analytischen Arbeiten leisteten insbesondere Herr Prof. Dr. W. Klemm, außerdem Herr Dr. R. Kleeberg, Frau Dr. M. Tichomirova und die Mitarbeiter der Labors des Institutes für Mineralogie, wofür ich mich bedanken möchte. Herrn Prof. Dr. D. Hebert, Frau Dr. S. Tesch, Herrn Dr. U. Kempe, Herrn Dipl.-Min. A. Massanek, Herrn Dr. J. Götze, Herrn Dipl.-Geol. D. Tondera, Herrn Gerlach (TU Bergakademie Freiberg) und Herrn Dr. G. Strauch (Umweltforschungszentrum Halle) gilt mein Dank für die Ausführung spezieller Messungen und technischer Arbeiten. Herr Dr. R. Knappik (VKTA Rossendorf) gab wertvolle Anregungen und technische Unterstützung bei der Durchführung der Säulenversuche. Herrn Prof. Dr. W. Voigt, Frau Dr. M. Bremer (TU Bergakademie Freiberg) sowie Herrn Dr. S. Hagemann (GRS Braunschweig) bin ich für die Datenbereitstellung und die Diskussion der Modellierungsergebnisse sehr dankbar.

Bei Herrn Dr. R. Starke sowie Herrn Dr. V. Dunger (TU Bergakademie Freiberg) möchte ich mich für die Projektzusammenarbeit bedanken. Herrn Dr. G. Knitzschke, Herrn Dr. S. König und den Mitarbeitern der GVV, Bergwerk Niederröblingen bin ich für die Bereitstellung umfangreichen Daten- und Informationsmaterials zum Kupferschieferbergbau sehr verbunden. Allen nicht genannten Mitarbeitern des Institutes für Mineralogie, besonders den damaligen Doktoranden der Brennhausgasse 5, und den Kollegen der G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft danke ich für viele interessante Gespräche und Hinweise.

Besonders herzlichen Dank möchte ich Babett und meinen Eltern für die vielfältige Hilfe, stetig neue Motivation und das anhaltende Verständnis über den gesamten Zeitraum der Arbeit sagen.

Die Arbeiten wurden durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie unter der Registrierung 02WA9366/1 gefördert.



## 1 Einführung

Der in Mitteleuropa seit Jahrhunderten währende Bergbau ging mit einer extensiven Nutzung der Ressourcen und einer Beeinträchtigung von Luft, Wasser und Boden einher. Die Auswirkungen sind sowohl untertage als auch obertage zu registrieren.

Der Abbau verursacht bis heute eine weiträumige Absenkung des Grundwasserspiegels, daraus resultierend eine Vergrößerung der Oxidationszone und den Anfall oft hochmineralisierter, saurer bergbaulicher Abwässer. Die Durchörterung des Gebirges und Hinterlassung untertägiger Hohlformen, verstärkt durch weitergehende Lösungserscheinungen in verkarstungsfähigen Gesteinen, führt zu einer Verringerung der mechanischen Stabilität des Untergrundes. Dem wird durch Hohlraumversatz soweit wie möglich begegnet. Neben der traditionellen Verwendung von taubem Nebengestein kommen zunehmend Abfallstoffe zum Einsatz.

Die für den obertägigen Betrachter jedoch markantesten Bergbauhinterlassenschaften stellen die Halden dar. Neben taubem Gestein wurden auch Erzanteile aufgehaldet, die in der jeweiligen Bergbauperiode noch nicht bekannt waren, nicht benötigt wurden oder nicht wirtschaftlich extrahiert werden konnten. Auch die sich ansiedelnde Nachfolgeindustrie lagerte Produktionsrückstände ab (Aufbereitungsabgänge, Schlacken, Aschen etc.).

Aufgehaldete Bestandteile werden unter der Einwirkung der Atmosphärien instabil, insbesondere wenn sie unter endogenen Bedingungen, unter Sauerstoffabschluß oder durch Evaporation entstanden sind. Dies ist in erster Linie mit einer Oxidation der Sulfide und einer Freisetzung von Schwefelsäure und Metallen verbunden. Leicht lösliche Komponenten unterliegen einem intensiven Austrag. Im Ergebnis sind viele Haldensickerwässer an Salzen und Schwermetallen hoch konzentriert. Die Wechselwirkung von Lösungen mit der festen und gasförmigen Phase kann eine Fixierung der Metalle durch Einbau in Speicherminerale oder durch Sorptionsprozesse bewirken. Generell stellen Bergbauhinterlassenschaften und speziell die Halden ein hohes und nur ungenau kalkulierbares Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt dar.

Häufig wird dieses Gefahrenpotential durch den Vergleich meßbarer Emissionen mit festgelegten Grenzwerten eingeschätzt. Diese Konzentrationen sind relativ einfach zu bestimmen, erlauben aber nur eine sehr pauschale Beurteilung. Die Untersuchung der Prozesse der Freisetzung, des Transportes und der Wiederfixierung von Schadstoffen in der Halde ist dagegen weitaus komplizierter, für die Ableitung belastbarer Aussagen zum Gefahrenpotential und der Langzeitwirkung jedoch unumgänglich.

Am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg wurden im Projekt „Untersuchungen gewässerrelevanter Einflüsse von Bergbauhalden in Abhängigkeit von der Standzeit“ (Förderkennzeichen des BMBF: 02 WA 9366/1) Untersuchungen an Bergbauhalden des WISMUT-Bergbaus im Erzgebirge und in Ronneburg sowie des Kupferschieferbergbaus im südöstlichen Harzvorland durchgeführt. In der vorliegenden Promotionsschrift werden die Untersuchungsergebnisse für die Kupferschieferhalden zusammengefaßt.

Die den einzelnen Bergbauepochen zuzuordnenden Halden im südöstlichen Harzvorland unterscheiden sich hinsichtlich Größe und Zusammensetzung sehr stark. Für die älteren Halden sind bei geringem Rauminhalt hohe Resterzkonzentrationen typisch. Die modernen Großhalden enthalten aufgrund veränderter Abbau- und Schüttechnologie geringere Anteile an Armerzen, weisen hinsichtlich ihrer Dimension jedoch andere Milieubedingungen auf. Seit Fortschreiten des Abbaus unter den Salzspiegel gelangten Salze auf die Halden und modifizieren durch die Salinität der Sickerwässer das geochemische Milieu und das Verhalten der Erzmetalle erheblich.

Aus dieser komplexen Problematik ergibt sich für die vorliegende Arbeit folgende Zielstellung:

- Die Prozesse der Verwitterung, Elementfreisetzung und -verlagerung sollen an ausgewählten typischen Halden erfaßt und quantifiziert werden. Dazu werden sowohl Felduntersuchungen als auch Laborexperimente durchgeführt. Besonderer Schwerpunkt liegt auf den Fixierungsmechanismen für Schwermetalle in der Halde. Durch welche Randbedingungen werden sie gesteuert? Wie ist deren Stabilität einzuschätzen?
- Aus der Kenntnis der Prozesse wird ein hydrogeochemisches Modell erstellt, welches in der Lage ist, unter Einbeziehung aller hydrologischen und geochemischen Randbedingungen, insbesondere der Salinität der Wässer, die relevanten Reaktionen zu beschreiben. Die Adjustierung der Parameter und Randbedingungen erfolgt am gegenwärtig meßbaren Zustand. Die Grenzen der Modellierbarkeit sind dabei klar zu zeigen. Das kalibrierte Modell soll anhand von belastbaren Prognoserechnungen wissenschaftlich fundierte Angaben über emittierte Salz- und Schwermetallfrachten in ihrer zeitlichen Entwicklung ermöglichen.
- Die Ergebnisse der Arbeit werden hinsichtlich der Umweltrelevanz der Halden unter Berücksichtigung der komplexen Situation der Bergbaufolgen in den Revieren diskutiert. Im Ergebnis sind Schlußfolgerungen für zu ergreifende Maßnahmen und den weiteren Umgang mit den Bergbauhalden zu ziehen.

## 2 Charakterisierung des Untersuchungsgebietes

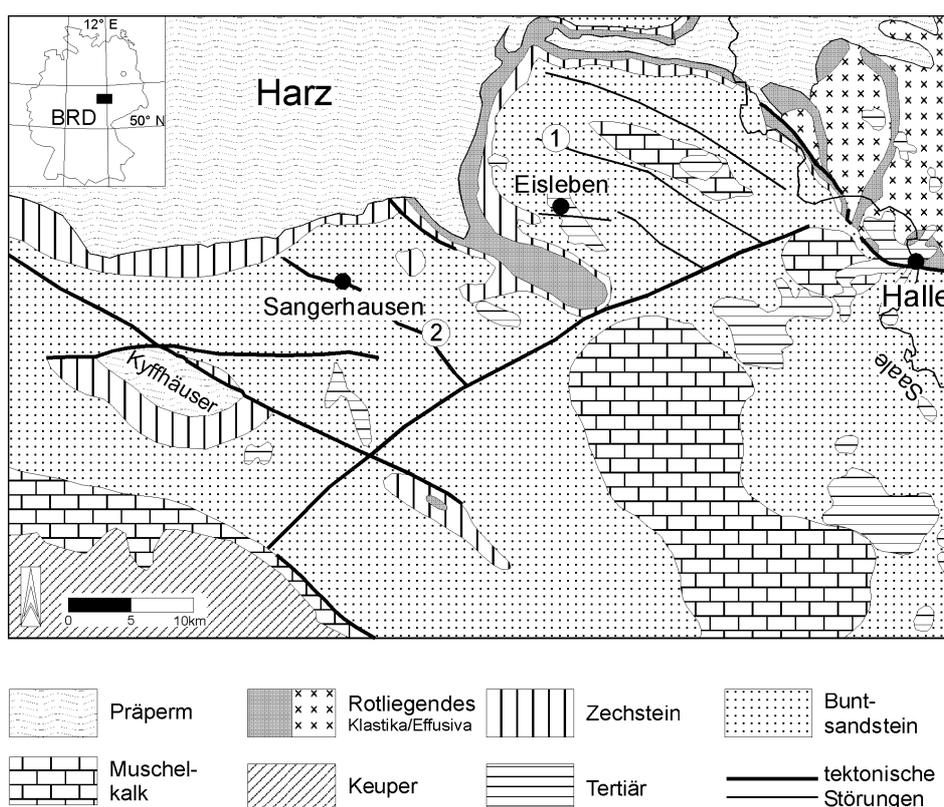
### 2.1 Einbettung der Thematik

Die Bergbaurelikte sind im Zusammenhang mit dem geologischen Umfeld und der bergbaulichen Aktivität zu betrachten. Die Verbreitung geologischer Einheiten im bergmännisch erschlossenen Bereich gibt die Zusammensetzung des aufgehaldeten Materials und die primären Bindungsformen potentieller Schadstoffe weitgehend vor. Darüber hinaus wird die weitere Schadstoffmigration außerhalb der Halde entscheidend durch die geologische und hydrogeologische Situation beeinflusst. Aus diesem Grund wird hier eine kurze Charakteristik des geologischen Umfeldes, der Kupferschieferlagerstätte und des Bergbaus gegeben.

### 2.2 Geologie

#### 2.2.1 Geologischer Bau und geologische Entwicklung

Das Untersuchungsgebiet umfaßt die traditionellen Bergbaureviere im Verbreitungsgebiet des Kupferschiefers im südöstlichen Harzvorland und untergliedert sich in die Mansfelder und die Sangerhäuser Mulde. Einen Überblick gibt Bild 2.1.

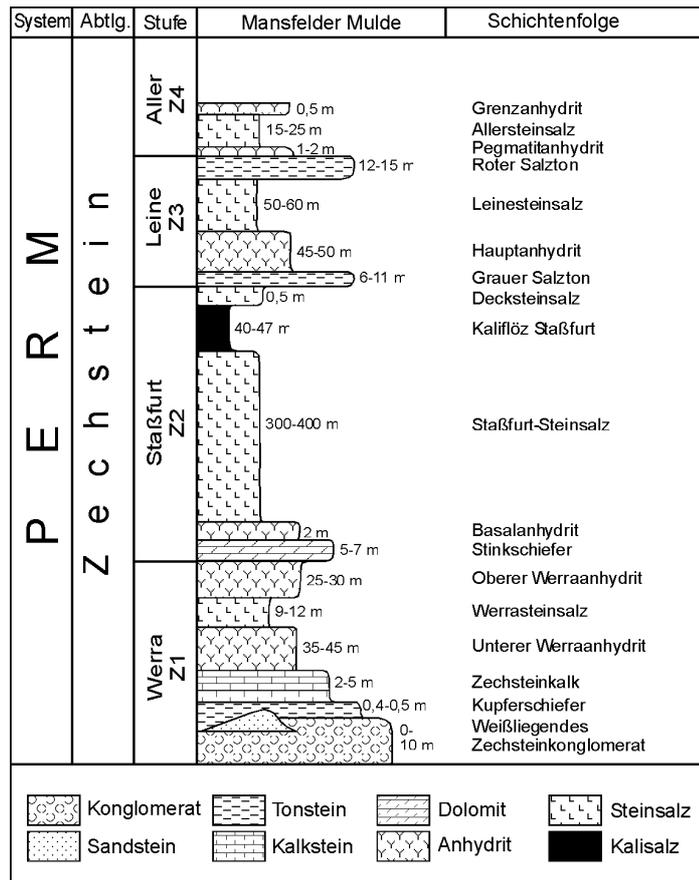


**Bild 2.1:** Geologische Übersichtskarte des südöstlichen Harzvorlandes ohne quartäre Bildungen (nach KÖLBEL, 1962; Tektonik nach KNITZSCHKE & KAHMANN, 1990) ① Halde Zirkelschacht, ② Halde Schacht Koenen II (Nienstedt)

An der Wende zum Oberkarbon begann mit der sudetischen Phase die Auffaltung der rhenohercynischen Zone des varistischen Gebirges. Im zum Saar-Saale-Trog gehörenden Untersuchungsgebiet erfolgte während des Rotliegenden unter trockenen und oxidierenden Bedingungen die Sedimentation der Abtragungsprodukte mit Mächtigkeiten bis zu 800 Metern (GERLACH, 1986). Die Gesteine bestehen aus Ton-, Schluff- und Sandsteinen sowie Konglomeraten. Der Übergang zum Zechstein wird durch das Weißliegende bzw. das äquivalente Zechsteinkonglomerat gebildet.

Infolge langsamer Absenkung transgredierte das Zechsteinmeer von Norden über das weitgehend nivellierte Relief der Gesteine. Die beginnende marine Sedimentation dauerte bis in die Trias an. Zunächst kam unter euxinischen Verhältnissen feinklastisches, organikreiches Material zur Ablagerung, der spätere Kupferschiefer. Das unmittelbare Hangende des Kupferschiefers bildet der Zechsteinkalk. Die Mächtigkeit des Kupferschiefers liegt bei ca. 0,4 bis 0,5 m, die des Zechsteinkalkes bei durchschnittlich 5 m (FULDA & HÜLSEMANN, 1930). An den aufragenden Strukturen weist der Kupferschiefer in der Mansfelder Mulde heute ein Ein-

fallen von 5 bis 10° zum Inneren der Mulde auf. Die marine Sedimentation setzte sich mit der Ablagerung feinklastischer und chemischer Sedimente, die im Untersuchungsgebiet durch vier saline Zyklen vertreten sind, fort. Die Ablagerung fand in der Reihenfolge Karbonat - Sulfat - Steinsalz - Kalisalz statt. Die Gesamtmächtigkeiten liegen bei mehreren hundert Metern (FULDA & HÜLSEMANN, 1930). Es werden bedeutende Abweichungen vom Normalprofil beobachtet, die bereits primär angelegt oder halokinetisch bzw. im Randbereich der Muldenstrukturen subrosiv bedingt sind (BLEI & JUNG, 1962). Die Schichten des Zechsteins streichen am Nordrand von Mansfelder und Sangerhäuser Mulde, am Hornburger Sattel und am Kyffhäuser aus. Ein Normalprofil des Zechsteins in der Mansfelder Mulde wird in Bild 2.2 gegeben.



**Bild 2.2:** Geologisches Profil des Zechsteins der Mansfelder Mulde (nach SEIDEL & ZIMMERMANN, 1994)

Nach dem Rückzug des Zechsteinmeeres setzte die terrestrische Ablagerung des Buntsandsteins ein. Die Schichten bestehen weitestgehend aus Klastika (Sandsteine mit eingelagerten Rogensteinen, Schieferton) mit vereinzelt Gipschichten. Die Gesamtmächtigkeit beträgt bis zu 700 m (RADZINSKI, 1967). In weiten Teilen der Mansfelder und Sangerhäuser Mulde steht der Buntsandstein, teils unter Lockergesteinsbedeckung, an. Im Zentrum der Mansfelder Mulde ist noch Muschelkalk anzutreffen.

Während der alpidischen Gebirgsbildung stellte das Untersuchungsgebiet eine Hebungszone dar, so daß bis zur Oberkreide eine Sedimentationslücke besteht. Jedoch fanden in dieser Zeit umfangreiche halokinetische Bewegungen statt. Im Tertiär bildeten sich in den tektonisch und subrosiv angelegten Senken vorwiegend terrestrische Braunkohlen. Während des Pleistozäns kam es im Verlauf der Elster- und Saalekaltzeit zu einer flächendeckenden Vereisung. Die Weichselkaltzeit hinterließ eine weitreichende Lößbedeckung. Die holozänen Ablagerungen bestehen überwiegend aus sandig-tonigen Auen- und Seesedimenten.

Der tektonische Aufbau des Gebietes wird durch intensive bruchtektonische Bewegungen gegen Ende des Mesozoikums geprägt. Im Subsalinar liegt ein System herzyn streichender Leistenschollen vor, die durch erzgebirgische Elemente durchsetzt werden (JUNG, 1965; KÖNIG, 1991). Die für den Mansfelder Bergbau wichtigsten Störungen sind die Zimmermannsschächter Störungszone, der Freieslebenschächter und der Martinsschächter Flözgraben.

Ein bedeutendes Element stellt die Mobilität des Salinars dar, welche zu Salzabwanderungs- und -anstaugebieten führt. Die Subrosion führte zu einer starken Reduzierung der salinaren Schichtfolgen und zum Brüchigwerden des Buntsandsteins. Am Beckenrand sind die Salzgesteine komplett abgelaugt worden. Es folgt eine Übergangszone, in der noch Anhydrit bzw. Gips vorliegen. Zum Muldeninneren schließt sich der Bereich noch vorhandenen Halites an (Salzspiegel bei -145 m NN), wo derzeit die Subrosion stattfindet.

### **2.2.2 Gesetzmäßigkeiten der Verbreitung und Ausbildung des Kupferschiefers**

Der Kupferschiefer stellt ein horizontbeständiges Sediment an der Basis des mitteleuropäischen Zechsteins dar und ist durch erhöhte Metallkonzentrationen gekennzeichnet. Er ist auf einer Fläche von 600 000 km<sup>2</sup> in Polen, Norddeutschland, den Niederlanden bis nach England (lokale Bezeichnung *Marl Slate*) verbreitet (KNITZSCHKE & KAHMANN, 1990). Der Kupferschiefer überlagert in weiten Teilen des Zechsteinbeckens die bis über 1000 m mächtigen Molassesedimente des Oberrotliegenden (*Saxon*). Im Gegensatz zur gleichmäßigen Beckenausbildung im Norden bestand im südlichen Bereich durch aufragende Grundgebirgsschwellen eine Gliederung in Teilbecken (RENTZSCH, 1964; ERZBERGER et al., 1968). Die Sedimentation erfolgte innerhalb eines kurzen Zeitraumes von 10<sup>4</sup> bis maximal 10<sup>5</sup> a bei geringen Wassertiefen

(< 1000 m) unter euxinischen Bedingungen (WEDEPOHL, 1964, 1994).

Der Kupferschiefer ist ein kohlig-bituminöser Tonmergel bis Mergelstein. Am petrographischen Aufbau sind Calcit, Dolomit, Quarz, Feldspäte, Illit, Chlorit und Bitumen beteiligt (KNITZSCHKE, 1966), deren Anteile mit der paläogeographischen Position variieren (RENTZSCH, 1974). Anhand des Wechsels karbonatischer und silikatischer Anteile können drei Zyklen ausgehalten werden (RENTZSCH, 1965b; GERLACH & KNITZSCHKE, 1978). Im allgemeinen ist vom Liegenden zum Hangenden eine Abnahme der silikatischen Bestandteile und des organischen Kohlenstoffs sowie eine Zunahme des Karbonatanteiles zu beobachten (JUNG et al., 1974).

Der Kupferschiefer ist in einem ca. 150 km breiten Saum am Südrand des Zechsteinbeckens polymetallisch vererzt. Für das gesamte Verbreitungsgebiet wird eine Bilanz von  $10^9$  t Cu + Pb + Zn angegeben (RENTZSCH, 1974). Aber auch andere größtenteils für Schwarzschiefer typische Elemente sind im Kupferschiefer angereichert: V, Co, Ni, Se, Mo, Pd, Ag, In, Re, Pt und Au (HAMMER et al., 1990). Eine Zusammenstellung von Literaturdaten zeigt Tabelle 2.1.

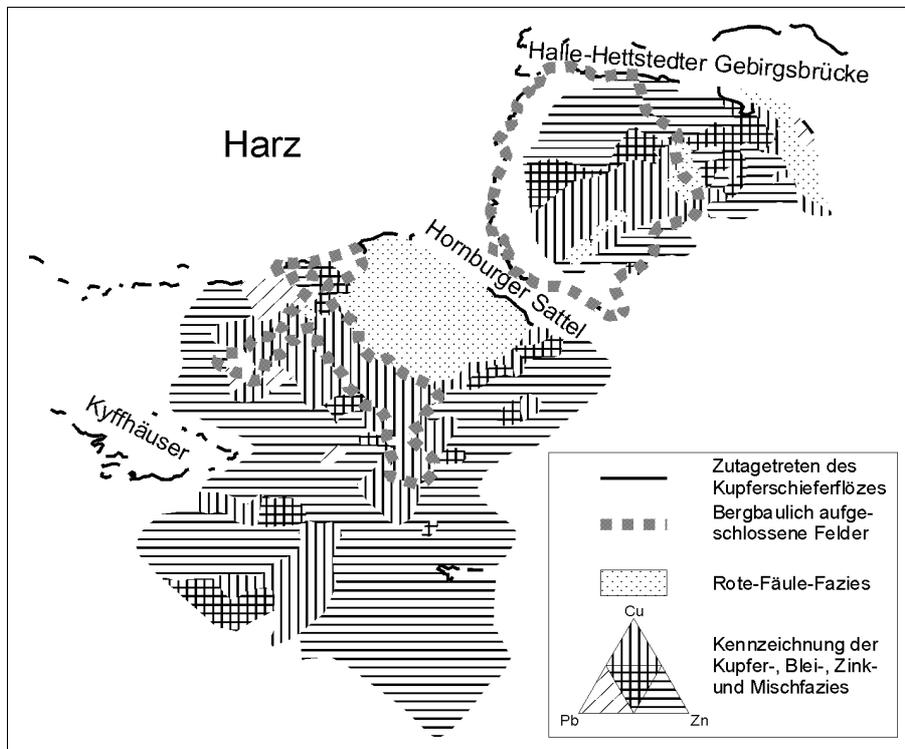
**Tabelle 2.1:** Spurenelementgehalte in Ton- und Schwarzschiefern sowie im Kupferschiefer, Angaben in mg/kg

Element	Tonsteine WEDEPOHL (1968)	Schwarzschiefer VINE & TOURTELOT (1970)	Schwarzschiefer HAMMER et al. (1988)	Kupferschiefer Sangerhäuser Mulde HAMMER et al. (1988)
V	130	150	500	200 - 3 700
Cr	90	100	110	67 - 386
Mn	850	150	340	310 - 3 000
Co	19	10	27	21 - 1 750
Ni	68	50	63	42 - 468
Cu	45	70	79	20 - 76 900
Zn	95	< 300	270	87 - 20 700
Ge	1,6	-	1	8,0 - 14,5
As	10	-	24	2,5 - 2 000
Se	0,6	-	4,3	11,4 - 163
Mo	2,6	10	83	11 - 731
Ag	0,07	< 1	0,8	1,6 - 1 800
Sb	1,5	-	4,3	1,0 - 66,8
Re	-	-	-	0,24 - 27,3
Au	0,005	-	0,0147	< 0,021 - 7,27
Pb	20	20	33	90 - 12 100
Th	12	-	9,8	8,7 - 17,2
U	3,7	-	23	6,8 - 673

Erhöhte Buntmetallkonzentrationen bis zur Bauwürdigkeit treten über den mächtigen Rotliegendströgen auf (u.a. ERZBERGER et al., 1968; RENTZSCH, 1981; HAMMER et al., 1990). EUGSTER (1985) verweist auf die stratigraphische und geochemische Kohärenz der bituminösen Schiefer mit den red-bed-Lagerstätten im Liegenden und den Evaporiten im Hangenden.

Das Auftreten der Reicherzzonen in der Umgebung der *Roten Fäule* wurde bereits durch

FREIESLEBEN (1815) beschrieben. Es handelt es sich um rot gefärbte, vertaubte Bereiche schichtförmiger oder klüftiger Ausbildung, in denen Hämatit stabil ist. Die Rote Fäule durchsetzt, ausgehend von Schwellen, diskordant ( $<1^\circ$ ) das Kupferschieferflöz und beeinflusst die Verteilung der Erzmehalle entscheidend (u.a. KAUTZSCH, 1942; FREESE & JUNG, 1965; HAMMER et al., 1990; RENTZSCH, 1965a, 1991).



**Bild 2.3:** Verbreitung der geochemischen Fazies im Kupferschiefer des südöstlichen Harzvorlandes (nach ERZBERGER et al., 1968, vereinfacht)

Die Erzmehalle unterliegen einer lateralen und vertikalen Faziesdifferenzierung, welche durch die Redoxverhältnisse, die Verfügbarkeit an reduziertem Schwefel und die Löslichkeitsprodukte der einzelnen Buntmetallsulfide gesteuert wird (u.a. WEDEPOHL, 1964; KNITZSCHKE, 1966; HAMMER et al., 1990; KUCHA, 1990). In der Umgebung der Roten Fäule befindet sich eine Zone höchster Kupfer- und Silberanreicherung, gefolgt von einem Bleisaum und einem ausgedehnten (Blei-) Zinksaum. Im vertikalen Profil dominiert Cu in den liegenden, Pb und Zn in den hangenden Partien. Die Faziesenteilung und deren laterale Verbreitung im südöstlichen Harzvorland ist aus Bild 2.3 zu ersehen. Auch die Spurenelemente folgen einer Verteilung, die in erster Linie durch das Redoxpotential bestimmt wird. Parallel zur Elementzonierung verläuft die diffizilere Zonierung der Erzminerale. RENTZSCH & KNITZSCHKE (1968) definierten zehn Erzmineralparagenesen, deren Abfolge sich physikochemischen Gesetzmäßigkeiten unterordnet (SVERJENSKY, 1987).

Die Erzminerale treten in Körnern, Fasern oder Linsen von 20 bis 70, vereinzelt 300 µm Größe oder auch als Lineale und Konkretionen auf und passen sich in das lagige Gefüge ein (KNITZSCHKE, 1961, 1966). Neben framboidalem Pyrit (SCHNEIDERHÖHN, 1926) sind vielfältige Verdrängungsgefüge zu beobachten, meist ersetzen die Buntmetallsulfide den frühdiagenetischen Pyrit oder rekristallisierte Karbonate (OSZEPALSKI, 1994; HEPPEHEIMER, 1995).

Die Schwefelisotopie mit  $\delta^{34}\text{S} = -32$  bis  $-39$  ‰ in den Pyriten und  $\delta^{34}\text{S} = -25$  bis  $-37$  ‰ in den Buntmetallsulfiden läßt den Schluß auf bakterielle Sulfatreduktion zu (MORAWSKY, 1969). Die Zunahme von  $^{34}\text{S}$  zum Hangenden weist auf ein zumindest teilweise geschlossenes Reservoir hin (NIELSEN, 1979). Die Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie der Karbonate zeigt nach HAMMER et al. (1990) im Bereich der Roten Fäule oxidative Einflüsse durch meteorische Wässer an. WEDEPOHL et al. (1978) leiteten aus Bleisotopenuntersuchungen an Galeniten des Kupferschiefers ein Modellalter für die Depositionszeit von 250 Ma ab. Jüngere Untersuchungen von HAMMER et al. (1987) ergaben bei vergleichender Auswertung nach unterschiedlichen Entwicklungsmodellen ein Pb/Pb-Modellalter von 270 bis 240 Ma. Abschätzungen der Bleiquelle sprechen für eine Mischung aus Krustenblei und Mantelanteilen. Die paläomagnetische Datierung der Roten Fäule in polnischen Kupferschieferlagerstätten deutet auf ein Alter von 230 ( $\pm 10$ ) bis 240 ( $\pm 10$ ) Ma hin (JOWETT et al., 1987).

Neben der schichtgebundenen existiert eine klufftgebundene Mineralisation im Kupferschiefer, die sogenannte Rückenvererzung. Es werden vier Paragenesen unterschieden, welche deutliche Parallelen zu den Grundgebirgsabfolgen aufweisen (eba-, fba-, Bi-Co-Ni-Äquivalente), jedoch tiefer temperiert sind (GERLACH, 1992). Mit Pb/Pb-Modellaltern von 140 bis 190 Ma sind die Mineralisationen ins Mesozoikum zu stellen. Die Vererzungskomponente entstammt weitgehend dem Kupferschiefer, so daß der Anteil azendent zugeführter Metalle gering ist (GERLACH, 1986).

### 2.2.3 Metallogenese des Kupferschiefers

Über den Ablauf der lagerstättenbildenden Prozesse im Kupferschiefer bestehen nach wie vor konträre Auffassungen. Für die Herkunft der Metalle und Anreicherungsmechanismen im Kupferschiefer wurde bisher eine Vielfalt von Möglichkeiten diskutiert:

1. Fällung aus Meerwasser (BRONGERSMA-SANDERS, 1965),
2. Festlandseinträge (OELSNER, 1959; WEDEPOHL, 1964),
3. Infiltration metallreicher Grundwässer (v. HOYNINGEN-HUENE, 1963),
4. submarin-hydrothermal-sedimentäre Bildungen in Verbindung mit intrusivem

- Tafelmagmatismus (BAUMANN et al., 1984; LEEDER et al., 1984),
5. Mobilisierung der Metalle aus den oberen Schichten des Rotliegenden im Zuge der Zechsteintransgression (WEDEPOHL, 1964, 1994; ERZBERGER et al., 1968)
  6. Laugung tieferer Gesteinsschichten durch salinar beeinflusste, oxidierende Lösungen, Aufstieg in tektonischen Schwächezonen (RENTZSCH, 1974, 1991; VAUGHAN et al., 1989; HAMMER et al., 1990; HEPPENHEIMER, 1995).

Moderne metallogenetische Theorien sehen die Anreicherungen der Metalle als Ergebnis eines mehrstufigen Prozesses mit einer syn- bis diagenetischen Metallzufuhr aus einer externen Quelle. Dabei wird aufgrund der Bindung bauwürdiger Konzentrationen an die Molassetröge zwischen saxothuringischer und rhenohertzynischer Zone des Varistikums eine genetische Beziehung zu den red-bed-Lagerstätten des Oberrotliegenden gesehen (RENTZSCH, 1974, 1981; HAMMER et al., 1990; SPECZIK, 1995; SUN & PÜTTMANN, 1997). Dabei können mehrere Stadien der Mineralisation unterschieden werden (VAUGHAN et al., 1989; KNITZSCHKE & KAHMANN, 1990; HEPPENHEIMER, 1995).

*Syngenetisches Stadium:* Im Zechsteinmeer wurden durch bakterielle Sulfatreduktion Pyrit und Buntmetallsulfide gefällt (WEDEPOHL, 1964; MORAWSKY, 1969). Dieser Mineralisationstyp ist durch Metallgehalte charakterisiert, die normalen Schwarzschiefern entsprechen. Durch Laugung der oberen Bereiche der Rotliegendesedimente fand im Zuge der Transgression eine Metallanreicherung statt (WEDEPOHL, 1994).

*Diagenetisches Stadium:* Die Prozesse zur Herausbildung der bauwürdigen Konzentrationen im Umfeld der Roten Fäule sind nach den neueren Untersuchungen in die Phase der Diagenese zu stellen (VAUGHAN et al., 1989; RENTZSCH, 1991; HEPPENHEIMER, 1995). In den Sedimenten des Rotliegenden mobilisierten zirkulierende salinare Grund- und Tiefenwässer die hauptsächlich an eisenoxidische Phasen fixierten Buntmetalle (EUGSTER, 1985) und stiegen an den Schwächezonen der Trogränder auf (RENTZSCH, 1974, 1991; HAMMER et al., 1990). An der Basis zum Zechstein kam es bei Kontakt der oxidierenden, metallhaltigen Salzlösungen mit dem Kupferschiefer zunächst zur Oxidation von organischem Material und Pyrit. In einiger Entfernung der oxidierten Bereiche (Rote Fäule) erfolgte die Präzipitation der Buntmetallsulfide infolge der Änderung der  $E_H$ -pH-Bedingungen. Durch ständige Nachlieferung der Lösungen breitete sich die Rote Fäule weiter aus und erzeugte dem Redoxgefälle und der Sulfidverfügbarkeit folgend die beschriebene Zonierung der Metalle (RENTZSCH, 1974, 1991; HAMMER et al., 1990). Dieser Prozeß wird von mehreren Autoren als lang anhaltend und kontinuierlich gesehen, so daß die Akkumulation großer Stoffmengen von der Sedimentation bis zur Spätdiagenese möglich war (VAUGHAN et al., 1989; HAMMER, et al., 1990).

Als Antrieb für die Zirkulationsprozesse werden die Kompaktion der Schichten durch zunehmende Versenkung (VAUGHAN et al., 1989; HEPPENHEIMER, 1995), Temperatur- und Salinitätsgradienten (RENTZSCH, 1991; KUCHA & PAWLIKOWSKI, 1986), Impulse durch Riftingprozesse in der mittleren Trias (JOWETT, 1986) sowie Salzdombildung gesehen (KUCHA, 1990).

*Epigenetische Mineralisation:* Als sicher epigenetische Bildungen sind die strukturgebundenen Vererzungen infolge der saxonischen Tektogenese zu sehen. Sie tragen jedoch nur lokalen Charakter und lieferten keine wesentlichen Impulse zur Stoffzufuhr.

### 2.3 Bergbau

Der Bergbau in der Mansfelder Mulde begann nachweislich gegen Ende des 12. Jahrhunderts (SPANGENBERG, 1572) und hat sich dem Kupferschieferausstrich folgend am Rand der Mansfelder Mulde ausgebreitet. Zeugen davon sind heute noch die kleinen Halden der Familienschächte in diesen Bereichen.

Mit steigendem Kupferbedarf und einem Fortschreiten des Bergbaus in größere Tiefen begann man Anfang des 16. Jahrhunderts mit dem Einsatz von Wasserkünsten und der Auffahrung der ersten bedeutenden Stollen. Mit Beginn des Dreißigjährigen Krieges kam der Mansfelder Bergbau zum Erliegen, um in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts nach Freierklärung des Bergbaus mit den großen Stollenauffahrungen im Mansfelder Revier wieder einzusetzen. Die Umstellung auf die maschinelle Wasserhebung ab 1785 ermöglichte ein rasches Fortschreiten des Tiefbaus. Zwischen 1807 und 1879 erfolgte die Auffahrung des 32 km langen Schlüsselstollens, welcher noch heute die Grubenbaue des Mansfelder Reviers entwässert.

Die in dieser und der darauffolgenden Zeit entstandenen Schächte zeichnen sich durch größere Tafelhalden aus, auf denen Kupferschiefer-Armerze (sogenannte Ausschläge) und Bergematerial (taubes Nebengestein) getrennt gelagert wurden (SEIDEL & ZIMMERMANN, 1994). Mit dem Tiefergehen des Bergbaus war ein Vorrücken zum Inneren der Mansfelder Mulde verbunden.

Im Jahr 1852 erfolgte die Gründung der „Mansfeldschen Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft“ mit Sitz in Eisleben (JANKOWSKI, 1995). In der Folgezeit verzeichnete die Gewerkschaft einen starken wirtschaftlichen Aufschwung. Mit Beginn des 20. Jahrhunderts verlagerte man die Förderung zunehmend auf die modernen Großschachtanlagen in der Mansfelder Mulde. Die Halden wurden nach verbesserter Technologie als Spitzkegelhalden geschüttet. Die gesonderte Lagerung der Armerze entfiel zunehmend.

Nach dem zweiten Weltkrieg erfolgte die zielgerichtete Verlegung des Bergbaus in das Sangerhäuser Revier. Die Betriebe wurden 1951 als VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck“ zusammengefaßt. Im Jahr 1949 begann der Schacht Sangerhausen (später Thomas-Münzer-

Schacht) mit der Produktion, es folgten 1958 und 1961 die Schächte Bernard-Koenen I und II. Im Jahr 1969 wurde der traditionsreiche Bergbau im Mansfelder Revier eingestellt (JANKOWSKI, 1995).

Mit der politischen Wende 1989 in der DDR und der wirtschaftlichen Umstellung war der ohnehin subventionierte Kupferschieferbergbau nicht mehr tragbar. Der Bergbau fand mit der letzten Schicht am 9. August 1990 auf dem Thomas-Münzer-Schacht sein Ende. Die Schächte wurden verwahrt und die Hüttenbetriebe weitestgehend geschlossen (LANGELÜTTICH, 1995).

## 2.4 Untersuchungsobjekte

### 2.4.1 Auswahlkriterien

Zur Bewertung des Verwitterungsverhaltens und des Schadstoffaustrages wurden Halden aus verschiedenen Bergbauepochen ausgewählt. Ein Schwerpunkt bei der Auswahl lag darin, eine Überlagerung der bergbaubedingten Umweltbelastung mit einer Beeinflussung durch nahegelegene Aufbereitungs-, Hütten- und andere Industrieanlagen oder Deponien auszuschließen.

### 2.4.2 Halde des Zirkelschachtes bei Klostermansfeld

Die Halde des ehemaligen Zirkelschachtes liegt ca. 2,5 km östlich von Klostermansfeld im westlichen Randbereich der Mansfelder Mulde (s. ① in Bild 2.1 und Bild 2.4). Der Zirkelschacht war von 1891 bis 1927 in Betrieb. Die im Schachtprofil aufgeschlossenen Lösungsrückstände der Evaporite und die fehlenden Salzgesteine zeigen, daß der Schacht im sub-



**Bild 2.4:** Ansicht der Halde Zirkelschacht von Südosten  
rosiv beeinflussten Gebiet lag (SEIDEL & ZIMMERMANN, 1994). Mit Gips und Anhydrit liegen noch ablaugbare Gesteine vor. Den geologischen Untergrund der Halde bilden die Tonsteine des Unteren Buntsandsteins und Lößlehm. Der Zirkelschacht liegt im Gebiet des Freieslebenschächter Flözgrabens.

Die Halde wurde als Flachhalde geschüttet. Sie nimmt eine Grundfläche von 15,2 ha ein, die Höhe beträgt 58 m. Im unteren Teil lagert Bergematerial (taubes Nebengestein) mit

- 95% Calcit und Dolomit
- 5% Anhydrit bzw. Gips, Sandsteine, Tonsteine, Konglomerate.

Weiterhin wird von sehr geringen Mengen Steinsalz berichtet (GVV, 1992), die aufgrund der

untertägigen Verbindung zum Ernst-Thälmann-Schacht auf die Halde gelangten, heute jedoch mit Sicherheit abgelaugt worden sind. Das Bergematerial besitzt ein Volumen von 3,2 Mio m<sup>3</sup>. Darüber wurden Kupferschiefer-Armerze (sogenannte Ausschläge) mit einem Volumen von ca. 0,45 Mio m<sup>3</sup> gesondert gelagert (Angaben nach GVV, 1992).

### 2.4.3 Halde des Schachtes Bernard-Koenen II bei Nienstedt

Die Halde des Schachtes Bernard-Koenen II (im weiteren als „Halde Nienstedt“ bezeichnet) befindet sich im südöstlichen Bereich des Sangerhäuser Reviers in unmittelbarer Nähe der Ortschaft Nienstedt (s. ② in Bild 2.1 und Bild 2.5). Die Halde wurde in der Zeit von 1964 - 1990 geschüttet. Den geologischen Untergrund



**Bild 2.5:** Ansicht der Halde Nienstedt von Nordosten

der Halde bilden Schiefertone und

Rogensteine des Unteren Buntsandsteins. Diese werden von einer 2 - 3 m mächtigen lehmigen Verwitterungszone bedeckt. Am östlichen Haldenfuß ist eine permanente, salzhaltige Sickerwasserquelle zu beobachten. Die Halde ist auf einer Fläche von 10,9 ha als Kegelhalde mit einer Höhe von 105 m geschüttet worden. Das Gesamtvolumen beträgt 5 Mio m<sup>3</sup> (GVV, 1992). Durch den Betreiber wird folgende, stark vereinfachte petrographische Zusammensetzung angegeben (GVV, 1992):

- |  |       |
|--|-------|
| • Calcit + Dolomit                               | 90 %  |
| • Anhydrit                                       | 7 %   |
| • Klastika (Tonsteine, Sandsteine, Konglomerate) | 2 %   |
| • Steinsalz                                      | 1 %   |
| • Kupferschiefer-Armerz                          | < 1 % |

### 2.4.4 Weitere Halden

Zu Vergleichszwecken wurden auch an älteren Halden mineralogische und geochemische Untersuchungen durchgeführt:

- Haldenkomplex „*Roter Berg*“ im Revier „*Heiliger Grund*“ (ca. 1500) bei Mansfeld
- Halden des „*Kreuzweger Reviers*“ (ca. 1750) bei Wolferode
- Halden des Reviers „*Röthgen*“ (ca. 1760) bei Wimmelburg
- Carolusschacht (1865) bei Morungen
- Walther-Schneider-Schacht (1968) bei Helbra

Vom Schneider-Schacht stellte Herr Dr. Schreck (Universität Leipzig) freundlicherweise fünf Schiffe von Armerz und Bergematerial zur Verfügung.

### 3 Untersuchungsmethodik

#### 3.1 Probenahme

*Feststoffproben:* Auf dem oberen Plateau der Halde des Zirkelschachtes wurde im März 1996 eine Bohrung im TUBEX-Verfahren (TUBE-EXcavation) niedergebracht. Bis zu einer Tiefe von 18 m wurden Kupferschiefer-Armerze durchbohrt und in Zwei-Meter-Abständen mittels Rammkernsondierung ( $D_i = 80$  mm, ab 4 m  $D_i = 60$  mm) beprobt. Es sind jeweils ca. 1 bis 1,5 kg Material entnommen und vor Ort unter Schutzgas ( $N_2$ ) in PE-Schläuche eingeschweißt worden, um nachfolgende Alterationen zu minimieren. Die Proben lagerten bei  $10 \pm 2$  °C. Das Bergematerial wurde aus einem Schurf im Südteil der Halde zwischen 0 bis 1 m Tiefe beprobt. Die Weiterbehandlung erfolgte analog zu den Bohrproben.

*Wasserproben:* Die Haldensickerwässer wurden als Schöpfproben aus der fließenden Welle entnommen. Es erfolgte eine Bestimmung der Feldparameter pH,  $E_H$ , Leitfähigkeit, Temperatur und  $O_2$ -Gehalt mit transportablen Meßgeräten (WTW Weilheim, Sensortechnik Meinsberg) sowie eine Membranfiltration (450 nm Celluloseacetat, Sartorius Göttingen). Eine Teilprobe zur Spurenelementbestimmung wurde im Verhältnis 1 : 100 mit konzentrierter  $HNO_3$  p.a. (Merck, Darmstadt) angesäuert. Die Proben lagerten bis zur Messung bei  $10 \pm 0,8$  °C.

*Gasmessungen:* Im Bohrloch der Halde Zirkelschacht wurde ein Gaspegel (HDPE,  $D_i = 50$  mm) mit einer Entnahmemöglichkeit in vier Tiefenintervallen zu je fünf Meter installiert. Zur Bestimmung der Hauptkomponenten  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $H_2S$  im Gaspegel kam ein Bodenluftprobenahmesystem BLPS-3 (META, Dresden) zum Einsatz.

#### 3.2 Probenvorbereitung

An einer Teilprobe der Feststoffe erfolgte die Bestimmung des Wassergehaltes nach DIN 18121. Die relative Standardabweichung des Verfahrens beträgt 5 % ( $n = 10$ ). Der Rest der Feststoffproben wurde bei 25 °C im Vakuum getrocknet, um Oxidationsvorgänge zu minimieren. Anschließend erfolgte die Abtrennung einer Teilprobe für die Säulenversuche. Nach dem Auslesen der Stücke  $> 2$  cm wurde am Rest der Probe eine Siebanalyse durchgeführt (Edelstahlsiebsatz mit Maschenweiten 0,063; 0,2; 0,56; 2,0 mm). Aus jeder Fraktion wurde ca. 1 g Probematerial im Achatmörser durch Handmahlung bis  $< 30$   $\mu m$  zerkleinert und homogenisiert.

#### 3.3 Phasenuntersuchungen

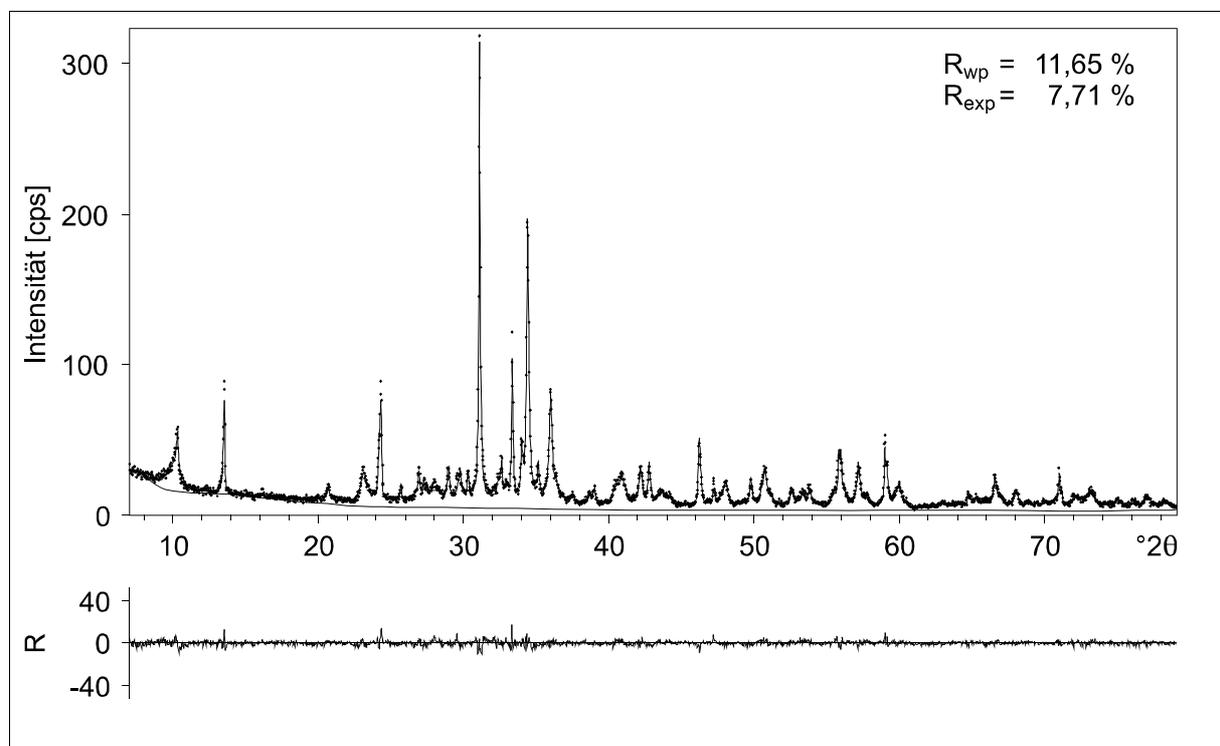
*Mikroskopie:* Schliffuntersuchungen wurden im Durchlicht an einem Jenapol (Carl-Zeiss-Jena) und im Auflicht an einem Axiophot (Zeiss, Oberkochen) durchgeführt. Weiterhin erfolgte die Untersuchung von Schliffen und Körnerpräparaten nach Bedampfung mit Kohlenstoff am

Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM 6400 (JEOL, Akishima, Japan) in Kombination mit dem EDX-System Noran Vantage (Noran Instruments, Middleton, WI, U.S.A.). Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Probenstrom von 0,26 nA (Schliffe) bzw. 0,11 nA (Körnerpräparate) gearbeitet. Zum Zeitpunkt der Messungen war mit dem Gerätesystem lediglich eine halbquantitative Auswertung der Spektren möglich.

*Röntgenpulverdiffraktometrie:* Aus den Pulverproben wurden texturarme Präparate im Al-Träger hergestellt. Die Messung erfolgte am URD 65 (Seifert-FPM, Freiberg) mit  $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung im Winkelbereich von 7 bis  $79^\circ 2\theta$  bei einer Schrittweite von  $0,03^\circ$  und einer Meßzeit von 5 s / Schritt. Die Rotation des Probenträgers verbesserte die Kornstatistik. In der qualitativen Auswertung konnten bis zu 10 Phasen identifiziert werden. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe eines automatisierten Rietveld-Algorithmus´ mit dem Programm BGMN (BERGMANN et al., 1997).

Als Parameter wurden zur Verfeinerung freigegeben:

- Gitterparameter, Linienverbreiterung durch Kristallitgröße
- anisotrope Linienverbreiterung für Muskovit
- Kaliumbesetzung im Muskovit
- Gitterverzerrung der Karbonate (Mg-, Mn-Substitution im Calcit)
- Texturkorrektur durch eine Kugel-Flächenfunktion (bis 6. Ordnung für Sphalerit)
- automatische Wahl des Background-Polynoms.



**Bild 3.1:** Übersichtsmessung, berechnetes Diffraktogramm und Differenzkurve einer Kupferschieferprobe (Probe P32, 10 Phasen, 667 Peaks, 144 Parameter)

Die Simulation der Spektren erfolgte nach Vorgabe der Startwerte in einem voll automatisierten Rechenlauf. Im Anschluß konnte der Grad der Spektrenanpassung durch geringfügige Änderungen der Texturkorrektur des Sphalerites in einem zweiten Rechenlauf verbessert werden. Das als Gütemaß herangezogene gewichtete Profilresiduum  $R_{wp}$  (BISH & POST, 1993) nimmt Werte im Bereich von 9,9 bis 13,2 % an (bei  $R_{exp} = 6,0$  bis 7,7 %). Ein Diagramm mit Meßwerten, simuliertem Spektrum und Differenzkurve zeigt Bild 3.1.

Eine Reihe physikalischer Einflüsse als mögliche Ursachen systematischer Fehler werden durch die Präparation und Aufnahmebedingungen minimiert bzw. durch die verwendete Software berücksichtigt.

- Die Mikroabsorption wirkt sich auf Phasen mit starkem Absorptionskontrast (Galenit, Pyrit) gegenüber der Matrix aus und kann bis zu einer gewissen Korngröße rechnerisch korrigiert werden (BRINDLEY, 1945). Die Voraussetzungen dafür sind durch Verwendung der günstigeren  $CoK\alpha$ -Strahlung und die geringe Kristallitgröße der Sulfide gegeben.
- Die Kornstatistik besitzt bei der Untersuchung des primär feinkörnigen Gesteins durch die Aufmahlung  $< 30 \mu m$  und die Probenrotation als Fehlerursache wenig Relevanz.
- Mit den verwendeten Kugel-Flächenmodellen ist die Korrektur starker Textureffekte auch bei mehreren bevorzugten Orientierungen möglich (KLEEBERG & BERGMANN, 1998).
- Ebenso wird die Linienverbreiterung durch den Algorithmus erfolgreich korrigiert. Bei niedrigsymmetrischen (reflexreichen) Phasen wie Albit können bei niedrigen Konzentrationen große Linienbreiten (damit zu hohe Konzentrationen) berechnet werden.

Für die Röntgenphasenanalyse können die in Tabelle 3.1 dokumentierten absoluten Standardabweichungen angegeben werden, die im untersuchten Meßbereich gelten. Die Bestimmungsgrenze liegt für die kubischen Sulfidminerale (geringe Reflexzahl bei hoher Intensität) und den Cerussit bei 0,5 %.

**Tabelle 3.1:** Standardabweichungen der quantitativen Röntgenphasenanalyse

Phase	Quarz	Muskovit	Albit	Calcit	Dolomit	Gips	Pyrit	Sphalerit	Galenit	Cerussit
s [Gew.-%]	0,4	0,8	0,4	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1

Verwitterungsminerale, die in dünnen Krusten auf dem stückigen Haldenmaterial vorliegen, gestatteten keine Untersuchung als herkömmliches Pulverpräparat. Deshalb wurde die vorsichtig pulverisierte Probe als sogenanntes „Schmierpräparat“ auf einem Siliziumträger in dünner Schicht aufgebracht. Die Messung erfolgte am RD 7 (Seifert-FPM, Freiberg) mit  $CuK\alpha$ -Strahlung und Sekundärmonochromator. Der Winkelbereich lag meist bei 10 bis 70° 2 $\theta$  bei einer Schrittweite von 0,05° und einer Meßzeit von 5 s / Schritt. Mit dieser Methode sind starke Textureffekte nicht zu vermeiden. Es ist jedoch bei Einsatz einer Probemenge von wenigen Milligramm eine qualitative Auswertung in den meisten Fällen möglich.

*Infrarotspektroskopie:* Nichtkristalline Proben wurden infrarotspektroskopisch untersucht. Dazu sind 3 mg der Probe mit trockenem KBr vermischt und homogenisiert worden. Die Messung erfolgte am IR-Spektrometer 510A (Nicolet, Offenbach) mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4 Geochemische Untersuchungen

*Feststoffe:* Das pulverisierte Probenmaterial der Röntgenpulverdiffraktometrie wurde bei  $105 \text{ °C}$  getrocknet und anschließend der Glühverlust bei  $650 \text{ °C}$  bestimmt. Daraufhin erfolgte ein Säureaufschluß von 100 mg der geglühten Substanz mit HF/HNO<sub>3</sub> p.a. (Merck) und für die Bestimmung von Silizium ein Schmelzaufschluß mit LiBO<sub>2</sub> p.a. (Merck). Zur Bestimmung der Elementkonzentrationen kamen die in Tabelle 3.2 angegebenen Verfahren zur Anwendung.

**Tabelle 3.2:** Feststoffuntersuchung, Analysenverfahren, Bestimmungsgrenzen bei dem verwendeten Aufschluß und Fehlerangaben

Verfahren/Gerät	Element	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	rel. Standardabweichung [%] (n = 8)
ICP-AES Plasma 1000 (Perkin Elmer, Norwalk, CO, U.S.A.)	Na, Mg, Fe	100	3
	Ca, Al	500	2
	Mn, Cu, Zn	10	3
	Pb	50	3
F-AES (AAS 3, Carl-Zeiss-Jena)	K	50	3
GF-AAS 4100 ZL (Perkin Elmer)	Cd	0,1	2
Spektralphotometrie Lambda 2 (Perkin Elmer)	Si	k.A.	4 (n = 5)

Gemeinsam mit den Proben wurde der laborinterne Standard BHA-1 analysiert. Die gefundenen Konzentrationen stimmten im Rahmen des analytischen Fehlers ( $2\sigma$ ) mit den attestierten Werten überein. Lediglich bei Cd war ein Minderbefund von 20 % und bei Mg ein Mehrbefund von 27 % des attestierten Wertes zu konstatieren.

Die Bestimmung des Gesamtschwefels ( $S_{\text{gesamt}}$ ) und des Gesamtkohlenstoffes ( $C_{\text{gesamt}}$ ) wurde am Elementaranalysator Vario EL (Heraeus, Hanau) durchgeführt. Der organische Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) ist nach HCl-Behandlung in gleicher Weise bestimmt worden. Die relative Standardabweichung des Verfahrens beträgt für  $S_{\text{gesamt}}$  1 % (n = 20),  $C_{\text{gesamt}}$  1 % (n = 20) und für  $C_{\text{org}}$  0,5 % (n = 6).

*Wasseranalysen:* Die Untersuchung der Wasserproben wurde nach den Verfahren in Tabelle 3.3 vorgenommen. Die Fehler in den Ionenbilanzen bewegen sich bei den stark salzhaltigen Wässern zwischen 0,3 und 9 %.

**Tabelle 3.3:** Wasseruntersuchung, Analysenverfahren und Fehlerangaben

Parameter	Verfahren/Gerät	rel. Standardabweichung [%] (Anzahl der Meßwerte)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH-Titration mit 0,1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 (40)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IC (IC 690, Metrohm Filderstadt)	5 (66)
Cl <sup>-</sup>	Titration mit AgNO <sub>3</sub> gegen K <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub>	2 (30)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gravimetrie, als BaSO <sub>4</sub>	2 (20)
Na, K	F-AES (AAS 3, Carl-Zeiss-Jena)	3 (10)
Mg, Ca	Titration mit Komplexon	2 (40)
Mn, Co, Ni, Cd, Pb	ICP-MS* (Elan 5000, Perkin Elmer)	10 (4)
Cu	ICP-MS* (Elan 5000, Perkin Elmer)	15 (4)
Zn	F-AAS (AAS 3, Carl-Zeiss-Jena)	5 (10)

\* nach Matrixabtrennung

Zur Bestimmung der Schwermetalle in den stark mineralisierten Wässern erwies sich eine Abtrennung von der Salzmatrix in Verbindung mit einer Anreicherung als notwendig. Die Extraktion von Übergangsmetallen durch Carbamat-Komplexbildung beschrieben KISTLER et al. (1994). Dieses Verfahren wurde für die Anwendung in salinaren Lösungen weiterentwickelt. Für die Spurenanalyse ist unter Reinraumbedingungen zu arbeiten. Es werden Chemikalien und Säuren des Reinheitsgrades *suprapure* (Riedl de Haën, Seelze) und deionisiertes Wasser (Millipore, Eschborn) verwendet. Je nach zu erwartenden Gehalten werden 1 bis 2 ml der Probe mit einem Gemisch aus Ammoniumdiethyldithiocarbamat und Ammoniumpyrolidindithiocarbamat und einem Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer (pH 4,5) versetzt. Die Eichproben sind in gleicher Weise zu behandeln. Das Gemisch wird langsam durch eine Säule Isolute™ Spe Column (ICT, Bad Homburg) gegeben, die daraufhin mit De-Ionat gespült wird. Zur Elution werden nacheinander Methanol, verdünnte Salpetersäure und Wasser durch die Säule gegeben. Die Messung mit Atomabsorptionsspektrometrie kann direkt aus dem sauren Methanolauszug erfolgen. Bei Messung mit der ICP wird mit konz. HNO<sub>3</sub> bis zur Trockne eingedampft und dann mit verdünnter Säure aufgenommen. Probleme traten bei den Haldensickerwässern mit sehr hohen Zn-, Mn- und Pb-Gehalten auf (Memory-Effekt). Bei hohen Zinkgehalten (50 bis 100 mg/l) wurde Zn ohne Elution mit F-AAS bestimmt.

Zur Qualitätssicherung erfolgte eine Elution der Standards APS (Alpha Res. Inc., Michigan, U.S.A.) und NASS (Nat. Res. Council Canada). Die gefundenen Konzentrationen stimmten im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Verfahren mit den attestierten Gehalten überein. Ein

Recovery-Test erbrachte Wiederfindungsraten von ca. 90 %.

*Untersuchung der Lösungen aus dem Säulenversuch:* Aus dem begrenzten Reservoir wurden nur die minimal notwendigen Probemengen von jeweils 2,0 ml entnommen und < 30 nm filtriert. Die Untersuchung der Lösungen fand nach den in Tabelle 3.4 angegebenen Verfahren statt. Die Konzentrationsbestimmung der Tracerlösung (Uranin) erfolgte spektral-photometrisch bei  $\lambda = 492$  nm am Spekol 20 (Carl-Zeiss-Jena).

**Tabelle 3.4:** Säulenversuch, Analysenverfahren und Fehlerangaben

Parameter	Verfahren	Probemenge [ml]	rel. Standardabweichung [%] (n = 3)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mikrotitration	0,5	5
Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IC (IC 690, Metrohm)	1	15 20
Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn Cu, Cd, Pb	ICP-MS (Elan 5000, Perkin Elmer)	0,5	5 10

*Isotopengeochemische Untersuchungen:* Es fanden  $\delta^{34}\text{S}$ -Bestimmungen an Sulfiden und Sulfaten des Haldenmaterials sowie gelöstem Sulfat in den Sickerwässern statt. Die Sulfide wurden nach der Methode von KIBA et al. (1955) zu H<sub>2</sub>S umgesetzt und anschließend als Ag<sub>2</sub>S gefällt. Die Sulfate sind in BaSO<sub>4</sub> überführt worden. Nach Umsetzung des Ag<sub>2</sub>S bzw. BaSO<sub>4</sub> mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach YANAGISAWA & SAKAI (1983) erfolgte die Messung im Massenspektrometer Delta E (Finnigan Mat, Bremen). Die Standardabweichung des Verfahrens (Präparation und Messung) liegt bei  $\pm 0,2$  ‰ im gesamten Meßbereich. Einige Proben wurden freundlicherweise durch Herrn Dr. Strauch am Umweltforschungszentrum Halle nach der gleichen Methodik gemessen.

## 4 Ergebnisse der Felduntersuchungen

### 4.1 Physikalische Verwitterung

#### 4.1.1 Temperatur- und Feuchtigkeitsregime

Der Jahresverlauf der *Temperatur und relativen Luftfeuchte* in der Halde Zirkelschacht ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Der Temperaturgang im Haldenkörper ist bei starker Dämpfung und geringer zeitlicher Verzögerung mit der Außentemperatur korreliert. Es sind auch Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zu beobachten. Die relative Luftfeuchtigkeit bewegt sich nahe 100 %, nur im Spätsommer ist ein Absinken auf 63 % zu beobachten. Durch das Einbringen der Sonde über ein Pegelrohr ist die Möglichkeit eines Witterungseinflusses von außen jedoch nicht auszuschließen.

**Tabelle 4.1:** Zeitlicher Verlauf von Lufttemperatur T und relativer Luftfeuchte LF in der Halde des Zirkelschachtes, i = innen (Tiefe 5 m), a = außen

Datum	T <sub>i</sub> [°C]	T <sub>a</sub> [°C]	LF <sub>i</sub> [%]	LF <sub>a</sub> [%]
18.03.1996	-1	2	88	93
22.05.1996	7	10	98	66
21.06.1996	12	14	97	67
25.09.1996	11	14	63	92
27.01.1997	6	12	92	38

Die *Wassergehalte* w im erbohrten Haldenmaterial sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Vom Bereich bis 2 m Tiefe mit w = 7,8 % erfolgt eine schnelle Abnahme und ein Einpegeln auf ca. 4 %. Aufgrund der Probenahme im März sind die hohen Gehalte im oberen Bereich auf die Infiltration nach der Schneeschmelze zurückzuführen. Über die Sommermonate erfolgt ein Austrocknen der obersten Bereiche durch Verdunstung (fehlender Bewuchs, niedriger Albedo).

**Tabelle 4.2:** Wassergehalte w im Vertikalprofil der Halde Zirkelschacht

Tiefe [m]	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18
w [%]	7,8	4,3	3,9	4,6	4,4	3,0	3,2	4,1	3,6

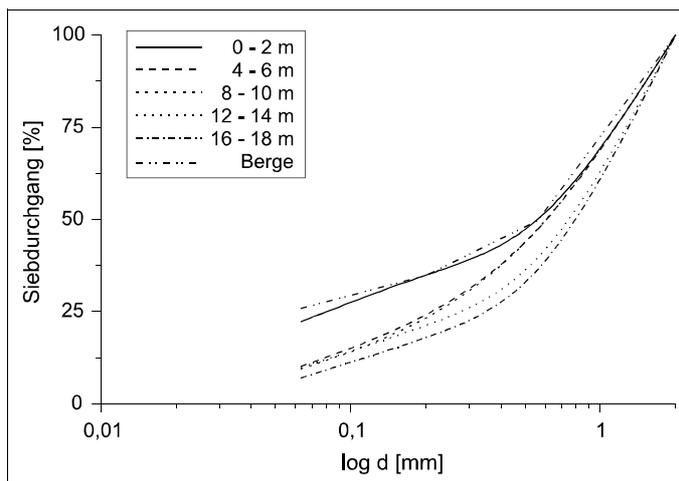
#### 4.1.2 Korngrößenzusammensetzung des Haldenmaterials

Ungeachtet der möglichst schonenden Probenahme während der Bohrung sind Veränderungen der Korngrößenzusammensetzung im Bereich des Sondendurchmessers (60 mm) nicht auszuschließen. Aus diesem Grund werden die Untersuchungen auf die Fraktionen < 2 mm beschränkt und dieser Ausschnitt auf 100 % gesetzt. Die Korngrößenzusammensetzung ist in Tabelle A.1 im Anhang dokumentiert, die Siebdurchgangskurve für ausgewählte Proben zeigt Bild 4.1.

Das Material an der Haldenoberfläche (Tiefe bis 2 m) unterscheidet sich deutlich von den tieferen Bereichen durch den höchsten Ton- und Schluffanteil. Im Bereich von 2 bis 12 m sind die mittleren Korngrößen von 0,2 - 0,56 mm stärker vertreten, während in den tiefsten erbohrten Lagen der Anteil 0,56 - 2,0 mm weiter zunimmt.

Die mechanische Zerkleinerung des Materials und damit die Schaffung reaktiver Oberflächen beruht auf der Ein-

wirkung der Atmosphärien von der Oberfläche. Es ist eine Eindringtiefe der Temperatur- und Feuchteschwankungen von einigen Metern zu verzeichnen. Im Ergebnis sind über das Profil deutliche Unterschiede in der Intensität der physikalischen Verwitterung zwischen der unmittelbaren Oberfläche und tieferen Bereichen zu beobachten.



**Bild 4.1:** Ausgewählte Kornverteilungskurven der Armerze (Tiefe 0-18 m) und des Bergematerials am Zirkelschacht

## 4.2 Mineralogische Charakteristik des Haldenmaterials

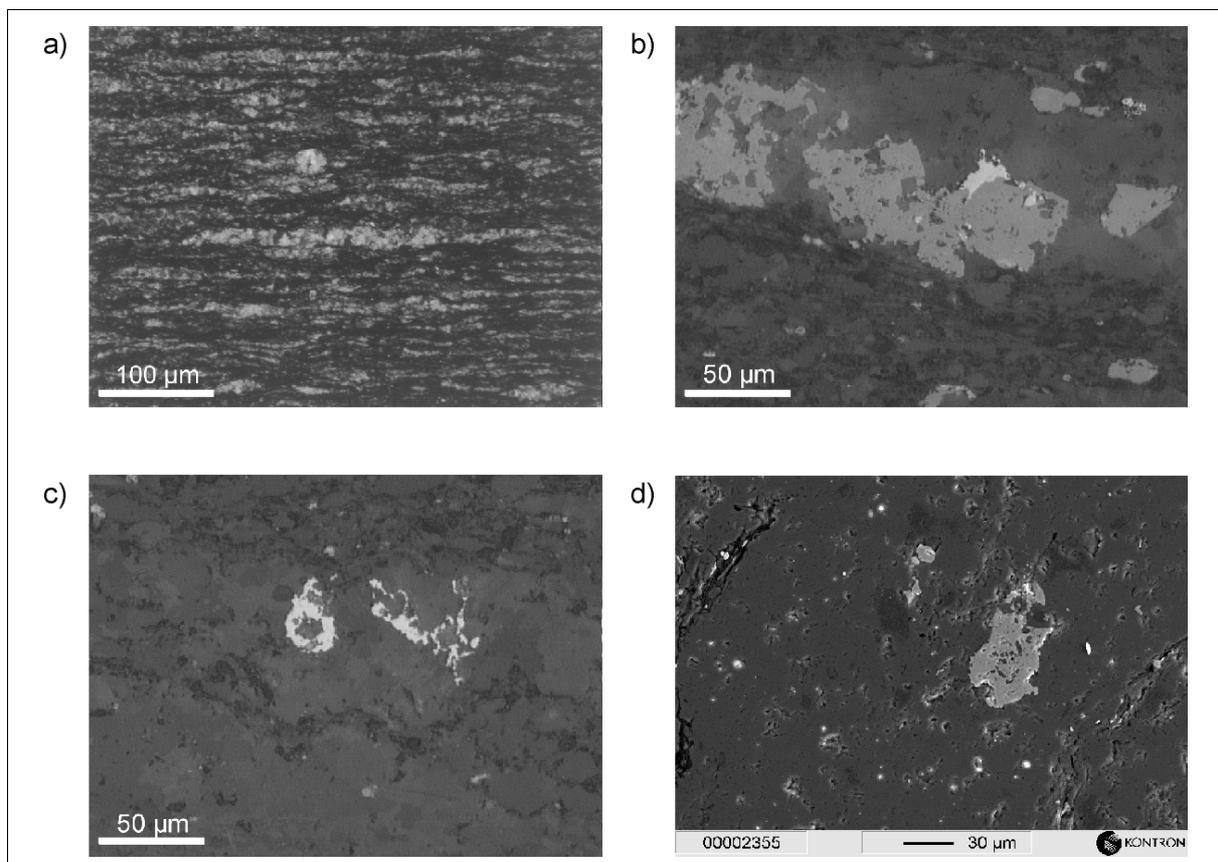
### 4.2.1 Mikroskopisches Bild im Schliff

Die Untersuchungsergebnisse der Schliffe vom Walter-Schneider-Schacht können auch für den Zirkelschacht als repräsentativ gelten. Sie bestätigen das aus der Literatur bekannte mikroskopische Erscheinungsbild des Kupferschiefers (z.B. SCHNEIDERHÖHN, 1926; KNITZSCHKE, 1961; RENTZSCH & KNITZSCHKE, 1968).

*Armerz:* Das Gestein weist eine feine Lamination auf. Die Karbonate bilden einzelne, durch Rekristallisation entstandene Lagen von 100 bis zu 300  $\mu\text{m}$  Stärke oder linsen- bis kugelförmige Aggregate. Das klastische Material (Quarz, Hellglimmer) ist mit dem Bitumen assoziiert und trennt die karbonatischen Einheiten (s. Bild 4.2a). Teils ist eine Schichtdeformation zu beobachten.

Die Sulfide liegen fein verteilt in kleinen Körnern vor oder bilden größere Aggregate. Sphalerit ist in den untersuchten Schliffen das häufigste Sulfidmineral und tritt in langgestreckten, lagig eingeregelteten Körnern von 50 bis 200  $\mu\text{m}$  Länge auf. Helle Innenreflexe zeigen niedrige Fe-Gehalte an. Die Randzonen sind meist unregelmäßig ausgebildet (s. Bild 4.2b). Galenit tritt in isometrischen Körnern von 10 bis 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser auf. Gelegentlich sind in den Sphaleriten und Galeniten karbonatische Kerne zu beobachten (s. Bild 4.2c). Chalkopyrit kommt gelegentlich in xenomorphen Körnern (30 bis 100  $\mu\text{m}$  Größe) vor und ist dann häufig mit den

anderen Sulfiden verwachsen. Pyrit ist äußerst selten in Framboiden von  $< 10 \mu\text{m}$  zu beobachten. Die Vererzung ist in diesem Bereich der Paragenese 9: Galenit-Sphalerit-Pyrit nach RENTZSCH & KNITZSCHKE (1968) zuzuordnen. Der Gesamtanteil der Sulfide beträgt ca. 3 %. Die karbonatischen Phasen Calcit und Dolomit sind lichtmikroskopisch nicht zu unterscheiden. Unter dem REM sind jedoch enge Verwachsungsverhältnisse zu erkennen. In der im Rückstreuелеktronenbild heller erscheinenden Matrix von Calcit sind isolierte, geringfügig dunklere Bereiche des Dolomites zu erkennen (s. Bild 4.2d). EDX- und CL-Messungen zeigen, daß der Calcit oft Mg-reich ist (bis ca. 5 % Mg). Weiterhin werden Mn und Fe (jeweils bis ca. 1 %) beobachtet. Dolomit liegt selten im stöchiometrischen Verhältnis vor, meist besteht ein Ca-Überschuß. Auch der Dolomit zeigt Mn- und Fe-Gehalte in der Größenordnung wie der Calcit.



**Bild 4.2:** Mikroskopisches Bild des Kupferschiefers. a) lichtmikroskopische Aufnahme (x Pol.); b) reflexionsoptische Aufnahme, hellgrau: Chalkopyrit (original goldgelb), mittelgrau: Sphalerit; c) reflexionsoptische Aufnahme, weiß: Galenit mit karbonatischem Kern; d) REM-Aufnahme, hellgrau: Sphalerit, graue Matrix: Calcit, dunklere Teilbereiche: Dolomit

*Bergematerial:* Der abgelagerte Zechsteinkalk weist im lichtmikroskopischen Bild ein dichtes, nahezu regellooses Gefüge auf. Karbonate, Quarz und Glimmer bilden eine feinkörnige Matrix, in der sich bis  $200 \mu\text{m}$  große, runde bis ovale Karbonataggregate befinden. Der Karbonatanteil ist gegenüber dem Kupferschiefer deutlich höher. Der Sulfidanteil wird fast ausschließlich von Pyrit gebildet. Dieser liegt in runden, isometrischen Körnern von 5 bis  $10 \mu\text{m}$  vor. Er ist meist rekristallisiert, gelegentlich treten framboidale Strukturen auf. Sehr selten ist

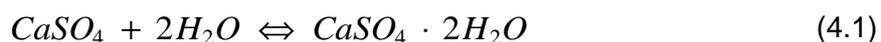
Sphalerit zu finden. Dann sind Kerne von Karbonaten oder Pyrit zu beobachten. Die Sulfide treten in Wolken und Schlieren in der Grundmatrix auf. Der Sulfidanteil ist mit < 1 % deutlich geringer als im Kupferschiefer.

#### 4.2.2 Mineralzusammensetzung des Gesamtmaterials in der Halde Zirkelschacht

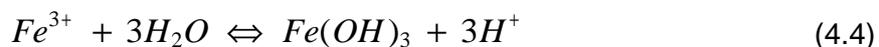
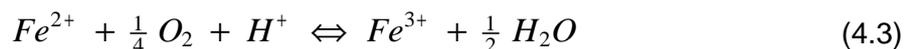
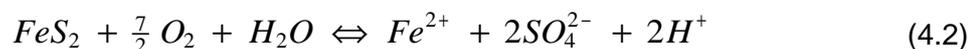
Die in den Kapiteln 4.2.2 bis 4.2.5 dokumentierten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf das Vertikalprofil der Halde Zirkelschacht.

*Qualitative Zusammensetzung:* Im Haldenmaterial konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bis zu 10 kristalline Phasen identifiziert werden (s. Tabelle 4.3). Es sind alle am petrographischen Aufbau des Kupferschiefers beteiligten Phasen und deren Umwandlungsprodukte bis auf wenige Ausnahmen erfaßt worden. Der makroskopisch zu beobachtende Anhydrit als abgelagerter Subrosionsrückstand war qualitativ nicht nachweisbar, da er in der Fraktion < 2 mm bereits vollständig in Gips umgewandelt wurde. Sulfidische Kupferverbindungen konnten nicht belegt werden. Kupfersulfide (Chalkopyrit, Bornit) treten in den hangenden Flözlagen der Blei-Zinkfazies primär in geringeren Gehalten auf (s. Kap. 2.2.2) und unterlagen im untersuchten Korngrößenintervall < 2 mm bereits soweit der Oxidation, daß die Gehalte unter die Bestimmungsgrenze (0,5 %) zurückgingen. Ebenso konnten keine kristallinen Verwitterungsprodukte des Eisens, Kupfers und Zinks nachgewiesen werden.

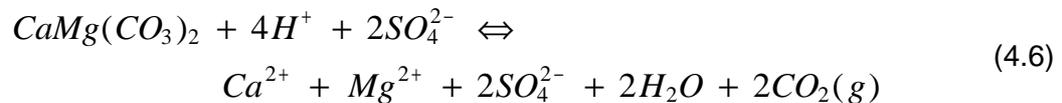
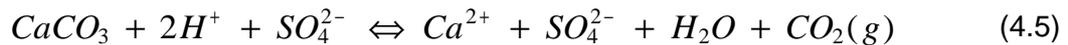
*Umwandlungsreaktionen:* Aus der Kenntnis des Phasenbestandes lassen sich wichtige Reaktionen ableiten. Die Hydratation des Anhydrites erfolgt nach Gleichung (4.1).



Die Oxidation der sulfidischen Erze kann am Beispiel der Umsetzung des Pyrites nach STUMM & MORGAN (1996) anhand der Gleichungen (4.2) bis (4.4) beschrieben werden.



Die entstehende Schwefelsäure wird in der karbonatischen Umgebung durch Reaktion mit Calcit und Dolomit nach den Gleichungen (4.5) und (4.6) neutralisiert.



Dabei entsteht weiterer Gips nach Gleichung (4.7).



*Quantitative Zusammensetzung:* Die Mengenanteile der einzelnen Phasen in den untersuchten Kornfraktionen zeigt Tabelle A.1 im Anhang. Für einige Betrachtungen, beispielsweise Bilanzrechnungen, ist die Angabe der Zusammensetzung der Probe < 2 mm notwendig (im weiteren 2-mm-Fraktion). Diese wurde als gewichtetes Mittel der Konzentration des Minerals in den Kornfraktionen mit dem Gewicht des jeweiligen Fraktionsanteils berechnet. Die Ergebnisse enthält Tabelle 4.3.

**Tabelle 4.3:** Mineralzusammensetzung der Armerze (Tiefe 0 bis 18 m) und des Bergematerials in der Halde Zirkelschacht, 2-mm-Fraktion, Angaben in Gew.-%

Tiefe [m]	Quarz	Muskovit 2M1	Albit	Calcit	Dolomit	Gips	Pyrit	Sphalerit	Galenit	Cerussit	Σ
0 - 2	26,9	37,8	8,3	16,5	6,0	1,4	0,5	0,8	< 0,5	1,2	99,4
2 - 4	21,3	34,3	4,5	20,8	12,5	3,4	< 0,5	1,5	< 0,5	1,0	99,3
4 - 6	18,7	29,1	4,4	21,5	14,4	7,7	(0,1)	2,1	(0,3)	1,1	99,4
6 - 8	17,9	29,2	5,7	19,9	13,5	8,5	0,7	2,5	0,6	1,3	99,8
8 - 10	20,3	28,6	5,5	19,7	16,1	6,1	1,1	1,4	< 0,5	1,0	99,8
10 - 12	18,5	29,2	5,7	22,9	12,3	7,0	1,0	1,9	(0,2)	1,2	99,9
12 - 14	18,6	29,0	4,9	21,4	14,7	7,4	1,2	1,4	(0,4)	0,8	99,8
14 - 16	18,7	29,9	5,3	23,6	12,4	6,1	1,3	1,7	< 0,5	0,8	99,8
16 - 18	17,6	31,5	6,3	21,1	12,2	6,2	1,8	1,8	(0,4)	1,0	99,9
Bergematerial	19,5	35,1	5,7	27,8	8,7	2,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	99,4

Werte in Klammern unsicher, da Phase nicht in allen Kornfraktionen nachweisbar

*Relation zur chemischen Zusammensetzung:* Der Vergleich mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung des gleichen Probenmaterials (s. Kapitel 4.3) ermöglicht eine Kontrolle der analytischen Methoden. Dazu wird aus der Mineralzusammensetzung der Chemismus berechnet und mit der analysierten chemischen Zusammensetzung unter Berücksichtigung der analytischen Fehler ( $2\sigma$ ) beider Verfahren verglichen (Bild 4.3 und Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der Phasenanalyse (berechneter Chemismus) XRD im Vergleich zur chemischen Analyse, Angaben in Gew.-%, Fehlerangabe  $2\sigma$  (Einzelproben der Armerze, Halde Zirkelschacht)

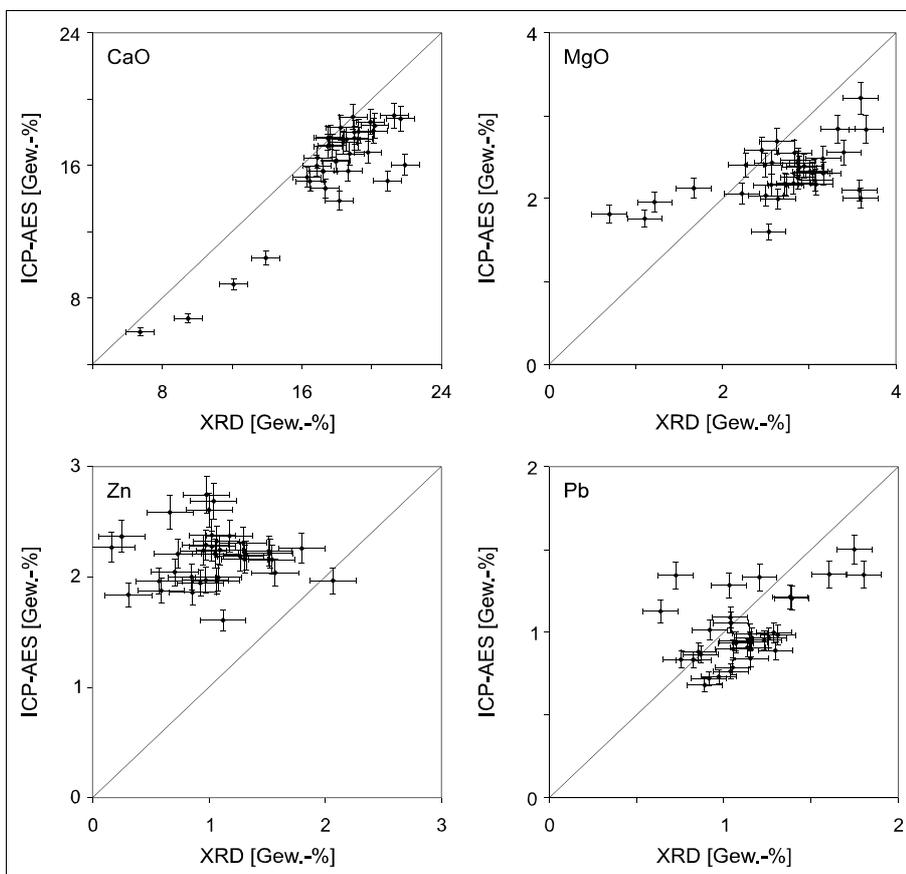
Probe	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CO <sub>2</sub>		S <sub>gesamt</sub>	
	XRD	Photometrie	XRD	ICP-AES	XRD	CNS*	XRD	CNS
P01	58,6 ± 2,2	52,1 ± 4,2	17,5 ± 1,0	15,2 ± 0,6	5,7 ± 0,6	6,5 ± 0,3	0,40 ± 0,1	0,63 ± 0,02
P02	53,5 ± 2,2	49,9 ± 4,0	16,9 ± 1,0	15,3 ± 0,6	8,2 ± 0,7	10,0 ± 0,4	0,43 ± 0,1	0,68 ± 0,02
P05	39,4 ± 1,6	42,0 ± 3,4	12,6 ± 0,8	12,3 ± 0,5	13,7 ± 1,0	10,8 ± 0,4	2,2 ± 0,3	2,6 ± 0,05
P06	38,4 ± 1,4	41,2 ± 3,3	13,1 ± 0,8	13,2 ± 0,5	15,2 ± 1,0	15,7 ± 0,5	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,03

aus Differenzbestimmung  $C_{\text{ges}} - C_{\text{org}}$

Generell werden die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen von den chemischen Analysenergebnissen bestätigt. Neben zufälligen Schwankungen existieren auch systematische Abweichungen. Die Ca- und Mg-Gehalte werden aus der Phasenanalyse zu hoch berechnet. Bereits in Kapitel 4.2.1 wurde ein Ca-Überschuß im Dolomit und ein ausgeprägter Spurenelementeinbau in die Karbonate dokumentiert. Das Element Pb, welches in kristalliner Form sekundär fixiert wird (Cerussit), zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei Zn (ebenso Fe, nicht abgebildet) treten dagegen deutliche Differenzen auf. Diese sind in den oberen Bereichen des Haldenprofils am größten, wo keine oder nur geringe Mengen Sphalerit und Pyrit gefunden werden, jedoch

keine Abnahme der Zn- und Fe-Gehalte eintritt (s. Kap. 4.3.2). Diese Differenz zeigt die Fixierung erheblicher Mengen dieser Elemente in anderen Fixierungsformen, wie röntgenamorphen Sekundärphasen, die in Kap. 4.2.6 beschrieben werden.

Für die Diskrepanzen sind im wesentlichen zwei Ursachen zu diskutieren. Bei der quantitativen Auswertung der Phasen-



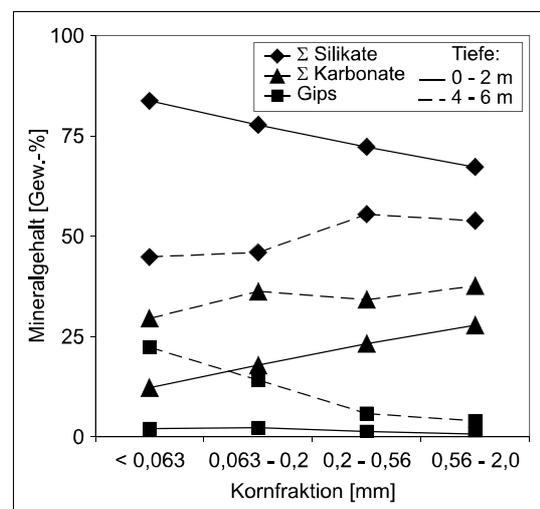
**Bild 4.3:** Ergebnisse der Phasenanalyse (berechneter Chemismus) XRD im Vergleich zur chemischen Analyse, Fehlerangabe:  $2\sigma$  (36 Proben, Halde Zirkelschacht)

zusammensetzung wird die Summe der *kristallinen* Bestandteile gleich 100 % gesetzt, ohne die (nicht bekannten) röntgenamorphen Anteile zu berücksichtigen. An kristalline Bestandteile gebundene Komponenten werden aus der Phasenanalyse systematisch zu hoch, die Komponenten amorpher Phasen dagegen zu niedrig berechnet. Der Einbau von Spurenelementen bzw. die Mischkristallbildung kann im Rietveld-Verfahren durch Anpassung der Strukturparameter berücksichtigt werden (KLEEBERG & BERGMANN, 1998). Bei gleichzeitiger Substitution durch mehrere Komponenten (z.B. Mg, Mn, Fe in Calcit) ist jedoch ohne Zusatzinformationen keine eindeutige Lösung möglich.

#### 4.2.3 Verteilung innerhalb der Kornfraktionen

Die Mineralzusammensetzung läßt deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kornfraktionen erkennen. Gips zeigt eine Anreicherung in der Feinfraktion, während die Karbonate im oberen Bereich der Halde (0 bis 2 m Tiefe) stärker in den gröberen Fraktionen vertreten sind (Bild 4.4). Die ungleiche Verteilung des Gipses in den Kornfraktionen geht auf dessen geringe mechanische Festigkeit (Härte, Spaltbarkeit) zurück. Nach der Umwandlung von Anhydrit zu Gips setzen durch die Volumenzunahme ein Auftreiben des Gesteins und ein intensiver Kornzerfall ein. Auch die Gipsneubildung durch die Reaktion der Schwefelsäure mit den Karbonaten nach den Gleichungen (4.5) und (4.6) erzeugt feinkörnige Aggregate (zu sehen z.B. in Bild 4.9). Die Karbonate besitzen besonders durch den Kornverband mit Silikaten und Bitumen eine höhere Festigkeit und werden in erster Linie durch Löseerscheinungen in der Feinfraktion angegriffen. Die verwitterungsresistenteren Silikate reichern sich relativ dazu an (Bild 4.4).

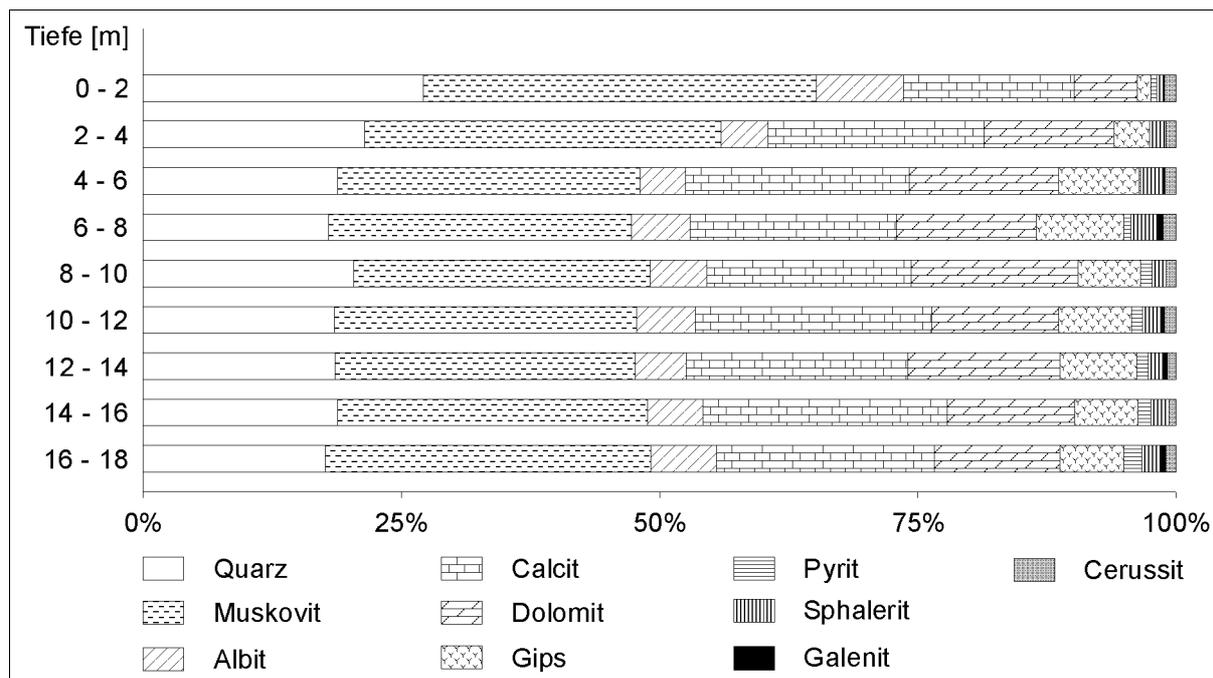
Die Sulfidminerale nehmen, soweit noch nachweisbar, zur Feinfraktion hin ab. Die Kornzerkleinerung und Schaffung von Oberflächen unterstützt die Sulfidoxidation.



**Bild 4.4:** Mineralverteilung in den Kornfraktionen, Armerze der Halde Zirkelschacht

#### 4.2.4 Vertikale Variabilität der Mineralzusammensetzung

Die Zusammensetzung der 2-mm-Fraktion über das Vertikalprofil ist in Tabelle 4.3 und Bild 4.5 dargestellt. Daran soll die Veränderung des Mineralbestandes in Abhängigkeit von der Position in der Halde untersucht und bilanziert werden.



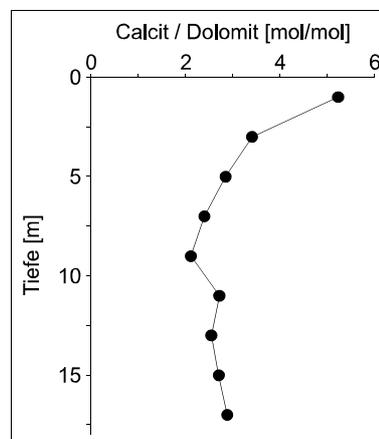
**Bild 4.5:** Mineralzusammensetzung der Armerze im Vertikalprofil, Halde Zirkelschacht, 2-mm-Fraktion

*Armerze:* In den beiden oberen Proben (0 bis 4 m) ist eine deutliche Verarmung an *Gips und Karbonaten* zu beobachten. Die silikatischen Bestandteile sind im Restmaterial angereichert. Diese Veränderungen tragen systematischen Charakter und bewegen sich außerhalb der in den tieferen Lagen festgestellten Schwankungsbreite. Primäre Unterschiede in der Zusammensetzung der Hauptkomponenten werden deshalb ausgeschlossen.

Vielmehr sind die Abreicherungen auf Löseverluste an Gips und Karbonaten (Verkarstung) zurückzuführen. Die Karbonatauflösung wird durch die Reaktion mit der Schwefelsäure aus der Sulfidoxidation intensiviert. Die Abnahme der Gipsgehalte zeigt, daß die Ablaugung durch infiltrierende Niederschlagswässer schneller verläuft als die Gipsneubildung nach den Gleichungen (4.5) bis (4.7).

Innerhalb der Karbonate bestehen Unterschiede in der Intensität der chemischen Verwitterung: Dolomit erweist sich als weniger stabil. Das führt zu einer Veränderung des Verhältnisses Calcit / Dolomit, die besonders in der Fraktion < 0,063 mm deutlich wird (s. Bild 4.6).

Neben der Auflösung von Calcit und Dolomit in Folge der Sulfidoxidation nach den Gleichungen (4.5) und (4.6) führt die chemische Verwitterung zu einer *Dedolomitisierung*. Bei Kontakt von Dolomit mit Wässern höherer Aktivität an  $\text{Ca}^{2+}$ , z.B. bei Gipssättigung, kommt es nach Auflösung des Dolomites zu einer Übersättigung der Lösung an Calcit. Dolomit löst sich



**Bild 4.6:** Calcit/Dolomit-Verhältnis im Armerz der Halde Zirkelschacht (< 0,063 mm)

inkongruent unter Bildung von Calcit (DEIKE, 1990). Das  $MgSO_4$  verbleibt in Lösung.



Diese Reaktion führt zur Verkarstung dolomitischer Aquifergesteine ohne eine notwendige Erhöhung des  $pCO_2$  (BISCHOFF et al., 1994). Ebenso tendieren Mg-reiche Calcite bei einem höheren Verhältnis der Aktivitäten von  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  in der Lösung, als es dem Gleichgewicht der festen Lösung entspricht, zu einer Abreicherung an Mg (STUMM & MORGAN, 1996).

Die *Sulfide* weisen eine starke Variabilität über das Profil auf. Sulfidreiche Zonen liegen bei Tiefen von 6 bis 8 m und 16 bis 18 m, was sicher auf Schwankungen der Sulfidgehalte des abgelagerten Kupferschiefers zurückgeht. Innerhalb der Lagerstätte sind derartige Unterschiede auf engem Raum besonders in der Umgebung der Roten Fäule bekannt (RENTZSCH, 1974). Darüber hinaus existiert eine systematische Abnahme der Gehalte von der Oberfläche zum Haldeninneren (Bereich 0 bis 8 m) aufgrund der Oxidation durch infiltrierende Niederschlagswässer und atmosphärischen Sauerstoff.

Als kristalline Sekundärphase ist im Gesamtmaterial lediglich Cerussit nachweisbar. Da auch Pyrit, Sphalerit sowie der mikroskopisch belegte Chalkopyrit der Verwitterung unterliegen, sind entsprechende sekundäre Fixierungsformen zu erwarten, als kristalline Phase im Gesamtmaterial jedoch auch qualitativ nicht nachzuweisen. Somit kommen röntgenamorphe Phasen oder der Einbau in Fremdgitter in Betracht.

*Bergematerial:* Das hauptsächlich aus Zechsteinkalk und Anhydrit bestehende Bergematerial weist eine ähnliche mineralogische Zusammensetzung wie der Kupferschiefer auf. Der Vergleich mit den oberen Proben der Armerze zeigt einen erwartungsgemäß höheren Kohlenstoffgehalt. Es deuten sich ähnliche Prozesse der Verkarstung und Dedolomitisierung an, die jedoch aufgrund der unzureichenden Kenntnis der Ausgangszusammensetzung des abgelagerten Bergematerials nicht exakt belegt werden können.

#### 4.2.5 Bilanzierung der Löseverluste

Zur Bilanzierung der Löseverluste in der Halde ist die zumindest ungefähre Kenntnis der Zusammensetzung des Materials vor Einsetzen der Ablaugung notwendig. Literaturangaben aus der Lagerstätten erkundung können aufgrund der Variabilität des petrographischen Aufbaus des Kupferschiefers aus anderen Lagerstättenarealen nur vergleichsweise herangezogen werden. Deshalb erfolgt die Berechnung der Ausgangszusammensetzung durch Mittelwertbildung der gemessenen Mineralgehalte in den tieferen erbohrten Bereichen (8 - 18 m), wo die

geringsten Umsetzungen zu erwarten sind. In diese Bilanz sind die Umwandlungen in Folge der Sulfidoxidation nach den Gleichungen (4.1) bis (4.7) bereits eingegangen. Die Mengenanteile des Gipses, die jeweils aus Zechsteinanhydrit nach Gleichung (4.1) und in Folge der Sulfidoxidation nach Gleichung (4.7) entstanden sind, sollen zumindest abgeschätzt werden. Anhand des in Kapitel 4.2.2 bilanzierten Überschusses der nicht an Sulfide gebundenen Metalle und des Cerussitgehaltes kann auf die bereits oxidierte Sulfidmenge und die daraus entstandene Menge Gips geschlußfolgert werden. In der Fe-Bilanz ist der an Fremdkomponenten gebundene Anteil zu berücksichtigen. Nach den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung befinden sich 4 % Fe in der oktaedrisch koordinierten Al-Position im Muskovit, 1 % Fe wurde in den Karbonaten gemessen (s. Kap. 4.2.1). Nach dieser Abschätzung gingen von den im Mittel vorliegenden 6,6 % Gips 2,4 % aus der Hydratation des Anhydrites hervor, und 4,2 % entstanden im Ergebnis der Sulfidverwitterung.

Die berechneten Ausgangsgehalte und Vergleichsdaten sind in Tabelle 4.5 angegeben. Die Spannweiten der Werte aus der Literatur belegen die starke Variabilität der mineralogischen Zusammensetzung des Kupferschiefers in den untersuchten Lagerstättenarealen. Die errechneten Gehalte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Angaben von LUDWIG (1959) für die Mansfelder Mulde. Die Daten von WEDEPOHL (1964) sowie KNITZSCHKE & KAHMANN (1990) weisen auf einen höheren Dolomitanteil in den Karbonaten hin.

**Tabelle 4.5:** Ausgangszusammensetzung silikatischer und lösefähiger Komponenten im Haldenmaterial des Zirkelschachtes und Vergleich zu Literaturdaten, Angaben in Gew.-%

Phase	errechnete Zusammensetzung $\bar{x} \pm 1\sigma$	Literaturdaten			
		[1]	[2]	[3]	[4]
Quarz	18,8 ± 1,0	21 - 25	2 - 30	30,9 ( $\Sigma$ Silikate)	21 - 30
Muskovit	29,7 ± 1,2	31 - 37 (Fsp.+Serizit +Kaolinit)	10 - 65 (Illit)		20 - 35
Albit	5,6 ± 0,5		n.n. - 25 (Plag.+K-Fsp.)		-
Calcit	21,8 ± 1,5	32 - 35 (Calcit+Dol.)	n.n. - 63	25,3	n.n. - 11
Dolomit	13,6 ± 1,8		n.n. - 84	23,5	19 - 50
Gips	6,6 ± 0,6	-	-	-	-

- [1] LUDWIG (1959) in KNITZSCHKE (1966), Mansfelder Mulde  
 [2] WEDEPOHL (1964), Norddeutschland  
 [3] RENTZSCH (1974), Angaben für Mergelstein ohne Lokalität  
 [4] KNITZSCHKE & KAHMANN (1990), Sangerhäuser Mulde

Die Berechnung ist lediglich für die Hauptkomponenten (Silikate, Karbonate, Gips) sinnvoll. Die Erzmineralegehalte weisen starke zufällige Schwankungen auf und unterliegen auch in größerer Tiefe bereits der Oxidation, so daß der mittlere Sulfidgehalt nicht repräsentativ ist. Die Zusammensetzung vor Beginn der Sulfidoxidation ist so nicht zurückzufolgern.

In der folgenden Bilanzrechnung soll gezeigt werden, welche Mengen bisher durch Lösungsprozesse in der Halde Zirkelschacht verlagert wurden. Ausgangspunkt ist die ursprüngliche Zusammensetzung nach Tabelle 4.5. Diese Menge wird zur Veranschaulichung mit einer Masse von 100 kg (= 100 Gew.-%) gleichgesetzt.

Die Auflösungsrate der Silikate ist im Vergleich zum verkarstungsfähigen Material vernachlässigbar gering, so daß deren Masse als praktisch unverändert betrachtet und als Maßstab verwendet werden kann. Der in der Ursprungsmasse 100 kg enthaltene Silikatanteil von  $m_{\text{Silikat}} = 51,4 \text{ kg}$  (entspricht  $x_{\text{Silikat}}^0 = 54,1 \text{ \%}$  lt. Ausgangszusammensetzung in Tabelle 4.5) stellt heute im Tiefenintervall 0 - 2 m  $x_{\text{Silikat}} = 73,0 \text{ \%}$  dar (Meßwerte in Tabelle 4.3), da sich die Gesamtmasse durch die Ablaugung von 100 kg auf 73,5 kg verringert hat. Die aktuell vorliegende Masse  $m_K$  der anderen Komponenten K (Calcit, ...) wird aus dem aktuellen prozentualen Anteil im Haldenmaterial  $x_K$  (Tabelle 4.3) über das Verhältnis zum Silikat nach Gleichung (4.9) berechnet.

$$\frac{m_{\text{Silikat}}}{x_{\text{Silikat}}} = \frac{m_K}{x_K} \quad (4.9)$$

Am Beispiel des Calcites ergibt sich für die Tiefe 0 - 2 m bei  $x_{\text{Calcit}} = 16,5 \text{ \%}$ :

$$\frac{54,1 \text{ kg}}{73,0 \text{ \%}} = \frac{m_{\text{Calcit}}}{16,5 \text{ \%}}; \quad m_{\text{Calcit}} = 12,2 \text{ kg} \quad (4.10)$$

Der Löseverlust der einzelnen Phasen entspricht der Differenz der aktuellen zur Ausgangsmasse. Die Sulfidgehalte werden in der Bilanz mitgeführt, um die Summe von 100 % zu erhalten, sie sind jedoch nicht repräsentativ. Die Bilanzen der 2-mm-Fraktion für die Abschnitte 0 bis 2 m und 2 bis 4 m sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

**Tabelle 4.6:** Bilanzierung der Löseverluste in der Halde (2-mm-Fraktion, Angaben in kg)

	Σ Silikat	Calcit	Dolomit	Gips	(Σ Sulfid)	Cerussit	Summe
Ausgangszusammensetzung	54,1	21,8	13,6	6,6	(3,9)	0,0	100,0
aktuelle Zusammensetzung 0 - 2 m	54,1	12,2	4,4	1,0	(0,9)	0,9	73,5
Löseverlust 0 - 2 m	±0,0	-9,6	-9,2	-5,6	(-3,0)	+0,9	-26,5
aktuelle Zusammensetzung 2 - 4 m	54,1	18,7	11,3	3,1	-1,4	0,9	89,5
Löseverlust 2 - 4 m	±0,0	-3,1	-2,3	-3,5	(-2,5)	+0,9	-10,5

Am Vergleich mit der durchsickerten Wassermenge und der Löslichkeit des Materials soll geprüft werden, ob die bilanzierten Löseverluste plausibel sind. Die Grundwasserneubildung auf dem Plateau der Halde Zirkelschacht beträgt nach Modellrechnungen von DUNGER (1998)

im langjährigen Mittel 180 mm/a. Während der Standzeit von 70 a ist eine Menge von 12 500 mm (entspricht  $12,5 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ) infiltriert. Aus den Säulenversuchen in Kapitel 5 ergibt sich eine Gesamtlöslichkeit von 2 g/l, woraus eine Masse abgelaugten Materials von  $25 \text{ kg}/\text{m}^2$  Haldenfläche berechnet wird.

Die Feststoffbilanz aus Tabelle 4.6 zeigt, daß in den Tiefenintervallen 0 - 2 m und 2 - 4 m aus der Summe von 200 kg Ausgangsmaterial 37 kg abgelaugt wurden. In tieferen Bereichen ist kein Löseverlust zu erkennen. Die Hochrechnung auf eine Fläche von  $1 \text{ m}^2$  (entspricht bei 4 m Tiefe  $4 \text{ m}^3$ ) ergibt bei einer Porosität  $n_{\text{ges}} \approx 0,5$ , einer Dichte  $\rho = 2,6 \text{ kg}/\text{dm}^3$  und einem Anteil der 2-mm-Fraktion von 5,8 % (eigene Messung, Oberfläche der Halde Zirkelschacht) eine abgelaugte Masse von  $56 \text{ kg}/\text{m}^2$ . Berücksichtigt man die deutliche Abnahme des Feinkornanteils ab einer Tiefe von  $> 2 \text{ m}$ , so sind die unabhängig voneinander ermittelten Größen im Vergleich plausibel und zeigen, daß die in den oberen Bereichen festgestellten Veränderungen auf Lösungsvorgänge zurückgehen und keine primären Unterschiede darstellen.

#### 4.2.6 Sekundärminerale auf Einzelstücken

*Halde Zirkelschacht:* Neben dem Gesamtmaterial wurden auch erkennbare Sekundärminerale an Einzelpräparaten sowohl von der Oberfläche der Halde des Zirkelschachtes als auch aus dem Bohrprofil (Tiefe 6 - 8 m, 12 - 14 m) untersucht. Im Vordergrund stand die Suche nach sekundären Fixierungsformen von Zn, Fe und Cu, für die im Gesamtmaterial keine kristallinen Sekundärphasen nachweisbar waren. Tabelle 4.7 zeigt eine Zusammenstellung nachgewiesener Sekundärphasen mit Angaben zur Spurenelementführung (Untersuchung mit REM-EDX) und auftretenden Besonderheiten.

**Tabelle 4.7:** Sekundäre Mineralphasen der Halde Zirkelschacht

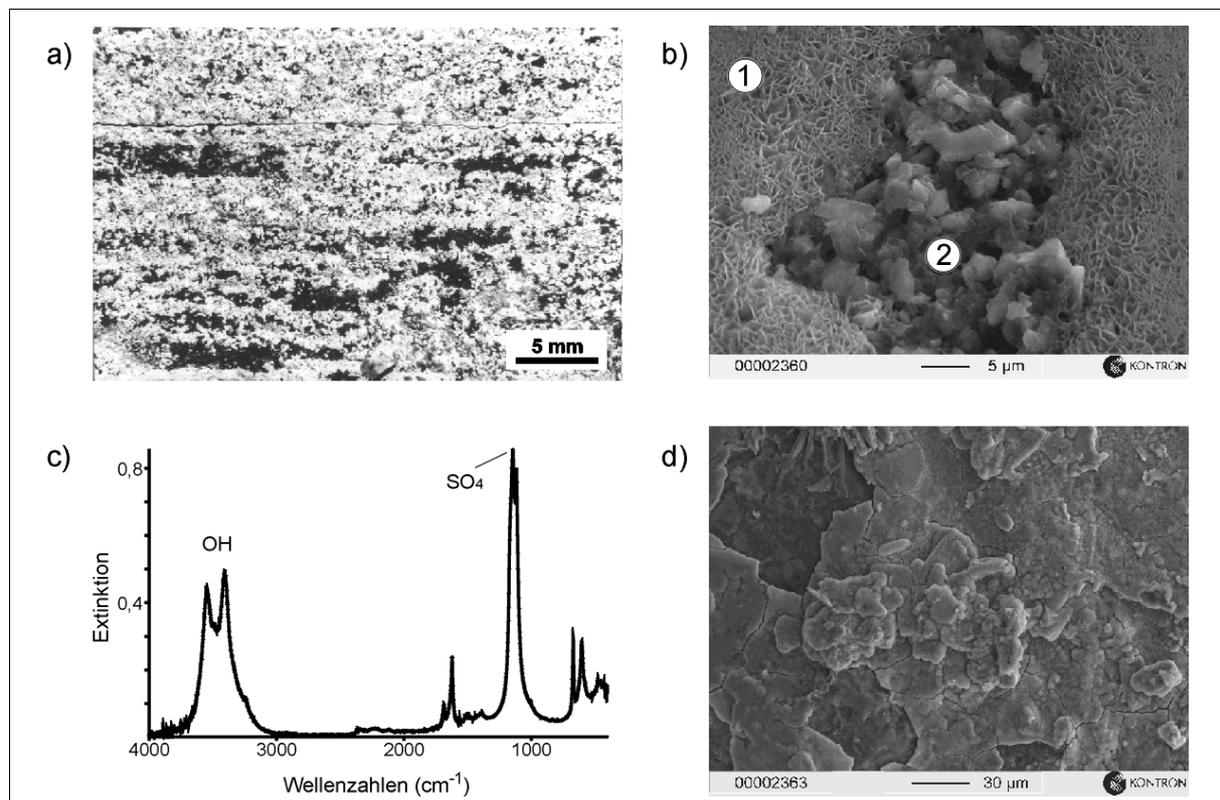
Phase	Spurenelemente	Besonderheiten
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ amorph	Mn, Pb, Fe, Cu, Co	häufiges Vorkommen
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{FeOOH}$ amorph	Cu	in Verbindung mit Primärsulfiden (Pyrit, Chalkopyrit)
Brochantit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Fe	in Verbindung mit Primärsulfiden (Chalkopyrit)
Devillin $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Zn, Fe	häufige Zonierung Brochantit-Devillin(-Gips)
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	häufiges Vorkommen

Häufig treten weiße Krusten mit stellenweise bläulichem Schimmer auf (s. Bild 4.7a), die sich als röntgenamorph erwiesen. Unter dem REM zeigen sie eine gerippte bis blättrige Struktur (s. ① in Bild 4.7b). Nach EDX-Messungen besteht die Phase aus Zn und O mit Spuren von Mn, Pb, Cu und Co. Vereinzelt sind auch Mn-betonte Zonen zu beobachten. In Kleinbereichen (wenige 10-er  $\mu\text{m}$ ) entstehen körnige Mineralspezies mit erkennbaren Kristallflächen (s. ② in

Bild 4.7b), die nach EDX-Messungen als Hauptbestandteile Zn, C und O aufweisen.

Die nichtkristalline Zinkphase wurde zur Untersuchung der Nahordnung IR-spektroskopisch analysiert. Die im Bereich von  $580$  bis  $670\text{ cm}^{-1}$  und  $1080$  bis  $1150\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Schwingungsbanden des Sulfates gehen auf die nicht zu vermeidende Vermischung mit Gips zurück. Aus der Aufspaltung der breiten OH-Valenzschwingungsbanden zwischen  $3000$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  (s. Bild 4.7c) wird auf die Existenz zweier unterschiedlicher OH-Spezies geschlossen (GOULLET et al., 2000). Neben der natürlichen Restfeuchte der Probe liegt strukturell gebundenes OH vor. Die Phase wird daher als amorphes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  identifiziert.

Diese Verbindung stellt ein häufiges Fällungsprodukt zinkhaltiger alkalischer Lösungen dar (FEITKNECHT & WEIDMANN, 1943). Im Verlauf der Alterung erfolgt nach TILLER & PICKERING (1974) unter atmosphärischem  $p\text{CO}_2$  nach Rekristallisation zu  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  die Reaktion mit  $\text{CO}_2(\text{g})$  zu Hydrozinkit. Dabei wird von metastabilen Zwischenphasen  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  berichtet (SCHINDLER et al., 1969).

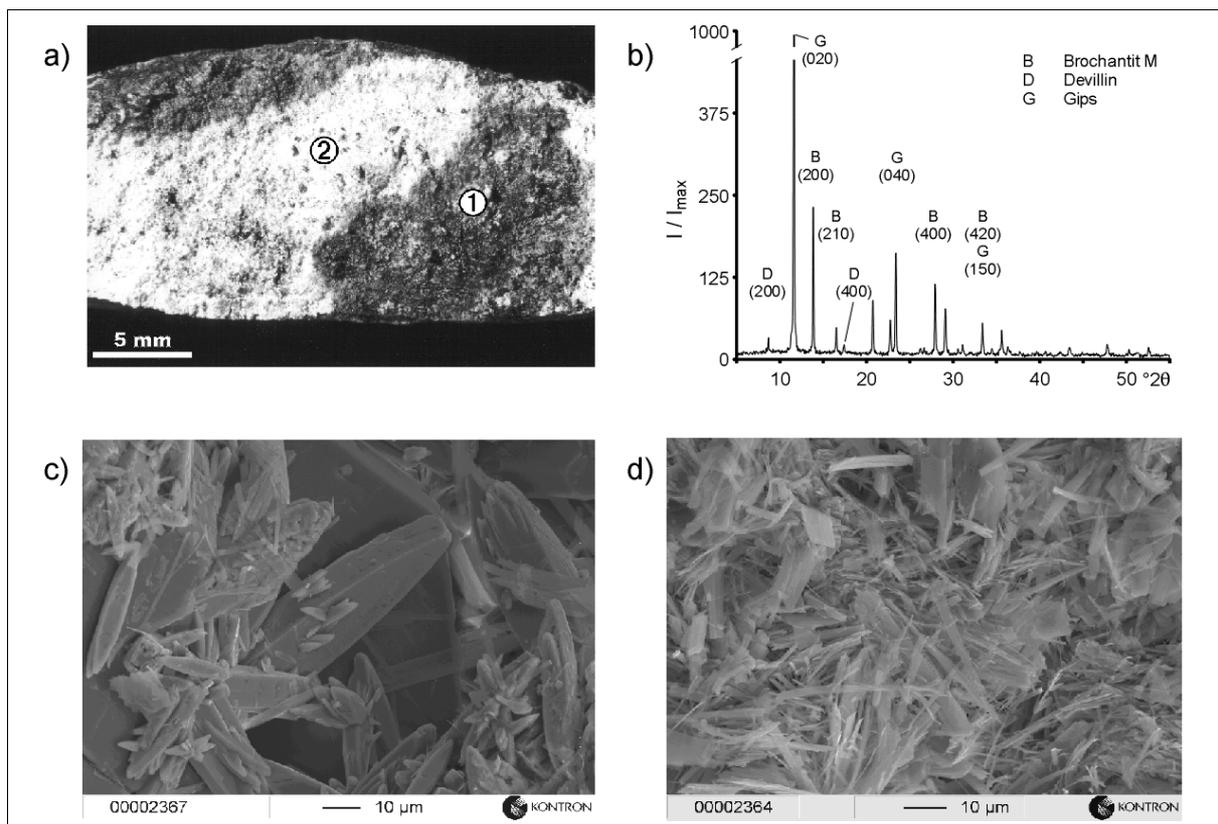


**Bild 4.7:** Sekundäre Zn- und Fe-Minerale der Halde Zirkelschacht. a) amorphe  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Phase; b) REM-Aufnahme des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , EDX: ① Zn, O, ② Zn, C, O; c) IR-spektroskopische Aufnahme des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; d) REM-Aufnahme amorpher Fe-Oxidhydrate

Weiterhin treten röntgenamorphe, bräunlich gefärbte Krusten auf, häufig direkt auf primären Sulfiden und neben Kupfersulfaten. Es sind unter dem REM teilweise mehrere Schichten und bei starker Vergrößerung eine faserige Ausbildung zu beobachten (s. Bild 4.7d). Mittels EDX wurden als Hauptelemente Fe und O sowie Beimengungen von Cu und S gefunden. IR-spektroskopische Untersuchungen erbrachten eine analoge Aufspaltung der OH-Banden wie

bei den Zinkhydroxiden. Es liegen röntgenamorphe Eisenhydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder -oxidhydrate ( $\text{FeOOH}$ ) vor.

Aus der räumlichen Bindung an die Sulfidminerale wird deutlich, daß die Eisenverbindungen ohne wesentlichen Lösungstransport des Fe aus der Oxidation der Sulfide hervorgehen. Kupfer wird aus der gemeinsamen sulfidischen Bindungsform teilweise mit eingebaut. Es ist zu vermuten, daß Kupfer in oxidischer Form vorliegt. GERLACH (1986) beschreibt das Auftreten von Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) als stabile Phase in der Oxidationszone der Lagerstätte.

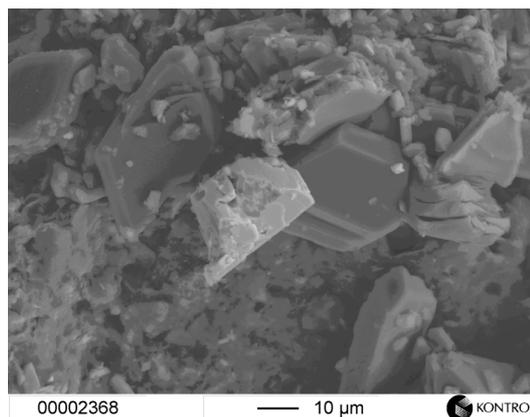


**Bild 4.8:** Sekundäre Cu-Mineraler der Halde Zirkelschacht. a) ① Brochantit, ② Devillin; b) Röntgendiffraktogramm von ①; c) REM-Aufnahme von Brochantit und d) von Devillin

Grüne bis weißlich-grüne Phasen (① bzw. ② Bild 4.8a) wurden röntgendiffraktometrisch als Brochantit ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) und Devillin ( $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert (s. Bild 4.8b). Devillin enthält Spuren von Zn, so daß Übergänge zu Serpierit  $\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  möglich sind. Auch Fe ist in Spuren vorhanden, was auf die Entstehung aus Cu-Fe-Sulfiden zurückgeht. Brochantit tritt oft in der Nähe der Primärsulfide auf, woran sich eine Zone des Devillins anschließt (s. Bild 4.8a), der dann von Gips abgelöst wird. Diese Zonierung verdeutlicht die schnelle Abnahme der Cu-Aktivität in der Lösung mit zunehmender Entfernung vom primären Sulfid und eine Fixierung der Hauptmenge des Cu innerhalb weniger cm.

Der bereits im Gesamtmaterial nachgewiesene Cerussit konnte auch unter dem REM identifiziert werden. Es wurden ca. 20 µm große Kristalle beobachtet (s. Bild 4.9).

*Andere Halden:* Eigene und fremde Untersuchungen (XRD, REM, EDX) an weiteren Halden des Kupferschiefers weisen ein breiteres Spektrum an Sekundärmineralen als an der Halde des Zirkelschachtes aus. Tabelle 4.8 gibt eine Zusammenstellung der nachgewiesenen Phasen, Angaben zur Herkunft und die entsprechende Referenz.



**Bild 4.9:** REM-Aufnahme von Cerussit (Bildmitte), Halde Zirkelschacht

**Tabelle 4.8:** Sekundärminerale anderer Kupferschieferhalden

Mineral	Formel	Herkunft	Referenz
amorphes Zn-Pb-Sulfat	-	Schneiderschacht, Helbra	[4]
Hydrozinkit	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	Kreuzweger Revier, Wolferode Hermannschacht, Helfta Roter Berg, Mansfeld	[1] [1] [2]
Hemimorphit	$Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$	Kreuzweger Revier, Wolferode Roter Berg, Mansfeld	[1] [2]
Anglesit	$PbSO_4$	Schneiderschacht, Helbra	[4]
Cerussit	$PbCO_3$	Roter Berg, Mansfeld	[2]
Goethit	$FeOOH$	Roter Berg, Mansfeld	[2]
Brochantit	$Cu_4SO_4(OH)_6$	Roter Berg, Mansfeld Carolusschacht, Morungen Schneiderschacht, Helbra	[2] [3] [4]
Langit	$Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$	Schneiderschacht, Helbra	[4]
Linarit	$CuPbSO_4(OH)_2$	Schneiderschacht, Helbra	[4]
Malachit	$Cu_2(OH)_2CO_3$	Roter Berg, Mansfeld Schneiderschacht, Helbra	[2] [4]
Azurit	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	Roter Berg, Mansfeld Carolusschacht, Morungen	[2] [3]
Connelit	$Cu_{19}(OH)_{32}Cl_4 \cdot 3H_2O$	Schneiderschacht, Helbra	[4]
Kupfer-Gordait	$Na(Zn,Cu)_4SO_4(OH)_6Cl \cdot H_2O$	Schneiderschacht, Helbra	[4]

- [1] eigene Untersuchungen
- [2] HERRMANN (1995)
- [3] DIENEMANN (1995)
- [4] JAHN & WITZKE (1999)

Die Anzahl der Sekundärphasen ist relativ groß. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß jeweils nur Einzelpräparate zur Untersuchung gelangten. Meist sind lokale Mineralstabilitäten aufgrund kleinräumig veränderter Bildungsbedingungen anzunehmen, wie z.B. hohe Sulfataktivität und niedriger pH-Wert über frisch oxidierten Sulfiden. Im Fall der gut kristallinen Zinkkarbonate und -silikate von den älteren Halden (Alter 200 bis 500 a) kann davon ausgegangen werden, daß

die am Zirkelschacht noch festgestellten metastabilen Phasen  $\text{Zn}(\text{OH})_{2\text{amorph}}$  bzw. das amorphe Zn-Pb-Sulfat nach JAHN & WITZKE (1999) dort bereits in die stabilen Endprodukte übergangen.

#### 4.2.7 Repräsentanz der Einzeluntersuchungen

Die Untersuchungen an der 2-mm-Fraktion und an gezielt präparierten Sekundärphasen aus einem durchgängigen Bohrprofil geben Aufschluß über milieubestimmende Komponenten, das Fortschreiten der Sulfidoxidation und relevante Fixierungsformen der Schwermetalle. Die Ergebnisse gelten als repräsentativ für den untersuchten Haldenkörper. Die Schliffuntersuchungen besitzen aufgrund der geringeren Probenzahl und der Herkunft vom benachbarten Schacht geringere Repräsentanz, bestätigen aber das aus der Literatur bekannte Erscheinungsbild des Kupferschiefers.

Seltener auftretende Sekundärphasen, insbesondere von anderen Halden, zeigen ein breiteres Spektrum an Sekundärmineralen, deren Repräsentanz lokal begrenzt ist. Der Phasenbestand alter Halden gibt jedoch Hinweise auf stabile Endzustände der Phasenzusammensetzung.

### 4.3 Geochemische Charakteristik des Materials der Halde Zirkelschacht

#### 4.3.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Kornfraktionen des Haldenmaterials ist in Tabelle A.2 im Anhang dokumentiert. Die Verteilung der Hauptelemente in den Kornfraktionen geht konform mit den entsprechenden Mineralphasen (s. Kap. 4.2.3) und ist auf Lösungsvorgänge von Gips, Calcit und Dolomit zurückzuführen. Die Erzmehalle lassen kein einheitliches Muster erkennen. Meist bestehen nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen. Das gewichtete Mittel der Zusammensetzung der 2-mm-Fraktion zeigt Tabelle 4.9.

**Tabelle 4.9:** Chemische Zusammensetzung der Armerze (Tiefe 0 bis 18 m) und des Bergematerials der Halde Zirkelschacht, 2-mm-Fraktion, Angaben in Gew.-%

Tiefe [m]	Ca	Mg	Na	K	Mn	Fe	Zn	Pb	Cu	Cd [mg/kg]
0 - 2	6,24	1,20	0,59	2,57	0,18	2,62	2,50	1,28	0,71	61
2 - 4	10,9	1,45	0,46	2,58	0,21	1,68	2,05	0,85	0,24	54
4 - 6	12,3	1,29	0,44	2,07	0,18	1,69	2,35	0,97	0,29	58
6 - 8	12,0	1,39	0,49	2,16	0,19	1,75	2,54	1,29	0,40	71
8 - 10	12,6	1,78	0,45	2,23	0,20	1,73	1,80	0,80	0,39	52
10 - 12	12,4	1,37	0,47	2,19	0,16	1,73	2,20	0,96	0,43	64
12 - 14	11,1	1,60	0,42	2,17	0,19	2,29	1,76	0,97	0,90	59
14 - 16	12,6	1,51	0,40	2,15	0,19	1,90	1,64	0,72	0,49	50
16 - 18	11,6	1,42	0,45	2,28	0,16	1,67	2,29	1,00	0,35	66
Bergematerial	13,9	1,49	0,50	2,72	0,18	2,09	0,12	0,09	0,08	4



### 4.3.3 Statistische Zusammenhänge in der Elementzusammensetzung

*Datenbasis und Häufigkeitsverteilung:* Die beobachteten Zusammenhänge der Elementgehalte werden mittels bi- und multivariater statistischer Methoden genauer untersucht und quantifiziert. Die Datenbasis stellen die Gehalte der Haupt-, Neben- und Spurenelemente in den Einzelfractionen des Haldenmaterials (Armerze) dar. Da nicht für alle Proben Gehaltsangaben von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_3$  vorliegen, wurden die Parameter Summe Silikate ( $\Sigma\text{SiO}_2 = x_{\text{Quarz}} + x_{\text{Muskovit}} + x_{\text{Albit}}$ ), Summe Karbonat ( $\Sigma\text{CO}_3 = x_{\text{Calcit}} + x_{\text{Dolomit}}$ ) und Gipsgehalt (GY) aus den Mineraluntersuchungen einbezogen, um den Zusammenhang zur petrographischen Zusammensetzung herzustellen. Die Häufigkeitsverteilung der Stichproben wird durch eine Normalverteilung hinreichend gut approximiert. Lediglich Fe und Cu folgen einer log-Normalverteilung.

*Korrelationsbeziehungen:* Die Korrelationsmatrix (Koeffizient nach PEARSON) ist in Tabelle 4.10 dargestellt. Zwischen den Parametern bestehen vielfältige positive als auch negative Korrelationsbeziehungen. Hier wird lediglich eine Auswahl diskutiert, die wesentliche Zusammenhänge des Verhaltens der Schwermetalle untereinander und zur Gesteinsmatrix herausstellt.

**Tabelle 4.10:** Korrelationsbeziehungen der chemischen Zusammensetzung der Armerze der Halde Zirkelschacht, Fettdruck: P = 95 %

	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb	$\Sigma\text{SiO}_2$	$\Sigma\text{CO}_3$	GY
Na	1,000	<b>0,687</b>	-0,115	<b>-0,697</b>	-0,045	<b>0,536</b>	0,134	<b>0,375</b>	<b>0,374</b>	<b>0,489</b>	<b>0,702</b>	<b>-0,481</b>	<b>-0,557</b>
K		1,000	0,292	<b>-0,495</b>	0,201	<b>0,391</b>	0,027	0,153	0,307	0,020	<b>0,621</b>	-0,077	<b>-0,815</b>
Mg			1,000	<b>0,386</b>	0,112	-0,188	-0,091	<b>-0,588</b>	-0,006	<b>-0,538</b>	-0,246	<b>0,656</b>	-0,284
Ca				1,000	-0,284	<b>-0,816</b>	<b>-0,371</b>	-0,290	0,007	<b>-0,425</b>	<b>-0,900</b>	<b>0,782</b>	<b>0,500</b>
Mn					1,000	<b>0,422</b>	0,278	-0,013	-0,176	-0,112	<b>0,362</b>	-0,125	<b>-0,343</b>
Fe						1,000	<b>0,723</b>	0,119	-0,058	0,311	<b>0,801</b>	<b>-0,658</b>	<b>-0,479</b>
Cu							1,000	-0,046	-0,040	0,174	0,304	-0,327	-0,092
Zn								1,000	<b>0,595</b>	<b>0,741</b>	0,233	<b>-0,361</b>	-0,036
Cd									1,000	<b>0,473</b>	-0,046	0,188	-0,205
Pb										1,000	0,295	<b>-0,562</b>	0,065
$\Sigma\text{SiO}_2$											1,000	<b>-0,719</b>	<b>-0,712</b>
$\Sigma\text{CO}_3$												1,000	0,031
GY													1,000

Zwischen den Erzmitteln bestehen wichtige korrelative Beziehungen. Der signifikante Zusammenhang zwischen Pb und Zn (s. Bild 4.11a) sowie Zn und Cd geht auf die primäre Vererzung in der Blei-Zink-Fazies zurück. Auch nach der Verwitterung größerer Anteile der

Sulfide bleibt der Zusammenhang erhalten. Dies deutet auf eine ungewöhnlich geringe Mobilität des Zn im geochemischen Milieu der Halde hin.

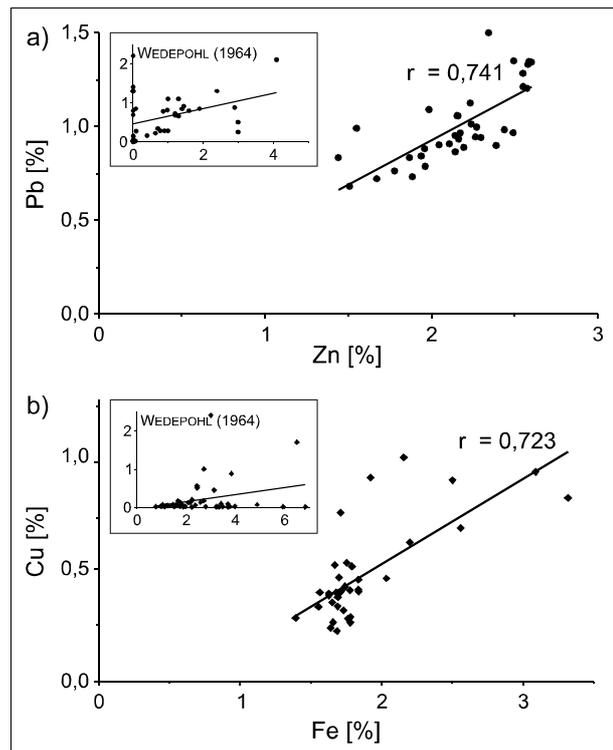
Auch die Korrelation zwischen Fe und Cu liegt in der primären Bindung des Cu in den Cu-Fe-Sulfiden begründet. Aus der Regressionsgleichung läßt sich der nicht an Cu gebundene Teil des Fe mit 0,62 % (entspricht 1,33 % Pyrit) ermitteln (s. Bild 4.11b). Die Korrelation dokumentiert, daß bei der Verwitterung und sekundären Fixierung keine wesentliche Separation der Elemente erfolgte und die zumindest räumliche Bindung signifikanter Anteile des Cu an oxidische Phasen des Fe statistisch hinterlegt ist.

Die negative Korrelation zwischen dem Karbonat- bzw. Gipsanteil und dem Silikat-

anteil zeigt das gegenläufige Verhalten der resistenten und der verkarstungsfähigen Gesteine. Ebenso ist die negative Korrelation zwischen den Erzmitteln (Fe, Zn, Pb) und den lösefähigen Komponenten Ausdruck der bereits identifizierten Anreicherung dieser Elemente in den Löserückständen. Die Korrelationsbeziehungen belegen eine relativ geringe Mobilität der Schwermetalle in der Halde gegenüber der Verlagerung lösefähiger Substanzen. Die komplexen Zusammenhänge sollen mit Hilfe einer mehrdimensionalen Betrachtung untersucht werden.

**Faktoranalyse:** Die Faktoranalyse ist ein multivariates statistisches Verfahren, welches zahlreiche meßbare Merkmale auf wenige gemeinsame Ursachenkomplexe (Faktoren) zurückführt (BACKHAUS et al., 1990). Die Faktorladungen stellen Korrelationskoeffizienten zwischen den Variablen und diesen Faktoren dar. Die Berechnungen wurden mit dem Programm SPSS an der gleichen Datenbasis wie für die Korrelationsanalyse ausgeführt. Die Faktorextraktion erfolgte nach der Hauptkomponentenmethode für Faktoren mit einem Eigenwert > 1 mit anschließender Varimax-Rotation. Die extrahierten vier Faktoren erklären insgesamt 85 % der Gesamtvarianz (s. Bild 4.12).

Der *Faktor 1* umfaßt die Merkmale K, Gips (negativ korreliert), Na und  $\Sigma\text{SiO}_2$ . Er repräsentiert das konträre Verhalten der klastischen Komponenten, die sich in den Löserückständen



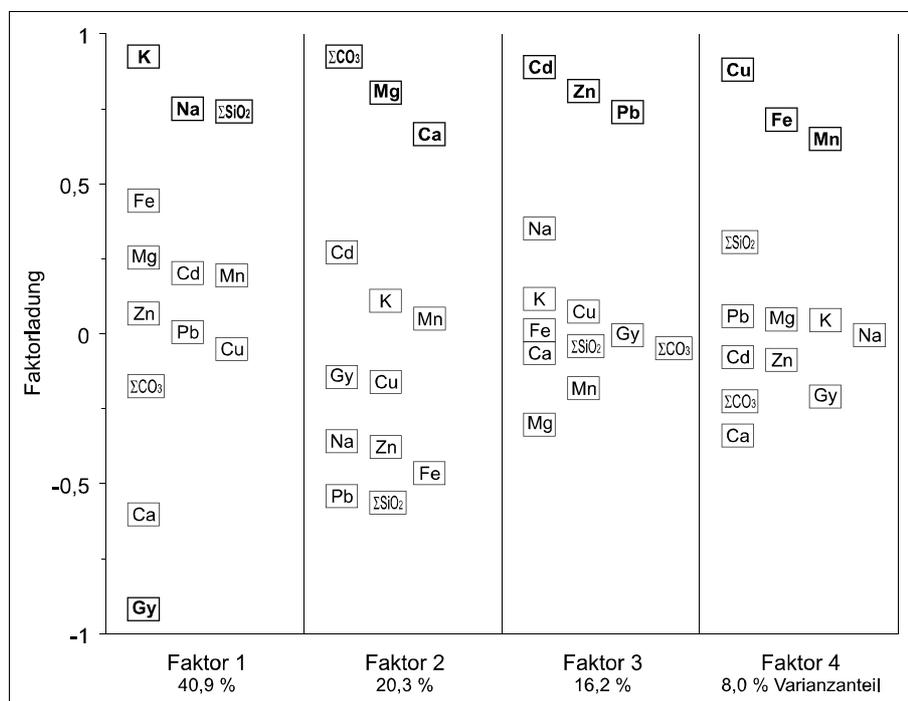
**Bild 4.11:** Korrelationsbeziehungen zwischen den Elementgehalten im Armerz der Halde Zirkelschacht, zum Vergleich Originalmaterial NW-deutscher Vorkommen (ungleiche Achsenteilung)

anreichern, gegenüber dem bereits stark abgelaugten Gips.

Der *Faktor 2* mit den Merkmalen  $\Sigma\text{CO}_3$ , Ca und Mg verkörpert die mäßig lösliche Fraktion der Karbonate, die sich in der Bindung an die Korngrößen und ihrem Auflösungsverhalten signifikant vom Gips unterscheidet. Da sie sich den Silikaten mengenmäßig und dem Gips in der Umlagerungsintensität unterordnen, ist der Varianzanteil deutlich geringer.

Im *Faktor 3* werden mit den Merkmalen Cd, Zn und Pb die Haupterzkomponenten der Pb-Zn-Schieferfazies und daran gebundene Spurenelemente zusammengefaßt. Trotz fortgeschrittener Verwitterungserscheinungen bleibt die Beziehung der Elemente erhalten. Die sonst beobachtete Trennung von Zn und Pb im exogenen Bereich (SMIRNOW, 1954) wird unter den Migrationsbedingungen in der Halde nicht deutlich.

An den *Faktor 4* sind mit Cu, Fe und Mn die untergeordneten Erzkomponenten der Fe- und Cu-Fe-Sulfide sowie die daraus hervorgegangenen sekundären Fixierungsformen gebunden. Außerdem ist mit diesem Faktor der Mn-Gehalt korreliert, was dessen Bindung an die Fe-Oxidhydrate nahelegt.



**Bild 4.12:** Faktorladungen der untersuchten Merkmale auf die Faktoren

Die bi- und multivariaten Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Elemente und petrographischen Hauptbestandteile zeigen, daß die Verkarstung des Gipses und der Karbonate sowie die daraus resultierende Anreicherung der Silikate die stärkste Dynamik in der Substanzverlagerung in der Halde erzeugen. Die Erzmehalle erweisen sich als relativ immobil und unterscheiden sich in ihrem Migrationsverhalten signifikant von den lösefähigen Komponenten. Die vererzungsbedingte Trennung in die Gruppen Zn-Cd-Pb und Cu-Fe bleibt erhalten.

## 4.4 Zusammensetzung der Haldensickerwässer

### 4.4.1 Analytische Charakterisierung

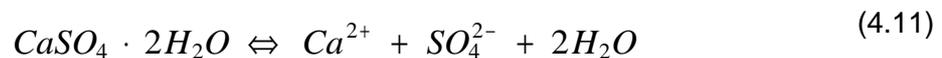
Die Ergebnisse der Wasseruntersuchungen sind in Tabelle A.3 im Anhang dargestellt. Die Halden weisen neutrale bis schwach basische, oxidierende Sickerwässer auf. Die Sauerstoffgehalte entsprechen einer Sättigung von 70 bis 90 %. Infolge der langsamen Oxidation von Sulfiden und organischer Substanz ist die Intensität des Sauerstoffverbrauches gering.

Die *Gesamtmineralisation* differiert in Abhängigkeit von der petrographischen Zusammensetzung des Haldenmaterials. Am Zirkelschacht treten Sickerwässer mittlerer Mineralisation auf, die für die Halden der 2. und 3. Schachtreihe in der Mansfelder Mulde als typisch gelten können. Die Sickerwassermineralisation der Großhalden der Sangerhäuser Mulde ist infolge der salinaren Beeinflussung durch abgelagerte chloridische Zechsteinsalze deutlich erhöht.

Die *Schwermetallführung* der Wässer variiert sehr stark. In erster Linie ist ein Zusammenhang zur Salinität zu sehen. Die NaCl-reichsten Wässer führen die höchsten Gehalte an Schwermetallen. Insbesondere betrifft dies bei der Halde Nienstedt die Elemente Mn, Zn und Pb.

### 4.4.2 Ionenzusammensetzung und Reaktionen

*Halde Zirkelschacht:* Als Hauptkomponenten der Wässer treten  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und untergeordnet  $\text{HCO}_3^-$  auf (s. Bild 4.13). Der Lösungsinhalt geht auf die Wechselwirkung mit dem Gips und den Karbonaten zurück. Das aus der Gipsauflösung resultierende stöchiometrische Verhältnis



$$m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4.12)$$

wird durch die Reaktion mit den Karbonaten Calcit und Dolomit verändert. Infolge der bevorzugten Auflösung des Dolomites (Dedolomitisierung) reichert sich  $\text{Mg}^{2+}$  in der Lösung an. Die Ionenzusammensetzung läßt auch auf Austauschprozesse schließen. Die niedrigeren Konzentrationen der Alkalichloride gehen auf die Ablagerung geringster, wahrscheinlich bereits abgelaugter Anteile an Steinsalz zurück (GVV, 1992). Reste der abgelaugten Salze sind in diffusiv austauschbaren Porenwässern vorhanden oder sorptiv gebunden. Eine von JAHN & WITZKE (1999) diskutierte Freisetzung nennenswerter Chloridkonzentrationen aus der Silikatverwitterung erscheint aufgrund der geringen Verwitterungsrate unwahrscheinlich. Zwischen den Äquivalentkonzentrationen der Alkalien und des Chlorids besteht ein Ungleichgewicht (s. Bild 4.13).

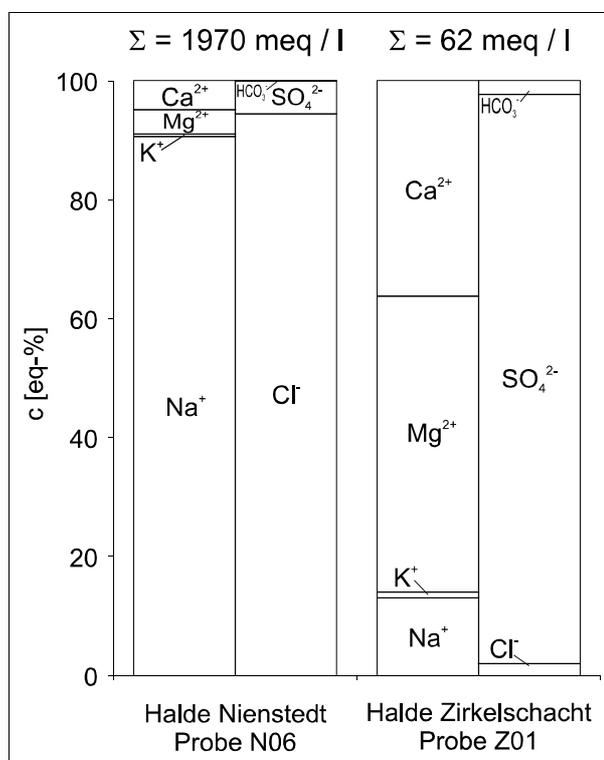
Der Basenaustauschindex  $I_{Ba}$  nach SCHOELLER (1962)

$$I_{Ba} = \frac{c_{Cl^-} - (c_{Na^+} + c_{K^+})}{c_{Cl^-}} \quad (4.13)$$

nimmt stark negative Werte (-5,4 bis -5,8) an. In verdünnten Lösungen besteht eine höhere Selektivität der Tonminerale für zweiwertige Kationen (STUMM & MORGAN, 1996). Damit wird besonders  $Na^+$  von den Sorptionsplätzen R durch  $Ca^{2+}$  verdrängt:



*Halde Nienstedt:* In den Sickerwässern dieser Halde tritt als Hauptinhaltsstoff NaCl auf. Auch hier ist bei den zweiwertigen Kationen eine Verschiebung der Äquivalentkonzentrationen zugunsten des Mg zu beobachten, was in erster Linie auf die Dolomitauflösung zurückgeht. Eine Ablagerung von Mg-Salzen ist nicht dokumentiert. Durch die wesentlich erhöhte Ionenstärke und die veränderte ionare Zusammensetzung finden anders gerichtete Ionenaustauschprozesse (Verdrängung von  $Ca^{2+}$  durch 2  $Na^+$  von den Austauschplätzen) statt, was sich in positiven Basenaustauschindizes ( $I_{Ba} = 0,03$  bis  $0,24$ ) äußert. Die Selektivität der Bindungsplätze für höherwertige Kationen sinkt mit steigender Alkalikonzentration (STUMM & MORGAN, 1996).



**Bild 4.13:** Ionenzusammensetzung typischer Haldensickerwässer

Im Ergebnis kann eine Klassifizierung in einen NaCl-betonten Typ der modernen Großhalden der Sangerhäuser Mulde und einen  $CaSO_4$ -betonten Typ der Mansfelder und des Nordrandbereiches der Sangerhäuser Mulde erfolgen.

### 4.4.3 Gesamtdarstellung und Entwicklungstrends

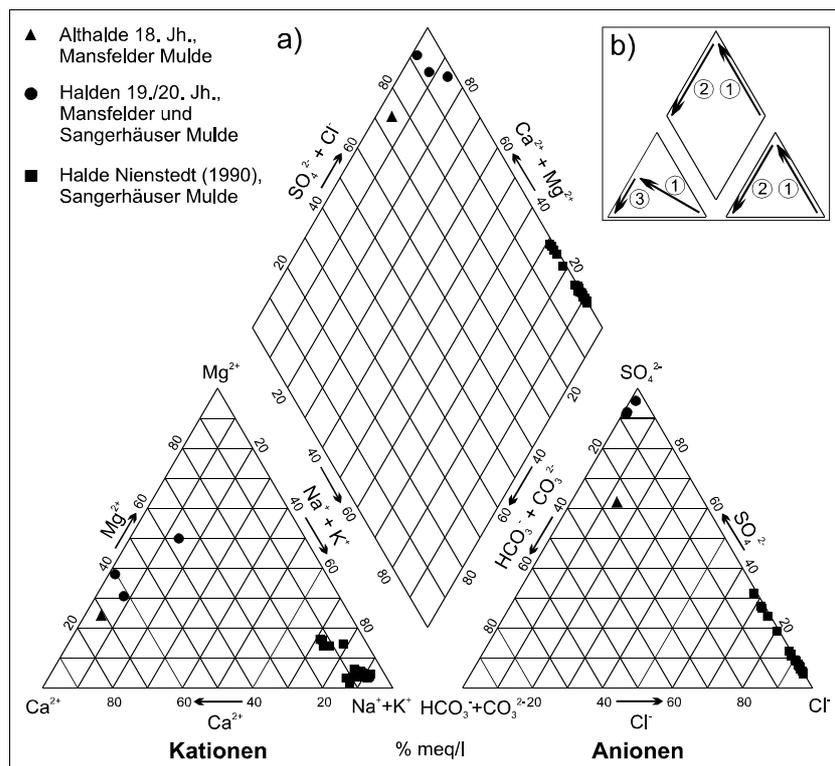
*Verwendete Daten:* Zur Darstellung wurden Sickerwasseranalysen einer Althalde bei Wimmelburg, der Halde Carolusschacht, der Halde Zirkelschacht und der Halde Nienstedt verwendet (s. jeweils Tabelle A.3), ergänzt um Monitoringdaten des Betreibers zur Halde Nienstedt (WACKER, 1994). Einen Überblick über die Zusammensetzung der Haldensickerwässer im trilinearen Diagramm nach PIPER (1944) gibt Bild 4.14a. Auch hier ist die Gruppierung des NaCl- und des Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Types deutlich zu erkennen.

*NaCl-Typ:* Im Anionendiagramm (rechts unten) und im kombinierten Diagramm (oben) zeigt sich eine nahezu lineare Entwicklung der salinar beeinflussten Wässer vom fast reinen Chloridtyp in Richtung Sulfat. Eine derartige lineare Anordnung geht zumeist auf Mischungsprozesse zwischen zwei Endgliedern zurück (MATTHEß, 1994).

Im Kationendiagramm (links unten) ist bei starker Na-Betonung eine ausgeprägtere Streuung der Proben durch unterschiedliche Ca/Mg-Verhältnisse in

Abhängigkeit von der Gleichgewichtseinstellung mit Dolomit zu beobachten.

*Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Typ:* Hier gruppieren sich die Sickerwässer der Halden des 19./20. Jh. durch den Einfluß der Gipsablaugung in der Nähe des Sulfat-Endpunktes. Die Sickerwässer dieses Types weisen eine relativ starke Variabilität des Ca/Mg-Verhältnisses auf. Die untersuchte Althalde bildet den Übergang zum Ca-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Typ. Die Ursachen sind neben dem primär sicher geringeren Gipsgehalt (Lage im subrosiv stark beeinflussten Randbereich der Mansfelder Mulde) auch in der stärker fortgeschrittenen Ablaugung zu suchen.



**Bild 4.14:** Darstellung im PIPER-Diagramm. a) Lage der Haldensickerwässer; b) schematisierte Entwicklungstrends: ① Halitablaugung, ② Gipsablaugung, ③ Dedolomitisierung

Die Sickerwasserzusammensetzung hängt deutlich von der Entstehungszeit der Halde ab. Dabei spielen sowohl primär angelegte Unterschiede (Gips- und Halitanteil) als auch die Standzeit und damit die Ablaugungsdauer eine Rolle. Anhand der Einordnung der Meßwerte im Diagramm und der Kenntnis der Feststoffzusammensetzung werden die in Bild 4.14b dargestellten Entwicklungstrends abgeleitet. Die Abnahme des NaCl-Anteils im Sickerwasser durch progressive Halitablaugung wird durch die Entwicklungslinie ① verdeutlicht. Die Gipsablaugung entspricht der Linie ② und die Dedolomitisierung der Linie ③. Die Reaktionen finden parallel statt, werden jedoch durch Unterschiede in der Reservoirgröße und in der Intensität der Umsetzung von Halit, Gips und Dolomit zu unterschiedlichen Zeiten ihren Endpunkt erreichen.

## 4.5 Charakterisierung des Stoffaustrages

### 4.5.1 Frachten emittierter Inhaltsstoffe

*Datengrundlage:* Die Konzentrationsangaben in Kapitel 4.4.1 erlauben eine Charakterisierung der Wässer sowie Rückschlüsse auf die Genese. Die Bilanzierung des Stofftransfers in die Umwelt ist jedoch nur über Frachtberechnungen möglich. Dazu sind neben den Konzentrationen der Inhaltsstoffe zuverlässige Angaben zur Wasserbilanz der Halden notwendig.

Die Mittelwerte der Konzentrationen sind für die Halde Nienstedt durch die längere Beobachtungsreihe ( $n = 12$ ) als gut gesichert zu betrachten, für die Halde Zirkelschacht mit zwei sich stark unterscheidenden Messungen können sie nur als Anhaltswerte gelten.

Zum langjährigen Wasserhaushalt der Halden Zirkelschacht und Nienstedt wurden in DUNGER (1998) umfangreiche Modellbetrachtungen durchgeführt. Die Eingangsparameter der Bilanzierung sind aufgrund der verwendeten Bestimmungsmethoden mit starker Unsicherheit behaftet und in ihrer Repräsentanz für den Haldenkörper nur eingeschränkt gültig. Dies betrifft besonders die Bestimmung der Durchlässigkeitsbeiwerte des Haldenmaterials und die Übertragung der klimatisch bedingten Niederschlagsreduzierung auf Halden aus anderen Regionen. Die Fehler der Methoden werden durch DUNGER (1998) nicht diskutiert und quantifiziert. Die Ergebnisse sind als Modellbilanzen zu betrachten, die keine Verifizierung durch Meßwerte erfahren haben.

Das langjährige Mittel der Sickerwasserneubildung (als Summe aus unterirdischem und hypodermischem Abfluß) wird in DUNGER (1998) für die Halde Zirkelschacht ( $A = 15$  ha) mit  $0,09$  l/s ( $20$  mm/a) und die Halde Nienstedt ( $A = 11$  ha) mit  $0,4$  l/s ( $115$  mm/a) angegeben. Eine eigene Gefäßmessung (Mittelung von zehn Einzelmessungen) am 28.11.1996 nach Einbau einer Sickerwasserfassung an der Halde Nienstedt lieferte einen Abflußwert von  $0,5 \pm 0,04$  l/s. Zur Verifizierung der Modelldaten sind längerfristige Meßreihen erforderlich, die Größenordnung kann jedoch vermittelt werden. Zur Frachtberechnung ist in Ermangelung genauerer Erhebungen die Übernahme der Daten notwendig. Für die Halde Nienstedt wird ein Wert von

0,5 l/s und für die Halde Zirkelschacht 0,1 l/s verwendet. Die Angabe einer Standardabweichung für die Frachten ist aufgrund der unbekanntenen Variabilität der Wassermengen nicht möglich.

**Tabelle 4.11:** Frachten ausgewählter Inhaltsstoffe im Sickerwasser der Halden Zirkelschacht und Nienstedt, Angaben in t/a, Summen gerundet

Halde	Na	K	Mg	Ca	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu	Zn	Pb	Σ
Zirkelschacht	0,3	0,06	0,7	1,2	0,1	7	1·10 <sup>-4</sup>	7·10 <sup>-3</sup>	4·10 <sup>-5</sup>	10
Nienstedt	490	4,8	13	28	890	74	3·10 <sup>-3</sup>	1,3	0,1	1500

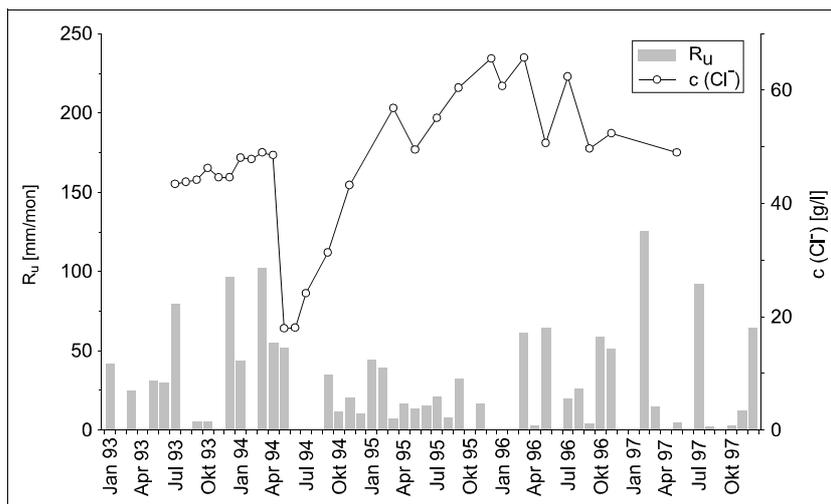
*Ergebnisse und Interpretation:* Die in Tabelle 4.11 angegebenen Frachten können lediglich als Bilanzschätzungen und zum Vergleich beider Halden verwendet werden. Anhand der Zahlenwerte wird ungeachtet der verbleibenden Unsicherheit deutlich, daß sich die bestehenden Unterschiede in den Konzentrationen der Haldensickerwässer in den Frachten noch verstärken. Die summarische Fracht der Halde Nienstedt ist um den Faktor 10<sup>2</sup> gegenüber der Halde Zirkelschacht erhöht. Die Faktoren der Einzelkomponenten bewegen sich im Bereich von 10<sup>1</sup> bis nahezu 10<sup>4</sup>. In der modernen Großhalde stellt neben der Salinität der Wässer die größere Sickerwassermenge die Ursache für höhere emittierte Stoffmengen dar. Als wirksamster Migrationsweg von Schadstoffen in die Umwelt wird hier der Wasserpfad identifiziert, dem sich andere, beispielsweise äolische Austragsformen (SCHMIDT, 1997; MIBUS, 1999) in Menge und Dynamik unterordnen.

#### 4.5.2 Zeitliche Variabilität der Sickerwasserkonzentration der Halde Nienstedt

Den zeitlichen Verlauf der *Cl<sup>-</sup>-Konzentration* im Sickerwasser der Halde Nienstedt zeigt für den Zeitraum Juli 1993 bis September 1997 Bild 4.15. Neben den Analysendaten aus Tabelle A.3 wurden für den Zeitraum 1993 und 1994 Meßwerte aus dem Monitoringprogramm des Betreibers (WACKER, 1994) sowie Meßwerte von BEUGE et al. (1998) einbezogen. Gleichzeitig wurden mit dem Bodenwasserhaushaltsmodell BOWAHALD (DUNGER, 1994) unter Nutzung von Modellparametern von DUNGER (1998) und den meteorologischen Daten aus DWD (1996-2000) die Monatswerte des unterirdischen Abflusses  $R_u$  (entspricht der Grundwasserneubildungsmenge auf der Halde) berechnet und in die Darstellung aufgenommen. Von einer Vergleichbarkeit der Monatswerte untereinander wird ausgegangen.

Die Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen weisen kurzfristige Veränderungen auf, die den Charakter zufälliger Schwankungen tragen und keine Beziehung zur Neubildung aufweisen. Daneben existieren jedoch auch systematische Veränderungen. Beginnend mit dem Frühjahr 1994 ist eine schnelle Abnahme der Konzentrationen zu beobachten. Das Ereignis tritt nach den Wintermonaten mit der ungewöhnlich hohen Neubildungsmenge von  $\Sigma R_u$  (12/93 - 05/94)  $\approx$  350 mm auf und

kann somit auf die direkte Verdünnung durch die erhöhte Sickerwasserinfiltration zurückgeführt werden. Nach einem langsamen Wiederanstieg treten nach den Neubildungsarmen Sommermonaten 1995 höhere Konzentrationen auf. Phasen der Verdünnung bzw. Konzentration der Sickerwasser folgen Extrema der Sickerwasserinfiltration



**Bild 4.15:** Zeitlicher Verlauf der infiltrierenden Sickerwassermenge  $R_u$  und der Cl-Konzentration im Sickerwasser der Halde Nienstedt

mit einer zeitlichen Verzögerung von wenigen Monaten. Sie gehen somit auf unterschiedliche Mischungsverhältnisse einzelner Komponenten des Sickerwassers zurück. Neben einer hochkonzentrierten Komponente existiert eine Komponente moderater Konzentration. Die Mischungsanteile werden durch die hydrologischen Verhältnisse (Infiltrationsrate) bestimmt. Die episodisch zusickernde schnelle Komponente weist eine geringe Konzentration auf.

#### 4.5.3 Mittlere Verweilzeit der Wässer in der Halde Nienstedt

Die Konzentration des Tritiums ( $^3\text{H}$ ) in den Haldensickerwässern der Halde Nienstedt für den Zeitraum 7/1995 bis 1/1998 bewegt sich nach MIBUS et al. (1996) und DUNGER (1998) zwischen  $C_T = 28,5 \dots 33,6$  T.U. (T.U. - tritium unit, 1 T.U. = 0,119 Bq/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Auswertung erfolgte mit dem Programm MULTIS (RICHTER & SZYMCAK, 1992). Nach dem Linearmodell, welches von einer Gleichverteilung der Alterskomponenten zwischen minimaler und maximaler Verweilzeit  $\tau_o$  und  $\tau_{\max}$  ausgeht (MALOSZEWSKI & ZUBER, 1982), ergibt sich eine mittlere Verweilzeit  $\tau_m = 20 \pm 5$  a. Mit Aufnahme der Untersuchungen lag der Beginn der Haldenaufschüttung und damit die maximale Verweilzeit ca. 30 a zurück. Da im Linearmodell  $\tau_m = \frac{1}{2} \cdot \tau_{\max}$  gilt, ist das Tritium-Alter zu hoch. Diese Diskrepanz liegt in der Besonderheit des Aufbaus des „geologischen Körpers“ Halde begründet. Aufgrund der ständigen Zunahme von Volumen und Mächtigkeit der Halde wird ein Teil der infiltrierenden Niederschlagswässer zum Aufbau eines statischen Vorrates verbraucht. Erst wenn die ursprünglich weitgehend trockenen Poren des kontinuierlich aufgeschütteten Materials zu einem genügenden Maß (Feldkapazität) gefüllt sind, beginnt die Sickerbewegung. Durch diese Verzögerung wird der Anteil älterer Komponenten im Sickerwasser gegenüber der Modellannahme überhöht. Für weitere Berechnungen wird daher  $\tau_m = 15$  a verwendet.

Diese mittlere Verweilzeitangabe stellt eine integrale Größe über alle Komponenten des Sickerwassers dar. Durch die starken Mächtigkeitsunterschiede des Haldenkörpers von Null bis 100 m existieren unterschiedliche Alterskomponenten. Die Wirkung des Zustromes von Komponenten geringer Verweilzeit wurde durch die Verdünnung infolge starker Grundwasserneubildung mit geringer zeitlicher Verzögerung in Kapitel 4.5.2 gezeigt.

#### 4.5.4 Prognostische Entwicklung der Sickerwässer der Halde Nienstedt

Die Salinität des Sickerwassers erweist sich, abgesehen von einem episodischen Störeinfluß, über den Beobachtungszeitraum als im Mittel konstant. Das Zufluß-, Speicher- und Abflußverhalten der Salzkonzentration wird durch das Einzellinearspeichermodell beschrieben (z.B. in DYCK & PESCHKE, 1983). Der Abfluß ist dabei proportional dem Speicherinhalt. Unter Berücksichtigung des Kontinuitätsgesetzes gilt Gleichung (4.15).

$$p = q + K \cdot \frac{dq}{dt} \quad (4.15)$$

mit  $p$  = Zufluß, entspricht der input-Salzkonzentration  $c_{in}$   
 $q$  = Abfluß, entspricht der output-Salzkonzentration  $c_{out}$   
 $K$  = Speicherkonstante

Die Speicherkonstante  $K$  steht in Beziehung zur mittleren Verweilzeit. Hier kann für  $K$  in guter Näherung der Wert  $\tau_m$  aus Kapitel 4.5.3 verwendet werden. Die Auflösungs- und Mischungsprozesse sind gleichgewichtsbestimmt, so daß von einem konstanten Zufluß ausgegangen wird, der einem Rechteckimpuls entspricht. Der Anstieg der Salzkonzentration im Abfluß nach Einsetzen der Speisung wird durch Gleichung (4.16) beschrieben.

$$c_{out}(t) = c_{in}(t) \left(1 - e^{-t/K}\right) \quad (4.16)$$

Die Speicherkonstante der Halde war bei Beginn der Schüttung Null und wächst erst mit steigendem Volumen an, so daß gilt:

$$\lim_{K \rightarrow 0} \left( c_{in}(t) \cdot \left(1 - e^{-t/K}\right) \right) = c_{in}(t) \quad (4.17)$$

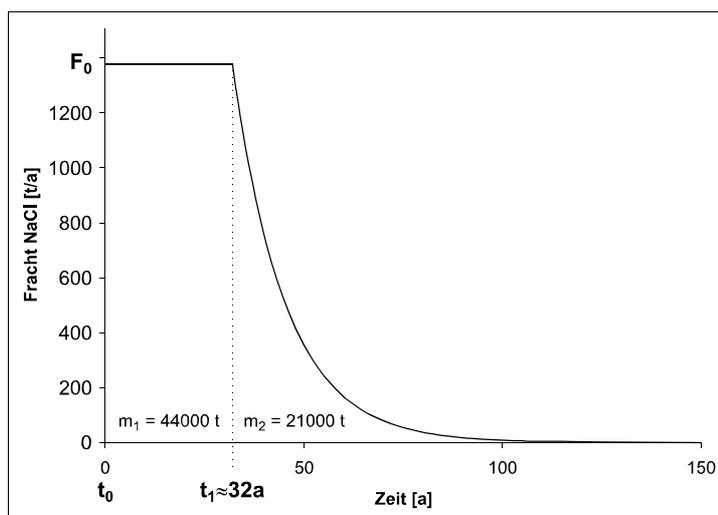
Wird der Speicherterm nicht beansprucht, so ist die output-Konzentration gleich der input-Konzentration. Die exakte Entwicklung der Speisung und der Speicherkonstanten in der Anfangszeit der Schüttung ist nicht zurückzuverfolgen. Daher wird für die Anstiegsfunktion der Grenzwert nach Gleichung (4.17) verwendet. Nach Erschöpfen des speisenden Reservoirs (vollständige Ablaugung des Halit) zum Zeitpunkt  $t_1$  werden die salinaren Porenwässer ausgespült. Den Leerlaufterm beschreibt Gleichung (4.18):

$$c_{out}(t) = c_{out}(t_1) \cdot e^{-(t-t_1)/K} \quad (4.18)$$

Bei Ersetzung der Salzkonzentration durch Frachten ergibt sich der in Bild 4.16 gezeigte schematische Verlauf der Salzfracht im abfließenden Haldensickerwasser. Dafür gilt die Massenbilanz nach Gleichung (4.19).

$$m_{NaCl} = F_0 \cdot (t_1 - t_0) + \int_{t_1}^{\infty} F_0 \cdot e^{-(t-t_1)/K} dt \quad (4.19)$$

Der Halitanteil der Halde von 1 % (s. Kapitel 2.4.3) entspricht bei  $n_{ges} \approx 0,5$  einem Halitvorrat von  $m_{NaCl} = 65000$  t. Die NaCl-Fracht des Sickerwassers beträgt  $F_0 = 1380$  t/a (Kapitel 4.5.1), die Speicherkonstante ist mit  $K = 15$  a anzusetzen (Kapitel 4.5.3). Durch Lösung von Gleichung (4.19) wird der Zeitpunkt des Abknickens der Kurve mit  $t_1 \approx 32$  a berechnet.



**Bild 4.16:** Prognostische Entwicklung der NaCl-Fracht im Sickerwasser der Halde Nienstedt nach dem Einzellinearspeichermodell

Dabei wird von einem einheitlichen speisenden Vorrat ausgegangen.

Liegen dagegen zwei räumlich getrennte Halitreservoirs unterschiedlicher Größe vor, so wird der Kurvenverlauf durch die Superposition zweier Einzelkurven mit unterschiedlichen Knickpunkten bestimmt.

Schwierig ist das zeitliche Einhängen des Punktes  $t_0$  als Beginn der Halitablaugung mit der heutigen Intensität. Das Erreichen des Salinars beim Schachtabteufen dürfte in die ersten Betriebsjahre fallen. Da ständig weiteres Salz abgelagert wurde, ist im Sinne einer sicheren Prognose mit der mittleren Entstehungszeit der Halde (ca. Ende der 70-er Jahre) zu rechnen. Als weitere Unsicherheit ist der nicht quantifizierbare Fehler der Wasserbilanz zu nennen. Auch die Information zur Halitmenge ist eine sehr pauschale Angabe. Die prognostische Entwicklung ist daher nur als Modellkurve unter den genannten Voraussetzungen gültig.

#### 4.5.5 Schwefelisotopie der Feststoffe und Sickerwässer der Halden

*Untersuchungsziel:* Als Quellen für die gelösten Sulfate im Sickerwasser kommen sowohl die oxidierten Sulfide in den Armerzen als auch die Auflösung der primären Sulfate des Zechsteins in Frage. Beide Reservoirs unterscheiden sich in der Schwefelisotopie deutlich.

Mittels isotopengeochemischer Untersuchungen der sulfathaltigen Sickerwässer der Halden Zirkelschacht und Nienstedt können Rückschlüsse auf die Quellterme des Sulfates gezogen werden.

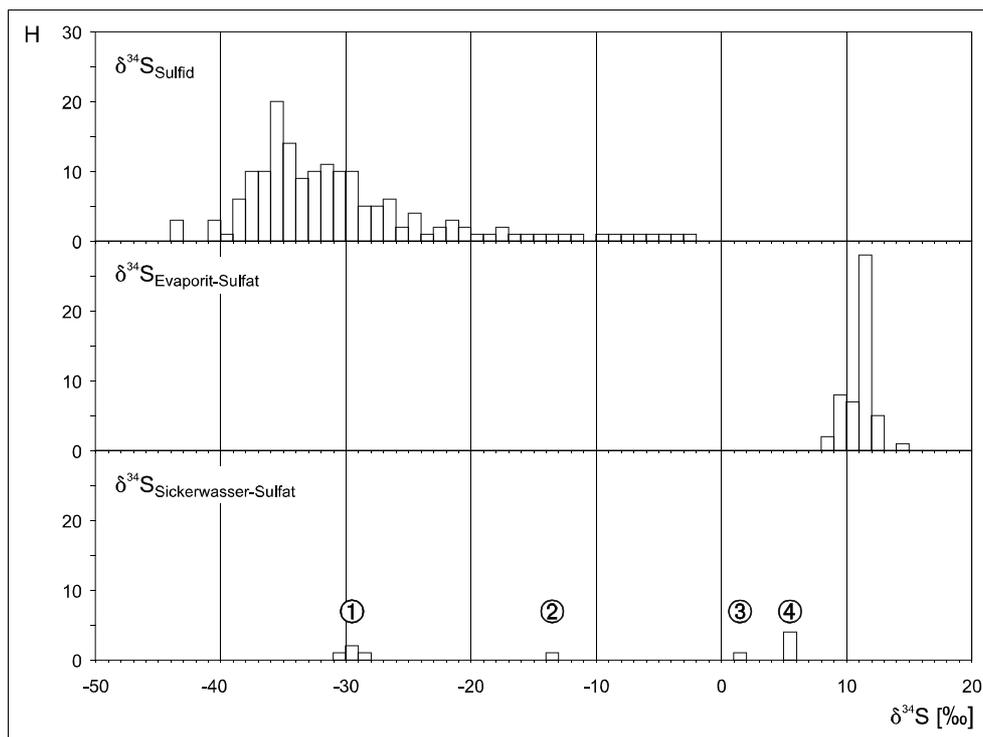
*Verwendete Literaturdaten und Probenmaterial:* Die Schwefelisotopie der Sulfide des Kupferschiefers und der sulfatischen Evaporite des Zechsteins wurde im Rahmen der lagerstättengenetischen Forschung gut untersucht. Für die Sulfide werden hier Daten von MORAWSKY (1969) verwendet, die an Pyrit und Buntmetallsulfiden nordwestdeutscher Kupferschiefervorkommen und des Harzvorlandes bestimmt wurden. Für die Isotopie des Evaporitschwefels können die Ergebnisse von NIELSEN & RICKE (1964) herangezogen werden. An Proben von Pyrit und Anhydrit von der Halde Zirkelschacht wurden zudem eigene Messungen durchgeführt.

Die Untersuchung des Sulfates im Sickerwasser erfolgte an ausgewählten Wasserproben der Halden Zirkelschacht und Nienstedt. Darüber hinaus wurden die Eluate der in Kapitel 5 beschriebenen Säulenversuche als „synthetische“ Sickerwässer der Halde Zirkelschacht einbezogen. Dabei wurden Armerze (A bis D) und Bergematerial (E) mit deionisiertem Wasser im Labor eluiert. Zur Untersuchung der Schwefelisotopie kamen jeweils die Proben des Teilversuches P I nach 64 Tagen Versuchszeit (s. Kap. 5).

*Ergebnisse:* Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4.12 dargestellt und beziehen sich auf den Standard CDT (Cañon Diablo Troilite). Die Häufigkeitsdiagramme der Literaturdaten und Meßergebnisse zeigt Bild 4.17.

**Tabelle 4.12:** Schwefelisotopie der Feststoffe und Sickerwässer der Halden Zirkelschacht und Nienstedt (Messung der gelösten Sulfate durch UFZ Halle)

Halde	Material / Probennummer	$C_{SO_4^{2-}}$ [g/l]	$\delta^{34}S$ [‰ CDT]	Anteil Sulfid-S [%] nach Gleichung (4.20)
Zirkelschacht	Pyrit		-34,8	
Zirkelschacht	Zechsteinanhydrit		+11,0	
Zirkelschacht	Sickerwasser Z1	3,01	-13,3	53
Zirkelschacht	Eluat Säulenversuch A	1,48	-29,1	86
Zirkelschacht	Eluat Säulenversuch B	1,46	-28,3	85
Zirkelschacht	Eluat Säulenversuch C	1,51	-30,4	89
Zirkelschacht	Eluat Säulenversuch D	1,56	-29,4	87
Zirkelschacht	Eluat Säulenversuch E	0,19	+1,8	21
Nienstedt	Sickerwasser N2	3,58	+5,8	12
Nienstedt	Sickerwasser N3	4,48	+5,7	12
Nienstedt	Sickerwasser N4	4,30	+5,5	13
Nienstedt	Sickerwasser N6	4,27	+5,4	13



**Bild 4.17:** Schwefelisotopie der Sulfide des Kupferschiefers nach MORAWSKY (1969), der evaporitischen Sulfate des Zechsteins nach NIELSEN & RICKE (1964) und der Sulfate der Haldensickerwässer: ① Eluate der Armerze, ② Sickerwasser, ③ Eluate des Bergematerials (alles Halde Zirkelschacht) und ④ Sickerwasser der Halde Nienstedt

Die Sulfide im Kupferschiefer enthalten isotopisch sehr leichten Schwefel, weisen im untersuchten Lagerstättenareal jedoch eine relativ breite Streuung auf. Das Häufigkeitsmaximum bei -35,5 ‰ stimmt mit den Angaben von MORAWSKY (1969) für das südöstliche Harzvorland (-35,5 ‰) und den eigenen Messungen gut überein und wird als Ausgangswert für die Sulfide verwendet. Die Sulfate der Evaporite zeigen ein Häufigkeitsmaximum bei +11,5 ‰, mit dem der eigene Meßwert gut korrespondiert. Dem entspricht auch der allgemein angenommene Wert für das Zechsteinmeer nach AULT & KULP (1959). Die Isotopenzusammensetzung der Sickerwässer bewegt sich erwartungsgemäß zwischen den beiden Quelltermen, wobei die Verschiebungsbeträge von den Endpunkten unterschiedlich groß sind.

*Modellansatz:* Da bei der Sulfidoxidation und der Präzipitatbildung keine Fraktionierung der Schwefelisotope nachweisbar ist (TAYLOR & WHEELER, 1994), kann davon ausgegangen werden, daß die Isotopenzusammensetzung der Sulfate im Sickerwasser durch Mischung der beiden Quellen oxidierter Sulfidschwefel und Evaporitschwefel gesteuert wird. Der Eintrag von atmosphärischem Sulfat ist aufgrund der geringen Sulfatmenge zu vernachlässigen. Aus einem einfachen Mischungsansatz können nach Gleichung (4.20) die Anteile der Quellterme berechnet werden. Der Mischungsanteil des Sulfidschwefels ist in Tabelle 4.12 angegeben.

$$\delta^{34}S_{SW} = \frac{x \cdot \delta^{34}S_{Sulfid} + y \cdot \delta^{34}S_{Sulfat}}{x + y} \quad (4.20)$$

mit: SW = Sickerwasser  
 x = Mischungsanteil Sulfidschwefel  
 y = Mischungsanteil Evaporitschwefel

*Interpretation:* Die Eluate der Armerze der *Halde Zirkelschacht* (① in Bild 4.17) plotten im Bereich des Sulfidschwefels im Kupferschiefer. Unter Annahme des genannten Wertes für die Sulfide der Mansfelder Mulde liegt der Anteil zugemischten Evaporitschwefels bei nur 10 %. Aus den geochemischen und mineralogischen Bilanzrechnungen zur Feststoffzusammensetzung in der Halde Zirkelschacht in Kapitel 4.2.5 wurde ein Anteil von 30 % Gips aus Evaporiten veranschlagt, was jedoch nur eine Schätzung darstellt. Auch ist der Anteil der nach der Sulfidoxidation neugebildeten Gipse an der Lösungsfracht durch die geringe Korngröße und größere spezifische Oberfläche höher. Das Eluat des Bergematerials (③ in Bild 4.17) repräsentiert weitgehend den Evaporitschwefel und geht auf die Ablaugung des Zechsteinanhydrites zurück. Die zugemischten Anteile isotopisch leichteren Schwefels entstammen dem Pyrit des Zechsteinkalkes (s. Kap. 4.2.1). Das natürliche Sickerwasser der Halde Zirkelschacht (② in Bild 4.17) stellt nach der Schwefelisotopie eine Mischung beider Eluattypen dar, was nach dem petrographischen Aufbau der Halde zu erwarten ist.

Die natürlichen Sickerwässer der *Halde Nienstedt* enthalten einen hohen Anteil Evaporitschwefel (④ in Bild 4.17). Dies geht mit dem salinaren Charakter der Wässer konform. Die geringen Mengen zugemischten Sulfidschwefels entstammen den abgelagerten Erzen, deren Oxidation und Auflösung durch die gelösten Erzmetalle im Sickerwasser belegt wird.

#### 4.6 Zusammensetzung der Gasphase in der Halde Zirkelschacht

Die Ergebnisse der Gasmessungen in dem 4-fach-Gaspegel an der Halde des Zirkelschachtes sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

**Tabelle 4.13:** Ergebnisse der Gasmessungen an der Halde des Zirkelschachtes, Angaben in Vol.-%

Tiefenbereich [m]	22.5.1996*		25.9.1996*		27.1.1997*	
	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Oberfläche	21,5	<0,5	21,2	<0,5	21,3	<0,5
0 - 5	21,0	<0,5	19,9	<0,5	20,1	<0,5
5 - 10	21,0	<0,5	19,9	<0,5	20,0	<0,5
10 - 15	20,9	<0,5	19,8	0,5	19,9	0,6
15 - 20	20,9	0,6	19,8	0,5	19,9	0,7

\*CO<sub>2</sub> < 0,5 %, H<sub>2</sub>S < 2 ppm

Mit der Tiefe ist eine geringfügige Abnahme des  $O_2$ -Gehaltes zu verzeichnen. In größeren Tiefen steigt der  $CH_4$ -Gehalt über die Bestimmungsgrenze. Die Überprüfung mit einem anderen, baugleichen Gerät am 12.04.1999 ergab dagegen einen negativen  $CH_4$ -Befund, so daß ein systematischer Fehler vorliegen kann. Bei tatsächlich vorliegendem  $CH_4$ -Anteil der „Bodenluft“ ist dies als Ausgasungs- oder Zersetzungsprodukt des Bitumens zu interpretieren. Aufgrund der hohen  $O_2$ -Gehalte können sie kein Anzeichen für Reduktionsprozesse darstellen. Ein zu erwartendes Verwitterungsprodukt wäre  $CO_2$ , was innerhalb des Beobachtungszeitraumes nicht nachgewiesen werden konnte. Nach der massiven Störung des Gashaushaltes der Halde durch den Bohrvorgang mit Druckluftantrieb ist nicht sicher, ob das Gasgleichgewicht bereits wieder erreicht ist. Die  $O_2$ -Abnahme spricht jedoch für langsam ablaufende Oxidationsprozesse.

#### 4.7 Diskussion

*Physikalische und chemische Verwitterung:* Eine wesentliche Voraussetzung für die chemische Verwitterung ist der Aufschluß reaktiver Oberflächen durch die physikalische Verwitterung. In der Konsequenz bewirkt aber auch die chemische Umwandlung eine intensive Kornzersetzung. Eine Ursache liegt in der starken Volumenzunahme bei der Bildung sekundärer Phasen. Die einfachste Reaktion ist die Hydratation des Anhydrites zu Gips, was mit einer spezifischen Volumenzunahme des Feststoffes um ca. 63 % verbunden ist. Die Bildung der meist wasserhaltigen, sekundären Schwermetallverbindungen führt ebenfalls zu einem Volumenzuwachs. Der entstehende Kristallisationsdruck verstärkt den Zerfall des Gesteins. Weiterhin verringert die selektive Auflösung der Karbonatlagen aus dem Kornverband die Festigkeit.

*Intensität der Löseprozesse:* Die Ablaugung des verkarstungsfähigen Materials erzeugt die stärkste Dynamik in der Substanzverlagerung in der Halde. Die Intensität der Ablaugung nimmt von Halit über Gips zu den Karbonaten hin ab. Die Auflösung der Karbonate wird durch die Pufferung der aus der Sulfidoxidation resultierenden Acidität verstärkt. Zwischen Calcit und Dolomit bestehen deutliche Unterschiede in der Ablaugungsrate, die in der Instabilität des Dolomites in den Ca-reichen Porenwässern und der dadurch induzierten Dedolomitisierung begründet liegen. Nach dem Reaktionsmodell von DOCKAL (1988) findet nach der Dolomitauflösung die Fällung von Calcit statt, so daß diese Reaktion zur zumindest temporären Neubildung frischer Calcitoberflächen führt, welche eine hohe Reaktivität für Übergangsmetalle aufweisen (DAVIS et al., 1987; TEMMAM et al., 2000).

*Intensität der Sulfidoxidation:* Im Haldenmaterial der Halde Zirkelschacht unterlagen Teile des Pyrits und der Buntmetallsulfide bereits der Oxidation, was durch die systematische Abnahme der Sulfidgehalte zur Haldenoberfläche, die auftretenden Sekundärphasen der Erzmetalle und den isotopengeochemisch nachgewiesenen Anteil oxidierten Sulfidschwefels im Sulfat des Sickerwassers angezeigt wird. Nach einer Standzeit von über 70 Jahren sind jedoch immer noch signifikante Sulfidgehalte nachzuweisen. Die Umsetzungsrate der Sulfide ist daher als niedrig zu betrachten. Es ist zu schlußfolgern, daß die Produktivität sulfidoxidierender Mikroorganismen (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*) in der Halde gering ist und die Oxidation abiotisch erfolgt. Limitierende Faktoren der mikrobiellen Tätigkeit stellen hier die neutralen bis schwach basischen pH-Werte der Sickerwässer, die niedrigen und in den oberen Haldenbereichen stark schwankenden Temperaturen, das geringe Wasserangebot bei zeitweiligem Austrocknen der oberen Bereiche sowie die in den modernen Großhalden hinzukommende Salinität der Sickerwässer dar. Auch die nicht zum Erfolg führenden Versuche der bakteriellen Laugung der Kupferschiefererze in den 80-er Jahren (MARTENS & HUTH, 1987; ZIEGENBALG et al., 1990) stützen diese These.

*Fixierung der Schwermetalle:* Die sekundäre Fixierung der Schwermetalle in der Halde Zirkelschacht hat elementspezifisch unterschiedliche Stadien erreicht. Blei tritt verbreitet als Cerussit auf, was der stabilen Phase in der Oxidationszone sulfidischer Erzlagerstätten entspricht (SMIRNOW, 1954). Kupfer kommt als basisches Kupfersulfat vor. Die Stabilität ist jedoch lokal begrenzt und meist an die Nähe der Primärsulfide gebunden. Zink und Eisen werden in amorphen hydroxidischen Phasen fixiert. Der Phasenbestand alter Halden legt nahe, daß die Entwicklung zur Assoziation Cerussit-Hydrozinkit-Hemimorphit-Malachit-Goethit führt. Die Korrelationsbeziehungen der Erzmetalle entsprechen dem primären Auftreten in den Sulfiden. Eine Veränderung der Metallkonzentrationen im Vertikalprofil, wie sie für Gips, Dolomit und Calcit zu beobachten ist, tritt nicht ein. Die Verlagerung der Schwermetalle ist in der untersuchten Armerzhalde demzufolge eingeschränkt. Die Beobachtungen am Handstück belegen eine Elementverfrachtung im Zentimeterbereich. Als wesentlicher, die Migration begrenzender Faktor wird die geringe Löslichkeit der Schwermetallverbindungen in Verbindung mit den niedrigen Sickerwassermengen in der Halde des Zirkelschachtes gesehen.

*Entstehung der Sickerwässer:* In den Halden sind zwei Typen der Sickerwasserzusammensetzung anzutreffen: der Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Typ in den steinsalzfreien Halden des 19./20. Jh. der Mansfelder und des Nordrandes der Sangerhäuser Mulde sowie der NaCl-Typ der modernen Großhalden der Sangerhäuser Mulde. Die konzentrierten chloridischen Sickerwässer weisen deutlich erhöhte Schwermetallkonzentrationen auf, was die Salinität im Verbund mit einer höheren Sickerwassermenge als migrationsbegünstigenden Faktor für die Metalle identifiziert.

Die Entstehung der salinar beeinflussten Sickerwässer des NaCl-Types geht auf die Ablaugung von Halit zurück. Die gemessenen NaCl-Konzentrationen von im Mittel 88 g/l (entspricht 1,64 mol/kg H<sub>2</sub>O) bewegen sich jedoch deutlich unterhalb der Halitsättigung von 6,16 mol/kg H<sub>2</sub>O (D'ANS, 1933). Da Halit eine hinreichend schnelle Auflösungskinetik besitzt (SDANOWSKI, 1959), ist eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung als Ursache für die Untersättigung auszuschließen. Statt dessen ist eine inhomogene Verteilung des Steinsalzes in der Halde bei den Mengenanteilen von 1 % plausibel. Die in den salzführenden Teilbereichen zirkulierenden Wässer lösen NaCl bis zur Sättigung. Wässer in den salzfreien Bereichen enthalten nur geringe NaCl-Konzentrationen und entsprechen dem Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Typ. Durch eine Mischung entsprechender Mengenanteile dieser Lösungen in der Halde entstehen die analysierten Sickerwässer.

## 5 Säulenversuche

### 5.1 Versuchsziel

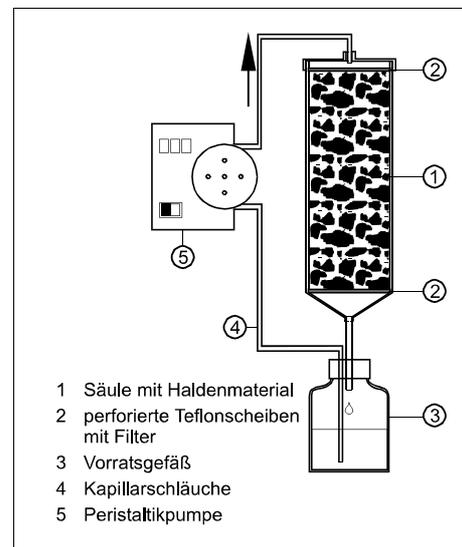
Zur Untersuchung des Mobilisierungs-, Transport- und Wiederfixierungsverhaltens von Schadstoffen in der Halde des Zirkelschachtes, aus der nur sporadisch natürliche Sickerwässer austreten, wurden im Labor Säulendurchlauf- und Gleichgewichtsexperimente durchgeführt. Neben der Zusammensetzung der Wässer im Gleichgewicht interessiert auch die Kinetik der einzelnen Teilreaktionen. Außerdem ist der Frage nachzugehen, ob die vertikale Zonierung der Mineralzusammensetzung die Eigenschaften der Sickerwässer in den einzelnen Tiefenintervallen beeinflusst.

### 5.2 Versuchsdurchführung

#### 5.2.1 Säulenaufbau

Insgesamt kamen fünf Säulen aus Polypropylen (PP) mit einem Innendurchmesser von 4 cm ( $A = 12,6 \text{ cm}^2$ ) und einer Länge von 20 cm zum Einsatz. Eine Skizze zeigt Bild 5.1. Die Füllung erfolgte mit dem erbohrten Haldenmaterial von der Halde Zirkelschacht. Da nur begrenzte Mengen zur Verfügung standen, wurden in den Säulen A - D mehrere Tiefenintervalle zusammengefaßt (s. Tabelle 5.1). Die Säule E wurde mit Bergematerial gefüllt.

Aufgrund der Beprobungstechnik bei der Bohrung kam nur ein gestörter Probeneinbau in Frage. Die lufttrockene Fraktion  $< 1 \text{ cm}$  wurde lagenweise eingefüllt und vorsichtig verdichtet. Anschließend erfolgte die Befeuchtung mit deionisiertem Wasser (Millipore) auf den natürlichen Wassergehalt und die Konditionierung bei  $10 \pm 0,8 \text{ °C}$  für acht Wochen.



**Bild 5.1:** Aufbauschema des Säulenversuches

**Tabelle 5.1:** Füllung der Säulen

Säule	Material	Tiefenintervall	Masse [g]	Schüttdichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Porosität (ges.) [-]	Anfangswassergehalt [%]
A	Armerz	0 - 4 m	358,1	1,43	0,46	6,0
B	Armerz	4 - 8 m	333,7	1,33	0,50	4,3
C	Armerz	8 - 12 m	342,7	1,37	0,48	4,1
D	Armerz	12 - 18 m	313,9	1,25	0,53	3,6
E	Bergematerial	entspricht Haldebasis	340,4	1,36	0,49	3,6

### 5.2.2 Versuchsregime

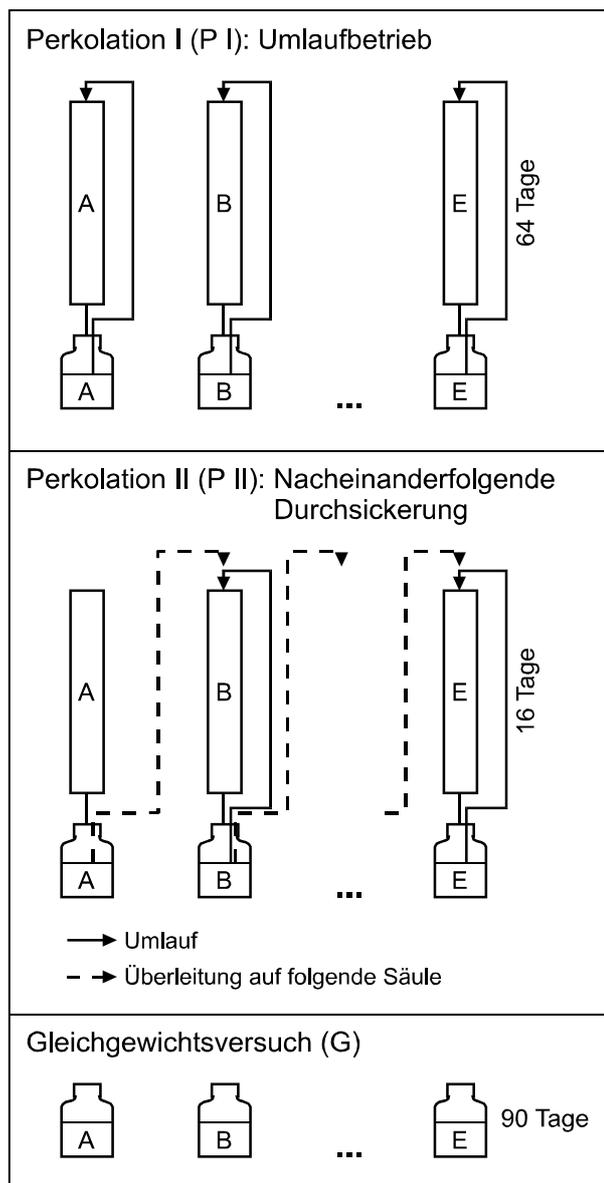
Die Säulen wurden in einem Kühlschrank senkrecht installiert und bei einer Temperatur von  $10 \pm 0,8$  °C betrieben. Als Vorratsgefäße dienten PP-Flaschen (250 ml), zum Lösungstransport fanden Kapillarschläuche aus Teflon Verwendung. Zur Förderung der Lösung kam eine Peristaltikpumpe MC-MS/CA (Ismatec, Glattbrugg ZH, Schweiz) zum Einsatz. Die Durchsickerung erfolgte wasserungesättigt mit einer Förderrate von  $8 \pm 0,5$  ml/h. Als Vorrat wurden 150 ml De-Ionat verwendet. Ein Schema der Durchführung der einzelnen Teilversuche zeigt Bild 5.2.

Um den tatsächlich längeren Sickerweg bei einer Bauhöhe von 20 cm zu simulieren, wurde im Teilversuch *Perkolation I* (P I) für alle fünf Säulen ein Umlaufbetrieb ohne Lösungsaustausch für eine Dauer von 64 d gewählt. Anschließend erfolgte in Teilversuch *Perkolation II* (P II) die Überleitung der im Ergebnis von P I entstandenen Vorratslösung von der ersten Säule (A) auf die zweite Säule (B) und wiederum ein Umlaufbetrieb für 16 d. Dieses Verfahren wurde mit der selben Lösung bis zur letzten Säule fortgesetzt und simuliert die sukzessive Durchsickerung des gesamten vertikalen Profils mit angemessener Zeit zur Gleichgewichtseinstellung in jedem Abschnitt.

Parallel dazu fanden *Gleichgewichtsversuche* (G) mit gleichartigem Material unter Wassersättigung (50 g Feststoff auf 25 ml De-Ionat in 250-ml-PP-Flaschen) bei einer Versuchsdauer von 90 d statt. Die Gefäße wurden zweimal wöchentlich geschüttelt und für einige Minuten zum Gasaustausch geöffnet.

### 5.2.3 Beprobung

Die Parameter pH,  $E_H$  und Sauerstoffgehalt sind im Vorratsbehälter nach 4, 16 und 64 d bestimmt worden. Die Beprobung ( $\Sigma$  79 Proben) fand zu folgenden Zeiten nach Beginn des



**Bild 5.2:** Durchführung der drei Teilversuche

jeweiligen Versuchsabschnittes am Säulenauslauf statt:

P I:	½, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24, 32, 64 d	Säulen A bis E
P II:	½, 1, 2, 4, 8, 16 d	Säulen B bis E
G:	90 d	Gefäße A bis E

Die entnommenen Lösungsmengen von jeweils 2 ml wurden sofort durch aliquote Mengen De-Ionat ersetzt. Ebenso sind die Verdunstungsverluste von insgesamt ca. 20 ml/Säule aufgefüllt worden.

Im Anschluß an die geochemischen Untersuchungen fand ein Tracerversuch mit einer 0,1 %-igen Uraninlösung zur Laufzeitbestimmung an vier Säulen mit analogem Versuchsregime statt.

### 5.3 Versuchsergebnisse

#### 5.3.1 Sickerzeit der Lösung

Im Ergebnis des Tracerversuches traten sehr unterschiedliche Sickerzeiten der Lösung in den einzelnen Säulen auf. Der Tracerdurchgang in den Säulen A bis C wurde durch die Sorption des Uranins an die organischen Bestandteile des Kupferschiefers verzögert (MIKULLA et al., 1997), so daß nur die Ergebnisse der Säule E (Bergematerial ohne Bitumenanteil) verwendet werden. Die Totzeit bis zum ersten Eintreffen des Tracers beträgt  $\tau_0 = 1:50$  h und bis zum Hauptdurchgang  $\tau_m = 2:30$  h. Der Tracerdurchgang lieferte eine scharfe Durchgangskurve. Die Berechnung weiterer Migrationsparameter wie der Dispersivität ist nach den üblichen Verfahren (KÄß, 1992; MALOSZEWSKI et al., 1992) in der ungesättigten Zone nicht möglich und aus der Bestimmung im Labormaßstab nicht auf Feldbedingungen übertragbar (BEIMS, 1980).

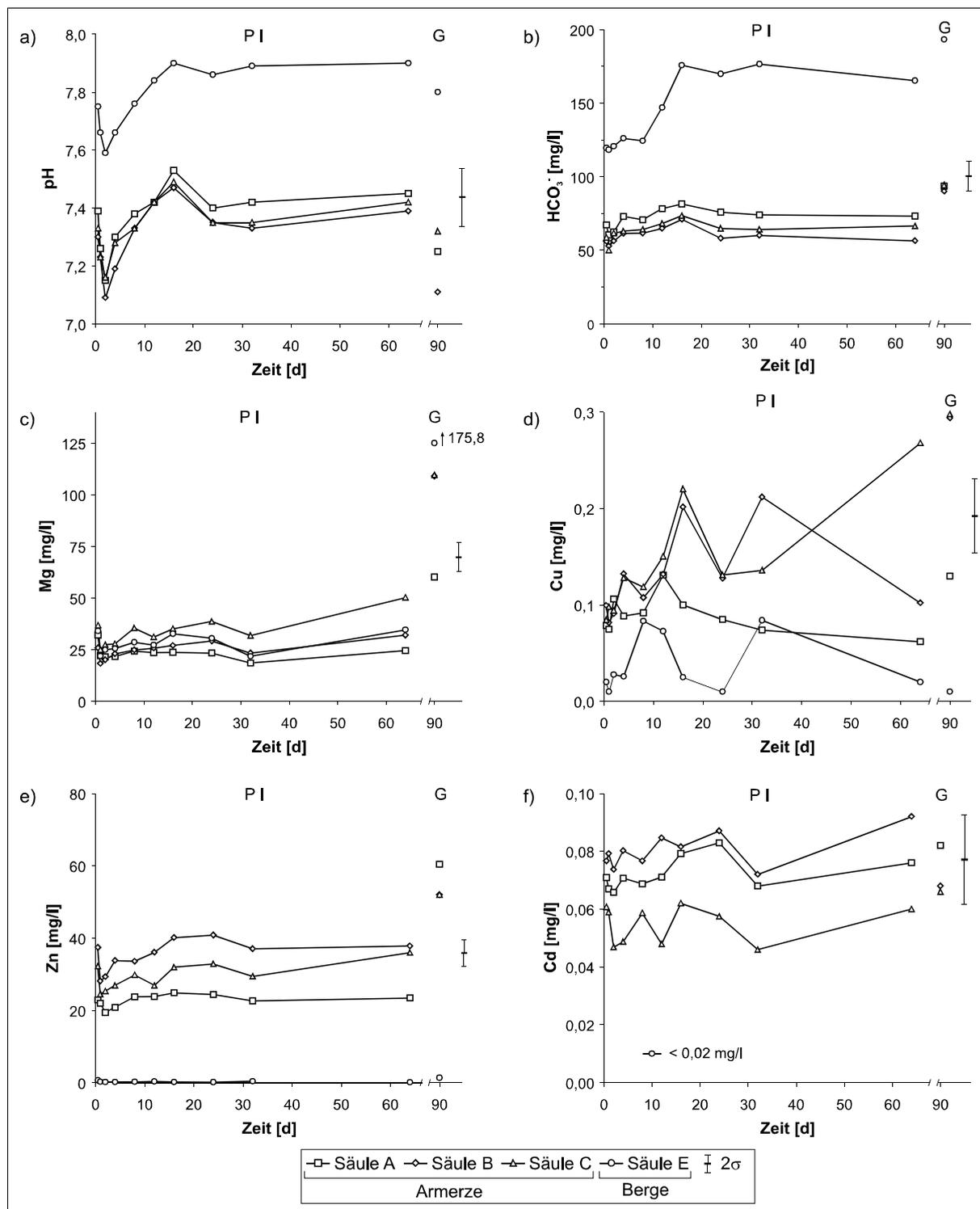
#### 5.3.2 Charakteristik der Wässer

Die zirkulierenden Wässer tragen einen neutralen bis schwach basischen, oxidierenden Charakter. Sie entsprechen erwartungsgemäß dem natürlichen Sickerwassertyp des Zirkelschachtes (Kap. 4.4.1). Während der Versuche gab es keine Hinweise auf sauerstoffzehrende Prozesse. Es treten positive  $E_H$ -Werte und eine Sauerstoffsättigung von 80 bis 90 % auf.

In den Säulen C (Tiefenintervall 8 bis 12 m) und D (12 bis 18 m) kam Material nahezu identischer mineralogischer Zusammensetzung zum Einsatz (s. Kap. 4.2.4). Im Ergebnis liegen sehr ähnliche Meßkurven der untersuchten Parameter beider Säulen vor. Die grafische Darstellung wird jeweils für Säule C gezeigt.

#### 5.3.3 Teilversuch Perkolation I (P I)

Die umfangreichen Meßdaten sind in Tabelle A.4 im Anhang dokumentiert. Ausgewählte Meßkurven befinden sich in Bild 5.3.



**Bild 5.3:** Ganglinien des pH-Wertes und ausgewählter Elementkonzentrationen während des Teilversuches Perkolations I (P I) und im Gleichgewichtsversuch (G)

*pH und Anionen:* In den Säulen A bis D mit Armerz treten niedrigere pH-Werte und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen als in der Säule E mit karbonatreichem Bergematerial auf (s. Bild 5.3a,b). Auch untereinander weisen die Säulen A bis D geringfügige Unterschiede auf, wobei ein Zusammenhang zum Gipsgehalt der jeweiligen Proben erkennbar ist. In der gipsärmeren Säule A ( $x_{\text{Gips}} = 2,4 \%$ ) stellen sich höhere pH-Werte und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen als in der

gipsreicheren Säule B ( $x_{\text{Gips}} = 8,1 \%$ ) ein. Diese das geochemische Milieu prägenden Parameter werden durch die Mengenanteile und spezifischen Oberflächen von Gips und Karbonaten beeinflusst. Während des Teilversuches läßt der Verlauf des pH-Wertes drei Phasen erkennen (s. Bild 5.3a):

- Absinken der pH-Werte bis  $t = 2 \text{ d}$
- relativ steiler Anstieg bis  $t = 16 \text{ d}$
- Rückgang und Gleichgewichtseinstellung.

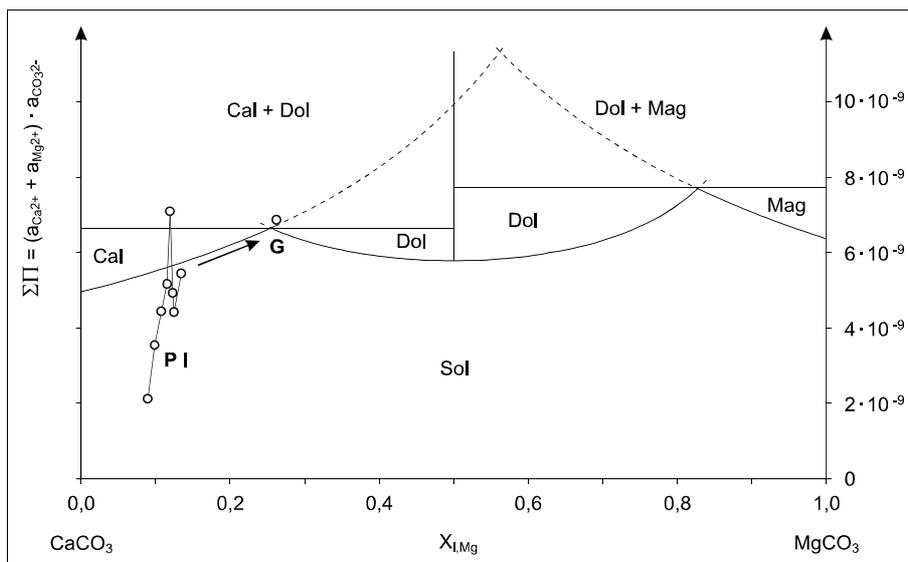
Eine ähnliche Entwicklung weisen die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen auf (s. Bild 5.3b), da der pH-Wert weitgehend durch das Karbonatgleichgewicht bestimmt wird. Das anfängliche Absinken geht auf die Verdrängung der gesättigten Porenwässer zurück, gefolgt von einem Anstieg durch die Lösung der Karbonate. Zum Zeitpunkt  $t = 16 \text{ d}$  tritt ein markantes Zwischenmaximum der pH-Werte und weniger deutlich der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration auf. Dieser Effekt legt eine zwischenzeitliche Übersättigung bei der Auflösung metastabiler Phasen und den anschließenden Übergang in die stabile Form nahe.

Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen unterliegen starken Schwankungen, die zufälligen Charakter tragen und keinen zeitlichen Trend erkennen lassen. Die Konzentrationen werden durch das Gipsgleichgewicht bestimmt, welches sich relativ schnell einstellt und die Ionenstärke während des Versuchsverlaufes weitgehend konstant hält.

*Kationen:* Bei  $t = 32 \text{ d}$  tritt bei allen aus der gleichen Probelösung bestimmten Kationen ein Minimum auf, so daß eine systematische Abweichung (z.B. Verdünnungsfehler) zu vermuten ist. Bei Vernachlässigung dieses Meßwertes sind die Ca-Konzentrationen wenig veränderlich. Die Mg-Konzentrationen zeigen einen steigenden Trend, ohne bis zum Ende des Teilversuches einen Gleichgewichtszustand zu erreichen (s. Bild 5.3c). Damit steigt der Molenbruch des Mg in der Lösung nahezu stetig, beispielsweise in Säule C von  $X_{\text{Mg}} = 0,09$  nach 24 h auf 0,13 bei Ende des Teilversuches P I (64 d) und auf 0,26 im Teilversuch G (s. Kap. 5.3.4). Bereits die Untersuchung der Feststoffe legte eine Instabilität des Dolomites bei Anwesenheit von Gips nahe (s. Kap. 4.2.4). In diesem Zusammenhang wird die Entwicklung des Ca/Mg-Verhältnisses in der Lösung und die temporäre Überhöhung des pH-Wertes und der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration durch die Auflösung des Dolomites unter Bildung von Calcit erklärt.

*Dedolomitisierung:* Die theoretische Beschreibung und grafische Darstellung der Löslichkeit binärer Mineralsysteme in wäßriger Lösung erfolgt nach dem von LIPPMANN (1980) definierten totalen Löslichkeitsprodukt  $\Sigma\Pi$  als Summe der partiellen Löslichkeitsprodukte. Für das System  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  gilt:

$$\Sigma\Pi = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} + a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (5.1)$$



**Bild 5.4:** Entwicklung des Karbonatgleichgewichtes während des Säulenversuches (Säule C, P I und G) im Lippmann-Diagramm

In Bild 5.4 ist das Löslichkeitsdiagramm des genannten Systems nach LIPPMANN (1980) dargestellt. Die eutektischen Sättigungslinien (Soluti) des Calcites und des Magnesites sowie die dystektische Linie des Dolomites werden nach den Gleichungen (5.2) bis (5.4) berechnet.

$$\Sigma\Pi_{\text{Calcit}} = \frac{K_{\text{Calcit}}}{1 - X_{l,Mg}} \quad (5.2)$$

$$\Sigma\Pi_{\text{Magnesit}} = \frac{K_{\text{Magnesit}}}{X_{l,Mg}} \quad (5.3)$$

$$\Sigma\Pi_{\text{Dolomit}} = \sqrt{\frac{K_{\text{Dolomit}}}{(1 - X_{l,Mg}) \cdot X_{l,Mg}}} \quad (5.4)$$

Dabei ist K das Löslichkeitsprodukt der jeweiligen Mineralphase (nach ROBIE et al., 1978) und  $X_{l,Mg}$  der Molenbruch des Mg in der wässrigen Lösung. Die Fortsetzung der Solutuslinien des Calcites und Magnesites innerhalb des Stabilitätsfeldes des Dolomites und das Eutektikum bei  $X_{l,Mg} = 0,562$  stellen metastabile Gleichgewichte dar.

Im Diagramm ist die Entwicklung der Lösungszusammensetzung in Säule C unter Verzicht auf die verdrängten Porenwässer in den ersten beiden Proben dargestellt (Kurve P I in Bild 5.4). Die  $\Sigma\Pi$ -Werte der Lösung nähern sich der Solutuslinie stetig und überspringen diese. Die einsetzende Calcitfällung verringert den Grad der Übersättigung. Daraufhin erfolgt eine erneute Annäherung an den Solutus. Während dieses Prozesses steigt  $X_{l,Mg}$  an, um im Gleichgewichtsversuch die Sättigungslinie des Dolomites zu erreichen (Punkt G in Bild 5.4). Die Zusammensetzung des Feststoffes verändert sich dementsprechend in den äußeren, der heterogenen

Reaktion zugänglichen Ebenen zum stabileren Calcit.

*Schwermetalle:* Die Konzentrationen der Metalle Mn, Ni, Co, Zn und Cd weisen einen dem Mg ähnlichen Kurvenverlauf auf (s. Bild 5.3e,f). Nach Verdrängen des gesättigten Porenwassers erfolgt in den meisten Fällen ein stetiger Anstieg. Das Gleichgewicht wird während des Teilversuches nicht immer erreicht. Aufgrund des größeren Meßfehlers bei Cu und Pb ist deren Verhalten mit größerer Unsicherheit zu beurteilen, es zeichnen sich jedoch ähnliche Trends wie für die anderen Schwermetalle ab (s. Bild 5.3d).

Zwischen den Säulen sind hinsichtlich des Verhaltens der Schwermetalle Unterschiede zu beobachten. Die niedrigsten Konzentrationen weisen generell die Wässer der Säule E (geringer Erzanteil) auf. Unter den Säulen mit Armerzen treten in den Wässern der Säule A meist die geringsten Konzentrationen auf (Mn, Co, Ni, Zn) oder stellen sich über den Versuchsverlauf ein (Cu, Pb). Eine Ursache liegt sicher im etwas höheren pH-Wert dieser Säule. Darüber hinaus sind infolge der intensiveren physikalischen und chemischen Verwitterung der oberen Haldenbereiche (s. Kap. 4.1 bis 4.3) im Material der Säule A bereits stabilere sekundäre Fixierungsformen zu vermuten.

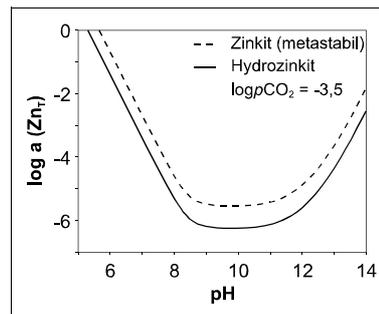
#### 5.3.4 Teilversuch Gleichgewicht (G)

*pH und Anionen:* Die im Vergleich zum Endzustand des Teilversuches P I niedrigeren pH-Werte und höheren  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen der Gleichgewichtsversuche (Versuchszeit 90 d) zeigen einen höheren  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in den geschlossenen Flaschen an. Die regelmäßige kurzzeitige Öffnung zum Gasaustausch reichte nicht zur Einstellung des Gasgleichgewichtes in der Lösung.

Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen stimmen für die Säulen A bis D mit dem Endzustand von P I überein. Die Diskrepanz bei Säule E mit deutlich höheren  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen im Teilversuch G geht auf den intensiveren Kontakt der Lösung mit dem Feststoff bei wassergesättigten Verhältnissen zurück. In der Säule erfolgt die Sickerbewegung bevorzugt in Zonen besserer Durchlässigkeit (besonders der Randzone). Der im Feinmaterial angereicherte Gips kommt dann nur über langsameren, vorwiegend diffusiv gesteuerten Austausch in Kontakt zum Sickerwasser. Die beobachtete Diskrepanz wird deshalb auf den Randeffect zurückgeführt.

*Kationen:* Die Mehrheit der Metalle (mit Ausnahme von Ca und Cd) erreicht im Gleichgewichtsversuch höhere Konzentrationen als im Teilversuch P I. Die höhere Konzentration des Mg war aus der Fortsetzung der Dedolomitisierung bis zur Lösungszusammensetzung entsprechend des Dolomit-Gleichgewichtes (s. Bild 5.4) zu erwarten. Die Phasen, in denen die meisten Schwermetalle gebunden sind (Karbonate, Oxide, Hydroxide), reagieren zudem sehr

empfindlich auf geringe Änderungen des pH-Wertes und des  $p\text{CO}_2$ . Bild 5.5 zeigt als Beispiel die theoretische Löslichkeitskurve von Hydrozinkit und das metastabile Gleichgewicht zu Zinkit unter Berücksichtigung der Hydroxo- und Karbonatkomplexbildung (Konstanten nach BAES & MESMER, 1976). Eine Verschiebung um 0,3 pH-Einheiten verursacht im Bereich von  $\text{pH} \leq 8$  eine Erhöhung der Zinklöslichkeit um den Faktor 3.

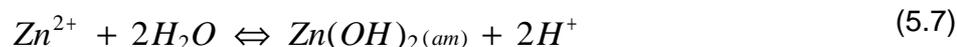


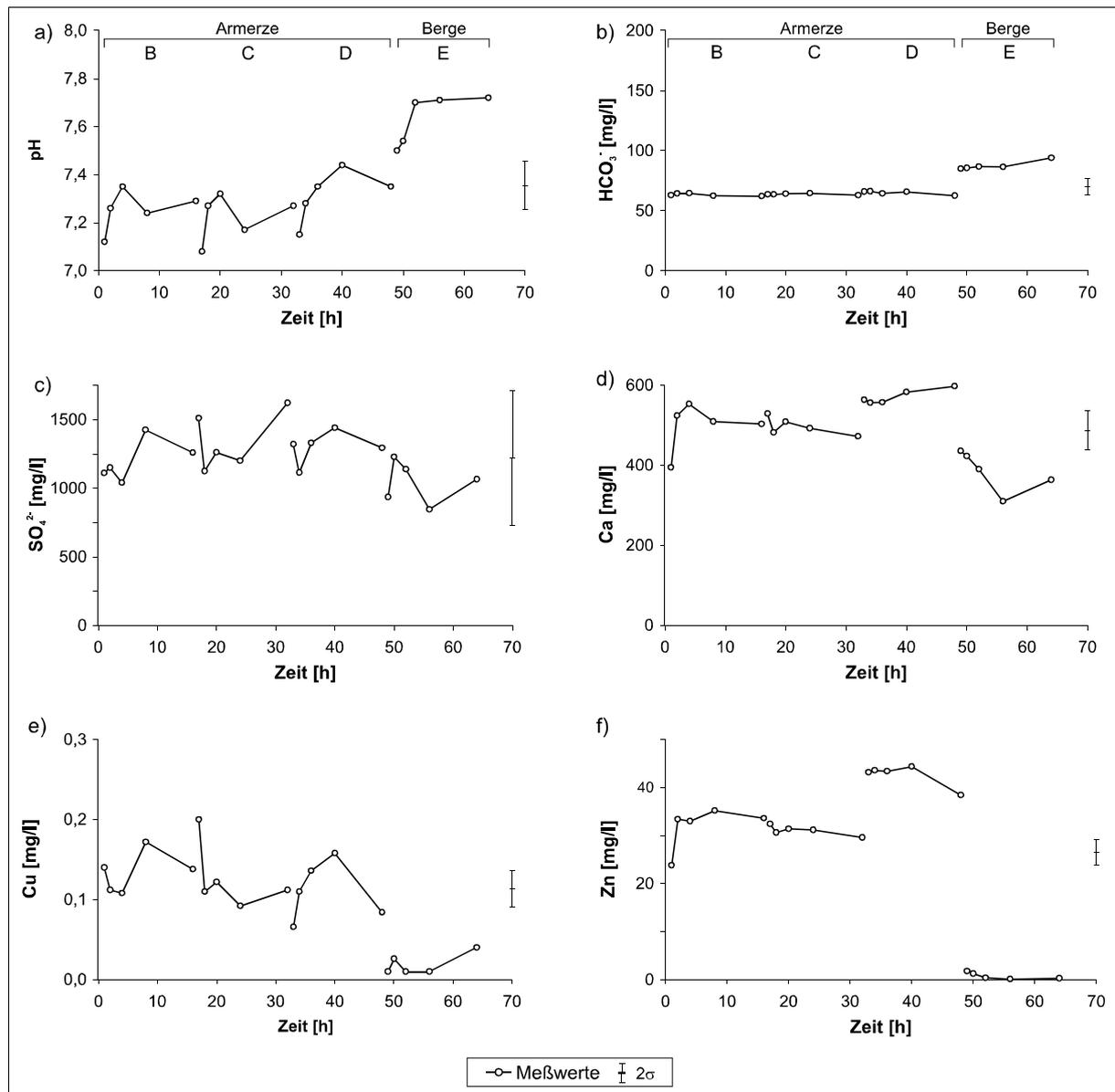
**Bild 5.5:** Theoretische Löslichkeit relevanter Zinkverbindungen

### 5.3.5 Teilversuch Perkolation II (P II)

Die Meßdaten dieses Teilversuches sind in Tabelle A.4 im Anhang dokumentiert. Ausgewählte Meßkurven befinden sich in Bild 5.6. Nach der Voreinstellung des Gleichgewichtes in Teilversuch P I sind aufgrund der ähnlichen Matrix in den Säulen B bis D nur geringfügige Veränderungen zu erwarten. Bei Überleitung der Lösung von Säule A auf B tritt dagegen bei nahezu allen Ionen ein deutlicher Konzentrationsrückgang mit nachfolgenden Löseerscheinungen und Gleichgewichtseinstellung ein (s. z.B. Bild 5.6d,f). Die Ursache liegt in der Entnahme einer größeren Probenmenge (20 ml) am Ende des Teilversuches P I und dem Auffüllen mit De-Ionat. Die daraus resultierende Untersättigung wird jedoch schnell ausgeglichen. Die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen vollziehen diesen Verlauf etwas gemäßigt, da im zugesetzten De-Ionat durch das  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht mit der Luft bereits  $\text{HCO}_3^-$  gelöst ist.

*pH und Anionen:* Nach Kontakt der Lösung aus der Endphase der vorhergehenden mit dem Feststoff der darauffolgenden Säule tritt stets ein charakteristisches Absinken des pH-Wertes auf (s. Bild 5.6a). Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Störung des Systems während der Überleitungsphase. Während des technisch bedingten Stillstandes (Wartung, Justierung der Förderleistung) für ca. 4 h wurden die Durchsickerung der Säulen und die Kühlung unterbrochen. Die Erhöhung der Temperatur und damit des Sättigungsdampfdruckes führten zur Eindunstung eines Teils der wäßrigen Phase und daraus resultierend zur Übersättigung der Lösung sowie Fällung folgender Phasen:





**Bild 5.6:** Ganglinien des pH-Wertes und ausgewählter Elementkonzentrationen im Teilversuch Perkolatation II (P II)

Die Reaktionen (5.6) und (5.7) erhöhen die Acidität des Systems. Phasen anderer gelöster Komponenten sind untersättigt oder liegen nur im Spurenbereich (Cu, Pb). Unter Verwendung der Sättigungsdampfdruckwerte aus DVWK (1996) kann die Verdunstung bei Temperaturerhöhung von 10 auf 25°C im offenen Porenraum der Säule (125 ml) mit ca. 2 mg H<sub>2</sub>O berechnet werden. Bei der gegebenen Sickerwasserzusammensetzung kommen dabei ca.  $2 \cdot 10^{-9}$  mol CaCO<sub>3</sub> und  $1,2 \cdot 10^{-9}$  mol Zn(OH)<sub>2</sub> zur Fällung. Die freigesetzte Menge Protonen von ca.  $4 \cdot 10^{-9}$  mol stimmt in der Größenordnung mit der Menge von  $7 \cdot 10^{-9}$  mol überein, die nach Durchfluß der gesamten Probemenge von 150 ml zur Absenkung des pH-Wertes um 0,3 Einheiten notwendig ist (bei  $\gamma_{H^+} = 0,85$ ; berechnet nach B-Gleichung; WOLERY, 1992). Nach dieser Bilanzschätzung stellen die genannten Prozesse eine Möglichkeit zur Erklärung der

beobachteten Phänomene dar.

Das anfängliche pH-Minimum wird gefolgt von einem Wiederanstieg und erneuter Gleichgewichtseinstellung, die dem Verlauf in Teilversuch P I entspricht und auf die weitergehende Dedolomitisierung zurückgeht. Die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen sind innerhalb der Säulen wenig veränderlich (Bild 5.6b). Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen dagegen verlaufen sehr unstat (Bild 5.6c).

*Metalle:* Die Ca-Konzentrationen unterliegen geringeren Veränderungen als im Teilversuch P I. Die Konzentrationsganglinien der Metalle Mg, Mn, Zn, Cd und Co verlaufen während des gesamten Teilversuches nahezu analog zu Ca.

Die Konzentrationen von Cu und Pb weisen eine starke Variabilität auf, die nicht allein durch Meßfehler erklärt werden kann. Im Verlauf der  $\text{SO}_4^{2-}$ - und der Cu-Konzentration ist eine gewisse Parallelität zu erkennen, die in Teilversuch P I nicht deutlich wurde (s. Bild 5.6c,e). An dieser Stelle kann nur vermutet werden, daß Cu entgegen den Ergebnissen der Feststoffuntersuchungen (s. Kap. 4.2 und 4.3), die auf eine oxidische Bindungsform hinwiesen, während kurzzeitig auftretender Übersättigungs- und Auflösungsprozesse an den kinetisch schnell reagierenden Gips gebunden wird.

Im Trend der Konzentrationsentwicklung über alle Säulen bestehen zwischen den Elementen Unterschiede. Die Konzentrationen von Mg, aber auch Mn und Co unterliegen von Säule B bis D einer stetigen Zunahme, was als Ausdruck der progressiven Umsetzung des Dolomites unter Freisetzung von Mg und der an Dolomit gebundenen Spurenelemente zu werten ist. Für die anderen Metalle kann in dieser Phase keine eindeutige Tendenz abgeleitet werden.

Bei Übergang in Säule E bewirken das stärker karbonatische Milieu und die höheren pH-Werte eine rapide Änderung der Metallkonzentrationen. Es tritt ein schneller Rückgang der Ca-Konzentration durch Calcitfällung bei höheren  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen ein. Analog dazu verhalten sich die Schwermetalle, die sich unmittelbar (Cd, Pb) oder nach wenigen Tagen (Zn, Mn) auf niedrigem Niveau stabilisierten. Teils liegen sie unterhalb der Bestimmungsgrenze. Lediglich Mg wurde in Säule E durch den Kontakt der sulfatreichen Wässer mit Dolomit intensiver freigesetzt.

#### 5.4 Sättigung zu Mineral- und Gasphasen

Mit dem geochemischen Speziationsprogramm EQ3/6 (WOLERY, 1992) wurden nach dem in Kap. 6 beschriebenen Modellbau aus der Lösungszusammensetzung die Sättigungsindices der Festphasen berechnet.

*Mineralphasen:* Die Lösungen in den Säulen A bis D stehen in Teilversuch P I im Gleichgewicht zu den Mineralphasen Gips, Calcit, Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ), Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) bzw.  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  und

Tenorit (CuO). Für Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) und Hydrozinkit ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ) wird eine deutliche Übersättigung berechnet. Im Teilversuch G ist zusätzlich Dolomit gesättigt. Säule E zeigt Sättigung zu den Phasen Calcit, Dolomit und Cerussit, im Teilversuch G auch zu Smithsonit und Gips.

Diese Ergebnisse stimmen weitgehend mit denen der mineralogischen Untersuchungen überein. Im Armerz mit höherem Schwermetallangebot wird die Löslichkeit des Zinks durch Oxide bzw. Hydroxide kontrolliert, die als erste Phasen nach der Sulfidoxidation beobachtet werden (s. Kap. 4.2.6). Im karbonatischen Bergematerial der Säule E dagegen wird die Löslichkeit durch Smithsonit kontrolliert. Nach lösungsschemischen und spektroskopischen Untersuchungen wird  $\text{Zn}^{2+}$  auf der (1014)-Fläche des Calcites isomorph auf die Ca-Position des Gitters substituiert oder bildet Zn-reiche Präzipitate (LAMBLE et al., 1997; TEMMAM et al., 2000). Durch den hohen Calcitanteil im Bergematerial bei niedrigerem Zinkangebot ist dieser Fixierungsmechanismus hier naheliegend.

*Gasphase:* Die Berechnungen lassen darüber hinaus auf erhöhte  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke von  $\log(p\text{CO}_2) = -2,9$  (P I) bzw.  $-2,5$  (G) schließen. Der Gasaustausch mit der Atmosphäre ist, wie bereits vermutet, begrenzt.

## 5.5 Methodisch bedingte Unsicherheit

Die Simulation der Durchsickerung des Haldenmaterials im Labormaßstab findet verfahrensbedingte Grenzen. Gegenüber dem Haldenkörper besteht eine bedeutende Maßstabsverkleinerung. Die gestörte Lagerung und die Diskontinuität im Bereich der Wandung (Randeffekt) modifizieren die Sickerwasserbewegung.

Die beobachteten Störeinflüsse bei Überleitung auf die folgende Säule sind ebenfalls methodisch bedingt. Der Einfluß kann anhand der pH-Absenkung und der einsetzenden Pufferreaktion abgeschätzt werden. Auswirkungen auf das sich einstellende Gleichgewicht sind nicht nachzuweisen. Auch die Probenentnahme und Auffüllung mit De-Ionat stellt besonders bei größeren Probemengen und kurzen Beprobungsabständen eine Störung des Systems dar.

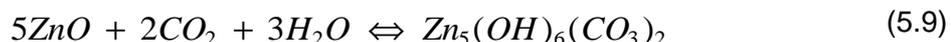
Der analytische Fehler ist durch die geringen Probemengen und die notwendige Verdünnung besonders bei der Ionenchromatographie relativ hoch (z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$  20 %, s. Tabelle 3.4). Die Charakterisierung der zeitlichen Entwicklung der Parameter bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes ist unter Berücksichtigung der Fehlerangaben möglich.

## 5.6 Diskussion

*Phasengleichgewichte und Einstellzeiten:* Die Lösungszusammensetzung erreicht hinsichtlich der meisten Parameter innerhalb der Versuchszeiten einen stationären Zustand und ist durch Lösungsgleichgewichte zu den vorliegenden Festphasen erklärbar. Die Einstellzeiten der Gleichgewichte für die einzelnen Phasen unterscheiden sich sehr stark. Während die Gips-sättigung bereits nach kurzer Kontaktzeit (1 bis 2 d) erreicht wird, stellt sich das Gleichgewicht zu Calcit und den meisten Schwermetallphasen erst nach längerer Zeit ein (ca. 20 d). Die Mg-Konzentration gelangt erst im Teilversuch G zur Dolomitsättigung. Das Karbonatgleichgewicht, speziell die Dolomitauflösung, bestimmt den Verlauf des pH-Wertes mit typischer, temporärer Übersättigung.

*Vertikale Differenzierung:* Die ähnliche Gesteinsmatrix führt zu einer gleichartigen Charakteristik der Sickerwässer. Die Unterschiede in den Mengenanteilen und verfügbaren Oberflächen von Gips und Karbonaten über das Vertikalprofil verursachen geringfügige Verschiebungen im pH-Wert und der Alkalinität der Wässer in den einzelnen Abschnitten. Besonders bei Übergang in das stärker karbonatische Milieu des Bergematerials erfolgt ein effektiver Rückhalt der Schwermetalle.

*Kontinuität der Prozesse:* Die Versuche simulierten die Prozesse in Folge eines Starkniederschlages. Im Normalfall bei mittleren Werten der Grundwasserneubildung wird die Durchsickerung wesentlich langsamer und diskontinuierlich erfolgen. Dabei erlangen die als Störeinfluß gewerteten Verdunstungsvorgänge und die daraus resultierenden Prozesse der pH-Wertverschiebung, Übersättigung und Auflösung mehr Relevanz. Daraus entstehen Konsequenzen für die Dynamik der vertikalen Stoffverlagerung und die Bildung von sekundären Phasen. So können bei kompletter Eindunstung in Abhängigkeit von  $pH_2O$  und  $pCO_2$  folgende Phasenumwandlungen stattfinden:



Aus den Untersuchungen zum Temperatur- und Feuchteregime der Halde (s. Kapitel 4.1.1) ist eine Einwirktiefe dieser Prozesse von mehreren Metern anzunehmen, die auch mit dem Bereich intensiver chemischer Verwitterung übereinstimmt.

## 6 Geochemisches Modell der salinaren Haldensickerwässer

### 6.1 Theoretische Grundlagen

#### 6.1.1 Problemstellung

Die freie Enthalpie  $G$  einer wäßrigen Elektrolytlösung wird gebildet durch die Summe der chemischen Potentiale  $\mu$  der einzelnen Lösungskomponenten  $i$ .

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (6.1)$$

In nichtidealer Lösung besteht die freie Enthalpie bei gegebenem Druck, Temperatur und Zusammensetzung aus dem idealen Anteil  $G^{ID}$  und der freien Exzessenthalpie  $G^{EX}$ .

$$G_{P,T,X} = G_{P,T,X}^{ID} + G_{P,T,X}^{EX} \quad (6.2)$$

Ebenso setzt sich das chemische Potential einer Komponente der Lösung zusammen aus dem Standardpotential  $\mu^\circ$  (idealer Anteil) und einem Term, der das nichtideale Verhalten durch die thermodynamische Aktivität  $a$  berücksichtigt.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (6.3)$$

Die Beziehung zwischen molaler Konzentration  $m_i$  (angegeben in mol/kg Lösungsmittel) und Aktivität  $a_i$  wird über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  gegeben.

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (6.4)$$

Der mittlere Aktivitätskoeffizient des gelösten Elektrolyten  $M_{v_M} X_{v_X}$  mit  $v = v_M + v_X$  ist wie folgt definiert.

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_M^{v_M} \gamma_X^{v_X} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (6.5)$$

Eine ausführliche Darstellung gibt PITZER (1991). Zur Beschreibung des nichtidealen Verhaltens werden Gleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aller beteiligten Spezies und des Lösungsmittels benötigt.

#### 6.1.2 Lösungsansätze

*Theoretische Ansätze:* Zur thermodynamischen Beschreibung von Elektrolytlösungen existieren für verdünnte Lösungen theoretische, physikalisch begründete Modelle (z.B. McMILLAN & MAYER, 1945). Für praktische Berechnungen finden sie aufgrund der hohen Komplexität kaum Verwendung.

*Semi-empirische Ansätze für verdünnte Lösungen:* Das meistverbreitete Modell zur Berücksichtigung weitreichender elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Ionen in Lösung ist die *Debye-Hückel-Theorie* (DEBYE & HÜCKEL, 1923) und deren vielfältige Erweiterungen (z.B. DAVIES, 1962; HELGESON, 1969). Die Approximation erfolgt auf der Grundlage der Ionenstärke und tabellierter Parameter. Die Ionenstärke  $I$  wird aus der Molalität  $m$  aller beteiligten Spezies  $i$  und deren Ladung  $z$  berechnet.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (6.6)$$

Die Anwendbarkeit des Debye-Hückel-Grenzesetzes ist auf verdünnte Lösungen mit Ionenstärken bis  $10^{-3}$  molal begrenzt. Die gelegentlich angegebene Grenze für vernünftige Approximationen durch die erweiterten Formen bis etwa Meerwasserkonzentration ( $I \approx 0,67$ ) oder sogar  $I = 1$  gilt nur für binäre Systeme einwertiger Ionen (HARVIE & WEARE, 1980).

*Höhere Ionenstärken:* In stärker konzentrierten Lösungen steigt der Anteil kurzreichender Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen. Zu deren Berücksichtigung existieren verschiedene Modellgruppen (KÖNNECKE, 1996):

- Ionenwechselwirkungsmodelle (BRØNSTED, 1922; GUGGENHEIM, 1935; SCATCHARD, 1961; PITZER, 1973), specific interaction theory (GRENTHE et al., 1997)
- Nichtelektrolytmischungsmodelle, z.B. van-Laar-Gleichung, angewendet durch PITZER (1980), NRTL-Gleichung (CHEN et al., 1980)
- Reaktionsmodelle, z.B. Hydratationsmodell (ROBINSON & STOKES, 1948), Ionenassoziationsmodelle (GARRELS & THOMPSON, 1962).

Das erweiterte B.E.T.-Modell (ROBINSON & STOKES, 1948) ist nicht in diese Klassifizierung einzuordnen. Es geht vom Zustand der Salzschnmelzen aus und ermöglicht eine Beschreibung der Wasseraktivität bis  $a_w \approx 0,5$ . Anwendungen zeigen beispielsweise VOIGT (1993) und BRENDLER (1993).

### 6.1.3 Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer

Das Ionenwechselwirkungsmodell nach PITZER (1973 und folgende Schriften) gelangte aufgrund der Gültigkeit bis zu hohen Ionenstärken und der umfangreichen Datenbasen zu einer breiten Anwendung im physikochemischen, technischen und geowissenschaftlichen Bereich.

*Basisgleichung:* Durch Weiterentwicklung der Theorien von BRØNSTED und GUGGENHEIM stellte PITZER (1973) folgende Grundgleichung für die freie Exzessenthalpie  $G^{\text{EX}}$  eines Sy-

stems, bestehend aus  $n_w$  mol Wasser und  $n_i, n_j, \dots$  mol der gelösten Spezies  $i, j, \dots$  auf.

$$\frac{G^{EX}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (6.7)$$

Die Gleichung besteht aus einem ersten erweiterten Debye-Hückel-Term  $f(I)$  für weitreichende unspezifische Wechselwirkungen und einem zweiten und dritten Term für kurzreichende spezifische Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Teilchen.  $R$  ist die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur. Die ionenstärkeabhängige Funktion  $\lambda_{ij}(I)$  wird als zweiter und die Größe  $\mu_{ijk}$  als dritter Wechselwirkungskoeffizient interpretiert. Beide Parameter sind einer experimentellen Bestimmung nicht zugänglich. Daher werden die Größen  $B$  und  $\Phi$  als meßbare Kombinationen des zweiten und  $C$  und  $\Psi$  als meßbare Kombinationen des dritten Wechselwirkungskoeffizienten definiert.

*Osmotischer Koeffizient und Ionenaktivitätskoeffizienten:* Durch Bildung der partiellen Ableitung von Gleichung (6.7) nach  $n_w$  bzw.  $n_i$  entstehen nach oben genannter Ersetzung und Neuordnung die Gleichung (6.8) zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten  $\phi$  und die Gleichung (6.9) zur Berechnung des Ionenaktivitätskoeffizienten  $\gamma$  des Kations  $M$ . Für das Anion  $X$  existiert eine ähnliche Gleichung.

$$\phi - 1 = \frac{2}{\sum_i m_i} \left( \begin{aligned} & \left( \frac{-A^\phi I \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + Z C_{ca}) \right) \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a}) \\ & + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c}) \\ & + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \end{aligned} \right) \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M &= z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + Z C_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) \\ &+ \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + \sum_n m_n (2\lambda_{nM}) \end{aligned} \quad (6.9)$$

Dabei gilt  $Z = \sum m_i |z_i|$ ,  $m$  ist die Molalität der jeweiligen Spezies  $i$  und  $z$  deren Valenz. Die Indizes  $M, c, c'$  beziehen sich auf die im System enthaltenen unterschiedlichen Kationen,  $X, a, a'$  auf die Anionen. Die Doppelsummen sind über die Permutationen zu bilden. Der letzte Term stellt eine Erweiterung der ursprünglichen Pitzer-Gleichung um den Parameter  $\lambda_{ni}$  (nicht identisch mit dem zweiten Wechselwirkungskoeffizienten  $\lambda(I)$ ) dar, welcher die Wechsel-

wirkung mit neutralen Teilchen (z.B.  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) berücksichtigt (PITZER & SYLVESTER, 1976; HARVIE et al., 1984). Der Term  $F$  ist eine erweiterte Debye-Hückel-Gleichung.

$$F = -A^\phi \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \quad (6.10)$$

$$+ \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}$$

Für die beiden Debye-Hückel-Parameter gilt in Wasser bei 298 K  $A^\phi = 0,392 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  und  $b = 1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  (PITZER, 1991).

Die Einzelelektrolyt-Koeffizienten  $B$  und  $C$  verkörpern Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen. Dabei werden  $B^\phi$ ,  $B$  und  $B'$  durch einfache empirische Gleichungen mit den Parametern  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  und  $\beta^{(2)}$  und der Ionenstärke definiert (dargestellt u.a. in PITZER, 1991). Für die Größen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  finden für bestimmte Ionenkombinationen häufig Standardwerte Anwendung (PITZER, 1991), beispielsweise für 2-2-Elektrolyten  $\alpha_1 = 1,4$  und  $\alpha_2 = 12$ . Die Größen  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  und  $\beta^{(2)}$  sind für jedes Paar Kation - Anion experimentell zu ermitteln. Ebenso ist der Wert  $C^\phi$  aus experimentellen Daten anzupassen, die Verknüpfung ist gegeben durch  $C = C^\phi \cdot (2|z_c z_a|)^{-1/2}$ .

Die  $\Phi$ -Terme beschreiben die in gemischten Elektrolyten auftretenden Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Kationen  $MM'$  oder Anionen  $XX'$ . Die Größen  $\Phi^\phi$ ,  $\Phi$  und  $\Phi'$  sind über einen adjustierbaren Parameter  $\theta_{ij}$  sowie über die höheren elektrostatischen Terme  ${}^E\theta$  und  ${}^E\theta'$  definiert. Letztere werden durch die integralen Größen  $J_0(x)$  und  $J_1(x)$  gegeben, für die keine analytische Lösung existiert. Statt dessen verwendet man numerische Approximationen (Chebyshev-Polynome, HARVIE & WEARE, 1980). Die experimentell zu bestimmenden  $\Psi$ -Terme berücksichtigen Wechselwirkungen zwischen drei verschiedenen Teilchen ( $MM'X$ ,  $XX'M$ ). In ausgewählten Systemen können bei sehr hohen Ionenstärken Erweiterungen um vierte und höhere Wechselwirkungskoeffizienten notwendig werden (FILIPPOV et al., 1987; BRENDLER, 1993).

Eine umfassende Zusammenstellung der Gleichungen und weiterführende Darstellungen geben PITZER (1991, 1995) und HARVIE et al. (1984).

Ein vollständiger Parametersatz beinhaltet somit experimentell angepaßte Werte für die Parameter  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  und  $C^\phi$  für jedes Paar  $MX$ ;  $\theta_{ij}$  für jedes Paar  $MM'$  und  $XX'$ ;  $\Psi_{ijk}$  für jedes Triplet  $MM'X$  und  $XX'M$  sowie  $\lambda_{ni}$  für jedes Paar Ion-Neutralspezies. Für eine Vielzahl von Systemen existieren Datensätze mit unterschiedlicher Anpassungsgüte und Gültigkeitsbereich.

Bemerkenswert ist der als konsistent angesehene Datensatz nach HARVIE et al. (1984), mit dem eine sehr realitätsnahe Beschreibung des ozeanischen Systems bis zu hohen Konzentrationen bei 25°C erfolgt. Es sind jeweils nur die Parameter eines in sich geschlossenen Datensatzes oder konsistenter Erweiterungen zu verwenden.

#### 6.1.4 Modellierung von Gleichgewichten

Seit der klassischen Arbeit von GARRELS & THOMPSON (1962) zur Speziation des Meerwassers und der Umsetzung in Rechenprogramme (HELGESON, 1964) bis zur Berechnung komplexer Phasengleichgewichte hat die geochemische Modellierung eine weite Verbreitung in den Geowissenschaften gefunden. Die Grundlage, das chemische Modell, ist eine theoretische Konstruktion zur Beschreibung physikochemischer Eigenschaften und Prozesse. Im geochemischen Modell erfolgt die Anwendung auf ein geologisches System (NORDSTROM & MUNOZ, 1994).

Zur Modellierung von Gleichgewichten sind zunächst die thermodynamische Formulierung des Problems und dessen Umsetzung in eine mathematische Form notwendig. Im thermodynamischen Sinn wird der stabilste Zustand des Systems bei gegebenen Bedingungen Druck, Temperatur und Zusammensetzung ( $P, T, X$ ) gesucht. Dieser Zustand entspricht dem Minimum der freien Enthalpie, die im mathematischen Sinn durch das partielle Differential

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = 0 \quad (6.11)$$

beschrieben wird (NORDSTROM & MUNOZ, 1994), wobei  $\xi$  die Reaktionsfortschritt-Variable darstellt (PRIGOGINE & DEFAY, 1954). Dabei sind zwei wesentliche Bedingungen zu erfüllen: das Gesetz der Massenerhaltung und das Massenwirkungsgesetz. Für jede Komponente (Basis-Spezies)  $i$  wird eine Massenbilanzgleichung (6.12) aufgestellt:

$$T_i = F_i + \sum_{j=1}^R [v_{ij} C_j] \quad (6.12)$$

Die Substitution des Massenwirkungsgesetzes der Bildungsreaktionen der Verbindungen  $C_j$  liefert (6.13):

$$T_i = F_i + \sum_{j=1}^R \left[ v_{ij} K_j \prod_{b=1}^N (F_b)^{v_{bj}} \right] \quad (6.13)$$

Mit:

F = freie Konzentration der Komponente

T = Gesamtkonzentration des Elementes für eine Komponente (z.B. analytisch bestimmte Totalkonzentration)

C = Konzentration einer Verbindung (Komplexe, Ionenpaare, Minerale, Mischkristalle)

R = Anzahl der Verbindungen (unabhängige Gleichgewichte)

N = Anzahl der Komponenten

v = Stöchiometrikoeffizient

K = Gleichgewichtskonstante

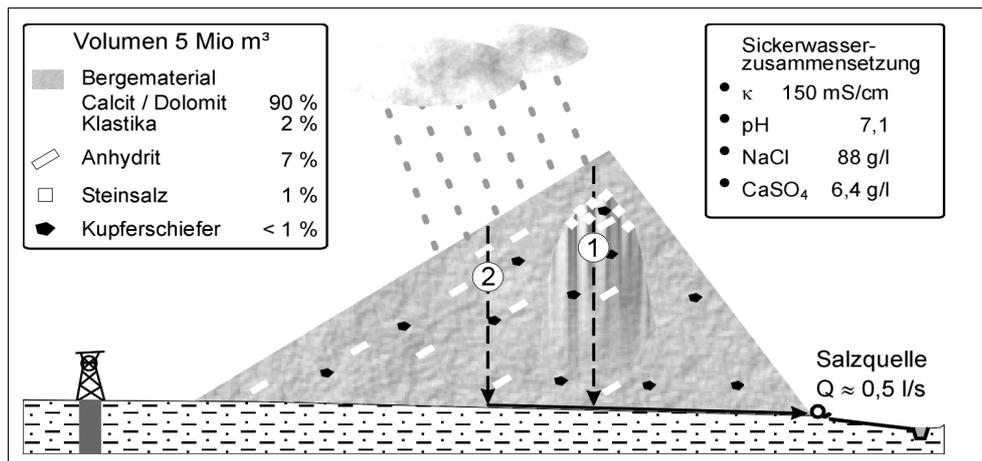
Es entsteht ein nichtlineares Gleichungssystem vom Rang N, in dem alle  $F_i$  unbekannt sind. Zu dessen Lösung sind N Bedingungen notwendig: die Totalkonzentrationen aller Elemente. Eine zusätzliche Bedingung ist die elektrische Neutralität (Ladungsbilanz), wodurch eine Aktivität (meist der pH-Wert) nicht mehr frei wählbar ist. Anstelle von Totalkonzentrationen können auch freie Konzentrationen in direkter Weise oder über das Gleichgewicht zu einer Mineral- oder Gasphase vorgegeben werden. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt über numerische Approximationsverfahren (VAN ZEGGEREN & STOREY, 1970) wie: die *brute-force* Methode (in WATSPEC: WIGLEY, 1977), die *Kettenbruchmethode* (in WATEQ: TRUESDELL & JONES, 1974) oder den *Newton-Raphson-Algorithmus* (in MINEQL: WESTALL et al., 1976; in EQ3/6: WOLERY, 1992; in PHREEQC: PARKHURST, 1995). Dabei ist das letztere das meistverbreitete Verfahren.

Ein alternativer Weg ist die Minimierung der freien Enthalpie des Systems. Über die Summierung der chemischen Potentiale aller Phasen und Spezies nach Gleichung (6.1) und Veränderung der Zusammensetzungsvariablen n wird der Zustand des Energieminimums  $G_{\min}$  gesucht. Dazu werden Optimierungsverfahren eingesetzt. Die explizite Formulierung von Reaktionsgleichungen ist nicht notwendig, deshalb wird von einem nichtstöchiometrischen Verfahren gesprochen. Anwendungen dieser Methode auf Phasengleichgewichte im ozeanischen System zeigen HARVIE & WEARE (1980).

Zur Umsetzung in Computerprogramme wurden bereits Beispiele genannt. Inzwischen sind mehr als einhundert Codes verfügbar. Einen Überblick geben MELCHIOR & BASSETT (1990).

## 6.2 Zielstellung und Strategie der Modellierung

Mit Hilfe der geochemischen Modellrechnungen soll die Entstehung der salinaren Sickerwässer in der Halde Nienstedt aus dem Kontakt der infiltrierenden Niederschlagswässer mit der Gasphase und den Mineralphasen beschrieben werden.



**Bild 6.1:** Schematische Darstellung der Auflösungs- und Mischungsprozesse in der Halde Nienstedt, ① NaCl-Typ, ② Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Typ

Aus den Ergebnissen in Kapitel 4 wurde auf eine inhomogene Verteilung des Steinsalzes und in der Halde ablaufende Mischungsvorgänge zwischen unterschiedlich konzentrierten Sickerwässern geschlossen. Daher sind die Entstehung beider Lösungstypen und deren Vermischung im Modell nachzuvollziehen (s. Bild 6.1). Die in den salzföhrnden Teilbereichen zirkulierenden Wässer lösen NaCl bis zur Sättigung. Diese Wässer werden im Modell als Lösung 1 bezeichnet. Wässer in den salzfreien Bereichen enthalten nur geringe NaCl-Konzentrationen (ca.  $10^{-3}$  mol/kg) und werden als Lösung 2 bezeichnet. Anhand einer Mischungsrechnung kann der gesamte Bereich der Cl<sup>-</sup>-Konzentration hinsichtlich der Zusammensetzung beurteilt werden.

Die Kalibrierung des Modells erfolgt am gegenwärtig meßbaren Zustand. Mit dem kalibrierten Modell werden Prognosen über die weitere Entwicklung des Sickerwasserchemismus zu absinkenden NaCl-Konzentrationen abgeleitet.

### 6.3 Auswahl von Modell, Software und Datenbasis

*Modell und Software:* Zur Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten bei der hohen Ionenstärke ist aufgrund der Verfügbarkeit geeigneter Parameter für das zu betrachtende System das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer am geeignetsten. Das Rechenprogramm und die Datenbasis sollten die Modellgleichungen unterstützen und Berechnungen des Reaktionsweges bei den Auflösungs- und Mischungsprozessen ermöglichen. Daher wurde das Programmpaket EQ3/6 (Version 7.2, WOLERY, 1992) verwendet.

*Datenbasis:* Für die in EQ3/6 bereitgestellte Datenbasis „HMW“ zur Beschreibung des ozeanischen Systems nach HARVIE et al. (1984) existieren konsistente Erweiterungen um die Wechselwirkungsparameter mit Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> (HERBERT & MÖNIG, 1997) sowie mit Pb<sup>2+</sup>

(HAGEMANN, 2000), die an experimentellen Daten zur Laugung chemisch-toxischer Abfälle getestet wurden (HERBERT et al., 1999). Die Datenfiles wurden durch Herrn Dr. Herbert und Herrn Dr. Hagemann (GRS mbH Braunschweig) freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Wechselwirkungsparameter mit  $\text{Cu}^{2+}$  konnten einer ebenfalls mit der HMW-Basis konsistenten Neubestimmung durch VOIGT & BREMER (1998) entnommen werden.

*Gültigkeit der Parameter im betrachteten System:* Die Wechselwirkungen zwischen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sowie den Anionen wurden durch VOIGT & BREMER (1998) nicht berücksichtigt, so daß keine Angaben zu  $\theta_{\text{Ca,Cu}}$ ,  $\Psi_{\text{Ca,Cu,Cl}}$  und  $\Psi_{\text{Ca,Cu,SO}_4}$  vorliegen. Nun besteht die Möglichkeit, (1) diese Parameter Null zu setzen, (2) für  $\theta_{\text{Ca,Cu}}$  andere Kompilationen zu verwenden (z.B. Bestimmungen im System  $\text{CaNO}_3\text{-CuNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  durch FILIPPOV et al., 1986) oder (3) Parameter für „ähnliche“ Ionen zu verwenden (z.B.  $\text{Mg}^{2+}$ ). Die Kompilationen von Filippov sind mit dem verwendeten Parametersatz jedoch nicht konsistent. Die Gleichsetzung der Wechselwirkungen mit anderen Ionen stellt ebenfalls nur eine grobe Approximation dar. Deshalb ist zu erwarten, daß die erste Variante den geringsten Fehler verursacht. Für alle Berechnungen wurden daher die genannten ternären Parameter Null gesetzt. Besonders bei Modellrechnungen für höhere Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  ist mit größeren Abweichungen zu rechnen.

Die Parameterbestimmung für die genannten Schwermetalle erfolgte im sauren Bereich und ohne eine über die Daten von HARVIE et al. (1984) hinausgehende Berücksichtigung der Karbonate. Die Datenbasis ist künftig in diese Richtung zu erweitern. Für das untersuchte System kann gezeigt werden, daß die Parametersätze bei der gegebenen Alkalinität anwendbar sind.

Die Wechselwirkungskoeffizienten zwischen den Schwermetallen und  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  werden bei der Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten mit den Molalitäten dieser Spezies gewichtet (s. Gleichung 6.9). Die Konzentrationen sowohl der Schwermetalle als auch der karbonatischen Spezies sind um mehrere Größenordnungen kleiner als die der Hauptkomponenten und haben daher bei der vorliegenden Problemstellung einen zu vernachlässigenden Einfluß. Eine nachträgliche Bestimmung kann deshalb hier entfallen.

Weiterhin ist die Gültigkeit der Wechselwirkungsparameter außerhalb des sauren pH-Bereiches zu beurteilen. Eine Abschätzung kann anhand der Bildungskonstanten der  $\text{M}_x(\text{OH})_y$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) erfolgen. Eine Zusammenstellung geben BAES & MESMER (1976) für  $M_M = 10^{-5}$  sowie  $10^{-1}$  M und  $I = 1$  molal. Die pH-Werte für die beginnende Dominanz der hydrolysierten Spezies  $\text{M}_x(\text{OH})_y$  sind in Tabelle 6.1 angegeben.

**Tabelle 6.1:** pH-Werte der beginnenden Dominanz der hydrolysierten Spezies für ausgewählte Metalle, nach BAES & MESMER (1976), Angaben für I = 1 molal

Metall	pH
Cu <sup>2+</sup> (10 <sup>-5</sup> M)	ca. 8
Zn <sup>2+</sup> (10 <sup>-1</sup> M)	ca. 8,6
Cd <sup>2+</sup> (10 <sup>-5</sup> M)	ca. 10,5
Pb <sup>2+</sup> (10 <sup>-5</sup> M)	ca. 7,8

Im pH-Bereich der zu modellierenden Sickerwässer von  $7,1 \pm 0,3$  tritt keine Dominanz der  $M_x(OH)_y$ -Komplexe auf. Besonders Cu und Pb zeigen jedoch eine beginnende Hydrolyse, so daß bei höheren pH-Werten Wechselwirkungen  $M^{2+}$ -OH<sup>-</sup> Bedeutung erlangen und die Vorhersagegenauigkeit des Modells vermindern.

*Löslichkeitsprodukte:* Die Berechnung der Löslichkeit von Schwermetallen erfordert zuverlässige Angaben zur Stabilität der Mineralphasen. Diese werden durch das Löslichkeitsprodukt ( $\log K_{sp}^0$ ) repräsentiert. Karbonate beispielsweise werden in EQ3/6 über folgende Auflösungsreaktion definiert:



Die Gleichgewichtskonstante, in diesem Fall als  $\log^* K_{sp}$  bezeichnet (SCHINDLER et al., 1969), ist dann gegeben durch:

$$\log^* K_{sp} = \log a_{M^{2+}} + \log a_{HCO_3^-} - \log a_{H^+} \quad (6.15)$$

Die Bestimmung der Konstanten kann über verschiedene Methoden erfolgen, deren Ergebnisse nur unter bestimmten Voraussetzungen vergleichbar sind (GRAUER, 1999). Für die vorliegende Problemstellung sind Ergebnisse von Löslichkeitsmessungen am besten geeignet. Sowohl bei der Messung als auch bei der Umrechnung von Löslichkeitsprodukten existiert eine Vielzahl möglicher Fehlerquellen. Die Zusammenstellung erfordert deshalb eine kritische Sichtung und Bewertung des Datenmaterials, wobei folgende Aspekte zu berücksichtigen sind (STIPP et al., 1993):

- Charakterisierung der festen Phase hinsichtlich Struktur und Reinheit
- detaillierte Beschreibung der Versuchsmethodik
- geeignete Variation kritischer Parameter
- Nachweis der Berücksichtigung aller beteiligten Spezies in der Lösung
- Dokumentation der Korrektur des nichtidealen Verhaltens.

Die Löslichkeitsprodukte der im untersuchten System möglichen Festphasen wurden nach kritischer Prüfung auf die genannten Forderungen, die meist bis zur Originalliteratur führten, in EQ3/6-kompatibler Formulierung in die Datenbasis eingefügt. Die thermodynamischen Daten der recherchierten Festphasen und die Literaturquellen sind in Tabelle A.5 im Anhang zusammengestellt. Alle Konstanten gelten für Standardbedingungen (298,15 K; 1,013 bar). Extrapolationen zu anderen Bedingungen sind nicht möglich.

#### 6.4 Randbedingungen

Die Berechnungen werden für die Standardtemperatur von 25 °C durchgeführt. Als löslichkeitsbestimmende Phasen aus der Gesteinsmatrix werden Calcit, Dolomit, Gips und in Lösung 1 zusätzlich Halit definiert. Mit Ausnahme von Halit wird eine homogene Verteilung im System angenommen. Die Gleichgewichtseinstellung wird auch während der Mischungsvorgänge uneingeschränkt ermöglicht. Der Ladungsausgleich erfolgt über den pH-Wert.

Die Kaliumkonzentrationen befinden sich mit  $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol/kg H<sub>2</sub>O weit unterhalb der Sylvinsättigung. Als Quellterm kommt die Auflösung geringer, nicht bilanzierter Mengen Kalisalze oder die Freisetzung von Austauschplätze der Schichtgitter in Frage. Die letztgenannte Möglichkeit ist mit EQ3/6 modelltechnisch nicht umsetzbar, daher wird entsprechend der ersten Variante eine geringe Menge von 0,03 mol Sylvin in Lösung 1 als Reaktand definiert.

Die zu berücksichtigenden Schwermetalle werden als Oxidationsprodukte der Sulfidverwitterung in Form von M<sup>n</sup>SO<sub>4</sub> addiert, bis das Gleichgewicht zu einer Sekundärphase erreicht ist. Über den Partialdruck des CO<sub>2</sub> in der Halde Nienstedt existieren keine Meßwerte. Nach Testberechnungen mit dem Programm EQ3NR läßt der Sättigungszustand der Lösungen aus den Laborexperimenten mit diffusiv begrenztem Gasaustausch (Säulenversuche) und den natürlichen Sickerwässern der Halde Nienstedt auf einen log( $p\text{CO}_2$ ) von -2,4 bis -2,5 schließen. Für die Berechnungen wird ein Wert von -2,5 verwendet, was mit Literaturangaben für tiefere Bodenschichten übereinstimmt (STUMM & MORGAN, 1996; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1996).

#### 6.5 Berechnungsablauf

Zunächst werden mit dem Modul EQ3NR die infiltrierenden Wässer definiert. Die in die Modellierung einbezogenen Ionen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> liegen zunächst in Tracerkonzentrationen vor ( $10^{-20}$  mol/kg H<sub>2</sub>O), die HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration wird über log( $p\text{CO}_2$ ) = -2,5 definiert. Für Lösung 2 wird eine NaCl-Konzentration von  $10^{-3}$  mol/kg H<sub>2</sub>O vorgegeben. Dann erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zu den angegebenen Mineralphasen mit EQ6:

Lösung 1: Halit + 0,03 mol Sylvin + Gips + Calcit + Dolomit +  $M^{II}SO_4$   
Lösung 2: Gips + Calcit + Dolomit +  $M^{II}SO_4$   
mit  $M = Cu, Zn, Cd, Pb$

Die aus den Auflösungsreaktionen entstehenden Wässer werden von beiden Endgliedern bis zum Verhältnis 1:1 gemischt (titriert). Über den Reaktionsfortschritt läßt sich jeder Punkt der Mischungsreihe hinsichtlich der Wasserzusammensetzung und des Sättigungszustandes bei Gleichgewichtseinstellung beurteilen.

Die Überprüfung der Modellgüte erfolgt durch Gegenüberstellung der berechneten mit den im Sickerwasser gemessenen Konzentrationen. Zum numerischen Vergleich wird das arithmetische Mittel des jeweiligen Meßwertes und die berechnete Größe bei einem Mischungsverhältnis herangezogen, welches der mittleren  $Cl^-$ -Konzentration der Meßwerte von  $m_{Cl^-} = 1,64 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$  entspricht oder möglichst nahe kommt (abhängig von der automatisch gesteuerten Schrittweite  $\Delta\xi$ ). Die grafische Beurteilung der Löslichkeit der Schwermetalle erfolgt als Funktion der  $Cl^-$ -Konzentration. Die Darstellung wird, obwohl die Kurven wegen fehlender Stützstellen im Bereich  $m_{Cl^-} > 2 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$  lediglich Extrapolationen darstellen, bis zu einer  $Cl^-$ -Konzentration von  $6 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$  vorgenommen, da in der Halde halitgesättigte Wässer mit dieser Ionenstärke zirkulieren und die Auswirkungen auf die Löslichkeit der Schwermetalle zumindest theoretisch gezeigt werden soll.

Im Rahmen der Modellkalibrierung wird geprüft, ob bei den gegebenen Randbedingungen eine adäquate Beschreibung der Lösungszusammensetzung erfolgt, insbesondere ob die definierten Phasen löslichkeitsbestimmend sind oder ein metastabiles Gleichgewicht vorliegt bzw. andere Fixierungsmechanismen wirksam werden. Anschließend erfolgt die sukzessive Veränderung der Randbedingungen innerhalb mineralogisch und geochemisch sinnvoller Grenzen. Grundlage bilden die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen und Angaben aus der Literatur.

## 6.6 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

### 6.6.1 Hauptkomponenten

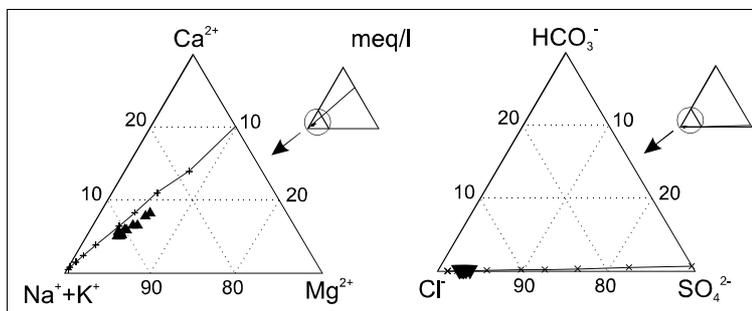
Die Zusammenstellung der berechneten Konzentrationen der Hauptkomponenten mit den Mittelwerten und Spannweiten der Meßwerte in Tabelle 6.2 zeigt, daß eine Beschreibung der Lösungszusammensetzung im Rahmen der natürlichen Schwankungsbreite der Komponenten generell möglich ist, ausgewählte Parameter jedoch Diskrepanzen aufweisen. Eine sehr gute Übereinstimmung ist bei dem pH-Wert und der  $HCO_3^-$ -Konzentration zu verzeichnen. Damit ist eine Voraussetzung für die Modellierung der stark pH-abhängigen und meist durch Karbonatgleichgewichte bestimmten Konzentrationen der Schwermetalle gegeben.

**Tabelle 6.2:** Vergleich der Meßwerte mit den Simulationsergebnissen

Parameter/ Konzentra- tion	Einheit	Meßwerte			Simula- tion	mittlerer Modell- fehler in % des Meßwertes
		Minimum	Maximum	Mittelwert		
pH		6,64	7,84	7,06	7,13	-
Ionenstärke	mol/kg H <sub>2</sub> O	1,52	2,11	1,72	1,87	+8,0
Na <sup>+</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	1,10	1,84	1,40	1,61	+15,2
K <sup>+</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	6,37·10 <sup>-3</sup>	1,40·10 <sup>-2</sup>	7,98·10 <sup>-3</sup>	7,95·10 <sup>-3</sup>	-0,42
Mg <sup>2+</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	2,65·10 <sup>-2</sup>	4,17·10 <sup>-2</sup>	3,45·10 <sup>-2</sup>	1,83·10 <sup>-2</sup>	-47,0
Ca <sup>2+</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	4,07·10 <sup>-2</sup>	5,14·10 <sup>-2</sup>	4,50·10 <sup>-2</sup>	4,11·10 <sup>-2</sup>	-8,7
Cl <sup>-</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	1,42	1,91	1,64	1,60	-2,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	3,83·10 <sup>-2</sup>	5,66·10 <sup>-2</sup>	5,00·10 <sup>-2</sup>	6,86·10 <sup>-2</sup>	+37,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mol/kg H <sub>2</sub> O	9,40·10 <sup>-4</sup>	1,54·10 <sup>-3</sup>	1,24·10 <sup>-3</sup>	1,29·10 <sup>-3</sup>	+4,0

Bei Einstellung des Mischungsverhältnisses auf die angegebene Cl<sup>-</sup>-Konzentration wird die Konzentration des Na<sup>+</sup> um ca. 15 % zu hoch berechnet. Während im Modell ein stöchiometrisches Verhältnis von  $m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} = m_{\text{Cl}^-}$  gegeben ist, wurde anhand der Meßwerte in Kapitel 4.4.2 eine Verschiebung der Ionenverhältnisse durch Austauschvorgänge - Verdrängung von Ca<sup>2+</sup> durch 2 Na<sup>+</sup> von Bindungsplätzen - identifiziert. Deren Modellumsetzung ist in EQ6 zur Zeit nicht möglich, auch sind die Sorptionsparameter der Feststoffe nicht bekannt. Daher ist die Diskrepanz hier zu akzeptieren.

Die Austauschprozesse wirken sich auch auf die Zusammensetzung anderer Komponenten aus. So verursacht die zusätzliche Ca<sup>2+</sup>-Freisetzung einen Rückgang der Sulfataktivität zur Erhaltung des Gipsgleichgewichtes. Zudem weist das Löslichkeitsprodukt von Gips unterhalb von 25° C eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf (MARION & FARREN, 1999), die in der Datenbasis nicht berücksichtigt wird und eine weitere Ursache für eine Abweichung sein kann. Die gravierendste Differenz ist bei Mg<sup>2+</sup> zu beobachten. Die einzige löslichkeitsbestimmende Mg-Phase ist Dolomit, dessen Löslichkeitsprodukt stark vom Ordnungsgrad abhängt (OOMORI et al., 1988). Der beobachtete Ca-Überschuß (s. Kapitel 4.2.1) legt eine Fehlordnung und damit eine geringere Stabilität des Protodolomit nahe. Den grafischen Vergleich der gemessenen und berechneten Ionenverhältnisse entlang des Reaktionspfades zeigt Bild 6.2.

**Bild 6.2:** Simulationsergebnisse, Meßwerte der Hauptkomponenten und berechneter Reaktionspfad

Die Entwicklung wird durch das Modell wiedergegeben. Auch hier ist die stärkere Diskrepanz auf der Seite der Kationen zu erkennen, die sich in einem abweichenden Ca/Mg-Verhältnis äußert. Aufgrund der geringen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen verläuft der Reaktionspfad im Anionendiagramm nahe der  $\text{Cl}^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Linie. Der Ionenaustausch der Alkalien gegen Erdalkalien und die Abweichung der berechneten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen sind in dieser Darstellung nicht erkennbar, weil daraus eine Längsverschiebung auf dem Reaktionspfad resultiert.

### 6.6.2 Simulation der Bleilöslichkeit

HAGEMANN (2000) stellte zwei Parametersätze der Wechselwirkungskoeffizienten für  $\text{Pb}^{2+}$  im ozeanischen System vor. Im Datensatz „PB0“ wird die Tendenz zur Ionenassoziation von  $\text{Pb}^{2+}$  mit  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  als starke Ionenwechselwirkung interpretiert und über eine entsprechende Parameterwahl von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sowie den Parameter  $\beta^{(2)}$  berücksichtigt. Im zweiten Parametersatz „PBX“ werden die Komplexe  $[\text{PbCl}_m]^{2-m}$  ( $m = 1 \dots 4$ ) und  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_n]^{2-2n}$  ( $n = 1, 2$ ) als explizite Basisspezies definiert und deren Wechselwirkung mit anderen Teilchen separat betrachtet. Die Anwendung durch HAGEMANN (2000) zeigte, daß beide Parametersätze in vielen Fällen vergleichbare Ergebnisse liefern. Bei hohen Ionenstärken und komplizierter Zusammensetzung des Systems ist jedoch mit Berücksichtigung der Komplexbildung die bessere Anpassung an experimentelle Daten möglich. Die Simulationsrechnungen werden hier mit beiden Parametersätzen parallel ausgeführt und hinsichtlich der Übereinstimmung mit gemessenen Werten verglichen. In Tabelle 6.3 sind die wichtigsten das Blei betreffenden Simulationsergebnisse dargelegt.

**Tabelle 6.3:** Simulationsergebnisse, Bleilöslichkeit

Lösungstyp	Parametersatz	Bodenkörper *	dominierende Pb-Spezies	$m_{\text{Pb-tot}}$ [mol/kg $\text{H}_2\text{O}$ ]	Meßwert ( $\bar{x}$ ) [mol/kg $\text{H}_2\text{O}$ ]
Lösung 1	PBX	Phosgenit	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	keine
	PB0	Phosgenit	$\text{Pb}^{2+}$	$3,81 \cdot 10^{-2}$	
Lösung 2	PBX	Cerussit	$[\text{PbSO}_4]^0$	$5,06 \cdot 10^{-7}$	$4,93 \cdot 10^{-7}$ **
	PB0	Cerussit	$\text{Pb}^{2+}$	$4,91 \cdot 10^{-7}$	
Mischung ( $m_{\text{Cl}^-} = 1,6$ molal)	PBX	Cerussit	$[\text{PbCl}_3]^-$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-5}$ ***
	PB0	Cerussit	$\text{Pb}^{2+}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$	

\* zusätzlich Gips, Calcit, Dolomit, Lösung 1 auch Halit

\*\* n = 8, Laborversuche P I und G, jeweils A - D

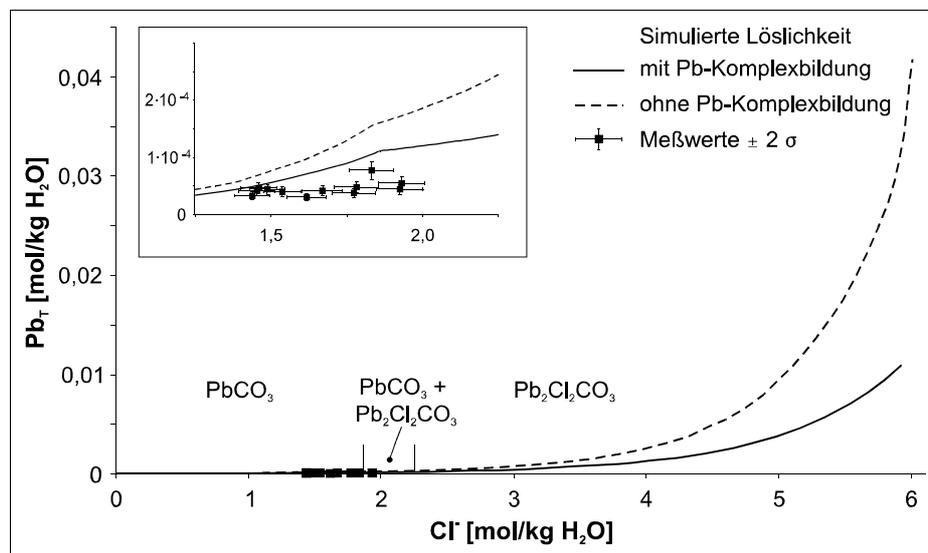
\*\*\* n = 12, Sickerwasseranalysen N01 - N12

*Lösung 1:* Im untersuchten halitgesättigten System wird die Bleilöslichkeit durch den Bodenkörper Phosgenit ( $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ ) begrenzt. Phosgenit ist ein häufiges Sekundärmineral bei der Verwitterung sulfidischer Bleierz unter dem Einfluß NaCl-haltiger Lösungen (RAMDOHR, 1947)

und wurde auch als Neubildung in Halden beobachtet (ROCHEV, 1998). Ein Vergleich der berechneten Konzentration mit Meßwerten ist nicht möglich, da dieser Lösungstyp der Be-  
probung nicht zugänglich ist. Für das speziell untersuchte System mit fünf Festphasen sind  
keine Löslichkeitsdaten verfügbar. Über die Prognosequalität beider Parametersätze bei  
Halitsättigung kann daher keine vergleichende Aussage getroffen werden.

*Lösung 2:* Im halitfreien, gips-, calcit- und dolomitgesättigten System ist Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ )  
die löslichkeitsbestimmende Bleiphase, was durch die mineralogischen Untersuchungen exakt  
bestätigt wird (s. Kapitel 4.2.2). Für beide Parametersätze stimmen die Berechnungsergeb-  
nisse mit den Meßwerten aus dem Laborversuch im Rahmen der analytischen Unsicherheit  
überein. Es kann gezeigt werden, daß die in hochsalinaren Systemen bestimmten Parameter  
auch in verdünnten Lösungen gültig sind.

*Mischung:* In der Mischlösung aus beiden Typen mit einer  $\text{Cl}^-$ -Konzentration von 1,6 mol/kg  
 $\text{H}_2\text{O}$  wird die Bleilöslichkeit durch Cerussit bestimmt. Der numerische Vergleich mit den an  
Haldensickerwässern gemessenen Werten zeigt, daß mit dem Datensatz PBX bei einer  
Abweichung von + 50 % des Meßwertes eine deutlich bessere Übereinstimmung gelingt als mit  
PB0 (100 % Abweichung). Die Dominanz der Bleikomplexe über das freie Kation in allen  
Lösungstypen (s. Tabelle 6.3) unterstreicht die bessere Eignung des Parametersatzes mit  
expliziter Berücksichtigung der Komplexe.



**Bild 6.3:** Simulation der Bleilöslichkeit als Funktion der Chloridkonzentration

Den grafischen Verlauf der Löslichkeit, die stabilen Bodenkörper beim Mischungsvorgang und  
den Vergleich mit experimentellen Werten zeigt Bild 6.3. Ab einer  $\text{Cl}^-$ -Konzentration von  $m_{\text{Cl}^-}$   
> 2 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$  wird die stärkere Diskrepanz zwischen beiden Parametersätzen deutlich. Die  
bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten bei Berücksichtigung der Komplexbildung zeigt

das *inset*. Dort ist zu sehen, daß die Abweichung der simulierten Bleilöslichkeitskurve von den Meßwerten bei niedrigeren Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen geringer ist.

Die Veränderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers ist durch den Wechsel von Cerussit zu Phosgenit mit einem Bereich der Koexistenz beider Phasen bei  $m_{\text{Cl}^-} = 1,86 - 2,25$  mol/kg H<sub>2</sub>O gekennzeichnet. Weiterhin treten nach den Modellrechnungen Spuren ( $10^{-7}$  mol) von basischen Sulfaten und Chloriden des Bleis als Bodenkörper auf, wobei es sich mit großer Sicherheit um Artefakte aufgrund des Ladungsausgleiches über  $a_{\text{H}^+}$  handelt. Der Übergang von Phosgenit zu Cerussit wurde durch PINA et al. (2000) laborativ untersucht und dabei ein direktes Aufwachsen von Cerussitkeimen auf die (001)-Fläche des Phosgenites beobachtet.

### 6.6.3 Simulation der Kupferlöslichkeit

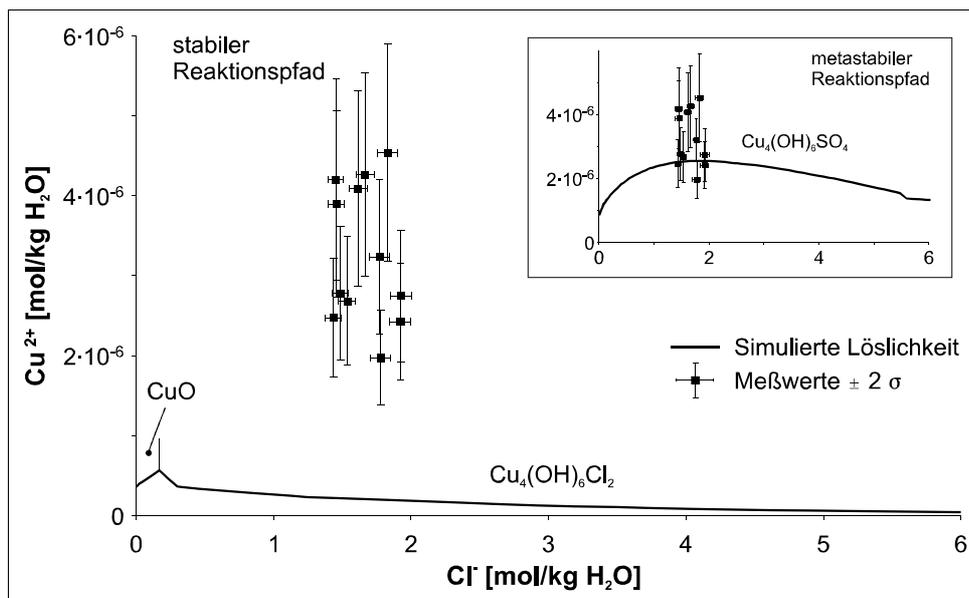
Kupfer tendiert zur Bildung stabiler Chlorokomplexe (STUMM & MORGAN, 1996; WOODS & GARRELS, 1986). Durch VOIGT & BREMER (1998) wurden diese Spezies nicht explizit berücksichtigt. Eine Kompilation von HAUNG (1989), in der dieser Ansatz verfolgt wurde, ist nicht mit HARVIE et al. (1984) konsistent und erzielte keine qualitativ bessere Anpassung als die von VOIGT & BREMER (1998). Daher wurde nur der komplexfreie Parametersatz verwendet. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in Tabelle 6.4 und Bild 6.4 dargelegt.

**Tabelle 6.4:** Simulationsergebnisse, Kupferlöslichkeit

Lösungstyp	Reaktionspfad	unterdrückte Phasen	Bodenkörper *	$m_{\text{Cu}^{2+}}$ [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Meßwert ( $\bar{x}$ ) [mol/kg H <sub>2</sub> O]
Lösung 1	stabil	-	Atacamit	$3,6 \cdot 10^{-8}$	keine
	metastabil	Atacamit, Tenorit, Malachit	Brochantit	$1,3 \cdot 10^{-6}$	
Lösung 2	stabil	-	Tenorit	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$ **
	metastabil	Tenorit	Brochantit	$8,6 \cdot 10^{-7}$	
Mischung ( $m_{\text{Cl}^-} = 1,6$ molal)	stabil	-	Atacamit	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$ ***
	metastabil	Brochantit, Tenorit, Malachit	Brochantit	$2,6 \cdot 10^{-6}$	

Anmerkungen s. Tabelle 6.3

*Stabiler Reaktionspfad:* Wird die Simulation ohne Einschränkungen in der Einstellung der Phasengleichgewichte durchgeführt, liegt ab einer Cl<sup>-</sup>-Konzentration von  $m_{\text{Cl}^-} = 1,17$  mol/kg H<sub>2</sub>O Atacamit (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>) als stabiler Bodenkörper vor. Die Kupferlöslichkeit nimmt dann im Modell mit steigender Cl<sup>-</sup>-Konzentration ab (s. Bild 6.4). Nach dem Vergleich mit den



**Bild 6.4:** Simulation der Kupferlöslichkeit als Funktion der Chloridkonzentration

gemessenen Konzentrationen sowohl in der Lösung 2 als auch in der Mischlösung werden durch das Modell in beiden Fällen zu niedrige Konzentrationen berechnet. Ungeachtet des größeren Meßfehlers bei Cu besteht keine Übereinstimmung. Die verwendeten Löslichkeitsprodukte für Tenorit (CuO) von SCHINDLER & ALTHAUS (1965) und für Atacamit von BARTON & BETHKE (1960), kommentiert in WOODS & GARRELS (1986), werden als zuverlässig angesehen. Die in der Literatur angegebenen freien Bildungsenthalpien für Atacamit differieren zudem nur um relativ geringe Beträge:  $-1339,5$  kJ/mol (NÄSÄNEN & TAMMINEN, 1949) bis  $-1341,8$  kJ/mol (BARTON & BETHKE, 1960). Die Variation des Löslichkeitsproduktes bringt keine qualitative Verbesserung der Modellgüte. Auch die zu Atacamit dimorphe Phase Paratacamit unterscheidet sich in der Stabilität nur gering von Atacamit (WOODS & GARRELS, 1986).

*Metastabiler Reaktionspfad:* Bei der Bildung basischer Kupfersalze werden metastabile Zwischenphasen beobachtet (EMMERICH, 1989). Die „Stabilitätskonstanten“ dieser Verbindungen (Posnjakit  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Langit  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Connellit  $\text{Cu}_{19}(\text{OH})_{32}\text{SO}_4\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u.a.) von EMMERICH (1989) und POLLARD et al. (1990) sind fragwürdig und werden hier nicht verwendet. Genauso existieren für Doppelsalze mit Pb oder Zn keine oder nur ungenügend gesicherte Daten. Trotzdem soll geprüft werden, ob die Konzentration des Kupfers durch ein metastabiles Gleichgewicht kontrolliert wird. Nach Unterdrücken der Phasen Atacamit, Tenorit und Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) und Gleichgewichtseinstellung zu Brochantit ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) liegen die berechneten Konzentrationen im Bereich der Meßwerte (*inset* in Bild 6.4). Jedoch gerade die Umwandlung von Brochantit in Paratacamit wurde durch WOODS & GARRELS (1986) bei  $\log a_{\text{Cl}^-} = -2 \dots -1,5$  ohne kinetische Einschränkungen experimentell beobachtet.

### 6.6.4 Simulation der Zinklöslichkeit

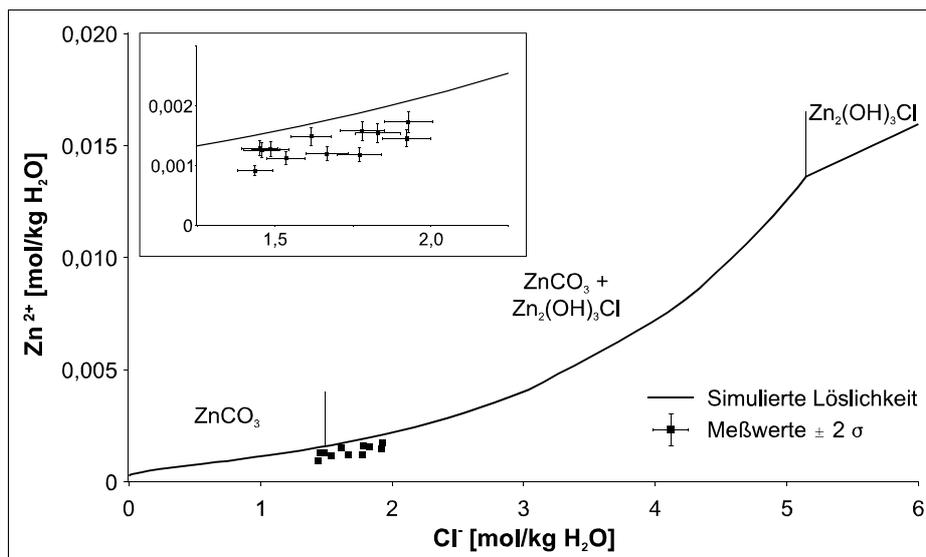
*Stabiler Reaktionspfad:* Bei Berechnung der Lösungszusammensetzung über den stabilen Reaktionspfad ergibt sich eine hohe Stabilität des Hydrozinkites ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ). Die damit korrespondierenden Zinklöslichkeiten liegen im Lösungstyp 2 und in der Mischlösung deutlich unterhalb der Meßwerte (s. Tabelle 6.5). Bereits im Ergebnis des Säulenversuches ist eine starke Übersättigung zu dieser Phase berechnet worden (s. Kapitel 5.4). Zudem bestehen zwischen frisch gefälltem und gealtertem Hydrozinkit deutliche Stabilitätsunterschiede (FEIT-KNECHT & OSWALD, 1966), ähnlich wie sie durch SCHINDLER et al. (1964) für Zinkit bestimmt wurden. Der verwendete  $\log K_{\text{Hydrozinkit}}$  von SCHINDLER et al. (1969) gilt für die rekristallisierte Substanz. Das Gleichgewicht zu Hydrozinkit ist offenbar nicht löslichkeitsbestimmend, die Berechnungen werden auf dem metastabilen Reaktionspfad weitergeführt.

**Tabelle 6.5:** Simulationsergebnisse, Zinklöslichkeit

Lösungstyp	Reaktionspfad	unterdrückte Phasen	Bodenkörper *	$m_{\text{Zn}^{2+}}$ [mol/kg $\text{H}_2\text{O}$ ]	Meßwert ( $\bar{x}$ ) [mol/kg $\text{H}_2\text{O}$ ]
Lösung 1	stabil	-	Hydrozinkit	$3,1 \cdot 10^{-3}$	keine
	metastabil	Hydrozinkit	$\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
Lösung 2	stabil	-	Hydrozinkit	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$ **
	metastabil	Hydrozinkit	Smithsonit	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
	metastabil	Hydrozinkit, Smithsonit	Zinkit	$9,3 \cdot 10^{-4}$	
Mischung ( $m_{\text{Cl}_2} = 1,6$ molal)	stabil	-	Hydrozinkit	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$ ***
	metastabil	Hydrozinkit	Smithsonit + $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	

Anmerkungen s. Tabelle 6.3

*Metastabiler Reaktionspfad:* Nach Entfernung des Gleichgewichtes zu Hydrozinkit stellt in Lösung 1  $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  die stabile Phase dar. Im Lösungstyp 2 bildet Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) den Bodenkörper, bei dessen Unterdrückung folgt Zinkit ( $\text{ZnO}$ ). Die im Säulenversuch aus dem Kupferschieferarmerz (Säulen A - D) eluierten Zinkkonzentrationen bewegen sich zwischen den Gleichgewichten zu Smithsonit und Zinkit (s. Tabelle 6.5), was mit den Untersuchungsergebnissen an sekundären Zinkphasen korrespondiert (s. Kapitel 4.2.6). In der Mischlösung werden die gemessenen Konzentrationen durch diesen Ansatz zufriedenstellend beschrieben (s. Bild 6.5). Die mittlere Abweichung von den Meßwerten beträgt 25 %. Die Stabilität der Bodenkörper entspricht den experimentellen Beobachtungen von KAUSHANSKY & YARIV (1986) der Koexistenz von Calcit + Smithsonit +  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  bei Reaktion von 2 M  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung mit Calcit.



**Bild 6.5:** Simulation der Zinklöslichkeit als Funktion der Chloridkonzentration

### 6.6.5 Simulation der Cadmiumlöslichkeit bei Gleichgewicht zur reinen Festphase

Unter den gegebenen Bedingungen stellt Otavit ( $\text{CdCO}_3$ ) die stabile Cadmiumphase dar. Die korrespondierenden Löslichkeiten des Cd werden damit in der Lösung 2 und der Mischlösung gegenüber den Meßwerten um ein bis zwei Größenordnungen zu hoch berechnet (s. Tabelle 6.6 in Kapitel 6.6.6). Daher ist die angenommene Randbedingung - Otavit als löslichkeitsbestimmende Phase - nicht gültig. Da Cd eine Spurenkomponente darstellt, ist dieses Ergebnis plausibel. Hier führt der metastabile Reaktionspfad zu keiner Verbesserung der Prognose. Vielmehr ist ein anderer Fixierungsmechanismus - der Spureneinbau in Wirtsphasen - wirksam, dem in einem gesonderten Ansatz in Kapitel 6.6.6 nachgegangen wird.

### 6.6.6 Simulation der Cadmiumlöslichkeit bei Bindung an eine Wirtsphase

*Ansatz „special reactant“:* In einem Ansatz mit modifizierten Randbedingungen soll das Konzept der Bindung von Cadmium in eine Fremdphase umgesetzt werden. Aufgrund der möglichen Ersetzung von Zn durch Cd auf den Gitterplätzen von Zn-Mineralen (HUSTON et al., 1995) und der in Kapitel 4.3.3 nachgewiesenen signifikanten Korrelation dieser Elemente im Haldenmaterial wird von einem Cd-Einbau in die sekundäre Zinkphase Smithsonit unter Beibehaltung des primären Zn/Cd-Verhältnisses ausgegangen. Für die Wechselwirkungen von Zn und Cd in einer karbonatischen Mischphase sind keine Parameter bekannt. Demzufolge ist eine explizite Berücksichtigung als feste Lösung nicht möglich.

Anstatt dessen erfolgt in EQ3/6 die Definition eines sogenannten *special reactant*, einer Substanz, von der nur die Zusammensetzung bekannt ist und die der Lösung während des Reaktionsverlaufes schrittweise zugesetzt wird. Damit ist die Simulation der Auflösung einer Wirtsphase unter Freisetzung von gebundenen Spurenelementen möglich. Der Cd-Anteil wird

anhand des im Gesamtmaterial bestimmten molaren Verhältnisses  $Zn/Cd = 600$  definiert, woraus eine Zusammensetzung von  $Zn_{(1-x)}Cd_xCO_3$  mit  $x = 0,002$  resultiert. Die Auflösung des *special reactant* bei Generieren der Ausgangslösungen wird über den Reaktionsfortschritt auf die beobachtete Sättigung zu Smithsonit in Lösung 2 bzw. zu  $Zn_2(OH)_3Cl$  in Lösung 1 begrenzt. Die damit berechnete Zinklöslichkeit ist aufgrund der gleichen stabilen Bodenkörper identisch mit dem metastabilen Reaktionspfad (s. Bild 6.5). Die Berechnungsergebnisse für Cd sind in Tabelle 6.6 dokumentiert.

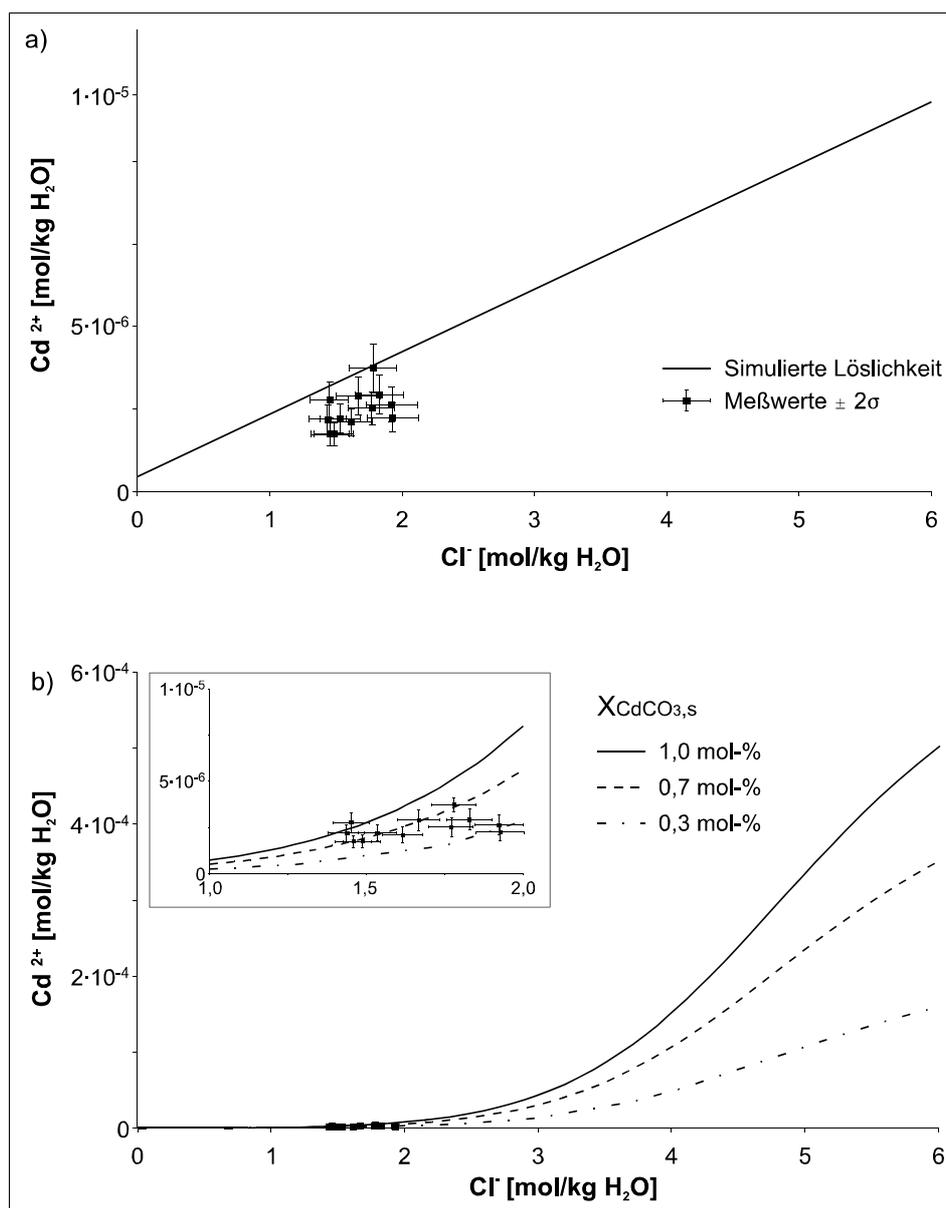
**Tabelle 6.6:** Simulationsergebnisse, Cadmiumlöslichkeit

Lösungstyp	Modellansatz	Bodenkörper *	$m_{Cd^{2+}}$ [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Meßwert ( $\bar{x}$ ) [mol/kg H <sub>2</sub> O]
Lösung 1	reine Cd-Phase	Otavit	$3,3 \cdot 10^{-3}$	keine
	special reactant	-	$1,2 \cdot 10^{-5}$	
	solid solution	(Ca,Cd)CO <sub>3</sub>	$3,6 \cdot 10^{-4}$	
Lösung 2	reine Cd-Phase	Otavit	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$ **
	special reactant	-	$4,5 \cdot 10^{-7}$	
	solid solution	(Ca,Cd)CO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	
Mischung ( $m_{Cl} = 1,6$ molal)	reine Cd-Phase	Otavit	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$ ***
	special reactant	-	$3,6 \cdot 10^{-6}$	
	solid solution	(Ca,Cd)CO <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	

Anmerkungen s. Tabelle 6.3

Mit diesem Ansatz ist gegenüber der Auflösung von Otavit eine wesentlich realistischere Simulation der Konzentrationen von Cd möglich. Es besteht sowohl mit den Ergebnissen der Laborversuche als auch mit den Cd-Konzentrationen im Sickerwasser eine gute Übereinstimmung (s. Tabelle 6.6 und Bild 6.6a). Die mittlere Abweichung beträgt 20 %. Der aus dem Zn/Cd-Verhältnis abgeleitete Anteil des Spurenelementes Cd stellt einen vernünftigen Ausgangswert dar.

*Ansatz „solid solution“:* Im binären System CaCO<sub>3</sub>-CdCO<sub>3</sub> wird eine Mischkristallbildung beobachtet (DAVIS et al., 1987). Diese erstreckt sich über den gesamten Bereich der Zusammensetzung, wobei KÖNIGSBERGER et al. (1991) ein ideales Verhalten der festen Lösung identifizierten. Dieser Ansatz soll alternativ zum eher empirisch hintersetzten Konzept des Spureneinbaus in sekundäre Zinkminerale in EQ3/6 umgesetzt werden. Das Zn kann dabei nicht berücksichtigt werden.



**Bild 6.6:** Simulation der Cadmiumlöslichkeit als Funktion der Chloridkonzentration, a) bei Bindung an eine Zinkphase ( $\text{ZnCO}_3$ ), b) bei Bildung einer festen Lösung ( $(\text{Ca,Cd})\text{CO}_3$ )

Die Definition als *solid solution* umfaßt die Angabe der beiden Endglieder  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CdCO}_3$  mit den jeweiligen Löslichkeitskonstanten sowie die Information zum idealen Verhalten. Damit ist für eine gegebene Feststoffzusammensetzung (solidus) die korrespondierende Zusammensetzung der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung (solutus) berechenbar und umgekehrt. Da Feststoffanalysen dünner Schichten auf der Calcitoberfläche sehr schwierig sind, wird die bekannte Lösungszusammensetzung als Anpassungsziel vorgegeben und die Feststoffzusammensetzung als freier Parameter behandelt.

In Bild 6.6b wird die Entwicklung der Cadmiumlöslichkeit für verschiedene Feststoffzusammensetzungen ( $X_{\text{s,CdCO}_3}$ ) zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  gezeigt. Eine zufriedenstellende Anpassung wird für  $X_{\text{s,CdCO}_3} = 7 \cdot 10^{-3}$  erreicht.

## 6.7 Fehlerbetrachtung

Die für die Berechnungen in Frage kommenden Modellierungsprogramme berechnen die geochemische Speziesverteilung implizit über Iterationsschemata. Eine klassische Fehlerfortpflanzungsrechnung ist daher nicht möglich. Einen Lösungsansatz bietet hier eine Sensitivitäts- und Unsicherheitsanalyse über eine externe Software, die mit dem geochemischen Speziationsprogramm gekoppelt wird. Dabei wird für die verschiedenen fehlerbehafteten Eingangsparameter (standortspezifische Meßwerte, thermodynamische Konstanten) jeweils eine separate Fehlerverteilungsfunktion definiert. Über stochastische Verfahren (z.B. *latin hypercube*) können aus diesen Angaben Eingabeparametersätze generiert werden, welche den Fehlerraum mit einem Minimum an unabhängigen Parametervariationen repräsentativ abdecken.

Für jeden dieser Parametersätze wird das Speziationsproblem sequentiell berechnet und aus den Ergebnissen sogenannte Zielfunktionen definiert. Durch die statistische Auswertung der Matrix aus Eingangs- und Zielfunktionswerten sind Aussagen zur Sensitivität der Zielfunktionen hinsichtlich der Eingangsparameter, zur Korrelation zwischen Eingangs- und Zielwerten sowie zur Zusammensetzung des Gesamtfehlers ableitbar. Eine ausführliche Darstellung dieser Problematik geben unter anderem LEMONS (1996), COLEMAN & STEELE (1998) und SALTELLI et al. (2000).

In der vorliegenden Arbeit war diese aufwendige numerische Analyse nicht realisierbar. Für viele Eingangsparameter sind die Fehlerverteilungsfunktionen nicht hinreichend genau bekannt. Außerdem sind einige Zielfunktionen nicht quantifizierbar, beispielsweise wenn die löslichkeitsbestimmende Festphase (qualitativ) zu identifizieren ist oder verschiedene theoretische Ansätze zur Beschreibung des Bindungsverhaltens gegeneinander abzuwägen sind. Die Beurteilung der Zuverlässigkeit der Prognosen bleibt daher auf die Gegenüberstellung der Meßwerte mit bekanntem Fehler und der simulierten Löslichkeit ohne Angabe eines Vertrauensintervalls beschränkt.

Als mögliche Ursache für systematische Abweichungen ist die Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der verwendeten Parameter zu nennen. Für die Datenbasis nach HARVIE et al. (1984) wurden entsprechende Funktionen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit bestimmt (z.B. SPENCER et al., 1990; HE & MORSE, 1993), für die untersuchten Schwermetalle liegen jedoch keine vergleichbaren Angaben vor. Aufgrund der geringen Differenz zur Standardtemperatur (ca. 15°C) wird die Abweichung als vertretbar erachtet, so daß die Verwendung inkonsistenter Ableitungen nach der Temperatur keine Verbesserung der Prognosegüte erwarten läßt.

## 6.8 Diskussion

Mit dem gewählten Modell zur Berechnung der Ionenaktivität, den verwendeten Parameter- und Datensätzen sowie den direkt oder indirekt identifizierten Randbedingungen ist das Verhalten der Haupt- und Spurenkomponenten im Haldensickerwasser aus der Wechselwirkung von Lösung und Gestein modellierbar.

*Gültigkeit der Parameter:* Unter Ausnahme des Cu konnten mit allen gewählten Kompilationen der Wechselwirkungsparameter realistische Systembeschreibungen erreicht werden. Zwischen den zwei verwendeten Pb-Datensätzen bestehen deutliche Unterschiede in der Genauigkeit der Prognose, die mit steigender Ionenstärke zunehmend deutlich werden. Der Parametersatz mit Berücksichtigung der Bleikomplexe von HAGEMANN (2000) ist für das untersuchte System zu empfehlen. Für Zn und Cd liegen keine Indikationen für parameterbedingte Abweichungen vor.

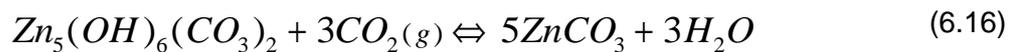
Dagegen ist eine adäquate Beschreibung des Verhaltens von Cu im untersuchten System mit den Modellparametern und Meßwerten nicht möglich. Hierbei sind mehrere Unsicherheitsfaktoren zu sehen. Die größte Schwachstelle in den Modellparametern besteht in der fehlenden Berücksichtigung der Wechselwirkung mit  $\text{Ca}^{2+}$ . Von geringerer Bedeutung ist aufgrund der guten Anpassungsergebnisse durch VOIGT & BREMER (1998) die nicht explizite Berücksichtigung der Cu-Komplexbildung. Am Beispiel des Bleis war jedoch zu sehen, daß damit für bestimmte Konstellationen eine bessere Prognosequalität erreicht wurde. Daneben erschwert die starke Streuung der gemessenen Cu-Konzentrationen und die ungenaue Kenntnis der vorliegenden Kupferphasen die Modellkalibrierung.

*Phasengleichgewichte:* Die gemessenen Konzentrationen der Sickerwasserbestandteile gehen in erster Linie auf die Einstellung von Mineralgleichgewichten zurück. Anhand der Verschiebung der Ionenverhältnisse der Hauptkomponenten und der systematisch niedrigeren Konzentrationen von Blei und Zink gegenüber den simulierten Löslichkeitskurven kann die Wirkung von Ionenaustausch- und Sorptionsprozessen qualitativ identifiziert werden. Eine quantitative Einbeziehung ist mit dem Modellansatz jedoch nicht möglich.

*Fixierung der Schwermetalle:* Die in den Simulationsrechnungen prognostizierten Bodenkörper entsprechen im Fall des Blei stabilen Phasengleichgewichten, die durch natürliche Analoga aus der Verwitterungszone von Erzlagerstätten als langzeitstabil bestätigt werden (RAMDOHR, 1947; SMIRNOW, 1954).

Im Gegensatz dazu kann die Zinklöslichkeit nur durch ein metastabiles Gleichgewicht erklärt werden. Es ist bekannt, daß die Bildung von Hydrozinkit und Smithsonit im Normalfall kinetisch

gehemmt ist (SCHINDLER et al., 1969). Die Bildung der thermodynamisch stabilen Phase Hydrozinkit konnte in der Halde Zirkelschacht tatsächlich noch nicht beobachtet werden. Die Gleichgewichtseinstellung zu Smithsonit hingegen wird auf den beobachteten isomorphen Einbau von  $Zn^{2+}$  in das Calcitgitter bzw. die durch Calcit vermittelte Fällung Zn-reicher Präzipitate zurückgeführt (TEMMAM et al., 2000). Auch im Säulenversuch konnte im karbonatreichen Bergematerial (Teilversuch G, Probe E) die Gleichgewichtseinstellung zu Smithsonit beobachtet werden. Da auch die Matrix der Halde Nienstedt hauptsächlich aus karbonatischem Material besteht, liegt eine ähnliche Bindungsform nahe. Die Stabilitätsverhältnisse der Bodenkörper Hydrozinkit und Smithsonit werden entsprechend Reaktionsgleichung (6.16)



durch  $pCO_2(g)$  und  $a_w$  bzw. in der wasserungesättigten Zone bei Eindampfung des Lösungsmittels durch  $pH_2O(g)$  gesteuert. Mit abnehmender Ionenstärke und steigender Aktivität des Wassers ist eine weitere Erhöhung der Stabilität des Hydrozinkites verbunden.

Für Cd liegt als Spurenelement keine löslichkeitsbestimmende reine Festphase vor. Die Konzentrationen in den Sickerwässern der Halde Nienstedt sind nach zwei Modellansätzen durch die Bindung an sekundäre Zinkminerale als auch durch die Bildung einer festen Lösung mit Calcit gleichermaßen erklärbar. In Analogie zu Zn wird im stark karbonatischen Bergematerial mit hohem Angebot an Calcitoberflächen die Bildung einer festen Lösung favorisiert, in den Armerzen bei höherem Schwermetall- und geringerem Calcitgehalt dagegen die Bindung an Zinkphasen. Diese These wird dadurch gestützt, daß die Ergebnisse des Säulenversuches für die Armerze durch den Ansatz *special reactant* (Bindung an Zinkminerale) besser beschrieben werden, während die deutlich niedrigeren Konzentrationen im Bergematerial (unter der Bestimmungsgrenze) eher mit den Simulationsrechnungen für die *solid solution* mit Calcit korrespondieren. Zu höheren Ionenstärken divergieren beide Ansätze um Größenordnungen. Eindeutige Aussagen zur Gültigkeit der Modellansätze wären aus Meßwerten bei höherer  $Cl^-$ -Konzentration abzuleiten.

*Prognosesicherheit:* Die Simulationsrechnungen werden durch Meßwerte im Konzentrationsbereich von  $m_{Cl^-} = 1,4 \dots 1,9$  molal gestützt. Zusätzlich sind Vergleiche mit den Ergebnissen der Säulenversuche bei niedrigen  $Cl^-$ -Konzentrationen (ca.  $10^{-3}$  molal) möglich. Die Prognosen der Schwermetall-Konzentrationen von den gemessenen zu niedrigeren Ionenstärken stellen Interpolationen dar. Die Prognosesicherheit bewegt sich innerhalb des Modellfehlers. Zu höheren Ionenstärken stellen die Simulationsergebnisse Extrapolationen dar. Aufgrund fehlender Stützstellen sind in diesem Bereich keine belastbaren Aussagen möglich, für diese Problemstellung jedoch auch nicht notwendig, da eine progressive Entwicklung der Salinität nicht zu erwarten ist (s. Kapitel 4.5.4).

## 7 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die nachhaltige umweltverträgliche Gestaltung und Nutzung bergbaugeprägter Landschaften setzt ein wissenschaftlich fundiertes Verständnis der Verknüpfung natürlich ablaufender und technogen induzierter Prozesse voraus, um Entwicklungen abzusehen und in geeigneter Weise beeinflussen zu können.

Unter diesen Prämissen ordnet sich die vorliegende Promotionsschrift in die umweltwissenschaftliche Bearbeitung der Folgen des Kupferschieferbergbaus im südöstlichen Harzvorland ein. Ein Großteil der bisherigen Arbeiten befaßte sich mit einer Analyse des Istzustandes und der phänomenologischen Beschreibung von Schadstoffemission und -ausbreitung in der Umwelt (TÜV, 1991; SCHMIDT, 1997). Die Halden in der Funktion des Quellterms wurden dabei als *black box* behandelt. Nur ansatzweise erfolgte eine Identifikation der Prozesse und steuernden Randbedingungen haldeninterner Vorgänge (z.B. MATHEIS et al., 1999).

Im Gegensatz dazu zielt die vorliegende Schrift mit dem Bestreben nach einer modellhaften Charakterisierung der Verwitterungsvorgänge zur Prognostizierung der künftigen Emissionsentwicklung auf ein komplexes Prozeßverständnis ab. An zwei Halden unterschiedlichen Types erfolgten mineralogische, geochemische und isotopengeochemische Untersuchungen der Verwitterungs- und Transportprozesse im Feld und in umfangreichen Laborversuchen. Zur Identifizierung notwendiger Parameter und Randbedingungen wurden auch Methoden und Modellvorstellungen benachbarter Wissensgebiete, wie der Hydrologie, herangezogen.

Die Verwitterungsprozesse in den Halden werden durch zwei parallel ablaufende Vorgänge bestimmt. Zum einen findet eine intensive Stoffverlagerung durch die Ablaugung der lösefähigen Komponenten Halit, Gips, Dolomit und Calcit statt. Unter dem Einfluß Ca-reicher Porenlösungen wird der Dolomit instabil und löst sich inkongruent unter Calcitbildung. Ferner führt die Einwirkung der Atmosphärrillen auf die Erzminerale zur abiotischen und relativ langsamen Oxidation des Pyrites und der Buntmetallsulfide. Die dabei freigesetzte Acidität wird durch die Karbonate abgepuffert. Zwischen der physikalischen und der chemischen Verwitterung besteht eine Wechselbeziehung, durch die besonders im top-Bereich der Halde eine intensive Stoffumsetzung ermöglicht wird. Am Vertikalprofil durch eine Armerzhalde können die Ablaugungsprozesse in ihrer räumlichen und zeitlichen Entwicklung bilanziert werden. Die Ergebnisse korrespondieren mit den Lösungsfrachten.

Die Sickerwässer in den Halden tragen neutralen bis schwach basischen und oxidierenden Charakter. Die Zusammensetzung wird durch Mineralgleichgewichte mit unterschiedlichen Einstellzeiten zu den einzelnen Phasen bestimmt. Aufgrund der sehr langsamen Sickerbewegung erfolgt die Sättigung im top-Bereich der Halde, so daß bei gleichbleibender Mineral-

zusammensetzung in tieferen Bereichen keine Lösevorgänge stattfinden.

Entsprechend der petrographischen Zusammensetzung der kontaktierten Feststoffe werden zwei Sickerwassertypen beobachtet. In den älteren Halden des 19./20. Jahrhunderts treten Sickerwässer vom Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Typ bei moderaten Ionenstärken bis 0,1 molal auf. Für die modernen Großhalden der Sangerhäuser Mulde sind saline Sickerwässer vom NaCl-Typ mit Ionenstärken bis 2 molal charakteristisch. Die Salinität der Wässer stellt ein wesentliches Moment für die Mobilität der Metalle dar. In Verbindung mit der größeren Sickerwassermenge der Großhalden wird im Vergleich zu den älteren Halden eine deutlich höhere Fracht an Salzen und Schwermetallen emittiert. Die zirkulierenden salinaren Wässer, die bei der Vererzung des Kupferschiefers für eine Mobilisierung und Zufuhr der Metalle eine wesentliche Rolle gespielt haben, sind nun an der Verwitterung der Erze beteiligt und führen die Metalle wieder dem geochemischen Kreislauf zu.

Die Sickerwasserzusammensetzung besitzt hervorragende Indikatoreigenschaften für Bedingungen und Prozesse im Haldeninneren, die direkten Untersuchungen meist nicht zugänglich sind. So können aus geochemischen und isotopengeochemischen Signaturen Rückschlüsse auf Inhomogenitäten der Verteilung von Einzelkomponenten, auf die Speisung aus unterschiedlichen Quelltermen und anschließende Mischungsprozesse gezogen werden sowie eine Wichtung des Einflusses einzelner Anteile erfolgen. Anhand thermodynamischer Berechnungen ist es unter Nutzung geeigneter Modelle und Parameter möglich, Schlußfolgerungen über Reaktionswege, Mineralstabilitäten und Partialdrücke abzuleiten.

Die Erzmetalle weisen in der NaCl-freien Halde des Zirkelschachtes infolge der neutralen pH-Werte und der niedrigen Sickerwassermengen eine geringe Mobilität auf. Durch den hohen Karbonatanteil erfolgt eine Fixierung meist in unmittelbarer Umgebung der Sulfide. Die primären, durch fazielle Gesetzmäßigkeiten der Lagerstättenbildung vorgegebenen Zusammenhänge der Elementkonzentrationen bleiben im Haldenmaterial bestehen.

Zur sekundären Fixierung der Metalle werden verschiedenartige Mechanismen wirksam. Bei höheren Schwermetallkonzentrationen treten eigene Phasen auf, Spurenkomponenten werden dagegen in Wirtsmineralen oder auf Oberflächen gebunden. Es sind elementspezifisch unterschiedliche Stadien der Stabilität zu beobachten. Lediglich Blei geht innerhalb kurzer Zeit in die stabile Form Cerussit über. Die beobachteten basischen Kupfersulfate sowie die amorphen Zink- und Eisenhydroxide stellen metastabile Verbindungen dar. Die Reaktionskinetik und damit der Faktor Zeit sind entscheidende Bedingungen bei der Entwicklung der Phasenzusammensetzung. Thermodynamische Betrachtungen sowie die Beobachtungen an sehr alten Halden legen nahe, daß die langzeitstabilen Mineralassoziationen weitestgehend durch Schwermetallkarbonate bestimmt werden.

Das geochemische Milieu und die Migrationsbedingungen der Schwermetalle in der Halde werden durch zwei entgegengesetzt wirkende Randbedingungen dominiert.

1. Die verbreitete Präsenz der *Karbonate* bewirkt eine Pufferung der Acidität aus der Oxidation der Sulfide und damit einen neutralen pH-Wert. Unter diesen Bedingungen verläuft die Sulfidoxidation abiotisch und relativ langsam. Die Schwermetalle werden als Karbonate oder auf Karbonatoberflächen fixiert, was durch den erhöhten  $p\text{CO}_2$  unterstützt wird. Im Verbund mit der geringen Sickerwassermenge wirken diese Bedingungen *migrationshemmend*.
2. Die *Salinität* dagegen erhöht die Löslichkeit der Schwermetalle sehr stark. In Bereichen hoher Salzkonzentrationen werden die Metalle intensiv gelaugt. Diese Bedingung wirkt *migrationsfördernd*.

Das Salzreservoir ist um Größenordnungen kleiner als das Karbonatreservoir und nur kurzzeitig wirksam. Langfristig kann daher von einer stabilen Fixierung der Schwermetalle ausgegangen werden.

Die mathematische Beschreibung der Entstehung der Sickerwässer aus der Wechselwirkung infiltrierender Niederschlagswässer mit dem Gestein und der Gasphase erforderte ein komplexes geochemisches Modell. Zur Approximation der Ionenaktivitätskoeffizienten in den salinaren Lösungen wurde das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer verwendet. Es erfolgte die Zusammenstellung bzw. Erweiterung einer thermodynamischen Datenbank mit geeigneten Wechselwirkungskoeffizienten und Löslichkeitsprodukten sowie die Nutzbarmachung für das verwendete Speziationsprogramm EQ3/6. Die bereitgestellten Datensätze sind in ihrer Anwendbarkeit nicht auf die vorliegende Problemstellung beschränkt, sondern prinzipiell auch auf andere Thematiken übertragbar.

In den Simulationsrechnungen werden die Konzentrationen der Schwermetalle durch stabile (Pb) oder metastabile (Zn) Gleichgewichte zu Mineralphasen definiert. Für Cadmium als Spurenkomponente wird der Einbau in eine Zn-Wirtsphase oder alternativ die Mischkristallbildung mit Calcit als Modellansatz realisiert und auf Anwendbarkeit diskutiert. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den gemessenen Konzentrationen zeigt, daß für die Hauptkomponenten und die Mehrzahl der untersuchten Metalle eine realistische Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens möglich ist. Die prognostizierten Bodenkörper werden durch eigene Beobachtungen oder Literaturangaben bestätigt. Schwächen des Modells bestehen in der Parameterdatenbank des Kupfers, in der Nichtberücksichtigung von Ionenaustausch- und Sorptionsprozessen sowie in der fehlenden Stützung durch Meßwerte bei höheren Ionenstärken, was Extrapolationen in diesen Bereich hinein ausschließt.

Unter Heranziehung hydrologischer Modellvorstellungen sind Prognosen zur Entwicklung der Sickerwasserqualität möglich. Die Salzkonzentrationen werden sich zunächst im Mittel nicht ändern. Erst nach Erschöpfen des speisenden Reservoirs (Vorrat an Halit) setzt eine relativ

schnelle Abnahme der Salinität ein. Die Schwermetallkonzentrationen verhalten sich dann nach der gezeigten Abhängigkeit von der Chloridkonzentration stetig fallend.

Die dargelegten Untersuchungsergebnisse sollen hier auch im Rahmen der Umweltrelevanz der Halden diskutiert werden. Der Wasserpfad wird an den Großhalden als wirksamster Emissionsweg identifiziert. Die Sickerwasserzusammensetzung und insbesondere die Frachtangaben zeigen, daß die untersuchte Großhalde bedeutende Mengen an Salzen und Schwermetallen (1500 t/a) emittiert. Vom Typ Nienstedt existieren in der Sangerhäuser Mulde drei Halden, vom Typ Zirkelschacht in beiden Revieren ca. zwanzig Halden, die in Größe und Metallinhalt stark variieren. Bei den wesentlich kleineren Althalden gewinnen andere Transportformen, wie äolischer oder mechanischer Austrag an Bedeutung (SCHMIDT, 1997).

Bei der Bewertung ist die Relation zur Gesamtemission von Bergbau und Nachfolgeindustrie zu sehen. Für den Schlüsselstollen wird beispielsweise eine Lösungsfracht von 150000 t/a angegeben (SEIDEL & ZIMMERMANN, 1994), die Schlackehalde Helbra und der abgelagerte Theisenschlamm (feinstkörnige Flugstäube der Verhüttung) emittieren Wässer mit Zinkkonzentrationen von über 3 g/l (SCHRECK & GLÄSSER, 1998, keine Frachtangaben). Den industriellen Rückstandshalden wird aufgrund der höheren Metallausträge die größere Relevanz beigemessen, weshalb dort umfangreichere Maßnahmen umgesetzt werden. Die Stollenwässer führen gegenüber den Bergbauhalden die größere Lösungsfracht, die jedoch direkt in die Vorflut eingeleitet wird. Besonders die Halden des Typs Nienstedt verursachen hingegen eine starke punktuelle Schadstoffimmission in das Grundwasser. Daher ist zum Schutz des Grundwassers und der nachhaltigen Bewirtschaftung der Trinkwasserressourcen auch an den Bergbauhalden Handlungsbedarf gegeben. Bei der Auswahl und Gestaltung von Maßnahmen können die vorliegenden Ergebnisse und insbesondere das geochemische Modell zur Abschätzung der Auswirkungen auf Mineralstabilitäten, Lösungsvorgänge und Sickerwasserqualität herangezogen werden.

Langfristig ist die Minimierung des Sickerwasseraufkommens ein wirksames Mittel zur Begrenzung der Schadstoffemission. Bei den Halden des Uranerzbergbaus der WISMUT wird dies in einigen Fällen durch eine aufwendige Abdeckung gewährleistet. Ein Nebeneffekt besteht in der Begrenzung des Gasaustausches, was durch die ablaufenden Oxidationsprozesse zu einem Anstieg des  $p\text{CO}_2$  in der Halde führt. Das erhöht in gewissen Grenzen die Stabilität der sekundären Schwermetallkarbonate bzw. fördert die Bildung kinetisch gehemmter Karbonatphasen (SCHINDLER et al., 1969). Andererseits zeigt der Zusammenhang zwischen Salinität und Grundwasserneubildung, daß ein Rückgang der Sickerwassermenge ein Ansteigen der Konzentrationen zur Folge hat. Eine Abdeckung der modernen Großhalden zum jetzigen Zeitpunkt würde zum Anfall einer geringen Menge hochkonzentrierter Wässer führen, die schwierig zu fassen wäre. Aufgrund der meist nichtlinearen Abhängigkeit der Schwermetall-

von der Chloridkonzentration stiegen die Metallkonzentrationen überproportional und könnten eine Sickerwasserbehandlung erforderlich machen. Wegen der geringeren Frachten ist die Nachsorge für eine wesentlich längere Zeit notwendig. In der Phase der intensiven Salzablaugung sollten die Halden daher unbedeckt belassen werden und die Sickerwässer zum Schutz des Grundwassers effektiv gefaßt und abgeleitet oder bei Notwendigkeit technisch behandelt werden. Nach Abschluß der Ablaugung ist eine Reduzierung der Sickerwassermenge sinnvoll, macht wegen der dann geringeren Schwermetallausträge wie beispielsweise am Zirkelschacht jedoch keine technische Abdeckung im Sinne einer Deponie erforderlich. Vielmehr ist die Unterstützung der Bodenbildung und Ansiedlung der Vegetation ein Mittel, welches eine wirksame Verringerung der Infiltration und Erhöhung des  $p\text{CO}_2$  zur Folge hat.

Bei dem bereits praktizierten Rückbau von Halden und der Verwendung als Baumaterial sollte die damit verbundene Dispersion von Schwermetallen berücksichtigt werden. Zudem schränkt das Löseverhalten und die damit verbundene Verminderung der mechanischen Festigkeit die Verwendbarkeit des Haldenmaterials ein. Einer solchen Nutzung stehen daher nicht allein denkmalschützerische Anliegen entgegen.

Durch den Verfasser wird an dieser Stelle der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß die vorliegende Arbeit als Teil eines Instrumentariums Verwendung findet, welches in der Forschung, in den Behörden und im Ingenieurbereich aus einer modellhaften Charakterisierung heraus belastbare Aussagen zu umweltrelevanten Prozessen ermöglicht und Sicherheit in der Entscheidung gibt.

## 8 Literaturverzeichnis

- AKSELRUD, N.; SPIVAKOVSKI, V. (1958): Izuchenie osnovnykh solei i gidrookisei metalov. II. Osnovnye khloridy i gidrookis' Tsinka. *Zhur. Neorg. Khim.* 3: 269
- AUERBACH, F.; PICK, H. (1913): Das Verhalten von Bleicarbonat, basischem Bleicarbonat und Bleisulfat in wässrigen Lösungen kohlenaurer Alkalien. *Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte* 45: 113-165
- AULT, W.U.; KULP, J.L. (1959): Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 16: 201-235
- BACKHAUS, K.; ERICHSON, B.; PLINKE, W.; WEIBER, R. (1990): Multivariate Analysenmethoden. Springer, Berlin, 416 S.
- BAES, C.F.JR.; MESMER, R.E. (1976): The hydrolysis of cations. Wiley, 489 S.
- BARTON, P.B.; BETHKE, P.M. (1960): Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals. *Am. J. Sci.* 258A: 21-34
- BAUMANN, L.; LEEDER, O.; WEBER, W. (1984): Zur Metallogenie-Minerogenie des postvariszischen Tafelstadiums in Mitteleuropa. *Z. geol. Wiss.* 12: 279-303
- BEIMS, U. (1980): Rechnergestützte Brunnenbemessung. Habilitationsschrift, TU Dresden, Sektion Wasserwesen
- BERGMANN, J.; KLEEBERG, R.; TAUT, T.; HAASE, A. (1997): Quantitative phase analysis using a new Rietveld Algorithm - assisted by improved stability and convergence behaviour. *Adv. X-Ray Anal.* 40: 425
- BEUGE, P.; STARKE, R.; MIBUS, J.; DUNGER, C. (1998): Untersuchungen gewässerrelevanter Einflüsse von Bergbauhalden in Abhängigkeit von der Standzeit - Teilprojekt 1. Bericht, TU Bergakademie Freiberg, 221 S.
- BILINSKI, H.; SCHINDLER, P. (1982): Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25 °C, I = 0.3 mol dm<sup>-3</sup>). *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 921-928
- BISCHOFF, J.L.; JULIÁ, R.; SHANKS, W.C; ROSENBAUER R.J. (1994): Karstification without carbonic acid: Bedrock dissolution by gypsum-driven dedolomitization. *Geology* 22: 995-998
- BISH, D.L.; POST, J.E. (1993): Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *Am. Mineral.* 78: 932-940
- BLEI, W.; JUNG, W. (1962): Über die anomalen Zechsteinprofile im Bereich der Mansfelder Mulde. Freiberg. Forschungsh. C133: 51 S.

- BRENDLER, V. (1993): Wasseraktivitäten in den ternären Systemen  $MgCl_2$ - $ACl$ - $H_2O$  (A = Li, K, Cs) bis zu sehr hohen Salzkonzentrationen. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 122 S.
- BRINDLEY, G.W. (1945): The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. *Phil. Mag. Ser. 36*: 347-369
- BRONGERSMA-SANDERS, M. (1965): Metals of Kupferschiefer supplied by normal sea-water. *Geol. Rundsch.* 55: 365-375
- BRØNSTED, J.N. (1922): Studies on solubility, IV. The principle of specific interaction of ions. *J. Am. Chem. Soc.* 44: 877-898
- CHARRETON, B. (1956): Contribution à l'étude de sels basique très peu solubles. I. Application à quelques sels de plomb. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2: 323-353
- CHEN, C.C.; BRITT, H.I.; BOSTON, J.F.; EVANS, L.B. (1980): Two new activity coefficient models for the vapor-liquid equilibrium of electrolyte solutions. *ACS Symp. Ser.* 133
- COLEMAN, H.W.; STEELE, W.G. (1998): Experimentation and uncertainty analysis for engineers. Wiley, 275 S.
- COX, J.D.; WAGMAN, D.D.; MEDVEDEV, V.A. (1989): CODATA key values for thermodynamics. Hemisphere Publishing, New York, 271 S.
- DANILOV, V. V.; ZAITSEV, V. S.; RAVDEL' A. A. (1974): Hydrolysis of lead chloride. *Russian Journal of Physical Chemistry* 47: 1989-1991
- D'ANS, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Verlagsanstalt für Ackerbau, Berlin
- DAVIES, C.W. (1962): Ion association. Butterworths, London, 190 S.
- DAVIS, J.A.; FULLER, C.C.; COOK, A.D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of  $Cd^{2+}$  and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 1477-1490
- DEBYE, P.; HÜCKEL, E. (1923): Zur Theorie der Elektrolyte. I. *Phys. Z.* 24: 185-208
- DEIKE, R.G. (1990): Dolomite dissolution rates and possible holocene dedolomitization of water-bearing units in the edwards aquifer, south-central Texas. *J. Hydrol.* 112: 335-373
- DIENEMANN, H. (1995): Geochemische und botanische Untersuchungen an Böden und Pflanzen auf Halden des Mansfelder Kupferschieferbergbaus. Unveröff. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 126 S.

- DOCKAL, J.A. (1988): Thermodynamic and kinetic description of dolomitization of calcite and calcitization of dolomite (dedolomitization). *Carbonates Evaporites* 3: 125-141
- DUNGER, C. (1998): Sickerwasser- und Schadstoffbewegung aus ausgewählten Bergehalden Sachsens und Sachsen-Anhalts. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 192 S.
- DUNGER, V. (1994): Kurzdokumentation des Computerprogramms BOWAHALD zur Simulation des Wasserhaushaltes von Abdeckschichten in wasserungesättigten Bergehalden. TU Bergakademie Freiberg
- DVWK (1996): Merkblätter zur Wasserwirtschaft Nr. 238: Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen. Paul Parey, Hamburg
- DWD (1996-2000): Deutsches Meteorologisches Jahrbuch, Band 1993 bis 1997 (erschienen 1996 bis 2000). Deutscher Wetterdienst, Offenbach/M.
- DYCK, S.; PESCHKE, G. (1983): Grundlagen der Hydrologie. Verl. f. Bauwesen, Berlin, 388 S.
- EMMERICH, H.P. (1989): Bildung stabiler basischer Kupfersalze über metastabile Zwischenphasen: petrographische Beobachtungen in einem Kupferbergwerk und Syntheseexperimente. Dissertation, Universität Göttingen, 101 S.
- ERZBERGER, R.; FRANZ, R.; JUNG, W.; KNITZSCHKE, G.; LANGER, M.; LUGE, J.; RENTZSCH, H.; RENTZSCH, J. (1968): Lithologie, Paläogeographie und Metallführung des Kupferschiefers in der Deutschen Demokratischen Republik. *Geologie* 17: 776-791
- EUGSTER, H.P. (1985): Oil shales, evaporites and ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 619-635
- FEITKNECHT, W.; OSWALD H.R. (1966): Über die Hydroxidcarbonate des Zinks. *Helv. Chim. Acta* 49: 334-344
- FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, P. (1963): Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden,-hydroxiden und -hydroxidsalzen in wässrigen Lösungen. *Pure Appl. Chem.* 6: 126-199
- FEITKNECHT, W.; WEIDMANN, H. (1943): Zum Mechanismus der Fällung und Alterung schwerlöslicher Niederschläge. Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen. *Helv. Chim. Acta* 26: 1911-1931
- FILIPPOV, V.K.; BARKOV, D.S.; FEDOROV, Y.A. (1986): Application of the Pitzer equation to the solubility of ternary aqueous nitrate solution. *J. Solut. Chem.* 15: 611-619
- FILIPPOV, V.K.; CHARYKOV, N.A.; RUMYANTSEV, A.V. (1987): Application of Pitzer's method to water salt systems with complex formation. *Dokl. Akad. Nauk SSSR Fiz. Khim.* 296: 665

- FREESE, C.; JUNG, W. (1965): Über die Rotfärbung der Basalschichten des Zechsteins (Rote Fäule) und ihre Beziehungen zum Nebengestein im südöstlichen Harzvorland. Freiberg. Forschungsh. C193: 9-23
- FREIESLEBEN, J.G. v. (1815): Geognostischer Beytrag zur Kenntniß des Kupferschiefergebirges. Band 3 und 4, Graz & Gerlach, Freiberg
- FULDA, E.; HÜLSEMANN P. (1930): Erläuterungen zur geologischen Karte von Preußen, Blatt Eisleben. Preuß. Geol. L.A., 74 S.
- GAMJSÄGER, H.; STUBER, H.U.; SCHINDLER, P. (1965): Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpie von Cadmiumcarbonat, ein Beitrag zur Thermodynamik des ternären Systems  $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) - \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \text{CO}_2(\text{g})$ . *Helv. Chim. Acta* 48: 723-729
- GARRELS, R.M.; THOMPSON, M.E. (1962): A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.* 260: 57-66
- GERLACH, R. (1986): Kluftgebundene Mineralisation im subsalinaren Tafeldeckgebirge des SE-Harzvorlandes. Dissertation, Bergakademie Freiberg, 101 S.
- GERLACH, R. (1992): Kluftgebundene Mineralisation im subsalinaren Tafeldeckgebirge des Harzvorlandes - Lagerstättentyp Mansfelder Rücken. *Z. geol. Wiss.* 20: 233-238
- GERLACH, R.; KNITZSCHKE, G. (1978): Sedimentationszyklen an der Zechsteinbasis (Z1) im SE-Harzvorland und ihre Beziehungen zu einigen bergtechnischen Problemen. *Z. angew. Geol.* 24: 214-221
- GOULLET, A.; VALLEE, C.; GRANIER, A.; TURBAN, G. (2000): Optical spectroscopic analyses of OH incorporation into  $\text{SiO}_2$  films deposited from O-2/tetraethoxysilane plasmas. *J. Vac. Sci. Technol. A* 18: 2452-2458
- GRAUER, R. (1999): Solubility products of M(II)-Carbonates. Edited and translated by Urs Berner, PSI-Bericht 99-04, Paul-Scherrer-Institut, Villingen, 24 S.
- GRENTHE, I.; PLYASUNOV, A.V.; SPAHIU, K. (1997): Estimations of medium effects on thermodynamic data. In: GRENTHE, I.; PUIGDOMENECH, I. (eds.): Modelling in Aquatic Chemistry. 325, OECD-NEA, Paris
- GUGGENHEIM, E.A. (1935): The specific interaction properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Phil. Mag.* 19: 588-643
- GVV (1992): Haldenkonzeption. Interner Bericht, Gesellschaft zur Verwertung und Verwahrung, Bergwerk Niederröblingen
- HAGEMANN, S. (2000): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze. Dissertation, TU Braunschweig, 160 S.

- HAMMER, J.; HENGST, M.; PILOT, J.; RÖSLER, H.J. (1987): Pb-Isotopenverhältnisse des Kupferschiefers der Sangerhäuser Mulde: Neue Untersuchungsergebnisse. *Chem. Erde* 46: 193-211
- HAMMER, J.; JUNGE, F.; RÖSLER, H.J.; NIESE, S.; GLEISBERG, B.; STIEHL, G. (1990): Element and isotope geochemical investigations of the Kupferschiefer in the vicinity of "Rote Fäule", indicating copper mineralization (Sangerhausen basin, G.D.R.). *Chem. Geol.* 85: 345-360
- HAMMER, J.; RÖSLER, H.J.; NIESE, S. (1988): Besonderheiten der Spurenelementführung des Kupferschiefers der Sangerhäuser Mulde und Versuche ihrer Deutung. *Z. angew. Geol.* 34: 339-343
- HARVIE, C.E.; MØLLER, N.; WEARE, J.H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 723-751
- HARVIE, C.E.; WEARE, J.H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 981-997
- HAUNG, H.H. (1989): Estimation of Pitzer's ion interaction parameters for electrolytes involved in complex formation using a chemical equilibrium model. *J. Solut. Chem.* 18: 1069-1084
- HE, S.; MORSE, J.W. (1993): The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> solutions from 0 to 90 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 3533-3554
- HELGESON, H.C. (1964): Complexing and hydrothermal ore deposition. Pergamon, New York, 128 S.
- HELGESON, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 267: 729-804
- HEPPENHEIMER, H. (1995): Vergleichende geochemische und petrologische Untersuchungen am Kupferschiefer. Ein Beitrag zur Klärung der Genese. Dissertation, RWTH Aachen, 199 S.
- HERBERT, H.-J.; MÖNIG, J. (1997): Wechselwirkungsreaktionen Untertagedeponie-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen. *Geol. Rundsch.* 86: 389-403
- HERBERT, H.-J.; MOOG, H.; HAGEMANN, S. (1999): Experimentelle Untersuchungen und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in Untertagedeponien in Salzformationen. Bericht GRS-A-2655, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Braunschweig, 260 S.

- HERRMANN, G. (1995): Mineralogische und geochemische Untersuchungen an mittelalterlichen Kleinhalten des Kupferschieferbergbaus. Unveröff. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 136 S.
- HOYNINGEN-HUENE, E. v. (1963): Zur Paläohydrologie des Oberrotliegenden und des Zechsteins im Harzvorland. *Ber. DGW Sonderh.* 1: 201-220
- HUSTON, D.L.; SIE, S.H.; SUTER, G.F.; COOKE, D.R.; BOTH, R.A. (1995): Trace-elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* 90: 1167-1196
- JAHN, S.; WITZKE, T. (1999): Secondary minerals of zinc and copper in heaps of Kupferschiefer ores at Helbra, Sachsen-Anhalt, Germany: First occurrence of Cuprian Gordaite. *Chem. Erde* 59: 223-232
- JANKOWSKI, G. (1995): Zur Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaus. GDMB-Informationsgesellschaft, Clausthal-Zellerfeld, 366 S.
- JOWETT, E.C. (1986): Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag-deposits by convective flow of Rotliegend brines during Triassic rifting. *Econ. Geol.* 81: 1823-1837
- JOWETT, E.C.; PEARCE, G.W.; RYDZEWSKI, A. (1987): A Mid-Triassic paleomagnetic age of the Kupferschiefer mineralization in Poland, based on a revised polar wander path for Europe and Russia. *J. Geophys. Res.* 92: 581-598
- JUNG, W. (1965): Zum subsalinaren Schollenbau im südöstlichen Harzvorland. *Geologie* 14: 254-271
- JUNG, W.; KNITZSCHKE, G.; GERLACH, R. (1974): Zur geochemischen Stoffbilanz des Kupferschiefers im Südostharzvorland. *Z. angew. Geol.* 20: 248-256
- KÄß, W. (1992): Geohydraulische Markierungstechnik. Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 9, Borntraeger, Berlin, 519 S.
- KAUSHANSKY P.; YARIV, S. (1986): The interactions between calcite particles and aqueous solutions of magnesium, barium or zinc chlorides. *Applied Geochemistry* 1: 607-618
- KAUTZSCH, E. (1942): Untersuchungsergebnisse über die Metallverteilung im Kupferschiefer. *Arch. f. Lagerstättenf.* 74: 42 S.
- KIBA, T.; TAKAGI, T.; YOSHIMURA, Y.; KISHI, I. (1955): Tin(II)-strong phosphoric acid. A new reagent for the determination of sulphate by reduction of hydrogen sulfide. *Bull. Chem. Soc. Japan* 28: 641-644

- KISTLER, D.; LINDAUER, T.; WEHRLI, T.; MOOR, CH.; SIGG, L. (1994): Anreicherung von Pb, Cd, Zn und Ni mittels Adsorption der APDC/Na-DDC-Komplexe auf Phenylsäulen am Beispiel von See- und Flußwasserproben. Poster, CANAS '94, Konstanz
- KLEEBERG, R.; BERGMANN, J. (1998): Quantitative Röntgenphasenanalyse mit den Rietveld-programmen BGMN und AUTOQUANT in der täglichen Laborpraxis. *Berichte DTTG* 6: 237-250
- KNITZSCHKE, G. (1961): Vererzung, Hauptmetalle und Spurenelemente des Kupferschiefers in der Sangerhäuser und Mansfelder Mulde. *Z. angew. Geol.* 7: 349-356
- KNITZSCHKE, G. (1966): Zur Erzmineralisation, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland. Freiberg. Forschungsh. C207: 147 S.
- KNITZSCHKE, G.; KAHMANN, H.J. (1990): Der Bergbau auf Kupferschiefer im Sangerhäuser Revier. *Glückauf* 126: 528-548
- KÖLBEL, H. (1962): Geologische Karte der DDR ohne känozoische Bildungen 1 : 500 000. Zentrales Geologisches Institut, Berlin
- KÖNIG, S. (1991): Lagerstättentektonische Analyse und Bewertung der Kupferschieferreviere des südöstlichen Harzvorlandes. Dissertation, Bergakademie Freiberg, 105 S.
- KÖNIGSBERGER, E.; HAUSNER, R.; GAMSJÄGER, H. (1991): Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system  $\text{CdCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 3505-3514
- KÖNNECKE, TH. (1996): Entwicklung eines flexiblen, nutzerfreundlichen Programmsystems für thermodynamische Berechnungen und Modellierungen an Elektrolytlösungen. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 106 S.
- KUCHA, H. (1990): Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geol. Rundsch.* 79/2: 387-399
- KUCHA, H.; PAWLIKOWSKI, M. (1986): Two-brine model of the genesis of strata-bound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. *Miner. Deposita* 21: 70-80
- LAMBLE, G.M.; REEDER, R.J.; NORTHRUP, P.A. (1997): Characterization of heavy metal incorporation in calcite by XAFS spectroscopy. *J. Phys. IV C2*: 793-796
- LANGELÜTTICH, H.J. (1995): Kupferschieferbergbau und Verhüttung 1930-1990 in der Mansfeld AG und im VEB Mansfeld Kombinat. In: JANKOWSKI, G. (ed.): Zur Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaus. 295-303, GDMB-Informationsgesellschaft mbH, Clausthal-Zellerfeld

- LEEDER, O.; WEBER, W. (1984): Arkogene und minerogenetische zyklische Prozesse im nachvaristischen Europa. *Z. geol. Wiss.* 12: 65-82
- LEMONS, J. (1996): Scientific uncertainty and environmental problem solving. Blackwell, 433 S.
- LIPPMANN, F. (1980): Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems. *N. Jb. Miner. Abh.* 139: 1-25
- LUDWIG, G. (1959): Qualitative und quantitative Silikatbestimmung im Mansfelder Kupferschiefer. Unveröff. Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin
- MALOSZEWSKI, P. (1992): Mathematical modelling of tracer experiments in the Karst of Lurbach-Systems. *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie* 43: 116-136
- MALOSZEWSKI, P.; ZUBER, A. (1982): Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability. *J. Hydrol.* 57: 207-231
- MARION, G.M.; FARREN, R.E. (1999): Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 1305-1318
- MARTENS, H.; HUTH, J. (1987): Mikrobiologische Technologien der Hydrometallurgie. Interner Bericht, Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg
- MATHEIS, G.; JAHN, S.; MARQUARDT, R.; SCHRECK, P. (1999): Mobilization of heavy metals in mining and smelting heaps, Kupferschiefer district, Mansfeld, Germany. *Chron. Rech. Min.* 534: 3-12
- MATTHEß, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2, Borntraeger, Berlin, 499 S.
- McMILLAN, W.G.; MAYER, J.E. (1945): The statistical thermodynamics of multicomponent systems. *J. Chem. Phys.* 13: 276
- MELCHIOR, D.C.; BASSETT, R.L. (1990): Chemical modelling of aqueous systems II. *ACS Symp. Ser.* 416
- MIBUS, J. (1999): Untersuchungen an Haldenmaterial des Mansfelder Kupferschieferbergbaus. Vortrag auf der Geochemikertagung 13. - 15.5.1999, Göttingen
- MIBUS, J.; DUNGER, C.; DUNGER, V.; HEBERT, D. (1996): Hydrogeologisch-geochemische Charakterisierung des Stoffaustrages aus Bergehalden des Mansfelder Kupferschieferbergbaus. In: MERKEL, B.; DIETRICH, P.; STRUCKMEIER, W.; LÖHNERT E.P. (eds.): Grundwasser und Rohstoffgewinnung. 336-341, Sven v. Loga, Köln

- MIKULLA, C.; EINSIEDL, F.; SCHLUMPRECHT, C.; WOHNLICH, S. (1997): Sorption of uranine and eosine on an aquifer material containing high organic carbon. In: HÖTZL, A.; WERNER, A. (eds.): *Tracer Hydrology*. 77-83, Balkema, Rotterdam
- MORAWSKY, G. (1969): Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. *Contr. Min. Petrol.* 22: 290-334
- NÄSÄNEN, R.; LINDELL, E. (1976): Studies on lead(II) hydroxide salts. Part I. The solubility product of Pb(OH)Cl. *Finn. Chem. Lett.* 3: 95-98
- NÄSÄNEN, R.; MERILÄINEN, P.; LEPPÄNEN, K. (1961): Potentiometric determination of the solubility product of lead carbonate. *Acta Chem. Scand.* 15: 913-918
- NÄSÄNEN, R.; MERILÄINEN, P.; HAVANKA, R. (1962a): Potentiometric study of a synthesis of phosgenite. *Acta Chem. Scand.* 16: 1549-1552
- NÄSÄNEN, R.; MERILÄINEN, P.; OJA, L. (1962b): The preparation and some properties of phosgenite. *Suomen Kemi.* B35: 105-107
- NÄSÄNEN, R.; TAMMINEN, V. (1949): The equilibria of cupric hydroxysalts in mixed aqueous solution of cupric and alkali salts at 25 °. *J. Am. Chem. Soc.* 71: 1994-1998
- NIELSEN, H. (1979): Sulfur isotopes. In: JAEGER, E.; HUNZIKER, J.C. (eds.): *Lectures in isotope geology*. 283-312, Springer, Berlin
- NIELSEN, H.; RICKE, W. (1964): Schwefelisotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland; Ein Beitrag zur Kenntnis von  $\delta^{34}\text{S}$  im Meerwasser-Sulfat. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 577-591
- NORDSTROM, D.K.; MUNOZ, J.L. (1994): *Geochemical thermodynamics*. Blackwell, 493 S.
- OELSNER, O.W. (1959): Bemerkungen zur Herkunft der Metalle im Kupferschiefer. Freiberg. *Forschungsh.* C58: 106-113
- OOMORI, T.; KANESHIMA, K.; KITANO, Y. (1988): Solubilities of calcite, aragonite, and protodolomite in supratidal brines of Minamidaito-jima Island, Okinawa, Japan. *Mar. Chem.* 25: 57-74
- OSZEPALSKI, S. (1994): Oxidative alteration of the Kupferschiefer in Poland: oxide-sulphide paragenesis and implications for ore-forming models. *Geol. Quart.* 38: 651-672
- PARKHURST, D.L. (1995): *User's Guide to PHREEQC—a computer program for speciation, reaction path, advective transport, and inverse geochemical calculations*. USGS, Lakewood, Colorado, 151 S.

- PINA, C.M.; FERNANDEZ-DIAZ, L.; PRIETO, M.; PUNTES, A. (2000): In situ atomic force microscope observations of a dissolution-crystallisation reaction: The phosgenite-cerussite transformation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 215-221
- PIPER, A.M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Trans. Amer. Geophys. Union* 25: 914-928
- PITZER, K.S. (1973): Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77: 268-277
- PITZER, K.S. (1975): Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. *J. Solut. Chem.* 4: 249-265
- PITZER, K.S. (1980): Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. *J. Am. Chem. Soc.* 102: 2902-2906
- PITZER, K.S. (1991): Ion interaction approach: theory and data correlation. In: PITZER, K.S. (ed.): Activity coefficients in electrolyte solutions. 75-153, CRC Press, Boca Raton
- PITZER, K.S. (1995): Thermodynamics. McGraw Hill, New York, 626 S.
- PITZER, K.S.; KIM, J.J. (1974): Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 96: 5701-5708
- PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1973): Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 77: 2300-2308
- PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1974): Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *J. Solut. Chem.* 3: 539-546
- PITZER, K.S.; SILVESTER, L.F. (1976): Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including  $H_3PO_4$ . *J. Solut. Chem.* 5: 269-277
- POLLARD, A.M.; THOMAS, R.G.; WILLIAMS, P.A. (1990): Connelite: stability relationships with other secondary copper minerals. *Mineral. Mag.* 54: 425-430
- PRIGOGINE, I.; DEFAY, R. (1954): Chemical thermodynamics. Longmans, Green, 543 S.
- RADZINSKI, K.H. (1967): Gliederung und Paläogeographie des Unteren und Mittleren Buntsandsteins im südöstlichen Harzvorland. *Geologie* 16: 637-659
- RAMDOHR, P. (1947): Die orientierten Verwachsungen von Bleiglanz, Cottunit und Anglesit der Grube Christian Levin bei Essen-Borbeck (mit einer Bemerkung über Verwachsungen von Bleiglanz und Phosgenit). *Dt. Akad. Wiss. Abh.* Jg. 1945-46, 31 S.

- RANDALL, M.; SPENCER, H. M. (1928): Solubility of lead monoxide and basic lead carbonate in alkaline solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 50: 1572-1583
- RENTZSCH, J. (1964): Der Kenntnisstand über die Metall- und Erzmineralverteilung im Kupferschiefer. *Z. angew. Geol.* 10: 281-288
- RENTZSCH, J. (1965a): Fazielle Gesetzmäßigkeiten beim Auftreten der Roten Fäule. Freiberg. Forschungsh. C193: 99-106
- RENTZSCH, J. (1965b): Die feinstratigraphisch-lithologische Flözlagenparallelisierung im Kupferschiefer am Südrand des norddeutschen Zechsteinbeckens. *Z. angew. Geol.* 11: 11-14
- RENTZSCH, J. (1974): The Kupferschiefer in comparison with the deposits of the Zambian Copperbelt. In: BARTHOLOMÉ, P. (ed.): Gisements stratiformes et provinces cuprifères. 395-418, Centenaire de la Société Géologique de Belgique, Liège
- RENTZSCH, J. (1981): Mineralogical-geochemical prospection methods in the Central-European Copper Belt. *Erzmetall* 34: 492-495
- RENTZSCH, J. (1991): Die Rote-Fäule-Fazies als wichtigster erzkontrollierender Faktor der Vererzung des Typs Kupferschiefer. *Zbl. Geol. Paläont. Teil I* 4: 945-956
- RENTZSCH, J.; KNITZSCHKE, G. (1968): Die Erzmineralparagenesen des Kupferschiefers und ihre regionale Verbreitung. Freiberg. Forschungsh. C231: 189-211
- RICHTER, J.; SZYMCZAK, P. (1992): Multis. Ein Computerprogramm zur Auswertung isotopehydrogeologischer Daten auf der Grundlage gekoppelter konzeptioneller Boxmodelle. Bergakademie Freiberg, 48 S.
- ROBINSON, R.A.; STOKES, R.H. (1948): Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 70: 1870
- ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S.; FISCHER, J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar and at high temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452: 456 S.
- ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S. (1995): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 2131: 461 S.
- ROCHEV, A.V. (1998): Khal'konatronit s otvalov i sfalerit iz podstilayushchey kamennoy soli Verkhnekamskogo mestorozhdeniya kaliynykh soley. In: CHESNOKOV, B.V. (ed.): Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik. 118-128, Rossiyskaya Akademiya Nauk, Uralskoye Otdeleniye, Miass
- SALTELLI, A.; CHAN, K.; SCOTT, E.M. (2000): Sensitivity Analysis. Wiley, 475 S.

- SCATCHARD, G. (1961): Osmotic coefficients and activity coefficients in mixed electrolyte solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 83: 2636
- SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke, Stuttgart, 494 S.
- SCHINDLER, P. (1959): Löslichkeitsprodukt und freie Bildungsenthalpie von Cadmiumhydroxid. *Helv. Chim. Acta* 42: 2736-2742
- SCHINDLER, P.; ALTHAUS, A.; FEITKNECHT, W. (1964): Löslichkeitsprodukte und freie Bildungsenthalpien von Zinkoxid, amorphem Zinkhydroxid,  $\beta$ 1-,  $\beta$ 2-,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Zinkhydroxid. *Helv. Chim. Acta* 47: 982-991
- SCHINDLER, P.; ALTHAUS, H.; HOFER, F.; MINDER, W. (1965): Löslichkeitsprodukte von Zinkoxid, Kupferhydroxid und Kupferoxid in Abhängigkeit von Teilchengröße und molarer Oberfläche. Ein Beitrag zur Thermodynamik von Grenzflächen fest-flüssig. *Helv. Chim. Acta* 48: 1204-1215
- SCHINDLER, P.; REINERT, M.; GAMSJÄGER, H. (1968): Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (Malachit) und  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (Azurit) bei 25 °C. *Helv. Chim. Acta* 51: 1845-1856
- SCHINDLER, P.; REINERT, M.; GAMSJÄGER, H. (1969): Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von  $\text{ZnCO}_3$  und  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  bei 25 °C. *Helv. Chim. Acta* 52: 2327-2332
- SCHMIDT, G. (1997): Umweltbelastung durch Bergbau - Der Einfluß von Halden des Mansfelder Kupferschieferbergbaus auf die Schwermetallführung der Böden und Gewässer im Einzugsgebiet Süßer See. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, 128 S.
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1926): Erzführung und Gefüge des Mansfelder Kupferschiefers. *Metall und Erz* 23: 143-146
- SCHOCK, M. R. (1980): Response of lead solubility to dissolved carbonate in drinking water. *J. Amer. Water Works Assoc.* 72: 695-704
- SCHOELLER, H. (1962): Les Eaux Souterraines. Masson, Paris, 642 S.
- SCHRECK, P.; GLÄßER, W. (1998): Pollution of the environment by heavy metals from copper shale mining in Central Germany: dispersion, transport and immobilisation. In: Prospective terrestrial environment and groundwater pollution research conference, Göteborg, 15.-18.11.1998. 64-71, Göteborg University
- SDANOWSKI, A.B. (1959): Gesetzmäßigkeiten in der Kinetik der Salzauflösung. Freiberg. Forschungsh. A123: 257-269

- SEIDEL, P.; ZIMMERMANN, G. (1994): Bericht zur geologischen Standortvorerkundung für eine zentrale Hausmülldeponie der Landkreise Eisleben und Hettstedt. Bericht, G.E.O.S. Freiberg, Landratsämter Eisleben und Hettstedt
- SILMAN, J.F.B. (1958): The stabilities of some oxidized copper minerals in aqueous solutions at 25°C and 1 atmosphere pressure. Ph.D. Thesis, Harvard University, 98 S.
- SMIRNOW, S.S. (1954): Die Oxydationszone sulfidischer Lagerstätten. Akademie-Verlag, Berlin, 312 S.
- SPANGENBERG, C. (1572): Mansfeldische Chronika. Eisleben
- SPECZIK, S. (1995): The Kupferschiefer mineralization of Central Europe: new aspects and major areas of future research. *Ore Geology Reviews* 9: 411-426
- SPENCER, R.J., MØLLER, N.; WEARE J.H. (1990): The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at temperatures below 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 575-590
- STIPP, S.L.; PARKS, G.A.; NORDSTROM, D.K.; LECKIE, J.O. (1993): Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavite, CdCO<sub>3</sub>(s), and aqueous association constants for Cd(II)-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 2699-2713
- STUMM, W.; MORGAN, J. (1996): Aquatic Chemistry. Wiley, New York, 1022 S.
- SUN, Y.Z.; PÜTTMANN, W. (1997): Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Applied Geochemistry* 12: 577-592
- SVERJENSKY, D.A. (1987): The role of migrating oil field brines in the formation of sediment-hosted Cu-rich deposits. *Econ. Geol.* 82: 1130-1141
- TAYLOR, B.; WHEELER, M. (1994): Sulfur- and oxygen-isotope geochemistry of acid mine drainage in the Western United States. In: ALPERS, C.; BLOWES, D. (eds.): Environmental geochemistry of sulfide oxydation. 481-514, *ACS Symp. Ser.* 550
- TEMMAM, M.; PAQUETTE, J.; VALI, H. (2000): Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 2417-2430
- TILLER, K.G.; PICKERING, J.G. (1974): The synthesis of zinc silicates at 20 °C and atmospheric pressure. *Clays Clay Miner.* 22: 409-416
- TOPTYGINA, G. M.; SOLDATOV, A. A.; EVDOKIMOV, V. I. (1984): The reaction of lead dichloride with calcium hydroxide in aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem.* 29: 1580-1582
- TRUESDELL, A.H.; JONES, B.F. (1974): WATEQ, a computer program für calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. USGS* 2: 233-248

- TÜV BAYERN / LUB (1991): Abschlußbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Umweltsanierung des Großraumes Mansfeld“. Bericht, TÜV Bayern/LUB, Eisleben, 1403 S.
- VAN ZEGGEREN, F.; STOREY, S.H. (1970): The computation of chemical equilibria. Cambridge University Press, 176 S.
- VAUGHAN, D.J.; SWEENEY, M.; FRIEDRICH, G.; DIEDEL, R.; HARANCZYK, C. (1989): The Kupferschiefer: An overview with an appraisal of the different types of mineralization. *Econ. Geol.* 84: 1003-1027
- VINE, J.D.; TOURTELOT, E.B. (1970): Geochemistry of black shale deposits - A summary. *Econ. Geol.* 65: 253-272
- VOIGT, W. (1993): Calculation of salt activities in molten salt hydrates applying the modified BET equation I. Binary systems. *Monatsh. Chem.* 124: 839
- VOIGT, W.; BREMER, M. (1998): Datenbasis und geochemische Modellierung zum Verhalten schwermetallhaltiger chemisch-toxischer Abfälle in salinaren Lösungen bei 25°C. *Wiss. Berichte FZKA-PTE 5*: 119-129
- WACKER (1994): Analysendaten des Sickerwasseraustrittes der Halde Nienstedt, Zeitraum 07/1993 bis 06/1994. Schriftliche Mitteilung durch Herrn Wacker vom 7.9.1994
- WAGMAN D.D.; EVANS W.H.; PARKER V.B.; HARLOW I.; BAILEY S. M.; SCHUMM R. H. (1968): Natl. Bur. Stand. Tech. Note (U.S.) 270-273. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC
- WAGMAN, D.D.; EVANS, W.H.; PARKER, V.B.; SCHUMM, R.H.; HALOW, I.; BAILEY, S.M.; CHURNEY, K.L.; NUTTALL, R.L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11: suppl. No. 2, 392 S.
- WEDEPOHL, K.H. (1964): Untersuchungen am Kupferschiefer in Nordwestdeutschland; Ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminöser Sedimente. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 305-364
- WEDEPOHL, K.H. (1968): Chemical fractioning in the sedimentary environment. In: AHRENS, L.H. (ed.): Origin and distribution of the elements. 999-1016, Pergamon, Oxford
- WEDEPOHL, K.H. (1994): Composition and origin of the Kupferschiefer bed. *Geol. Quart.* 38: 623-638
- WEDEPOHL, K.H.; DELEVAUX, M.H.; DOE, B.R. (1978): The potential source of lead in the permian Kupferschieferbed of Europe and some selected paleozoic mineral deposits in the Federal Republic of Germany. *Contr. Min. Petrol.* 65: 273-281

- WESTALL, J.; ZACHARY, J.L.; MOREL, F.M.M. (1976): MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. *Mass. Inst. Tech. Dept. Civil Eng. Tech. Note* 18: 91 S.
- WIGLEY, T.M.L. (1977): WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. *Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull.* 20: 48 S.
- WOLERY, T.J. (1992): EQ3/6, a software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide. UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore
- WOODS, T.L.; GARRELS, R.M. (1986): Phase relations of some cupric hydroxy minerals. *Econ. Geol.* 81: 1989-2007
- YANAGISAWA, F.; SAKAI, H. (1983): Preparation of SO<sub>2</sub> for sulphur isotope ratio measurements by the thermal decomposition of BaSO<sub>4</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - SiO<sub>2</sub> mixtures. *Anal. Chem.* 55: 985-987
- ZIEGENBALG, S.; HUTH, J.; MARTENS, H.; SCHRÖDER, D. (1990): Weiterentwicklung mikrobiologische Technologien der Hydrometallurgie. Interner Bericht, Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg



## Anhang

Tabelle A.1: Korngrößenanteile und Mineralzusammensetzung der Armerze und des Bergematerials der Halde Zirkelschacht

Tabelle A.2: Chemische Zusammensetzung und Glühverluste der Armerze und des Bergematerials der Halde Zirkelschacht

Tabelle A.3: Analysenergebnisse der Wasseruntersuchungen

Tabelle A.4: Analysenergebnisse der Säulenversuche

Tabelle A.5: Löslichkeitskonstanten der Cu-, Zn-, Cd- und Pb-Phasen bei 298,15 K

Tabelle A.6: Zusammenstellung von Literaturdaten zu Pitzerkoeffizienten für  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im ozeanischen System bei 298,15 K

**Tabelle A.1:** Korngrößenanteile und Mineralzusammensetzung der Armerze und des Bergematerials der Halde Zirkelschacht, Angaben in Gew.-%

Probe	Tiefe [m]	Korngröße [mm]	Kornanteil [%]	Quarz	Muskovit	Albit	Calcit	Dolomit	Gips	Pyrit	Sphalerit	Galenit	Cerussit
Armerze													
P01	0-2	<0,063	22,2	33,4	40,5	9,9	9,1	3,2	2,1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8
P02	0-2	0,063-0,2	12,6	29,8	39,7	8,3	12,8	5,1	2,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8
P03	0-2	0,2-0,56	15,3	25,8	37,5	9,0	17,7	5,6	1,4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,2
P04	0-2	0,56-2,0	49,9	23,7	36,2	7,4	20,3	7,6	0,8	1,0	1,5	< 0,5	1,4
P05	2-4	<0,063	9,1	22,0	30,1	5,5	19,3	10,4	10,0	< 0,5	1,1	< 0,5	1,2
P06	2-4	0,063-0,2	12,0	20,8	31,8	4,7	19,9	13,1	6,9	< 0,5	1,5	< 0,5	1,0
P07	2-4	0,2-0,56	20,0	21,8	35,1	4,1	21,6	11,4	2,8	< 0,5	1,5	< 0,5	1,1
P08	2-4	0,56-2,0	58,9	21,1	35,2	4,5	20,9	13,1	1,9	< 0,5	1,6	< 0,5	1,0
P09	4-6	<0,063	10,2	19,8	21,2	3,9	18,0	11,6	22,4	< 0,5	1,7	< 0,5	1,1
P10	4-6	0,063-0,2	13,9	18,9	24,2	2,9	24,3	12,0	14,2	< 0,5	1,5	< 0,5	1,0
P11	4-6	0,2-0,56	23,2	16,9	34,8	3,8	21,8	12,5	5,9	0,6	2,3	< 0,5	1,0
P12	4-6	0,56-2,0	52,7	19,3	29,4	5,2	21,3	16,4	4,0	< 0,5	2,3	0,5	1,1
P13	6-8	<0,063	12,0	17,6	24,5	5,5	15,8	12,1	19,9	< 0,5	1,2	< 0,5	2,0
P14	6-8	0,063-0,2	15,7	16,0	27,6	4,3	17,6	14,1	14,9	< 0,5	3,1	0,5	1,5
P15	6-8	0,2-0,56	20,8	17,0	32,5	6,0	19,0	13,8	6,4	0,9	2,3	0,7	1,5
P16	6-8	0,56-2,0	51,5	19,0	29,5	6,0	22,0	13,5	4,8	0,9	2,7	0,7	1,0
P17	8-10	<0,063	9,5	23,7	25,6	5,5	15,2	13,2	14,4	0,8	0,5	< 0,5	1,0
P18	8-10	0,063-0,2	13,9	18,2	27,7	4,6	17,5	15,6	13,5	0,9	1,0	< 0,5	0,9
P19	8-10	0,2-0,56	24,1	19,1	30,4	3,0	20,1	16,7	6,6	0,9	1,5	< 0,5	1,2
P20	8-10	0,56-2,0	52,6	20,8	28,5	6,8	20,9	16,4	2,4	1,2	1,6	< 0,5	0,9
P21	10-12	<0,063	11,0	20,5	26,0	4,4	17,6	11,9	15,0	0,8	2,1	< 0,5	1,5
P22	10-12	0,063-0,2	18,8	14,8	30,8	5,4	22,9	10,2	12,3	0,7	1,3	< 0,5	1,4
P23	10-12	0,2-0,56	24,7	20,1	27,6	6,3	22,2	12,4	6,6	1,1	2,3	< 0,5	0,9
P24	10-12	0,56-2,0	45,5	18,7	30,2	5,7	24,5	13,2	3,1	1,2	1,9	0,5	1,1
P25	12-14	<0,063	9,9	18,0	23,1	6,1	17,9	12,9	18,9	0,9	0,9	< 0,5	1,2
P26	12-14	0,063-0,2	11,4	15,4	26,5	3,6	20,9	14,0	16,3	1,3	0,9	< 0,5	1,0
P27	12-14	0,2-0,56	18,4	17,7	28,2	5,2	20,7	14,5	9,9	1,0	1,4	< 0,5	1,0
P28	12-14	0,56-2,0	60,4	19,5	30,7	4,9	22,3	15,2	3,1	1,2	1,6	0,7	0,7
P29	14-16	<0,063	7,9	18,4	25,9	4,2	20,6	14,0	13,4	1,0	1,4	< 0,5	1,1
P30	14-16	0,063-0,2	14,1	18,2	23,7	4,0	24,0	14,5	11,6	1,2	1,6	< 0,5	0,9
P31	14-16	0,2-0,56	25,9	18,4	28,1	5,5	24,3	13,0	6,8	0,9	1,9	< 0,5	0,7
P32	14-16	0,56-2,0	52,2	19,1	33,1	5,8	23,5	11,2	3,1	1,5	1,6	< 0,5	0,7
P33	16-18	<0,063	7,0	20,3	27,7	5,3	17,9	11,4	13,0	1,2	1,5	< 0,5	1,7
P34	16-18	0,063-0,2	11,0	19,4	25,6	4,8	19,4	11,7	14,9	0,9	2,0	< 0,5	1,1
P35	16-18	0,2-0,56	18,5	19,8	29,1	3,8	21,7	13,9	7,0	1,3	2,0	< 0,5	1,2
P36	16-18	0,56-2,0	63,5	16,4	33,7	7,4	21,6	11,8	3,7	2,1	1,8	0,7	0,9
Bergematerial													
P37	0-1	<0,063	25,9	22,2	35,8	5,8	20,6	9,2	5,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
P38	0-1	0,063-0,2	8,9	23,4	32,4	6,2	24,6	8,7	3,7	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
P39	0-1	0,2-0,56	14,8	19,6	32,6	5,6	30,6	9,4	1,4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
P40	0-1	0,56-2,0	50,4	17,4	35,9	5,5	31,2	8,2	1,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

**Tabelle A.2:** Chemische Zusammensetzung und Glühverluste (GV) der Armerze und des Bergematerials der Halde Zirkelschacht, Angaben in Gew.-%

Probe	Tiefe [m]	Korngröße [mm]	GV [%]	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd [mg/kg]	Pb
Armerze													
P01	0-2	<0,063	17,9	0,572	2,37	1,09	4,25	0,18	3,32	0,81	2,23	45	1,1
P02	0-2	0,063-0,2	23,7	0,527	2,27	1,06	4,84	0,32	3,09	0,93	2,60	60	1,3
P03	0-2	0,2-0,56	20,3	0,591	2,58	1,18	6,31	0,17	2,56	0,68	2,55	62	1,3
P04	0-2	0,56-2,0	18,8	0,609	2,74	1,28	7,45	0,14	2,20	0,62	2,58	69	1,3
P05	2-4	<0,063	21,2	0,404	2,21	1,45	11,2	0,21	1,78	0,29	2,16	54	1,1
P06	2-4	0,063-0,2	22,7	0,377	2,29	1,36	10,4	0,23	1,76	0,28	2,39	52	0,9
P07	2-4	0,2-0,56	21,6	0,506	2,60	1,45	10,7	0,21	1,69	0,22	2,05	56	0,9
P08	2-4	0,56-2,0	20,8	0,476	2,68	1,47	10,9	0,21	1,64	0,24	1,96	55	0,8
P09	4-6	<0,063	20,9	0,358	1,61	0,97	10,8	0,16	1,39	0,28	2,24	47	1,0
P10	4-6	0,063-0,2	21,6	0,531	2,38	1,62	11,4	0,17	1,78	0,26	2,16	64	0,9
P11	4-6	0,2-0,56	24,7	0,439	2,15	1,30	11,6	0,18	1,66	0,26	2,30	57	0,9
P12	4-6	0,56-2,0	21,3	0,437	2,04	1,27	13,1	0,19	1,73	0,32	2,44	59	1,0
P13	6-8	<0,063	20,2	0,460	1,86	1,20	12,6	0,15	1,71	0,40	2,34	60	1,5
P14	6-8	0,063-0,2	21,1	0,431	1,97	1,31	12,9	0,18	1,78	0,41	2,49	67	1,4
P15	6-8	0,2-0,56	19,4	0,487	2,23	1,40	11,8	0,19	1,84	0,40	2,59	66	1,3
P16	6-8	0,56-2,0	20,3	0,511	2,26	1,44	11,6	0,20	1,71	0,39	2,58	77	1,2
P17	8-10	<0,063	19,0	0,439	1,84	1,43	11,2	0,17	1,63	0,39	1,44	45	0,8
P18	8-10	0,063-0,2	20,5	0,412	2,04	1,54	13,5	0,20	1,74	0,42	1,87	46	0,8
P19	8-10	0,2-0,56	20,5	0,454	2,27	1,71	12,6	0,20	1,84	0,41	1,94	53	0,8
P20	8-10	0,56-2,0	20,2	0,464	2,32	1,94	12,6	0,20	1,69	0,37	1,78	54	0,8
P21	10-12	<0,063	19,9	0,457	1,96	1,21	12,3	0,15	1,55	0,33	2,16	55	1,1
P22	10-12	0,063-0,2	21,3	0,428	2,00	1,24	13,3	0,17	1,63	0,38	2,19	53	0,9
P23	10-12	0,2-0,56	21,3	0,483	2,21	1,31	12,4	0,16	1,70	0,46	2,27	65	0,9
P24	10-12	0,56-2,0	21,5	0,473	2,31	1,48	11,9	0,17	1,84	0,45	2,18	70	1,0
P25	12-14	<0,063	19,3	0,416	1,87	1,32	12,9	0,16	1,71	0,75	1,99	52	1,1
P26	12-14	0,063-0,2	20,6	0,362	1,96	1,41	13,6	0,21	1,92	0,91	2,14	51	0,9
P27	12-14	0,2-0,56	20,4	0,413	2,24	1,50	12,6	0,20	2,16	1,00	2,11	61	0,9
P28	12-14	0,56-2,0	18,8	0,437	2,24	1,71	9,9	0,19	2,50	0,89	1,55	61	1,0
P29	14-16	<0,063	21,3	0,426	1,94	1,34	13,1	0,17	1,67	0,52	1,96	61	0,9
P30	14-16	0,063-0,2	22,7	0,369	1,99	1,39	13,4	0,19	1,75	0,53	1,89	56	0,7
P31	14-16	0,2-0,56	21,1	0,419	2,19	1,54	12,0	0,20	1,79	0,51	1,67	51	0,7
P32	14-16	0,56-2,0	20,5	0,393	2,21	1,56	12,6	0,19	2,03	0,46	1,51	46	0,7
P33	16-18	<0,063	20,2	0,419	1,97	1,23	12,3	0,15	1,56	0,39	2,55	61	1,2
P34	16-18	0,063-0,2	15,2	0,411	2,20	1,31	12,9	0,18	1,68	0,40	2,49	71	1,0
P35	16-18	0,2-0,56	20,6	0,429	2,16	1,39	11,2	0,17	1,65	0,35	2,14	65	1,0
P36	16-18	0,56-2,0	20,2	0,463	2,37	1,47	11,4	0,16	1,69	0,33	2,27	65	1,0
Bergematerial													
P37	0-1	<0,063	n.b.	0,543	2,76	1,58	11,9	0,18	2,33	0,09	0,12	3	0,1
P38	0-1	0,063-0,2	n.b.	0,530	2,70	1,49	12,5	0,19	2,35	0,09	0,12	4	0,1
P39	0-1	0,2-0,56	n.b.	0,482	2,71	1,47	14,5	0,18	2,15	0,07	0,11	4	0,1
P40	0-1	0,56-2,0	n.b.	0,479	2,71	1,44	15,0	0,18	1,91	0,07	0,13	5	0,1

**Tabelle A.2:** Fortsetzung

Probe	Tiefe [m]	Korngröße [mm]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>ges</sub>	C <sub>org</sub>	S <sub>ges</sub>
P01	0-2	<0,063	52,1	15,2	3,7	2,0	0,63
P02	0-2	0,063-0,2	49,9	15,3	5,0	2,2	0,68
P05	2-4	<0,063	42,0	12,3	4,8	1,8	2,6
P06	2-4	0,063-0,2	41,2	13,2	6,8	2,6	1,6

n.b. = nicht bestimmt

**Tabelle A.3:** Analysenergebnisse der Wasseruntersuchungen, Angaben in mg/l

Probe	Halde	Datum	$\rho$ [kg/dm <sup>3</sup> ]	$\kappa$ [mS/cm]	T [°C]	pH [-]	$E_H$ [V]	O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Z01	Zirkelschacht	25.04.1994	n.b.	3,2	2,7	7,94	0,40	10,2	93,3	45	3010	71,4
Z02	Zirkelschacht	27.03.1996	n.b.	2,2	2,6	7,35	0,39	4,0	109	11	1150	13,4
N01	Nienstedt	07.03.1995	1,07	131	7,2	7,08	0,42	10,5	86,6	56900	5270	n.b.
N02	Nienstedt	10.05.1995	1,08	119	25,4	7,84	0,41	n.b.	63,4	49500	3580	450
N03	Nienstedt	19.07.1995	1,07	123	12,6	6,81	0,45	7,4	55,8	55100	4480	320
N04	Nienstedt	29.09.1995	1,07	121	6,6	7,13	0,43	6,4	91,5	60400	4300	480
N05	Nienstedt	14.12.1995	1,07	139	1,7	6,64	n.b.	7,3	63,4	65600	4650	320
N06	Nienstedt	18.01.1996	1,08	146	0,7	7,09	0,47	7,6	81,1	60700	4270	370
N07	Nienstedt	20.03.1996	1,08	147	2,7	6,89	0,44	6,2	63,7	65800	4780	540
N08	Nienstedt	22.05.1996	1,06	114	10,4	6,93	0,41	n.b.	68,9	50700	4320	663
N09	Nienstedt	17.07.1996	1,08	141	10,1	7,18	n.b.	6,1	76,9	62400	5190	680
N10	Nienstedt	26.09.1996	1,07	121	7,2	6,71	0,36	6,3	84,2	49700	5030	283
N11	Nienstedt	28.11.1996	1,07	121	4,2	7,20	0,31	6,2	61,9	52400	4910	270
N12	Nienstedt	02.05.1997	1,06	111	10,5	7,16	0,50	5,9	86,0	49000	5290	445
W01	Wimmelburg	09.06.1994	n.b.	1,6	10,3	7,53	0,40	8,0	280	88	560	150
C01	Carolusscht.	26.04.1994	n.b.	1,1	9,0	7,24	0,36	6,2	97,3	8,7	930	2,2

**Tabelle A.3:** Fortsetzung

Probe	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	U
Z01	172	22,2	348	418	0,01	0,12	0,01	<0,01	<0,05	2,8	0,02	0,01	n.b.
Z02	40	15,6	100	334	2,8	0,17	0,02	0,02	0,04	1,6	0,01	0,02	0,006
N01	35100	273	748	1630	6,1	<0,5	0,20	0,09	0,26	75,4	0,32	8,4	0,015
N02	29700	267	770	1620	5,7	<0,5	0,18	0,11	0,26	81,3	0,30	8,5	0,017
N03	27300	265	779	1700	6,4	<0,5	0,24	0,12	0,25	94,1	0,23	6,1	0,012
N04	31100	534	745	1590	5,0	<0,5	0,16	0,09	0,20	74,4	0,28	7,6	0,016
N05	34300	268	793	1650	7,1	<0,5	0,15	0,09	0,15	92,0	0,29	9,0	0,016
N06	37800	297	917	1830	7,6	<0,5	0,25	0,07	0,12	99,8	0,41	9,7	0,015
N07	41200	326	987	1930	8,5	<0,5	0,17	0,10	0,17	109	0,24	11,1	0,019
N08	24800	292	846	1920	6,0	<0,5	0,27	0,09	0,17	80,3	0,19	9,0	0,021
N09	30700	335	984	1950	5,7	<0,5	0,20	0,10	0,28	97,6	0,32	15,6	0,022
N10	24700	286	911	2000	5,3	<0,5	0,17	0,10	0,24	79,7	0,19	9,4	0,019
N11	28300	260	687	1630	5,2	<0,5	0,16	0,07	0,17	71,1	0,24	8,1	0,019
N12	30300	242	626	1600	5,3	<0,5	0,21	0,07	0,15	57,8	0,24	6,7	0,010
W01	19	3,3	57	277	0,1	0,15	0,02	<0,5	<0,05	0,94	0,02	0,11	<0,05
C01	4,9	4,2	86	226	0,02	0,04	0,002	<0,01	0,01	0,16	0,002	0,001	<0,05

n.b. = nicht bestimmt

**Tabelle A.4:** Analysenergebnisse der Säulenversuche, Teilversuch P I, Angaben in mg/l

Säule	Zeit [d]	pH [-]	EH [V]	O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca	Mg	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
A	0,5	7,39	n.b.	n.b.	67,2	9,7	1210	516	32,1	0,58	0,08	0,05	0,08	22,8	0,07	0,06
A	1	7,26	n.b.	n.b.	60,4	52	1460	521	22,1	0,56	0,08	0,05	0,07	21,9	0,07	0,06
A	2	7,15	n.b.	n.b.	62,5	12	1380	526	21,5	0,46	0,06	0,07	0,11	19,4	0,07	0,06
A	4	7,30	0,45	8,8	73,0	8,6	1530	509	21,6	0,47	0,06	0,05	0,09	20,8	0,07	0,08
A	8	7,38	n.b.	n.b.	70,8	6,4	1410	563	24,3	0,52	0,07	0,05	0,09	23,7	0,07	0,09
A	12	7,42	n.b.	n.b.	78,3	9,0	1450	514	23,6	0,54	0,08	0,05	0,13	23,8	0,07	0,08
A	16	7,53	0,47	9,1	81,5	8,6	1350	522	23,7	0,51	0,07	0,05	0,10	24,8	0,08	0,10
A	24	7,40	n.b.	n.b.	75,9	9,0	1340	542	23,3	0,47	0,08	0,05	0,08	24,4	0,08	0,07
A	32	7,42	n.b.	n.b.	74,1	31	1320	448	18,5	0,42	0,07	0,02	0,07	22,6	0,07	0,07
A	64	7,45	0,43	9,1	73,3	6,2	1480	552	24,5	0,37	0,08	0,03	0,06	23,4	0,08	0,04
B	0,5	7,30	n.b.	n.b.	55,9	6,2	1470	501	25,8	1,5	0,22	0,07	0,10	37,4	0,08	0,05
B	1	7,23	n.b.	n.b.	52,8	4,6	1240	495	18,3	1,1	0,15	0,05	0,08	28,1	0,08	0,05
B	2	7,09	n.b.	n.b.	56,3	5,2	1210	498	20,0	1,2	0,16	0,07	0,09	29,2	0,07	0,06
B	4	7,19	0,47	8,9	61,5	5,6	1450	497	23,0	1,3	0,19	0,06	0,13	33,7	0,08	0,07
B	8	7,33	n.b.	n.b.	61,6	6,8	1460	505	24,8	1,4	0,21	0,07	0,11	33,6	0,08	0,06
B	12	7,42	n.b.	n.b.	64,9	8,2	1120	493	25,7	1,4	0,22	0,08	0,13	36,1	0,08	0,05
B	16	7,47	0,48	9,0	71,0	8,8	1470	494	27,0	1,5	0,25	0,08	0,20	40,1	0,08	0,08
B	24	7,35	n.b.	n.b.	58,1	11	1310	532	29,2	1,7	0,27	0,09	0,13	40,8	0,09	0,06
B	32	7,33	n.b.	n.b.	60,1	18	1550	432	23,4	1,4	0,23	0,07	0,21	37,0	0,07	0,07
B	64	7,39	0,44	9,2	56,4	4,2	1460	541	32,0	1,7	0,29	0,07	0,10	37,8	0,09	0,06
C	0,5	7,33	n.b.	n.b.	58,6	27	1610	550	36,7	1,4	0,32	0,10	0,08	32,2	0,06	0,03
C	1	7,23	n.b.	n.b.	50,0	6,3	1550	527	24,9	1,0	0,22	0,07	0,10	24,4	0,06	0,06
C	2	7,16	n.b.	n.b.	61,5	8,0	1510	514	27,4	1,0	0,22	0,07	0,09	25,3	0,05	0,06
C	4	7,28	0,47	8,8	63,0	16	1200	465	27,8	1,0	0,23	0,07	0,13	26,8	0,05	0,06
C	8	7,33	n.b.	n.b.	64,2	6,3	1600	543	35,5	1,3	0,28	0,09	0,12	29,8	0,06	0,05
C	12	7,42	n.b.	n.b.	68,3	8,4	1290	436	31,1	1,1	0,25	0,09	0,15	26,9	0,05	0,05
C	16	7,49	0,48	9,2	73,5	6,0	1580	475	35,0	1,2	0,29	0,09	0,22	31,9	0,06	0,08
C	24	7,35	n.b.	n.b.	64,8	8,7	1460	508	38,7	1,3	0,32	0,10	0,13	32,8	0,06	0,05
C	32	7,35	n.b.	n.b.	64,2	4,8	1420	408	31,8	1,1	0,28	0,08	0,14	29,4	0,05	0,06
C	64	7,42	0,43	9,5	66,6	4,4	1510	601	50,2	1,6	0,42	0,09	0,27	36,0	0,06	0,08
D	0,5	7,37	n.b.	n.b.	65,9	13	1340	513	46,1	2,0	0,35	<0,02	0,11	35,6	0,06	0,03
D	1	7,37	n.b.	n.b.	59,0	9,6	1320	480	27,7	1,4	0,23	<0,02	0,05	26,6	0,06	0,03
D	2	7,14	n.b.	n.b.	62,2	7,8	1390	485	27,6	1,3	0,21	<0,02	0,07	25,7	0,05	0,04
D	4	7,34	0,47	8,7	74,1	7,2	1370	448	29,5	1,4	0,23	<0,02	0,11	28,0	0,05	0,06
D	8	7,37	n.b.	n.b.	66,4	14	1120	455	30,6	1,5	0,24	<0,02	0,12	27,9	0,06	0,06
D	12	7,46	n.b.	n.b.	70,0	12	1080	391	26,4	1,3	0,22	<0,02	0,11	26,1	0,04	0,03
D	16	7,49	0,48	8,9	75,1	7,5	1510	425	30,0	1,5	0,25	<0,02	0,14	31,6	0,05	0,06
D	24	7,35	n.b.	n.b.	63,2	9,6	1470	407	30,4	1,6	0,26	<0,02	0,09	29,1	0,06	0,05
D	32	7,41	n.b.	n.b.	64,3	9,9	1300	312	24,2	1,2	0,21	0,05	0,13	23,4	0,04	0,05
D	64	7,38	0,44	9,3	68,7	9,4	1560	572	46,4	2,3	0,39	0,10	0,28	37,5	0,07	0,08
E	0,5	7,75	n.b.	n.b.	120	8,6	148	69,9	34,0	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,64	<0,02	<0,02
E	1	7,66	n.b.	n.b.	118	4,8	110	45,7	21,9	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,22	<0,02	<0,02
E	2	7,59	n.b.	n.b.	121	4,0	119	56,4	24,9	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,17	<0,02	<0,02
E	4	7,66	0,42	8,9	126	9,0	133	60,8	25,5	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,15	<0,02	<0,02
E	8	7,76	n.b.	n.b.	124	18	134	65,4	28,6	<0,02	<0,02	<0,02	0,08	0,22	<0,02	0,04
E	12	7,84	n.b.	n.b.	147	13	144	63,1	27,2	<0,02	<0,02	<0,02	0,07	0,32	<0,02	<0,02
E	16	7,90	0,42	9,9	176	16	129	73,7	32,7	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,16	<0,02	<0,02
E	24	7,86	n.b.	n.b.	170	12	162	69,3	30,5	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,12	<0,02	0,02
E	32	7,89	n.b.	n.b.	177	4,0	147	50,4	21,8	<0,02	<0,02	<0,02	0,08	0,37	<0,02	0,03
E	64	7,90	0,41	9,9	165	3,6	191	75,3	34,6	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,10	<0,02	<0,02

n.b. = nicht bestimmt

**Tabelle A.4 (Fortsetzung):** Analysenergebnisse der Säulenversuche, Teilversuche P II und G  
Angaben in mg/l

Säule	Zeit [d]	pH [-]	EH [V]	O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca	Mg	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Teilversuch P II																
B	1	7,12	n.b.	n.b.	62,9	4,1	1110	394	19,4	0,84	0,15	0,04	0,14	23,8	0,06	0,06
B	2	7,26	n.b.	n.b.	64,4	6,8	1150	523	26,0	1,2	0,20	0,05	0,11	33,4	0,07	0,04
B	4	7,35	n.b.	n.b.	64,5	5,8	1040	553	27,6	1,2	0,20	0,10	0,11	33,0	0,09	0,04
B	8	7,24	n.b.	n.b.	62,4	9,8	1420	509	26,0	1,3	0,23	0,24	0,17	35,2	0,09	0,07
B	16	7,29	n.b.	n.b.	62,1	5,4	1260	503	25,8	1,3	0,22	0,04	0,14	33,6	0,09	0,05
C	1	7,08	n.b.	n.b.	63,6	6,6	1510	529	31,8	1,4	0,30	0,09	0,20	32,4	0,06	0,07
C	2	7,27	n.b.	n.b.	63,6	11	1120	482	30,2	1,3	0,28	0,08	0,11	30,6	0,06	0,04
C	4	7,32	n.b.	n.b.	64,1	6,1	1260	509	32,2	1,3	0,30	0,08	0,12	31,4	0,06	0,03
C	8	7,17	n.b.	n.b.	64,5	7,0	1200	492	31,4	1,3	0,30	0,09	0,09	31,2	0,06	0,07
C	16	7,27	n.b.	n.b.	63,0	4,6	1620	472	31,4	1,2	0,31	0,07	0,11	29,6	0,06	0,03
D	1	7,15	n.b.	n.b.	65,9	6,0	1320	563	40,6	2,0	0,36	0,02	0,07	43,2	0,08	0,03
D	2	7,28	n.b.	n.b.	66,1	5,5	1110	556	40,8	2,0	0,37	<0,02	0,11	43,6	0,06	0,08
D	4	7,35	n.b.	n.b.	64,4	6,5	1330	557	40,6	2,0	0,36	0,05	0,14	43,4	0,07	0,06
D	8	7,44	n.b.	n.b.	65,7	6,0	1440	583	41,4	2,1	0,37	0,04	0,16	44,4	0,07	0,06
D	16	7,35	n.b.	n.b.	62,5	7,5	1290	597	42,2	2,2	0,34	0,04	0,08	38,4	0,07	0,04
E	1	7,50	n.b.	n.b.	84,9	19	935	435	89,0	0,23	0,03	<0,02	<0,02	1,8	<0,02	<0,02
E	2	7,54	n.b.	n.b.	85,6	7,0	1230	423	94,2	0,10	<0,02	<0,02	0,03	1,2	<0,02	<0,02
E	4	7,70	n.b.	n.b.	86,6	6,2	1140	390	95,0	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,4	<0,02	<0,02
E	8	7,71	n.b.	n.b.	86,3	5,0	845	310	78,4	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,1	<0,02	<0,02
E	16	7,72	0,46	9,3	93,9	5,6	1070	363	92,8	0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,3	<0,02	<0,02
Teilversuch G																
A	90	7,25	n.b.	n.b.	93,6	16	1460	590	60,2	3,9	0,30	<0,02	0,13	60,4	0,08	0,07
B	90	7,11	n.b.	n.b.	90,2	20	1870	568	109	5,0	0,63	0,09	0,29	52,0	0,07	0,12
C	90	7,32	n.b.	n.b.	94,2	19	1600	572	110	5,0	0,62	0,10	0,30	52,0	0,07	0,13
D	90	7,36	n.b.	n.b.	101	38	1720	602	106	5,4	0,60	0,10	0,41	58,0	0,10	0,23
E	90	7,80	n.b.	n.b.	193	3,9	1590	512	176	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	1,3	<0,02	<0,02

n.b. = nicht bestimmt

**Tabelle A.4 (Fortsetzung):** Analysenergebnisse der Säulenversuche, Tracerversuch  
Uraninkonzentration in mg/l

Zeit [h]	A	B	C	E
1	0,03	0,12	0,09	0,17
2	0,12	0,16	2,81	49,5
3	0,09	1,06	14,1	48,2
4	0,13	5,72	20,8	27,7
5	0,01	9,40	20,4	19,7
6	0,11	10,9	15,6	10,6
7	1,06	8,98	9,20	7,22
8	2,62	8,29	10,2	5,43
9	4,56	10,8	8,54	3,83
10	5,78	10,2	5,40	3,03
12	6,41	8,29	4,53	2,05
14	6,65	6,28	n.b.	n.b.
16	5,97	4,95	3,29	1,41

Zeit [h]	A	B	C	E
20	3,34	3,35	1,75	0,90
24	3,64	2,43	1,56	0,76
28	3,14	1,97	1,25	0,68
34	2,33	1,43	0,97	0,49
42	1,64	0,91	0,57	0,41
54	1,08	0,34	0,32	0,32
66	0,80	0,26	0,29	0,44
78	0,60	0,25	0,24	0,20
90	0,53	0,29	0,16	0,13
102	0,40	0,25	0,12	0,13
114	0,34	0,19	0,08	0,08
126	0,29	0,15	0,06	0,09

Aufgabemenge: je 1 ml Uraninlösung der Konzentration 1 g/l

Tabelle A.5

Löslichkeitskonstanten der Cu-, Zn-, Cd- und Pb-Phasen bei 298,15 K

Phase	Formel / Reaktion	logK <sup>0</sup>	Referenz
Tenorit	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	7,65	SCHINDLER et al. (1965)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	8,68	SCHINDLER et al. (1965)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,94	VOIGT & BREMER (1998)
Atacamit	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	14,2	BARTON & BETHKE (1960)
$\text{KCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2,18	VOIGT & BREMER (1998)
$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{K}^+ + \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2,57	VOIGT & BREMER (1998)
Malachit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	5,16	SCHINDLER et al. (1968)
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3,77	SCHINDLER et al. (1968)
Chalcocyanit	$\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	3,02	ROBIE & HEMINGWAY (1995)
Chalcanthit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-2,62	ROBIE & HEMINGWAY (1995)
Antlerit	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	8,82	SILMAN (1958)
Brochantit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	15,3	BARTON & BETHKE (1960)
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-3,94	VOIGT & BREMER (1998)
Zinkit	$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	11,3	SCHINDLER et al. (1964)
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{am})$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12,5	SCHINDLER et al. (1964)
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\beta)$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	11,8	SCHINDLER et al. (1964)
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\epsilon)$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	11,5	SCHINDLER et al. (1964)
$\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	$\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	15,2	AKSELNURD & SPIVAKOVSKI (1958)
$\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	4,6	HERBERT & MÖNIG (1997)
$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	2,1	HERBERT & MÖNIG (1997)
Smithsonit	$\text{ZnCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	0,46	SCHINDLER et al. (1969)
Hydrozinkit	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 + 8\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Zn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	33,3	SCHINDLER et al. (1969)
$\text{ZnSO}_4$	$\text{ZnSO}_4 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	3,61	HERBERT & MÖNIG (1997)
Gunningit	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,315	HERBERT & MÖNIG (1997)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,628	HERBERT & MÖNIG (1997)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1,46	HERBERT & MÖNIG (1997)
Goslarit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-1,92	HERBERT & MÖNIG (1997)
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-3,30	HERBERT & MÖNIG (1997)
Monteponit	$\text{CdO} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	15,1	COX et al. (1989)
$\text{Cd}(\text{OH})_2(\beta)$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	13,6	SCHINDLER (1959)
$\text{Na}_2\text{CdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,456	HERBERT & MÖNIG (1997)
Otavit	$\text{CdCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-1,67	GAMSJÄGER et al. (1965)
PbO (rot)	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	12,7	FEITKNECHT & SCHINDLER (1963)
PbO (gelb)	$\text{PbO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	12,9	FEITKNECHT & SCHINDLER (1963)
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	13,1	SCHOCK (1980)
Laurionit	$\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,89	DANILOV et al. (1974), NÄSÄNEN & LINDELL (1976), TOPTYGINA et al. (1984)
$\text{Pb}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$	$\text{Pb}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	16,4	NÄSÄNEN & LINDELL (1978)
Cotunnit	$\text{PbCl}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	-4,77	WAGMAN et al. (1968)
$\text{Na}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Na}^+ + 2\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-15,8	HAGEMANN (2000)
Cerussit	$\text{PbCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-2,79	NÄSÄNEN et al. (1961)
Hydrocerussit	$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,90	RANDALL & SPENCER (1928)
Phosgenit	$\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{Cl}^-$	-9,46	NÄSÄNEN et al. (1962a,b)
Anglesit	$\text{PbSO}_4 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7,84	HAGEMANN (2000)
$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$	$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,90	CHARRETON (1956)
$\text{Pb}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\text{Pb}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	15,1	CHARRETON (1956)
Lanarkit	$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,469	WAGMAN et al. (1982)
$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$	$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+ + 2\text{Pb}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	3,68	AUERBACH & PICK (1913)
Palmierit	$\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 \leftrightarrow 2\text{K}^+ + \text{Pb}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	-12,8	HAGEMANN (2000)

\* logK berechnet durch S. Hagemann

**Tabelle A.6:** Zusammenstellung von Literaturdaten zu Pitzerkoeffizienten für Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> im ozeanischen System bei 298,15 K

**Binäre Koeffizienten**

c	a	$\beta_{ca}^{(0)}$	$\beta_{ca}^{(1)}$	$\beta_{ca}^{(2)}$	C <sup>φ</sup>	$\alpha_1$	$\alpha_2$	Referenz
Cu	Cl	0,17661	0,57402	0,63405	-0,01089	2	1	VOIGT & BREMER (1998)
Cu	SO <sub>4</sub>	0,234	2,527	-48,33	0,0044	1,4	12	VOIGT & BREMER (1998)
Zn	Cl	0,14366	2,96848	-0,2738	-0,00253	2	0,6	HERBERT & MÖNIG (1997)
Zn	SO <sub>4</sub>	0,18490	2,96140	-55,4833	0,03240	1,4	12	HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	Cl	-0,02860	-1,64590	-56,5506	0,00450	2	12	HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	SO <sub>4</sub>	0,20800	2,58130	-44,5015	0,03350	1,4	12	HERBERT & MÖNIG (1997)
Pb	Cl	-0,5728	-0,5549	-25,34	0,24255	2	14	HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>
Pb	SO <sub>4</sub>	0,0889	1,358	-145,7	-1,0027	1,4	12	HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>

**Ternäre Koeffizienten**

c	c'	a	$\theta_{cc'}$	$\Psi_{cc'Cl}$	$\Psi_{cc'SO_4}$	$\Psi_{caSO_4}$	Referenz
Cu	Na	-	0,15141	0,003666	0,011728		VOIGT & BREMER (1998)
Cu	K	-	-0,18977	0,004	0,034374		VOIGT & BREMER (1998)
Cu	Mg	-	-0,03911	-0,00042			VOIGT & BREMER (1998)
Cu	-	Cl				0,02177	VOIGT & BREMER (1998)
Zn	Na	-	-0,1000	-0,0250	-0,0045		HERBERT & MÖNIG (1997)
Zn	K	-	-0,2000	-0,0025	0,0100		HERBERT & MÖNIG (1997)
Zn	Mg	-	-0,6500	-0,0002	0,2250		HERBERT & MÖNIG (1997)
Zn	Ca	-	-0,0662	-0,0470	0,0740		HERBERT & MÖNIG (1997)
Zn	-	Cl				0,0245	HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	Na	-	-0,10000	-0,0105	0,0034		HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	K	-	-0,07554	-0,04435	0,02732		HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	Mg	-	-0,17189	-0,0440	0,0557		HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	Ca	-	-0,52001	-0,0059			HERBERT & MÖNIG (1997)
Cd	-	Cl					HERBERT & MÖNIG (1997)
Pb	Na	-	0,1772	-0,1892	0,3691		HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>
Pb	K	-	0,0143	-0,1591	-0,0491		HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>
Pb	Mg	-	-0,0391	-0,3663	1,009		HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>
Pb	Ca	-		-0,3487			HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>
Pb	-	Cl				-0,1511	HAGEMANN (2000) <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Parametersatz ohne explizite Berücksichtigung der Pb-Komplexbildung (PBO)

**Tabelle A.6 (Fortsetzung):** Kompilation der Pb-Parameter mit expliziter Berücksichtigung der Pb-Komplexbildung (Parametersatz PBX nach HAGEMANN, 2000)

**Binäre Koeffizienten ( $\alpha_1, \alpha_2$  Standardwerte)**

i	j	$\beta_{ij}^{(0)}$	$\beta_{ij}^{(1)}$	C <sup>φ</sup>	$\lambda$
Pb	Cl	0,3159	1,6141	-0,00034	
Pb	SO <sub>4</sub>	0,2	3,1973		
PbCl	Cl	0,3008	-0,9916		
PbCl	SO <sub>4</sub>	-0,0102	-6,290		
PbCl <sub>2</sub>	K				-0,1974
PbCl <sub>2</sub>	Mg				0,2143
PbCl <sub>2</sub>	Ca				0,1630
PbCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>				-0,5050
PbCl <sub>3</sub>	Na	-0,0822			
PbCl <sub>3</sub>	K	-0,1589	-0,9885		
PbCl <sub>3</sub>	Mg	0,3242	-0,2030		
PbCl <sub>3</sub>	Ca	0,1908	0,5348		
PbCl <sub>4</sub>	Na	-0,0683	2,104		
PbCl <sub>4</sub>	K	-0,2844	1,476		
PbCl <sub>4</sub>	Mg	0,3513	4,702	0,0345	
PbCl <sub>4</sub>	Ca	0,1465	5,458	0,0345	
Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na	0,0119			
Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K	-0,5349			
Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg	0,5720	1,255		

**Ternäre Koeffizienten**

i / j / k	$\theta_{ij}$	$\Psi_{ijk}$
PbCl <sub>4</sub> / SO <sub>4</sub> / Na		-0,0386
PbCl <sub>3</sub> / SO <sub>4</sub>	0,4973	
PbCl <sub>4</sub> / SO <sub>4</sub>	-0,2334	

Die Ionenladungen wurden weggelassen und sind bei Notwendigkeit dem Textteil zu entnehmen. Nicht aufgeführte Koeffizienten sind nicht signifikant.