

Grubenwasserreinigung

Verfahren und Vorgehensweisen



Christian WOLKERSDORFER



Europäische Union. Europäischer Fonds für
regionale Entwicklung: Investition in Ihre
Zukunft / Evropská unie. Evropský fond pro
regionální rozvoj: Investice do vaší budoucnosti

Reinigungsverfahren für Grubenwasser – Bewertung und Selektion von Verfahren

Prof. Dr. habil. rer. nat. Christian WOLKERSDORFER
South African Research Chair for Acid Mine Drainage Treatment
Tshwane University of Technology
0001 Pretoria
Südafrika



September 2013

*Nur jene, die riskieren, zu weit zu
gehen, können möglicherweise
herausfinden, wie weit man gehen
kann.*

THOMAS STEARNS ELIOT

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung Abstract	17
0.1	Deutsche Zusammenfassung	17
0.2	English Abstract	19
1	Vorwort	21
2	Danksagung	23
3	Einleitung	24
3.1	Glosse – oder Erfahrungen nach einem Jahr Recherche	24
3.2	Begriffsdefinitionen	29
3.2.1	Probleme bei der Definition von Begriffen	29
3.2.2	Aktive Grubenwasserreinigung	31
3.2.3	Basenkapazität (k_B ; Azidität; m-Wert)	31
3.2.4	Bergwerk	32
3.2.5	Bioreaktor	33
3.2.6	First Flush	33
3.2.7	Grubenwasser	35
3.2.8	Konstruiertes Feuchtgebiet	36
3.2.9	Netto azidisches oder netto alkalisches Grubenwasser	36
3.2.10	Passive Grubenwasserreinigung	37
3.2.11	Pflanzenkläranlage	37
3.2.12	Phytoremediation (Phytosanierung)	37
3.2.13	pH-Wert	37
3.2.14	Säurekapazität (k_S ; Alkalinität; p-Wert)	38
3.2.15	Sauerwasser	39
3.2.16	Sorption, Adsorption, Co-Präzipitation und andere derartige Reaktionen	39
3.2.17	Steinbruch	41
3.2.18	Schwermetall	41
3.2.19	Unedles Metall	42
3.3	Entstehung von Grubenwasser und Puffermechanismen	42
3.4	Klassifikationen und Klassierung von Grubenwasser	46
4	Voruntersuchungen	50
4.1	Einleitende Hinweise	50
4.2	Probenahme für Grubenwasser	54
4.2.1	Hinweis zum Arbeitsschutz	54
4.2.2	Verfahren der Probenahme	54
4.2.3	Bezeichnung der Proben	59
4.2.4	Gelöste und gesamte Konzentrationen	59
4.2.5	Dokumentation	61
4.3	Essentielle Vor-Ort-Parameter	62
4.3.1	Checklisten und so einiges Andere	62
4.3.2	Elektrische Leitfähigkeit	64
4.3.3	Basenkapazität (k_B ; Azidität)	65
4.3.4	Säurekapazität (k_S ; Alkalinität)	66
4.3.5	Durchfluss	66
4.3.6	pH-Wert	71
4.3.7	Eisenkonzentration	71
4.3.8	Mangankonzentration	73

4.3.9	Aluminiumkonzentration	73
4.3.10	Redoxpotential (E_h)	73
4.3.11	Sauerstoffsättigung	75
4.4	Wasseranalytik	75
4.5	Untersuchungen zur Kalkzugabe oder Kolonnenversuche	76
4.6	Aktive oder passive Grubenwasserreinigung?	77
4.7	Die endlose Grubenwasserreinigung	78
5	Aktive Methoden zur Behandlung von Grubenwasser	81
5.1	Einleitung	81
5.2	Neutralisationsverfahren	81
5.2.1	Prinzipien	81
5.2.2	Dünn schlammverfahren (LDS)	88
5.2.3	Dickschlammverfahren (HDS)	92
5.2.4	In der Schachtel lebt sich's leichter	93
5.3	Elektrochemische Verfahren	94
5.3.1	Elektrokoagulation	94
5.3.2	Elektrosorption (Kondensatorische Deionisierung)	96
5.3.3	Elektrodialyse/Membranelektrolyse	97
5.4	Membranverfahren	98
5.4.1	Einleitung	98
5.4.2	Mikrofiltration	101
5.4.3	Ultrafiltration	102
5.4.4	Nanofiltration	102
5.4.5	Umkehrosmose	103
5.4.6	SPARRO-Prozess (<i>slurry precipitation and recycle reverse osmosis</i>)	104
5.5	SAVMIN™-Verfahren („Ettringit-Ausfällung“)	105
5.6	Schwertmannit-Verfahren	107
5.7	Bioreaktoren (Fermenter)	108
5.8	Ionenaustauscher	110
5.9	Flotations-Flüssig-Flüssig-Extrahierung (F-LLX: Flotation Liquid-Liquid Extraction; VEP: Vale Extraction Process)	112
5.10	Eutektische Gefrierkristallisation	113
6	Passive Methoden zur Behandlung von Grubenwasser	116
6.1	Hinweis	116
6.2	Was ist passive Grubenwasserreinigung?	118
6.3	Anoxischer Karbonatkanal (<i>anoxic limestone drain, ALD</i>)	120
6.4	Oxischer Karbonatkanal (<i>oxic limestone drain, OLD</i>)	122
6.5	Offener Karbonatkanal (<i>open limestone channel, OLC</i>)	123
6.6	Aerobes konstruiertes Feuchtgebiet (<i>aerobic wetland, reed bed</i>)	124
6.7	Anaerobes konstruiertes Feuchtgebiet (<i>anaerobic wetland, compost wetland</i>)	126
6.8	Reduzierende Alkalinitätssysteme (reducing and alkalinity producing systems: RAPS; successive alkalinity producing systems: SAPS; sulfate reducing bioreactor)	128
6.9	Absetzbecken (settlement lagoon)	129
6.10	Permeable reaktive Wände (Durchströmte Reinigungswände)	130
6.11	Oxidationssysteme (Kaskaden, Belüfter, TROMPE)	131
7	Alternative Methoden zum Management von Grubenwasser	133

7.1	Gedanken über alternative Methoden, deren Anwendung im deutschen Sprachraum und ein Grubenwasserinventar	133
7.2	Kontrollierte Natürliche Selbstreinigung.....	136
7.3	Änderung der Abbaubedingungen.....	140
7.4	Biometallurgie, Geobiotechnologie oder Biomimetik.....	140
8	<i>In situ</i> Sanierungsmaßnahmen	142
8.1	In-Lake Verfahren	142
8.1.1	Einleitung.....	142
8.1.2	<i>In-lake</i> -Kalkung.....	142
8.1.3	„Enclosures“ (Umfassungen)	142
8.1.4	Elektrochemische Behandlung	143
8.2	Chemische Behandlung von sauren Seen.....	144
8.3	Rückspülung von Schlämmen, Reststoffen oder Kalkmilch.....	147
8.4	Sanierung verunreinigter Fließgewässer.....	149
8.5	<i>In-situ</i> -Sanierung von uranhaltigen Gruben- und Sickerwässern.....	150
8.6	Mischung pyrithaltiger Substrate mit alkalischem Material.....	151
9	Restnutzung der Sanierungsobjekte oder Aufbereitungsrückstände	153
9.1	Nutzung der Sanierungsobjekte.....	153
9.2	Aufbereitungsrückstände als Wertstoffe.....	157
10	Potentielle Anwendungen für die Lausitz.....	163
11	Begriffserklärung/Glossarium/Abkürzungen.....	164
11.1	Einleitende Hinweise	164
11.2	Begriffe	164
11.3	Abkürzungsverzeichnis	164
12	Literatur	166

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flussdiagramm für das „Internet of Mine Water“.....	28
Abbildung 2: Charakteristisches First-Flush-Scenario am Beispiel des Rothschönberger Stollens in Sachsen (verändert aus Wolkersdorfer 2008)	34
Abbildung 3: Begriffe und pH-Werte, die im Zusammenhang mit Säuren- und Basenkapazität bei Grubenwässern international und national üblicherweise verwendet werden.....	39
Abbildung 4: Schematische Darstellung der abiotischen Pyrit- und Markasitoxidation (verändert nach KESTER ET AL. 1975 in STUMM & MORGAN 1996; SINGER & STUMM 1970)	43
Abbildung 5: Tropfen sauren Grubenwassers mit pH 2 an der Firste eines Stollens im Besucherbergwerk Grube Glasebach in Straßberg/Harz. 2. Sohle, Bereich des Pyritganges. Bildbreite ca. 20 cm.....	45
Abbildung 6: Ficklin Diagramm mit Grubenwässern aus Colorado/USA (verändert aus FICKLIN ET AL. 1992). Blau hinterlegt sind alle von Ficklin im Umfeld von Bergwerken untersuchten Wässer.....	46
Abbildung 7: Erweitertes Younger-Rees-Diagramm (YOUNGER 1995, S. S106, 2007, S. 98; REES ET AL. 2002). I: saure Lösungswässer von Halden, Absetzteichen und oberflächennahen Abbauen in pyrithaltigen Gesteinen oder Sedimenten mit Luftkontakt; II: überwiegend frische, oberflächennahe eisenhaltige Grubenwässer; III: neutralisierte, ehemals saure Grubenwässer;	

IV: salinare Grubenwässer, zumeist aus Tiefbohrungen; V: Bereich in dem nur wenige Grubenwässer zu finden sind.....	48
Abbildung 8: Mögliche Entwicklung der Grubenwasserqualität in einem Bergwerk, in dem der Pyritgehalt den der Karbonate übersteigt. Der zweite pH-Wert-Anstieg ist auf unterschiedliche Pufferprozesse zurückzuführen und die Tatsache, dass der Pyrit weitgehend verwittert ist (verändert nach YOUNGER ET AL. 2002).....	53
Abbildung 9: Durchflussmessung mit einem akustisch-digitalen Strömungsmessgerät in einem durch Grubenwasser beeinflussten Bach (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada). Der Bearbeiter steht korrekt abstromig des Messgeräts und hält das Gerät weit weg vom Körper, um den Durchfluss möglichst nicht zu beeinträchtigen.	53
Abbildung 10: Partikel im Wasser und Filtertechniken. Eingezeichnet die Grenzen von 0,02, 0,20 und 0,45 μm Membranfiltern.....	56
Abbildung 11: Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit durch Verockerung und Biofouling an einer online Sonde. Im Verlauf von neun Wochen vermindert sich die elektrische Leitfähigkeit um $0,7 \text{ mS cm}^{-1}$. Zum Vergleich die Einzelmessungen mit einem Handmessgerät. Eine Auswertung der Messung im Rahmen eines Salztracertests war nicht möglich.....	58
Abbildung 12: Formen, in denen Metallspezies vorkommen (verändert nach STUMM & MORGAN 1996).....	60
Abbildung 13: Probenahmeabfälle eines weniger umweltbewussten Kollegen (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada – aber nicht einzigartig nur für dort).	63
Abbildung 14: Ergebnis einer chemisch-thermodynamischen Berechnung mit PHREEQC (Phreeqc 3.0.0-7430). Berechnungsergebnis der elektrischen Leitfähigkeit hier farblich hervorgehoben.	64
Abbildung 15: Falsch installiertes Messwehr an der IMPI Pilotanlage Middleburg in der Provinz Gauteng, Südafrika. An der Wehrplatte fehlt die abgeschrägte, wasserseitige Abrisskante.	68
Abbildung 16: Falsch konstruiertes Messwehr für einen Grubenwasseraustritt des 1B Mine Pools auf der Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada. Die Wehrplatte ist zu dick (2 cm), besteht aus nicht rostfreiem Material und es fehlt die abgeschrägte, wasserseitige Abrisskante. Das Messwehr war über einen Zeitraum von ca. 1 Jahr im Einsatz um Durchflüsse mit „hoher Genauigkeit“ zu messen.	70
Abbildung 17: Durchflussmessungen in einem offenen Gerinne mittels 4-Lamellen-3-Punkt-Methode und präferentiell Durchfluss in der rechten unteren Ecke (in Fließrichtung gesehen; die Abbildung ist ein Schnitt gegen die Fließrichtung; Geschwindigkeit in m/s). Die Ein-Punkt-Lamellenmethode in der Mitte des Gerinnes lieferte um 20 % zu niedrige Messwerte gegenüber der Salzverdünnungsmethode. Der Wasserstand im Gerinne betrug am Stichtag 15 cm (Gernrode/Harz; Auslauf Hagenbachstollen, 2003-10-15).....	70
Abbildung 18: Photometrische vor-Ort-Analyse von Gesamteisen und Fe^{2+}	72
Abbildung 19: Aluminiumkonzentrationen in sequentiell gefiltertem Grubenwasser aus dem 1 B Mine Pool. Von den $970 \pm 184 \mu\text{g/L}$ 0,45 μm gefiltertem Al liegen noch $750 \pm 148 \mu\text{g/L}$ kolloidal gebunden vor (Bohrloch B183, Cape Breton Insel, Kanada).....	73
Abbildung 20: Kalkungs- und Kompostversuche mit saurem Grubenwasser (100 L Tank, ca. 5 kg Mist oder Kalk). Ein stabiler pH-Wert von 7 wird hier bereits nach 2...8 Stunden erreicht, da ein Großteil der Azidität von CO_2 im Grubenwasser stammt. Kinetisch: Wasser wurde regelmäßig gerührt; statisch: Wasser wurde nicht gerührt).....	77
Abbildung 21: Graphische Entscheidungshilfe für und wider aktiver oder passiver Wasserreinigung. Die Grenzen zwischen den Verfahren müssen als unscharf betrachtet werden. Azidität in Millimol, Fe und Zn in mg/L (verändert nach ERMITE 2004; YOUNGER 2002).	78
Abbildung 22: Klassifikation von Grubenwässern aus unterschiedlichen Uranbergwerken auf Basis von Quotienten aus U, As und Ca. Blaue Kreise sind Sicker- und Infiltrationswässer,	

rote Kreise Grubenwässer. Die Rauten zeigen zum Vergleich Grubenwässer zweier anderer Uranbergwerke 79

Abbildung 23: Skatterdiagramm der Uran- und Arsenmassenkonzentrationen im Uranbergwerk A. Grün eingezeichnet die Einleitgrenzwerte und Überwachungswerte der Grubenwasserreinigungsanlage. Das blau hinterlegte Feld entspricht den Uran- und Arsenmassenkonzentrationen der Sicker- und Infiltrationswässer auf Basis der statistischen Auswertung auf der Basis der Abbildung 22. Anfänglich war der Grenzwert für Arsen 0,2 mg/L. Durch die Anhebung des Grenzwerts werden weniger Infiltrations- und Sickerwässer gereinigt 80

Abbildung 24: Flussdiagramm für die wichtigsten aktiven Grubenwasserreinigungsmethoden (verändert und ergänzt nach YOUNGER ET AL. 2002; JACOBS & PULLES 2007).^{1,2}unterschiedliche Entscheidungswege 82

Abbildung 25: Pumpen für die Chemikalienzufuhr in einer aktiven Grubenwasserreinigungsanlage (Straßberg/Harz) 83

Abbildung 26: pH-Wert-abhängige Löslichkeit von Metallhydroxiden (verändert und ergänzt nach CRAVOTTA 2008; Originaldaten erhalten von Charles A. Cravotta III, pers. Komm. 2013) 85

Abbildung 27: Beispiele für pH-Wert-abhängige Sorption von Metallkationen an Eisenhydroxide. $[Fe_{tot}] = 10^{-3}$ mol, $[Me] = 5 \times 10^{-7}$ mol; $I = 0,1$ mol NaNO₃ (nach STUMM & MORGAN 1996, S. 543; DZOMBAK & MOREL 1990) 85

Abbildung 28: Abhängigkeit der Investitionskosten einer aktiven Grubenwasserreinigungsanlage von der aufzubereitenden Menge an Grubenwasser (nach MORIN & HUTT 2006) 88

Abbildung 29: Prinzip der konventionellen Grubenwasserreinigung (Dünnschlammverfahren). „Kalkhydrat“ steht hier stellvertretend für jedes beliebige verwendbare alkalische Material 89

Abbildung 30: Belüftung von Grubenwasser in einer Dünnschlammalage (Grubenwasserreinigungsanlage „Schwarze Pumpe“, Lausitz) 91

Abbildung 31: Durch Filterpressen entwässerter Schlamm (Sauerwasserreinigungsanlage Flughafen Halifax, Neuschottland, Kanada; Bildbreite ca. 1 m) 91

Abbildung 32: Prinzip des klassischen Dickschlammverfahrens mit teilweiser Rückführung des Schlammes. „Kalkhydrat“ steht hier stellvertretend für jedes beliebige verwendbare alkalische Material 92

Abbildung 33: Schlammsammeltank der ehemaligen aktiven Grubenwasserreinigungsanlage Horden (County Durham, England) 93

Abbildung 34: Blockdiagramm der Grubenwasserreinigungsanlage mit Elektrokoagulation am Kohlenbergwerk „Glubokaya“ (Глубокая) bei Donezk im Donezbecken (verändert aus KALAYEV ET AL. 2006; FR: Filterrückstand; AR: Abdampfrückstand ohne Filterrückstand) 95

Abbildung 35: Anzahl der Publikationen über Wasserreinigung mit Membrantechnologie zwischen 1989 und 2012. Auf der rechten Achse die Anzahl derer die grubenwasserrelevant sind (Quelle: Thomson Reuters „Science Citation Index Expanded“) 99

Abbildung 36: Porenweiten unterschiedlicher Membranfilter und Auswahl der zurückgehaltenen Stoffe. Abstand der Membranen in der Grafik entspricht der logarithmischen Porenweite. Rückhaltung von Stoffen basierend auf SCHÄFER ET AL. (2006, S. 2) 100

Abbildung 37: Ultrafiltrationseinheit der Grubenwasserreinigungsanlage eMalaheni in der Provinz Gauteng/Südafrika 102

Abbildung 38: Umkehrosmoseeinheit der Grubenwasserreinigungsanlage eMalaheni in der Provinz Gauteng/Südafrika (vgl. Abbildung 72) 104

Abbildung 39: Ablaufdiagramm für den SPARRO-Prozess (verändert nach JUBY & SCHUTTE 2000; JUBY ET AL. 1996) 105

Abbildung 40: Stabilitätsdiagramm von Ettringit im System CaO/Al ₂ O ₃ /SO ₃ /H ₂ O (in die Al(OH) ₄ -Ebene projiziert, {Al(OH) ₄ } = 0; verändert nach HAMPSOIM & BAILEY 1982, Fig. 1; optimaler pH-Wert-Bereich von 11,6...12,0 ergänzt nach SMIT 1999).	107
Abbildung 41: SAVMIN™ Pilotanlage am Mogale Goldbergwerk der Western Utilities Corporation in Südafrika (aus Roger Paul: „Presentation to the Parliamentary Committee on Water and Environmental Affairs“ – 7 & 8 September 2011).....	107
Abbildung 42: Schwertmannit auf Aufwuchselementen (links, Bildbreite ca. 1 m) und Mikrobiell hergestellter Schwertmannit (rechts, Bildbreite etwa 15 cm; Fotos: Eberhard Janneck).....	108
Abbildung 43: Verwendete und empfohlene pH-Werte für die selektive Fällung von Metallen und Arsen als Sulfide (nach Kaksonen & Sahinkaya 2012 mit Daten von Hammack et al. 1994; Govind et al. 1997; Tabak et al. 2003; Kaksonen & Puhakka 2007).	109
Abbildung 44: Industrieller Ionenaustauscher zur Abwasserbehandlung aus der Kupferelektrolyse in den Montanwerken Brixlegg/Tirol.....	111
Abbildung 45: Verschiedene Kunstharze für Ionenaustauscher (LANXESS Deutschland GmbH).....	111
Abbildung 46: Vergleich der Sulfatentfernung zwischen F-LLX und anderen Reinigungsverfahren (nach MONZYK ET AL. 2010).....	113
Abbildung 47: Wasserreinigungsanlage zur eutektischen Gefrierkristallisation auf dem Soshanguve Campus der Technischen Universität Pretoria (Tshwane University of Technology; HybridICE-Verfahren).....	114
Abbildung 48: Teil der passiven Grubenwasserreinigungsanlage für die Abraumhalde an der Zeche Enos (Pike County, Indiana, USA). Die Funktionsweise des aeroben konstruierten Feuchtgebiets ist in BEHUM ET AL. (2008) beschrieben. Das Fotocomposite zeigt das „Canal Aerobic Wetland“ im insgesamt 6,5 ha großen konstruierten Enos Ost Feuchtgebiet.	117
Abbildung 49: Flussdiagramm für passive Grubenwasserreinigungsverfahren (verändert nach HEDIN ET AL. 1994; SKOUSEN ET AL. 1998, 2000).....	119
Abbildung 50: Anoxischer Karbonatkanal während der Konstruktionsphase (Foto: Jeff Skouson).....	121
Abbildung 51: Offener Karbonatkanal mit Eisenhydroxidausfällungen am Grubenwasseraustritt des ehemaligen Kohlenbergwerks Dominion № 11 auf der Cape Breton Insel, Neuschottland, Canada.	123
Abbildung 52: Zulauf (links) und Ablauf (rechts) des aeroben konstruierten Feuchtgebiets Neville Street (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada). Das Wasser fließt verrockert und metallreich in das konstruierte Feuchtgebiet (links) und verlässt es kristallklar und mit deutlich verminderter Metallfracht wieder (rechts).	125
Abbildung 53: Probenahmepunkte der Tabelle 16 in dem konstruierten anaeroben Feuchtgebiet Westmoreland County, Pennsylvania, USA (nach HEDIN ET AL. 1988).....	127
Abbildung 54: Erstes europäisches anaerobes konstruiertes Feuchtgebiet Quaking Houses (County Durham, England, Vereinigtes Königreich). Pflanzenbewuchs fehlt, da der Schlamm nach 10 Jahren Betriebszeit ausgetauscht worden war.....	128
Abbildung 55: Durch Gasaufstieg hervorgerufene Kanäle auf der Oberfläche des organischen Substrats im RAPS Bowden Close, Landkreis Durham, England. Durchmesser der Kanäle im Zentimeterbereich; Bildbreite in der Mitte etwa 3 m.....	129
Abbildung 56: Absetzteich an der ehemaligen Grubenwasserreinigungsanlage Straßberg/Harz. Die Grünfärbung wird durch suspendierten Kalk.....	130
Abbildung 57: Oxidationskaskade des Ventilatorstollens an der Leitzach, Oberbayern. Durchfluss etwa 2 m ³ /min. Breite des Kanals etwa 1 m.....	132
Abbildung 58: Natürliche Selbstreinigung am Beispiel eines Grubenwasseraustritts in Bayern (Phillipstollen an der Leitzach). Links: Austritt aus dem verbrochenen Stollenmundloch; Mitte: Nach einem Fließweg von 5 m, Rechts: nach einem Fließweg von 20	

m. Schon kurz nach dem Zulauf in die Vorflut Leitzach lässt sich visuell kein Eisen mehr feststellen.....	133
Abbildung 59: William Simon (links mit Gehstock) Koordinator der <i>Animas River Stakeholders Group</i> (Colorado, USA) erklärt interessierten Fachkollegen die Arbeit einer Gruppe Freiwilliger bei der Sanierung von Gewässern, die durch Sauerwässer aus dem ehemaligen Goldbergbau kontaminiert sind.....	135
Abbildung 60: Natürliche Selbstreinigung (natural attenuation, First Flush) am Buttonwood Stollen, einem der Hauptaustritte von Grubenwasser im Wyoming Becken von Ost Pennsylvanien, USA (aus WOLKERSDORFER 2008, verändert nach LADWIG ET AL. 1984 und ergänzt mit Daten der USGS Wasserdatenbank; für die Zeit nach 1980 lagen nur vier Einzelmessung vor, sodass sich keine Minimal- und Maximalflächen darstellen ließen).	137
Abbildung 61: Entscheidungsbaum für kontrollierte natürliche Selbstreinigung (nach ERMITE CONSORTIUM 2004).....	138
Abbildung 62: links: Auffanggraben der kupferhaltige Lösung aus der Haldenlaugung; rechts: Vorbereitung einer Halde zur mikrobiologisch unterstützten sauren Laugung kupferreicher Erze (Kupferbergwerk El Salvador der Codelco in Chile).....	141
Abbildung 63: Umfassungen („Makrokosmen“) unterschiedlicher Größe im Restsee (Foto: Peter Radke, LMBV).....	143
Abbildung 64: Prinzip der elektrobiologischen Wasserbehandlung (verändert nach Firmenprospekt Inotec Inc., Salt Lake City, USA).....	144
Abbildung 65: Einspülen von gelöschtem Kalk in den Scheibesee im November 2010 über Schlauchleitungen und eine landgestützte Zugabestation (Bildbreite etwa 500 m; Foto: Peter Radke, LMBV).....	146
Abbildung 66: Diffuser Austritt von bergbaubeeinflusstem Grundwasser in den Cadeganbach (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada; Bildbreite ca. 1 Meter).	150
Abbildung 67: Biosphärenprojekt „Eden“ in einem ehemaligen Kaolintagebau in Cornwall/Vereinigtes Königreich (Foto: Jürgen Matern; Wikimedia Commons, CC-BY-3.0.)....	153
Abbildung 68: Premier Coal Flusskrebsaufzucht in Westaustralien. Links: Aufzuchtbecken; rechts: Flusskrebs (<i>Cherax tenuimanus</i>).....	154
Abbildung 69: Hinweisschild im Bereich der geothermalen Hauptbohrungen in die abgesoffenen Kohlenbergwerke von Springhill/Neuschottland, Kanada.....	155
Abbildung 70: Ablauf der Grubenwasseraufbereitung in der Anlage in Dębieńsko/Polen (nach ERICSSON & HALLMANS 1996).....	159
Abbildung 71: Halden mit Ocker aus einer passiven Grubenwasserreinigung nach dem Entwässern und Trocknen (links) und getrockneter sowie gebrannter Ocker (rechts; Fotos: Bob Hedin).....	160
Abbildung 72: Grubenwasseraufbereitungsanlage eMalahleni. Von links oben nach rechts unten: Vorreinigung (im Hintergrund links das Laugenbecken und rechts die Kohlenmine); Umkehrrosmose; Gebäude aus Gips; in der Anlage hergestelltes Mineralwasser (Provinz Gauteng/Südafrika).....	161
Abbildung 73: Prinzip der Grubenwasserreinigungsanlagen eMalahleni und Kromdraai (Provinz Gauteng/Südafrika; aus KARAKATSANIS & COGHO 2010).....	162

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zeitschriften und on-line-Quellen, die negative oder nicht erfolgreiche Ergebnisse von Experimenten publizieren.....	25
Tabelle 2: Definition von Begriffen im Zusammenhang mit Oberflächen- und Fällungsreaktionen sowie ausgewählte Literatur.	41

Tabelle 3: Vor-Ort-Parameter im Rehbach im Mai 2008. el. Leitfähigkeit: elektrische Leitfähigkeit; ALD: anoxic limestone drain (Anoxischer Karbonatkanal).....	50
Tabelle 4: Numerische chemisch-thermodynamische Modelle, sortiert nach Aktualität der Version. Der Funktionsumfang der einzelnen Modelle und deren Handhabung sowie Lizenzart unterscheiden sich teilweise erheblich. Details finden sich auf den angegebenen Internetseiten.....	52
Tabelle 5: Parameter, die nach LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH (2011) im Grubenwasser erfasst werden sollen. Diskussion problematischer Begriffe oder Parameter erfolgt an unterschiedlichen Stellen im Text. Der Autor sieht diese Tabelle nicht als generelle Handlungsempfehlung an, sondern verweist auf Kapitel 4.3.....	57
Tabelle 6: Ausdrücke, die bei der Eisenanalyse in Grubenwasser verwendet werden sollten. Diese Bezeichnungen sollten analog für andere Inhaltsstoffe verwendet werden. Zusätzlich muss die Filtergröße (z.B. 0,02 µm; 0,2 µm; 0,45 µm) und das Filtermaterial angegeben werden.....	60
Tabelle 7: Unerlässliche Parameter, die bei der Probenahme von Grubenwasser erfasst werden sollten. Details in Kapitel 4.3.....	63
Tabelle 8: Koeffizienten für die Berechnung des Redoxpotentials nach Gleichung 7.....	74
Tabelle 9: Ausgewählte alkalische Materialien die sich zur Neutralisation von Grubenwasser eignen (verändert und ergänzt nach SKOUSEN ET AL. 2000; COULTON ET AL. 2003). t Azidität: CaCO ₃ -Äquivalente. aquaC (KALKA 2004) ist in der Lage, 18 verschiedene alkalisch wirkende Materialien numerisch zu simulieren. Diese Tabelle wird von verschiedenen Autoren verwendet ohne eine exakte Quelle anzugeben.....	86
Tabelle 10: Notwendige Alkalimenge um den pH-Wert des Grubenwassers der Zeche Horden (County Durham, England) auf 8 bis 8,5 anzuheben (aus CROXFORD ET AL. 2004, Tabelle 4).	86
Tabelle 11: Zusammenstellung von Reinigungsprozessen zur Neutralisierung von Grubenwasser.....	87
Tabelle 12: Oftmals verwendete Flockungsmittel oder Flockungshilfsmittel (nach ^a SKOUSEN ET AL. 1998; ^b FU & WANG 2011).....	90
Tabelle 13: Zusammenstellung von minimalen pH-Werten, die nötig sind um Metalle aus dem Grubenwasser ausfallen zu lassen und um Konzentrationen von unter 1 mg/L zu erreichen (ohne Berücksichtigung von Sorption oder Ko-Präzipitation). Diese Tabelle wird in den verschiedensten Publikationen wiederholt, ohne die ursprüngliche Quelle zu nennen (z.B. SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS 1973; Brown et al. 2002; JACOBS & PULLES 2007).	90
Tabelle 14: Ausgewählte charakteristische Eigenschaften von Membranverfahren sowie der Elektrodialyse (aus den im Text genannten Quellen zusammen gestellt).....	99
Tabelle 15: Liste an Ionen, die Gitterplätze im Ettringit diadach ersetzen können (aus GOUGAR ET AL. 1996, Tabelle 3)	106
Tabelle 16: Empirische Reinigungsrationen R_A von aeroben („alkalisch“) und anaeroben („azidisch“) konstruierten Feuchtgebieten (HEDIN ET AL. 1994). Die Azidität ist in der Einheit g CaCO ₃ -Äquivalent angegeben (c_{azi-eq} [g/L] = 50,04 · k_B [mol/L]). Bei der Wasserklassierung handelt es sich um die in Kapitel 3.2.9 erläuterte Klassierung.	126
Tabelle 17: Chemismus des Grubenwassers in Verlauf eines konstruierten anaeroben Feuchtgebiets (Westmoreland County, Pennsylvania, USA; HEDIN ET AL. 1988, Probenahme 1987-10-07 in Abbildung 53).....	127
Tabelle 18: Ausgewählte Leitparameter der Sächsischen Stollendatenbank (aktualisiert bis 2009).	135
Tabelle 19: Auswahl von sauren Seen, deren Wasserqualität durch die Zugabe von Chemikalien verändert wurde (verändert und ergänzt aus GELLER ET AL. 2013).	146

Tabelle 20: Kostenvergleich einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage mit Eisenoxidgewinnung und einer konventionellen Dünnschlamm anlage (nach pers. komm. Bob Hedin 2008). *Endlagerkosten wenn der Schlamm nicht vermarktbare sein sollte.160

Rechtlicher Hinweis Ein Großteil der genannten Verfahren zur Grubenwasserreinigung ist patentrechtlich geschützt. Aus dem Fehlen eines Hinweises auf das Patent sollte nicht geschlossen werden, dass sich das Verfahren von jedermann frei verwenden ließe. Dies gilt auch für eingetragene Markennamen, die nicht in jedem Fall gekennzeichnet sind. Im Zweifelsfalle sollten die Datenbank des Europäischen Patentamts, die Internetsuchseiten von Google Patents oder ein Patentanwalt zu Rate gezogen werden. Weiterhin fühlt sich der Autor nicht dafür verantwortlich, wenn eine Anlage nicht funktioniert, obwohl sie diesem Handbuch konform errichtet ist. Es obliegt jedem Bearbeiter, zusätzlich die angeführte Literatur oder einen Experten zu befragen. Sollte eine Anlage, die auf diesem Handbuch beruht, hingegen einwandfrei funktionieren, nehme ich die Lorbeeren dafür gerne entgegen.

Firmennamen Jegliche Verwendung von Handels-, Firmen- oder Produktnamen ist nur für beschreibende Zwecke und impliziert nicht meine oder die Billigung des Auftraggebers. Ich unterhalte zu keiner der aufgeführten Firmen wirtschaftliche Beziehungen oder habe irgendwelche Produkte oder Leistungen kostenfrei erhalten, um sie hier vorzustellen.

Hinweis zum Gender-Mainstream Ich habe auf eine durchgängige Nennung der weiblichen und männlichen Form verzichtet, um den Text für meine LeserInnen leichter lesbar zu machen. Selbstverständlich beziehen sich sämtliche Beispiele, Erläuterungen oder Fehlerpotentiale in der Regel auf beide Geschlechter.

0 Zusammenfassung | Abstract | Shrnutí

0.1 Deutsche Zusammenfassung

Anlass dieser Zusammenstellung von Reinigungsverfahren für Grubenwasser ist das Deutsch-Tschechische Gemeinschaftsprojekt VODAMIN. Dieses hat sich zum Ziel gesetzt, die Auswirkungen der Bergbauaktivitäten auf die Wasserqualität von Grund- und Oberflächenwässer zu untersuchen. Innerhalb des Arbeitspaketes 4 sollen Reinigungsverfahren für Grubenwasser vorgestellt und wenn möglich bewertet werden. Ziel des folgenden Berichts ist daher, auf eine Reihe von Verfahrensweisen zur Beurteilung von Grubenwasser einzugehen und es werden die derzeit bekannten Methoden und Systeme zur Reinigung von Grubenwasser vorgestellt. Zunächst wird in einem Überblick dargelegt, was Grubenwasser ist, wie es klassifiziert werden kann und wie eine korrekte Probenahme zu erfolgen hat. Danach folgt eine Zusammenstellung der bekannten Methoden zur Reinigung von Grubenwasser, basierend auf der international üblichen Einteilung in aktive und passive Verfahren, natürliche Selbstreinigung sowie *in-situ* Maßnahmen. Am Ende findet sich eine Darstellung von alternativen Nutzungsmöglichkeiten für aufgelassene Bergwerke, die auf das Grubenwasser abzielt. Eingestreute, glossenartige Beiträge beleuchten mögliche Fallstricke der Probenahme oder des Managements.

Methodisch wurden dazu etwa 2000 Publikationen durchgesehen und darauf basierend eine Zusammenstellung aller wichtigen, derzeit bekannten Verfahren gegeben. Ein umfassendes Literaturverzeichnis mit über 600 Einträgen erlaubt es dem Leser, weitergehende Informationen einzuholen. Da der Zugang zu Literatur individuell verschieden ist, gibt es zu jedem Verfahren stets mehrere Zitate, sodass in jedem Fall eine Publikation zum Nachlesen gefunden werden sollte.

Ergebnis der Recherchen ist, dass Grubenwasser weltweit gesehen einer der volumenmäßig größten Abfallströme darstellt, aber nicht in jedem Fall kontaminiert ist. Tausende Kilometer an Gewässern, ausgedehnte Flächen in Naturschutzgebieten und unzählige Grundwasserleiter sind durch saures oder (semi-)metallhaltiges Grubenwasser verunreinigt oder potentiell gefährdet. Um die negativen Auswirkungen auf die Ökosphäre und Anthroposphäre so gering wie möglich zu halten, ist es daher unerlässlich, verunreinigtes Grubenwasser derart aufzubereiten, dass die Auswirkungen auf die Umwelt auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben oder vollständig unterbunden werden. Überall dort, wo daher finanzielle Mittel vorhanden sind, um Grubenwasser auf eine annehmbare Wasserqualität zu reinigen, werden Anlagen oder Systeme errichtet, die dazu in der Lage sind.

Bislang ist es nur eingeschränkt möglich, anhand der Wasseranalyse eine exakte Bemessung des Reinigungssystems zu planen. Daher sind vor einer Vollinstallation oftmals Laborversuche und Pilotanlagen notwendig, um die optimale Anlagenkonfiguration zu ermitteln. Künftige Forschungen und Entwicklungen sollten daher auf ein optimiertes Prozessverständnis abzielen um dem Ziel einer integrierten Grubenwasserreinigung näher zu kommen. Dazu könnte auch das „Internet of Mine Water“ beitragen, in dem alle relevanten Komponenten des Grubenwassermanagements zusammengefasst sind.

Zur Planung einer Grubenwasserreinigungsanlage ist eine zuverlässige Probenahme unerlässlich. Obwohl es keine allgemein anerkannte Verfahrensweise gibt, haben sich Firmenstandards eingespielt, die weitgehend auf nationalen oder internationalen Standards beruhen. Einige Parameter sind grundsätzlich bei jeder Probenahme zu ermitteln, wohingegen andere nach Bedarf ermittelt werden können. Im Bericht wird auf die gängigsten Parameter eingegangen und dargelegt wie eine korrekte Probenahme und Messung von vor-Ort-Parametern zu erfolgen hat.

Insgesamt werden neun Gruppen von aktiven Reinigungsverfahren vorgestellt, die derzeit angewendet werden oder sich in fortgeschrittenen Entwicklungsstadien befinden. Darunter die Neutralisation, elektrochemische Verfahren, Membrananwendungen und einige bislang weniger bekannte Methoden. Auf spezielle Varianten, die meist aus patentrechtlichen Gründen zum Einsatz kommen, sich aber nur minimal von anderen Verfahren unterscheiden, wird dabei nicht eingegangen. Von den passiven Verfahren werden ebenfalls neun vorgestellt. Dabei handelt es sich

um Karbonatkanäle, konstruierte Feuchtgebiete, permeable reaktive Wände und reduzierende Alkalinitätssysteme. Verfahren, die bislang nur an einem oder zwei Standorten zum Einsatz kamen oder sich in einem sehr frühen Entwicklungsstadium befinden, bleiben dabei weitgehend außen vor. Vier alternative Methoden, die ein erhebliches Entwicklungspotential aufweisen, leiten über zu *in-situ* Maßnahmen in Tagebauen und Untertagebergwerken. Zu den alternativen Methoden zählen natürliche Selbstreinigung, Änderung der Abbaubedingungen oder die im Anfangsstadium stehenden biometallurgischen Verfahren. Von den *in-situ* Methoden werden die unterschiedlichen *in-lake*-Verfahren sowie die Rückspülung von Reststoffen näher beschrieben.

Abschließend folgt eine Zusammenstellung von alternativen Nutzungsmöglichkeiten. Diese sind aufgeteilt in Nutzung der aufgelassenen Bergwerke selbst und Nutzung der Reststoffe, die bei der Grubenwasseraufbereitung anfallen.

Was ist künftig notwendig? Vor allem die Zusammenarbeit zwischen den Forschungs- und entwicklungsgruppen sollte optimiert werden, sodass doppelte Forschungen nicht mehr vorkommen. Dazu müssen die jeweiligen Gruppen intensivere Literaturarbeit betreiben, denn eine Vielzahl der Doppelforschung beruht auf unzureichender Kenntnis der Literatur und der Ergebnisse anderer Forschungen oder Entwicklungen. Außerdem ist es nicht nötig, Entwicklungen oder Forschungen in Bereichen zu betreiben, in denen es bereits annehmbare Lösungen gibt. Vor allem sollten die Forschungsinitiativen die Lücken der bekannten Methoden füllen, anstatt die gleichen Forschungsansätze der Vorgänger zu verwenden. Zukunftsweisend dahingehend sind Membranmethoden, wo wir integrative Ansätze und selektive Membranen benötigen. Es ist nicht zielführend, zu zeigen, dass ein bestimmtes Grubenwasser mittels Membrantechnologie gereinigt werden kann. Vielmehr stellt sich die Frage, welche generelle Optimierung ist nötig um die Lebensdauer der Membranen zu erhöhen und potentielle Metalle aus dem Grubenwasser zu gewinnen. Weitere Forschung und Entwicklung ist bei den Sensoren nötig, bei den Ionenaustauschern und der elektrochemischen Grubenwasserreinigung. Und schließlich muss es eine Intensivierung der Forschung im Bereich Nano- und Biotechnologie geben, ohne allerdings die mikrobiologischen Forschungen der 1960er bis 1990er Jahre zu wiederholen. Ziel sollte die Valorisierung von Grubenwasser sein und nicht mehr eine Betrachtung aus der Sicht der Reinigung des Wassers heraus. Und schließlich sollte den passiven Reinigungsmethoden ein höherer Stellenwert eingeräumt werden, was aber nur dann gelingen kann, wenn die Unterschiede der einzelnen Methoden hinreichend verinnerlicht sind und wenn die internationalen Erfahrungen systematisch umgesetzt werden. Dazu ist es notwendig, die grundsätzlichen Unterschiede zwischen Pflanzenkläranlagen für kommunale Abwässer und Konstruierten Feuchtgebieten für Grubenwasser zu erkennen.

0.2 English Abstract (Short version)

The following report highlights a number of procedures for the assessment of mine water and presents the currently known methods and systems for the treatment of mine water. In the first part, an overview about mine water, its classification and proper sampling will be given. This is followed by a compilation of the known methods for mine water treatment, based on the international classification into active and passive methods, natural attenuation and *in-situ* methods. At the end a presentation of alternative uses for abandoned mines is given, focusing on mine water. Interspersed, apostil-like contributions enlighten potential pitfalls of sampling or management.

Mine water is seen as one of the world's largest waste streams by volume, but not all of them are contaminated. Thousands of kilometers of water courses, extensive areas in nature reserves and countless aquifers are contaminated by acid or (semi-)metal-containing mine water or are potentially at risk. To minimize negative impacts on the ecosphere and anthroposphere, it is essential to treat contaminated mine water such that the impact on the environment is kept to a minimum or even completely prevented. Therefore, wherever funds are available to treat mine water to an acceptable water quality, plants or systems are built to do so.

So far, planning a treatment system simply based on a chemical water analysis is limited. Therefore, laboratory experiments and pilot plants need to be conducted before a full installation in order to determine the optimal system configuration. Future research and development should therefore aim for an optimized understanding of the processes involved in order to achieve objectives of an integrated approach to mine water purification. In addition, the "Internet of Mine Water" could contribute to reaching this goal, because all relevant components of the mine water management can be considered.

To plan a mine water treatment plant, a reliable sampling protocol is essential. As there is no universally accepted protocol, many companies developed standards, which are largely based on national or international guidelines. In principle, some parameters have to be determined at each sampling time, whereas others can be determined as needed. Within the report, the most common parameters are identified and a correct sampling and measurement of the on-site-parameters will be given.

A total of nine varieties of active treatment methods that are currently used or are in an advanced stages of development will be described. Included are neutralization, electrochemical processes, membrane applications and some less well-known methods. Specific variants which differ only slightly from other methods, and are mostly usage restricted because of patents, will not be described. Of the passive methods also nine will be presented. Of those are limestone channels, constructed wetlands, permeable reactive walls and reducing and alkalinity producing systems. Procedures that were previously only tested at one or two sites or that are in a very early stage of development, will not be described. Four alternative methods that have substantial development potential are described before the *in-situ* measures within open pit and underground mines. Among the alternative methods are natural attenuation, modification of mining methods or biometallurgical processes which are currently in early stage of development. Of the *in-situ* methods, the different in-lake processes and the re-injection of residues from water treatment plants will be described.

Finally a compilation of alternative uses of mines follows. These are divided into the usage of abandoned mines themselves and the use of the residual materials of mine water treatment.

0.3 Česká Resumé (Shrnutí)

Předložená zpráva uvádí řadu postupů pro hodnocení důlních vod a představuje dosud známé metody a systémy čištění důlních vod. V první části je uveden obecný přehled důlních vod, jejich klasifikace a vhodné způsoby vzorkování. Následuje souhrn známých metod čištění důlních vod, rozdělený na základě mezinárodní klasifikace na aktivní a pasivní metody, přirozenou atenuaci a *in-situ* metody. Na závěr jsou představeny alternativní způsoby využití uzavřených dolních děl, se zaměřením na využití důlních vod. Navíc jsou doplněny příklady zdůrazňující potenciální chyby způsobu vzorkování a managementu.

Důlní vody jsou kvůli jejich objemu považovány za jeden z největších zdrojů odpadních vod, ne všechny jsou ale kontaminovány. Tisíce kilometrů vodních toků, rozsáhlá území v přírodních rezervacích a nespočet aquiferů je kontaminováno kyselými důlními vodami nebo důlními vodami s obsahem kovů, případně jsou jimi potenciálně ohroženy. Pro minimalizaci negativních dopadů na ekosféru a antroposféru je proto nezbytné upravovat důlní vody tak, aby byl dopad na životní prostředí minimální nebo žádný. Z tohoto důvodu jsou důlní vody upravovány na přijatelnou kvalitu všude tam, kde jsou dostupné finanční prostředky.

Možnosti plánování systému čištění vod, který je navržen pouze na základě výsledků chemické analýzy vod, jsou zatím omezeny. Před plným provozem systému je potřeba nejdříve provádět laboratorní experimenty a následně využít testování pilotních technologií a určit tak optimální konfiguraci celého systému. Budoucí výzkum a vývoj by proto měl být zaměřen na komplexní pochopení dílčích procesů za účelem zřízení integrovaného systému čištění důlních vod. K dosažení tohoto cíle by mohl přispět i „Internet of Mine Water“, protože takto mohou být vzaty v úvahu všechny složky procesu hospodaření s vodou.

Pro navržení systému čištění důlních vod je nezbytná správná metodika vzorkování. Protože neexistuje žádná všeobecně uznávaná metodika, vyvinula řada firem normy, jež jsou z velké části založeny na národních nebo mezinárodních směrnicích. Během vzorkování musí být některé parametry stanoveny při každém odběru, zatímco jiné mohou být stanoveny podle potřeby. Zpráva zahrnuje nejběžněji stanovované parametry a správnou metodiku vzorkování a měření parametrů *on-site*.

Je zde popsáno celkem devět druhů aktivních metod čištění, jež jsou v současné době používány, nebo jsou v pokročilé fázi vývoje. Zahrnutý jsou neutralizace, elektrochemické procesy, membránové aplikace i některé méně známé metody. Specifické druhy metod, které se jen nepatrně liší od jiných metod, a jejich využití je většinou omezeno kvůli patentové ochraně, nejsou zahrnuty. Z pasivních metod je také popsáno devět druhů. Patří k nim vápencové drenáže, umělé mokřady, propustné reaktivní bariéry a redukční a alkalické systémy. Metody, jež byly testovány pouze na jednom nebo dvou místech, nebo jsou zatím v rané fázi vývoje, nejsou popsány. Dále jsou uvedeny čtyři alternativní metody se značným rozvojovým potenciálem. Mezi alternativní metody patří přirozená atenuace, modifikace těžebních metod nebo biometalurgické procesy, které jsou v současné době v rané fázi vývoje. Navazuje výčet *in-situ* metod využitelných pro povrchové a hlubinné doly. Z *in-situ* metod jsou charakterizovány různé „in-lake“ procesy a zpětná injektáž reziduí z procesu čištění vod.

V závěru jsou uvedeny způsoby alternativního využití dolů. Ty jsou rozděleny jednak na využití samotných uzavřených důlních děl, jednak na využití zbytkových materiálů z procesu čištění důlních vod.

1 Vorwort

Über die Reinigung von Grubenwasser gibt es eine Vielzahl an Literatur und jedes Jahr kommen mehr hinzu, da die Probleme, die mit verunreinigtem Grubenwasser in Zusammenhang stehen zwischenzeitlich weltweit erkannt worden sind. Daher stellt sich zurecht die Frage: Warum noch ein Handbuch? Diese lässt sich einfach beantworten: weil es bisher kein umfassendes in deutscher Sprache gibt. Eine siebenseitige Zusammenfassung hat der viel zu früh verstorbene Kollege Wolfgang Helms (HELM 1995) und zuletzt haben einen sechsundzwanzigseitigen, auf Tagebaue fokussierten Überblick Wilfried Uhlmann und Mitarbeiter gegeben (UHLMANN ET AL. 2001, S. 33–58; die Bearbeiter zitieren weder SENES CONSULTANTS LIMITED 1994 noch LORAX ENVIRONMENTAL 2003). Da sich die Technologie der Grubenwasserreinigung in den zurückliegenden Jahrzehnten in einigen Bereichen grundlegend verändert hat, hätte das vorliegende Handbuch noch umfassender und detaillierter werden können. Ich habe mich jedoch dazu entschieden, nur die jeweiligen Grundzüge der einzelnen Verfahren darzulegen um dann auf die internationale Literatur zu verweisen. Dies mag für denjenigen, der Englisch nur unzureichend beherrscht, wenig befriedigend sein, aber ich habe in der deutschen Version vor Allem auf die Problembereiche hingewiesen, die erfahrungsgemäß beim Anlagenbau auftreten können. Bei der Übersetzung von englischen Textabschnitten habe ich in den Inhalt in leicht lesbares und verständliches Deutsch übertragen – im Einzelfall mag es durchaus andere Übersetzungsmöglichkeiten geben. Die Wichtigkeit der jeweiligen Verfahren, das heißt die Textlänge, ist rein willkürlich gewählt. Im weiteren Sinne heißt das, dass ein langer Text nicht ein wichtiges Verfahren darstellt und ein kurzer ein Unwichtiges. Es heißt lediglich, dass es über die eine Methode mehr zu schreiben gab als über die andere. Einige der Informationen zu Fallbeispielen, die ich hier gebe, haben mir Kollegen und Kolleginnen im Sinne der Chatham House Konvention mitgeteilt. Ihnen allen danke ich dafür, dass sie Ihre Daten unter dieser Prämisse mit mir geteilt haben.

Ich habe diese Zusammenfassung für Bergingenieure, Ingenieure, Geologen, Geoökologen, Behördenvertreter, Umweltaktivisten, Biologen, Studenten und Journalisten geschrieben, die nicht unbedingt über eine umfassende chemisch-physikalische Ausbildung verfügen. Ein grundlegendes Verständnis für die chemischen, physikalischen sowie biologischen Vorgänge, die um uns herum ablaufen oder im Zusammenhang mit Wasser oder Grubenwasseraufbereitung wichtig sind, setzte ich allerdings voraus. Durch das umfassende Literaturverzeichnis sollte es dem interessierten Leser jederzeit möglich sein, sich ergänzende Informationen anzueignen.

Seit wenigen Jahren gibt es mit dem GARD-Guide (Global Acid Rock Drainage) eine relativ umfangreiche, englischsprachige Anleitung, wie man verunreinigtes Grubenwasser verhindern oder behandeln kann (VERBURG ET AL. 2009). Auch dort lassen sich viele Details zu den hier vorgestellten Verfahren nachschlagen. International wird der GARD-Guide mitunter für seine „Industrienähe“ kritisiert – aber genau unter dem Aspekt entstand der Führer: Aufzeigen erprobter Methoden zur Vermeidung oder Reinigung kontaminierten Grubenwassers. Membranverfahren nehmen dort daher gerade einmal einen Umfang von weniger als 500 Wörtern ein, sodass ich diese Lücken hier geschlossen habe.

Eine Lücke in *diesem* Handbuch ist die Biometallurgie, die heute auch als Geobiotechnologie in die Literatur Eingang findet. Sie scheint derzeit eine Renaissance zu erfahren, obgleich viele Grundzüge bereits in den 1970er bis 1990er Jahren erarbeitet wurden (LUNDGREN & SILVER 1980; PAÑOS 1999). Ohne Zweifel kommt den biometallurgischen Verfahren eine große Bedeutung zu (ROHWERDER ET AL. 2003) und sie wird in den nächsten Dekaden erheblich zunehmen, wenn es gelingt, Grubenwasser und Bergbauabfälle vom Abfall zum Rohstoff zu wandeln. Es gibt jedoch noch keine großtechnische Anlage, die Grubenwasser reinigt und unter dem Stichwort Biometallurgie die Metalle als Rohstoff zur Verfügung stellt.

Eine weitere Renaissance erlebt in Deutschland auch der Bergbau auf Nichtenergierohstoffe. Dies erfordert eine Neuorientierung bei der Grubenwasserreinigungstechnologie, denn die Anforderungen an eine saubere Umwelt sind heute ungleich höher, als zu den Zeiten, da es in Deutschland hunderte von Bergwerken gab. Genannt seien hier nur die Vorkommen von Selten-

erden in Delitzsch (Lagerstätte Storkwitz: SELTENERDEN STORKWITZ AG 2013), Kupfer in der Lausitz (SEIDLER 2012) oder Flußspat im Erzgebirge (Lagerstätte Niederschlag: RAUNER 2011). Eine moderne und leistungsstarke Technologie zur Reinigung der Grubenwässer wird an diesen und allen anderen Standorten dazu beitragen, die Akzeptanz des Bergbaus in der Bevölkerung zu stärken. Aber auch eine offene Informationspolitik, sinnvolle Wortwahl und ehrlich gemeinte Transparenz tragen erheblich dazu bei, das Verständnis für die Vorgänge im Bergbau und mit Grubenwasser zu stärken. Vielleicht würden dadurch Blogs, Pressemitteilungen oder Webseiten an Sprengkraft verlieren, die den Bergbaus sektor kritisieren oder gar Verschwörungen vermuten.

Geben wir uns abschließend jedoch nicht der Illusion hin, dass es uns eines Tages gelingen würde, auf die Behandlung von Grubenwasser zu verzichten. „Drainage happens ...“ pflegte Walter Ficklin (*1937–†1993) zu sagen. Weder wird es hinreichend gute *in situ* Verfahren geben, noch wird der Bergbau eines Tages eingestellt werden. Auch das Ausweichen auf ISL (*in situ leaching*) oder ISR (*in situ remediation*) Verfahren wird das Problem verunreinigten Grubenwassers nicht gänzlich lösen. Keiner von uns, egal wie wir dem Bergbaugewerbe gegenüber eingestellt sind, wird darauf verzichten wollen, im täglichen Leben das eine oder andere Metall zu verwenden oder einen Rohstoff einzusetzen. Schon die Steinzeitmenschen haben Rohstoffe gewonnen und „weltweit“ gehandelt (HOLGATE 1991; SHEPHERD 1993), wenngleich die dadurch bedingten Umweltprobleme – so sie vorhanden sind – vergleichsweise gering ausgefallen sind – was nicht mit der Größe der „Betriebe“ zu tun hat. Ein Ende des Bergbaus würde es nur dann geben, wenn wir uns auf das Niveau von *Anthropoidea* herab lassen würden. Da das vermutlich nur wenige wollen, müssen wir versuchen, die Probleme proaktiv anzugehen und frühzeitig Verfahren einzusetzen, aus denen sich ein verantwortungsvoller Umgang mit der Natur ableiten lässt. Hören wir auf, den großen Konzernen vorzuwerfen, sie würden ausschließlich für Ihren Profit arbeiten – sie haben zumindest das Geld und aufmerksame Aktionäre, um die verursachten Umweltprobleme weitgehend zu beseitigen – dem weltweiten Kleinbergbau, der kaum wahrgenommen wird, fehlen hingegen die Informationen und die finanziellen Mittel, um Grubenwasser zu vermeiden oder zu reinigen. Solange wir es dulden, dass Gold von Garimpeiros abgebaut wird oder Seltenerdmetalle mit dem Umweg China aus dem Kongo kommen (Stichwort Coltan) und von Kindern und Frauen abgebaut werden – solange müssen wir mit dem Problem Grubenwasser umgehen. Weltweit und in Deutschland.

Zielgruppen für dieses Handbuch sind Behördenvertreter, Bergleute, Sanierungsbetriebe, Ingenieurbüros und alle, die sich mit einer einfach verständlichen Sprache mit den Techniken der Grubenwasserreinigung vertraut machen möchten. Aber auch Sie, die Sie im täglichen Geschäft Monitoring betreiben sollen, sind angesprochen. Schließlich richtet es sich an Ingenieurbüros, die Grubenwasserreinigungsanlagen (auch Wasserbehandlungsanlage oder Wasseraufbereitungsanlage WBA) planen und sich einen Überblick über die Techniken verschaffen wollen, bevor sie sich in die internationale Literatur vertiefen. Gleichwohl sollte dieses Handbuch nicht als „Kochbuch“ angesehen werden – dazu ist es nicht angelegt. Vielmehr will ich eine möglichst vollständige Übersicht der bekannten Verfahren geben – manche ausführlicher, andere nur in Umrissen. Alle Details finden sich in der Literatur. Ich habe außerdem aus meiner 23-jährigen Praxis im Bergbauumfeld Beispiele eingefügt, die im sich im Wesentlichen auf „Fallstricke“ konzentrieren: was kann falsch gemacht werden?

Conrad Matschoss, der Herausgeber der Agricola-Übersetzung aus dem Jahr 1928, hat in seiner Vorwort über Georgius Agricola geschrieben (AGRICOLA 1928 [1557], S. IX):

„Agricola hat es als den Zweck seiner Schriften hingestellt, die Jugend zur Erforschung der Natur anzuspornen. Leidenschaftlich und mit ganzer Seele habe er sich dem Studium der Natur gewidmet, und die Wissenschaft habe er höher gestellt als Reichtum, Glücksgüter und Ehrenstellen. Diesen Geist leidenschaftlicher Hingabe an die Wissenschaft brauchen wir für die Fortentwicklung der Menschheit nötiger als je.“

Ich hoffe, dass dieses Handbuch, ganz im Sinne von Agricola dazu beiträgt, die Grubenwasserreinigung in Deutschland selbst zu verbessern. Darüber hinaus wünsche ich mir, dass es den einen oder anderen Leser dazu anregt, diese oder jene Methode zu „exportieren“ oder zu optimieren. Wenn dies geschieht, sehe ich mein Ziel als erreicht an.

2 Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei Christin Fritze, die mich in mehreren Telefonanrufen nach Österreich davon überzeugt hat, dieses deutsche Handbuch zur Grubenwasserreinigung zu schreiben. Danke vor allem dem LfULG in Dresden/Sachsen und Herrn Sander, die durch die Finanzierung der Studie dieses Handbuch ermöglichten. Ohne sie wäre es nicht soweit gekommen.

Danke an meinen Kollegen Wu Qiang von der Chinesischen Bergbauuniversität, der mir eine Empfehlung chinesischer Literatur zum Thema gegeben hat – 谢谢你们的帮助。Bob Hedin hat mir großzügig Fotos seiner Pigmente, Jeff Skousen seiner passiven Reinigungsanlagen und Eberhard Janneck seines Schwertmannits überlassen. Charles Cravotta III stellte selbstlos Tabellen und Abbildungen zur Verfügung und Nad'a Rapantova übersetzte die englische Zusammenfassung ins Tschechische. Evan T Williams II und Gary Antol Sr. haben einen Samstagvormittag damit verbracht, das Thompson Bohrloch der Zeche Vesta № 5 in Pennsylvania zu lokalisieren (danke, Herr Zuckerberg) – Thanks so much for your generosity.

Vor allem richte ich meinen Dank an alle meine Freunde, Kollegen, Studenten und Studentinnen, Chefs, Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen in Clausthal, Freiberg, München und auf der Cape Breton Insel in Kanada, die mich in den vergangenen 23 Jahren begleiteten. Ohne ihre unermüdliche Unterstützung und ohne die Fehler, die sie mit mir gemeinsam begangen haben, hätte es dieses Werk nicht geben können. Um beim Thema Fehler zu bleiben: wenn Sie Ihre eigene Publikation nicht erwähnt finden sollten, sie aber für relevant halten, dann nehme ich sie in einer Neuauflage gerne mit auf.

Ich danke allen meinen Freunden bei der International Mine Water Association, die mir Fragen beantworteten, die ich nicht selbst beantworten konnte. Allen voran Bob Kleinmann, der mich ermutigt hat, als es gar nicht mehr weiter gehen wollte! Aber auch unserem Präsidenten Adrian Brown und dem Kassierer Lee Atkinson – die vermutlich nie in der Lage sein werden, dieses deutschsprachige Werk zu lesen.

Dank an Ines, die mir im Sommer 2012 vier Tage eine völlig neue Sichtweise auf Grubenwasser ermöglicht hat. Danke an Kathleen und Mike sowie alle Mitarbeiter der Rösterei Momo in Freiberg, die einen erheblichen Anteil daran haben, dass dieses Buch fertig werden konnte. Ohne Euren Kaffee, Tee und Kuchen wäre manches Kapitel nicht so gelungen ausgefallen!

Vor allem aber danke ich Kay Florence, die mich im zurückliegenden Jahr durch ihr stetes Vertrauen ermutigt hat, dieses Handbuch fertig zu stellen. Ich hoffe, es wird uns künftig gelingen, ein Verfahren zur Marktreife zu bringen und die Grubenwasserreinigung eine Stufe höher zu tragen – und wenn nicht, dann hatten wir wenigstens Freude am Experimentieren.

3 Einleitung

3.1 Glosse – oder Erfahrungen nach einem Jahr Recherche

Bei den Recherchen zu diesem Handbuch fiel mir auf, dass im Zusammenhang mit vielen Verfahren oftmals die Begriffe „innovativ“, „einzigartig“, „erstmals“ oder „kein oder wenig Abfall“ auftauchen. Und in den Publikationen oder Endberichten steht „erfolgreich gereinigt“. Sobald es jedoch aus dem Labormaßstab in die Pilotanlage oder gar in eine industrielle Anlage übergehen soll, bleiben viele Verfahren in den Kinderschuhen stecken und gelangen nie zur Anwendung. Häufig stellte ich fest, dass ein „innovatives“ Verfahren bereits von anderen Autoren publiziert wurde oder dass patentrechtliche Gründe verhindern, dass ein Verfahren von Anderen optimiert werden kann. Ich will mit diesem Handbuch zeigen, was bereits getan wurde und wo Sie Details zu verschiedenen Reinigungsmethoden nachlesen können. Versuchen Sie nicht, das Rad neu zu erfinden, sondern nehmen Sie sich – sofern Sie in der Forschung tätig sind – den Schwachpunkt einer Methode und versuchen Sie, diesen zu beheben – James Watt hat auch nicht die Dampfmaschine erfunden, wie viele glauben, sondern lediglich einen Teilaspekt optimiert, den er sogar einer anderen Methode abgeschaut hatte (lesen Sie unter „Fliehkraftregler“ nach). Und Johannes Gutenberg hat nicht den Buchdruck erfunden. Versuchen Sie als Forscher ein James Watt oder ein Johannes Gutenberg der Grubenwasserreinigung zu werden, oder, alternativ, wenn Sie das nicht wollen oder können:

Schreiben Sie, wenn Sie eine vermeintlich neue Methode entwickelt haben: „Mit dem innovativen MyTREATmeNT®-Verfahren ist es erstmals gelungen, Grubenwasser kosteneffektiv abzureinigen wobei das Abfallvolumen auf ein Mindestmaß reduziert wurde. Das Grubenwasser der A-Mine konnte im Technikumsversuch erfolgreich bis zu den behördlich vorgegebenen Einleitengrenzwerten gereinigt werden. Nach einer Kosten-Nutzen-Analyse besitzt das neue Verfahren das Potential für einen Einsatz im industriellen Maßstab und kann die Reinigungskosten signifikant senken“. Setzen Sie statt MyTREATmeNT den Namen Ihres Verfahrens ein, lassen Sie sich den Namen schützen und das Verfahren patentieren, indem Sie ein bereits bestehendes Verfahren geringfügig ändern. Veranlassen Sie eine ausreichende Anzahl an Presseerklärungen, laden Sie Rundfunk und Fernsehen ein, setzen eine Internetseite online und eröffnen ein Facebook-Konto, aus dem sie alle Ihre Geschäftskollegen einladen. Beantragen Sie ein Forschungsprojekt (nicht unter 250.000 EURO) gemeinsam mit einer namhaften Forschungseinrichtung oder einem weniger bekannten Industrieunternehmen und veröffentlichen Sie jedes Jahr wenigstens drei Publikationen, die sich inhaltlich nur unwesentlich voneinander unterscheiden zu brauchen, solange die Titel voneinander verschieden sind. Streuen Sie diese möglichst breit in Zeitschriften mit hohen Impaktfaktoren und lassen Sie sich nach 3 Jahren ein neues Projekt einfallen. Passen Sie Ihre Daten an, wie es Ihnen beliebt, lassen Sie unliebsame Werte raus oder machen Sie einen Tippfehler – den Reviewern fällt es nicht auf, denn sie sind mit Reviews überlastet und finden keine Zeit, Ihre Daten eingehend zu prüfen. Vor allem sollten Sie unverständliche Schachtelsätze bilden, die mit Fremdwörtern gespickt sind, damit jeder Sie für hoch gebildet hält. Verwenden sie viele Substantive, Akronyme (die Sie am besten neu einführen), erfinden Sie ein Wort, dass es im Duden noch nicht gibt (z.B. Abreinigung) und schon klingt Ihr Verfahren innovativ; staffieren Sie Ihre Texte vor allem mit Gleichungen aus, wobei Sie Differentialgleichungen den Vorzug geben sollten (ich würde Ihnen ja gerne ein gutes Negativbeispiel geben, aber die Suchmaschine Ihrer Wahl führt sie vermutlich ganz schnell auf die richtige Spur und ich will niemandem persönlich zu nahe treten). Je breiter Sie dann Ihre Publikationen streuen, je öfter sie Ihre Ergebnisse wiederkäuen, umso erfolgreicher werden Sie. Schicken Sie sich auf keinen Fall an, sich mit zu vielen unterschiedlichen Themen zu befassen, das würde dem Utilitarismus Ihrer Publikationsweise widersprechen und das bekommt Ihrer Karriere und Ihrem Bekanntheitsgrad nur bedingt. Bei meinen Literaturrecherchen für den GARD-Guide blieben von anfänglichen 5000 Artikeln nur weniger als 500 übrig, die sich als relevant oder nicht doppelt publiziert erwiesen! Ob Sie dies so interpretieren wollen, dass nur ein Zehntel aller Publikationen erforderlich ist, sei Ihnen überlassen.

Einzig die HDS Methode scheint mir ein wirklich innovatives Verfahren zu sein, dass in der Grubenwasserreinigung oder der industriellen Reinigung von Wässern keinen Vorläufer hatte.

Drei Jahre intensive Forschung steckten in dem Verfahren und der einzige dazu publizierte Artikel genügt nicht einmal den Standards die an Fachartikel gestellt werden – er besitzt nämlich kein einziges Zitat. Und der Erfinder verzichtet sogar nach einigen Jahren auf seine Patentrechte – vielleicht einer der zahlreichen Gründe, warum sich das Verfahren durchsetzen konnte? Nehmen Sie sich Paul Kostenbader oder gerne auch Jonas Salk als Beispiel, der auf die Frage danach, wer die Patente für die von ihm erfundene Polioimpfung inne habe antwortete: „Well, the people, I would say. There is no patent. Could you patent the sun? [Nunja, die Menschheit würde ich sagen. Es gibt kein Patent. Kann man die Sonne patentieren?]“ (OSHINSKY 2005, S. 211).

Weiterhin war bei meinen Recherchen auffallend, dass Autoren ihre Daten sehr selektiv wiedergeben. Es werden zu unterschiedlichen Zeiten, teilweise von verschiedenen Autoren mit fast identischem Text, Vorträgen gehalten oder Beiträge publiziert und beim Vergleich der Daten in den Publikationen sind vermeintlich unliebsame Messwerte ausgelassen oder Werte plötzlich falsch abgedruckt oder es werden keine Fehler bei den Werten angegeben (ein eindrucksvolles Beispiel von fünf miteinander verglichenen Publikationen finden Sie hier: www.wolkersdorfer.info/selektiv). Aus wissenschaftlicher Sicht ist dies kaum verständlich und trägt wenig dazu bei, die Akzeptanz des Bergbaues in den Kreise zu fördern, die dem Bergbau bereits kritisch gegenüber stehen. Es muss unser aller Ziel sein, zuverlässige, belastbare, nachprüfbare und vor allem korrekte Ergebnisse zu präsentieren. Wir müssen dahin kommen, unsere Werte – wie in der Physik, Medizin oder Chemie – mit Fehlerbalken zu versehen oder auf die Fehlergrenzen hinzuweisen. Kaum einer der Publikationen, die ich durchgesehen habe, genügen diesen Anforderungen (und ich nehme meine Publikationen, die in dieser Tradition ohne Fehlerbalken entstanden sind, nicht aus). Wir müssen auch den Mut haben, Fehler zuzugeben und nicht erfolgreiche Versuche oder Daten zu publizieren.

Tabelle 1: Zeitschriften und on-line-Quellen, die negative oder nicht erfolgreiche Ergebnisse von Experimenten publizieren.

Titel	ISSN	Fachgebiet
Dataverse Network Project	www.thedata.org	offen für alle
Journal of Contradicting Results in Science	2278-7194 Online	offen für alle
Journal of Interesting Negative Results in Natural Language Processing and Machine Learning	Online	Sprachverarbeitung, maschinelles Lernen
Journal of Negative Results in BioMedicine	1477-5751	Biomedizin
Journal of negative results: ecology & evolutionary biology	1459-4625	Ökologie, Evolution
Journal of pharmaceutical negative results	2229-7723	Pharmazie
Journal of unsolved questions	2192-0745	offen für alle
Nature Precedings	Online	offen für alle
The All Results Journals: biol	2172-4784	Biologie
The All Results Journals: chem	2172-4563	Chemie
The All Results Journals: nano	Online	Nanotechnik
The All Results Journals: phys	2174-1417	Physik
The journal of irreproducible results	0022-2038	offen für alle, anekdotisch

Es gibt Zeitschriften, die sich ganz speziell auf „verunglückte“ Experimente oder Forschungen spezialisiert haben und die Harvard University (Institute for Quantitative Social Science – IQSS) hat eine Webseite eingerichtet, um neben erfolgreichen Versuchsdaten auch negative Versuchsergebnisse für die Nachwelt zu dokumentieren (www.thedata.org). Es wäre schön, wenn sich dort auch Arbeiten finden, die sich auf Grubenwasserreinigung beziehen, sodass wir künftig daraus lernen können (Tabelle 1). Bei meinen Recherchen habe ich einige Male gehört, dass Kollegen die

Ergebnisse nicht publizieren wollen, weil sie aus ihrer Sicht nicht erfolgreich waren. Aber vielleicht können Andere aus diesen Daten lernen. „Pinnacles“ der Grubenwasserforschung gewissermaßen.

Als ich noch ein junger Student war, hatte ich einmal das Glück den Autor eines dreibändigen Werks über „das-Thema-verrate-ich-nicht-sonst-wissen-Sie-wer-es-war“ kennen zu lernen. Die beiden ersten Bände waren angefüllt mit Informationen über das Thema und zig Fußnoten. Im dritten Band hatte der Autor alle Fußnoten zusammengefasst. Und wissen Sie, was er sinngemäß sagte: „Lesen Sie nur den dritten Band, dort stehen die interessanten Dinge!“ (das Werk ist zwischenzeitlich stark gekürzt in einem 576-seitigen einbändigen Werk erschienen). Darum geht es hier aber nicht. Ich wünschte, manchmal, es gäbe die „Bonner Richtlinien“ nicht (LANG ET AL. 1976; HORATSCHER & SCHUBERT 1998), in denen empfohlen wird, auf Fußnoten in geowissenschaftlichen Publikationen zu verzichten. Man kann in ihnen Dinge schreiben, die man nicht im Text haben will, die einem aber am Herzen liegen. In einer montanhistorischen Publikation, die ich kürzlich veröffentlicht habe, sind mein Coautor und ich auf 322 Fußnoten gekommen (ich empfehle Ihnen, die auf jeden Fall zu lesen, denn dort stehen die relevanten Informationen). Also. Dieser Absatz sollte jetzt eigentlich in eine Fußnote kommen. Es ist nicht direkt relevant für den Inhalt des Buchs, aber wichtig: Neben dem Mut, Fehler zuzugeben, sollten wir bei unseren Publikationen noch auf etwas ganz anderes achten: darauf, die Originalliteratur einzusehen. Wie oft lese ich Beiträge, in denen auf sogenannte Standardliteratur verwiesen wird und bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Autoren es nur von einem anderen abgeschrieben haben. Da haben wir es wieder: der Zeitdruck, der uns kaum noch Gelegenheit lässt, die „Alten“ zu lesen (haben Sie schon einmal Ampferer gelesen oder Cloos oder Martin? Welch ein Genuss! Welch herrlicher Genuss!). Nun, beim Schreiben des Kapitels 5.5 wollte ich ein Stabilitätsdiagramm des Ettringits einfügen, das ich jedoch nirgends in meiner persönlichen Bibliothek finden konnte. Also die Suchmaschine meiner Wahl bemüht und schon hatte ich ein halbes Dutzend solcher Diagramme zur Auswahl. Da ich stets auf die Originalliteratur zurück gehe, also ganz fix HAMPSOM & BAILEY (1982) bestellt und deren Abbildung 1 angesehen. Und was sehe ich: alle Autoren, die sich auf diese Abbildung berufen, haben im Prinzip den gleichen Fehler begangen, den irgendein erster Abzeichner eingeführt hat. Die Linie des Stabilitätsfeldes zwischen Ettringit und Gips ist keine Gerade! Sie ist leicht gekrümmmt (Abbildung 40). Es kostet Sie als Wissenschaftler mit Zugang zu internationaler Literatur gerade einmal weniger als fünf Minuten, um über Ihre Universität Zugang zu publiziertem Material zu erhalten. Tun sie es! Dann werden Ihnen auch keine Sätze wie der folgende aus der Tastatur entspringen: „Vorteilhaft ist die Stabilität des Ettringits über einen weiten pH-Bereich“? Also, entweder ich verstehe Abbildung 40 falsch oder der SchreiberIn des vorherigen Satzes hat den Artikel auf den sie sich bezieht nicht verstanden (oder von den etwa ein Dutzend relevanten Publikationen zur Stabilität des Ettringits nur eine gelesen). Das bringt mich auf mein eigentliches Thema zurück:

Wie können Sie zu einem James Watt oder Johannes Gutenberg der Grubenwasserreinigung werden? Indem Sie zunächst einmal lesen, lesen und nochmals lesen. Finden Sie Schwachpunkte in den bestehenden Methoden und konzentrieren Sie sich darauf, diese zu beseitigen. Zwei Aspekte stellen auch nach über 50 Jahren intensivster Forschung noch eine ungelöste Herausforderung dar: was sollen wir mit dem Schlamm aus der Neutralisation anfangen (ØDEGAARD 2004) und wie können wir die hochkonzentrierten Lösungen der Membranverfahren sowie der Ionenaustauscher weiter verwerten. COAL RESEARCH BUREAU schrieb beispielsweise 1971 – ohne dass sich bis heute auch nur das Geringste geändert hätte: „Derzeit gibt es keine praktische Verwendung für den Schlamm aus der Grubenwasserreinigung von Kohlenbergwerken noch gibt es eine brauchbare Methode für die Verwertung der Nebenprodukte [There is currently no practical use for coal mine sludge nor is there any practical method for the recovery of by-products]; COAL RESEARCH BUREAU 1971, S. 1). Oder gehören Sie zu den mutigen Phantasten? Dann stellen Sie sich gleich die Frage: können wir eine Methode entwickeln, die weder Schlamm noch hochsalinare Lösungen zurücklässt? Wiederholen Sie bitte nicht, was andere vor Ihnen getan haben! Daher fordere ich Sie auf:

„An alle, die anders denken: Die Rebellen, die Idealisten, die Visionäre, die Querdenker, die, die sich in kein Schema pressen lassen, die, die Dinge anders sehen. Sie beugen sich keinen Regeln, und

sie haben keinen Respekt vor dem Status Quo. Wir können sie zitieren, ihnen widersprechen, sie bewundern oder ablehnen. Das einzige, was wir nicht können, ist sie zu ignorieren, weil sie Dinge verändern, weil sie die Menschheit weiterbringen. Und während einige sie für verrückt halten, sehen wir in ihnen Genies. Denn die, die verrückt genug sind zu denken, sie könnten die Welt verändern, sind die, die es tun.“

Und wer hat das gesagt? Der Computerkonzern Apple in seinen Werbekampagnen zwischen 1997 und 2002. Lesen Sie diesen Text gerade auf einem iPad oder iPhone? Dann wissen Sie jetzt, welchen Weg Sie gehen sollten. Lassen Sie sich also erst einmal den Begriff iMine, iLess oder iTreat schützen (je idiosynkratischer umso besser) und legen Sie los (geben Sie sich keine Mühe – die Begriffe sind bereits geschützt)! So, nun lassen Sie Ihrem ersten neuen Mem seinen Lauf und legen Sie uns Ihren Memotypen vor, damit wir in die Lage versetzt werden, Ihren Phänotyp in eine arbeitende Grubenwasserreinigungsanlage umzusetzen! Irgendjemand wird Ihren Memotypen einer geringfügigen Modifikation unterziehen und ihn dann als völlig neuartig patentieren lassen – darüber sollten Sie sich freuen, denn nur Gutes wird kopiert. Gedankenevolution eben (ich kann es mir an dieser Stelle einfach nicht nehmen lassen, Richard Dawkins einzuflechten – üben Sie Nachsicht mit mir – und ich empfehle Ihnen dringend, sich nebenbei mit Pierre Marcolin und Laurent Gerbaud zu befassen).

Falls Sie bis zu dieser Stelle im Text geglaubt hatten, ich sei der Einzige, der solchartigen bis hierher dargestellten Gedanken nachhängt, muss ich Sie enttäuschen. Der Flächenbrand ist entfacht und er wird sich nicht aufhalten lassen. Ein Kollege aus den USA hat in seinem Blog auf den Punkt gebracht, woran es auch hapert:

„In gleichem Maße wie Bergbau wichtig für die Gesellschaft ist, ist die Branche überraschend langsam dabei, neue Technologien auszuprobieren oder einzusetzen. Techniken und Geräte, die in den frühen 1900er Jahren entwickelt wurden, sind heute in vielen modernen Bergbauanlagen nach wie vor der Standard. Gleichzeitig kämpfen neuere Technologien wie Bioremediation und elektrochemische Wasseraufbereitung darum, einen Fuß in die Branche zu setzen. [As important as mining is to society, the industry is surprisingly slow to trial and implement new technologies. Techniques and equipment that were developed in the early 1900s are still the standard in many modern mining facilities today, while newer technologies like bioremediation and electrochemical water treatment have struggled to find a foothold in the industry].“ (Dallas Kachan am 2012-10-29). Sollten wir darin den Grund suchen, dass nur wenige neue Methoden der Grubenwasserreinigung den Weg aus dem Pilotmaßstab in den industriellen Maßstab finden? Wenn wir natürlich immer wieder der Forderung gegenüber stehen, in unseren Empfehlungen für Grubenwasserreinigungsanlagen nur Methoden zu berücksichtigen, die in den zurückliegenden X Jahren ihre praktische Wirksamkeit gezeigt haben – wie sollen wir denn dann neue Verfahren zur Marktreife bringen? Deutschland hat stets den Mut gezeigt, Neues zu wagen und auszuprobieren – nicht umsonst ist die Anzahl der Patentanmeldungen in unserm Land weltweit führend. Oder einmal anders gefragt: Wer hat das Telefon erfunden? Wenn Ihnen also Watt oder Gutenberg nicht gefallen, dann werden Sie eben ein Reis der Grubenwasserreinigung. Und wenn Sie gerade einem Bergbaubetrieb vorstehen: haben Sie den Mut eines Artur Fischer und gehen ein Wagnis ein.

Ein Beispiel für eine künftige Entwicklung ist das „Internet of Mine Water“ (IoMW – Grubenwasserinternet; Abbildung 1). Bereits jetzt wird das „Internet of Things“ als eine der kommenden umwälzenden Technologien für den technologischen Fortschritt angesehen (SRI CONSULTING BUSINESS INTELLIGENCE 2008). Im IoMW erhalten sämtliche für das Wassermanagement in einem Bergwerk relevanten Komponenten wie Messfühler (Sensoren), Schieber, Probenahmegeräte oder Messstellen RFID-Funketiketten. Gemäß der Idee des „Internet of Things“ werden diese Komponenten über das Internet auslesbar, erkennbar, lokalisierbar, adressierbar und kontrollierbar sein (SRI CONSULTING BUSINESS INTELLIGENCE 2008, Anhang F). Dabei spielt es keine Rolle, ob die Verbindung der Komponenten zum IoMW drahtlos, über ein Funknetzwerk, RFID-Sensoren oder mittels eines lokalen Netzwerks erfolgt.

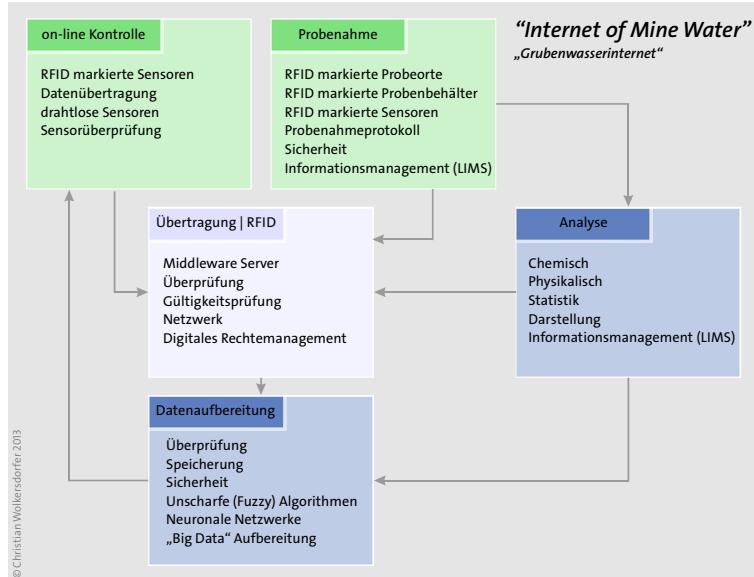


Abbildung 1: Flussdiagramm für das „Internet of Mine Water“ (aus Wolkersdorfer 2013).

Wie dem auch sei – mit all dem Forschermut gewappnet können Sie endlich loslegen, Ihr neues Verfahren zu entwickeln und uns schließlich Ihren Memplex weitergeben. Zuvor allerdings sollten Sie wenigstens *einige* der zusammenfassenden englischen Publikationen über Grubenwasserreinigungsanlagen gelesen haben, um unnötige Replikationen zu vermeiden (es hat den Anschein, als würde es in anderen Sprachen keine Überblickspublikationen geben):

Auswahl zusammenfassender Werke:

- JACOBS & PULLES (2007): Best Practice Guideline H4: Water Treatment
- LORAX ENVIRONMENTAL (2003): Treatment of Sulphate in Mine Effluents
- SENES CONSULTANTS LIMITED (1994): Acid Mine Drainage – Status of Chemical Treatment and Sludge Management Practices
- SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS (1973): Process, Procedures, and Methods To Control Pollution From Mining Activities
- SKOUSEN ET AL. (1998): Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage
- SOCIETY FOR MINING, METALLURGY, AND EXPLORATION (1998): Remediation of historical mine sites – technical summaries and bibliography
- THE PENNSYLVANIAN DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (1998):
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1983): Design Manual – Neutralization of Acid Mine Drainage
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2000): Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook

und in Türkisch:

- KARADENIZ (2005): Asit Maden (Kaya) Drenajında Aktif ve Pasif Çözüm Yöntemleri

oder in Chinesisch:

- 梁天成《主编》(2004)：矿井水处理技术及标准规范实用手册。
- 何绪文 & 贾建丽著 (2009)：矿井水处理及资源化的理论与实践。

In diesem Sinne „Glückauf!“ und viel Spaß beim Lesen oder studieren!

3.2 Begriffsdefinitionen

3.2.1 Probleme bei der Definition von Begriffen

Anders als beispielsweise in der Chemie, der Physik oder der Mathematik gibt es für zahlreiche Begriffe, die im Zusammenhang mit Bergbau und Wasser auftreten, kaum einheitliche Definitionen. Dies mag vor allem damit zusammenhängen, dass Kollegen aus unterschiedlichsten Fachrichtungen zusammenkommen, um über Wasser mit Bergbaubezug zu arbeiten. Genannt seien vor allem Hydrogeologen, Limnologen, Biologen, Chemiker oder Botaniker. Dies ist gut so! Aber all diese Kollegen bringen ihre eigenen Begriffe mit und verwenden sie wenn es um die Bearbeitung von Wasser im Bergbau geht. Ein weiterer Grund sind „falsche“ Übersetzungen ins Deutsche aus dem Englischen oder Russischen oder – im schlimmsten Fall – durch ungenügende Fremdsprachenkenntnisse und damit verbunden ein fehlendes Verständnis für den Zusammenhang in einem ausländischen Text. Hinzu kommt, und dabei handelt es sich nicht um ein typisch deutsches Phänomen, dass viele Fachkollegen in den Ingenieurbüros nur über einen eingeschränkten Zugang zu Literaturdatenbanken verfügen oder überhaupt kaum Zugang zu internationaler Literatur haben. Dazu ein beliebig gewähltes Beispiel. Die ersten reaktiven Wände für Grubenwasser errichtete die Arbeitsgruppe von David Blowes an der Waterloo University (BLOWES ET AL. 1995, WAYBRANT ET AL. 1995). In der Publikation BILEK ET AL. (2008) zu reaktiven Wänden wird keine dieser relevanten Erstpublikationen zitiert und es gibt keinen Hinweis auf die seit Jahrzehnten durchgeführten Untersuchungen an den reaktiven Wänden dieser Arbeitsgruppe – von BENNER ET AL. (2002) einmal abgesehen. Dies führt – wie schon gesagt – zu unnötigen Replikationen und dazu, dass – wie das Beispiel Skadodamm zeigt – Fehler vorheriger Bearbeiter wiederholt werden.

Zusätzlich haben wir es bei der Deutschen Sprache mit einem Sprachraum zu tun, der sich aktuell über wenigstens sechs Länder hinweg erstreckt: Bundesrepublik Deutschland, Österreich, Schweiz, Südtirol (autonome Provinz Bozen), Luxemburg und Liechtenstein (für die Kritiker an dieser Stelle: ich bin mir bewusst, dass Sibirien die größte und Kasachstan die zweitgrößte deutsche Minderheit besitzt – aber dieses Handbuch ist kein politisches Werk). Überall dort kann es geringfügige Nuancen bei der Verwendung von Begriffen geben, die bei der Definition jedoch im Einzelnen nicht berücksichtigt werden sollen.

Ein klassisches Beispiel für einen Begriff mit unscharfer Definition ist das Wort „Schwermetall“. Insgesamt gibt es 40 voneinander verschiedene Definitionen und in kaum einer Publikation wird korrekt auf eine Definition zurückgegriffen. Alleine wenn es um die spezifische Dichte geht, bewegen sich die Definitionen ab der ein Metall ein Schwermetall sei zwischen 3,5 und 7 g cm⁻³. Dies führt dazu, dass es in zahlreichen Publikationen oder Berichten Analysentabellen mit der Überschrift „Schwermetalle“ gibt, in denen dann beispielsweise die Elemente Arsen, Aluminium, Antimon und Schwefel auftreten. Arsen und Antimon jedoch sind Halbmetalle (veraltete Bezeichnung: Semimetalle), Aluminium mit einer spezifischen Dichte von 2,698 g cm⁻³ kann schwerlich als Schwermetall bezeichnet werden und Schwefel ist überhaupt kein Metall. Dass gerade EVANGELIO (1995, S. 97) der Fauxpas passiert und er im Unterkapitel „Heavy Metal Precipitation“ das Metall Aluminium diskutiert, sei hier nur am Rande vermerkt. In der Astronomie schließlich werden alle Elemente außer Wasserstoff und Helium als „Schwermetalle“ bezeichnet (RIDPATH 2012, S. 302). Oftmals verwenden Kollegen den Begriff als „Angstmacher“ um damit auszudrücken, dass Wasser mit Bergbaubezug besonders „giftig“ sei (siehe auch ANONYMUS 2006). Aus diesem Grund wird das Wort „Schwermetall“ außer an dieser Stelle, im Index und im Literaturverzeichnis nirgends mehr in dieser Publikation auftauchen. In der angelsächsischen geowissenschaftlichen Literatur haben sich seit den 1990er Jahren Begriffe wie beispielsweise „contaminants of potential concern“ (COPEC), „potentiell toxisches Element“ (PTE), „potentiell toxisches Metall“ (PTM) oder „Metals of Concern“ (MOC) eingebürgert (letzteres bei LANGMUIR ET AL. 2005, S. 4), die das Problem jedoch nur bedingt lösen („potentially toxic metal“ scheint erstmals bei GOYER [1978] verwendet worden zu sein). In der vorliegenden Publikation wird ausschließlich von Metallen, Halbmetallen oder Nichtmetallen die Rede sein.

Die uneinheitliche Verwendung von Begriffen beginnt bereits mit dem Wort „Bergbau“, „Grube“ oder „Zeche“. In ganz offensichtlichen Fällen erschließt sich umgehend, ob ein Abbaubetrieb einen „Bergbau“ darstellt oder nicht. Beispielsweise für ein untertägiges Kohlenbergwerk. Wie aber steht es mit einem Steinbruch, der teilweise untertägig betrieben wird, wie beispielsweise das Eisenbergwerk „Wohlverwahrt Nammen“, das auf den ersten Blick ein Steinbruch zu sein scheint. In Frankreich zählen alle Steinbrüche als „Bergwerk“ und die „Richtlinie 2006/21/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. März 2006 über die Bewirtschaftung von Abfällen aus der mineralgewinnenden Industrie“ wählt ganz bewusst einen ausgesprochen umfangreichen Begriff, um den uneinheitlichen Definitionen in der EU gerecht zu werden: „mineralgewinnende Industrie“ (EUROPEAN COMMISSION 2006; Artikel 3 Nummer 6). Umgangssprachlich wird die Direktive als „Mining Waste Direktive“ bezeichnet, aber einer der Auslöser für die Direktive war ein Steinbruchbetrieb in Skandinavien (GETLFFE 2002). Der Begriff war daher zu ändern.

Gehen wir nun einen Schritt weiter, dann stellt sich die Frage: was ist „Grubenwasser“. Tatsächlich existiert keine einheitliche Definition für den Begriff, selbst in der internationalen Literatur. Einige Fachkollegen betrachten jegliches Wasser, das in einem Bergbaubetrieb anfällt als „Grubenwasser“ und schließen auch Abwasser aus der Aufbereitung mit ein. Die Publikationen in der Fachzeitschrift „Mine Water and the Environment“ beinhalten regelmäßig Beiträge, die sich mit Abwasser aus der Erzaufbereitung befassen, da sich der Chemismus in einigen Fällen ganz ähnlich verhält wie der von Grubenwasser *sensu strictu*. Womit wir bei dem Begriff „Abwasser“ wären. Wann ist Grubenwasser Abwasser? Oder ist Grubenwasser generell Abwasser (rechtlich gesehen gilt es nicht als Abwasser, aber das sei hier ohne Belang: Wolfers & Ademmer 2010)? Beim Sümpfungswasser von Tagebauen fällt zweifelsohne „Grubenwasser“ an, aber die Wasserqualität ist oftmals so gut, dass es sogar als Trinkwasser verwendet werden könnte. Und dann gibt es sogar zahlreiche aufgelassene Metallbergwerke in Deutschland, in denen das auslaufende Grubenwasser in die Trinkwasserversorgung eingespeist wird (Th. Krasmann pers. Mitt. 2003, Stengel-Rutkowski 1993) oder in einigen Bergwerken wird das Grubenwasser als Heilwasser mit verwendet. Folglich ist nicht jedes Grubenwasser kontaminiert, sodass die oftmals zu beobachtende negative Berichterstattung über Grubenwasser ebenfalls nicht berechtigt ist. Wie die zahlreichen Publikationen über die Klassifizierung von Grubenwässern zeigen, kann man bis heute nicht eindeutig sagen, wann ein Wasser Grubenwasser ist und wann nicht, zumal viele Klassifikationen ausschließlich den Chemismus heranziehen ohne die Genese zu betrachten. Wie steht es mit saurem Wasser aus einem Steinbruch, wie dem Grauwackesteinbruch Großthiemig in Brandenburg? Grubenwasser oder kein Grubenwasser?

Als nächstes käme die Frage, was ist saures Grubenwasser oder Sauerwasser? Tatsächlich definieren viele Kollegen saures Grubenwasser als Wasser mit einem pH-Wert unter 7. Der pH-Wert ist jedoch nicht relevant für die Frage danach, wie man ein Grubenwasser zu reinigen hat oder wie kontaminiert es ist. Daher ist – wie beim Begriff Schwermetall – Vorsicht geboten, wenn dieser Begriff verwendet wird. International wird zwischenzeitlich dazu übergegangen, nicht mehr von „Sauerwasser“ zu sprechen, sondern allgemein von „Mine Leachate [Bergwerkssickerwasser]“ oder „Mining Influenced Water – MIW [Bergbaubeeinflusstes Wasser]“, denn nicht nur saures Grubenwasser, sondern auch neutrales oder gar basisches Grubenwasser können erhebliche ökologische und sozio-ökonomische Probleme hervorrufen. Beispielsweise sei das mehr oder weniger pH-neutrale Grubenwasser des Bergwerks Niederschlema/Alberoda genannt, das erhebliche Konzentrationen an Arsen, Sulfat und Uran enthielt bzw. noch enthält.

Nur über eines bin ich mir im Klaren: es besteht kein Grund das schöne Wort Grubenwasser durch irgendeinen anderen angelsächsischen Begriff zu ersetzen. Wozu AMD wenn wir das Wort „Sauerwasser“ haben (alternativ saures Grubenwasser), wozu MIW oder ML wenn es „Grubenwasser“ gibt? Eine Publikation wird nicht dadurch besser oder schlechter, dass man schon beim Überfliegen der Zeilen jedes Mal an dem Buchstabenblock AMD hängen bleibt – zumal nicht jedes Grubenwasser AMD ist. Und wenn es dann AMW sein soll, na dann nenne ich es eben basisches Grubenwasser. Leider hat uns die EU Richtlinien 2006/21/EG ein klein wenig einen Strich durch die Rechnung gemacht, denn dort heißt es „Sickerwasser“. Aber die Definition in der Richtlinie ist

so weit gefasst, dass es unsinnig wäre auf das Wort Grubenwasser zu verzichten. Interessanterweise verwendet Agricola – oder besser gesagt sein frühneuhochdeutscher Übersetzer – das Wort Grubenwasser an keiner Stelle in seinem Standardwerk „*De re metallica libris XII*“ (Agricola 1994 [1557]). Überhaupt spielt Wasser, abgesehen dann wenn es um Wasserkünste geht, nur eine untergeordnete Rolle in seinen Büchern – vermutlich weil es zum damaligen Zeitpunkt keine Verfahren gab, um kontaminiertes Grubenwassers zu reinigen – man nahm es als gegeben hin. Hoffen wir allerdings, dass nicht noch einmal 500 Jahre vergehen müssen, bis wir Grubenwasser als Wertstoff im Griff haben!

In der nationalen und internationalen Literatur kommt noch hinzu, dass es deutliche regionale Unterschiede bei der Verwendung von Begriffen gibt. So heißt der Tagebau einmal „open pit mine“ (US Englisch), ein anderes Mal „open cast mine“ (vor allem britisches Englisch und Nichtengländer) oder „surface mine“ (Australien). Zusätzlich machen es die Neologismen von Kollegen aus nichtenglischsprachigen Gebieten der Erde mitunter schwierig, Begriffe eindeutig zu definieren. Da kann dann eine Wasserhaltung schon einmal zur einer „Maschine [werden], die in der Lage ist Wasser aus einem Bergwerk zu befördern um es trocken zu halten“ (aus einer englischen Zusammenfassung eines Artikels in „Mine Water and the Environment“).

Kommen wir nun abschließend zu den Begriffen „aktive“ und „passive“ Grubenwasseraufbereitung, dann wird das Chaos nahezu perfekt. Tatsächlich gab und gibt es ausführliche Diskussionen darüber, ob die eine oder andere Reinigungsanlage noch als „passiv“ oder als „semipassiv“ oder gar als „aktiv“ bezeichnet werden soll. Über die Verbiegungen in manchen Publikationen, die eine aktive Anlage mit linguistischen Spitzfindigkeiten passiv machen – oder umgekehrt – würden auch sie herzlich lachen. Bei der Abfassung der vorliegenden Publikation gab es tatsächlich die Überlegung, gänzlich auf diese Klassierung zu verzichten; da sie sich jedoch allgemein eingebürgert hat, habe ich sie schließlich beibehalten. Die folgenden Definitionen werden mit Sicherheit nicht bei jedermann Zustimmung finden, sie können auch nicht als endgültig angesehen werden. Sie erleichtern auf jeden Fall das Lesen der vorliegenden Publikation, da sie darin weitgehend einheitlich verwendet werden. Es soll dabei nicht diskutiert werden, ob eine Einteilung in „aktive“ und „passive“ Methoden sinnvoll ist oder nicht. Die Definition und Einteilung wird international so gehandhabt und ist daher Grundlage des Handbuchs. Dabei gilt, dass zwar jede „aktive“ Methode „aktiv“ ist, nicht aber jede „passive“ Methode wirklich passiv. Da es derzeit keine besseren Begriffe gibt, soll vorerst auf diese Einteilung zurückgegriffen werden. Nur eines sollte Ihnen klar sein: eine passive Methode bedeutet nicht, dass sie passiv sind oder sein sollten, sondern dass das Verfahren „passiv“ abläuft – also ohne die „aktive“ Zugabe von Chemikalien oder Elektroenergie.

Begriffe, die hier nicht definiert sind, tauchen bei der Beschreibung der unterschiedlichen Verfahren auf, mit denen sich Grubenwasser in seiner Qualität verbessern lässt. Zum Verständnis werden nur die Begriffe definiert, um die es bei Tagungen oder in der deutschsprachigen Literatur mitunter Definitionsprobleme gibt.

3.2.2 Aktive Grubenwasserreinigung

Bei der aktiven Grubenwasserreinigung werden Chemikalien, Elektroenergie oder kinetische Energie eingesetzt um mittels verschiedenster Verfahren unerwünschte Stoffe aus dem Grubenwasser zu entfernen oder den pH-Wert nach oben oder unten zu korrigieren. Dazu sind in der Regel umfangreiche technische Einrichtungen nötig, mit deren Hilfe das Wasser in seiner chemischen und physikalischen Beschaffenheit verändert wird. Durch das Monitoring der Wasserbeschaffenheit in Verbindung mit Chemikalienzugabe oder Belüftung lässt sich nahezu jede beliebige Wasserqualität einstellen, die vom Betreiber oder den Behörden vorgegeben wird. In einem Satz ausgedrückt: aktive Grubenwasserreinigung ist ein Verfahren, bei dem die Wasserqualität durch stete Zufuhr von Energie und chemischen oder biologischen Reagenzien erreicht wird.

3.2.3 Basenkapazität (k_B ; Azidität; m-Wert)

Für die Definition der Basen- und Säurenkapazität (Kapitel 3.2.14) in Grubenwässern sowie deren Bestimmung oder die Einheit gibt es eine reichliche Anzahl an Publikationen. Die Verwirrung ist

– gelinde gesagt – groß und streng genommen wäre es an der Zeit sich auf eine einheitliche Handhabung zu einigen. Bei Wasser, in dem die Basen- und Säurekapazität im Wesentlichen durch die Kohlensäure bestimmt ist, sind die Verhältnisse verhältnismäßig einfach, und es lässt sich die Definition von STUMM & MORGAN (1996, S. 163ff) verwenden. Leider halten sich auch nicht alle Autoren an die von STUMM & MORGAN (1996, S. 164) vorgegebene Definition der Einheit: „[Alk] or [ANC] is expressed in M (moles of protons per liter) or in equivalents per liter. [Die Einheit von [Alk] oder [ANC] wird in mol (Mol an Protonen pro Liter) oder in Äquivalenten pro Liter angegeben]“ – die von STUMM & MORGAN vorgeschlagenen Einheit „M“ ist gemäß der SI-Definition nicht korrekt, denn es muss korrekterweise „mol/L“ geschrieben werden, da das Symbol „M“ für „Mega“ beziehungsweise „Mile“ reserviert ist (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES 2006; S. 25, 32, 38 oder auf Englisch; S. 115, 121, 127). Oftmals verwenden Autoren, vermutlich weil ihnen das Mol-Konzept nicht eingängig ist, die Einheit mg/L CaCO₃, wobei 50,04 mg/L CaCO₃ einem Millimol entsprechen. Es sei hier nicht weiter auf die Gründe dafür eingegangen. Details zu den Definitionen geben jedoch KIRBY & CRAVOTTA (2005a) – die jedoch auch weitgehend CaCO₃ eqv. als Einheit verwenden.

Die Basenkapazität eines Grubenwassers ist die Eigenschaft des Wassers bis zu einem vorherbestimmten pH-Wert mit Basen zu reagieren (Abbildung 3). Üblicherweise sind die festgelegten pH-Werte 4,3 und 8,2; eine exakte Festlegung ist allerdings nur anhand des Umkehrpunkts der Basentitration möglich und kann vor allem bei $k_{B4,3}$ innerhalb einiger Dezimalpunkte schwanken. KIRBY & CRAVOTTA (2005a) schreiben daher von einem pH-Wert von $\approx 4,5$. Es wird unterschieden zwischen juveniler Azidität (*juvenile acidity*) und rudimentärer Azidität (*vestigial acidity*; YOUNGER 1997, S. 460). Rudimentäre Azidität ist die Azidität, die durch die Lösung der Sekundärminerale in das Grubenwasser gelangt. Diese Sekundärminerale werden oftmals auch als säuregenerierende Salze bezeichnet (BAYLESS & OLYPHANT 1993), und da sie leicht wasserlöslich sind, tragen sie dazu bei, dass ein Grubenwasser nach der Flutung eines Bergwerks den charakteristischen First-Flush-Effekt zeigt.

Die Azidität bestimmt sich aus der Summe aller sauer reagierenden Komponenten im Grubenwasser, wobei es sich um Metallsäuren (z.B. Hydrolyse von Eisen), anorganische Säuren (z.B. Schwefelige Säure) oder organische Säuren (z.B. Tannin) handeln kann. Sie lässt sich durch Titration mit einer Base (in der Regel NaOH) oder durch näherungsweise Berechnung aus der chemischen Analyse bestimmen.

Vorsicht ist geboten, wenn der Fachbegriff „Azidität“ im Zusammenhang mit Grubenwasser verwendet wird, aber lediglich ein Grubenwasser mit pH-Werten unter 7 gemeint ist. In einem unveröffentlichten Bericht für die Grube Straßberg/Harz aus dem Jahr 1991 mit dem Titel „Bericht über Laboruntersuchungen zur Senkung der Schwermetallgehalte und der Acidität in Sickerwässern der Grube Straßberg“ werden zwar pH-Werte gemessen, die Azidität, also Basenkapazität, hingegen an keiner Stelle. Von Azidität zu sprechen, ohne sie gemessen zu haben, ist folglich fachlich nicht korrekt.

3.2.4 Bergwerk

Unter Bergwerk sei ein Betrieb verstanden, in dem Rohstoffe gewonnen werden oder wurden. Bei den Rohstoffen kann es sich um metallische Rohstoffe (z.B. Kupfer, Eisen), nichtmetallische Rohstoffe (z.B. Flussspat, Graphit, Schwerspat, Salz) oder um Energierohstoffe (z.B. Kohle, Uran) handeln. Bergwerke können untertätig (z.B. Reiche Zeche/Sachsen) oder übertätig (z.B. Nossen/Sachsen) angelegt sein oder eine Kombination aus beiden darstellen (z.B. Wohlverwahrt Nammen/Niedersachsen).

Anlagen zur Erdölgewinnung zählen im Rahmen der vorliegenden Publikation ebenfalls zu Bergwerksbetrieben, da sie dem deutschen Bergrecht unterliegen. In einigen Fällen kann die chemische Zusammensetzung von Salinaren aus der Erdölförderung der von salinaren Wässern aus Bergwerken entsprechen.

3.2.5 Bioreaktor

Da das Wort so schön ist, wird es gerne und inflationär gebraucht, was ja durchaus verständlich ist. Sei es für Bier aus dem Gärbottich, Bionade aus dem Fermenter, Champignonkompost im anaeroben Feuchtgebiet, Kuhmist im RAPS, sulfatreduzierende Reaktoren mit Klärschlamm oder Erythropoetin aus der Biosynthese – stets handelt es sich um Bioreaktoren, in denen die mikrobiell katalysierten Prozesse ablaufen.

WILDEMAN ET AL. (1993, S. 13-1) schlagen vor, konstruierte Feuchtgebiete als „Bioreaktoren mit einem grünen Toupet“ zu bezeichnen, JOHNSON & HALLBERG (2002, S. 337) empfehlen, anaerobe Feuchtgebiete nicht Kompostfeuchtgebiete, sondern Kompost Bioreaktoren zu nennen (dabei ist es in den meisten Fällen gar kein Kompost, sondern Mist) und GUSEK (2002) bezeichnet das, was andere als RAPS benennen, ebenfalls als Bioreaktor; eine Definition, die sich auch bei REES ET AL. (2004, S. 9) findet. DILL ET AL. (1998, S. 338) schreiben dazu: „Möglicherweise am äußersten Ende der Anwendung von Bioreaktoren stehen konstruierte Feuchtgebiete zur Sulfatreduzierung [Perhaps an extreme end of the bioreactors is the use of constructed wetlands to reduce sulfate levels]“. Bei ELOFF ET AL. (2003, S. 102ff) heißt der Bioreaktor gar „hydrogen contact reactor“. Auch in dem Buch von GELLER ET AL. (2013; z.B. S. 252ff) sind Bioreaktoren in der Regel *in situ* Verfahren im See, somit im vorherigen Sinne „passiv“. Auf das Problem mit der Nomenklatur weist auch COSTELLO (2003, S 15) hin. Es wäre folglich an der Zeit, eine klare Definition zu erstellen – was im Übrigen nicht nur für „Bioreaktoren“ gelten würde.

Am häufigsten wird der Begriff im Zusammenhang mit Grubenwasser für Gefäße verwendet, in denen sich organisches Substrat unter reduzierenden Bedingungen befindet und in dem das Sulfat des Grubenwasser mikrobakteriell katalysiert in Sulfid umgewandelt wird (HAMMACK ET AL. 1994; DRURY 1999). In der vorliegenden Zusammenfassung sei daher ein Bioreaktor ein Behältnis, in dem organisches Substrat unter Beteiligung anaerober Bakterien mit dem Sulfat und den Metallen im Grubenwasser reagiert. Dabei dient das organische Substrat als Protonendonator und die Bakterien katalysieren den ablaufenden Prozess.

3.2.6 First Flush

Als First Flush (YOUNGER 1997, S. 460), für den es bislang keine griffige deutsche Übersetzung gibt, bezeichnet man den schnellen Anstieg der (Schadstoff)konzentrationen nach der Flutung eines Bergwerks und den nachfolgenden Abfall der Konzentrationen (Abbildung 2). Er resultiert im Wesentlichen aus der Lösung leicht löslicher Salze im aufsteigenden Grubenwasser des zu flutenden Bergwerks. Seine Dauer t_f hängt von der Erniedrigung der Azidität aci_{rem} ab, die durch Pufferung oder Lösungsvorgänge kontrolliert wird, von der Verwitterungsrate r_w der säurehaltigen (Sekundär)-Minerale, dem Volumen V und der Leitfähigkeiten K der Grubenhohlräume sowie deren hydraulischer Verbindung und der Grundwasserneubildung R_{GW} . Wie YOUNGER (2000) zeigen konnte, lässt sich die Dauer des First Flush wie folgt abschätzen:

$$t_f = f(aci_{rem}, r_w, V, K, R_{GW}) \approx (3.95 \pm 1.2) \times t_r \quad (1)$$

mit t_f : Dauer des First Flush, min

t_r : Zeit, die zur Flutung der Grubenbaue vergangen ist („Wiederanstiegszeit“), min

Dies bedeutet, dass der First Flush näherungsweise viermal so lange andauert wie die Zeit, die das Untertagebergwerk zur Flutung brauchte. Ein Ende des First Flush bedeutet jedoch nicht, dass danach die potentiellen Schadstoffkonzentrationen so niedrig sind, dass eine Einleitung des Grubenwassers in die Vorflut ohne Reinigung möglich wäre. Vielmehr zeigen zahlreiche Einzelfälle, dass auch nach dieser Zeitspanne eine Grubenwasserreinigung nötig sein kann. Gerade dann, wenn ein Großteil des Grubengebäudes oberhalb des Grundwasserspiegels liegt, wie beispielsweise bei der Reichen Zeche in Freiberg/Sachsen oder der Grube Hohe Warte in Gernrode/Harz (WOLKERSDORFER 2008), kann sich durch die ständige Nachbildung juveniler Azidität

und der damit einhergehenden Bildung säurehaltiger Sekundärminerale der First Flush über Dekaden hin erstrecken.

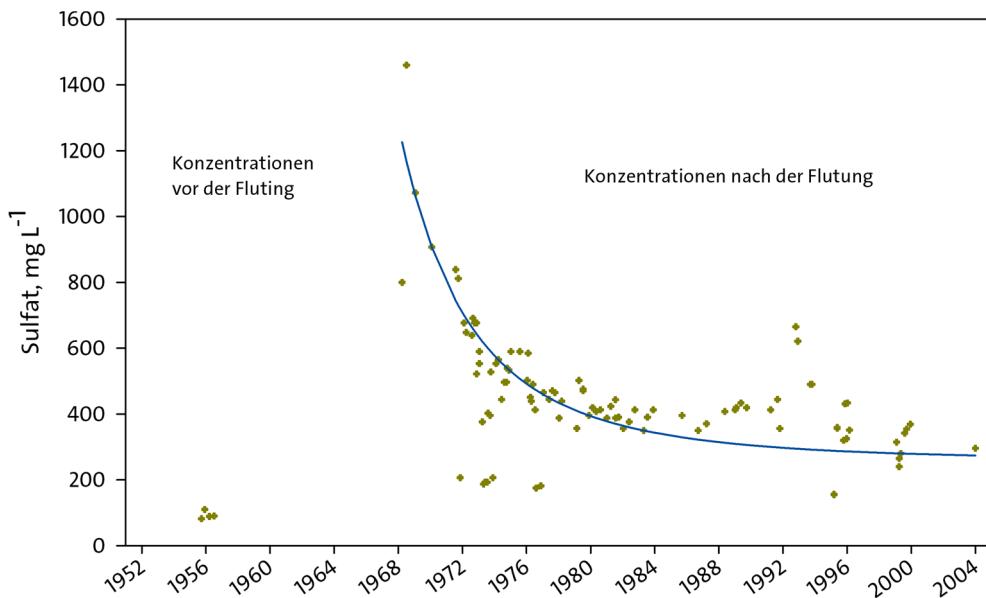


Abbildung 2: Charakteristisches First-Flush-Scenario am Beispiel des Rothschönberger Stollens in Sachsen (verändert aus Wolkersdorfer 2008).

GLOVER (1983, S. 65) beschrieb diesen Effekt wie folgt: „Faustregel ist, dass in jedem Zeitabschnitt, der genauso lang ist wie die vollständige Grubenflutung, die Eisenkonzentration um 50 % fällt [As a rule of thumb, the iron concentration falls by 50 % in each subsequent period equal to that taken to fill the workings originally]“. Üblicherweise findet sich dazu in der Literatur die Erklärung, dass die Abnahme der Konzentration einem exponentiellen Verlauf folgen würde. Dies ist natürlich korrekt, es gibt jedoch noch einige andere Funktionen, die exakt den gleichen Verlauf haben, aber aufgrund der Parametrisierung eine bessere Beschreibung der chemisch-physikalischen Vorgänge zuließen. RENTON ET AL. (1988) beispielsweise bevorzugen eine Bateman-Funktion (in SYSTAT SOFTWARE INC. 2002 ‚First Order Intermediate‘), die jedoch anders als der First Flush Kurvenverlauf bei der Konzentration 0 beginnt, dann ansteigt und schließlich wieder abfällt. Bislang hat sich – soweit mir bekannt – noch kein Bearbeiter einer näheren Betrachtung dieses Kurvenverlaufs angenommen und die möglichen nichtlinearen Funktionen diskutiert, die dazu passen. Die folgenden potentiellen Gleichungsbeschreibungen sind SYSTAT SOFTWARE INC. (2002, TableCurve2D) entnommen:

- First Order Decay A → B: Maximum concentration: a ; Rate Constant: b
- First and Second Order Independent Decay A → B: Maximum concentration: a ; First Order Rate Constant k_1 : b ; Second Order Rate Constant k_2 : c
- Simultaneous First and Second Order Decay A → B: Maximum concentration: a ; Rate Constants: first order k_1 is b , second order k_2 is c ; This model assumes simultaneous first and second order reaction pathways.
- Simple Equilibrium A ↔ B: Maximum concentration: a ; Rate Constants k_f and k_r : b and c
- Complex Equilibrium A ↔ B + C: Maximum concentration: a ; Equilibrium concentration: b ; Net Rate Constant k : c
- Two First Order Independent Decay and Formation A → B, A → C: Maximum concentration: a ; Rate Constants k_1 and k_2 : b and c
- Pulse Cumulative with Power Term: Transition Height: a ; Transition Center: b ; Transition Width: Analytic Solution Unknown

3.2.7 Grubenwasser

Grubenwasser ist Wasser, das im Zusammenhang mit Bergbau- oder Steinbruchbetrieben anfällt und entweder mit dem Grubengebäude oder Tagebau in Kontakt stand oder im Rahmen von Sumpfungsmaßnahmen anfällt. Das Wasser fließt dabei entweder frei aus Stollen (Erbstollen) an die Tagesoberfläche oder wird mittels geeigneter Pumpen über Schächte oder Bohrlöcher gehoben. Der Begriff ist unabhängig davon zu sehen, welchen pH-Wert das Grubenwasser aufweist oder ob das Grubenwasser kontaminiert oder unkontaminiert ist, wobei „Kontamination“ im Rahmen der gültigen legislativen Vorgaben unterschiedliche Bedeutungen haben kann. Viele Grubenwässer, die als kontaminiert klassiert sind, könnten an anderer Stelle durchaus als Mineralwasser klassiert werden oder sogar als Trinkwasser.

Im Sinne dieser Definition ist Wasser, das bei der Aufbereitung oder Wäsche des Rohstoffs auftritt kein Grubenwasser sondern Abwasser. Sofern dieses Abwasser ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweist wie Grubenwasser, können jedoch die gleichen Reinigungsmethoden wie dort angewandt werden.

GUSEK & FIGUERA (2009, S. 1) schreiben zur Begriffsdefinition: „Im ersten Band der Serie ‚Grundlagen von metallbergbaubeeinflusstem Wasser‘ wurde der Begriff ‚Bergbaubeeinflusstes Wasser‘ (MIW) eingeführt. Dieser Begriff beinhaltet eine breite Palette von möglichen wasserbezogenen Themen, die sich aus den üblichen Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen im Bergbau ergeben. Er steht somit im Gegensatz zu den traditionellen Begriffen wie ‚Sauers Sickerwasser‘ (ARD) und ‚Sauers Grubenwasser‘ (AMD). Diese beziehen sich auf spezielle Wechselwirkungen und schließen damit fälschlicherweise einen engen Bereich möglicher chemischer Eigenschaften ein. Einfach ausgedrückt, ist ‚Bergbaubeeinflusstes Wasser‘ Wasser, das sowohl negativ als auch positiv durch den Bergbau oder metallurgische Prozesse beeinträchtigt ist [The term *mining influenced water* (MIW) was introduced in the first handbook in the series, *Basics of Metal Mining Influenced Water*. MIW is inclusive of a wide range of potential water-related issues that arise from the water-rock interactions that are common to mining operations – in contrast to traditional terms such as *acid rock drainage* and *acid mine drainage*, which refer to specific interactions and may imply a falsely narrow range of possible chemical characteristics. Simply defined, MIW is water that has been affected, adversely or not, by mining and metallurgical processes]“. *Mining influenced water* (MCLEMORE 2008, S. 6ff) entspricht daher weitgehend dem deutschen Begriff Grubenwasser ohne jedoch Wasser aus metallurgischen Prozessen zu beinhaltenen.“

In einigen deutschen Bundesländern besteht die Tendenz, Austritte kontaminierten Grubenwassers als „natürliche Quellen“ zu klassieren oder als „herrenlos“ zu bezeichnen (z.B. Nordrhein-Westfalen, Bayern, Sachsen). Dies mag aus ökonomischer oder legislativer Sicht eine sinnvolle Vereinfachung darstellen, widerspricht aber gänzlich den Grundsätzen der Wasserrahmenrichtlinie oder der Grundwasserverordnung. Werden in der vorliegenden Publikation solche „natürlichen Quellen“ als Grubenwasser bezeichnet, so stellt dies nicht notwendigerweise eine Kritik an dieser Vorgehensweise dar, sondern ist lediglich aus wissenschaftlicher Sicht oder der EU Regulierungen korrekt.

In der „Richtlinie 2006/21/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. März 2006 über die Bewirtschaftung von Abfällen aus der mineralgewinnenden Industrie“ (European Commission 2006, Artikel 3 Nummer 14) wird ganz allgemein von „Sickerwasser“ gesprochen. Der Vollständigkeit halber sei diese Definition hier aufgeführt: Sickerwasser ist „jede Flüssigkeit, die durch die abgelagerten Abfälle sickert und aus der Abfallentsorgungseinrichtung austritt oder in ihr zurückgehalten wird, einschließlich verschmutzter Drainage, die unbehandelt negative Auswirkungen auf die Umwelt haben kann“. Aus praktischen Gründen werde ich diese Definition nicht verwenden. Ebenfalls aus praktischen Gründen werde ich auf eine Unterscheidung von Grubenwasser, Sickerwasser oder Grundwasser verzichten, obwohl ich mir bewusst bin, dass dies aus rechtlichen Gründen sehr wohl relevant sein kann. Wasser das irgendwo im Bergwerk anfällt sei schlichtweg Grubenwasser.

3.2.8 Konstruiertes Feuchtgebiet

Es gibt zwei grundsätzlich unterschiedlich arbeitende Arten konstruierter Feuchtgebiete zur Reinigung von Grubenwasser: aerobe und anaerobe konstruierte Feuchtgebiete. Der Begriff „Pflanzenkläranlage“ aus der kommunalen Abwasserreinigung sollte für derartige Anlagen unbedingt vermieden werden, um Verwechslungen zu vermeiden. Netto azidische Grubenwässer müssen mit anaeroben konstruierten Feuchtgebieten und netto alkalische Grubenwässer sollten mit aeroben konstruierten Feuchtgebieten gereinigt werden – sofern ein Feuchtgebiet sich als geeignete Option erweist. Aerobe und anaerobe konstruierte Feuchtgebiete basieren auf gänzlich unterschiedlichen Funktionsweisen, sodass sie nicht gegeneinander austauschbar sind. Im Prinzip wäre es so, als würden Sie einen Ottomotor mit Dieselkraftstoff fahren – es funktioniert nicht!

3.2.9 Netto azidisches oder netto alkalisches Grubenwasser

Von allen Begriffen im Hinblick auf passive Grubenwasserreinigungsanlage dürften die der netto Azidität (*net acidity*) und netto Alkalinität (*net alkalinity*) die beiden wichtigsten sein. Gleichzeitig scheinen sie die am häufigsten missverstandenen zu sein, was möglicherweise an der teilweise komplizierten Darstellung in HEDIN ET AL. (1994; S. 27, 7) liegen mag, wo diese Begriffe im Zusammenhang mit passiven Grubenwasserreinigungsanlagen eingeführt wurden. Ein wenig verwirrend mag zunächst sein, dass die Autoren auf Seite 7 und weiteren Seiten den Begriff netto Azidität verwenden, ihn aber erst auf Seite 27 definieren. Dies könnte viele Bearbeiter dazu veranlasst haben, das zugrundeliegende Konzept nur unzureichend zu verstehen. Anders jedenfalls ist nicht zu erklären, warum so viele passive Grubenwasserreinigungsanlagen falsch oder unzureichend konstruiert wurden – sowohl im angelsächsischen Sprachraum, vor allem aber in nicht Englisch sprechenden Ländern.

HEDIN ET AL. (1994; S. 7) schreiben dazu: „When water contains both mineral acidity and alkalinity, a comparison of the two measurements results in a determination as to whether the water is net alkaline (alkalinity greater than acidity) or net acidic (acidity greater than alkalinity). Net alkaline water contains enough alkalinity to neutralize the mineral acidity represented by dissolved ferrous iron and Mn. [Wenn Wasser sowohl mineralische Azidität als auch Alkalinität enthält, ergibt sich aus dem Vergleich der beiden Messwerte, ob das Wasser netto alkalisch (Alkalinität ist größer als die Azidität) oder netto azidisch (Azidität größer als Alkalinität) ist. Netto alkalisches Wasser enthält ausreichend Alkalinität um die mineralische Azidität zu neutralisieren, die durch das gelöste Fe²⁺ und Mangan dargestellt wird.]“

Um die netto Azidität oder netto Alkalinität zu errechnen, müssen zunächst die Basen- und Säurekapazität (Azidität/Alkalinität) des Grubenwassers ermittelt werden. Dies kann durch Titration oder durch Berechnung geschehen. Dann gilt folgende Beziehung:

Netto Azidisch: Azidität > Alkalinität bzw. Basenkapazität > Säurekapazität

Netto Alkalisch: Alkalinität > Azidität > bzw. Säurekapazität > Basenkapazität

Beispielsweise hatte das Grubenwasser des ehemaligen Flussspatbergwerks Straßberg/Harz im Jahr 2008 eine Basenkapazität von 11.9 mmol L⁻¹ und eine Säurekapazität von 2.1 mmol L⁻¹ (WOLKERSDORFER & BAIERER 2013). Somit errechnet sich:

$$\text{Azidität} = k_B - k_S = (11.9 - 2.1) \text{ mmol L}^{-1} = 9.8 \text{ mmol L}^{-1} \quad (2)$$

Das Grubenwasser war zu diesem Zeitpunkt folglich netto azidisch. Im Jahr 2001 hingegen besaß das Grubenwasser eine Basenkapazität von 1.1 mmol L⁻¹ und eine Säurekapazität von 1.9 mmol L⁻¹ (NEEF 2004; ANLAGE 6.3). Somit errechnet sich:

$$\text{Azidität} = k_B - k_S = (1.1 - 1.9) \text{ mmol L}^{-1} = -0.8 \text{ mmol L}^{-1} \quad (3)$$

Folglich war das Grubenwasser zu diesem Zeitpunkt netto alkalisch.

KIRBY & CRAVOTTA (2005a, S. 1927f), aber auch andere Autoren, schlagen teilweise andere Verfahren vor (z.B. EVANGELOU 1995, SCHÖPKE ET AL. 2001), aber das oben genannte ist zur Beurteilung eines Grubenwassers im Hinblick auf die Grubenwasserreinigung zunächst einmal hinreichend und genügt für die meisten praktischen Anwendungen. Zumal es eine ganz einfache Gleichung ist und sich die Parameter in der Regel einfach bestimmen lassen.

3.2.10 Passive Grubenwasserreinigung

Passive Grubenwasserreinigung *sensu stricto* verwendet zur Verbesserung der Wasserqualität ausschließlich „natürliche“ Energie wie potentielle Energie (Höhenunterschied), Sonnenenergie (Wärme, Photosynthese) oder biologische Energie (Bakterien). In zahlreichen passiven Anlagen werden jedoch zur Aktivierung der Bakterien Nährstoffe hinzugefügt oder mittels Elektroenergie eine Belüftung des Grubenwassers hervorgerufen. In diesen Fällen wird oftmals von semi-passiver Grubenwasserreinigung gesprochen. Es gibt auch kombinierte Anlagen, in denen nach einer aktiven Grubenwasserreinigung eine passive Anlage geschalten ist – oder umgekehrt. Passiv bedeutet nicht, dass der Betreiber der Anlage „passiv“ zu sein hat – im Gegenteil: eine passive Grubenwasserreinigungsanlage braucht regelmäßige Kontrolle, Pflege und gegebenenfalls Wartung. Ein System, bei dem der Betreiber „passiv“ ist, heißt „natürliche Selbstreinigung“ („natural attenuation“). In einem Satz: passive Grubenwasserreinigung ist ein Verfahren das regelmäßiger Kontrolle unterliegt und bei dem natürliche ablaufende Prozesse genutzt werden um die Wasserqualität zu verbessern.

3.2.11 Pflanzenkläranlage

Bei dem Begriff Pflanzenkläranlage handelt es sich um einen Begriff aus der kommunalen Abwasserreinigung. Er ist im Zusammenhang mit Grubenwasser unbedingt zu vermeiden, da eine Pflanzenkläranlage andere Wasserinhaltsstoffe zu reinigen hat als ein konstruiertes Feuchtgebiet für Grubenwasser. Im Aufbau der Anlagen bestehen Ähnlichkeiten, weshalb VYMAZAL (2011), der vor allem eine technisch-historische Darstellung der Pflanzenkläranlagen gibt, auch „constructed wetlands“ für Grubenwasser kurz erwähnt (VYMAZAL 2011, S. 62, 64f).

3.2.12 Phytoremediation (Phytosanierung)

Phytoremediation ist ein Begriff, der im Zusammenhang mit Grubenwasser fast ausschließlich auf den deutschen Sprachraum begrenzt zu sein scheint. Dabei handelt es sich oftmals um passive Maßnahmen, bei denen Pflanzen eingesetzt werden, um unerwünschte Stoffe aus dem Grubenwasser zu entfernen. Daneben werden Anpflanzungen auf Bergwerkshalden, die das Ziel haben, potentielle Bodenkontaminationen zu entfernen, ebenfalls als Phytoremediation bezeichnet (Ernst 1996).

Im Zusammenhang mit Bodensanierungen, oder im Bergbau auch Haldensanierungen sowie bei Absetzteichen ist der Begriff allerdings nicht unüblich. Wilfried Ernst, der als einer der ersten über Pflanzen zur Bodensanierung geschrieben hat, sieht die Zukunft der Phytosanierung nur bedingt optimistisch: „Es ist noch ein langer Weg um von möglichen kleinmaßstäblichen zu tatsächlichen großmaßstäblichen Ansätzen zu gelangen... [There is still a long way to go from the potential small-scale ... to a realistic largescale approach]“ (ERNST 1996, S. 166).

3.2.13 pH-Wert

In jeder meiner Seminare oder Kurse zur Hydrochemie von Grubenwasser frage ich die Teilnehmer nach der Definition des pH-Werts und danach, welchen Wertebereich der pH-Wert umfassen kann. Noch nie hat ein TeilnehmerIn auf Anhieb die korrekte Antwort gegeben. Auch in einem Video der Firma Hazleton Environmental (Hazleton, Pennsylvania) sagt Randy Galgon, dass sich der pH-Wert von 0...14 erstrecke. Und wenn Sie einmal das Internet durchsuchen, werden Ihnen mit Sicherheit noch mehr Aussagen über den Weg laufen, die Sie die Haare raufen lassen. Räumen wir an dieser Stelle mit allen falschen Vorstellungen auf und schaffen Klarheit:

Beim pH-Wert handelt es sich um den negativen dekadischen Logarithmus der *Wasserstoffionenaktivität*, wie ihn Søren Peter Lauritz Sørensen 1909 definiert und „Wasserstoffionenexponent“ genannt hat (SØRENSEN 1909, S. 159–160; TILLMANS 1919, S. 3, hat diesem Konzept des pH-Werts übrigens heftig widersprochen):

$$p_H = -\log \{H^+\} \quad (4)$$

Da die Aktivität dimensionslos ist, hat folglich auch der pH-Wert keine Dimension. Im Angelsächsischen scheint sich die Unsitte einzubürgern, dem pH-Wert die Dimension „s.u.“ (standard units [Standardeinheiten]) zu geben, was jedoch aus vorgenannten Gründen abzulehnen ist, denn der Logarithmus einer dimensionslosen Zahl kann keine Einheit haben. Üblicherweise wird heute pH anstatt p_H geschrieben (BUCK ET AL. 2002; JENSEN 2004). In stark verdünnten Medien, wie Trinkwasser oder Grundwasser, entspricht die Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ weitgehend der Wasserstoffionenaktivität $\{H^+\}$, sodass es meist ohne Bedeutung ist, ob von der Konzentration oder der Aktivität gesprochen wird. Bei höher mineralisierten Lösungen wie Grubenwasser ist dieser Unterschied hingegen wesentlich, was NORDSTROM ET AL. (2000) an einem Extrembeispiel in Kalifornien eingehend darlegen. Im Zusammenhang mit Grubenwasser ist folglich stets von der Aktivität anstatt der Konzentration zu schreiben.

Da der Aktivitätskoeffizient temperaturabhängig ist, muss der pH-Wert auf eine Bezugstemperatur umgerechnet werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Moderne Messgeräte führen diese Temperaturkompensation auf 25 °C selbstständig durch, bei älteren Messgeräten muss mit einem Regler die Temperatur des Wassers eingestellt werden, um eine korrekte pH-Wert-Messung zu erhalten. Sie sollten Grubenwasser übrigens nicht mit pH-Wert-Streifen oder Flüssigkeiten messen, denn das ergibt wegen der vielen Störfaktoren oftmals falsche pH-Werte (pers. Mitt. Arthur Rose 2006).

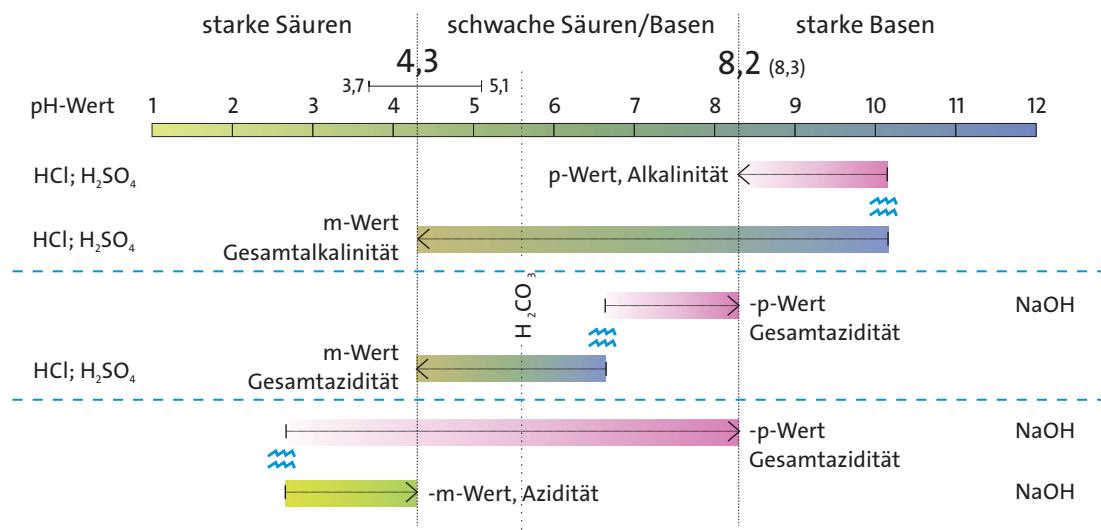
Auf die Frage welche Zahlenwerte der pH-Wert umfassen kann, antworten die meisten meiner Kursteilnehmer entweder mit 0 bis 14, mit 1 bis 13 oder 3 bis 10. Jedes dieser Zahlenpaare hat seinen Hintergrund, aber als Antwort auf die Frage sind sie alle falsch, denn es gibt keine festgelegte pH-Wert-Skala. Sofern keine puffernden Minerale vorhanden sind, kann der pH-Wert für Grubenwasser negative pH-Werte erreichen, wie beispielsweise -3,6 in der Iron Mountain Mine in Kalifornien (NORDSTROM & ALPERS 1995; STUMM & MORGAN 1996; NORDSTROM ET AL. 2000). Am anderen Ende der natürlich vorkommenden pH-Werte befand sich Anfang der 1990er Jahre der See von Velenje in der slowenischen Šaleška dolina, der einen pH-Wert von 11 bis 12 aufwies (STROPNIK ET AL. 1991, S. 217).

Neutrales Wasser (nicht „natürliches“ Wasser) hat ohne Temperaturkompensierung bei 22 °C einen pH-Wert von 7,00 und die Aktivität der H^+ -Ionen (Protonen) entspricht der der OH^- -Ionen. Natürliches Wasser hingegen besitzt pH-Werte, die sich etwa zwischen pH 6 und 8 bewegen, wohingegen natürlicher Regen pH-Werte um die 5,6 aufweist. Für die Aktivität der Wasserstoffionen gibt es in einer Lösung jedoch theoretisch weder nach unten noch nach oben eine Grenze, sodass es weit negativere und positivere pH-Werte gibt, als im vorherigen Absatz genannt.

3.2.14 Säurekapazität (k_s ; Alkalinität; p-Wert)

Die Säurekapazität ist die Summe aller alkalisch reagierenden Substanzen in einem Grubenwasser. Dabei handelt es sich um alle Ionen im Grubenwasser, die durch die Reaktion des Wassers mit Karbonaten und Silikaten entstehen. Die Säurekapazität wird durch die Titration des Grubenwassers mit einer Säure (HCl oder H_2SO_4) zu den Endpunkten 4,3 oder 8,2 bestimmt (Abbildung 2). Sie lässt sich nur innerhalb ganz eng gefasster Grenzen rechnerisch aus der chemischen Analyse ermitteln.

Weitere Hinweise sind im ersten Absatz zum Kapitel Basenkapazität aufgeführt.



- p-Wert: K_s Säurekapazität 8,2 (Phenolphthalein): Alkalinität (starke Basen)
 m-Wert: K_s Säurekapazität 4,3 (Methylrot-Bromkresolgrün): Gesamtalkalinität (schwache/starke Basen)
 -p-Wert: K_b Basenkapazität 8,2 (Phenolphthalein): Gesamtazidität (schwache/starke Säuren)
 -m-Wert: K_b Basenkapazität 4,3 (Bromphenolblau): Azidität (starke Säuren)

$$1 \text{ [mmol L}^{-1}\text{]} = 1 \text{ [meq L}^{-1}\text{]} = 50,04 \text{ [mg L}^{-1}\text{ CaCO}_3\text{]}$$

Abbildung 3: Begriffe und pH-Werte, die im Zusammenhang mit Säuren- und Basenkapazität bei Grubenwässern international und national üblicherweise verwendet werden.

3.2.15 Sauerwasser

Sauerwasser oder saures Grubenwasser ist im Zusammenhang mit diesem Handbuch Grubenwasser, dessen Basenkapazität größer ist als die Säurekapazität. Es wird dann als netto azidisches Wasser bezeichnet (Abschnitt 3.2.9). Diese Definition ist unabhängig vom pH-Wert, der alleine keine Aussage darüber zulässt, ob ein Grubenwasser „sauer“ ist oder nicht. Korrekterweise hat daher unser leider viel zu früh von uns gegangener Kollege Wolfgang Helms geschrieben: „Sauerwasser, das heißt Wasser mit einem niedrigen pH-Wert und teilweise hohen Gehalten an Sulfat, Eisen und anderen Metallen, entsteht, wenn Sulfidminerale mit Wasser und Sauerstoff in Berührung kommen“ (HELMS 1995, S. 65).

Oftmals wird der Begriff Sauerwasser auf den pH-Wert bezogen, wobei Grubenwasser mit pH-Werten unter 7 als sauer und solches mit pH-Werten über 7 als basisch bezeichnet wird. Im Hinblick auf die Reinigungsverfahren von Grubenwasser ist diese Definition jedoch ungeeignet, denn die Art der Grubenwasserreinigung bestimmt sich vor allem durch die Summe aller alkalisch und die Summe aller sauer reagierenden Komponenten eines Grubenwassers. International hat sich für Grubenwasser mit pH-Werten um 7 der Begriff „Zirkumneutral“ eingebürgert (NORDSTROM 2011). Er umfasst in der Regel Grubenwasser mit pH-Werten unter 7, dessen Säurekapazität größer als die Basenkapazität ist.

Gemäß der Definition im GARD Guide (Kapitel 2.2.1) liegt Sauerwasser bei pH-Werten unter 6 vor, wohingegen Grubenwasser mit einem pH-Wert darüber – in Abhängigkeit von der Mineralisation – als neutrales Grubenwasser oder als salinares Grubenwasser (Sole) bezeichnet wird. Der exakte pH-Wert, unterhalb dessen Grubenwasser stets Sauerwasser ist, liegt bei 5,6 und ist der erste Umkehrpunkt der Kohlensäuretitration. Unterhalb dieses pH-Werts liegen keine relevanten Konzentrationen puffernder Kohlenstoffspezies mehr vor.

3.2.16 Sorption, Adsorption, Co-Präzipitation und andere derartige Reaktionen

Mit den Begriffen Sorption, Adsorption, Absorption, Co-Präzipitation oder Komplexierung bezeichnen die meisten Autoren Reaktionen zwischen verschiedenen Komponenten im Wasser,

ohne sich spezifisch auf einen Mechanismus festzulegen. Wie zu erwarten herrscht folglich in der Literatur auch bei diesen Begriffen gelinde gesagt ein Chaos. Selbst innerhalb der gleichen Publikation kann es vorkommen, dass die Begriffe uneinheitlich verwendet werden oder dass der Begriff „coprecipitation“ neben „co-precipitation“ erscheint (erster wird, vor allem im US-Englisch, geringfügig häufiger verwendet als der zweite). Grund für diese uneinheitliche Verwendung ist in vielen Fällen, dass wir oftmals nicht mit Sicherheit wissen, welche Reaktion bei der Sorption und Fällung eines Wasserinhaltsstoffes im Detail abläuft (LANGMUIR ET AL. 2005, S. 26). Es kann sich folglich bei der Mitfällung eines potentiellen Schadstoffs mit dem Eisenhydroxid oder einem anderen Ausfällungsprodukt um einen von mehreren Vorgängen handeln oder es kann sein, dass mehrere Prozesse gleichzeitig ablaufen. Daher versuchen die Autoren „vage“ zu bleiben und legen sich nicht endgültig fest oder sind sich der Unterschiede der verschiedenen Begriffe nicht bewusst. Dies hat bereits McBain Anfang des 20. Jahrhunderts dazu veranlasst, den Begriff ‚Sorption‘ einzuführen: „Der unverbindliche Namen ‚Sorption‘ soll die Summe der Erscheinungen ausdrücken, während ‚Absorption‘ und ‚Adsorption‘ an nachgewiesenen Fällen von Lösung und Oberflächenkondensation beschränkt werden sollte [The non-committal name ‚sorption‘ may be coined to designate the sum of the phenomena, while ‚absorption‘ and ‚adsorption‘ should be restricted to proven cases of the solution and surface condensation respectively.] McBain 1909, S. 916“. Eine saubere Begriffstrennung findet sich bei LANGMUIR ET AL. (2005), der den Begriff ‚Co-Präzipitation‘ sehr eng fasst (siehe unten).

Bei den Begriffen Sorption, Adsorption oder Absorption gibt es folglich auch in der Grubenwasserliteratur keine einheitliche Verwendungsweise. Alle Begriffe umfassen Reaktionen, bei denen ein Wasserinhaltsstoff (Adsorptiv) an die Oberfläche eines anderen Wasserinhaltsstoffs (meist ein Feststoff: Adsorbens) anhaftet und damit zum Adsorbat wird (DÖRFLER 2002; und eine hervorragende Darstellung in U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2007, S. 28–36; Abbildung 27). Einige moderne Autoren sehen im Sinne von MCBAIN (1909) ‚Sorption‘ als den Oberbegriff an (SMITH 1999), während andere ‚Adsorption‘ als den Oberbegriff zu verwenden scheinen (STUMM & MORGAN 1996). Letztere jedoch schreiben, dass Adsorption die Anhaftung an eine zweidimensionale Oberfläche sei, wohingegen Absorption den Einbau in eine dreidimensionale Matrix darstellt (STUMM & MORGAN 1996, S. 520), wobei sie das auf Seite 764 wiederum relativieren, indem sie in der Bildunterschrift zu Abb. 13.2 einmal „adsorption“ und dann „absorption“ verwenden – mögen wir dies auf einen Flüchtigkeitsfehler zurückführen. Unabhängig vom Begriff laufen an der Oberfläche des Adsorbents sowie an der Grenze Feststoff–Wasser unterschiedliche, pH-Wert-abhängige Reaktionen ab, wobei es sich beispielsweise um elektrochemische Reaktionen, Polymerisierung, oder Oberflächenkomplexierung handeln kann (STUMM & MORGAN 1996; HEM 1985). Der genaue Mechanismus ließe sich nur über aufwändige chemisch-physikalische Untersuchungen herausfinden, wie dies beispielsweise TRIVEDI ET AL. (2001) für die Sorption von Zink an Eisenoxiden vornahmen. Für die meisten praktischen Anwendungen der Grubenwasserreinigung wird es hinreichend sein, von ‚Sorption‘ zu reden.

Im Zusammenhang mit „Mitfällung“ wird am häufigsten der Begriff ‚Co-Präzipitation‘ verwendet, wenn dem Bearbeiter der Mechanismus unklar ist. STUMM & MORGAN (1996) definieren den Begriff nicht, und verwenden ihn in ihrem Standardwerk zur Aquatischen Chemie lediglich viermal: stets im Zusammenhang mit molekularem Einbau einer Ions in das Fällungsmittel, womit sie im Einklang mit der Verwendung von LANGMUIR ET AL. (2005) stehen. Es mag seine Gründe haben, wieso die beiden Autoren den Begriff umschiffen. Bezeichnen wir diesen Einbau von Ionen als ‚Co-Präzipitation s.s.‘. Ganz anders ist die Situation in PLUMLEE & LOGSDON (1999), einer von vielen verwendeten Publikation über die Geochemie von Erzvorkommen und Grubenwasser. Je nach Kapitelautor unterscheidet sich die Verwendung des Begriffs erheblich: Einbau ins Kristallgitter des Fällungsmittels oder Sorption an der Oberfläche des Fällungsmittels. In der 6. Auflage des „Oxford Dictionary of Chemistry“ steht folgende Definition: „The removal of a substance from solution by its association with a precipitate of some other substance. For example, if A and B are present in solution and a reagent is added such that A forms an insoluble precipitate, then B may be carried down with the precipitate of A, even though it is soluble under the conditions. This can occur by occlusion or absorption [Das Entfernen eines Stoffes aus der Lösung durch die Verbindung mit dem Niederschlag eines anderen Stoffes. Wenn beispielsweise A und B gelöst sind und

der Lösung ein Reagenz zugegeben wird, das zu einem unlöslichen Niederschlag von A führt, dann kann B gegebenenfalls gemeinsam mit A ausgefällt werden, auch wenn B unter den gegebenen Bedingungen löslich ist. Dies kann durch Einschluss oder Absorption erfolgen].” Die Definition umfasst folglich sowohl den Einbau ins Kristallgitter als auch die Sorption an der Oberfläche des Fällungsmittels und deckt sich mit der im IUPAC „Gold Book“. Lassen Sie uns dies als ‚Co-Präzipitation s.l.’ bezeichnen. LANGMUIR ET AL. (2005, S. 26) hingegen verstehen unter Co-Präzipitation ausschließlich den Einbau in das Kristallgitter unter Bildung eines Mischkristalls („solid solution“) mit beispielsweise Metallhyd oxiden, Karbonaten, Sulfaten oder Silikatmineralen (Co-Präzipitation s.s.). Eine gute Abbildung zur Erklärung von Fällung, Kopräzipitation und Adsorption gibt U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007, S. 29).

Fassen wir Obiges zusammen (vgl. auch Abbildung 12): Sorption ist ein pH-Wert-abhängiger Wasser-Feststoff-Prozess, bei dem ein vorwiegend in Lösung vorliegender Wasserinhaltsstoff an einen Feststoff im Wasser anhaftet, wobei die wichtigsten Mechanismen Adsorption (zweidimensional), Absorption (dreidimensional), Polymerisierung (Aneinanderkettung von Molekülen) oder Komplexierung darstellen. Bei den Feststoffen handelt es sich um Kolloide wie Eisenhydioxide, Tonminerale oder organische Substanzen (z.B. Holz). Co-Präzipitation s.s. bezeichnet die Mitfällung eines Wasserinhaltstoffs im Kristallgitter von Metallhyd oxiden, Karbonaten, Sulfaten oder Silikatmineralen und Co-Präzipitation s.l. die Mitfällung eines Wasserinhaltstoffs, der an deren Oberfläche haftet. Viele Metalle und Halbmetalle werden somit aus dem Grubenwasser entweder durch Fällung, Mitfällung (Co-Präzipitation) oder Sorption an ausgefällten Aluminium- oder Eisenphasen entfernt (BLOWES ET AL. 2003, S. 183).

Tabelle 2: Definition von Begriffen im Zusammenhang mit Oberflächen- und Fällungsreaktionen sowie ausgewählte Literatur.

Begriff	Bedeutung	Literatur (Auswahl)
Sorption	Überbegriff für alle Oberflächenreaktionen	MCBAIN 1909; SMITH 1999
Adsorption	Zweidimensional	STUMM & MORGAN 1996; SMITH 1999
Absorption	Dreidimensional	STUMM & MORGAN 1996
Komplexierung	Umhüllung eines Ions durch Moleküle (vgl. Abbildung 12)	SMITH 1999
Polymerisierung	Aneinanderkettung von Molekülen	HEM 1985
Co-Präzipitation (Mitfällung)	Meist Einbau eines Ions in das Kristallgitter (Mischkristall)	LANGMUIR ET AL. 2005; PLUMLEE & LOGSDON 1999
Fällung	Bildung eines zumeist amorphen oder kristallinen Niederschlags	BLOWES ET AL. 2003

3.2.17 Steinbruch

Ein Steinbruch ist ein Betrieb, in dem Massenrohstoffe für die Bauindustrie oder Steine für Spezialanwendungen gewonnen werden. Dazu zählen im deutschsprachigen Raum im wesentlichen Sandstein, Granit, Gneis, Kalkstein oder Grauwacke. Spezialanwendungen wären Speckstein für die Schmuckindustrie oder Halbedelsteine (früher bei Idar-Oberstein). In Einzelfällen weist das Sümpfungswasser aus Steinbrüchen chemische Zusammensetzungen auf, die denen aus Bergwerken entsprechen. In Frankreich werden Steinbrüche vollständig den Bergwerken zugerechnet.

3.2.18 Schwermetall

Für den Begriff Schwermetall gibt es wenigstens 40 verschiedene Definitionen, die je nach Gesichtspunkt des Verfassers stark voneinander abweichen können (Seite 29). Die *International*

Union of Pure and Applied Chemistry (DUFFUS 2002; Diskussion in ANONYMUS 2006) empfiehlt daher auf den Begriff künftig völlig zu verzichten und in den Artikeln der Zeitschrift *Mine Water and the Environment* ist er in neueren Publikationen nicht mehr zugelassen. Daher wird der Begriff an dieser Stelle weder definiert noch wird er in vorliegender Publikation verwendet werden.

3.2.19 Unedles Metall

Bei dem Begriff „unedle Metalle“ muss man unterscheiden, ob er im chemischen oder im bergbaulich/ökonomischen Zusammenhang verwendet wird. Während er im chemischen Sinne relativ gut definiert ist, fehlt es an einer eindeutigen Definition im bergbaulichen Bereich – ähnlich wie bei den „Schwermetallen“. Üblicherweise wird der englische Begriff „base metals“ mit „unedle Metalle“ ins Deutsche übersetzt. Chemisch gesehen schließt dies jedoch das Kupfer aus, denn es ist ein Edelmetall (WIBERG ET AL. 2007, S. 1433f). Im bergbaulich/ökonomischen Zusammenhang umfasst der Begriff „unedle Metalle“ jedoch zumeist das Kupfer und wird hier in diesem Sinne verwendet. Eine bessere Übersetzung für „base metals“ wäre folglich „Buntmetalle“, aber auch dabei gibt es keine völlige Übereinstimmung. Für diesen Absatz eine Referenz zu einer Definition zu geben erweist sich als schwierig – jede ist anders. Halten wir fest: unedle Metalle seien in diesem Handbuch alle Metalle ausgenommen Silber, Gold, Platin, Iridium und Eisen (RÖMPP ONLINE 2013: Begriff „Buntmetalle“ von Piotr R. Scheller).

3.3 Entstehung von Grubenwasser und Puffermechanismen

Zur Entstehung von saurem Grubenwasser gibt es hunderte von Publikationen (siehe Literaturverzeichnis in WOLKERSDORFER 2008, YOUNGER ET AL. 2002, BLOWES ET AL. 2003 oder JAMBOR ET AL. 2003) und jede neue Publikation über Grubenwasser beginnt erneut mit der Beschreibung der grundlegenden vier Reaktionen, die bei der Entstehung sauren Grubenwassers durch die Oxidation von Pyrit (FeS_2), Markasit (FeS_2) oder Pyrrhotin (Fe_7S_8) relevant sind. Mit Sicherheit gehören diese Gleichungen zu dem am häufigsten zitierten Gleichungen in Publikationen über Grubenwasser. Dabei können wir uns diesen Platz künftig sparen, indem wir ganz einfach auf die beiden grundlegenden Publikationen dazu verweisen: SINGER & STUMM (1970, S. 1121) sowie wiederholt und zusammen gefasst in STUMM & MORGAN (1996, S. 690ff) oder den gesamten Prozess umfassend dargestellt in WOLKERSDORFER (2008, S. 10–30). Für den ostdeutschen Bereich hat BILEK (2012, S. 15–20) eine ausführliche Beschreibung verfasst. Belassen wir es also bei der Abbildung 4, die den abiotischen Teil der Reaktionen darstellt und deren Reaktionsgeschwindigkeit durch mikrobielle Katalyse um den Faktor 10^6 erhöht werden kann. Wer sich für die Rolle der Mikroorganismen bei diesem Prozess interessiert, dem sei der Reviewartikel von RAWLINGS ET AL. (1999) ans Herz gelegt (darin heißt *Acidithiobacillus thiooxidans* natürlich noch *Thiobacillus thiooxidans*, denn dieser wurde erst im Jahr 2000 umbenannt). Leider, wie in so vielen Fällen, z.B. der Entwicklung der ersten konstruierten Feuchtgebiete, sind grundlegende deutsche Arbeiten zu *Thiobacillus* in der internationalen und nationalen Literatur nicht bis gar nicht beachtet. MARCHLEWITZ (1959), MARCHLEWITZ & SCHWARTZ (1961) sowie MARCHLEWITZ ET AL. 1961) haben 16 Grubenwässer auf ihren Mikroorganismenzusammensetzung untersucht und versucht, erstmals systematisch die Rolle von Pilzen im Grubenwasser zu klären. Darüber hinaus untersuchten sie das Temperaturverhalten von *Acidithiobacillus* und kamen zu dem Ergebnis, dass alle untersuchten Stämme Temperaturen bis 35 °C problemlos überstehen, wohingegen ein Teil der Stämme Temperaturen bis 45 °C aushält.

Noch immer erscheinen Fachartikel, Bachelorarbeiten, Berichte, Statuspapiere, Dissertationen und sogar Habilitationen, die *Thiobacillus thiooxidans* die entscheidende Rolle bei der Oxidation von Pyrit zuweisen. Wer dies nach wie vor glaubt, „hat vermutlich seinen Kelly & Wood nicht gelesen“, denn im Jahr 2000 haben diese definiert, dass für die Prozesse der Pyritoxidation die Spezies *Acidithiobacillus thiooxidans* (säureliebendes eisenoxidierendes Schwefelstäbchenbakterium) hauptverantwortlich ist: „the type species is *Acidithiobacillus*

Thiooxidans (formerly *Thiobacillus thiooxidans*)“ (Kelly & Wood 2000, S. 513). Entsprechendes gilt für die Oxidation von Eisen und *Thiobacillus ferrooxidans*.

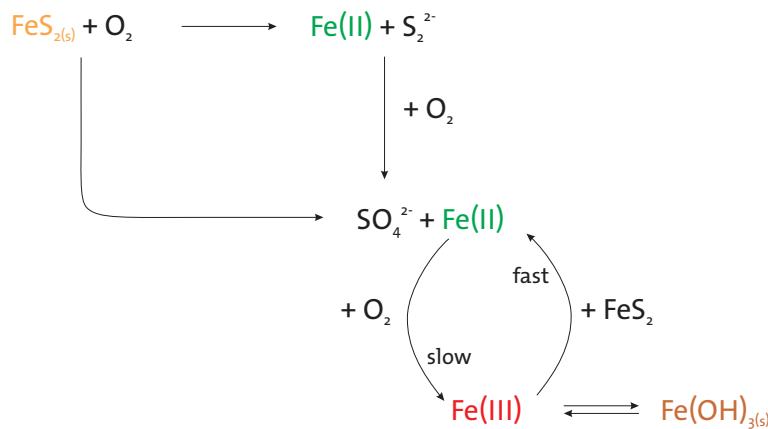


Abbildung 4: Schematische Darstellung der abiotischen Pyrit- und Markasitoxidation (verändert nach KESTER ET AL. 1975 in STUMM & MORGAN 1996; SINGER & STUMM 1970).

Bei der mikrobakteriell katalysierten Oxidation des Disulfidschwefels entsteht Säure (Abbildung 5), die mit weiteren Metall- und Halbmetallsulfiden reagiert und das Grubenwasser mit einem Elementcocktail anreichert. Ein Teil von diesen Elementen und deren Verbindungen wird als potentiell toxisch für Organismen angesehen. Hier eine Liste der Elemente aufzuführen, die sich im Grubenwasser finden ist nicht nötig; ein Blick auf das Periodensystem der Elemente mag genügen, denn es gibt kaum ein Element, das in dem einen oder anderen Bergwerk nicht „erhöht“ im Grubenwasser zu finden ist. Der bislang niedrigste pH-Wert, der in einem Bergwerk gemessen wurde, beträgt –3,6 und stammt aus dem ehemaligen Kupfer- und Pyritbergwerk Richmond Mine am Iron Mountain in Kalifornien/USA (NORDSTROM ET AL. 2000), wobei eine gesamte Metallkonzentration von 200 Gramm pro Liter gemessen wurde. Sobald puffernde Minerale, wie Karbonate, Glimmer, oder andere Silikate anwesend sind, sinkt zwar der pH-Wert nicht so stark ab wie ohne puffernde Minerale, aber das Grubenwasser kann dennoch hoch mineralisiert sein und bedarf einer Reinigung. Ein Beispiel ist das Grubenwasser des ehemaligen Uranbergwerks Niederschlema/Alberoda („Schacht 371“), das zwar pH-Werte im zirkumneutralen Bereich aufweist, aber eine sehr hohe Mineralisation besitzt (pH: 6,5–8,5, κ : 1...4 mS cm⁻¹; WOLKERSDORFER 1996, S. 177–178). Schon kleinste Mengen an Pyrit sind in der Lage, das Grubenwasser verhältnismäßig hoch zu mineralisieren. WISOTZKY (2003, S. 31–35) fand trotz der geringen Gehalte von 0,258 % Pyrit in den Kippensubstraten des Tagebaus Garzweiler Sulfatkonzentrationen von bis zu 4000 mg/L.

Saures Grubenwasser kann auch dadurch entstehen, dass Grundwasser durch disulfidhaltigen Boden fließt und die Disulfide oxidiert oder die bereits vorhandenen Oxidationsprodukte transportiert. Dies bedingt eine Erniedrigung des pH-Werts und folglich eine Erhöhung der Ionenkonzentrationen im Grundwasser. Bei den Böden kann es sich entweder um natürlichen Boden, um Halden oder um rückverfüllte Kippen handeln. Im deutschen Sprachraum wird dafür oftmals von „pedogenen Prozessen“ gesprochen (SCHWERTMANN 1985; NEUMANN 1999), wobei alle Prozesse verstanden werden, die im Boden oder Substrat ablaufen. International werden Diskussionen zu diesem Thema in der Regel unter dem Stichwort „acid soils“ geführt (z.B. HICKS ET AL. 1999). Im Zusammenhang mit Grubenwasser wird international auf den Begriff „pedogen“ bewusst verzichtet, da dieser Begriff „natürlich ablaufend“ nahelegt, was bei Grubenwasser jedoch nicht der Fall ist.

Für die Prozesse in den teilweise renaturierten Kippensubstraten, die beispielsweise in der Lausitz ablaufen, hat NEUMANN (1999, S. 110) festgestellt, dass sich nach über drei Dekaden noch keine Verhältnisse eingestellt haben, die den natürlichen Verhältnissen entsprechen. Die Autorin geht folglich davon aus, dass die Versauerung und die hohen Sulfatgehalte im Boden für lange Zeit keine Bedingungen erwarten lassen, die den natürlichen Böden der Lausitz entsprechen. Diese Ergebnisse lassen sich ohne weiteres auf andere Bergbauregionen übertragen, wo es auch lange nachdem der Bergbau zum Erliegen kam noch keine prä-bergbaulichen Verhältnisse gibt (z.B. YANG ET AL. 2006; OLYPHANT & HARPER 1998).

Im Einzelfall mag darüber diskutiert werden, inwieweit ein saures und kontaminiertes Grundwasser natürliche oder anthropogene Ursachen hat. Halten wir es am besten im Sinne der Bergschadensvermutung (§120 BBergG) und gehen davon aus, dass kontaminiertes Grundwasser im Umfeld eines Bergbaubetriebes dem Bergbau zuzurechnen ist. Natürlich ließe sich eine spannende akademische Diskussion darüber führen, welcher Anteil der Kontamination „pedogenen“ oder welcher „anthropogenen“ Ursachen zuzuschreiben ist. Um diese Frage im Detail zu klären, wären aufwändige Isotopenuntersuchungen oder Markierungsversuche sowie numerische Modellierungen nötig wie im Fall des Kentucky-Utah-Tunnels in den Wasatch Bergen Utahs (PARRY ET AL. 2000). Der dazu nötige Aufwand steht vermutlich nicht im Verhältnis zum Erkenntnisgewinn.

In der Natur gibt es neben den säurebildenden Vorgängen Prozesse, die eine Pufferung der Säure hervorrufen oder auf andere Weise zu einer Verminderung der Schadstofffracht führen. Dieser Vorgang wird zusammenfassend als natürliche Selbstreinigung (*natural attenuation*) bezeichnet (z.B. COMMITTEE ON INTRINSIC REMEDIATION ET AL. 2000, S. 65ff; BEKINS ET AL. 2001) und erscheint in der Literatur über Grubenwasser erstmals 1994 (WEBSTER ET AL. 1994, S. 244; KWONG & VAN STEMPVOORT 1994, S. 382; Details im Kapitel 7.2). Bei der Pufferung werden die säurebildenden Protonen durch Minerale wie Karbonate, Glimmer oder Feldspäte gepuffert und es kommt zu einer Erhöhung des pH-Werts im Grubenwasser oder kontaminierten Grundwasser. Weitere Vorgänge sind die Ausfällung von potentiellen Schadstoffen, da deren Löslichkeit überschritten ist. Die betrifft vor allem Eisen- und Manganverbindungen, wobei es in erster Linie zur Ausfällung von Eisen- oder Manganoxiden oder -hydroxiden kommt (oftmals als Oxihydrate bezeichnet).

Zahlreiche Bearbeiter haben Methoden entwickelt, um Quantität und Qualität von Grubenwasser zu prognostizieren. Diese Methoden reichen von Prognosen vor dem Beginn des Bergbaues bis zu Prognosen nach dem Ende des Bergbaus (z.B. RENTON ET AL. 1988; WOLKERSDORFER 1996, 2008). Wir müssen uns jedoch damit abfinden, dass es bislang keine zuverlässige und allgemein anerkannte Methode gibt. Dafür ist vor allem das hoch nichtlineare Verhalten der chemischen und physikalischen Prozesse zuständig – oder um es anders auszudrücken: die Entwicklung der chemisch-thermodynamisch-hydrodynamischen Prozesse unterliegt einem chaotischen Verhalten und lässt sich daher – wie alle chaotischen Systeme – nicht hinlänglich exakt in die Zukunft projizieren (WOLKERSDORFER 2008, S. 195f, 295). Renton et al. (1988, S. 76) haben das wie folgt zusammen gefasst: „In einem Kohlenbergwerk bestehen schlicht zu viele zufällige Prozesse, Variablen und Zusammenhänge, um die Auswirkungen auf die Umwelt mit angemessener Sicherheit beschreiben zu können, wenn man sich ausschließlich wissenschaftlicher Grundlagen, Gleichungen und empirischer Formeln bedient [There are simply too many random processes, variables, and interrelations associated with a coal mine site to allow the depiction of any environmental response within reasonable certainty using only basic scientific principles, equations, and empirical formulae]“.

Um die Entstehung von kontaminiertem Grubenwasser zu vermeiden, gibt es ebenfalls zahlreiche Publikationen, die aufzuzählen hier eindeutig zu weit führen würde. Eine gute Zusammenfassung bieten wiederum der GARD Guide (Kapitel 6) oder auch GUSEK & FIGUERA (2009, S. 15–

80). Wichtig ist in jedem Fall, dass sich der Bergwerksbetreiber bereits vor Beginn des Abbaus darüber im Klaren ist, dass er frühzeitig Maßnahmen ergreifen kann, die kurzfristig Kosten verursachen, aber langfristig eine Grubenwasserreinigung preiswerter gestalten können.

Nicht jedes Grubenwasser ist, wie landläufig angenommen wird, kontaminiert. Es gibt zahlreiche Beispiele, in denen unbehandeltes Grubenwasser sogar zur Trinkwasserversorgung, als Heilwasser, Aufschlagswasser für Turbinen oder zu Erholungszwecken verwendet wird (WOLKERSDORFER 2008, S. 270–275; RAZOWSKA-JAWOREK ET AL. 2008; STENGEL-RUTKOWSKI 1993; GEISENHEIMER 1913; SZILAGYL 1985). Bereits kleinste Eisengehalte ab 1 mg/L sind jedoch in der Lage, in der Vorflut Ockerablagerungen hervorzurufen (GLOVER 1975, S. 181). Diese sehen nicht nur unschön aus, sie können außerdem dazu beitragen, dass das Gewässer biologisch nicht mehr voll funktionsfähig ist.



Abbildung 5: Tropfen sauren Grubenwassers mit pH 2 an der Firste eines Stollens im Besucherbergwerk Grube Glasebach in Straßberg/Harz. 2. Sohle, Bereich des Pyritganges.
Bildbreite ca. 20 cm.

Am Ende des Prozesses liegt ein Wasser vor, das mit einem oder mehrere der folgenden Stoffgruppen angereichert ist oder die folgenden Eigenschaften aufweist (verändert nach JACOBS & PULLES 2007):

- Azidität und niedriger pH-Wert
- Gelöste Metalle und Halbmetalle (z.B. Fe, Mn, Al, As, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Hg, Pb)
- Radionuklide (z.B. U, Ra, Th, Po)
- Trübung und Schwebstoffe
- Gesamtmineralisation (im Wesentlichen Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄)
- Nährstoffe (Ammonium, Nitrat, Phosphat)
- Sauerstoffbedarf (Organika)
- Ästhetik (im weiteren Sinne Verockerung)

Ziel der Grubenwasserreinigung ist es, die unerwünschten Stoffe oder Eigenschaften des Grubenwassers so weit zu entfernen, dass sie für die gewünschte Zielgruppe oder für die Ableitung in die Vorflut geeignet sind.

Am einfachsten lässt sich das Problem sauren Grubenwassers umgehen, wenn man den Empfehlungen von GLOVER (1975, S. 183) folgt: „Im Grunde ist es einfach, die Bildung von eisenhaltigem Sauerwasser zu unterbinden. Entweder wird die Quelle für das Sickerwasser abgeschnitten,

der Kontakt zwischen dem Wasser und den verunreinigenden Oxidationsprodukten wird unterbrochen, oder die Entstehung der Oxidationsprodukte selbst wird verhindert [Prevention of the formation of an acid and ferruginous mine drainage is basically simple. Either the source of the drainage water can be cut off, contact between the water and the contaminating pyrite oxidation products can be cut, or production of the pyrite oxidation products can be prevented]". Wenn es so einfach wäre, hätte keine der tausenden von Publikationen über Grubenwasser seine Daseinsberechtigung. Kommen wir also zur Klassierung verunreinigter Grubenwässer.

3.4 Klassifikationen und Klassierung von Grubenwasser

Zur Klassierung von Grubenwasser wurden bereits zahlreiche Klassifikationen vorgeschlagen, die von einem relativ einfach zu messenden Parameter wie dem pH-Wert ausgehen oder eine vollständige chemische Analyse des Grubenwassers voraussetzen. Für die Frage danach, welche Reinigungsmethode ein spezielles Grubenwasser erfordert, spielt eine exakte Klassierung – anders als eine Wasseranalyse – eine untergeordnete Rolle, sodass die bestehenden Klassifikationen eher von akademischem Charakter sind. Wenn es allerdings darum geht, Unterschiede oder Veränderungen eines Parameters in einer Wasseranalyse darzustellen, sind solche Systematiken von unerlässlichem Wert. Neben den aus der Hydrogeologie bekannten Klassifikationen von Wasser wie beispielsweise dem Piper Diagramm (PIPER 1944, 1953) oder Durov Diagramm (CHILINGAR 1956) werden für Grubenwässer weitere Darstellungen verwendet und unterschiedliche Klassierungen eingesetzt. Welche Klassifikationen oder welches Diagramm am besten geeignet ist, muss im Einzelfall entschieden werden oder hängt von den Vorlieben des Bearbeiters ab.

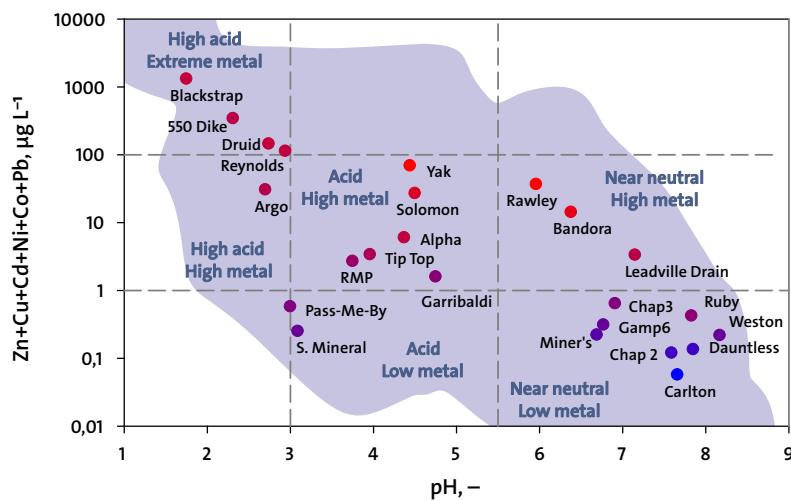


Abbildung 6: Ficklin Diagramm mit Grubenwässern aus Colorado/USA (verändert aus FICKLIN ET AL. 1992). Blau hinterlegt sind alle von Ficklin im Umfeld von Bergwerken untersuchten Wässer.

FICKLIN et al. haben erstmals 1992 und dann erweitert 1999 (FICKLIN ET AL. 1992, PLUMLEE ET AL. 1999) ein Diagramm vorgestellt, das auf der Abszisse den pH-Wert und auf der Ordinate die Summe der Massenkonzentrationen charakteristischer unedler Metalle aufträgt (Abbildung 6). Das Diagramm ist geeignet, Unterschiede im Wasser verschiedener Lagerstätten oder Erzvorkommen abzubilden und die Entwicklung oder Differenzierung innerhalb einer Lagerstätte darzustellen. Die Hypothese hinter dem Ficklin Diagramm besteht darin, die Erzparagenese der Lagerstätten ursächlich für die hydrogeochemische Zusammensetzung des Grubenwassers verant-

wortlich zu machen. Basierend auf einer sehr großen Zahl empirischer Untersuchungen mit Grubenwässern unterschiedlichster Lagerstätten gelang es den Autoren charakteristische, unedle Metalle herauszuarbeiten, die geeignet sind, die Lagerstätte zu beschreiben: Zn, Cu, Cd, Pb, Co und Ni. Die für Grubenwasser charakteristischen Metalle Fe, Al oder Mn haben sich aufgrund dieser Untersuchungen als weniger geeignet herausgestellt um charakteristische Unterschiede in Lagerstätten herauszuarbeiten. Basierend auf den Ergebnissen können bei bekannter Genese der Lagerstätte innerhalb bestimmter Grenzen gute Aussagen zum erwartenden Chemismus der Grubenwässer getroffen werden.

Nicht immer werden in einem Grubenwasser die Spurenelemente analysiert, wohingegen die Hauptelemente in der Regel vollständig vorliegen. Daher bietet das Younger-Rees-Diagramm (Abbildung 7; YOUNGER 1995, S. S106, 2007, S. 98; REES ET AL. 2002) gegenüber dem Ficklin Diagramm einen Vorteil bei der Klassierung von Grubenwasser: es benötigt neben der Basen- und Säurenkapazität nur die Äquivalentkonzentrationen von Cl und SO₄. In der ursprünglichen Fassung bestand die Abszisse aus der Äquivalentsumme von Cl und SO₄, wies somit bei sulfatreichen Grubenwässern Ähnlichkeiten mit der unten diskutierten NP-SO₄-Darstellung auf. REES ET AL. (2002) erkannten die Schwäche dieser Darstellungsweise und änderten die Abszisse in den relativen Anteil von SO₄ zu Cl. Dadurch bilden sich im Diagramm besser unterscheidbare Gruppierungen von Wässern. Diese teilten sie in fünf Klassen ein:

- I. saure Lösungswässer von Halden, Absetzteichen und oberflächennahen Abbauen in pyrrithaltigen Gesteinen oder Sedimenten mit Luftkontakt
- II. überwiegend frische, oberflächennahe eisenhaltige Grubenwässer
- III. neutralisierte, ehemals saure Grubenwässer
- IV. salinare Grubenwässer, zumeist aus Tiefbohrungen
- V. Bereich in dem nur wenige Grubenwässer zu finden sind

GLOVER (1975, S. 187–190) stellte eine Klassierung für Grubenwässern vor, die auf der Azidität und den Eisenspezies Fe²⁺ und Fe³⁺ beruht. Sie lässt sich nur dann anwenden, wenn die Spezierung des Eisens bekannt ist. Wie weiter unten beschrieben wird, ist diese oftmals nicht vorhanden, sodass Grubenwässer nur selten nach dieser Methode klassifiziert werden. Seine fünf Gruppen umfassen:

1. Azidisch mit geringer Fe_{tot}-Konzentration
2. Azidisch mit hoher Fe³⁺-Konzentration
3. Azidisch mit hoher Fe²⁺-Konzentration
4. Neutral mit hoher Fe²⁺-Konzentration
5. Eisenhydroxid in Suspension (kombiniert mit gelöstem Fe²⁺ und Fe³⁺)

Da die Klassifizierung eine subjektive Komponente enthält und kaum Aussagen zur Genese des Wassers oder der potentiellen hydrochemischen Zusammenhänge erlaubt, hat sich diese Klassierung nicht durchgesetzt. GLOVER (1975) schlägt jedoch zu jedem der 5 Grubenwassertypen eine oder mehrere Reinigungsmöglichkeiten vor.

Eine simple (gleichwohl nicht triviale) Klassifikation für Grubenwasser stammt von HEDIN ET AL. 1994. Sie ermitteln die Basen- und Säurenkapazität eines Grubenwassers und nehmen die Differenz der Kapazitäten um die Netto-Alkalinität oder Netto-Azidität zu errechnen (Kapitel 3.2.9). Daraus ergeben sich die beiden Klassen netto-azidisches oder netto-alkalisches Grubenwasser. Trotz – oder gerade wegen – ihrer Einfachheit stellt sie die wichtigste aller Klassifikationen für Grubenwasser im Hinblick auf die passive Grubenwasserreinigung dar.

PUURA & D'ALESSANDRO (2005) klassifizieren Grubenwasser, indem sie sich am Gesamtabfluss und an der Überschreitung eines vorgegebenen Standards orientieren. Sie führten den „pressure factor [Belastungsfaktor]“ ein (S. 48), der sich aus dem Logarithmus der Überschreitung des Standards und des Abflusses ergibt. Dieser wiederum kann verwendet werden, um das Grubenwasser in Umweltbelastungsklassen zu gruppieren. Im Wesentlichen stellt diese Herangehensweise einen Bezug der Fracht zu einem Standard dar, was insofern von Vorteil ist, als Grubenwässer mit hohen Frachten sich deutlich von denen mit geringeren Frachten unterscheiden lassen.

SCHÖPKE präsentiert seit 1999 wiederholt eine NP-SO₄-Darstellung (SCHÖPKE 1999, S. 31). Da es sehr speziell für die sulfatreichen Wässer der Tagebaurestseen in der Lausitz ausgelegt ist, wurde es bislang kaum auf Grubenwässer in anderen Regionen übertragen. Außerdem ist NP oftmals sehr gut mit SO₄ korreliert, sodass sich in der NP-SO₄-Darstellung zwangsläufig lineare Abhängigkeiten ergeben, die zur Klassierung von Grubenwässern nur bedingt geeignet sind. Eine sehr ausführliche Abhandlung darüber, wie die NP-SO₄-Darstellung verwendet wird, um Aussagen über die Entwicklung des Grubenwassers zu erlauben, geben SCHÖPKE & PREUß (2012).

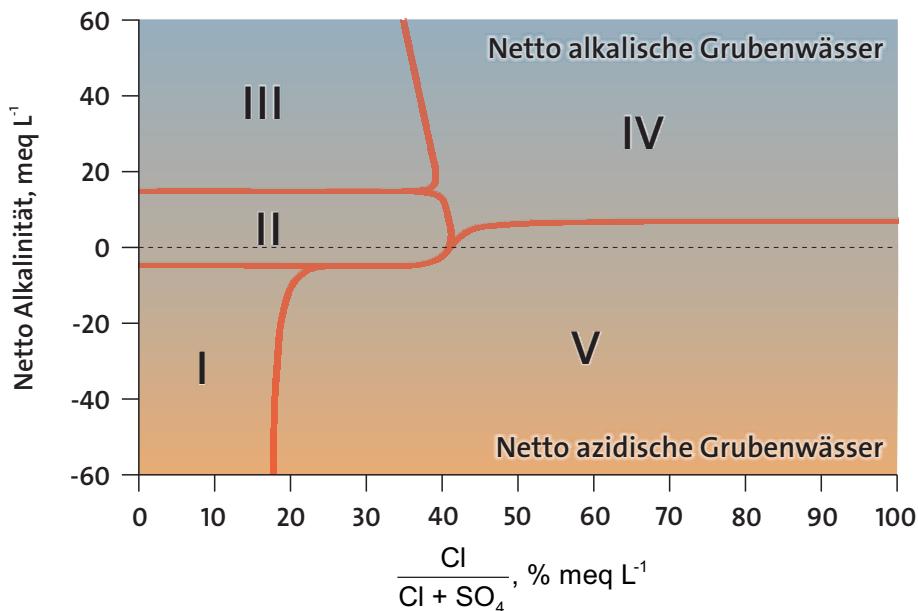


Abbildung 7: Erweitertes Younger-Rees-Diagramm (YOUNGER 1995, S. S106, 2007, S. 98; REES ET AL. 2002). I: saure Lösungswässer von Halden, Absetzteichen und oberflächennahen Abbauen in pyrithaltigen Gesteinen oder Sedimenten mit Luftkontakt; II: überwiegend frische, oberflächennahe eisenhaltige Grubenwässer; III: neutralisierte, ehemals saure Grubenwässer; IV: salinare Grubenwässer, zumeist aus Tiefbohrungen; V: Bereich in dem nur wenige Grubenwässer zu finden sind.

Basierend auf den Titrationskurven von Grubenwässern stellten TOTSCHE ET AL. (2006) eine Methode vor, um Grubenwasser zu klassieren. Sie konnten zeigen, dass sich aus den Titrationskurven und den jeweiligen Pufferbereichen, die während der Titration durchlaufen werden, Metallgehalte des Grubenwassers abschätzen lassen. Da sich die Titrationskurven sehr gut reproduzieren lassen und ihr Kurvenverlauf für den Wasserchemismus charakteristisch ist, konnten Sie eine Klassifikation für Tagebaurestseen in der Lausitz entwerfen. Dieses beschränkt sich im Wesentlichen auf die Gruppen Schwefelwasserstoff gepuffert, Eisen gepuffert, und Aluminium gepuffert. Aus meiner Sicht hat diese Klassifizierung ein erhebliches Potential, und sie sollte an verschiedenen Standorten weltweit auf ihre Allgemeingültigkeit hinuntersucht werden. Es müsste vor allem ein Werkzeug entwickelt werden, um den Kurvenverlauf numerisch zu beschreiben um einen automatisierten Vergleich und eine automatisierte Klassierung zu ermöglichen.

Um die Wassergüte von Wasser aus Wasserwerken mit der von Grubenwasser vergleichen zu können, führte ROTTMANN (1969) eine Klassifikation nach der Gütezahl ein. Auslöser für seine Untersuchung ist der mögliche „Ersatz von Trinkwasser aus öffentlichen Lieferungen durch Grubenwasser“ (S. 166) im Zusammenhang mit Notständen (Wassersicherstellungsgesetz vom 1965-08-24 i.d.F. vom 2005-08-12). Diese Gütezahl stellt einen Summenparameter dar, der sich aus dem Massengehalt an Chlorid, Sulfat, Gesamthärte (°dH) und der Abweichung des pH-Werts

von 7 errechnet. Darauf basierend klassiert er die Grubenwässer des Ruhr-, Aachener und Saarreviers und vergleicht deren Gütezahlen mit der von publizierten Trinkwässern des Jahres 1959 ohne dabei die Grenzwerte für die verwendeten Parameter zu berücksichtigen. Er lässt von den etwa 1800 Trinkwässern der Wasserwerke lediglich solche mit Gütezahlen oberhalb von 500 unberücksichtigt und geht davon aus, dass auch Grubenwässer mit maximalen Gütezahlen von 500 und nach Aufbereitung als Trinkwasser geeignet seien. Die Einführung dieser Gütezahl stellt insofern eine Redundanz dar, als sich die gleiche Aussage auch mit der elektrischen Leitfähigkeit oder der Gesamtmineralisation gewinnen lässt. Meine Vergleichsrechnung mit Wasseranalysen eines Bergwerks und Grundwasseranalysen ergab eine lineare Abhängigkeit der Gütezahl von diesen beiden Parametern mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9...1,0.

Eine Kuriosität, die zumindest für eine schnelle Überprüfung von Messwerten im Gelände geeignet ist, stellte YOUNGER (2010) vor. Er beschreibt, wie die Farbe von Grubenwasser zusammen mit der Kenntnis über die lokalen geologischen Verhältnisse dafür verwendet werden kann, den pH-Wert eines Grubenwassers abzuschätzen. Diese Vorgehensweise ist nicht neu, denn jeder Bearbeiter von Grubenwasser dürfte im Laufe der Zeit seine eigene, interne pH-Wert-Skala entwickelt haben. Neu ist hingegen eine Zusammenstellung von kritischen Faktoren in einer Tagungspublikation.

4 Voruntersuchungen

4.1 Einleitende Hinweise

Um eine optimale Grubenwasserreinigungsanlage zu planen, ist eine Reihe von Voruntersuchungen nötig. Ohne diese Untersuchungen wird eine Anlage, wie immer sie geartet sein mag, in den meisten Fällen versagen. In der Literatur sind kaum Beispiele beschrieben, bei denen eine falsche Untersuchung zum Versagen einer Anlage führte (z.B. JOHNSON & HALLBERG 2002; ROSE ET AL. 2004; WATZLAF ET AL. 2000, S. 268), vielmehr verschweigen Betreiber und die Planungsbüros oftmals die aufgetretenen Probleme. Gerade diese könnten jedoch zur Optimierung neuartiger Verfahren beitragen oder helfen, aus den Fehlern zu lernen.

Ein herausragendes Beispiel dafür, was geschehen kann, wenn ein Parameter entweder nicht gemessen oder bei der Endplanung übersehen wird, ist die Wasserreinigungsanlage in Lehesten/Thüringen. Dort sollte ein stark azidisches, aluminiumhaltiges Grubenwasser mittels eines anoxischen Karbonatkanales (ALD) gereinigt werden (JANNECK 1997). In keiner der publizierten Artikel oder Projektgutachten wurden jedoch detaillierte Diskussionen zur Bedeutung der Sauerstoffkonzentration des Wassers bei einem anoxischen Karbonatkanal getroffen und auch im Endbericht fehlt ein Hinweis auf die Sauerstoffsättigung gänzlich (JANNECK & KRÜGER 1999). Dabei wird gerade bei anoxischen Karbonatkanälen in der internationalen Literatur stets auf die Bedeutung der Sauerstoffkonzentration hingewiesen: „Damit ein anoxischer Karbonatkanal erfolgreich funktioniert, muss das unbelüftete Grubenwasser in Kontakt mit dem überdeckten Kalkstein kommen [In order for an ALD to perform successfully, unaerated mine drainage must come into contact with the buried limestone]“ (BRODIE ET AL. 1991, S. 5). Da das Grubenwasser in Lehesten jedoch zunächst 350 m im Rehbach fließt, bevor es dem ALD zugeleitet wurde, beträgt die Sauerstoffsättigung 100 %, worauf auch JANNECK (1997, S. 3) hinweist und die Messungen meiner Studenten vom Mai 2008 belegen (Tabelle 3). Dennoch wurde 1997 ein ALD errichtet und wie zu erwarten versagte die Anlage nach den üblichen 1 bis 2 Jahren. Spätestens seit dem Ende der Förderzeit des Projekts funktioniert die Anlage nicht mehr und im Jahr 2008 war die Anlage bereits völlig überwachsen und die pH-Werte im Ein- und Auslauf unterscheiden sich nicht wesentlich.

Tabelle 3: Vor-Ort-Parameter im Rehbach im Mai 2008. el. Leitfähigkeit: elektrische Leitfähigkeit; ALD: anoxic limestone drain (Anoxischer Karbonatkanal).

Messung	pH-Wert	el. Leitfähigkeit $\mu\text{S cm}^{-1}$	O ₂ -Gehalt % mg L ⁻¹	Redoxpotential mV	Temperatur °C
Haldenfuß	4,26	646	101,0 12,13	552	5,6
Einleitung ALD	4,71	661	106,8 12,08	581	7,5
Ausleitung ALD	4,82	627	118,5 12,03	546	7,9

In der Voruntersuchung ist es zunächst nicht nötig, eine vollständige Grubenwasseranalyse zu veranlassen. Vielmehr kann man sich auf einige Schlüsselparameter konzentrieren (Tabelle 7), die im Folgenden beschrieben werden. Erst danach kann durch eine Vollaralyse ein umfassenderes Bild des Chemismus gewonnen werden. Über die detaillierte Vorgehensweise bei der Probenahmen von Wasser gibt es eine Vielzahl an Literatur, sodass an dieser Stelle auf diese verwiesen

werden kann (z.B. LLOYD & HEATHCOTE 1985; AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION ET AL. 1998; SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 1997; SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE 2003). Für Grubenwasser hingegen gibt es kaum allgemein zugängliche Literatur (z.B. FICKLIN & MOSIER 1999; PIRAMID CONSORTIUM 2003, WOLKERSDORFER 2008), sodass auf die übliche Probenahme für Grubenwasser zuerst eingegangen werden soll. Eine umfassendere, englische Beschreibung der Grubenwasserprobenahme findet sich in WOLKERSDORFER 2008, S. 171–194). In jedem Fall sollte der Bearbeiter im Kopf behalten, dass die Analysenergebnisse einer Wasserprobe, die unkorrekt im Gelände entnommen wurde bestenfalls fragwürdig, im schlimmsten Fall allerdings nutzlos sind (FICKLIN & MOSIER 1999, S. 249).

Wesentlich bei der Grubenwasseranalytik ist die Tatsache, dass Grubenwasser einer starken jahreszeitlichen und bisweilen tageszeitabhängigen Variabilität unterliegt (z.B. FRAU & CIDU 2010; YOUNGER ET AL. 2002; YOUNGER & BANWART 2002; DUREN & MCKNIGHT 2013). Es genügt daher nicht, nur eine Stichprobe zu entnehmen, sondern gerade dann, wenn es um die Planung einer Reinigungsanlage geht, sollten über ein hydrogeologisches Jahr Messungen vorgenommen werden. Anders als bei Grundwasser verändert sich aber der Chemismus von Grubenwasser nicht nur aufgrund hydrologischer Änderungen sondern wegen des Austrags von Stoffen aus dem Bergwerk. Dies hat zur Folge, dass sich die Wasserqualität während der Abbauphase und der Postabbauphase drastisch ändern kann. In der Regel wird dieser Effekt mit „*First Flush*“ beschrieben (YOUNGER 2000, S. A211), und er hat zur Folge, dass sowohl die Probenahme als auch die Überlegungen zu einer potentiellen Reinigungsanlage diesen Effekt mit berücksichtigen müssen. Auch die unterschiedlichen Verwitterungsgeschwindigkeiten der Minerale, mit denen das Grubenwasser in Kontakt steht, können für eine Veränderung des pH-Werts verantwortlich sein. Sind beispielsweise puffernde Karbonate verwittert, während noch Pyrit, Markasit oder Phryrrhotin im Grubengebäude ansteht, wird das ehemals gut gepufferte Grubenwasser versauern (Abbildung 8).

Daneben ist es essentiell, zusätzlich zur Wasserprobe den Durchfluss zu messen (Abbildung 9). Eine Grubenwasseranalyse ohne Durchflussmessung kann zur Planung einer Grubenwasserreinigungsanlage von vorneherein als nutzlos angesehen werden. PIRAMID CONSORTIUM (2003, S. 14) schreiben dazu: „die chemischen Daten können für die Planung einer Reinigungsanlage praktisch als nutzlos angesehen werden, wenn nicht gleichzeitig eine Durchflussmessung erfolgt [the chemical data will be virtually useless for treatment system design purposes unless a simultaneous measurement of flow-rate is made]“.

Am Ende der Geländeaufnahme steht die Auswertung der Daten und die Verifizierung des ursprünglichen konzeptionellen Modells mittels statistischer Methoden, chemisch-thermodynamischer Modellierungen und gegebenenfalls numerischer hydrogeologischer Modellrechnungen. Welcher Werkzeuge Sie sich dabei bedienen ist Ihrer persönlichen Neigung, den Gepflogenheiten Ihres Arbeitgebers oder aber den Vorgaben Ihres Auftraggebers vorbehalten. Alleine für die chemisch thermodynamische Modellierung stehen Ihnen heute nahezu ein Dutzend Modelle zur Verfügung (Tabelle 4).

Ein Teil der folgenden Kapitel folgt, ohne im Einzelnen darauf hinzuweisen, den Empfehlungen in PIRAMID CONSORTIUM (2003, S. 8–41). Diese Empfehlungen wurden erarbeitet, um eine optimale Planungsgrundlage für Grubenwasserreinigungsanlagen zu gewährleisten und sollten stets als Hilfsmittel dienen. Viele Anlagen, sei es passiv oder aktiv, könnten schneller und leichter geplant werden, würden jedem Bearbeiter diese Hinweise bekannt sein. Das Kapitel ist nicht als Kochbuch gedacht, in dem exakt beschrieben wird, wie Messungen durchzuführen sind. Vielmehr zeigt es auf, worauf zu achten ist, wenn Grubenwasserproben entnommen werden oder wenn Vor-Ort-Messungen durchzuführen sind. Dabei wird vor allem auf einige Fallgruben eingegangen, die sich bei der Probenahme von Grubenwasser auftuen können. Die Standardverfahren können Sie jeweils der einschlägigen Literatur entnehmen.

Tabelle 4: Numerische chemisch-thermodynamische Modelle, sortiert nach Aktualität der Version. Der Funktionsumfang der einzelnen Modelle und deren Handhabung sowie Lizenzart unterscheiden sich teilweise erheblich. Details finden sich auf den angegebenen Internetseiten.

Name	Version Stand	Entwickler
Basierend auf Massenerhaltungsgesetz		
PHREEQC	3.0.2 April 2013	U.S. Geological Survey ¹
Database und Spana	1 April 2013	Ignasi Puigdomenech ²
CHEAQS Pro	2013.1 Januar 2013	Wilko Verweij ³
The Geochemist's Workbench	9.0.3 Dezember 2012	Aqueous Solutions LLC ⁴
HSC Chemistry	7.1 Dezember 2011	Outotec (Finland) Oy ⁵
Visual MINTEQ	3.0 August 2011	KTH Royal Institute of Technology ⁶
WATEQ4F	3.00 März 2011	U.S. Geological Survey ⁷
HYDRA und MEDUSA	2009/10 Januar 2013	Ignasi Puigdomenech ²
CHEPROO	1.0 Oktober 2008	Technical University of Catalonia ⁸
EQ3/6	8.0 Oktober 2007	Lawrence Livermore National Laboratory ⁹
MINEQL ⁺	4.6 September 2007	Environmental Research Software ¹⁰
MINTEQA2	4.03 Mai 2006	U.S. Environmental Protection Agency ¹¹
JCHESS	3.0 April 2002	Ecole des Mines de Paris ¹²
JESS	1.0 September 2000	Murdoch University ¹³
Basierend auf Gibbs' Freier Energie		
FactSage	6.4 Februar 2013	École Polytechnique de Montréal, GTT-Technologies ¹⁴
GEMS	3.x Dezember 2012	Paul Scherrer Institut ¹⁵
ChemSage	4.0	GTT-Technologies ¹⁶
Thermodynamische Referenzdatenbank		
THEREDA	R-05 Januar 2013	Chemische Termodynamische Datenbank ¹⁷

Quellen (aktuell 2013-04-06):

¹http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc

²<https://sites.google.com/site/chemdiagr>

³<http://home.tiscali.nl/cheaqs>

⁴<http://www.gwb.com>

⁵<http://www.outotec.com/en/Products--services/HSC-Chemistry>

⁶<http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq>

⁷http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_chemtherm/software.htm

⁸<http://www.h2ogeo.upc.es/English/software/CHEPROO>

⁹http://ipo.llnl.gov/?q=technologies-software-browse_software-app&s=EQ3/6

¹⁰<http://www.mineql.com>

¹¹<http://www.epa.gov/ceampubl/mmedia/minseq>

¹²<http://chess.geosciences.ensmp.fr>

¹³<http://jess.murdoch.edu.au>

¹⁴<http://www.crct.polymtl.ca/factsage>

¹⁵<http://gems.web.psi.ch>

¹⁶<http://gtt.mch.rwth-aachen.de/gtt-web/chemsage>

¹⁷<http://www.thereda.de>

Obwohl die Kritiken an bestimmten Vorgehensweisen bei der Projektbearbeitung jeweils an einem konkreten Beispiel festgemacht sind, sollte dies nicht an einer Kritik jeweils exakt dieser Firma oder Person verstanden werden. Vielmehr sind die Beispiele so gewählt, dass sie jeweils exemplarisch aufzeigen, welche Fehler gemacht wurden und nach wie vor gemacht werden. Dies betrifft sowohl kleinere Ingenieurbüros mit 1 oder 2 Mitarbeitern aber auch größere weltweit agierenden Unternehmen mit mehreren tausend Mitarbeitern und Forschungseinrichtungen. Niemand ist vor Fehlern gefeit, daher sollen die aufgezeigten Fehler als Reflexion des eigenen Verhaltens verstanden werden und die Aufmerksamkeit für das eine oder andere Problem wecken. Sollten Sie eine Aufzählung *meiner* Fehler in den zurückliegenden 23 Jahren wünschen, können Sie sich gerne mit mir treffen und darüber diskutieren.

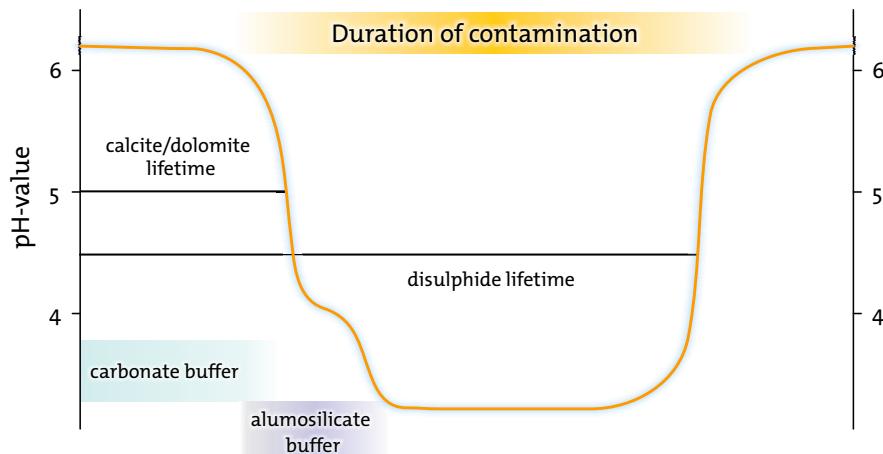


Abbildung 8: Mögliche Entwicklung der Grubenwasserqualität in einem Bergwerk, in dem der Pyritgehalt den der Karbonate übersteigt. Der zweite pH-Wert-Anstieg ist auf unterschiedliche Pufferprozesse zurückzuführen und die Tatsache, dass der Pyrit weitgehend verwittert ist (verändert nach YOUNGER ET AL. 2002).



Abbildung 9: Durchflussmessung mit einem akustisch-digitalen Strömungsmessgerät in einem durch Grubenwasser beeinflussten Bach (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada). Der Bearbeiter steht korrekt abstromig des Messgeräts und hält das Gerät weit weg vom Körper, um den Durchfluss möglichst nicht zu beeinträchtigen.

4.2 Probenahme für Grubenwasser

4.2.1 Hinweis zum Arbeitsschutz

Zunächst einmal sei auf den notwendigen Arbeitsschutz bei der Probenahme im Bergbauumfeld hingewiesen. Es obliegt jedem Probenehmer oder Analytiker, dafür Sorge zu tragen, dass sein Leben oder seine Gesundheit bei der Probenahme nicht gefährdet wird und die jeweils gültigen Arbeitsschutzverordnungen eingehalten werden. Eine gute Probe im Tausch gegen einen Gesundheitsschaden ist ein schlechter Tausch! Gerade bei der Probenahme in Untertagebergwerken, Bergwerksschächten, an Böschungen von Tagebauseen oder mit Booten ist dem Arbeitsschutz eine ganz besondere Stellung einzuräumen. Einen Schutzhelm auf dem Kopf zu tragen sollte das wenigste an persönlicher Schutzausrüstung sein, der man sich unterzieht! In Bergwerken gilt außerdem stets, dass man sich erst dann vorwärts bewegt, wenn man sich davon überzeugt hat, dass vor, über oder neben einem keine Hindernisse oder Öffnungen vorhanden sind. Auf keinen Fall werden Schritte rückwärts gemacht – es wird stets vorwärts gelaufen! Und trauen Sie in einem Untertagebergwerk niemals einem Holzbalken, einem Holzbrett oder einer hölzernen Fahrte – sie sind häufiger morsch als Ihnen bewusst sein mag!

Daneben können in aufgelassenen Untertagebergwerken Grubengase vorkommen (PLOTNIKOV ET AL. 1989; HALL ET AL. 2005), die – zu spät erkannt – unweigerlich zum Tod führen! Aber auch zu geringe Sauerstoffgehalte im Wetter können dazu führen, dass ein Arbeitsort nicht mehr sicher ist. Gerade in Kohlenbergwerken ist außerdem mit entzündlichem Methan zu rechnen (z.B. BRITISH COAL CORPORATION 1997), sodass dort für die Probenahme ausschließlich ex-geschützte Geräte eingesetzt werden müssen. In einem Bergwerk nahe Bad Ems kommt es beispielsweise zur Ausgasung von CO₂ aus einem abgeworfenen Bergwerksschacht (OFNER & WIEBER 2008). Ein Arbeiten ohne ein Gaswarngerät hat an solchen Stellen auf jeden Fall zu unterbleiben! Es gefährdet die eigene Sicherheit und die von Studenten oder Mitarbeitern.

Obwohl der folgende Tipp nicht grundsätzlich als Warnhinweis angesehen werden kann, so sollte dann, wenn sich untertage Kopfschmerzen einstellen, ein leichtes Unwohlsein, ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff („faule-Eier-Geruch“) oder nach einer Weile Müdigkeit einstellt, die Probenahme umgehend abgebrochen werden. Alle diese Anzeichen können ein Hinweis auf matte, giftige oder böse Wetter sein (WEYER 2010)!

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass Grubenwasser Bakterien, Keime (DOUBLE & BISSONNETTE 1980), Pilze (MARCHLEWITZ 1959) oder toxische organische sowie anorganische Verbindungen enthalten können. Es ist daher empfehlenswert, bei der Probenahme Einmalhandschuhe aus nicht gepudertem Latex zu verwenden. Diese schützen einerseits den Probenehmer vor Kontamination aber auch die Probe vor einer Verunreinigung durch den Probenehmer selbst (FICKLIN & MOSIER 1999, S. 261).

4.2.2 Verfahren der Probenahme

Es gibt zahlreiche Verfahren und Vorgaben sowie DINs oder LAWA-Richtlinien zur Probenahme von Wässern (für Grubenwasser z.B. FICKLIN & MOSIER 1999; YOUNGER ET AL. 2004; WOLKERSDORFER 2008). Für die Probenahme von Grubenwasser sind diese jedoch nur bedingt geeignet. Die hier vorgestellte Vorgehensweise folgt daher im Wesentlichen den Anforderungen für eine praxisgerechte Probenahme von Grubenwasser. Sie mag nicht immer den Anforderungen an eine exakte wissenschaftliche Fragestellung genügen oder im Einzelnen von Betriebsvorschriften abweichen (z.B. LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH 2011). Es muss folglich jedem Bearbeiter oder Betrieb selbst überlassen bleiben, welchen Aufwand er in die Probenahme stecken will. Eine modellgestützte Überwachung ist jedoch nicht notwendigerweise besser als das Expertenwissen von Fachleuten oder ein Monitoring, das sich auf Multiparameterstatistik beruft. Unabhängig davon gibt es jedoch einige Qualitätskriterien, die auf keinen Fall vernachlässigt werden dürfen – sie sind im Folgenden kurz dargelegt.

Neben den unten beschriebenen Vor-Ort-Parametern ist eine Wasseranalyse unerlässlich. In der Regel genügen für die Voruntersuchung zwei oder drei Grubenwasserproben, von denen eine

für die Hauptionen und die anderen beiden für die Spurenelemente vorgesehen sind. Für die endgültige Planung ist es erforderlich, das Grubenwasser über den Verlauf eines Jahres regelmäßig zu beproben und den Durchfluss zu messen. Dabei ist darauf zu achten, dass das Grubenwasser bei der Probenahme so wenig wie möglich mit dem Luftsauerstoff in Kontakt kommt, um die Oxidation der Metalle weitgehend zu vermeiden. Generell ist zu beachten, das Grubenwasser kein Grund- oder Oberflächenwasser ist, sondern sich grundlegend anders verhält und seinen Chemismus nach der Probenahme ständig ändert – auch wenn es gekühlt oder eingefroren und wieder aufgetaut wird.

Für die Hauptionen genügt in der Regel eine gefilterte 250–500 mL Probe, die bis zur Analyse – wie alle Wasserproben – bei wenigstens 4 °C gekühlt werden muss. Wenn gleichzeitig der Filterrückstand ermittelt werden soll, bietet es sich an, vorher abgewogene Filter zu verwenden. Wegen der schnell einsetzenden Hydrolyse des Eisens ist eine Bestimmung des Filterrückstands im Labor nicht zuverlässig genug. Ob die angegebene Wassermenge genügt, sollte mit dem Labor abgestimmt werden. Um zuverlässige Daten zu erhalten, sollte die Analytik im Labor umgehend erfolgen, denn Grubenwasser ändert seine Zusammensetzung schneller als Grund- oder Oberflächenwasser.

Für die Spurenelemente, die gelegentlich Konzentrationen im Bereich der Hauptionen aufweisen können, sind zwei weitere Proben nötig. Davon sollte eine gefiltert und die andere ungefiltert sein. Bei der ungefilterten Probe sind wenige Tropfen HNO₃ (ultrapur!) hinzuzugeben, bis der pH-Wert wenigstens pH 2 beträgt (dies sollte individuell geprüft werden, da manche Grubenwässer sehr gut gepuffert sind und die üblichen 2–3 Tropfen gelegentlich nicht genügen). Dies verhindert, dass während der Lagerung oder dem Transport Reaktionen in der Probe stattfinden (LLOYD & HEATHCOTE 1985).

Hinsichtlich der Filter besteht eine akademische Diskussion um die Frage, ob 0,45 µm oder 0,2 µm Filter bei der hydrogeologischen Probenahme zu verwenden sind (z.B. RANVILLE & SCHMIERMUND 1999; SHILLER 2003). Oftmals wird eingewendet, dass gefilterte Proben frei von Mikroorganismen seien oder dass dadurch alle Kolloide herausgefiltert würden. Wie jedoch Abbildung 10 zeigt, ist dies keineswegs der Fall (vergleiche auch Abbildung 12). Weder der 0,45 noch der 0,2 µm Filter erfüllen diesen Zweck vollständig. Vielmehr handelt es sich bei der Porengröße 0,45 µm um einen rein praktischen Aspekt: eine Wasserprobe lässt sich bei diesem Filterdurchmesser in einer akzeptablen Zeit im Gelände filtern. Schon bei 0,2 µm oder gar bei 0,1 µm Porengröße steigt die notwendige Zeit, um 50 mL Grubenwasser zu filtern auf mehrere Zehnerminuten oder gar bis zu einer Stunde. RANVILLE & SCHMIERMUND (1999) hingegen vermuten historische Gründe für die Wahl des 0,45 µm Porendurchmessers, da früher geglaubt wurde, Bakterien seien nicht kleiner. Gerade bei Aluminium zeigt sich, welchen Einfluss die korrekte Wahl des Filters auf die Konzentration im Grubenwasser hat (Abbildung 19).

Wichtig ist bei der Probenahme außerdem, dass die Probenahmegeräte vollständig mit Wasser gefüllt sind und möglichst keine Luftblase übrig bleibt, da es sonst zur Hydrolyse oder Gas-Wasser-Reaktionen kommen kann. Sofern die Probenahmegeräte nicht bereits mit Säure gefüllt sind, sind sie stets drei Mal mit dem zu beprobenden Grubenwasser auszuwaschen, bevor die endgültige Probe genommen wird (FICKLIN & MOSIER 1999, S. 261). Außerdem muss bei der Probenahme vermieden werden, dass das Bett des Gerinnes oder Baches aufgewirbelt wird, da es dadurch zur Aufwirbelung von Sediment kommen und zu einer Fehlbestimmung der Ionen führen kann. Weiterhin ist eine Probenahmestelle stets von abwärts der Fließrichtung anzulaufen und die erste Probenahmestelle sollte die abstromigste sein und man sollte sich dann stromaufwärts bewegen, um eine gegenseitige Beeinflussung der Probenahmestellen zu vermeiden.

Im Rahmen einer Hauptuntersuchung mag es nötig sei, weitere Parameter zu untersuchen, die von der jeweiligen Fragestellung oder von behördlichen Vorgaben abhängig sind. Dazu kann die Speziation von Arsen oder anderer Inhaltsstoffe gehören oder die Entnahme von Proben für Isotopenuntersuchungen. In diesem Fall mag es nötig sein, die Wasserprobe auf andere Art als oben beschrieben zu konditionieren oder zu entnehmen. In jedem Fall ist dies im Vorfeld mit dem Labor abzustimmen.

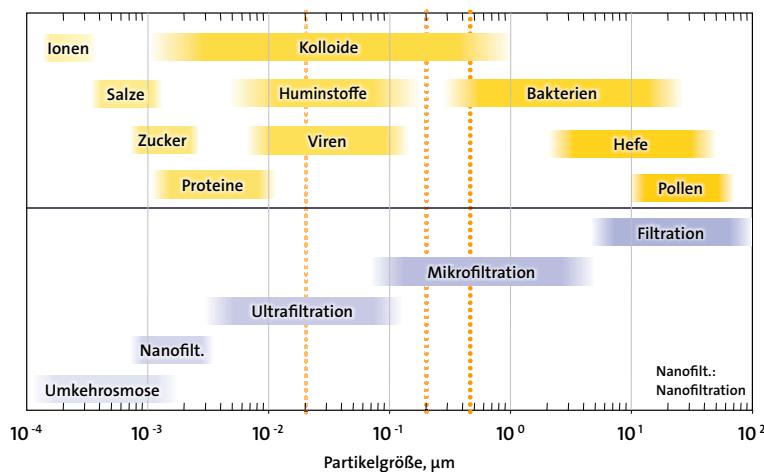


Abbildung 10: Partikel im Wasser und Filtertechniken. Eingezeichnet die Grenzen von 0,02, 0,20 und 0,45 µm Membranfiltern.

Der Arbeitsausschuss Markscheidewesen im Normenausschuss Bergbau im DIN (2003) hat zusammengestellt, dass untertage üblicherweise die folgenden Parameter ermittelt werden:

- Temperatur des Zuflusses in °C
- Druck (bei verschlossenen Bohrungen) in bar
- Zuflussrate (z.B. in L min^{-1} oder Tropfen min^{-1}), einschließlich Angabe des Ermittlungsverfahrens
- Leitfähigkeit bei 25 °C in $\mu\text{S cm}^{-1}$
- Dichte in g cm^{-3}
- Im Steinkohlenbergbau: pH-Wert, Chlorid (Cl), Sulfat (SO_4), Hydrogenkarbonat (HCO_3), Natrium (Na), Eisen (Fe), Mangan (Mn), Barium (Ba), Strontium (Sr).
- Im Kali- und Steinsalzbergbau: pH-Wert bei 20 °C, Natrium (Na), Kalium (K), Magnesium (Mg), Kalzium (Ca), Chlorid (Cl), Sulfat (SO_4) und Hydrogenkarbonat (HCO_3). Die Angabe erfolgt in g L^{-1} oder mol L^{-1} .
- Für die sicherheitliche Bewertung können weiterhin Spurenelemente (z. B. Br, Rb und Li) sowie Isotope (z. B. Tritium, ^{13}C , ^{18}O) ermittelt werden.

Da es zu diesem Zeitpunkt keinen relevanten Metallerzbergbau in Deutschland gab, fehlen Angaben zu den dort üblicherweise gemessenen Parametern. Sie schreiben jedoch, dass „je nach Bergbauzweig und Bedarf [...] weitere chemische Parameter erfasst werden [können]“. Dieser letzte Satz ist wichtig, denn nur mit den oben aufgelisteten Parametern lässt sich keine Ionenbilanz erstellen. Und ohne eine Ionenbilanz fällt die einfachste Möglichkeit weg, eine chemische Analyse auf ihre Zuverlässigkeit hin zu überprüfen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das „Merkblatt – Montanhydrologisches Monitoring in der LMBV mbH“ (LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH 2011) fachliche Lücken aufweist. In allen Fällen, in denen der pH-Wert des Grubenwassers über 5 liegt und folglich nur nach dem „Grundprogramm“ zu analysieren ist, lässt sich keine vollständige Ionenbilanz errechnen, da bei der Analyse kein Al oder Mn gemessen werden soll (Tabelle 5). Folglich kann das ausführende Ingenieurbüro nicht zur Wiederholung einer Probe gezwungen werden, wenn die Analysenergebnisse nicht vollständig den „Anforderungen einer Qualitätssicherung (u.a. Ionenbilanz)“ genügen. Darauf hat auch WOLKERSDORFER (2008; S. 177) hingewiesen: „Wenn sowohl Anionen als auch Kationen in gleicher Weise falsch analysiert wurden, kann diese Methode {der Ionenbilanz} den Fehler in der Analyse nicht identifizieren. Daher sollte die Ionenbilanz stets von einer anderen statistischen Methode begleitet werden [if both anions and cations are missing in the same amount, this method will not detect the error in the analyses. Therefore, ion balancing should always be accompanied by other statistical methods]“. Dies schreiben ganz gleich NORDSTROM ET AL. (2010), die neben der Ionenbilanz beispielsweise die Leitfähigkeitsbilanz als ein Maß dafür empfehlen, ob

eine chemische Analyse vollständig ist: „Durch die errechnete {spezifische} Leitfähigkeit kann sich die Qualitätssicherung verbessern, da sich feststellen lässt, ob ein Kation oder Anion einen {analytischen} Fehler aufweist [Calculated conductance can improve QA/QC by determining whether a cation or anion is in error]“ (NORDSTROM ET AL. 2010, S. 382). Anstatt alleinig die Ionenbilanz als Qualitätskriterium heranzuziehen, sollte folglich auch die Leitfähigkeitsbilanz verwendet werden. Wie dies durchzuführen ist, beschreibt aufs nötigste reduziert WOLKERSDORFER (2008; S. 421–423, 177f).

Tabelle 5: Parameter, die nach LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH (2011) im Grubenwasser erfasst werden sollen. Diskussion problematischer Begriffe oder Parameter erfolgt an unterschiedlichen Stellen im Text. Der Autor sieht diese Tabelle nicht als generelle Handlungsempfehlung an, sondern verweist auf Kapitel 4.3.

Parameter	Parameter	Wenn pH ≤ 5	Parameter
Wasserstand	Phosphor, gesamt		Arsen
Durchfluss	Nitrat		Blei
pH-Wert	Ammonium		Cadmium
Elektr. Leitf. (25 °C)	Gesamthärte		Nickel
Sauerstoff	Karbonathärte		Kupfer
Redoxspannung	TOC		Zink
Acidität; $[k_{B4,3}; k_{B8,2}]$	TIC		Aluminium
Alkalinität $[k_{S4,3}; k_{S8,2}]$	Kalium		Eisen (II)
Eisen, gelöst	Natrium		Mangan, gelöst
Sulfat	Calcium		Chrom, gesamt
Chlorid	Magnesium		
o-Phosphat			

Um beim Thema Qualitätssicherung bzw. Qualitätskontrolle zu bleiben: selbstverständlich sind bei einer korrekten hydrogeologischen Probenahme auch Blindproben und Duplikate anzufertigen. Diese sollten wenigstens drei Blindproben und eine der gesamten Probenanzahl angepasste Anzahl von Duplikaten umfassen:

- Ansäuerungsblindprobe
- Prozessblindprobe
- Blindprobe mit dem verwendeten destilliertem Wasser
- Duplikate nach etwa jeder 10. Probe

Alle Blindproben oder Duplikate sollten dem üblichen Schema der Namensgebung für Proben genügen und für das Labor nicht erkennbar Duplikate oder Blindproben sein. Eine Probenbezeichnung „FDR-3101-PN1-duplikat“ oder „Prozessblind“ sollte unterbleiben. Besser wäre beispielsweise „FDR-3101-BDW“ für eine **Blindprobe des destillierten Wassers**.

Für die Laborpraxis und die Geländepraxis haben sich eine Vielzahl an Messgeräten und Elektroden als nützlich erwiesen. Überwiegend wurden diese jedoch für „normales“ Wasser entwickelt und nicht für Grubenwasser. Zwar gibt es Messketten für Abwasser und Industriewässer mit höheren Ionengehalten, aber diese sind oftmals unhandlich oder von der Anschaffung her kostenintensiv, sodass nicht jedes Ingenieurbüro diese vorhält. Besonders dann, wenn abwechselnd Grubenwasser höherer Ionenstärke und geringerer Ionenstärke gemessen werden soll, oder sich die pH-Werte von Messung zu Messung *signifikant* ändern, sollen mehrere Messgeräte eingesetzt werden. Außerdem ist es unerlässlich, die Messgeräte und Elektroden vor jeder täglichen Messkampagne zu kalibrieren oder eichen zu lassen. Beim Messen von Sauerstoff mittels

einer Clark-Elektrode muss sogar vor jeder einzelnen Messung kalibriert werden. Ein weiteres Problem bei der Messung in Grubenwässern ist die Verockerung der Elektroden oder die Ausbildung eines Biofilms. Dies kann bereits bei mehreren hintereinander Folgenden Messungen in Grubenwasser eintreten, oder aber erst nach einer geraumen Zeit. Es ist daher unerlässlich, die Elektroden regelmäßig zu reinigen, wie es in der jeweiligen Bedienungsanleitung beschrieben steht.

Gerade bei Grubenwasser mit hoher elektrische Leitfähigkeit und hohen Eisenkonzentrationen kommt es, wie gerade dargelegt, ausgesprochen schnell zur Ausbildung eines Biofilms und zur Verockerung, so wie es auch aus Bohrlöchern bekannt ist (CULLIMORE 1999). Dieser Effekt darf nicht vernachlässigt werden, da er die Elektroden schneller altern lässt und sich Messwerte nur dadurch voneinander unterscheiden, dass eine Alterung der Elektrode eingetreten war. Ein weiteres Problem, das vor allem bei der untertägigen Probenahme relevant ist, ist die Verschmutzung der Geräte und vor allem Kabel. Bislang gibt es kaum Hersteller, die diesem Umstand Rechnung tragen und Geräte anbieten, die ohne Kabel auskommen. Ein Beispiel ist die kalifornische Firma MyronL Company, die bereits seit Jahren ein Messsystem für die meisten Geländeparameter herstellt, das ohne Kabel auskommt (ULTRAMETER II™). Es wäre wünschenswert, gäbe es so ein System auch noch zusätzlich für Sauerstoff, oder würde sich eine europäische Firma diesem Ansatz verschreiben um die künftige untertägige Probenahme so einfach wie möglich zu gestalten (im Eliotschen Sinne gewissermaßen).

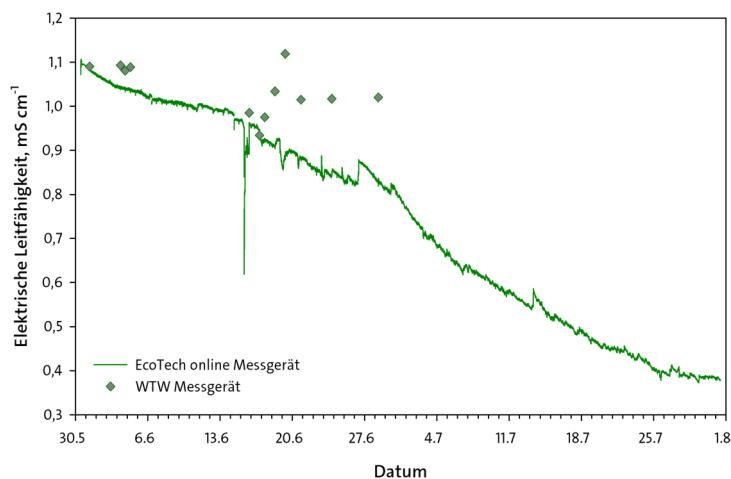


Abbildung 11: Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit durch Verockerung und Bio-fouling an einer online Sonde. Im Verlauf von neun Wochen vermindert sich die elektrische Leitfähigkeit um $0,7 \text{ mS cm}^{-1}$. Zum Vergleich die Einzelmessungen mit einem Handmessgerät. Eine Auswertung der Messung im Rahmen eines Salztracertests war nicht möglich.

Schon oft gab es Diskussionen um die Frage, ob eine Grubenwasserprobe repräsentativ ist oder nicht oder ob die Probe korrekt entnommen wurde oder ob dieser oder jener Parameter die tatsächlichen Bedingungen exakt wiedergibt. Selbstverständlich steht es einem frei, die hydrogeologische Probenahme im Bergwerksumfeld bis zum Exzess exakt zu betreiben, indem Proben unter Stickstoffatmosphäre entnommen werden oder direkt bei der Entnahme schockgefroren werden. Aus praktischer Sicht ist dies jedoch wenig zielführend, bedenkt man, wie schnell sich die Zusammensetzung eines Grubenwassers ändern kann – dies soll nicht zu einem schludrigen Umgang mit der Probenahme verleiten, sondern lediglich die Frage stellen, bis zu welchem Maß man die montanhydrogeologische Probenahme betreiben soll.

HERBERT & SANDER (1989) geben detaillierte Hinweise für die hydrogeologische Probenahme in hochsalinaren Grubenwässern (Solen) und geben an, dass diese Wässer ganz besondere Aufmerksamkeit bei der Probenahme erfordern. Um eine repräsentative Probenahme zu ermöglichen, müssen die folgenden Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden:

- Vermeide während der Probenahme Verdunstung
- Vermeide eine Kontamination und Veränderung der Probe durch die Grubenwetter
- Vermeide Feststoffe in der Probe
- Nehme die Probe bei den originalen Temperatur- und Druckverhältnissen, die denen der Lösungen in der Gesteinsmatrix entsprechen.

Im Verlauf des Flutungsexperiments im Bergwerk Hope, entwickelten und patentierten HERBERT & SANDER (1989) ein Probenahmegerät, mit dem Proben und Vor-Ort-Parameter unter *in situ* Verhältnissen in einem gefluteten Bergwerksschacht entnommen werden können. Dieses Gerät ermöglichte es, alle relevanten Parameter ohne eine Beeinflussung zu messen sowie eine ungestörte Wasserprobe zu entnehmen.

4.2.3 Bezeichnung der Proben

In vielen Labors steht jeweils eine größere Anzahl an Wasserproben in den Kühlschränken, die alle P₁, P₂ oder P₃ heißen. In manchen Fällen ist es nicht mehr möglich, diese unvollständig und ungenügend beschrifteten Proben einem Bearbeiter oder einer Lokalität zuzuordnen. Diese gängige Praxis sollte daher zugunsten einer eindeutigen Probenbezeichnung unterlassen werden. Zahlreiche der oben genannten Publikationen befassen sich mit der korrekten Beschriftung von Proben, dennoch sollen hier die Grundlagen wiederholt und ein allgemeingültiger Vorschlag für die Probenbezeichnung vorgestellt werden.

Jede Probe sollte wenigstens mit den folgenden Angaben versehen sein: Projekt, Probenahmestelle, Datum, Bearbeiter. Barcodes oder RFIDs können diese Angaben nur ergänzen, aber nicht ersetzen. Nur wenn gewährleistet ist, dass es eine durchgehende „Chain of Custody (CoC)“, also eine lückenlose Dokumentation gibt, die auch für eine elektronische Dokumentation geeignet ist, könnte auf weitere Angaben verzichtet werden. Aus Erfahrung lässt sich sagen, dass es immer wieder zur Verwechslung von Proben kommt. Wenn die elektrische Leitfähigkeit im Gelände gemessen wurde und diese dann mit der im Labor ermittelten Leitfähigkeit verglichen wird, lassen sich Fehler in vielen Fällen zurückverfolgen, da zwei unterschiedliche Wasserproben ausgesprochen selten die gleiche elektrische Leitfähigkeit besitzen. Aus Erfahrung lässt sich sagen, dass Probenbezeichnungen, die fast ausschließlich aus Ziffern bestehen, fehleranfälliger bei der Handhabung sind, als solche mit Zahlen-Buchstaben-Kombinationen. Eine Kollegin hatte einem Labor einmal etwa vier Dutzend Proben A1.2 – A2.9 durchgehend bis H1.0 – H2.9 zukommen lassen. Später erkannte, sie, dass es im Labor zu etlichen Verwechslungen gekommen war. Es gab keine Möglichkeit, die Fehler zurückzuverfolgen. Eine weniger eintönige Nummerierung der Proben hätte dem vielleicht vorbeugen können.

Im Verlauf der zurückliegenden Jahre hat sich bei meinen umfangreichen Projekten die folgende Vorgehensweise bei der Benennung von Proben als nützlich erwiesen: Projektkürzel-Kurz-datum-Probenahmestelle. Dies ergibt dann, beispielsweise, eine Probenbezeichnung wie RZS-1208-RSS (Reiche Zeche Schacht – 12. August – Rothschorbergerstollensohle). Das Datum kann um das Jahr erweitert werden, um doppelte Bezeichnungen zu vermeiden, in der bisherigen Praxis ist dies allerdings noch nie vorgekommen. Selbst wenn sich die Beschriftung teilweise lösen sollte, wird durch die vollständigen, oben genannten Angaben eine Probe stets eindeutig zuordenbar bleiben. Wenn zentral für ein Projekt bereits eine Vorschrift für die Benennung von Proben existiert, ist diese selbstverständlich der hier vorgeschlagenen vorzuziehen.

4.2.4 Gelöste und gesamte Konzentrationen

Hinsichtlich der Begriffe „gelöste“ und „gesamte“ Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen gibt es leider nach wie vor uneinheitliche begriffliche Verwendungen. Würde man dem Diagramm in

STUMM & MORGAN (1996, Figure 6.1) folgen, wäre die Situation verhältnismäßig einfach (Abbildung 12). Das Diagramm zeigt aber, dass der Bereich der Membranfiltration in den Bereich der partikulären Wasserinhaltsstoffe hineingreift. Gerade bei den Eisenkonzentrationen herrscht ein Durcheinander an Bezeichnungen unterschiedlicher Bearbeiter, die eine fachlich fundierte Diskussion schwierig machen. Die Frage ist also, was bedeutet „gelöstes Eisen“ oder „Gesamteisen“. EN ISO 11885 definiert die Begriffe, aber geht dabei mit anderen DINs und ISOs nicht konform (z.B. DIN 38406-E1-1 May 1983; EN ISO 11885 November 1997; DIN 38406-32-1 May 2000). Gemäß EN ISO 11885 sind die gelösten Metalle die, die im Filtrat eines 0,45 µm Filter analysiert werden können; im Fall von Eisen also die Summe aus Fe^{2+} und Fe^{3+} . Andere Bearbeiter bezeichnen lediglich das Fe^{2+} als gelöstes Eisen und die Summe der Eisenspezies als Gesamteisen – all dies erscheint für eine objektive Diskussion wenig geeignet.

Nur DIN ISO 10566 April 1999 scheint im Hinblick auf die Bezeichnungen Klarheit zu schaffen, bezieht sich jedoch ausschließlich auf Aluminium. Dort heißt es, dass für die Aluminiumkonzentration im Filtrat die Bezeichnung „filterbares Aluminium“ zu verwenden ist. Die anderen Analysevorschriften sollten in künftigen Versionen ebenfalls auf korrektere Bezeichnungen achten. Bis es so weit ist, sollten die Bezeichnungen der Tabelle 6 verwendet werden, da diese eine Verwechslung ausschließen.

Freie Metall -ionen	Inorganische Komplexe	Organische Komplexe	Kolloide Große Polymere	Oberflächen -bindungen	Feststoff, Kristallgitter
$\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$	CuCO_3 CuOH^+ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$		Inorganisch Organisch	$\text{Fe}-\text{OCu}$ 	CuO $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Mischkristalle
Echte Lösung					
Gelöst		Partikulär			
Dialyse, Gelfiltration, Membranfiltration					

Abbildung 12: Formen, in denen Metallspezies vorkommen (verändert nach STUMM & MORGAN 1996).

Tabelle 6: Ausdrücke, die bei der Eisenanalyse in Grubenwasser verwendet werden sollten. Diese Bezeichnungen sollten analog für andere Inhaltsstoffe verwendet werden. Zusätzlich muss die Filtergröße (z.B. 0,02 µm; 0,2 µm; 0,45 µm) und das Filtermaterial angegeben werden.

Inhaltsstoff	Filtermethode	Empfohlene Bezeichnung	DIN/ISO Anwendung
Fe^{2+}	gefiltert	Fe^{2+} gefiltert	–
Fe^{3+}	gefiltert	Fe^{3+} gefiltert	–
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	gefiltert	$\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ gefiltert	Gelöstes Eisen
Fe^{2+}	ungefiltert	Fe^{2+} ungefiltert	–
Fe^{3+}	ungefiltert	Fe^{3+} ungefiltert	–
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	ungefiltert	$\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ ungefiltert	Gesamteisen

In den USA wird in einigen Staaten (z.B. Colorado) zwischenzeitlich auch von dem Begriff „potentially dissolved metall [möglicherweise gelöstes Metall]“ geschrieben. Dabei handelt es sich

um die Fraktion an (Halb)-Metallen in der filtrierten Probe, die nach Ansäuerung mit Salpetersäure auf unter pH 2,0 und einer Einwirkzeit von 8 bis 96 Stunden im Filtrat (0,4...0,45 µm Membranfilter) nachweisbar ist. Es wird folglich davon ausgegangen, dass es nach der Probenahme und der ersten Filtration zu einer Kopräzipitation s.l. der (Halb)-Metalle kommt, diese nach der Standzeit von bis zu 96 Stunden erneut in Lösung gehen und dann analytisch nachweisbar sind (WEINER 2010, S. 120; COLORADO DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENT – WATER QUALITY CONTROL COMMISSION 2013, 31.5[31]).

4.2.5 Dokumentation

Wie bei allen hydrogeologischen Untersuchungen ist eine vollständige Dokumentation der Ergebnisse und der Probenahme unerlässlich. Dazu ist das wichtigste Werkzeug zunächst das Feldbuch, das nummerierte Seiten haben sollte, um im Falle einer gerichtlichen Auseinandersetzung zweifelsfreie Beweiskraft zu haben. Darin sind alle Beobachtungen und Messungen mit Datum, Namen des Bearbeiters und Beschreibung der Vor-Ort-Verhältnisse sowie gegebenenfalls einer Skizze festzuhalten. Bei der Angabe von Ortskoordinaten ist es wichtig, das vollständige geodätische Datum anzugeben, das aus der Projektion und dem zugrundeliegenden Geoid bestehen muss (z.B. UTM WGS84). Eine alleinige Angabe von Koordinaten ist nicht hinreichend, da es mehrere tausend Projektions- und Geoid-Kombinationen gibt. Die Erfahrung zeigt, dass zuverlässige Niederschriften im Gelände nicht nur dazu beitragen Missverständnisse zu vermeiden, sondern bei Unklarheiten sofort Aufschluss über die tatsächlichen Gegebenheiten ermöglichen. „Zettelwirtschaft“ oder gar „Haftnotizen (Post-it™)“ sind der guten Arbeitspraxis zuliebe unbedingt zu vermeiden. Neben der Dokumentation im Feldbuch können heute auch Geländecomputer, Handhelds, Tablet-Computer oder sogar Smartphones der Datenaufnahme dienen. Weiterhin sollte festgelegt werden, wo die Feldbücher oder Kopien davon zu deponieren sind, falls sich ein Bearbeiter aus einem Unternehmen oder einer Forschungseinrichtung für eine persönliche „Neuorientierung“ entscheidet.

Im Labor oder Büro ist es unerlässlich, die Daten einer Datenverarbeitung zuzuführen. Dabei sollte möglichst ein professionelles Datenbanksystem eingesetzt werden, mit dem sich die aufgenommenen Daten auch künftigen Bearbeitern erschließen. Eine Datenaufnahme in einer Textverarbeitung oder einer Tabellenkalkulation ohne Datenbankanbindung sollte der guten Arbeitspraxis wegen vermieden werden. Wenn Sie Beratung zu diesem Thema suchen, sollten Sie sich an eines der beiden deutschen Mitglieder im Weltdatensystem (World Data System – WDS) wenden (PANGAEA oder Deutsches Klimarechenzentrum).

An dieser Stelle sei hinzugefügt, dass Messwerte auch Einheiten besitzen. Diese müssen zusammen mit dem Messwert immer im Gelände notiert werden. Es gibt zahlreiche Feldbücher, in denen beispielsweise „Temperatur 15,3“ steht – ohne eine Einheit dahinter. Das ist keine gute wissenschaftliche oder ingenieurbüromäßige Praxis und muss unbedingt vermieden werden, denn wie kann Ihre Kollegin wissen, ob Sie einen Herrn Kelvin, Celsius, Fahrenheit, Rankine, Newton oder Rømer im Kopf hatten (Sie dürfen an dieser Stelle einwenden: wie kann Wasser 15,3 K, 15,3 °F oder 15,3 °R haben – da haben Sie recht, aber 15,3 °C, 15,3 °N oder 15,3 °Rø sind alle im Bereich des Möglichen)? Auch gibt es zahlreiche Feldbücher, in denen nur einige Werte stehen, ohne zu sagen, um welche es sich dabei handelt – es mag gut sein, dass man so etwas einige Stunden im Kopf behalten kann, aber in der Woche darauf ist die Erinnerung dann schon verblasst und einen Monat später lassen sich die Messwerte überhaupt nicht mehr nachvollziehen. Und wie sieht es nach einigen Jahren aus, wenn man wegen eines falsch berechneten Parameters vor Gericht steht und einen der Richter mit unvollständigen Aufzeichnungen konfrontiert?

Es sollten neben den üblichen Angaben auch Angaben zum Wetter, zu den verwendeten Geräten und vor allem zu beobachteten Besonderheiten oder Abweichungen von den sonst üblichen Gegebenheiten notiert werden. Oftmals lässt sich durch solche Details herausfinden, warum eine Analyse andere Ergebnisse aufweist als sonst üblich.

Während eines Markierungsversuchs fiel der Probenehmerin auf, dass nach einem Startniederschlag neben der üblichen Messstelle noch ein weiterer Wasseraustritt zutage getreten war. Dies notierte sie korrekt ins Feldbuch und somit ließ sich erklären, dass die Tracerkonzentration an diesem Tag geringfügig niedriger war als sonst – Verdünnung durch den Niederschlag, der sich auch auf dem Fließweg des Tracers innerhalb des gefluteten Bergwerks bemerkbar gemacht hatte.

4.3 Essentielle Vor-Ort-Parameter

4.3.1 Checklisten und so einiges Andere

Es mag trivial klingen, aber einer der häufigsten Ursachen für Fehlmessungen im Gelände sind falsch kalibrierte Elektroden, zu stark gealterte Proben, leere Batterien, zu Bruch gegangene Elektroden oder fehlende Kalibrierungslösungen. Gelegentlich werden zur Messung in Bohrlöchern Kabellichtlote vergessen, sodass der Wasserstand nicht korrekt ermittelt werden kann oder Steckverbindungen von Messgeräten sind korrodiert und funktionieren nicht. Mögliche Fehler sind so zahlreich wie die Anzahl an Tagesöffnungen in einem historischen Bergaugebiet und daher sollte der Bearbeiter alles unternehmen um nicht in eine der Fallgruben des täglichen Geschäfts zu geraten. Oder anders gesagt: „Alles, was schiefgehen kann, wird auch schiefgehen.“

Bei einer Bohrkampagne im Abstrom einer Altlast in der Nähe von Dresden passierte mir das Folgende: am Ende des Bohrtages fragte ich den Bohrmeister, ob er denn im Bohrprotokoll auch wasserführende Schichten vermerkt hätte und ob er abschließend die Grundwasserstände eingetragen habe. Das habe er vergessen, erklärte er mir und trat neben das nahegelegene Bohrloch. Dort rief er ins Bohrloch: „Hallo Wasser“, drehte sein Ohr in Richtung Bohrloch, horchte, rief ein weiteres Mal „Hallo Wasser“ und sagte: „Ist trocken, können Sie so ins Protokoll übernehmen“. Aus nachvollziehbaren Gründen habe ich dem Bohrmeister dargelegt, dass dies der letzte Auftrag für mich gewesen sei und ich seine Firma auch nicht mehr weiterempfehlen könne. Glauben Sie nicht, das sei ein Einzelfall, ich könnte an dieser Stelle noch mehr Geschichten von Bohrunternehmen auflisten. Nehmen Sie dies nicht als generelle Kritik an Bohrunternehmen sondern nur als Hinweis, bei der Wahl Ihrer Auftragnehmer sorgsam zu sein und gelegentlich zu kontrollieren. Sie müssen da aber nicht so weit gehen, wie Saudi Arabia beim SSSP, wo neben der umfangreichen Eigenkontrolle zahlreiche internationale Ingenieurbüros mit der Fremdkontrolle und der gegenseitigen Überwachung betraut waren.

Es ist daher dringend angeraten, Checklisten zu führen, die vor der Fahrt ins Gelände abgearbeitet werden sollten. In diesen Checklisten sind alle Geräte und Gegenstände zu erfassen, die für die Probenahme und die Messungen unerlässlich sind. Dies beinhaltet Handschuhe, Feldbuch, Bleistift, Eimer, Stoppuhr oder Fotoapparat genauso wie Mückenspray oder Sonnenschutz.

Verlassen Sie Ihren Probenahmeflöz so, wie Sie ihn vorfinden möchten. Das heißt, dass jeder Abfall wieder mitgenommen wird. An zahlreichen Probenahmeflözen, gerade untertage, liegen Papierstreifen, Filterpapiere oder Spritzen herum, weil ein Kollege es nicht für notwendig gehalten hat, hinter sich aufzuräumen (Abbildung 13). Dieses Verhalten trägt wenig dazu bei, die Akzeptanz der Bevölkerung dem Bergbau gegenüber zu fördern. Bereits an dieser Stelle der Bearbeitung sollte die Vorbildfunktion eines Ingenieurbüros, das sich der Umwelt verschrieben hat, ganz deutlich erkennbar sein.

Ein weiterer Aspekt ist das Rauchen bei der hydrogeologischen Probenahme. Unter keinen Umständen darf bei der Probenahme geraucht werden, da die Inhaltsstoffe des Rauchs sich in der Wasserprobe lösen und somit die anorganischen und organischen Bestandteile der Probe erhöhen. Dies betrifft beispielsweise Kadmium, das besonders stark im Rauch angereichert ist (LEWIS ET AL. 1972), oder auch andere Metalle, die sich im Wasser lösen können. Starke Raucher sollten bei der Probenahme unbedingt Handschuhe tragen und im näheren Umfeld des Probenahmefeldes sollte ebenfalls kein Raucher anwesend sein.

Für alle Messungen mit Elektroden hat es sich bewährt, Durchflusszellen zu verwenden, so dass die Elektroden vollständig von Wasser bedeckt sind und angeströmt werden. Besonders wichtig ist dies für die Sauerstoffmessung mit einer Clark-Zelle, da diese in einer elektrochemischen Reaktion den Sauerstoff aufbraucht. Gerade untertage mag es manchmal problematisch sein, eine Durchflussmesszelle mitzuführen. In diesem Fall sollten die Elektroden vom strömenden Grubenwasser völlig bedeckt sein oder die Elektroden sollten in einem Becherglas oder Eimer langsam bewegt werden.



Abbildung 13: Probenahmeabfälle eines weniger umweltbewussten Kollegen (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada – aber nicht einzigartig nur für dort).

In den folgenden Kapiteln werden einige Hinweise zu den Vor-Ort-Parametern gegeben, die im Gelände gemessen werden müssen, um eine Grubenwasserreinigungsanlage zuverlässig zu projektiert zu können. Auf die Messmethode selbst soll in der Regel nicht eingegangen werden, da diese in der deutschsprachigen und internationalen Literatur zur Hydrogeologie ausführlich beschrieben wurden (z.B. BRASSINGTON 2006; HÖLTING & COLDEWEY 2008).

Tabelle 7: Unerlässliche Parameter, die bei der Probenahme von Grubenwasser erfasst werden sollten. Details in Kapitel 4.3.

Parameter	Parameter
Elektrische Leitfähigkeit	Durchfluss
pH-Wert	Basenkapazität
Sauerstoffgehalt	Säurekapazität
Redoxpotential	Eisenkonzentration
Temperatur	

4.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Bei der elektrischen oder spezifischen Leitfähigkeit handelt es sich um die Eigenschaft einer Flüssigkeit Elektrizität zu leiten. Sie wird üblicherweise mit einer Leitfähigkeitelektrode gemessen, wobei sowohl Gleichstromelektroden als auch Wechselstromelektroden zum Einsatz kommen. Wegen der Eigenschaft des Grubenwassers, Elektroden innerhalb relativ kurzer Zeit mit einer Schicht von „Ocker“ zu überziehen, sind Wechselstromelektroden solchen mit Gleichstrom vorzuziehen. Neben der elektrischen Messung kann die elektrischen Leitfähigkeit auch selbst (siehe WOLKERSDORFER 2008, S. 421–423) oder mittels PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2013; erst ab Version 2.17.0; Abbildung 14) aus der Analyse errechnet werden.

```
Example 1.--Add uranium and speciate seawater.
-----Description of solution-----
pH      = 8.220
pe      = 8.451
Specific Conductance (uS/cm, 25 oC) = 53257
Density (g/cm3) = 1.02327
Volume (L) = 1.01473
Activity of water = 0.981
Ionic strength = 6.745e-001
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total carbon (mol/kg) = 2.257e-003
Total CO2 (mol/kg) = 2.257e-003
Temperature (deg C) = 25.00
Electrical balance (eq) = 7.936e-004
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.07
Iterations = 7
Total H = 1.110149e+002
Total O = 5.563077e+001
```

Abbildung 14: Ergebnis einer chemisch-thermodynamischen Berechnung mit PHREEQC (Phreeqc 3.0.0-7430). Berechnungsergebnis der elektrischen Leitfähigkeit hier farblich hervorgehoben.

Da die Leitfähigkeit des Wassers temperaturabhängig ist, ist darauf zu achten, dass zwischen Leitfähigkeit und spezifischer Leitfähigkeit unterschieden wird. Die Leitfähigkeit ist eine Angabe ohne Bezug auf eine standardisierte Temperatur, wohingegen die elektrische oder spezifische Leitfähigkeit die Leitfähigkeit bei 25 °C ist. Die Werte können sich im Einzelfall erheblich unterscheiden, daher sollte bei der Angabe exakt vorgegangen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die gesamten in einem Wasser gelösten Stoffe. Ihr Formelzeichen ist das κ , die Einheit Siemens pro Zentimeter ($S\text{ cm}^{-1}$), wobei im Wasser oftmals $\mu\text{S cm}^{-1}$ oder mS cm^{-1} verwendet werden. In einigen Ländern ist auch mS m^{-1} üblich und im angelsächsischen Raum wird gelegentlich „mho“ statt „S“ verwendet. Destilliertes Wasser hat üblicherweise elektrische Leitfähigkeiten im Bereich wenigen $\mu\text{S cm}^{-1}$ wohingegen hochsalinare Grubenwässer elektrische Leitfähigkeiten bis zu mehreren mS cm^{-1} besitzen können. Aus der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich bereits erste Aussagen über die Grubenwasserqualität treffen, denn kontaminierte Grubenwässer besitzen oftmals gegenüber dem Hintergrund erhöhte elektrische Leitfähigkeiten. Durch systematische Messung von elektrischen Leitfähigkeiten entlang eines Vorfluters lassen sich beispielsweise Grubenwasseraustritte gezielt lokalisieren.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die elektrische Leitfähigkeit einer Wasserprobe stets im Gelände zu messen. Sollte es im Labor zur Verwechslung von Proben kommen, lassen sich die Proben oftmals anhand der elektrischen Leitfähigkeit identifizieren.

In einem Fall habe ich im Jahr 2000 einem Bergwerksbetrieb empfohlen, zusätzlich zu den Kontrollparametern pH-Wert, Eisen und Mangan die elektrische Leitfähigkeit zu messen.

Damit lassen sich Änderungen im Grubenwasserchemismus schnell identifizieren. Da die Sonde lange Zeit nicht im Einsatz war, hatte sich eine Verockerung um die Elektrode ausgebildet, die nicht mehr mit Wasser zu entfernen war. Folglich wurde diese entsprechend dem Handbuch gereinigt. Von meiner Empfehlung hatte auch der für den Betrieb zuständige Obergutachter erfahren, und er kam um die Hintergründe dieser Maßnahme zu diskutieren. Am Tag seiner Ankunft war die Leitfähigkeitssonde noch in der Reinigungslösung und er wollte deren Kalibrierung selbst durchführen, da die Mitarbeiter des Betriebs noch keine derartigen regelmäßigen Messungen durchgeführt hatten. Er wusste, dass die Sonde stark verschmutzt gewesen war und wollte zunächst prüfen ob diese nun sauber sei. Ein Mitarbeiter wurde gebeten, destilliertes Wasser zu bringen, damit er die Sonde prüfen könne. Als der Herr Obergutachter die Sonde in das destillierte Wasser steckte und die Sonde $6 \mu\text{S cm}^{-1}$ anzeigte, geriet er außer sich und „tadelte“ den Mitarbeiter sowie den Betriebsleiter, das sie nicht in der Lage seien, eine Leitfähigkeitssonde zu reinigen. Erst als ich wortlos auf die Tabelle typischer Leitfähigkeitswerte in der „WTW Leitfähigkeits-Fibel“ tippte und dem Obergutachter zeigte, beruhigte sich die Situation. Destilliertes Wasser weist nämlich in der Regel elektrische Leitfähigkeiten von $0,1 \dots 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf und kann folglich nicht zur Kalibrierung einer Leitfähigkeitssonde herangezogen werden.

4.3.3 Basenkapazität (k_B ; Azidität)

Bei der Basenkapazität (k_B) handelt es sich um eine Konzentrationsangabe, die eine Summe für alle in der Flüssigkeit vorhandenen Säuren darstellt. In der angelsächsischen Literatur wird diese fast überwiegend als Azidität bezeichnet und in der Vergangenheit wurde auch von -p- und -m- Werten gesprochen (Abbildung 3). Es gibt zahlreiche Methoden, die Basenkapazität zu bestimmen und eine Diskussion darüber, welche nun korrekt ist, würde an dieser Stelle zu weit führen. Es wird daher auf die grundlegenden Arbeiten von KIRBY & CRAVOTTA (2005a, b) verwiesen. Unabhängig davon, welche Methode gewählt wird: die korrekte Basenkapazität von Grubenwasser lässt sich nur durch eine vor-Ort-Messung ermitteln oder umgehend nach der Probenahme im Labor. Sobald mehr als ca. 6 Stunden zwischen Probenahme und Laboranalyse vergangen sind, muss der Messwert als unkorrekt angesehen werden. Da die Basenkapazität für eine korrekte Bemessung einer Grubenwasserreinigungsanlage unumgänglich ist, muss folglich auf einer akkurate Messung besonderes Augenmerk liegen. Bei den im Grubenwasser vorkommenden Säuren handelt es sich um Mineralsäuren (z.B. Fe, Mn, Al), organische Säuren (z.B. Tannin) und um anorganische Säuren (z.B. Kohlesäure, schwefelige Säure). Wie HEDIN ET AL. (1994) in einer leider oftmals falsch verstandenen Publikation gezeigt haben, lässt sich die Säurekapazität mit hinlänglicher Genauigkeit sehr gut aus der Grubenwasseranalyse errechnen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Gleichung nur für saure Grubenwässer mit einem pH-Wert unter 4,5 korrekt Ergebnisse liefert. Die folgende, von der Originalpublikation (HEDIN ET AL. 1994, S. 5) modifizierte Gleichung lässt sich dafür verwenden (WOLKERSDORFER 2008, S. 185)

$$\text{Azidität} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{(3-\text{pH})} \times \sum_1^n \frac{z_i \times [Me_i]}{M_i} \quad (5)$$

mit z_i : Ladung der Spezies i , keine Einheit

pH : pH-Wert, -

$[Me_i]$: Konzentration der Spezies i (z.B. Fe, Mn, Zn, Al, Co, Cu, Cd), g L^{-1}

M_i : Molmasse der Spezies i , g mol^{-1}

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$: Aktivität des Grubenwassers, keine Einheit

In der Originalarbeit fehlt die Aktivität, die sich jedoch als hilfreich erwiesen hat, wie man auch aus der Abbildung in HEDIN ET AL. (1994, S. 6) erkennt, wo es zu einem leichten Abweichen

von den Idealwerten bei höheren Konzentrationen kommt. Um eine schnelle Abschätzung zu bekommen, ist jedoch die Titration im Gelände vorzuziehen.

In der Praxis hat sich zur Bemessung einer Grubenwasserreinigungsanlage die kalte Titration im Gelände mit NaOH als praktikabel erwiesen. Dazu sollte die Konzentration der NaOH der Basenkapazität des Grubenwassers angepasst werden, um die Verdünnung nicht zu groß werden zu lassen. Wichtig ist, dass zur Titration nicht, wie üblicherweise empfohlen wird, ein Indikator verwendet wird, sondern ausschließlich ein pH-Meter, das kontinuierlich den pH-Wert misst. Die Eigenfarbe des Grubenwassers, der Lichteinfall, die Farbe der Bekleidung auch eine Farbschwäche des Probenehmers kann einen großen Einfluss darauf haben, wann der Umkehrpunkt der Titration erkannt wird. Dann wird mit der Base in Abhängigkeit vom Ausgangs-pH-Wert des Grubenwasser auf pH 4,3 (der exakte Endpunkt kann zwischen pH 3,7 und 5,1 schwanken) oder pH 8,2 (gelegentlich liest man auch 8,3) titriert und die verwendete Basenmenge notiert. Bei der Verwendung eines Indikators konnte gezeigt werden, dass verschiedene Personen unabhängig voneinander die Basenkapazität stets überschätzten (WOLKERSDORFER 2008, S. 185).

4.3.4 Säurekapazität (k_s ; Alkalinität)

Bei der Säurekapazität (k_s) handelt es sich um eine Konzentrationsangabe, die eine Summe für alle in der Flüssigkeit vorhandenen Basen darstellt. In der angelsächsischen Literatur wird diese fast überwiegend als Alkalinität bezeichnet und in der Vergangenheit wurde auch von p- und m-Werten gesprochen (Abbildung 3).

In der Praxis hat sich zur Bemessung einer Grubenwasserreinigungsanlage die kalte Methode mit Schwefelsäure (H_2SO_4) als praktikabel erwiesen. Es gibt allerdings auch Anweisungen mit HCl oder mit heißer Säure. Dazu sollte die Konzentration der H_2SO_4 der Säurekapazität des Grubenwasser angepasst werden, um die Verdünnung nicht zu groß werden zu lassen. Wichtig ist, dass zur Titration nicht, wie üblicherweise empfohlen wird, ein Indikator verwendet wird, sondern ausschließlich ein pH-Meter, das kontinuierlich den pH-Wert misst. Die Eigenfarbe des Grubenwassers, der Lichteinfall, die Farbe der Bekleidung auch eine Farbschwäche des Probenehmers kann einen großen Einfluss darauf haben, wann der Umkehrpunkt der Titration erkannt wird. Dann wird mit der Säure in Abhängigkeit vom Ausgangs-pH-Wert des Grubenwasser auf pH 4,3 (der exakte Endpunkt kann zwischen pH 3,7 und 5,1 schwanken) oder pH 8,2 (gelegentlich liest man auch 8,3) titriert und die verwendete Säuremenge notiert. Bei der Verwendung eines Indikators konnte gezeigt werden, dass verschiedene Personen unabhängig voneinander die Säurekapazität sehr unterschiedlich abschätzen (Wolkersdorfer 2008, S. 185).

4.3.5 Durchfluss

Wie oben bereits dargelegt, kommt dem Durchfluss bei der Reinigung von Grubenwässern eine außerordentliche Bedeutung zu. Aus dem Durchfluss Q und der Konzentration c lässt sich die Fracht M errechnen und diese ist bei Grubenwasserreinigungsanlagen notwendig, um die Anlagengröße auszulegen:

$$M = Q \cdot c \quad (6)$$

Es zeigt sich jedoch, dass die Durchflussmessung komplizierter ist, als oftmals angenommen und wieder einmal zeigt die Erfahrung, dass die Großzahl an Durchflussmessungen falsch ist. Dies liegt vor allem daran, dass die Messeinrichtungen oder Messgeräte zur Durchflussmessungen vergleichsweise einfach aussehen, wohingegen die physikalischen Grundlagen ausgesprochen kompliziert sind. Um den Durchfluss zu ermitteln gibt es eine ganze Reihe von Verfahren, die sich teilweise grundlegend in ihren methodischen Grundlagen unterscheiden:

- Eimer-und-Stoppuhr-Methode (bis zu 500 L min⁻¹)
- Flügelmessgerät
- Wehre (V-Wehr, Rechteckwehr, Trapezwehr)

- H Kanäle, Parshall Kanäle
- Venturi Kanäle
- Pumpenlaufzeit und -rate
- Wasseruhren
- Druckmessungen in Bohrlöchern
- Ultraschalldurchflussmessgerät, Akustische Durchflussmessgeräte
- Markierungstests (z.B. Salztracermethode)

Seien es Messwehre oder Durchflussmessgeräte: nur in wenigen Fällen machen sich die Bediener Gedanken darüber, ob die jeweilige Messmethode an der von ihnen gewählten Stelle angewendet werden kann, oder ob die Voraussetzungen erfüllt sind, unter denen die Messung durchgeführt werden darf. WOLKERSDORFER (2008, Seite 142–172) hat auf 31 Seiten zusammengefasst, worauf es bei den Durchflussmessungen im Bergwerksbereich ankommt. Darüber hinaus gibt ein achtseitiger Anhang neu berechnete Wehrgleichungen wieder, die auf den original publizierten Daten beruhen. In etlichen Fällen erweisen sich die in der üblichen Literatur publizierten Gleichungen als falsch oder zu ungenau, um bei Wehrmessungen noch angewendet werden zu können (völlig ungeeignet sind z.B. die drei Gleichungen in YOUNGER ET AL. 2002, die auch in PIRAMID CONSORTIUM 2003, S. 11 enthalten sind). Beispielsweise sind 12 Voraussetzungen zu erfüllen, wenn ein V-Wehr verwendet werden soll (U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR – BUREAU OF RECLAMATION 2001). Sobald eine der Bedingungen nicht eingehalten wird, ist die Messung nicht nur „ein wenig“ falsch, sondern als *grundätzlich* falsch anzusehen. Grund dafür ist, dass der Durchfluss durch ein Wehr von acht Parametern abhängt, in der Regel aber nur einer davon, nämlich die Wasserhöhe über dem Wehr gemessen wird. Sobald also die Grundvoraussetzungen nicht mehr eingehalten sind, ändern sich die Werte der anderen sieben Parameter und die Gleichungen sind nicht mehr gültig.

Falsch installierte Messwehre können bis 64 % vom tatsächlichen Messwert abweichen, wobei die üblichen Abweichungen bei falscher Installation zwischen 5 und 20 % liegen (THOMAS 1959). Eine akademische Diskussion über Fehler bei Durchflussmessungen mit Wehren gibt DE VRIES (1989), der je nach Fehlerquelle rechnerische Fehler zwischen 0,1 und 30 % ermittelte. Die häufigsten, von mir beobachteten Installations- oder Messfehler sind:

- falsche Ablesung der Wasserhöhe über dem Wehr (zu nah am Wehr gemessen: Ablesung muss in einer Entfernung stattfinden, die dem vierfachen der Wehrhöhe entspricht)
- Überfall muss vollkommen belüftet sein (freier Überfall)
- Abrisskante des Wehrs auf der Luftseite statt Wasserseite oder Abrisskante nicht vorhanden (Abbildung 15)
- Falsches Konstruktionsmaterial (Holz oder Kunststoff, Material zu dick; Abbildung 16)
- Anströmung nicht senkrecht zur Wehrplatte
- Wehrdimensionen nicht eingehalten
- Anströmungskanal nicht frei von Unrat, Bewuchs oder Verockerung

Um sicher zu sein, dass das Messwehr korrekt misst, sollte bei unterschiedlichen Wasserständen der Abfluss mittels einer anderen Messmethode überprüft werden (z.B. Eimer- und Stoppuhr, mit Messflügeln oder anderen Geschwindigkeits-Flächen-Methoden).

Ähnliches gilt bei der Messung mit der Flügel- oder der Ultraschall-Methode. Sobald die im Handbuch genannten Parameter oder die der jeweiligen Methode nicht eingehalten sind, lässt sich die Messung nicht anwenden. Bei den Messungen mit der Flächen-Geschwindigkeits-Methode werden oftmals zu wenige Lamellen gewählt oder die gewählten Teufen stimmen nicht exakt oder die Randparameter des Gerinnes sind ungeeignet für die Messmethode. Messfehler bis zu 20 % sind dadurch möglich.



Abbildung 15: Falsch installiertes Messwehr an der IMPI Pilotanlage Middleburg in der Provinz Gauteng, Südafrika. An der Wehrplatte fehlt die abgeschrägte, wasserseitige Abrisskante.

GEES (1990) hat an acht schweizerischen Gebirgsbächen drei unterschiedliche Methoden zur Durchflussmessung mit den Ergebnissen der Abflusskurven für die jeweiligen Bäche verglichen. Dabei zeigte sich, dass bei exakter Messung mit dem Messflügel (20-Lamellen-5-Punkt-Methode) und optimalen Bedingungen für die Salztracermethode letztere geringfügig kleinere Abweichungen von den Ergebnissen der Abflusskurve zeigte (1,1 %) als die mit dem Messflügel (1,3 %). Da im Grubenwasserbereich kaum jemand die 20-Lamellen-5-Punkt-Methode verwendet, sondern im besten Fall eine 4-Lamellen-3-Punkt-Methode, ergibt sich, dass die Salztracermethode die genaueste Methode für Durchflussmessungen darstellt.

Bei der elektromagnetischen Durchflussmessmethode wird von manchen Kollegen gelegentlich gesagt, dass sie nicht anwendbar sei, wenn das Grubenwasser zu hohe Eisengehalte hätte, da im Handbuch stünde, das Geräte ließe sich nicht anwenden, wenn Eisen oder Metall in der Nähe sei. Dieser Hinweis in den Handbüchern bezieht sich jedoch auf metallisches Eisen und nicht auf das im Grubenwasser gelöste Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ion oder das kolloidal vorhandene Eisen. Der elektromagnetischen Durchflussmessmethode steht also ein eisenreiches Grubenwasser nicht entgegen.

An einem Beispiel aus dem Harz seien die Fehler bei falscher Messung demonstriert. Dort führte ein Ingenieurbüro, das mit montanhydrogeologischen Fragestellungen seit langer Zeit vertraut war, Durchflussmessungen in einem offenen Gerinne durch. Dieses Gerinne begann an einer Öffnung in einer Verschlusswand des Stollenportals und die Öffnung befand sich in Fließrichtung auf der rechten Seite des Gerinnes. Da das Gerinne einen rechteckigen Querschnitt hatte, beschloss das Ingenieurbüro, mit einem Messpropeller eine 1-Lamellen-1-Punkt-Messung nach der Flächen-Geschwindigkeitsmethode durchzuführen. Gleichzeitig führte die Abteilung Hydrogeologie der TU Bergakademie Freiberg Messungen mit der Salzverdünnungsmethode und einem Propellermessflügel in dem offenen Gerinne durch. Dabei zeigte sich, dass die Messwerte des Ingenieurbüros regelmäßig 20 % geringer als die mit der Salzverdünnungsmethode waren. Das Büro ließ sich nicht davon überzeugen, dass die Salztracermethode die genaueste aller indirekten Messmethoden für Durchflüsse darstellt, sodass eine Stichtagsmessung durchgeführt wurde, bei der neben der Salztracermethode verschiedene Lamellenmethoden seitens der Bergakademie Freiberg und dem Ingenieurbüro durchgeführt wurden. Wie gezeigt werden konnte, ließen sich in dem dortigen Gerinne weder von der Bergakademie noch von dem Ingenieurbüro belastbare Ergebnisse mit der Lamellenmethode gewinnen, da innerhalb des Messquerschnitts kein homogener

Durchfluss vorhanden war. Vielmehr gab es in der rechten unteren Ecke des Gerinnes einen präferenziellen Fluss, der durch keine der angewandten Lamellenmethoden korrekt erfasst wurde (Abbildung 17). Alleine der Durchfluss mit der Salztracermethode war belastbar.

Da der Kollege unseren Messungen weiterhin nicht vertraute, führte er unter Anderem Messungen mit der „Eimer-und-Stoppuhr-Methode“ durch, um seine Messungen zu verifizieren. Dies ist zwar in der Regel die genaueste Methode zum Messen von Abflüssen, findet aber bei etwa 500 L/min seine Grenzen (WOLKERSDORFER 2008, S. 149f) – der Durchfluss an besagtem Bergwerk betrug jedoch 840...1080 L/min, sodass die Messung mit Eimer-und-Stoppuhr nicht mehr hinreichend genau ist. Nachdem der beteiligte Kollege unsere Auswertungen gesehen hatte, die wie gesagt etwa 20 % unter unseren lagen, erhielt ich folgenden Brief von ihm:

„Wenn die Salzungsversuche andere Ergebnisse ergeben, sollte der Berechnungsmodus und die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung geprüft werden – ich habe gerade erst gestern wieder bei gemeinsamen Untersuchungen mit Frau A-Studentin am B-Brunnen C-Stadt feststellen können, daß die beiden Leitfähigkeitsmeßgeräte signifikante Abweichungen und unterschiedliches Verhalten bei höheren Salzkonzentrationen zeigten. Insofern zweifle ich grundsätzlich die Genauigkeit von Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Salzkonzentrationen an.“

Dies braucht nicht weiter kommentiert zu werden. Das Stichwort „Kalibrierung“ und ein Blick in die Methodik der Salztracermethode (z.B. GEES 1990, SPENCE & MCPHIE 1997, LANDES-ANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 2002) mögen hier genügen! Es ist nämlich ohne Bedeutung, ob das Messgerät „richtig“ misst oder nicht, solange das Gerät mit dem zu messenden Wasser und zu verwendeten Salz kalibriert wird. Bei der Methode wird nämlich nicht der Wert der Leitfähigkeit verwendet, sondern lediglich das Integral unter der Kurve – und welches Offset die Leitfähigkeitsmessung dabei hat, ist völlig belanglos.

Vorsicht ist außerdem geboten, wenn Messgeräte aus britischer oder US-Amerikanischer Produktion eingesetzt werden sollen. Diese messen in der Regel in Gallonen – und die britische (1 imp.gal = 4,54609 L) und amerikanische Gallone (1 US.liq.gal = 3,785411784 L) unterscheiden sich je nach Umrechnungsrichtung um 17 bis 20 %! An einem Grubenwasseraustritt auf der Cape Breton Insel, wo auch heute noch die britische Gallone und die US Gallone nebeneinander verwendet werden, wurde von Cape Breton University mittels akustisch-digitalen Strömungsmesser (Ott ADC) ein Durchfluss von etwa 1 m³/min ermittelt. Der Sanierungsbetrieb hingegen ermittelte mit einem Greyline ultrasonic AVFM-II (WOLKERSDORFER 2011, S. 108) einen Durchfluss von etwa 317 gpm (1,2 m³/min). Aus der Messdifferenz von 20 % ließ sich schließen, dass das Unternehmen irgendwo einen Umrechnungsfehler von britischen Gallonen in US Gallonen (oder umgekehrt) haben musste. Schließlich stellte sich heraus, dass der Messwertgeber auf US.liq.gal kalibriert war („264“ gpm), der Programmierer des Datenloggers jedoch davon ausging, dass die vom Messwertgeber gelieferte Spannung aus einer Kalibrierung auf imp.gal stammte und diesen Messwert in die Einheit US.liq.gal umrechnete („317“ gpm). Es ist daher dringend erforderlich, bei Geräten, die gpm (Gallonen pro Minute) anzeigen, genau zu prüfen, um welche Gallonen es sich handelt und ob die Kalibrierung des Messwertgebers mit der Umrechnung im Datenlogger übereinstimmt.



Abbildung 16: Falsch konstruiertes Messwehr für einen Grubenwasseraustritt des 1B Mine Pools auf der Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada. Die Wehrplatte ist zu dick (2 cm), besteht aus nicht rostfreiem Material und es fehlt die abgeschrägte, wasserseitige Abrisskante. Das Messwehr war über einen Zeitraum von ca. 1 Jahr im Einsatz um Durchflüsse mit „hoher Genauigkeit“ zu messen.

Geschwindigkeitsverteilung

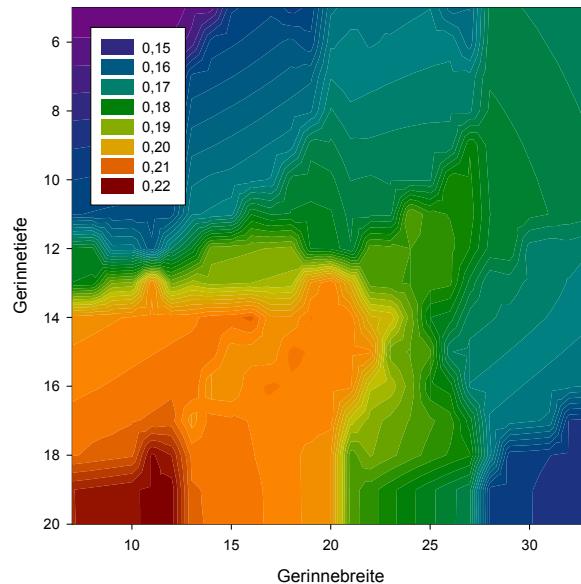


Abbildung 17: Durchflussmessungen in einem offenen Gerinne mittels 4-Lamellen-3-Punkt-Methode und präferentiellem Durchfluss in der rechten unteren Ecke (in Fließrichtung gesehen; die Abbildung ist ein Schnitt gegen die Fließrichtung; Geschwindigkeit in m/s). Die Ein-Punkt-Lamellenmethode in der Mitte des Gerinnes lieferte um 20 % zu niedrige Messwerte gegenüber der Salzverdünnungsmethode. Der Wasserstand im Gerinne betrug am Stichtag 15 cm (Gernrode/Harz; Auslauf Hagenbachstollen, 2003-10-15).

4.3.6 pH-Wert

Der pH-Wert stellt ein Maß darüber dar, wie sauer oder wie basisch ein Grubenwasser ist (zur Definition siehe Kapitel 3.2.13). Fälschlicherweise wird von vielen Bearbeitern angenommen, dass der pH-Wert alleine eine Aussage darüber zulässt, ob ein Grubenwasser als Sauerwasser anzusehen ist oder nicht. Dies ist jedoch im Bezug zu Grubenwasser eine falsche Vorgehensweise. Vielmehr müssen dazu die Basen- und die Säurekapazität herangezogen werden, wie in den Kapiteln 4.3.3 und 4.3.4 erläutert wird. Weisen Grubenwässer pH-Werte zwischen etwa 6 und 8 auf, dann wird üblicherweise von zirkumneutralem Grubenwasser gesprochen (NORDSTROM 2011). Ebenso oft wird angenommen, dass sich der pH-Wert nur zwischen entweder 0 oder 1 und 13 oder 14 bewegen könne. Auch diese Annahme ist falsch und selbst EVANGELOU (1995, S. 8) scheibt dies fälschlicherweise. Vielmehr ist der Bereich zwischen pH 0/1 und 13/14 der, in dem die meisten Elektroden eine lineare Spannungs-Aktivität-Abhängigkeit aufweisen. Bei entsprechender Kalibrierung können Elektroden auch niedrigere oder höhere pH-Werte messen.

Üblicherweise wird der pH-Wert heute mit einer Elektrode gemessen, die vor jeder täglichen Messkampagne unbedingt mit Standards zu kalibrieren ist (zu den Standards siehe BUCK ET AL. 2002, S. 2177–2187). Moderne Messgeräte kompensieren automatisch die Temperatur auf 25 °C, erkennen die Pufferlösung und sind batteriebetrieben. Wenn die einzelnen Messwerte den Tag über sehr stark schwanken, kann es notwendig sein, die Elektrode erneut zu kalibrieren. Optimal wäre bei solchen Verhältnissen jedoch die Verwendung von zwei Elektroden: eine für die sauren und die andere für die basischen Wässer. Bei stark mineralisierten Grubenwässern kann es zu einer schnellen Alterung der Elektrode kommen, sodass eine häufigere Reinigung oder ein Ersatz notwendig ist.

pH-Werte von Grubenwässern bewegen sich innerhalb eines großen Bereichs. NORDSTROM ET AL. (2000) haben im Kupfer- und Pyritbergwerk am Iron Mountain in Kalifornien pH-Werte von -3,6 gemessen und der bergbaubeeinflusste Velenjesee in Slowenien wies zeitweise pH-Werte von 12 und mehr auf (STROPNIK ET AL. 1991). Daher wird international heute auch nicht mehr generell von Sauerwasser als Problem gesprochen, sondern in der Regel von Sauerwasser/Bergbausickerwasser (AMD/ML: *acid mine drainage/mine leachate*) oder von bergbaubeeinflusstem Wasser (MWI: *mining influenced water*), denn auch basisches oder zirkumneutrales Grubenwasser kann erhebliche Umweltschäden verursachen.

Ohne Zweifel liegt saures Grubenwasser immer dann vor, wenn der pH-Wert unter 5,6 liegt. Unterhalb dieses pH-Werts, der sich aus dem Umkehrpunkt der Kohlesäuretitration ergibt, gibt es keine für die Grubenwasserreinigungsanlage relevanten Puffer mehr, sodass das Grubenwasser stets „netto azidisch“ ist. Dies ist zum Beispiel im Ficklendiagramm berücksichtigt (Abbildung 6).

4.3.7 Eisenkonzentration

Für die Bemessung einer Grubenwasserreinigungsanlage ist in den meisten Fällen die Eisenkonzentration ein wesentliches Entscheidungskriterium. Dabei ist neben der Konzentration an Gesamteisen auch die der beiden Eisenspezies Fe^{2+} (*ferrous*, reduzierte Spezies) und Fe^{3+} (*ferric*, oxidierte Spezies) wichtig. Oftmals werden die Spezies im Labor ermittelt, wobei in der Regel nur einer der beiden Spezies und das Gesamteisen gemessen werden und in vielen Fällen erhebliche analytische Widersprüche auftreten.

Zahlreiche Labors messen Fe_{ges} und Fe^{2+} mittels unterschiedlicher Messmethoden. Daher kann es gelegentlich dazu kommen, dass die Fe^{2+} -Konzentrationen größer als die Fe_{ges} -Konzentrationen sind. Dies scheint besonders dann der Fall zu sein, wenn nahezu alles Eisen in der reduzierten Form vorliegt. An einem Grubenwasseraustritt in Neuschottland/Kanada ermittelte ein akkreditiertes Labor regelmäßig Fe^{2+} -Konzentrationen, die bis zu 15 % über denen der Fe_{ges} -Konzentrationen lagen. Dabei handelt es sich um keinen Einzelfall, sondern um einen systematischen Fehler, der in der Messmethode zu suchen ist und der auch von anderen Labors bekannt ist. Um korrekte Ergebnisse zu erzielen, ist es daher unerlässlich, die Fe^{2+} - und Fe_{ges} -Konzentration mittels fotometrischer Methoden im Gelände zu ermitteln, wobei darauf zu achten ist, dass das Eisen

während der Probenahme nicht zu schnell oxidiert (Abbildung 18). Nachteilig können sich hohe Konzentrationen auswirken, da das Grubenwasser vor der fotometrischen Analyse zunächst verdünnt werden muss und es bei diesem Vorgang zur Oxidation des Eisens kommen kann. Bei sorgfältiger Vorgehensweise sind die Messwerte identisch mit denen in einem akkreditierten Labor gemessenen. Wichtig ist es, stets Standards zu messen um die Genauigkeit der photometrischen Messung verifizieren zu können. Die im Handel erhältlichen, vorkonditionierten Powder Packs oder Küvetten haben sich dabei als ausreichend erwiesen und stehen aufwändigen, im Labor hergestellten Messlösungen (STOOKEY 1970, TO ET AL. 1999, VIOLIER ET AL. 2000) in nichts nach.

Betreffs der verschiedenen Eisenkonzentrationen in einem Grubenwasser und der Benennung gibt es stets Diskussionen, da sie von verschiedenen Bearbeitern gänzlich unterschiedlich gehandhabt werden. Es kommt vor, dass Bearbeiter das Fe^{2+} als gelöstes Eisen bezeichnen und die Summe aus Fe^{2+} und Fe^{3+} als Gesamteisen. Dies ist natürlich nicht korrekt. Tabelle 6 soll daher eine Übersicht über die zahlreichen unterschiedlichen Bezeichnungen geben und wie sie korrekt zu verwenden sind, um Unklarheiten künftig vermeiden zu können.

Gerade die Eisenkonzentration in einem Grubenwasser unterliegt einer schnellen Änderung sobald die Probe nach der Probenahme „steht“. Dies gilt auch dann, wenn die Probe gekühlt ist. Ansäuern der Probe mit HNO_3 hilft nur dann, wenn der Gesamteisengehalt interessiert, die Spezierung wird dadurch nur in wenigen Fällen erhalten bleiben. Anstatt dessen wäre mit HCl anzusäuern (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION ET AL. 1998; FICKLIN & MOSIER 1999). Grund dafür, dass sich die Eisenkonzentration im Wasser erniedrigt, ist die Hydrolyse des Eisens, bei der sich das gelöste Eisen mit dem Sauerstoff im Wasser verbindet und als kolloides Eisenoxihydat ausfällt und das Grubenwasser bräunlich färbt oder einen braunen Niederschlag am Boden des Gefäßes hervorruft. Besonders dann, wenn Laborversuche mit „realem“ Grubenwasser angestellt werden sollen, wirkt sich die Hydrolyse des Eisens nachteilig aus. Es ist daher stets problematisch Laborversuche zur Grubenwasserreinigung durchzuführen; oftmals wird daher auf synthetisches Grubenwasser ausgewichen, bei dem der Eisengehalt durch geeignete Salze eingestellt werden kann. In einem Grubenwasser aus dem Schwefelstollen bei Alexisbad/Harz erniedrigte die Hydrolyse den Gesamteisengehalt von 0,25 mg/L auf 0,15 mg/L (WOLKERSDORFER & KUBIAK 2008). Da die Hydrolyse des Eisens Protonen erzeugt, erniedrigt sich dabei auch der pH-Wert der Probe zwischen Probenahme und Labor.



Abbildung 18: Photometrische vor-Ort-Analyse von Gesamteisen und Fe^{2+} .

4.3.8 Mangankonzentration

Mangan ist ein weiterer Parameter, der bei der Grubenwasserreinigung aus dem Grubenwasser entfernt werden sollte. Obwohl es sich fotometrisch im Gelände ermitteln lässt, ist es nicht nötig, eine Analyse im Gelände vorzunehmen. Es ist ausreichend, Mangan im Labor messen zu lassen. Auch eine besondere Behandlung der Probe ist nicht nötig; es genügen die weiter oben beschriebenen allgemeinen Vorgehensweisen bei der Probenahme. Obwohl Mangan ähnlich wie Eisen oxidiert und hydrolysiert, sinkt der pH-Wert der Probe dadurch nur unwesentlich.

4.3.9 Aluminiumkonzentration

Viele saure Grubenwässer enthalten erhebliche Konzentrationen an Aluminium. Dies kann bis in den Milligrammbereich gehen und muss daher aus dem Grubenwasser entfernt werden. Daher ist eine zuverlässige Analyse des gelösten Aluminiums unerlässlich. Anders als Eisen oder Mangan bildet Aluminium jedoch Kolloide auch unterhalb von $0,2 \mu\text{m}$ und wird daher oftmals analytisch überbestimmt. Das, was folglich bei der Filtrierung mit $0,45 \mu\text{m}$ in der Regel als „gelöstes“ Aluminium angegeben wird, ist jedoch nicht „gelöst“ in der Grubenwasserprobe enthalten und kann eine Überbestimmung des Aluminiums um bis zum 8-fachen der eigentlichen Aluminiumkonzentration sein (Abbildung 19). Es wird daher empfohlen, für eine korrekte Aluminiumanalyse mit $0,1 \mu\text{m}$ Filtern zu arbeiten (WOLKERSDORFER 2008).

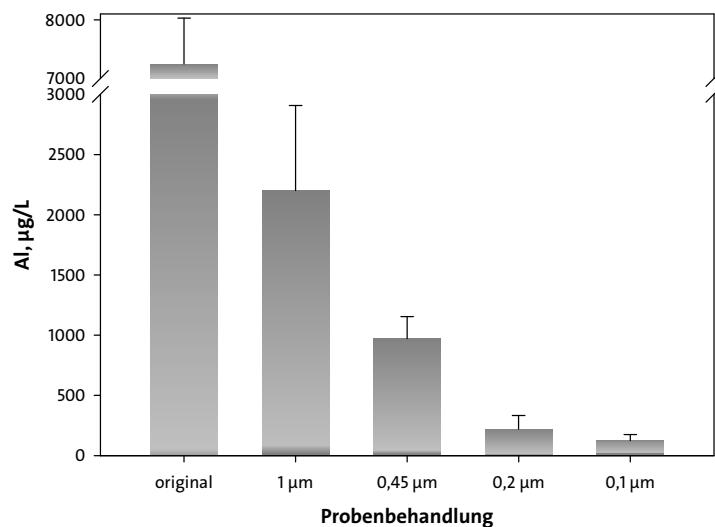


Abbildung 19: Aluminiumkonzentrationen in sequentiell gefiltertem Grubenwasser aus dem 1 B Mine Pool. Von den $970 \pm 184 \mu\text{g/L}$ $0,45 \mu\text{m}$ gefiltertem Al liegen noch $750 \pm 148 \mu\text{g/L}$ kolloidal gebunden vor (Bohrloch B183, Cape Breton Insel, Kanada).

4.3.10 Redoxpotential (E_h)

Kein anderer Parameter verursacht bei der Messung und Interpretation mehr Probleme als das Redoxpotential. FICKLIN & MOSIER (1999, S. 255) schreiben sogar, dass E_h -Messungen im Gelände von zweifelhaftem Sinn und Wert seien. Dies liegt zum einen daran, dass es mitunter sehr lange dauern kann, bis sich ein konstantes Redoxpotential einstellt (SCHÜRING ET AL. 2000, S. 10) aber auch daran, dass manche Bearbeiter das Prinzip nur unzureichend verstehen. LLOYD & HEATHCOTE (1985, S. 113–142) beobachteten Zeiten von bis zu 30 Minuten, bis sich ein konstantes Redoxpotential einstellte. Das wichtigste Redoxpaar im Grubenwasser sind die Eisenspezies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (STUMM & MORGAN 1996), aber natürlich tragen auch zahlreiche andere Redoxpaare zum Redoxpotential bei. Während die Eisenspezies relativ schnell ein Redoxgleichgewicht erreichen, ist dies bei anderen Redoxpaaren nur bedingt der Fall.

Oftmals vergessen Bearbeiter, dass der Wert des Redoxpotentials, das sie an ihrem Messgerät ablesen, das der Messzelle ist, die sie gerade verwenden. Nur wenige Hersteller von Elektroden und Messgeräten ermöglichen, dass die Anzeige am Gerät der E_h -Wert ist und nicht das Potential der Elektrode. Für hydrogeologische Fragestellungen ist jedoch der E_h -Wert relevant und nicht das Potential der Zelle. Somit ist der Wert, den die Zelle liefert in der Regel erst einmal auf die Standardwasserstoffelektrode bei 25 °C zu korrigieren. Dazu lässt sich die folgende Gleichung und die dazugehörige Tabelle verwenden (Genauigkeit der Gleichung ± 5 mV bei Temperaturen zwischen 5 und 65 °C):

$$E_{0(25^\circ\text{C})} = E_t - 0.198 \times (T - 25) + \sqrt{a - b \times T} \quad (7)$$

mit E_0 : Redoxpotential der Standardwasserstoffelektrode, mV
 E_t : gemessenes Potential der Elektrode bei der Temperatur T , mV
 T : gemessene Temperatur, °C

Tabelle 8: Koeffizienten für die Berechnung des Redoxpotentials nach Gleichung 7.

Sensortyp	Koeffizient a	Koeffizient b
Quecksilber Kalomel KCl	67798	324
Ag/AgCl KCl 1 mol L ⁻¹	62612	279
Ag/AgCl KCl 3 mol L ⁻¹	50230	295

Bei jeder Redox-Messung ist der Typ der Messelektrode zu notieren, um das korrekte Redoxpotential errechnen zu können. Redoxelektroden unterliegen einer schnellen Oberflächenvergiftung, da an der Oberfläche der Zelle Redoxreaktionen ablaufen. Sie sollten daher regelmäßig gereinigt werden, um korrekte Ergebnisse liefern zu können.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass auch pH-Elektroden einen Wert in mV liefern, diese aber keinesfalls geeignet sind, daraus das Redoxpotential zu errechnen. Ein „schönes“ Beispiel für eine solche Falschmessung findet sich in der Publikation von ÖZCAN ET AL. (2007, Tabelle 3). Zunächst sind dort die Redoxpotentiale auf zwei Dezimalen hinter dem Komma angegeben, was im Widerspruch zu GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER (1982) oder AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (2005) steht, wonach eine Genauigkeit von etwa ± 10 mV erreicht werden kann. Daneben sind die dort wiedergegebenen Werte mit 48 bis 84 mV extrem niedrig und korrelieren mit dem pH-Wert ($R^2 = 0,3$). Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass eine pH-Elektrode verwendet und das Messgerät von der pH-Wert-Anzeige auf die mV-Anzeige umgeschaltet wurde. Die in dieser Region vorkommenden natürlichen Wässer müssten jedoch Redoxpotentiale zwischen 200—500 mV aufweisen (WOLKERSDORFER ET AL. 2004; R^2 zwischen Redoxpotential und pH-Wert: 0,0003). Leider finden sich derartige Fehlmessungen in Gutachten und der Literatur immer wieder. Nur wenige Hersteller haben Messsonden im Programm, mit denen sich sowohl der pH-Wert als auch das Redoxpotential messen lassen.

Ein anderes Problem ergibt sich, wenn überhaupt kein Redoxpotential gemessen wurde. Dies mag in einigen Fällen ohne Belang sein, aber wenn es um die chemisch-thermodynamische Modellierung von Grubenwasser geht, sollten unbedingt zuverlässige Messungen vorliegen. In einem weiteren, unpublizierten Beispiel lagen erhöhte Ammoniumkonzentrationen im Sumpf eines Ta-

gebaus in Ghana vor. Dieser Sumpf befand sich gegenüber des aktiven sprengtechnisch fort-schreitenden Erzabbaus. Die Frage war, ob es sich bei den zwischen $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ und $> 40 \text{ mg L}^{-1}$ bewegenden Ammoniumkonzentrationen um eine natürliche Quelle handeln könnte oder ob es anthropogen durch den Bergbau in das Sümpfungswasser gelangte. Zwar diskutiert das Ingenieurbüro mit einem international gut bekannten Namen die Nitrifikation und Denitrifikation des Ammoniums, an keiner Stelle wird allerdings auf das Redoxpotential eingegangen noch finden sich in dem Gutachten Messungen desselben. Anstatt dessen werden mit den über zwei Jahre gewonnenen Messwerten Modellrechnungen mit einer in dieser Firma gerne verwendeten Software durchgeführt, ohne die Ursache für die starken Schwankungen oder die Quelle beurteilen zu können, was mit Redoxmessungen durchaus möglich gewesen wäre.

In einem anderen Fall, bei dem es um das Monitoring in einem experimentellen RAPS ging, notierten die Bearbeiter ein Redoxpotential von -81 mV. Alles Eisen lag gemäß der Analyse in der oxidierten Spezies (Fe^{3+}) vor und die Fe^{2+} -Konzentration betrug $< 0,006 \text{ mg/L}$. Dies ist ein Beleg dafür, dass das Redoxpotential nicht, wie angegeben -81 mV betragen kann, sondern vielmehr um die 110 mV hoch sein muss.

JANG ET AL. (2005) haben miniaturisierte Redoxsonden entwickelt, mit denen sich Änderungen des Redoxpotentials innerhalb eines Mediums, z.B. einem Biofilm, detailliert beobachten lassen. Ihr Einsatz im Grubenwasserbereich hat sich bislang nicht durchgesetzt, vielmehr werden die üblichen Glaselektroden eingesetzt.

4.3.11 Sauerstoffsättigung

Für einige passive Grubenwasserreinigungsanlagen ist es unerlässlich, die Sauerstoffsättigung des Wassers zu kennen. Prinzipiell gibt es heute zwei Methoden, diese zu bestimmen: mit dem klassischen Clark-Sensor (CLARK ET AL. 1953) oder mit den moderneren LDO-Sensoren (*luminiscient dissolved oxygen*; KLIMANT ET AL. 1995). Im Gegensatz zu dem Clark-Sensor verbrauchen die LDO-Sensoren den Sauerstoff nicht, sodass die Messung einfacher und zuverlässiger zu handhaben ist, als die mit dem Clark-Sensor. Bei Sauerstoffmessungen mit dem Clark-Sensor ist die Elektrode vor jeder einzelnen Messung zu kalibrieren, da die Elektrode Temperatur- und druck-abhängig ist (SCHWEDT 1995). Sauerstoffmessungen mit Werten unter $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ sind bedeutungslos, da die Nachweisgrenze des Clark-Sensors bei $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ liegt. Dies ist bei der Auswertung zu berücksichtigen. Außerdem wird empfohlen, den Sensor in einer Durchflusskammer zu verwenden, da der Sauerstoff während der Messung verbraucht wird (LLOYD & HEATHCOTE 1985). Bei der Messung sollten zusammen mit der Temperatur stets die Sättigung in Prozent und die Massenkonzentration in mg L^{-1} angegeben werden.

In warmem Wasser oder wenn das Wasser organisches Material enthält, kann die Sauerstoffsättigung auf Werte über 100 % ansteigen. Derartige Messwerte treten mitunter vor allem in stehenden Gewässern auf. Dabei handelt es sich um keinen Messfehler, sondern das Wasser ist gegenüber Sauerstoff übersättigt. In seltenen Fällen lässt sich auch beobachten, dass die Elektrode überhaupt keine konstanten Werte erreicht. Besonders dann, wenn das Wasser die Elektrode schnell anfließt, oder wenn gelöste Gase aus dem Wasser ausgasen und an die Elektrode kommen, lassen sich diese Effekte beobachten.

4.4 Wasseranalytik

Um Grubenwasser chemisch bzw. physiko-chemisch zu analysieren, bestehen eine Reihe von Analysenvorschriften. Die meisten davon basieren auf Analysenvorschriften für Grund- oder Oberflächenwasser und sind in den meisten Fällen geeignet, um Grubenwasser zu analysieren. Leider weichen die gängigen Vorschriften länderabhängig voneinander ab, was die Interpretation eines Parameters mitunter problematisch werden lässt, wie das Beispiel Alkalinität-Azidität erschöpfend zeigt. Es ist daher notwendig, sich zu Beginn einer Probenahmekampagne mit den jeweils geltenden Analysenvorschriften zu befassen, um die Analytik korrekt durchzuführen. Je nach Land sind folglich die Bestimmungen in der DIN, ISO, ISO-EU, EPA, LAWA, DVGW, DVWK zu

berücksichtigen. Auf eine detaillierte Darstellung und Auflistung verzichte ich hier, da die Vorschriften dem wissenschaftlichen Kenntnisstand folgenden Änderungen unterliegen.

Es besteht folglich kein einheitliches Probenahme- und Analysenverfahren, so wie für die hydrogeologische Probenahme (z.B. SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 1997; SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2003; DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. [DVWK] 1992; SELENT & GRUPE 1997). Solange jedoch die „üblichen“ Verfahren der hydrogeologischen Probenahme für Oberflächengewässer eingehalten werden, können auch die Proben von Grubenwasser weitgehend als repräsentativ angesehen werden.

Dies heißt, dass eine Grubenwasseranalytik im Großen und Ganzen den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren“ (WASSERCHEMISCHE GESELLSCHAFT IN DER GDCH; NORMENAUSSCHUSS WASSERWESEN IM DIN 1982) oder den „Standard methods for the examination of water and wastewater“ (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION 2005) folgen sollte. Im Einzelfall mögen Bergwerksbetriebe davon abweichende, firmeneigene Werksstandards erlassen haben. Sofern dies der Fall ist, sind diese Verfahren – unabhängig davon, ob sie den international üblichen Gepflogenheiten folgen oder nicht – anzuwenden.

In den USA und Kanada wird heute zunehmend die Härte eines Wassers mit herangezogen um den Grenzwert eines Parameters festzulegen oder es werden Grenzwerte für akute oder chronische Toxizitäten festgelegt. Außerdem wird bei der Festlegung eines Einleitgrenzwerts berücksichtigt, welcher Nutzung das jeweilige Gewässer unterliegt (z.B. COLORADO DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENT – WATER QUALITY CONTROL COMMISSION 2013).

4.5 Untersuchungen zur Kalkzugabe oder Kolonnenversuche

Immer wieder werden von verschiedensten Bearbeitern Labor- oder Geländeversuche unternommen, um festzustellen, wie sich die Zugabe von Kalkstein oder Kalk in ein Grubenwasser auf den pH-Wert des Grubenwassers auswirken. Halten wir an dieser Stelle ein für alle Mal fest: positiv. Dieser Versuch wurde bereits tausendfach von ebenso vielen Bearbeitern unternommen und die Ergebnisse sind fast immer die gleichen: um stabile pH-Werte um pH 7 zu bekommen muss die Kontaktzeit zwischen Kalkstein und Grubenwasser etwa 10–20 Stunden und die zwischen Kalk und Grubenwasser etwa 1–2 Stunden betragen (z.B. KOSTENBADER & HAINES 1970; SINGH & RAWAT 1985; HEDIN ET AL. 1994; MAREE ET AL. 1996; WATZLAF ET AL. 2000; UHLMANN ET AL. 2001; CRAVOTTA ET AL. 2008; Abbildung 20). Sie können sich die Zeit sparen und sich auf wesentlichere Aspekte Ihrer Arbeit konzentrieren. Andere Bearbeiter haben in aufwändigen Pilotversuchen gezeigt, dass sich Grubenwasser mit „Kalk“ reinigen lässt. Auch diesen Versuch können Sie sich sparen, denn es ist bereits hinlänglich bekannt, dass sich jedes Grubenwasser durch die Zugabe von „Kalk“ oder Kalkstein reinigen lässt. Die jeweils zuzugebende Menge können Sie ganz einfach mit einem pH-Meter am Ausgang der Grubenwasserreinigungsanlage steuern.

Immer wieder werden aufwändige Säulenversuche geplant und durchgeführt, um die verschiedenen physiko-chemischen Reaktionen zwischen Abraum oder Absetzteiche oder Erz zu studieren. Die Anzahl dieser Laborversuche geht ebenfalls in die tausende und nur in wenigen Fällen lassen sich die Ergebnisse auch vom Labor ins Gelände übertragen. Leider gibt es bislang keine zuverlässigen und standardisierten Verfahren, um die Ergebnisse von Säulenversuchen interpretieren zu können (VAN DER SLOOT & ZOMEREN 2012). Jede Methode hat ihre Vor- und Nachteile und bevor Sie einen Säulenversuch planen, schauen Sie die Beschreibungen im GARD Guide (Kapitel 5) an. GERMER 2001 hat an einigen deutschen Erzproben gezeigt, wie schwierig es ist, aus einem Verfahren abzuleiten, wie sich das Grubenwasser künftig entwickeln wird. Diese Versuche, die sich um Übrigen über Jahre hinziehen können, sind allerdings in vielen Fällen unerlässlich, um eine Abbaugenehmigung auf Kohle oder Erze zu erlangen.

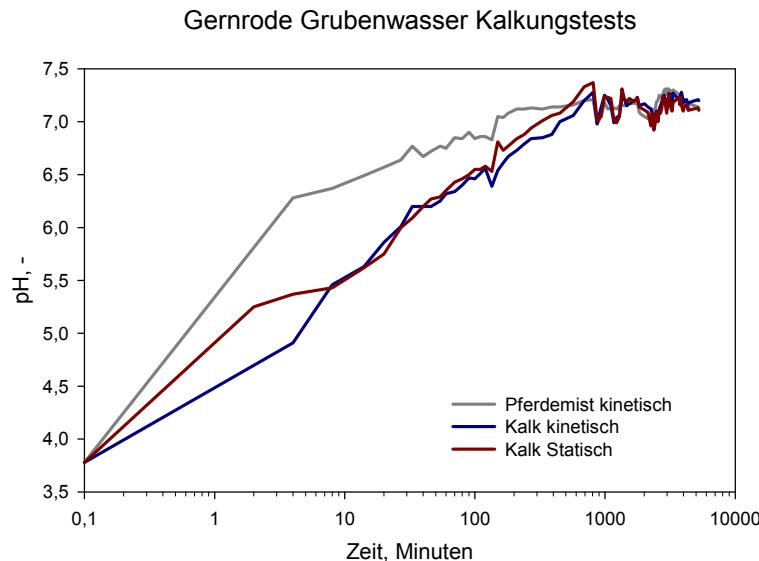


Abbildung 20: Kalkungs- und Kompostversuche mit saurem Grubenwasser (100 L Tank, ca. 5 kg Mist oder Kalk). Ein stabiler pH-Wert von 7 wird hier bereits nach 2...8 Stunden erreicht, da ein Großteil der Azidität von CO_2 im Grubenwasser stammt. Kinetisch: Wasser wurde regelmäßig gerührt; statisch: Wasser wurde nicht gerührt).

4.6 Aktive oder passive Grubenwasserreinigung?

Ob Sie eine aktive oder passive Grubenwasserreinigungsanlage errichten müssen, um Ihr Grubenwasser zu reinigen, hängt von zahlreichen Faktoren ab. In erster Linie jedoch von der Grubenwasserqualität, der Menge des Grubenwassers und daneben von den finanziellen Aufwendungen, die Sie oder Ihr Auftraggeber bereitstellen können. Obwohl im Zusammenhang von passiver Grubenwasserreinigung oft von „low-cost“ Systemen gesprochen wird, muss dies im Einzelfall nicht unbedingt zutreffen. Die anfänglichen Investitionskosten einer passiven Anlage können erheblich sein und nach einigen Jahren muss der Schlamm – wie auch in einer aktiven Anlage – entsorgt oder das Substrat erneuert werden. Bei einer aktiven Anlage können die Investitionskosten hingegen relativ gering sein, wohingegen die laufenden Kosten erheblich sind – gerade wenn eine große Menge an Schlamm zu trocknen und umweltgerecht zu entsorgen ist oder große Mengen an Lauge anfallen. MORIN & HUTT (2006) haben versucht, einen Zusammenhang zwischen den Investitions- und Betriebskosten einer aktiven Grubenwasserreinigungsanlage und der Menge des zu behandelnden Wassers herzustellen. Tatsächlich steigen die Kosten einer Anlage mit der Menge des zu behandelnden Grubenwassers, bei den Betriebskosten hingegen sind die Zusammenhänge weniger deutlich (Abbildung 28).

Vereinfacht ausgedrückt sollte immer dann eine aktive Anlage errichtet werden, wenn große Frachten aus dem Wasser zu entfernen sind und immer dann eine passive Anlage wenn die Frachten verhältnismäßig gering sind (Abbildung 21). Ausnahmen davon gibt es eine ganze Reihe, wie das Beispiel der Pilotanlage Wheal Jane zeigt – dort allerdings auch mit all den anfänglichen Problemen einer Pilotanlage (z.B. YOUNGER ET AL. 2005). Trotz dieser Schwierigkeiten gelang es durch Optimierung des Systems und intensiver wissenschaftlicher Begleitung einen Teilstrom des Grubenwassers passiv zu reinigen. Dort wurden drei voneinander getrennte passive Systeme so konstruiert, dass sie mittels unterschiedlicher Betriebsabläufe das Grubenwasser reinigen können (HAMILTON ET AL. 1999). Außerdem wurde an zweien eine Vorstufe installiert, in der der pH-Wert des Grubenwasser durch Neutralisation angehoben wird. Der Hauptstrom des Grubenwassers in Wheal Jane wird jedoch aktiv gereinigt (COULTON ET AL. 2003).

Um Ihnen bei der Entscheidung über eine geeignete Reinigungsmethode zu helfen, können Sie auf frei erhältliche Software zurückgreifen. Earth Systems hat dazu in Kooperation mit INAP die

verhältnismäßig simple, MS Excel™-basierte Lösung ABATES (Acid-Base Accounting Tool) entwickelt, die dabei hilft die Qualität des Grubenwasser zu charakterisieren oder dessen Entwicklung zu prognostizieren. Es besteht aus den Water Quality Assessment Tools (WQA) und den Acid Base Accounting Tools (ABA). Um sich für eine bestimmte Anlage zu entscheiden, können Sie AMDTREAT verwenden (MCKENZIE 2005; CRAVOTTA III ET AL. 2010). Diese vom US Dept. of the Interior, Office of Surface Mining, Appalachian Region zur Verfügung gestellte Software ist ein ausgesprochen umfangreiches Werkzeug, das im Januar 2013 in der Version 5.0.21 vorlag und eine Version von PHREEQC beinhaltet. Leider ist die aktuelle Version derzeit nicht auf einem deutschen Windows-8-Rechner installierbar.

Ich will nicht verschweigen, dass es in der Vergangenheit eine Reihe von passiven Grubenwasseranlagen gab, die nicht den Entwurfskriterien entsprachen (z.B. JOHNSON & HALLBERG 2002; ROSE & DIETZ 2002; ROSE ET AL. 2004; SKOUSEN & ZIEMKIEWICZ 2005). Fehler entstanden dabei entweder durch unzureichende Kenntnis der Technik oder dadurch dass wissenschaftlich-technische Kenntnisse nicht korrekt oder gar nicht umgesetzt wurden. Aber auch mit aktiven Grubenwasserreinigungsanlagen gibt es mitunter erhebliche Probleme (z.B. HORENBURG 2008), die gelegentlich erst nach geraumer Zeit zu einem Regelbetrieb in einer Anlage führen können. „Probleme“ werden meist nicht publiziert, nur auf den Fluren von Tagungen diskutiert oder von Nicht-regierungsorganisationen oder Interessensgruppen veröffentlicht, die meist nur hinter vorgehaltener Hand erwähnt werden (z.B. EARTHWORKS 2012).

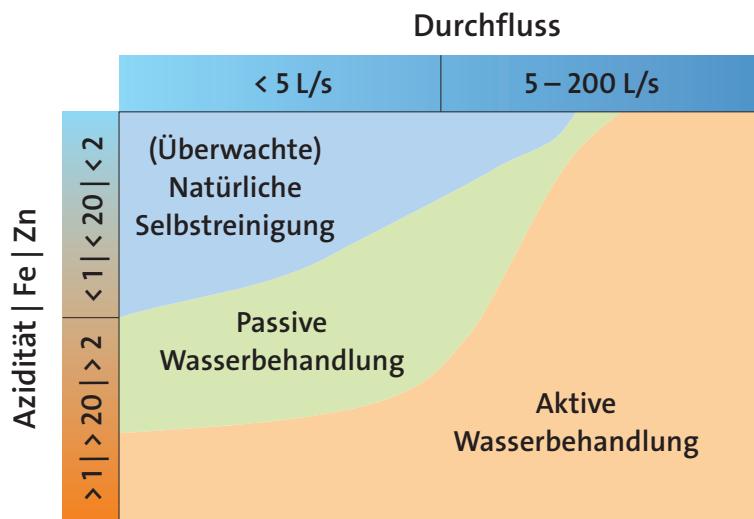


Abbildung 21: Graphische Entscheidungshilfe für und wider aktiver oder passiver Wasserreinigung. Die Grenzen zwischen den Verfahren müssen als unscharf betrachtet werden. Azidität in Millimol, Fe und Zn in mg/L (verändert nach ERMITE 2004; YOUNGER 2002).

4.7 Die endlose Grubenwasserreinigung

Aus sozioökonomischen Gesichtspunkten mag es mitunter sinnvoll sein, eine Grubenwasserreinigungsanlage so zu planen, dass sie möglichst lange Wasser zu reinigen oder abzupumpen hat. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Ewigkeitskosten, die zu erbringen sind, um bestimmte rechtliche Auflagen zu erfüllen. Dies bietet sich in strukturschwachen Regionen an oder wenn Mitarbeiter über eine Auffanggesellschaft möglichst lange von der Arbeitslosigkeit ferngehalten werden sollen. Wie dabei vorzugehen ist, soll dieses Kapitel beschreiben. Dabei werden umweltrechtliche Aspekte oder Gründe, die sich aus dem allgemeinen Umweltschutz ergeben, bei der Diskussion bewusst außer Acht gelassen.

Zunächst ist das Grubenwasser ausreichend lange einem Monitoring zu unterziehen, um die kritischen Wasserinhaltsstoffe herauszuarbeiten. Diese Parameter können auch behördlich vorgegeben sein, zum Beispiel durch die Wasserrahmenrichtlinie, Grundwasserverordnung oder lokal festgelegte Einleitparameter in die Vorflut. Die Auswertung sollte durch eine intensive Untersuchung der Hintergrundwerte begleitet sein. Dann muss mittels multivariater statistischer Untersuchungen aus den vorliegenden Datensätzen eine Kennzahl extrahiert werden, die geeignet ist, die Grenzwerte der Grubenwasserreinigungsanlage festzulegen. Die Kennwerte und daraus abgeleitet die Einleitgrenzwerte sind so zu wählen, dass stets ein Teil des Wassers gereinigt wird, das der Hintergrundkonzentration des gewählten Parameters entspricht (zur Ermittlung von Hintergrundwerten siehe MATSCHULLAT ET AL. 2000; WAGNER ET AL. 2003; WALTER 2006; MAST ET AL. 2007). Ist dies gewährleistet, kann eine Grubenwasserreinigungsanlage *ad infinitum* arbeiten.

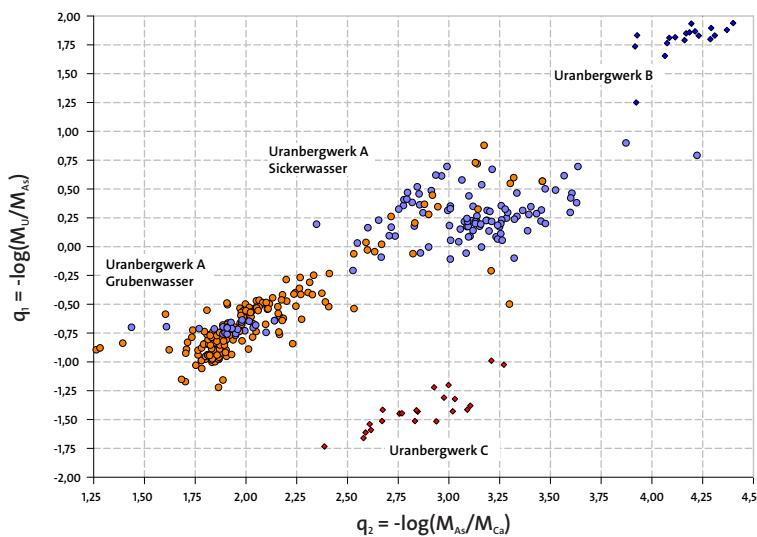


Abbildung 22: Klassifikation von Grubenwässern aus unterschiedlichen Uranbergwerken auf Basis von Quotienten aus U, As und Ca. Blaue Kreise sind Sicker- und Infiltrationswässer, rote Kreise Grubenwässer. Die Rauten zeigen zum Vergleich Grubenwässer zweier anderer Uranbergwerke.

Wie dabei vorzugehen ist, sei an einem Beispiel beschrieben, bei dem über 300 Wasseranalysen in einem ehemaligen Uranbergwerk zur Verfügung standen. Mittels empirischer Verfahren wurden Parameter isoliert, die geeignet waren, das Wasser im Bergwerk in Infiltrationswasser (weitgehend geogener Hintergrundwert) und Grubenwasser (weitgehend kontaminiert) zu klassieren. Infiltrationswasser sei dabei Grubenwasser, mit einer recht kurzen Aufenthaltszeit im Bergwerk und Grubenwasser Wasser, das mit den Primär- und Sekundärmineralen in Kontakt stand. Wie gezeigt werden konnte, eigneten sich bei diesem Bergwerk die Parameter As, U und Ca für eine Klassifikation. Dazu wurden zwei Quotienten aus den molaren Konzentrationen der drei Elemente gebildet und graphisch dargestellt (Abbildung 22). Die Abbildung zeigt, dass Infiltrationswässer einen Quotienten q_1 größer -0,1 und q_2 größer als 2,6 besitzen (diese Zahlen basieren auf einer detaillierten statistischen Auswertung). Auf Basis dieser Quotienten wurde schließlich die Abbildung 23 erstellt und die Grenzen zwischen Grubenwasser und dem Sicker- und Infiltrationswässern mit gelben Linien gekennzeichnet. Um eine unendliche Grubenwasserreinigungsanlage planen zu können, waren die Einleitgrenzwerte so festzulegen, dass die innerhalb des blau hinterlegten Feldes lagen. Es ergaben sich somit technisch machbare Einleitgrenzwerte von 0,5 mg/L U und 0,3 mg/L As.

Diese Grubenwasserreinigungsanlage genügt folglich den Anforderungen an Ewigkeitskosten und wird folglich für lange Zeit Wasser reinigen.

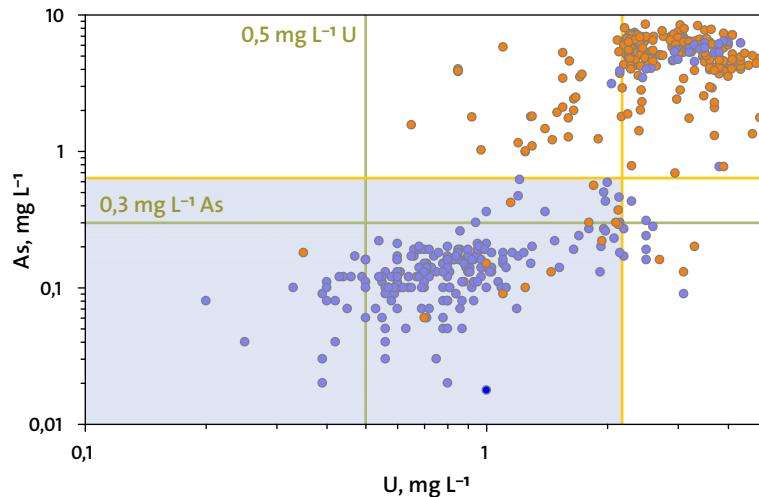


Abbildung 23: Skatterdiagramm der Uran- und Arsenmassenkonzentrationen im Uranbergwerk A. Grün eingezeichnet die Einleitgrenzwerte und Überwachungswerte der Grubenwasserreinigungsanlage. Das blau hinterlegte Feld entspricht den Uran- und Arsenmassenkonzentrationen der Sicker- und Infiltrationswässer auf Basis der statistischen Auswertung auf der Basis der Abbildung 22. Anfänglich war der Grenzwert für Arsen 0,2 mg/L. Durch die Anhebung des Grenzwerts werden weniger Infiltrations- und Sickerwässer gereinigt.

5 Aktive Methoden zur Behandlung von Grubenwasser

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten kommerziell eingesetzten Verfahren der „konventionellen“ Grubenwasseraufbereitung vorgestellt sowie der momentan modernen Verfahren. Zur konventionellen Grubenwasseraufbereitung gehören die „Neutralisationsverfahren“, wohingegen moderne Verfahren solche wie Nanofiltration, Ultrafiltration, Destillation oder Umkehrosmose sind. Modern bezieht sich folglich nicht darauf dass die Methode selbst „modern“ ist, sondern ihr Einsatz in der Grubenwasseraufbereitung erst jüngst in größerem Maßstab erfolgt. Als Entscheidungshilfe, welches Reinigungsverfahren sich für welches Grubenwasser verwenden lässt, kann Abbildung 24 herangezogen werden.

Aktiv bedeutet im Zusammenhang mit Grubenwasserreinigung, dass zur Reinigung des Grubenwassers Energie, Chemikalien und eine kontinuierliche Überwachung des Reinigungsprozesses nötig ist (Abbildung 25). Dies bedeutet, dass beispielsweise ein Antiskalant zugegeben werden muss, um die Ablagerung von Metallhydroxiden auf Oberflächen zu verhindern, es muss ein Belüfter stets mit Elektroenergie betrieben werden, oder ein Techniker muss ständig vor Ort sein, um beispielsweise kleinere Reparaturen durchzuführen oder Rohre zu reinigen.

Ich möchte an diese Stelle die Großzügigkeit des Erfinders Paul D. Kostenbader hervorheben. Er hat Ende der 1960er Jahre das Dickschlammverfahren erfunden, im April 1971 zum Patent angemeldet, das Patent im Juni 1973 zuerteilt bekommen und im Januar 1977 zur künftigen Verwendung durch die Allgemeinheit frei gegeben: „Paul D. Kostenbader ... hereby dedicates to the Public the entire remaining term of said patent [Paul D. Kostenbader widmet hiermit der Öffentlichkeit die gesamte Restlaufzeit des Patents]“ (United States Patent 3,738,932). Ein nachahmenswertes Beispiel, zumal sich eine Reihe der unten vorgestellten Verfahren nicht einsetzen lassen, weil patentrechtliche Vorgaben das verhindern – außer Sie würden Ihre Anlage in China oder Nordkorea errichten. **Folglich kann die Patentierung von Verfahren zur Grubenwasserreinigung verhindern, dass im Einzelfall die optimale Methode eingesetzt wird.**

5.2 Neutralisationsverfahren

5.2.1 Prinzipien

Es gibt eine große Zahl von Neutralisationsverfahren für Grubenwasser, die sich meist nur in Details voneinander unterscheiden (Tabelle 11). Dies hat technologische aber auch patentrechtliche Gründe. Ganz unabhängig von kleineren Details lassen sich die Neutralisationsverfahren in zwei Typen gliedern: Dünnschlamm- (LDS: low density sludge) und Dickschlammverfahren (HDS: high density sludge). In den beiden folgenden Abschnitten werden diese beiden Verfahren vorgestellt und auf die jeweils wesentlichen Merkmale der Verfahren eingegangen. Insgesamt gesehen ist die Neutralisation und die damit einhergehende Hydrolyse und Fällung der Metallionen nach wie vor die häufigste Methode um Grubenwasser zu reinigen. Dies liegt daran, dass die Methode in der Regel verhältnismäßig einfach zu beherrschen ist, oftmals kein hochqualifiziertes Personal benötigt wird und mit einer überschaubaren Zahl an Chemikalien und Wartung auskommt. Es heißt aber nicht, dass sich beide Verfahren nicht noch optimieren ließen, wie die nahezu unüberschaubare Zahl an Literatur belegt (z.B. ZINCK & AUBÉ 2000; BROWN ET AL. 2002).

Bei der Neutralisation handelt es sich um ein Verfahren, das seit langem bekannt ist und das zuverlässig vielfältig chemisch zusammengesetzte Grubenwässer reinigen kann. Daher ist es nach wie vor das am häufigsten eingesetzte Verfahren, auch weil die Mechanismen der Neutralisation

und Belüftung gut untersucht sind und derartige Anlagen verhältnismäßig übersichtlich zu steuern sind.

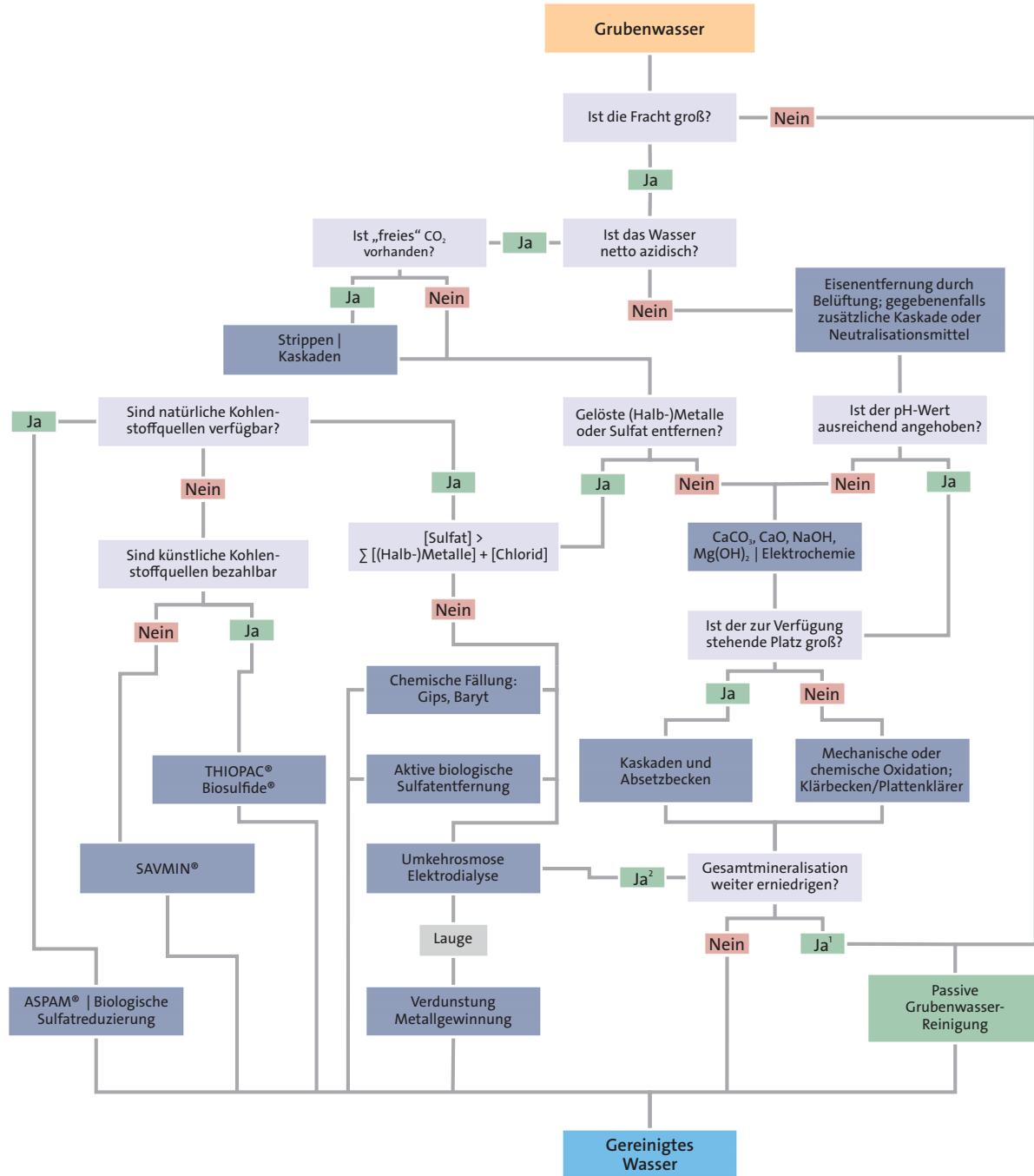


Abbildung 24: Flussdiagramm für die wichtigsten aktiven Grubenwasserreinigungsmethoden (verändert und ergänzt nach YOUNGER ET AL. 2002; JACOBS & PULLES 2007). ^{1,2}unterschiedliche Entscheidungswege.

Die erste bekannte Anwendung von Calciumhydroxid (gelöschter Kalk) zur Neutralisierung von Grubenwasser in der Literatur stammt von der Königshütte bei Beuthen (Bytom) in Oberschlesien. Dort wurde 1858 Jahren saures Grubenwasser der Zeche Königsgrube mit Calciumhydroxid behandelt, der sich bildende Schlamm in Klärteichen abgesetzt und das so behandelte Grubenwasser für Dampfkessel verwendet (ANONYMUS 1859; SCHÖNAICH-CAROLATH IN TARNOWITZ

1860). Eine der frühesten Anlagen mit Flockungshilfsmitteln zur Reinigung von Wasser wurde von dem Belgier R. A. Henry entwickelt und vom Niersverband/Nordrhein-Westfalen in den 1930er Jahren installiert (VAN ITERSON 1938; KEGEL 1950). Ab 1934 finden sich solche Anwendungen zur Reinigung von Grubenwasser, und die erste Anlage die Grubenwasser großmaßstäblich nach dem Birtley-Henry-Verfahren reinigte, nahm 1935 an der Kohlenzeche Wallsend Rising Sun in Newcastle-upon-Tyne/England den Betrieb auf (ANONYMUS 1934; GOETTE 1934; ANONYMUS 1935). Dazu wurde pro Kilogramm zu reinigendem Wasser 265 mg Kalk und 6.5 mg gefrorene Kartoffelstärke als Flockungshilfsmittel hinzugefügt um den pH-Wert auf 11 anzuheben und die Trübstoffe ausfallen zu lassen. Da sich der Umgang mit der gefrorenen Kartoffelstärke allerdings als umständlich erwies und mitunter keine zufriedenstellenden Ergebnisse brachte, erfolgte eine Weiterentwicklung und der Einsatz auch synthetischer Flockungshilfsmittel oder Flockungsmittel (VAN ITERSON 1938, S. 86f).



Abbildung 25: Pumpen für die Chemikalienzufuhr in einer aktiven Grubenwasserreinigungsanlage (Straßberg/Harz).

In den USA dürfen gleich zwei Anlagen für sich in Anspruch nehmen erstmals Grubenwasser industriell mit Neutralisation gereinigt haben. Bei der ersten handelt es sich um die Grubenwasserreinigungsanlage an der Zeche Calumet (Westmoreland County, Pennsylvania, USA), die von 1914 bis zum Ende des Krieges saures Grubenwasser neutralisierte, um es im dortigen Kraftwerk und den Dampfmaschinen verwenden zu können (TRACY 1921; HEBLEY 1953). Sie ist deshalb von Bedeutung, da die dort gewonnenen Erfahrungen zum Teil in den Bau der ersten aus umweltpolitischen Gründen errichteten Anlage im Jahr 1966 eingingen. Im Jahr 1965 erließ Pennsylvania den Rechtsakt 194, der Grubenwasser als industriellen Abfall klassierte. Dies hatte zur Folge, dass das Gesetz über saubere Gewässer (*Clean streams Law*) auch auf Grubenwasser zutraf und die Einleitgrenzwerte von pH 6,0 ... 9,0 und ein maximaler Eisengehalt von 7 mg/L einzuhalten waren. An der Zeche Vesta № 5 (Thompson Bohrloch, Pennsylvania, USA; zwischen Marianna und Beallsville an der PA-2011) installierte daraufhin die Besitzerin *Jones and Laughlin Steel Corporation* eine Neutralisationsanlage mit Kalk, die 390...950 L/min Grubenwasser mit einem pH-Wert von 3,1...6,5, einem Gesamteisengehalt von 60...195 mg/L und einer Basenkapazität von 4...19 mmol/L zu reinigen hatte, wobei sich Einleitwerte von pH 7,2...8,0 und Gesamteisengehalten von 0,5...11 mg/L erreichen ließen. Die Anlage bestand aus einem Beruhigungsbecken, um den Zulauf gleichmäßig regeln zu können (420 L/min), einem Mischtank um den Kalk und das Grubenwasser zu mischen, einem Absetzbecken und einem Fischteich zur Qualitätskontrolle. Um die Reinigung zu steuern, war ein pH-Meter installiert, das den Zulauf des Kalks regulierte und den pH-Wert des Wassers auf pH 8 hielt. Aller anfallende Schlamm, der einen Feststoffgehalt von

5...6 % enthielt, wurde mittels LKW zu einem nahegelegenen Bohrloch der Zeche Vesta № 6 transportiert (YOUNG & STEINMAN 1967; SMITH ET AL. 1970; MCPHILLIAMY & GREEN 1973). Wie lange die Anlage in Betrieb war, ließ sich nicht herausfinden. An keiner der beiden Lokalitäten lassen sich heute noch Relikte der Anlagen finden.

Im Prinzip läuft die Neutralisation von Grubenwasser unabhängig vom Anlagentyp in fünf Schritten ab, wobei die beiden ersten Schritte auch gegeneinander ausgetauscht sein können oder simultan ablaufen:

- Zwischenspeicherung
 - Ausgleich der schwankenden Wassermengen in Zwischenspeichern
- Zugabe von basischem Material (Tabelle 9)
 - Der pH Wert des Wassers wird angehoben und eine Reihe von Metallen hydrolysiert unter Bildung schwerer löslicher Verbindungen
- Belüftung des Grubenwassers
 - Oxidation von reduzierten Spezies, vor allem Eisen, Aluminium und Mangan; weitere Hydrolyse; Sorption (Abbildung 27)
- Koagulation und Flockung
 - Eisen als Flockungsmittel sorgt für eine Koagulation und damit einhergehend Flockung der hydrolysierten Verbindungen; durch Zugabe von Flockungshilfsmitteln wird die Flockung beschleunigt
- Trennung des Schlamms vom Wasser
 - Feststoffe und Flüssiges werden durch gravitative Verfahren oder durch Filtration voneinander getrennt

Ein Austauschen der Schritte 1 und 2 ist dann zu empfehlen, wenn das Grubenwasser viel „freies“ Kohlendioxid enthält. Durch das Strippen entweicht das Gas und es ist weniger Neutralisationsmittel nötig als mit dem Kohlendioxid.

Bei jedem dieser Schritte verwenden die Anlagenhersteller unterschiedliche Verfahren oder Chemikalien, die von den Eigenschaften und Volumina des Grubenwassers sowie patentrechtlichen Fragen abhängig sind. Daneben spielen die persönlichen Erfahrungen des Ingenieurs oder der Firma sowie Vorlieben für das eine oder andere Detail eine Rolle. Letztlich ist es auch entscheidend, welche wirtschaftlichen Interessen der Hersteller besitzt, um mit der einen oder anderen Technologie aufzuwarten. Oder wollen wir einmal ehrlich sein: man kennt sich ja schließlich aus dem Studium und ein Telefonanruf geht schnell. Folglicherweise wird eine Reinigungsanlage nicht immer das Optimum dessen darstellen, was derzeit technologisch machbar wäre – weil der Mut für Neues fehlt oder das Wissen um eine geeignete, möglicherweise bessere Technologie nicht vorhanden ist.

Ziel der Neutralisation ist zum einen, dem Grubenwasser die Protonensäure zu entziehen aber auch den pH-Wert so weit anzuheben, dass die zu reinigenden Metallionen hydrolysiert werden können und aus dem Grubenwasser ausfallen (Abbildung 26). Dazu sind je nach Zielmetall unterschiedliche pH-Werte nötig, die sich über einen relativen weiten pH-Wert-Bereich erstrecken. Gerade dann, wenn beispielsweise Aluminium, Eisen und Mangan gemeinsam in einem Grubenwasser vorkommen, kann eine stufenweise Reinigung notwendig werden (gestaffelter Neutralisationsprozess, Patent US 5672280 vom 1997-09-30; AUBÉ & ZINCK 2003; HEINZE ET AL. 2002; MÄRTEN 2006). Dies verhindert, dass sich die bereits ausgefallenen Metallhydroxide oder Sulfate (z.B. im Fall von Blei, pers. Mitt. Charles Cravotta 2013) wieder im Grubenwasser lösen. Beispielsweise läge der Ziel-pH-Wert um Aluminium als Gibbsite ($Al(OH)_3$) aus dem Grubenwasser zu entfernen, um die 6,5. Sobald der pH-Wert weiter ansteigt, um beispielsweise Mangan bei einem pH-Wert um die 11 auszufällen, kann der Gibbsite das Aluminium jedoch wieder frei setzen. Welches Neutralisationsmittel im Einzelfall eingesetzt wird, hängt von zahlreichen Faktoren ab. Diese ergeben sich in erster Linie aus den Kosten für Beschaffung, Transport und Lagerung sowie Fragen der Handhabung, Sicherheit, der Reaktivität und nicht zuletzt der entstehenden Schlammmenge.

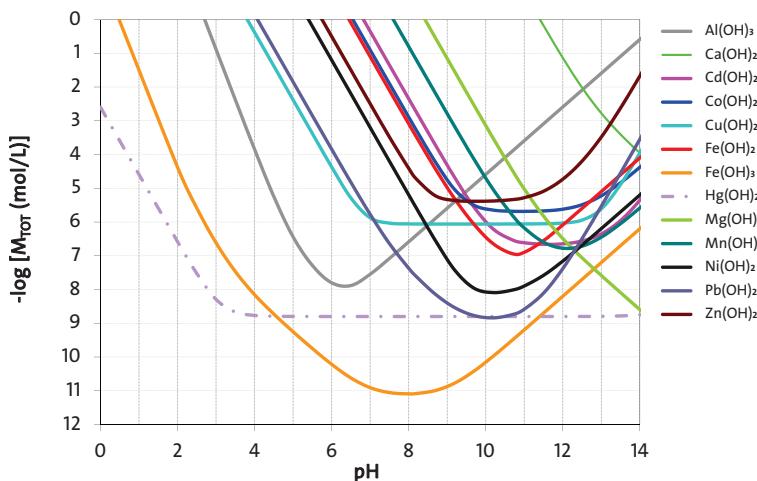


Abbildung 26: pH-Wert-abhängige Löslichkeit von Metallhydroxiden (verändert und ergänzt nach CRAVOTTA 2008; Originaldaten erhalten von Charles A. Cravotta III, pers. Komm. 2013).

In vielen Fällen wird der Ziel-pH-Wert zwischen 8 und 10 liegen, um Eisen aus dem Grubenwasser zu entfernen. Dies hat zur Folge, dass das Eisen durch die Zugabe von alkalischem Material und nachfolgender Belüftung hydrolysiert und kolloidale Schwebstoffe ausbildet. Weiterhin führt es zur Flockung, Koagulation und schließlich Fällung des Eisenoxihydrats. Da die Oberflächen der Eisenkolloide im neutralen bis basischen Bereich eine leicht negative Oberflächenladung besitzen, werden weitere positiv geladene Ionen (z.B. Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Pb⁺, Zn²⁺) an der Oberfläche sorbiert oder kopräzipitieren s.s. (z.B. As, Mo, Sb, Ra) mit dem Eisenhydroxyd im Absetzbecken oder Absetzter aus dem Grubenwasser (GUSEK & FIGUERA 2009, S. 101f). Dabei ist der Grad der Sorption vom pH-Wert und von der Konzentration der beteiligten Reaktionspartner abhängig (Abbildung 27; STUMM & MORGAN 1996, S. 542f; Smith 1999, S. 174ff).

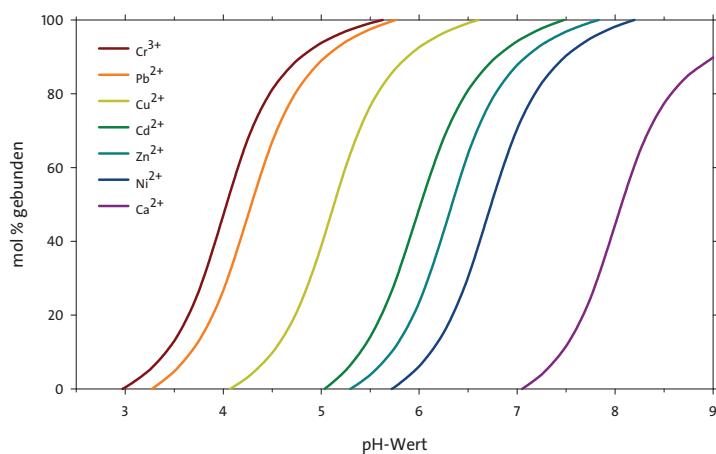


Abbildung 27: Beispiele für pH-Wert-abhängige Sorption von Metallkationen an Eisenhydroxide. $[Fe_{tot}] = 10^{-3}$ mol, $[Me] = 5 \times 10^{-7}$ mol; $I = 0,1$ mol NaNO₃ (nach STUMM & MORGAN 1996, S. 543; DZOMBAK & MOREL 1990).

Tabelle 9: Ausgewählte alkalische Materialien die sich zur Neutralisation von Grubenwasser eignen (verändert und ergänzt nach SKOUSEN ET AL. 2000; COULTON ET AL. 2003). t Azidität: CaCO_3 -Äquivalente. aquaC (KALKA 2004) ist in der Lage, 18 verschiedene alkalisch wirkende Materialien numerisch zu simulieren. Diese Tabelle wird von verschiedenen Autoren verwendet ohne eine exakte Quelle anzugeben.

Alkaliverbindung/ Material	Bedarf t/t Azidität	Wirkungsgrad in % des eingesetzten Materials	Relative Kosten € / t Schüttgut ^g
Calciumcarbonat ^a , CaCO_3	1,00	30...50	8...12
Calciumhydroxid ^b , $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,74	65...90	50...80
Calciumoxid ^c , CaO	0,56	65...90	60...190
Natriumcarbonat ^d , Na_2CO_3	1,06	60...95	150...270
Magnesiumhydroxid, $\text{Mg}(\text{OH})_2$	–	80	300
Magnesiumoxid ^e , MgO	0,4	80...90	projektabhängig
Natriumhydroxid ^f , NaOH	0,80	95...100	500...700
Ammonium, HN_3	0,34	100	270...500
Flugasche, $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$	materialabhängig	–	projektabhängig
Zementofenstaub, $\text{CaO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	materialabhängig	–	projektabhängig
Hochofenschlacke	materialabhängig	–	projektabhängig

^a Kalkstein, *limestone*; ^b gelöschter Kalk, Kalkhydrat, *hydrated lime*, *slaked lime*, *lime*;

^c ungelöschter Kalk, Branntkalk, Ätzkalk, *lime*, *quick lime*; ^d calciniertes Soda, *soda ash*;

^e Magnesia, *magnesia*; ^f Ätznatron, kaustisches Soda, *caustic soda*; ^g die Preise können in Abhängigkeit von der Marktlage oder der Entfernung zum Lieferanten erheblichen Schwankungen unterliegen: die hier aufgeführten Preise sollen lediglich einen Anhaltswert darstellen; der Englische Begriff *lime* wird wie der Deutsche Begriff Kalk leider uneinheitlich verwendet und bezeichnet sowohl Calciumoxid als auch Calciumhydroxid und mitunter Calciumkarbonat.

Tabelle 10: Notwendige Alkalimenge um den pH-Wert des Grubenwassers der Zeche Horden (County Durham, England) auf 8 bis 8,5 anzuheben (aus CROXFORD ET AL. 2004, Tabelle 4).

	NaOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Na_2CO_3
Notwendige Alkalikonzentration, g/L	0,4	0,37	0,53
Vorhergesagter pH-Wert	8,27	8,23	8,24
Schlammvolumina			
CaSO_4 , t/Jahr	2790	2760	2790
CaCO_3 , t/Jahr	40	40	40
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, t/Jahr	150	150	150
Gesamt, t/Jahr	2980	2950	2980

Tabelle 11: Zusammenstellung von Reinigungsprozessen zur Neutralisierung von Grubenwasser.

Name des Verfahrens	Anmerkung	Literatur
Konventionell (Dünnschlammverfahren, LDS)	Zugabe alkalischen Materials in den Wasserstrom	–
Dickschlammverfahren ^{HDS}	Dünnschlamm als Kristallisationskeim am Prozessbeginn	KOSTENBADER & HAINES 1970
Aquafix	Dosierung von Calciumoxid in abgelegenen Gebieten	JENKINS & SKOUSEN 1993
CESR (Cost Effective Sulfate Removal); Walhalla	Abwandlung des SAVMIN Prozesses; Ettringitfällung	HYDROMETRICS INC. 2001; LORAX ENVIRONMENTAL 2003, S. 4-11—4-14; JACOBS & PULLES 2007, S.49
Cominco (CESL) ^{HDS}	wie LDS	KUIT 1980; MURDOCK ET AL. 1995
Geco	Zwei Reaktionstanks; unterschiedliche Konfigurationen	AUBÉ & PAYANT 1997; AUBÉ & ZINCK 2003
Gestaffelte Neutralisation ^{HDS}	Neutralisation bei unterschiedlichen pH-Werten	AUBÉ & ZINCK 2003; HEINZE ET AL. 2002; MÄRTEN 2006
HARDTAC (high-aspect ratio, draft tube crystalliser)	Vorrichtung mit der ein besseres Kristallwachstum erreicht wird	ursprünglich von DuPont entwickelt, Lizenzinhaber heute Veolia; z.B. BARBIER ET AL. 2008
Integrierter Kalkstein/Kalkhydrat-Prozess ^{HDS}	Im ersten Reaktionstank wird Kalkstein zugegeben	GELDENHUYSEN ET AL. 2003
Kalkstein-Neutralisations-Prozess	Kalkstein als Neutralisationsmittel	DEUL & MIHOK 1967; MIHOK ET AL. 1968
Hazleton Eisenentfernung ^a	„tropfenförmige katalytische Reaktion“	Patent US7504030 vom 2009-03-17; BROWN ET AL. 2002, S. 52
KEECO	Mikroeingekapselung	MITCHELL & WHEATON 1999; MITCHELL ET AL. 2000
NTC (Noranda Technology Centre)	Zweistaffeliger Neutralisationsprozess; ähnlich Geco	KUYUCAK ET AL. 1995; KUYUCAK ET AL. 1999
SAVMIN (siehe unten)	Sulfatfällung durch Calciumzugeabe; Ettringitfällung	SMIT 1999, LORAX ENVIRONMENTAL 2003
Tetra (Doyon) ^{HDS}	Zweistaffeliger Neutralisationsprozess	POIRIER & ROY 1997
Unipure ^{HDS}	Zugabe von Fe^{3+} am Prozessbeginn; entspricht den Geco oder NTC Prozessen	COULTON ET AL. 2003a; COULTON ET AL. 2003b; COULTON ET AL. 2004
Virotec Bauxsol	Rotschlamm aus der Aluminiumumgewinnung; auch in reaktiven Wänden eingesetzt	MCDONALD ET AL. 2006; MUNRO ET AL. 2004

^a Methode scheint nirgends zur Grubenwasserreinigung eingesetzt zu werden; ^{HDS} im weitesten Sinne ein abgewandeltes Dickschlammverfahren

Bei der Berechnung des benötigten Akalimenge ist zunächst die Menge zu berücksichtigen, die zur Neutralisierung des Grubenwassers nötig ist und zusätzlich die, um den pH-Wert so weit anzuheben, dass das Zielmetallhydroxid seine geringste Löslichkeit hat und ausfallen kann. Da bei der Hydrolyse des Eisens pro Mol Eisen 2 Mol Protonen freigesetzt werden, muss das alkalische Material diese ebenfalls neutralisieren. Um die Menge an alkalischem Material zu bestimmen, lässt sich ein chemisch-thermodynamisches Modell wie beispielsweise PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2013) oder aquaC verwenden (KALKA 2004; das chemisch-thermodynamische

Modell hinter dem Programm ist ebenfalls PHREEQC). Dazu wird das jeweilige Grubenwasser mit dem potentiell einzusetzenden alkalischen Material titriert oder gemischt und PHREEQC modelliert die ablaufenden Prozesse. Basierend auf den Ergebnissen der Berechnung lässt sich dann die Anlage planen (COULTON ET AL. 2004). Dieses Verfahrensweise berücksichtigt auch mögliche Komplexierungen oder andere schwer lösliche Phasen und ist daher für die Prognose besser geeignet, als ein Abgleich mit Tabellen oder der Abbildung 27. CROXFORD ET AL. (2004) verwendeten diesen Ansatz um die Grubenwasserreinigungsanlagen der Kohlenzechen Frances (Fife, Schottland) und Horden (County Durham, England) zu errechnen. Im Fall von Horden, wo 2004 eine Dickschlammreinigung errichtet wurde (DAVIES ET AL. 2012, S. 203), modellierten sie die Neutralisation mit Natriumhydroxid, Calciumhydroxid und Natriumcarbonat. Basierend auf den Ergebnissen ihrer Modellierung wurde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Neutralisationsmittel vorgeschlagen, aber aus praktischen Gründen Natriumhydroxid verwendet (DAVIES ET AL. 2012, S. 204; Tabelle 10).

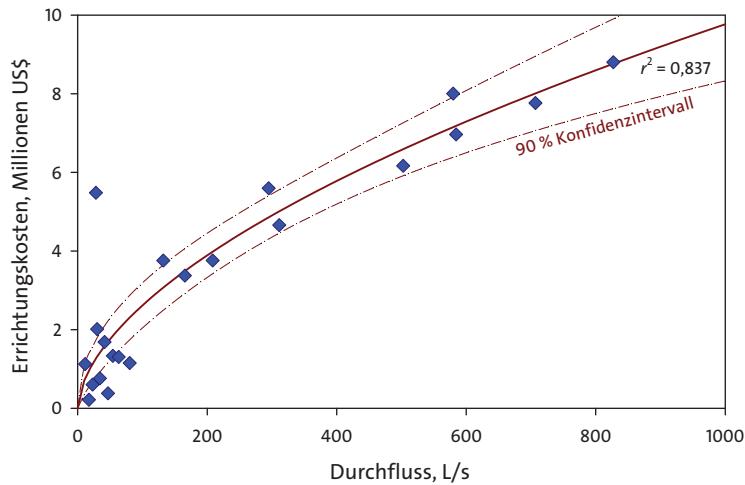


Abbildung 28: Abhängigkeit der Investitionskosten einer aktiven Grubenwasserreinigungsanlage von der aufzubereitenden Menge an Grubenwasser (nach MORIN & HUTT 2006).

Zur Frage, ob bei der Neutralisation Kalkstein (CaCO_3) oder Kalk (gelöscht/ungelöscht) verwendet werden soll, gab es bereits zahlreiche Untersuchungen (z.B. WILMOTH 1977), die sich vereinfacht wie folgt zusammen fassen lassen: Kalkstein erzeugt einen Schlamm höherer Dichte benötigt aber zum Sedimentieren mehr Zeit wohingegen Kalk einen Schlamm geringerer Dichte erzeugt (MIHOK ET AL. 1968), der sich aber deutlich schneller absetzt. Dieses Verhalten macht sich beispielsweise der integrierte Kalkstein/Kalkhydrat-Prozess zu Nutze (GELDENHUYSEN ET AL. 2003), bei dem zunächst Kalkstein und dann gelöschter Kalk zugegeben wird, um die beiden Eigenschaften miteinander zu kombinieren (z.B. DEUL & MIHOK 1967).

Eine Dünnschlammalage lässt sich nicht einfach an einem Nachmittag in eine Dickschlammalage umwandeln. Dies wurde tatsächlich an einer temporären Dünnschlammalage in Norddeutschland versucht. Dort hatte ein Gutachter vorgeschlagen, der Anlagenbetreiber möge einmal mit Eimern den Schlamm aus den Schlammabsetzbecken nehmen, den Schlamm in das Belüftungs- und Mischbecken geben und schauen ob sich dadurch die Schlammtdichte der Anlage erhöhen lasse. Tatsächlich hat der für die Anlage verantwortliche Bergmann einen Nachmittag lang Schlamm aus den Absetzbecken in das Mischbecken gegeben und nach diesem Nachmittag festgestellt, dass sich die Anlage nicht in eine Dickschlammalage umwandeln lasse und das Grubenwasser folglich auch weiterhin mit der

Dünnschlammmethode zu reinigen sei. Selbst eine größere Dickschlamm Anlage, die gezielt für diese Reinigungsart errichtet wurde, benötigt in der Regel eine längere Einlaufzeit, bis sie optimal läuft und alle Entwurfskriterien erfüllt. Im Falle der Dickschlamm Anlage von New Waterford auf der Cape Breton Insel in Neuschottland, Kanada benötigten die Betreiber etwa 6 Wochen um die Anlage optimal einzufahren. Dieses Beispiel aus Norddeutschland zeigt, dass sich komplexe Fragestellungen in der Regel nur mit hinreichendem Expertenwissen lösen lassen.

5.2.2 Dünnschlammverfahren (LDS)

Neutralisation kontaminierten Grubenwassers nach dem Dünnschlammverfahren ist die älteste technische Reinigungstechnologie für Grubenwasser (Abbildung 29). Sie wurde in den 1960er und 1970er Jahren in den USA intensiv untersucht, um den Prozess zu optimieren (SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS 1973). In einem ersten Schritt wird dem Grubenwasser alkalisches Material zugegeben (Tabelle 9). Dies hebt den pH-Wert des Grubenwassers auf einen Wert an, bei dem der Zielinhaltsstoff seine geringste Löslichkeit innerhalb der gegebenen E_h -, pH-, Temperatur- und Druckbedingungen hat (Abbildung 27; Tabelle 13). Im einfachsten Fall erfolgt die Einstellung des pH-Werts über eine pH-Messung und Steuerung der Alkalizugabe mithilfe dieser pH-Wert-Messung.

Im folgenden Schritt wird das Grubenwasser belüftet, wobei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz kommen können (Details im Kapitel 6.11). Im einfachsten Fall und wenn ein ausreichender Höhenunterschied vorhanden ist, genügt eine Kaskade; in den meisten Fällen werden jedoch elektrische Belüftter eingesetzt werden (Abbildung 30). Sollte keines der beiden Verfahren ausreichend Sauerstoff zur Oxidation des Eisens in das Grubenwasser bringen, lassen sich auch starke Oxidationsmittel (z.B. Wasserstoffperoxid) einsetzen. Bei der Oxidation hydrolysiert das Eisen und es bildet Flocken aus. Diese Flocken benötigen zum Absetzen ohne Flockungshilfsmittel etwa 48 Stunden (PIRAMID CONSORTIUM 2003). Um den Prozess zu beschleunigen, werden mineralische, organische oder synthetische Flockungshilfsmittel zugegeben, sodass sich die Eisenflocken innerhalb weniger Stunden im Absetzer oder Lamellenseparator absetzen (Tabelle 12). Gleichzeitig verbessert die Belüftung das Absetzverhalten des Dünnschlammes im Absetzer, indem es einen kompakteren Schlamm erzeugt (COAL RESEARCH BUREAU 1971, S. 20f).

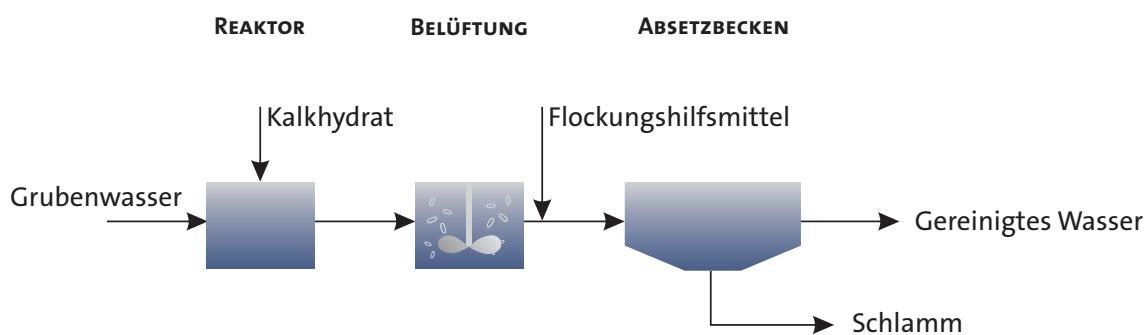


Abbildung 29: Prinzip der konventionellen Grubenwasserreinigung (Dünnschlammverfahren). „Kalkhydrat“ steht hier stellvertretend für jedes beliebige verwendbare alkalische Material.

Tabelle 12: Oftmals verwendete Flockungsmittel oder Flockungshilfsmittel (nach ^aSKOUSEN ET AL. 1998; ^bFU & WANG 2011).

Chemikalie	Verwendung	Bemerkung
Alaun, Aluminiumsulfat: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^a$	Flockungsmittel	Saures Material, bildet $\text{Al}(\text{OH})_3$
Eisenvitriol, Eisen(II)-sulfat: FeSO_4^a	Flockungsmittel	Saures Material, das in der Regel langsamer reagiert als Alaun
Eisen(II)-sulfat: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^a$	Flockungsmittel	Eisen(II) reagiert schneller als Eisen(III)
Natriumaluminat: NaAlO_2^a	Flockungsmittel	Alkalisch
Polyaluminiumchlorid ^b	Flockungsmittel, Fällungsmittel	Entfernt verschiedene Schwebstoffe
Polyeisensulfat (PFS) ^b	Flockungsmittel	Entfärbung; Flockt auch Buntmetalle aus
Mercaptoacetyl chitosan ^b	Flockungsmittel	Flockt gezielt Buntmetalle aus
Anionische Flockungshilfsmittel ^a (meist Polyacrylamid)	Flockungshilfsmittel	Negative geladene Oberflächen
Kationische Flockungshilfsmittel ^a (meist Polyacrylamid)	Flockungshilfsmittel	Positiv geladene Oberflächen
Polyampholyte ^a	Flockungshilfsmittel	Abhängig vom pH-Wert positiv oder negative geladene Oberflächen

Tabelle 13: Zusammenstellung von minimalen pH-Werten, die nötig sind um Metalle aus dem Grubenwasser ausfallen zu lassen und um Konzentrationen von unter 1 mg/L zu erreichen (ohne Berücksichtigung von Sorption oder Ko-Präzipitation). Diese Tabelle wird in den verschiedensten Publikationen wiederholt, ohne die ursprüngliche Quelle zu nennen (z.B. SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS 1973; Brown et al. 2002; JACOBS & PULLES 2007).

Auszufällendes Metall	Minimaler pH-Wert, der zum Ausfällen nötig ist
Sn^{2+}	4,2
Fe^{3+}	4,3
Al^{3+}	5,2
Pb^{2+}	6,3
Cu^{2+}	7,2
Zn^{2+}	8,4
Ni^{2+}	9,3
Fe^{2+}	9,5
Cd^{2+}	9,7
Mn^{2+}	10,6



Abbildung 30: Belüftung von Grubenwasser in einer Dünnschlammmanlage (Grubenwasserreinigungsanlage „Schwarze Pumpe“, Lausitz).



Abbildung 31: Durch Filterpressen entwässerter Schlamm (Sauerwasserreinigungsanlage Flughafen Halifax, Neuschottland, Kanada; Bildbreite ca. 1 m).

Da die Kinetik der ablaufenden Reaktionen oftmals langsam ist, ist der entstehende Schlamm meist noch reich an alkalischem Material. Dies kann zu Ablagerungen innerhalb der Reinigungsanlage führen, die daher regelmäßig entfernt werden müssen (YOUNGER ET AL. 2002). In der Regel hat der Schlamm einer Dünnschlammreinigungsanlage einen Feststoffgehalt von wenigen Prozent (COAL RESEARCH BUREAU 1971; AUBÉ & ZINCK 1999, S. 265) und kann – wie die intensiven Untersuchungen der 1970er Jahre gezeigt haben – durch eine alleinige Verfahrensoptimierung nicht mehr erhöht werden.

Am Ende des Prozesses muss der Schlamm entwässert werden, wobei bevorzugt Filterpressen (Abbildung 31) oder Zentrifugen zum Einsatz kommen, die das Wasser und den Schlamm voneinander trennen, sodass der Schlamm deponiert werden kann. In der Regel wird der Schlamm dann nicht entwässert, wenn er in einem Untertagebergwerk oder Restsee abgelagert werden kann (siehe Kapitel 8.3).

5.2.3 Dickschlammverfahren (HDS)

Wie die Tabelle 11 zeigt, gibt es eine Vielzahl von Reinigungsverfahren, die sich im weitesten Sinne als Dickschlammverfahren bezeichnen lassen. Sie alle unterscheiden sich in Detailschritten voneinander, beruhen aber im Wesentlichen darauf, dass ein Teil des am Ende entstehenden Schlammes am Prozessbeginn wieder eingesetzt wird. Beispielhaft soll hier das klassische „high density sludge“ (HDS) Verfahren geschildert werden, dass einen Feststoffanteil von 20...40 % im Schlamm aufweisen kann (KOSTENBADER & HAINES 1970; AUBÉ & ZINCK 1999). In der Regel bietet das Verfahren dann Vorteile, wenn der Eisengehalt des Grubenwassers verhältnismäßig hoch ist oder höhere Gehalte an Zink, Aluminium oder Kupfer im Grubenwasser auftreten (COULTON ET AL. 2003).

Dem Grubenwasser wird im ersten Reaktionsschritt das Kalkhydrat und der rückgeführte Schlamm zugegeben (Abbildung 32). Dies kann entweder aus getrennten Silos heraus geschehen (Abbildung 33), oder der rückgeführte Schlamm wird zunächst in einem Mischsilo mit dem Kalkhydrat gemischt und dann dem Grubenwasser in einem ersten Reaktor beigegeben (COULTON ET AL. 2003). In diesem Reaktor wird das Grubenwasser mit dem Kalkhydrat/Schlammgemisch vermischt, wobei es verschiedene Bauarten von Reaktoren gibt, die geringfügig unterschiedliche Mischungseigenschaften aufweisen. Im nächsten Schritt wird das Grubenwasser-Kalkhydrat-Schlamm-Gemisch mit Luftsauerstoff oxidiert. Dies kann in Oxidationsbecken geschehen, durch Kaskaden oder Belüfter unterschiedlicher Bauart. Eine Belüftung vor der Neutralisation ist nur dann sinnvoll, wenn CO_2 aus dem Wasser entfernt werden soll, es beschleunigt nicht die Oxidation des Fe^{2+} zum Fe^{3+} , da das Milieu zu sauer ist um die Oxidation zu bewirken, wie schon YOUNG & STEINMAN (1967) erkannt haben.

Im nächsten Schritt wird dem Gemisch ein Flockungshilfsmittel zugegeben, das je nach Beschaffenheit des Grubenwassers auszuwählen ist. In der Regel kommen heute anionische oder kationische Polymere zum Einsatz, die meist als Pulver angeliefert und vor Ort mit Wasser angemischt werden. Es gibt jedoch auch flüssige Polymere, die ohne weitere Vorbehandlung dem Grubenwasser zugegeben werden können.

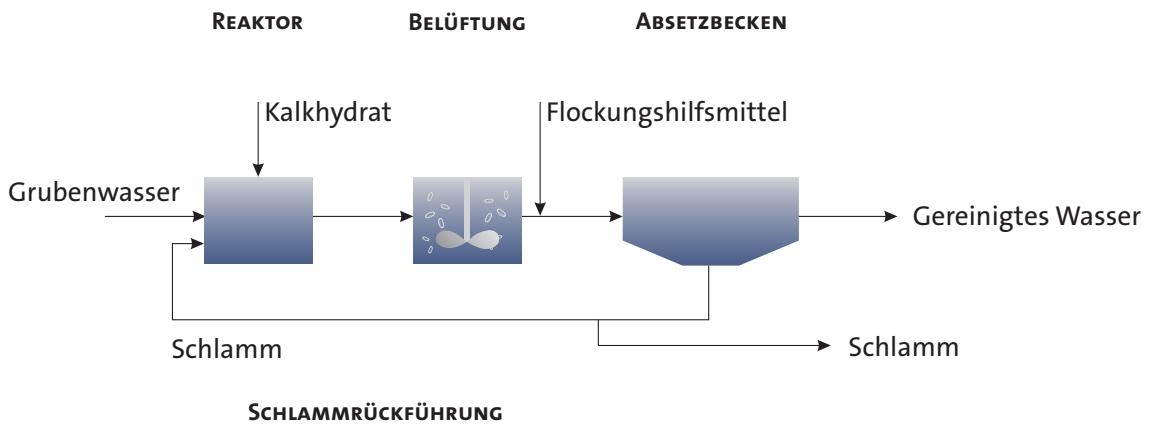


Abbildung 32: Prinzip des klassischen Dickschlammverfahrens mit teilweiser Rückführung des Schlammes. „Kalkhydrat“ steht hier stellvertretend für jedes beliebige verwendbare alkalische Material.

Durch diese Vorgehensweise wird erreicht, dass sich der Feststoffgehalt des Schlammes erhöht (in der Regel 20...40 %), die Korngröße der Eisenhydroxidpartikel größer wird, die Absetzgeschwindigkeit der Partikel steigt und sich der Schlamm besser entwässern lässt. Aufgrund dieser Verbesserung der Schlammeigenschaften ist ein geringerer Platzbedarf für die Flüssig/Fest-Separation („Entwässerung“) nötig, wodurch sich die Investitionskosten der Anlage erniedrigen.

Im Fall der aktiven Wasserreinigungsanlage Wheal Jane ließ sich dadurch der Platzbedarf gegenüber einer LDS-Anlage beispielsweise um 13 % senken (COULTON ET AL. 2003).

Dass sich der Dickschlammprozess noch weiter optimieren lässt, haben zahlreiche Untersuchungen in der Vergangenheit gezeigt. Vor allem eine stufenweise Neutralisation hat sich gegenüber einer schnellen Erhöhung des pH-Werts als vorteilhaft erwiesen (GAN ET AL. 2005), aber auch Optimierungen des Flockungshilfsmittels können die Effektivität erhöhen (CLARK 2010).



Abbildung 33: Schlammsammeltank der ehemaligen aktiven Grubenwasserreinigungsanlage Horden (County Durham, England).

5.2.4 In der Schachtel lebt sich's leichter

Es gibt in all den vorgenannten Neutralisationsverfahren einige Verfahrensbestandteile, die es ermöglichen würden, eine Grubenwasserneutralisation zu optimieren. Bis auf den eigentlichen Dickschlammprozess unterliegen diese Bestandteile jedoch einer Patentierung oder Lizenierung und können vermutlich nur durch Bezahlung von Lizenzkosten eingesetzt werden. Warum lebt es sich in der Schachtel leichter? Weil es dort warm ist, man von Gewohntem umgeben ist und man von den Atmosphärilien weitgehend geschützt ist. Heben Sie den Deckel an und schauen Sie sich um:

Nehmen wir uns vier dieser Optimierungsmöglichkeiten vor: die Hazleton Eisenentfernung, die gestaffelte Neutralisation, das HARDTAC-Verfahren und Glaskügelchen.

In den meisten Fällen wird das Neutralisationsmittel über eine Leitung dem zu reinigenden Grubenwasser zugegeben. Dabei kann es sich um das reine Neutralisationsmittel oder aber um ein Neutralisationsmittel-Schlamm-Gemisch handeln. Hazelton Environmental haben eine Apparatur entwickelt, den MAXI-STRIP, mit dem das Grubenwasser und das Neutralisationsmittel jedoch innig miteinander vermischt werden können (BROWN ET AL. 2002). Diese passive Apparatur zerteilt das Neutralisationsmittel in kleinste Tröpfchen und verwirbelt diese mit dem Grubenwasser. Dies hat zur Folge, dass zum Ausfällen der jeweiligen Metalle geringfügig niedrigere pH-Werte nötig sind als üblich. In der Literatur ist keine einzige Anlage beschrieben, die diesen Effekt ausnutzt, um die Mischung des alkalischen Materials und des Wassers zu optimieren. Möglicherweise liegt es daran, dass der ablaufende Prozesse mit „tropfenförmige katalytische Reaktion [globular catalytic reaction]“ bezeichnet wird, was beinahe wie aus der Trickkiste eines Zäuberers klingt. Ein weiterer Bestandteil der Anlage ist der passiv arbeitende „Acid mine water demineralizer“ (US Patent 7504030 B2 vom 2009-03-17), der das Grubenwasser innerhalb kürzester Zeit mit Sauerstoff sättigt. Auch dieses Gerät findet in der Fachliteratur keine Erwähnung, könnte aber die Sauerstoffsättigung des Grubenwassers erheblich optimieren.

Die gestaffelte Neutralisation wird in verschiedensten Anlagen, auch in Deutschland, eingesetzt. Sie erweist sich als optimal, wenn gleichzeitig verschiedene Wasserinhaltsstoffe entfernt werden sollen, die im Grubenwasser vorkommen und die in Abbildung 27 ihr Lösungsminimum dicht nebeneinander aufweisen. Insgesamt wird der Prozess jedoch nur selten eingesetzt, weil er einer intensiveren Prozesskontrolle unterliegt. Es muss daher das Ziel sein, durch optimierte Expertensoftware und Sensoren einen besseren Prozessablauf zu erlangen. Viele Anlagen könnten optimiert werden, wenn es gelänge, zuverlässige Sensoren herzustellen, die selbst bei den rauen Umgebungsbedingungen einer Grubenwasserreinigungsanlage zuverlässig arbeiten. Einer der Gründe, warum beispielsweise das technisch aufwändige F-LLX-Verfahren noch nicht die Pilotphase verlassen hat, dürfte darin zu suchen sein, dass wir noch nicht in der Lage sind, zuverlässige Sensoren für Grubenwasser einzusetzen.

Bei der Neutralisation von Grubenwasser ist es wichtig, dass sich der Schlamm am Ende gut absetzt und leicht trocknen lässt. In den meisten Fällen haben die Partikel im Schlamm eine bimodale Verteilung, was Sie als Hinweis darauf interpretieren können, dass sich dieser nicht optimal absetzt und entwässern lässt. Mit dem HARDTAC-Verfahren lässt sich das Verhalten des Schlamms verbessern und die Entwässerung optimieren (BARBIER ET AL. 2008). Das Verfahren ist jedoch nicht nur patentiert sondern darüber hinaus werden Details geheim gehalten. Die Abbildung 3.a und b des Patents sowie der Erläuterungen helfen nicht wirklich, den Prozess zu verstehen oder nachzubilden (Patent US 6355221 B1 vom 2012-03-12). Auf jeden Fall werden die Partikel durch den HARDTAC-Prozess größer (etwa 100 µm) und lassen sich damit besser filtrieren. Damit hätten Sie einen weiteren Forschungsschwerpunkt.

Warum Glaskügelchen? Es gibt zahlreiche Aufbereitungsanlagen, die am Ende oder am Anfang mit Kiesfiltern arbeiten. Dieser Kies ist jedoch nicht stets in ausreichender Quantität oder Qualität erhältlich. Außerdem neigen die verhältnismäßig rauen Oberflächen dazu, dass sich Mikroorganismen ansammeln und es zur Ausbildung von turbulenten Strömungen kommt, die den hydraulischen Widerstand erhöhen. Dies verhindert folglich ein optimales Durchfließen der Filter mit dem zu reinigenden Grubenwasser. In den zurückliegenden Jahren wurden daher im Brunnenbau Versuche mit Glaskugeln als Filtermaterial angestellt, die bislang durchwegs positive Ergebnisse zeigen (TRESKATIS ET AL. 2009). Vielleicht gelingt es Ihnen, sich einen Prozess auszudenken, der sich diese Eigenschaften von Glaskugelfiltern zunutze macht. Nennen Sie die Kügelchen dann z.B. Hydrobeads® (auch dieser Name ist schon vergeben).

Nun haben Sie vier Möglichkeiten kennen gelernt, wie Sie aus der Schachtel schauen können. Sind Sie schon draußen? Sehr gut, dann sind wir einem neuen Verfahren einen deutlichen Schritt näher gekommen. Im Übrigen frage ich mich, wie Sie überhaupt in die Schachtel gekommen sind. Draußen lebt's sich besser!

Lassen Sie uns nun zu Verfahren kommen, die ich persönlich für zukunftsweisend in der Grubenwasserreinigung halte. Noch sind nicht alle Prozesse verstanden, die ablaufen, aber es wird derzeit viel geforscht und es ist nur eine Frage der Zeit, bis industrielle Anlagen für Grubenwasser zur Verfügung stehen. Es geht um elektrochemische Verfahren. Und wenn Ihr erster Gedanken nun sein sollte „zu teuer“, dann lesen Sie erst einmal weiter, denn einen Vergleich mit den gesamten Anlagenkosten einer Neutralisationsanlage einschließlich derendlagerung des Schlammes brauchen Sie diese Verfahren nicht zu scheuen.

5.3 Elektrochemische Verfahren

5.3.1 Elektrokoagulation

Unter Elektrokoagulation oder Elektroflockung sei hier ausschließlich eine elektrochemische Methode verstanden, bei der durch Anoden und Kathoden Strom durch das Grubenwasser geleitet wird. Obwohl Elektrokoagulation in der Abwasserbehandlung ein gängiges Verfahren ist, um Metalle oder Trübstoffe aus dem Wasser zu entfernen (KOREN & SYVERSEN 1995, MOLLAH ET AL. 2001), ist sie bislang bei der industriellen Reinigung von Grubenwasser nur selten angewendet worden. Üblicherweise wurden dafür die vergleichsweise hohen Kosten als Grund genannt (SISLER ET AL.

1977). Möglicherweise ist es auch die weniger intensive wissenschaftliche Behandlung dieser Wasserreinigungsmethode (MOLLAH ET AL. 2004; SIRINGI ET AL. 2012), dass sie im Bergbaubereich seltener angewendet wird – zumindest scheinen die Anlagenhersteller recht pragmatisch an die Anlagenauslegung heranzugehen (pers. Mitt. K. Florence 2013). Verbrauchsmaterial bei der Elektrokoagulation ist in der Regel ausschließlich die Opferelektrode. Chemikalien oder Anti-Fouling Zusätze sind im Normalfall nicht nötig. Die zur optimalen Flockung nötige Spannung ergibt sich aus den elektrischen Eigenschaften der Anoden, deren Abstand voneinander und der elektrischen Leitfähigkeit des Grubenwassers. Es ist daher nicht nötig, Flockungsversuche mit veränderlichen Spannungen durchzuführen. Ein detaillierter Vergleich der Kosten mit anderen aktiven Grubenwasserreinigungsverfahren steht bislang ebenfalls noch aus (pers. Mitt. K. Florence 2013).

Bei der Elektrokoagulation werden in der Regel gute Reinigungsleistungen erzielt und partikuläre Wasserbestandteile sowie organische Verunreinigungen zuverlässig entfernt. Laborversuche zeigen, dass dies auch für Grubenwasser gilt und weit über 80 % der problematischen Stoffe entfernt werden können (z.B. ORESCANIN & KOLLAR 2012). Üblicherweise werden Eisen-, Aluminium-, Zink- und Platinanoden eingesetzt. Im Hinblick auf Al, Cu, Fe, Zn ließen sich gute Leistungen bei der Wasserreinigung erzielen, die von der Spannung, dem Elektrodenotyp und der Behandlungszeit abhängig sind (z.B. JENKE & DIEBOLD 1984). In den zurückliegenden Jahren wurde vor allem versucht, den Energieeinsatz zu vermindern und gleichzeitig den Wasserdurchsatz zu erhöhen. Ein Nachteil der Methode ist, dass die Opferelektrode verbraucht und folglich regelmäßig ersetzt werden muss und dass die laufenden Kosten in Gebieten mit hohen Energiekosten vergleichsweise hoch sein können. RODRIGUEZ ET AL. 2007 zeigten jedoch, dass Elektrokoagulation im direkten Vergleich mit Natriumhydroxidneutralisation um den Faktor 10 preiswerter betrieben werden können (RODRIGUEZ ET AL. 2007). Ein weiterer Vorteil der Elektrokoagulation könnte ihr Einsatz zur Gewinnung von Rohstoffen aus dem Grubenwasser sein. DINARDO ET AL. (1991, S. 19–22) fassen die Ergebnisse über erfolgreiche Experimente zusammen, bei denen Metalle selektiv aus Grubenwasser gewonnen werden. Um die Methode in größerem Maßstab anzuwenden, seien jedoch noch zahlreiche Detailuntersuchungen nötig.

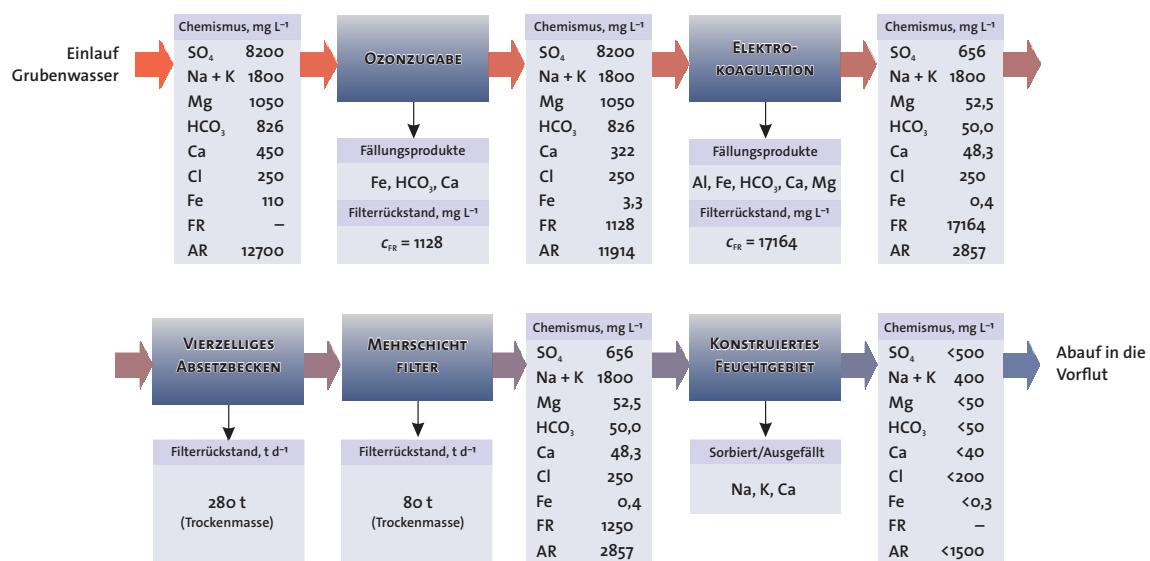


Abbildung 34: Blockdiagramm der Grubenwasserreinigungsanlage mit Elektrokoagulation am Kohlenbergwerk „Glubokaya“ (Глубокая) bei Donezk im Donezbecken (verändert aus KALAYEV ET AL. 2006; FR: Filterrückstand; AR: Abdampfrückstand ohne Filterrückstand).

Am häufigsten wurden bislang saure Grubenwässer bzw. synthetische, saure Grubenwässer elektrochemisch gereinigt (JENKE & DIEBOLD 1984, CHARTRAND & BUNCE 2003). In der Ukraine wurde 2006 eine Pilotanlage am Kohlenbergwerk „Glubokaya“ (Глубокая) bei Donezk im Donezbecken installiert, die zirkumneutrales Grubenwasser in einem fünfstufigen Prozess reinigt (KALAYEV ET AL. 2006; Abbildung 34). Der dabei verwendete Prozess mit einer vorgeschalteten Ozonierung des Grubenwassers ist patentiert (Patent RU 2315007 C1 vom 2008-01-20). Bei dem im 3. Schritt verwendeten vierzelligen Absetzbecken handelt es sich um eine optimierte russische Erfindung (HOROVA ET AL. 2011). Angaben darüber, wie die Anlage heute läuft, ließen sich in der Literatur nicht finden.

Eine Pilotanlage mit dem patentierten „Rigby Process“ lief im September 2012 am Zement Creek in Colorado. Das dortige Grubenwasser ist mit Zink, Kupfer, Blei, Cadmium, Mangan und Quecksilber verunreinigt und fließt vom Zement Creek in den Animas River (MAST ET AL. 2007). Es konnte gezeigt werden, dass die Elektrokoagulation in der Lage ist, dieses Grubenwasser zu reinigen, wobei der Feststoffgehalt im Schlamm 30 bis 70 % betragen kann (RODEBAUGH 2012). Die Anlage lief jedoch nur etwa eine Woche und war dann so stark verockert, sodass sie nicht mehr betrieben werden konnte. Grund dafür ist die ungenügende Erfahrung der Patentinhabers mit dem Prozess (pers. Mitteilung William Simon, 2013-08-11; Abbildung 59).

Auch in Serbien konnte am „Robule“ See im Bor Erzbezirk gezeigt werden, dass sich Grubenwasser elektrochemisch reinigen lässt (ORESCANIN & KOLLAR 2012; STEVANOVIĆ ET AL. 2013).

5.3.2 Elektrosorption (Kondensatorische Deionisierung)

Elektrosorption ist eine relative junge Technik im Bereich Grubenwasser, die vor allem in China innerhalb der letzten Dekade zur Industriereife gebracht wurde (HWANG & SUN 2012). Bislang wurde sie vor allem bei der Entsalzung von brackischem Wasser oder von Meerwasser angewandt (SEED ET AL. 2006; MOSSAD & ZOU 2011). Wie bei der Elektrokoagulation sind keine Chemikalienzusätze für das Verfahren nötig und da keine Membranen zum Einsatz kommen, kommt es beispielsweise zu keinem Fouling. Bei der Elektrosorption fließt das Wasser an Anoden- und Katodenplatten vorbei, wobei die Kationen von der Kathode und die Anionen von der Anode zurückgehalten werden. Um eine Elektrolyse des Wassers zu verhindern, wird die Anlage bei niedrigen Spannungen zwischen 1 und 1,5 V betrieben. In regelmäßigen Abständen wird die Spannung abgeschaltet und die Elektroden werden regeneriert wobei die abgelagerten Ionen mit dem Konzentrat abgeschlagen werden. Am Kohlenbergwerk № 3 der Chinesischen Yanzhou Bergwerksgesellschaft werden täglich 8000 m³ Wasser mittels Elektrosorption gereinigt. Dabei wird die elektrische Leitfähigkeit des Grubenwassers von 3,4 mS/cm auf unter 2 mS/cm erniedrigt und in einem Kraftwerk als Kühlwasser verwendet (SUN & HWANG 2012).

Eine besondere Form der Elektrosorption stellt die ursprünglich im Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) entwickelte kondensatorische Deionisierung dar (FARMER ET AL. 1995; patentiert als Capacitive Deionisation Technology™ – CDT™). Im Gegensatz zur Elektrosorption werden dabei poröse Elektrodenplatten aus einem Kohlenstoff-Aerogel eingesetzt, die in der Lage sind, die Ionen bei einer optimalen Spannung von 1,2 V gezielt einzulagern. Auch bei diesem Verfahren wird das Konzentrat regelmäßig abgeschlagen. WELGEMOED (2005) hat versucht, dieses Laborverfahren großtechnisch umzusetzen und konnte zeigen, dass ein industrieller Einsatz möglich ist. Ein weiteres, auch am Grundwasserzentrum Dresden getestetes Verfahren, ist das DesEL Verfahren (SEED ET AL. 2006; BILEK 2013, S. 117f), das jedoch noch nicht im Pilot- oder Industriemaßstab eingesetzt werden konnte, um Grubenwasser zu reinigen. Nach BILEK (2012, S. 36) sollen patentrechtliche Einschränkungen eine Weiterentwicklung des Verfahrens behindern. Anlagentechnische Erfahrungen über eine Langzeiteinsatz oder die Lebensdauer der Elektroden liegen folglich bislang nicht vor.

Wie die Erfahrungen in China zeigen, lässt sich die Elektrosorption im industriellen Einsatz verwenden. Gleichwohl ist es nötig, das Verfahren so zu optimieren, dass auch bei hohen Gesamtmineralisationen vorgegebene Einleitgrenzwerte eingehalten werden können. Im Gegensatz zur Umkehrosmose, bei der Wasser aus dem verunreinigten Grubenwasser entfernt wird, entfernt die Elektrosorption die Ionen aus dem Grubenwasser.

5.3.3 Elektrodialyse/Membranelektrolyse

In den zurückliegenden Jahren hat sich die Elektrodialyse auch in der Grubenwasserreinigung etabliert. Insgesamt ist die Anzahl der betriebenen Anlagen noch gering (CLARK & MUHLBAUER 2010), aber in Sonderfällen ist sie die ökonomisch und ökologisch optimale Lösung. Erste Erfahrungen mit der Elektrodialyse von Grubenwasser wurden aus Südafrika und der UDSSR beschrieben (VOLCKMAN 1963, GREBENYUK ET AL. 1979). In den zurückliegenden zwei Dekaden wurde die Methode für die Anwendbarkeit bei Grubenwasser intensiv untersucht (z.B. SCHOEMAN & STEYN 2001, TUREK 2003, 2004, TUREK ET AL. 2005, BUZZI ET AL. 2011, BIAGINI ET AL. 2012). Außerdem wurde ein elektrochemisches Verfahren auf der Internationalen Raumstation ISS angewendet, bei dem man die Technologie einer Grubenwasserreinigungsanlage abgeschaut hatte (SPARROW ET AL. 2012). In der Lausitz entwickelte der „Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf“ (VKTA) das markenrechtlich geschützte und patentierte RODOSAN®-Verfahren nach dem Prinzip der Membranelektrolyse (STOLP & KIEFER 2009; BILEK 2012).

Bei der Elektrodialyse wird ein Strom in das Grubenwasser geleitet, wodurch sie die Ionen je nach Ladung entweder zur Anode oder Kathode bewegen. Zwischen den Elektroden befinden sich paarweise kationen- oder anionenselektive Membranen aus einem Polyelektrolyt (in industriellen Anlagen befinden sich in der Regel mehrere hunderte von Membranpaaren nebeneinander). Dabei lassen kationenselektive Membranen Kationen passieren, während Anionen zurückgehalten werden. Entsprechendes, in umgekehrter Weise, gilt für die anionenselektiven Membranen. Bei eingeschaltetem Strom entsteht zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz, wodurch die negativ geladenen Anionen sich zur Anode und die positiv geladenen Kationen zur Kathode bewegen. Da die Ionen an den selektiv wirkenden Membranen zurückgehalten werden, entstehen jeweils an der Anode ein Konzentrat mit Anionen und an der Kathode eines mit Kationen. Durch die Aneinanderreihung mehrerer, abwechselnd anionen- und kationenselektiver Membranen kommt es auf dem Weg der Ionen zu den Elektroden zur Aufkonzentration (Konzentrat). Zwischen den Elektroden hingegen entsteht ein Grubenwasser, das an Wasserinhaltsstoffen abgereichert ist (Diluat). Durch Wechsel der Ladung an den Anoden kann ein Fouling vorgebeugt werden, da der Ladungswechsel eine teilweise Selbstreinigung der Elektroden erzeugt. Sulfat oder Kolloide können jedoch zu Ablagerungen an den Membranen führen und müssen daher bei hohen Konzentrationen in einer Vorstufe abgetrennt werden. Wie bei anderen Membranverfahren kann eine Vorbehandlung des Grubenwassers notwendig sein, die vor allem bei hohen Sulfatkonzentrationen nötig wird (zusammengestellt z.T. nach STRATHMANN 2012, S. 447f; DILL ET AL. 1998, S. 332; BOWELL 2004). Bei der Membranelektrolyse ist nicht die Wanderung der Ionen relevant, sondern die elektrochemischen Reaktionen an der Kathode oder Anode. Die zwischengeschaltete Membran verhindert lediglich unerwünschte chemische Reaktionen an den Elektroden (HARTINGER 2007, S. 491f).

Beim Vergleich einer Grubenwasserreinigungsanlage am Kohlenbergwerk „Dębieńsko“ in Polen konnte gezeigt werden, dass eine Elektrodialyse zusätzlich zu den bereits vorhandenen Verfahren bei allen untersuchten Alternativen erheblich weniger Energie benötigt, als das jeweilige Verfahren für sich allein. Eine vorgeschaltete Elektrodialyse vor einer Eindampfung oder einer Kristallisation stellt letztendlich die kostengünstigere Variante dar (TUREK 2004, TUREK ET AL. 2005). Am Beatrix Goldbergwerk in Südafrika gelang es, 80 % der Gesamtmineralisation zu entfernen und aus dem Grubenwasser zu 84 % recyceltes Wasser zu gewinnen (BOWELL 2004).

Am Lausitzer Ilse-See wurde in der Grubenwasserreinigungsanlage Rainitz vom Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) das RODOSAN®-Verfahren erprobt, eine Membranelektrolyse mit gekoppelter CO₂-Injektion, die das dortige saure Grubenwasser reinigt. Die Entwicklung wurde von der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbauverwaltungsgesellschaft (LMBV), Vattenfall und dem sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaften und Geologie (LfULG) finanziert sowie in Kooperation mit der Uhde GmbH in Dortmund durchgeführt. Nach der Grundlagenuntersuchung ab 1995 und einer Pilotinstallation zwischen 2006 und 2007 (FRIEDRICH ET AL. 2007) wurden in einer zweiten Pilotphase im Geländemaßstab von 2010 bis 2012 vier unterschiedliche Grubenwässer aus der Lausitz aufbereitet (Sedlitz, Tzschnelln, Bockwitz, RL-107), wobei deutliche Unterschiede in der Reinigungsleistung erkennbar wurden. Diese

waren vor allem auf die Mineralisation, den pH-Wert und die Basenkapazität der verschiedenen Wässer zurückzuführen. Gleichzeitig sollte mit dem Verfahren Ammoniumsulfatdünger produziert werden. Da es jedoch im Verlauf des Experiments mehrmals zum Übertritt von Ammonium in das gereinigte Grubenwasser auf der Kathodenseite kam, stellten die LMBV und Vattenfall im Februar 2013 die Förderung ein (Verfahrenspräsentation am 2013-02-26 in Senftenberg).

5.4 Membranverfahren

5.4.1 Einleitung

Membranverfahren sind Reinigungsmethoden, bei denen das Grubenwasser unter hohem Druck durch Filtermembranen gepresst wird. Dabei werden das Wasser (Permeat) und die zu entfernenden Stoffen (Retentat) voneinander getrennt, wobei Trenngrade von 70 bis 99,99 % erreichbar sind (KOROS ET AL. 1996; SCHÄFER ET AL. 2006). In Abhängigkeit von der Porengröße der Membran unterscheidet man vier grundlegende Membranverfahren, die durch eine Reihe von Eigenschaften charakterisiert sind und sich nicht einfach gegeneinander austauschen lassen: Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose (MELIN & RAUTENBACH 2007; PETERS 2010; Tabelle 1). Während die Membranen bei der Mikro- und Ultrafiltration die Bestandteile zurückhalten, wandern die Ionen bei der Nanofiltration und Umkehrosmose diffusiv durch die Membran. Um die Lebensdauer der Membranen zu erhöhen ist der Zusatz von Chemikalien unerlässlich, damit Fouling verhindert wird (MELIN & RAUTENBACH 2007, S. 336f). Antiskalanten verhindern, dass sich auf den Membranen karbonatische oder silikatische Ausfällungsprodukte absetzen („Scaling“) und Biozide töten Mikroorganismen ab, die auf den Oberflächen zu einem Biofilm führen können („Biofouling“). Außerdem müssen die Membranen regelmäßig mit Reinigungschemikalien von anderen schädlichen Verunreinigungen wie Kolloiden („organisches Fouling“) oder organischen Bestandteile („organisches Fouling“) befreit werden. In ebenfalls regelmäßigen Abständen werden die Membranen rückgespült um Ablagerungen auf den Membranen zu entfernen. Neben dem Fouling der Membranen stellt das Retentat ein Problem dar, denn es ist eine hochkonzentrierte Lösung, die auf geeignete Weise entsorgt werden muss. Dabei kann es sich um die Einleitung in das Meer, eine Vorflut oder in den Untergrund handeln oder die Metalle werden durch geeignete Maßnahmen (z.B. chemische Fällung) vom Retentat abgetrennt und weiter verwendet (z.B. DRIOLI & MACEDONIO 2012; BILEK 2012). An der Grubenwasserreinigungsanlage eMalahleni (Gauteng/Südafrika) wird das Retentat mittels Gefrierkristallisation aufbereitet (NATHOO ET AL. 2009; REDDY ET AL. 2010; siehe Kapitel 0). Auch bei der Elektrodialyse tragen Membranen zur Stofftrennung bei, sodass diese oftmals zu den Membranverfahren gerechnet wird (z.B. in KOROS ET AL. 1996, S. 1487f). Da jedoch der Strom den entscheidenden Beitrag bei der Elektrodialyse liefert, findet sich eine Diskussion im Kapitel „Elektrochemische Verfahren“ (Abschnitt 5.3.3; HARTINGER 2007, S. 491f).

Membranverfahren haben in der Grubenwasserreinigung in den zurückliegenden Dekaden erheblich an Bedeutung gewonnen (CARTWRIGHT 2012; DRIOLI & MACEDONIO 2012). Dies lässt sich im Wesentlichen auf fünf Gründe zurückführen:

- Optimierte Membranen
- Preiswertere Herstellung der Membranen
- Reduzierung des Energieaufwandes
- Höhere Anforderungen an die Wasserqualität
- Umweltschutz

Der Anstieg der installierten Kapazitäten dürfte dabei ähnlich verlaufen wie im Fall der Entsalzungsanlagen. Während Mitte der 1960 Jahre noch keine kommerzielle Anlage installiert war, sind es heute etwa 16.000 Entsalzungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von etwa 80 Mm³ pro Tag (www.Desalination.com), wobei ab den 1990er Jahren ein deutlich schnellerer Anstieg der installierten Membranfiltrationsanlagen erkennbar ist. Aus der Anzahl der Publikation mit Bezug zu Grubenwasser lässt sich ablesen, dass dies auch für den Grubenwassersektor zutrifft. Aufgrund der unübersehbaren Zahl der Publikationen zum Thema Wasserreinigung mit Membranen ist es

im Rahmen dieser Zusammenstellung nicht möglich, einen umfassenden Überblick zu geben. Rein rechnerisch erschienen in Thomson Reuters' „Science Citation Index Expanded“ gelisteten Publikation wöchentlich 10 Artikel über Wasserreinigung mit Membranverfahren.

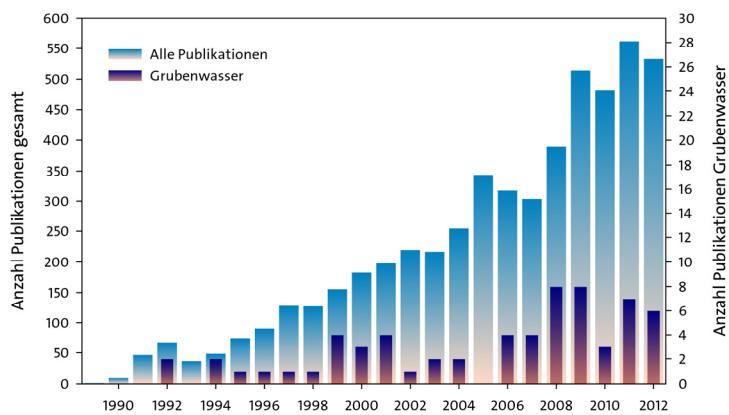


Abbildung 35: Anzahl der Publikationen über Wasserreinigung mit Membranverfahren zwischen 1989 und 2012. Auf der rechten Achse die Anzahl derer die grubenwasserrelevant sind (Quelle: Thomson Reuters „Science Citation Index Expanded“).

Tabelle 14: Ausgewählte charakteristische Eigenschaften von Membranverfahren sowie der Elektrodialyse (aus den im Text genannten Quellen zusammen gestellt).

Verfahren	Porengröße µm	Arbeitsdruck MPa	Retentat	Relativer Energie- aufwand
Mikrofiltration	0,1–1,0	< 0,2	Mikroorganismen, Feststoffe, Kolloide	niedrig
Ultrafiltration	0,001–0,1	0,1–0,7	Makromoleküle, Viren, Kolloide	niedrig
Nanofiltration	0,0001–0,001	0,3–2,1	Organische Verbindungen, mehrwertige Ionen	niedrig bis mittel
Umkehrosmose	< 0,0001	1,6–6,9	Einwertige Ionen	mittel
Elektrodialyse	—	—	Ein- oder mehrwertige Ionen	niedrig

Bis Ende der 1980er Jahre gibt es nur wenige Artikel, die sich mit Membrantechnologien zur Reinigung von Grubenwasser befassen. Erst seit 1989 sind in Thomson Reuters' „Science Citation Index Expanded“ 64 Artikel gelistet, die dieses Thema besprechen. Dies scheint die Entwicklung der Technologie im Gesamten widerzuspiegeln, denn Anfang der 1990er Jahre hält die Technologie Einzug in die Reinigung von Grubenwasser, die bis dahin aufgrund der hohen Energiekosten selten verwendet wurde (SCHOEMAN & STEYN 2001, S. 18–20, 29–30). Heute wird zumeist eine Kombination an Membranverfahren eingesetzt, wobei die Ultra- oder Nanofiltration in der Regel eine Vorstufe zur Umkehrosmose oder Elektrodialyse darstellt, um die Membranen vor größeren Partikeln zu schützen. Einer der wesentlichen Unterschiede der Technologien ist neben den zur Stofftrennung erforderlichen Drücken die Porengröße der Membranen und damit die Eigenschaft Stoffe aus dem Wasser zu entfernen (Abbildung 10 und Abbildung 36). Bei den heute üblichen Membranverfahren wird das Grubenwasser im Tangential- oder Querstrom betrieben („cross-

flow-filtration“). Dabei fließt der Wasserstrom druckgetrieben *am Filter vorbei* und nicht wie bei der Dead-End-Filtration *durch* den Filter hindurch („Kaffeefilter-Filtration“). Neben der Reinigung von Grubenwasser werden Membranverfahren auch zur Entsalzung von Meerwasser verwendet, um es als Prozesswasser in der Aufbereitung sowie in den Grubenbauten oder dem Tagebau zu verwenden.

Eines der Hauptprobleme der Membranverfahren ergibt sich aus der Entsorgung der Konzentrate und der Chemikalien zur Spülung oder Reaktivierung der Membranen (DRIOLI & MACE-DONIO 2012). In eMalahleni oder Kromdraai in der Provinz Gauteng/Südafrika wird das Laugenkonzentrat beispielsweise in einem großen Becken gesammelt und durch natürliche Verdunstung das Wasser entfernt (siehe Seite 160). An einem der beiden Standorte sind seit Kurzem Forschungen mit dem Hybird-ICE Verfahren (Kapitel 0) und mit einem auf Algen basierten Verfahren im Gange (NATHOO ET AL. 2009; REDDY ET AL. 2010). Diese haben zum Ziel, das Laugenvolumen zu reduzieren.

Ein Umkehrosmose oder Nanofiltrationssystem wird üblicherweise in Stufen geplant, die sich im Einzelnen wie folgt darstellen (Dow – Water & Process Solutions 2013, S. 83–86):

- 1 Beachte die Feed-Quelle, die Feed-Qualität, den Durchfluss des Feeds und des Produkts und die benötigte Qualität des Produkts
- 2 Wähle die Modulanordnung und die Anzahl der Durchströmungen aus
- 3 Wähle die Membran und den dazugehörigen Modultyp aus
- 4 Ermittle den mittleren Durchfluss durch die Membran
- 5 Errechne die Anzahl der benötigten Module
- 6 Errechne die Anzahl der benötigten Druckbehälter
- 7 Wähle die Anzahl der Stufen
- 8 Wähle das Stufenverhältnis aus
- 9 Passe die Durchflussrate des Permeats an
- 10 Analysiere und optimiere das Membransystem

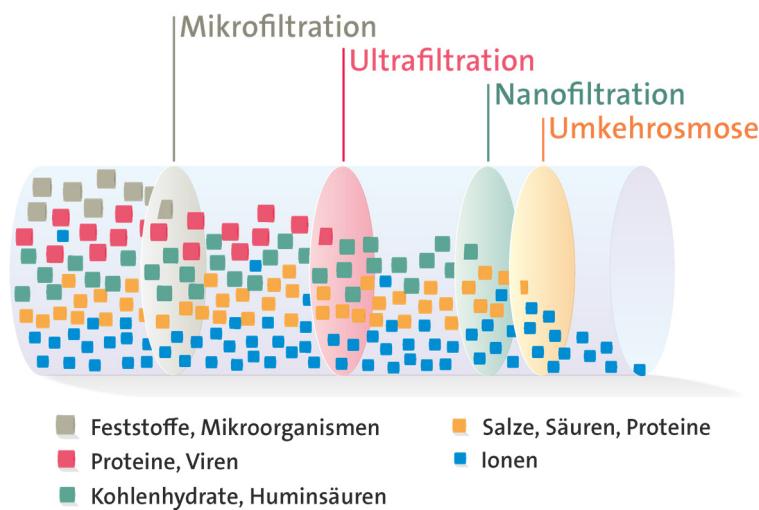


Abbildung 36: Porenweiten unterschiedlicher Membranfilter und Auswahl der zurückgehaltenen Stoffe. Abstand der Membranen in der Grafik entspricht der logarithmischen Porenweite. Rückhaltung von Stoffen basierend auf SCHÄFER ET AL. (2006, S. 2).

Basierend auf der technologischen Entwicklung und den Anforderungen an eine wenig beeinflusste Umwelt ist davon auszugehen, dass neben den elektrochemischen Verfahren und dem Ionenaustausch die Membranverfahren mittel bis langfristig vermutlich die Methode der Wahl sein werden, um Grubenwasser zu reinigen. Dabei sollten die Anlagen, wie bei der Entsalzung von Meer- oder Brackwasser oder der passiven Grubenwasserreinigungsanlage, fallbezogen geplant

und nicht „von der Stange“ gekauft werden. Nahezu all großen Herstellern von Membrananlagen bieten Computerprogramme an, mit denen sich die Anlage planen lässt (DOW Chemicals: ROSA – Reverse Osmosis System Analysis; GE Power and Water: Winflows[®]).

Außerdem bietet es sich an, integrative Anlagen zu planen, bei denen Vor- und Nachbehandlung des Grubenwassers fester Bestandteil der Anlage sind (PETERS 2010; DRIOLI & MACEDONIO 2012). Dies bietet folgende Vorteile:

- weniger Fouling und damit höhere Lebensdauer der Membranen
- geringerer Energieaufwand
- geringerer Laugenanfall und damit umweltschonender

Mittels Membranverfahren in Kombination mit konventionellen Verfahren können die Sulfatfrachten von Grubenwasser deutlich reduziert werden. Der Aussage von UHLMANN ET AL. (2001), dass „gegenwärtig unter praktischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten für diese Dimensionen kein Verfahren zur Verringerung der Sulfatkonzentration verfügbar“ sei, kann daher heute nicht mehr zugestimmt werden. Die Beispiele eMalaheni, Kromdraai oder das Copper Basin Project zeigen, dass auch bei großen Durchflüssen eine Grubenwasserreinigung möglich ist (FAULKNER ET AL. 2005). Mit dem SPARRO-Prozess steht außerdem eine im Pilotmaßstab erprobte Methode zur Verfügung, die auch saures sulfatreiches Grubenwasser reinigen kann (Details im Kapitel 5.4.6).

Beispiele aus der Aufbereitung von Kupfer-, Gold- oder Uranerzen haben gezeigt, dass Membranverfahren in der Lage sind, den Erzaufbereitungsprozess von mehrwertigen Metallen zu optimieren (SOLDENHOFF ET AL. 2006, S. 469ff). So sind Nanofilter in der Lage, Gold-Zyanid-Komplexe selektiv von anderen Metall-Zyanid-Komplexen zu trennen oder Kupfer in Kupferlaugen anzureichern.

In den zurückliegenden Jahren gab es Forschungen mit selektiven Membranen, die in der Lage sind, spezielle Metalle zurückzuhalten (AROUS ET AL. 2010; FU & WANG 2011). Großindustrielle Anlagen bestehen bisher nicht, es ist jedoch davon auszugehen, dass mit diesen Membranen künftig ein Teil unserer Rohstoffe gewonnen werden könnte und gleichzeitig eine Lösung für das Problem der hochsalinaren Retentate geschaffen wird. Sollte die Entwicklung dieser Membranen ähnlich verlaufen wie die der Membrantrennung insgesamt, dann dürften wir etwa um das Jahr 2030 Metall nicht nur in den eigentlichen Bergwerken gewinnen, sondern auch in den dortigen Grubenwasserreinigungsanlagen: „Intelligente Grubenwasserreinigung“ sei das Stichwort. Das Grubenwasser würde damit von einem Abfallprodukt zu einem Rohstoff werden. Wir benötigen daher in den kommenden zwei Dekaden Forschungen und Anwendungen zu folgenden Themenkomplexen:

- wie können Metalle selektiv aus dem Retentat gewonnen werden
- Entwicklung ionenselektiver Membranen
- Nutzung von Grubenwasser als Rohstoff
- Reduzierung des Foulings der Membranen
- Entwicklung von Membrantechnologie unter Verwendung regenerativer Energie

Unabhängig von der hier gegebenen Prognose für die „Intelligente Grubenwasserreinigung“, haben FORSSBERG ET AL. (2010) für Boliden und LKAB in Sweden sowie KGHM in Polen ein zukünftiges Bergwerk prognostiziert, das sie „Intelligentes Bergwerk der Zukunft [Smart Mine of the Future]“ nennen. Ihr Ziel ist die „Vision 2030 — > 30 bis 2030“ und das Bergwerk der Zukunft soll 30 % weniger Erzverluste aufweisen, Energie verbrauchen, CO₂ produzieren, weniger Abfall hervorrufen und Unfälle pro Tonne gefördertem Erz verursachen. Für die Zeit nach dem Jahr 2030 sehen sie Bergwerke mit *in situ* Erzeugung von Buntmetallen, keine Abfälle und vollautomatisierten Bergbau ohne Menschen an der Ortsbrust.

5.4.2 Mikrofiltration

Bei der Mikrofiltration werden Partikel zwischen 0,1 und 10 µm Größe aus dem Wasser entfernt. Dabei kommen im Allgemeinen Arbeitsdrücke von 0,2...0,5 MPa zum Einsatz und die Membranen

sind gegenüber äußeren Einflüssen relativ unempfindlich (PETERS 2010; CARTWRIGHT 2012). In der Regel wird die Technologie im Grubenwasserbereich eingesetzt um Feststoffe oder Bakterien zu entfernen, bevor das Grubenwasser in die Umkehrosmose gelangt (ERICSSON & HALLMANS 1996; BUZZI ET AL. 2011; HARFORD ET AL. 2012; LILLEY 2012).

5.4.3 Ultrafiltration

Ultrafiltration filtert Partikel zwischen 0,001 µm und 0,1 µm aus dem zu reinigenden Wasser und verwendet Arbeitsdrücke von 0,1 bis 1 MPa (PETERS 2010; CARTWRIGHT 2012). Das Verfahren sondert Feststoffe, Bakterien und Viren ab und wird im Grubenwasserbereich oftmals als Vorstufe zur Umkehrosmose eingesetzt (KARAKATSANIS & COGHO 2010; Knops et al. 2012; Abbildung 37).

5.4.4 Nanofiltration

Unter Nanofiltration werden Filtrationsverfahren zusammengefasst, die Partikel zwischen 0,1 und 1 nm (1–10 Å) aus dem Grubenwasser filtern. Dies geschieht bei Arbeitsdrücken zwischen 0,3 und 2 MPa. Damit ist das Verfahren geeignet um mehrwertige Ionen wie beispielsweise Sulfat aus dem Grubenwasser zu entfernen (VISSER ET AL. 2001; SCHÄFER ET AL. 2006), da das Sulfation einen thermodynamischen Radius um die 2,3 Å besitzt. Wenn die Membranen zusätzlich positive oder negative Ladungen aufweisen, werden auch geladenen Ionen zurückgehalten. Erste Versuche, Grubenwasser mittels Nanofiltration zu reinigen, gehen in Südafrika auf die 1950er Jahre zurück, wohingegen in Europa erst seit Mitte der 1970er Jahre Versuche angestellt wurden (MOTYKA & SKIBINSKI 1982; TUREK & GONET 1997). Jedoch wird Nanofiltration in größerem Umfang erst seit Beginn der 1990er Jahre eingesetzt (z.B. VISSER ET AL. 2001). Üblicherweise bestehen die Membranen aus Polysulfon, Polyethersulfon, Celluloseacetat oder einem Dünnpfilmkomposit. Daneben gibt es eine Reihe von keramischen Membranen für verschiedene Spezialanwendungen (VANKELECOM ET AL. 2006; CARTWRIGHT 2012). Vor der Einführung des Begriffs „nanofiltration“ im Jahr 1984 war der Prozess auch als „loose RO“, „open RO“, „tight UF“ oder „hybrid RO-UF“ bekannt (R. J. PETERSEN in SCHÄFER ET AL. 2006, S. xxf, 6).



Abbildung 37: Ultrafiltrationseinheit der Grubenwasserreinigungsanlage eMalahleni in der Provinz Gauteng/Südafrika.

Heute wird Nanofiltration oftmals gemeinsam mit der Umkehrosmose eingesetzt, da die dort angewandten Membranen frei von größeren partikulären Verunreinigungen sein müssen. BIAGINI ET AL. (2012) beschreiben ein Verfahren, bei dem brackisches Wasser für die Trinkwasserversorgung von Alamogordo, Neumexico in einem mehrstufigen Verfahren gereinigt wurde, das auch Nanofiltration beinhaltete.

Als Ende der 1990er Jahre die Bergwerke in Lothringen geschlossen wurden und das Grubenwasser dort anstieg (BLACHÈRE ET AL. 2005) begann man in Jarny (Meurthe-et-Moselle, Lothringen) eine Grubenwasserreinigungsanlage zu errichten, die mittels Nanofiltration arbeitet (BERTRAND 1997). Diese Anlage zeigte anfänglich einen schnellen Rückgang der Durchlässigkeit, was aber durch Reinigung der Membranen alle 6 bis 8 Wochen gelöst werden konnte. In den Jahren zwischen 1995 und 1997 wurden zwischen 92 und 98 % der Mineralisation zurück gehalten.

Nanofiltration kann die häufigsten Uranspezies zu 90–95 % aus dem Grubenwasser entfernen, wie RAFF & WILKEN (1999) in einer Laborstudie nachgewiesen haben und BENKOVICS ET AL. (1997) an einer tatsächlich arbeitenden Anlage in Ungarn zeigen konnten. An der Bergakademie Freiberg und der BTU Cottbus wurden in den Jahren um 2008 Versuche mit unterschiedlichen Grubenwässern angestellt, um die Methode hinsichtlich der Grubenwasserreinigungsanlage zu optimieren (HÄRTEL ET AL. 2007; PREUß ET AL. 2007). Wie Preuß et al. (2012) zeigen konnten, hält die Nanofiltration saurer Grubenwässer aus der Lausitz (Membran: Filmtec TM NF270; Dow Chemical Company) erwartungsgemäß einen Großteil der Gesamtmineralisation, darunter Sulfat und Calcium zurück.

RIEGER ET AL. (2010) verwendeten Dead-End-Filtration um im Labormaßstab chilenisches Grubenwasser zu behandeln. Sie erreichten Rückhalteraten von 87...99 % für Sulfat und 92...100 % für Eisen. VISSER ET AL. (2001) untersuchten, ob sich saures Grubenwasser aus Südafrika mittels Nanofiltration reinigen lässt. Ihre Ergebnisse zeigen, dass sich nur ein Teil der untersuchten Membranen bei sauren Bedingungen verwenden lassen. Sie führten dies unter anderem auf eine Ladungsänderung an der Membranoberfläche zurück. Membranen mit einer geringeren Durchsatzrate zeigten diese Einschränkungen bei niedrigen pH-Werten jedoch in geringerem Umfang. PREUß ET AL. (2007; 2010; 2012) hingegen untersuchten den Rückhalt von Sulfat bei zirkumneutralen pH-Werten (7,5...7,8) und erzielten sehr gute Rückhalteraten.

5.4.5 Umkehrosmose

Umkehrosmose („reverse osmosis“) ist eine Membranfiltertechnologie, bei der Partikel unter 0,1 nm aus dem Grubenwasser entfernt werden. Im Allgemeinen arbeitet die Methode mit Arbeitsdrücken von 2 bis 8 MPa (CARTWRIGHT 2012; DRIOLI & MACEDONIO 2012), wobei der erforderliche Druck vom osmotischen Druck der Lösung abhängt. So benötigt ein Grubenwasser mit einer Gesamtmineralisation von etwa 30 g/L einen Druck von etwa 2,5 MPa zur Reinigung (BOWELL 2004). Bei der Umkehrosmose werden einwertige Ionen oder kleinere organische Partikel aus dem Grubenwasser entfernt, und in der Regel werden Rückhalteraten von über 90 % erzielt. Bereits Ende der 1960er Jahre wurden in den USA Versuche angestellt, saures Grubenwasser mit Umkehrosmose zu reinigen (WILMOTH 1973). Wie bei den anderen Membranverfahren dauerte es jedoch bis in die 1990er Jahre, um das Verfahren zu etablieren und heute ist sie die am häufigsten eingesetzte Membrantechnologie zur Grubenwasserreinigung. Einer der Gründe für den Erfolg der Methode sind die um etwa 60 % geringeren Energiekosten moderner Anlagen im Gegensatz zu älteren Anlagen (MELIN & RAUTENBACH 2007).

Prinzipiell besteht jede Umkehrosmoseanlage aus den folgenden vier Reinigungsstufen:

- Vorbehandlung
- Entsalzung (Umkehrosmose)
- Nachbehandlung
- Entsorgung oder Weiterverwendung des Retentats

Je nach lokalen Gegebenheiten und vor allem der Qualität des Grubenwassers muss das obige holistische Konzept angepasst werden. Eine Vorbehandlung kann demnach aus einer Nano- oder Ultrafiltration, einem Mehrschichtfilter, einer Druckentspannungsflotation oder einer Neutralisation bestehen (SCHOEMAN & STEYN 2001; KARAKATSANIS & COGHO 2010; DRIOLI & MACEDONIO 2012; AL-ZOUBI & AL-THYABAT 2012; KNOPS ET AL. 2012).

Wie die bisher installierten Anlagen zeigen, hat diese Vorgehensweise den Vorteil, dass sich die Umkehrosmose dadurch mit verschiedenen anderen Reinigungstechnologien zu einer inte-

grierten Reinigung kombinieren lässt. In eMalahleni ist sie beispielsweise mit einer Dickschlammfällung und einer Nanofiltration gekoppelt, wohingegen die Umkehrosmose in Kromdraai (Optimum Coal Mine) nur mit einer Ultrafiltration auskommt (KARAKATSANIS & COGO 2010). Möglich sind aber auch Kombinationen mit anderen aktiven Verfahren, wie es DRIOLI & MACEDONIO (2012) beschreiben. Eines dieser Kombinationsverfahren ist der unten beschriebene SPARRO-Prozess.

Große Bedeutung wird die Umkehrosmose dort erlangen, wo es für Bergwerke einen Mangel an Frischwasser gibt und sich Meerwasser entsalzen und zum Bergwerk pumpen lässt. Beispielsweise wurde dazu eine Anlage in Chile errichtet, das sich einer Trockenheit ausgesetzt fühlt, die derartige Maßnahmen nach sich zieht (KNOPS ET AL. 2012).

Umkehrosmose kann auch verwendet werden um Sprengstoffrückstände aus Grubenwasser zu entfernen. Dazu stellten HÄYRYNEN ET AL. (2009) Versuche mit Umkehrosmose und Nanofiltration an. Während die Umkehrosmosemembranen Nitrat und Ammonium zu 92...98 % rückgewinnen, zeigten die Nanofiltermembranen nur geringe Rückhalteraten.

JUBY & SCHUTTE (2000) beobachteten eine Hydrolyse der Membranen und vermuteten, dass diese von radioaktiven Nukliden hervorgerufen worden sein könnte. Dies mag für die von ihnen verwendete Membran (Membraneck Tubular CA Membran) nicht ausgeschlossen sein, aber die recht große Anzahl erfolgreich arbeitender Umkehrosmoseanlagen, die ebenfalls radioaktive Nuklide aus dem Wasser entfernen, spricht gegen deren Hypothese.



Abbildung 38: Umkehrosmoseeinheit der Grubenwasserreinigungsanlage eMalahleni in der Provinz Gauteng/Südafrika (vgl. Abbildung 72).

5.4.6 SPARRO-Prozess (*slurry precipitation and recycle reverse osmosis*)

Ein in Südafrika entwickeltes Kombinationsverfahren ist der 1988 patentierte SPARRO-Prozess (*slurry precipitation and recycle reverse osmosis*), bei dem sich ein Nassschlamm mit Gipsnukleii im Reinigungskreislauf bewegt, der als Kristallisationskeim für die übersättigten Phasen wirkt. Dieser Demineralisierungsprozess basiert auf einem Membranverfahren (Umkehrosmose), bei dem der Nassschlamm für den Schutz der Membranen sorgt, da die Feststoffe an den Gipskeimen kristallisieren. Dadurch gelang es, die unerwünschten Ablagerungen (Scaling) auf der Membran einzudämmen und eine Rückhalterate von 95 % einzuhalten (PULLES ET AL. 1992; JUBY ET AL. 1996; JUBY & SCHUTTE 2000; SEEWOO ET AL. 2004). Die Kristallisationskeime aus Gips lassen sich am Ende des Prozesses rückgewinnen (Abbildung 39). Grund für diese Vorgehensweise ist, dass zu hohe

Calcium und Sulfatkonzentrationen im Grubenwasser eine Schädigung der Membranen hervorrufen können.

Wie bei anderen Membranprozessen kann ein Fouling der Membranen jedoch nicht vollständig unterbunden werden. Dies führt dazu, dass der Mindestdurchfluss von 550 L/min in der Pilotanlage nicht permanent erreichbar war und auf 300 L/min abfiel. Ein Grund für die Erniedrigung der Durchflussrate können auch Schwebstoffe aus SiO_2 gewesen sein. Insgesamt lief diese Anlage für etwa 5-6000 Stunden, wobei vier Phasen mit unterschiedlicher Anlagenkonfiguration getestet wurden.

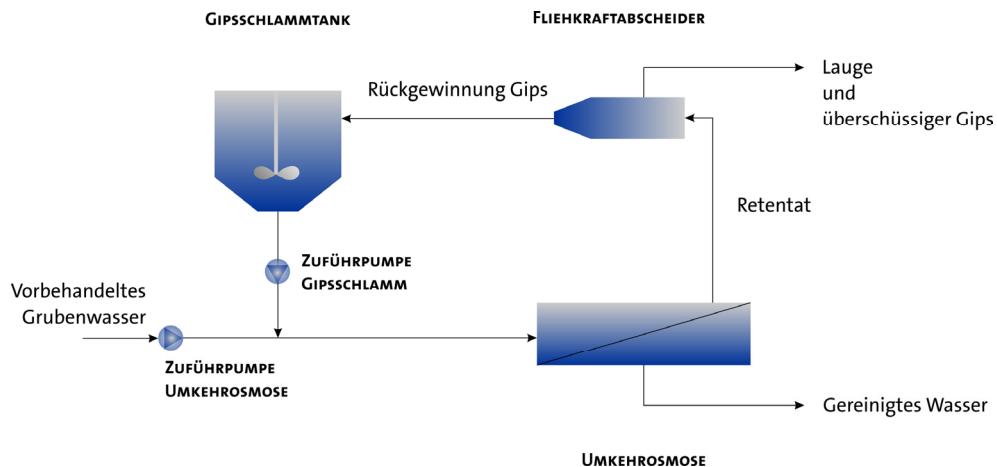


Abbildung 39: Ablaufdiagramm für den SPARRO-Prozess (verändert nach JUBY & SCHUTTE 2000; JUBY ET AL. 1996).

Beim SPARRO-Prozess können in einer vorgeschalteten Separation Metalle abgeschieden werden, indem der pH-Wert mit NaOH auf 10 erhöht wird, eine Oxidation mit KMnO_4 stattfindet und nach dem Absetzen eine abschließende Filtration des Wassers erfolgt. Aus Kostengründen musste die Vorbehandlung im Verlauf des Pilotversuchs eingestellt werden. Um die Membranen in der Umkehrosmose zu schonen muss der pH Wert schließlich mit Schwefelsäure auf 5 bis 6 gesenkt werden. Insgesamt gelang es, den anfänglichen Sulfatgehalt von $5560 \pm 1492 \text{ mg/L}$ auf $279 \pm 127 \text{ mg/L}$ zu senken (Fehlertgrenzen sind die Standardabweichungen aus 19 Messungen).

BOWELL (2004) kommt zu dem Schluss, dass der SPARRO-Prozess ohne eine Vorbehandlung des Grubenwassers wirtschaftlich nur bedingt einsatzfähig ist. Dies ergibt sich auch aus den Ergebnissen der Pilotanlage, die häufig ein Membranversagen zeigte, was an der teilweise hohen Suspensionsfracht des Grubenwassers lag (JUBY ET AL. 1996). Am Beispiel eMalaheni ist zu sehen, wie das Konzept einer Umkehrosmose mit vorgeschalteten Reinigungsstufe mit der heutigen Technologie im Industriemaßstab eingesetzt werden kann.

5.5 SAVMIN™-Verfahren („Ettringit-Ausfällung“)

Über die Entstehung von Ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$) bei der Grubenwasserreinigung berichteten erstmals BOGNER & DOEHLER (1984). Ihnen war aufgefallen, dass es bei versehentlich zu hoch eingestellten pH-Werten in einer Grubenwasserreinigungsanlage zur Ausfällung von Ettringit kommen kann, den sie somit als Indikator für konstant hohe pH-Werte in der Anlage ansehen. Ettringit ist ein Mineral, dessen Typlokalität der Ettringer Bellerberg in der Eifel ist und das in der Natur im Kontaktbereich von metamorphisierten Karbonaten mit Vulkaniten entsteht (ANTHONY ET AL. 2003). Im unten vorgestellten Reinigungsverfahren soll der pH-Wert allerdings bewusst in den Bereich der Ettringitfällung von 11 bis 14 angehoben werden (Abbildung 40; die Angaben in UHLMANN ET AL. 2001, S. 48 demzufolge der pH-Wert wenigstens über 9,5 liegen müsse,

treffen folglich für eine Grubenwasserreinigungsanlage nicht zu). Ein Vorteil des Ettringits ist, dass er in sein Kristallgitter durch Kopräzipitation s.s. „unliebsame“ Ionen einbaut und so neben dem Sulfat und Aluminium beispielsweise auch Cr, As und Cd entfernt (GOUGAR ET AL. 1996; Tabelle 15).

Tabelle 15: Liste an Ionen, die Gitterplätze im Ettringit diadoc ersetzen können (aus GOUGAR ET AL. 1996, Tabelle 3)

(Ca ²⁺) ^{VIII} -Gitterplatz	(Al ³⁺) ^{VI} -Gitterplatz	SO ₄ ²⁻ -Gitterplatz	OH ⁻ -Gitterplatz
Sr ²⁺	Cr ³⁺	B(OH)4 ⁻	O ²⁻
Ba ²⁺	Si ⁴⁺	CO ₃ ²⁻	
Pb ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	
Cd ²⁺	Mn ³⁺	OH ⁻	
Co ²⁺	Ni ³⁺	CrO ₄ ²⁻	
Ni ²⁺	Co ³⁺	AsO ₄ ³⁻	
Zn ²⁺	Ti ³⁺	SeO ₄ ²⁻	
		VO ₄ ³⁻	
		BrO ₃ ⁻	
		NO ₃ ⁻	
		MoO ₄ ²⁻	
		ClO ₃ ⁻	
		SO ₃ ²⁻	
		IO ₃ ⁻	

Bei dem SAVMIN™-Verfahren handelt es sich um eine patentierte, aktive Grubenwasserreinigung für sulfatreiches Grubenwasser, die einen fünfstufigen, aufeinanderfolgenden Reinigungsprozess umfasst (SMIT 1999, LORAX ENVIRONMENTAL 2003). Sie ähnelt der von der Walhalla-Kalk Entwicklungs- und Vertriebsgesellschaft mbH patentierten Ettringitfällung (Patent EP 0250626 vom 1990-06-27) und dem von David J. Hassett und Jeffrey S. Thompson patentierten „verbesserten Ettringit“ Verfahren (Patent US 5547588 vom 1996-08-20). Sowohl SMIT (1999) als auch DAMONS & PETERSEN (2002) haben den Prozessablauf beim SAVMIN™-Verfahren mithilfe des Simulationsprogramms ASPEN optimiert. Beim SAVMIN™-Verfahren wird das Grubenwasser zu Trinkwasser, Gips und Calcit aufbereitet. In der ersten Stufe wird der pH-Wert auf 12 angehoben, um Metallhydroxide aus dem Grubenwasser zu fällen und um in den Stabilitätsbereich von Ettringit zu kommen (Abbildung 40), wobei sich ein Bereich von pH 11,6 bis 12 als optimal erwiesen hat. Beim 2. Prozessschritt werden dem Grubenwasser Gipskristalle als Kristallisationskeime zugegeben, um Gips auszufällen. Dem nach wie vor gipsübersättigtem Grubenwasser wird nun in der dritten Stufe Aluminiumhydroxid (Al(OH)₃) zugeführt, was die Fällung von Ettringit zur Folge hat. Im Prozessschritt 4 wird Schwefelsäure zugegeben, um das Aluminiumhydroxid rückgewinnen zu können. Beim abschließenden 5. Schritt wird dem Grubenwasser CO₂ zugegeben, um den nach wie vor hohen pH-Wert zu senken. Dabei fällt reiner Calcit (CaCO₃) aus.

Bislang wurde das Verfahren nur an wenigen Standorten in Südafrika eingesetzt (z.B. Pilotanlagen an den Stillfontein und Mogale Goldbergwerken), da die Anlagen- und Unterhaltungskosten derzeit noch relativ hoch sind (Abbildung 41). Gleichwohl gelingt es, am Ende des Prozesses Wasser mit Trinkwasserqualität zu produzieren. Durch eine Kooperation mit einem führenden Anlagenhersteller will der Patentinhaber das Verfahren in Zukunft jedoch optimieren und zur Marktreife bringen (weitere Informationen dazu auf den MINTEK und VEOLIA Internetseiten).

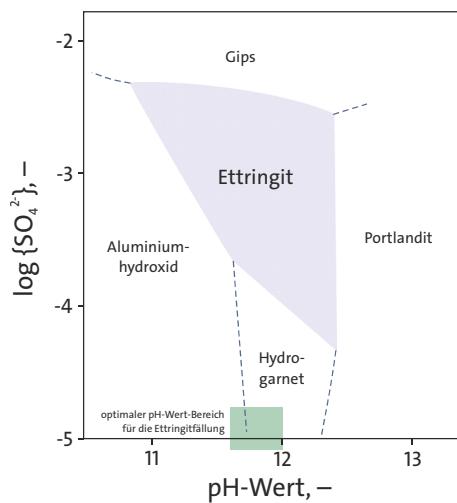


Abbildung 40: Stabilitätsdiagramm von Ettringit im System $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (in die $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ebene projiziert, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 0$; verändert nach HAMPOIM & BAILEY 1982, Fig. 1; optimaler pH-Wert-Bereich von 11,6...12,0 ergänzt nach SMIT 1999).



Abbildung 41: SAVMIN™ Pilotanlage am Mogale Goldbergwerk der Western Utilities Corporation in Südafrika (aus Roger Paul: „Presentation to the Parliamentary Committee on Water and Environmental Affairs“ – 7 & 8 September 2011).

5.6 Schwertmannit-Verfahren

Seit das Mineral Schwertmannit ($\text{Fe}^{3+}_{16}[\text{O}_{16}|(\text{OH})_{10}|(\text{SO}_4)_3] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) 1990 erstmals wissenschaftlich beschrieben wurde, werden seine Verwendung und Vorkommen im Zusammenhang mit Grubenwasser intensiv untersucht (BIGHAM ET AL. 1990; SCHWERTMANN ET AL. 1995). Fast möchte man den Eindruck gewinnen, es sei die eierlegende Wollmilchsau der Grubenwasseruntersuchungen – oder der „Saure Regen“ der 1980er Jahre, den man in keiner seriösen Studie außer Acht lassen darf. Wie dem auch sei; Schwertmannit hat einige hervorragende Eigenschaften, oder wie es Schwertmann salopp formulierte: „Giftfänger im Bergbauabraum“ (SCHWERTMANN 1999). Daher sind die aktuellen Untersuchungen ob sich das Mineral grundsätzlich als „Giftfänger“ eignet von grundlegender Bedeutung. Momentan lässt sich an der Anzahl der im SCI gelisteten Publikationen

nicht mit Sicherheit ablesen, ob wir das Maximum einer Hubbert-Kurve bereits überschritten haben oder uns noch auf dem ansteigenden Kurventeil befinden. Es muss sich folglich zeigen, ob die Schwertmannit-Verfahren als Standard in der Sanierung von Grubenwässern Eingang finden. Folgt man jedenfalls dem Leitgedanken in einem Artikel der VDI Nachrichten über das Schwertmannit-Verfahren, möchte man zumindest diesen Eindruck gewinnen (AHRENS 2013).

Neben der Bezeichnung Schwertmannit-Verfahren findet sich in der Literatur auch die Bezeichnung „Mikrobiologischer Eisenabtrennungsprozess“ oder „Eisensulfatfällung“ (BILEK 2012). Die Anlage besteht aus einem Belüftungsbecken, auf das ein Oxidationsbecken folgt. In letzterem befinden sich Aufwuchsträger, auf denen sich der mikrobiell gebildete Schwertmannit bei pH-Werten zwischen 2,5 und 3,3 ablagert. Mittels eines Kettenräumers am Boden des Oxidationsbeckens kann der Schlamm kontinuierlich abgefördert werden und wird mittels einer Schlamm-pumpe zum Schlammsammelbehälter gepumpt. Wichtig für die Bildung des Schertmannits sind einerseits die Bakterien auf den Aufwuchsträgern aber auch die in der Suspension im Oxidationsbecken. Die Bildung des Minerals findet überall dort statt, wo es den Bakterien gelingt, einen Bio-film auszubilden: folglich auf den Trägern und den Reaktorwänden. Dort gelang es bis zu 35 g Fe²⁺ pro m³ und Stunde zu eliminieren. Nach einer Einlaufzeit stellte sich in der Anlage ein pH-Wert von 3,1 bis 3,3 ein, bei einem pH-Wert des Grubenwassers zwischen 4,2 und 5,1 (JANNECK ET AL. 2007). Insgesamt zeigten die beiden Pilotanlagen für Grubenwasser aus dem Kohlenbergbau in der Lausitz guten Erfolg bei der Reinigung der Wässer (JANNECK ET AL. 2010), werden aber derzeit als Reinigungsmethode von der LMBV nicht weiter verfolgt.



Abbildung 42: Schwertmannit auf Aufwuchselementen (links, Bildbreite ca. 1 m) und Mikrobiell hergestellter Schwertmannit (rechts, Bildbreite etwa 15 cm; Fotos: Eberhard Janneck).

HEINZE ET AL. (2009) UND HEDRICH ET AL. (2011) untersuchten die mikrobakteriellen Vorgänge, die in einer dieser Anlagen zur Ausfällung von Schwertmannit führen, wobei letztere ihre Untersuchungen vor allem auf das Bakterium *Ferrovum myxofaciens* stützten, dass künftig möglicherweise eine wichtige Rolle in der Grubenwasserreinigung spielen könnte (pers. Mitt. B. JOHNSON, 2012). Eine großtechnische Anwendung der Technologie steht bislang aus. Bei dem uran- und arsenhaltigen Grubenwasser im Erzgebirge kann der Schwertmannit aus der Pilotanlage Tzschelln verwendet werden, um Arsen und Uran aus dem Grubenwasser zu entfernen (JANNECK ET AL. 2011).

5.7 Bioreaktoren (Fermenter)

Mikrobiologische Reinigungsverfahren für Grubenwasser lassen sich teilweise unter aktiven teilweise unter passiven Methoden einreihen (z.B. GUSEK 2002; GANDY & JARVIS 2012). Die Übergänge

können fließend sein, wie auch WESTON SOLUTIONS (2004, S. 4-4) festhalten: „Mikrobiologiereaktoren können als aktiv oder passiv klassifiziert werden, was normalerweise davon abhängig ist, ob sie Tanks oder Teiche sind [Microbial reactors can be classified as active or passive technologies, usually depending if they are in tanks or ponds]“. In diesem Kapitel sollen lediglich Bioreaktoren vorgestellt werden, die auf jeden Fall unter das Kapitel aktive Verfahren fallen. Sie werden seit den 1990er Jahren daraufhin untersucht, Grubenwasser mittels biologischer Verfahren zu reinigen. Der schönen Vorstellung, konstruierte Feuchtgebiete als „Bioreaktoren mit einem grünen Toupet“ zu bezeichnen, schließe ich mich hier aus praktischen Gründen vorerst nicht an (WILDEMAN ET AL. 1993, S. 13-1) – es würde der Verwirrung um den Begriff Bioreaktor weiteren Vorschub leisten, zumal es für die anderen Reinigungstypen jeweils eigene Namen gibt.

Bioreaktoren (Fermenter, technische Reaktoren) sind Behälter, die mit unbehandeltem Grubenwasser und organischem Material (z.B. Stroh, Kompost) sowie sulfatreduzierenden Bakterien gefüllt sind, wobei das organische Material als Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen dient (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2000, S. A-4). Als Energiequelle für die Bakterien haben sich auch Melasse, Synthesegas oder Klärschlamm als geeignet herausgestellt (DU PREEZ ET AL. 1991; MAREE ET AL. 1991; DILL ET AL. 1994; ROSE ET AL. 2004). In der Regel handelt es sich bei den zur Grubenwasserreinigung errichteten Bioreaktoren um Festbettreaktoren, in denen reduzierende Bedingungen herrschen, um gelöste Metalle (vor allem Eisen) und Sulfat zu reduzieren. Dabei entstehen Schwefelwasserstoff und in der Folge schwerlösliche Metallsulfide, die sich im Fermenter absetzen und der pH-Wert des Grubenwassers wird angehoben (DRURY 1999). Die Reinigungsrationen für Sulfat hängen stark von der Zusammensetzung des Grubenwassers, dem verwendeten Substrat, dem pH-Wert und der Temperatur ab und erreichen tägliche Raten von 2...30 g L⁻¹ Sulfat (DILL ET AL. 1994; LORAX ENVIRONMENTAL 2003, S. 3-30; Abbildung 43). DRURY (1999) fügte den Bioreaktoren Molke hinzu und steigerte dadurch deutlich die Effizienz seiner Reaktoren. Es hat den Anschein, als könnte die Sulfatkonzentration im Grubenwasser durch Bioreaktoren nur unter optimalen Bedingungen unter 300...100 mg/L abgesenkt werden, denn die meisten Bearbeiter konnten nur Erniedrigungen bis ca. 200 mg/L erreichen (z.B. DRURY 1999; BILEK ET AL. 2007; LORAX ENVIRONMENTAL 2003, S. 4-29; POINAPEN 2012, S. 241). LORAX ENVIRONMENTAL (2003, S. 5-11) führten eine umfassende Bewertung von Methoden durch, mit denen Sulfat aus dem Grubenwasser entfernt werden kann. Sie kommen zu dem Schluss, dass Bioreaktoren in diesem Zusammenhang mit zu den effektivsten Methoden gehören (dabei schließen sie vermutlich die passiven „Bioreaktoren“ in ihre Bewertung mit ein).

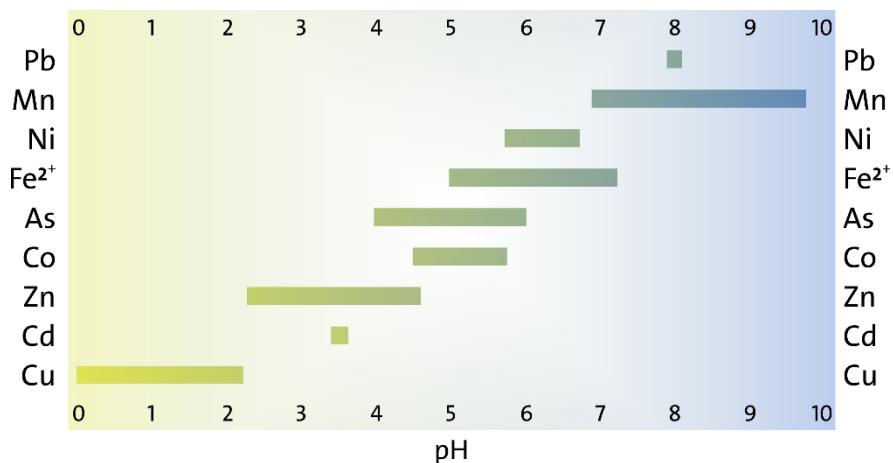


Abbildung 43: Verwendete und empfohlene pH-Werte für die selektive Fällung von Metallen und Arsen als Sulfide (nach Kaksonen & Sahinkaya 2012 mit Daten von Hammack et al. 1994; Govind et al. 1997; Tabak et al. 2003; Kaksonen & Puhakka 2007).

Eine Anlage im Industriemaßstab ging zwischen 2004 und 2006 am südafrikanischen Grootvlei Goldbergwerk in Betrieb. Sie reinigt täglich 10.000 m³ sulfathaltiges Grubenwasser (HOLTZHAUSEN 2006) mit dem BioSURE®-Prozess. Dabei wird als Kohlenstoffquelle Klärschlamm aus kommunalem Abwasser verwendet und stellt somit einen Synergieeffekt dar. Zwischenzeitlich wurde die ursprüngliche Methode (ROSE ET AL. 2004) verbessert, sodass nunmehr höhere Reinigungsrationen erreichbar sind (POINAPEN 2012).

Neben den bekannten Bakterien wie *Acidithiobacillus thiooxidans* (KELLY & WOOD 2000) spielt bei niedrigen pH-Werten (< pH 4) in den Bioreaktoren das unlängst erstbeschriebene Bakterium *Ferrovum myxofaciens* eine entscheidende Rolle bei der Sulfatreduktion (ROWE & JOHNSON 2009). Inwieweit dieses Bakterium geeignet ist, die Reaktionsraten in diesen Reaktoren zu erhöhen, müssen die künftigen Forschungsergebnisse zeigen (pers. Mitt. B. Johnson 2012).

Eine besondere Form von Bioreaktoren sind Membranbioreaktoren, bei denen mithilfe einer Ultrafiltration Trinkwasser gewonnen werden kann. Beispiele solcher Anlagen finden sich in Hotels oder auf Schiffen und erreichen tägliche Reinigungsleistungen von 48.000 m³ Schwarz- oder Grauwasser (PETERS 2010, S. 1234ff). HÄYRYNEN ET AL. (2009) berichten von einem Membranbioreaktor, bei dem Ammonium und Nitrat behandelt wurden und beobachteten Reinigungsrationen von 82 bis 90 %.

5.8 Ionenaustauscher

Ionenaustauscher sind poröse Kunstharze, deren Oberfläche mit funktionellen Gruppen versehen ist, an denen positiv oder negativ geladene, wasserlösliche Ionen haften. Eine Alternative zu Kunstharzen sind Membranen, an denen sich die funktionellen Gruppen befinden. Beim Ionenaustausch werden Ionen aus dem Grubenwasser gegen diese Ionen aus dem Material des Ionenaustauschers ausgetauscht. In der Regel verdrängen bei der Austauschreaktion höherwertige Ionen im Grubenwasser (z.B. Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Fe^{2+/3+}, Cd²⁺, SO₄²⁻) die niedrigerwertigeren Ionen am Feststoff des Austauschers (z.B. Na⁺, H⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻), der dadurch im Laufe der Zeit „verbraucht“ wird. In Abhängigkeit vom Medium des Austauschers lassen sich dadurch Kationen oder Anionen aus dem Grubenwasser entfernen. Bei den Austauschermaterialien handelt es sich zumeist um Kunstharzkügelchen von 0,3 bis 1,2 mm Durchmesser, seltener um Zeolite, wobei die Kunstharze durch Säure oder Lauge regenerierbar sind. Die Zeolite hingegen müssen entsorgt werden. Üblicherweise wird heute das Schwebefestbettverfahren angewandt, das eine Regeneration der Harze im Gegenstrombetrieb ermöglicht. Durch Ionenaustauscher lassen sich eine Vielzahl an industriellen Wässern reinigen und der Prozess ist jeweils im Hinblick auf die Entfernung von Kationen oder Anionen optimierbar (Abbildung 44). Durch geeignete funktionelle Gruppen lassen sich durch Ionenaustausch gezielt Metalle aus dem Grubenwasser entfernen und einer weiteren Verwertung zuführen (SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS 1973, S. 335–337; GUSEK & FIGUERA 2009, S. 97–100; Produktinformationen der Hersteller).

Großmaßstäblicher Ionenaustausch fristet im Bereich Grubenwasserreinigung bislang ein Schattendasein, obgleich die Methode erstmals Ende der 1960er Jahre für Grubenwasser angewendet wurde (STERNER & CONAHAN 1968; SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS 1973; WILMOTH ET AL. 1977) und in der Literatur von einer großen Anzahl an Spezialanwendungen berichtet wird. Dies mag zum Teil daran liegen, dass Grubenwasser oft hochmineralisiert ist und somit der Ionenaustauscher in verhältnismäßig kurzen Intervallen regeneriert werden muss. Aber auch die großen Wassermengen mögen einem umfassenden Einsatz der Technologie bisher im Wege gestanden haben, da die Reinigungskosten dann vergleichsweise hoch sind (SENES CONSULTANTS LIMITED 1994). Neue Anwendungsmethoden, die in den vergangenen Jahren entwickelt wurden und derzeit in Entwicklung sind, werden den Ionenaustausch jedoch mittel- bis langfristig im Grubenwasserbereich etablieren (z.B. MURAVIEV ET AL. 1995; FENG ET AL. 2000; STRATHMANN 2012). Dadurch wäre, neben der Membrantechnologie, eine weitere Grubenwasserreinigungsmethode verfügbar, deren Endprodukt ein vermarktungsfähiger Rohstoff ist anstatt einem Abfall.



Abbildung 44: Industrieller Ionenaustauscher zur Abwasserbehandlung aus der Kupfer-elektrolyse in den Montanwerken Brixlegg/Tirol.

Eine der ersten Anwendungen der Methode für Grubenwasser war die Entfernung von Uran (GEORGE & ROSS 1970), wo sie auch heute noch angewandt wird (BRAUN ET AL. 2008; JEUKEN ET AL. 2008; BOTHA ET AL. 2009). Andere Metalle, die sich selektiv aus dem Grubenwasser entfernen lassen sind Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Blei, Thorium, Radium, Quecksilber sowie das Halbmetall Arsen (DINARDO ET AL. 1991). Für jede Gruppe von Elementen sind spezielle Ionenaustauscher oder Verfahren notwendig, um eine optimale Ausbeute des jeweiligen Elements zu erreichen.



Abbildung 45: Verschiedene Kunstharze für Ionenaustauscher (LANXESS Deutschland GmbH).

Eine der momentan größten Ionenaustauscheranlagen reinigt das Grubenwasser des Tagebaus Berkeley/Montana, wobei das GYP-CIX-Verfahren zum Einsatz kommt (BOWELL 2004). Beim GYP-CIX-Verfahren werden in einem ersten Schritt die Kationen und in einem zweiten Schritt die

Anionen aus dem Grubenwasser entfernt (EVERETT ET AL. 1993; LORAX ENVIRONMENTAL 2003). Wie bei anderen Prozessen stellt auch beim Ionenaustausch die konzentrierte Restlösung ein Problem dar, das auf geeignetem Wege entsorgt werden muss. Nach BOWELL (2004) soll das GYP-CIX-Verfahren das einzige Verfahren sein, das sich ohne weitere Vorbehandlung für Grubenwasser verwenden lässt.

Ein gut dokumentierter Prozess ist der Sul-biSul Prozess (SCHMIDT ET AL. 1969; WILMOTH ET AL. 1977), bei dem das Sulfat im Wasser gegen das Bisulfat am Ionenaustauscher ersetzt wird. Dazu wird das Wasser zunächst durch einen Kationenaustauscher und dann durch einen Anionenaustauscher geleitet. Es konnte gezeigt werden, dass sich Wasser bis 3 g/L Gesamtmineralisation reinigen lässt, optimal aber mit neutralem bis basischem Grubenwasser arbeitet. Um Sauerwasser zu reinigen ist der Prozess jedoch unökonomisch (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1983, S. 165–167). In Smith Township (Slovan, Pennsylvania) wurde 1969 bis 1971 eine Sul-biSul-Anlage installiert, die täglich 1900 m³ brakisches Grubenwasser reinigte. Nach der obligatorischen Chlorierung wurde das Wasser als Trinkwasser genutzt (WILMOTH ET AL. 1977, S. 820f).

Ionenaustausch durch Zeolite wird von einigen Autoren beschrieben, aber ein industrieller Einsatz für Grubenwasser steht bislang aus. HAMAI & OKUMURA (2010) konnten zeigen, dass sich Zink selektiv aus dem Grubenwasser entfernen lässt, wobei die Reinigungsrate je nach Zeolit unterschiedlich ausfiel. PRASAD ET AL. (2011) ent „härteten“ Grubenwasser, indem sie es mit Zeoliten behandelten, die sie aus Flugasche gewinnen konnten. Durch die Dosierung von 40 g/L Flugaschezeolit konnten sie die „Härte“ um 72 % erniedrigen. Um das Grubenwasser zu Trinkwasser aufzubereiten wären jedoch noch weitere Aufbereitungsschritte nötig. In Chile entwickelte und patentierte die Fundación Chile das ZEOTREAT™-Verfahren (VIDAL ET AL. 2009), mit dem aus niedrigmineralisiertem Grubenwasser Molybdän, Arsen und Sulfat entfernt wurden. Für den Reiche Zeche Schacht in Freiberg/Sachsen untersuchten ZOUMIS ET AL. (2000), ob sich Zeolite zur Grubenwasserreinigung verwenden ließen. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Reaktion verhältnismäßig langsam ist, aber Zink verhältnismäßig gut entfernt werden kann. Derzeit wird auch für die größte bergbaubedingte Gewässerverunreinigung Deutschlands, dem Burgfeyer Stollen in der Eifel, untersucht, ob sich ein Ionenaustausch zur Reinigung des Grubenwasser einsetzen ließe (Heitfeld et al. 2012, S. 118).

Dieses Kapitel ist deutlich länger ausgefallen als geplant. Warum? Obgleich die Methode in der Grubenwasserreinigung bislang ein Schattendasein fristet, ist die Literatur über Ionenaustauscher überraschend vielfältig. Von 5469 Literaturzitaten, die als Grundlage für die GARD-Literaturdatenbank dienten (www.Wolkersdorfer.info/gard/refbase), entfallen 128 auf Ionenaustausch aber nur 69 auf Membrantechnologien. Es hat den Anschein als würde die Methode seit den 1960er Jahren in den Startlöchern knien und darauf warten, als selektives Rohstoffgewinnungsverfahren aus Grubenwasser eingesetzt zu werden, wie beispielsweise die integrierten Lösungen mit Ionenaustauschmembranen (CHARTRAND & BUNCE 2003) oder elektrochemische Methoden belegen (BUNCE ET AL. 2001).

5.9 Flotations-Flüssig-Flüssig-Extrahierung (F-LLX: Flotation Liquid-Liquid Extraction; VEP: Vale Extraction Process)

Bei der Flotations-Flüssig-Flüssig-Trennung handelt es sich um ein patentiertes Verfahren, das in einem vierstufigen Prozess Kationen und Anionen aus dem Grubenwasser entfernt. Gleichzeitig wird der pH-Wert angehoben und die Mineralisation des Grubenwassers erniedrigt. Dazu wird dem Grubenwasser in einem ersten Reaktionsschritt ein nichtwasserlösliches, organisches Extraktionsmittel zugegeben, das den gesamten Prozess durchläuft und am Ende wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden kann. Die beiden ersten Extraktionsstufen entfernen die Metalle und das Sulfat, während die beiden letzten Stufen die Metalle und das Sulfat in voneinander getrennten Abläufen wiedergewinnen. Dazu werden in der letzten Extraktionsstufe Schwefelsäure und Natriumkarbonat zugegeben. Das teure organische Extraktionsmittel kann nach der Sulfateliminierung wiederverwendet und in der ersten Prozessstufe erneut eingesetzt werden. Endprodukte sind vermarktbares Eisen-, Aluminium- und Natrium- oder Ammoniumsulfat. Dabei

entsteht gereinigtes Wasser sowie Kohlendioxid, welches sich zur Prozessoptimierung in der Wiedergewinnung des Sulfats einsetzen lässt. Um welche Extraktionsmittel es sich bei dem Verfahren exakt handeln kann, wird nicht angegeben. Eine entscheidende Rolle spielen jedoch als Kation entweder Quartäre Ammonium- oder Phosphatverbindungen (R_4N^+ , R_4P^+), sowie alkylierte Guanidinverbindungen ($R_5CN_3H^+$); alternativ ein Gemisch dieser Extraktionsmittel. Über das Anion werden keine konkreten Angaben gemacht. Bei dem Pilotversuch in St. Michael (Pennsylvanien, USA) wurden die Chemikalien Aliquat® 336, Exxal® 10 und Calumet® 400-500 eingesetzt (zusammengestellt aus den Patentschriften; FISCOR 2008; WINNER GLOBAL ENERGY & ENVIRONMENTAL SERVICES LLC 2009; MONZYK ET AL. 2010). Eine kommerzielle Anlage besteht bislang nicht.

Die Pilotanlage St. Michael war über drei Monate in Betrieb (FISCOR 2008). Sie reinigte in Abhängigkeit vom Experiment 38...114 Liter pro Minute Sauerwasser. Dieses hatte einen pH-Wert von 4,6...4,9 und SO_4 -Konzentration um die 1040...1220 mg/L, die auf unter 38...987 mg/L gesenkt und der pH-Wert auf 6...8 angehoben werden konnten (WINNER GLOBAL ENERGY & ENVIRONMENTAL SERVICES LLC 2009).

In den Jahren 2008 und 2009 erschienen über den Prozess zahlreiche Zeitungsartikel und es wurde sogar geschrieben, dass dieser Prozess die erste kosteneffektive Methode darstellen würde, um Sauerwasser von Metallen und Sulfat zu reinigen ohne einen Abfall zu erzeugen („This is the first cost-effective method to purify ARD from metals and sulphate without generating a waste stream“, Fiscor 2008, S. 96). Selbst das Patent liest sich wie eine Werbebroschüre für das Verfahren (US 2010/0176061 A1 vom 2010-07-15 und EP 2118020 A2 vom 2008-02-14). 2008 erhielt das Verfahren außerdem den R&D-100 Preis (ANONYMUS 2008).

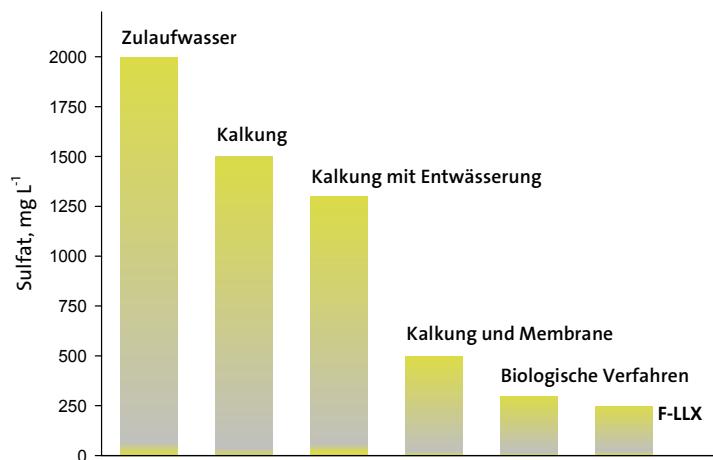


Abbildung 46: Vergleich der Sulfatentfernung zwischen F-LLX und anderen Reinigungsverfahren (nach MONZYK ET AL. 2010).

Auf dem 2012 Jahrestreffen des „American Institute of Chemical Engineers“ hielt das Battelle-Institut einen Vortrag mit dem Titel „Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung von hoch mineralisiertem Grubenwasser einer Kupfermine [Development of a Process for Purification of High TDS Copper Mine Pool Water]“ (Vortrag 417f). Darin kündigten sie an, den F-LLX-Prozess in einer Pilotanlage in Norwegen betreiben zu wollen. Weitere Informationen waren, auch nach einigen E-Mails, nicht über den Prozess erhältlich. Es ist daher im Moment unklar, ob es eine arbeitende Anlage mit dem F-LLX Prozess gibt. Bei keinem anderen der Verfahren in diesem Handbuch waren die Informationen über den Prozess derartig vage formuliert, in verschiedenen Schriften dargelegt und teilweise widersprüchlich wie beim F-LLX-Prozess (auch VEP-Prozess genannt). So weichen beispielsweise die chemischen Analysen im Patent deutlich von denen während des Pilotversuchs ab und die Mittelwerte im Endbericht geben auch nicht den tatsächlichen Schwan-

kungsbereich der Ablaufwerte wider (im Mittel <500 mg/L Sulfat, aber es kommen auch Extremwerte von fast 1000 mg/L vor). Vor einem kommerziellen Einsatz ist es nötig, den komplizierten Reinigungsprozess zu optimieren und eine bessere Prozesskontrolle zu ermöglichen, sodass die Ablaufparameter stets eingehalten werden können.

5.10 Eutektische Gefrierkristallisation

Bei der Gefrierkristallisation, auch Ausfrieren genannt, wird eine wässrige Lösung so stark abgekühlt, dass es zum Gefrieren des Wassers kommt. Dabei werden Wasserinhaltsstoffe vom Eis getrennt und können entsorgt oder wiederverwendet werden. Das Eis kann erneut aufgetaut und als Trinkwasser oder Prozesswasser weiter verwendet werden. Übliche Anwendungsgebiete der Methode sind die Lebensmittel-, pharmazeutische oder chemische Industrie. Ihr Einsatz in der Wasseraufbereitung hingegen, ganz speziell der Grubenwasserreinigung, ist verhältnismäßig neu, obgleich erste Untersuchungen Ende der 1960er Jahre erfolgten. Die Methode ist insofern interessant, als zur Abkühlung von Wasser etwa 1/6 weniger an Energie nötig ist als zur Verdampfung (SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS 1973, S. 349f; GNIELINSKI ET AL. 1993, S. 150–157; NATHOO ET AL. 2009; FERNÁNDEZ-TORRES ET AL. 2012).

An der Technischen Universität Pretoria (Tshwane University of Technology) wurde in Kooperation mit der Firma Aqua-Simon aus Flensburg eine Pilotanlage mit einem täglichen Durchsatz von 25 m³ installiert (ADENIYI ET AL. 2013), um verschiedenstes industriell verunreinigtes Wasser zu reinigen (Patent DE 60028806 T2 vom 2007-01-18). Die Anlage ist in der Lage, Lauge aus der Umkehrsmose weiter zu konzentrieren und das Laugenvolumen um 76 % zu vermindern (REDDY & LEWIS 2010).



Abbildung 47: Wasserreinigungsanlage zur eutektischen Gefrierkristallisation auf dem Soshanguve Campus der Technischen Universität Pretoria (Tshwane University of Technology; HybridICE-Verfahren).

FERNÁNDEZ-TORRES ET AL. (2012) haben die Energiekosten der Methode und deren Auswirkung auf die Umwelt mit der Verdampfungskristallisation verglichen. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die eutektische Gefrierkonzentration sowohl aus energetischen als auch umweltrelevanten Gesichtspunkten der Verdampfungskristallisation vorzuziehen ist, da sie 6- bis 7-mal weniger Energie als jene verbraucht. Durch Umwandlung der bei der Gefrierkristallisation entstehenden Wärmeenergie in elektrische Energie sind weitere Energieeinsparungen möglich.

In Südafrikas tiefstem Goldbergwerk „Mponeng“ (früher „Western Deep Levels – South Shaft“) wird – wie an vielen anderen südafrikanischen Bergwerken – zur Kühlung der Wetter Eis produziert. SHONE (1987) hat vorgeschlagen, gleichzeitig mit der Eisherstellung Wasser zu reinigen. Mit der HybridICE-Methode würde eine Möglichkeit bestehen, einerseits dem Bedarf an Eis zur Kühlung, als Prozesswasser oder Trinkwasser und die Reinigung von Grubenwasser zu ermöglichen.

6 Passive Methoden zur Behandlung von Grubenwasser

6.1 Hinweis

Passive Grubenwasserreinigung ist nicht identisch mit natürlicher Selbstreinigung. Vielmehr ist passive Grubenwasserreinigung so, wie ein Kind großziehen: wenn man es richtig anleitet, die Hand ein wenig darüber hält und immer ein waches Auge hat, damit es seine eigenen Charakterzüge entwickeln kann, dann wird daraus ein selbstbewusster Erwachsener. Natürliche Selbstreinigung hingegen ist das Kind in die Welt setzen, sich nicht mehr darum kümmern und schauen was draus wird; wohingegen kontrollierte natürliche Selbstreinigung der Prozess ist, ab dem ich das Kind in die Volljährigkeit überlasse, aber aufpasse, dass während des Übergangs vom Kind sein zum Erwachsenen sein alles glatt läuft. Lassen Sie uns also das Kind ‚Passive Grubenwasserreinigung‘ großziehen und beginnen wir zunächst mit einem Ausflug in die erforderliche Vorgehensweisen.

In diesem Kapitel werden ich Ihnen die derzeit bekannten „passiven“ sowie „semipassiven“ Methoden zur Grubenwasserreinigung vorstellen. Dabei gilt der Schwerpunkt den Methoden, deren Erfolg bereits national oder international nachgewiesen wurde. Eine Definition der unterschiedlichen passiven Verfahren soll das Kapitel einleiten. Da es im Einzelfall unterschiedlichste Detailvarianten gibt, soll auf diese nicht im Speziellen eingegangen werden. Als „passiv“ wird eine Methode dann klassiert werden, wenn sie der in der Einleitung gegebenen Definition weitgehend folgt. Auch wenn es so aussehen mag; dieses Kapitel soll auf keinen Fall dazu aufrufen, jedes Grubenwasser passiv zu reinigen – denn das geht nicht. Es soll allerdings das Bewusstsein für passive System schärfen und eine Anleitung darstellen, wie man prüfen kann, ob ein passives Reinigungssystem im Einzelfall möglich ist. Auch wer sich ein Auto kauft, prüft die verschiedenen Optionen: Ottomotor, Dieselmotor, Wankelmotor, Elektromotor, Hybridsystem, Car-Sharing, oder doch Fahrrad fahren? Viele aktive Bergwerksbetriebe oder Grubenwasseraustritte mit stark erhöhten Schadstofffrachten werden auch künftig aktiv gereinigt werden müssen – das wird hier nicht in Frage gestellt. Aber wie sieht es mit den etwa 10.000 Grubenwasseraustritten im deutschen Sprachraum aus, die bisher als „natürliche Quellen“ klassiert sind und für die sich niemand verantwortlich fühlt (oder fühlen mag)? Und auch in Sachsen oder Bandenburg gäbe es Möglichkeiten, neben den aktiven Maßnahmen auch passive Verfahren einzusetzen. Eine kleine Verbesserung ist noch immer besser, als gar nichts zu tun. Wir müssen mehr Mut haben, Anderes auszuprobieren. Dies bedeutet, dass Wissenschaftler, Ingenieurbüros, Betreiber und Behörden Hand in Hand miteinander arbeiten sollten, um eine optimale Lösung zu finden. Und dazu ist gegenseitiges Vertrauen, Optimismus, Lust am Experimentieren und Mut zum Unbekannten nötig.

Dieses Kapitel ist somit auch ein Aufruf an Behörden, verantwortliche Betreiber oder Wissenschaftler mehr Selbstvertrauen zu zeigen, wenn es um passive Grubenwasserreinigung geht. Die ersten Systeme in USA und Großbritannien wurden errichtet, weil es hoch motivierte Kollegen und Privatpersonen gab, die sinngemäß sagten: „Es ist besser die Wasserqualität mit einer passiven Anlage ein wenig zu verbessern, als gar nichts zu tun“. In den USA gibt es mehrere tausend passiver Systeme (Abbildung 48), in Großbritannien etliche Dutzend und weltweit dürften nochmals mehrere hundert passiver Systeme zuverlässig arbeiten. Man hört im deutschsprachigen Raum gelegentlich, dass es noch kaum Erfahrungen mit passiver Grubenwasserreinigungsanlage gäbe; dies mag für Deutschland korrekt sein, international hingegen gibt es seit den 1980er Jahren zahlreiche positive Erfahrungen. Natürlich gibt es auch negative Beispiele, und in allen Fällen zeigt sich, dass diese im Wesentlichen auf Konstruktionsfehlern beruhen. Diese hätten bei genügender Kenntnis der Materie in allen Fällen vermieden werden können. Gleich vorweg: jedes Grubenwasser ist anders, es gibt kaum identische Grubenwässer und wie bei unserem lebenden Organismus Kind, muss das System an die jeweiligen Bedürfnisse des Grubenwassers angepasst werden. Oftmals wird gesagt, passive Grubenwasserreinigung würde nicht gehen, weil der Platzbedarf zu groß sei. In vielen Fällen ist das korrekt, aber bevor jemand eine solche Behauptung in den Raum stellt, sollte einmal ausgerechnet werden, wie groß der tatsächliche Platzbedarf ist und ob es nicht möglicherweise preiswerter ist, ein passives System zu errichten anstatt eines aktiven Systems.



Abbildung 48: Teil der passiven Grubenwasserreinigungsanlage für die Abraumhalde an der Zeche Enos (Pike County, Indiana, USA). Die Funktionsweise des aeroben konstruierten Feuchtgebiets ist in BEHUM ET AL. (2008) beschrieben. Das Fotocomposite zeigt das „Canal Aerobic Wetland“ im insgesamt 6,5 ha großen konstruierten Enos Ost Feuchtgebiet.

Mitunter haben mir Kolleginnen in der Diskussionsphase von Vorträgen gesagt, dass das Beispiel Wheal Jane in Cornwall (Vereinigtes Königreich) deutlich zeige, dass passive Grubenwasserreinigung nicht funktionieren würde. Das ist bedingt richtig, denn wie Jeff Boyd von der Environment Agency in einem BBC Interview 2008 sagte

„Die passive Behandlung [in Wheal Jane] war ein Experiment. Wir wollten sehen, ob wir die Behandlung auf andere Art und Weise mit einem Minimum an Energie und Chemikalien durchführen können. Unser Ziel war es, einen nachhaltigeren Weg einzuschlagen. Leider wäre für das konstruierte Feuchtgebiet eine gewaltige Fläche erforderlich gewesen, sodass wir einfach keinen ausreichenden Platz dafür hatten [The passive treatment [at Wheal Jane] was an experiment to see if we might do the treatment in a different way with a minimum amount of energy and chemicals and, hence, have a more sustainable way of doing it. Unfortunately, it would have required a reed bed area which was so enormous that there just wasn't sufficient room to put enough in].“

Außerdem wird oft behauptet, dass sich passive Grubenwasserreinigung nur für kleine Durchflussmengen eignen würde und es werden Sätze vorgetragen wie „Das Verfahren ist wegen des großen Flächenbedarfes überwiegend für geringe Wassermengen geeignet“ oder im Internet publiziert. Auch das ist nur bedingt korrekt, denn weniger als die Durchflussmenge ist die Fracht das Kriterium für die Größe des konstruierten Feuchtgebiets. Es ist also in erster Linie eine Frage der Wasserqualität, ob ein konstruiertes Feuchtgebiet groß oder klein ausfällt. Sofern der Platz nicht vorhanden ist, ein RAPS oder ein konstruiertes Feuchtgebiet zu errichten – dann ist er eben nicht da und es muss aktiv gereinigt werden. Mich beschleicht beim Lesen vieler deutschsprachiger Publikationen allerdings der Verdacht, dass oftmals im Hinterkopf der Gedanke besteht, dass passive Grubenwasserreinigung nicht funktionieren würde oder dass es sich um eine Methode in der Entwicklung befände – was nach über 30 Jahren internationaler Erfahrung mit diesen Systemen nicht zutrifft. Bereits 1990, also nur weniger als ein Jahrzehnt nachdem die erste passive Pilotanlage errichtet worden war, gab es in den USA 400 konstruierte Feuchtgebiete zum Reinigen von Grubenwasser (KLEINMANN 1990).

Leider wird im Zusammenhang mit Grubenwasser fälschlicherweise oft geschrieben, dass es sich bei der „biologischen Wasserbehandlung“ um ein Verfahren handelt, „bestimmte Schadstoffe in den Wurzeln bzw. der Blattmasse zu akkumulieren“. Dies ist jedoch für die Behandlung von Grubenwasser nicht korrekt, wie unten dargelegt werden wird. Vielmehr bieten die Pflanzen Aufwuchsflächen für Mikroorganismen und verringern die Fließgeschwindigkeit des Wassers im System.

In etlichen Vorträgen konnte man in den vergangenen Jahren beobachten, dass jemand aufstand und dem Vortagenden nach dem Referieren über passive Grubenwasserreinigung sagte: „Das hört sich zwar alles schön an, aber wie Sie wissen funktioniert das doch nicht“. Genau – nur in Deutschland funktionieren diese Systeme bisher nicht und dieses Kapitel soll dazu beitragen, dass künftige Systeme in Deutschland funktionieren und dass diese Systeme von deutschen Ingenieurbüros in die Welt hinaus exportiert werden können. Oft wird gesagt, dass der Platzbedarf für passive Systeme zu groß sei und es in Deutschland daher nicht möglich sei, solche Systeme zu errichten. Dies mag für den aktiven Betrieb von Bergwerken durchaus korrekt sein, aber man könnte auch daran denken, eine aktive Anlage zu errichten und zur „Endreinigung“ eine kleinere, passive Anlage erstellen, die nach dem Ende des Betriebs das Grubenwasser reinigen könnte. Außerdem gibt es eine Vielzahl an passiven Systemtypen und wenn der zur Verfügung stehende Platz klein ist, kann man noch immer ein RAPS/SAPS errichten – nur nicht wie in Südkorea, wo wegen Übersetzungsfehlern lange Zeit jedes passive System ein RAPS/SAPS war (pers. Mitt. B. Kleinmann). Mit dem Wissen, das Ingenieure und Naturwissenschaftler im deutschsprachigen Raum haben, sollte es problemlos möglich sein, passive Systeme zu errichten und zu optimieren, die weniger Platz als bisher benötigen. Herrn Otto sind anfänglich auch seine Motoren um die Ohren geflogen – und heute steuern wir Hochleistungsmotoren zuverlässig mit ausgetüftelten Rechnersystemen und die Drehzahlen würden Herrn Otto überraschen.

Noch ist es nicht so weit und daher stellt sich eingangs die Frage: Was ist passive Grubenwasserreinigung, welche Systeme gib es, und wie funktionieren sie. Dies wird im nächsten Kapitel ausgeführt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf Verfahren, die bereits erfolgreich angewendet werden. Experimentelle Verfahren, die über ein Pilotstadium nie hinaus gekommen sind, werden ich nicht näher erläutern (z.B. SCOOFY-Reaktor; PIRAMID CONSORTIUM 2003, S. 47) was nicht bedeutet, dass sie im Einzelfall ungeeignet für eine passive Grubenwasserreinigung wären.

Zum Abschluss das Zitat einer Kollegin im Hinblick auf passive Grubenwasserreinigung:

„Sämtliche Interessengruppen müssen ein altes Problem aus einem neuen Blickwinkel angehen. Es mag sein, dass die natürlichen Reparaturmechanismen langsam sind – aber sie sind gründlich. Wir müssen Wege finden sie zu unterstützen und zu beschleunigen [All stakeholders need to take a fresh look at an old problem. Nature's repair mechanisms may be slow but they're thorough. We must find ways to assist and expedite them]“ (KALIN 2004).

6.2 Was ist passive Grubenwasserreinigung?

Grundlage aller passiven Grubenwasserreinigung sind die Publikation von WILDEMAN ET AL. (1993) und HEDIN ET AL. (1994; Abbildung 49). Dort werden erstmals zusammengefasst die wichtigsten Prinzipien der passiven Reinigung von Grubenwasser dargestellt. Einen sehr guten Überblick über passive Verfahren zur Sulfatentfernung geben KAKSONEN & PUHAKKA (2007; einschließlich der stets wiederkehrenden falschen Abbildung 1E für ein RAPS). Die wichtigste Grundlage für die Verhältnisse in Europa liefert der Endbericht des EU Projekts PIRAMID (Vertragsnummer EVK1-CT-1999-000021), der 2003 erschienen ist (PIRAMID CONSORTIUM 2003). Darin wird im Detail ausgeführt, wie Sie eine passive Grubenwasserreinigung vorbereiten, planen und errichten sollten. Gemäß der dort aufgeführten Definition handelt es sich um passive Grubenwasserreinigung, wenn die folgenden Bedingungen zutreffen:

„Passive *in situ* Sanierung ist ein technischer Eingriff, der verunreinigtes Wasser am Entstehungsort verhindert, vermindert oder reinigt und nur natürlich vorkommende Energiequellen nutzt (Höhenunterschiede im Gelände, Energie des mikrobiellen Stoffwechsels, Photosynthese und chemische Energie). Ein solches System benötigt seltene, wenngleich regelmäßige Wartung um im Verlauf seiner Lebensdauer erfolgreich betrieben werden zu können [Passive *in situ* remediation (PIR) signifies an engineering intervention which prevents, diminishes and/or treats polluted waters at source, using only naturally available energy sources (such as topographical gradient, microbial metabolic energy, photosynthesis and chemical energy), and which requires only infrequent (albeit regular) maintenance to operate successfully over its design life]“. (PIRAMID CONSORTIUM 2003, S. vi)

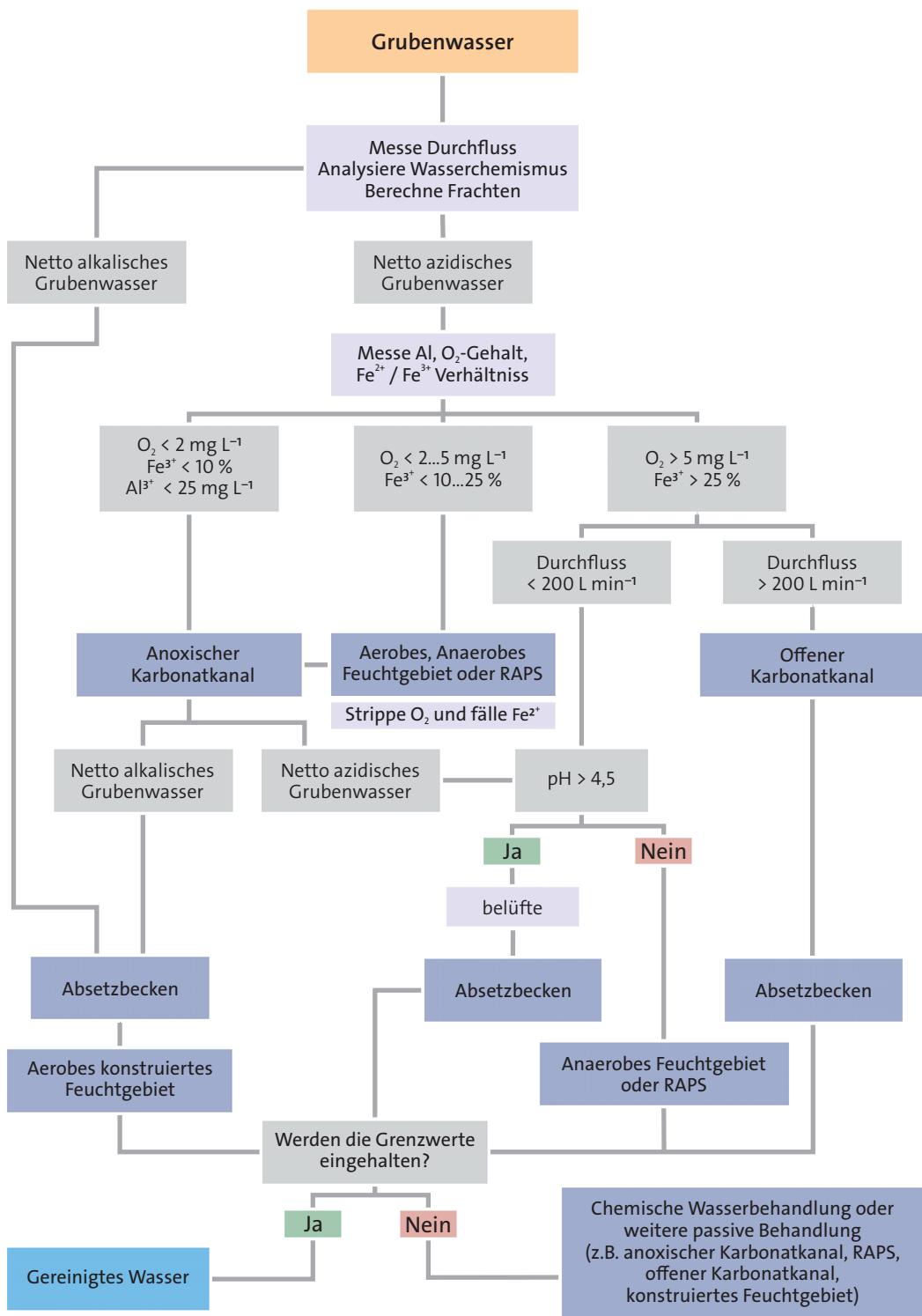


Abbildung 49: Flussdiagramm für passive Grubenwasserreinigungsverfahren (verändert nach HEDIN ET AL. 1994; SKOUSEN ET AL. 1998, 2000).

Diese Definition umschließt folglich passive Reinigung genauso wie passive Vermeidung, wie beispielsweise durch Haldenabdeckung oder Flutung einer Rückstandshalde. Verfahren, die nicht dieser Definition entsprechen, sind folglich entweder aktive Reinigungsanlagen (z.B. konventionelle Grubenwasserreinigung) oder semipassive Reinigungsanlagen (z.B. Anlagen, die der Zugabe von Alkohol oder Melasse bedürfen).

Es waren jedoch nicht HEDIN ET AL. (1994), die erstmals Grubenwasser in einer passiven Anlage reinigten, sondern es gab viele Jahre vorher eine Versuchsanlage in Deutschland, die neben kommunalem Abwasser auch Grubenwasser reinigte. Grundlage für diese Anlage in Othfresen am Harz waren die Arbeiten von SEIDEL (1952/53, 1966), die nachweisen konnte, das bestimmte Wasserpflanzen in der Lage sind, Schadstoffe aus kommunalem Abwasser zu eliminieren. Darauf basierend errichtete KICKUTH (1977) eine erste Pflanzenkläranlage für kommunale Abwässer nach dem Prinzip des „Wurzelraumverfahrens“ (KICKUTH 1977; BUCKSTEEG 1986; EBELING 1986; BRIX 1987A, 1987B). Da diese Anlage auch kleinere Mengen an Grubenwasser aufnahm, ist wohl eher eine Ironie der Geschichte (vermutlich Grubenwasser der Grube Ida-Bismarck). Es gibt jedoch einen grundlegenden Unterschied zwischen der passiven Grubenwasserreinigung und einer Pflanzenkläranlage für kommunale Abwässer, und daher ist der Begriff „Pflanzenkläranlage“, wenn es um die passive Reinigung von Grubenwasser geht, unbedingt zu vermeiden: Pflanzenkläranlagen reinigen kommunale Abwässer mit erhöhtem organischem Wasserinhaltsstoffen, wohingegen eine passive Grubenwasserreinigungsanlage anorganische Bestandteile des Grubenwassers zu reinigen hat.

Bislang liegen im deutschsprachigen Raum noch keine umfassenden Erfahrungen mit passiven Anlagen vor, obwohl bereits 2002 eine deutschsprachige Publikation zu dem Thema erschien (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002). Grund dafür mag sein, dass die meisten Installationen prinzipiell wie Pflanzenkläranlagen errichtet wurden, ohne die Besonderheiten für Grubenwasser ausreichend zu berücksichtigen. Außerdem wurden aerobe Systeme für netto azidisches Grubenwasser errichtet und die Reinigungsleistung entsprach folglich nicht den vorhergesagten Erwartungen. Erschwerend kommt hinzu, dass immer wieder das Negativbeispiel Lehesten/Thüringen herangezogen wird um zu belegen, dass passive Grubenwasserreinigung nicht funktioniert. Und auch die beiden Beispiele Pöhla/Sachsen (Pilotanlage) oder Aue/Sachsen sind wenig geeignet, Vertrauen in die Methode zu bringen. In den meisten Fällen wurden nämlich grundlegenden Prinzipien von HEDIN ET AL. (1994) nur unzureichend beachtet und die Anlagen konnten daher nur bedingt ihre volle Leistungsfähigkeit entwickeln.

SKOUSEN & ZIEMKIEWICZ (2005) haben einen ersten Versuch unternommen, die Wirksamkeit von 116 passiven Systemen miteinander zu vergleichen. Sie unterzogen jeweils mehrere aerobe und anaerobe konstruierte Feuchtgebiete, sulfatreduzierende Bioreaktoren, anoxische Karbonatkanäle, RAPS, oxische Karbonatkanäle und offene Karbonatkanäle einer Analyse und verglichen die Konstruktionsvorgaben mit den tatsächlichen Reinigungsleistungen.

Vor der Auswahl des richtigen passiven Reinigungssystems sind umfangreiche hydrogeologische Untersuchungen nötig. Basierend auf den Ergebnissen wird dann das System mittels des Flussdiagramms von Hedin und Skousen (HEDIN ET AL. 1994; SKOUSEN ET AL. 1998, 2000) oder dem in PIRAMID CONSORTIUM (2003) gewählt (Abbildung 49).

6.3 Anoxischer Karbonatkanal (*anoxic limestone drain, ALD*)

Anoxische Karbonatkanäle sind abgedeckte und mit Kalkstein gefüllte Kanäle, in denen azidisches Grubenwasser Alkalinität hinzugewinnen kann, indem der Kalkstein gelöst wird. Oder anders ausgedrückt: in einem anoxischen Karbonatkanal wird Säure gepuffert und die Säurekapazität (k_s -Wert) des Grubenwassers erhöht. Vorteil dieser Systeme ist, dass in dem Karbonatkanal die Ausfällung von Eisen- oder Aluminiumoxiden im Allgemeinen verhindert wird, da im luftdicht abgeschlossenen Kanal kaum Sauerstoff vorhanden ist. Erstmals wurden diese Systeme 1988 von der Tennessee Valley Authority eingesetzt, um azidisches Grubenwasser zu puffern, dass dann in aeroben Feuchtgebieten gereinigt wurde (BRODIE ET AL. 1991). Bis 1991 waren in den USA mehr als 50 anoxische Karbonatkanäle errichtet worden, um die Alkalinität von Grubenwasser zu erhöhen. Sofern das System korrekt konstruiert wurde und die chemischen Parameter des Grubenwassers innerhalb der Grenzen für das Verfahren sind, ist mit einer Lebensspanne von 20...80 Jahren zu rechnen, bevor das System erneuert werden muss (Abbildung 50). Um eine angemessene

Erhöhung der Säurekapazität und des pH-Werts zu erreichen, muss sich das Grubenwasser wenigstens 14 Stunden im Kanal aufhalten (HEDIN ET AL. 1994b, S. 1343; PIRAMID CONSORTIUM 2003, S. 69).



Abbildung 50: Anoxischer Karbonatkanal während der Konstruktionsphase (Foto: Jeff Skouson).

Chemisch gesehen läuft in einem anoxischen Karbonatkanal vereinfacht die folgende Pufferreaktion ab:



Um die Ausfällung zu vermeiden, muss auch das Grubenwasser fast vollständig sauerstofffrei sein (HEDIN ET AL. 1991). Wichtig ist, dass ein anoxischer Karbonatkanal kein alleinstehendes System darstellt (BRODIE ET AL. 1991, S. 9), sondern der Vorkonditionierung von Grubenwasser dient, das dann zumeist in einem aeroben konstruierten Feuchtgebiet weiter gereinigt wird. BRODIE ET AL. (1991, S. 4) beschreiben, dass in korrekt konstruierten anoxischen Karbonatkanälen die Ausfällung von Eisenoxihydraten überwiegend verhindert werden kann. Da die Konstruktion eines anoxischen Karbonatkanals im Vergleich zu einer konventionellen Grubenwasserreinigungsanlage verhältnismäßig preiswert ist, empfehlen BRODIE ET AL. (1991, S. 5), die Kanäle überzudimensionieren, um ausreichend Alkalinität in das Grubenwasser zu bringen und einen ausreichend großen Sicherheitsfaktor zu besitzen.

Damit ein anoxischer Karbonatkanal zuverlässig funktioniert, muss die Wasserqualität bestimmte Kriterien erfüllen. Dazu müssen der pH-Wert, die Sauerstoffsättigung, das Redoxpotential, die Säure- und Basenkapazität, sowie die Eisen- und Mangankonzentrationen bekannt sein. Der Sauerstoffgehalt des Grubenwassers sollte nicht über 2–3 mg/L, das Redoxpotential nicht über 300 mV und der pH-Wert nicht über 6 liegen (HEDIN ET AL. 1991). Bei Al-Konzentrationen über 2 mg/L, oder wenn das Grubenwasser Fe³⁺-Konzentrationen von über 2 mg/L aufweist, kann der Karbonatkanal in wenigen Monaten verstopfen. Über diesen Effekt berichteten bereits

HEDIN ET AL. (1994, S. 28) und PIRAMID CONSORTIUM (2003, S. 48). Um eventuelle Aluminiumablagerungen zu entfernen, haben KEPLER & McCLEARY (1997) ein als „Aluminator“ bezeichnetes Systeme vorgeschlagen, das es ermöglicht, das passive System rückzuspülen (siehe auch VINCI & SCHMIDT 2001). Wie das Beispiel Lehesten/Thüringen mit 14 mg/L Aluminium gezeigt hat, können die Kanäle verhältnismäßig schnell verstopfen, wenn die Spülung nicht regelmäßig erfolgt (JANNECK & KRÜGER 1999, S. 52ff).

Um den Kanal herzustellen, sollten 10 oder 20 mm PVC-Liner verwendet werden, die stabil genug sind, um Beschädigungen während und nach der Bauphase zu verhindern. Nicht alle Systeme besitzen jedoch einen Liner (PIRAMID CONSORTIUM 2003, S. 69). Bei der Konstruktion des Kanals können die Seiten entweder geneigt sein, aber besser ist es, wenn sie nahezu senkrecht sind. Der verwendete Kalkstein sollte mehr als 90 % CaCO₃ enthalten und eine Körnung von 16/32 aufweisen (in der Originalarbeit: $\frac{3}{4} \times 1 \frac{1}{2}$ Zoll: BRODIE ET AL. 1991, S. 5), da bei dieser Körnung das Verhältnis zwischen Oberfläche und hydraulischer Durchlässigkeit optimal ist. Die Dicke der Kalksteinschicht bestimmt sich aus dem zu erwartenden maximalen Durchfluss, der Lebensdauer des Kanals und einem hinreichend großen Sicherheitsfaktor für beide Größen. Über dem Karbonatkanal sollten wenigstens 60 cm undurchlässiges Material gepackt werden, um den Zutritt von Sauerstoff weitgehend zu verhindern.

Die benötigte Menge an Kalkstein V_g (bei der Gleichung wird davon ausgegangen, dass der Kalkstein eine Reinheit von 100 % hat – gegebenenfalls ist die Menge zu erhöhen) und die Querschnittsfläche A des anoxischen Karbonatkanals lassen sich wie folgt errechnen (PIRAMID CONSORTIUM 2003, S. 69):

$$V_g = \frac{Q_e \cdot \varphi}{n_e} \text{ [m}^3\text{]} \quad (9)$$

$$A = \frac{Q_e}{k_f \cdot I} \text{ [m}^2\text{]} \quad (10)$$

mit Q_e : Durchfluss des Entwurfs, m³ s⁻¹

φ : Faktor (für 14 Stunden mittlere Aufenthaltszeit: 50400 s), s

n_e : mittlere effektive Porosität der Schüttung, in der Regel um die 50 % (0,5), –

k_f : Durchlässigkeitsbeiwert, m s⁻¹

I : hydraulisches Gefälle, –

Hinter dem Karbonatkanal sollte zunächst ein Absetzbecken folgen, damit das Eisen unter dem nun erhöhten pH-Wert hydrolysiert und ausfallen kann, bevor es in ein aerobes Feuchtgebiet geleitet wird. Sollte der Eisengehalt unter 50 mg/L liegen, kann das behandelte Grubenwasser direkt in ein aerobes konstruiertes Feuchtgebiet geleitet werden.

6.4 Oxischer Karbonatkanal (*oxic limestone drain, OLD*)

Oxische Karbonatkanäle erfüllen eine ähnliche Funktion wie anoxische Karbonatkanäle: sie erhöhen die Alkalinität (Säurekapazität) des Grubenwassers. Im Gegensatz zu diesen muss das Grubenwasser jedoch nicht anoxisch sein. Um eine Verockerung des Kalksteins zu verhindern ist es jedoch nötig, die Geschwindigkeit des Wassers hinreichend groß zu halten. CRAVOTTA (1998) und CRAVOTTA & TRAHAN (1999) empfehlen mittlere Aufenthaltszeiten von unter 3 Stunden und mittlere effektive Geschwindigkeiten von 0,1...0,4 m min⁻¹. Das Grubenwasser darf nicht zu stark mineralisiert sein und die Basenkapazität nicht zu hoch: O₂ > 1 mg L⁻¹; Basenkapazität < 1,6 mmol L⁻¹; Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ und Spurenelement < 5 mg L⁻¹. CRAVOTTA (2010) weist darauf hin, dass die oxischen Karbonatkanäle im Swatara Creek Basin im Verhältnis zur Reinigungsleistung verhältnismäßig teuer waren. In einem anderen Fall verstopfte der Karbonatkanal relativ schnell, sodass

eine Rückspülung installiert werden musste (CRAVOTTA 2007). Die Designkriterien für die Kalksteinmenge entsprechen denen des anoxischen Karbonatkanals.

Basierend auf den bisherigen Erfahrungen mit diesen Systemen kann derzeit nicht empfohlen werden, solche Systeme zu installieren, da die Gefahr der Verockerung zu groß ist, wenn die Entwurfsparameter nicht exakt eingehalten werden.

6.5 Offener Karbonatkanal (*open limestone channel, OLC*)

Offene Karbonatkanäle sind Kanäle, in denen sich größere Kalksteinaggregate befinden, über die das Grubenwasser fließt und dabei gepuffert wird. Sie eignen sich für Grubenwasser mit höheren Sauerstoffgehalten und höherer Mineralisation. Die Sulfatkonzentration sollte jedoch unterhalb der Gipsausfällung liegen. Das Gefälle des Kanals muss hinreichend groß sein (10–20 %), um die Verockerung des Kalksteins zu verhindern (BRANT ET AL. 1996; ZIEMKIEWICZ ET AL. 1997; PIRAMID CONSORTIUM 2003), da sonst die Reinigungsleistung nicht mehr gewährleistet ist.

Selbst bei offenen Karbonatkanälen, die verockert sind, kann noch eine Pufferung des Grubenwassers beobachtet werden (Abbildung 51), wobei die Leistung auf 20 % dessen von unverockerten Karbonatkanälen abfällt. Dieser Effekt kann bei der Planung dadurch berücksichtigt werden, dass die fünffache Menge an Kalkstein eingesetzt wird. Wenn die Aufenthaltszeit des Grubenwassers auf dem Kalkstein jedoch zu gering ist, lässt sich kein positiver Effekt nachweisen. Dies ist zum Beispiel am Steinbach in Gernrode der Fall (Menzingteich), wo Grubenwasser über eine wenige Meter hohe Kaskade fließt und die mittlere Aufenthaltszeit wenige Sekunden beträgt. Eine Erhöhung des pH-Werts ließ sich dort nicht nachweisen. Vielmehr hätte dort ein längerer, offener Karbonatkanal mit entsprechendem Gefälle möglicherweise einen erheblichen Beitrag zur Verbesserung der Wasserqualität leisten können.



Abbildung 51: Offener Karbonatkanal mit Eisenhydroxidausfällungen am Grubenwasser-
austritt des ehemaligen Kohlenbergwerks Dominion № 11 auf der Cape Breton Insel,
Neuschottland, Canada.

ALCOLEA ET AL. (2012) untersuchten über 5 Jahre hinweg die Funktionsweise eines offenen Karbonatkanals in Sierra de Cartagena-La Unión (Südost Spanien), einer 2500 Jahre alten Bergbauregion mit Blei- und Zinkvorkommen. Seine Länge betrug annähernd 2 km, das Gefälle 4,6 % und der Kanal verfolgte das Ziel, saures Gruben- und Haldensickerwasser eines 9 km² großen Areals passiv zu reinigen. Nach einer Betriebsdauer von 5 Jahren hatte die Reinigungsleistung des Kanals deutlich abgenommen, was die Autoren auf die fehlende Wartung und die relativ geringe Neigung und somit Fließgeschwindigkeit des Grubenwassers zurückführen.

Überall dort, wo azidisches Grubenwasser gepuffert werden muss, bevor es eine Vorflut erreicht, bieten sich offene Karbonatkanäle an, da sie in der Herstellung und Unterhaltung verhältnismäßig preiswert sind.

6.6 Aerobes konstruiertes Feuchtgebiet (aerobic wetland, reed bed)

Ein aerobes konstruiertes Feuchtgebiet ist ein bepflanztes Feuchtgebiet mit einer Wassertiefe von 15...50 cm, das netto alkalisches Grubenwasser (Kapitel 3.2.9 und Seite 43) mit einem pH-Wert von über etwa 6 reinigt. Da bei der Hydrolyse von Eisen Protonen freigesetzt werden, eignen sich aerobe Systeme nicht für netto azidisches Grubenwasser, denn der pH-Wert würde noch weiter sinken und das Eisen nicht in dem gewünschten Maße ausfallen. In der Regel sind die Systeme einfach herzustellen und passen sich gut in die Landschaft ein (PIRAMID CONSORTIUM 2003). Bei den geeigneten Pflanzen handelt es sich um metalltolerante Pflanzen wie Rohrkolben (*Typha sp.*), Rispengras (*Phragmites sp.*) und Binsen (*Juncus sp.*), die etwa 1 bis 2 Vegetationsperioden benötigen, bis sie sich an das jeweilige Grubenwasser gewöhnt haben (Abbildung 52). Sie können für die Reinigung von netto alkalischem Grubenwasser als Stand der Technik angesehen werden, da Anlagen unterschiedlichster Größen bereits seit den 1980er Jahren in den USA und seit den 1990er Jahren in Großbritannien erfolgreich zur Reinigung eisenreicher Grubenwasser eingesetzt werden. Insgesamt dürfte es weltweit mehrere tausend aerober konstruierter Feuchtgebiete geben. Neben Eisen können aerobe Feuchtgebiete auch Mangan und Zink entfernen, wobei die Effektivität der beiden letzteren Elementen geringer ist als die für Eisen. Durch Sorption oder Kopräzipitation werden daneben noch eine Reihe anderer Metalle und Halbmetalle entfernt. Um die anfallende Schlammengabe im Feuchtgebiet aufnehmen zu können, ist ein ausreichender Freibord einzuplanen, der von der Metallfracht abhängig ist, die gereinigt werden soll.

Wichtig bei der Auswahl der Pflanzen ist, dass sie möglichst lokal sind und nicht von weither eingekauft werden. Es gibt Fälle, in denen die „fremden“ Pflanzen unter den lokalen klimatischen Gegebenheiten nicht gut genug anwachsen. Aufgabe der Pflanzen ist es im Wesentlichen, Aufwuchsflächen für Mikroorganismen bereit zu stellen, die Fließgeschwindigkeit des Grubenwassers im Feuchtgebiet zu erniedrigen, und die hydraulische Leitfähigkeit im Substrat aufrecht zu erhalten, damit die biologisch katalysierten Reaktionen stattfinden können (BATTY 2003). Außerdem tragen die Pflanzen dazu bei, dass im Grubenwasser gelöstes CO₂ ausgast und sich dadurch der pH-Wert des Wassers erhöht (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002). Daher sollten die Pflanzen weitgehend statistisch verteilt angepflanzt werden, um hydraulische Kurzschlüsse im System zu vermeiden. Welches Substrat für die Pflanzen verwendet wird, ist von den lokalen Gegebenheiten abhängig und kann jedes organische Material sein, das zur Verfügung steht. Beim aeroben Feuchtgebiet Neville Street in Neuschottland, Kanada, hat man beispielsweise Reststoffe der Krabbenverarbeitung eingesetzt und mit Humus vermischt.

Obwohl Feuchtgebietspflanzen Metalle akkumulieren können, besteht ihre Aufgabe nicht primär darin, die Metalle aktiv aus dem Grubenwasser zu entfernen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Metallentfernung im Feuchtgebiet mit der Reife des Pflanzenbewuchs steigt (BATTY 2003). Bei niedrigeren Eisenkonzentrationen von bis zu 1 mg/L kann die Metallaufnahme in die Pflanzen allerdings einen Großteil der Metalleliminierung ausmachen und gerade wenn aerobe Feuchtgebiete als letzte Reinigungsstufe eingesetzt werden kann diese Akkumulation relevant sein.

Wie bei aktiven Grubenwasserreinigungsanlagen stellt sich die Frage nach der Schlammentsorgung im aeroben konstruierten Feuchtgebiet. Sie ist ähnlich zu lösen wie für die aktive Grubenwasserreinigung: der Schlamm muss entfernt, das Substrat neu aufgebaut und die Pflanzen wieder eingepflanzt werden. Da der Schlamm jedoch etwa zehnmal dichter ist als bei der aktiven Grubenwasserreinigung (DEMPSEY & JEON 2001), sind sein Volumen und somit die Entsorgungskosten geringer. Erfahrungsgemäß muss der Schlamm spätestens alle 10 bis 20 Jahre entfernt werden; wenn man den Schlamm zur Gewinnung von Pigmenten heranzieht, kann die Reinigungsfrequenz auch kürzer sein.



Abbildung 52: Zulauf (links) und Ablauf (rechts) des aeroben konstruierten Feuchtgebiets Neville Street (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada). Das Wasser fließt verökert und metallreich in das konstruierte Feuchtgebiet (links) und verlässt es kristallklar und mit deutlich verminderter Metallfracht wieder (rechts).

Um den Flächenbedarf zu ermitteln, den ein aerobes Feuchtgebiet benötigt, gibt es zahlreiche Ansätze, die sich Gleichungen nullter oder erster Ordnung zuordnen lassen (HEDIN ET AL. 1994, S. 25f; YOUNGER ET AL. 2002, S. 327–333; TARUTIS ET AL. 1999). Es hat sich gezeigt, dass die Gleichungen nullter Ordnung den Flächenbedarf eines aeroben konstruierten Feuchtgebiets ausreichend gut ausrechnen, obwohl ZIPPER & SKOUSEN (2010) herausarbeiten konnten, dass die Effektivität von passiven Systemen nicht nur von einem Parameter sondern von mehreren abhängig ist. Wichtig ist allerdings, dass man zwei Systeme parallel schalten sollte, damit während Wartungs- oder Reinigungsarbeiten das parallele System verwendet werden kann. Nach PIRAMID CONSORTIUM (2003, S. 65f) errechnet sich der Flächenbedarf in einem aeroben konstruierten Feuchtgebiet wie folgt:

$$A = \frac{Q_d}{R_A} \cdot (c_i - c_t) \quad (11)$$

Mit A = Feuchtgebietsfläche, m^2

Q_d = durchschnittlicher Durchfluss, m^3/d

R_A = flächenjustierte Erneuerungsraten des Wasserinhaltststoffs, $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$

c_i = durchschnittliche tägliche Konzentration des Wasserinhaltststoffs im Zulauf, mg/L

c_t = durchschnittliche tägliche gewünschte Konzentration des Wasserinhaltststoffs im Ablauf, mg/L

Die Größe von R_A hängt davon ab, ob die Einleitkriterien jederzeit eingehalten werden sollen (Erforderliche Reinigungsraten) oder ob das Grubenwasser nur ganz prinzipiell gereinigt werden soll (Hinnehmbare Reinigungsraten). Die entsprechenden Werte lassen sich Tabellen entnehmen (Tabelle 15).

Bevor ein konstruiertes aerobes Feuchtgebiet errichtet werden soll, ist es unerlässlich, ein fundiertes hydrogeologisches Monitoring zu betreiben. Dazu muss der Durchfluss über ein hydrogeologisches Jahr bekannt sein und wenigstens die Eisen-, Aluminium- und Mangankonzentrationen regelmäßig gemessen werden. Wichtig ist weiterhin die Eisenspezierung und der k_B - sowie k_S -Wert des zu reinigenden Grubenwassers. Ohne diese Angaben lässt sich ein konstruiertes Feuchtgebiet nicht ausreichend genau bemessen. Erneut zeigt die Erfahrung, dass Systeme in der Regel dann nicht funktionieren, wenn im Vorfeld keine hinreichend genauen Frachten bekannt waren.

Tabelle 16: Empirische Reinigungsrationen R_A von aeroben („alkalisch“) und anaeroben („azidisch“) konstruierten Feuchtgebieten (HEDIN ET AL. 1994). Die Azidität ist in der Einheit g CaCO₃-Äquivalent angegeben (c_{azi-eq} [g/L] = 50,04 · k_B [mol/L]). Bei der Wasserklassierung handelt es sich um die in Kapitel 3.2.9 erläuterte Klassierung.

	Hinnehmbare Reinigungsrationen		Erforderliche Reinigungsrationen	
	g · m ⁻² · d ⁻¹		g · m ⁻² · d ⁻¹	
Klassierung Wasser	netto Alkalisch	netto Azidisch	netto Alkalisch	netto Azidisch
Fe-Entfernung	20	—	10	—
Mn-Entfernung	1	—	0,5	—
Aziditätsentfernung	—	7	—	3,5

—: nicht anwendbar

6.7 Anaerobes konstruiertes Feuchtgebiet (anaerobic wetland, compost wetland)

Anaerobe konstruierte Feuchtgebiete reinigen netto azidisches Grubenwasser oder Grubenwasser mit erhöhten Sulfatgehalten mit pH-Werten unter ca. 6. Sie sind auch unter dem Namen Kompostwetland bekannt (WILDEMAN ET AL. 1993; ERMITE CONSORTIUM 2003). Anders als bei den aeroben Feuchtgebieten spielt die Wahl des Substrats bei den anaeroben konstruierten Feuchtgebieten eine entscheidende Rolle, denn das Grubenwasser muss bei Letzteren durch das Substrat fließen und nicht durch den Pflanzenbewuchs. Daher muss das Substrat eine gute hydraulische Leitfähigkeit aufweisen und der Wasserstand darf maximal einen Dezimeter erreichen, besser weniger. Anlass für die Konstruktion der ersten anaeroben Feuchtgebiete war, der pH-Wert-Erniedrigung des Grubenwasser durch die Hydrolyse des Eisens und Aluminiums und der Säurebildung entgegen zu wirken. Wie HEDIN ET AL. (1988) zeigen konnten, laufen in den anaeroben Feuchtgebieten mikrobiell katalysierte Reaktionen ab, die zur Fixierung der Metallionen als Sulfide im Substrat des Feuchtgebiets verantwortlich sind. Sie waren zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht in der Lage zu unterscheiden, ob die mikrobielle Sulfatreduktion oder die Hydrolyse ursächlich für die Erniedrigung der Konzentrationen verantwortlich sind (Tabelle 16). Neben dem Kompost enthalten die anaeroben Feuchtgebiete alkalisches Material, um die Säure zu puffern. Dabei wird in den überwiegenden Fällen Kalkstein eingesetzt, mitunter auch Dolomit.

Als Substrat für anaerobe Feuchtgebiete lässt sich nahezu jedes organische Substrat einsetzen, dass als Elektronendonator und Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen dienen kann und den sulfatreduzierenden Mikroorganismen ein geeignetes Lebensmilieu zur Verfügung stellt. Oftmals wird gesagt, dass konstruierte Feuchtgebiete nur mit „Mushroom Compost“ arbeiten würden. Tatsächlich wurden die ersten konstruierten Feuchtgebiete für Grubenwasser mit diesen Abfällen als Substrat errichtet (HAMMACK & HEDIN 1989). Doch woraus besteht „Mushroom Compost“? Es ist nichts anderes als organisches Substrat, das aus „kompostiertem Pferdemist, Stroh, Maiskolben und gelegentlich einem Hufeisen oder einer Spritze“ besteht (HAMMACK & HEDIN 1989). Folglich besteht keine Notwendigkeit, „Mushroom Compost“ zu verwenden, sondern es eignet sich jedes organische Substrat, wobei kompostierter Pferdemist besonders gut geeignet ist

(YOUNGER ET AL. 2002). Die Dicke des Substrats braucht 0,5 m nicht zu überschreiten, da die Diffusionsprozesse zum Transport des Grubenwassers in größere Substrattiefen recht langsam von sich gehen. Außerdem erhöhen sich die Baukosten sobald die Aushubstiefe größer wird (YOUNGER ET AL. 2002). In einigen aerobe Feuchtgebieten wurde dem Kompost Kalkstein zugegeben um eine höhere Alkalinität hervorzurufen (z.B. HEDIN ET AL. 1988; PIRAMID Consortium 2003).

Tabelle 17: Chemismus des Grubenwassers in Verlauf eines konstruierten anaeroben Feuchtgebiets (Westmoreland County, Pennsylvania, USA; HEDIN ET AL. 1988, Probenahme 1987-10-07 in Abbildung 53).

Messpunkt	pH –	k_B mmol/L	SO_4^{2-} mg/L	Fe_{tot} mg/L	Fe^{2+} mg/L	Al mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L
A: Einlauf	2,86	17,4	2050	181	73	50	36	4	194	133
C: Schwarze Zone	4,75	0,2	1725	30	28	< 0,4	58	5	404	159
D: Schwarze Zone	5,39	0,1	850	3	3	< 0,4	11	6	214	82
B: Orange Zone	2,96	15,5	2000	147	39	47	36	5	223	139
E: Schwarze Zone mit weißem Niederschlag	4,60	3,2	1000	87	84	< 0,4	20	4	171	75

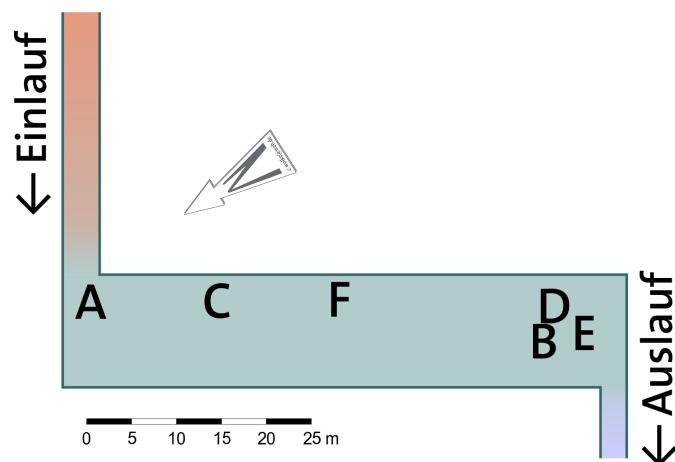


Abbildung 53: Probenahmepunkte der Tabelle 16 in dem konstruierten anaeroben Feuchtgebiet Westmoreland County, Pennsylvania, USA (nach HEDIN ET AL. 1988).

Als Pflanzenbewuchs eignen sich die gleichen Pflanzen wie bei den aeroben Feuchtgebieten. Zusätzlich stellen allerdings die abgestorbenen Pflanzen eine Kohlenstoffquelle für die sulfatreduzierenden Bakterien dar (BATTY 2003). Daneben spielen von den Wurzeln abgegebenen Enzyme auch nach dem Absterben eine Rolle bei der Mineralisation der abgestorbenen Pflanzen. Ein weiterer Vorteil der Pflanzen besteht in ihrer Funktion das Substrat zu stabilisieren. Sie tragen somit dazu bei, bei höheren Fließgeschwindigkeiten einer Erosion des Substrats entgegenzuwirken.

ERMITE Consortium (2003, S. 50) empfehlen, ein anaerobes Feuchtgebiet nur dann zu konstruieren, wenn kein genügend großes hydraulisches Gefälle vorhanden ist, um ein RAPS zu errichten. Die Leistung eines RAPS' ist in der Regel größer als die eines aeroben Feuchtgebiets und sollte daher jenem dem Vorzug gegeben werden.



Abbildung 54: Erstes europäisches anaerobes konstruiertes Feuchtgebiet Quaking Houses (County Durham, England, Vereinigtes Königreich). Pflanzenbewuchs fehlt, da der Schlamm nach 10 Jahren Betriebszeit ausgetauscht worden war.

Das erste europäische anaerobe Feuchtgebiet wurde 1987 konstruiert (Abbildung 54). Es reinigt sulfatreiches und aluminium- und eisenhaltiges Grubenwasser aus einer Abraumhalde der Zeche Morrison Busty bei Quaking Houses (County Durham, England, Vereinigtes Königreich). Sein pH-Wert beträgt 4,4...7,0, die Eisenkonzentration 2...40 mg/L, der Aluminiumgehalt 6...35 mg/L und Sulfat schwankt zwischen 170 und 1800 mg/L. Im Mittel entfernt das Feuchtgebiet bei einem mittleren Durchfluss von 127 L/min 50 % Eisen und 50 % der Alkalinität (Schwankungsbreite für beide Parameter 0—100 %; YOUNGER ET AL. 1997; YOUNGER 1998; JARVIS & YOUNGER 1999; die Zahlenangaben der letzten Publikation stimmen nicht mit denen der beiden anderen überein, die hier aufgelisteten Zahlen sind aus den drei Publikationen zusammengestellt).

6.8 Reduzierende Alkalinitätssysteme (reducing and alkalinity producing systems: RAPS; successive alkalinity producing systems: SAPS; sulfate reducing bioreactor)

Reduzierende Alkalinitätssysteme (RAPS) sind eine Kombination aus einem anaeroben Karbonatkanal und einem anaeroben konstruierten Feuchtgebiet (ROSE & DIETZ 2002). Sie kombinieren die Vorteile der beiden Systeme und umgehen die oft beobachteten Ausfällungen von Oxihydraten an aeroben Karbonatkanälen. Sie sind gegenüber den anaeroben Feuchtgebieten vorzuziehen, sofern ein ausreichend großer hydraulischer Gradient zur Verfügung steht. Erste Systeme wurden zwischen 1991 und 1994 errichtet (KEPLER & McCLEARY 1994, 1995) und die in Ihnen ablaufenden Mechanismen sind heute relativ gut bekannt (MATTHIES ET AL. 2009), sodass die in BILEK (2012, S. 30) getroffenen Kritikpunkte nicht zutreffen. Weltweit dürften zwischenzeitlich etliche Dutzende solcher Systeme netto azidisches Grubenwasser reinigen.

Ein RAPS besteht aus zwei Elementen: einer Kalksteinschicht und einer Kompostschicht, die das Grubenwasser vertikal durchfließt. Zunächst fließt das Grubenwasser durch das Kompostbett, wo durch mikrobielle Prozesse der Sauerstoff aufgezehrt, Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird und CO_2 oder Methan entstehen (Abbildung 55). Im nächsten Prozessschritt durchfließt das Grubenwasser das Kalksteinbett und wird dort neutralisiert (PIRAMID CONSORTIUM 2003). Reduzierende Alkalinitätssysteme sind daher besonders zur Reinigung von netto azidischem Grubenwasser mit erhöhten Gehalten an Fe^{3+} , Aluminium und Sauerstoff geeignet. Um einen steten Wasserdurchfluss zu gewährleisten und um den entstehenden Schlamm aufnehmen zu können, ist ein Höhenunterschied von 2,5 m zwischen Einlauf und Auslauf nötig und ein Freibord von wenigstens 1 m erforderlich. In dem großen RAPS von Pelenna II (Wales, Vereinigtes Königreich) war dies nicht

immer der Fall, sodass die Reinigungsleistung des Systems weit hinter den Entwurfskriterien zurück blieb (REES & CONNELLY 2003).

Ein RAPS sollte nicht als ein Einzelsystem zur Reinigung verstanden werden, sondern ihm sollte stets ein aerobes Feuchtgebiet folgen, um das reduzierte Wasser wieder in eine oxidierte Form umzuwandeln und um verbliebenes Eisen durch Hydrolyse aus dem Grubenwasser zu entfernen. Außerdem ist ein RAPS nicht in erster Linie ein sulfatreduzierendes System, sondern vielmehr soll es dem Grubenwasser Alkalinität zuführen (GUSEK 2002). In Deutschland lief bislang lediglich eine Pilotanlage an der Grube Hohe Warte bei Gernrode am Harz. Nachdem der Durchfluss der Anlage optimal angepasst war, konnte der Eisengehalt von 20 auf 5 mg/L und die Basenkapazität von 1,1 L auf 0,6 mmol/L gesenkt werden. Gleichzeitig stieg der pH Wert von 5,5 auf 7 und die Säurekapazität von 0,2 auf 0,7 mmol/L an. Die anfänglichen Nitratkonzentrationen von 4 mg/L im Ablauf des RAPS sanken nach sieben Monaten Versuchszeit auf 0,3 mg/L ab (HASCHE & WOLKERSDORFER 2004; HASCHE-BERGER & WOLKERSDORFER 2005; HASCHE-BERGER ET AL. 2006).



Abbildung 55: Durch Gasaufstieg hervorgerufene Kanäle auf der Oberfläche des organischen Substrats im RAPS Bowden Close, Landkreis Durham, England. Durchmesser der Kanäle im Zentimeterbereich; Bildbreite in der Mitte etwa 3 m.

6.9 Absetzbecken (settlement lagoon)

Absetzbecken kommen sowohl bei passiven als auch bei aktiven Grubenwasserreinigungsanlagen zum Einsatz. Sie sind immer dann angebracht, wenn die Hydrolyse des Eisens nach dem Grubenwasseraustritt schnell genug stattfindet oder wenn das Grubenwasser bereits alkalisch genug ist, um eine schnelle Hydrolyse des Eisens zu ermöglichen (TRAIN ET AL. 1976, S. 144–168; YOUNGER ET AL. 2002; GERONI ET AL. 2009). Auch dann, wenn das Grubenwasser einen erhöhten Feststoffgehalt besitzt, bietet es sich an, ein Absetzbecken vor die Grubenwasserreinigungsanlage zu schalten (Abbildung 56).

Bereits ab Eisenkonzentrationen von mehr als 5 mg/L empfiehlt es sich, ein Absetzbecken zu errichten, da sich in diesem bereits 50...70 % des hydrolysierten Eisens ansammeln können. Die mittlere Aufenthaltszeit sollte so bemessen sein, dass sie wenigstens 48 Stunden beträgt. Bei geringeren mittleren Aufenthaltszeiten hat das hydrolysierte Eisen keine hinreichende Zeit um auszuflocken. In solchen Fällen besitzt das Absetzbecken keine Wirkung, da sich das Eisenhydroxyd

erst im Feuchtgebiet abgesetzt würde (WOLKERSDORFER 2011). Auch für netto azidisches Grubenwasser kann die Konstruktion eines Absetzbeckens vor dem konstruierten Feuchtgebiet unterbleiben, da keine ausreichende Menge an Eisenhydroxyd gebildet werden kann. Absetzbecken für Feststoffgehalte im Grubenwasser können für mittlere Aufenthaltszeiten von 3-4 Stunden berechnet werden.



Abbildung 56: Absetzteich an der ehemaligen Grubenwasserreinigungsanlage Straßberg/Harz. Die Grünfärbung wird durch suspendierten Kalk.

Außerdem sollten Absetzbecken räumlich vor einem konstruierten Feuchtgebiet errichtet werden, damit sich das schnell hydrolysierte Eisen nicht im konstruierten Feuchtgebiet absetzt – wo es schwer zu entfernen wäre – sondern bereits eine Stufe vorher. Wenn das Absetzbecken gut konstruiert ist, lässt sie der Eisenschlamm und die mitausgefällten Kationen recht einfach technisch aus dem Absetzbecken entfernen. Bei größeren Anlagen empfiehlt es sich, stets zwei parallel laufende Absetzbecken zu errichten, damit die Reinigungsanlage nicht stillsteht, wenn das Becken gereinigt werden muss.

6.10 Permeable reaktive Wände (Durchströmte Reinigungswände)

Permeable reaktive Wände sind vertikale *in situ* Systeme, die quer zum Grundwasserstrom in den Untergrund eingebracht werden und reaktive Materialien enthalten, um potentielle Schadstoffe zu entfernen. Ihr ursprünglicher Einsatzzweck waren organische Verunreinigungen, wurden aber für anorganische Schadstoffe weiter entwickelt. WAYBRANT ET AL. (1995) sowie BLOWES ET AL. (1995) setzten eine permeable reaktive Wand erstmals am Nickel Rim Bergwerk in Ontario (Kanada) ein, um Grubenwasser aus Aufbereitungsrückständen zu reinigen. Indem sie eine große Anzahl reaktiver Materialien testeten, gelang es ihnen, die Sulfat- und Eisenkonzentrationen des Wassers zu erniedrigen sowie den pH-Wert und das Redoxpotential zu erhöhen. Bei den chemisch physikalischen Prozessen, die im Substrat ablaufen, kann es sich um Sorption, Redoxreaktionen, oder um mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion handeln (z.B. BLOWES ET AL. 1995, ZOUMIS 2003; YOUNGER ET AL. 2003; NOUBACTEP 2010).

Permeable, reaktive Wände habe gegenüber anderen Reinigungsanlagen eine Anzahl von Vorteilen: in der Regel bedarf es keiner aufwändigen Technik zur Installation, der Energieverbrauch ist gering bis gar nicht vorhanden, die Reinigung des Grundwassers findet *in situ* statt ohne Anlagen an der Oberfläche betreiben zu müssen und der Eingriff in das Grundwasserregime ist in der Regel gering. Ein erheblicher Nachteil ist, dass die Reaktionsprodukte innerhalb des Reaktionskörpers die hydraulische Durchlässigkeit heruntersetzen und das Grundwasser den Reaktionskörper umströmen kann. Es ist daher eine sorgfältige Planung notwendig, um diesen Effekt weitgehend ausschalten zu können. Unter Berücksichtigung aller Vor- und Nachteile der Methode muss den permeablen reaktiven Wänden ein erhebliches Potential zur Behandlung kontaminierten Grundwassers eingeräumt werden, obgleich die Anzahl der publizierten und ISI-Thomson gelisteten Publikationen seit 2010 rückläufig sind. Über Langzeiterfahrungen mit den permeablen reaktiven Wänden Nickel Rim (Ontario, Kanada), Monticello (Utah, USA) und Fry Canyon (Utah, USA) berichten BLOWES ET AL. (2003). Sie gehen auch kurz auf die Grundlagen des Verfahrens ein.

In Europa gab es Feldexperimente mit bergbauverunreinigtem Grundwasser in Ungarn (ROEHL 2004), Spanien (GIBERT ET AL. 2004), Deutschland (SCHÖPKE ET AL. 2006) und in Großbritannien. Von diesen Systemen arbeitet am effektivsten die reaktive Wand in Shilbottle (England, Vereinigtes Königreich; SAMBORSKA ET AL. 2013; BOWDEN ET AL. 2005), wohingegen über die anderen Systeme kaum Details über ihre gegenwärtige Wirksamkeit vorliegen. Reaktive Materialien können beispielsweise Fe^0 , Kalkstein oder Kompost sein. Daneben gab es Experimente mit Flugasche oder mit Zementofenstaub und Hochofenschlacke (SARTZ 2010). Eines der Hauptprobleme von reaktiven Wänden ist, dass sie relativ schnell verrockern sodass der Auswahl von Material mit ausreichend großer hydraulischer Permeabilität eine große Bedeutung zukommt (MUNRO ET AL. 2004). Um die Verockerung zu vermeiden oder zu verlangsamen gibt es zahlreiche Strategien, die in der internationalen Literatur ausführlich diskutiert werden (z.B. BOLZICCO ET AL. 2003, ERMITE CONSORTIUM 2004, GOZZARD ET AL. 2005). Auch das verwendete Substrat kann die hydraulische Durchlässigkeit so weit herabsetzen, dass die Durchströmung nahezu unterbunden wird, wie die Versuchsanlage am Skadodamm in der Lausitz deutlich zeigte: „Die Versuche haben weiterhin gezeigt, dass die eingebrachten Wände hydraulisch dichtend wirken“ (SCHÖPKE ET AL. 2006, S. 171).

Zwischenzeitlich ist in Deutschland und der Europäischen Union der Patentschutz für permeable reaktive Wände am 2011-10-01 erloschen, da die Lizenzgebühr nicht mehr bezahlt wurde (Patent DE 692 31 983.2; Patentblatt 132 (5) 2012, S. 3194). Alle vorher errichteten Anlagen unterliegen streng genommen dem Patentschutz der Waterloo University, die sich sämtliche denkbare Verfahren von „Reaktiven Wänden“ oder „Funnel and Gate Systemen“ hat patentieren lassen (pers. Mitt. David BLOWES 2011).

6.11 Oxidationssysteme (Kaskaden, Belüfter, TROMPE)

Die meisten Metallhydroxyde sind in höheren Oxidationsstufen schwerer löslich als in niedrigen (STUMM & MORGAN 1996). Sauerstoff ist daher einer der wichtigsten Reagenzien bei den meisten Grubenwasserreinigungssystemen. Deshalb sollte Grubenwasser zunächst belüftet werden, bevor es in eine Reinigungsanlage geht. Dies gilt bis auf anoxische Karbonatkanäle praktisch für alle Anlagensysteme. Grund dafür ist, dass Eisen oftmals in der reduzierten Spezies (Fe^{2+}) vorliegt, wenn es aus dem Bergwerk fließt und in die oxidierte Spezies Fe^{3+} oxidiert werden muss (GUSEK & FIGUERA 2009, p. 90f). Gleicher gilt für Mangan. Durch die unterstützende Wirkung der Oxidation lassen sich Grubenwasserreinigungsanlagen effektiver betreiben und es lassen sich Kosten einsparen.

Wasser kann maximal etwa 10 mg/L Sauerstoff lösen. Um daher Eisenkonzentrationen von mehr als ca. 50 mg/L zu oxidieren, muss das Grubenwasser oxidiert werden. Dies kann durch aktive Belüftung, Kaskaden (Abbildung 57) oder chemische Reagenzien (z.B. Wasserstoffperoxid, Ozon) erreicht werden (YOUNGER ET AL. 2002, S. 278). Während Fe^{2+} einen pH-Wert von etwa 8,5 benötigt um in hinreichender Quantität auszufallen, langt für Fe^{3+} bereits ein pH-Wert von etwa

7 – und dieser lässt sich in passiven Systemen durchaus einstellen (Abbildung 26; Tabelle 13). Stark netto alkalisches Grubenwasser kann sogar ausschließlich mit Belüftung und einem Absetzbecken passiv gereinigt werden (CRAVOTTA 2007). Wichtig dabei ist, dass die Hydrolyse von Eisen pro Mol Eisen 2 Protonen freisetzt. Sollte das Grubenwasser bereits stark sauer sein, dann erreicht alleine die Belüftung keinen positiven Effekt, sondern erniedrigt sogar den pH-Wert.

Eine weitere, patentierte, passive Oxidationsmethode für Grubenwasser ist ein Wasser-Kalk-Mischer in Verbindung mit einer Wassertrommel („Trompe“; LEAVITT 2011). Dabei handelt es sich um einen Apparat ohne bewegliche Teile, in dem durch herabfallendes Wasser Luft aus seitlichen Öffnungen angesaugt und über die „Trommel“ als Druckluft abgegeben wird (BUFF 1851; VEITH 1870/1871, S. 561). Wassertrommeln zur Belüftung von Grubenwasser werden derzeit in den beiden passiven Systemen Curley im Fayette County und dem North Fork im Allegheny County eingesetzt (beide in Pennsylvania, USA; LEAVITT ET AL. 2012; LEAVITT ET AL. 2013).



Abbildung 57: Oxidationskaskade des Ventilatorstollens an der Leitzach, Oberbayern.
Durchfluss etwa 2 m³/min. Breite des Kanals etwa 1 m.

Ein zusätzlicher, positiver Effekt der Belüftung ist die Freisetzung von CO₂ und damit einhergehend eine Anhebung des pH-Werts. Viele Grubenwässer enthalten erhebliche Mengen an „gelöstem“ CO₂ und alleine die Belüftung kann dieses entfernen und den pH-Wert anheben (z.B. YOUNGER ET AL. 2002, p. 279f; JARVIS 2006; CRAVOTTA 2007; JANNECK ET AL. 2007; KIRBY ET AL. 2009; PETRITZ ET AL. 2009; GERONI ET AL. 2009; GERONI 2010; GERONI ET AL. 2011).

7 Alternative Methoden zum Management von Grubenwasser

7.1 Gedanken über alternative Methoden, deren Anwendung im deutschen Sprachraum und ein Grubenwasserinventar

Alternative Methoden zur Reinigung von Grubenwasser sind Methoden die sich weder als aktive noch passive Methoden klassieren lassen. Frühere Autoren haben unter dem Kapitel „alternative Methoden“ oftmals Membrantechnologien, Ionenaustausch oder elektrochemische Methoden verstanden. Ich habe mich allerdings dazu entschlossen, diese in die Gruppe der aktiven Methoden einzugliedern. Was bleiben also für „alternative Methoden“? Streng genommen keine, wenn wir einmal von den zahlreichen interessanten Vermeidungsstrategien absehen. Diese jedoch sind nicht der Gegenstand des vorliegenden Handbuchs. Bleibt folglich Einzig das „Nichtstun“ als Behandlungsstrategie übrig. Wobei „Nichtstun“ nicht ganz korrekt ist, denn es sind zwei Partner beteiligt, von denen einer etwas „tut“ und der andere ihm dabei über die Schulter sieht: die natürlichen Vorgänge und der Mensch der die Vorgänge mit seinem Möglichkeiten überwacht. Damit wären wir bei „natürlicher Selbstreinigung“ [*natural attenuation*] oder „überwachter natürlicher Selbstreinigung“ [*monitored natural attenuation*] angelangt. Andere Übersetzungen lauten „natürlicher Rückhalt“ oder „kontrollierte Selbstreinigung“ – doch wieso sollten wir einen ursprünglich Deutschen Begriff der aus den USA wieder über den Atlantik zurück zu uns kam nicht verwenden, so wie ihn Max von Pettenkofer 1891 eingeführt hat. Ich möchte damit weder die unsägliche Diskussion der 1890er Jahre noch die der 1990er Jahre heraufbeschwören, wo „Selbstreinigung“ gelegentlich als eine Aufforderung zum Zurücklehnen-und-warten-bis-die-Natur-das-Problem-selbst-löst verstanden wurde – tatsächlich hatte das Konzept von Pettenkofer auch erhebliche negative Auswirkungen auf die Fließgewässer, da man zunächst glaubte, der Fluss würde das Problem ohnehin lösen (daher verwende ich auch den Begriff „natürliche Selbstreinigung“ und nicht „Selbstreinigung“ von Pettenkofer). Im Gegenteil: es soll heißen, dass wir in bestimmten Gebieten der Natur die Reinigung unsere Grubenwässer überlassen können; die Abwasserbehandlung hat uns das über Jahrhunderte vorgemacht als die Frachten aus Kläranlagen noch kleiner waren, es kaum Industrie gab und die Vorflut als eine Art Bioreaktor angesehen wurde (Stichworte: *Cloaca Maxima* oder „müde Brachfelder“; HETTERSDORF 1908; PLATNER 1929). Diese Vorgehensweise wird heute in der Regel einen Konflikt mit bestehenden Gesetzen hervorrufen, aber wegschauen (z.B. Schwefelstollen im Selketal) oder umdefinieren („natürlich austretende Quelle“) hilft an dieser Stelle auch nicht weiter. Statt aber jede Kontamination durch Grubenwasser, bei der man eines Verursachers habhaft wird, zu sanieren, sollte das wenige Geld, das wir zur Verfügung haben, vielmehr auf die Grubenwasseraustritte mit großen Frachten konzentriert werden.



Abbildung 58: Natürliche Selbstreinigung am Beispiel eines Grubenwasseraustritts in Bayern (Phillipstollen an der Leitzach). Links: Austritt aus dem verbrochenen Stollenmundloch; Mitte: Nach einem Fließweg von 5 m, Rechts: nach einem Fließweg von 20 m. Schon kurz nach dem Zulauf in die Vorflut Leitzach lässt sich visuell kein Eisen mehr feststellen.

Natürliche Selbstreinigung stellt folglich eine Alternative zu den heute bei der Reinigung von Grubenwasser üblichen *pump-and-treat*-Methoden dar. Sie bedarf jedoch einer umfassenden Untersuchung der jeweiligen Austrittsstelle auf der Basis von allgemein akzeptierten Kriterien, die es für Grubenwasseraustritte bislang nicht gibt. Anhand einer Art Checkliste ließe sich dann verhältnismäßig schnell herausfinden, ob ein Grubenwasseraustritt umfassend gereinigt werden muss. Alle Grubenwasseraustritte aber, bei denen eine nachhaltige Schädigung der Vorflut oder des Grundwassers vermutlich nicht eintritt, können dann entweder der natürlichen Selbstreinigung überlassen (Abbildung 58) oder mittels passiver Reinigungstechnologien behandelt werden. Am Nebeneinander der beiden Begriffe mögen Sie ersehen, das „natürliche Selbstreinigung“ nicht mit „passiver Reinigung“ gleichzusetzen ist. Außerdem sind, anderes als die von v. Pettenkofer betrachteten organischen Schadstoffe, die (Halb)-Metalle aus dem Grubenwasser nicht etwa aus dem Stoffkreislauf entfernt – sondern lediglich in einer unschädlicheren Form fixiert oder stark verdünnt.

Nun kommen wir aber in ein rechtliches Spannungsfeld. Sobald die zuständige Wasserbehörde offiziell von einem Grubenwasseraustritt erfährt, ist sie verpflichtet zu handeln (jetzt zetteln Sie bitte keinen Shitstorm gegen Wasserbehörden an und bombardieren sie mit den Koordinaten von Grubenwasseraustritten – lassen Sie uns sachlich bleiben). Ein Beispiel. In der Nähe von Gernrode am Harz gibt es einen Grubenwasseraustritt, der bereits seit geraumer Zeit seine Vorflut verunreinigt (ANDERS 2002; WOLKERSDORFER ET AL. 2003). Bei einem der Behördengespräche, an dem ich teilnahm, wollte der Besitzer des Grubenwasseraustritts wissen, mit welchen Grenzwerten er zu rechnen habe, wenn er das Wasser reinige und bat die schräg gegenüber sitzende zuständige Behördenvertreterin um eine Zahl. Diese sagte jedoch, sie könne erst eine Zahl nennen, wenn er einen Antrag auf Reinigung stelle. Woraufhin der Besitzer die übergeordnete, daneben sitzende Wasserbehörde fragte. Diese verwies jedoch darauf, dass sie nicht berechtigt sei, solche Zahlen festzulegen, das dies von der nachgeordneten Behörde zu erledigen sei. Woraufhin der Besitzer sich zurücklehnte und sagte, dann stelle er eben keinen Antrag und lasse das Wasser einfach raus laufen, denn dann sei auch nicht offiziell bekannt, dass dort Grubenwasser in die Vorflut laufe – dabei war er bereit, eine passive Anlage zu installieren, die den Chemismus verbessert und die Vorflut weniger belastet hätte. Aus rechtlicher und behördlicher Sicht verlief die Diskussion korrekt. Aber sollten wir uns nicht ein Beispiel an den USA nehmen, wo es durchaus erlaubt ist, anstatt gar nichts zu unternehmen, wenigstens ein bisschen zu reinigen – dies bedeutet Kooperation und Diskussion unter allen Beteiligten und den Mut weniger ausgetretene Pfade zu beschreiten. Es gibt in den USA beispielsweise hunderte von staatlich unterstützten privaten Gruppen von Freiwilligen, die sich zusammenschließen, um Grubenwasser passiv und gelegentlich auch aktiv zu reinigen (nur vier wahllose Beispiele von vielen sind die *Massachusetts Water Watch Partnership*, eine Art Dachvereinigung von Freiwilligenorganisationen zur Gewässerüberwachung, das *Adopt Your Watershed* Programm der US Umweltbehörde, das *Citizens' Volunteer Monitoring Program* in Pennsylvania oder der *Animas River Stakeholders Group*; Abbildung 59). Sollte Ihnen hier der Gedanke „dort ist ja auch alles anders“ kommen, dann lassen Sie es uns eben noch anders machen und nach einer annehmbaren gemeinsamen Lösung suchen.

Wir haben in den meisten deutschsprachigen Ländern noch kein umfassendes Inventar von Grubenwasseraustritten, so wie in manchen Wassereinzugsgebieten Großbritanniens oder der USA. Eine Ausnahme sind Nordrhein-Westfalen und Sachsen, die in dieser Hinsicht teilweise bereits weit fortgeschritten sind. Entgegen der Datenbank von Nordrhein-Westfalen mit mehreren Tausend Einträgen, finden sich in der unpublizierten Stollendatenbank von Sachsen lediglich 87 Einträge. Keiner der Einträge in der sächsischen Datenbank ist als „problematisch“ anzusehen (Tabelle 17). Folglich haben wir, abgesehen von Nordrhein-Westfalen (HEITFELD ET AL. 2012), bislang auch keine Priorisierung der Grubenwasseraustritte, die es uns ermöglichte, die großen Probleme zu erkennen und gemeinsam zu lösen (z.B. JARVIS ET AL. 2012). Es geht dabei keineswegs darum, mit dem Finger auf den Verursacher zu zeigen, sondern es geht darum, unsere Umwelt vor vermeidbaren negativen Auswirkungen zu schützen. Ohne ein umfassendes Inventar der möglicherweise mehreren tausend Grubenwasseraustritte mit einer Risikobewertung, wird dies ein schwieriges Unterfangen und wir werden den dort einsetzbaren alternativen Methoden der

Grubenwasserreinigung vermutlich weniger aufgeschlossen gegenüber stehen. Eine ganz ähnliche Forderung gab es bereits 1876 Seitens des „Ausschuß des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege“, der Normen über die zulässige Verunreinigung von Fließgewässern einförderte, die auf den Erkenntnissen v. Pettenkofer zur natürlichen Selbstreinigung beruhen sollten (Brockhaus, 14. Auflage, Stichwort ‚Gesundheitspflege‘, S. 379f). Zwar gibt es in etlichen Bundesländern Altbergbaukataster von Bergbauvereinen, anderen Privatinitiativen oder Wiki-basiert, aber solange diese „Angst“ vor „Schwarzfahrern“ haben, die die Stollen zerstören könnten oder sich die Altbergbauinteressierten mit den Speleologen oder Fledermausschützern nicht einig werden, werden diese Initiativen ihre Datenbanken weder den Behörden noch den Forschenden zur Verfügung stellen. Eine dieser Initiativen hat Deutschlandweit 125 Grubenwasseraustritte zusammengestellt, die weitgehend als problematisch angesehen werden können. Davon liegen 23 in Sachsen und nur sechs davon tauchen in der vorgenannten Stollendatenbank auf. Sie ist leider bislang ebenfalls nicht publiziert.



Abbildung 59: William Simon (links mit Gehstock) Koordinator der *Animas River Stakeholders Group* (Colorado, USA) erklärt interessierten Fachkollegen die Arbeit einer Gruppe Freiwilliger bei der Sanierung von Gewässern, die durch Sauerwässer aus dem ehemaligen Goldbergbau kontaminiert sind.

Tabelle 18: Ausgewählte Leitparameter der Sächsischen Stollendatenbank (aktualisiert bis 2009).

Parameter	Einheit	n	\bar{x}	Histogrammaxima
pH-Wert	–	205	6,4	4,6; 6,5; 7,4
Elektrische Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	192	99	200; 400; 600; 850
Sulfat	mg/L	198	396	70; 220
Eisen gesamt, gefiltert	mg/L	61	0,09	–

Sollten Sie nun ein umfassendes deutschsprachiges Grubenwasserinventar planen, seien Sie an dieser Stelle gewarnt. Zunächst sollten Sie den Begriff Kataster vermeiden, denn dies hat den negativen Beigeschmack von Altlastenkataster und wird eine Reihe von Interessensgruppen der Bergbauindustrie auf den Plan rufen. Das wollen Sie nicht, denn ohne die Unterstützung der Industrie werden Sie schwerlich an alle erforderlichen Daten gelangen. Dann sollten Sie vermeiden, sich zu intensiv an die zahlreichen historischen Bergbauvereinigungen anzulehnen, denn dort besteht die Angst, dass Betonmischer angefahren kommen

und die von Ihnen als problematisch klassierten Grubenwasseraustritte unzugänglich verschließen. Außerdem bietet es sich an, nicht zu eng mit Fledermausschützern zusammen zu arbeiten, denn dies hat zur Folge, dass Sie sich Betretungsverbote für Erbstollen einhandeln. Und die Speläologen wollen vermeiden dass Sie Speläotheme zerstören. Was Ihnen also bleibt, um Ihr Inventar zusammenzustellen, sind Literaturstudien in verstaubten, von Säure bereits angefressenen Büchern, ein paar gute Freunde in Bergbaubetrieben, Altbergbauvereinen, Fledermausschützern und unter Speläologen sowie eine oder besser noch zwei breite Schultern – nennen Sie es einmal zusammengefasst ‚Stehvermögen‘.

Abschließend ein weiterer Blick in die Geschichte, um zu zeigen, woher der Begriff Selbstreinigung ursprünglich stammt. In der 14. Auflage des Brockhaus aus den Jahren 1894...96 steht zum Stichwort ‚Flußverunreinigung‘ (S. 945f):

„... Nicht jeder Fluß wird durch die ihm zugeführten Abwässer verunreinigt. Es giebt Flüsse, in die seit Jahrzehnten ununterbrochen der Unrat eines ganzen Landes, wie z. B. in den Nil, gelangt, ohne daß jemals eine Flußverunreinigung zu stande kommt. Der Tiber hat jahrhundertelang die Schmutzwässer der Stadt Rom aufgenommen, ohne daß das Wasser eine sichtbare Verunreinigung erfahren hat. Es röhrt dies davon her, daß jeder Fluß die Fähigkeit hat, einen großen Teil des Unrats zu verarbeiten, sich gewissermaßen selbst wieder zu reinigen. Notwendigerweise muß der Fluß zur Selbstreinigung eine genügende Länge sowie eine entsprechende Wassermenge und Bewegungsgröße haben. Übrigens kann auch ein hochgradig verunreinigter Fluß, wenn ihm nur eine gewisse Zeit zur Reinigung gelassen wird, sich wieder völlig reinigen, wie die Seine beweist, die bei Meulan, 70 km unterhalb Paris, wieder reines Wasser führt. Seit längerer Zeit hat man sich bemüht, festzustellen, wie viel Unrat man einem Flusse übergeben darf, ohne seine selbstreinigende Kraft zu überschreiten. Pettenkofer ist der Ansicht, daß eine Flußverunreinigung dann nicht zu befürchten ist, wenn die Wassermenge des Flusses mindestens fünfzehnmal so groß als die Abwässermenge ist, ferner wenn die Stromgeschwindigkeit im Fluß nicht geringer ist als die in den Abwässerkanälen, weil sonst Gelegenheit zur Ablagerung und Schlammbildung gegeben ist. Reicht die selbstreinigende Kraft des Flusses nicht aus, ist er wegen zu geringer Geschwindigkeit, zu geringer Wassermenge u. s. w. in Gefahr, dauernd verunreinigt zu werden, so dürfen die Abwässer ihm nur im gereinigten Zustand, nachdem sie durch Filter-, Klär- und Rieselanlagen gegangen sind, übergeben werden. Diese Ansicht von Pettenkofer hat auch der Deutsche Verein für öffentliche Gesundheitspflege sich zu eigen gemacht, und nach diesem Grundsatz ist das Reichsgesundheitsamt in einigen Fällen, wo es sich um Begutachtung der Zulässigkeit direkter Einleitung von Abwässern in öffentliche Wasserläufe handelte, verfahren.“

7.2 Kontrollierte Natürliche Selbstreinigung

Mit Abstand die häufigste alternative Managementmethode für Grubenwasser ist die natürliche Selbstreinigung – wobei sie meist ungeplant ist. Bei der natürlichen Selbstreinigung handelt es sich um keine Reinigungsmethode *per se*, sondern um natürliche Prozesse, die bereits seit Anbeginn der Menschheit für anthropogene Verunreinigungen „verwendet“ werden. Bei dem Prozess laufen ausgehend von der Schadstoffquelle entlang des Transportweges physikalische, chemische und biologische Prozesse ab, die in der Regel eine Verminderung der Schadstofffracht oder der Konzentration nach sich ziehen (WIEDEMEIER ET AL. 1999, S. 2f). Dies führt zur Verringerung der (Halb)-Metalle und anderer potentieller Schadstoffe in der mobilen Phase, z.B. dem Wasser, und oftmals zu einer Anreicherung oder Umlagerung in der immobilen Phase wie dem Boden oder dem Gestein. Wenn die Anreicherung an (Halb)-Metallen in nicht anthropogen beeinflussten metallreichen Wässern groß ist und die verfügbare Zeit lange genug, führt dies zur Bildung von Erzvorkommen, wie den Uran Roll-Front-Lagerstätten oder Goldnuggets. Durch Metabolismus können jedoch organische oder anorganische Schadstoffe auch in Stoffe umgewandelt werden, die problematischer sind als die Ausgangsstoffe (z.B. Methylierung von Quecksilber; STUMM & MORGEN 1996, S. 628f; WIEDEMEIER ET AL. 1999; BLOWES ET AL. 2003). Außerdem werden die (Halb)-Metalle aus dem Grubenwasser nicht „entfernt“, sondern in anderer Form z.B. als Kopräzipitat

fixiert oder verdünnt. Dies ist zu berücksichtigen, wenn die Reinigung von Grubenwasser vollständig der Natur überlassen werden soll.

Im Zusammenhang mit der natürlichen Selbstreinigung von Grubenwässern hat sich auch der Begriff „First Flush“ etabliert (Kapitel 3.2.6). Dabei handelt es sich allerdings nicht um die Selbstreinigung des Grubenwassers nachdem es die Vorflut erreicht hat, sondern um Vorgänge innerhalb des Bergwerks (Abbildung 60). Dieser Prozess führt zu einer Verminderung der Konzentrationen fast aller als problematisch angesehenen Ionen im Grubenwasser und ist im Wesentlichen von der Infiltration frischen Wassers, der hydraulischen Leitfähigkeit des Grubengebäudes und den geologisch-mineralogischen Verhältnisse abhängig. Je weiter der Prozess des First Flush hinter dem Mundloch fortgeschritten ist, umso leichter lassen sich Maßnahmen vor dem Mundloch als kontrollierte natürliche Selbstreinigung durchführen.

Kontrollierte natürliche Selbstreinigung wurde erstmals im Zusammenhang mit der Sanierung von Grundwasserschäden verwendet. Es zeigte sich nämlich, dass die im Untergrund ablaufenden chemisch-physikalisch-biologischen Prozesse in der Lage sind, organische Schadstoffe abzubauen und anorganische Schadstoffe in weniger mobile Phasen überzuführen (WIEDEMEIER ET AL. 1999; COMMITTEE ON INTRINSIC REMEDIATION ET AL. 2000). Die Methode wurde dann auch auf die Sanierung anderer Altlasten oder Bergbaurückstände übertragen (BEKINS ET AL. 2001), wobei dort vor allem die Pufferung des pH-Werts, Neutralisierung der Säuren, Fällungsreaktionen, Sorption sowie Verdünnung relevant sind (WILKIN 2007). Im Zusammenhang mit Grubenwasser erscheint der Begriff „natural attenuation“ erstmals 1994 im Titel zweier Beiträge von WEBSTER ET AL. (1994) und KWONG & VAN STEMPVOORT (1994). Zuvor hatten KWONG & NORDSTROM (1989) bereits über „attenuation“ von Grubenwasser geschrieben. Seitdem hat sich der Begriff auch in Publikationen über die Reinigung von Grubenwasser etabliert und die Anzahl der Publikationen zu diesem Thema hat seit 1994 stetig zugenommen (zuletzt beispielsweise in SAHOO ET AL. 2012). Eine umfassende Bewertung und Darstellung der Methode hat WILKIN (2007) vorgenommen und seither hat die U.S. Umweltbehörde drei Handbücher dazu publiziert (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2007a, 2007b, 2010), die in jedem Fall von kontrollierter natürlicher Selbstreinigung zu Rate gezogen werden sollten. Bislang gibt es jedoch in Europa keine große Zahl von Grubenwasseraustritten, die formal der kontrollierten natürlichen Selbstreinigung unterliegen.

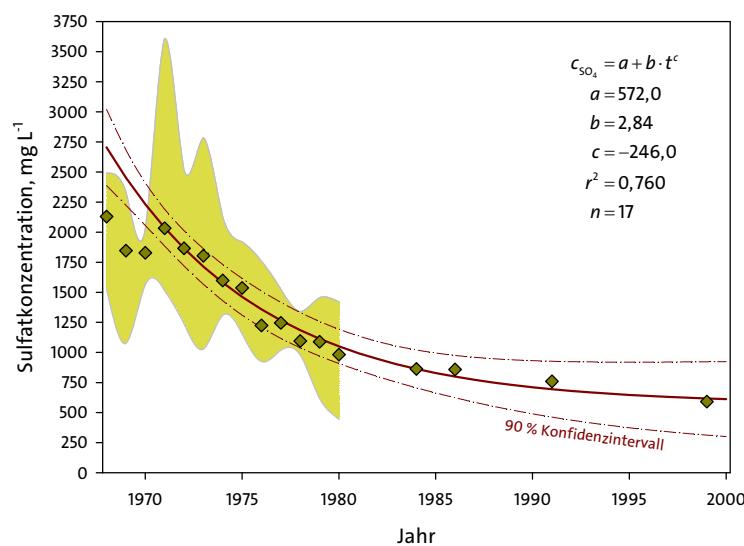


Abbildung 60: Natürliche Selbstreinigung (natural attenuation, First Flush) am Buttonwood Stollen, einem der Hauptaustritte von Grubenwasser im Wyoming Becken von Ost-Pennsylvanien, USA (aus WOLKERSDORFER 2008, verändert nach LADWIG ET AL. 1984 und ergänzt mit Daten der USGS Wasserdatenbank; für die Zeit nach 1980 lagen nur vier Einzelmessung vor, sodass sich keine Minimal- und Maximalflächen darstellen ließen).

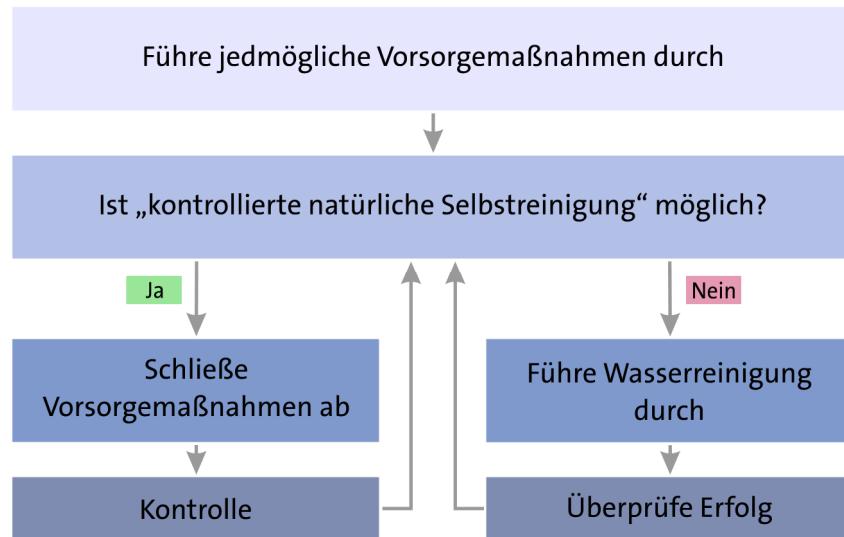


Abbildung 61: Entscheidungsbaum für kontrollierte natürliche Selbstreinigung (nach ERMITE CONSORTIUM 2004).

Kontrollierte natürliche Selbstreinigung geht einen Schritt weiter als die natürliche Selbstreinigung und stellt damit tatsächlich eine Reinigungsmethode für Grubenwasser dar. SKINNER (2009) hat dies beispielsweise für Südafrika dargelegt. Er charakterisiert die Methode wie folgt: „regelmäßige Kontrollmessungen um zu belegen dass die Auswirkungen auf die Vorflut bekannt sind und überwacht werden [Routine monitoring to demonstrate that there is a managed impact on the water resources]“. Diesen Ansatz haben bereits ERMITE CONSORTIUM (2004) herausgearbeitet und grafisch dargestellt (Abbildung 61). Selbst wenn die Kontrolle ausschließlich aus einer visuellen Überprüfung des Grubenwasseraustritts bestehen sollte, darf sie nicht außer Acht gelassen werden, um den Erfolg der kontrollierten natürlichen Selbstreinigung zu überwachen. Wichtig ist, dass der Entscheidungsprozess iterativ abläuft, wie die rückweisenden Pfeile im linken Teil der Grafik zeigen. Kontrollierte natürliche Selbstreinigung ist folglich keine für immer abgeschlossene Maßnahme, sondern kann zu einer aktiven oder passiven Reinigung führen, wenn der Wasserchemismus nicht mehr den Güteanforderungen an die Vorflut oder das Grundwasser genügt. Es gibt immer wieder Beispiele, bei denen sich der Chemismus des Grubenwassers änderte, was sich nur durch regelmäßige Kontrollmessungen oder Begehungen feststellen lässt (z.B. RENTON ET AL. 1988; YOUNGER 1997; SKOUSEN ET AL. 2002; YOUNGER & BANWART 2002)

Wie die Abbildung zeigt, darf die natürliche Selbstreinigung auf keinen Fall ein Argument dafür sein, dass nichts getan wird. Am Anfang stehen zunächst hydrogeologische und hydrogeochemische Untersuchungen sowie gegebenenfalls numerische Modellierungen, um eine zuverlässige Aussage zum Selbstreinigungspotential der Vorflut oder der Boden nachweisen zu können. Folgende – vereinfachte – Vorgehensweise böte sich an und könnte in der Art einer Checkliste abgearbeitet werden:

- Entwicklung eines konzeptionellen Modells der Grubenwasserzuflüsse und ablaufender Mechanismen
- Hydrogeochemische Bestandsaufnahme des Zuflusses
- Hydrogeochemische Bestandsaufnahme oberstromig und nach vollständiger Durchmischung abstromig des Zuflusses
- Durchflussmessungen um die Fachten errechnen zu können
- Geologische Beschreibung des Umfeldes
- Lagerstättenkundliche Daten
- Historie des Bergwerks
- Hydrogeologische Verhältnisse

- Beschreibung der Biozönose ober- und abstroming (Ökologie)
- Bewertung auf der Basis eines allgemein akzeptierten Klassierungsschemas

Selbstverständlich ließe sich die Vorgehensweise beliebig erweitern und verkomplizieren. Beispielsweise haben TURNER ET AL. (2011) GIS-basierte Bewertungsabläufe vorgeschlagen, die jeweils auf Wassereinzugsgebiete bezogen sind und auf einem umfangreichen Kriterienkatalog beruhen (die Wassereinzugsgebiete im Vereinigten Königreich sind deutlich kleiner als die in den deutschsprachigen Ländern). Eine derartige Maßnahme erweist sich als geeignet, wenn zusätzlich zur Beurteilung eine Zuordnung zu potentiellen Reinigungsverfahren vorgenommen werden soll, wie es REES ET AL. (2004) für Wales gezeigt haben.

Bereits seit Ende der 1960er und Anfang der 1970er Jahre ist bekannt, dass saure Tagebaurestseen durch natürliche Prozesse ihre Wasserqualität verbessern können (KING ET AL. 1974). Dabei spielen zwei wesentliche Prozesse eine Rolle: die Zeit und die Zufuhr an organischem Material, beispielsweise in Form von Blättern oder Gras. KING ET AL. (1974) beschreiben in einem reviewartigen Artikel, dass die dabei ablaufenden Prozesse in Mikrokosmen intensiv studiert wurden. Es ließ sich nachweisen, dass sulfatreduzierende Bakterien die natürlichen Reinigungsprozesse hervorrufen. In den Mikrokosmen liefen die gleichen Prozesse ab, wie in den untersuchten Tagebaurestseen: Erhöhung des pH-Werts bei gleichzeitiger Erniedrigung der Sulfat- und Eisenkonzentrationen und der Basenkapazität. Weiterhin konnte in den Studien gezeigt werden, dass ein Teil der Erniedrigung der Basenkapazität auf das Ausgasen von Schwefelwasserstoff zurück zu führen ist. Von den untersuchten organischen Materialien erwiesen sich lediglich frische, grüne Blätter als wenig geeignet, da sich Bedingungen wie in einem Sumpf einstellten: braunes Wasser und pH-Werte um die 5. Am besten eignen sich Substrate mit niedrigen Stickstoff- und Phosphorgehalten. Sie kommen zu dem Schluss, dass der natürlich ablaufende Prozess in einem See durch den Einbau von Mikromilieus (Umfassungen) und die Zugabe von organischem Material unterstützt werden kann. Außerdem ließe sich der Prozess durch die Zugabe von Kalk weiter unterstützen – ein Vorgehen, das üblicherweise mit „enhanced natural attenuation“ bezeichnet würde (Details in Kapitel 8.1.3).

CIDU ET AL. (2011) zeigen, dass natürliche Selbstreinigung nicht immer hinreichend groß ist, um die Schadstofffrachten aus Grubenwässern auf ein akzeptables Maß zu reduzieren. Obwohl das Bergwerk Monteveccchio auf Sardinien (Italien) seit 15 Jahren geflutet ist, treten besonders nach Starkniederschlägen erhebliche Frachten an Schadstoffen auf. Selbst Verdünnung und Ausfällungsvorgänge sind bei solchen Ereignissen nicht in der Lage, die Frachten zu verringern. Während Fe, Al, und Pb bei normaler Abflussituationen bereits nach 2...4 km deutlich niedrigere Konzentrationen aufweisen und As vermutlich durch Kopräzipitation erniedrigt wird, lassen sich von anderen Metallen (Zn, Cd, Mn, Ni) noch in 8 km Entfernung von den Stollenportalen erhöhte Gehalte und niedrige pH-Werte nachweisen. Erst danach steigt der pH-Wert auf über 6...7 an und die Konzentrationen dieser Metalle gehen erwartungsgemäß zurück.

In Fällen wie dem sardischen Bergwerk Monteveccchio wäre kontrollierte natürliche Selbstreinigung keine Lösung, das ökologische Gleichgewicht nachhaltig zu schützen. Wenn sich jedoch nach einer gewissen Zeit durch den charakteristischen First Flush Effekte eingestellt haben, wie sie in Abbildung 60 zu sehen sind, kann diese Vorgehensweise durchaus eine ökologisch akzeptable Lösung darstellen.

Doch wo in den deutschsprachigen Ländern finden sie Anwendung? Soweit mir bekannt ist nirgends. Die Gründe dafür habe ich oben dargelegt: sobald einer Behörde offiziell bekannt ist, dass ein Problem existiert, müsste sie handeln und eine geeignete Maßnahme zur Reinigung des Grubenwassers anordnen. Selbst beim Burgfeyer Stollen in der Eifel (dem frachtreichsten Erbstollen Deutschlands mit täglich bis zu 50 t an (Halb-)Metallen; z.B. MAIR 2002, HEITFELD ET AL. 2012) oder Wilhelm Erbstollen in Schwaz, Tirol (dem antimonreichsten Grubenwasseraustritt Österreichs; z.B. MILLEN 2003, WOLKERSDORFER & WACKWITZ 2004) wird keine kontrollierte natürliche Selbstreinigung betrieben, sondern lediglich eine natürliche austretende Quelle überwacht.

7.3 Änderung der Abbaubedingungen

Wie am Eingang des Kapitels dargelegt, gehören die Änderungen der Abbaubedingungen nicht zu einer Methode, das Grubenwasser zu reinigen. Allerdings kann eine Änderung erhebliche Auswirkungen auf die Wasserqualität haben – und führt letztendlich zu einer Verringerung der Reinigungskosten des Grubenwassers. Bislang allerdings steht die Förderung des Rohstoffs auf dem preiswertesten Weg zumeist im Vordergrund und der Reinigung des Grubenwassers wird nur am Ende des Pumpenstranges oder des Erbstollens ein Augenmerk geschenkt. Dabei gibt es durchaus andere Lösungen um die Wasserqualität zu verbessern.

MENTZ ET AL. (1975) haben untersucht, wie sich die Abbauweise auf die Wasserqualität nach dem Ende des Abbaubetriebs auswirken. Sie konnten am Beispiel der Yorkshire und Shoff Zechen (Clearfield County, Pennsylvania, USA) nachweisen, dass die Wasserqualität von Bergwerken, die mit dem Einfallen der Flöze vorgerichtet waren, bessere Wasserqualitäten aufweisen, als die gegen das Einfallen vorgerichteten. Dies hatten an diesen beiden Zechen bereits COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA (1973, S. 124f) festgestellt. Gleichermaßen lässt sich auch aus dem Vergleich von Tiefbauen über Schächte und Stollen zeigen. Sofern zwischen den Schächten kein guter hydraulischer Kontakt besteht, kommt es im untertägigen Bergwerk zum Abschluss des Disulfids vom Luftsauerstoff und die Verwitterungsraten fallen ungleich geringer aus als in Stollenbergwerken, bei denen die Disulfide ständig mit dem Luftsauerstoff in Kontakt stehen.

In ihrem Konzept zum Bergwerk 2030 kommen auch FORSSBERG ET AL. (2010, S. 9) zu dem Schluss, dass „die Verbesserungen in der Produktion ... sogar zu noch niedrigeren Emissionen in das Wasser und die Luft“ führen. Außerdem werden „innovative Lösungen ... entwickelt, um die Umweltauswirkungen von Abfällen noch lange nach dem Schließen der Mine abzuschwächen“. Wir wissen noch nicht mit absoluter Sicherheit, wie solche Lösungen im Jahr 2030 aussehen könnten, aber jeder Schritt dorthin ist ein Schritt zur Verbesserung der Umwelt.

Und letztendlich führt auch das Abraummanagement zu einer Verbesserung der Wasserqualität, wenn dem pyrithaltigen Abraum alkalisches Material beigemengt wird oder wenn bekanntermaßen pyrithaltiger Abraum so gelagert wird, dass die Umweltauswirkungen möglichst gering ausfallen (z.B. MILLER ET AL. 1990; WISOTZKY 2003; MERKEL 2005; LENGKE ET AL. 2010). Ähnliche Konzepte existieren auch bei der MIBRAG, ber publikationen

7.4 Biometallurgie, Geobiotechnologie oder Biomimetik

Mikroorganismen spielen im Zusammenhang mit Grubenwasser schon seit jeher eine bedeutende Rolle und RAWLINGS (2005) hat zwischen den Begriffen Biooxidation für diese und Biolauung für die Gewinnung von Metallen unterschieden. Unter Biometallurgie oder Geobiotechnologie werden alle Verfahren verstanden, die mithilfe biotechnischer Methoden durch Biolauung (*bioleaching*) gezielt Metalle aus Erzen oder Grubenwasser extrahieren.

Eine der ersten deutschsprachigen Publikationen erschien 1961 (MARCHLEWITZ ET AL. 1961) und untersuchte einerseits die Toleranz von *Acidithiobacillus* gegenüber Eisen, Kupfer und Zink sowie die Laugungseigenschaften von drei *Acidithiobacillus*-Stämmen auf Kupfererze. Sie konnten einerseits zeigen, dass die Metalltoleranz vom Bakterienstamm abhängig ist und dass die Laugung von Metallen in Wässern mit *Acidithiobacillus* gegenüber sterilen Problem verstärkt abläuft. EBNER & SCHWARZ (1973) untersuchten ob es möglich sei, Uranerze mithilfe von Bakterien zu laugen. 1980 schrieb BOECKER (1980) über die „Metallgewinnung mit Hilfe von Bakterien“ und im Rammelsberg bei Goslar sowie am Bergbau Kleinkogel bei Brixlegg in Tirol gab es *in situ*-Versuche zur mikrobiellen Laugung von Erzen (BEYER 1986; BRUNNER ET AL. 1993). Ein Artikel in der Zeit, der 1985 erschien, stellte die Entwicklung im Hinblick auf Metallgewinnung und Entschwefelung von Kohlen dar (KEMMER 1985). Gerade dieser Zeitungsartikel zeugt von einem hohen Enthusiasmus der damals beteiligten Wissenschaftler und Bergwerksverantwortlichen. Obwohl LUNDGREN & SILVER (1980) schreiben, dass die Bakterien in der Zukunft eine Revolution im Metallbergbau hervorrufen würden, ist die Zahl der aktuellen Anwendungen bislang allerdings hin-

ter den Erwartungen zurück geblieben. Zur Sanierung von Aufbereitungsrückständen führten DUARTE ET AL. (1990) Versuche durch, die allerdings über das Laborstadium nicht hinaus kamen. SAND & GEHRKE (2006) beschreiben eine Anlage in Ghana, bei der vor der Behandlung mit Zyaniden Gold auf mikrobiologischem Weg gewonnen wird. Zieht man die Untersuchungen von PAÑOS & BELLINI (1999) zum mikrobiologischen Abbau von Zyanid hinzu, ließe sich mit den heute bekannten Methoden durchaus ein nahezu in sich geschlossenes biotechnisches Goldbergwerk konzipieren. In zinkreichen synthetischen Grubenwässern gelang NANCUCHEO & JOHNSON (2012) im Labormaßstab eine selektive Fällung von Übergangselementen. Sie weisen jedoch auf Probleme im Zusammenhang mit den Aluminiumkonzentrationen hin, die in den sauren Milieus in den Bioreaktoren zur Ausfällung von Gibbsit führen kann.

Im weitesten Sinne zählt auch Phytobergbau (*phytomining*) in diese Kategorie dieses Kapitels, und tatsächlich gibt es mehrere hundert metallakkumulierende Pflanzen, darunter zahlreiche hyperakkumulierende wie *Thlaspi calaminare* für Zink oder *Thlaspi caerulescens* für Cadmium (BROOKS ET AL. 1998). Doch schon ERNST (1996), der Begründer der Biogeochemie, hat zusammen gefasst: „Es liegt noch ein langer Weg vor uns um von einem möglichen kleinmaßstäblichen zu einem realistischen großmaßstäblichen Ansatz zu gelangen [There is still a long way to go from the potential small-scale to a realistic largescale approach]“.

Ohne Zweifel besitzen die biometallurgischen Verfahren ein großes Entwicklungspotential (ROHWERDER ET AL. 2003; TEMPORÄRER ARBEITSKREIS GEOBIOTECHNOLOGIE IN DER DECHEMA E.V. 2013), wie auch die EU Projekte BioMinE oder BioHeap, die Mintek Projekte in Südafrika oder der BIOX™-Prozess sowie die Anlagen von Codelco in Chile belegen (Abbildung 62). Sie werden weiter an Bedeutung gewinnen, wenn es gelingt, Grubenwasser und Bergbauabfälle zum Rohstoff anstatt zum Abfall zu verwandeln. Ziel der Forschung müsste eine großtechnische Anlage auf der Basis der Erfahrungen seit den 1970er Jahren sein, in der Grubenwasser entsäuert und die Metalle des Grubenwasser selektiv gewonnen werden.



Abbildung 62: links: Auffanggraben der kupferhaltige Lösung aus der Haldenlaugung; rechts: Vorbereitung einer Halde zur mikrobiologisch unterstützten sauren Laugung kupferreicher Erze (Kupferbergwerk El Salvador der Codelco in Chile).

8 In situ Sanierungsmaßnahmen

8.1 In-Lake Verfahren

8.1.1 Einleitung

Als *in-lake*-Verfahren können alle Verfahren bezeichnet werden, bei denen die Wasserqualität des Sees im See selbst verbessert wird. Dazu zählen beispielsweise die Kalkung von Seen, Umfassungen („*Enclosures*“), Zugabe von Natronlauge, die Reaktivierung von Schlamm aus der Grubenwasserreinigung, die in Seen eingespült wurden oder elektrochemische Verfahren.

8.1.2 In-lake-Kalkung

Mitunter wird die Kalkung von Seen zur Neutralisation des Seewassers als ein erstmalig in der Lausitz angewandtes Verfahren dargestellt (z.B. NEUMANN ET AL. 2007). Tatsächlich ist das Verfahren seit den 1980er Jahren in Skandinavien etabliert, worauf PUST ET AL. (2010) hingewiesen haben. Auch in den USA und Kanada wurde das Verfahren bereits erfolgreich angewandt bevor es in der Lausitz zum Einsatz kam. Details zur Kalkung von sauren Seen stelle ich im Abschnitt 8.2 dar.

8.1.3 „Enclosures“ (Umfassungen)

„*Enclosures*“, Mikrokosmen oder Makrokosmen sind unterschiedlich große Umfassungen, die in ein Oberflächengewässer eingebracht werden und in denen reaktives Material verschiedenartiger Zusammensetzung enthalten ist (andere Begriffe sind „Einschlüsse“ oder *in situ* Versuchseinrichtung, pers. Mitt. W. Geller 2013). In den Umfassungen kommt es zur mikrobakteriell katalysierten Sulfatreduzierung von Sulfat zu Sulfid und schließlich zum Ausfällen von Metallsulfiden. Für ihren Metabolismus verwenden die Mikroorganismen organisches Substrat, das sie oxidieren, und den Sauerstoff aus dem Sulfat im Wasser. Wichtig dabei ist, dass die Umfassungen unter anoxischen Bedingungen gehalten werden, damit die erwarteten Reaktionen zuverlässig ablaufen und es zu keiner Re-Oxidation der Ausfällungsprozesse kommt (BRUGAM ET AL. 1990). Bei der Oxidation des organischen Substrats werden Protonen gebunden, was zu einer Erhöhung des pH-Werts führt und das entstehende H_2S kann mit den Metallionen im Wasser reagieren, die dann als Metallsulfide im Seesubstrat fixiert werden. Gerne wird das Verfahren als „passives“ Verfahren dargestellt. Die im Kapitel zu passiven Verfahren gegebene Definition greift jedoch nicht, da die zugegebenen Chemikalien gelegentlich erneuert werden müssen. Alleine die Tatsache, dass eine Chemikalie zugegeben muss, um die Prozesse ablaufen zu lassen, schließt das Verfahren als passives Verfahren aus.

1988 wurden zur Reinigung von Grubenwasser im Restsee 8 der Kohlenzeche Will Scarlet (Illinois, USA), erstmals sechs zylindrische, jeweils $9,4\text{ m}^3$ fassende und nach oben offene Umfassungen in dem See mit einem pH-Wert von 3,1 installiert (BRUGAM ET AL. 1990). Ziel dieser Installation war es, innerhalb eines klar definierten Bereichs im See Experimente zur Sulfatreduktion durchzuführen, deren Ablauf innerhalb der Versuchsbedingungen kontrollierbar sind. Neben einer Kontrollumfassung, ohne Behandlung, enthielten die andern fünf Umfassungen Kalkstein (später durch Calciumhydroxid ersetzt), Stroh, Klärschlamm, sowie Kombinationen von Kalkstein und Stroh sowie Klärschlamm. Sie konnten im Verlauf des Versuchs nachweisen, dass die pH-Werte des Wassers in den Versuchen mit Stroh und Kalk anstiegen und das Sulfat reduziert wurde. Inwieweit sich diese Veränderungen dauerhaft einstellen lassen, konnten sie jedoch nicht herausfinden. In anderen Versuchen wurden neben Kalkstein oder Calciumhydroxid, auch Ethanol, Carbokalk oder Brenztraubensäure (Pyruvat) verwendet (FROMMICHEN ET AL. 2003).

Umfassungen (neben Mikrokosmen auch Makrokosmen) wurden zwischen 2001 und 2006 auch im Lausitzer Restsee 111 installiert, um zu testen, ob diese Methode geeignet ist, das saure Grubenwasser im See zu sanieren (Abbildung 63). Dabei zeigte sich, das die kleineren Umfassungen (circa 20 m^3) das Eisen reduzieren konnten, es in den größeren (circa 4500 m^3) hingegen zur Wiederoxidation des Eisensulfids kam (GELLER ET AL. 2013, S. 237f; KOSCHORRECK ET AL. 2006, S:

59). Neben Carbokalk setzten die Autoren auch Ethanol als Kohlenstoffquellen ein. Da das Verfahren bei allen bisherigen Versuchen keine nachhaltige Entsauerung eines Restsees nachweisen konnte, muss es als akademisches Experiment angesehen werden, dass für eine langfristige Sanierung von Tagebaurestseen nicht in Betracht kommt.



Abbildung 63: Umfassungen („Makrokosmen“) unterschiedlicher Größe im Restsee 111
(Foto: Peter Radke, LMBV).

8.1.4 Elektrochemische Behandlung

Alternativ können Elektronen einem System auch mithilfe von Elektrizität zugegeben werden. Die Anordnung der Kathoden und Anoden fungiert dann als Elektronendonator und die Mikroorganismen im Seewasser als Elektronentransporter.

SISLER ET AL. (1977) führten Laboruntersuchungen zur elektrobiologischen Neutralisation von Seewasser durch. In ihren Experimenten unterstützten sie die biologische Sulfatreduktion, indem sie Strom durch Eisen- oder Platin-Elektroden leiteten. Die Theorie hinter dieser Idee ist, dass der See selbst eine elektrische Halbzelle darstellt, die sich aus dem organischen Seesubstrat, den Sulfationen im Wasserkörper und den Mikroorganismen aufbaut (in ihrem Fall *Desulfovibrio desulfuricans*). Durch den Einbau von Anode und Kathode ließ sich das Halbelement zur galvanischen Zelle umfunktionieren, die den pH-Wert des Seewassers im Labor von 2,4 auf 6 anhob.

HILTON ET AL. (1989) berichten über ein Experiment, bei dem ein 3000 m² großer Auffangteich für saures Wasser der kohlenreichen Abraumhalde der Zeche Buck Lilly (County Greenbrier, West Virginia, USA) elektrochemisch gereinigt werden sollte. Sie installierten ein Gitternetz von Elektroden im Teich und beobachteten nach einem anfänglich gescheiterten Versuch, dass aus dem Wasser Luftblasen austraten, als würde es kochen. Nach ein bis zwei Tagen musste der Schlamm geräumt werden (aus dem Text geht nicht eindeutig hervor, ob der Schlamm durch den Betrieb der elektrochemischen Anlage oder durch natürliche Sedimentation entstanden war). Beim Deinstallieren der Anlage wurde diese so stark beschädigt, dass sie nicht mehr in der ursprünglichen Größe zum Einsatz kam. Die Betreiberin der Zeche Buck Lilly verwendete das System in kleinerem Maßstab jedoch zusammen mit der Neutralisation durch Natriumhydroxid.

Leider geben die Autoren keine Angaben zur Stromstärke oder Spannung, die sie eingesetzt hatten. Da sie jedoch von verendeten Amphibien schreiben, darf davon ausgegangen werden, dass Spannung und Strom über denen einer heute üblichen elektrochemischen Methode lagen. Heute werden üblicherweise wenige Volt und 1 bis 2 Ampere Spannung eingesetzt.

ADAMS & PEOPLES (2010) und ADAMS ET AL. (2012) geben vor, mit einer patentierten elektrobiologischen Methode eine völlig neuartige Methode zur Reinigung von Grubenwasser gefunden zu haben. Ihnen gelang es in einer Anlage, die vom Prinzip her exakt der von SISLER ET AL. (1977) entsprach, die Wasserinhaltsstoffe Se, As und Nitrat zu entfernen, wobei sie 3 Volt Gleichspan-

nung und wenige μ Ampere an Stromstärke verwendeten. Auch bei diesem Wasser ließ sich, neben anderen, *Desulfovibrio* sp. nachweisen. Leider machen die Autoren weder Angaben zur Lokalität ihrer Pilotanlage noch geben sie Daten über die Veränderungen des pH-Werts bekannt. Einer Pressemitteilung der University Utah (2011-01-05) sowie der Homepage der Entwickler ist lediglich zu entnehmen, dass die Pilotanlage im Jahr 2010 an einer aufgelassenen Goldmine zum Einsatz kam und seither in zwei weiteren Pilotanlagen (Kohlenzeche und vermutlich eine porphyrische Kupferlagerstätte) getestet wurde. Insgesamt besteht die Anlage aus einer Vor- und Nachbehandlung, der Zugabe von Nährstoffen sowie einem Absetzbecken oder Filterung (Abbildung 64), wobei über die einzelnen Schritte keinerlei Details veröffentlicht sind.

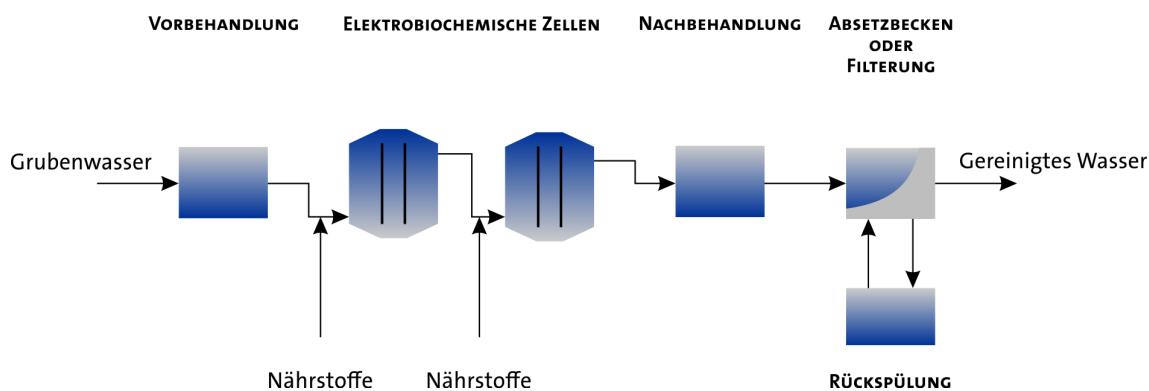


Abbildung 64: Prinzip der elektrobiologischen Wasserbehandlung (verändert nach Firmenprospekt Inotec Inc., Salt Lake City, USA).

8.2 Chemische Behandlung von sauren Seen

Bei der chemischen Behandlung von sauren Seen wird dem Seewasser entweder eine Chemikalie zugegeben, die den Chemismus des Seewassers verändern soll oder es wird calciumhaltiger Schlamm im See selbst aufgenommen und versprüht. In den weitaus meisten Fällen ist das Ziel der chemischen Behandlung den pH-Wert des Sees anzuheben, wodurch die Prozesse ablaufen, die oben unter Neutralisation beschrieben sind. Wichtig dabei ist, dass das ökologische Gleichgewicht im Tagebaurestsee so wenig wie möglich gestört wird. Folglich sollten hochaktive Chemikalien wie Natriumhydroxid oder gelöschter Kalk nur ausnahmsweise verwendet werden (GELLER ET AL. 2013). Bei den Sanierungen in der Lausitz hat sich gezeigt, dass dem Monitoring des Sechemismus eine wichtige Bedeutung zukommt. Dadurch lässt sich die Zugabe des Neutralisationsmittels überwachen und den jeweils gemessenen Parametern entsprechend anpassen (MÄRTEN 2006; MERKEL ET AL. 2010). Außerdem ist es dadurch möglich, kontinuierlich Daten für ein numerisches Seewassermodell zu gewinnen, um mit dem Modell den Sanierungsfortschritt nachzubilden.

Erste chemische Behandlungen von Seen gab es in den 1970er Jahren im Zusammenhang mit der Diskussion um sauren Regen. Nahezu 1000 Seen wurden in Schweden zwischen 1976 und 1979 durch Kalkung behandelt (BENGTSSON ET AL. 1980) und bis 1991 waren es schon bis zu 7500 Seen (LYDERSEN ET AL. 2002; GELLER ET AL. 2013). Um den pH-Wert des Sees anzuheben, erwiesen sich 10...20 g CaCO₃ pro Kubikmeter Seevolumen als geeignet. Dazu kamen zwischen 50 und 75 kg CaCO₃ auf 10000 m² des Sees zum Einsatz, der etwa 5 Jahre vorhielt und neben Kalkstein auch Dolomit, Natriumhydroxid oder Olivin beinhaltete. Der größte dadurch sanierte See war der Undensee mit einem Volumen von etwa $3 \cdot 10^9$ m³.

Im Gegensatz zu versauerten, natürlichen Seen, ist der Säuregehalt in Tagebaurestseen ungleich größer und durch erhöhte (Halb)-Metallgehalte gekennzeichnet, die in natürlichen Seen in der Regel fehlen. Ein weiterer Unterschied zwischen den Seen Skandinaviens und den Tagebaurestseen ist in der Regel der kontinuierliche Zustrom sauren Grundwassers aus den pyrithaltigen

Bereichen der Tagebaukippen, was prinzipiell eine Sanierungsstrategie voraussetzen würde, die direkt an den Kippen ansetzt (MERKEL 2005). Daher ließ sich die in Skandinavien angewandte Methode erst nach Anpassungen für Tagebaurestseen anwenden (PUST ET AL. 2010). Der erste in Deutschland chemisch sanierte saure Tagebaurestsee war der Steinberger See bei Wackersdorf (HEMM ET AL. 2002). Dort wurde 1985 Kraftwerksasche aus dem Braunkohlenkraftwerk Schwandorf eingespült ohne jedoch eine nachhaltige Erhöhung des pH-Werts nach sich zu ziehen. Nachdem der pH-Wert von ursprünglich 3,4...4 auf maximal 10,4 angehoben werden konnte, fiel er nach 2 Jahren wieder auf 4,6 ab um sich im Jahr 1999 schließlich auf 3,9 und Anfang 2012 durch natürliche Selbstreinigung auf 6,5 einzustellen (KÖRTL 2012).

UHLMANN ET AL. (2001, S. 45f) haben mittels PHREEQC die Entwicklung des pH Werts im Restsee Sedlitz modelliert. Wie zu erwarten, konnten sie zeigen, dass Natriumhydroxid und gelöschter Kalk die schnellste Neutralisation und Kalkstein die langsamste hervorruft. Um die Kinetik der Reaktionen zu untersuchen, führten sie ergänzende Laborversuche mit Natriumhydroxid, Kreidekalk und Soda durch, die die gleichen Ergebnisse erbrachten wie alle anderen derartigen Versuche (siehe Kapitel 4.5). Die wichtigere Frage der Nachhaltigkeit solcher chemischen Seebehandlungen ließ sich zum damaligen Zeitpunkt nicht ausreichend modellieren, da zu wenige Daten vorlagen, die als Eingangsparameter für eine Modellierung hätten fungieren können. Vielmehr war es nötig, *in situ* Experimente an den Seen durchzuführen, um die Methode im Originalmaßstab auszuprobieren und mit einem intensiven Monitoring zu begleiten (BENTHAUS & UHLMANN 2006). Dennoch blieben die Ergebnisse der Kalkung zunächst hinter den Erwartungen zurück. MERKEL ET AL. (2010), SCHIPEK ET AL. (2011) und SCHIPEK (2011) haben in einem Forschungsprojekt die Möglichkeiten untersucht, mit denen die Kalkung der Seen eine größere Nachhaltigkeit zeigt. Dazu verwendeten sie numerische Modellierungen und ein umfangreiches Monitoring in Verbindung mit Labor- und Geländeuntersuchungen. Sie konnten zeigen, dass die Neutralisierung von Restseen beispielsweise durch Nutzung optimaler Windverhältnisse deutlich verbessert wird. Eine weitere Verbesserung der Sanierung lässt sich erreichen, in dem zusätzlich zum Neutralisationsmittel CO₂ verwendet wird.

Prinzipiell kamen bislang zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz um den pH-Wert von Tagebaurestseen anzuheben: Zugabe externen alkalischen Materials und Verteilung von alkalischem Seesediment im See. Bei dem alkalischen Seesediment kann es sich entweder um eingespülte Schlämme von Grubenwasserreinigungsanlagen (BENTHAUS & UHLMANN 2006) oder um Flugaschen handeln (z.B. LOOP ET AL. 2003; SCHIPEK ET AL. 2006; WERNER ET AL. 2006; SCHIPEK ET AL. 2007; KOCH ET AL. 2008; KOCH 2010). Um dem See externes alkalisches Material zuzufügen, kommen entweder Schiffe zum Einsatz, die das alkalische Material im See verteilen (z.B. Bernsteinsee; Lichtenauer See), oder schwimmbare Schlaucheinheiten mit landbasierten Zugabestationen (z.B. Scheibesee, Abbildung 65).

Erstmals kam in den Neuen Bundesländern im Jahr 2004 ein *in-lake*-Verfahren zum Einsatz, als der Bockwitzer See im Mitteldeutschen Revier mittels Soda behandelt wurde (Neumann et al. 2007). Der pH-Wert des Sees wurde dadurch zwischen 2004 und 2008 allmählich von 2,7 auf 7,1 angehoben und die Basenkapazität von 8 mmol/L auf 0,5 bis 1 mmol/L erniedrigt (Roenicke et al. 2010). Bis zum Jahr 2011 stabilisierte sich der pH-Wert auf 6,0 bis 6,5 um nach Ende der Soadazugabe bis 2012 auf 5 bis 6 abzusinken (HEINRICH ET AL. 2011; ULRICH ET AL. 2012). Insgesamt wurde der See mit 15 kt Soda behandelt, ohne dass sich die ursprünglich prognostizierte langfristige Neutralisation des Seewassers einstellte. Gründe dafür sind möglicherweise in höheren Säurefrachten aus den umgebenden Sedimenten, dem Grundwasser oder in Ionenaustauscherreaktionen zu sehen. Ohne Zweifel haben die unerwarteten Schwierigkeiten bei der Neutralisierung des Sees erheblich dazu beigetragen, die Mechanismen in diesem See besser zu verstehen und auf andere Seen in Ostdeutschland zu übertragen.

Im Restloch Koschen (Geierswalder See) wurde im Jahr 2004 der alkalische Schlamm aus der Grubenwasserreinigung umgewälzt und mittels Sprühregnern im See verteilt. Aus der chemischen Analyse ergibt sich, dass sich der Schlamm zu 85 % aus Calcit und Portlandit zusammensetzt. Insgesamt konnten mit dieser Technik 520.000 m³ Schlamm umgearbeitet werden. Es zeigte sich, dass die Schlammsuspension besser im See verteilt wird, wenn zusätzlich die im See

vorhandenen Strömungen unterstützend genutzt werden. Mit der Methode gelang es, den pH Wert um 0,5 Einheiten von 3,0 auf 3,5 anzuheben (BENTHAUS & UHLMANN 2006).



Abbildung 65: Einspülen von gelöschtem Kalk in den Scheibesee im November 2010 über Schlauchleitungen und eine landgestützte Zugabestation (Bildbreite etwa 500 m; Foto: Peter Radke, LMBV).

Tabelle 19: Auswahl von sauren Seen, deren Wasserqualität durch die Zugabe von Chemikalien verändert wurde (verändert und ergänzt aus GELLER ET AL. 2013).

Name des Sees	Volumen 10^6 m^3	$k_{B4,3}$ mmol	Chemikalie	pH-Wert-Änderung	Quelle
Ortasee ^a	1300	0,77	CaCO_3	$4,3 \rightarrow 6,8$	CALDERONI & TARTARI 2000
Island Copper Bergwerk ^b	241	–	Dünger	$\text{Cu}^{\downarrow}, \text{Zn}^{\downarrow}$	FISHER & LAWRENCE 2006
Restsee Koschen ^c	82	1,6	CaCO_3	$3,0 \rightarrow 3,5$	BENTHAUS & UHLMANN 2006
Restsee Lohsa ^d	44	2,9	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,7 \rightarrow 5,4$	www.LMBV.de
Restsee Burghammer ^e	36	2,34	$\text{CaCO}_3, \text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,9 \rightarrow 8$	PUST ET AL. 2010
Restsee Bockwitz ^f	18	8,1	Na_2CO_3	$2,7 \rightarrow 7,1$	ROENICKE ET AL. 2010
Rävlidmyran See ^g	0,53	–	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,7 \rightarrow 7,5$	LU 2004
Anchor Hill See ^h	0,3	–	CaO, NaOH	$3 \rightarrow 7$	LEWIS ET AL. 2003; PARK ET AL. 2006
Restsee Sleeper ⁱ	–	–	CaO	$5 \rightarrow 8$	DOWLING ET AL. 2004

^aItalien, ^bUSA, ^cDeutschland: Geierswalder See, ^dDeutschland, ^eDeutschland: Bernsteinsee, ^fDeutschland, ^gSchweden, ^hAustralien, ⁱUSA: Kalkung während der Flutung des Restsees

Im Restloch Burghammer (Bernsteinsee) besteht das Seesediment im Wesentlichen aus CaO-reichen Flugaschen eines Kohlenkraftwerks. Dort fand im Jahr 2007 ein Pilotversuch zur Seewasserneutralisation statt, bei dem das 4...8 m mächtige Seesediment mit einem Schwimmbagger aufgenommen, mit CO_2 zur Unterstützung der Neutralisationsreaktion versetzt und über eine 150 m lange Schlauchleitung wieder im See verspült wurde. Wie die Auswertung des Versuchs zeigt, müssten jedoch erhebliche Mengen der Flugasche im See umgearbeitet werden, um den pH-

Wert des Sees auf Dauer in den zirkumneutralen Bereich anzuheben (KOCH ET AL. 2008; KOCH 2010).

Da die Pilotversuche keine ausreichende Neutralisierung hervorriefen, wurde der Bernsteinsee mittels Kalkzugabe über Schiffe neutralisiert (SCHIPEK ET AL. 2011). Seit Beginn der Flutung des Sees haben sich pH-Werte um die 3 eingestellt (SCHIPEK 2011), die durch eine Neutralisation mit 10 kt fein vermahlenen Kalkstein und 1 kt Calciumhydroxid auf zunächst pH 8 angehoben werden konnten. Zufließendes, saures Grundwasser machte jedoch eine weitere Neutralisationen des Sees mit etwa 0,5 kt Calciumhydroxid notwendig (PUST ET AL. 2011).

Im Rahmen des *Big Gorilla* Projekts wurde das Big Gorilla Restloch (Schuylkill County, Pennsylvania, USA) mit Flugaschen gefüllt und der pH-Wert von 3,6 auf 11,0 angehoben (LOOP ET AL. 2003, 2007). Der Tagebaurestsee hatte ein Volumen von 45.000 m³ und stand mit dem Tiefbau auf Anthrazit in Verbindung, ohne dort jedoch eine Erhöhung des pH-Werts im Grubenwasser nach sich zu ziehen (LOOP 2004). Um den See mit Flugaschen zu füllen, waren zwischen 1997 und 2004 etwa 3 Mt Flugasche aus dem nahegelegenen Kraftwerk der Northeastern Power Company nötig (LOOP ET AL. 2007). Vorausgegangen waren umfangreiche mineralogische und chemische Untersuchungen der Flugaschen. Außer der Erhöhung des pH-Werts erniedrigten sich vor allem die Konzentrationen der möglicherweise toxischen Wasserinhaltsstoffe. Im Vorfluter veränderte sich jedoch der Chemismus seit dem Einbringen der Flugasche, wobei vor allem die Kalzium und Sulfatkonzentrationen anstiegen. Ob dies auf das Einbringen der Flugasche oder aber die gleichzeitige Sanierung des gesamten Bergbauareals zurückzuführen ist, ließ sich nicht nachweisen. Im Vergleich zu den potentiellen Auswirkungen von Sauerwasser auf den Vorfluter mögen die Auswirkungen allerdings kurzfristig hinnehmbar sein (siehe auch Kapitel 8.6).

8.3 Rückspülung von Schlämmen, Reststoffen oder Kalkmilch

Dünn- oder Dickschlamm kann einen Gehalt an alkalischem Material aufweisen, der ihn für die Pufferung von Sauerwasser in einem Untertagebergwerk oder einem sauren Restsee auszeichnet. Diese Reststoffe können daher rückverspült werden, sofern sie ökologisch unbedenklich sind (KOSTENBADER & HAINES 1970; COAL RESEARCH BUREAU 1971, S. 73ff; HANSEN 1998; AUBÉ ET AL. 2005; WOLKERSDORFER & BAIERER 2013). Auch JÄGER ET AL. (1990) und JÄGER ET AL. (1991) haben unmissverständlich herausgestellt, dass eine untertägige Verbringung von Reststoffen nur dann zugelassen werden sollte, wenn „die ... enthaltenen Schadstoffe mit hinreichender Sicherheit über einen genügend großen Zeitraum hinweg ... von der Biosphäre ferngehalten werden können. Prinzipiell sind diese Sicherheiten umso eher gegeben je tiefer im Untergrund und damit je weiter entfernt von der Biosphäre die Ablagerung erfolgt, da die in jedem Fall anzunehmenden Stoffkreisläufe ... entsprechend viel langsamer vor sich gehen“ (JÄGER ET AL. 1991, S. V/1).

Über die Rückspülung von Schlämmen aus einer Grubenwasserreinigungsanlage erscheint 1967 der erste Bericht (YOUNG & STEINMAN 1967, S. 478). Im Jahr 1966 hatte die Vesta-Shannopin Coal Division der Jones and Laughlin Steel Corporation damit begonnen, an der Zeche Vesta № 5 (Thompson Bohrloch, Pennsylvania, USA; zwischen Marianna und Beallsville an der PA-2011) Grubenwasser mittels Neutralisation zu reinigen. Dabei fielen große Mengen an Schlamm mit nur sechs Prozent Feststoffgehalt an, die sich aus räumlichen Gründen nicht in der Nähe der Aufbereitungsanlage ablagern ließen. Mit behördlicher Genehmigung wurde dieser Schlamm per LKW zu der nahegelegenen, geschlossenen Zeche Vesta № 6 transportiert und über ein Bohrloch in den dortigen Flutungsraum gepumpt. Ob sich die Wasserqualität in der Zeche Vesta № 6 verbesserte, ist nicht bekannt.

Andere Reststoffe, die in Bergwerke rückverspült wurden, um den pH-Wert anzuheben, sind Flugasche in Untertagebergwerke (GOLDEN ET AL. 1996; GRAY ET AL. 1997a, 1997b, 1998; Ashby 2001; LOOP ET AL. 2003) oder Tagebaue (Uhlmann et al. 2001, S. 45, S. 65; UNGER & WOLKERSDORFER 2006; GELLER ET AL. 2013, S. 233ff). Es hat sich gezeigt, dass Rückspülung in der Regel eine positive Rückkoppelung auf den Chemismus des Grubenwassers hervorruft (ALJOE & HAWKINS 1993, S. 36). Nur in seltenen Fällen führt die Injektion alkalischen Materials in ein Untertagebergwerk zu einer

Verschlechterung des Wasserchemismus oder es werden gar keine Auswirkungen auf den Chemismus beobachtet (ZIEMKIEWICZ 2006, S. 65). In keinem der vorgestellten internationalen oder mir bekannten Fälle kam es allerding zu Überschreitungen von relevanten Grenzwerten.

Durch die im Schlamm enthaltenen teilweise unreagierten alkalischen Materialien, lässt sich ein Teil der juvenilen Säure im Grubenwasser puffern. Dies hat zur Folge, dass der pH-Wert des Grubenwassers noch im Grubengebäude oder im Tagebau steigt und Metalle oder Halbmetalle ausfallen oder kopräzipitieren. Erfahrungsgemäß steigt der pH-Wert nur um einen kleinen Betrag an, wohingegen die Säurekapazität des Grubenwassers deutlicher ansteigt.

Bei der Injektion von Reststoffen, die nicht aus der Grubenwasserreinigung stammen, gab es in den USA rechtliche Probleme, die auf mehreren Konferenzen diskutiert wurden und schließlich zur Ausarbeitung von Richtlinien führten (VORIES & HARRINGTON 2004, 2006). Einige Autoren weisen darauf hin, dass es aus wissenschaftlicher Sicht keine Probleme mit dem Austrag von potentiellen Schadstoffen gibt und sie auch nicht nachweisbar waren. Sobald die interessierte Bevölkerung jedoch Bedenken anmeldet, empfiehlt es sich, auf ein Projekt zu verzichten oder es einzustellen. Im Falle der Zeche Mettiki führte dies dazu, dass die untertägige Injektion alkalischen Materials im Jahre 2002 nach 5 Jahren Einspülung gestoppt werden musst (ZIEMKIEWICZ & ASHBY 2007).

Seit Dezember 1990 wurden in das Bergwerk Elbingerode im Harz („Grube Einheit“) Reststoffe der Grubenwasserreinigungsanlage eingespült. Durch intensive Laboruntersuchungen und chemisch-thermodynamische Modellierung sowie Messungen im Grubenwasser ließ sich keine negative Auswirkung auf den Chemismus des Grubenwassers nachweisen (HANSEN 1998, KLINGER ET AL. 2000). Das Einspülen von Reststoffen in tiefere Bereiche des Grubengebäudes kann folglich als eine geeignete Möglichkeit angesehen werden, Eisenoxihydratschlamm zu entsorgen und der Anthroposphäre zu entziehen. Gleichwohl werden sich durch die Flutung des Bergwerks keine Verhältnisse einstellen, die denen der prä-bergbaulichen Situation entsprechen (GROß & KNOLLE 2011).

WOLKERSDORFER & BAIERER (2013) zeigten am Beispiel des Flusspatbergwerks Straßberg/Harz, welche positiven Auswirkungen die Rückspülung von Schlämmen aus der Grubenwasserreinigung auf die Wasserqualität hat. Anhand von Laborversuchen, numerischer Modellierung und Messungen am Bergwerk ließ sich zeigen, dass bereits kleinste Mengen von 0,5...1 an alkalireichem Schlamm in der Lage sind, den pH-Wert des Grubenwassers zu puffern. Der partikuläre Schlamm hingegen verbleibt im Grubengebäude, da die effektiven Geschwindigkeiten des Grubenwassers nicht ausreichen, um den abgelagerten Schlamm erneut zu transportieren. Es muss jedoch sicher gestellt sein, dass der Schlamm ausreichend Zeit hat, sich im Grubengebäude abzusetzen, bevor er in die Nähe eines Hauptschachts gelangt. Hinsichtlich der notwendigen Schlammmenge kamen AUBÉ ET AL. (2005) zu gleichen Ergebnissen. Unabhängig von der Menge des zugegebenen Schamms konnten sie im Laborexperiment nachweisen, dass sich die relevanten Metallkonzentrationen im Grubenwasser erniedrigten.

PRIKRYL ET AL. (1999) modellierten numerisch mit FIDAP 7.5, wie sich eingebrachte Reststoffe in einem Bergwerksschacht ausbreiten werden. Demzufolge würde der Austrag der Reststoffe einen geologischen Zeitraum in Anspruch nehmen. Dies jedoch steht gänzlich im Widerspruch zu den Ergebnissen meiner eigenen Traceruntersuchungen in gefluteten Bergwerken. Der Grund für den Widerspruch ergibt sich aus der Annahme der Autoren, der Hauptschacht sei eine einzige Röhre. Aus deren Abbildung 1 geht jedoch hervor, dass das Bergwerk 2 Schächte hat, die miteinander verbunden sind. Auch zahlreiche Messungen der Konzentrationsausbreitung von Wasserinhaltstoffen belegen, dass der Austrag von eingebrachten Stoffen in ein Bergwerk relativ schnell vonstattengehen kann (vgl. WOLKERSDORFER 1996, 2008). Anders ließe sich nicht erklären, warum beispielsweise in Straßberg das Einbringen des Schlammes eine positive Auswirkung auf den Wasserchemismus hat (WOLKERSDORFER & BAIERER 2013).

Bevor eine Einspülung von alkalischem Material in ein Untertagebergwerk vorgesehen ist, sind detaillierte hydrogeologische Untersuchungen nötig. Diese sollten neben den üblichen wasserchemischen Parametern die hydraulischen Verhältnisse im Bergwerk berücksichtigen. Dazu

bieten sich natürliche oder künstliche Tracerversuche an (WOLKERSDORFER 2008). CANTY & EVERETT (1998) führten in der Howe-Wilburton Kohleprovinz (Oklahoma, USA) einen Tracertest mit Rhodamin WT und Natriumchlorid zur Begleitung einer geplanten Einspülung von Flugaschen durch. Es gelang ihnen, die hydrodynamischen Verhältnisse dieses Bergwerks zu beschreiben. ALJOE & HAWKINS (1993) untersuchten ebenfalls die hydraulischen Verhältnisse im Zusammenhang mit dem Einspülen von alkalischem Material in ein Untertagebergwerk. Sie kommen zu dem Schluss, dass es nötig ist, derartige Untersuchungen oder die Vorbereitungen für eine Injektion alkalischen Materials möglichst noch in der aktiven Phase des Bergbaus durchzuführen. Wie sich zeigte, ist der Zugang zu bereits geschlossenen und gefluteten Bergwerken problematisch und die Einspülung des alkalischen Materials zeigte ebenfalls keinen Erfolg.

Neben den vorgenannten Reststoffen, lässt sich auch direkt Kalk oder Kalkstein in ein Bergwerk einbringen. Besonders in den Fällen, in denen ein Verschluss des Bergwerks erforderlich ist – sei es aus sicherheitsrelevanten Gründen oder im Zuge von landschaftsgestalterischen Maßnahmen, bietet es sich an, den Zugang zum Bergwerk mit Kalkstein zu verschließen. BURNETT & SKOUSEN (1996) diskutieren einen Fall, in dem Kalkstein in ein Bergwerk verbracht wurde und die Qualität des austretenden Grubenwasser verbesserte.

Am Beispiel des anthropogen entstandenen Velenjesees in Slowenien, in den die Flugaschen des Braunkohlenkraftwerks Velenje eingespült werden, lassen sich die negativen Auswirkungen unkontrollierter Einspülung alkalischen Materials ablesen (STROPNIK ET AL. 1991). Dort führte die Ablagerung der Flugaschen zu einer Erhöhung des pH-Werts im Velenjesee bis auf 12, wobei sich zeigte, dass dies in erster Linie auf den hohen Wassergehalt in der Suspension zurückzuführen war. Durch eine Umstellung des Transports der Flugaschensuspension gelang es, den pH-Wert allmählich abzusenken, sodass er seit 2004 zwischen 7 und 9 schwankt (ŠTERBENK & RAMŠAK 1999; ŠTERBENK ET AL. 2011).

8.4 Sanierung verunreinigter Fließgewässer

Fließgewässer sind neben dem Grundwasser in der Regel der endgültige Empfänger von bergbaubeeinflusstem Wasser. Bei der Art des Zutritts in das Fließgewässer handelt es sich in der Regel um oberirdische Zutritte durch Stollen oder Reinigungsanlagen. In selteneren Fällen kommt es zu diffusen Zuflüssen von bergbaubeeinflusstem Grundwasser in ein Oberflächengewässer, die in der Regel schwer zu beherrschen sind (Abbildung 66; z.B. MAYES ET AL. 2005, 2008; JARVIS ET AL. 2007; MAYES ET AL. 2008; BEZUIDENHOUT 2009). Ein derzeit aktuelles Beispiel sind diffuse Grundwasserzutritte in die Spree, die zu einer Verockerung des Gewässers führen (UHLMANN ET AL. 2010).

Bislang gibt es nur wenige Beispiele von Oberflächengewässern mit diffusem Zutritt von Sauerwasser, die saniert wurden. In fast allen Fällen handelt es sich bei den Sanierungsmaßnahmen um die Zugabe von alkalischem Material in das Fließgewässer (z.B. MANEVAL 1968; MENENDEZ ET AL. 2000) oder um eine Sanierung mit dem Aquafix-System (JENKINS & SKOUSEN 1993). An der Abraumhalde von Shilbottle (Northumberland, England) wurden die diffusen Zutritte von Sickerwasser in ein Fließgewässer durch eine reaktive Wand erfolgreich saniert (BOWDEN ET AL. 2005). OLYPHANT & HARPER (1998) beschreiben anoxische Karbonatkanäle, die zur Sanierung solcher unkontrollierter Grundwasseraustritte zum Einsatz kamen.

Eine weitere Sanierungsmöglichkeit besteht durch Elektrokoagulation, bei der das betroffene Fließgewässer direkt behandelt wird (pers. Mitt. Philip G. Morgan 2013, Hydro Industries, Wales). Dies führt zu einer schnelleren Ausflockung des Eisenhydroxids und damit einhergehend der Kopräzipitation s.l. anderer Wasserinhaltsstoffe.

Da das LfULG die Bearbeitung dieses Themas getrennt vergeben hat, verweise ich hiermit auf die Ergebnisse jenes Gutachtens.



Abbildung 66: Diffuser Austritt von bergbaubeeinflusstem Grundwasser in den Cadegan-bach (Cape Breton Insel, Neuschottland, Kanada; Bildbreite ca. 1 Meter).

8.5 *In-situ-Sanierung von uranhaltigen Gruben- und Sickerwässern*

Es ist bekannt, dass nullwertiges Eisen (Zero Valent Iron; ZVI; Fe^0) in der Lage ist, Wasserinhaltstoffe des Grubenwassers chemisch zu reduzieren (FIEDOR ET AL. 1998; KLINGER ET AL. 2002; NOUBACTEP ET AL. 2002). Diese Eigenschaft wurde verwendet um uranhaltiges Gruben-, Sicker- und Grundwasser im Bear Creek Tal (Tennessee, USA), Erzgebirge (Sachsen, Deutschland) oder Pecz (Ungarn) zu reinigen. Vereinfacht ausgedrückt kommt es an der Oberfläche des Eisens zur Oxidation des Eisens und damit einhergehend zur Reduktion der relevanten Wasserinhaltstoffe wie Uran, Chrom, Quecksilber, Silber oder Technetium (FIEDOR ET AL. 1998). Neben den Wasserinhaltstoffen wird aber auch das Wasser selbst reduziert, was zur Entstehung von Wasserstoffgas führt. Außer Eisengranulat lassen sich auch hochaktive Nanopartikel aus Fe^0 einsetzen (KLÍMKOVÁ & CERNÍK 2008). Welche Mechanismen exakt für die Reduktion am Fe^0 verantwortlich sind unterliegt nach wie vor einer akademischen Diskussion (NOUBACTEP 2010).

An den Standorten Niederschlag und Johanngeorgenstadt im Erzgebirge setzten SCHNEIDER ET AL. (2001) ein Fe/Mn -Substrat aus der Flockungsstufe eines Wasserwerks sowie Fe^0 ein, um uranhaltiges Grubenwasser zu reinigen. An beiden Standorten zeigte Letzteres in der Regel bessere Immobilisierungsraten als das Fe/Mn -Substrat. Bei der untersuchten Parametern U, ^{226}Ra , Pb, As, SO_4 und NO_3 gab es jedoch zwischen den beiden Grubenwässern und den beiden Substraten erhebliche Unterschiede in den Immobilisierungsraten, wobei Uran durch Fe^0 um 80 bis 96 % reduziert wurde. Ergänzend zu den Labor- und Geländeversuchen erfolgten numerische Modellierungen der Uran- und Arsenspeziation mit PHREEQC (SCHNEIDER ET AL. 2000).

KLINGER ET AL. (2002) waren in der Lage, die Reinigungseigenschaften des Fe^0 zu verbessern, indem sie dem Eisen Kohle beimengten. Neben in situ-Versuchen in Untertagebergwerken wurden auch Versuche mit Fe^0 in reaktiven Wänden durchgeführt (ROEHL 2004; BIERMANN 2007). Keines der Verfahren konnte sich jedoch durchsetzen und wurde dauerhaft für die Reinigung von Grubenwasser verwendet, obwohl die Versuchsergebnisse in der Regel gute Reinigungsleistungen zeigten. Eines der wesentlichen Probleme bei der Anwendung von Fe^0 in reaktiven Wänden oder Eisenbetten ist jedoch die Verminderung der hydraulischen Leitfähigkeit durch die Ausfällungsprodukte (z.B. NEITZEL ET AL. 2000). Dies mag neben der Wasserstoffentstehung einer der Gründe sein, weshalb es derzeit keinen Standort gibt, an dem uranhaltiges Grubenwasser dauerhaft mittels Fe^0 gereinigt wird.

8.6 Mischung pyrithaltiger Substrate mit alkalischem Material

Da bereits geringste Mengen von Disulfid eine Versauerung von Grund- oder Oberflächenwasser verursachen können, bietet es sich an, den potentiell zur Versauerung anfälligen Abraum mit pufferndem Material zu vermengen. WISOTZKY (2003) hat diese Möglichkeit am Beispiel des rheinischen Braunkohleentagebaus eingehend untersucht. Im Rahmen der Voruntersuchungen führte er numerische Berechnungen mit PHREEQC durch, unternahm umfangreiche Laborversuche mit dem Kippenmaterial, setzte seine Ergebnisse in den Feldmaßstab um und unterzog die Geländeversuche einem mehrjährigen Monitoring (WISOTZKY & LENK 2006). Seine Untersuchungen zeigen, dass bereits geringe Mengen an Disulfid (0,04 bis 0,26 Massen-% im Rheinischen Revier) im Halde nmaterial zur Versauerung des Grund- oder Grubenwassers mit Sulfatkonzentrationen von bis zu 4000 mg/L führen können. Er empfahl daher, den Kippen durch Mischung 0,08 Massen-% Kalkstein zuzugeben. Um eine ausreichende Sicherheit zu gewährleisten werden heute dem versauerungsanfälligen Substrat 0,2 % Kalkstein oder eine Kalkstein-Flugaschenmischung beigemengt (WISOTZKY 2001, 2003).

Ähnliche Untersuchungen führten NAUMANN & WIRAM (1995) für Kippenmaterial im Sequatchie County, Nordwestlich Dunlap (Tennessee, USA) durch. Auch sie empfahlen, basierend auf intensiven Labor- und Geländeuntersuchungen, dem Abraum Kalkstein beizumischen und verhinderten dadurch eine Versauerung der Kippenwässer. BRANT & ZIEMKIEWICZ (1997) wiesen nach, dass die Pufferung besonders dann effektiv ist, wenn der Kalkstein intensiv mit dem Kippensubstrat vermischt wird, so wie es auch im Rheinischen Revier üblich ist.

Einen anderen Weg gingen die Behörden in Pennsylvania und West Virginia (USA). Dort wurde ab 1986 säurereproduzierendem Abraum großflächig alkalische Flugasche beigemischt ohne dass nach zehnjährigem Monitoring erkennbare Umweltschäden hervorgerufen worden wären (GRAY ET AL. 1997, LOOP ET AL. 2003). An der Zeche McCloskey wurden mehr als 37 ha Abraum mit Flugasche überdeckt, um den Eintrag von Sauerwasser in das darunterliegende und rückverfüllte Bergwerk zu vermeiden. Dazu kamen bis 1998 über 263 kt an Flugasche zum Einsatz und HELLIER (1998) vermuteten, das weitere 58 kt nötig seien, um allen Abraum abzudecken. Sie konnten nach umfangreichem Monitoring nachweisen, dass sich die Abdeckung mit Flugasche positiv auf den Chemismus der Gewässer auswirkte (LOOP ET AL. 2007). Gleichwohl kommen sie zu dem Schluss, dass eine objektbezogene Einzelfallbetrachtung unerlässlich sei und weitere Untersuchungen nötig.

Die Meinung, dass sich Flugasche positiv auf die Gewässergüte auswirkt, wird jedoch nicht von Allen geteilt. Je nach Intention werden die Sanierungsergebnisse durch Flugasche auch negativ ausgelegt (z.B. CLEAN AIR TASK FORCE & EARTHJUSTICE 2007). Das Pennsylvania Department of Environmental Protection hat jedoch schon mehrmals nachgewiesen, dass die Berichte der Interessensgruppe *Clean Air Task Force* erhebliche Fehler aufweisen. Außerdem verfolgt die Gruppe offensichtlich den Bergbau und die Nutzung von Flugasche als Möglichkeit zur Sanierung von Sauerwasser in Misskredit zu bringen (z.B. Anhang "Pennsylvania Department of Environmental Protection Response to Clean Air Task Force Report: ,Impacts On Water Quality From Placement Of Coal Combustion Waste In Pennsylvania Coal Mines" in BEADLE ET AL. 2007). Darüber hinaus fehlt dem *Clean Air Task Force* Bericht ein Vergleich zwischen potentiellen Auswirkungen von Sauerwasser und den beobachteten Änderungen des Chemismus in den Vorflutern oder im Grundwasser.

Da es sich bei der Methode insgesamt um keine Grubenwasserreinigung *per se* handelt, sondern um eine Vermeidung, somit nicht exakt zum Thema gehört, verzichte ich auf eine detailliertere Darstellung. Aber auch hier sei mir eine Bemerkung erlaubt: wiederholen Sie nicht die Versuche, die Kollegen bereits vor Ihnen angestellt haben (z.B. CANTY & EVERETT 1999; YEHEYIS ET AL. 2009). Nutzen Sie die vorliegenden Erkenntnisse und setzen Sie diese in Geländeversuchen um. Es ist bereits hinlänglich bekannt, dass Flugasche alkalische Eigenschaften aufweist und in der Lage ist, Sauerwasser zu neutralisieren oder seine Entstehung zu vermeiden. Wenn Sie mit Flugasche arbeiten wollen, dann erarbeiten Sie ein allgemeingültiges Klassierungsschema nach dem es möglich ist, Flugasche danach zu beurteilen, wie und ob es zur Sanierung oder Vermeidung

einsetzbar ist (und das über die in den USA übliche Klassierung hinaus geht) oder erarbeiten Sie, wie beispielsweise MUSYOKA ET AL. (2009) oder PRASAD ET AL. (2011) eine Methode um Flugasche in ein besser transportierbares und einbaubares, folglich höherwertiges Produkt umzuwandeln, sodass weniger Flugasche endgelagert werden muss.

9 Restnutzung der Sanierungsobjekte oder Aufbereitungsrückstände

9.1 Nutzung der Sanierungsobjekte

Grubenwasser sei nicht „sexy“ sagte kürzlich in Australien ein ehemaliger leitender Mitarbeiter eines weltweit agierenden Ingenieurbüros. Die Frage ist also, wie kann man Grubenwasser attraktiv für die Menschen machen? Um dieses Ziel zu erreichen, sind meist erhebliche finanzielle Mittel nötig, denn – wenn man einmal von der Region Rio Tinto in Spanien absieht – welcher Nichtfachmann kann für Grubenwasser schon eine Leidenschaft entwickeln? Wenn wir „sexy“ mit „zuversichtlich, in Verbindung, gesamtheitlich, leidenschaftlich, und bewusst“ gleich setzen, dann steht vor der Nutzung zunächst die Zuversicht, dass die Sanierung Erfolg haben wird, nach der Sanierung die bewusste Vermarktung eines gesamtheitlichen Sanierungsprojekts, indem mit den Anwohnern ständig Verbindung gehalten wird. Und wenn das alles mit Leidenschaft betrieben wird, dann können wir künftig die Attraktivität von Grubenwasser erhöhen – und eine größere Akzeptanz für Bergwerksbetriebe erreichen. Hoffen wir, dass wir bald keine Aussage mehr im Sinne von GLOVER (1975, S. 179) anstellen müssen:

„Aus Sicht der modernen Gesellschaft kann man über saure, eisenreiche Abwässer nicht sagen, dass sie irgendwelche positiven Auswirkungen hätten [From the point of view of modern society, acidic and ferruginous mine drainages cannot be claimed to have any beneficial effects].“

Für die Nachnutzung aufgelassener Bergwerksbetriebe gibt es zahlreiche Beispiele. Hier sollen jedoch nur diese aufgeführt werden, die sich aus der Nutzung des Grubenwassers ergeben und möglicherweise für den Mitteldeutschen Raum relevant sein können. In erster Linie werden aufgelassene Bergwerksbetriebe, sofern sie in eine Nachnutzung überführt werden, für touristische Zweck hergerichtet. Eine der schönsten Beispiele dazu sind das Weltkulturerbe Rammelsberg in Goslar/Harz oder der Tagebau Eden in Cornwall (Abbildung 67; WOLKERSDORFER 2008; MACADAM & SHAIL 1999).



Abbildung 67: Biosphärenprojekt „Eden“ in einem ehemaligen Kaolintagebau in Cornwall/Vereinigtes Königreich (Foto: Jürgen Matern; Wikimedia Commons, CC-BY-3.0.).

An vielen Stellen in Deutschland, aber auch weltweit, wird gereinigtes Grubenwasser als Trinkwasser verwendet (z.B. BURBEY ET AL. 2000; TEAF ET AL. 2006; STENGEL-RUTKOWSKI 1993, 2002; eine detailliertere Auflistung findet sich in WOLKERSDORFER 2008, S. 271). In der Lausitz wird derzeit noch bis 2018 das aufbereitete Grubenwasser des Wasserwerks Schwarze Pumpe als Trinkwasser zur Verfügung gestellt. Künstliche Grundwasseranreicherung durch Grubenwasser kann ebenfalls eine Option darstellen, um Grubenwasser zu nutzen. FERNÁNDEZ-RUBIO & LORCA FERNÁNDEZ (2010) geben dazu Beispiele in Deutschland, USA, Australien, und Spanien an.

Eine weitere Nutzung von aufbereitetem Grubenwasser oder von gefluteten Bergwerken stellt der Tourismus dar. Dabei sind den Möglichkeiten, sofern die Wasserqualität einigermaßen

stimmt, kaum Grenzen gesetzt: Badeseen, Kurbäder, Taucheinrichtungen, Naherholungsgebiete sind nur einige der denkbaren Beispiele. Bereits jetzt werden in der Lausitz einige der Restseen touristisch genutzt und darin wird ein erhebliches zukünftiges Entwicklungspotential gesehen (HUNGER ET AL. 2005; IBA 2010; LINKE & SCHIFFER 2002). Es darf dabei jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass sowohl die Entwicklung der touristischen Infrastruktur als auch die Akzeptanz der umliegenden Menschen sowie der künftigen Touristen zunächst wachsen muss. Bei der Vermarktung ist darauf zu achten, dass ganz klar dargestellt wird, welcher Restsee wann und für welche Nutzung freigegeben wird, wobei unbedingt auf multilinguale Ankündigungen zurückgegriffen werden sollte. Am Brombachsee in Franken kamen beispielsweise bereits 1983 ausländische Touristen mit ihren Booten an, da der See bereits in Karten verzeichnet war – obwohl der See erst 1999 fertiggestellt wurde (persönliche Erfahrung im Sommer 1983 in Roth/Mittelfranken).

Bergbaurestseen oder aufbereitetes Grubenwasser lässt sich auch in der Aquakultur einsetzen. Beispielsweise beschreiben MALLO ET AL. (2010) Laborexperimente für eine Aquakultur in Batán, Buenos Aires, Argentinien und kommen zu dem Schluss, dass das Grubenwasser und die ausgewählten Fische für eine Aquakultur geeignet sind. MILLER & D'SOUZA (2008) berichten über Erfahrungen aus West Virginia/USA, wo ebenfalls Tagebaurestseen zur Fischzucht eingesetzt wurden. In Minnesota, wo es über 10.000 Tagebaurestseen gibt, wurde eine kleine Anzahl zur Aquakultur eingesetzt. Es zeigte sich jedoch, dass dies mit Umweltproblemen verbunden war, da die Tagebaurestessen sich mit Nährstoffen anreicherten und ihrerseits saniert werden mussten (AXLER ET AL. 1998). Eine interessante Anwendung besteht in Collie/Westaustralien. Dort verwendet Premier Coal aufbereitetes Grubenwasser zur Aufzucht von Flusskrebsen (*Cherax tenuimanus*; MCCULLOUGH ET AL. 2009), die unter natürlichen Bedingungen nur von Ureinwohnern und unter strengen gesetzlichen Auflagen gefangen werden dürfen (Abbildung 68). Durch die Zucht der Krebse soll ein kontinuierliches Dargebot erreicht werden und eine Einnahmequelle für die Ureinwohner entstehen. Beim Besatz der unbehandelten Tagebaurestseen zeigte sich jedoch, dass die Krebse nur bedingt überlebensfähig sind, da ihnen Nährstoffe fehlen (MCCULLOUGH & LUND 2011).



Abbildung 68: Premier Coal Flusskrebsaufzucht in Westaustralien. Links: Aufzuchtbecken; rechts: Flusskrebs (*Cherax tenuimanus*).

Geothermische Nutzungen von Grubenwasser sind mittlerweile eine große Anzahl bekannt. Problematisch dabei ist jedoch nach wie vor die Verrohrung der Wärmetauscher oder der Rohrleitungen. So muss eine kanadische Stadt, die seit langer Zeit eine Grubenwassergeothermieanlage betreibt (Abbildung 69), regelmäßig Pumpen oder Rohrleitungen austauschen, wobei die Kosten von der Stadt übernommen werden und keine Umlage auf die Nutzer stattfindet. Über diese Details wird in der Regel nicht ausreichend gesprochen, wenn es um Grubenwassergeothermie geht. Sie sind einer der Gründe dafür, dass es bislang nur wenige geothermische Nutzungen

von Grubenwasser gibt, obwohl diese erstmals 1978 systematisch untersucht worden war (LAWSON & SONDEREGGER 1978). Bernhard v. Cotta merkte bereits 1853 an (COTTA 1853, S. 140):

„Diese hohe Temperatur, welche schon jetzt von unermeßlicher Wichtigkeit für den Menschen und die Zustände seiner Existenz ist, könnte möglicher Weise in später Zukunft noch eine neue wichtige Rolle unter den Hülfsmitteln des menschlichen Lebens spielen.“

Sollten einst auf der mehr und mehr bevölkerten Erde die Wälder überall stark gelichtet und die Kohlenlager erschöpft sein, so ist es wohl denkbar, daß man die Innenwärme der Erde sich dienstbar macht, daß man sie durch besondere Vorrichtungen in Schachten oder Bohrlöchern zur Oberfläche leitet und zur Erwärmung der Wohnungen oder selbst zur Heizung von Maschinen verwendet. Man wird freilich nicht früher allgemein und mit Vortheil zu dieser, in ihrer Anwendung wahrscheinlich kostspieligen Wärmequelle greifen, bis ein empfindlicher Mangel an Brennmaterial dazu nöthigt; dann aber bleibt die Wärme der Mutter Erde eine sichere letzte Zuflucht.“



Abbildung 69: Hinweisschild im Bereich der geothermalen Hauptbohrungen in die abgesoffenen Kohlenbergwerke von Springhill/Neuschottland, Kanada.

Seitdem die EU Förderung des „minewater“ Projekts in Heerlen ausgelaufen ist, ist es ausgesprochen ruhig um das einstmals medienwirksam dargestellte Projekt geworden. Es tat sich vor allem durch die bewusst oder unbewusst falsche Behauptungen hervor, das „Erste Projekt zur Grubenwassergeothermie weltweit“ zu sein. Die Tabelle 1 im Beitrag von OFNER & WIEBER (2008, S. 74) dürfte hinreichend genau aufzeigen, dass dies nicht zutrifft: bereits 1984 wurde auf der Zeche Heinrich in Essen eine Grubenwassergeothermieanlage installiert. So kann es passieren, dass ein Zeitungsartikel wie dieser erscheint: „Nutzwärme aus dem Bergbau hat Zukunft – ... Ältestes Beispiel ist die Zeche Heinrich in Essen, wo bereits seit 1984 das 22 °C warme Grubenwasser ... Verwendung findet. ... Im niederländischen Heerlen bei Aachen wurde 2008 das weltweit erste Grubenwasserkraftwerk in Betrieb genommen. (PASCHE 2013)“ Dies bedarf meines Erachtens keines weiteren Kommentars. Eine E-Mail-Anfrage an die Stadt Heerlen, nach dem Stand der geothermischen Förderung, verwies lediglich darauf, dass das Projekt von 2005 bis 2008 lief (pers. Mitt. Ineke Lauscher, 2011-03-08). Und noch immer steht auf der Webseite des Projekts „The first in the world“ (<http://www.mijn-water.nl>). Der „Energieeinsparungszähler“ auf der Webseite ist ein einfacher Zähler, der in einen Flashplayer eingebaut wurde und stellt somit keine tatsächlichen Leistungsdaten dar. Es lässt sich daher im Moment nicht mit Sicherheit sagen, wie erfolgreich das Projekt betrieben wird und welcher Anteil der Wärme tatsächlich aus der geothermischen Nutzung stammt. Auch aus dem 2010 erschienenen Faltblatt lassen sich keine Aussagen dazu gewinnen, welche tatsächlichen Betriebsdaten das Projekt derzeit aufweist. Aus einem Vortrag von Jean Weijers auf der „Geothermal energy international meeting (2012-08-31)“

wurde deutlich, dass die Erwartungen des Projekt bei weitem nicht erfüllt werden konnten und Zahlen nach wie vor geschönt dargestellt werden (die Tabelle „Potential Minewaterenergy demand“ des Vortrags listet neben laufenden Projekten auch alle Forschungsprojekte und Fisibilitystudien mit auf). Dieses auf Fehldarstellungen und unvollständigen Informationen beruhende Projekt sollte daher vorerst nicht mehr als Referenz für Geothermieranlagen mit Grubenwasser verwendet werden. Es ist nicht das einzige Projekt, das eine Alleinstellung für sich einnimmt. Ähnliche Darstellungen mit dem Anspruch auf ein Alleinstellungsmerkmal finden sich auch bei anderen Grubenwassergeothermieprojekten (z.B. auf der Internetpräsentation des WDR: Martin Teigeler: Erdwärme aus der Ex-Zeche – Grubenwasser heizt Klassenzimmer auf, Stand 2012-10-08; oder Wochenspiegel – Zeitung für Freiberg und Umgebung: „Hightech im alten Stollen – ... Europaweit einmaliges Projekt kann starten“, ULBRICHT 2013). Meines Erachtens tragen derartige Darstellungen wenig dazu bei, die Technik zu etablieren, denn so entsteht der Eindruck es handle sich um eine gänzlich neuartige Technologie, was bei potentiellen Finanzgebern eher zur Rückhaltung anregen wird – ein Produkt wird nicht dadurch „sexy“, dass ich ihm ein Alleinstellungsmerkmal zuweise. Wenigstens endet der Vortrag von Jean Weijers mit einem Hinweis, der für alle Betreiber von Grubenwassergeothermie gilt, besonders aber für das Projekt Heerlen: wir brauchen für derartige Projekte „Mut und Ausdauer“.

In Sachsen haben sich bereits kurz nach der politischen Wende ein Bergwerksbetrieb und die Bergakademie Freiberg durch ein Geothermieprojekte ausgezeichnet: im Zinnerzbergwerk Ehrenfriedersdorf wird seit 1994 mit Unterbrechungen eine Geothermieranlage betrieben (OFNER & WIEBER 2008) und die Bergakademie betreibt seit 1990 auf der Reichen Zeche eine Geothermieranlage zur Beheizung des Besucherbergwerks (Carsten DEBES, unveröffentlichte Präsentation auf dem Geothermal energy international meeting 2012-08-30) und auch das Freiberger Schloss Freudenstein wurde bis die Wärmetauscher verockerten und die Rohrverbindungen zu korrodieren begannen zeitweile mit Geothermie geheizt. Ohne Zweifel zeichnet sich in diesem Bereich eine erfreuliche Entwicklung ab und es werden durch die zunehmende Zahl von Anlagen auch Verfahren entwickelt werden, die es ermöglichen, die Anlagen zuverlässiger als heute zu betreiben. Wie die Erfahrungen aus anderen Bereichen des Bergbaus zeigen, wird es mittel- und langfristig jedoch dazu kommen, dass ein Scaling dauerhaft nur Mithilfe von chemischen Zusätzen verhindert werden kann: oder die Anlage muss regelmäßig gereinigt werden. Eines der ersten größeren Geothermieranlagen der Welt, das gerne als Referenzobjekt verwendet wird, läuft nur deshalb „problemlos“, weil über die Probleme nur hinter vorgehaltener Hand gesprochen wird. Ohne die enormen finanziellen Aufwendungen des Betreibers zur Reaktivierung von Pumpen oder verockerten Bohrungen wäre keiner der Nutzer bereit, die geothermische Energie des sauren und eisenreichen Grubenwassers zu nutzen – zumal die Nutzer nicht einmal ein Entgelt an den Betreiber zahlen müssen.

Eine weitere Nutzung von Grubenwasser besteht darin, das neutralisierte Grubenwasser zur Bewässerung in der Landwirtschaft einzusetzen (DU PLESSIS 1983). VOZNJUK & GORSHKOV (1983, S. 23) beschreiben, dass ab einer Gesamtmineralisation von 3 g/L eine Versalzung des Bodens eintritt, aber bis 2 g/L keine negativen Auswirkungen erkennbar waren (auch VAN ZYL ET AL. 2001). Besonders intensiv setzten sich ANNANDALE (1998) sowie ANNANDALE ET AL. (2001) mit der Frage auseinander, wie „gipshaltiges“ Grubenwasser zur Bewässerung einsetzbar ist. In fast allen beschriebenen Fällen, bei denen auch Modellrechnungen über einen Bewässerungszeitraum von 11 und 30 Jahren angestellt wurden (ANNANDALE ET AL. 2009; JOVANOVIC ET AL. 2001), zeigte sich, dass keine negativen Auswirkungen durch die Bewässerung mit Grubenwasser zu erwarten sind, so lange der Natriumgehalt nicht zu groß ist (VAN ZYL ET AL. 2001, S. 44).

Neben der vorgenannten geothermischen Nutzung kann Grubenwasser auch verwendet werden, um Turbinen anzutreiben. Wo ausreichende Höhenunterschiede bestehen und keine Gefahr besteht, dass das Grubenwasser die Turbine dauerhaft beschädigen könnte, lassen sich größere Wasserkraftanlagen errichten, aber auch Laufturbinen in Erbstollen sind als Energiequelle denkbar. Am bekanntesten dürften die Wasserkraftanlagen im Harz (Ottiliae-Schacht Clausthal; Hilfe Gottes Bad Grund) und in Freiberg das Kavernenkraftwerk Drei-Brüder-Schacht gewesen sein (DÖRING 1993; GALINSKY ET AL. 2001). Im tirolischen Biberwier ist seit über 110 Jahren eine Turbine in Betrieb, die derzeit eine Leistung von ca. 50 kW erbringt und in das lokale Stromnetz der

Elektrizitätswerke Reutte einspeist (WOLKERSDORFER 2008). Eine umfassendere, auch historische Darstellung zur Nutzung von Grubenwasser zur Stromerzeugung hat DÖRING (1993) vorgelegt.

Bei der Wiedergewinnung von Metallen aus Grubenwasser stehen wir noch am Anfang einer hoffnungsvollen Entwicklung. Zwar gelingt es mitunter, Metalle aus Grubenwasser zu gewinnen, wie die Beispiele der Wismut GmbH in Königstein (BRAUN ET AL. 2008), Pécs in Ungarn (BENKOVICS ET AL. 1997; CSÖVÁRI ET AL. 2004) oder das F-LLX-Verfahren (Kapitel 5.9) zeigen. In großem Maßstab werden bislang jedoch noch nirgends Wertstoffe aus Grubenwasser erzeugt. Dabei wird es in den kommenden Jahren eine Optimierung von Membranprozessen oder Ionenaustauschern geben, die dazu beiträgt, metallische Wertstoffe aus Grubenwasser zu gewinnen. Die bislang öffentlich vorgestellten Verfahren sind noch im Labor oder Pilotanlagenmaßstab und sollen daher hier nicht weiter diskutiert werden.

9.2 Aufbereitungsrückstände als Wertstoffe

Bislang ist es noch nicht gelungen, die Aufbereitungsrückstände der Grubenwasserreinigung grundsätzlich als Wertstoffe zu nutzen. Bei den Rückständen handelt es sich ganz allgemein um Schlämme unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei karbonatische oder gipshaltige Schlämme überwiegen. Oftmals enthalten die Schlämme größere Gehalte an Metallen (z.B. Kupfer; Zink; Mangan; Chrom) oder Halbmetallen (z.B. Arsen, Antimon), die theoretisch als Wertstoffe genutzt werden könnten. In der passiven Grubenwasseraufbereitung liegen zumeist reine Eisenoxihydratschlämme einschließlich der Kopräzipitate vor. GEORGAKI ET AL. (2004, S. 305) stellen dazu fest, dass „von der Industrie zahlreiche Versuche unternommen wurden, die Umweltauswirkungen von Schlamm zu reduzieren und, soweit möglich, die Abfälle oder seine Bestandteil zu vermarkten oder wiederzuverwenden. Trotz niedriger Inhaltsstoffe wurde nur ein begrenzter Erfolg erzielt [numerous attempts have been made by industry to reduce the environmental impact of sludge and, where possible, to market or reuse the waste or its components. Despite low contained values, limited success has been achieved]“.

Es gibt zwar einige gute Ansätze, dennoch sind wir noch 15 bis 25 Jahre von einer Technologie entfernt, mit der wir die Reststoffe einer Grubenwasserreinigungsanlage generell recyceln würden. Ein Blick auf die Praxis der kommunalen Abfallentsorgung zeigt, dass noch zwischen 1980 und 1990 fast immer eine Mischdeponie angelegt und die Abfälle überwiegend unbehandelt auf eine einzige Deponie kamen. Heute müssen die kommunalen Abfälle im dualen System generell getrennt gesammelt und wiederverwendet und die Reststoffe weitgehend einer thermischen Entsorgung zugeführt werden (WACKER-THEODORAKOPOULOS 2000; DEHOUST ET AL. 2005). Die alles war vor den Jahren 1980 bis 1990 erfahrungsgemäß undenkbar, und heute, 20 bis 30 Jahre später, ist es zu einem Standard geworden. Dies muss auch unser Ziel bei der Grubenwasserbehandlung werden! Dazu bieten sich prinzipiell die folgenden Alternativen an:

- Vermeiden von Aufbereitungsrückständen durch Änderung der Technologie
- Einlagern der Aufbereitungsrückstände oder Versenkung des Wassers im Flutungsraum
- Alternative Aufbereitungsanlagen
- Nutzung des Schlammes als Wertstoff
- Trennung der Reinigungsschritte und Nutzung der einzelnen Stufen

In der bisherigen Praxis wird der Schlamm entweder in Schlammrückstandsbecken, mit den Rückständen der Erzaufbereitung („tailings“: Absetzteich) zusammen eingelagert, als Abdeckung von Halden benutzt, in Grubengebäude rückgespült, als Teil der Widerverfüllung genutzt oder auf eine Sondermülldeponie verbracht (ZINCK 2005, 2006). Mitunter wurde der Schlamm als Aufzuchtmittel für Pflanzen verwendet oder dem Boden zugesetzt (z.B. YEH & JENKINS 1971; DUDENEY ET AL. 2004). Keines dieser Verfahren stellt eine Nutzung als Wertstoff im engeren Sinne dar. Die folgenden Fallbeispiele sollen das Potential der Verwertungsmöglichkeiten von Grubenwasserschlamm verdeutlichen.

Bei der Einlagerung von Schlämmen aus der Grubenwasserreinigung in Tagebaurestseen oder Untertagebergwerken kann man streng genommen nicht von Wiederverwertung sprechen. Da die Alkalinität im Schlamm jedoch zur Verbesserung der Wasserqualität beitragen kann, soll dieses Verfahren an dieser Stelle ebenfalls vorgestellt werden. KOSTENBADER & HAINES (1970), AUBÉ ET AL. (2005) und WOLKERSDORFER & BAIERER (2013) beschreiben die Einlagerung von Schlämmen aus der Grubenwasserreinigung. Bei allen Verfahren werden die Schlämme aus einer Dünns- oder Dickschlammmanlage gesammelt und entweder mittels Rohrleitungen oder LKWs zurück in das Grubengebäude gespült. KOSTENBADER & HAINES (1970) geben keine Details dazu, ob sich die Einlagerung des Schlammes in das Untertagebergwerk auf die Wasserqualität auswirkt. Sie schreiben lediglich, dass „sich die Einleitung von Schlammresten über ein Bohrloch in einen Bereich nahe des Grubenwasserpools als zufriedenstellende Entsorgungsmethode erwies [the discharge of excess sludge via a borehole to an area adjacent to the underground mine-water pool proved to be a satisfactory disposal method]“ (S. 92). AUBÉ ET AL. (2005) führten Laboruntersuchungen an HDS Schlamm aus einer Grubenwasserreinigungsanlage in Kanada an, um festzustellen, ob die Schlämme in ein Grubengebäude versenkt werden können. Sie kamen zu dem Schluss, dass die Schlämme in Bezug zu den erwartenden Eisen und Aluminiumkonzentrationen problemlos in das Grubengebäude versenkt werden können. Für die Metalle Cadmium, Nickel und Zink waren die Ergebnisse weniger positiv. WOLKERSDORFER & BAIERER (2013) untersuchten Dünnschlamm der Grubenwasserreinigungsanlage Straßberg/Harz und kamen durch Labor- und Felduntersuchungen zu dem Schluss, dass sie die Rückspülung des Schlammes in das geflutete Grubengebäude positiv auf die Grubenwasserqualität auswirkt. Sie konnten durch chemisch-thermodynamische Modellierung zeigen, dass der pH-Wert des Grubenwassers niedriger wäre, wenn der Dünnschlamm nicht zurückgespült würde.

Im US Bundesstaat Montana werden Schlämme einer Grubenwasserreinigungsanlage in den Tagebaurestsee Berkeley Pit rückverfüllt (DUAIME & METESH 2007; GELLER ET AL. 2013, S. 365). Bislang ließ sich jedoch keine Verbesserung der Wasserqualität nachweisen, da die Menge des rückverspülten Schlammes im Vergleich zum Volumen des Tagebaurestsees vergleichsweise gering ist. NAIK ET AL. (1990), ASHBY (2001), SCHIPEK ET AL. (2006) oder SCHIPEK ET AL. (2007) hingegen diskutieren die Einbringung von Flugaschen in Tagebaurestseen oder Untertagebergwerken. Diese Verfahren stellen jedoch keine Nutzung von Wertstoffen aus der Grubenwasserreinigung dar, sondern die Verwertung von Reststoffen aus anderen industriellen Verfahren zur Verbesserung der Grubenwasserqualität. Sie sollen daher an dieser Stelle nicht weiter besprochen werden.

In den polnischen Kohlenbergwerken Dębieńsko and Budryk wird hochsalinäres Grubenwasser (8...115 g/L Gesamtmineralisation) mittels Umkehrosmose bzw. Elektrodialyse und Destillation aufbereitet (ERICSSON & HALLMANS 1996; TUREK 2004; SIKORA & SZYNDLER 2005; TUREK ET AL. 2005; Abbildung 70). Als Endprodukte werden Trinkwasser und Salz gewonnen und können vermarktet werden. In den beiden Anlagen fallen täglich zwischen 4400 und 8000 m³ Grubenwasser an und werden in einem mehrstufigen Prozess aufbereitet. Dabei wird vor der Umkehrosmose zunächst eine chemische Aufbereitung durchgeführt, und Gips vom Salz getrennt. In der Lösungskonzentration wurden dafür im Jahr 2005 jeweils 44 kWh pro Kubikmeter Wasser und im Kristallisator 66 kWh pro Kubikmeter Konzentrat aufgewendet. Sobald die Magnesiumkonzentration in der Lauge 2110 meq/L überschreitet, kann der Kristallisator nicht mehr innerhalb des Optimums betrieben werden. Eine weitere Einschränkung des Verfahrens sind hohe Calciumkonzentrationen und hohe Sulfatkonzentrationen die zur unkontrollierten Gipsausfällung führen. Um dies zu vermeiden, werden als weitere Vorbehandlungen Elektrodialyse eingesetzt. In einer neueren Anlage werden die folgenden fünf Prozessschritte eingesetzt: Vorbehandlung, Umkehrosmose, Laugenkonzentration, Kristallisator und Spülungsbehandlung. Im Optimalfall werden die folgenden Produkte gewonnen: Destillat, Steinsalz, Carnallit, Magnesiumchlorid, Iod und Brom. Nachteilig bei der Methode ist der hohe Energieeinsatz, der sich nur dann lohnt, wenn hohe Sanierungsziele zu erreichen sind und eine preiswerte Energiequelle zur Verfügung steht.

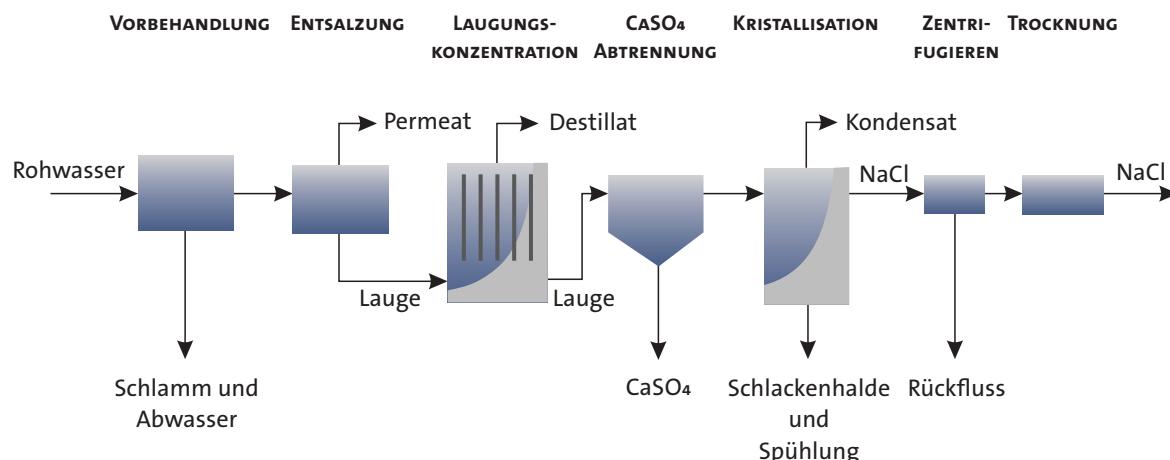


Abbildung 70: Ablauf der Grubenwasseraufbereitung in der Anlage in Dębieńsko/Polen
(nach ERICSSON & HALLMANS 1996).

Eisenoxide werden in der Industrie für vielfältige Prozesse verwendet (CORNELL & SCHWERTMANN 2003, S. 509–524). Obwohl die Schlämme der Grubenwasserreinigung zum überwiegenden Anteil aus Eisenoxiden oder -hydroxiden bestehen, werden sie kaum industriell eingesetzt. In Deutschland versuchte die Firma Lanxess Deutschland (vormals Bayer) Schlämme aus der Grubenwasserreinigung für Pigmente und für das Eisenhydroxidoxid Bayoxid E33 (SCHLEGEL ET AL. 2005) einzusetzen. Es zeigte sich jedoch, dass die Kopräzipitate der Schlammfällung für den industriellen Einsatz derzeit nicht geeignet sind (pers. Komm. A. Schlegel). HEDIN (1998; 2002; 2003) hat seit Ende der 1990er Jahre erfolgreich die Schlämme der passiven Grubenwasserreinigung verwendet um daraus Pigmente für die Ziegelindustrie und Farben zu gewinnen, die als EnvironOxide™ im Handel erhältlich sind. Dazu gewinnt er mit Baggern zunächst den Schlamm von passiven Grubenwasserreinigungsanlagen, trocknet diesen in einem mehrstufigen Verfahren mittels Schläuchen aus Geotextilien (in den USA „Geotextile and Sludge Tubes“, in Deutschland „Geotube® Geotextil-Schläuche“) und haltet den entwässerten Schlamm bis zur Trocknung in Mieten auf (Abbildung 71 links). Sobald das Material trocken ist, wird es gebrannt und je nach Qualität und Farbe als Pigment EnvironOxide™ (BR-832 red; BR-833 yellow; BR-834 black) auf dem Markt verkauft (Abbildung 71 rechts). Etwa alle 7 bis 10 Jahre lassen sich auf diese Weise 2 bis 2,5 kt an Schlamm gewinnen und vermarkten (pers. Komm. Bob Hedin 2008). Um dies dauerhaft wirtschaftlich betreiben zu können, wären folglich im Umfeld der Produktionsanlage 7 bis 10 passive Grubenwasserreinigungssysteme nötig.

Einen anderen Weg beschreiten SILVA ET AL. (2011). In einem vierstufigen Verfahren konnten Sie im Labor aus Grubenwasser Goethit und Hämatit gewinnen: selektive Eisenausfällung > Eisenlösung > Kristallisation von Goethit > Herstellung von Hämatit. Sie konnten für den Goethit einen Farbton nahe PANTONE™ P 7-11 und für das Hämatitpulver einen nahe PANTONE™ P 15-12 bestimmen. Damit sind sie heller als die EnvironOxide™-Produkte, was daran liegt, dass EnvironOxide™ gebrannte Pigmente sind. Das Endprodukt ließe sich dann als Pigment für Farben oder Beton verwenden. Ein industrieller Einsatz steht bislang jedoch aus.

Auch in der Lausitz wurden aus den Reststoffen der Grubenwasseraufbereitung (u.a. Schwertmannit) Pigmente hergestellt (JANNECK ET AL. 2007, S. 100–109). Zusätzlich führten die Bearbeiter intensive technische Untersuchungen an den Pigmenten durch, um ihre potentielle industrielle Eignung zu verifizieren. Mit den Nocchten-Ocker und Nocchten-Rot genannten Pigmenten wurden Keramiken und Betonsteine gefärbt sowie Pigmentpulver und Farben produziert. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich die Pigmente zur Herstellung in Fliesenmasse, Betonsteinen, Dekorsplitt, Ziegeln und Klinkern, Farben und Lacken, farbige Putzen sowie Wandfarben eignen.

Tabelle 20: Kostenvergleich einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage mit Eisenoxidgewinnung und einer konventionellen Dünnschlamm Anlage (nach pers. komm. Bob Hedin 2008). *Endlagerkosten wenn der Schlamm nicht vermarktbare sein sollte.

	Einheit	Passiv FeOx	Konventionell
Kapitaleinsatz	€ pro L/min	130	200...400
Laufende jährliche Kosten	€ pro 1000 m ³	2	10...20
Gesamtkosten 25 Jahre	€ pro 1000 m ³	14 (24*)	56



Abbildung 71: Halden mit Ocker aus einer passiven Grubenwasserreinigung nach dem Entwässern und Trocknen (links) und getrockneter Ocker (rechts; Fotos: Bob Hedin).

WARKENTIN ET AL. (2010) beschreiben Laborversuche, in denen es ihnen gelang, Metalle (Cu, Zn, Co, Ni, Al, Fe, Mn) selektiv aus Grubenwasser zu entfernen. Um dies zu erreichen, gaben sie dem Grubenwasser je nach Versuchskonfiguration in 4 bis 6 Schritten unterschiedliche Reagenzien hinzu. Dazu zählten H₂S aus einem Biorektor, CaCO₃, CaO und die Restlösung aus einem Biorektor. In der Vergangenheit wurden immer wieder Verfahren vorgestellt, um Metalle selektiv aus Grubenwasser zu entfernen. So haben VALENZUELA ET AL. (1999) nachgewiesen, dass sich Kupfer selektiv aus Grubenwasser entfernen lässt. MENEZES ET AL. (2009) stellten eine Eisen(III)sulfat Lösung her, aus der sie ein Produkt aus 12 % Eisen und 1 % Aluminium gewinnen konnte. MCCLOSKEY ET AL. (2010) stellten ein Verfahren vor, bei dem metallsensitive Membranen verwendet werden, um die Metalle aus dem Grubenwasser zu entfernen. REDDY & LEWIS (2010) verwendeten die eutektische Gefrierkristallisation und konnten bei Zugabe von Kristallisationskeimen Natriumsulfat gewinnen. Keines der vorgenannten Verfahren konnte bislang über das Laborstadium hinaus fortgesetzt werden.

Bei der Grubenwasserreinigungsanlage eMalaheni in der Provinz Gauteng/Südafrika handelt es sich um die erste Anlage, die als Zero-Discharge-Anlage bezeichnet wird (Abbildung 72; HOLTZHAUSEN 2006; HUTTON ET AL. 2009). Dies ist aber nur im Prinzip richtig, denn die hochkonzentrierte Lauge aus der Umkehrosmose wird in einem Speicherbecken zurückgehalten, da es bislang keine industriell einsetzbare Nutzung oder Reinigungsmöglichkeit für die Laugenwässer gibt. Auf dem gleichen Prinzip beruht die neu errichtete Anlage nach dem HiPRO® Prozess in Kromdraai (Optimum Coal Mine), die im Jahr 2012 in Betrieb ging (COGHO & NIEKERK 2009; KARAKATANIS & COGHO 2010; COGHO 2012). Beide Anlagen arbeiten in einem mehrstufigen Prozess, bei dem zunächst das Grubenwasser konventionell behandelt wird, wobei Gips ausfällt der weiterverwendet werden kann (Abbildung 73). Das Wasser wird dann einer Ultrafiltration und Umkehrosmose zugeführt und kann dann entweder der lokalen Wasserversorgung oder der Vorflut zugeführt

werden. Aus einem Teilstrom kann auch Mineralwasser gewonnen werden. Bei der Wasserbehandlung handelt es sich um ein vierstufiges, von der Firma Keyplan entwickeltes Verfahren, das aus folgenden Schritten besteht (COGHO & NIEKERK 2009):

- Vorbehandlung um Feststoffe und Metalle zu entfernen
- Filterung mit einem selektiven granularem Medium um Mangan zu entfernen
- Ultrafiltration um Schwebstoffe und Kolloide zu entfernen
- Umkehrosmose und Nanofiltration zur Entsalzung des Restwassers

Aus meiner Sicht handelt es sich bei diesem Verfahren derzeit um die optimale Lösung, Grubenwasser zu reinigen und sämtliche heute erforderlichen Umweltvorgaben einzuhalten. Sollte es gelingen, auch noch die Laugen zu nutzen sind wir von der „Intelligenten Grubenwasserreinigung“ nur noch einen kleinen Schritt entfernt – den der Installation!



Abbildung 72: Grubenwasseraufbereitungsanlage eMalahleni. Von links oben nach rechts unten: Vorreinigung (im Hintergrund links das Laugenbecken und rechts die Kohlenmine); Umkehrosmose; Gebäude aus Gips; in der Anlage hergestelltes Mineralwasser (Provinz Gauteng/Südafrika).

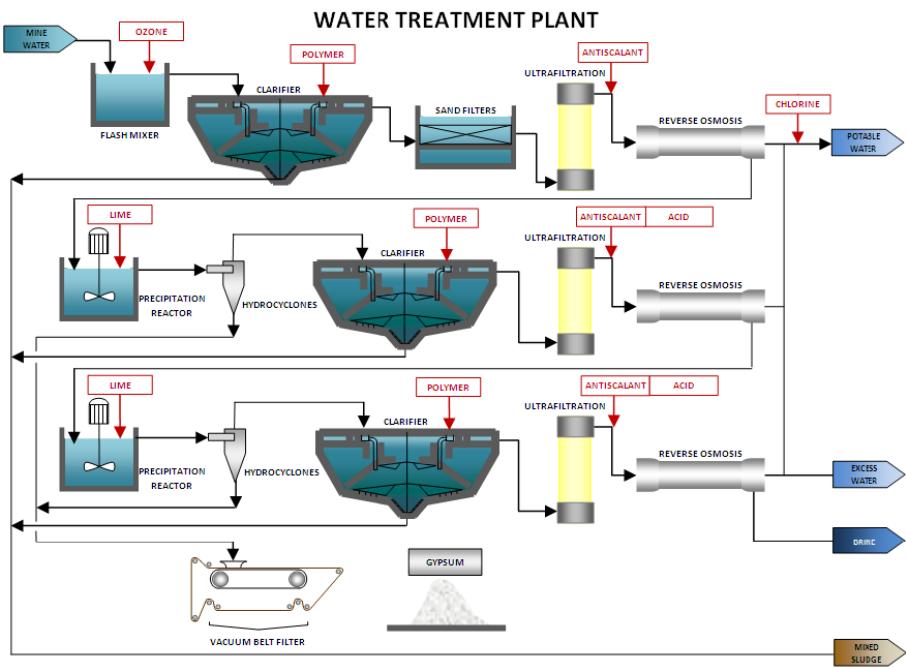


Abbildung 73: Prinzip der Grubenwasserreinigungsanlagen eMalahleni und Kromdraai
(Provinz Gauteng/Südafrika; aus KARAKATSANIS & COGHO 2010).

10 Potentielle Anwendungen für die Lausitz

Nach über 20 Jahren Forschungen zur Sanierung der Tagebaurestseen in der Lausitz gibt es einen umfassenden Wissenspool an Technologien und an hydrogeochemischen Daten. Ohne eine grundlegende Auswertung der hydrogeochemischen Bedingungen in der Lausitz und eine Abwägung der Verfahren ist es schwierig die eine oder andere Methode vorzuschlagen, mit der die Restseen oder das abfließende Wasser gereinigt werden könnten.

Während der Recherchen tauchte oftmals der Begriff „Wirtschaftlichkeit“ auf und die Autoren beschrieben, dass ihr Verfahren gegenüber anderen wirtschaftlicher oder kosteneffektiver sei. Was bedeutet Wirtschaftlichkeit im Zusammenhang mit der Seesanierung in der Lausitz? Was ist wirtschaftlich, wenn die Sanierung durch Steuergelder finanziert wird? Wie kann die Wirtschaftlichkeit aussehen oder wie wird sie berechnet? Ist es nicht vielmehr die Frage danach, was wir bereit sind zu bezahlen für eine hinreichend saubere Umwelt? Oder was wollen wir an Geld ausgeben für die Einhaltung von vorgegebenen Grenzwerten? Müssen wir uns nicht zunächst die Frage stellen, ob denn jeder der Seen die mehr oder weniger gleiche gute Qualität haben muss? Oder können wir nicht, wie im Rio Tinto Gebiet in Spanien, einige Seen sich selbst überlassen und dafür andere mit größerem Aufwand reinigen. Diese Fragen wurden in den zurückliegenden Jahren natürlich schon diskutiert und es ist an dieser Stelle nichts Neues – einmal davon abgesehen, dass die Frage nach der Sinnhaftigkeit des Begriffs „Wirtschaftlichkeit“ gestellt wird, wenn es um den Einsatz von Steuergeldern geht.

Dennoch möchte ich eine Einschätzung und Empfehlung geben. Für die Sanierung der Seewässer ist die *in-lake*-Methode mit Neutralisierung derzeit die einzige zielführende Methode. Zwar haben die biologischen *in-lake* Verfahren gezeigt, dass es Mechanismen gibt, die zur Gewässerverbesserung beitragen können, aber selbst die groß angelegten Versuche konnten kein Verfahren erarbeiten, das auf die Seen der Lausitz übertragen werden könnte. Auch im weltweiten Vergleich sind die Sanierungsergebnisse der biologischen *in situ* Sanierung hinter den Erwartungen zurück geblieben. An den Stellen, an denen den Seen bekanntermaßen saure Grundwässer zuströmen, könnte durch den Einbau von reaktiven Wänden so wie in Shillbottle (England, Vereinigtes Königreich) oder am Webersee (Lincoln State Park, Indiana, USA) zusätzliche Alkalinität in das Seewasser gebracht werden. Da die Patentlaufzeit für reaktive Wände abgelaufen ist, wäre dies sogar ohne Lizenzgebühren an die Waterloo University (Kanada) möglich. Die Techniken zum Einbau reaktiver Wände in Bergehalde sind aus den USA, Großbritannien und Kanada bekannt und erprobt. Obwohl elektrochemische Verfahren eine interessante Sanierungsstrategie für kontaminierte Gewässer sind, liegen bislang noch keine ausreichenden Erfahrungen zur Sanierung eines Sees vor. Der einzige bislang in der Literatur beschriebene Fall kann allerdings nicht als ein Argument gegen eine solche Strategie verwendet werden, denn es verlief bei dem Experiment zu vieles nicht wie gewünscht.

Bleibt die Reinigung der aus den Seen ablaufenden, zumeist sauren Wässer. Bislang werden diese konventionell gereinigt und der dabei entstehende Schlamm in die Tagebaurestseen eingespült. Das Verfahren ist robust, kann schnell auf veränderten Chemismus des Grubenwasser angepasst werden und lässt sich relativ problemlos beherrschen. Lassen wir einmal das Thema Wirtschaftlichkeit außer Acht und betrachten nur, was technisch machbar wäre um unsere Natur dauerhaft zu bewahren und die negativen Auswirkungen der sauren Grubenwässer zu minimieren. Dann wäre eine Kombination aus Dickschlammverfahren, einem elektrochemischen Verfahren und Membranverfahren eine gangbare Lösung – wie immer sie auch im Detail aussehen mag.

11 Begriffserklärung/Glossarium/Abkürzungen

11.1 Einleitende Hinweise

Im Kapitel Begriffserklärung/Glossarium werden die wichtigsten Begriffe der Studie kurz erläutert. Allgemein bekannte Fakten oder Begriffe, die dem Niveau eines Masterstudenten entsprechen seien an dieser Stelle weitgehend ausgeklammert. Dazu zählen beispielsweise pH-Wert, Säure, Base, Element, Verbindung, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit oder andere in der Grubenwasseraufbereitung relevante Begriffe.

11.2 Begriffe

Co-Präzipitation	Mitfällung von Ionen Definition
Hubbert Kurve	Die Hubbert-Kurve ist eine Annäherung an die Produktionsrate einer Ressource im zeitlichen Verlauf
juvenilen Säure	neu entstehende Säure in einem Bergwerk durch Pyritverwitterung
Pinnacles	Hügel innerhalb des Grabungsareals, die bislang alle Ausgräber von Troja stehen gelassen haben, um nachfolgenden Generationen von Wissenschaftlern Gelegenheit zu geben, alte Befunde mittels moderner Methoden zu überprüfen
Pinnacles	Inseln bei archäologischen Ausgrabungen, die es nachfolgenden Generationen ermöglichen sollen, frühere Grabungsergebnisse mittels modernerer Methoden zu überprüfen
sludge, slurry	Schlamm aus der Grubenwasserreinigungsanlage
solid solution	Mischkristall
Übergangselemente	chemischen Elemente der Ordnungszahlen 21 bis 30, 39 bis 48, 57 bis 80 und 89 bis 112
Water Make	Gesamtmenge des Grubenwassers in einem Bergwerk
Wetter	Luft und Belüftung in einem untertägigen Bergwerk

11.3 Abkürzungsverzeichnis

Im Abkürzungsverzeichnis werden alle im Text verwendeten Abkürzungen aufgelistet, die nicht im derzeit aktuellen Duden zu finden sind oder die sich aus dem Kontext heraus ergeben. Einheiten, die dem Internationales Einheitensystem sowie den kohärenten abgeleiteten SI-Einheiten entsprechen (z.B. K, mol, S) oder chemische Symbole (z.B. K, V, Ca) werden im Allgemeinen nicht ins Abkürzungsverzeichnis aufgenommen.

Formelzeichen

κ elektrische Leitfähigkeit

Akronyme und Abkürzungen

MD Acid Mine Drainage [Sauerwasser]

ML Mine Leachate [Grubenwasser]

ALD Anoxic Limestone Drain [Anoxischer Karbonatkanal]

AMD Acid Mine Drainage [Sauers Grubenwasser]

BBergG Bundesberggesetz

gpm gallons per minute [Gallonen pro Minute, können US oder Imperial Gallonen sein]

HDS	High Density Sludge [Dickschlamm]
IoMW	Internet of Mine Water [Grubenwasserinternet]
ISL	in situ Leaching [in situ Laugung]
ISR	in situ remediation [in situ Reinigung]
LDS	Low Density Sludge [Dünnschlamm]
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (Sachsen)
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft
ML	Mine Leachate [Grubenwasser]
per se	an sich, streng genommen
s.l.	sensu lato (im weiteren Sinne)
s.s.	sensu stricto (im engeren Sinne)
VKTA	Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf
WBA	Wasserbehandlungsanlage
SCI	Science Citation Index [Wissenschaftlicher Zitierindex]
VDI	Verband Deutscher Ingenieure

12 Literatur

- ADAMS, D. J. & PEOPLES, M. (2010): New Electrobiochemical Reactor and Water Gas Mixing Technology for Removal of Metals, Nitrate, and BOD. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 99-103; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- ADAMS, D. J., PEOPLES, M. & OPARA, A. (2012): New Electro-Biochemical Reactor for Treatment of Wastewaters. – In: DRELICH, J., HWANG, J.-Y., ADAMS, J., NAGARAJ, D. R., SUN, X. & XU, Z.: Water in Mineral Processing. – S. 143-154, 6 Abb.; Littleton (SME).
- ADENIYI, A., MAREE, J., MBAYA, R. & POPOOLA, P. (2013): HybridICE™ filter design in freeze desalination of mine water. – In: BROWN, A., FIGUEROA, L. & WOLKERSDORFER, C.: Reliable Mine Water Technology. – S. 507-512, 8 Abb.; Golden (International Mine Water Association).
- AGRICOLA, G. (1928 [1557]): Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen (Neuübersetzung). – In: AGRICOLA-GESELLSCHAFT BEIM DEUTSCHEN MUSEUM. – 564 S., 273 Holzschnitte; Berlin (VDI-Verlag).
- AHRENS, R. H. (2013): Bakterien holen Industriemetalle aus der Giftbrühe. – VDI Nachrichten, **2013-03-22**: 19, 1 Abb.; Düsseldorf.
- ALCOLEA, A., VÁZQUEZ, M., CAPARROS, A., IBARRA, I., GARCÍA, C., LINARES, R. & RODRÍGUEZ, R. (2012): Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. – Miner. Eng., **26**: 86–98, 8 Abb., 4 Tab.; Amsterdam.
- ALJOE, W. W. & HAWKINS, J. W. (1993): Neutralization of Acidic Discharges from Abandoned Underground Coal Mines by Alkaline Injection. – Report of Investigations – US Bureau of Mines, **9468**: 1-37, 40 Abb., 3 Tab.; Washington.
- AL-ZOUBI, H. S. & AL-THYABAT, S. S. (2012): Treatment of a Jordanian Phosphate Mine Wastewater by Hybrid Dissolved Air Flotation and Nanofiltration. – Mine Water and the Environment, **31** (3): 214-224, 9 Abb., 4 Tab.; Heidelberg.
- ANDERS, D. (2002): Zeitbombe tickt im Kupferberg. – Mitteldeutsche Zeitung – Quedlinburger Harz-Bote, **04.11.2002**; Quedlinburg.
- ANNANDALE, J. G. (1998): Irrigating with gypsiferous mine water. – S. Afr. J. Sci., **94** (7): 359-360; Johannesburg.
- ANNANDALE, J. G., BELETSE, Y. G., STIRZAKER, R. J., BRISTOW, K. L. & AKEN, M. E. (2009): Is Irrigation with Coal-Mine Water Sustainable?. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 337-342, 1 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- ANNANDALE, J. G., JOVANOVIC, N. Z., PRETORIUS, J. J. B., LORENTZ, S. A., RETHMAN, N. F. G. & TANNER, P. D. (2001): Gypsiferous mine water use in irrigation on rehabilitated open-cast mine land: Crop Production, soil water and salt balance. – Ecol. Eng., **17** (2-3): 153-164, 3 Abb., 4 Tab.; Amsterdam.
- ANONYMUS (1859): Entsäuerung der Grubenwasser zum Speisen der Dampfkessel. – Polytechnisches Journal, **152**: 74; Berlin.
- ANONYMUS (1934): The Henry Process for the Clarification of Polluted Water. – Engineering, **138** (8, 9): 213-215, 293-295, 17 Abb.; London.
- ANONYMUS (1935): Wallsend – At their Rising Sun pit the Wallsend & Hebburn Coal Co. Ltd. have erected what is probably the most complete coal preparation plant in the world. – Colliery Engineering: , 15 Abb.; London.
- ANONYMUS (2006): 'Heavy Metal' Does Not Necessarily Mean 'Toxic'. – Nickel, **21** (4): 6, 1 Abb.; Toronto.
- ANONYMUS (2008): Liquid loop cleans up coal mining – 2008 R&D 100 Winner. – R&D Magazine – Online: ; <http://www.rdmag.com/award-winners/2008/09/liquid-loop-cleans-coal-mining>.
- ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., BLADH, K. W. & NICHOLS, M. C. (2003): Handbook of Mineralogy – Borates, Carbonates, Sulfates V. – 791 S.; Chantilly (Mineralogical Society of America).
- AROUS, O., AMARA, M. & KERDJOUDJ, H. (2010): Selective Transport of Metal Ions Using Polymer Inclusion Membranes Containing Crown Ethers and Cryptands. – Arabian J. Sci. Eng. – A, **35** (2A): 79-93, 10 Abb., 3 Tab.; Dhahran.

- ASHBY, J. (2001): Injecting Alkaline Lime Sludge and FGD Material into Underground Mines for Acid Abatement. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **22**: 1-8, 4 Abb., 2 Tab.; Morgantown.
- AUBÉ, B. A. & ZINCK, J. (2003): Lime Treatment of Acid Mine Drainage in Canada. – In: BARBOSA, J. P., MOREIRA SOARES, P. S., DIXON, B. & TISCH, B.: Proceedings, Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation – technological innovations. – S. 89-105, 8 Abb.; Florianópolis (Desktop Publishing).
- AUBÉ, B. A. & ZINCK, J. M. (1999): Comparison of AMD Treatment Processes and their Impact on Sludge Characteristics. – In: GOLDSACK, D., BELZILE, N., YEARWOOD, P. & HALL, G. J.: Sudbury '99 – Mining and the environment II **1**. – S. 261-270, 4 Abb., 6 Tab.; Sudbury (Sudbury Environmental).
- AUBÉ, B. A., CLYBURN, B. & ZINCK, J. (2005): Sludge Disposal in Mine Workings at Cape Breton Development Corporation. – S. 1-10, 6 Abb., 3 Tab.; Skellefteå (Proceedings, Securing the Future 2005).
- AUBÉ, B. C. & PAYANT, S. C. (1997): The Geco Process: A new high density sludge treatment for acid mine drainage. – In: MEND **I**. – 165– 80 S.; Vancouver (Proceedings, 4th International Conference on Acid Rock Drainage).
- AXLER, R., YOKOM, S., TIKKANEN, C., McDONALD, M., RUNKE, H., WILCOX, D. & CADY, B. (1998): Restoration of a Mine Pit Lake from Aquacultural Nutrient Enrichment. – Restoration Ecology, **6** (1): 1-19, 11 Abb., 5 Tab.; Cambridge.
- BARBIER, E., LOGETTE, S., COSTE, M., COOK, R. G. & BLUMENSCHIN, C. D. (2008): Precipitation processes in the treatment of industrial inorganic wastewaters: Impact of reactor and process configuration. – Proceedings, 1st International Conference Hazardous Waste Management: CD-ROM B07.1_1-8, 9 Abb., 1 Tab.; Chania-Crete.
- BATTY, L. C. (2003): Wetland plants – more than just a pretty face?. – Land Contam. Reclam., **11** (2): 173-180, 2 Tab.; Richmond.
- BAYLESS, E. R. & OLYPHANT, G. A. (1993): Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, U.S.A. – J. Contam. Hydrol., **12** (4): 313-328, 6 Abb., 2 Tab.; Amsterdam.
- BEADLE, J. F., BERGER, J., BRADY, K. B. C., DALBERTO, A. D., HILL, S. A., HELLIER, W., HORNBERGER, R. J., HOUTZ, N. A., KANIA, T., KILLIAN, T. D., KOURY, D. J., LABUZ, L., LEVITZ, K. J., LASLOW, K. A., LOOP, C., MENGHINI, M. J., OWEN, T., POUNDS, W. F., SCHEETZ, B. E., SCHUECK, J. H., STEHOUWER, R., STROCK, G. N., TARANTINO, J. M., WALTERS, S. E., WHITE, W. B. (& WILLIAMS, D. L. (2007): Coal Ash Beneficial Use in Mine Reclamation and Mine Drainage Remediation in Pennsylvania. – 369 + 379 S., 181 Abb., 65 Tab.; Harrisburg (The Pennsylvania Department of Environmental Protection).
- BEHUM, P. T., HAUSE, D. R., STACY, M. A. & BRANAM, T. D. (2008): Passive Treatment of Acid Mine Drainage – The Enos Reclamation Project, Indiana: Preliminary Results. – In: BARNHISEL, R. I.: New Opportunities to Apply Our Science. – S. 129-147, 11 Abb., 4 Tab.; Richmond (Proceedings, National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation).
- BEKINS, B., RITTMANN, B. E. & MACDONALD, J. A. (2001): Natural Attenuation Strategy for Groundwater Cleanup Focuses on Demonstrating Cause and Effect. – EOS Trans. Am. Geophys. Union, **82** (5): 53, 57-58, 3 Abb., 1 Tab.; Washington.
- BENGTSSON, B., DICKSON, W. & NYBERG, P. (1980): Liming Acid Lakes in Sweden. – Ambio, **9** (1): 34-36, 7 Abb.; Stockholm.
- BENKOVICS, I., CSICSÁK, J., CSÖVÁRI, M., LENDVAI, Z. & MOLNÁR, J. (1997): Mine Water Treatment – Anion-exchange and Membrane Process. – Proceedings, 6th International Mine Water Association Congress, Bled, Slovenia, **1**: 149-157, 6 Abb., 2 Tab.; Ljubljana.
- BENNER, S. G., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J. & MAYER, K. U. (2002): Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. – Appl. Geochem., **17** (3): 301-320, 18 Abb., 2 Tab.; Oxford.
- BENTHAUS, F. C. & UHLMANN, W. (2006): Die chemische Behandlung saurer Tagebauseen in der Lausitz – Erfahrungen zur Kalkschlammresuspension im Tagebausee Koschen. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **31**: 85-96, 9 Abb., 5 Tab.; Freiberg.
- BERTRAND, S. (1997): Performance of a nanofiltration plant on hard and highly sulphated water during two years of operation. – Desalination, **113** (2-3): 277-281, 3 Abb., 2 Tab.; Amsterdam.

- BEYER, W. (1986): Zur mikrobiellen In-situ-Laugung komplexer Sulfiderze des Rammelsbergs bei Goslar: Wissenschaft und Forschung **1**. – 118 S., 83 Abb., 16 Tab.; Berlin (Weidler).
- BEZUIDENHOUT, Y. (2009): Implementing an Efficient Mine Water Monitoring and Management Program: Key Considerations. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 958-966, 5 Abb; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- BIAGINI, B., MACK, B., PASCAL, P., DAVIS, T. A. & CAPPELLE, M. (2012): Zero Discharge Desalination Technology – Achieving Maximum Water Recovery. – In: McCULLOUGH, C. D., LUND, M. A. & WYSE, L.: International Mine Water Association Symposium. – S. 577-584, 2 Abb., 4 Tab.; Bunbury (Edith Cowan University).
- BIERMANN, V. (2007): Langzeitverhalten von elementarem Eisen und Hydroxylapatit zur Uranrückhaltung in permeablen reaktiven Wänden bei der Grundwassersanierung. – BAM-Dissertationsreihe, **25**: 201, 44 Abb., 34 Tab.; Berlin.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., CARLSON, L. & MURAD, E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. – Geochim. Cosmochim. Acta, **54** (10): 2743-2758, 10 Abb., 10 Tab.; Oxford.
- BILEK, F. (2012): Reinigungsverfahren von Grundwasser und Oberflächengewässern – Bearbeitet im Rahmen des Ziel-3-Projektes VODAMIN – Arbeitspaket 4: Problemlagen des obertägigen Braunkohlenbergbaus Teilprojekt P 04. – Für: SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE. – 79 S., 29 Abb., 2 Tab., 2 Anl.; Dresden (Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.).
- BILEK, F. (2013): Grubenwassergenese und -behandlung – Beiträge zur Modell- und Technologieentwicklung. – Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V., **48**: 1-234+xxiii, 138 Abb., 18 Tab.; Dresden.
- BILEK, F., WAGNER, S. & PELZEL, C. (2007): Technikumsversuch zur Eisen- und Sulfatabscheidung durch autotrophe Sulfatreduktion im in-situ Reaktor – bisherige Ergebnisse. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **35**: 49-56, 4 Abb., 1 Tab.; Freiberg.
- BILEK, F., WAGNER, S. & PREUß, V. (2008): Stärkung des Entwicklungspotentials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächenwässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiven Reinigungswänden. – 170 S., 111 Abb., 48 Tab.; Senftenberg (LMBV; Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden; Brandenburgische Technische Universität Cottbus).
- BLACHÈRE, A., METZ, M., RENGERS, R., ECKART, M., KLINGER, C. & UNLAND, W. (2005): Evaluation of mine water quality dynamics in complex large coal mine fields. – In: LOREDO, J. & PENDÁS, F.: Mine Water 2005 – Mine Closure. – S. 551-557, 8 Abb., 1 Tab.; Oviedo (University of Oviedo).
- BLODAU, C. & PFEIFFER, S. (2003): Thermodynamics and organic matter: constraints on neutralization processes in sediments of highly acidic waters. – Appl. Geochem., **18**: 25-36, 4 Abb., 2 Tab.; Amsterdam.
- BLOWES, D. W., BAIN, J. G., SMYTH, D. J. & PTACEK, C. J. (2003): Treatment of Mine Drainage using Permeable Reactive Materials. – In: JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. & RITCHIE, A. I. M.: Short Course Series Volume **31** (17). – S. 361-376, 10 Abb.; Waterloo, Ontario (Mineralogical Association of Canada).
- BLOWES, D. W., BAIN, J. G., SMYTH, D. J. & PTACEK, C. J. (2003): Treatment of Mine Drainage using Permeable Reactive Materials. – In: JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. & RITCHIE, A. I. M.: Short Course Series Volume **31** (17). – S. 361-376, 10 Abb.; Waterloo, Ontario (Mineralogical Association of Canada).
- BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., BAIN, J. G., WAYBRANT, K. R. & ROBERTSON, W. D. (1995): Treatment of Mine Drainage Water using *in situ* permeable reactive Walls. – Proceedings, Sudbury '95 – Mining and the Environment, **3**: 979-987, 5 Abb.; Sudbury, Ontario, Canada.
- BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., JAMBOR, J. L. & WEISENER, C. G. (2003): The Geochemistry of Acid Mine Drainage: Treatise on Geochemistry – Environmental Geochemistry **9** (9.05). – S. 149-204, 14 Abb., 12 Tab.; Amsterdam (Elsevier).
- BOGNER, J. E. & DOEHLER, R. W. (1984): Ettringite Formation following Chemical Neutralization Treatment of Acidic Coal Mine Drainage. – Int. J. Mine Water, **3** (1): 13-24, 3 Abb.; Granada.

- BOLZICCO, J., AYORA, C., RÖTTING, T. & CARRERA, J. (2003): Performance of the Aznalcóllar permeable reactive barrier. – In: NEL, P. J. L.: Mine Water and the Environment. – S. 287-299, 10 Abb., 2 Tab.; Johannesburg (Proceedings, 8th International Mine Water Association Congress).
- BOSECKER, K. (1980): Bakterielles Leaching – Metallgewinnung mit Hilfe von Bakterien. – Metall, **34** (1): 36-40; Berlin.
- BOTHA, M., BESTER, L. & HARDWICK, E. (2009): Removal of Uranium from Mine Water using Ion Exchange at Driefontein Mine. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 382-391, 12 Abb., 4 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- BOWDEN, L. I., JARVIS, A., ORME, P., MOUSTAFA M. & YOUNGER, P. L. (2005): Construction of a novel Permeable Reactive Barrier (PRB) at Shilbottle, Northumberland, UK: engineering design considerations and preliminary performance assessment. – In: LOREDO, J. & PENDÁS, F.: Mine Water 2005 – Mine Closure. – S. 375-381, 5 Abb., 1 Tab.; Oviedo (University of Oviedo).
- BOWELL, R. J. (2004): A review of sulphate removal options for mine waters. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium **2**. – S. 75-91, 6 Abb., 7 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- BRANT, D. L. & ZIEMKIEWICZ, P. F. (1997): Alkaline Foundation Drains and Alkaline Amendments for AMD Control in Coal Refuse Piles. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **18**: elektronisches Dokument, 5 Abb., 1 Tab., 16 Fig.; Morgantown.
- BRANT, D. L., SKOUSEN, J. G. & ZIEMKIEWICZ, P. F. (1996): Acid Mine Drainage Treatment With Open Limestone Channels. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **17**: elektronisches Dokument, 16 Abb., 2 Tab.; Morgantown.
- BRAUN, L., MÄRTEN, H., RASCHKE, R., RICHTER, A., SOMMER, K. & ZIMMERMANN, U. (2008): Flood Water Treatment at the Former Uranium Mine Site Königstein – a Field Report. – Proceedings, 10th International Mine Water Association Congress: 189-192; Karlovy Vary.
- BRITISH COAL CORPORATION (1997): Monitoring and utilization of drained mines gas. – In: EUROPEAN COMMISSION: Technical Coal Research – Mining Operations **EUR 17393 EN**. – 89 S.; Luxembourg (Office for official Publications of the European Comunies).
- BRODIE, G. A. (1991): Staged, Aerobic Constructed Wetlands to Treat Acid Drainage – Case History of Fabius Impoundment 1 and Overview of the Tennessee Valley Authority's Program. – In: WILDEMAN, T., BRODIE, G. & GUSEK, J.: Wetland Design for Mining Operations (III). – S. 1-16, 6 Abb., 1 Tab.; Pensacola (Proceedings, International Conference on Constructed Wetlands for Water Quality Improvement).
- BROOKS, R. R., CHAMBERS, M. F., NICKS, L. J. & ROBINSON, B. H. (1998): Phytomining. – Trends Plant Sci., **3** (9): 359-362, 2 Abb., 2 Tab.; Amsterdam.
- BRUGAM, R., GASTINEAU, J. & RATCLIFFE, E. (1990): Tests of Organic Matter Additions for the Neutralization of Acid Mine Drainage Influenced Lakes. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **11**: elektronisches Dokument, 7 Abb., 1 Tab.; Morgantown.
- BRUNNER, H., STRASSER, H., PÜMPEL, T. & SCHINNER, F. (1993): Mikrobielle Laugung von Kupfer und Zink aus Tetraedrit-haltigem Baryt (Region Kleinkogel/Tirol) durch *Thiobacillus ferrooxidans*. – Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A., **16**: 5-12, 6 Abb., 3 Tab.; Wien.
- BUCK, R. P., RONDININI, S., COVINGTON, A. K., BAUCKE, F. G. K., BRETT, C. M. A., CAMÕES, M. F., MILTON, M. J. T., MUSSINI, T., NAUMANN, R., PRATT, K. W., SPITZER, P. & WILSON, G. S. (2002): Measurement of pH – Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). – Pure Appl. Chem., **74** (11): 2169-2200, 3 Abb., 4 Tab.; Oxford.
- BUFF, H. (1851): Ueber das Wassertrommelgebläse. – Polytechnisches Journal, **122** (18): 96-100, 1 Abb..
- BUNCE, N. J., CHARTRAND, M. & KEECH, P. (2001): Electrochemical Treatment of Acidic Aqueous Ferrous Sulfate and Copper Sulfate as Models for Acid Mine Drainage. – Water Res., **35** (18): 4410-4416, 4 Abb., 7 Tab.; Oxford.
- BURNETT, M. & SKOUSEN, J. G. (1996): Injection of Limestone into Underground Mines for AMD control. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **17**: elektronisches Dokument, 4 Abb., 1 Tab.; Morgantown.

- BUZZI, D. C., VIEGAS, L. S., CIANGA SILVAS, F. P., ROMANO ESPINOSA, D. C., SIQUEIRA RODRIGUES, M. A., BERNARDES, A. M. & TENÓRIO, J. A. (2011): The Use of Microfiltration and Electrodialysis for Treatment of Acid Mine Drainage. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 287-292; Aachen (RWTH Aachen University).
- CALDERONI, A. & TARTARI, G. A. (2000): Evolution of the water chemistry of Lake Orta after liming. – *J. Limnol.*, **60** (Supp 1): 69-78, 15 Abb., 2 Tab.; Verbania.
- CANTY, G. A. & EVERETT, J. (1998): Using tracers to understand the hydrology of an abandoned underground coal mine. – S. 62-72, 5 Abb., 2 Tab.; Princeton (Proceedings, 15th Annual National Meeting – American Society for Surface Mining and Reclamation).
- CANTY, G. A. & EVERETT, J. (1999): Remediation of Underground Mine Areas through Treatment with Fly Ash. – 167 S., 30 Abb., 43 Tab.; Oklahoma City (Oklahoma Conservation Commission).
- CARTWRIGHT, P. S. (2012): Application of Membrane Separation Technologies to Wastewater Reclamation and Reuse. – In: DRELICH, J., HWANG, J.-Y., ADAMS, J., NAGARAJ, D. R., SUN, X. & XU, Z.: Water in Mineral Processing. – S. 115-129, 6 Abb., 8 Tab.; Littleton (SME).
- CHARTRAND, M. M. G. & BUNCE, N. J. (2003): Electrochemical remediation of acid mine drainage. – *J. Appl. Electrochem.*, **33**: 259–264, 5 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.
- CHILINGAR, G. V. (1956): Durov's Classification of Natural Waters and Chemical Composition of Atmospheric Precipitation in USSR: A Review. – *Trans. Amer. Geophys. Union*, **37** (2): 193-196, 3 Abb., 1 Tab.; Washington.
- CIDU, R., FRAU, F. & DA PELO, S. (2011): Drainage at Abandoned Mine Sites: Natural Attenuation of Contaminants in Different Seasons. – *Mine Water and the Environment*, **30** (2): 113-126, 9 Abb., 3 Tab.; Berlin.
- CLARK, J. P. (2010): Treatment of Mine Site Runoff Containing Suspended Solids Using Sedimentation Ponds – Optimizing Flocculant Addition to Ensure Discharge Compliance. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 217-221; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- CLARK, S. & MUHLBAUER, R. (2010): Mine Closure Water Management: Choosing the Right Alternative within a Changing Environment. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 463-467; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- CLEAN AIR TASK FORCE & EARTHJUSTICE (2007): The Impacts on Water Quality From Placement of Coal Combustion Waste In Pennsylvania Coal Mines. – Fact Sheet: 1-4, 4 Abb.; Boston.
- COAL RESEARCH BUREAU (1971): Dewatering of Mine Drainage Sludge. – *Wat. Poll. Contr. Res. Ser.*, **14010 FJX 12/71**: 1-90, 19 Abb., 9 Tab.; Washington.
- COLORADO DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENT – WATER QUALITY CONTROL COMMISSION (2013): The Basic Standards and Methodologies for Surface Water (Regulation No. 31) – (last amendment 2012-11-09, effective 2013-01-31) **5 CCR 1002-31**. – 213 S.; Denver (Department of Public Health and Environment).
- COMMITTEE ON INTRINSIC REMEDIATION, WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY BOARD, BOARD ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT & NATIONAL RESEARCH COUNCIL (2000): Natural Attenuation for Groundwater Remediation. – 292 S., 33 Abb., 16 Tab.; Washington (National Academy Press).
- COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA (1973): Scarlift Report – Clearfield Creek / Moshannon Watershed **SL 1-73:1-101.7**. – 333 S., 21 Abb.; Harrisburg (Commonwealth of Pennsylvania).
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. (2003): The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. – 664 S.; Weinheim (Wiley VCH).
- COSTELLO, C. (2003): Acid Mine Drainage – Innovative Treatment Technologies. – In: US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF SOLID WASTE AND EMERGENCY RESPONSE TECHNOLOGY INNOVATION OFFICE WASHINGTON DC. – 47 S., 11 Abb.; Washington (National Network for Environmental Management Studies Program).
- COTTA, B. (1853): Das Zentralfeuer. – *Unterhaltungen am häuslichen Herd*, **1** (46): 727-730; Leipzig.
- COULTON, R., BULLEN, C. & HALLETT, C. (2003): The design and optimisation of active mine water treatment plants. – *Land Contam. Reclam.*, **11** (2): 273-280, 5 Abb., 2 Tab.; Richmond.

- COULTON, R., BULLEN, C., DOLAN, J., HALLETT, C., WRIGHT, J. & MARSDEN, C. (2003): Wheal Jane mine water active treatment plant – Design, construction and operation. – *Land Contam. Reclam.*, **11** (2): 245-252; Richmond.
- COULTON, R., BULLEN, C., WILLIAMS, C. & WILLIAMS, K. (2004): The formation of high density sludge from minewater with low iron concentrations. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: *mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium 1*. – S. 24-30, 9 Abb., 3 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- COULTON, R., BULLEN, C., WILLIAMS, K., DEY, M. & JARVIS, A. (2004): Active treatment of high salinity mine water. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: *mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium 2*. – S. 119-124, 3 Abb., 6 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- CRAVOTTA III, C. A., PARKHURST, D. L., MEANS, B. P., MCKENZIE, R. M. & ARTHUR, W. (2010): Using the Computer Program AMDTreat with a PHREEQC Titration Module to Compute Caustic Quantity, Effluent Quality, and Sludge Volume. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: *Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium*. – S. 111-115; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- CRAVOTTA, C. (2007): Passive aerobic treatment of net-alkaline, iron-laden drainage from a flooded underground anthracite mine, Pennsylvania, USA. – *Mine Water and the Environment*, **26** (3): 128-149, 8 Abb., 3 Tab.; Berlin.
- CRAVOTTA, C. A. (1998): Oxic Limestone Drains for Treatment of dilute, acidic Mine Drainage. – *Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, **19**: elektronisches Dokument, 8 Abb., 4 Tab.; Morgantown.
- CRAVOTTA, C. A. I. & TRAHAN, M. K. (1999): Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. – *Appl. Geochem.*, **14**: 581-606, 10 Abb., 4 Tab.; Amsterdam.
- CRAVOTTA, C. A. I. (2008): Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations. – *Appl. Geochem.*, **23** (2): 203-226, 13 Abb., 1 Tab.; Oxford.
- CRAVOTTA, C. A. I. (2010): Abandoned Mine Drainage in the Swatara Creek Basin, Southern Anthracite Coalfield, Pennsylvania, USA: 2. Performance of Treatment Systems. – *Mine Water and the Environment*, **29** (3): 200-216, 6 Abb., 3 Tab.; Berlin.
- CROXFORD, S. J., ENGLAND, A. & JARVIS, A. P. (2004): Application of the PHREEQC geochemical Computer Model during the Design and Operation of UK Mine Water Treatment Schemes. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: *mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium 2*. – S. 125-134, 8 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- CsÖVÁRI, M., BERTA, Z., CSICSÁK, J., HIDEG, J. & VARHEGYI, A. (2004): Case Study: Remediation of a former Uranium Mining/Processing Site in Hungary: Conference Papers **35**. – S. 81-100, 17 Abb., 5 Tab.; Wien (Umweltbundesamt).
- DAMONS, R. E. & PETERSEN, F. W. (2002): An Aspen Model for the Treatment of Acid Mine Water. – *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.*, **2** (2): 69-81, 7 Abb., 4 Tab.; Isparta.
- DAVIES, T., LONG, P. & DUNN, R. (2012): Horden Passive Mine Water Treatment Scheme – A collaborative partnership delivering a sustainable solution to the legacy of mine closures on the North East coastline. – S. 203-205; Lancaster (UK Water Projects).
- DE VRIES, A. H. (1989): The overall accuracy of the measurement of flow. – In: Bos, M. G. (ed.): *Discharge measurement structures*. – S. 356-367, 17 Abb., 1 Tab.; Wageningen (International Institute for Land Reclamation and Improvement).
- DEHOUST, G., WIEGMANN, K., FRITSCHE, U., STAHL, H., JENSEIT, W., HEROLD, A., CAMES, M. & GEBHARDT, P. (2005): Beitrag der Abfallwirtschaft zum Klimaschutz – Umweltstudie. – In: BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN ENTSORGUNGSWIRTSCHAFT E. V. **Forschungsbericht 205 33 314 UBA-FB III**. – 65 S., 12 Abb., 42 Tab.; Berlin (RT Reprotechnik).
- DEMPSEY, B. A. & JEON, B.-H. (2001): Characteristics of sludge produced from passive treatment of mine drainage. – *Geochem.-Explor. Environ. Anal.*, **1**: 89-94, 5 Abb., 5 Tab.; London.
- DEUL, M. & MIHOK, E. A. (1967): Mine Water Research – Neutralization **6987**. – S. 1-24, 18 Abb., 3 Tab.; Washington (Bureau of Mines Report of Investigations).

- DILL, S., COWAN, J., WOOD, A. & BOWELL, R. J. (1998): A Review of Sulfate Removal Options from Mine Waters. – In: NEL, P. J. L.: Mine Water and Environmental Impacts 2. – S. 329-342; Johannesburg (Proceedings International Mine Water Association Symposium).
- DILL, S., DU PREEZ, L., GRAFF, M. & MAREE, J. (1994): Biological sulphate removal from acid mine drainage utilizing producer gas as carbon- and energy source – Process limitations and their resolution. – Proceedings, 5th International Mine Water Congress, Nottingham, U.K., 2: 631-641, 5 Abb., 1 Tab.; Nottingham.
- DINARDO, O., KONDOS, P. D., MACKINNON, D. J., MCCREADY, R. G. L., RIVEROS, P. A. & SKAFF, M. (1991): Study on Metals Recovery/Recycling from Acid Mine Drainage Phase Ia: Literature Survey MEND 3.21.1a. – 48+11 S., 5 Abb., 4 Tab.; Ottawa (The Mine Environment Neutral Drainage [MEND] Program).
- DÖRFLER, H.-D. (2002): Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie. – 989 S., 579 Abb., 88 Tab.; Heidelberg (Springer).
- DÖRING, M. (1993): Unterirdische Wasserkraftwerke im Bergbau. – Wasserwirtschaft, 83 (5): 272-278, 6 Abb.; Stuttgart.
- DOUBLE, M. L. & BISSONNETTE, G. K. (1980): Enumeration of Coliforms from Streams containing acid Mine Water. – Journal (Water Pollution Control Federation), 52 (7): 1947-1952, 3 Abb.; Alexandria.
- DOW – WATER & PROCESS SOLUTIONS (2013): FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes – Technical Manual **Form No. 609-00071-1009**. – 181 S.; Midland (Dow).
- DOWLING, J., ATKIN, S., BEALE, G. & ALEXANDER, G. (2004): Development of the Sleeper Pit Lake. – Mine Water and the Environment, 23 (1): 2-11, 17 Abb., 1 Tab.; Berlin.
- DRIOLI, E. & MACEDONIO, F. (2012): Membrane Operations in Water Treatment and Reuse. – In: DRELICH, J., HWANG, J.-Y., ADAMS, J., NAGARAJ, D. R., SUN, X. & XU, Z.: Water in Mineral Processing. – S. 105-113, 1 Abb.; Littleton (SME).
- DRURY, W. J. (1999): Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors. – Water Environ. Res., 71 (6): 1244-1250, 11 Abb., 1 Tab.; Alexandria.
- DU PLESSIS, H. M. (1983): Using Lime Treated Acid-Mine Water for Irrigation. – Water Sci. Technol., 15 (2): 145-154, 5 Abb., 3 Tab.; Oxford.
- DUAIME, T. E. & METESH, J. J. (2007): 2005 Consent Decree update, water-level monitoring and waterquality sampling, Butte underground mines and Berkeley Pit, Butte, Montana, 1982-2005. – Montana Bureau of mines and geology open file report, 549: 120; Butte.
- DUARTE, J. C., ESTRADA, P., BEAUMONT, H., SITIMA, M. & PEREIRA, P. (1990): Biotreatment of Tailings for Metal recovery. – Int. J. Mine Water, 9 (1-4): 193-206, 4 Abb., 3 Tab.; Castro Verde.
- DUREN, S. M. & MCKNIGHT, D. M. (2013): Wetland Photochemistry as a Major Control on the Transport of Metals in an Acid Mine Drainage Impacted Watershed. – In: BROWN, A., FIGUEROA, L. & WOLKERSDORFER, C.: Reliable Mine Water Technology. – S. 973-975, 3 Abb.; Golden (International Mine Water Association).
- DZOMBAK, D. A. & MOREL, F. M. M. (1990): Surface Complexation Modeling – Hydrous Ferric Oxide. – 393 S.; New York (Wiley).
- EARTHWORKS (2012): U.S. Copper Porphyry Mines – The track record of water quality impacts resulting from pipeline spills, tailings failures and water collection and treatment failures. – 33 S.; Washington (Earthworks).
- EBNER, H. G. & SCHWARZ, W. (1973): Untersuchungen über die Laugung von Uranerzen mit Hilfe von Bakterien. – Erzmetall, 26 (10): 484-490, 3 Abb., 7 Tab.; Clausthal-Zellerfeld.
- ELOFF, E., GREBEN, H. A., MAREE, J. P., RADEBE, B. V. & GOMES, R. E. (2003): Biological sulphate removal using hydrogen as the energy source. – In: NEL, P. J. L.: Mine Water and the Environment. – S. 99-108, 3 Abb., 5 Tab.; Johannesburg (Proceedings, 8th International Mine Water Association Congress).
- ERICSSON, B. & HALLMANS, B. (1996): Treatment of saline wastewater for zero discharge at the Debiensko coal mines in Poland. – Desalination, 105 (1-2): 115-123, 7 Abb.; Amsterdam.
- ERMITE CONSORTIUM, [EDS. YOUNGER, P. & WOLKERSDORFER, C.]. (2004): Mining Impacts on the Fresh Water Environment: Technical and Managerial Guidelines for Catchment Scale Management. – Mine Water and the Environment, 23 (Supplement 1): S2-S80, 28 Abb., 6 Tab.; Berlin.

- ERNST, W. H. O. (1996): Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. – *Appl. Geochem.*, **11** (1 & 2): 163-167, 4 Abb.; Oxford.
- EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite Oxidation and its Control – Solution Chemistry, Surface Chemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Molecular Oxidation Mechanisms, Microbial Role, Kinetics, Control, Ameliorites and Limitations, Microencapsulation. – 293 S.; Boca Raton (CRC Press).
- EVERETT, D. J., DU PLESSIS, J. & GUSSMAN, H. W. (1993): The Treatment of Underground Mine Waters for the Removal of Calcium and Sulphates by a GYP-CIX Process. – In: INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION & ZAMBIA CONSOLIDATED COPPER MINES LIMITED: The First African Symposium on Mine Drainage and Environment Protection from Mine Waste Water Disposal. – S. 463-491, 6 Abb., 2 Tab.; Chililabombwe (Konkola Division).
- FARMER, J. C., FIX, D. V., MACK, G. V., POCO, J. F., NIELSEN, J. K., PEKALA, R. W. & RICHARDSON, J. H. (1995): Capacitive Deionization of Seawater. – Proceedings Pacific Rim Environmental Conference (LLNL Preprint), **UCRL-JC-121958**: 1-12, 6 Abb.; San Francisco.
- FAULKNER, B. B., WYATT, E. G., CHERMAK, J. A. & MILLER, F. K. (2005): The Largest Acid Mine Drainage Treatment Plant in the World?. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **26**: 1-10, 7 Abb., 2 Tab.; Morgantown.
- FENG, D., ALDRICH, C. & TAN, H. (2000): Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. – *Miner. Eng.*, **13** (6): 623-642, 16 Abb., 5 Tab.; Oxford.
- FERNÁNDEZ-RUBIO, R. & LORCA FERNÁNDEZ, D. (2010): Artificial recharge of groundwater in mining. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 77-81; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- FERNÁNDEZ-TORRES, M. J., RANDALL, D. G., MELAMU, R. & VON BLOTTNITZ, H. (2012): A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallisation and evaporative crystallisation for the treatment of saline wastewater. – *Desalination*, **306**: 17-23, 8 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- FICKLIN, W. H. & MOSIER, E. L. (1999): Field Methods for Sampling and Analysis of Environmental Samples for Unstable and Selected Stable Constituents. – In: PLUMLEE, G. S. & LOGSDON, M. J.: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits **6A** (12). – S. 249-264, 2 Abb., 3 Tab.; Littleton (Society of Economic Geologists).
- FICKLIN, W. H., PLUMLEE, G. S., SMITH, K. S. & MCHUGH, J. B. (1992): Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. – Proceedings, International Symposium on Water-Rock Interaction, **7**: 381-384, 2 Abb., 2 Tab.; Park City.
- FIEDOR, J. N., BOSTICK, W. D., JARABECK, R. J. & FARRELL, J. (1998): Understanding the Mechanism of Uranium Removal from Groundwater by Zero-Valent Iron Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. – *Environ. Sci. Technol.*, **32** (10): 1466-1743, 7 Abb., 2 Tab.; Washington.
- FISCOR, S. (2008): Battelle Develops VEP to Remediate Acid Rock Drainage. – *Engineering & Mining Journal*, **209** (7): 96-100, 6 Abb.; Prairievile.
- FORSSBERG, E., HAUGEN, S., JOHANSSON, J., NAARTTIJÄRVI, T. & ÖHLANDER, B. (2010): Smart Mine of the Future Conceptual Study 2009-2010. – 34 S., 16 Abb., 1 Tab.; Luleå (Nordic Rock Tech Centre).
- FRIEDRICH, H.-J., ZARUBA, A., MEYER, S., KNAPPIK, R., STOLP, W., KIEFER, R. & BENTHAUS, F. C. (2007): Verfahren und kleintechnische Anlage zur Aufbereitung schwefelsauerer Grubenwässer (RODOSAN®-Verfahren). – S. 205-210, 3 Abb.; Dresden (Proceedings, 11. Dresdner Grundwasserforschungstage).
- FROMMICHEN, R., KELLNER, S. & FRIESE, K. (2003): Sediment Conditioning with Organic and/or Inorganic Carbon Sources as a First Step in Alkalinity Generation of Acid Mine Pit Lake Water (ph 2-3). – *Environ. Sci. Technol.*, **37** (7): 1414-1421, 6 Abb., 5 Tab.; Washington.
- FU, F. & WANG, Q. (2011): Removal of heavy metal ions from wastewaters – A review. – *J. Environ. Manage.*, **92** (3): 407-418, 6 Tab.; Amsterdam.
- GAN, W. Y., SELOMULYA, C., TAPSELL, G. & AMAL, R. (2005): Densification of iron(III) sludge in neutralization. – *Int. J. Miner. Process.*, **76**: 149-162, 12 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.
- GANDY, C. J. & JARVIS, A. P. (2012): The Influence of Engineering Scale and Environmental Conditions on the Performance of Compost Bioreactors for the Remediation of Zinc in Mine Water Discharges. – *Mine Water and the Environment*, **31** (2): 82-91, 6 Abb., 1 Tab.; Heidelberg.
- GEES, A. (1990): Flow measurement under difficult measuring conditions: field experience with the salt dilution method. – IAHS-AISH Publication, **193**: 255-262, 3 Abb., 2 Tab.; Louvain.

- GEISENHEIMER, P. (1913): Die Wasserversorgung des Oberschlesischen Industriebezirks. – 97 S., 29 Abb., 30 Tab., 1 Kart.; Kattowitz (Selbstverl. des Oberschlesischen Berg- und Hüttenmännischen Vereins).
- GELDENHUYSEN, A. J., MAREE, J. P., DE BEER, M. & HLABELA, P. (2003): An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal. – The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, **103**: 345-354, 2 Abb., 9 Tab.; Johannesburg.
- GELLER, W., SCHULTZE, M., KLEINMANN, R. & WOLKERSDORFER, C. (2013): Acidic Pit Lakes – The Legacy of Coal and Metal Surface Mines: Environmental Science and Engineering. – 525 S., 212 Abb., 66 Tab.; Heidelberg (Springer).
- GEORGAKI, I., DUDENEY, A. W. L. & MONHEMIUS, A. J. (2004): Characterisation of Iron-rich Sludge: Correlations Between Reactivity, Density and Structure. – Miner. Eng., **17** (2): 305-316, 13 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- GEORGE, D. R. & ROSS, J. R. (1970): Recovery of uranium from mine water by countercurrent ion exchange. – Journal of Metals, **22** (12): A25; New York.
- GERMER, C. (2001): Vergleichende Untersuchungen zur Sauerwasserprognose anhand verschiedener deutscher Erzproben. – 131 S., 68 Abb., 20 Tab.; Clausthal-Zellerfeld (Papierflieger).
- GERONI, J. N., SAPSFORD, D. J., BARNES, A., WATSON, I. A. & WILLIAMS, K. P. (2009): Current Performance of Passive Treatment Systems in South Wales, UK. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 486-496, 4 Abb.; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- GIBERT, O., RÖTTING, T., DE PABLO, J., CORTINA, J. L., BOLZICCO, J., CARRERA, J. & AYORA, C. (2004): Metal Retention Mechanisms for the Aznalcóllar permeable reactive Barrier (SW Spain). – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium **2**. – S. 61-68, 7 Abb.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- GNIELINSKI, V., MERSMANN, A. & THURNER, F. (1993): Verdampfung, Kristallisation, Trocknung – mit 30 Übungsbeispielen. – 260 S., 174 Abb.; Braunschweig (Viehweg).
- GOETTE, H. (1934): Das Henry-Verfahren zum Klären von Ab- und Schlammwässern. – Technische Blätter – Wochenschr. z. Dtsch. Bergwerksztg., **42**: 683-684; Essen.
- GOLDEN, D. M., GRAY, R. E., MEIERS, R. J. & TURKA, R. J. (1996): Use of Coal Combustion By-Products in abandoned Mine Land Reclamation. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **17**: elektronisches Dokument, 2 Abb.; Morgantown.
- GOUGAR, M. L. D., SCHEETZ, B. E. & ROY, D. M. (1996): Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization – A review. – Waste Management, **16** (4): 295-303, 5 Abb., 4 Tab.; Amsterdam.
- GOVIND, R., KUMAR, U., PULIGADDA, R., ANTIA, J. & TABAK, H. (1997): Biorecovery of metals from acid mine drainage. – In: TEDDER, D. W. & POHLAND, F. G.: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management **7**. – S. 91-101; New York (Plenum).
- GOYER, R. A. (1978): Role of metallothioneins in disease. – Ann. Clin. Lab. Sci., **8** (2): 91-94; Philadelphia.
- GOZZARD, E., BOWDEN, L. I. & YOUNGER, P. L. (2005): Permeable Reactive Barriers for mine water treatment in the UK – lessons from laboratory-scale applications. – In: LOREDO, J. & PENDÁS, F.: Mine Water 2005 – Mine Closure. – S. 619-625, 7 Abb., 5 Tab.; Oviedo (University of Oviedo).
- GRAY, T. A., KYPER, T. N. & SNODGRASS, J. L. (1997): Disposal of Coal Combustion Byproducts in Underground Coal Mines. – Energeia, **8** (6): 1, 5, 1 Abb.; Lexington.
- GRAY, T. A., MORAN, T. C., BROSCHART, D. W. & SMITH, G. A. (1997): Plan for Injection of Coal Combustion Byproducts into the Omega Mine for the Reduction of Acid Mine Drainage. – S. 755-762, 2 Abb., 1 Tab.; Austin (Proceedings; National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation).
- GRAY, T. A., MORAN, T. C., BROSCHART, D. W. & SMITH, G. A. (1998): Plan for Injection of Coal Combustion Byproducts into the Omega Mine for the Reduction of Acid Mine Drainage. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **19**: elektronisches Dokument, 3 Abb., 2 Tab.; Morgantown.
- GREBENYUK, V. D., PISARUK, V. I., MUKHA, S. I. & PENKALO, I. I. (1979): Electrodialysis of softened mine water. – J. Appl. Chem. USSR, **52** (6): 1262-1266; New York.

- GROß, A. & KNOLLE, F. (2011): Zur Hydrogeologie der Grube Einheit nach Flutung der Karst- und Bergbauhohlräume, Landkreis Harz, Sachsen-Anhalt. – Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforscher, **57** (3): 78-86, 12 Abb..
- GUSEK, J. J. & FIGUERA, L. A. (2009): Mitigation of Metal Mining Influenced Water: Management Technologies for Metal Mining Influenced Water **2**. – 304 S., 53 Abb., 30 Tab.; Littleton (SME).
- GUSEK, J. J. (2002): Sulfate-Reducing Bioreactor Design and Operating Issues – Is this the Passive Treatment Technology for your Mine Drainage?. – S. 1-14 [CD-ROM], 4 Abb.; Park City (Proceedings, Annual Conference – National Association of Abandoned Mine Land Programs).
- HALL, J., GLENDINNING, S. & YOUNGER, P. L. (2005): Is mine water a source of hazardous gas?. – In: LOREDO, J. & PENDÁS, F.: Mine Water 2005 – Mine Closure. – S. 141-145, 2 Abb., 1 Tab.; Oviedo (University of Oviedo).
- HAMAI, T. & OKUMURA, M. (2010): A result of batch test to select effective co-precipitator of zinc containing mine drainage treatment. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 127-131, 2 Abb., 1 Tab.; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- HAMILTON, Q. U. I., LAMB, H. M., HALLETT, C. & PROCTOR, J. A. (1999): Passive Treatment Systems for the Remediation of Acid Mine Drainage Wheal Jane, Cornwall, UK. – Water Environ. J., **13** (2): 93-103, 9 Abb., 2 Tab.; London.
- HAMMACK, R. W., DVORAK, D. H. & EDENBORN, H. M. (1994): Bench-Scale Test to Selectively Recover Metals from Metal Mine Drainage Using Biogenic H₂S. – S. 214-222, 5 Abb., 2 Tab.; Pittsburgh (Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference).
- HAMMACK, R. W., EDENBORN, H. M. & DVORAK, D. H. (1994): Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone – a feasibility study. – Water Res., **28** (11): 2321-2329, 4 Abb., 3 Tab.; Oxford.
- HAMPSOIM, C. J. & BAILEY, J. E. (1982): On the structure of some precipitated calcium aluminosulphate hydrates. – Journal of Materials Science, **17** (11): 3341-3346; Dordrecht.
- HANSEN, C. (1998): Modellierung der hydrogeochemischen Entwicklung saurer Grubenwässer – Flutung der Schwefelkieslagerstätte Einheit bei Elbingerode (Harz). – 137 S., 76 Abb., 6 Tab.; Clausthal-Zellerfeld (unveröff. Diplomarbeit TU Clausthal).
- HARFORD, A. J., JONES, D. R. & DAM, R. A. v. (2012): Ecotoxicology of actively treated mine waters. – In: MCCULLOUGH, C. D., LUND, M. A. & WYSE, L.: International Mine Water Association Symposium. – S. 615-622; Bunbury (Edith Cowan University).
- HÄRTEL, G., HASENEDER, R., PUKADE, B., STEINBERGER, P., RIEGER, A. & RIEBENSAHM, M. (2007): Aufbereitung von Acid Mine Drainage (AMD) mittels Membranverfahren. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **35**: 11-18, 5 Abb., 2 Tab.; Freiberg.
- HARTINGER, L. (2007): Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. – 2 (Nachdruck). Aufl., 714 S.; München (Hanser).
- HASCHE, A. & WOLKERSDORFER, C. (2004): Mine Water Treatment with a Pilot Scale RAPS-System. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **25**: 93-99, 8 Abb., 1 Tab.; Freiberg.
- HASCHE-BERGER, A. & WOLKERSDORFER, C. (2005): Pilot Scale RAPS-System in Gernrode/Harz Mountains. – In: MERKEL, B. J. & HASCHE-BERGER, A.: Uranium in the Environment. – S. 317-328, 8 Abb., 1 Tab.; Heidelberg (Springer).
- HASCHE-BERGER, A., WOLKERSDORFER, C. & SIMON, J. (2006): Laborexperimente als Grundlage für ein RAPS-System (Reducing and Alkalinity Producing System). – Wissenschaftliche Mitteilungen, **31**: 37-45, 14 Abb., 3 Tab.; Freiberg.
- HÄYRYNEN, K., PONGRÁCZ, E., VÄISÄNEN, V., PAP, N., MÄNTTÄRI, M., LANGWALDT, J. & KEISKI, R. L. (2009): Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration. – Desalination, **240** (1-3): 280-289, 1 Abb., 5 Tab.; Amsterdam.
- HEBLEY, H. F. (1953): Stream Pollution By Coal Mine Wastes. – Min. Eng., **5**: 404-412, 7 Tab.; Littleton.
- HEDIN, R. S., HYMAN, D. M. & HAMMACK, R. W. (1988): Implications of Sulfate-Reduction and Pyrite Formation Processes for Water Quality in a Constructed Wetland: Preliminary Observations. – Information Circular, **9183**: 382-388, 3 Abb., 5 Tab.; Pittsburgh.
- HEDIN, R. S., NAIRN, R. W. & KLEINMANN, R. L. P. (1994): Passive Treatment of Coal Mine Drainage. – Bureau of Mines Information Circular, **IC-9389**: 1-35, 13 Abb., 19 Tab.; Washington.

- HEDIN, R. S., WATZLAF, G. R. & NAIRN, R. W. (1994): Passive treatment of acid-mine drainage with limestone. – *J. Environ. Qual.*, **23** (6): 1338-1345, 3 Abb., 6 Tab.; Madison.
- HEDRICH, S., LÜNSDORF, H., KLEEBERG, R., HEIDE, G., SEIFERT, J. & SCHLÖMANN, M. (2011): Schwertmannite formation adjacent to bacterial cells in a mine water treatment plant and in pure cultures of *Ferrovum myxofaciens*. – *Environ. Sci. Technol.*, **45** (18): 7685-7692, 5 Abb., 2 Tab.; Washington.
- HEINRICH, B., GUDERITZ, I., NEUMANN, V., POKRANDT, K.-H., BENTHAUS, F.-C. & ULRICH, K.-U. (2011): In-lake neutralisation and post-rehabilitation treatment of a lignite mining pit lake – lessons learned. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 343-347, 4 Abb., 1 Tab.; Aachen (RWTH Aachen University).
- HEINZE, G., MÄRTEN, H., SCHREYER, J., SEELIGER, D., SOMMER, K. & VOGEL, D. (2002): Flood Water Treatment by Improved HDS Technology. – In: MERKEL, B. J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C.: Uranium in the Aquatic Environment. – S. 793-801, 6 Abb., 1 Tab.; Heidelberg (Springer).
- HEINZEL, E., HEDRICH, S., JANNECK, E., GLOMBITZA, F., SEIFERT, J. & SCHLÖMANN, M. (2009): Bacterial Diversity in a Mine Water Treatment Plant. – *Appl. Environ. Microbiol.*, **75** (3): 858-861, 1 Abb., 2 Tab.; Washington.
- HEITFELD, M., DENNEBORG, M., ROSNER, P., MÜLLER, F. & LIESER, U. (2012): Signifikante Belastungsquellen des Erzbergbaus und mögliche Maßnahmen im Rahmen der Bewirtschaftungsplanung NRW. – Für: BEZIRKSREGIERUNG ARNSBERG – ABTEILUNG 6 – BERGBAU UND ENERGIE IN NRW. – 164 S., 22 Abb., 59 Tab., 5 Anl., 9 Anh.; Aachen (ARGE Erzbergbau).
- HELMS, W. (1995): Sauerwasser im Erzbergbau – Entstehung, Vermeidung und Behandlung. – *Bergbau*, **46** (2): 65-71, 1 Tab.; Gelsenkirchen.
- HEM, J. D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. – US Geological Survey Water Supply Paper, **2254**: 263, 51 Abb., 33 Tab., 3 Taf.; Washington.
- HEMM, M., SCHLUNDT, A., KAPFER, M. & NIXDORF, B. (2002): Beispiele für Neutralisierungsversuche am Steinberger See (Bayern) und Zieselsmaar (Nordrhein-Westfalen) – aus der UBA-Studie „Tagebauseen in Deutschland“. – *Gewässerreport*, **7**: 37-42, 4 Abb., 2 Tab.; Cottbus.
- HETTERSDORF, F. (1908): Über Selbstreinigung der Flüsse. – Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege, **40** (4/1): 615-636, 2 Tab.; Braunschweig.
- HICKS, W. S., BOWMANN, G. M. & FITZPATRICK, R. W. (1999): East Trinity Acid Sulfate Soils – Part 1: Environmental Hazards. – Technical Report – CSIRO Land and Water, **14/99**: 77, 20 Abb., 9 Tab., 1 Anh.; Canberra.
- HILTON, T., ADAIR, J., CARUCCIO, F. T., GEIDEL, G., GRESKOVICH, J., FAULKNER, B., HAJEK, J., HALL, R., KEAVENY, G., LILLY, R., O'DELL, A. & TUCKWILLER, E. (1989): The Magic of Water Treatment. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **10**: elektronisches Dokument, 37 Abb., 1 Anh.; Morgantown.
- HOLTZHAUSEN, L. (2006): World First – Full scale BioSure Plant Commissioned. – *The Water Wheel*, **5** (3): , 4 Abb.; Pretoria.
- HORATSCHEK, S. & SCHUBERT, T. (1998): Richtlinie für die Verfasser geowissenschaftlicher Veröffentlichungen. – 51 S., 16 Tab.; Stuttgart (Schweizerbart).
- HORENBURG, D. (2008): Fischsterben im Uhlenbach hat juristische Folgen. – *Mitteldeutsche Zeitung*, **6.8.2008**; Quedlinburg.
- HUGHES, T. A. & GRAY, N. F. (2012): Acute and Chronic Toxicity of Acid Mine Drainage to the Activated Sludge Process. – *Mine Water and the Environment*, **31** (1): 40-52, 6 Abb., 6 Tab.; Heidelberg.
- HWANG, J.-Y. & SUN, X. (2012): Removal of Ions from Water with Electrosorption Technology. – In: DRELICH, J., HWANG, J.-Y., ADAMS, J., NAGARAJ, D. R., SUN, X. & XU, Z.: *Water in Mineral Processing*. – S. 87-95, 7 Abb., 2 Tab.; Littleton (SME).
- HYDROMETRICS INC. (2001): A New Process For Sulfate Removal From Industrial Waters. – *Water Online*, **20.6.2001**: Internet, 2 Abb.; <http://www.watersonline.com/doc.mvc/A-New-Process-For-Sulfate-Removal-From-Indust-0001>.
- JACOBS, P. & PULLES, W. (2007): Best Practice Guideline H4: Water Treatment. – 77 S., 9 Abb., 9 Tab., 5 Anh.; Pretoria (Department of Water Affairs and Forestry).

- JÄGER, B., OBERMANN, P. & WILKE, F. L. (1990): Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlebezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen. – In: LANDESAMT FÜR WASSER UND ABFALL NORDRHEIN-WESTFALEN. – 628 S.; Düsseldorf (LWA Studie).
- JÄGER, B., OBERMANN, P. & WILKE, F. L. (1991): Studie zur Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlebezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen – Kurzfassung. – LWA Materialien, **2/91**: 1-73, 3 Abb., 4 Tab.; Düsseldorf.
- JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. & RITCHIE, A. I. M. (2003): Environmental Aspects of Mine Wastes. – In: RAESIDE, R.: Short Course Series Volume **31**. – 430 S., zahlr. Abb., zahlr. Tab.; Waterloo, Ontario (Mineralogical Association of Canada).
- JANG, A., LEE, J.-H., BHADRI, P. R., KUMAR, S. A., TIMMONS, W., BEYETTE JR., F. R., PAPAUTSKY, I. & BISHOP, P. L. (2005): Miniaturized Redox Potential Probe for In Situ Environmental Monitoring. – Environ. Sci. Technol., **39** (16): 6191-6197, 9 Abb., 1 Tab.; Washington.
- JANNECK, E. & KRÜGER, H.-G. (1999): Sanierung von Bergbauwässern aus Altablagerungen des Schieferbergbaus – Pilotanlage für die Behandlung saurer Bergbauwässer. – In: DEUTSCHE BUNDESSTIFTUNG UMWELT FKZ 04600. – 75 S., 27 Abb., 12 Tab., 5 Anl.; Freiberg (Unveröff. Ergebnisbericht G.E.O.S. Freiberg).
- JANNECK, E., ARNOLD, I., KOCH, T., MEYER, J., BURGHARDT, D. & EHINGER, S. (2010): Microbial synthesis of schwertmannite from lignite mine water and its utilization for removal of arsenic from mine waters and for production of iron pigments. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 131-135; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- JANNECK, E., BURGHARDT, D., MARTIN, M., DAMIAN, C., SCHÖNE, G., MEYER, J. & PEIFFER, S. (2011): From Waste to Valuable Substance: Utilization of Schwertmannite and Lignite Filter Ash for Removal of Arsenic and Uranium from Mine Drainage. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 359-364; Aachen (RWTH Aachen University).
- JANNECK, E., GLOMBITZA, F., TERNO, D., WOLF, M., PATZIG, A., FISCHER, H., RÄTZEL, G. & HERBACH, K.-D. (2007): Umweltfreundliche biotechnologische Gewinnung von Eisenhydroxisulfaten aus der Bergbauwasserbehandlung und deren Verwertung als Roh- und Grundstoff in der keramischen, Baustoffe produzierenden sowie Farben und Pigmente herstellenden Industrie zur Kosten-, Rohstoff- und Ressourceneinsparung, Teilprojekt 1: Koordination sowie Anlagenbetrieb und Produktherstellung. – Für: BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (BMBF). – 114 S., 61 Abb., 24 Tab.; Freiberg (G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH).
- JARVIS, A. P. & YOUNGER, P. L. (1999): Design, Construction and Performance of a Full-Scale Compost Wetland for Mine-Spoil Drainage Treatment at Quaking Houses. – Water Environ. Manage., **13** (5): 313-318, 4 Abb., 2 Tab.; London.
- JARVIS, A. P., ALAKANGAS, L., AZZIE, B., LINDAHL, L., LOREDO, J., MADAI, F., WALDER, I. F. & WOLKERSDORFER, C. (2012): Developments and Challenges in the Management of Mining Wastes and Waters in Europe. – , 3 Abb., 4 Tab.; Ottawa (Proceedings, 9th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)).
- JARVIS, A., FOX, A., GOZZARD, E., HILL, S., MAYES, W. & POTTER, H. (2007): Prospects for effective national Management of abandoned Metal Mine Water Pollution in the UK. – In: CIDU, R. & FRAU, F.: Water in Mining Environments. – S. 77-81, 1 Abb., 2 Tab.; Cagliari (Mako Edizioni).
- JENKE, D. R. & DIEBOLD, F. E. (1984): Electroprecipitation Treatment of Acid Mine Wastewater. – Water Res., **18** (7): 855-859, 2 Abb., 4 Tab.; Oxford.
- JENKINS, M. & SKOUSEN, J. (1993): Acid Mine Drainage Treatment with the Aquafix System. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **14**: elektronisches Dokument, 3 Tab.; Morgantown.
- JENSEN, W. B. (2004): The Symbol for pH. – J. Chem. Educ., **81** (1): 21, 1 Abb.; Madison.
- JOHNSON, D. B. & HALLBERG, K. B. (2002): Pitfalls of passive mine water treatment. – Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology, **1**: 335-343, 4 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.

- JOVANOVIC, N. Z., ANNANDALE, J. G., CLAASSENS, A. S., LORENTZ, S. A. & TANNER, P. D. (2001): Modeling irrigation with gypsiferous Mine Water – a case study in Botswana. – Mine Water and the Environment, **20** (2): 65-72, 2 Abb., 4 Tab.; Berlin.
- JUBY, G. J. G. & SCHUTTE, C. F. (2000): Membrane life in a seeded-slurry reverse osmosis system. – Water SA, **26** (2): 239-248, 6 Abb., 5 Tab.; Pretoria.
- JUBY, G. J. G., SCHUTTE, C. F. & VAN LEEUWEN, J. (1996): Desalination of calcium sulphate scaling mine water: Design and operation of the SPARRO process. – Water SA, **22** (2): 161-172, 6 Abb., 8 Tab.; Pretoria.
- KAKSONEN, A. H. & PUHAKKA, J. A. (2007): Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. – Eng. Life Sci., **7** (6): 541-546, 6 Abb., 5 Tab.; Weinheim.
- KAKSONEN, A. H. & SAHINKAYA, E. (2012): Review of sulfate reduction based bioprocesses for acid mine drainage treatment and metals recovery. – In: MCCULLOUGH, C. D., LUND, M. A. & WYSE, L.: International Mine Water Association Symposium. – S. 207-214, 3 Abb., 1 Tab.; Bunbury (Edith Cowan University).
- KALAYEV, V. A., KAMENTSEV, A. V. & KOZLOV, V. M. (2006): Sposob ochistki shakhtnykh vod ot vrednykh primesey [Methoden um Grubenwasser von Verunreinigungen zu befreien]. – Ugol [Kohle]: 57-59, 2 Abb., 4 Tab.; Moskau.
- KALIN, M. (2004): Passive mine water treatment: the correct approach?. – Ecol. Eng., **22**: 299-304; Amsterdam.
- KALKA, H. (2004): aquaC – aquatische Chemie. – In: WWW.AQUAC.DE. – 79 S., 44 Abb., 9 Tab.; Dresden (UIT Report).
- KARADENIZ, M. (2005): Asit Maden (Kaya) Drenajında Aktif ve Pasif Çözüm Yöntemleri. – Proceedings, Madencilik ve Çevre Sempozyumu: 91-97, 2 Tab.; Ankara.
- KARAKATSANIS, K. & COGHO, V. (2010): Drinking Water From Mine Water Using The Hipro® Process – Optimum Coal Mine Water Reclamation Plant. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 135-139, 1 Abb.; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- KEGEL, K. (1950): Bergmännische Wasserwirtschaft einschließlich Grundwasserkunde, Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. – In: KEGEL, K., SPACKELER, G. & RAMMLER, E.: Berg- und Aufbereitungstechnik, Band III Geologische und technologische Grundlagen des Bergbaues **III** (Teil 1). – 3. Aufl., 374 S., 240 Abb., 49 Tab.; Halle/Saale (Knapp).
- KELLY, D. P. & WOOD, A. P. (2000): Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.. – Int. J. Syst. Evol. Microbiol., **50**: 511-516, 1 Abb., 1 Tab.; Reading.
- KEMMER, H.-G. (1985): Knappen aus dem Labor – Mikroben gewinnen Metalle und entschwefeln Kohle. – Die Zeit, **7.6.1985**: 20; Hamburg.
- KEPLER, D. A. & MCCLEARY, E. C. (1994): Successive Alkalinity-Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acid Mine Drainage. – S. 195-204, 2 Abb., 9 Tab.; Pittsburgh (Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference).
- KEPLER, D. A. & MCCLEARY, E. C. (1995): Successive Alkalinity-producing Systems (SAPS). – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **16**: elektronisches Dokument, 1 Abb., 5 Tab.; Morgantown.
- KEPLER, D. A. & MCCLEARY, E. C. (1997): Passive Aluminum Treatment Successes. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **18**: elektronisches Dokument, 1 Abb., 4 Tab.; Morgantown.
- KESTER, D. R., BYRNE, R. H. & LIANG, Y.-J. (1975): Redox Reactions and Solution Complexes of Iron in Marine Systems. – ACS Symposium Series, **18**: 56-79, 6 Abb., 9 Tab.; Washington.
- KICKUTH, R. (1977): Degradation and incorporation of nutrients from rural wastewaters by plant hydrosphere under limnic conditions. – Comm. of the Europ. Communitite – Rapports, EUR **5672e**: 335-343, 2 Abb., 2 Tab.; London.
- KING, D. J., SIMMLER, J. J., DECKER, C. S. & OGG, C. W. (1974): Acid strip mine lake recovery. – J. Water Pollut. Control Fed., **42** (10): 2301-2316, 11 Abb., 1 Tab.; New York.
- KIRBY, C. S. & CRAVOTTA, C. A. I. (2005): Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. – Appl. Geochem., **20** (10): 1941-1961, 8 Abb., 9 Tab.; Amsterdam.

- KIRBY, C. S. & CRAVOTTA, C. A. I. (2005): Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations. – *Appl. Geochem.*, **20** (10): 1920-1940, 11 Abb., 2 Tab.; Amsterdam.
- KLAPPER, H. (2002): Mining Lakes – Generation, Loading and Water Quality Control. – In: MUDROCH, A., STOTTMEISTER, U., KENNEDY, C. & KLAPPER, H.: Remediation of Abandoned Surface Coal Mining Sites. – S. 57-110, 21 Abb., 9 Tab.; Berlin (Springer).
- KLEINMANN, R. L. P. (1990): Acid Mine Water Treatment using Engineered Wetlands. – *Int. J. Mine Water*, **9** (1-4): 269-276; Castro Verde.
- KLIMANT, I., MEYER, V. & KOHLS, M. (1995): Fibre-optic oxygen microsensors, a new tool in aquatic biology. – *Limnol. Oceanogr.*, **40** (6): 1159-1165, 5 Abb., 1 Tab.; Waco.
- KLÍMKOVÁ, Š. & CERNÍK, M. (2008): Application of Zero-Valent Nanoparticles for Acid Mine Water Remediation. – Proceedings, 10th International Mine Water Association Congress: 281-284, 4 Abb., 1 Tab.; Karlovy Vary.
- KLINGER, C., HANSEN, C., RÜTERKAMP, P. & HEINRICH, H. (2000): In situ tests for interactions between acid mine water and ferrihydrite sludge in the pyrite mine „Elbingerode“ (Harz Mts.; Germany). – Proceedings, 7th International Mine Water Association Congress: 137-145, 6 Abb., 1 Tab.; Ustron.
- KLINGER, C., JENK, U. & SCHREYER, J. (2002): Processes in passive mine water remediation with zero-valent iron and lignite as reactive materials. – In: MERKEL, B. J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C.: Uranium in the Aquatic Environment. – S. 569-576, 7 Abb., 2 Tab.; Heidelberg (Springer).
- KNOPS, F., DE LA MATA, M. G., MENDOZA FAJARDO, C. & KAHNE, E. (2012): Seawater desalination of the Chilean coast for water supply to the mining industry. – In: MCCULLOUGH, C. D., LUND, M. A. & WYSE, L.: International Mine Water Association Symposium. – S. 697-704, 2 Abb., 1 Tab.; Bunbury (Edith Cowan University).
- KOCH, C. (2010): Einsatz von alkalischen Materialien und CO₂ zur Neutralisierung bergbaubedingt versauerter oberirdischer Gewässer und nachfolgender CO₂-Mineralisierung. – Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V., **40**: 1-186, 76 Abb., 36 Tab.; Dresden.
- KOCH, C., GRAUPNER, B. & WERNER, F. (2008): Pit Lake Treatment Using Fly Ash Deposits and Carbon Dioxide. – Proceedings, 10th International Mine Water Association Congress: 579-582, 1 Abb., 1 Tab.; Karlovy Vary.
- KOREN, J. P. F. & SYVERSEN, U. (1995): State-of-the-art electroflocculation. – *Filtr. Sep.*, **32** (2): 153-156, 146; Amsterdam.
- KOROS, W. J., MA, Y. H. & SHIMIDZU, T. (1996): Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). – *Pure Appl. Chem.*, **68** (7): 1479-1489, 2 Abb.; Oxford.
- KÖRTL, K. (2012): Neuer Ablauf für den Steinberger See. – *Mittelbayerische Zeitung*, **2012-01-19**: 34, 1 Abb.; Regensburg.
- KOSCHORRECK, M., WENDT-POTTHOFF, K., BOZAU, E., HERZSPRUNG, P. & GELLER, W. (2006): In situ Neutralisation von sauren Bergbaurestseen – Prozesse im Sediment und begrenzende Faktoren. – *Wissenschaftliche Mitteilungen*, **31**: 55-60, 6 Abb., 1 Tab.; Freiberg.
- KUYUCAK, N., LINDVALL, M., RUFO SERRANO, J. A. & OLIVA, A. F. (1999): Implementation of a High Density Sludge “HDS” Treatment Process at the Boliden Apirsa Mine Site. – In: FERNÁNDEZ RUBIO, R.: Mine, Water & Environment **II**. – S. 473-479, 4 Abb., 4 Tab.; Sevilla (International Mine Water Association).
- KUYUCAK, N., PAYANT, S. & SHEREMATA, T. (1995): Improved Lime Neutralization Process. – Proceedings, Sudbury '95 – Mining and the Environment, **1**: 129-137, 2 Abb., 3 Tab.; Ottawa.
- KWONG, Y. T. J. & NORDSTROM, D. K. (1989): Copper-arsenic mobilization and attenuation in an acid mine drainage environment. – Proceedings, International Symposium on Water-Rock Interaction, **6**: 397-399, Refs: 6; illus.; Edmonton.
- KWONG, Y. T. J. & VAN STEMPVOORT, D. R. (1994): Attenuation of Acid Rock Drainage in a Natural Wetland System. – In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W.: Environmental geochemistry of Sulfide Oxidation **550** (25). – S. 382-392, 3 Abb., 2 Tab.; New York (American Chemical Society).
- LADWIG, K. J., ERICKSON, P. M., KLEINMANN, R. L. P. & POSLUSZNY, E. T. (1984): Stratification in Water Quality in Inundated Anthracite Mines, Eastern Pennsylvania. – Report of Investigations – US Bureau of Mines, **8837**: 35, 19 Abb., 8 Tab.; Washington.

- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (2002): Durchflussermittlung mit der Salzverdünnungsmethode: Arbeitsanleitung Pegel- und Datendienst Baden-Württemberg. – 66 S., 23 Abb., 6 Tab.; Karlsruhe (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).
- LANG, H. D., RABIEN, A., STRUVE, W. & WIEGEL, E. (1976): Richtlinien für die Verfasser geowissenschaftlicher Veröffentlichungen. – ; Stuttgart (Schweizerbart).
- LANGMUIR, D., CHROSTOWSKI, P., VIGNEAULT, B. & CHANEY, R. (2005): Issue Paper on the Environmental Chemistry of Metals. – 2. korrig. Aufl., 106 S., 36 Abb., 15 Tab.; Lexington (ERG – US EPA).
- LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGS GESELLSCHAFT MBH (2011): Merkblatt – Montanhydrologisches Monitoring in der LMBV mbH. – 51 S., 1 Abb., 4 Tab., 2 Anl.; Senftenberg (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH).
- LAWSON, D. C. & SONDEREGGER, J. L. (1978): Geothermal data-base study – Mine-water temperatures. – Special Publication – State of Montana Bureau of Mines and Geology, **79**: 38, 4 Abb., 1 Tab., 1 Anh.; Butte.
- LEAVITT, B. R. (2011): Aeration of Mine Water Using a TROMPE. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **32**: 1-11 [elektronisches Dokument], 17 Abb., 1 Tab.; Morgantown.
- LEAVITT, B. R., DANEHY, T. & PAGE, B. (2012): Passive Mixing to Improve Calcium Oxide Dissolution. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **33**: 1-15 [elektronisches Dokument], 19 Abb., 1 Tab.; Morgantown.
- LEAVITT, B. R., DANEHY, T., MAHONY, R., PAGE, B., NEELY, C., DENHOLM, C., BUSLER, S. & DUNN, M. H. (2013): Trompe Technology for Mine Drainage Treatment. – Reclamation Matters, **2013** (Fall): 31-33, 9 Abb.; Winnipeg.
- LENGKE, M., DAVIS, A. & BUCKNAM, C. (2010): Improving Management of Potentially Acid Generating Waste Rock. – Mine Water and the Environment, **29** (1): 29-44, 9 Abb., 6 Tab.; Berlin.
- LEWIS, G. P., COUGHLIN, L. L., JUSKO, W. J. & HARTZ, S. (1972): Contribution of Cigarette Smoking to Cadmium Accumulation in Man. – The Lancet, **299** (7745): 291-292, 1 Abb.; Amsterdam.
- LILLEY, T. (2012): Membrane based water and wastewater treatment solutions. – In: McCULLOUGH, C. D., LUND, M. A. & WYSE, L.: International Mine Water Association Symposium. – S. 631-636; Bunbury (Edith Cowan University).
- LINKE, S. & SCHIFFER, L. (2002): Development Prospects for the Post-Mining Landscape in Central Germany. – In: MUDROCH, A., STOTTMEISTER, U., KENNEDY, C. & KLAPPER, H.: Remediation of Abandoned Surface Coal Mining Sites. – S. 111-149, 22 Abb., 4 Tab.; Berlin (Springer).
- LLOYD, J. W. & HEATHCOTE, J. A. (1985): Natural inorganic chemistry in relation to groundwater – An introduction. – 296 S., 116 Abb., 74 Tab.; Oxford (Clarendon).
- LOOP, C. M. (2004): Lessons learned from full-scale, non-traditional Placement of Fly Ash. – Proceedings, State Regulation of Coal Combustion By-Product Placement at Mine Sites: A Technical Interactive Forum: 43-46; Harrisburg.
- LOOP, C. M., SCHEETZ, B. E. & WHITE, W. B. (2003): Geochemical Evolution of a Surface Mine Lake with Alkaline Ash Addition: Field Observations vs. Laboratory Predictions. – Mine Water and the Environment, **22** (4): 206-213, 5 Abb., 3 Tab.; Berlin.
- LOOP, C. M., SCHEETZ, B. E. & WHITE, W. B. (2007): The Big Gorilla Demonstration Project. – In: RENDELL, E. G. & MCGINTY, K. A.: Coal Ash Beneficial Use in Mine Reclamation and Mine Drainage Remediation in Pennsylvania (9). – S. 246-301, 45 Abb., 11 Tab.; Harrisburg (The Pennsylvania Department of Environmental Protection).
- LORAX ENVIRONMENTAL (2003): Treatment of Sulphate in Mine Effluents. – 129 S., 39 Abb., 33 Tab.; London (INAP – International Network of Acid Prevention).
- LUNDGREN, D. G. & SILVER, M. (1980): Ore leaching by bacteria. – Ann. Rev. Microbiol., **34**: 263-283, 1 Abb.; Palo Alto.
- LYDERSEN, E., LÖFGREN, S. & ARNESEN, R. T. (2002): Metals in Scandinavian Surface Waters: Effects of Acidification, Liming, and Potential Reacidification. – Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., **32** (2-3): 73-295, 59 Abb., 52 Tab.; Philadelphia.
- MAIR, C. (2002): Hydrogeologie, Hydrogeochemie und Isotopie der Grund- und Grubenwässer im Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens bei Mechernich, Eifel. – 270 S., 70 Abb., 62 Tab.; Aachen (Unveröff. Diss. RWTH Aachen).

- MALLO, J. C., MARCO, S. G. D., BAZZINI, S. M. & RÍO, J. L. d. (2010): Aquaculture: an Alternative Option for the Rehabilitation of Old Mine Pits in the Pampasian Region, Southeast of Buenos Aires, Argentina. – *Mine Water and the Environment*, **29** (4): 285-293, 2 Abb., 3 Tab.; Berlin.
- MANEVAL, D. R. (1968): The Little Scrubgrass Creek AMD Plant. – *Coal Mining and Processing*, **5** (9): 28-32; Chicago.
- MARCHLEWITZ, B. & SCHWARTZ, W. (1961): Untersuchungen über die Mikroben-Assoziation saurer Grubenwässer. – *Z. Allg. Mikrobiol.*, **1** (2): 100-114, 6 Abb., 9 Tab.; Berlin.
- MARCHLEWITZ, B. (1959): Untersuchungen über die Mikrobenassoziation saurer Grubenwässer. – 57 S., 16 Abb., 21 Tab.; Greifswald (unveröff. Diss. Uni Greifswald).
- MARCHLEWITZ, B., HASCHE, D. & SCHWARTZ, W. (1961): Untersuchungen über das Verhalten von Thiobakterien gegenüber Schwermetallen. – *Z. Allg. Mikrobiol.*, **1** (3): 179-191, 5 Abb., 13 Tab.; Berlin.
- MAREE, J. P., HULSE, G., DODS, D. & SCHUTTE, C. E. (1991): Pilot-plant Studies on Biological Sulfate Removal from Industrial Effluent. – *Water Sci. Technol.*, **23** (7-9): 1293-1300; Oxford.
- MAREE, J. P., VAN TONDER, G. J., MILLARD, P. & ERASMUS, T. C. (1996): Pilot-scale neutralisation of underground mine water. – *Water Sci. Technol.*, **34** (10): 141-149, 4 Abb., 7 Tab.; Oxford.
- MÄRTEN, H. (2006): Neueste Trends zur aktiven Wasserbehandlung und Anwendungsbeispiele. – *Wissenschaftliche Mitteilungen*, **31**: 13-22, 5 Abb.; Freiberg.
- MAST, M. A., VERPLANCK, P. L., WRIGHT, W. G. & BOVE, D. J. (2007): Characterization of Background Water Quality. – US Geological Survey Professional Paper, **1651** (E7): 347-386, 14 Abb., 10 Tab.; Reston.
- MATSCHELLAT, J., OTTENSTEIN, R. & REIMANN, C. (2000): Geochemischer Hintergrund – berechenbar?. – In: WIPPERMANN, T.: Bergbau und Umwelt – Langfristige geochemische Einflüsse. – S. 1-23, 8 Abb., 4 Tab.; Berlin (Springer).
- MATTHIES, R., JARVIS, A. P. & APLIN, A. C. (2009): Performance Evaluation of Two Reducing and Alkalinity Producing Systems for Coal Mine Drainage Remediation after Four Years of Operation. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 531-538, 3 Abb., 4 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- MAYES, W. M., GOZZARD, E., POTTER, H. A. B. & JARVIS, A. P. (2008): Quantifying the importance of diffuse minewater pollution in a historically heavily coal mined catchment. – *Environ. Pollut.*, **151** (1): 165-175, 5 Abb., 3 Tab.; Oxford.
- MAYES, W. M., JARVIS, A. P. & YOUNGER, P. L. (2005): Assessing the importance of diffuse mine water pollution: a case study from County Durham, UK. – In: LOREDO, J. & PENDÁS, F.: Mine Water 2005 – Mine Closure. – S. 497-505, 3 Abb., 2 Tab.; Oviedo (University of Oviedo).
- MCBAIN, J. W. (1909): The mechanism of the adsorption (“sorption”) of hydrogen by carbon. – *Philosophical Magazine Series 6*, **18** (108): 916-935, 16 Tab.; Abingdon.
- MCCLOSKEY, K., ALMORIC, E., BESSBOUSSE, H., MEZAILLES, N. & VAN ZUTPHEN, S. (2010): Magpie Polymers – selective metal capture. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 143-147, 6 Abb.; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- MCCULLOUGH, C. D. & LUND, M. A. (2011): Limiting factors for crayfish and finfish in acidic coal pit lakes. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 35-40; Aachen (RWTH Aachen University).
- MCCULLOUGH, C. D., STEENBERGEN, J., BEEST, C. t. & LUND, M. A. (2009): More than Water Quality: Environmental Limitations to a Fishery in Acid Pit Lakes of Collie, South-West Australia. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 507-511, 3 Abb., 1 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- MCDONALD, D. M., WEBB, J. A. & TAYLOR, J. (2006): Chemical Stability of Acid Rock Drainage Treatment Sludge and Implications for Sludge Management. – *Environ. Sci. Technol.*, **40** (6): 1984-1990, 5 Abb., 2 Tab.; Washington.
- MCKENZIE, R. (2005): Software Update to Better Predict Costs of Treating Mine Drainage. – *Mine Water and the Environment*, **24** (4): 213-215; Berlin.

- MCLEMORE, V. T. (2008): Basics of Metal Mining Influenced Water: Management Technologies for Metal Mining Influenced Water 1. – 103 S., 22 Abb., 3 Tab.; Littleton (SME).
- MCPHILLIAMY, S. C. & GREEN, J. (1973): A Chemical and Biological Evaluation of Three Mine Drainage Treatment Plants: Work Document No. 47. – 53 S., 3 Abb., 12 Tab.; Wheeling, (U. S. Environmental Protection Agency).
- MELIN, T. & RAUTENBACH, R. (2007): Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. – 3. Aufl., 584 S., 322 Abb., 76 Tab.; Heidelberg (Springer).
- MENENDEZ, R., CLAYTON, J. L., ZURBUCH, P. E., SHERLOCK, S. M., RAUCH, H. W. & RENTON, J. J. (2000): Sand-Sized Limestone Treatment of Streams Impacted by Acid Mine Drainage. – Water Air Soil Pollut., **124** (3-4): 411-428, 11 Abb., 4 Tab.; Dordrecht.
- MENEZES, J. C. S. S., SILVA, R. A., ARCE, I. S. & SCHNEIDER, I. A. H. (2009): Production of a Poly-ferric Sulphate Chemical Coagulant by Selective Precipitation of Iron from Acidic Coal Mine Drainage. – Mine Water and the Environment, **28** (4): 311-314, 1 Abb., 4 Tab.; Heidelberg.
- MENTZ, J. W., WARG, J. B. & SKELLY AND LOY INC. (1975): Up-dip versus down-dip mining – an evaluation. – Environmental Protection Technology Series, **EPA-670/2-75-047**: 74, 12 Abb., 9 Tab.; Harrisburg.
- MERKEL, B. (2005): Alkalinitätserhöhung in sauren Grubenwässern durch CO₂-Zugabe. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **28**: 51-55, 3 Tab.; Freiberg.
- MERKEL, B., SCHIPEK, M., SCHOLZ, G. & RABE, W. (2010): Optimierung der Kalkung von Tagebaufolgeseen. – Wiss. Mitt., **42**: 51-59, 3 Abb.; Freiberg.
- MIHOK, E. A., DEUL, M., CHAMBERLAIN, C. E. & SELMECZI, J. G. (1968): Mine Water Research – The Limestone Neutralization Process **7191**. – 20 S., 14 Abb., 7 Tab.; Washington (Bureau of Mines Report of Investigations).
- MILLEN, B. M. J. (2003): Aspects of the Hydrogeology of a Mining Region with a Focus on the Antimony Content of the Spring-water, Eiblschrofen Massif, Schwaz, Tyrol, Austria. – Mitt. Österr. Geol. Ges., **94**: 139-156, 8 Abb., 8 Tab.; Wien.
- MILLER, D. & D'SOUZA, G. (2008): Using Aquaculture as a Post-mining Land Use in West Virginia. – Mine Water and the Environment, **27** (2): 122-126, 3 Abb.; Berlin.
- MILLER, G. C., KEMPTON, H., FIGUEROA, L. & PANTANO, J. (2006): Management and Treatment of Water from Hard-Rock Mines. – 42 S., 10 Abb., 6 Tab.; Cincinnati (U.S. Environmental Protection Agency – Engineering Issue).
- MILLER, S. D., JEFFERY, J. J. & MURRAY, G. S. C. (1990): Identification and Management of Acid Generating Mine Wastes – Procedures and Practices in South-East Asia and the Pacific Regions. – Int. J. Mine Water, **9** (1-4): 57-67, 5 Abb.; Castro Verde.
- MITCHELL, P. & WHEATON, A. (1999): From environmental burden to natural resource; new reagents for cost-effective treatment of, and metal recovery from, acid rock drainage. – In: GOLDSACK, D., BELZILE, N., YEARWOOD, P. & HALL, G. J.: Sudbury '99 – Mining and the environment II 2. – S. 1231-1240; Sudbury (Sudbury Environmental).
- MOLLAH, M. Y. A., MORKOVSKY, P., GOMES, J. A. G., KESMEZ, M., PARGA, J. & COCKE, D. L. (2004): Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. – J. Hazard. Mater., **144** (1-3): 199-210, 10 Abb.; Amsterdam.
- MOLLAH, M. Y. A., SCHENNACH, R., PARGA, J. R. & COCKE, D. L. (2001): Electrocoagulation (EC) – science and applications. – J. Hazard. Mater., **B84**: 29-41, 4 Abb.; Amsterdam.
- MONZYK, B. F., WANG, M., USINOWICZ, P. J., CONKLE, H. N., FAHNESTOCK, F. M. v. & BEERS, T. J. (2010): Prevention of Acid Mine Drainage by Avoiding Acid Formation Through Product Recovery with F-LLX™. – In: CASAS, J., IBÁÑEZ, P. & JO, M. (20). – S. 1-10, 9 Abb., 1 Tab.; Santiago (Proceedings, Hydroprocess Conference).
- MORIN, K. A. & HUTT, N. M. (2006): Case Studies of Costs and Longevities of Alkali-Based Water-Treatment Plants for ARD. – S. 1333-1344, 6 Abb.; St. Louis (Proceedings, 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)).
- MOSSAD, M. & ZOU, L. (2011): Effects of operational conditions on the electrosorption efficiencies of Capacitive deionization. – S. 1-11, 8 Abb.; Sydney (Proceedings Chemeca 2011 Engineering a better World).

- MOTYKA, I. & SKIBINSKI, L. (1982): Utilization of Salt Mine Waters in the Means of Environmental Protection. – Proceedings, 1st International Mine Water Congress, Budapest, Hungary, **D**: 37-47, 2 Abb.; Budapest.
- MUNRO, L. D., CLARK, M. W. & MCCONCHIE, D. (2004): A Bauxsol™-based Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Acid Rock Drainage. – Mine Water and the Environment, **23** (4): 183-194, 6 Abb., 4 Tab.; Berlin.
- MURAVIEV, D., GONZALO, A. & VALIENTE, M. (1995): Ion-exchange on Resins with Temperature-responsive Selectivity .1. Ion-exchange Equilibrium of Cu²⁺ and Zn²⁺ on Iminodiacetic and Aminomethylphosphonic Resins. – Anal. Chem., **67** (17): 3028-3035, 7 Abb., 3 Tab.; Washington.
- MUSYOKA, N. M., PETRIK, L. F., BALFOUR, G., MISHEER, N., GITARI, W. & MABOVU, B. (2009): Removal of Toxic Elements from Brine using Zeolite Na-p1 Made from a South African Coal Fly Ash. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 680-687, 6 Abb., 3 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- NANCUCHEO, I. & JOHNSON, D. B. (2012): Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria. – Microb. Biotechnol., **5** (1): 34-44, 7 Abb., 2 Tab.; Oxford.
- NATHOO, J., JIVANJI, R. & LEWIS, A. E. (2009): Freezing your Brines off: Eutectic Freeze Crystallization for Brine Treatment. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 431-438, 5 Abb., 4 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- NAUMANN, H. E. & WIRAM, V. P. (1995): Alkaline Additions to the Backfill – A Key Mining/Reclamation Component to Acid Mine Drainage Prevention. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **16**: elektronisches Dokument, 13 Abb.; Morgantown.
- NEITZEL, P. L., SCHNEIDER, P. & HURST, S. (2000): Feldversuche zur in-situ Entfernung von Uran(NAT.) und Ra-226 aus Berge- und Flutungswässern. – Freiberger Forschungshefte, **C 482**: 196-206, 2 Abb., 5 Tab.; Freiberg.
- NEUMANN, C. (1999): Zur Pedogenese pyrit- und kohlehaltiger Kippsubstrate im Lausitzer Braunkohlerevier. – Cottbuser Schriften zu Bodenschutz und Rekultivierung, **8**: 225, 24 Abb., 34 Tab., 1 Anh.; Cottbus.
- NEUMANN, V., NITSCHE, C., TIENZ, B.-S. & POKRANDT, K.-H. (2007): Erstmalige Neutralisation eines großen Tagebaus durch In-Lake-Verfahren – Erste Erfahrungen zu Beginn der Nachsorgephase. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **35**: 117-124, 4 Abb., 1 Tab.; Freiberg.
- NORDSTROM, D. K. & ALPERS, C. N. (1995): Remedial Investigation, Decisions and Geochemical Consequences at Iron Mountain Mine, California. – Proceedings, Sudbury '95 – Mining and the Environment, **II**: 633-642, 2 Abb., 1 Tab.; Sudbury, Ontario, Canada.
- NORDSTROM, D. K. (2011): Mine Waters: Acidic to Circumneutral. – Elements, **7** (6): 393-398, 4 Abb., 1 Tab.; Alexandria.
- NORDSTROM, D. K., ALPERS, C. N., PTACEK, C. J. & BLOWES, D. W. (2000): Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. – Environ. Sci. Technol., **34**: 254-258, 3 Abb., 2 Tab.; Washington.
- NORDSTROM, D. K., MCCLESKEY, R. B. & BALL, J. W. (2010): Challenges in the analysis and interpretation of acidic waters. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 379-383; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- NOUBACTEP, C. (2010): The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. – Water SA, **36** (5): 663-670, 1 Abb.; Pretoria.
- NOUBACTEP, C., MEINRATH, G., VOLKE, P., PETER, H.-J., DIETRICH, P. & MERKEL, B. J. (2002): Mechanism of Uranium Fixation by Zero Valent Iron: The Importance of Co-precipitation. – In: MERKEL, B. J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C.: Uranium in the Aquatic Environment. – S. 581-590, 3 Abb., 3 Tab.; Heidelberg (Springer).
- ØDEGAARD, H. (2004): Sludge minimization technologies – an overview. – Water Sci. Technol., **49** (10): 31-40, 1 Abb., 4 Tab.; Oxford.

- OFNER, C. & WIEBER, G. (2008): Geothermische Potenziale gefluteter Bergwerke. – bbr Jahresmagazin, **59** (12): 72-77, 6 Abb., 2 Tab.; Bonn.
- OLYPHANT, G. A. & HARPER, D. (1998): Hydrologic conditions in the coal mining district of Indiana and implications for reclamation of abandoned mine lands. – S. 283-288, 2 Abb., 1 Tab.; Princeton (Proceedings, 15th Annual National Meeting – American Society for Surface Mining and Reclamation).
- ORESCANIN, V. & KOLLAR, R. (2012): A combined CaO/electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake. – J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng., **47** (8): 1186-1191, 1 Abb., 4 Tab.; Philadelphia.
- ÖZCAN, H., EKİNCİ, H., BABA, A., KAVDIR, Y., YÜKSEL, O. & YİGINI, Y. (2007): Assessment of the Water Quality of Troia for the Multipurpose Usages. – Environ. Monit. Assess., **130**: 389-402, 9 Abb., 5 Tab.; Dordrecht.
- PAÑOS, N. H. (1999): Bio-Deshydrometallurgy. – In: FERNÁNDEZ RUBIO, R.: Mine, Water & Environment **I**. – S. 409-415, 6 Abb., 1 Tab.; Sevilla (International Mine Water Association).
- PARK, B. T., WANGERUD, K. W., FUNDINGSLAND, S. D., ADZIC, M. E. & LEWIS, N. M. (2006): In situ Chemical and Biological Treatment Leading to Successful Water Discharge from Anchor Hill Pit Lake, Gilt Edge Mine Superfund Site, South Dakota, U.S.A. – S. 1065-1069; St. Louis (Proceedings, 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)).
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. A. J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. – U.S. Geological Survey Techniques and Methods, **6** (A43): 1-497, 28 Abb., 62 Tab.; Washington.
- PARRY, W. T., FORSTER, C. B., SOLOMON, D. K. & JAMES, L. P. (2000): Ownership of Mine-Tunnel Discharge. – Ground Water, **38** (4): 487-496, 6 Abb., 2 Tab.; Westerville.
- PASCHE, E. (2013): Nutzwärme aus dem Bergbau hat Zukunft. – VDI Nachrichten, **2013-03-15**: 8, 1 Abb.; Düsseldorf.
- PETERS, T. (2010): Membrane Technology for Water Treatment. – Chem. Eng. Technol., **33** (8): 1233-1240, 11 Abb.; Weinheim.
- PIPER, A. M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. – Trans. Amer. Geophys. Union, **25**: 914-923, 6 Abb., 2 Tab.; Washington.
- PIPER, A. M. (1953): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. – US Geological Survey Ground Water Notes – Geochemistry, **12**: 1-14, 6 Abb., 2 Tab.; Washington.
- PIRAMID CONSORTIUM (2003): Engineering Guidelines for the Passive Remediation of Acidic and/or Metalliferous Mine Drainage and similar Wastewaters. – 166 S., 10 Abb., 27 Tab.; Newcastle Upon Tyne (University of Newcastle Upon Tyne).
- PLATNER, S. B. (1929): *Cloaca Maxima*: A Topographical Dictionary of Ancient Rome. – S. 126-127; Oxford (Oxford University Press).
- PLOTNIKOV, N. I., ROGINETS, I. I. & VISWANATHAN, S. (1989): Hydrogeology of Ore Deposits: Russian translations series **72**. – 290 S., 76 Abb., 14 Tab.; Rotterdam (Balkema).
- PLUMLEE, G. S. & LOGSDON, M. J. (1999): The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits **6A-B**. – S. 1-583; Littleton (Society of Economic Geologists).
- PLUMLEE, G. S., SMITH, K. S., MONTOUR, M. R., FICKLIN, W. H. & MOSIER, E. L. (1999): Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. – In: PLUMLEE, G. S. & LOGSDON, M. J.: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits **6A** (12). – S. 373-432, 27 Abb., 1 Anh.; Littleton (Society of Economic Geologists).
- POINAPEN, J. (2012): Biological sulphate reduction of acid mine drainage using primary sewage sludge. – In: MCCULLOUGH, C. D., LUND, M. A. & WYSE, L.: International Mine Water Association Symposium. – S. 237-244, 2 Abb., 1 Tab.; Bunbury (Edith Cowan University).
- PRASAD, B., SANGITA, K. & TEWARY, B. K. (2011): Reducing the Hardness of Mine Water Using Transformed Fly Ash. – Mine Water and the Environment, **30** (1): 61-66, 3 Abb., 5 Tab.; Berlin.
- PREUß, V., KOCH, T., SCHÖPKE, R., KOCH, R. & ROLLAND, W. (2007): Weitergehende Grubenwasserreinigung – Sulfatentfernung mittels Nanofiltration. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **35**: 19-25, 5 Abb., 2 Tab.; Freiberg.

- PREUß, V., RIEDEL, C., KOCH, T., THÜRMER, K. & DOMAŃSKA, M. (2012): Nanofiltration as an Effective Tool of Reducing Sulphate Concentration in Mine Water. – Architecture – Civil Engineering – Environment – ACEE, **3**: 127-132, 3 Abb., 2 Tab.; Krakow.
- PREUß, V., SCHÖPKE, R. & KOCH, T. (2010): Reduction of Sulphate Load by Nanofiltration – Process Development in Bench Scale. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 171-175; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- PULLES, W., JUBY, G. J. G. & BUSBY, R. W. (1992): Development of the Slurry Precipitation and Recycle Reverse-Osmosis (SPARRO) Technology for Desalinating Scaling Mine Waters. – Water Sci. Technol., **25** (10): 177-192; Oxford.
- PUST, C., SCHÜPPEL, B. & KWASNY, J. (2011): Advanced Treatment of Waters Affected by AMD. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 437-440, 5 Abb.; Aachen (RWTH Aachen University).
- PUST, C., SCHÜPPEL, B., MERKEL, B., SCHIPEK, M., LILJA, G., RABE, W. & SCHOLZ, G. (2010): Advanced Mobile Inlake Technology (AMIT) – An efficient Process for Neutralisation of Acid Open Pit Lakes. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 175-179; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- RAFF, O. & WILKEN, R.-D. (1999): Uranium Removal from Water by Nanofiltration. – In: FERNÁNDEZ RUBIO, R.: Mine, Water & Environment I. – S. 321-324, 8 Abb., 1 Tab.; Sevilla (International Mine Water Association).
- RAWLINGS, D. E. (2005): Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. – Microbial Cell Factories, **4** (13): [1-15], 3 Abb.; London.
- RAWLINGS, D. E., TRIBUTSCH, H. & HANSFORD, G. S. (1999): Reasons why '*Leptospirillum*'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. – Nature reviews – Microbiology, **145**: 5-13, 5 Abb., 1 Tab.; Basingstoke.
- RAZOWSKA-JAWOREK, L., PLUTA, I. & CHMURA, A. (2008): Mine Waters and Their Usage in the Upper Silesia in Poland – Examples from Selected Regions. – Proceedings, 10th International Mine Water Association Congress: 537-539; Karlovy Vary.
- REDDY, S. T. & LEWIS, A. E. (2010): Waste minimisation through recovery of salt and water from a hypersaline brine. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 179-183; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- REDDY, S. T., LEWIS, A. E., WITKAMP, G. J., KRAMER, H. J. M. & VAN SPRONSEN, J. (2010): Recovery of Na₂SO₄·10H₂O from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallisation technology. – Chem. Eng. Res. Des., **88** (9): 1153-1157, 8 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- REES, B. & CONNELLY, R. (2003): Review of design and performance of the Pelenna wetland systems. – Land Contam. Reclam., **11** (2): 293-300, 5 Abb., 3 Tab.; Richmond.
- REES, S. B., BRIGHT, P., CONNELLY, R., BOWELL, R. J. & SZABO, E. (2004): Application of the Welsh Mine Water Strategy: Cwmrheidol Case Study. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium **1**. – S. 235-244, 5 Abb., 3 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- RIDPATH, I. (2012): A Dictionary of Astronomy. – 2. Aufl., 544 S.; Oxford (Oxford University Press).
- RODEBAUGH, D. (2012): Shock the mine waste – Pilot project treats toxic metals flowing into Animas River. – The Durango Herald, **24.9.2012**; Durango.
- RODRIGUEZ, J., STOPIC, S. & FRIEDRICH, B. (2007): Continuous Electrocoagulation Treatment of Wastewater from Copper Production. – World of Metallurgy – Erzmetall, **60** (2): 81-87, 14 Abb., 6 Tab.; Clausthal-Zellerfeld.
- ROEHL, K. E. (2004): Passive in situ Remediation of Contaminated Groundwater: Permeable Reactive Barriers – PRBS: Conference Papers **35**. – S. 57-70, 4 Abb.; Wien (Umweltbundesamt).

- ROENICKE, H., SCHULTZE, M., NEUMANN, V., NITSCHE, C. & TITTEL, J. (2010): Changes of the plankton community composition during chemical neutralisation of the Bockwitz pit lake. – *Limnologica*, **40** (2): 191-198, 6 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- ROHWERDER, T., GEHRKE, T., KINZLER, K. & SAND, W. (2003): Bioleaching review part A – Progress in bioleaching – fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. – *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **63**: 239-248, 4 Abb.; Berlin.
- RÖMPP ONLINE (2013): Römpf online – Der effizientere Zugriff auf das Wissen der Chemie. – ; Stuttgart (Thieme).
- ROSE, A. W. & DIETZ, J. M. (2002): Case Studies of Passive Treatment Systems – Vertical Flow Systems. – S. 776-797, 7 Abb., 4 Tab.; Lexington (Proceedings, 19th Annual National Meeting – American Society for Surface Mining and Reclamation).
- ROSE, A. W., BISKO, D., DANIEL, A., BOWER, M. A. & HECKMAN, S. (2004): An “Autopsy” of the Failed Tangaskootack #1 Vertical Flow Pond, Clinton CO., Pennsylvania. – S. 1580-1594, 7 Abb., 4 Tab.; Lexington (Proceedings, 21st Annual National Meeting – American Society for Surface Mining and Reclamation).
- ROSE, P., CORBETT, C., NEBA, A. & WHITTINGTON-JONES, K. (2004): Sewage Sludge as an electron donor in biological Mine Wastewater Treatment: Development of the Rhodes BioSURE Process®. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium **2**. – S. 111-118, 9 Abb., 1 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- ROTTMANN, D. (1969): Untersuchungen zu Wasseraufkommen, Wasserverwendung und Wasserableitung der Betriebe des Steinkohlenbergbaus in der Bundesrepublik Deutschland, aufgeteilt nach Revieren, sowie zur Beschaffenheit der gehobenen Grubenwässer im Hinblick auf ihre mögliche Nutzung. – 209 S., 62 Abb., 50 Tab.; Aachen (Unveröff. Diss. RWTH Aachen).
- ROWE, O. F. & JOHNSON, D. B. (2009): Enhanced rates of iron oxidation in mine waters by the novel acidophilic bacterium “*Ferrovum myxofaciens*” immobilized in packed-bed bioreactors. – S. 1-4 [CD-ROM], 1 Abb., 2 Tab.; Skellefteå (Proceedings, Securing the Future 2009 & 8th ICARD).
- SAHOO, P. K., TRIPATHY, S., PANIGRAHI, M. K. & EQUEENUDDIN, S. M. (2012): Mineralogy of Fe-Precipitates and Their Role in Metal Retention from an Acid Mine Drainage Site in India. – *Mine Water and the Environment*, **31** (4): 344-352, 6 Abb., 3 Tab.; Heidelberg.
- SAMBORSKA, K., SITEK, S., BOTTRELL, S. H. & SRACEK, O. (2013): Modified Multi-phase Stability Diagrams: An AMD Case Study at a Site in Northumberland, UK. – *Mine Water and the Environment*, **32**: 5 Abb., 1 Tab.; Heidelberg.
- SAND, W. & GEHRKE, T. (2006): Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria. – *Research in Microbiology*, **157**: 49-56, 4 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- SARTZ, L. (2010): Alkaline by-products as amendments for remediation of historic mine sites. – 350 S.; Örebro Universitet (Örebro).
- SCHÄFER, A. I., FANE, A. G. & WAITE, T. D. (2006): Nanofiltration – principles and applications. – reprint. Aufl., 560 S.; Amsterdam (Elsevier Advanced Technology).
- SCHIPEK, M. (2011): Treatment of acid mine lakes – Lab and field studies. – *Freiberg Online Geology*, **29**: 381, 143 Abb., 81 Tab.; Freiberg.
- SCHIPEK, M., GRAUPNER, B., MERKEL, B., WOLKERSDORFER, C. & WERNER, F. (2006): Neutralisationspotential von Flugaschen – Restseesanierung Burghammer. – *Wissenschaftliche Mitteilungen*, **31**: 125-132, 6 Abb., 3 Tab.; Freiberg.
- SCHIPEK, M., MERKEL, B., SCHOLZ, G., RABE, W., CLAUß, D. & LILJA, G. (2011): Recent results of the research project OILL (Optimizing In-Lake Liming). – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: *Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress*. – S. 457-462; Aachen (RWTH Aachen University).
- SCHIPEK, M., UNGER, Y. & MERKEL, B. (2007): Alkalitätsverbessernde Maßnahmen in Tagebaufolgeseen: Nutzung von CO₂ und anderen industriellen „Abfall“produkten. – *Wiss. Mitt.*, **35**: 125-131, 2 Abb., 4 Tab.; Freiberg.
- SCHMIDT, K., SENGER, D., SCHWARK, D., DALALY, H. & ELGIN INTERNATIONAL INC. (1969): Sul-BiSul Ion Exchange Process: Field Evaluation on Brackish Waters. – *Research and Development Progress Report*, **446**: 139, 30 Abb., 19 Tab.; Washington.

- SCHNEIDER, P., NEITZEL, P. L., OSENBRÜCK, K. & HURST, S. (2000): Methoden zur Behandlung von Flutungswässern im Bergbau. – Wasser und Abfall, **2** (12): 20-24, 3 Abb., 4 Tab.; Wiesbaden.
- SCHNEIDER, P., NEITZEL, P. L., OSENBRÜCK, K., NOUBACTEB, C., MERKEL, B. J. & HURST, S. (2001): In-situ treatment of radioactive mine water using reactive materials – Results of laboratory and field experiments in uranium ore mines in Germany. – Acta Hydrochim. Hydrobiol., **29** (2-3): 129-138, 9 Abb., 2 Tab.; Weinheim.
- SCHOEMAN, J. J. & STEYN, A. (2001): Investigation into alternative water treatment technologies for the treatment of underground mine water discharged by Grootvlei Proprietary Mines Ltd into the Blesbokspruit in South Africa. – Desalination, **133** (1): 13-30, 5 Abb., 14 Tab.; Amsterdam.
- SCHÖNAICH-CAROLATH IN TARNOWITZ, A. B. H. P. v. (1860): Beschreibung des Verfahrens zur Entsäuerung der für die Speisung der Dampfkessel auf der Königshütte in Oberschlesien bestimmten Grubenwasser. – Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen, **8**: 28-31, 3 Abb.; Berlin.
- SCHÖPKE, R. & PREUß, V. (2012): Bewertung der Acidität von bergbauversauerten Wässern und Anwendung auf die Sanierung. – Grundwasser, **17** (3): 147-156, 3 Abb., 3 Tab.; Heidelberg.
- SCHÖPKE, R., KOCH, R., MANGOLD, S., REGEL, R. & STRIEMANN A. (2007): Herstellung passiver reaktiver Wände (PRW) aus Braunkohlefilterasche mittels Rütteldruckverfahren im Skadodamm. – In: KOCH, R.: Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt **15**. – 107 S., 121 Abb., 55 Tab.; Cottbus (Eigenverlag Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau).
- SCHÖPKE, R., PREUß, V., KOCH, R. & BAHL, T. (2006): Einsatzmöglichkeiten passiver reaktiver Wände zur Entsäuerung potenziell saurer Kippengrundwasserströme und deren Nutzung in aktiven Untergrundbehandlungsverfahren. – Wissenschaftliche Mitteilungen, **31**: 165-172, 4 Abb., 3 Tab.; Freiberg.
- SCHWERTMANN, U. (1985): The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals. – In: STEWART, B. A.: Advances in Soil Science **1**. – S. 171-200; Heidelberg (Springer).
- SCHWERTMANN, U. (1999): Giftfänger im Bergbauabraum – Neues Mineral: Schwertmannit. – TUM-Mitteilungen der Technischen Universität München für Studierende, Mitarbeiter, Freunde, **4**: 29, 1 Abb.; München.
- SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J. M. & MURAD, E. (1995): The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. – Eur. J. Mineral., **7** (3): 547-552, 6 Abb., 1 Tab.; Stuttgart.
- SEED, L. P., YETMAN, D. D., PARGARU, Y. & SHELP, G. S. (2006): The DesEL System – Capacitive Deionization for the Removal of Ions from Water. – Proceedings Water Environment Federation, **WEFTEC 2006**: 7172-7180, 5 Abb., 2 Tab.; Dallas.
- SEEWOO, S., VAN HILLE, R. & LEWIS, A. (2004): Aspects of gypsum precipitation in scaling waters. – Hydrometallurgy, **75** (1-4): 135-146, 10 Abb., 5 Tab.; Amsterdam.
- SEIDEL, K. (1952/53): Pflanzungen zwischen Gewässern und Land. – Mitteilungen Max-Planck Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, **8**: 17-21; Berlin.
- SEIDEL, K. (1966): Reinigung von Gewässern durch höhere Pflanzen. – Naturwissenschaften, **53** (12): 289-297, 8 Abb., 9 Tab.; Berlin.
- SENES CONSULTANTS LIMITED (1994): Acid Mine Drainage – Status of Chemical Treatment and Sludge Management Practices: MEND Report **3.32.1**. – 179 S.; Richmond Hill (The Mine Environment Neutral Drainage [MEND] Program).
- SHONE, R. D. C. (1987): The freeze desalination of mine waters. – J. S. Afr. Inst. Min. Metall., **87** (4): 107-112, 5 Abb., 1 Tab.; Johannesburg.
- SILVA, R. A., CASTRO, C. D., PETTER, C. O. & SCHNEIDER, I. A. H. (2011): Production of Iron Pigments (Goethite and Haematite) from Acid Mine Drainage. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 469-473, 3 Abb., 3 Tab.; Aachen (RWTH Aachen University).
- SINGER, P. C. & STUMM, W. (1970): Acidic Mine Drainage – Rate-Determining Step. – Science, **167** (3921): 1121-1123, 2 Abb.; Washington.
- SINGH, G. & RAWAT, N. S. (1985): Removal of Trace Elements from Acid Mine Drainage. – Int. J. Mine Water, **4** (1): 17-23, 2 Abb., 4 Tab.; Madrid.
- SISLER, F. D., SENFTLE, F. E. & SKINNER, J. (1977): Electrobiochemical neutralization of acid mine water. – Journal (Water Pollution Control Federation), **49** (3): 369-374, 3 Abb.; Alexandria.

- SKELLY AND LOY & PENN ENVIRONMENTAL CONSULTANTS (1973): Process, Procedures, and Methods To Control Pollution From Mining Activities **EPA-430/9-73-011**. – 390 S.; Washington (U.S. Environmental Protection Agency).
- SKINNER, S. J. W. (2009): Groundwater Clean-Up: Assessing Mining Impacts and Rehabilitation/Management Alternatives. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 713-722, 6 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- SKOUSEN, J. & ZIEMKIEWICZ, P. (2005): Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. – S. 1100-1130, 9 Abb., 12 Tab.; Breckenridge (Proceedings, National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation).
- SKOUSEN, J. G., ROSE, A., GEIDEL, G., FOREMAN, J., EVANS, R. & HELLIER, W. (1998): Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage. – 130 S., 3 Abb.; Morgantown (The National Mine Land Reclamation Center).
- SKOUSEN, J. G., SEXSTONE, A. & ZIEMKIEWICZ, P. F. (2000): Acid Mine Drainage Control and Treatment. – In: BARNHISEL, R. I., DARMODY, R. G. & DANIELS, W. L.: Reclamation of Drastically Disturbed Lands (6). – S. 131-168, 1 Abb., 3 Tab.; Madison, Wis. (American Society of Agronomy).
- SMIT, J. P. (1999): The Treatment of polluted Mine Water. – In: FERNÁNDEZ RUBIO, R.: Mine, Water & Environment II. – S. 467-471, 5 Abb., 5 Tab.; Sevilla (International Mine Water Association).
- SMITH, G. C., STEINMAN, H. E. & YOUNG JR., E. F. (1970): Clean Water From Coal Mines. – Min. Eng., **22**: 118-119, 1 Abb., 3 Tab.; Littleton.
- SMITH, K. S. (1999): Metal Sorption on Mineral Surfaces – An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits. – In: PLUMLEE, G. S. & LOGSDON, M. J.: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits **6A** (7). – S. 161-182, 8 Abb., 8 Tab.; Littleton (Society of Economic Geologists).
- SOCIETY FOR MINING, METALLURGY, AND EXPLORATION (1998): Remediation of historical mine sites – technical summaries and bibliography. – 118 S.; Littleton (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration).
- SOLDENHOFF, K., MCCULLOCH, J., MANIS, A. & MACINTOSCH, P. (2006): Nanofiltration in metal and acid recovery. – In: SCHÄFER, A. I., FANE, A. G. & WAITE, T. D.: Nanofiltration – principles and applications (19). – reprint. Aufl., S. 459-477, 7 Abb., 7 Tab.; Amsterdam (Elsevier Advanced Technology).
- SØRENSEN, S. P. L. (1909): Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. – Biochemische Zeitschrift, **21**: 131-200, 8 Abb., 1 Tab.; Berlin.
- SPENCE, C. & MCPHIE, M. (1997): Streamflow measurement using salt dilution in tundra streams, Northwest Territories, Canada. – J. Am. Water Resour. Assoc., **33** (2): 285-292, 6 Abb., 1 Tab.; Herndon.
- SRI CONSULTING BUSINESS INTELLIGENCE (2008): Disruptive Civil Technologies – Six Technologies with Potential Impacts on US Interests out to 2025 **CR 2008-07**. – 34 S., 1 Abb., 6 Tab., 6 Anh.; Washington (National Intelligence Council).
- STENGEL-RUTKOWSKI, W. (1993): Trinkwasserversorgung aus Grubengebäuden des ehemaligen Roteisensteinbergbaus im Lahn-Dill-Kreis (Rheinisches Schiefergebirge). – Geol. Jb. Hessen, **121**: 125-140, 1 Abb., 2 Tab.; Wiesbaden.
- STENGEL-RUTKOWSKI, W. (1993): Trinkwasserversorgung aus Grubengebäuden des ehemaligen Roteisensteinbergbaus im Lahn-Dill-Kreis (Rheinisches Schiefergebirge). – Geol. Jb. Hessen, **121**: 125-140, 1 Abb., 2 Tab.; Wiesbaden.
- ŠTERBENK, E., PAVŠEK, Z., PETKOVŠEK, S. A. S., MAZEJ GRUDNIK, Z., KUGONIÈ VRBIÈ, N., POLIÈNIK, H., POKORNY, B., RAMŠAK, R., ROŠER DREV, A., MLJAÈ, L., BOLE, M., GLINŠEK, A., MAVEC, M., DRUKS, P., FLIS, J., KOTNIK, K., ZORKO, V., GOLTKNIK, V., VRHOVŠEK, D., ZUPANÈIÈ, M. & URANA, D. (2011): Šaleška jezera – vodni vir in razvojni izziv – Konèeno poroèilo [Šales lake – Water Source and Development Challenge – Final Report]. – 246 S., 31 Abb., 83 Tab., 10 Kart.; Velenje (ERICo Velenje).
- STERNER, J. J. & CONAHAN, H. A. (1968): Ion exchange treatment of acid mine drainage. – Purdue Univ., Eng. Bull., Ext. Ser., **53** (2): 101-110, 3 Abb., 3 Tab.; Lafayette.

- STOLP, W. & KIEFER, R. (2009): Sulfatabtrennung aus schwefelsaurem Grubenwasser durch Elektrolyse: ThyssenKrupp Innovationswettbewerb 2009. – S. 46-49, 2 Abb.; Essen (ThyssenKrupp AG).
- STOOKEY, L. L. (1970): Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron. – *Anal. Chem.*, **42** (7): 779-781, 4 Abb., 3 Tab.; Washington.
- STRATHMANN, H. (2012): Membranes and Membrane Separation Processes, 1. Principles: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – S. 413-456, 17 Abb., 1 Tab.; Weinheim (Wiley-VCH).
- STROPNIK, B., TAMŠE, M., RAMŠAK, R., DREV ROŠER, A. & STEGNAR, P. (1991): The effects of coal mining and energy production in the Šalek valley, Slovenia, on surface water bodies. – Proceedings, 4th International Mine Water Association Congress, **1**: 213-221, 3 Abb., 2 Tab.; Ljubljana.
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. – 3. Aufl., 1022 S., 323 Abb., 89 Tab.; New York (Wiley & Sons).
- SUN, X. & HWANG, J.-Y. (2012): Desalination of Coal Mine Water with Electrosorption. – In: DRELICH, J., HWANG, J.-Y., ADAMS, J., NAGARAJ, D. R., SUN, X. & XU, Z.: Water in Mineral Processing. – S. 237-245, 6 Abb., 1 Tab.; Littleton (SME).
- SYSTAT SOFTWARE INC. (2002): TableCurve 2D 5.01 for Windows User's Manual – Automated curve fitting and equation discovery. – S. 1.1-13.14; Richmond (SYSTAT Software Inc. Marketing Department).
- SZILAGYL, G. (1985): Rebuilding of original water balance in karstic reservoirs. – Proceedings, 2nd International Mine Water Association Congress, **2**: 841-847; Granada.
- TABAK, H. H., SCHARP, R., BURCKLE, J., KAWAHARA, F. K. & GOVIND, R. (2003): Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals: 1. Metal precipitation for recovery and recycle. – *Biodegradation*, **14** (6): 423-436, 3 Abb., 11 Tab.; Heidelberg.
- TARUTIS, W. J., STARK, L. R. & WILLIAMS, F. M. (1999): Sizing and performance estimation of coal mine drainage wetlands. – *Ecol. Eng.*, **12** (3-4): 353-372, 7 Abb., 1 Tab.; Amsterdam.
- TEMPORÄRER ARBEITSKREIS GEOBIOTECHNOLOGIE IN DER DECHEMA E.V. (2013): Geobiotechnologie – Stand und Perspektiven. – 49 S., 14 Abb., 1 Tab.; Frankfurt a.M. (DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.).
- THE PENNSYLVANIAN DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (1998): Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania. – 398 S., 68 Abb., 193 Tab.; Harrisburg (Pennsylvanian Bureau of Mining and Reclamation).
- THOMAS, C. W. (1959): Errors in Measurement of Irrigation Water. – *Trans. American Society of Civil Engineers*, **124**: 319-332, 6 Abb., 4 Tab.; Reston.
- TILLMANS, J. (1919): Über die quantitative Bestimmung der Reaktion in natürlichen Wässern. – *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände*, **38** (1/2): 1-16, 6 Tab.; Berlin.
- TO, T. B., NORDSTROM, D. K., CUNNINGHAM, K. M., BALL, J. W. & MCCLESKEY, R. B. (1999): New method for the direct determination of dissolved Fe(III) concentration in acid mine waters. – *Environ. Sci. Technol.*, **33** (5): 807-813, 5 Abb., 3 Tab.; Washington.
- TOTSCH, O., FYSON, A., KALIN, M. & STEINBERG, C. E. W. (2006): Titration Curves – A Useful Instrument for Assessing the Buffer Systems of Acidic Mining Waters. – *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **13** (4): 215-224, 15 Abb., 2 Tab.; Landsberg.
- TRACY, L. D. (1921): Mine-water Neutralizing Plant at Calumet Mine. – *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, **66**: 609-623, 2 Abb., 10 Tab.; New York.
- TRAIN, R., BREIDENBACH, A. W., SCHAFER, R. B. & JARRETT, B. M. (1976): Development Document for Interim Final Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Coal Mining Point Source Category **EPA 440/1-76/057-a**. – 288 S., 60 Abb., 36 Tab.; Washington (US Environmental Protection Agency).
- TRESKATIS, C., HEIN, C., PEIFFER, S. & HERRMANN, F. (2009): Brunnenalterung – Sind Glaskugeln eine Alternative zum Filterkies nach DIN 4924?. – *bbr – Fachmagazin für Leitungsbau, Brunnenbau und Geothermie*, **60** (4): 36-44, 7 Abb., 6 Tab.; Bonn.
- TRIVEDI, P., AXE, L. & TYSON, T. A. (2001): An Analysis of Zinc Sorption to Amorphous versus Crystalline Iron Oxides Using XAS. – *J. Colloid Interface Sci.*, **244**: 230-238, 6 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.

- TUREK, M. (2003): Recovery of NaCl from Saline Mine Water in an Electrodialysis-Evaporation System. – *Chem. Pap.*, **57** (1): 50-52, 1 Abb., 4 Tab.; Bratislava.
- TUREK, M. (2004): Electrodialytic desalination and concentration of coal-mine brine. – *Desalination*, **162** (1-3): 355-359, 1 Abb., 4 Tab.; Amsterdam.
- TUREK, M., DYDO, P. & KLIMEK, R. (2005): Salt production from coal-mine brine in ED-evaporation-crystallization system. – *Desalination*, **184** (1-3): 439-446, 1 Abb., 4 Tab.; Amsterdam.
- TURNER, A. J. M., BRAUNGARDT, C. & POTTER, H. (2011): Risk-Based Prioritisation of Closed Mine Waste Facilities Using GIS. – In: RÜDE, T. R., FREUND, A. & WOLKERSDORFER, C.: Mine Water – Managing the Challenges – 11th International Mine Water Association Congress. – S. 667-672; Aachen (RWTH Aachen University).
- TUTTLE, J. H., DUGAN, P. R. & RANDLES, C. I. (1969): Microbial Sulfate Reduction and its potential Utility as an Acid Mine Water Pollution Abatement Procedure. – *Appl. Microbiol.*, **17** (2): 297-302, 3 Abb., 4 Tab.; Washington.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1983): Design Manual – Neutralization of Acid Mine Drainage **EPA-600/2-83-001**. – 231 S., 60 Abb., 38 Tab.; Cincinnati (U.S. Environmental Protection Agency – Office of Research and Development).
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2000): Abandoned Mine Site Characterization and Cleanup Handbook **EPA 910-B-00-001**. – 408 S., 5 Abb., 18 Tab.; Denver, San Fancisco, Seattle (U.S. Environmental Protection Agency).
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007): Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium. – In: FORD, R. G., WILKIN, R. T. & PULS, R. W.: Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water 2 **EPA/600/R-07/140**. – 108 S., 21 Abb., 15 Tab.; Cincinnati (U.S. Environmental Protection Agency).
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2007): Technical Basis for Assessment. – In: FORD, R. G., WILKIN, R. T. & PULS, R. W.: Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water 1 **EPA/600/R-07/139**. – 78 S., 14 Abb., 17 Tab.; Cincinnati (U.S. Environmental Protection Agency).
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2010): Assessment for Radionuclides Including Tritium, Radon, Strontium, Technetium, Uranium, Iodine, Radium, Thorium, Cesium, and Plutonium-Americium. – In: FORD, R. G. & WILKIN, R. T.: Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water 3 **EPA/600/R-10/093**. – 127 S., 33 Abb., 15 Tab.; Cincinnati (U.S. Environmental Protection Agency).
- UHLMANN, W., NITSCHE, C., NEUMANN, V., GUDERITZ, I., LEßMANN, D., NIXDORF, B. & HEMM, M. (2001): Tagebauseen – Wasserbeschaffenheit und wasserökologische Sanierung – Konzeptionelle Vorstellungen und erste Erfahrungen. – *Studien und Tagungsberichte*, **35**: 1-77, 53 Abb., 26 Tab.; Potsdam.
- UHLMANN, W., THEISS, S. & FRANKE, C. (2010): Untersuchung der hydrochemischen und ökologischen Auswirkungen der Exfiltration von eisenhaltigem, saurem Grundwasser in die Kleine Spree (nördlich Speicher Burghammer) und in die Spree (Ruhlmühle) – Abschlussbericht Teil 1: Erkundung (Mai 2010). – Für: LMBV LAUSITZER UND MITTELDEUTSCHE BERGBAU-VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH. – 58 S., 8 Anl.; Dresden (Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann).
- ULBRICHT, S. (2013): Hightech im alten Stollen – Quellwärme für das Krankenhaus – Europaweit einmaliges Projekt kann starten. – *Wochenspiegel – Zeitung für Freiberg und Umgebung* (11): 2013-3-13, 1 Abb.; Freiberg.
- ULRICH, K.-U., BETHGE, C., GUDERITZ, I., HEINRICH, B., NEUMANN, V., NITSCHE, C. & BENTHAUS, F.-C. (2012): In-Lake Neutralization: Quantification and Prognoses of the Acid Load into a Conditioned Pit Lake (Lake Bockwitz, Central Germany). – *Mine Water and the Environment*, **31** (4): 320-338, 7 Abb., 6 Tab.; Heidelberg.
- UNGER, Y. & WOLKERSDORFER, C. (2006): Sideritbildung in Tagebaurestseen – Mögliche Sanierungsstrategie des Restlochs Spreetal Nordost. – *Wiss. Mitt.*, **31**: 119-124, 2 Abb., 1 Tab.; Freiberg.

- VALENZUELA, F., BASUALTO, C., TAPIA, C. & SAPAG, J. (1999): Application of hollow-fiber supported liquid membranes technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water. – *J. Membr. Sci.*, **155** (1): 163-168, 3 Abb.; Amsterdam.
- VAN DER SLOOT, H. A. & ZOMEREN, A. v. (2012): Characterisation Leaching Tests and Associated Geochemical Speciation Modelling to Assess Long Term Release Behaviour from Extractive Wastes. – *Mine Water and the Environment*, **31** (2): 92-103, 7 Abb., 3 Tab.; Heidelberg.
- VAN ITERSON, F. K. T. (1938): The clarification of coal-washery effluent. – *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, **41** (2): 81-94, 11 Abb.; Amsterdam.
- VAN ZYL, H. C., MAREE, J. P., VAN NIEKERK, A. M., VAN TONDER, G. J. & NAIDOO, C. (2001): Collection, Treatment and re-use of Mine Water in the Olifants River Catchment. – *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, **101** (1): 41-46, 2 Abb., 7 Tab.; Johannesburg.
- VANKELECOM, I. F. J., DE SMET, K., GEVERS, L. E. M. & JACOBS, P. A. (2006): Nanofiltration membrane materials and preparation. – In: SCHÄFER, A. I., FANE, A. G. & WAITE, T. D.: Nanofiltration – principles and applications (3). – reprint. Aufl., S. 33-65, 24 Abb., 2 Tab.; Amsterdam (Elsevier Advanced Technology).
- VEITH, H. (1870/1871): Deutsches Bergwörterbuch. – 600 S.; Breslau (Korn).
- VERBURG, R., BEZUIDENHOUT, N., CHATWIN, T. & FERGUSON, K. (2009): The Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide). – *Mine Water and the Environment*, **28** (4): 305-310, 1 Abb.; Heidelberg.
- VIDAL, C., BROSCHK, U., ZUÑIGA, G. & BRAVO, L. (2009): Zeotreat: Multifunctional Adsorbents for Metal and Sulphate Removal in Mining Wastewaters from Copper Industry, Chilean Case. – In: WATER INSTITUTE OF SOUTHERN AFRICA & INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION: Proceedings, International Mine Water Conference. – S. 454-461, 7 Abb., 3 Tab; Pretoria (Document Transformation Technologies).
- VINCI, B. J. & SCHMIDT, T. W. (2001): Passive, Periodic Flushing Technology for Mine Drainage Treatment Systems. – In: BARNHISEL, R. I., BUCHANAN, B. A., PETERSON, D. & PFEIL, J. J.: Land Reclamation – A Different Approach 2. – S. 611-625, 6 Abb.; Lexington (Proceedings, 18th Annual National Meeting – American Society for Surface Mining and Reclamation).
- VIOLIER, E., INGLETT, P. W., HUNTER, K., ROYCHOUDHURY, A. N. & VAN CAPPELLEN, P. (2000): The ferrozine method revisited – Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. – *Appl. Geochem.*, **15**: 785-790, 6 Abb.; Oxford.
- VISSE, T. J. K., MODISE, S. J., KRIEG, H. M. & KEIZER, K. (2001): The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration. – *Desalination*, **140** (1): 79-86, 3 Abb., 5 Tab.; Amsterdam.
- VOLCKMAN, O. B. (1963): Operating Experience on a Large Scale Electrodialysis Water-Demineralization Plant: Advances in Chemistry (Saline Water Conversion—II) **38** (10). – 133-157 S.; Washington (Proceedings American Chemical Society).
- VORIES, K. C. & HARRINGTON, A. (2004): State Regulation of Coal Combustion By-Product Placement at Mine Sites – A Technical Interactive Forum (Proceedings). – 222 S.; Alton (U.S. Department of the Interior).
- VORIES, K. C. & HARRINGTON, A. (2006): Flue Gas Desulfurization (FGD) By-Products at Coal Mines and Responses to the National Academy of Sciences Final Report “Managing Coal Combustion Residues in Mines” – A Technical Interactive Forum (Proceedings). – 237 S.; Alton (U.S. Department of the Interior).
- VOZNJUK, G. G. & GORSHKOV, V. A. (1983): Mine Water Utilization in the USSR National Economy. – *Int. J. Mine Water*, **2** (1): 23-30, 1 Abb.; Granada.
- VYMAZAL, J. (2011): Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. – *Environ. Sci. Technol.*, **45** (1): 61-69, 1 Tab.; Washington.
- WACKER-THEODORAKOPOULOS, C. (2000): Zehn Jahre Duales System Deutschland. – *Wirtschaftsdienst*, **80** (10): 628-630, 2 Tab.; Hamburg.
- WAGNER, B., TÖPFNER, C., LISCHEID, G., SCHOLZ, M., KLINGER, R. & KLAAS P. (2003): Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Bayerns. – GLA Fachbericht, **21**: 1-250, 107 Abb., 15 Tab.; München.
- WALTER, T. (2006): Identifizierung der Grundwasserkörper nach EU-WRRL im Saarland und Ermittlung regionaler hydrogeochemischer Hintergrundwerte. – *Wissenschaftliche Mitteilungen*, **31**: 339-346, 6 Abb., 1 Tab.; Freiberg.

- WALTON-DAY, K. (2003): Passive and active treatment of mine drainage. – In: JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. & RITCHIE, A. I. M.: Short Course Series Volume **31** (16). – S. 335-359, 8 Abb.; Waterloo, Ontario (Mineralogical Association of Canada).
- WATZLAF, G. R., KAIRIES, C. L., SCHROEDER, K. T., DANEHY, T. & BEAM, R. (2002): Quantitative Results from the Flushing of four Reducing and Alkalinity-Producing Systems. – Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, **23**: 1-11, 5 Abb., 2 Tab.; Morgantown.
- WAYBRANT, K. R., BLOWES, D. W. & PTACEK, C. J. (1995): Selection of reactive Mixtures for the Prevention of Acid Mine Drainage using porous reactive Walls. – Proceedings, Sudbury '95 – Mining and the Environment, **3**: 945-953, 5 Abb., 4 Tab.; Ottawa.
- WEBSTER, J. G., NORDSTROM, D. K. & SMITH, K. S. (1994): Transport and Natural Attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the Acid Mine Drainage of Leviathan and Bryant Creeks. – In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W.: Environmental geochemistry of Sulfide Oxidation **550** (17). – 244–260 S., 3 Abb., 3 Tab.; New York (American Chemical Society).
- WEINER, E. R. (2010): Applications of Environmental Aquatic Chemistry – A Practical Guide. – 2. Aufl., 465 S.; Boca Raton (CRC Press).
- WELGEMOED, T. J. (2005): Capacitive Deionization Technology™ – Development and Evaluation of an Industrial Prototype System. – 90 S., 26 Abb., 9 Tab.; Pretoria (unpubl. Master Thesis University of Pretoria).
- WERNER, F., GRAUPNER, B., MERKEL, B. & WOLKERSDORFER, C. (2006): Assessment of a Treatment Scheme for Acidic Mining Lakes Using CO₂ and Calcium Oxides to Precipitate Carbonates: ICARD 2006 **7**. – S. 2344-2353 [CD-ROM], 6 Abb., 2 Tab.; St. Louis (Proceedings, 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)).
- WESTON SOLUTIONS (2004): Draft Preliminary Wastewater Treatment Technology Evaluation Tar Creek Superfund Site Oklahoma Picher Mining District. – 30 S., 2 Abb., 1 Tab.; Tulsa (U.S. Army Corps of Engineers).
- WEYER, J. (2010): CO₂ in underground openings and mine rescue exercise. – In: WOLKERSDORFER, C. & FREUND, A.: Mine Water and Innovative Thinking – International Mine Water Association Symposium. – S. 93-97; Sydney, NS (Cape Breton University Press).
- WIBERG, N., WIBERG, E. & HOLLEMAN, A. F. (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. – 102. Aufl., 2149 S.; Berlin (De Gruyter).
- WIEDEMEIER, T. H., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J. & WILSON, J. T. (1999): Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. – 632 S.; New York (Wiley).
- WILDEMAN, T., BRODIE, G. & GUSEK, J. (1993): Wetland Design for Mining Operations. – 408 S., 67 Abb., 40 Tab.; Richmond, BC (BiTech).
- WILKIN, R. (2007): Metal Attenuation Processes at Mining Sites. – Ground Water Issue, **EPA/600/R-07/092**: 1-12, 3 Abb., 3 Tab.; Cincinnati.
- WILMOTH, R. C. (1973): Applications of reverse osmosis to acid mine drainage treatment. – 159 S., 33 Abb., 56 Tab.; Washington (U.S. Government Print. Office).
- WILMOTH, R. C. (1977): Limestone and Lime Neutralization of Ferrous Iron Acid Mine Drainage. – Environmental Protection Technology Series, **EPA-600/2-77-101**: 95, 22 Abb., 34 Tab.; Cincinnati.
- WILMOTH, R. C., SCOTT, R. B. & HARRIS, E. F. (1977): Application of ion exchange to acid mine drainage treatment. – S. 820-829, 5 Abb., 6 Tab.; Lafayette (Proceedings 32nd Industrial Waste Conference).
- WINNER GLOBAL ENERGY & ENVIRONMENTAL SERVICES LLC (2009): AMD Value Extraction Process – Liquid to Liquid Extraction Final Report. – Für: PENNSYLVANIA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION – BUREAU OF ABANDONED MINE RECLAMATION. – 169 S., 78 Abb., 29 Tab.; Sharon (Winner Global Energy & Environmental Services LLC).
- WISOTZKY, F. & LENK, S. (2006): Darstellung und Evaluierung der Minderungsmaßnahmen zur Kippenwasserversauerung im Tagebau Garzweiler der RWE Power AG (Rheinisches Braunkohlenrevier, Germany). – Wissenschaftliche Mitteilungen, **31**: 133-138, 4 Abb., 1 Tab.; Freiberg.
- WISOTZKY, F. (2001): Prevention of Acidic Groundwater in Lignite Overburden Dumps by the Addition of Alkaline Substances: Pilot-scale Field Experiments. – Mine Water and the Environment, **20** (3): 122-128, 6 Abb., 2 Tab.; Berlin.

- WISOTZKY, F. (2003): Saure Bergbauwässer (Acid Mine Drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum – Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier. – Deutsches gewässerkundliches Jahrbuch / Besondere Mitteilungen, **61**: 167, 49 Abb., 37 Tab.; Essen.
- WITTLE, J. K. & PAMUKCU, S. (1993): Electrokinetic treatment of contaminated soils, sludges, and lagoons – Final report **DOE/CH-9206**. – 65 S., 38 Abb., 10 Tab.; Washington (U.S. Department of Energy).
- WOLFERS, B. & ADEMNER, C. (2010): Grenzen der bergrechtlichen Nachsorgehaftung – Verhältnismäßigkeitsprüfung im Bergrecht nach dem Rammelsberg-Urteil. – Deutsches Verwaltungsblatt – Abhandlungen, **2010** (1): 22-27; Köln.
- WOLKERSDORFER, C. & BAIERER, C. (2013): Improving Mine Water Quality by Low Density Sludge Storage in Flooded Underground Workings. – Mine Water and the Environment, **32** (1): 3-15, 10 Abb., 4 Tab.; Heidelberg.
- WOLKERSDORFER, C. & WACKWITZ, T. (2004): Antimony Anomalies around abandoned Silver Mines in Tyrol/Austria. – In: JARVIS, A. P., DUDGEON, B. A. & YOUNGER, P. L.: mine water 2004 – Proceedings International Mine Water Association Symposium **1**. – S. 161-167, 4 Abb., 1 Tab.; Newcastle upon Tyne (University of Newcastle).
- WOLKERSDORFER, C. & YOUNGER, P. L. (2002): Passive Grubenwassereinigung als Alternative zu aktiven Systemen. – Grundwasser, **7** (2): 67-77, 7 Abb., 2 Tab.; Heidelberg.
- WOLKERSDORFER, C. (1996): Hydrogeochemische Verhältnisse im Flutungswasser eines Uranbergwerks – Die Lagerstätte Niederschlema/Alberoda. – Clausthaler Geowissenschaftliche Dissertationen, **50**: 1-216, 131 Abb., 61 Tab.; Clausthal.
- WOLKERSDORFER, C. (2008): Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines – Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment. – 466 S., 126 Abb., 34 Tab.; Heidelberg (Springer).
- WOLKERSDORFER, C. (2013): Management von Grubenwasser 3.0 – Blick in die Zukunft. – Wiss. Mitt.: 105-113, 1 Abb.; Freiberg.
- WOLKERSDORFER, C., TAMME, S. & HASCHE, A. (2003): Natural attenuation of iron rich mine water by a surface brook. – In: NEL, P. J. L.: Mine Water and the Environment. – S. 433-439, 7 Abb.; Johannesburg (Proceedings, 8th International Mine Water Association Congress).
- WOLKERSDORFER, C., YOUNGER, P. L. & BOWELL, R. (2004): PADRE – Partnership for Acid Drainage Remediation in Europe. – Mine Water and the Environment, **23** (4): 181-182; Berlin.
- YANG, J. E., SKOUSEN, J. G., OK, Y.-S., YOO, K.-Y. & KIM, H.-J. (2006): Reclamation of Abandoned Coal Mine Waste in Korea using Lime Cake By-Products. – Mine Water and the Environment, **25** (4): 227-232, 5 Abb., 4 Tab.; Berlin.
- YEHEYIS, M. B., SHANG, J. Q. & YANFUL, E. K. (2009): Long-term evaluation of coal fly ash and mine tailings co-placement – A site-specific study. – J. Environ. Manage., **91** (1): 237-244, 7 Abb., 2 Tab.; London.
- YOUNG, E. F. & STEINMAN, H. E. (1967): Coal mine drainage treatment. – Purdue Univ., Eng. Bull., Ext. Ser., **52** (3): 477-491, 15 Abb., 7 Tab.; Lafayette.
- YOUNGER, P. L. & BANWART, S. A. (2002): Time-scale issues in the remediation of pervasively contaminated groundwaters at abandoned mines sites. – In: OSWALD, S. E. & THORNTON, S. F.: Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution, IAHS Publication **275**. – S. 585-591, 4 Abb.; Wallingford (International Association of Hydrological Sciences).
- YOUNGER, P. L. (1997): The longevity of minewater pollution – a basis for decision-making. – Sci. Total Environ., **194-195**: 457-466, 5 Abb.; Amsterdam.
- YOUNGER, P. L. (1998): Design, construction and initial operation of full-scale compost-based passive systems for treatment of coal mine drainage and spoil leachate in the UK. – In: NEL, P. J. L.: Mine Water and Environmental Impacts **2**. – S. 413-424, 5 Abb., 2 Tab.; Johannesburg (Proceedings International Mine Water Association Symposium).
- YOUNGER, P. L. (2000): Holistic remedial strategies for short- and long-term water pollution from abandoned mines. – Trans. Inst. Min. Metall. Sect. A, **109**: A210-A218, 5 Abb., 1 Tab.; London.

- YOUNGER, P. L. (2000): Predicting temporal changes in total iron concentrations in groundwaters flowing from abandoned deep mines: a first approximation. – *J. Contam. Hydrol.*, **44**: 47-69, 5 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.
- YOUNGER, P. L. (2002): Mine Water Pollution from Kernow to Kwazulu-Natal: Geochemical Remedial Options and their Selection in Practice. – *Proceedings, Ussher Society*, **10**: 255-266, 8 Abb., 3 Tab.; Callington.
- YOUNGER, P. L. (2007): Groundwater in the Environment – An introduction. – 318 S., zahlr. Abb., zahlr. Tab.; Oxford (Blackwell).
- YOUNGER, P. L., BANWART, S. A. & HEDIN, R. S. (2002): Mine Water – Hydrology, Pollution, Remediation. – 464 S.; Dordrecht (Kluwer).
- YOUNGER, P. L., COULTON, R. H. & FROGGATT, E. C. (2005): The Contribution of Science to Risk-Based Decision-Making: Lessons from the Development of Full-Scale Treatment Measures for Acidic Mine Waters at Wheal Jane, UK. – *Sci. Total Environ.*, **338** (1-2): 137-154, 3 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.
- YOUNGER, P. L., CURTIS, T. P., JARVIS, A. & PENNELL, R. (1997): Effective Passive Treatment of Aluminium-Rich, Acidic Colliery Spoil Drainage using a Compost Wetland at Quaking Houses, County Durham. – *Water Environ. Manage.*, **11**: 200-208, 7 Abb., 3 Tab.; London.
- YOUNGER, P. L., JAYAWEERA, A., ELLIOT, A., WOOD, R., AMOS, P., DAUGHERTY, A. J., MARTIN, A., BOWDEN, L., APLIN, A. C. & JOHNSON, D. B. (2003): Passive treatment of acidic mine waters in subsurface-flow systems – exploring RAPS and permeable reactive barriers. – *Land Contam. Reclam.*, **11** (2): 127-135, 3 Abb., 2 Tab.; Richmond.
- ZIEMKIEWICZ, P. & ASHBY, J. C. (2007): Wet FGD Placement at the Mettiki Mine in Maryland. – *Proceedings, West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, **28**: elektronische Resource 7 Seiten, 2 Abb., 2 Tab.; Morgantown.
- ZIEMKIEWICZ, P. F. (2006): Groundwater Effects of Coal Combustion By-Product Placement in Coal Mines. – In: VORIES, K. C. & HARRINGTON, A.: Flue Gas Desulfurization (FGD) By-Products at Coal Mines and Responses to the National Academy of Sciences Final Report “Managing Coal Combustion Residues in Mines” – A Technical Interactive Forum (Proceedings). – S. 59-67, 4 Tab.; Alton (U.S. Department of the Interior).
- ZINCK, J. M. & AUBÉ, B. A. (2000): Optimization of lime treatment processes. – *CIM Bulletin*, **93** (1043): 98-105, 4 Abb., 3 Tab.; Montreal.
- ZIPPER, C. E. & SKOUSEN, J. G. (2010): Influent Water Quality Affects Performance of Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. – *Mine Water and the Environment*, **29** (2): 135-143, 5 Abb., 4 Tab.; Berlin.
- ZOUMIS, T. (2003): Entwicklung aktiver Barrieren für die Entfernung von Schwermetallen aus Grubenwässern am Beispiel der Freiberger Grube, Sachsen. – 159 S., 112 Abb., 69 Tab.; Düsseldorf (VDI-Verl.).
- ZOUMIS, T., CALMANO, W. & FÖRSTNER, U. (2000): Demobilization of heavy metals from mine waters. – *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **28** (4): 212-218, 7 Abb., 4 Tab.; Weinheim.