

Die Oxidation des Pyrits - dominierender chemischer Verwitterungsvorgang in Bergehaldenrohböden des Ruhrgebiets.

von

Kerth, M. *

1. Einleitung

Im dicht besiedelten Ballungsraum Ruhrgebiet veränderte der Mensch in den letzten 150 Jahren durch Steinkohlenbergbau und Stahlerzeugung nachhaltig die Landschaft und wirkte insbesondere auch auf die Böden ein. Eine dieser Einwirkungen ist die Flächeninanspruchnahme durch die Aufschüttung von Steinkohlenbergematerial, wodurch der natürliche Boden verloren geht. Das Steinkohlenbergematerial besteht aus dem von der Rohkohle in der Aufbereitung abgetrennten Gesteinsanteil und wird heute zum allergrößten Teil aufgehaldet (RUHRKOHLE AG, 1981). Die dabei entstehenden Großhalden weisen Grundflächen von z. T. mehr als 50 ha und Höhen von bis zu 100 m über Gelände auf. Im Jahr 2000 werden im Ruhrgebiet ca. 40 km² mit Bergematerial bedeckt sein, wobei in den Städten des zentralen Ruhrgebiets, der sogenannten Emscherzone, schon heute bis zu 5 % der Fläche von Bergehaldenböden eingenommen wird.

Nach den Vorstellungen des Bergbaus und der Planungsbehörden sollen die Steinkohlenbergehalden schnell mit einer Gras-Kleemischung begrünt und anschließend mit Forstpflanzen bestockt werden. Diese Rekultivierung soll eine Nachfolgenutzung als Erholungslandschaft und eine Anrechnung als forstliche Ersatzfläche für durch den Bergbau in Anspruch genommene Forstflächen ermöglichen.

Eine entscheidende Voraussetzung für einen langfristigen Erfolg der Begrünungsmaßnahmen ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Bergematerials und der im Bergematerial ablaufenden physikalischen und chemischen Verwitterungsvorgänge.

Im folgenden werden Teilergebnisse von Untersuchungen zur chemischen Verwitterung im Steinkohlenbergematerial dargestellt.

2. Material und Methoden

Auf den Steinkohlenbergehalden Brassert (TK 25, Blatt 4308 Marl, R¹³73950, H¹⁷27900) und Emscherbruch (TK 25, Blatt 4408 Gelsenkirchen und 4409 Herne, R¹³81100, H¹⁷15420) wurden auf den WSW-exponierten Böschungen in zwischen 1 und 12 Jahre alten Bereichen 1 m tiefe Schürfe angelegt. Entsprechend der beobachteten Horizontierung bzw. Schichtausbildung wurde schlitzenprobenartig Material entnommen.

* Fach Geologie, Fachbereich 9, Universität Essen, D4300 Essen 1

Die Proben wurden bei 40 °C getrocknet. Anschließend wurde das Material < 2mm abgeseibt, 10-20 g dieses Materials analysenfein gemahlen und mittels Röntgendiffraktometrie (D500, Firma Siemens, CuK α -Strahlung) auf seine mineralogischer Zusammensetzung untersucht.

Der pH-Wert des ungemahlene Materials < 2mm wurde in 1m KCl-Lösung nach 1 Stunde Rührdauer mit der pH-Einstabmeßkette Ingold 456 KN2 in der Suspension bestimmt. Die Acidität wurde durch einstündiges Kochen von gemahlenem Probenmaterial in einer definierten Menge in NaOH und anschließender Rücktitration mit 1n HCl bis pH 7 bestimmt.

Die Karbonatbestimmung erfolgte mit einem Ströhlein Instruments Coulomaten 702 unter Verwendung 17 Niger Perchlorsäure, Erhitzung des Probengefäßes auf 50 °C und 20 Min. Reaktionsdauer.

Die Gesamtschwefelbestimmung erfolgte mit einem Fisher Sulfur Analyser Modell 470 nach Verbrennung der mit Vanadiumpentoxid versetzten Probe bei 1350 °C im Fisher Hochtemperatur-Röhrenofen Modell 472. Die Bestimmung des Pyritgehaltes wurde entsprechend der Methode von DACEY & COLBOURN (1979) durchgeführt, wobei Eisen mit der AAS bestimmt wurde. Da bei dieser Methode von einer Anlösung silikatischer Eisenverbindungen auszugehen ist, mußte eine Korrektur der gefundenen Werte vorgenommen werden (KERTH, 1988). Das wasserlösliche Sulfat wurde aus einem wässrigen Probenauszug (0.5 g Probe mit 50 ml H₂O für eine Stunde geschüttelt) photometrisch nach WUNSCH (1976, 193 ff.) bestimmt. An dem bei der Pyritbestimmung anfallenden Salzsäure-Auszug wurde der Gesamtsulfatgehalt wie oben bestimmt, wobei das störende Eisen mit einem sauren Ionentauscher entfernt wurde. Der Gesamtsulfatgehalt vermindert um den Gehalt an wasserlöslichem Sulfat ergibt den Gehalt an salzsäurelöslichem Sulfat. Um eine Vergleichbarkeit mit der Gesamtschwefelbestimmung zu haben, wurden alle Werte auf Schwefelgehalte umgerechnet.

3. Ergebnisse

3.1 Zusammensetzung des Bergematerials

Petrographisch besteht das Bergematerial aus oberkarbonischen Ton-, Silt- und Sandsteinen, Kohleresten und Konkretionen aus Pyrit und Siderit. Mineralogisch sind die frisch aufgehaldeten Bergematerialien aus den Tonmineralen Illit, Kaolinit, Chlorit, aus Quarz und Feldspat, aus den Karbonaten Ankerit-Dolomit, Kalzit und Siderit, und aus den Sulfiden Pyrit und untergeordnet Markasit zusammengesetzt. In den verwitterten Bergematerialien lassen sich Gips, Jarosit und Goethit nachweisen.

3.2 pH-Wert, Aciditäten und Schwefelgehalte im Bergematerial

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse unterschiedlich alten Bergematerials der Halde Brassert aufgeführt.

Probe	Tiefe cm	pH	Acid. CO ₂ -C		FeS ₂ -	H ₂ O-	HCl-	Ges.-	
			mmol (eq). H ⁺	%	S	SO ₄ - S	SO ₄ - S	S	

Profil BrXI Alter 1 Jahre									
BrXIA1	0 -	4	5.79	10.2	0.150	0.58	0.05	0.23	0.95
BrXIA2	1 -	10	6.89	14.8	0.360	1.16	0.06	0.23	1.79
BrXIA3	10 -	50	7.60	11.0	0.550	1.66	0.06	0.23	2.56
BrXIA4	50 -	100	7.83	9.2	0.440	1.16	0.09	0.22	1.81

Profil BrVIII Alter 2 Jahre									
BrVIIIA1	0 -	4	3.95	18.4	0.027	0.16	0.03	0.24	0.47
BrVIIIA2	4 -	10	3.02	26.6	0.004	0.16	0.04	0.34	0.52
BrVIIIA3	10 -	25	4.11	39.0	0.051	0.29	0.10	0.32	0.79
BrVIIIA4	25 -	60	7.45	17.0	0.580	0.37	0.22	0.17	0.90
BrVIIIA5	60 -	90	7.67	7.5	0.620	0.38	0.20	0.22	0.92

Profil BrV Alter 7 Jahre									
BrV1	0 -	15	3.20	29.8	0.007	0.05	0.08	0.29	0.50
BrV2	15 -	20	2.89	33.6	0.008	0.03	0.17	0.33	0.65
BrV3	20 -	40	3.30	34.0	0.015	0.00	0.43	0.32	1.05
BrV4	40 -	70	3.23	32.0	0.005	0.04	0.76	0.32	1.83
BrV5	70 -	105	3.40	38.0	0.006	0.04	0.92	0.33	1.81

Profil BrII Alter 9 Jahre									
BrIIA1	0 -	2	3.24	25.6	0.004	0.00	0.01	0.37	0.29
BrIIA2	2 -	15	3.24	35.0	0.004	0.03	0.03	0.44	0.75
BrIIA3	15 -	40	3.37	32.0	0.011	0.03	0.04	0.17	0.59
BrIIA4	40 -	58	3.14	32.0	0.005	0.16	0.04	0.29	0.69
BrIIA5	58 -	100	7.70	0.0	0.220	0.00	0.10	0.00	0.16

Tab. 1: pH-Werte, Aciditäten und Karbonatkohlenstoff-, Pyritschwefel- (FeS₂-S), wasserlösliche Sulfatschwefel- (H₂O-SO₄-S), salzsäurelösliche Sulfatschwefel- (HCl-SO₄-S) und Gesamtchwefelgehalte (in % Massenanteil) der Proben aus den Profilen der Halde Brassert.

4. Interpretation

Generell ist im Verwitterungsverlauf ein Absinken des pH's von Anfangswerten zwischen 8 und 7 auf Werte um 3 festzustellen, wobei diese Entwicklung in den tieferen Profilabschnitten langsamer verläuft. Die Häufigkeitsverteilung der pH-Werte (Abb. 1) deutet auf Puffersysteme im verwitterten Bergematerial im pH-Bereich um 3 hin. In Abb. 2 sind die Aciditäten gegen die Gehalte an salzsäurelöslichem Sulfat, d. h. dem Jarositgehalt, aufgetragen. Dabei fällt die Abhängigkeit zwischen diesen beiden Größen auf. Bei einer pH-Wert-Erhöhung wandelt sich Jarosit unter Abgabe von Säure in Goethit um (BROWN, 1971). Wie die zusätzlich in Abb. 2 aufgetragenen Säuremengen, die aus der Umwandlung der jeweiligen Jarositgehalte zu erwarten sind, zeigen, können die beobachteten Aciditäten zu einem erheblichen Teil aus dem Jarositgehalt erklärt werden. Andere Verbindungen, vermutlich vor allem Al-Verbindungen, scheinen aber zur Acidität beizutragen. Mit dem Absinken der pH-Werte nehmen die Karbonatgehalte ab (Tab. 1). Ältere, versauerte Profilabschnitte sind karbonatfrei. Dies bedeutet, daß auch der

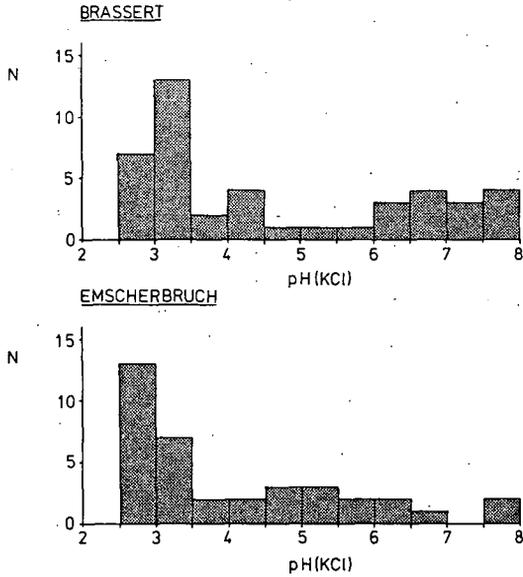


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der pH(KCl)-Werte aller Proben der beiden untersuchten Halden. (N=Anzahl der Werte in einer Klasse)

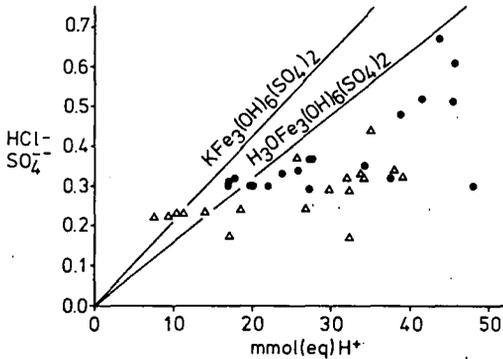


Abb. 2: Aciditäten aufgetragen gegen die Gehalte an salzsäurelöslichem Sulfat (in % Massenanteil) im Bergematerial und die aus den jeweiligen Jarositgehalten zu erwartende Säuremenge. Dreiecke: Halde Brassert, Kreise: Halde Emscherbruch.

nur schwer säurelösliche Siderit vollständig aufgelöst wird. Auch die Gesamtschwefel- und Pyritgehalte nehmen generell mit zunehmendem Alter ab (Tab. 1). In älteren Profilen ist Pyrit nur noch in sehr geringen Mengen vorhanden. Dies bedeutet, daß sich innerhalb eines Zeitraums von weniger als 10 Jahren Pyrit weitgehend unter Bildung von Schwefelsäure umsetzt. Diese Umsetzung scheint aber in tieferen Profilabschnitten deutlich langsamer zu verlaufen. Vergleicht man Pyrit- und Gesamtschwefelgehalte in den Profilen, so fällt im Profil BrV die Zunahme des Gesamtschwefels mit der Tiefe auf, während die Pyritgehalte gleichbleibend niedrig sind. In diesem Profil treten hohe Gehalte an wasserlöslichem Sulfat auf (Tab.1). Entprechend hat hier die Zeit noch nicht ausgereicht, um den Gips vollständig auszuwaschen. Die Differenz zwischen der Summe der verschiedenen Schwefelfraktionen und dem Gesamtschwefelgehalt kann zum einen auf den organischen Schwefel in der Kohle, zum anderen auf teiloxidierte Schwefelverbindungen zurückgeführt werden.

5. Diskussion

In den beiden Halden tritt innerhalb eines Jahrzehnts nach der Schüttung ein drastischer pH-Wert-Abfall auf, der durch die Pyritverwitterung verursacht wird. Wie Verwitterungsexperimente im Labor zeigen, führen diese niedrigen pH-Werte zu einer Mobilisierung von Aluminium (KERTH, 1988). WIGGERING (1984) konnte zudem nachweisen, daß in Bergematerial die Gehalte an austauschbarem Aluminium unterhalb pH 4 exponentiell ansteigen. Untersuchungen von BERG & VOGEL (1973) zeigen, daß in Bergematerial Aluminium zusammen mit dem ebenfalls bei niedrigen pH-Werten mobilisierten Mangan pflanzentoxisch wirken kann. Aluminium und Eisen gehen außerdem bei niedrigem pH-Wert mit Phosphat schwerlösliche Verbindungen ein, was die Menge an pflanzenverfügbarem Phosphat stark einschränkt. Zusammen mit anderen, das Pflanzenwachstum erschwerenden Faktoren wie Wassermangel und geringem Stickstoffangebot (BRADSHAW & CHADWICK, 1980) kann es daher auf Bergehalden zu sehr starken Pflanzenausfällen kommen. Sinnvoll ist es daher, das Absinken des pH-Wertes im Bergematerial zu verhindern. Dies kann durch das Untermischen von kalkhaltigem Material direkt in die Frischberge erfolgen, wobei die Pyritgehalte als potentieller Säurequelle und die Säurepufferkapazität des Bergematerials berücksichtigt werden müssen (KERTH, 1988).

6. Literatur

- BERG, W.A. & VOGEL, W.G. (1973): Toxicity of acid coal-mine spoils to plants.-- In: HUTNIK, R.J. & DAVIS, G. (Hrsg.): Ecology and Reclamation of Devastated Land.-- S. 57-67, New York
- BRADSHAW, A.D. & CHADWICK, M.J. (1980): The restoration of land. The ecology and reclamation of derelict and degraded land.-- [Blackwell] 317 S., Oxford
- BROWN, J.B. (1971): Jarosite-Goethite stabilities at 25 °C, 1 atm.-- Mineral. Deposita 6: 245-252, Berlin
- DACEY, P.W. & COLBOURN, P. (1979): An assessment of methods for the determination of pyrite in colliery spoil.-- Reclamation Rev., 2: 113-121, London, New York

- KERTH, M. (1988): Die Pyritverwitterung im Steinkohlenbergematerial. Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf und den Auswirkungen der Pyritoxidation.-- Diss. Univ. GHS Essen, Essen (in Vorb.)
- RUHRKOHLE AG (1981): Fragen zur Bergewirtschaft.-- 51 S., Essen
- WIGGERING, H. (1984): Mechanismen bei der Verwitterung aufgehaldeter Sedimente (Berge) des Oberkarbons.-- Diss. Univ. GHS Essen, 230 S., Essen
- WONSCH, G. (1976): Optische Analysemethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe.-- 316 S., [Walter de Gruyter] Berlin, New York