

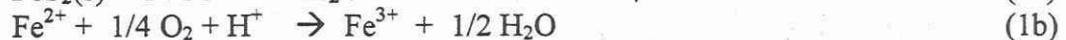
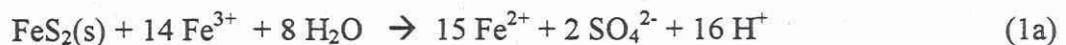
H. GEISTLINGER, D. LAZIK & S. SPIEßL

Diffusiver Sauerstofftransport als limitierender Faktor der Pyritoxidation: - Das Shrinking-Core-Modell -

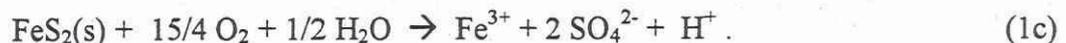
UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Str. 4, D-06120 Halle,

Einführung

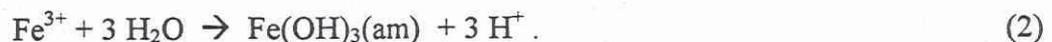
Die Oxidation von Pyrit¹ in Tagebaukippen ist für die hohe Azidität im Kippensediment und im angrenzenden Restsee verantwortlich. Als eine Art Schlüsselreaktion beeinflusst und steuert sie eine Vielzahl anderer geochemischer Reaktionen. Die beiden Teilreaktionen sind durch



gegeben. Entscheidend für den Fortgang der Reaktion (1a) ist die Nachlieferung des oxidierenden Agens Fe^{3+} über die Rückoxidation (1b) - die eigentlich sauerstoffverbrauchende Reaktion - . Die Summengleichung verschleiert diesen wesentlichen Zusammenhang, da hier scheinbar O_2 als oxidierendes Agens auftritt:



Bei Abwesenheit des Pyritschwefels (entweder durch vollständige Oxidation, oder durch Trennung der Reaktionsräume) kann das dreiwertige Eisen in Form von amorphen Eisenhydroxid ausgefällt werden:



Dieser Reaktionsmechanismus führt wie bei Glg.(1c) zu einer weiteren Säurebildung (eine detaillierte Diskussion der Teilreaktionen der Pyritoxidation im sauren und neutralen Milieu findet man z.B. in KÖLLING (1990), PREIN (1993) und WISOTZKY (1994) bzw. PEIFFER (1997)).

Da es sich bei der Pyritoxidation um eine mikrobiell-katalysierte heterogene Reaktion an der Grenzfläche Wasserphase/Pyrit handelt, muß eine geochemische Modellierung den Transport der reagierenden Spezies und der Reaktionsprodukte zur Phasengrenzfläche bzw. von der Phasengrenzfläche weg beschreiben. Unstrittig ist, daß die Pyritoxidation durch den Sauerstofftransport zu den jeweiligen Reaktionsplätzen limitiert wird. Dabei kann Sauerstoff sowohl konvektiv als auch diffusiv in der Gasphase als auch in der Wasserphase transportiert werden.

Die Mehrzahl der Arbeiten geht davon aus, daß der diffusive Transport in der immobilen Gasphase den wesentlichen Anteil zum Sauerstoffaustausch zwischen Grundluft und Atmosphäre beiträgt (WUNDERLY et al. (1996), FRIND et al. (1996), GERKE et al. (1998), MAYER (1999)). Dabei wird der diffusive Transport mit Hilfe des shrinking-core-Modells (SCM) als ein 2-Stufen-Diffusions-Prozeß beschrieben (DAVIS u. RITCHIE (1986): Über die Gasphase des Porenraums wird Sauerstoff diffusiv durch den wassergesättigten, oxidierten Mantel der *Pyrit-Teilchen* zur Reaktionsfront transportiert, d.h. das SCM beschreibt sowohl die Diffusion in der Gasphase (im folgenden als Makrokosmos bzw. Makroskala bezeichnet) und im Pyrit-Teilchen (Mikrokosmos bzw. Mikroskala) (siehe Abb. 1). Der Begriff ‚Pyrit-Teilchen‘ bedarf einer näheren Erläuterung: Das Modell basiert auf der Annahme eines sphärischen Pyrit-Teilchens mit einem mittleren Radius R und einem mittleren Pyritgehalt,

¹ Allgemein Eisensulfid.

wobei Pyrit gleichmäßig über das Teilchen-Volumen verteilt ist². Das SCM kann ohne Schwierigkeit auf Pyrit-Teilchen verallgemeinert werden, bei denen Pyrit auf der Teilchenoberfläche homogen verteilt ist (siehe auch die Diskussion in GERKE et al. (1998)) oder auf Pyrit-Teilchen mit einer Teilchengröße-Verteilungsfunktion (DAVIS & RITCHIE, 1987).

An das kinetische Modell zum Sauerstofftransport werden die geochemischen Reaktionen in lokaler Gleichgewichtsnäherung angekoppelt (WUNDERLY et al. (1996), FRIND et al. (1996), GERKE et al. (1998); MINTRAN-PYROX-MINTOX-Modelle). Neuste Arbeiten berücksichtigen die 2-Phasendynamik und die Kinetik der Lösungs-Fällungs-Reaktionen der Minerale (MAYER (1999); MIN3P-Modell).

Es sei nochmals betont, daß alle aufgeführten Modelle auf dem shrinking-core-Modell basieren. Diese numerischen Komplexmodelle sind jedoch für Sensitivitätsanalysen bezüglich des Sauerstoff-Transportprozesses oftmals ungeeignet (typische Rechenzeit: Stunden - Tage).

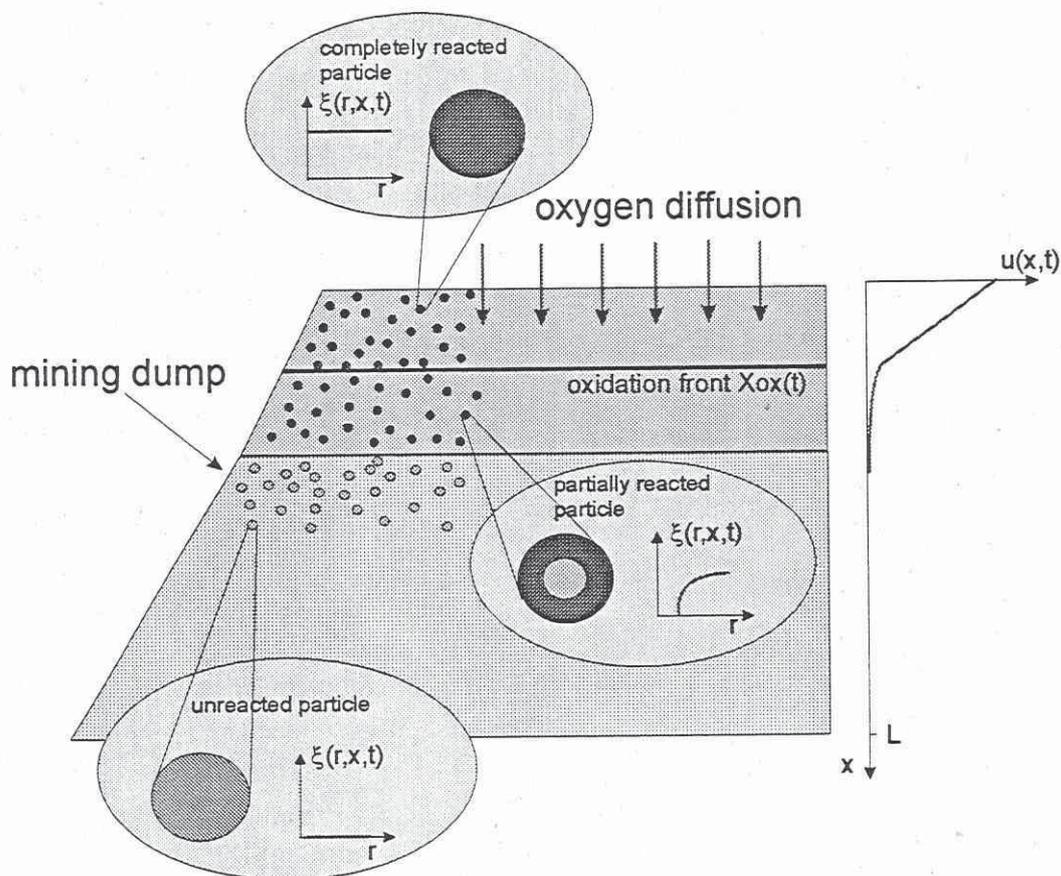


Abb. 1: Shrinking-core-Modell zur Pyritoxidation: Dargestellt ist die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase des Porenraums $u(x,t)$ und in der Festphase (Pyrit-Teilchen) $\xi(r,x,t)$. Lupe oben: vollständig oxidiertes Teilchen, $r_c = 0$ (r_c – Radius des unoxidierten Kerns (shrinking core)); Lupe Mitte: teilweise oxidiertes Teilchen, $0 < r_c < R$; Lupe unten: unoxidiertes Teilchen; $r_c = R$. Oberhalb der Oxidationsfront $X_{ox}(t)$ (dicke Linie) sind die Pyrit-Teilchen vollständig oxidiert.

Da in der Literatur ein Studium des SCM fehlt und die Original-Arbeiten von DAVIS and

² Die poröse Matrix wird aus N Teilchen gebildet: N_1 Pyritteilchen und N_2 Teilchen, die kein Pyrit enthalten. N_1 , N_2 sind zufällig, d.h. homogen über das REV verteilt. In dieser Arbeit wurde $N = N_1$ verwendet.

RITCHIE eher mathematisch orientiert sind, soll dieses im vorliegenden Artikel ausführlich diskutiert werden. Folgende Fragen können im Rahmen des SCM untersucht werden:

- Ist der Teilchenradius ein sensitiver Parameter für die Sauerstoffverteilung ?
- Wie hängt die Geschwindigkeit der Oxidationsfront von der Wassersättigung ab ?
- Wie beeinflussen Prozeßparameter der Mikroskala (Teilchenoberfläche, Diffusionskonstante) den makroskaligen (meßbaren) Sauerstoff-Transport in der Kippe ?

Die aufgeführten Fragen können in Abhängigkeit von den (meßbaren) Parametern, wie Diffusionskonstanten, Pyritgehalt und Wassersättigung³ diskutiert werden.

Alle Rechnungen wurden mit *Mathematica 3.0* durchgeführt. *Mathematica* ist mit seinen umfangreichen Analysis-Operatoren und Grafik-Optionen ideal für Prozeßuntersuchungen analytischer Modelle geeignet. Insbesondere können mit *Mathematica* die oft in der Literatur geforderten Sensitivitätsanalysen relativ einfach bezüglich verschiedener Parameter durchgeführt werden.

Mathematisches Modell

Mathematisch hat man ein gekoppeltes 2-Skalen-Diffusions-Problem (gekoppeltes System zweier partieller Differentialgleichungen) mit einer zeitlich fortschreitenden Grenzfläche (Reaktionsfront) zu lösen (die einzelne Symbole sind in Tabelle 1 definiert):

Diffusion in Gasphase:

$$p \cdot (1 - S_w) \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = p \cdot (1 - S_w) D_g(S_w) \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} - q(x,t). \quad 0 < x < L \quad (3)$$

Wesentlich in Glg. (3) ist der Senkenterm $q(x,t)$; er koppelt die Makroskala mit der Mikroskala, d.h. $q(x,t)$ ist gleich der Zahl der O_2 -Mole, die je Zeiteinheit und Volumeneinheit in die Pyrit-Teilchen hineindiffundieren und damit der Gasphase verloren gehen (= Senke!).

Diffusion im Pyrit-Teilchen:

$$\frac{\partial \xi(r,t)}{\partial t} = D_{ws} \cdot \left(\frac{\partial^2 \xi(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \xi(r,t)}{\partial r} \right), \quad r_c(x,t) < r < R \quad (4)$$

$$\text{pseudo-steady-state-Lösung: } \xi(r, r_c(x,t)) \equiv \xi(r, x, t) = C \cdot (1 - r_c(x,t)/r) \quad (5)$$

$$\text{Randbedingungen: } u(0,t) = u_0, \quad \left. \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad (6a)$$

$$\xi(r=R,t) = K_H \cdot u(x,t), \quad \xi(r=r_c(x,t),t) = 0 \quad (6b)$$

$$\text{Anfangsbedingungen: } u(x,0) = 0, \quad r_c(x,0) = R. \quad (6c)$$

Davis & Ritchie können eine analytische Näherungslösung für den pseudo-stationären Zustand (dieser wird auch dem SCM zugrunde gelegt) angeben. Die Lösung in dimensionslosen Variablen lautet ($x \rightarrow x/L$, $t \rightarrow t/\tau_4$, $u \rightarrow u/u_0$; siehe Tabelle 1):

³ Über die effektive Diffusionskonstante geht die Wassersättigung (Bodenwassergehalt) in das SCM ein (ELBERLING et al. (1993)).

$$u_1(x,t) = e^{-\beta t} \cdot \operatorname{Erfc}\left(\frac{\delta_1^{1/2} x}{2t^{1/2}}\right) + \beta' \int_0^t d\tau e^{-\beta' \tau} \cdot \operatorname{Erfc}\left(\frac{\delta_1^{1/2} x}{2\tau^{1/2}}\right), \quad t \leq t_c, \quad (7a)$$

$$u_2(x,t) = 1 - \frac{x}{X_{ox}(t)} \left[\frac{t - t_c - (X_{ox}^2/2)}{t - (X_{ox}^2/2)} \right], \quad t \geq t_c, \quad 0 \leq x \leq X_{ox}(t) \quad (7b)$$

$$u_3(x,t) = \left[\frac{t_c \cdot \operatorname{Cosh}(\beta^{1/2}(1-x))}{(t - (X_{ox}^2/2)) \cdot \operatorname{Cosh}(\beta^{1/2}(1-X_{ox}))} \right], \quad t \geq t_c, \quad X_{ox}(t) \leq x \leq 1, \quad (7c)$$

wobei $t_c = 1/\beta$, $\beta = 6k$, $\beta' = \beta/\delta_1$ und die Oxidationsfront $X_{ox}(t)$ durch die transzendente Gleichung bestimmt ist

$$t = t_c + X_{ox}^2/2 + t_c \sqrt{\beta} \cdot X_{ox} \tanh(\sqrt{\beta}(1-X_{ox})). \quad (8)$$

Tabelle 1: Konventionen und Skalen

Symbol	physikalische Größe [Dimension]
R	Teilchenradius [m]
$r_c(x,t)$	Lage der sich bewegenden Reaktionsfront im Teilchen [m]
L	Tiefe der Kippe [m]
p	Porosität [-]
S_w	Wassersättigung [-]
V_g	Volumen der Gasphase [m ³]
V_w	Volumen der Wasserphase [m ³]
V_s	Volumen der Festphase [m ³]
V	= $V_g + V_w + V_s$, Volumen der porösen Matrix [m ³]
V_T	= $4/3\pi R^3$, Teilchenvolumen [m ³]
N	Teilchenzahl [-]
n	= $N/V_T = 3(1-p)/4\pi R^3$, Teilchendichte [1/m ³]
[O ₂]	Zahl der O ₂ -Mole in der jeweiligen Phase, [-]
$u(x,t)$	= [O ₂]/ V_g , O ₂ -Konzentration in der Gasphase [mol/m ³]
u_0	≡ $u(x,0)$ [mol/m ³]
$\xi(r,x,t)$	= [O ₂]/ V_T , O ₂ -Konzentration im Teilchen [mol/m ³]
D_g	Diffusionskonstante in der Gasphase [m ² /s]
D_{ws}	Diffusionskonstante im wassergesättigten Teilchen [m ² /s]
ε	stöchiometrischer O ₂ -Massenumsatz je Schwefelmasse
ρ_s	Schwefelmasse/V [kg/m ³]
m_{O_2}	O ₂ -Molmasse [kg/mol]
m_S, m_{SO_4}	Schwefel-, bzw. Sulfat-Molmasse [kg/mol]
τ_1	= L^2/D_g [s]
τ_4	= $L^2 \cdot \varepsilon \cdot \rho_s / (p \cdot (1-S_w) D_g \cdot u_0 \cdot m_{O_2})$, Zeitskala [s]
δ_1	= τ_1/τ_4 [-]
K_H	Henry-Konstante
k	= $L^2 \cdot (1-p) \cdot D_{ws} K_H / (p(1-S_w) \cdot D_g \cdot R^2)$

Ferner erlaubt das SCM die Berechnung der *Wärmeproduktionsrate* $H(x,t)$ [kW], der *Sulfatproduktionsrate* $S(x,t)$ [kg/m³s] und der *totalen Sulfatproduktion* $S_{tot}(t)$ [kg/m²s]:

$$H(x,t) = \frac{3 \cdot \Delta H_s \cdot \rho_s \cdot k}{\tau_4} \cdot \frac{r_c(x,t) \cdot u(x,t)}{1 - r_c(x,t)}, \quad (9)$$

$$S(x,t) = \frac{m_{SO_4}}{m_s} \cdot \frac{H(x,t)}{\Delta H_s}, \quad S_{tot}(t) = \int_0^L dx S(x,t). \quad (10a,b)$$

Ergebnisse und Diskussion

Kritische Zeit, Oxidationsfront

Interessant ist, daß erst nach einer kritischen Zeit t_c das SCM eine Oxidationsfront liefert. Dies läßt sich unmittelbar einsehen, wenn man in der transzendenten Glg.(8) $X_{ox}(t) = 0$ setzt. Geht man wieder zu dimensionsbehafteten Größen über, so erhält man

$$t_c = \frac{\varepsilon \cdot \rho_s}{6(1-p)m_{O_2}K_H u_0} \frac{R^2}{D_{ws}}, \quad (11)$$

d.h. die kritische Zeit ist proportional zum O_2 -Massenumsatz entsprechend dem stöchiometrischen Koeffizienten, der Schwefelmassendichte und indirekt proportional zur Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche. Der letzte Faktor der rechten Seite von Glg. (11) läßt eine einfache physikalische Interpretation zu: R^2/D_{ws} ist nämlich die Diffusionszeit, die ein O_2 -Molekül benötigt, um eine Strecke R zurückzulegen; m.a.W. die kritische Zeit t_c ist notwendig, um den Pyrit einer $2R$ -mächtigen Sedimentschicht an der Ebene $x = 0$ durchzuoxidieren.

Der andere Extremfall ,vollständig durchoxidierte Kippe ($X_{ox}(t) = L/L = 1$)' ergibt sich ebenfalls aus Glg. (8). Man erhält für die Lebensdauer des Pyritinventars in der Kippe: $t_d = t_c + 0.5$; und in dimensionsbehafteten Größen

$$t_d = \frac{\varepsilon \cdot \rho_s}{6(1-p)m_{O_2}K_H u_0} \frac{R^2}{D_{ws}} + \frac{\tau_4}{2}. \quad (12)$$

Tabelle 2: Verwendete Parameter

Parameter	Wert
Kippentiefe L	50 m
Teilchenradius R	1mm
Porosität p	0.423
Diffusionskonstante D_g ¹⁾	$4.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusionskonstante D_{ws}	$3.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Pyritanteil f_p	0.03
Schwefelanteil f_s	0.016
Massendichte ρ_s	1528.6 kg/m^3
spezifische Reaktionsenthalpie ΔH_s	22625 kJ/kg
Henry-Konstante K_H	0.038
Temperatur	10°C
O_2 -Konzentration u_0	8.284 mol/m^3
$m_{O_2} \cdot u_0$	0.265 g/l
ε	$= v \cdot m_{O_2} / m_s, v = 15/8$ ²⁾

¹⁾ Diffusionskonstante bei $S_w = 0$.

²⁾ stöchiometrischer Koeffizient aus Glg. (1c).

In den folgenden Abbildungen werden, die in Tabelle 2 aufgeführten Parameter verwendet, wenn nicht ausdrücklich andere Parameter angegeben sind (Gerke et al. (1998)). In Abb. 2 ist die kritische Zeit t_c in Abhängigkeit vom Pyritgehalt (Gew%) der Kippe dargestellt.

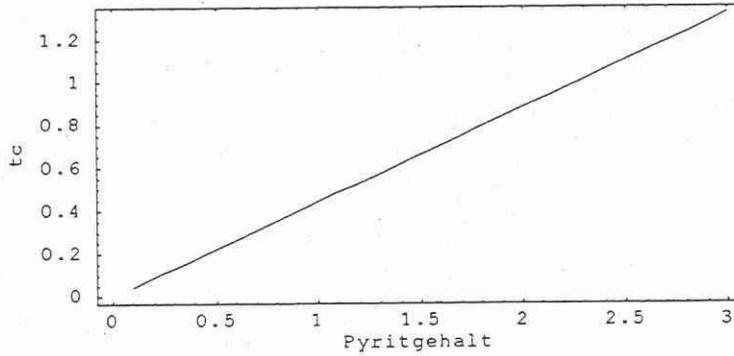


Abb. 2: Kritische Zeit t_c (in Jahre) in Abhängigkeit vom Pyritgehalt (in Gew%).

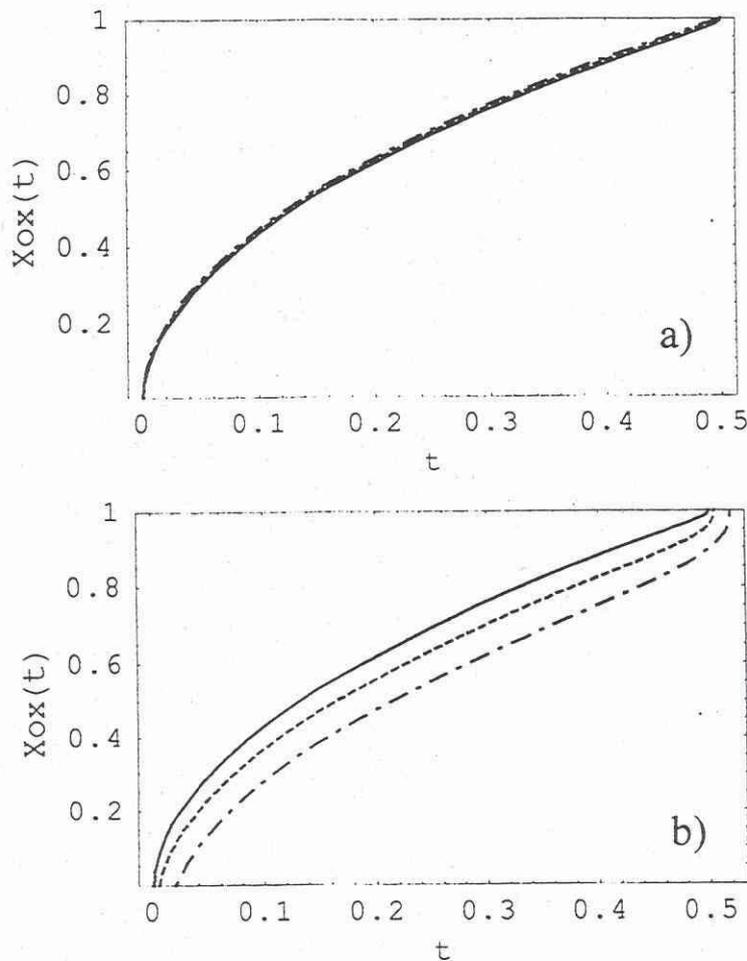


Abb. 3: Oxidationsfront $X_{ox}(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t ($t_c < t < t_d$). a) Teilchenradien $R = 0.1, 0.5$ und 1.0 mm; b) $R = 1, 5, 10$ mm (Die obere Kurve jeder Abbildung gilt für den jeweils kleinsten Radius. Beachte: Darstellung in dimensionslosen Größen)

Die Abbildungen 3a) und 3b) zeigen die zeitliche Abhängigkeit der Oxidationsfront $X_{ox}(t)$ für

kleine bzw. große Teilchenradien. Wie aus Abb. 3a deutlich zu erkennen ist, hängt die Lage der Oxidationsfront sehr schwach vom Teilchenradius ab, d.h. für kleine $R \leq 1\text{mm}$ ist der Teilchenradius ein *insensitiver* Parameter. Dagegen wird der Teilchenradius für große $R \geq 1\text{mm}$ ein *sensitiver* Parameter.

Ähnliche Sensitivitätsanalysen lassen sich auch bezüglich anderer Parameter, wie Pyritgehalt, Wassersättigung, Diffusionskonstanten und Porosität, durchführen.

Abb. 4 zeigt die zeitliche Änderung der Oxidationsfront für einen geringen Pyritgehalt der Kippe von 0.5 Gew% (durchgezogene Kurve) und für einen hohen Pyritgehalt von 3.0 Gew% (gestrichelte Kurve). Die kritische Zeit und die Lebensdauer betragen: $t_c = 0.22$ Jahre (≈ 2.5 Monate) und $t_d = 558$ Jahre. bzw. $t_c = 1.322$ Jahre und $t_d = 3347$ Jahre. Man entnimmt Abb. 4, daß die Oxidationsfront um 6m (0.5 Gew%) bzw. um 2m (3.0 Gew%) in 10 Jahren fortschreitet.

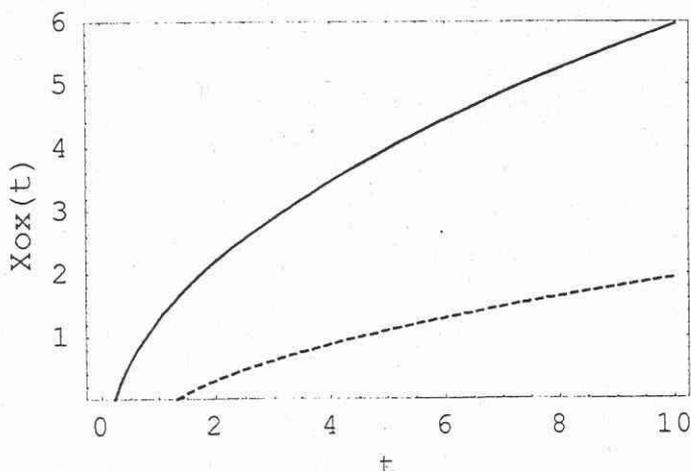


Abb. 4: Oxidationsfront $X_{ox}(t)$ (in m) in Abhängigkeit von der Zeit t (in Jahre): durchgezogene Kurve: Pyritgehalt 0.5 Gew%, gestrichelte Kurve: Pyritgehalt 3.0 Gew%.

Abhängigkeit der Oxidationsfront von Wassersättigung

Verwendet man den in Gerke et al. (1998) angegebenen Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Wassersättigung, so liefert das SCM die in Abb. 5 dargestellte

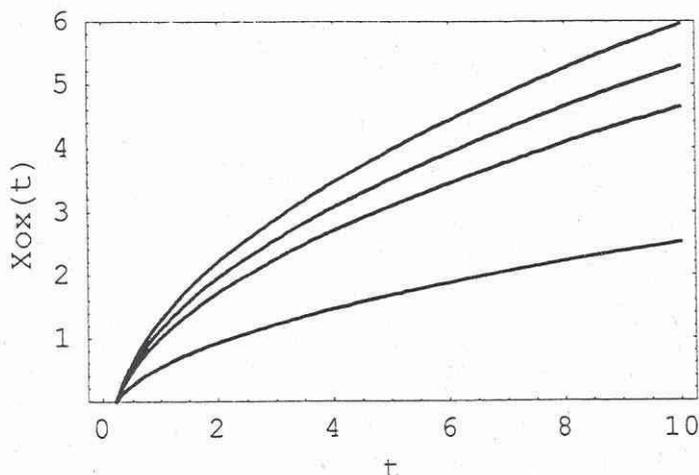


Abb. 5: Oxidationsfront $X_{ox}(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t (in Jahre) für 4 verschiedene Wassersättigungen: $S_w = 0$ (obere Kurve), 0.05, 0.1 und 0.3.

Abhängigkeit der Oxidationsfront von der Wassersättigung: die Oxidationsfront dringt mit zunehmender Wassersättigung langsamer in die Kippe ein (Pyritgehalt: 0.5 Gew%).

Sauerstoffkonzentration im Makrokosmos und Mikrokosmos

Wesentlich für ein tieferes Verständnis des SCM (siehe auch Abb. 1) ist die Diskussion der Sauerstoffverteilung in den Pyrit-Teilchen und der Zusammenhang von Mikro- und Makrokosmos. Im folgenden vergleichen wir zwei Kippen mit gleichem Pyritgehalt (3.0 Gew%), aber unterschiedlicher Teilchengröße: Kippe A) enthält Pyrit-Teilchen mit einem mittleren Radius $R = 1\text{mm}$ und Kippe B) Pyrit-Teilchen mit einem mittleren Radius $R = 10\text{mm}$. Offensichtlich ist die reaktive Oberfläche (Summe über alle Pyrit-Teilchen) im Fall A) 10 mal größer als im Fall B), d.h. man erwartet, daß der Sauerstoff in der Kippe A) schon bei wesentlich geringeren Tiefen ‚ausgezehrt‘ ist, als in Kippe B).

Wie oben ausführlich diskutiert, hat man zwischen zwei Lösungen für die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase (Makrokosmos-Lösung) zu unterscheiden: der Lösung (7a) für $t \leq t_c$ und der Lösung (7b,c) für $t \geq t_c$. In Abb. 6 ist die normierte O_2 -Konzentration für 3 verschiedene Zeiten $t = 1, 10, 100$ Jahre und 2 verschiedene Teilchenradien dargestellt (durchgezogene Kurven: $R = 1\text{mm}$, gestrichelten Kurven: $R = 10\text{mm}$).

Wir diskutieren zuerst die Kurven für $R = 1\text{mm}$. Da in diesem Fall die kritische Zeit 1.322 Jahre beträgt, entspricht die linke Kurve der Lösung für $t \leq t_c$ und die beiden anderen Kurven der Lösung für $t \geq t_c$. Letztere weisen im vollständig oxidierten Bereich ($x \leq X_{\text{ox}}$) eine lineare x -Abhängigkeit auf ($X_{\text{ox}}(t = 10\text{a}) = 1.94\text{m}$, $X_{\text{ox}}(t = 100\text{a}) = 7.90\text{m}$). Die der Makrokosmos-Konzentration entsprechende Mikrokosmos-Konzentration für $t = 10$ Jahre ist in Abb. 7 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß bis zu einer Tiefe von 1.94m die Pyrit-Teilchen vollständig oxidiert sind.

Die Sauerstoffkonzentration für $R = 10\text{mm}$ zeigt für 1, 10, 100 Jahre nahezu den gleichen Verlauf (die Kurven liegen übereinander), d.h. die Sauerstoffkonzentration ist im untersuchten Zeitintervall zeitunabhängig (i.S. einer Sensitivitätsanalyse wäre t für die O_2 -Konzentration ein *insensitiver* Parameter). Da $t_c = 132,2$ Jahre beträgt, hat sich noch keine Oxidationsfront ausgebildet und folglich sind nach 10 Jahren die Pyrit-Teilchen nur oberflächlich oxidiert (vgl. Abb. 8).

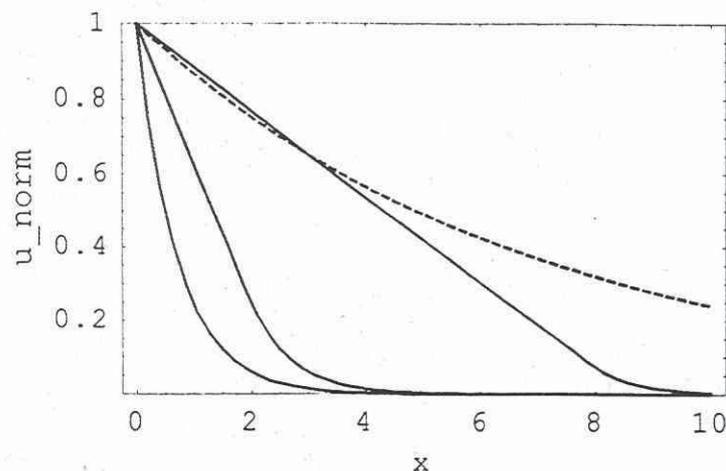


Abb. 6: Makrokosmos: Normierte Sauerstoffkonzentration $u_{\text{norm}}(x,t) = u(x,t)/u_0$ in der Gasphase in Abhängigkeit von der Kippentiefe x (in m) für 3 verschiedene Zeiten: 1, 10, 100 Jahre. Durchgezogene Kurven entsprechen $R = 1\text{mm}$; die gestrichelten Kurven für $R = 10\text{mm}$ liegen übereinander, d.h. sind zeitunabhängig.

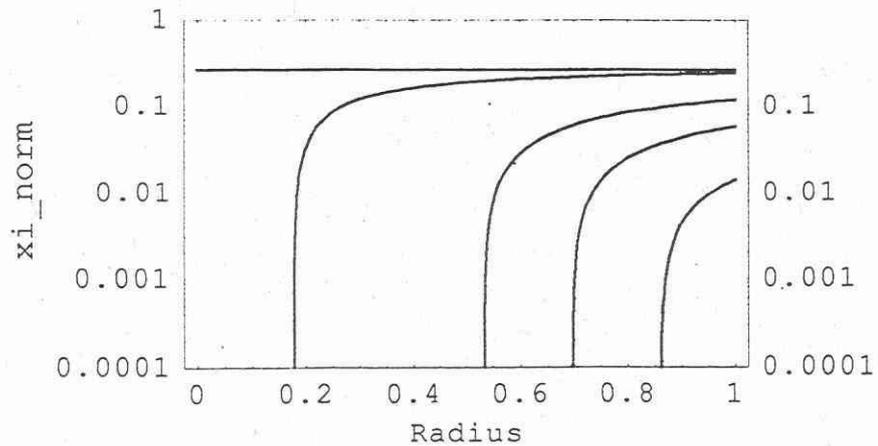


Abb. 7: Mikrokosmos Kippe A): Normierte O_2 -Konzentration $\xi_{\text{norm}}(r,x,t) = \xi(r,x,t)/K_{\text{HU}_0}$ in Abhängigkeit vom dimensionslosen Radius für 5 verschiedene Tiefen $x = 1.94, 2.0, 2.5, 3.0$ und 4.0 m ($t = 10$ Jahre). Die Konzentration bei Radius = 1 ist durch die Makrokosmos-Konzentration (durchgezogene Kurve in Abb. 6, $t = 10$ Jahre) gegeben.

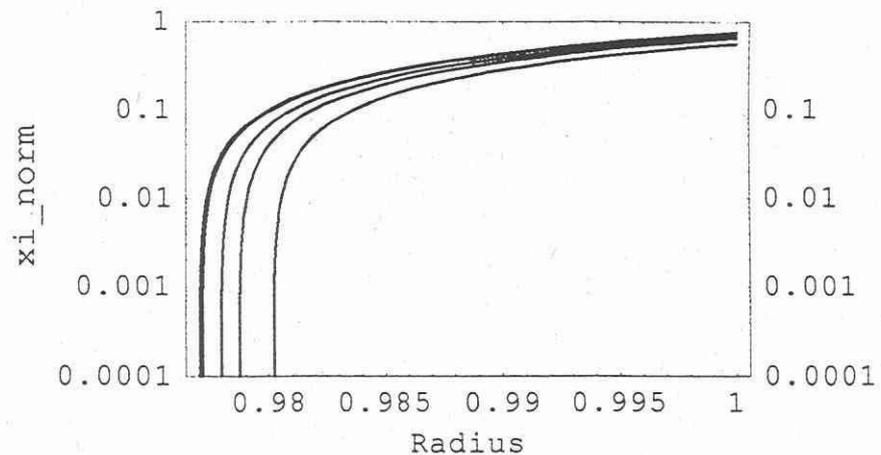


Abb. 8: Mikrokosmos Kippe B): Normierte O_2 -Konzentration $\xi_{\text{norm}}(r,x,t) = \xi(r,x,t)/K_{\text{HU}_0}$ in Abhängigkeit vom dimensionslosen Radius für 5 verschiedene Tiefen $x = 1.94, 2.0, 2.5, 3.0$ und 4.0 m ($t = 10$ Jahre). Die Konzentration bei Radius = 1 ist durch die Makrokosmos-Konzentration (gestrichelte Kurve in Abb. 6) gegeben.

Beachte, daß in Abb. 7 die Sauerstoffkonzentration über dem gesamten Intervall ($0 \leq \text{Radius} \leq 1$) dargestellt ist, während in Abb. 8 die Sauerstoffkonzentration nur in der Nähe der Teilchenoberfläche dargestellt ist ($0.975 \leq \text{Radius} \leq 1$).

Zusammenfassung

Im Rahmen des SCM ist es möglich, wesentliche Prozeßgrößen der Pyritoxidation, wie den zeitlichen Verlauf der Oxidationsfront, die Sauerstoffkonzentration im Mikro- und Makrokosmos, die Wärmeproduktions- und Sulfatproduktionsrate in Abhängigkeit von

meßbaren Parametern (Teilchenradius, Pyritgehalt, Diffusionskonstanten, Wassersättigung) zu berechnen.

Der Zusammenhang zwischen O₂-Konzentration in der Gasphase (Makrokosmos) und in der Festphase (Mikrokosmos, Pyrit-Teilchen) wurde für zwei verschiedene Kippen mit gleichem Pyritgehalt, aber unterschiedlichem Teilchenradius untersucht.

Wichtigste Schlußfolgerung ist, daß die Sauerstoffzehrung der Kippe A) (kleine Pyrit-Teilchen) sich signifikant von der Sauerstoffzehrung in der Kippe B) (große Pyrit-Teilchen) unterscheidet, d.h. sowohl die Eindringtiefe als auch der funktionale Zusammenhang unterscheiden sich: für t = 10 Jahre ist der Konzentrationsverlauf in Kippe A) überwiegend linear, während Kippe B) einen exponentiell abfallenden Verlauf mit deutlich größerer Eindringtiefe aufweist.

Dies bedeutet, daß aufgrund der 10mal größeren Reaktionsoberfläche im Fall A) eine relativ dünne Schicht (ca. 2m) ausreicht, um den über die Gasphase nachgelieferten Sauerstoff vollständig zu verbrauchen. Im Fall B) ist der Sauerstoffverbrauch der Pyrit-Teilchen viel kleiner als im Fall A), so daß der Sauerstoff viel tiefer in die Kippe eindringen kann, ehe er vollständig ‚ausgezehrt‘ ist. Dieses wichtige Ergebnis zeigt, daß der Prozeß wesentlich durch die Reaktionsoberfläche bestimmt ist und nur verstanden werden kann, wenn man die Konkurrenz zwischen Sauerstoffverbrauch und -nachlieferung im Modell berücksichtigt.

Literatur

- DAVIS, G.B., & RITCHIE, A.I.M. (1986): A model of oxidation in pyritic mine wastes: part 1: Equations and approximate solution, *Appl. Math. Modell.*, 10, 314-322; part 2: Comparison of numerical and approximate solutions, *Appl. Math. Modell.*, 10, 323-329; part 3: Import of particle size distribution, *Appl. Math. Modell.*, 11, 417-422 (1987).
- ELBERLING, B., NICHOLSON, R.V. & DAVID, D.J. (1993): Field evaluation of sulfide oxidation rates, *Nordic Hydrol.*, 24, 323 - 338.
- FRIND, E.O., WUNDERLEY, M.D., BAIN, J.G., WERNER, F., BLOWES, D.W. & MOLSON, J.W. (1996): Predictive modelling of multicomponent reactive transport in mining-affected acidic groundwater environments, in: H. Kobus, B. Barczewski, and H.-P. Koschitzky (Eds.): *Groundwater and Subsurface Remediation, Research Strategies for In-situ Technologies*, Springer, Berlin.
- GERKE, H.H., MOLSON, J.W. & FRIND, E.O. (1998): Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils, *J. Hydrol.* 209, 166 - 185.
- KÖLLING, M. (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser: Beispiel: Die Pyritverwitterung und das Problem saurer Grubenwässer, *Dissertation*, Universität Bremen.
- MAYER, K.U. (1999): A numerical model for multicomponent reactive transport in variably saturated porous media, PhD-thesis, University of Waterloo.
- PEIFFER, S. (1997): Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten, *Habilitationsschrift*, Universität Bayreuth.
- PREIN, A. (1993): Sauerstoffzufuhr als limitierender Faktor für die Pyritverwitterung in Abraumkippen von Braunkohle Tagebaue, *Dissertation*, Universität Hannover.
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum.
- WUNDERLY, M.D., D.W. BLOWES, E.O. FRIND & C.J. PTACEK, (1996): Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model, *Wat. Resour. Res.* 32, 3173-3187.

Beiträge zum Workshop

**Prozesse und Stoffströme in
Kippensedimenten – Tagebaue
Zwenkau, Cospuden und Espenhain**

am 3. und 4. Juni 1999

Walter Gläßer, Gerhard Strauch, Peter Schreck und Elke Bozau
Sektion Hydrogeologie