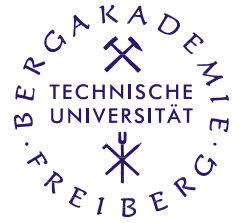


Technische Universität Bergakademie Freiberg

Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

Institut für Geologie

Studiengang Hydrogeologie



Diplomarbeit

Hydrogeochemische Untersuchung des Grubenwassers im Hagenbachtal bei Gernrode/Harz

vorgelegt von

cand.-geol. Steffi Schindler

betreut von

Prof. Dr. Broder Merkel

und

Dr. Christian Wolkersdorfer

TU Bergakademie Freiberg

Institut für Geologie

Lehrstuhl für Hydrogeologie

Freiberg, November 2003

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Freiberg/Sachsen, den 13.11.2003

Steffi Schindler

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Betreuern, Herrn Prof. Dr. B. Merkel und Herrn Dr. Ch. Wolkersdorfer, danken, die mir diese Diplomarbeit angeboten und mich während meiner gesamten Zeit unterstützt haben.

Ein weiterer Dank geht an Dipl.-Geol. A. Hasche, die mir bei der Erarbeitung dieser Diplomarbeit sowie Geländearbeit hilfreich zur Seite stand und mir wichtige Anregungen gab.

Des Weiteren möchte ich Herrn Dipl.-Chem. P. Volke und Herrn Dipl.-Chem.(FH) H.-J. Peter für die Unterstützung bei der Durchführung der Wasseranalysen danken sowie für die Beantwortung meiner Fragen. Herrn Dipl.-Chem. A. Weiske vom ICP-MS Labor der TU Dresden danke ich für die Analyse der Spurenelemente.

Ein weiterer Dank geht an meine Freunde, die an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt gewesen sind, mich fachlich unterstützten, mich anspornten und immer für mich da waren und auch noch sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Zusammenfassung	6
3	Entstehung kontaminierter Bergwerkswässer	7
3.1	Chemische und physikalische Grundlagen.....	7
3.2	Mikrobielle Einflüsse bei der Bildung von saurem Grubenwasser.....	11
3.3	Auswirkungen von saurem Grubenwasser auf die Umwelt.....	12
4	Fallbeispiel Gernrode/Harz	14
4.1	Lage des Untersuchungsgebietes.....	14
4.2	Geologische Verhältnisse.....	14
4.2.1	Regionalgeologischer Überblick.....	14
4.2.2	Regionale lagerstättenkundliche Verhältnisse.....	17
4.2.3	Lokale geologische und lagerstättenkundliche Verhältnisse.....	18
4.3	Historische Entwicklung der Lagerstätte Hohenwarte.....	20
4.4	Lokale hydrologische und hydrogeologische Verhältnisse.....	23
4.4.1	Temperatur.....	23
4.4.2	Niederschlag.....	23
4.4.3	Stehende Gewässer und Fließgewässer.....	25
4.4.4	Hydrogeologie.....	26
4.4.5	Oberflächenformen.....	27
4.4.6	Oberirdisches Einzugsgebiet.....	28
4.4.7	Einfluss stark mineralisierter Wässer.....	31

5	Untersuchung der Wasserbeschaffenheit	36
5.1	Auswahl der Probenahmestellen	36
5.2	Vor-Ort-Analytik	40
5.2.1	Temperatur	41
5.2.2	pH-Wert	41
5.2.3	Sauerstoffgehalt	42
5.2.4	Redoxpotential	43
5.2.5	Elektrische Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation	44
5.2.6	Säure- und Basenkapazität	45
5.2.7	Bestimmung der chemischen Vor-Ort-Parameter	47
5.3	Bestimmung des Durchflusses	48
5.4	Laboranalytik	49
5.4.1	Bestimmung der Hauptionen mittels Ionenchromatographie	49
5.4.2	Potentiometrische Messung der Fluoridkonzentration	52
5.4.3	Analyse der Spurenelemente	54
5.4.4	Bestimmung von DOC und TIC	56
5.4.5	Vergleichsmessung ausgewählter Ionen	58
5.4.5.1	Bestimmung der Chlorid-Ionen über Fällungstiteration	58
5.4.5.2	Summenbestimmung von Calcium und Magnesium	59
6	Ergebnisse und Auswertung der Wasserbeschaffenheit	62
6.1	Darstellungsweise der Ergebnisse	62
6.2	Statistische Methoden der Kontrolle und Beurteilung von Analysendaten	63
6.3	Fehlerdiskussion und Plausibilitätskontrolle	68
6.3.1	Einleitung	68
6.3.2	Vergleichsmessung von Calcium, Magnesium und Chlorid	68
6.3.3	Ionenbilanz	70
6.3.4	Gemessene und berechnete elektrische Leitfähigkeit	72
6.3.5	Gesamtmineralisation und Abdampfrückstand	73
6.4	Hydrogeochemische Modellierung mit PHREEQC	74
6.4.1	Einleitung	74
6.4.2	Messstelle MP2a	75

6.4.3	Messstelle MP1	77
6.4.4	Messstelle MP3	79
6.4.5	Messstelle MP4	81
6.4.6	Messstelle MP5	83
6.4.7	Messstelle MP6	85
6.5	Physikochemische Vor-Ort-Parameter	87
6.5.1	Einleitung	87
6.5.2	Temperatur	87
6.5.3	pH-Wert	89
6.5.4	Sauerstoff	90
6.5.5	Redoxpotential	91
6.5.6	Elektrische Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation	93
6.5.7	Säure- und Basenkapazität	95
6.6	Durchfluss	97
6.7	Wasserinhaltsstoffe	98
6.7.1	Haupt- und Nebenelemente	98
6.7.2	Spurenelemente	112
7	Rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit	128
8	Interpretation, Schlussfolgerungen	130
	Literaturverzeichnis	133
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	139
	Abbildungsverzeichnis	140
	Tabellenverzeichnis	144
	Anlagenverzeichnis	145

1 Einleitung

Die Lagerstätte Hohenwarte wurde in den Jahren 1972 bis 1973 im Rahmen umfangreicher Such- und Erkundungsarbeiten durch bergmännische Auffahrungen erschlossen. Von 1974 bis 1985 erfolgte der Abbau von Flussspat durch den VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Lengefeld, Werk Rottleberode. Als Förder- und Entwässerungstollen wurde der „Hohe Warte“ Stollen, auch Hagental-Stollen genannt, aufgefahren.

Aus dem Mundloch dieses Entwässerungstollens, welches sich im Hagental befindet, treten auch nach der 1987 abgeschlossenen Verwahrung der Grube Bergwerkswässer aus. Diese gelangen in den nahe gelegenen Vorfluter, den Steinbach. Durch die Einleitung des kontaminierten Grubenwassers, kommt es zur starken Veränderung der Wasserchemie des Steinbaches unterhalb der Einleitstelle. Diese Veränderung führt zu einer starken Beeinträchtigung der Flora und Fauna sowie zu einer optisch störenden ockerfarbenen Färbung des Steinbaches bis in die Ortschaft Gernrode hinein. Diese Belastungen des Steinbaches und die Veränderungen der Umgebung stehen nicht im Einklang mit den Zielstellungen des Gewässerschutzes und bedürfen somit einer Vermeidung. Damit Maßnahmen gegen diese negativen wasserchemischen Veränderungen des Steinbaches durch das Grubenwasser eingeleitet werden können, sind umfangreiche wasserchemische Untersuchungen notwendig.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, die Belastungen bzw. Veränderungen des Steinbaches entlang des Fließweges über die Wintermonate zu untersuchen. Dies soll eine Fortführung der Diplomarbeit von S. Tamme sein, welche hydrogeochemische Untersuchungen über die Sommermonate beinhaltet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen an den von Frau Tamme beprobten Messpunkten Vor-Ort-Parameter und Durchflüsse bestimmt werden sowie Proben für die Laboranalyse (Hauptionen, Spurenelemente) genommen werden. Die Analysen sollen auf zeitliche Veränderungen über die Wintermonate bzw. Veränderungen gegenüber den Sommermonaten untersucht werden. Ausserdem soll erläutert werden, welche Parameter sich zwischen den einzelnen Probenahmepunkten ändern.

In Kapitel 4 werden die Bereiche des Altbergbaues, Flussläufe und Quellen im Untersuchungsgebiet behandelt. Diese sollen mit Hilfe des Programmes ArcView graphisch dargestellt werden. Ziel dieses Kapitels ist die Bemessung bzw. Abschätzung des oberirdischen Einzugsgebietes. Des Weiteren soll die Art der Versickerung bzw. mögliche Versickerungsflächen untersucht werden sowie der Einfluss stark mineralisierter Wässer auf das Grubenwasser. Die Untersuchung dieses Einflusses soll dabei mit Hilfe einer hydrogeochemischen Modellierung erfolgen. Diese Untersuchungen werden durchgeführt, damit dem Verschmutzen des Steinbaches durch eine eventuelle Reduzierung des Durchflusses am Stollenmundloch entgegengewirkt werden kann.

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst die Analyse von Wasserproben sowie die Auswertung der Messergebnisse des Grubenwassers aus dem Stollen „Hohe Warte“ bei Gernrode/Harz und dem Wasser des Steinbaches („Hagentalbach“). Durch die Analysen ist es möglich, die Veränderungen des Steinbaches entlang des Fließweges zu charakterisieren, welche durch die Einleitung des Grubenwassers verursacht werden. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit das oberirdische Einzugsgebiet und der Einfluss von stark mineralisierten Wässern auf das Grubenwasser untersucht. Bei Fassung dieser Wässer oder Abdeckung größerer Versickerungsflächen könnte eine Verminderung des Ausflusses am Stollenmundloch erreicht werden.

Um die hydrochemischen Verhältnisse über die Wintermonate zu charakterisieren sind 6 Messstellen über einen Zeitraum von 8 Monaten beprobt wurden. Die Beprobung erfolgte am Stollenmundloch, oberhalb der Einleitstelle des Grubenwassers sowie entlang des weiteren Fließweges. Nach Auswertung der Analysen ist das Wasser des Steinbaches als Ca-Na-SO₄²⁻-Wasser anzusprechen, während das Grubenwasser ein stark mineralisiertes Wasser vom Ca-Na-Cl-Typ ist. Durch die Einleitung des Grubenwassers in den Steinbach ist das Wasser des Steinbaches unterhalb der Einleitstelle dem Ca-Na-Cl-Typ zuzuordnen.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Grubenwassers veränderten sich während des Untersuchungszeitraumes nur wenig. Eine Abhängigkeit hinsichtlich der Jahreszeit konnte nicht beobachtet werden. Der pH-Wert lag im Durchschnitt bei 5,7, die Säurekapazität K_S(4,3) bei 0,16 mmol/L, die Basenkapazität K_B(8,2) bei 1,17 mmol/L, die elektrische Leitfähigkeit bei 5.284 µS/cm, der Mangangehalt bei 4.262 µg/L und der Eisengehalt bei 10,4 mg/L.

Entlang der Fließstrecke war mit zunehmender Entfernung von der Einleitstelle eine teilweise Verbesserung der Wasserchemie zu beobachten. Dabei verminderten sich die Konzentrationen der Haupt-, Neben- und Spurenelemente entlang der Fließstrecke. Am deutlichsten ist diese Konzentrationsabnahme am Eisen zu beobachten. Im Bereich dieser Messstelle wird eine mittlere Konzentration von 0,73 mg/L erreicht. Das Wasser am Ausfluss des Hagenteiches weist einen durchschnittlichen pH-Wert von 6,24, eine Säurekapazität K_S(4,3) von 0,19 mmol/L, eine Basenkapazität K_B(8,2) von 24,4 mmol/L, eine mittlere elektrische Leitfähigkeit von 3.249 µS/cm sowie einen Mangangehalt von 2.588 µg/L auf. Die Analysenergebnisse der anderen Elemente, hauptsächlich Spurenelemente, zeigen eine wesentlich geringere Abnahme der Konzentrationen entlang des Fließweges bzw. keine Veränderung der Konzentrationen gegenüber der des Grubenwassers. Die natürliche wasserchemische Zusammensetzung des Steinbachwassers wird trotz stattfindender Reaktionen und Verdünnung an der letzten Messstelle nicht erreicht.

Die Wasserinhaltsstoffe zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit gegenüber der Jahreszeit. Während die Konzentrationen an Calcium, Magnesium und Fluorid zunehmen bzw. sich die elektrische Leitfähigkeit erhöht, ist eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes und der Ammoniumkonzentration in den Sommermonaten zu

verzeichnen. Eine Unabhängigkeit gegenüber der Jahreszeit zeigt sich vor allem bei den Spurenelementen.

Aufgrund der Schadstofffracht und der chemischen Eigenschaften des austretenden Grubenwassers und die damit verbundene Belastung des natürlichen Fließgewässers (der Steinbach) ist eine Behandlung des Grubenwassers unumgänglich. Neben einer möglichen Behandlung des Grubenwassers kann eine Verringerung der Menge des ausfließenden Grubenwassers zu einer Verminderung der Belastung beitragen. Es ist eine Verringerung des ausfließenden Grubenwassers von ca. 5 - 15 % möglich, wenn der Zufluss von stark mineralisierten Wässern aus der näheren Umgebung abgefangen wird.

3 Entstehung kontaminierter Bergwerkswässer

3.1 Chemische und physikalische Grundlagen

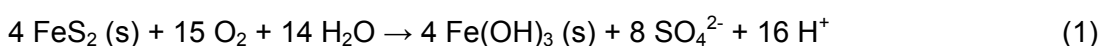
Durch den Abbau wirtschaftlich wichtiger Minerale werden im Gebirge Hohlräume geschaffen. In diesen kommt es, durch die vertikale und horizontale Ausdehnung der Oxidationszone verbunden mit der Absenkung des Grundwasserspiegels, zur Verwitterung verschiedener Minerale des anstehenden Gesteins. Dies ist möglich, weil die Gesteinsminerale unter den neu geschaffenen Bedingungen thermodynamisch instabil werden. Die wichtigsten auftretenden Verwitterungsprozesse sind die Oxidation von Sulfiden sowie die Lösung von Silikaten und Karbonaten.

Ausgangspunkt des entstehenden sauren Grubenwassers ist der Niederschlag. Dieser gelangt über tektonische Wegsamkeiten im Gebirge, in Form von Sickerwasser, in die Bereiche der ausgeerzten Lagerstätte. An den Mineral-Wasser-Schnittstellen nimmt das Wasser die jeweils löslichen Stoffmengen auf. Somit ist die chemische Zusammensetzung des Grubenwassers von den vorhandenen Mineralparagenesen, den geologischen Verhältnissen, der Hydrologie sowie von der angewandten Abbautechnologie im Bergwerk abhängig (HEDIN et al. 1994).

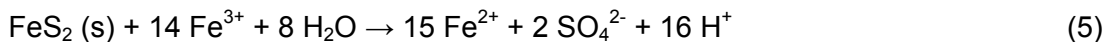
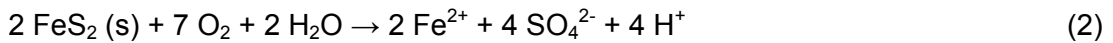
Im Laufe der Entstehung von saurem Grubenwasser können eine Reihe miteinander verknüpfter chemischer Reaktionen stattfinden. Notwendige Komponenten sind sulfidische Minerale, ein feuchtes Milieu sowie das Vorhandensein eines Oxidationsmittels. Dabei werden die Reaktionen hauptsächlich durch den pH-Wert, die Temperatur, den Sauerstoffgehalt in der Gasphase bzw. wässrigen Phase, den Gehalt der Wassersättigung, die Mineraloberfläche der Sulfide und durch die chemische Aktivierungsenergie bestimmt. Durch das Vorhandensein und die Menge von Säure bildenden und Säure verbrauchenden Mineralen im Gestein wird das Potential zur Bildung von Sauerwasser bestimmt.

Im Zuge des Bergbaues werden die sulfidischen Minerale freigelegt und somit chemisch instabil. Durch Wasser- und Sauerstoffeintritt können diese oxidiert werden bzw. sind Verwitterungsprozessen ausgesetzt. Dadurch sind viele verschiedene Metallionen im Grubenwasser auf die Verwitterung von Metallsulfiden und -disulfiden, wie Pyrit (FeS_2), Chalkopyrit (CuFeS_2) und Arsenopyrit (FeAsS), zurückzuführen. Pyrit und Markasit nehmen dabei einen sehr hohen Stellenwert ein, da bei dessen Verwitterung große Mengen an H^+ -Ionen freigesetzt werden (SIGG & STUMM 1994, HELMS 1995). Andere Metall-Sulfide sind nicht in der Lage Acidität zu produzieren, bei ihrer Verwitterung werden nur lösliche Metall-Ionen frei (YOUNGER et al. 2002).

Der Prozess der Bildung von saurem Grubenwasser soll am Beispiel der Pyritverwitterung erklärt werden. SCOTT & HAYS (1975) fassen die ablaufenden Prozesse wie folgt zusammen:



Im Einzelnen kann der Reaktionsablauf wie folgt beschrieben werden:



Kristalliner Pyrit (Glg. 2) reagiert mit Sauerstoff und Wasser, welche sich in den Hohlräumen des Gebirges anreichern können. Das dabei entstehende zweiwertige Eisen wird, wenn ausreichend gelöster Sauerstoff vorhanden ist, zu dreiwertigem Eisen oxidiert (Glg. 3). Anschließend kann das dreiwertige Eisen zum unlöslichen Eisenhydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hydrolysiert werden. Das Eisen(III)-hydroxid bildet kolloidale Lösungen. Zum Teil fällt es auch als rostbrauner gelatinöser Niederschlag aus und setzt sich als Schlamm ab. Das ausgefällte Eisen(III)-hydroxid „altert“ unter sukzessiver Abspaltung von Wasser und geht in Hämatit Fe_2O_3 über (BREHM & MEIJERING 1996). Durch die Entstehung von Eisen(III)-hydroxid, wie in Gleichung 4 dargestellt, werden weitere H^+ -Ionen frei, wodurch es zum Absinken des pH-Wertes kommt. Zusätzlich können in Lösung verbliebene Eisen(III)-Ionen durch Pyrit zu Eisen(II)-Ionen reduziert werden (Glg. 5). Dies ist möglich, da Fe^{3+} -Ionen vor allem im sauren Milieu, neben Sauerstoff die größte Bedeutung als Oxidationsmittel besitzen (MOSES et al. 1987). Die entstandenen Eisen(II)-Ionen stehen somit für die in Gleichung 3 stattfindende Reaktion zur Verfügung. Durch den Zyklus von Reaktionen werden fortlaufend H^+ -Ionen gebildet, die nicht mehr komplett abgepuffert werden können. Dies hat einen Überschuss an H^+ -Ionen zur Folge, welcher zu einem Absinken des pH-Wertes führt. Eine Verstärkung bzw. Beschleunigung dieser Prozesse kann durch den Einfluss von Mikroorganismen hervorgerufen werden, worauf in dem Kapitel 3.2 näher eingegangen wird.

Bei den stattfindenden Reaktionen mit dem anstehenden Gestein können unterschiedliche Metalle herausgelöst werden. Ein Teil der Metalle wird in Form von wasserlöslichen Verbindungen mit dem Grubenwasser ausgetragen (v.a.: Cu, Zn, Hg, Cd) und ein weiterer Teil verbleibt in sulfatischer, arsenatischer oder oxidischer Form als Krusten oder Imprägnationen im Gestein zurück (Fe, Bi, W, Sn). Durch die sich im Grubenwasserverlauf ändernden pH- und Eh-Bedingungen kommt es zu elementspezifischen wechselnden Transportbedingungen. Dabei sind die bei Erdoberflächenausstritten erfolgenden Reaktionen, wie Verockerung und Sinterbildung, optisch am auffälligsten.

Im Wasser vorkommende Basen können über maßanalytische Titration als Säurekapazität (K_s) und vorkommende Säuren als Basenkapazität (K_B) bestimmt

werden. In der Fachliteratur werden diese oft als Acidität (Basenkapazität) und Alkalität (Säurenkapazität) benannt und in mg/L CaCO₃ (1 mmol/L = 50,04 mg/L CaCO₃) angegeben. Nach HEDIN et al. (1994) setzt sich die Acidität im Grubenwasser wie folgt zusammen:

- Protonenacidität, die mit dem pH-Wert assoziiert ist und über die freien H⁺-Ionen gemessen wird
- mineralische Acidität, die durch gelöste metallische Verbindungen hervorgerufen wird, sowie
- organische Acidität, die durch gelöste organische Verbindungen hervorgerufen wird.

SCOTT & HAYS (1975) charakterisieren saures Grubenwasser durch:

- niedrigen pH-Wert
- Acidität > Alkalität, d.h. die vorhandene Alkalität kann die Protonen im Wasser nicht neutralisieren
- hohe Gehalte an Eisen und Sulfat
- signifikante Konzentrationen von Al, Ca, Mg und Mn.

Nach HEDIN et al. (1994) können Metalle, wie Eisen, Mangan und Aluminium folgende Hydrolysereaktionen durchlaufen, bei denen H⁺-Ionen frei werden:



Im Laufe der Versauerung kommt es zu einer langfristigen Verringerung des Säurepuffervermögens sowie zum Absinken des pH-Wertes in Gewässern und Böden. Diese Versauerung ist messbar als Zunahme der Acidität oder Abnahme der Alkalität (SCHWOERBEL 1999). Sauerwässer können in Bergwerken, Tagebauen, Berg- und Abraumhalden sowie in Absetzteichen mit Aufbereitungsabgängen entstehen.

Beim Fehlen von Säure bildenden Mineralen, oder durch die Neutralisation von saurem Grubenwasser, kann es zur Entstehung von alkalischem Wasser kommen. Alkalisches Grubenwasser ist nach SCOTT & HAYS (1975) gekennzeichnet durch:

- Alkalität > Acidität
- hohe Sulfat-, Calcium-, Magnesium- und Mangankonzentrationen
- geringe Aluminiumkonzentrationen
- in der Regel pH-Werte > 4,5

Die Hauptquelle der Alkalität des Grubenwassers sind gelöste Karbonate, welche als Bikarbonate (HCO_3^-) oder in dissoziierter Form (CO_3^{2-}) vorkommen können. Nicht selten weisen Wässer mit bikarbonatischer Alkalität ebenfalls erhöhte Metallkonzentrationen auf (HEDIN et al. 1994).

Zu den wichtigsten Mineralen, welche Alkalität erzeugen, zählen Karbonatminerale, wie zum Beispiel Calcit, Dolomit oder Siderit. Die Auflösung der Karbonate führt zur Bildung von Bikarbonaten (HCO_3^-) und Karbonationen (CO_3^{2-}), welche unter Bildung von Kohlensäure und Kohlendioxid die H^+ -Ionen neutralisieren können. Durch diese Neutralisation kommt es zur Pufferung des pH-Wertes (BREHM & MEIJERING 1996).



Neben Calcit, Dolomit und Siderit tragen weitere Karbonate und Hydroxide zur Abpufferung des pH-Wertes bei. In Tabelle 1 sind ausgewählte Minerale mit ihren pH- Pufferbereichen aufgeführt.

Tab. 1: Ausgewählte Mineralphasen, die zur sequentiellen pH-Pufferung beitragen (BLOWES et al.1994, nach WOLKERSDORFER 1995)

Mineral	Formel	pH-Pufferbereich
Calcit	CaCO_3	6,5 bis 7,5
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	6,5 bis 7,5
Siderit	FeCO_3	4,8 bis 6,3
Mischkarbonate	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Mn})\text{CO}_3$	4,8 bis 6,3
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0 bis 4,3
Ferrihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	< 3,5

In Wasser können Alkalität und Acidität gleichzeitig auftreten, d.h. mineralische Acidität und Alkalität schließen sich nicht aus. Aus diesem Grund sollten bei einer Wasseranalyse beide über Säure- und Basentitration bestimmt und verglichen werden. Bei pH-Werten < 4,5 liegt keine Alkalität im Wasser vor.

Für die Klassifizierung von Grubenwässern gibt es neben der Acidität und der Alkalität weitere entscheidende Parameter. Basierend auf Studien entwickelte die Federal Water Pollution Control Administration mögliche Klassifizierungsmodelle für Grubenwässern. Die daraus resultierenden Klassen sind in Tabelle 2 dargestellt.

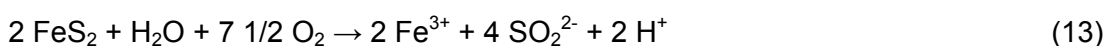
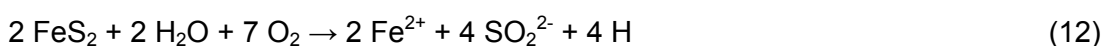
Tab. 2: Klassifizierung von Grubenwässern (SCOTT & HAYS 1975, nach TAMME 2002)

	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3	Klasse 4
	sauer	teilweise oxidiert, u./o. neutralisiert	oxidiert, neutralisiert u./o. alkalisch	nicht oxidiert, neutralisiert
pH	2 – 4,5	3,5 – 6,6	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
Acidität [mmol/L]	20 – 300	0 – 20	0	0
Fe ²⁺ [mg/L]	500 – 10.000	0 – 500	0	50 – 1.000
Fe ³⁺ [mg/L]	0	0 – 1.000	0	0
Al ³⁺ [mg/L]	0 – 2.000	0 – 20	0	0
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	1.000 – 20.000	500 – 10.000	500 – 10.000	500 – 10.000

3.2 Mikrobielle Einflüsse bei der Bildung von saurem Grubenwasser

Mikrobielle Einflüsse spielen bei der Bildung von saurem Grubenwasser eine große Rolle. Acidophile, chemolithoautotrophe Bakterien, wie beispielsweise *Thiobacillus ferrooxidans*, *Ferrobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus sulfooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* sind in der Lage, die Sulfidoxidation zu beschleunigen. Und zwar werden durch Mikroorganismen mit Hilfe von Sauerstoff die Sulfide zu Sulfat und freier Schwefelsäure, und teilweise das darin gebundene zweiwertige Eisen zum dreiwertigen oxidiert. *Thiobacillus thiooxidans* oxidiert lediglich den Sulfidschwefel, während *Thiobacillus ferrooxidans* außerdem noch das Eisen oxidiert.

Diese Bakterien oxidieren den Pyrit (FeS₂) folgendermaßen:



Da dabei Schwefelsäure gebildet wird, kann das Milieu erheblich versauern, zumal die Eisen-Ionen noch hydrolysieren können, wodurch weitere Wasserstoff-Ionen frei werden (BREHM & MEIJERING 1996).

Weiterhin wird durch die mikrobielle Oxidation die abiotische Reaktion um das 10- bis 35-fache beschleunigt. In Tabelle 3 sind die unterschiedlichen Oxidationsraten dargestellt.

Tab. 3: Vergleich der abiotischen und mikrobiologischen Raten für die Oxidation von Fe(II)-Ionen in Wasser und Pyrit (NORDSTROM & SOUTHAM 1997)

Reaktion	abiotische Oxidationsrate	mikrobiologische Oxidationsrate
Oxidation von Fe ²⁺ (aq)	$3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Oxidation von FeS ₂ (Pyrit)	$0,3 - 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Dadurch wird die katalysierende Wirkung von bestimmten Bakterien deutlich. Sie können zwar Reaktionen beschleunigen, sind aber nicht in der Lage Reaktionen zu bewirken, die thermodynamisch nicht möglich sind (SIGG & STUMM 1994).

Für die optimalen Lebensbedingungen der Bakterien sind folgende Faktoren ausschlaggebend:

- Nahrungsangebot
- Konzentration an Nitrat, Ammonium, Phosphat, Kohlendioxid und Spurenelementen
- Umwelteinflüsse
- Populationsdichte / Wachstumsrate

3.3 Auswirkungen von sauren Grubenwässern auf die Umwelt

Durch das Einleiten von kontaminierten Grubenwässern in Vorfluter und Gewässer kommt es zur Veränderung der Wasserchemie. Je nach Zusammensetzung der Grubenwässer wird die aquatische Lebewelt mehr oder weniger stark beeinflusst. Alkalisches Grubenwasser wirkt hierbei weniger stark zerstörerisch, bis auf wenige Ausnahmen, auf die Flora und Fauna, wie acidisches Wasser.

Die Veränderung der Wasserchemie in Vorflutern und Gewässern ist meist mit einer Verschlechterung der Wasserqualität verbunden. Die Verschlechterung ist dabei hauptsächlich durch ein Absinken des pH-Wertes und durch eine Verminderung der Alkalität gekennzeichnet. Weiterhin ist eine Anreicherung von metallischen und nichtmetallischen Ionen zu beobachten (SCOTT & HAYS 1975).

Bestimmend für die aquatische Lebewelt sind folgende Faktoren:

- pH-Wert

- Sauerstoffgehalt
- Kalkgehalt
- Ammonium- und Ammoniakkonzentration
- Nitrit- und Nitratkonzentration
- Eisenkonzentration

und

- Schwermetallkonzentration

Das Absinken des pH-Wertes führt z.B. zur Erhöhung der Löslichkeit und der Mobilität von Mangan, Eisen sowie einer Vielzahl toxischer Schwermetalle. Durch die verbesserte Mobilität besteht die Gefahr, dass Algen und Pflanzen die im Wasser gelösten Schwermetalle in ihr Zellgewebe einbauen, was eine Beeinflussung der gesamten Nahrungskette zur Folge hat. Aluminium zum Beispiel beginnt ab einem pH-Wert $< 5,6$ verstärkt in Lösung zu gehen, wodurch die Toxizitätsgrenzen für Fische und andere Wasserlebewesen überschritten werden (BAUR 1998). Diese Konzentrationsüberschreitungen führen zur Beeinträchtigung der Lebensfunktionen der genannten Lebewesen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Behandlung der kontaminierten Wässer zur Erhaltung der derzeitigen Ökosysteme unbedingt notwendig ist.

4 Fallbeispiel Gernrode/Harz

4.1 Lage des Untersuchungsgebietes

Bei dem Untersuchungsgebiet handelt es sich um das Grubenrevier Hohenwarte, welches zum VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode gehörte. Dieses Grubenrevier befindet sich im Bundesland Sachsen-Anhalt, am nordöstlichen Rand des Mittelharzes. Es liegt südlich der Ortslage Gernrode und wird durch den Kupferberg im Norden, die Straße Gernrode-Harzgerode im Osten, die Lange Allee zum Forsthaus im Süden sowie durch das Hagental und den Neuen Teich im Westen begrenzt. Die Morphologie erstreckt sich von 250 m ü. NN in der Ortslage Gernrode, über 290 m ü. NN am Stollenmundloch bis 430 m ü. NN am Tagesüberhauen Ü 0103 (Anlage 1).

4.2 Geologische Verhältnisse

4.2.1 Regionalgeologischer Überblick

Der Harz, in dem sich das Untersuchungsgebiet befindet, ist das nördlichste der deutschen Mittelgebirge. In ihm ist auf größerer Fläche variscisch deformiertes Paläozoikum aufgeschlossen. Im Nordosten wird der Harz durch herzynisch (WNW–ESE) streichende und im Westen durch rheinisch (N–S) streichende Störungslinien begrenzt. Im Südwesten, Süden und Osten begrenzen ihn diskordant aufliegende permische Deckgebirgsschichten.

Geologisch kann das Variscikum des Harzes in verschiedene Einheiten untergliedert werden. Diese Gliederung erfolgt anhand der tektonischen Struktur und der Altersverhältnisse der aufgeschlossenen Schichten. Er lässt sich in die folgenden drei geologischen Großbereiche gliedern:

- Unterharz
- Mittelharz
- Oberharz.

Diese sind durch bedeutende Störungslinien voneinander getrennt. Dabei wird der Oberharz von dem Mittelharz durch die Tanner Störung und der Mittelharz von dem Unterharz durch die Acker-Hauptstörung abgegrenzt. Innerhalb dieser Großbereiche werden von Südost nach Nordwest weitere geologische Harzeinheiten unterschieden (MOHR 1998):

Unterharz: Zone von Wippra
Harzgeröder Zone
Selke Mulde
Südharz-Mulde

- Mittelharz:** Tanner Zone
 Blankenburger Faltenzone
 Elbingeröder Komplex
 Sieber-Mulde
- Oberharz:** Acker-Bruchberg-Zug
 Söse-Mulde
 Oberharzer Diabaszug
 Clausthaler Kulmfaltenzone (mit Iberg-Winterberg)
 Oberharzer Devonsattel

Die Plutone von Brocken und Ramberg werden als eigene geologische Einheiten betrachtet. In Abbildung 1 sind die geologischen Einheiten des Harzes zusammenfassend dargestellt.

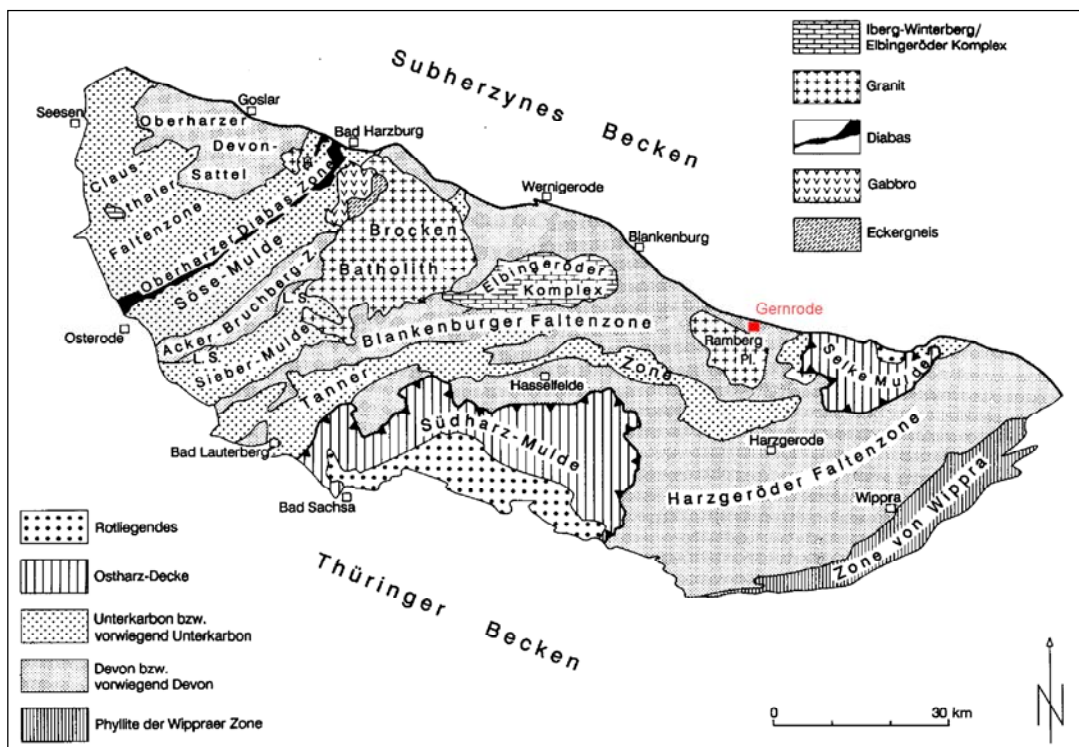


Abb. 1: Geologische Übersichtskarte des Harzes (aus WALTER 1995, nach WACHENDORF 1986). L.S. = Lonauer Sattel

Die geologische Entwicklung des Harzes beginnt im mittleren **Ordovizium**. Gesteine dieses Alters sind im Südosten der Wippraer-Zone aufgeschlossen. Dabei handelt es sich um Grünschiefer, Metagrauwacken und Metakieselschiefer.

Silurische Sedimente treten in der Harzgeröder Faltenzone, der Blankenburger Faltenzone und der Wippraer Zone auf. Das **Silur** besteht vor allem aus Tonschiefern und Alaunschiefern. In diese sind Grauwacken, Quarzite, kalkreiche Tuffe und Kalksteine eingelagert, deren Auftreten zum Hangenden zunimmt.

Das **Devon** (oberes Siegen bis Ems) ist durch die gleichzeitige Ausbildung von zwei verschiedenen Entwicklungen gekennzeichnet. In der Harzgeröder Zone herrscht die herzynische Ausbildung vor. Kennzeichnend für diese Ausbildung sind Kalke, Knollenkalke und Kalkstein-Schiefer-Wechsellagerungen. In der Blankenburger Faltenzone sowie im gesamten Oberharz überwiegt dagegen bereits die rheinische Ausbildung. Diese besteht vor allem aus Schiefer-Grauwacken-Wechsellagerungen sowie dem Hauptquarzit.

Im **unteren Mitteldevon** (Eifel) hält die Differenzierung in eine rheinische und herzynische Entwicklung weiter an. Kennzeichnend für die rheinische Entwicklung ist der Wissenbacher Schiefer, der besonders in der Blankenburger Faltenzone zahlreiche Diabase enthält. Bei dem Wissenbacher Schiefer handelt es sich vor allem um Schiefer und Alaunschiefer in denen linsenförmig quarzitisches Sandsteine, Grauwacken und Kalkstein eingeschaltet sind. Die herzynische Entwicklung ist hauptsächlich durch den Hasselfelder Kalkstein gekennzeichnet.

Im Givet (**Oberes Mitteldevon**) verstärkte sich, im Zusammenhang mit dem initialen Magmatismus (erste Anzeichen bereits im Silur), die fazielle Differenzierung. Die Untergliederung in verschiedene tektonische Zonen, nach tektonischen Gesichtspunkten, entspricht weitgehend den fazialen Verbreitungen des Givet bis Unterkarbon. Auf über 500 m mächtige Schalsteine mit eingeschalteten Keratophyren, folgt im Elbingeröder Komplex eine Riffkalkentwicklung. Diese Entwicklung geht in Richtung Blankenburger Faltenzone zum Flinz über, welcher auch im Bereich der Wernigerröder Einheit anzutreffen ist. Das **Givet** und **Oberdevon** wird im Bereich der Südharz- und Selke-Mulde von den Stieger Schichten (Tonschiefer mit Einlagerungen von Wetzschiefen und Grauwacken, initiale Vulkanite) gebildet.

Im **Oberdevon** treten in der engeren Umgebung der aufgeschlossenen Riffkalke Buntschiefer auf, welche von Kieselschiefern und den unteren Teilen des oberen Flinz umrandet sind. Während des höheren Oberdevons kommt es, in der Südharz- und Selke-Mulde sowie im westlichen Teil des Tanner Zuges, zur Flysch-Sedimentation. Im Mittel- und Unterharz führen bretonische Bewegungen mit Hebungen lokaler Schwellen zur Sedimentationsunterbrechung. Diese hält bis zum Unterkarbon an.

Während des **Karbons** setzt die variscische Gebirgsbildung ein. Es kommt zur Faltung und Aufschuppung des bisher abgelagerten Sedimentpaketes. Von sich bereits hebenden Teilen des Gebirges im Süden, glitten während des Unterkarbons, zusammenhängende Rutschkörper in die noch vorhandenen Becken und lagerten sich als Olisthostrome (chaotisch zusammengesetzte Rutschkörper) ab. Diese wurden ebenfalls in die Faltung mit einbezogen. Der innere geologische Bau des Harzes wird vor allem durch die variscischen Strukturen bestimmt, welche vorwiegend einen SW-NE Verlauf aufweisen (senkrecht zur damaligen Einengungsrichtung). Gegen Ende des Karbons drangen in das gefaltete Gebirge vorwiegend granitische Schmelzen ein, wodurch der Brocken- und Ramberg-Granit entstanden ist. Durch die enorme Temperatureinwirkung wurden die angrenzenden Gesteine kontaktmetamorph überprägt (SCHULZ et. al 1997).

Das **Rotliegende** ist gekennzeichnet durch intensiven Vulkanismus sowie durch intensive Erosion. Durch die Erosion kam es zur fast vollständigen Abtragung des variscischen Gebirges, wodurch gewaltige Schuttmassen entstanden. Diese Schuttmassen wurden in den Randsenken des Gebirges abgelagert und bildeten sich örtlich zum Teil dünne Steinkohlelager aus. Anschließend wurde das Gebiet vom Zechsteinmeer überflutet. Im lagunenartigen Flachmeer kam es zur Abscheidung von mächtigen Gips- und Salzfolgen. Das Sedimentationsgebiet war nahezu während des gesamten Mesozoikums (Trias bis Kreide) überflutet. Diese Überflutung wurde nur durch einige kurze Festlandszeiten unterbrochen.

Im Verlauf des **Oberen Jura** setzte das zeitliche Äquivalent der alpidischen Gebirgsbildung, die saxonische Gebirgsbildung ein. Während dessen zerbrach der starre Gebirgskörper in einzelne Schollen. Diese wurden gegeneinander verschoben und unterschiedlich herausgehoben. So entstand die heutige Harzscholle als saxonisch gehobene Teilscholle des viel älteren variscischen Gebirges (SCHULZ et al. 1997). Diese Vorgänge hatten die Ausbildung großer Bruch- und Spaltensysteme im Inneren des Gebirges zur Folge. In diesen entstandenen Hohlräumen konnten heiße mineralische Lösungen zirkulieren, aus denen sich die vielfältigen gangförmigen Mineral- und Erzvorkommen des Harzes abgeschieden haben.

Die ehemals auf dem Harz liegenden Sedimente des **Perm** und des Mesozoikum wurden bis auf wenige Teile während des Tertiärs und Quartärs abgetragen.

Im **Tertiär** hob sich der Harz weiter schubweise empor, wodurch das heutige Mittelgebirge endgültig entstand. Während den Ruhezeiten kam es zur Ausbildung weitreichender Verebnungsflächen und im Laufe weiterer Hebung konnten sich Flüsse tief einschneiden (SCHULZ et al. 1997).

4.2.2 Regionale lagerstättenkundliche Verhältnisse

Aufgrund seiner Entstehung bringt der Harz eine Vielzahl von Lagerstätten hervor. Dies sind die Lagerstätten der Steine und Erden sowie die Gangerzlagerstätten. Letztere wurden durch den initialen Magmatismus hervorgerufen.

Durch die Hitzewirkung der Schmelzen wurden die Kluft- und Porenwässer der benachbarten Gesteine aufgeheizt. Die dadurch entstandenen thermalen Wässer waren somit in der Lage den löslichen Mineralbestand der durchströmten Gesteine herauszulösen. Durch die Temperaturverminderung und den Druckabfall, mit zunehmender Entfernung vom Pluton, konnten die gelösten Minerale auf Störungs- und Kluffflächen abgesetzt werden. Dadurch entstanden die wichtigsten Vererzungen im Harz. Diese sind die lager- sowie gangförmigen Buntmetall-Lagerstätten mit Blei-, Zink-, Kupfer- und teilweise guter Edelmetallführung, vor allem Silber. Aber auch die Harzer Roteisenerze haben, in der Vergangenheit, eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Im Harz kann man folgende vier wichtige Gangerzreviere unterscheiden:

- das Oberharzer Revier mit Blei-Zink-Gangerz und zum Teil mit Silberführung,
- die Mittelharzer Gangbezirke mit Blei-Zink-(Silber-) Erzgängen und

- die Unterharzer Erzgänge mit Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies und Eisenspat sowie Roteisenstein-Gänge.

Im Mittelharzer Gangrevier führen zudem kleinere Gangerzlagerstätten Blei-, Zink-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Arsen- und Wismuterze sowie dichte und erdige Roteisensteine, Eisenglanz und Eisenglimmer. Weiterhin liegt im Südwesten des Harzes ein Barytvorkommen, welches zu den größten in Europa gehört. Die Barytmineralisation fand jedoch nicht im Zusammenhang mit der Intrusion der oberkarbonischen Granite oder den Porphyren des Perms statt.

Bei den Erzgängen im Unterharz ist dies anders. Hier ist eine Zonierung erkennbar. Die einzelnen Erzzonen ordnen sich mit zunehmendem Abstand zum Pluton folgendermaßen an:

- Kupfer-Arsen-Pyrit-Wolframit-Flussspat-Zone
- Bleiglanz-Zinkblende-Zone
- Eisenspat-Zone
- Antimon-Zone

Neben den Gangerzlagerstätten gibt es, wie oben erwähnt, die Lagerstätten der Steine und Erden, wobei folgende Lagerstätten wirtschaftlich von Bedeutung sind und waren:

- 'Wissenbacher Schiefer' des Unteren Mitteldevons bei Goslar
- Diabas im Westen des Oberharzer Devonsattels sowie im Oberharzer Diabaszug
- devonischen Massenkalk im Gebiet von Elbingerode-Rübeland im Mittelharz (Elbingeröder Komplex) sowie im Oberharz bei Bad Grund
- Grauwacke-Vorkommen des Unterkarbons (MOHR 1993).

In Anlage 2 sind die Erzgänge und Gangreviere des Mittelharzes nach MOHR (1993) zusammenfassend dargestellt.

4.2.3 Lokale geologische und lagerstättenkundliche Verhältnisse

Als Grundlage für die Beschreibung der geologischen und lagerstättenkundlichen Verhältnisse im Untersuchungsgebiet diente unter anderem das Gutachten von PFEIFFER & WILKE (1984), die bergschadenkundliche Analyse des Grubenreviers Hohenwarte von STOLLE (1984) sowie die Verwahrungsdokumentation vom Grubenrevier Hohenwarte von BODEMANN (1987).

Die Lagerstätte Hohenwarte gehört zum Gangbezirk von Harzgerode, welche wiederum zu den Erzgängen des Unterharzes zählt. In der Lagerstätte Hohenwarte sind Gesteine von zwei geologischen Komplexen aufgeschlossen. Es handelt sich um die Blankenburger Zone und den Ramberg-Granit. In Abbildung 2 ist das geologische Profil von Günthersberg über den Ramberg nach Gernrode dargestellt.

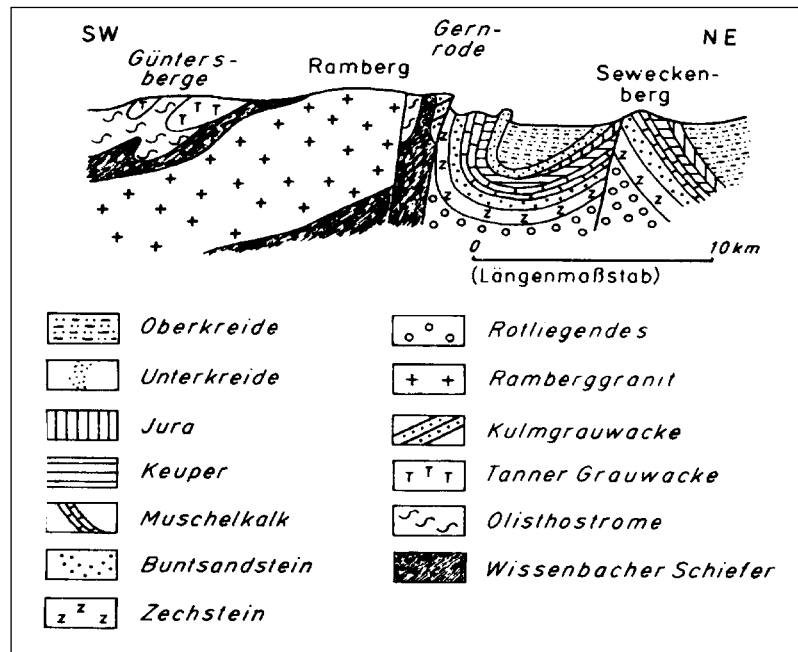


Abb. 2: Geologisches Profil von Günthersberg über den Ramberg nach Gernrode (verändert nach SCHWAB & VORTHMANN 1979, in MOHR 1993)

Die Gesteine der Blankenburger Zone wurden im Mitteldevon bis Unterkarbon, im Laufe der rheinischen Entwicklung, abgelagert. Es handelt sich um eine Sedimentfolge aus Tonschiefern mit Einlagerungen von Kalkstein, Quarzit und Grauwacken. Der zweite geologische Komplex ist der Ramberg-Granit, welcher ein mittel- bis feinkörniger Zweiglimmergranit ist. Der Kontakthof wird von innen nach außen durch die Muskowithornfels-, Hornfels- und Knotenschieferzone aufgebaut (LEEDER & TRÖGER 1971).

Während der variscischen Hauptfaltung intrudierte postkinematisch der Ramberg-Granit in die Sedimentabfolge der Blankenburger Zone. Diese Intrusion hatte eine Kontaktmetamorphose der benachbarten Sedimentschichten zur Folge, wodurch sehr feste, splittrig spaltende Hornfelse entstanden sind. Der Kontakt zwischen dem Granit und der Sedimenthülle ist diskordant ausgebildet und fällt steil nach Nordosten ein.

Im Bereich der Lagerstätte Hohenwarte sind im Nordostteil des Hauptstollen-Querschlages die Gesteine der Blankenburger Zone aufgeschlossen. Sie streichen erzgebirgisch (SW–NE) und wurden durch die starke Einengung isoklinal gefaltet. In der Richtstrecke Südost der Lagerstätte steht bis ca. 630 m Granit an. Anschließend folgt sehr dichter, ungeschichteter Hornfels, der allmählich in Kalksilikathornfels mit gut ausgebildeter Klüftigkeit übergeht. Die Klüfte sind hauptsächlich mit Quarz, Pyrit und Fluorit mineralisiert.

Der Granit und dessen Nebengestein sind von einem weitständigen Bruchsystem durchzogen. Südlich der Stadt Gernrode befindet sich solch ein kräftiges Scherelement mit einer 1,2 km langen durchgehend abbauwürdigen Fluorit-mineralisation. Insgesamt setzt sich der abbauwürdige Abschnitt der Lagerstätte Hohenwarte aus Fluorit (Hauptmasse), Quarz und Sulfiden zusammen. Dabei

gehört der bis zu 3 m mächtige Quarz zusammen mit den Sulfiden (bis 10 %) der Quarz-Sulfid-Folengruppen an.

Als Sulfide sind hauptsächlich Pyrit, untergeordnet Pyrrhotin, Galenit, Sphalerit und Chalkopyrit vertreten. Im Bereich des Oberflächenausstriches wurde die Sulfidmineralisation durch sauerstoffreiche Wässer oxidiert, so dass diese Wässer eindringen konnten bzw. können (PFEIFFER & WILKE 1984).

Der Fluorit tritt als junge, fiederartige Bildung in oder neben den als Schergänge abgesetzten Quarzen auf bzw. nimmt die Quarze brekziiert auf. Er gehört zur Baryt-Fluorit-Folgegruppe (Baryt wurde nicht abgesetzt) und erreicht Mächtigkeiten bis zu 11 m, mit einem durchschnittlichen Gehalt von 37 % CaF_2 . Seine Mächtigkeiten und seine Qualität variieren im Untersuchungsgebiet stark. Im südöstlichen Teil war bei einer Teufe von ca. 130 m und einer Länge von ca. 350 m die größte Fluoritkonzentration aufgeschlossen.

Durch Verwitterungsprozesse kommt es bei Flussspatführung zur teilweisen bis vollständigen Umwandlung von Feldspat in Kaolinit. Auch Hämatit wird durch den Einfluss von zirkulierenden Wässern umgewandelt und in Brauneisen (FeOOH) überführt (STOLLE 1984).

4.3 Historische Entwicklung der Lagerstätte Hohenwarte

Im Bereich der Hohenwartestruktur sind an der Oberfläche zahlreiche Pingen und kleinere Halden als Überreste des alten Bergbaus zu erkennen. Sie deuten auf einen oberflächennahen Abbau, mit einer maximalen Teufe von 20 m hin.

Die bergmännischen Arbeiten begannen 1970 mit einem Versuchsabbau als Tagebau. Dieser Großschurf wurde über drei Abbauscheiben bis zu einer Teufe von ca. 10 m durchgeführt. Er musste aus Standsicherheitsgründen 1971 eingestellt werden (STOLLE 1984).

In den Jahren 1972 bis 1973 wurde die Lagerstätte Hohenwarte im Rahmen umfangreicher Such- und Erkundungsarbeiten durch bergmännische Auffahrungen erschlossen. Dabei wurde ein Flussspatgang im Ramberg-Granit und in den kontaktmetamorph überprägten Sedimenten der Blankenburger Zone kartiert (BODEMANN 1987). Als Förder- und Entwässerungstollen wurde der Hohe Warte Stollen, auch Hagental-Stollen genannt, aufgeföhren. Er erreicht nach 1,36 km Länge in 150 m Teufe den Flussspatgang. Das Stollenmundloch befindet sich 1,5 km westlich der Ortslage Gernrode im Hagental.

In Abbildung 3 auf der folgenden Seite ist die Tagesanlage der Flussspatgrube im Hagental bei Gernrode aus dem Jahre 1983 dargestellt.



Abb. 3: Tagesanlage der Flussspatgrube im Hagental bei Gernrode 1983 (aus KNAPPE & SCHEFFLER 1990)

Im hinteren linken Bildabschnitt befindet sich das Stollenmundloch. In der Bildmitte kann man die Kompressorenstation und die Ladestation für die E-Lokomotiven sehen. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die Schmiede, dahinter die Baracke mit Steigergrube, die Kaue (Umkleide- und Sanitäreanlagen), die Kantine und die Ersatzteillager dargestellt (KNAPPE & SCHEFFLER 1990).

Der Aufschluss der Lagerstätte erfolgte über die erste Stollensohle, später wurden die zweite und die dritte Stollensohle aufgefahren. Die Auffahrung der Richtstrecke erfolgte im Liegenden der flussspatführenden Gangzone in nordwestlicher bzw. südöstlicher Richtung. Von der Richtstrecke aus wurden zahlreiche Querschläge in den Gangbereich, mit südwestlicher Richtung, vorgetrieben. Dabei kam es häufig zu Schwimmsandeinbrüchen, so dass der Vortrieb teilweise unterbrochen werden musste (STOLLE 1984).

Die Gewinnungsarbeiten erfolgten zwischen der zweiten und dritten Stollensohle von 1978 bis 1982. Der Abbau oberhalb der dritten Sohle begann 1981 und die Zementspatgewinnung über der ersten Sohle im Jahre 1983.

Der Abbau des zentralen Rohstoffkörpers erfolgte als Firstenstoßbau, wobei die erste Stollensohle als Hauptförderstrecke genutzt wurde. Im standfesten Gebirge betrieb man den mechanisierten Firstenstoßbau ohne Ausbau und mit Versatz, wobei die Abbaubreiten zwischen 2,7 m und 6,0 m lagen. Bei größeren Gangmächtigkeiten sowie im Bereich von Störungszonen wurde, aufgrund von Problemen mit der Standsicherheit, ein Ausbau erforderlich. Das heißt, dass ab der dritten Stollensohle ein Firstenstoßbau mit Ausbau vorgenommen wurde. Hier wurde mit deutscher Türstockzimmerung und teilweise mit Wandkästenausbau gearbeitet. Zonen mit verringerter Standfestigkeit traten in den Störungszonen mit Oxidationserscheinungen sowie in den Zersetzungszone des Granites auf (STOLLE 1984).

Der Abbau des Flussspates (Fluorit) erfolgte von 1974 bis 1985 durch den VEB Fluss- und Schwerspatbetrieb Lengefeld, Werk Rottleberode. Die Gesamtförderung betrug ca. 200 000 Tonnen, mit einem Fluoritgehalt von ca. 60 %. Das geförderte Material gelangte größtenteils per Lastkraftwagen in die Aufbereitung nach Rottleberode.

Fluorit ist ein wichtiger, vielseitig verwendbarer Rohstoff. Er wird vor allem in der Metallurgie als Flussmittel (als sog. Hüttenspat), und zur Gewinnung von Flusssäure und Fluorverbindungen in der Fluorchemie (als sog. Säurespat) eingesetzt. Weiterhin wird Fluorit zur Herstellung künstlicher Kryolithschmelzen (Na_3AlF_6) genutzt, die der Tonerde für die elektrolytische Gewinnung von Al-Metallen zugesetzt werden. Farbloser, völlig reiner natürlicher Flussspat wird in der Optik zu Linsen scharf zeichnender Objektive (Apochromate) verschliffen. Eine weitere Verwendung findet er auch bei der Herstellung von Glas und Emaille (MATTHESS 1996).

Am 31. September 1985 wurde der Abbau eingestellt. Die Verwahrung wurde, auf der Grundlage des von der Bergbehörde Halle bestätigten Verwahrungsplanes, im Januar 1987 abgeschlossen. Nach den Verwahrungsarbeiten sollte das Grubenrevier Hohenwarte, speziell die Grubenbaue der ersten Stollensohle, als Speicher (Anstauhöhe von 10 m) für Trinkwasserzwecke genutzt werden. In diesem Zusammenhang wurde am 10. Dezember 1986 ein Wirtschaftsvertrag mit der Wasserwirtschaftsdirektion Saale-Werra, Oberflusmeisterei Halle, abgeschlossen. Der Nachnutzer, der den Stollen am 16. Februar 1987 übernahm, wurde unter anderem verpflichtet, nach Beendigung der Nutzung, die endgültige Verwahrung zu veranlassen (BODEMANN 1987). Eine wasserwirtschaftliche Nachnutzung war aufgrund des hydrogeologischen Gutachtens vom April 1984 (STOLLE 1984) bei der gegebenen Wasserqualität nicht möglich. Somit fand bis zum heutigen Tag keine endgültige Verwahrung des Stollens statt. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde der Stolleneingang durch eine Mauer komplett verschlossen.

Ein Einwohner (Einheimischer) der Stadt Gernrode stellte 1998 fest, dass das Mauerwerk bis in eine Höhe von ca. 70 cm durchnässt war und Wasser aus den Fugen austrat. Um einen Durchbruch der Mauer zu verhindern entfernte er im unteren Bereich auf der linken Seite mehrere Steine. Er schuf dadurch einen Grundablass, durch den das Grubenwasser abfließen kann (QUEDLINBURGER HARZ-BOTE 1999).

Nach dem Verwahrungsbetriebsplan erfolgte ein Versatz von ausgewählten Grubenbauen mit gewonnenem mineralischem Versatzmaterial aus dem Grubenrevier Hohenwarte. Der Großschurf südwestlich der Rambergstraße wurde nach der Mineralgewinnung mit Abbauprodukten und Fäkalien verfüllt (STOLLE 1984). Nach BODEMANN (1987) blieben jedoch einige Hohlräume unverfüllt. Die Tagesüberhaue Ü 0103, Ü 0301 und Ü 0302 befinden sich südöstlich der Rambergstraße, im Bereich des Großschurfes (Anlage 4). Gemäß des Verwahrungsbetriebsplanes wurden die Einbauten der Überhaue entfernt und anschließend wurden die Überhauhohlräume mit Vertriebsbergen bis zur Tagesoberfläche verfüllt. Nordwestlich der Rambergstraße befindet sich der Wetterüberhau (ohne Ausbauten) (BODEMANN 1987).

Die Spat- und Bergehalde Gernrode-Hagental besteht hauptsächlich aus Hornfels, Granit und Ganggestein (Quarz). Sie hat eine Größe von 0,5 ha und eine maximale Böschungshöhe von ca. 17 m (STOLLE 1984).

Unter Aufsicht des Bergamtes Halle wurde der Abschlussbetriebsplan ordnungsgemäß durchgeführt und der Stollen an die Wasserwirtschaftsdirection Saale/Werra in Halle übergeben. Die Wasserwirtschaftsdirection ist nach der Wiedervereinigung Deutschlands ohne Rechtsnachfolger abgewickelt und das Grundstück, vor dem Stollenmundloch (Flur 7, Grundstück 45/3 Gemarkung Gernrode), dem staatlichen Forstamt Thale zurückgegeben worden (Feldmann, persönliche Mitteilung 2001, aus TAMME 2002). Seit September 2003 ist die GVV-Gesellschaft mit der Sanierung des Stollens betraut wurden.

4.4 Hydrologische und hydrogeologische Verhältnisse im Untersuchungsgebiet

In dem folgenden Abschnitt wird hauptsächlich auf die Lage der Vorfluter bzw. stehenden Gewässer sowie die hydrogeologischen Verhältnisse eingegangen. Als Grundlage dieser Betrachtungen dienen vorangegangene Studien und Gutachten von STOLLE (1984) und PFEIFFER & WILKE (1984) sowie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen.

4.4.1 Temperatur

Die mittlere Jahrestemperatur des Untersuchungsgebietes liegt bei 8,5 °C (PFEIFFER & WILKE 1984). In den Wintermonaten kommt es, aufgrund der niedrigen Temperaturen (Dezember bis Februar unter 0 °C) zu einer Speicherung der Niederschläge in Form von Schnee. Weiterhin ist ein teilweises Zufrieren der Oberflächengewässer, vorwiegend in den strömungsfreien Bereichen, zu beobachten. Auch in den Fließgewässern kann an den Rändern, aufgrund der niedrigen Temperaturen im Winter, eine Eisbildung beobachtet werden.

4.4.2 Niederschlag

Aufgrund von Höhe und Lage des Untersuchungsgebietes sind das ganze Jahr hindurch reichlich Niederschläge zu verzeichnen. Diese sind relativ gleichmäßig über das ganze Jahr verteilt. Die mittlere jährliche Niederschlagssumme des Untersuchungsgebietes (nach 50 jährigen Mittel) geben PFEIFFER & WILKE (1984) mit 604 mm an. Dies wird auch aus Abbildung 1 ersichtlich sowie aus der Tabelle im Anhang (Anlage 3). In der Anlage 3 sind die Niederschlagswerte der zwei, für das Untersuchungsgebiet relevanten Wetterstationen. Dabei handelt es sich um die Wetterstationen Gernrode und Gernrode-Sternhaus, welche die Niederschläge in den Jahren 1980 bis 1996 aufzeichneten, während bei der Station Gernrode Niederschlagswerte bis zum Jahr 2000 vorlagen. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 4) sind die jährlichen Niederschlagssummen der beiden Wetterstationen zwischen den Jahren 1980 und 2000 graphisch dargestellt und in der Tabelle 4 sind die mittlere, maximale und minimale jährliche Niederschlagssumme gegen-

übergestellt (DEUTSCHER WETTERDIENST 1992). Bei der Betrachtung fällt auf, dass an der Wetterstation Gernrode-Sternhaus höhere Niederschlagswerte registriert wurden (durchschnittlich 129 mm mehr). Dies ist durch die Lage der Wetterstationen begründet.

Tab. 4: Vergleich der jährlichen Niederschlagssummen der Wetterstationen Gernrode und Gernrode-Sternhaus

	Gernrode	Gernrode-Sternhaus
mittlere Niederschlag [mm]	607	742
maximaler Niederschlag [mm]	826	969
minimaler Niederschlag [mm]	356	417

Aus Tabelle 4 und der nachfolgenden Abbildung (Abb. 4) wird ersichtlich, dass die Niederschlagssummen der einzelnen Jahre deutliche Schwankungen aufweisen. Die maximalen Werte wurden dabei im Jahre 1994 aufgezeichnet, während minimale Niederschlagsmengen im Jahre 1982 registriert wurden.

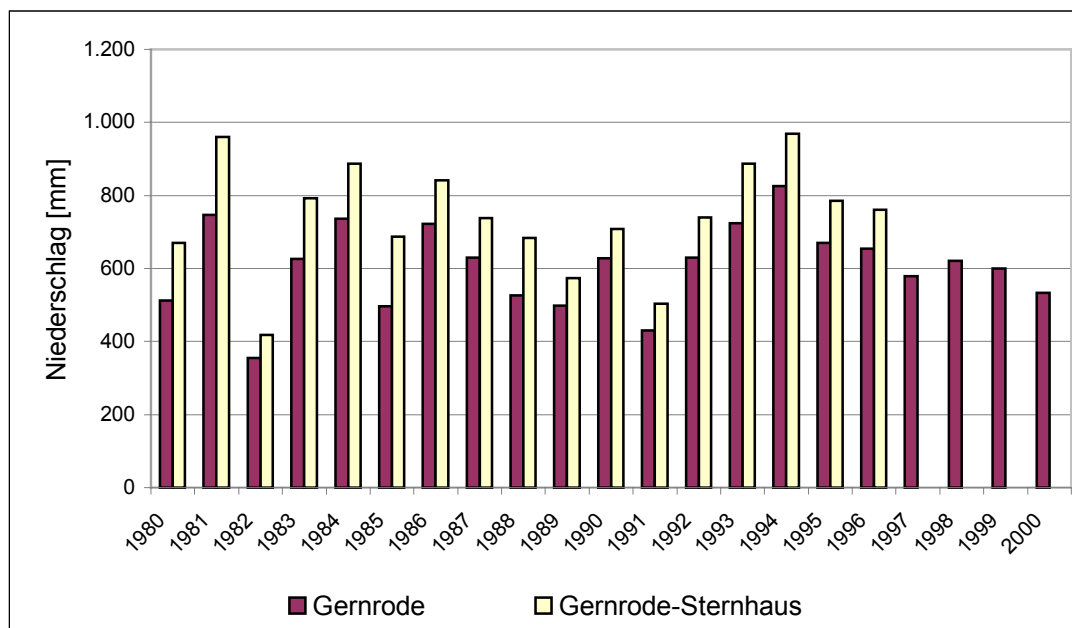


Abb. 4: Jährliche Niederschlagssummen der Wetterstationen Gernrode und Gernrode-Sternhaus (DEUTSCHER WETTERDIENST)

In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 5) ist die Niederschlagsverteilung der einzelnen Monate graphisch dargestellt. Dabei wurden die minimalen, maximalen und mittleren Niederschlagswerte der ganzen Jahre verwendet. Die genauen Werte der einzelnen Jahre können aus der Tabelle der Anlage 3 entnommen werden.

Bei der Betrachtung dieser Verteilung ist keine Konstanz der Niederschläge zu erkennen, sondern eine Abhängigkeit gegenüber der Jahreszeit. Somit wurden an beiden Stationen überwiegend in den Monaten Mai bis August deutlich erhöhte Niederschlagswerte gemessen.

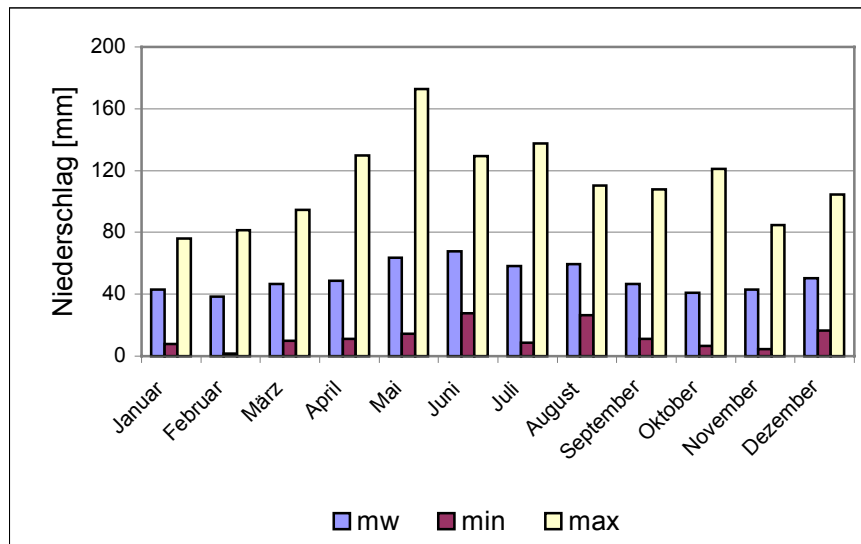


Abb. 5: Monatliche Niederschläge (Minimum, Maximum und Mittelwert der Jahre 1980 bis 2000) an der Wetterstation Gernrode (DEUTSCHER WETTERDIENST 1992)

4.4.3 Stehende Gewässer und Fließgewässer

Das Untersuchungsgebiet nimmt einen Teil des Flächeneinzugsgebietes des Quarmbaches, ein Nebenfluss der Bode, ein. Dieses setzt sich aus den einzelnen Teileinzugsgebieten Kaltes-Tal-Bach, Steinbach (Hagentalbach) und Wellbach zusammen. Als größere stehende Gewässer befinden sich in der Umgebung des Untersuchungsgebietes der Neue Teich sowie der Bremer Teich.

Der Steinbach entspringt südwestlich von Gernrode, im bewaldeten Gebiet des Harzer Ramberges. Oberhalb von Gernrode ist das Gewässer ein naturnaher Mittelgebirgsbach mit fast vollständiger Beschattung. In der Tabelle 5 sind die gemessenen physikochemischen Vor-Ort-Parameter des Steinbaches aufgeführt. Die Lage des Steinbaches im Untersuchungsgebiet ist der Karte (Anlage 4) dargestellt. Weiterhin wird aus der Karte ersichtlich, dass sich im Flächeneinzugsgebiet dieses Oberflächengewässers Teile des Alt-Bergbaus der Schachtanlage Hohenwarte befinden. Dies betrifft die Stollenauffahrung zu den Abbaurevieren und das Westfeld der Grube. Ebenfalls im Bereich des Westfeldes liegt das Trinkwasserschutzgebiet des Neuen Teiches, welches in niederschlagsreichen Zeiten zur Trinkwasserversorgung der Stadt Gernrode genutzt wird.

Der Neue Teich befindet sich ca. 200 Meter südwestlich des nördlichen Endes der Richtstrecke. Aus der Karte im Anlage 4 ist die Lage dieses Teiches zusammen mit der 1. Stollensole des Alt-Bergbaus dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Stollen bzw. Querschläge des Bergbaues zum Teil sehr nah an dem Oberflächengewässer liegen. Nach STOLLE (1984) reichen einige Querschläge sogar bis in den Grenzbereich des Einzugsgebietes vom Neuen Teich hinein. Dennoch konnte eine Beeinflussung des Neuen Teiches durch die Grubenauffahrungen bisher nicht festgestellt werden. Eine umgekehrte Beeinflussung ist jedoch nicht auszuschließen (PFEIFFER & WILKE 1984).

Der Wellbach liegt südöstlich des Ostfeldes. Dieser Teil der Grube reicht in das Flächeneinzugsgebiet des Wellbaches hinein. Südlich der Wasserscheide Selke/Bode liegt der Bremer Teich. Aufgrund der großen Entfernung zu den Grubenbauen kann von einer Beeinflussung der Grubenbaue abgesehen werden (PFEIFFER & WILKE 1984).

Des Weiteren befinden sich im Bereich der Grubenbaue kleinere Quellen (Anlage 4). Sie liegen vor allem in bewaldeten Gebieten und weisen eine sehr geringe Wasserführung auf. Der Durchfluss dieser Quellen lag schätzungsweise bei max. 1 bis 2,5 L/s, wobei die Wasserführung entlang des Fließweges nicht konstant ist. Dieses visuelle Schwanken der Wasserführung ist wahrscheinlich durch teilweises Einsickern des Wassers in den Waldboden bzw. durch die sehr geringe Wasserführung bedingt. Ein Verschwinden (Versickerung) der Quellen gegenüber der in früheren Karten dargestellten Lage konnte nicht beobachtet werden. Teilweise wurde jedoch eine Veränderung in der Lage des Ursprunges oder der Versickerung der Quellen beobachtet. Bei der Quelle 1 wurde beispielsweise ein kürzerer Fließweg der Quelle beobachtet, d.h. die Quelle versickert frühzeitig. Die gemessenen Vor-Ort-Parameter der Quellen und stehenden Gewässer sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 5) zusammenfassend dargestellt. Dabei erfolgte die Messung wie in Kapitel 5.2 beschrieben mit Hilfe des MYRON L Ultrameter TM von Portakit PKU. Aufgrund der teilweise sehr geringen Wasserführung und die dadurch bedingte schlechte Probenahme, sind die Messwerte nur als Richtwerte zu sehen.

Tab. 5: Gemessene physikochemischen Vor-Ort-Parameter der oberirdischen Gewässer im Untersuchungsgebiet

	Temperatur [°C]	Elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]	TDS [ppm]	Redox- potential [mV]	pH- Wert
Neuer Teich	15,7	187	121	450	5,80
Quelle 1	9,5	215	140	340	6,59
Quelle 2	9,2	252	165	374	6,75
Quelle 3	9,2	617	412	382	7,35
Quelle 4	9,8	269	176	363	7,61
Quelle 5	10,5	462	308	304	7,43

4.4.4 Hydrogeologie

Im Untersuchungsgebiet sind die anstehenden Gesteine größtenteils wasser- und durchlässig. Daher beschränkt sich die Grundwasserzirkulation hauptsächlich auf offene Klüfte und Störungszonen. Deren Anzahl und Größe sind in den oberen Bereichen (bis 25 m Teufe) aufgrund der Verwitterung stark vertreten und verringern sich mit zunehmender Teufe. Das unverwitterte Gebirge wird von Schuttdecken und Boden mit Pflanzenbewuchs überdeckt. Wichtig für die Versickerung ist die

Durchlässigkeit des Gesteins. In der Literatur werden vergleichbare Gesteine der Blankenburger Zone als durchlässig (k_F -Werte von $4,63 \cdot 10^{-4}$ bis $1,16 \cdot 10^{-3}$ m/s) bis schwach durchlässig beschrieben (k_F -Werte von $1,16 \cdot 10^{-4}$ bis $4,63 \cdot 10^{-4}$ m/s). Stark durchlässige Gesteine existieren im Bereich des Ramberggranites, mit k_F -Werten $> 3,47 \cdot 10^{-3}$ m/s (KAINZ & STRING 1999, aus TAMME 2002).

Durch den ehemaligen Bergbau im Untersuchungsgebiet wurden die hydrologischen und hydrogeologischen Verhältnisse verändert. Das Anlegen von Grubenbauen und Schachtanlagen führte zu größeren Hohlräumen in dem Gebirgskörper, wodurch sich die Verwitterungszone ausbreiten konnte und sich die Durchlässigkeit erhöhte. Dies ermöglicht die Versickerung der Niederschlagswässer bzw. Oberflächenwässer in das Gebirge. Mit Hilfe der 1. Stollensole wurde das darüber liegende Gebirge entwässert.

Im Zeitraum der Erkundungsarbeiten flossen aus dem Stollenmundloch im Mittel 1 bis 2 m³/min Grubenwasser. Nach STOLLE (1984) liegt dabei keine unmittelbare Beeinflussung durch Niederschlagswerte vor. Nach Beendigung der Erkundungsarbeiten (1978) verringerten sich die Abflusswerte, sie gingen auf 1 bis 1,25 m³/min zurück. Bis 1983 wurde das Grubengebäude erweitert und mit den Gewinnungsarbeiten begonnen. Dies hatte zur Folge, dass sich die Grubenbaue bis in die erdoberflächennahen Bereiche erstrecken, in denen die Verwitterungseinflüsse zunehmen. Die Abflusswerte bis 1983 lagen zwischen 0,5 bis 1,0 m³/min, eine Angabe zu den verwendeten Messverfahren erfolgte jedoch nicht.

Nach STOLLE (1984) setzt sich das Wasser, welches am Stollenmundloch die Grube verlässt, aus unterschiedlichen Anteilen zusammen. Davon entfallen ca. 50 % auf das Ostfeld, ca. 25 % auf das Westfeld und ca. 25 % auf den Zugangsstollen. Das Grubenwasser, welches aus der Richtstrecke Ost zufließt, stammt nach PEIFFER & WILKE (1984) aus Oberflächenversickerung im Bereich oberflächennahen Abbaue und aus dem Grundwasser des Flächeneinzugsgebietes Wellbach. Die Grundwassermengen des Flächeneinzugsgebietes Hagental fließen dem Grubengebäude über die Richtstrecke West (Westfeld) und der Stollenauffahrung zu.

Aufgrund der Grubenwasserchemie, welche im Rahmen dieser Arbeit sowie in der Studie von TAMME (2002) untersucht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das Grubenwasser durch stark mineralisierte Wässer beeinflusst wird. Eine genauere Prüfung dieses Sachverhaltes erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

4.4.5 Oberflächenformen

Die Oberfläche des Untersuchungsgebietes ist durch zahlreiche Hänge und Ebenen gekennzeichnet (Anlage 1). Am auffälligsten ist jedoch der Einfluss des ehemaligen Bergbaues in diesem Gebiet. Durch diesen hervorgerufen, sind an der Oberfläche zahlreiche Pingen und kleinere Halden zu erkennen, welche vor allem, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, auf einen oberflächennahen Abbau hindeuten.

Die Lage der Pingen ist in der Anlage 4 dargestellt. Aus dieser Karte wird ersichtlich, dass sich die Pingen überwiegend im Bereich des Bergbaus befinden, an dem ein oberflächennaher Abbau stattgefunden hat.

Die Pingen, welche im Untersuchungsgebiet auskartiert wurden, weisen dabei sehr unterschiedliche Ausdehnungen auf. Diese reichen von schätzungsweise 3 m² bis 320 m² und in der Summe entspricht das einer Fläche von ca. 2000 m² (0,002 km²). Die Tiefen der Pingen sind dabei sehr unterschiedlich und liegen zwischen 0,5 bis 3 Meter, wobei die geringeren Tiefen überwiegen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Pingen vorwiegend in größeren Gruppen auftreten und auf keinerlei Wasserführung bzw. Wasserstau hindeuten. Dies lässt eine verstärkte Versickerung in den Bereichen vermuten, was jedoch genauer geprüft werden müsste. Eine Ausnahme bildet jedoch ein größerer Bereich, der in der Literatur bzw. bestehenden Karten als Lurchbiotop ausgewiesen ist. Dieser befindet sich in der Nähe des Überhau Ü 0302 und ist durch den damaligen Großschurf entstanden. Im Zentrum dieses Lurchbiotopes (Fläche ca. 98 m²) ist eine Wasseransammlung zu erkennen.

4.4.6 Oberirdisches Einzugsgebiet

Die Bestimmung des oberirdischen Einzugsgebietes ist ein wichtiger Aspekt für die Fragestellung, inwieweit der Durchfluss am Stollenmundloch verringert werden kann. Wichtig für dessen Eingrenzung ist neben den Niederschlagsverhältnissen und Oberflächenformen die Menge des Wassers, welche das Grubengebäude verlässt. Aus diesem Grund soll kurz auf diesen Aspekt eingegangen werden.

Durchfluss

Am Stollenmundloch wurde im Rahmen dieser Arbeit der Durchfluss mit Hilfe des Ott-Messflügels bestimmt. Dabei wurden die Messungen, soweit dies möglich war, von November 2002 bis Mai 2003 durchgeführt. Weiterhin stehen aus vorhergehenden Studien Messwerte zur Verfügung, die in die Betrachtungen mit einbezogen werden und in der Abbildung auf der nächsten Seite zusammenfassend dargestellt sind (Abb. 6) sowie unter Einbeziehung des Messfehlers in Anlage 5 dargestellt. Von den Messungen aus den vorhergehenden Studien existieren jedoch nur bedingt Angaben zu den verwendeten Messverfahren.

Bei der Betrachtung dieser Abbildungen fällt auf, dass sich der Durchfluss am Stollenmundloch im Laufe der Zeit erhöht hat. Ein deutliches Maximum der Durchflüsse mit 25 bis 29 L/s ist bei den letzten Messungen zu beobachten, während er mit Werten zwischen 11 und 16 L/s in den Jahren 1981 und 1983 relativ konstant gewesen ist.

Ein Anstieg des Durchflusses in dem letzten Jahr kann unterschiedliche Ursachen haben. Es kann beispielsweise durch die Ausdehnung der Verwitterungszone begründet sein, wodurch sich die Klüfte weiten bzw. in ihrer Anzahl vergrößern. Daraus resultieren eine stärkere Versickerung des Oberflächenwassers und somit eine Anreicherung des Wassers in den Stollen des Alt-Bergbaus bzw. größere Durchflüsse. Weiterhin kann sich der Durchfluss am Stollenmundloch durch eine Verringerung des Grubenvolumens erhöhen, welches durch Schlammabsatz und Verkrustungen in den Stollen hervorgerufen wird bzw. durch das Verschließen der Klüfte mit Schlamm, in denen zuvor Wasser abgeflossen ist. Des Weiteren wäre

eine Speisung durch andere unterirdische Wässer denkbar. Dieser Aspekt wird in dem Kapitel 4.4.7 ausführlich behandelt. Der Anstieg des Durchflusses kann aber auch durch die unterschiedlich angewandten Messmethoden begründet sein, wie WOLKERSDORFER & HASCHE (2003) nachweisen konnten.

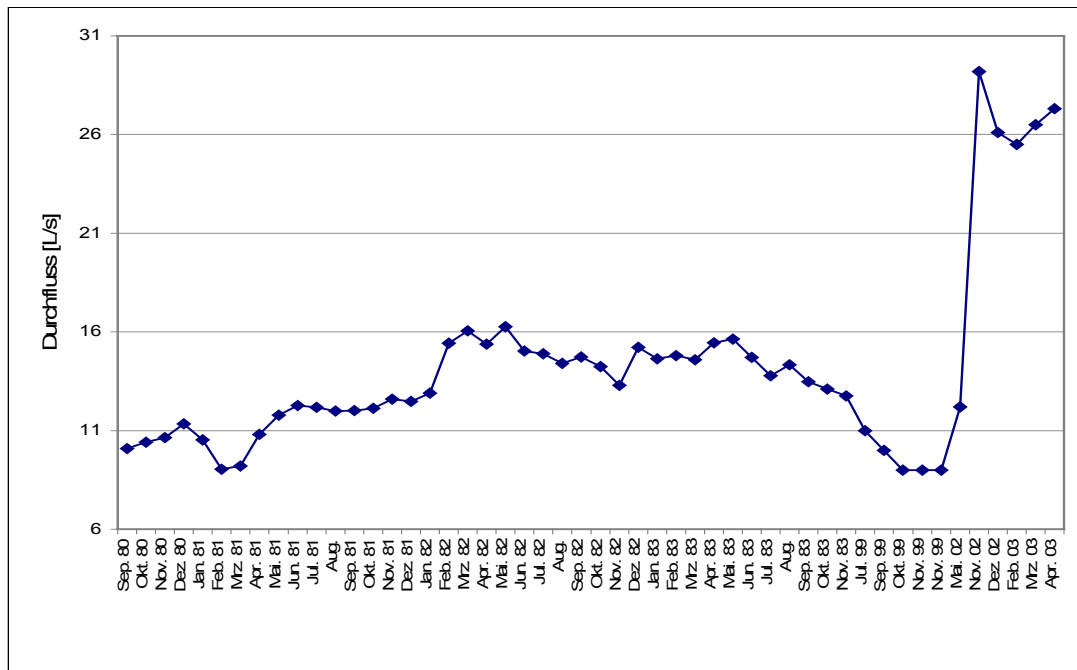


Abb. 6: Gemessene Durchflüsse am Stollenmundloch (PFEIFFER & WILKE 1984, GÖBKE 2000, Messwerte)

Zusammenhang Niederschlag und Durchfluss

Ein wichtiger Aspekt für die Fragestellung der Verringerung des Durchflusses am Stollenmundloch ist der Zusammenhang zwischen Niederschlag und Durchfluss. Über den Vergleich dieser beiden Größen miteinander können Aussagen über die Versickerung des Niederschlagswassers getroffen werden. Weiterhin kann über den Niederschlag und den Durchfluss die Größe des oberirdischen Einzugsgebietes abgeschätzt werden.

Die Gegenüberstellung des Verhaltens von Niederschlag und dem Durchfluss am Stollenmundloch erfolgt in der Abbildung 7. Dabei wurden die an der meteorologischen Station Gernrode aufgezeichneten Niederschläge + 10 % Korrektur verwendet. Die Korrektur der Niederschlagsdaten erfolgte, da der mittlere jährliche Gesamtfehler in Deutschland bei etwa 10 % liegt. Bei der Betrachtung des Verhaltens der beiden Größen ist kein Zusammenhang erkennbar. Während bei dem Niederschlag deutliche jahreszeitliche Schwankungen zu verzeichnen sind, ist der Durchfluss wie oben beschrieben in den ersten Jahren relativ konstant und unabhängig von der Jahreszeit. Die Unabhängigkeit gegenüber der Jahreszeit wird anhand der Verteilung der Durchflüsse deutlich, welche zum Teil das ganze Jahr über relativ konstant sind. Im Jahre 2002 ist jedoch eine Veränderung, d.h. eine starke Zunahme des Durchflusses am Stollenmundloch zu beobachten. Inwieweit der starke Anstieg des Durchflusses im Jahr 2002 mit dem Niederschlag zusammen hängt kann anhand dieser Untersuchung nicht erklärt werden, da von den Jahren

2002 und 2003 keine Niederschlagswerte vorhanden sind. Da aber bei den vorhergehenden Jahren keinerlei Zusammenhang zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich das nicht geändert hat. Somit kann die Aussage von STOLLE (1984), wie in Kapitel 4.4.4 erwähnt, dass der am Stollenmundloch gemessene Durchfluss keine unmittelbare Abhängigkeit zum Niederschlagsgeschehen aufweist, bestätigt werden. Diese Unabhängigkeit der beiden Größen konnte auch statistisch bestätigt werden. Aufgrund dieser Aussagen ist anzunehmen, dass das Niederschlagswasser diffus versickert und eine relativ große Aufenthaltszeit besitzt.

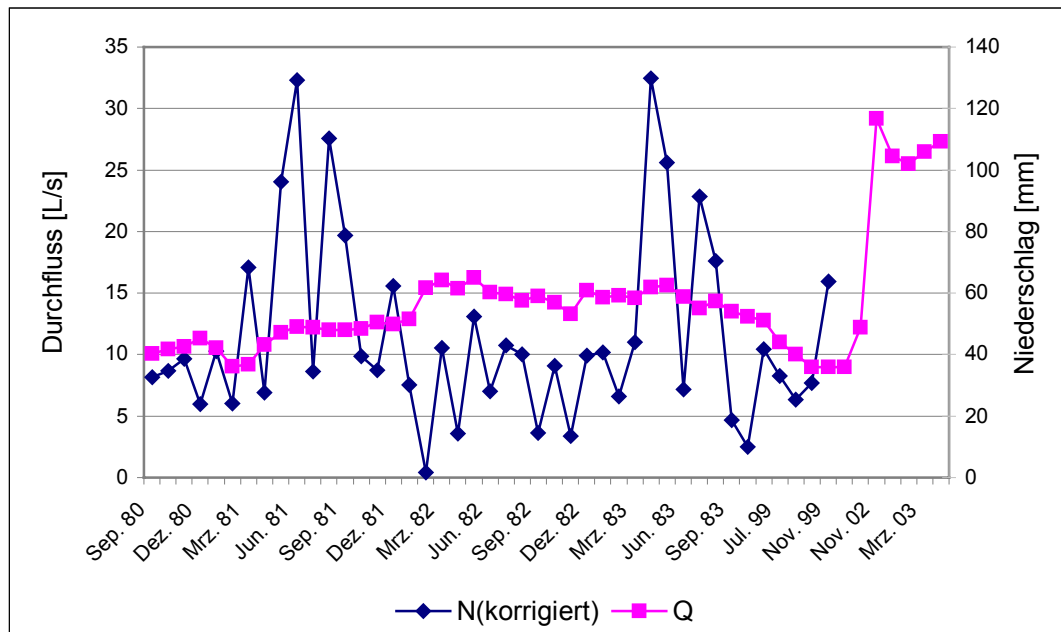


Abb. 7: Gegenüberstellung von Niederschlag und Durchfluss am Stollenmundloch (DEUTSCHER WETTERDIENST 1992, PFEIFFER & WILKE 1984, GÖBKE 2000, Messwerte)

Bei der Betrachtung der für dieses Gebiet angegebenen Grundwasserneubildung sowie des Abflusses am Stollenmundloch kann die Größe des oberirdischen Einzugsgebietes überschlagsmässig berechnet werden. Zur Berechnung wurden ein Durchfluss von 26,8 L/s sowie eine Grundwasserneubildung von 105 mm/a angenommen. Demzufolge ergibt sich für das Untersuchungsgebiet eine Fläche von ca. 8 km². Diese Größe des ermittelten oberirdischen Einzugsgebietes ist bei der Betrachtung des Untersuchungsgebietes (Anlage 1) sehr groß und als eher unwahrscheinlich zu betrachten. Demzufolge kann das Wasser, welches am Stollenmundloch austritt, nicht nur vom Sickerwasser gespeist werden. Auch die Pingen, welche einen schnelleren Eintritt des Niederschlagswassers in das Grubengebäude ermöglichen, weisen nur eine Fläche von ca. 0,002 km² auf (Kap. 4.4.5).

4.4.7 Einfluss stark mineralisierter Wässer

In diesem Kapitel soll der mögliche Einfluss stark mineralisierter Wässer auf das Grubenwasser untersucht werden. Solch ein Einfluss ist aufgrund der in Kapitel 6 beschriebenen Grubenwasserchemie durchaus denkbar. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle darauf eingegangen und somit der Auswertung der Wasserbeschaffenheit im Untersuchungsgebiet vorgegriffen.

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden mehrere Mineralwässer aus der näheren Umgebung mit dem Grubenwasser zu Beginn des Bergbaus („früheren“ Grubenwasser) über eine hydrogeochemische Modellierung gemischt und mit dem Grubenwasser vom 22.10.2002 verglichen. Eine chemische Zusammensetzung des Grubenwassers zu Beginn des Bergbaus (1979) wurde aus dem hydrogeologischen Gutachten von PFEIFFER & WILKE (1984) entnommen.

Die hydrogeochemische Modellierung wurde mit Hilfe des Programms PHREEQC mit dem Datensatz WATEQ4F durchgeführt wurde. Für die Modellierung notwendige chemische Zusammensetzungen einiger Mineralwässer am Harznordrand wurden aus der Literatur (EGERTER 1976) entnommen. Diese sind in Anlage 6 zusammenfassend dargestellt. Es handelt sich um die Analysen folgender Mineralbrunnen:

- Schwefelbrunnen Altenbrak: Na-Ca-Cl-Wasser
- Harzer Mineralbrunnen Gernrode: Ca-SO₄-Wasser
- Waldquelle Stecklenberg: Ca-Na-Cl-Wasser
- Hubertusbrunnen Bad Suderode: Ca-SO₄-HCO₃-Wasser
- Mineralbrunnen Blankenburg: Ca-Mg-SO₄-HCO₃-Wasser
- Mineralbrunnen Darlingerode: Ca-Na-SO₄-Cl-Wasser
- Siebenspringquelle Thale: Ca-Na-Cl-SO₄-HCO₃-Wasser
- Behringer Brunnen Bad Suderode: Na-Ca-Cl-Wasser
- Chlorcalciumquelle Thale: Na-Ca-Cl-Wasser

Zusätzlich zu diesen Analysen wurde aus dem Calciumsole-Heilbad in Bad Suderode eine Probe genommen und analysiert. Diese ist in der Anlage 6 unter „Bad Suderode“ aufgeführt und ist anhand der Konzentrationen dem Na-Ca-Cl-Typ zuzuordnen. Wie oben erwähnt wurden die Wässer dieser Mineralbrunnen mit dem „früheren“ Grubenwasser (Anlage 6) gemischt. Dabei kann mit Hilfe von PHREEQC das Mischungsverhältnis variiert werden, was für eine Abschätzung der Menge des zufließenden hoch mineralisierten Wassers notwendig ist.

Die Mischung der Wässer miteinander führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Es wurden zum Teil Übereinstimmungen bei unterschiedlichen Wasserinhaltsstoffen festgestellt, die je nach Mischungsverhältnis unterschiedlich stark variieren (Anlage 7). In den folgenden Abschnitten soll wegen der Übersichtlichkeit getrennt auf die Mischungsergebnisse mit den einzelnen Mineralbrunnen eingegangen werden.

Schwefelbrunnen Altenbrak

Das Mischen des „früheren“ Grubenwassers mit dem Wasser des Schwefelbrunnens ergab bei Ammonium, Fluorid, dreiwertigem Eisen, Kalium und Nitrit Konzentrationen, die mit denen des heutigen Grubenwassers vergleichbar sind. Der Anteil des Mineralwassers, welcher für das Erreichen dieser Konzentrationen nötig ist, schwankt jedoch bei den einzelnen Wasserinhaltsstoffen. So ist die Konzentration von Nitrit und Fluorid bei einem Mineralwasser-Anteil von 10 bis 15 % zu erwarten, während der Anteil zum Erreichen der Ammoniumkonzentration im Bereich von 20 % liegt. Bei einem Mischungsverhältnis Mineralwasser zu „früherem“ Grubenwasser von 3:10 würden die Konzentrationen von dreiwertigem Eisen und Kalium im Bereich von denen des heutigen Grubenwassers liegen.

Harzer Mineralbrunnen Gernrode und Waldquelle Stecklenberg

Die Mischung des „früheren“ Grubenwassers mit dem stark mineralisierten Wasser aus Gernrode sowie mit dem Wasser der Waldquelle Stecklenberg ergab übereinstimmende Konzentrationen an Fluorid und Kalium. Dabei waren die Fluoridkonzentrationen bei einem Anteil des hoch mineralisierten Wassers von 15 % mit dem heutigen Grubenwasser identisch, während bei Kalium ein Anteil von 30 % nötig war. Bei den anderen Wasserinhaltsstoffen, welche in der Anlage 6 und 7 aufgeführt sind, konnte keinerlei Übereinstimmung festgestellt werden.

Hubertusbrunnen Bad Suderode

Die Mischung des Wassers aus dem Hubertusbrunnen von Bad Suderode und dem „früheren“ Grubenwasser ergab bei dem Vergleich mit dem heutigen Grubenwasser eine Übereinstimmung bei den Konzentrationen von Fluorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat. Auch hier sind die Übereinstimmungen bei unterschiedlichen Anteilen des stark mineralisierten Wassers zu verzeichnen. Während die Sulfatkonzentrationen bei einem Anteil von ca. 5 bis 10% übereinstimmen, ist bei Fluorid und Nitrat ein Anteil von 15 % nötig. Übereinstimmende Konzentrationen von Phosphat werden sogar erst bei einem Anteil von 30 % des stark mineralisierten Wassers erreicht.

Mineralbrunnen Blankenburg

Das Wasser des Mineralbrunnens Blankenburg hätte mit seiner Wasserchemie nur einen geringen Einfluss auf die Grubenwasserchemie. Dies betrifft vor allem die Konzentrationen an Fluorid, dreiwertigem Eisen, Kalium und Sulfat, wobei die Konzentrationen stark von dem Anteil des mineralisierten Wassers bzw. des „früheren“ Grubenwassers abhängen.

Bei einem Mischungsverhältnis des mineralisierten Wassers gegenüber dem „früheren“ Grubenwasser von 5:95 weist dieses Wasser die Sulfat-Konzentrationen des Grubenwassers auf, bei einem Verhältnis von 15:85 die Fluorid-

Konzentrationen. Beim dreiwertigen Eisen und Kalium werden vergleichbare Gehalte bei einem Mischungsverhältnis von 40:60 erreicht.

Mineralbrunnen Darlingerode

Das Wasser des Mineralbrunnens Darlingerode weist hinsichtlich Fluorid, dreiwertigem Eisen, Kalium, Nitrat sowie Sulfat vergleichbare Konzentrationen gegenüber dem heutigen Grubenwasser auf. Wie bei dem Wasser von Blankenburg, werden die Sulfatkonzentrationen des Grubenwassers bei einem Anteil von 5 % mineralisiertem Wasser erreicht und Fluoridkonzentrationen bei 15 %. Ebenfalls bei einer Zumischung von 15 % mineralisiertem Wasser zu dem „früheren“ Grubenwasser werden gleichartige Konzentrationen von Kalium und Nitrat erreicht. Nimmt die Menge des mineralisierten Wassers zu (ca. 30 %), dann werden entsprechende Konzentrationen an dreiwertigem Eisen erreicht.

Siebenspringquelle Thale

Die Mischung des „früheren“ Grubenwassers mit dem mineralisierten Wasser der Siebenspringquelle aus Thale ergab übereinstimmende Konzentrationen an Fluorid, Kalium, Nitrat und Sulfat. Dabei waren die Fluorid- sowie Kaliumkonzentrationen bei einem Anteil des hoch mineralisierten Wassers von 15 % mit dem heutigen Grubenwasser identisch, während bei Sulfat 30 % des mineralisierten Wassers nötig sind. Die Konzentrationen an Nitrat werden schon bei einem sehr geringen Einfluss (5 %) des mineralisierten Wassers erreicht.

Behringer Brunnen Bad Suderode

Bei einer Mischung mit dem Wasser des Behringer Brunnen aus Bad Suderode wird, im Gegensatz zu den anderen bisher besprochenen mineralisierten Wässern, eine mit dem Grubenwasser vergleichbare Konzentration an Chlorid und Calcium erreicht. Weiterhin ist ein Einfluss in Bezug auf die Konzentrationen an Fluorid (15 %-iger Anteil), dreiwertigem Eisen (40 %-iger Anteil) sowie Kalium (5 %-iger Anteil) je nach Anteil des mineralisierten Wassers zu erkennen. Die Chloridkonzentration des Grubenwassers wird bei einem Anteil des mineralisierten Wassers von 15 bis 20 % erreicht. Steigt der Anteil des mineralisierten Wassers auf ca. 30 % an, werden vergleichbare Calciumkonzentrationen erreicht.

Calciumsole-Heilbad Bad Suderode

Das Wasser der Calciumsole in Bad Suderode wurde am 24.04.2003 beprobt. Die Mischung dieses Wassers mit dem „früheren“ Grubenwasser ergab wie auch bei dem Wasser des Behringer Brunnen eine Übereinstimmung bei der Konzentration an Calcium und Chlorid. Die vergleichbaren Konzentrationen an diesen Parametern werden ebenfalls bei einem Anteil des mineralisierten Wassers von 30 % (Calcium) bzw. 15 bis 20 % (Chlorid) erreicht. Weiterhin stimmen die Konzentrationen von Ammonium (40 %-iger Anteil), Fluorid (20 %-iger Anteil) sowie dreiwertigem Eisen

(25 %-iger Anteil) je nach Anteil des mineralisierten Wassers mit den Konzentrationen des Grubenwassers überein.

Chlorcalciumquelle Thale

Das Wasser der Chlorcalciumquelle in Thale führt bei einer Mischung mit dem „früheren“ Grubenwasser zu annähernd gleichen Konzentrationen an Calcium, Chlorid, Natrium und Fluorid, wie sie im heutigen Grubenwasser vorliegen. Diese Konzentrationen sind auch hier von dem Anteil des Wassers der Chlorcalciumquelle abhängig. Während nahezu übereinstimmende Na-Konzentrationen schon bei einem Anteil von 5 % des mineralisierten Wassers vorliegen, ist bei Chlorid und Fluorid ein Anteil von 15 % notwendig. Die Ca-Konzentrationen zeigen eine Übereinstimmung, wenn sich der Anteil des Wassers der Chlorcalciumquelle auf ca. 25 % erhöht.

Neben dem Konzentrationsvergleich wurde ein möglicher Einfluss der stark mineralisierten Wässer anhand einer Clusteranalyse überprüft. Die Ergebnisse sind der Anlage 8 dargestellt. Die Clusteranalyse wurden mit Calcium, Chlorid, Hydrogenkarbonat, Natrium und Sulfat durchgeführt. Die Verwendung anderer Elemente in der Clusteranalyse führte zu unbrauchbaren Ergebnissen. Aus der Anlage 8 wird ersichtlich, dass durch den Einfluss der Calciumsole aus Bad Suderode, des mineralisierten Wassers des Behringer Brunnens sowie der Chlorcalciumquelle in Thale ein Wasser entsteht, welches dem heutigen Grubenwasser am ähnlichsten ist. Dabei liegt der Anteil des stark mineralisierten Wassers zwischen 15 und 30 %.

Zusammenfassend kann anhand des durchgeführten Konzentrationsvergleiches und der Clusteranalyse festgehalten werden, dass der Einfluss dreier Wässer am wahrscheinlichsten ist. Mit Hilfe der drei Wässer sind die hohen Gehalte an Calcium und Chlorid im Grubenwasser erklärbar. Dabei handelt es sich um das Wasser des Behringer Brunnen, das Wasser der Chlorcalciumquelle aus Thale sowie dem Wasser der Calciumsole aus Bad Suderode. Bei der Betrachtung des Wassertyps dieser drei Wässer fällt auf, dass sie alle drei demselben Typ zuzuordnen sind. Es handelt sich dabei um den Na-Ca-Cl-Typen.

Wie bereits oben erwähnt bieten Falten, Brüche und Störungen im Harzrandgebiet Wanderwege für diese Wässer über weite Räume. Im Bereich des Behringer Brunnens, welcher im Kontaktbereich zwischen Paläozoikum und Ramberg-Granit liegt, ist das Gebirge zum Beispiel von NNW-verlaufenden Quer-Abschiebungen durchsetzt. Diese können mögliche Wasserwegsamkeiten und Verbindungen zum Grubenwasser darstellen. Bei einer genauen Ortung dieser möglichen Zutrittsstellen wäre eine Verminderung des Durchflusses am Stollenmundloch möglich. Aus dem Konzentrationsvergleich geht eine Verminderung des Durchflusses am Stollenmundloch um ca. 10 – 20 % hervor, während bei der Clusteranalyse je nach mineralisiertem Wasser eine Verminderung zwischen 15 und 30 % erreicht werden könnte. Damit man gesicherte Ergebnisse erhält bzw. eine genaue Ortung der Zutrittsstelle des mineralisierten Wassers möglich ist, wären noch genauere

Untersuchungen (z.B. Tracer-Versuche, geophysikalische Messungen) notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich waren.

5 Untersuchung der Wasserbeschaffenheit

5.1 Auswahl der Probenahmestellen

In Weiterführung der Studien von Sylvana Tamme wurde die Wasserbeschaffenheit des austretenden Grubenwassers aus dem Hagental-Stollen über die Wintermonate untersucht. Die Wasserbeprobung im Untersuchungsgebiet erfolgte hinsichtlich der physikochemischen Eigenschaften. Im Abstand von vier Wochen wurde jeweils über einen längeren Zeitraum (von Oktober 2002 bis Mai 2003) beprobt. Weiterhin wurde der Einfluss des Grubenwassers auf den Steinbach über die Wintermonate untersucht. Um ein repräsentatives Ergebnis erzielen zu können, wurden die Messpunkte aus den vorangegangenen Studien integriert. Dabei wurden die Messpunkte so festgelegt, dass wasserchemischen Änderungen im Verlauf des Baches erfasst werden. An jedem Messtag wurden die Vor-Ort-Parameter bestimmt und Proben für die spätere Laboranalyse entnommen.

In der folgenden Abbildung ist die Lage der einzelnen Messpunkte im Untersuchungsgebiet dargestellt. Alle Messpunkte befinden sich im Wald-einzugsgebiet, ausgenommen MP 6. Dieser befindet sich in der Ortschaft Gernrode.

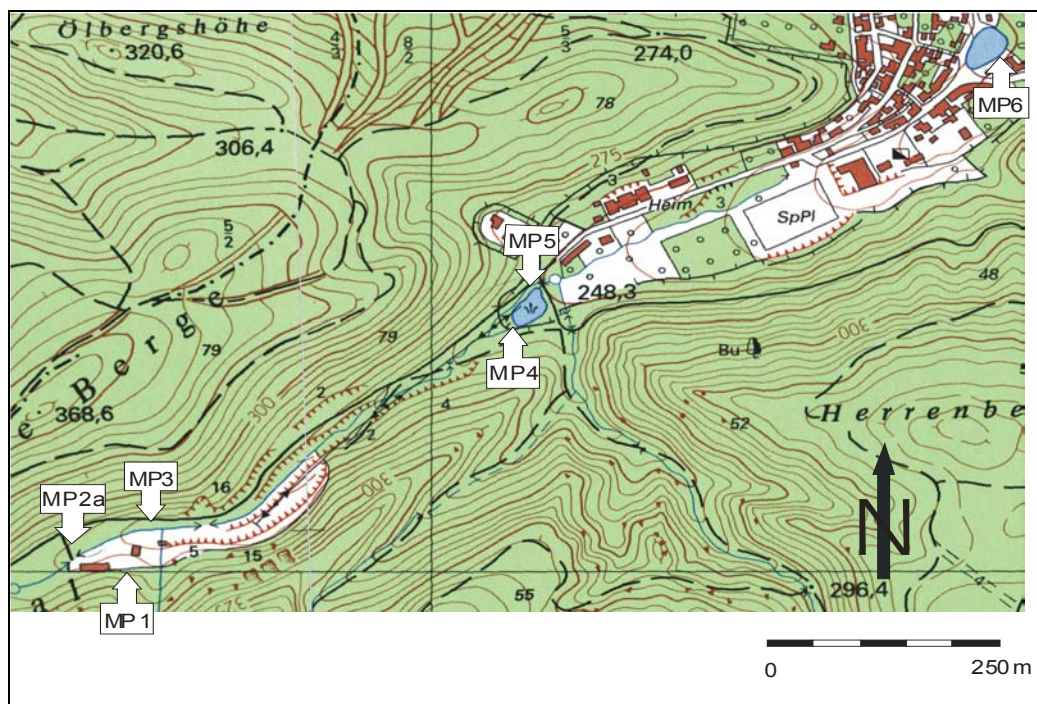


Abb. 8: Übersicht der einzelnen Messpunkte im Untersuchungsgebiet

Der erste Messpunkt (MP 1, Abb. 9) befindet sich am Stollenmundloch, im südwestlichen Teil des Untersuchungsgebietes. Dort tritt das Grubenwasser aus einer kleinen Öffnung am vermauerten Stollenausgang aus. Wie aus Abbildung 9 ersichtlich wird kann eine starke ockerfarbene Krustenbildung festgestellt werden.



Abb. 9: Austritt des Grubenwassers aus dem Stollenmundloch

Nachdem das Wasser aus dem Stollenmundloch ausgetreten ist, fließt es über eine Rösche in ein kleines Absetzbecken. Anschließend fließt es in einem unterirdischen Rohr ca. 45 m bis zu einer natürlichen Kaskade. An dieser Stelle tritt das Grubenwasser erneut an die Erdoberfläche und strömt ca. 5 m einen Abhang (natürliche Kaskade) hinunter. Am Fuße des Abhanges befindet sich eine 120 m² große Fläche, wodurch die Fließgeschwindigkeit des Wassers vermindert wird. Nachdem das Grubenwasser diese Fläche durchflossen hat, mündet es in den unbelasteten Steinbach („Hagentalbach“).

Der Messpunkt MP 3 befindet sich kurz vor dem Zusammenfluss (Abb. 10). Diese Stelle wurde in der vorangegangenen Studie gewählt, um einen möglichen Einfluss des natürlichen Gefälles sowie einen möglichen Einfluss der Verweilfläche und der Kaskade untersuchen zu können.



Abb. 10: Messstelle MP 3 vor dem Zusammenfluss mit dem Steinbach

Die wasserchemische Untersuchung des unbeeinflussten Steinbaches wurde oberhalb des Zusammenflusses an einer kleinen Brücke (MP 2a, Abb. 11) durchgeführt.



Abb. 11: Messstelle MP 2a, Steinbach mit einem natürlichen Überlauf

In Abbildung 10 ist deutlich die Einleitstelle des Grubenwassers in den Steinbach zu erkennen. Hier tritt, bedingt durch Ausfällungsreaktionen, eine deutliche Färbung des Bachbettes auf.

Ab dem Zusammenfluss fließt der Bach in einem natürlichen Bett ca. 500 m, bis er in den Mensingteich mündet. In Abbildung 12 ist die Messstelle MP 4 dargestellt, welche sich im (Ein-)Mündungsbereich des Mensingteiches befindet.

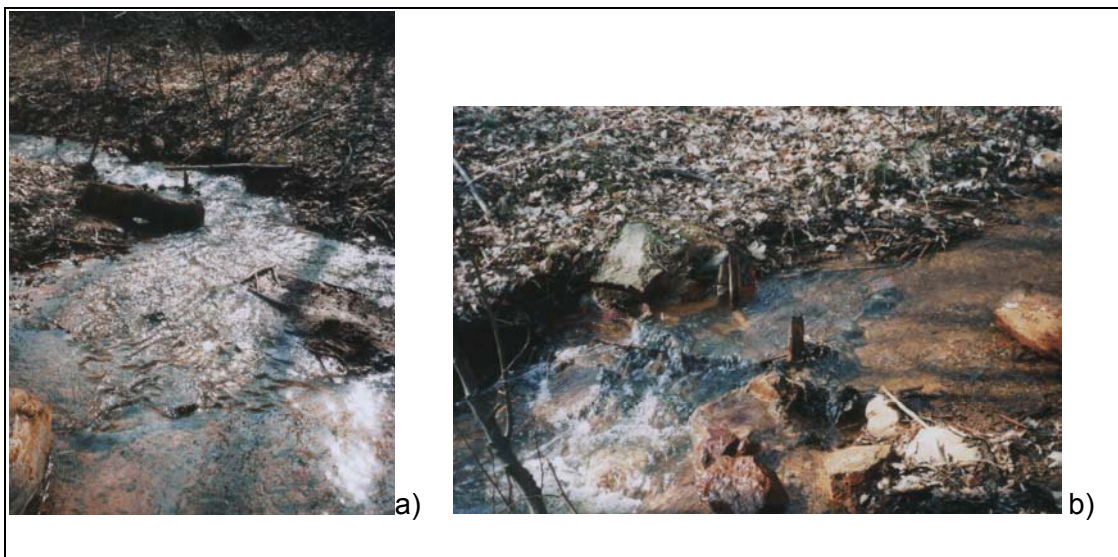


Abb. 12: a) Einmündungsbereich des Steinbaches in den Mensingteich

b) Messstelle MP 4

Kurz vor der Einmündung teilt sich der Bach. Zirka ein Drittel des Bachwassers fließt am Teich vorbei. Der überwiegende Teil (zwei Drittel) des Wassers durchfließt jedoch den Mensingteich.

In Höhe der Messstelle MP 5 (Abb. 13) fließt das am Teich vorbeiströmende und das aus dem Teich kommende Wasser wieder zusammen. Das aus dem Teich fließende Wasser weist hierbei eine höhere Verweilzeit von ca. 1 – 5 Stunden auf.

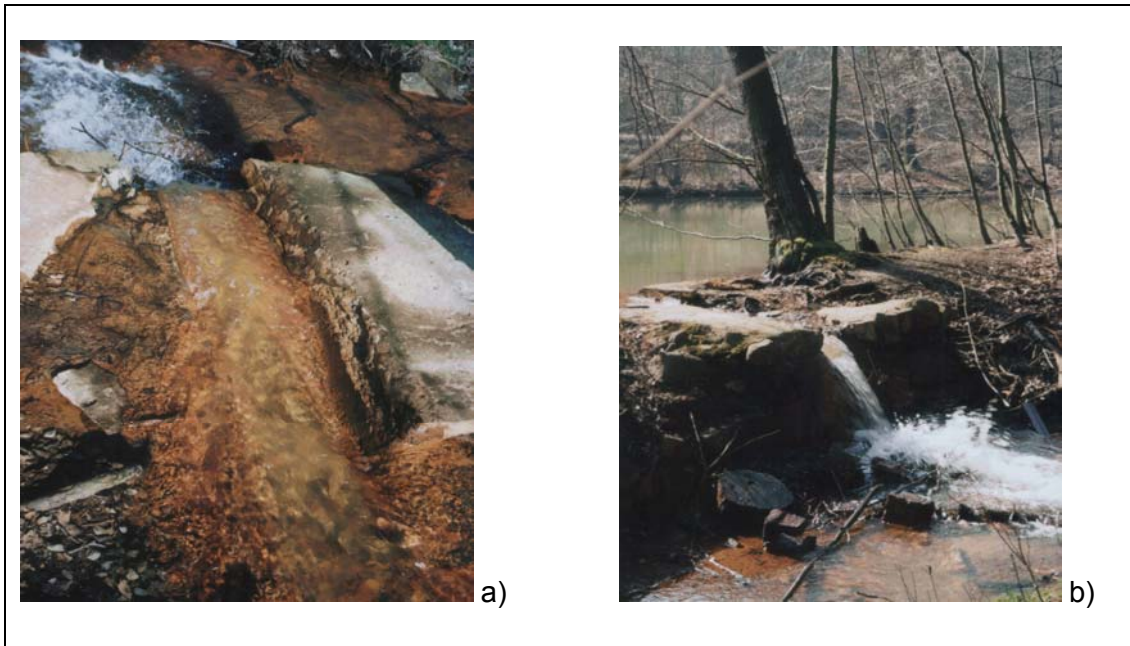


Abb. 13: Messstelle MP5, Abfluß des Mensingteiches

In Abbildung 13 a ist der schmale Abfluß des Mensingteiches zu sehen, dem sich ein kleiner natürlicher Wasserfall anschließt. Abbildung 13b zeigt ebenfalls den Abfluß des Teiches sowie den oben beschriebenen Zusammenfluß des Teichwassers mit dem vorbeiströmenden Wasser.

Nach dem Abfluß des Mensingteiches fließt das Wasser in seinem natürlichen Bett in Richtung Ortschaft. In Höhe des Sportplatzes wird das Wasser unterirdisch über ein Rohrsystem zum Hagenteich geleitet. Die genaue Zuflussstelle in den Hagenteich konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. An dem Abfluß des Teiches wurde Messstelle MP 6 gelegt. Dort erfolgten die letzten Analysen vor Ort bzw. die letzte Probenentnahme (siehe Abb. 14). Die Durchflussmessungen in Höhe des Sportplatzes sowie unterhalb der Messstelle MP6 ergaben einen Wasserverlust zwischen 8 und 40 %, wobei dieser, aufgrund des unterirdisch verlegten Rohrsystems, von der Stärke des Durchflusses abhängig ist. Je stärker der Durchfluss, desto größer ist der Verlust.

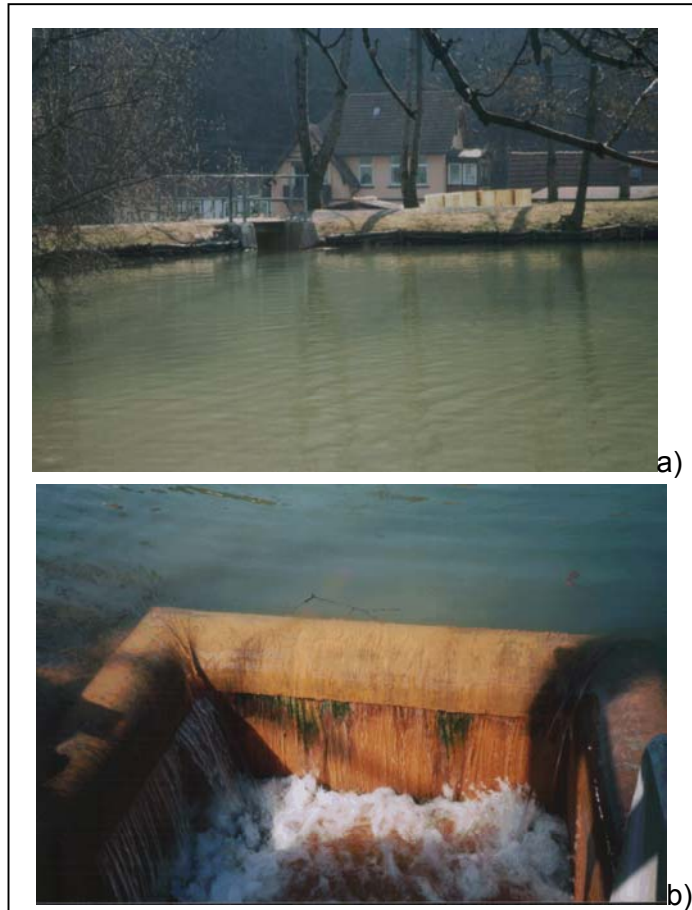


Abb. 14: a) Ausfluß des Hagenteiches (hintere Bildmitte)
b) Messstelle MP6 am Ausfluss des Hagenteiches

Die Beeinflussung des Wassers im Steinbach konnte über den gesamten oberirdischen Verlauf optisch gut registriert werden. Das Grubenwasser führt ab seiner Einleitung zur ockerfarbenen Färbung des Wassers sowie zur Färbung der Bachbetten.

5.2 Vor-Ort-Analytik

Um aussagekräftige Ergebnisse erhalten zu können wurden folgende physikalische und chemische Parameter vor Ort bestimmt:

- Wassertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
- pH-Wert [1]
- elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
- Gesamtmineralisation [ppm]
- Redoxpotential [mV]
- Sauerstoffgehalt [%], [mg/L]
- Säure- und Basenkapazität [mol/L]

Eine Bestimmung dieser Parameter ist vor Ort notwendig, da es durch biochemische und chemische Reaktionen zu Verfälschungen bzw. Veränderungen

hinsichtlich der Konzentration kommen kann. Besonders die Reaktion mit Tageslicht, Sauerstoff und Kohlendioxid aus der Umgebungsluft machen die sofortige Bestimmung der oben aufgeführten Größen notwendig. Um die Messfehler auf ein Minimum zu reduzieren wurde bei der Vor-Ort-Analytik, vor jeder Messreihe eine Kalibrierung der Messgeräte (mit Hilfe spezifischer Pufferlösung) durchgeführt.

Die Konzentrationen an Eisen (gesamt), Eisen (II), Nitrat, Phosphat, Nitrit, Silizium und Ammonium wurden mit Hilfe eines mobilen Labors (HACH Photometer „Odyssey“) bestimmt. Um die oben beschriebenen Reaktionen einschränken zu können wurden die Proben bis zur Analyse 2 bis 3 Stunden dunkel und kühl gelagert.

5.2.1 Temperatur

Die Löslichkeit von festen Stoffen und Gasen sowie die Geschwindigkeiten aller chemischen und biologischen Reaktionen (z.B. Zunahme der Löslichkeit mit der Temperaturerhöhung) sind temperaturabhängig. Aus diesem Grund ist die Feststellung der Wassertemperatur während der Probenahme von großer Bedeutung.

Die Temperaturmessung erfolgte mit dem MYRON L Ultrameter TM von Portakit PKU (Graduierung 0,1 °C). Im Zusammenhang mit der Temperaturmessung erfolgten die Messungen der Leitfähigkeit, des Redoxpotentials, der Gesamtmineralisation sowie des pH-Wertes.

5.2.2 pH-Wert

Als pH-Wert wird der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität in Lösungen bezeichnet:

$$\text{pH} = -\log \{ \text{H}^+ \} \quad (14)$$

Der pH-Wert ist somit von den $\{ \text{H}^+ \}$ - und $\{ \text{OH}^- \}$ -Ionenaktivitäten abhängig. In neutralen Lösungen ist die Konzentration an $[\text{H}^+]$ - und $[\text{OH}^-]$ -Ionen gleich, sie haben einen pH-Wert von 7,0. In sauren Lösungen nimmt die $[\text{H}^+]$ -Ionenkonzentration zu, der pH-Wert wird größer als 7,0. Umgekehrt ist es in basischen Lösungen, hier nimmt die $[\text{H}^+]$ -Ionenkonzentration ab, dass heißt der pH-Wert wird kleiner als 7,0.

Der pH-Wert beeinflusst die Löslichkeit und die Ionenkonzentration vieler Stoffe im Wasser. Nur wenige Ionen, wie die des Natriums, Kaliums, Nitrats und des Chlorids, bleiben über fast alle pH-Stufen gleich löslich. Die Löslichkeiten der meisten Metall-Ionen hängen dagegen stark vom pH-Wert ab. Dazu gehören vor allem Elemente, die je nach Reaktionspartner als Base oder auch als Säure reagieren können (amphotere Elemente). Diese Verbindungen sind in saurem Milieu leicht löslich und fallen bei steigendem pH-Wert als Hydroxid oder Salz aus. Bei fortschreitender Alkalisierung (steigendem pH-Wert) gehen sie unter Bildung von basischen

Komplexen wieder in Lösung (HÖLTING 1995). Durch den Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Stoffen können erste Aussagen über die Wasserbeschaffenheit getroffen werden. Weiterhin gibt er Hinweise auf die Wassergüte, die Wirkung des Wassers auf Flora und Fauna und er ist ein Maß für den Grad der Aggressivität des Wassers gegenüber Baustoffen (SCHWEDT 1995).

Die pH-Wert-Messung erfolgte mit dem MYRON L Ultrameter TM von Portakit PKU. Es handelt sich um ein elektrometrisches Messverfahren, welches auf der Messung elektrischer Potentialdifferenzen im Wasser beruht. Für die Messung ist eine Elektrode notwendig, deren Potential von der Wasserstoffionenaktivität abhängt. Meist wird dazu eine Glaselektrode verwendet, die mit einem Elektrolyt von konstantem pH-Wert (Innenelektrolyt) gefüllt ist, so dass ihr Potential nur vom pH-Wert der Messlösung (Außenelektrolyt) abhängt. Bei diesem Messverfahren wird immer nur die Potentialdifferenz zwischen Messelektrode (Glaselektrode) und Bezugslektrode (Silber/Silberchloridelektrode) gemessen.

5.2.3 Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt nimmt bei der Beurteilung der Gewässergüte eine zentrale Stellung ein. Sein Gehalt ist entscheidend für biochemische Vorgänge in natürlichen Gewässern. Er wird in mg/L Sättigungskonzentration und in Prozent Sättigungskonzentration angegeben. Die Sättigungskonzentration in mg/L ist besonders von der Wassertemperatur, dem Luftdruck sowie vom Salzgehalt des Wassers abhängig. Bei steigender Temperatur und/oder steigendem Salzgehalt sinkt die Sättigungskonzentration, bei steigendem Luftdruck hingegen wird sie größer. Die Sättigungskonzentration in % ist von diesen Einflussgrößen unabhängig.

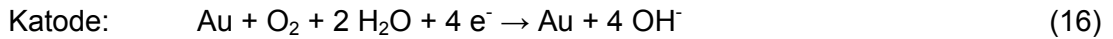
Die Sauerstoffbilanz eines Gewässers ergibt sich aus:

- Zufuhr Sauerstoff:
 1. Atmosphäre
 2. Photosynthese
 3. allochthone Zufuhr (Mischung durch Zuflüsse)
- Verbrauch Sauerstoff:
 1. Biologische Oxidation
 2. Abbau und Mineralisation organischer Stoffe (Destruktion)
 3. Entgasung in die Atmosphäre

Die Analyse des Sauerstoffes vor Ort erfolgte elektrometrisch, mit Hilfe des Oximeters WTW OXI 320. Das Messverfahren beruht auf dem Prinzip der amperometrischen Messzelle nach CLARK. Als Elektrodensystem dienen eine Ag-Anode und eine KCl-Gel-Katode (CLARK-Sensor). Der Sauerstoff wird an einer Arbeitselektrode (Ag-Anode) elektrochemisch reduziert, wobei sich die in Gleichung 15 und 16 aufgeführten Teilreaktionen abspielen.

Die Elektroden selber, sind durch eine sauerstoffselektive Folienmembran vom zu messenden Medium getrennt. Der durch die Membran diffundierende Sauerstoff

erzeugt einen seiner Konzentration proportionalen Strom, der vom Gerät angezeigt wird.



Da durch die Katodenreaktion Sauerstoff verbraucht wird, muss für die Messung eine Mindestanströmung des Sensors gewährleistet sein. Bei Messungen in Fließgewässern stellt dies kein Problem dar. In stehenden Gewässern oder im Labor kann es, durch die notwendige Bewegung der Messelektrode, zu Verfälschungen der Ergebnisse kommen (PFEIFFER & PECHER 1997).

5.2.4 Redoxpotential

Redoxreaktionen spielen eine wichtige Rolle für alle Wechselwirkungsprozesse in aquatischen Systemen. Sie bestehen aus den beiden Teilreaktionen Oxidation und Reduktion und können durch den Sauerstoff- und Elektronentransfer charakterisiert werden. Bei diesen Reaktionen finden Elektronenübergänge statt. Freie Elektronen treten bei den Reaktionen nicht auf, es können nur Oxidationsreaktionen gekoppelt mit Reduktionsreaktionen stattfinden. Bei Redoxreaktionen stellt sich ein Potential ein, dessen Betrag von dem jeweiligen Redoxpartner abhängig ist (HÖLTING 1996). In welche Richtung und wie schnell der Prozess abläuft, ist von der Menge der frei werdenden Energie abhängig. Je mehr das Gleichgewicht $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + \text{e}^-$ auf der oxidierenden Seite liegt, desto stärker elektronegativer ist das Potential. Das heißt, je negativer (positiver) das Potential ist, desto stärker ist die reduzierende (oxidierende) Wirkung.

In Fließgewässern wird das Redoxpotential durch die Anwesenheit oxidierbarer organischer Stoffe und durch den verfügbaren Sauerstoffanteil bestimmt. Somit ist eine Abnahme des Redoxpotential durch Sauerstoff zehrende Prozesse begründet.

Die Redoxspannung sollte lediglich als Anhaltspunkt für das Vorhandensein aerober oder anaerober Prozesse herangezogen werden. Dabei können die Verhältnisse im aquatischen System, je nach gemessener Redoxspannung, wie folgt beschrieben werden:

- Aerobe Verhältnisse im Wasser: positive Redoxspannung gemessen
- Anaerobe Verhältnisse im Wasser: negative Redoxspannung (unter -200 mV) gemessen
- Übergangsverhältnisse: Werte zwischen 0 und -200 mV gemessen

Das Redoxpotential wurde mit dem MYRON L Ultrameter TM von Portakit PKU bestimmt. Das Messprinzip beruht darauf, dass eine in eine Lösung eingetauchte Elektrode entweder Elektronen aufnehmen oder abgeben kann. Die Aufnahme bzw. Abgabe der Elektronen ist von der Konzentration des Reduktions- bzw. Oxidationsmittels abhängig. An der Elektrode baut sich ein Potential auf, das der

Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit der Lösung entspricht. Über den ermittelten E_h -Wert (Redoxpotential) kann der Redoxzustand eines Stoffgemisches angegeben werden. Der E_h -Wert charakterisiert das in Volt ausgedrückte Potential eines Redoxsystemes, gemessen gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode.

Da die Redoxspannung definitionsgemäß auf das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode bezogen ist, wurden die gemessenen Werte um das Potential der Bezugselektrode korrigiert. Weiterhin ist festzuhalten, dass bei der Messung des Redoxpotentials nur ein Mischpotential gemessen wird. Es kann demnach nicht auf die Konzentration einzelner Redoxpaare geschlossen werden.

5.2.5 Elektrische Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation

Die elektrische Leitfähigkeit beruht auf der Eigenschaft eines Mediums/Stoffes einen elektrischen Strom zu leiten. Sie ist als reziproker Wert des elektrischen Widerstandes definiert. Für Lösungen stellt sie einen Summenparameter der gelösten dissoziierten Stoffe dar. Die in Ionen dissoziierten Inhaltsstoffe des Wassers verleihen ihm seine elektrische Leitfähigkeit. Diese ist abhängig von:

- der Temperatur des Wassers,
- der Konzentration des gelösten Stoffes, der Art seiner Dissoziation und dem Dissoziationsgrad sowie
- von der Wertigkeit und der Wanderungsgeschwindigkeit der gebildeten Anionen bzw. Kationen.

Bei gleicher Temperatur sind Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Wässer eine Funktion von Konzentration, Art und Wertigkeit der gelösten Ionen (MATTHESS 1994). Tabelle 6 stellt spezifische Leitfähigkeiten verschiedener Wässer sowie die gemessene Leitfähigkeit des Grubenwassers und des Steinbachwassers dar (PFEIFFER & PECHER 1997, SCHWEDT 1995).

Tab. 6: Spezifische und gemessene Leitfähigkeiten verschiedener Wässer (* aus PFEIFFER & PECHER 1997, SCHWEDT 1995; ¹Messwerte)

Art des Wassers	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
bidestilliertes Wasser *	0,3
Regenwasser *	5 bis 30
Süßwasser *	30 bis 100
Meerwasser *	45.000 bis 55.000
Wasser des Steinbaches ¹	160 bis 210
Grubenwasser aus dem Hagental-Stollen ¹	5.500 bis 5.800

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit dem MYRON L Ultrameter TM von Portakit PKU gemessen. Das Messprinzip beruht auf der Eigenschaft eines Lösungsmittels (Wasser) den elektrischen Strom zu leiten. Die Grundlage der Messung ist die

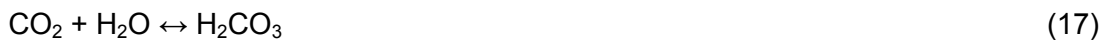
Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und ihre Elektrolyse an der Anode bzw. Kathode (PFEIFFER & PECHER 1997).

Die ermittelte elektrische Leitfähigkeit lässt aber keine Aussage über die Art der vorhandenen Ionen zu (SCHWEDT 1995). Wenn Salze durch elektrolytische Dissoziation als Ionen vorliegen kann über die gemessene elektrische Leitfähigkeit, ohne großen Aufwand, auf den Gesamtgehalt an gelösten Stoffen geschlossen werden. So entsprechen in Näherung 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bzw. 100 mS/m etwa 1.000 g/L gelöstem Feststoff (Abdampfrückstand der filtrierten Probe; DVWK, MERKBLÄTTER 227/1993).

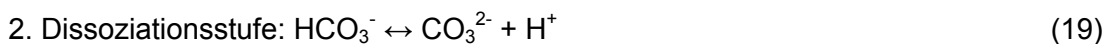
Des Weiteren steht die Gesamtmineralisation, die alle gelösten Feststoffe (total dissolved solids – TDS) einschließt, im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit. Die Gesamtmineralisation (TDS) wird in ppm oder g/L angegeben.

5.2.6 Säure- und Basenkapazität

Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht spielt bei natürlichen Wässern, insbesondere wegen der sehr guten Puffereigenschaften, eine große Rolle. Durch Lösung von CO_2 aus der Luft und Lösung von CO_2 , das bei der Umsetzung von organischer Substanz im A-Horizont des Bodens entsteht, wird im Wasser Kohlensäure gebildet (Glg. 17).



Die gebildete Kohlensäure dissoziiert in zwei Dissoziationsstufen in die Kohlensäurespezies HCO_3^- und CO_3^{2-} :



Der Anteil an H_2CO_3 kann, aufgrund seiner Konzentration von $\leq 0,01\%$, vernachlässigt werden. Somit kann anorganischer Kohlenstoff als CO_2 - Gasmolekül, als HCO_3^- und CO_3^{2-} -Ion auftreten.

In welchem Verhältnis die einzelnen Kohlensäurespezies im Wasser vorkommen, hängt vom jeweiligen pH-Wert ab (Abb. 15). Bei einem pH-Wert <4 ist nur CO_2 , zwischen pH-Wert 7-10 fast nur HCO_3^- und bei einem pH-Wert >10 überwiegend CO_3^{2-} vorhanden. Zusätzlich wird vorausgesetzt, dass die Konzentrationen anderer schwacher Säuren und Basen (aus anderen Puffersystemen) im Vergleich zur Kohlensäure und ihrer Anionen vernachlässigbar gering sind.

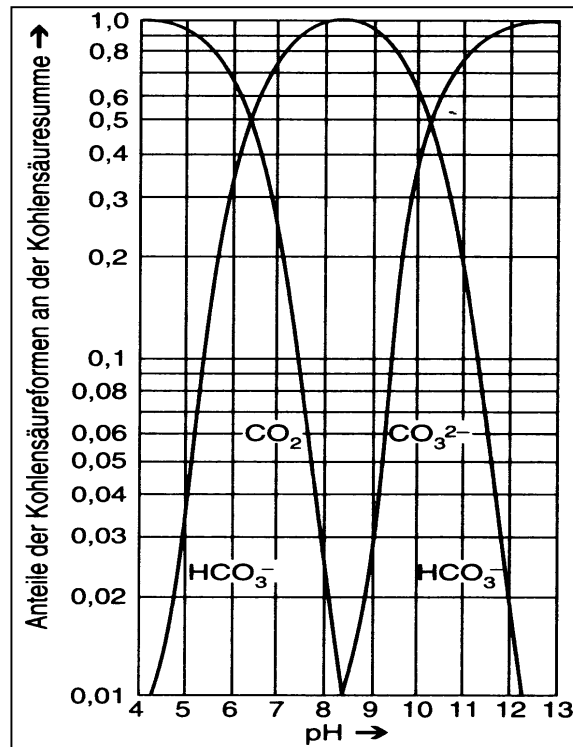


Abb. 15: Anteile von CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} bei 25 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert des Wassers (nach HABERER 1970, aus SCHWOERBEL 1999)

Die Bestimmung der Säure- und Basenkapazität dient in der Wasseranalytik als Grundlage zur Berechnung des gelösten Kohlendioxides, der Gehalte an Hydrogencarbonat- und Karbonationen sowie der Summe des anorganischen Kohlenstoffes (HÜTTER 1992, aus TAMME 2002). Mit Hilfe des Digitaltitrators (HACH Digitaltitrator) erfolgte die Bestimmung der Kohlensäurespezies (Säure- und Basenkapazität). Es konnten gelöste starke und schwache Basen maßanalytisch durch Titration mit einer starken Säure (0,1 N HCl) bestimmt werden. Starke und schwache Säuren wurden durch die Titration mit einer starken Base (0,1 N NaOH) bestimmt. Die Salzsäure bzw. Natronlauge wurde zu der Ausgangslösung (25 mL) dosiert und mit Hilfe des pH-Messgerätes (WTW pH 320) wurden die Änderungen des pH-Wertes gemessen.

Bei der Dosierung von Natronlauge wird bei einer bestimmten Konzentration ein Punkt erreicht, an dem das gesamte CO_2 umgesetzt ist. Der anorganische Kohlenstoff besteht nun (fast) ausschließlich aus Hydrogencarbonat. Der pH-Wert eines solchen Wassers liegt bei 8,2. Die Basenkapazität bis 8,2 ist daher ein Maß dafür, wie viel CO_2 die Probe enthalten hat.

Im Gegensatz dazu wird bei der Dosierung der Salzsäure ein Punkt erreicht, an dem das gesamte Hydrogencarbonat umgesetzt ist. Der anorganische Kohlenstoff besteht nun (fast) ausschließlich aus CO_2 . Der pH-Wert eines solchen Wassers liegt bei 4,3. Die Säurekapazität bis pH 4,3 ist ein Maß, wie viel Hydrogencarbonat die Probe enthalten hat.

5.2.7 Bestimmung der chemischen Vor-Ort-Parameter

Die Bestimmung der chemischen Vor-Ort-Parameter, d.h. der Eisen-, Nitrit-, Nitrat-, Ammonium-, Silikat- und Phosphatkonzentration, erfolgte am Tag der Probenahme an der filtrierten Wasserprobe. Die Filtration wurde mit einem Unterdruckfiltrationssystem (NAGELE-Filtergerät) durchgeführt, wobei die Filtergröße der Cellulose Acetat Filter 0,45 µm betrug. Aufgrund der zum Teil erhöhten Konzentrationen der zu bestimmenden Ionen, wurden die Wasserproben an den einzelnen Messpunkten (außer MP2a) in einem Messzylinder (250 mL ± 2 mL) mit destilliertem Wasser verdünnt. Dies betraf, aufgrund der Nachweisgrenzen des Photometers, die Analyse von zweiwertigem Eisen, Eisen gesamt, Ammonium und Phosphat. In Tabelle 7 sind die Nachweisgrenzen in Bezug auf die zu bestimmenden Ionen aufgeführt.

Tab. 7: Nachweisgrenzen bei der photometrischen Bestimmung von Eisen, Nitrit, Nitrat, Ammonium, Phosphat und Silikat mit dem HACH-Photometer „Odyssey“ (aus Bedienungsanleitung)

Fe(II)	Fe(gesamt)	Nitrit	Nitrat	Ammonium	Phosphat	Silikat
[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0,01– 3,0	0,01–3,0	0,002– 0,3	0,1–10,0	0,02–2,50	0,02–2,5	1,0–100

Die Bestimmung der Eisen-, Nitrit-, Nitrat-, Ammonium-, Silikat- und Phosphatkonzentration erfolgte mittels eines mobilen Spektralphotometers (HACH-Photometer „Odyssey“). Mit diesem wird die Intensität der Lichtabsorption einer dazu aufbereiteten Lösung gemessen. Die Aufbereitung gestaltet sich derart, dass die an sich ungefärbten Ionen mit vorgeschriebenen Nachweisreagenzien versetzt werden und die Lösung eine spezifische Färbung erhält. Als Vergleichslösung wird destilliertes Wasser ebenfalls mit den Nachweisreagenzien versetzt. Im Photometer wird die polychromatische Strahlung der eingebauten Lichtquelle mittels Monochromator (Gitter oder Prismen) auf die erforderliche Wellenlänge reduziert. Dieses streng monochromatische Licht gelangt anschließend durch die gefärbte Lösung (Probe) und durch die gefärbte Vergleichslösung (destilliertes Wasser bzw. Blindprobe), die keine der zu untersuchenden Ionen enthält. Mittels Detektoren erhält man über eine elektronische Anzeige die Konzentration des analysierten Ions in der Probe.

Damit repräsentative Ergebnisse erhalten, wurde auf die Sauberkeit der Messküvetten geachtet, welche die geforderten Abmessungen und die optische Glasqualität aufweisen muss und jede Messung mindestens drei Mal durchgeführt. Des Weiteren können fehlerhafte Absorptionmessungen durch einen zu hohen Partikelgehalt bzw. Temperatureinflüsse und durch Ungenauigkeit des Messgerätes verursacht werden. Aus dem störenden Schwebstoffgehalt ergibt sich die Notwendigkeit der vorherigen, oben beschriebenen Filtration.

5.3 Durchfluss

Neben der Vor-Ort-Analytik wurde im Untersuchungsgebiet der Durchfluss bestimmt. Dieser ist das Wasservolumen, das pro Zeiteinheit einen definierten oberirdischen Fließquerschnitt durchfließt.

Die Ermittlung der Fließgeschwindigkeiten erfolgte im Untersuchungsgebiet an den Messpunkten MP1, MP2a und MP5 hauptsächlich mit dem Messflügel der Fa. Ott (Abb. 16). Dabei wird die Anzahl der Umdrehungen in einer bestimmten Zeit am geeichten Flügel mit Hilfe vorgegebener Formeln in Geschwindigkeiten umgerechnet. Neben der Messung der Anzahl der Umdrehungen werden Wassertiefen und -breiten gemessen. Aus diesen drei Größen kann anschließend der Durchfluss berechnet werden.



Abb. 16: Ott-Messflügel (aus Katalog der Firma Ott Messtechnik)

Neben der Flügelmessung wurden Markierungsstoffe (Tracer) für die Abflussmessung eingesetzt. Tracer sind meist anionische Markierstoffe, die sich in Wasser nachweisen lassen (z.B. fluoreszierende Stoffe, Salze) und konservativ sind, d.h. sie gehen keine Reaktionen mit dem Träger ein. Im Untersuchungsgebiet kamen als Markierstoffe Uranin und Kochsalz (NaCl) zum Einsatz.

Bei drei Messreihen (Dezember 2002, Januar 2003 und Februar 2003) erfolgte an mehreren Punkten entlang der Fließstrecke der Tracer-Versuch mittels Kochsalz-Lösung. Die Messpunkte sind jedoch nicht mit den Messstellen der Abbildung 10 (Kap. 5.1) identisch, sondern wurden den Flussverhältnissen angepasst. Dies ist notwendig, da bei einem Tracer-Versuch der Fluss so wenig wie möglich mäandrieren sollte, um genaue Ergebnisse zu erlangen. Dennoch sollte eine gute Durchmischung gegeben sein. Die Eingabe des Tracers erfolgte momentan und wurde durch die elektrische Leitfähigkeitsmessung nachgewiesen.

Im Bereich des Mensingteiches wurde ebenfalls ein Tracer-Versuch durchgeführt, um Aussagen über die Aufenthaltszeit des Wassers in diesem Teich treffen zu können. Dabei kam Uranin als Markierstoff zum Einsatz, der selbst in größter Verdünnung bis $0,02 \text{ mg/m}^3$ noch ohne Anreicherung nachweisbar ist (HÖLTING 1996). Auch dieser Tracer wurde momentan im Bereich der Messstelle MP4 eingegeben und mit Hilfe eines Fluorimeters nachgewiesen sowie die Änderung der Konzentration registriert.

5.4 Laboranalytik

Bei den Analysen im Labor wurde die Wasserbeschaffenheit hinsichtlich der zeitlich unabhängigen Größen untersucht bzw. wurden Untersuchungen durchgeführt, welche im Gelände nicht möglich waren (Verfügbarkeit der Analysetechnik/Analyseequipments).

Folgende Parameter, mit entsprechender Messmethode, wurden bestimmt (analysiert):

- Hauptionen mittels Ionenchromatographie
- DOC- und TIC- Gehalt mittels „liqui TOC“
- Fluoridkonzentration mittels potentiometrischer Messung
- Chloridkonzentration mittels Fällungstitration
- Calcium- und Magnesiumkonzentration mittels komplexometrischer Titration
- Spurenelemente mittels Plasma-Massenspektrometer (ICP-MS)

Nach der Probenahme im Gelände wurden die Proben in Kunststoff- und Glasflaschen, entsprechend DIN 0815 konserviert. Während und nach dem Transport wurde auf eine trockene, kühle sowie dunkle Lagerung der Proben geachtet. Die Proben für die Analyse der Hauptionenkonzentrationen, der (Schwer-) Metallkonzentrationen und der DOC-Analyse wurden filtriert. Die Porengröße des Filters betrug 0,45 µm. Die TIC- Bestimmung erfolgte an der unfiltrierten Probe.

5.4.1 Bestimmung der Hauptionen mittels Ionenchromatographie

Die Bestimmung der Hauptionen erfolgte mittels Ionenchromatographie. Dabei wurden von den membranfiltrierten Proben (0,45 µm) die Konzentrationen der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und der Kationen (Lithium, Calcium, Natrium, Kalium, Magnesium) bestimmt.

Als Ionenchromatographie bezeichnet man die Hochleistungsvariante der Ionenaustauschchromatographie. Die Ionenaustauschchromatographie (IC) beruht auf einer stöchiometrisch verlaufenden chemischen Reaktion zwischen Ionen in einer Lösung und einem üblicherweise festen Stoff, welcher funktionelle Gruppen trägt und Ionen aufgrund elektrostatischer Kräfte fixieren kann.

In der Kationenchromatographie wird ein sphärisches Kieselgel verwendet, welches mit einer polymeren Kationenaustauscherphase beschichtet ist (funktionelle Gruppe: -COO-). In der Anionenchromatographie wurde als Sorbent hydrophiles Polymetacrylat mit quarternären Ammoniumgruppen (-N⁺(R)₃) eingesetzt. Zwischen beiden Phasen können Ionen gleichsinniger Ladung theoretisch völlig reversibel ausgetauscht werden. Der Prozess des Ionenaustausches führt zu einem Gleichgewichtszustand. Auf welcher Seite dieses Gleichgewicht liegt, hängt von der Affinität der beteiligten Ionen zu den funktionellen Gruppen der stationären Phase ab. Beim Kationenaustausch zum Beispiel entsteht ein Gleichgewicht zwischen den Protonen der Ankergruppe und den Kationen des Analyten (z.B. Ca²⁺). Dabei wird

das Kation kurzzeitig gebunden und durch den Eluentenfluß wieder von dieser Position an der Ankergruppe verdrängt. In welcher Reihenfolge die Ionen gebunden werden hängt von der Wertigkeit dieser ab, d.h. es werden zuerst die einwertigen und dann die mehrwertigen Ionen ausgetauscht, z.B. Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} . Innerhalb der Wertigkeit hängt die Reihenfolge beim Kationenaustausch von den Radien der hydratisierten Ionen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), bzw. beim Anionenaustausch von der Polarität der Ionen (F^- , Cl^- , Br^- , J^-) ab.

Der Ionenchromatograph (Fa. Merck/Hitachi) mit modularer Bauweise setzt sich aus folgenden wesentlichen Bestandteilen zusammen (Abb. 17):

- HPLC-Pumpe (L-6200A) für den Eluentenfluß
- Säulenthermostat (L-5025)
- Injektorventil mit der Probenschleife
- Vorsäule
- Trennsäule
- Supressorsäule (wurde nicht eingesetzt)
- Leitfähigkeitsdetektor (L-3720)
- UV-VIS-Detektor (L-4250)
- Auswerteeinheit

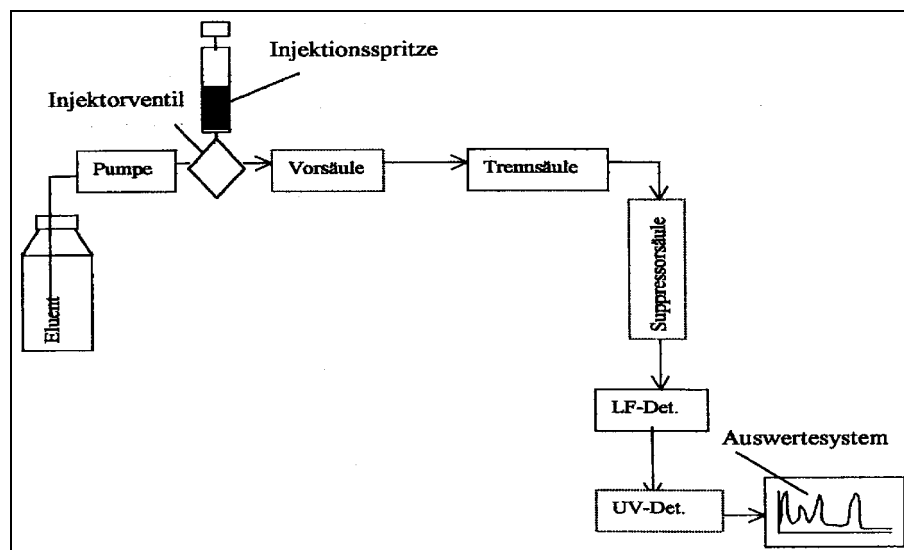


Abb. 17: Prinzipieller Aufbau eines Ionenchromatographen (VOLKE & PETER 1999)

Dem System des Ionenchromatographen ist eine Pumpe vorgeschaltet, die einen gleichmäßigen Eluentenfluß erzeugt. Diese Konstanz ist wichtig, da von ihr die Retentionszeiten und die Peakflächen der zu analysierenden Ionen abhängen. Der Eluent setzt sich in der Anionenchromatographie aus 415 mg Phtalsäure und 278 mg TRIS (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan) zusammen, in der Kationenchromatographie aus 750 mg Weinsäure und 167 mg Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarboxylsäure), welche jeweils auf 1 Liter Deionisat gelöst werden. Die Zugabe der Analysenprobe zum Eluentenstrom erfolgt mittels Injektionsspritze. Dieses Gemisch gelangt über die Vorsäule in die Trennsäule (Kationenbestimmung: LiChrosil IC CA 2 der Fa. MERCK; Anionenbestimmung: Polyspher IC AN-1 der Fa. MERCK), welche das Kernstück des chromatographischen Trennprozesses ist. Das

Kunststoff- oder Edelstahlgefäß enthält eine Füllung aus hochporösen kugelförmigen Ionenaustauscherharzen. Diese kugelförmigen Harze haben einen Durchmesser von 5 µm (bei Kationenchromatographie) bzw. 12 µm (bei Anionenchromatographie) und eine relativ geringe Streubreite der Korngröße. Durch diese Kriterien wird eine hohe Trennleistung erreicht. Die Harze bestehen aus netzförmig oder fadenförmig aufgebauten Makromolekülen mit aktiven austauschfähigen Gruppen. Diese sind bei der Anionenbestimmung kationisch, bei der Kationenbestimmung anionisch geladen.

Der Trennsäule ist ein Detektor meist ein Leitfähigkeitsdetektor nachgeschaltet. Dieser bestimmt die Ionen bei konstanter Temperatur, da die Leitfähigkeit eine temperaturabhängige Größe ist. Bei der Anionenbestimmung wurde dem Leitfähigkeitsdetektor ein UV-Detektor nachgeschaltet. Die Aufzeichnung des Detektorsignals, in Abhängigkeit von der Zeit, wird als Chromatogramm bezeichnet. Damit das erhaltene Chromatogramm ausgewertet werden kann, müssen vor den Analysenproben Kalibrierproben (Standardproben) chromatographiert werden. Dabei muss die quantitative und qualitative Zusammensetzung der Standardproben genau bekannt sein. Für die Kalibrierung zur Kationen- und Anionenbestimmung wurden folgende Standardproben verwendet:

- Standardlösung 1 für Anionen: 2 mg/L F, 2 mg/L Br, 50 mg/L Cl, 30 mg/L NO₃, 100 mg/L SO₄;
- Standardlösung 1 für Kationen: 0,5 mg/L Li, 20 mg/L Na, 20 mg/L K, 40 mg/L Ca, 20 mg/L Mg

Für die Standardlösung 2 der Kationen bzw. Anionen wurden jeweils die doppelten Konzentrationen genommen.

Bei der qualitativen Analyse ist die Retentionszeit (Zeitintervall von dem Injektionsstart bis zum Peakmaximum) wichtig, da jedes Ion eine ganz bestimmte Retentionszeit aufweist. Diese ist von der Zusammensetzung des Ionenaustauschers in der Trennsäule, der Suppressorsäule und dem Eluenten, der Flussrate und dem pH-Wert des Eluenten abhängig. Bei der quantitativen Analyse wird als Messgröße die Peakhöhe bzw. die Peakfläche über der Basislinie des Chromatogrammes ausgewertet. Die Basislinie sollte im Idealfall eine ungestörte Gerade parallel zur Zeitachse darstellen. In der Praxis ist dies oft nicht gegeben und es treten Störungen in Form von Kurzzeitrauschen (Zittern der Basislinie), Langzeitrauschen und Drift (Abwandern der Basislinie über längere Zeit in eine Richtung) auf (ACED & MÖCKEL 1995).

Durch die Kalibrierung werden die basislinienkorrigierten Peakflächen zur Konzentration des Analyten in ein lineares Verhältnis gesetzt. Mit Hilfe der berechneten Koeffizienten lassen sich dann von den unbekanntenen Proben die Konzentrationen berechnen.

5.4.2 Potentiometrische Messung der Fluoridkonzentration

Die Messung der Fluoridkonzentration erfolgte nach dem potentiometrischen Messprinzip mit einer ionenselektiven Elektrode (ISE). Durch den Einsatz von ionenselektiven Elektroden ist es möglich, die Aktivitäten der Ionen zu bestimmen, welche in verdünnten Lösungen den Konzentrationen der Ionen entsprechen (OTTO 1995).

Bei der Fluoridbestimmung wurde eine Einkristallmembranelektrode verwendet. Diese besteht aus einem LaF_3 -Einkristall als Membran. Zur Verringerung des elektrischen Widerstandes sowie zur Erleichterung des Ionentransportes ist diese mit kleinen Mengen Eu^{2+} dotiert (KUNZE 1986). Der Aufbau einer Fluorid-ISE bzw. der Messzelle sind in der folgenden Abbildung 18 dargestellt.

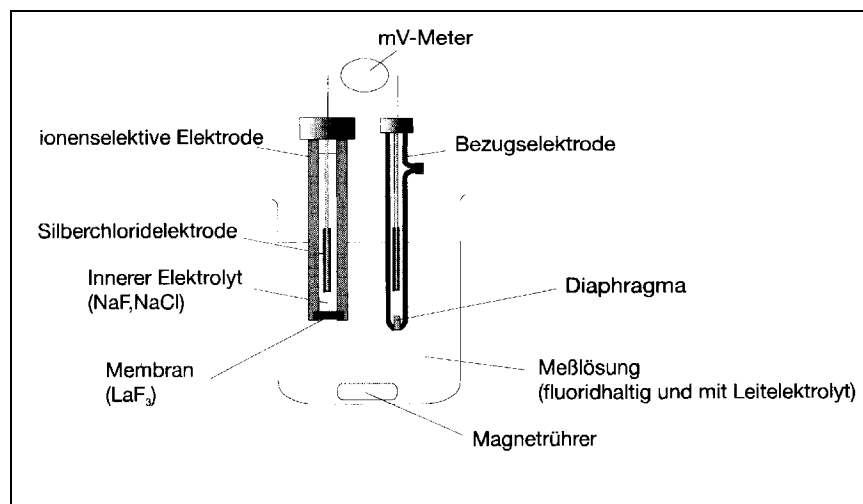


Abb. 18: Schematischer Aufbau einer Messzelle mit ionenselektiver Elektrode für die Fluoridbestimmung (aus OTTO 1995)

Dabei wurden zur Fluoridbestimmung folgende Geräte verwendet:

- pH-/mV- Messgerät (pMX 3000)
- fluoridionensensitive Elektrode (F 500 von WTW)
- Bezugselektrode (SE 20/EB von Sensortechnik Meinsberg)

Der LaF_3 -Kristall (ionenselektive Membran) befindet sich zwischen der Analysenlösung, die einen Leitelektrolyten enthalten muss und einer Lösung des inneren Elektrolyten. Dabei enthält die innere Elektrolytlösung das zu bestimmende Ion (Fluoridion). Eine zweite Bezugselektrode, die in der Analysenlösung eingetaucht ist, dient zur Messung des Potentialunterschiedes zwischen den zwei Lösungen.

An den Grenzschichten zwischen der Membran und der inneren Elektrolytlösung sowie der Analysenlösung gilt zwischen den festen LaF_2^+ -Ionen und den Fluoridionen in der Lösung folgendes Gleichgewicht:



Die Ladungen, welche sich an den Grenzschichten ausbilden sowie das sich herausbildende Potential sind von der aktuellen Fluoridkonzentration abhängig. Die Abhängigkeit des Potentials kann mit der NERNST-Gleichung beschrieben werden. Anhand dieser Gleichung hängt das elektrische Messsignal (Spannung U in mV) der Elektrode linear vom Logarithmus der Konzentration ab.

$$E(\text{LaF}_3; \text{F}^-; 25^\circ\text{C}) = E_{\text{const}} - 59,16 \text{ mV} \lg a_{\text{F}^-} = E_{\text{const}} + 59,16 \text{ mV pF} \quad (21)$$

mit $\text{pF} = -\lg a_{\text{F}^-}$.

Die Kalibrierung sollte mit frisch hergestellten Lösungen folgender Konzentrationen erfolgen:

- 0,05 mg/L
- 0,1 mg/L
- 1,0 mg/L
- 10,0 mg/L

Für die Berechnung der Fluoridkonzentration wurde die Konzentration von 0,05 mg/L F^- in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt, da die Konzentrationen der Analysen nicht in diesem Bereich lagen und der Fehler bei diesen geringen Konzentrationen sehr hoch ist.

Die bei der Fluoridmessung verwendete Elektrode besitzt eine sehr hohe Selektivität. Nachteilig bei der Fluoridbestimmung ist, dass verschiedene Störungen u.a. durch andere Ionen möglich sind. Störungen durch andere Ionen treten im alkalischen Bereich auf, da das OH^- -Ion mit den F^- -Ionen konkurrieren kann. In Bereichen mit pH-Werten kleiner 5, kommt es zur Entstehung von undissoziierter Fluorwasserstoffsäure (HF), auf die die Elektrode nicht anspricht. Somit verringert sich die Empfindlichkeit der ISE bei pH-Werten kleiner 5. Weiterhin wird die Fluoridkonzentration durch komplex bildende Ionen wie z.B. Al^{3+} (bildet $[\text{AlF}_4]^-$) und Fe^{3+} (bildet $[\text{FeF}_6]^{3-}$) in störender Weise vermindert. Auch Unterschiede von Temperatur und der Gesamtionenstärke bei Probe- und Kalibrierlösungen beeinflussen das Messergebnis.

Die Messungen sind daher nicht nur bezüglich des Leitelektrolyten kontrolliert durchzuführen, sondern auch bei reproduzierbaren pH-Werten (OTTO 1995). Dabei werden diese Störungen durch Zusatz einer TISAB-Lösung (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) vermindert. Die Pufferlösung stellt den pH-Wert auf ca. 5 ein, gleicht die Ionenstärke von Kalibrier- und Probelösungen an und komplexiert störende Ionen.

5.4.3 Analyse der Spurenelemente

Die Wasserproben für die Analyse der Spurenelemente wurden mit einem $0,45\ \mu\text{m}$ Filter filtriert, unmittelbar nach der Probenentnahme mit drei Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert und in Kunststoffflaschen aufbewahrt, um Elementverluste durch Ausfällung bzw. Adsorption am Gefäßmaterial auszuschließen.

Mittels eines Plasma-Massenspektrometers (ICP-MS) PQ2+ der Firma VG-Elemental erfolgte die Analyse der Spurenelemente. Die ICP-MS beruht auf der thermischen Ionisierung des zu analysierenden Materials. Dabei werden die in Lösung befindlichen Elemente über ein Zerstäubersystem, mit Hilfe eines Argon-Trärgases dem Plasma als Aerosol axial zugeführt, verdampft und weitgehend ionisiert, ohne die Stabilität des Plasmas zu verändern (HEINRICHS & HERMANN 1990). Anschließend werden aus diesem Plasma die Ionen durch zwei konusförmige Blenden, die als Sampler und Skimmer bezeichnet werden, in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt. Nach dem Fokussieren durch elektrische Linsen sowie Blenden wird ein geringer Teil des Ionenstrahls im eigentlichen Massenspektrometer in Ionen unterschiedlicher Massen getrennt. Diese Massentrennung erfolgt im Quadrupol-Massenspektrometer in einem durch vier stabförmige Elektroden erzeugten Quadrupolfeld (Abb. 19).

Als vom Magneten bewirktes elementspezifisches Trennungskriterium ergibt sich:

$$m/z \quad (22)$$

Die Ladung z bezeichnet die Ablenkungskraft, die der Magnet auf das geladene Teilchen ausübt, und m ist dessen Massenträgheit, die zum Verbleib in der geradlinigen Bahn drängt.

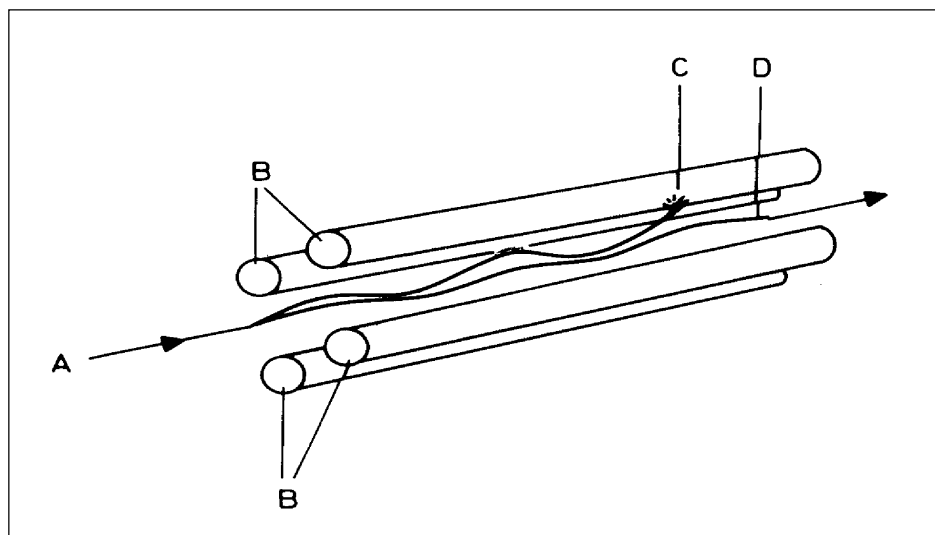


Abb. 19: Quadrupol-Massenfilter A-Ionenweg, B-Rundstäbe des Quadrupol-Massenfilters, C-Ion auf instabiler Bahn, D-Ion auf stabiler Bahn (aus HEINRICHS & HERMANN 1990)

An die jeweils gegenüberliegenden Stabpaare wird eine um 180 Grad phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung angelegt, welche von einem elektrostatischen Gleichfeld überlagert wird. Bewegen sich Ionen durch dieses Feld, so geraten sie auf eine spiralförmige Bahn. Abhängig vom Verhältnis von Frequenz und Amplitude der Wechselfrequenz sowie der Gleichspannung können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) das Quadrupol passieren. Die übrigen Ionen werden defokussiert und treffen auf die Elektroden.

Weil das Quadrupol nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung trennt, kann mit einem solchen Massenspektrometer ein einfach geladenes Ion mit einer bestimmten Masse nicht von einem doppelt geladenen Ion mit der doppelten Masse unterschieden werden. Dies stellt ein Störpotential dar, dem man durch Auswahl geeigneter Analytmassen meist ausweichen kann. Ein weiteres Störpotential liegt in kurzlebigen bi- und polyatomaren Spezies, die mitgezählt werden. Reaktionspartner hierfür sind Makroelemente, die Probe und Plasma begleiten, also Ar aus dem Trägergas, dann O, H, N, Cl und weitere aus Wasser, Säuren und Salzen. „Berühmte“ Fälle, in denen das beschriebene Ausweichen Mühe macht, sind $m/z = 56$ für ArO oder $m/z = 75$ für As = ArCl. An diesen Stellen erreicht die ICP-MS ihre Leistungsgrenze, die Nachweisgrenzen fallen hier deutlich schwächer aus als bei störungsfreien Elementen (pers. Mitteilung WEISKE 2003).

Ein dritter Störungstyp resultiert aus der teilweisen Überlappung der Isotopenspektren natürlicher Elemente. Diese sind z.B. bei Fe und Ni, Cd und Sn, oder innerhalb der Seltenen Erden sehr ausgeprägt. Hier ist mit Isotopenauswahl und/oder komplexen Systemen von Korrekturgleichungen zu reagieren.

Mit dem Quadrupol ist es nicht möglich, gleichzeitig mehrere Massen zu bestimmen. Es können jedoch die an den Elektroden anliegenden Spannungen innerhalb von 3 ms oder weniger verändert werden, so dass durch ein sehr schnelles Springen von einer Masse zur nächsten eine quasi-simultane Detektion möglich ist. Das Springen vom Maximum einer Masse zum Maximum einer anderen Masse wird als Peak-Hopping (in der PQ2-Software „peak jump“) bezeichnet. Das Quadrupol-Massenspektrometer besitzt eine lineare Massenskala und die erreichbare Massenauflösung liegt bei 1.000 (OTTO 1995).

Zur Umwandlung des Ionenstromes in ein auswertbares Signal, ist dem Massenspektrometer ein Detektor nachgeschaltet. Die Messsignale auf den einzelnen Massen werden sequentiell erfasst und mit einem Computer ausgewertet. Zur quantitativen Bestimmung des Elementgehaltes einer Lösung wird das Gerät mit synthetischen Lösungen bekannten Gehaltes kalibriert.

Die natürlichen Elemente kommen meist als eine Isotopenmischung vor. Aus dieser ist, unter Berücksichtigung der oben genannten Störmöglichkeiten, ein Isotop auszuwählen. Die Zählrate dieses einen Isotopes steht dann repräsentativ für das gesamte Element. Voraussetzung für die Richtigkeit dieses Kalibrierverfahrens ist ein quantitativ identisches Isotopenspektrum von Proben einerseits und Kalibrierung andererseits. Dies muss in den meisten Fällen nicht in Frage gestellt werden. Praktisch bedeutsame Ausnahmen bestehen i.d.R. nur für Blei und Uran, hier kann aufgrund der gegebenen Herkunft bzw. der nuklearwirtschaftlichen Tätigkeit

des Menschen das Isotopenverhältnis stärker verschoben sein, was bei der Kalibrierung ggf. zu berücksichtigen ist.

5.4.4 Bestimmung von DOC und TIC

In fast allen natürlichen und anthropogen belasteten Wässern kommen, je nach Herkunft, organische und anorganische Kohlenstoffverbindungen vor. Diese Verbindungen werden, wie in Abbildung 20 dargestellt, nach folgendem Schema eingeteilt.

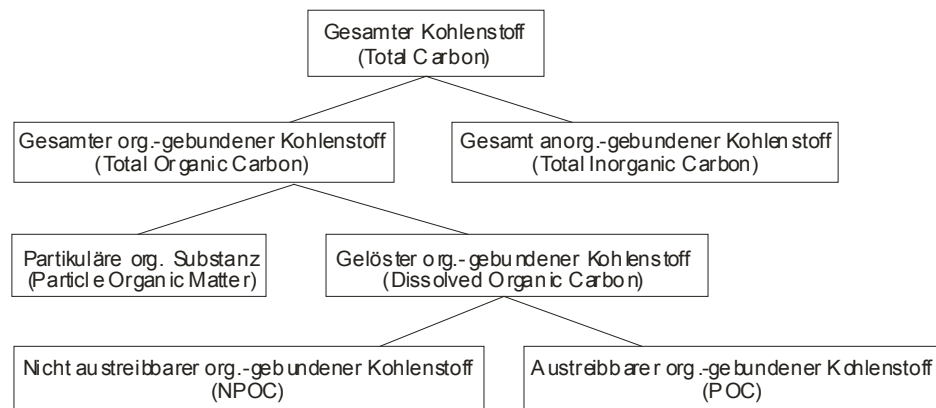


Abb. 20: Schematische Einteilung der organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen

Die Anwesenheit von gelösten und ungelösten organischen Verbindungen im Wasser hat einen starken Einfluss auf die Wasserqualität. Es können neben dem Geruch, der Farbe und dem Geschmack, akute Gefahren für Menschen, Tiere und Pflanzen entstehen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der organischen Verunreinigungen in natürlichen Wässern notwendig.

Im Gegensatz zu den relativ wenigen anorganischen Kohlenstoffverbindungen (CO_3^{2-} , HCO_3^- und CO_2) gibt es eine Vielzahl von organischen Verbindungen im Wasser. Es handelt sich zum Beispiel um Lösungsmittel, Treibgase (Freone, Propan, Butan), Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), Phenole, Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder Pestizide. Diese Verbindungen gelangen hauptsächlich durch anthropogene Verunreinigung in aquatische Systeme.

Als natürliche makromolekulare Organika sind vor allem die Stoffgruppen der Humine, Lignine, Cellulosen, Hemicellulosen und Proteine zu nennen. Diese Stoffgruppen bilden in unbelasteten natürlichen Wässern den Hauptteil der organischen Verbindungen (SIGG & STUMM 1994).

Die Analyse von organischen Einzelkomponenten ist oft sehr zeit-, material- und geräteaufwendig. Demzufolge wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die relevanten Summenparameter (TIC und DOC) bestimmt.

In der Tabelle 8 sind für ausgewählte Wässer spezifische DOC- und TIC- Gehalte dargestellt.

Tab.8: spezifische DOC- und TIC- Gehalte ausgewählte Wässer (¹⁾ aus SIGG & STUMM 1994; ²⁾ aus Bedienungsanleitung „liqui TOC“; ³⁾ Messwerte)

	DOC ¹⁾ [mg C _{org} /L]	TIC ²⁾ [mg C _{inorg} /L]
Industrieabwässer	-	5 – 10.000
Sümpfe	10 – 50	-
Eutropher See	2 – 10	-
Kommunale Kläranlage	-	2 – 5
Regenwasser	0,5 – 2,5	-
Grundwasser	0,5 – 1,5	0,5 – 1,0
Meerwasser	0,5	-
Destilliertes Wasser	-	0,1 – 0,5
Deionisiertes Wasser	-	0,1 – 0,8
Grubenwasser ³⁾	<0,1 – 1,3	1,0 – 2,0
Hagentalbach ³⁾	2,9 – 3,7	0,5 – 1,5

Zur Bestimmung des DOC-Gehaltes wurden gereinigte (nicht durch organische Stoffe verunreinigte) 100 mL Glasflaschen verwendet. Diese wurden mit der filtrierten (Filtergröße 0,45 µm) Wasserprobe randvoll gefüllt und mit Hilfe von Alufolie abgedichtet. Zur Bestimmung des TIC-Gehaltes wurden 100 mL Kunststoffflaschen mit der unfiltrierten Wasserprobe randvoll gefüllt und ebenfalls mit Alufolie abgedichtet. Anschließend erfolgte die Konservierung der Wasserproben im Kühlschrank, da eine sofortige Analyse nicht möglich war.

Im Rahmen der Bestimmung von DOC und TIC wurde zusätzlich die zeitliche Veränderung der beiden Parameter über einen längeren Zeitraum untersucht. Es wurden für diese Untersuchung an einem Tag mehrere Proben (6 Stück) von einem Messpunkt genommen, damit von identischen Ausgangskonzentrationen ausgegangen werden kann. Nach unterschiedlich langer Lagerung im Kühlschrank wurden sie analysiert. Dabei wurde zwischen geöffneter und ungeöffneter Lagerung unterschieden.

Die Analyse wurde mit dem „liqui TOC“ (Firma: elementar Analysensysteme GmbH) durchgeführt. Mit diesem Gerät können sowohl der TIC als auch der DOC bestimmt werden. Die Probe durchläuft hierbei zuerst die TIC-Bestimmung. Durch Ansäuern mit H₃PO₄ auf pH ≤ 2 reagieren alle Karbonate und Hydrogenkarbonate zu CO₂ und gelangen in dieser Form mit den anderen flüchtigen Nebenprodukten und dem Trägergas aus dem Reaktor in den CO₂-sensitiven IR Detektor. Im Graphikmodus

ist der C_{anorg} -Peak sichtbar und kann bei eingeschalteten TIC-Auswertemodus ausgegeben werden.

Nach dem Abklingen dieses Messsignals wird dem Reaktionsgemisch unter Erhitzen und Zuschalten der UV-Lampe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung zugeführt. Die Natriumperoxydisulfatlösung und die UV-Strahlung oxidieren und schließen damit den organisch gebundenen Kohlenstoffanteil der Probe bei 70 °C vollständig auf. Das CO_2 wird mit dem Trägergas zum IR-Detektor befördert. Dort absorbiert das CO_2 Infrarotstrahlung von 4,3 μm Wellenlänge in der Messzelle und erzeugt auf einer Photozelle im Vergleich zum Referenzstrahl (3,8 μm) einen geringeren elektrischen Impuls. Sichtbar wird dieser im Auswertediagramm als negativer Peak. Die Peakfläche ergibt über einer Kalibrierfunktion den C_{org} - Gehalt der Probe.

5.4.5 Vergleichsmessungen ausgewählter Ionen

5.4.5.1 Bestimmung der Chlorid-Ionen über Fällungstitation

Chlorid-Ionen sind in fast allen natürlichen Wässern enthalten. Ihre Konzentration bewegt sich je nach den örtlichen Verhältnissen innerhalb sehr weiter Grenzen (wenige mg/L bis über 100 g/L). Hohe Salz-(Chlorid-)belastungen können durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit erkannt werden; eine Vorgehensweise, die für kontinuierliche Kontrollen und für Untersuchungen im Gelände geeignet ist.

Das klassische Analyseverfahren, welches im Labor angewendet wurde, ist die maßanalytische Bestimmung nach Mohr (DIN 38 405 – D 1-1), bei der die Wasserprobe mit Silbernitratlösung titriert wird. Die Grundlage dieses Verfahrens ist die Reaktion der Chlorid-Ionen mit den Silber-Ionen zu schwer löslichem Silberchlorid. Als Indikator für den Endpunkt der Titration wird Kaliumchromat verwendet, das mit überschüssigen Silberionen zu Silberchromat reagiert. Dieses unterscheidet sich farblich vom zugesetzten Kaliumchromat, durch einen Farbumschlag von grüngelb nach schwach rotbraun (KÖLLE 2001).

Die maßanalytische Bestimmung nach Mohr ist geeignet zur direkten Bestimmung von Chlorid-Ionen im Massenkonzentrationsbereich von 10 mg/L bis 150 mg/L. Durch eine geeignete Verdünnung, oder Verwendung einer Silbernitrat-Lösung entsprechend höherer Konzentration, kann der Messbereich zu höheren Konzentrationen erweitert werden. Im Rahmen der Untersuchungen Arbeit wurde mit einer 1:4 Verdünnung und einer 0,1 molaren Silbernitratlösung gearbeitet. Weiterhin wurden die pH-Werte der Wasserprobe mit Hilfe von Natronlauge auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 7,0 angehoben. Außerhalb dieses pH-Bereiches kann die Bestimmung von Stoffen gestört werden. Dabei handelt es sich vor allem um Stoffe, die:

- schwerlösliche Salze bilden (z.B. Bromid- und Iodid-Ionen)
- mit Silber-Ionen Komplexe bilden (z.B. Ammonium- und Thiosulfat-Ionen)
- auf Chromat-Ionen reduzierend wirken (z.B. Eisen(II)- und Sulfid-Ionen)
- durch Eigenfärbung die Endproduktserkennung erschweren (z.B. Eisenoxid-hydrat)

Weiterhin war wegen des erforderlichen Überschusses an Silber-Ionen zur Ausfällung des Silberchromates sowie der vorgenommenen Verdünnung die Ermittlung des Blindwertes notwendig. Hierzu wurden 100 mL destilliertes Wasser mit Silbernitratlösung titriert.

Die Massenkonzentrationen der Wasserproben an Chlorid-Ionen ergeben sich nach Gleichung (23).

$$\beta = \frac{(V_{Ag} - V_B) \cdot c_{Ag} \cdot f}{V_P} \quad (23)$$

β	Massenkonzentration an Chlorid-Ionen in der Wasserprobe [mg/L]
V_{Ag}	Volumen der bei der Titration verbrauchten Silbernitrat-Lösung [mL]
V_B	Volumen der bei der Titration der Blindlösung verbrauchten Silbernitrat-Lösung [mL]
c_{Ag}	Stoffmengenkonzentration der Silbernitrat-Lösung [mol/L]
f	Äquivalenzfaktor: $f = 35453 \text{ mg/mol}$
V_P	Volumen der angewendeten Wasserprobe [mL]

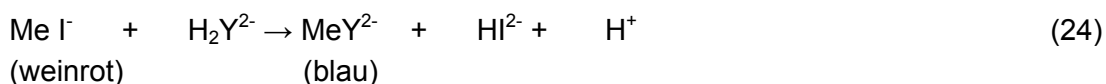
5.4.5.2 Summenbestimmung von Calcium und Magnesium

Calcium und Magnesium gehören zu der Gruppe der Erdalkalien. Sie können durch die Ionenchromatographie sowie durch die komplexometrische Titration bestimmt werden. Die Summenbestimmung von Calcium und Magnesium erfolgte komplexometrisch.

Als Komplexometrie bezeichnet man die Titration von Metallionen mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) oder anderen α -Aminopolycarbonsäuren. Nach OTTO (1995) ermöglicht die hohe Stabilität der Komplexe, die rasche Gleichgewichtseinstellung sowie die ausschließliche Bildung von 1:1 Metallion-Ligand-Komplexen eine exakte maßanalytische Bestimmung.

Der Komplexometrie liegt folgendes Prinzip zu Grunde: Ionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} bilden mit bestimmten organischen Verbindungen, so genannten Metallindikatoren (z.B. Eriochromschwarz T), farbige Komplexe. Versetzt man die Lösungen dieser Komplexe mit sehr starken Komplexbildnern, auch Komplexe genannt, werden sie zerstört und die Metallionen durch die Komplexe gebunden. Dies hat die Freisetzung der Metallindikatoren zur Folge. Da sie anders als ihre Komplexe mit den Metallionen gefärbt sind, entsteht ein Farbumschlag, wenn eine der Ionenmenge äquivalente Menge Komplexon zugesetzt worden ist. Meist eingesetztes Komplexon ist das EDTA.

Für die angewendete Titration mit EDTA gilt am Äquivalenzpunkt folgende Gleichung:



Me: Metallion, z.B. Ca^{2+} bzw. Mg^{2+}

I⁻: Metallindikatoranion

Y²⁻: EDTA-Anion

Für die Summenbestimmung von Calcium und Magnesium wurden 5 mL, 10 mL bzw. 20 mL mit destilliertem Wasser zu 100 mL aufgefüllt und mit 5 mL Pufferlösung ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$) versetzt. Dies ermöglichte eine Einstellung des pH-Wertes zwischen pH 8 bis 10.

Anschließend wurde zu der Lösung eine Spatelspitze des Indikators Eriochromschwarz mit NaCl (Mischungsverhältnis 1:100) dazugegeben und auf einer Heizplatte bis auf 50 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur erfolgte die Titration mit 0,1 molarer EDTA-Lösung bis zu einem Farbumschlag von weinrot nach blau.

Für die Calciumbestimmung wurde die Probelösung mit destilliertem Wasser zu 100 mL aufgefüllt und 2,5 mL Kalilauge (10 g KOH/100 mL) dazugegeben, wodurch der pH-Wert im Bereich von pH 10 lag. Nach Zugabe einer Spatelspitze des Indikators Calconar wurde die Lösung mit 0,1 molarer EDTA-Lösung titriert. Dies erfolgte bis es zu einem Farbumschlag von weinrot nach blau kam.

Anhand des Verbrauches der EDTA-Lösung lassen sich die Konzentrationen an Calcium und Magnesium nach den Gleichungen 25 bis 27 der folgenden Seite berechnen.

$$c_{\text{Ca+Mg}} [\text{mmol/L}] = \frac{\text{VerbrauchEDTA} [\text{mL}] \cdot \text{MolaritätEDTA} [\text{mmol/L}] \cdot 1.000}{\text{Vorlage} [\text{mL}]} \quad (25)$$

$$c_{\text{Mg}} [\text{mmol/L}] = c_{\text{Ca+Mg}} [\text{mmol/L}] - c_{\text{Ca}} [\text{mmol/L}] \quad (26)$$

$$c_{\text{Mg}} [\text{mg/L}] = c_{\text{Mg}} [\text{mmol/L}] \cdot 24,31 [\text{mg/mmol}] \quad (26a)$$

$$c_{\text{Ca}} [\text{mg/L}] = \frac{\text{VerbrauchEDTA} [\text{mL}] \cdot \text{MolaritätEDTA} [\text{mmol/L}] \cdot 40,08 [\text{mg/mmol}] \cdot 1.000}{\text{Vorlage} [\text{mL}]} \quad (27)$$

$$c_{\text{Ca}} [\text{mmol/L}] = c_{\text{Ca}} [\text{mg/L}] \cdot \frac{0,1}{4,008} \quad (27a)$$

Wie oben erwähnt wurden die zu analysierenden Proben mit destilliertem Wasser verdünnt. Deshalb erfolgte die Summenbestimmung von Calcium und Magnesium durch direkte Titration auch am destillierten Wasser. Bei Vorhandensein von Calcium und Magnesium, im Rahmen dieser Arbeit nicht der Fall, hätte dies in Form eines Blindwertes mit in die Berechnung einbezogen werden müssen.

6 Ergebnisse und Auswertung der Wasserbeschaffenheit

6.1 Darstellungsweise der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Wasseranalytik werden mit Hilfe von Boxplot Graphiken dargestellt. Sie ermöglichen eine übersichtliche und vergleichende graphische Darstellung von Verteilungen (SACHS 2002). Ein allgemeiner Aufbau von Boxplot Graphiken ist in Abbildung 21 zu entnehmen. In diesen Graphiken sind Informationen über den Mittelwert, den Median, die Werte außerhalb des 10%-igen und 90%-igen Quantils und über ausreißerverdächtige Werte der Analysenergebnisse enthalten.

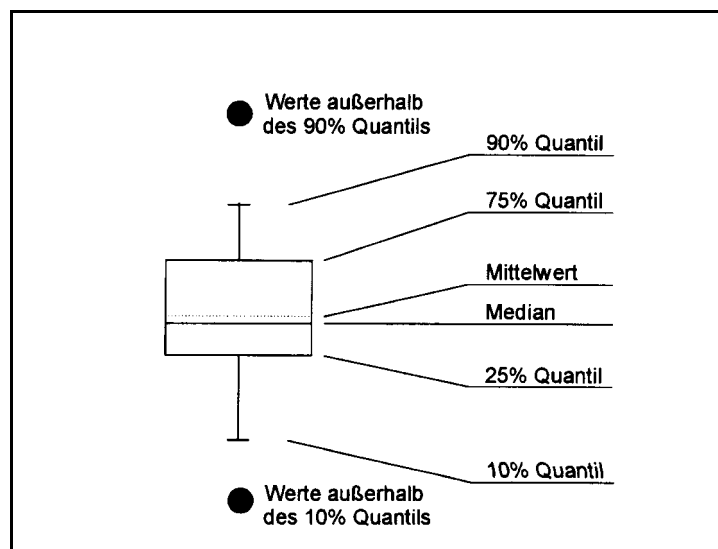


Abb. 21: Allgemeiner Aufbau eines Boxplots

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wird der Mittelwert mit einer gestrichelten Linie und der Median mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Anhand dieser beiden Werte kann auf die Verteilungstypen geschlossen werden. Wenn Mittelwert und Median zum Beispiel identisch sind, dann weisen die Daten eine Normalverteilung auf.

Ein weiterer Vorteil dieser Darstellungsform liegt in der Berücksichtigung der ausreißerverdächtigen Werte. Dies ermöglicht die Darstellung der vollen Spannweite der Analysenergebnisse. Ausreißerverdächtige Werte, d.h. Werte die einen extrem großen oder extrem kleinen Wert haben, werden in der Boxplot Graphik als Punkte dargestellt.

Die Boxplots wurden mit Hilfe des Programmes SIGMAPLOT erstellt und sind in Anlage 9 zusammengefasst.

In Übersichtsgraphiken werden die Änderungen der physikochemischen Eigenschaften des Wassers überwiegend entlang der Fließstrecke dargestellt. Da über einen längeren Zeitpunkt immer dieselben Messstellen beprobt wurden, erfolgt in den Graphiken meist die Darstellung der Mittelwerte der einzelnen Parameter an den einzelnen Messstellen. Entlang der x-Achse sind die Messstellen entsprechend der Fließstrecke des Wassers aufgetragen (siehe Abbildung 8, Kap. 5.1), beginnend

mit MP2a (Hagentalbach), MP1 (Stollenmundloch), MP3 bis MP6. Die Größen (Konzentrationen) der entsprechenden Parameter sind auf der y-Achse abgetragen.

Die Analysen sollen auf zeitliche Veränderungen über die Wintermonate sowie auf Veränderungen gegenüber den Sommermonaten untersucht werden. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit die ermittelten Daten mit den Messwerten und Ergebnissen der vorangegangenen Studien (TAMME 2002) in Beziehung gesetzt und soweit möglich graphisch dargestellt. Aus Anlage 27 sind die verwendeten Daten der vorhergehenden Studien zu entnehmen, wobei die Ergebnisse von TAMME (2002) nicht explizit aufgeführt sind.

6.2 Statistische Methoden der Kontrolle und Beurteilung von Analysendaten

Wasserchemische Analysen enthalten eine Vielzahl von Parametern, die durch unterschiedlichste Verfahren gewonnen werden. Die Möglichkeiten, dass sich Fehler einschleichen, sind vielfältig. Es beginnt bei der Probenahme, setzt sich fort über die Art der Probenlagerung (Licht, Temperatur) und Dauer bis hin zu dem eigentlichen Analysenverfahren. Deshalb müssen die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Präzision und Richtigkeit statistisch bewertet und auf Plausibilität überprüft werden (MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2003).

Die Beschreibung und Beurteilung der Wasserbeschaffenheit beruht auf Stichproben bzw. Einzelmessungen. Die Lage der Messstellen, an denen die Einzelmessungen stattfanden, wurde so gewählt, dass sie für die Grundgesamtheit repräsentativ sind. Weiterhin wurden, soweit dies möglich war, alle Messpunkte am gleichen Tag beprobt und analysiert.

Zur besseren Einschätzung der Wasserbeschaffenheit dienen statistische Kennzahlen. Diese charakterisieren eine Stichprobe oder Grundgesamtheit in kürzester Form. Es kann unterschieden werden in Lage- und Streuungskennzahlen. Lokalisationsmaße (Mittelwert) beschreiben die zentrale Tendenz einer Datenverteilung, während Dispersionsmaße (Varianz, Standardabweichung) ihre Breite charakterisieren.

Der Mittelwert \bar{x} ist die summarische Beschreibung umfangreicher Datenreihen, wobei er alle einzelnen Werte berücksichtigt. Er reagiert somit sehr empfindlich auf Ausreißer und Extremwerte. Der Mittelwert wird wie folgt berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (28)$$

Ein wichtiges Maß für die Streuung der umfangreichen Daten um den Mittelwert ist die Varianz s^2 , bei der alle Werte einzeln betrachtet werden. Die Varianz ergibt sich aus dem Quadrat der Abweichungen vom Mittelwert.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (29)$$

Aus der Varianz ergibt sich die Standardabweichung, welche zur Beschreibung der Streuung um den Mittelwert dient.

$$s = \sqrt{s^2} \quad (30)$$

Die Streuung um den Mittelwert ist ein Maß für die Präzision und Reproduzierbarkeit einer Mehrfachmessung. Sie wird vor allem durch zufällige Fehler verursacht. Der zufällige Fehler stellt die Abweichung der Messwerte bei mehreren Wiederholungsmessungen des Analyten dar und beeinflusst die Messergebnisse in unterschiedlicher nicht vorhersehbarer Weise.

Eine weitere Art des Fehlers ist der absolute Fehler. Dieser entsteht beispielsweise durch ungenaue Meßmethoden oder fehlerhafte Kalibrierungen. Der absolute Fehler ist die Differenz zwischen der gemessenen fehlerhaften Konzentration x und der tatsächlich in der Probe vorhandenen Konzentration μ . Durch ihn wird die wahrscheinlichste bzw. tatsächliche Konzentration beschrieben, die in der Probe vorkommt (HEINRICHS & HERRMANN 1990).

Durch unterschiedlich auftretende Fehler kann es zu einer starken Abweichung der Messwerte untereinander kommen. Solche stark abweichenden Messwerte werden als „Ausreißer“ bzw. „ausreißerverdächtige Werte“ bezeichnet. Sie verfälschen die Ergebnisse und sollten nicht in die Berechnungen mit einbezogen werden. Gründe für Ausreißer können auch Tippfehler, Übertragungsfehler, Fehler im Labor oder bei der Probenahme sein.

Mit Hilfe von statistischen Methoden, so genannten Ausreißertests, können mögliche „Ausreißer“ nachgewiesen werden. In dieser Studie wurde der Ausreißertest nach GRUBB's gewählt, da dieser auch in der vorhergehenden Studie angewendet wurde und somit ein besserer Vergleich möglich war. In diesem Test besagt die Nullhypothese, dass $x_{(1)}$ und $x_{(n)}$ keine Ausreißer sind. Zum Niveau α wird diese Hypothese verworfen, wenn die Testgröße T_1 bzw. T_n größer gleich dem kritischen Wert sind.

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_{(1)}}{s} \geq T_{n;1-\alpha} \quad \text{bzw.} \quad T_n = \frac{x_{(n)} - \bar{x}}{s} \geq T_{n;1-\alpha} \quad (31)$$

Dabei ist der kritische Wert von der Anzahl n der Daten (Proben) abhängig und liegt zum Beispiel für $T_{10;0,95}$ (10 Proben; α 5%) bei 2,18. Der kritische Wert kann dabei aus der Tabelle 9 auf der nächsten Seite entnommen werden.

Tab. 9: Kritische Werte $T_{n; \gamma}$ des GRUBB`s-Test (HARTUNG 1995)

n	$T_{n; 0,95}$	$T_{n; 0,99}$
3	1,15	1,16
4	1,46	1,49
5	1,67	1,75
6	1,82	1,94
7	1,94	2,10
8	2,03	2,22
9	2,11	2,32
10	2,18	2,41
12	2,29	2,55
15	2,41	2,71
20	2,56	2,88
30	2,75	3,10
40	2,87	3,24
50	2,96	3,34
100	3,21	3,60

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Analyse wird die Plausibilitätsüberprüfung angewendet. Bei der Plausibilitätsüberprüfung gibt es verschiedene Verfahren:

- Bilanzfehler (Fehler der Ionenbilanz)
- an Hand der elektrischen Leitfähigkeit

In einem Wasser muss die Anzahl der positiv geladenen Ionen und Komplexen, unter der Berücksichtigung ihrer Wertigkeit, denen der negativ geladenen Ionen und Komplexen entsprechen. Wenn die Konzentrationen im mg/L vorliegen, müssen diese in mmol(eq)/L umgerechnet werden. Der Bilanzfehler, auch als Ionenbilanzfehler bezeichnet, ergibt sich dann wie folgt:

$$F1(\%) = \frac{\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen}}{(\sum \text{Kationen} + \sum \text{Anionen})} \cdot 100 \quad (32)$$

In Deutschland empfiehlt unter anderem der DVWK (1992) die Formel:

$$F2 (\%) = \frac{\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen}}{(\sum \text{Kationen} + \sum \text{Anionen}) \cdot 0,5} \cdot 100 \quad (33)$$

Analysen mit einem Bilanzfehler (F2) größer als 2 % (Analysen mit größer 2 meq/L Kationen- und Anionensumme) bzw. größer als 5 % (Analysen mit kleiner 2 meq/L Kationen- und Anionensumme) gelten als nicht zuverlässig und sollten als fehlerhaft verworfen werden.

In der Formel zur Berechnung des Bilanzfehlers werden meist nur die 4 Haupt-Kationen und Anionen in meq/L berücksichtigt. Unberücksichtigt bleibt die Bildung von Komplexen. Verwendet man zur Berechnung dieses Fehlers ein Programm wie PHREEQC, werden die Komplexe mit einbezogen. Es berechnet den Bilanzfehler aus der Summe aller negativ und positiv geladener Komplexe. Aus diesem Grund wurde im Laufe dieser Studie mit dem Programm PHREEQC gearbeitet. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Anlage 20 dargestellt.

Weiterhin kann der Fehler der Ionenbilanz mit Hilfe der Ionenstärke (ionic strength) und des Ladungsungleichgewichtes (electrical balance) berechnet werden (Glg. 34). Diese Methode ist nach MERKEL (aus TAMME 2002) den natürlichen hydrogeochemischen Gegebenheiten gut angepasst. Die Ausgangsgrößen (Ionenstärke, Ladungsungleichgewicht) können dabei über eine hydrogeochemische Modellierung ermittelt werden, z.B. mit PHREEQC.

$$F3 (\%) = \frac{\text{Ladungsungleichgewicht}}{\text{Ionenstärke}} \cdot 100 \quad (34)$$

Eine weitere Plausibilitätsprüfung kann mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt werden. Zum einen besagt eine Faustregel, dass die elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$ multipliziert mit 0,7 den Abdampfdruckstand in mg/L ergibt. Dabei stellt der Abdampfdruckstand die Summe aller Wasserinhaltsstoffe dar, wobei die Neben- und Spurenstoffe in der Regel nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Abdampfdruckstand kann dann mit der Gesamtmineralisation (TDS), welche vor Ort bestimmt wurde, verglichen werden. Außerdem kann die gemessene elektrische Leitfähigkeit mit der berechneten Leitfähigkeit verglichen werden. Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt unter der Berücksichtigung der ionenspezifischen Leitfähigkeit und der Analysendaten (HÖLTING 1996):

$$\text{elektrische Leitfähigkeit } [\mu\text{S} / \text{cm}] = \sum k \cdot c \quad (35)$$

k spezifische Ionenleitfähigkeit in $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (\text{mol} / \text{Wertigkeit})^{-1}$ für 25°C

c Ionenkonzentration in $\text{mmol}(\text{eq})/\text{L}$

Da nicht jeder Extremwert auf Fehlmessungen beruht, kann neben der Plausibilitätsprüfung auch eine Korrelation durchgeführt werden. Damit kann geprüft werden, ob Veränderungen bestimmter Werte voneinander abhängen. Erhöhte oder verringerte Werte innerhalb einer Zeitreihe könnten auch durch natürliche Prozesse verursacht werden. Dies können z.B.:

- verringerte Konzentrationen durch Niederschlag (Verdünnungseffekt)
- erhöhter Stoffeintrag durch Aufwirbelungs-, Rücklösungs- und verstärkte Transportvorgänge infolge starker Niederschlagsereignisse und
- erhöhte Konzentrationen in Trockenperioden

sein (TAMME 2002).

Mit Hilfe der bivariaten Korrelationsanalyse wurden die Analysenergebnisse auf mögliche kausale Zusammenhänge zwischen den einzelnen Parameter der Wasserbeschaffenheit überprüft. Dabei ist zu beachten, dass nur statistische Zusammenhänge betrachtet werden.

Der statistische Zusammenhang zwischen zwei Messgrößen kann mit der Co-Varianz beschrieben werden.

$$\text{COV} = \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{n-1} \quad (36)$$

Je stärker der Zusammenhang ist, desto größer ist die Co-Varianz. Da die Co-Varianz abhängig vom Wertebereich der untersuchten Messgröße ist, wird sie mit Hilfe der Varianzen der zwei Messgrößen S_x und S_y normiert. Es wird das Verhältnis zwischen der Co-Varianz und dem Produkt der Standardabweichung der Messgrößen X und Y betrachtet. Diese normierte Größe wird als Korrelationskoeffizient r , auch als PEARSON-Korrelationskoeffizient, bezeichnet.

$$r = \frac{\text{COV}}{S_x \cdot S_y} \quad (37)$$

Mit Hilfe dieses Koeffizienten wird geprüft, inwieweit ein linearer Zusammenhang zwischen zwei Messgrößen einer Stichprobe vorliegt. Dabei kann er Werte von -1 bis +1 annehmen. Je näher der Wert bei +1 bzw. -1 liegt, desto stärker sind die zwei Messgrößen korreliert. Bei positiven Werten handelt es sich um eine gleichsinnige Korrelation. Ein negativer Wert deutet auf eine gegenläufige Korrelation hin. Die Variablen sind völlig unabhängig voneinander, wenn $r = 0$ ist.

Im Anschluss an die Korrelationsanalyse ist zu prüfen, ob der berechnete Korrelationskoeffizient der Grundgesamtheit von Null signifikant ist. Dies erfolgt mit Hilfe des parametrischen Testes, dem t -Test (Normalverteilung vorausgesetzt):

$$t = \frac{r_{XY}}{\sqrt{1-r_{XY}^2}} \sqrt{n-2} \quad \text{mit } t_{n-2, \alpha/2} \quad (38)$$

Dazu gehört die folgende Null- und Gegenhypothese: $H_0: r_{XY} = 0$

$H_1: r_{XY} \neq 0$

Man berechnet r_{XY} aus einer Stichprobe von n Wertepaaren (x_i, y_i) und bestimmt die Testgröße t . Wenn sie betragsmäßig größer als der t -Wert $t_{n-2, \alpha/2}$ ist, dann wird die Abweichung von r_{XY} von Null als signifikant angesehen und die Nullhypothese H_0 wird abgelehnt. Die Irrtumswahrscheinlichkeit dieses Testes ist gleich α .

Die bivariate Korrelationsanalyse, die Berechnung der Standardabweichung, der Spannweite und des Mittelwertes wurden mit dem Programm SPSS durchgeführt. Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse sind Anlage 26 zu entnehmen. Korrelationskoeffizienten wurden hervorgehoben, wenn zwischen zwei Parametern eine starke Korrelation mit einer Signifikanz ($\alpha \leq 0,01$) besteht.

6.3 Fehlerdiskussion und Plausibilitätskontrolle

6.3.1 Einleitung

Die Ergebnisse aller Analysen wurden mit Hilfe statistischer Methoden auf Messfehler untersucht. Dabei kam, wie in Kapitel 6.2 beschrieben der Ausreißertest nach GRUBB's zur Anwendung. Die mit diesem Test ermittelten Ausreißer sind in den jeweiligen Anlagen entsprechend kenntlich gemacht. Es wurden jedoch nur Messwerte als Ausreißer verworfen, dessen Abweichung nicht hydrogeologisch erklärt werden konnte.

Weiterhin erfolgte eine Fehlerrechnung für die physikochemischen Vor-Ort-Parameter. Diese mussten aufgrund der hohen Konzentrationen verdünnt werden, wodurch eine weitere Fehlerquelle gegeben ist. In Anlage 10 sind diese Abweichungen (obere und untere Abweichung) von der gemessenen Konzentration aufgeführt, die aus der durchgeführten Verdünnung resultieren.

6.3.2 Vergleichsmessung von Calcium, Magnesium und Chlorid

Die Bestimmung der Calcium- und Magnesium-Konzentration erfolgte mittels Komplexometrie und mittels Ionenchromatographie. Dabei wiesen die erhaltenen Konzentrationen zum Teil erhebliche Unterschiede auf. Dies kann dadurch begründet sein, dass bei der Ionenchromatographie andere Ionen in der Probe die Analyse stören bzw. verfälschen oder dass die verwendete Kalibrierlösung nicht exakt eingestellt ist. Störende Ionen können beispielsweise Strontium und Barium sein. Bei der Komplexometrie können ungenaue Ergebnisse zum Beispiel durch unvermeidliche Messfehler bei der Verdünnung entstehen bzw. ungenaue Titration. Damit diese Fehler eingegrenzt werden können, wurden beide Analysenverfahren bei der Ca- und Mg-Bestimmung angewendet bzw. bei der Komplexometrie teilweise eine Doppelbestimmung durchgeführt und miteinander über den Ionenbilanzfehler verglichen.

Bei der Ionenchromatographie (Ca- und Mg-Bestimmung) wurden zunächst Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit vom pH-Wert durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Ergebnisse der Ionenchromatographie am besten mit denen der Komplexometrie übereinstimmen bzw. der Fehler der Ionenbilanz reduziert werden kann, wenn die zu analysierende Probe auf einen pH-Wert zwischen 2 und 4 eingestellt wird (Abb. 22). Somit wurden in allen nachfolgenden Untersuchungen die Wasserproben mit dem Eluenten verdünnt und auf einen pH-Wert zwischen 2 und 4 angesäuert.

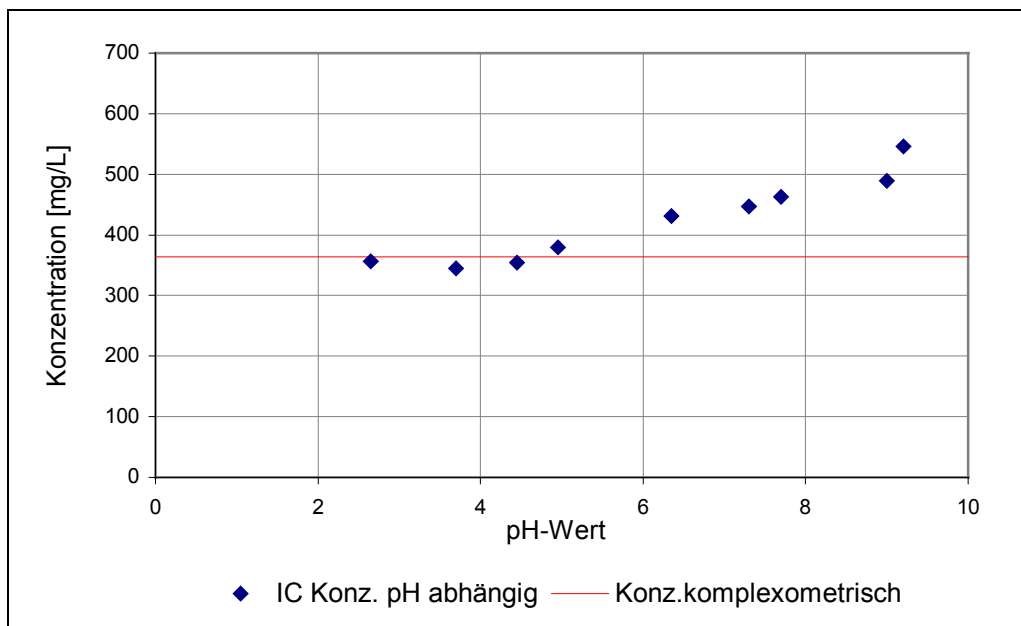


Abb. 22: Ionenchromatographische Ca-Konzentration bei unterschiedlichen pH-Werten verglichen mit komplexometrischen Ca-Konzentration der Messstelle MP4

Bei dem Vergleich der Analysenergebnisse aus der Ionenchromatographie mit denen aus der Komplexometrie zeigt sich, dass in der Komplexometrie höhere Gehalte an Calcium gemessen wurden. Nur in dem Wasser zweier Proben wurden höhere Werte mittels der Ionenchromatographie erhalten. Die Konzentrationsunterschiede der beiden Verfahren lagen zwischen 0 und ± 124 mg/L, wobei die großen Unterschiede nur vereinzelt auftraten. Im Durchschnitt lagen die Unterschiede bei 22 mg/L. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 23) sind die Konzentrationsunterschiede bei der Calciumanalyse graphisch dargestellt und der Anlage 18 sind die dazugehörigen Messwerte tabellarisch zusammengefasst.

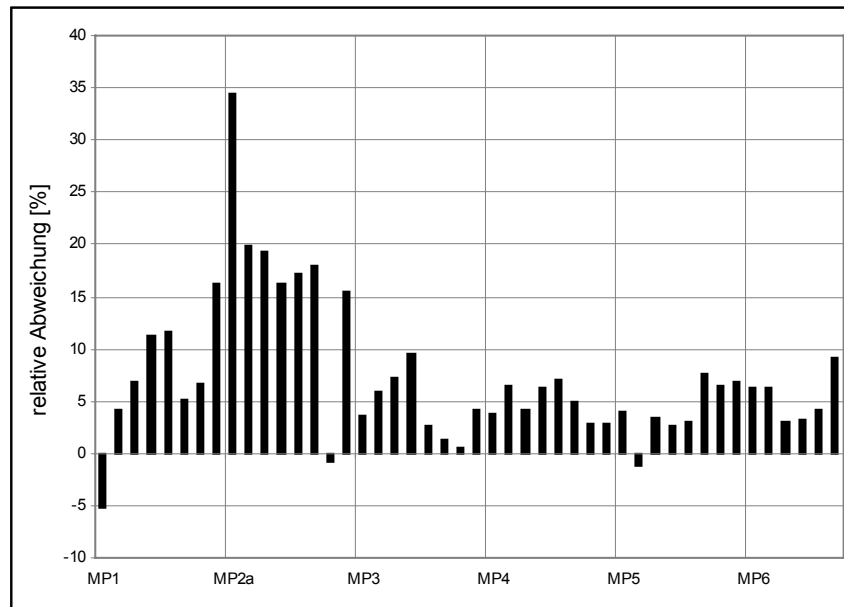


Abb. 23: Vergleich der Ca-Konzentrationen aus der Ionenchromatographie (IC) mit denen aus der Komplexometrie (Kompl)

Bei der Bestimmung des Magnesiumgehaltes wurden, wie auch bei der Analyse von Calcium, überwiegend bei der Komplexometrie höhere Konzentrationen ermittelt. Die Konzentrationsunterschiede lagen hier im Durchschnitt bei 13 mg/L. Eine Abhängigkeit zu dem Verhalten der Ca-Konzentrationen ist jedoch nicht zu beobachten.

Wie auch bei Calcium und Magnesium wurde die Chloridkonzentration mit zwei verschiedenen Analysenmethoden bestimmt, zum einen mit der Ionenchromatographie und zum anderen über die Fällungstiteration. Bei dem Vergleich der Konzentrationen, die über diese genannten Methoden erhalten wurden, zeigt sich, dass nur kleine Unterschiede auftreten bzw. die Konzentrationen zum Teil identisch sind. Dabei weisen die Wässer bei der Ionenchromatographie, wie aus der Anlage 18 zu entnehmen ist, überwiegend geringere Gehalte auf.

6.3.3 Ionenbilanz

Die Ionenbilanz wurde mit Hilfe des Programms PHREEQC berechnet. Dies ist notwendig, da bei der Berechnung des Bilanzfehlers alle negativ und positiv geladenen Komplexe mit berücksichtigt werden müssen. Bei PHREEQC werden die Ionenbilanzen auf der Grundlage der Gleichung 32; Kap. 6.2 berechnet.

Die für die Ionenbilanz nötigen Konzentrationen der Hauptionen wurden zum einen mit der Komplexometrie und zum anderen mit der Ionenchromatographie bestimmt, was vor allem die Konzentrationen von Calcium, Magnesium und Chlorid betrifft. Es wurden beide Analysenverfahren angewendet, damit auftretende Messfehler besser erkannt werden können. Bei der Komplexometrie wurde an einigen Wasserproben eine Doppelbestimmung durchgeführt, da teilweise große Abweichungen gegenüber der Ionenchromatographie auftraten. Bei dieser Doppelbestimmung bestätigte sich

überwiegend der komplexometrisch gewonnene Wert, was auch durch die Ergebnisse der Berechnung des Ionenbilanzfehlers bestätigt wurde.

Die berechneten Bilanzfehler aller Wasserproben sind kleiner als 13 %, was einem Ionenbilanzfehler nach DVWK (1992) von kleiner als 26 % entspricht. Der größte Fehler wurde im Wasser des Messpunktes MP2a (Steinbach) vom 22.10.2002 ermittelt. Dieser deutet auf einen Kationenüberschuss hin, d.h. die Summe der Kationen (Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium und Ammonium) ist größer als die Summe der Anionen (Hydrogencarbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Fluorid). Der hohe Fehler ist durch die gegenüber der Ionenchromatographie höheren Konzentrationen an Calcium und an Magnesium bedingt. Bei einer erneuten Berechnung des Fehlers mit der Calciumkonzentration aus der Ionenchromatographie vermindert sich der Fehler auf 3 % (nach DVWK 6 %) und nur durch das Ersetzen der Magnesiumkonzentration geht dieser Fehler sogar auf 1,2 % (nach DVWK 2,4 %) herunter. Diese vor allem an der Messstelle MP2a (Steinbach) auftretenden höheren Fehler (Abb. 24) können durch die geringen Konzentrationen der einzelnen Wasserinhaltsstoffe bedingt sein. Denn in der Laboranalytik ist die Bestimmung von geringen Konzentrationen schwierig und oft mit unvermeidbaren Fehlern verbunden. In der Abbildung 24 sind die Fehler der Ionenbilanz, nach DVWK (1992) dargestellt. Weiterhin ist in Abbildung 24 die Grenze nach DVWK (1992) enthalten, die besagt, dass alle Analysen mit einem Fehler größer als 2 % als fehlerhaft zu verwerfen sind. Somit wären zum Beispiel alle Analysen der Messstelle MP2a als fehlerhaft zu verwerfen.

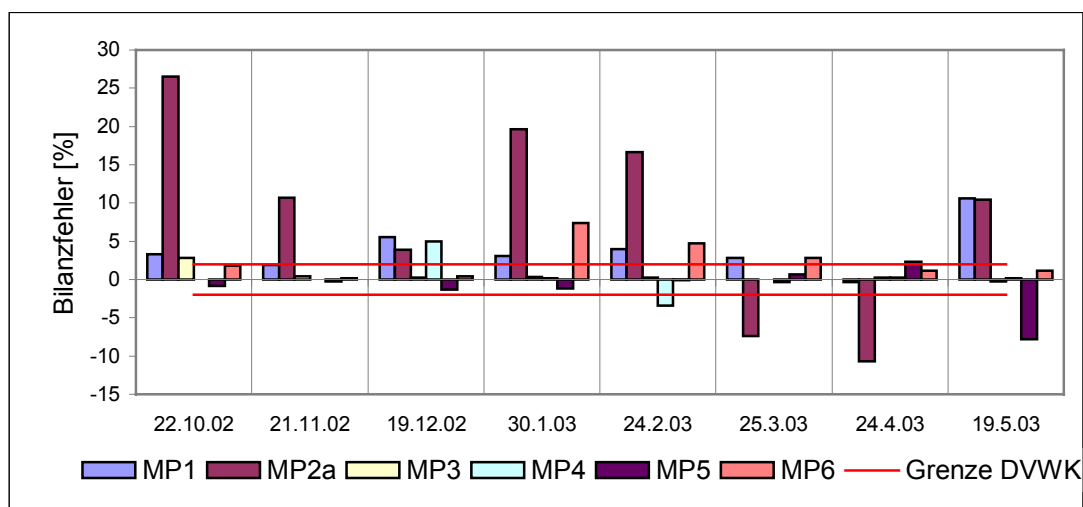


Abb. 24: Darstellung des Fehlers der Ionenbilanz in Abhängigkeit von Probenahmetag und Messpunkt

Bei der Betrachtung der Abbildung hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Fehler und Probenahmetag kann kein Zusammenhang festgestellt werden. Somit sind die auftretenden Fehler nicht durch die Probenahme bedingt. Weiterhin ist auffällig, dass es sich bei den Fehlern überwiegend um einen Kationenüberschuss handelt, während die ermittelten Fehler in den vorangegangenen Studien einen Anionenüberschuss anzeigten. Wie oben erwähnt, kann der Überschuss an Kationen überwiegend durch die zu hohen Konzentrationen an Calcium und an Magnesium bedingt sein.

Im Vergleich zur Studie von TAMME (2002) wurden wesentlich geringere Ionenbilanzen errechnet und in Bezug auf ausgewählte Daten von GÖBKE (2000) lagen die Fehler der Ionenbilanzen in derselben Größenordnung.

6.3.4 Gemessene und berechnete elektrische Leitfähigkeit

Die Plausibilität einer Analyse kann über den Vergleich der gemessenen mit der berechneten elektrischen Leitfähigkeit überprüft werden. Dabei wird die elektrische Leitfähigkeit anhand der Gleichung 35 (Kap. 6.2) berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Anlage 12 zusammenfassend dargestellt.

Bei dem Vergleich der Leitfähigkeiten fällt auf, dass die meisten berechneten elektrischen Leitfähigkeiten größer sind, als die gemessenen Leitfähigkeiten. Dies wird auch aus der Abbildung 25 auf der folgenden Seite deutlich. In der Wasseranalyse vom 21.11.2002 wurden jedoch am Messpunkt MP3 und MP5 geringere elektrische Leitfähigkeiten berechnet als gemessen.

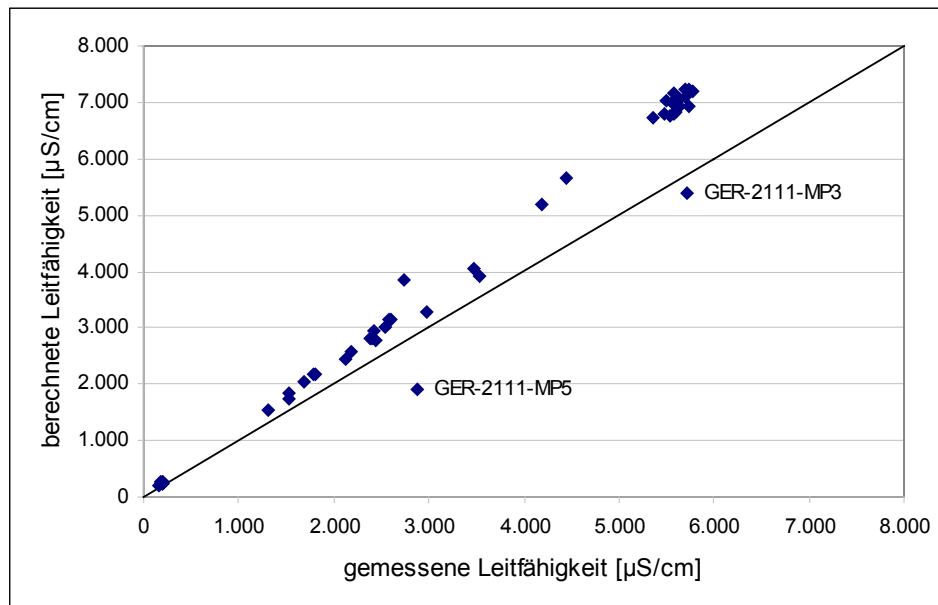


Abb. 25: Vergleich der gemessenen und berechneten elektrischen Leitfähigkeit

Weiterhin fällt auf, dass die absolute Übereinstimmung bei niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten relativ gut ist. Mit steigender Leitfähigkeit nimmt der Unterschied zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit zu und die berechneten Leitfähigkeiten sind in der Regel zu groß. Dies muss jedoch nicht unbedingt mit einer fehlerhaften Bestimmung der Konzentration der Anionen oder Kationen zusammenhängen. Es kann auch dadurch begründet sein, dass bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit die Aktivitäten nicht berücksichtigt werden.

Bei einem Vergleich der Differenzen zwischen den beiden Leitfähigkeiten mit dem Ionenbilanzfehler fällt auf, dass kein Zusammenhang zwischen kleinen bzw. großen Differenzen der Leitfähigkeit und kleinen bzw. großen Ionenbilanzfehlern besteht. Dies wird auch aus Abbildung 26 ersichtlich. Allerdings fällt bei der Betrachtung der Abbildung auf, dass alle Werte um $\pm 20\%$ zu groß ist. Demzufolge können die

Abweichungen durch einen Fehler im Rechenprogramm (Berechnungsformel) bedingt sein.

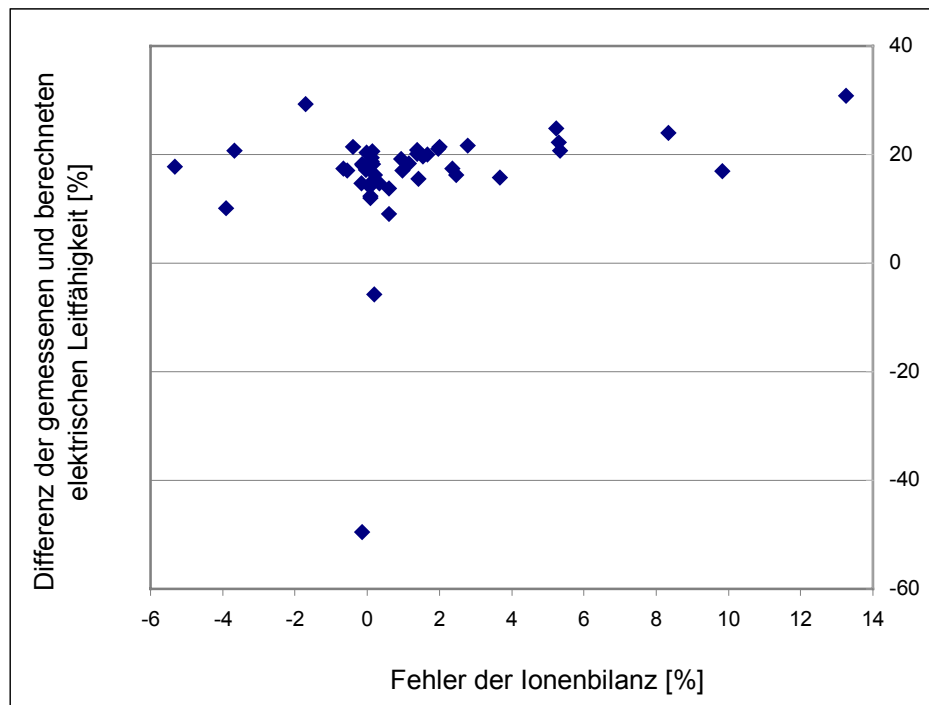


Abb.26: Vergleich der Differenz der gemessenen und berechneten elektrischen Leitfähigkeit mit dem Fehler der Ionenbilanz

6.3.5 Gesamtmineralisation und Abdampfrückstand

Wie in Kapitel 6.2 erwähnt, kann mit Hilfe des Vergleiches von Abdampfrückstand und Gesamtmineralisation die Plausibilität einer Analyse überprüft werden. Dabei ergibt sich der Abdampfrückstand aus der elektrischen Leitfähigkeit multipliziert mit dem Faktor 0,7.

Der Abdampfrückstand bzw. der Inhalt der gelösten Feststoffe wurden einerseits über die berechnete elektrische Leitfähigkeit bestimmt und andererseits über die im Gelände gemessene elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Diese Abdampfrückstände wurden dann mit der Gesamtmineralisation verglichen (siehe Abbildung 27 auf der folgenden Seite bzw. Anlage 12).

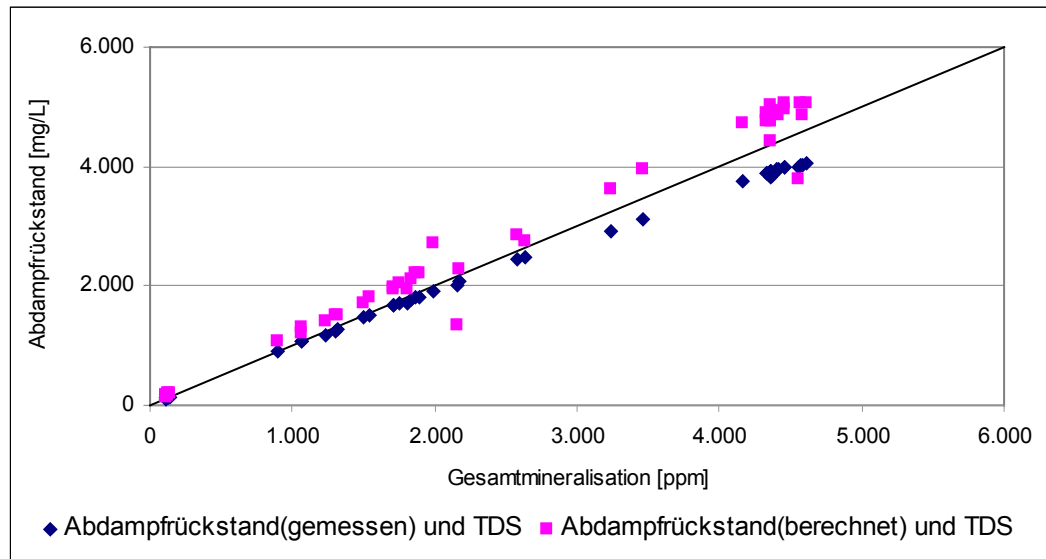


Abb. 27: Vergleich des Abdampfrückstandes mit der Gesamtmineralisation

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass vor allem der Abdampfrückstand, welcher aus der berechneten elektrischen Leitfähigkeit ermittelt wurde, größer ist als die gemessene Gesamtmineralisation. Ebenfalls wurde festgestellt, dass mit zunehmender Konzentration die absolute Differenz zwischen Abdampfrückstand und Gesamtmineralisation größer wird.

6.4 Hydrogeochemische Modellierung mit PHREEQC

6.4.1 Einleitung

Um einen Überblick über die Speziesverteilung und die Sättigungsindizes des Wassers zu bekommen, wurde an dem Wasser der einzelnen Messpunkte eine Berechnung mit dem Programm PHREEQC (für Windows) durchgeführt. In allen Fällen wurde der Datensatz WATEQ4F verwendet. Werte, welche unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wurden durch die Hälfte der Bestimmungsgrenze ersetzt. Des Weiteren wurde für die hydrogeochemische Modellierung des Wassers mit Analysen vom 24.02.2003 der einzelnen Messpunkte gearbeitet. Es wurden diese Wasserproben verwendet, da die Analysenergebnisse dieser Messreihe das Wasser der einzelnen Messpunkte am besten repräsentieren.

Weiterhin ist zu erwähnen, wie auch schon in Kapitel 6.4, dass PHREEQC bei der Fehlerberechnung die internationale Formel $100 \cdot (\text{Cat} - |\text{An}|) / (\text{Cat} + |\text{An}|)$ benutzt, während in Deutschland der DVWK (1992) die Formel $100 \cdot (\text{Cat} - |\text{An}|) / [0,5 \cdot (\text{Cat} + |\text{An}|)]$ empfiehlt. Der Fehler nach DVWK (1992) entspricht genau dem Doppelten des von dem Programm errechneten Fehlers. Somit werden alle von PHREEQC ausgegebenen Fehlerergebnisse gleich umgerechnet.

Zusätzlich zu der Betrachtung der Speziesverteilung und den gesättigten bzw. untersättigten Mineralphasen soll in diesem Kapitel kurz auf die Frachtenverteilung des Wassers der einzelnen Messstellen eingegangen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Anlage 24 zusammengefasst.

6.4.2 Wassers der Messstelle MP2a

Das Wasser der Messstelle MP2a (Steinbach) ist mittelmäßig stark mineralisiert (Ionenstärke $I = 3,633 \text{ mmol/L}$) und vom Typ her ein Ca-Mg-SO_4^{2-} -Wasser (Ca $0,600 \text{ mmol/L}$, Mg $0,292 \text{ mmol/L}$, SO_4^{2-} $0,653 \text{ mmol/L}$). Die Analysengenauigkeit ist mit einem Analysenfehler von $16,6 \%$ eher unzureichend. In der Abbildung 28 ist die Analysenzusammensetzung dargestellt, wobei Wasserinhaltsstoffe mit einem Anteil kleiner 1% nicht erfasst wurden.

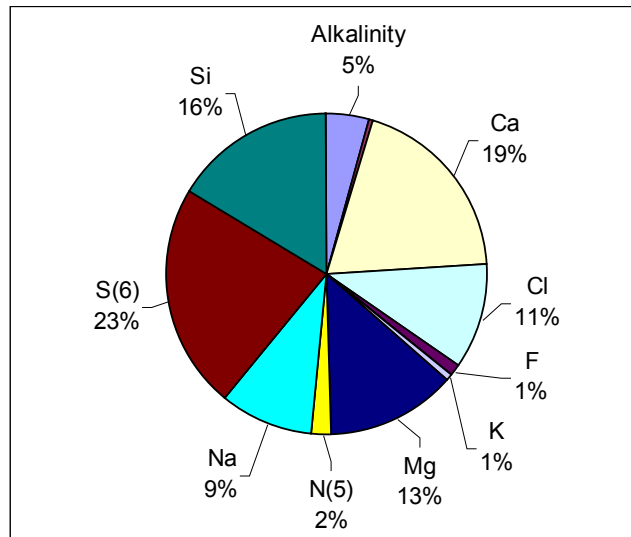


Abb. 28: Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP2a

Die Kationen Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium liegen in diesem Wasser, mit Anteilen zwischen 94 und 99% , überwiegend in Form von freien Ionen vor. Weiterhin kommen sie als Kation-Sulfat-Komplexe im Wasser vor. Komplexe mit Hydrogencarbonat bilden nur Magnesium und Calcium.

Chlorid tritt fast ausschließlich in freier Form auf, was auf die mangelnde Bereitschaft zur Reaktion mit anderen Bindungspartnern zurückzuführen ist.

S(6) ist mit 23% das Hauptanion im Wasser des Steinbaches. Es ist vor allem als freies Ion vorhanden, bildet aber auch Komplexe mit Calcium, Magnesium und Natrium (Abb. 29), dessen Häufigkeiten aber sehr gering sind.

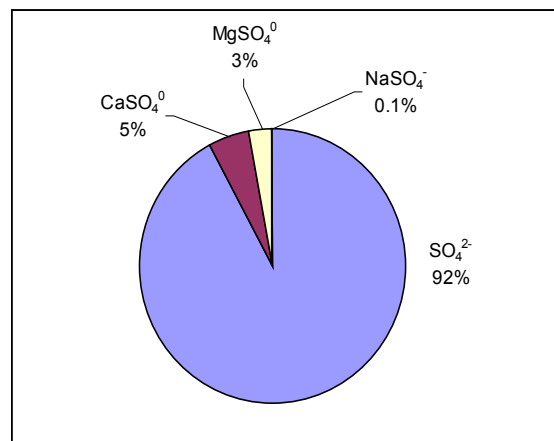


Abb. 29: Speziesverteilung von S(6) der Wasseranalyse MP2a

Das Element Eisen ist in dreiwertiger und zweiwertiger Form im Wasser des Steinbaches enthalten. Das zweiwertige Eisen ist in Form von freien Ionen (95 %) dominant, untergeordnet bildet es nullwertige Komplexe mit Sulfat (4 %) oder Komplexe mit Hydrogencarbonat. Das dreiwertige Eisen tritt hauptsächlich in Form von Komplexen auf, wobei die Hydroxid-Komplexe die vorherrschende Spezies sind.

Bei Betrachtung der redoxsensitiven Elemente fällt auf, dass größtenteils die Elemente der höheren Oxidationsstufen dominant sind. Somit kann von einem oxidierenden Milieu gesprochen werden. Eine Ausnahme bildet jedoch Mangan. Das bei Mangan das $Mn(2)$ dominant ist, ist dadurch begründet, dass der pe-Wert einen entscheidenden Einfluss auf den Wechsel der Oxidationsstufen hat und jedes Element bei einem anderen pe-Wert oxidiert/reduziert wird. So setzt die Oxidation von Mangan beispielsweise erst bei einem pe > 10 ein, während dieses Wasser einen pe-Wert von 6,07 aufweist.

Die Darstellung der übersättigten und untersättigten Mineralphasen der Analyse MP2a (Abb. 30) zeigt, dass nur Maghemit, Goethit, Magnetit und Hämatit als eisenhaltige Phasen ausfallen würden sowie in geringen Mengen amorphes Eisenhydroxid. Zu beachten ist, dass nicht alle übersättigten Mineralphasen ausfallen müssen, da geringe Reaktionsgeschwindigkeiten über einen längeren Zeitraum zu Ungleichgewichten führen können (MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002). Somit würde in dieser Analyse nur das amorphe Eisenhydroxid ($SI = 2,0$) ausfallen. Hämatit, Goethit, Maghemit und Magnetit werden nicht direkt ausfallen, sondern bilden sich durch Umwandlungsreaktionen aus diesem Eisenhydroxid. Da aber die Eisengesamtkonzentration ($Fe = 0,02 \text{ mg/L}$) sehr gering ist, kann angenommen werden, dass nicht alle Ausfällungsreaktionen mit Eisen vollständig ablaufen.

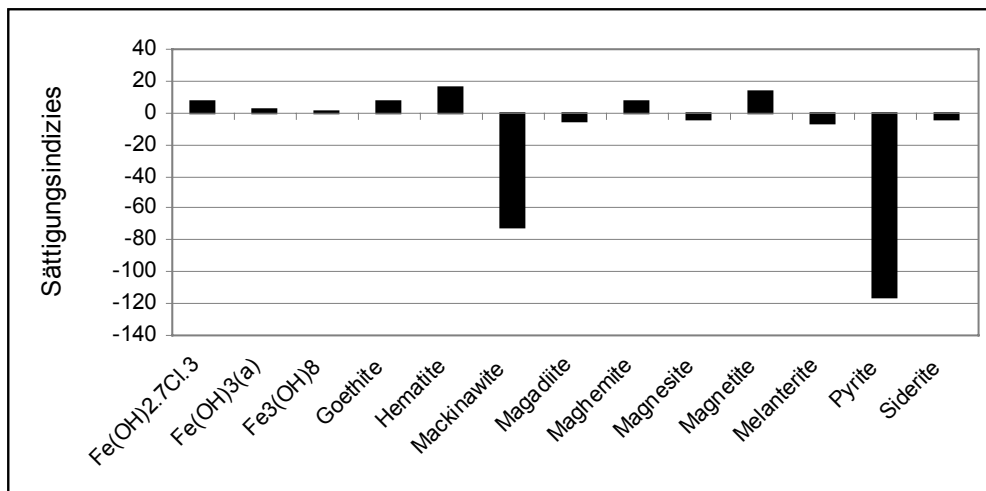


Abb. 30: Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen in Analyse MP2a

Die Frachtenverteilung des Steinbachwassers zeigt, dass vor allem Sulfat, Chlorid, Calcium, Magnesium und Natrium an der Fracht beteiligt sind (Abb. 31). Einen verschwindend geringen Anteil an der Frachtverteilung haben die Spurenelemente. (Anlage 24).

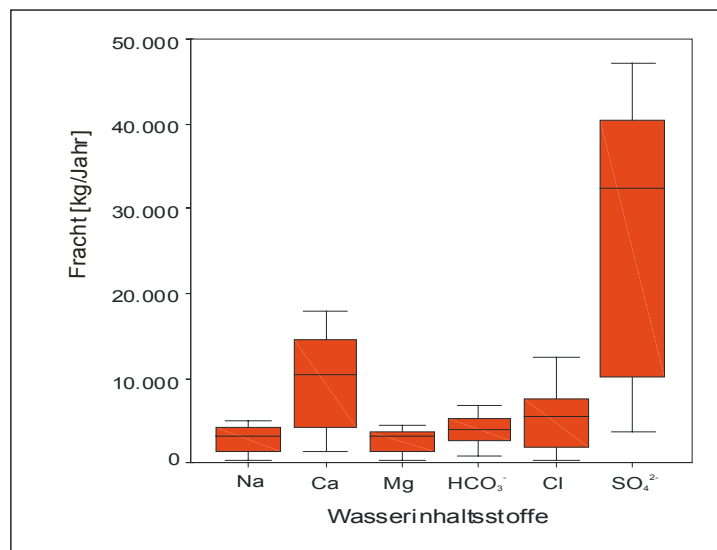


Abb. 31: Frachten der dominanten Ionen in Analyse MP2a

Weiterhin ist aus der Graphik zu erkennen, dass die Fracht zum Teil sehr stark variiert. Dies ist durch die starken Schwankungen des Durchflusses im Bereich der Messstelle MP2a bedingt. Dabei ist mit steigendem Durchfluss eine Zunahme der Fracht zu beobachten. Ionen welche in dieser Graphik nicht dargestellt wurden, sind der Anlage 24 zu entnehmen.

6.4.3 Messstelle MP1

Bei dem Wasser der Messstelle MP1 handelt es sich um das Grubenwasser, welches ein stark mineralisiertes Wasser (Ionenstärke $I = 76,9$ mmol/L) vom Ca-Na-Cl-Typ (Ca 19,6 mmol/L, Na 11,0 mmol/L, Cl 51,3 mmol/L) ist. Die Analysengenauigkeit ist mit einem Analysenfehler von 4 % ausreichend. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 32) ist die Analysenzusammensetzung graphisch dargestellt, wobei die Wasserinhaltsstoffe $< 0,1$ % nicht dargestellt sind.

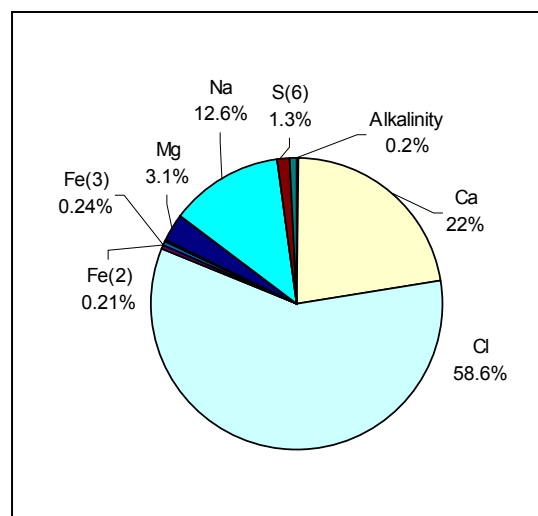


Abb. 32: Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP1

Die Kationen Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium liegen hauptsächlich in Form von freien Ionen vor. Der Anteil der freien Ionen beträgt dabei 98 bis 99,9 %, der restliche Teil kommt in Form von Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Sulfatkomplexen vor. Zu einem sehr geringen Anteil (< 1 %) liegen Ca, Mg und Na als Kation-Hydrogen-Komplex und als Kation-Fluorid-Komplex vor.

Chlorid, welches das Hauptanion in dieser Wasserprobe (MP1) ist, tritt zu 99,9 % in freier Form auf. Dieses Auftreten ist, wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, auf die mangelnde Bereitschaft zur Reaktion mit anderen Bindungspartnern zurückzuführen. Der restliche, jedoch sehr geringe Teil, bildet Komplexe mit Eisen (0,01 %) und Mangan (0,01 %).

S(6) kommt zu ca. 1,3 % in dem Grubenwasser vor. Dabei liegt es, wie aus Abbildung 33 ersichtlich wird, vor allem als freies Ion vor. Weiterhin bildet sich eine Reihe von Komplexen, wobei der dominanteste Komplex der nullwertige Calcium-Sulfat-Komplex ist. Im Vergleich zu der Analyse der Messstelle MP2a ist die Komplexbildung im Grubenwasser sehr viel höher.

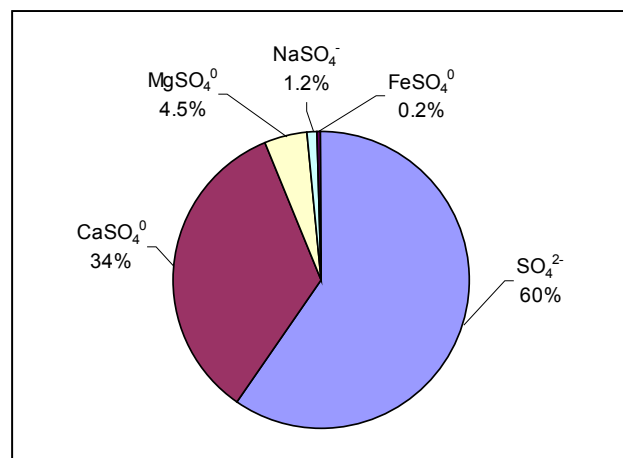


Abb. 33: Speziesverteilung von S(6) des Grubenwassers

Eisen liegt im Grubenwasser, im Vergleich zum Steinbachwasser in wesentlich höheren Konzentrationen, in dreiwertiger sowie zweiwertiger Form vor. Während das zweiwertige Eisen vor allem als freies Ion (94,9 %) und zu geringen Teilen als Chlorid-Komplex (2,7 %) und nullwertiger Sulfatkomplex (1,5 %) auftritt, ist das dreiwertige Eisen in Form von Fe-Hydroxid-Komplexen vertreten. Dabei ist $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ mit 91,8 % der dominante Komplex. Im Vergleich zur Analyse MP2a ist der Anteil des $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Komplexes deutlich größer, während der nullwertige $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ -Komplex seltener auftritt.

Bei der Speziesverteilung der anderen Wasserinhaltsstoffe ist zu erkennen, dass diese ebenfalls in Form freier Ionen vorherrschend sind. Untergeordnet treten sie als Chlorid- und Sulfat-Komplexe auf.

Bezüglich der redoxsensitiven Elemente fällt auf, dass As, Cu, Fe und Uran jeweils in der höchsten Oxidationsstufe die größten Konzentrationen aufweisen, während Mn prädominant als Mn(2) und Se als Se(4) vorliegen. Dies liegt daran, dass die einzelnen Elemente bei unterschiedlichen pe-Werten oxidieren. Der unterschiedliche Anteil der reduzierten Form an der Gesamtkonzentration entspricht der theoretischen Oxidationsabfolge, welche in Anlage 11 dargestellt ist.

In Abbildung 34 auf der folgenden Seite sind die übersättigten (positiver Sättigungsindizes) und die untersättigten (negativer Sättigungsindizes) Fe-Mineralphasen dargestellt. Da, wie in Kap. 6.4.1 erwähnt, bevorzugt die amorphen Mineralphasen ausfallen, wird im Falle des Eisens das amorphe Eisenhydroxid (SI = 3,15) ausfallen. Aufgrund der hohen Eisen(gesamt)-Konzentration (11,5 mg/L Fe) können jedoch weitere Fällungsreaktionen auftreten. Weiterhin übersättigte Mineralphasen sind Goethit, Maghemit, Magnetit und Hämatit. Diese bilden sich jedoch überwiegend durch Umwandlungsreaktionen aus amorphem Eisenhydroxid und werden wahrscheinlich nicht direkt ausfallen. Allgemein kann man feststellen, dass die übersättigten Mineralphasen dieser Analyse deutlich höhere Sättigungsindizes aufweisen, als die Analyse der Messstelle MP2a (Steinbach).

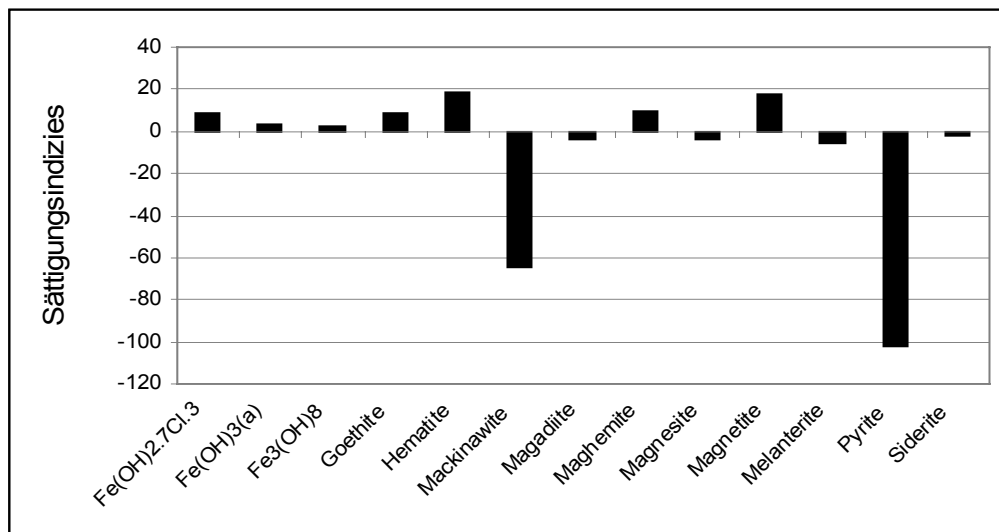


Abb. 34: Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen im Grubenwasser (MP1)

Die Frachtverteilung des Grubenwassers unterscheidet sich stark von der des Steinbachwassers. Dabei sind die dominanten Ionen Chlorid (1242 t/Jahr), Magnesium (63 t/Jahr), Calcium (652 t/Jahr), Natrium (203 t/Jahr), Kalium (4 t/Jahr), Sulfat (58 t/Jahr) und Hydrogenkarbonat (7 t/Jahr) deren mittlere Menge sich gegenüber der des Grubenwassers stark erhöht hat. Eine wesentliche Veränderung (Erhöhung) ist bei Eisen, Strontium, Barium und Mangan zu beobachten. Auch die Frachten der Spurenelemente haben sich im Vergleich zum Steinbach um ca. 20 kg/Jahr erhöht (Anlage 24).

6.4.4 Messstelle MP3

Bei dem Wasser der Messstelle MP3 handelt es sich um ein stark mineralisiertes Wasser (Ionenstärke $I = 72,3$ mmol/L) vom Ca-Na-Cl-Typ (Ca 17,6 mmol/L, Na 10,9 mmol/L, Cl 50,0 mmol/L). Damit weist es nur eine etwas geringere Mineralisation auf, als das Grubenwasser an der Messstelle MP1. Dies ist nicht verwunderlich, da es sich bei diesem Wasser um dasselbe Wasser handelt, welches nur einen oberirdischen Fließweg zurückgelegt hat (Abb. 10, Kap. 5.1). In der Abbildung 35 der nachfolgenden Seite ist die Analysenzusammensetzung dargestellt, wobei auch hier die Wasserinhaltsstoffe mit einem Anteil $< 0,1$ % nicht aufgeführt sind.

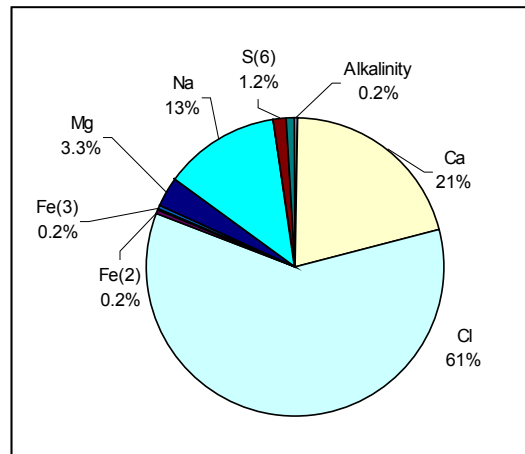


Abb. 35: Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP3

Wie auch bei der Probe MP1 liegen die Ionen Chlorid, Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium zu einem sehr hohen Anteil in Form von freien Ionen vor, wobei der Anteil bei Chlorid 99,9 %, bei Kalium und Natrium 99,8 % und bei den Elementen Calcium und Magnesium 98 % beträgt. Hauptkomplexpartner ist für diese Elemente vor allem Sulfat, dessen Anteil im Vergleich zu MP1 etwas gestiegen ist. Ebenfalls an Bedeutung gewonnen hat Hydrogencarbonat als Komplexpartner, jedoch nur bei Calcium und Magnesium. An Bedeutung verloren haben hingegen Mg-, und Ca-Fluorid-Komplexe.

S(6) liegt vorherrschend als freies Ion vor. Daneben bildet es zu einem geringen Anteil mit Calcium und Magnesium Komplexe, wobei der Calcium-Sulfat-Komplex der dominantere ist (Abb. 36).

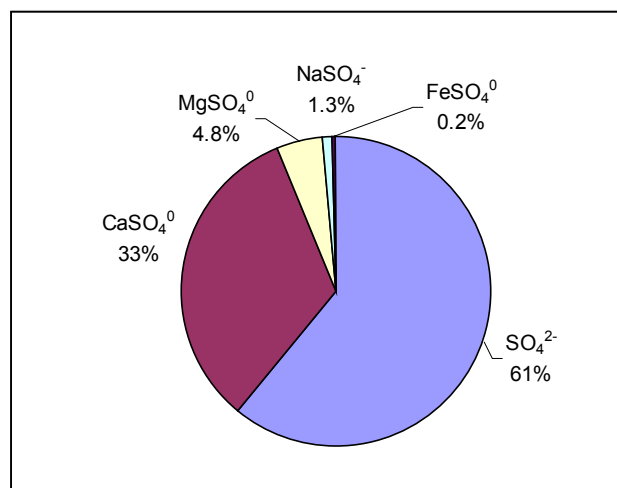


Abb. 36: Speziesverteilung von S(6) der Analyse MP3

Im Vergleich zu der Komplexbildung der Analyse der Messstelle MP1, treten keine größeren Unterschiede auf. Auch die prozentualen Anteile sind relativ konstant geblieben. Auch das Auftreten der redoxsensitiven Elemente, hinsichtlich ihrer Oxidationsstufe, hat sich nicht verändert.

Ebenfalls geringe Unterschiede treten bei der Speziesverteilung des Eisens auf. Während das zweiwertige Eisen überwiegend als freies Ion vorliegt, ist das Vorkommen des dreiwertigen Eisens an Hydroxidkomplexe gebunden. Im Vergleich zur Analyse der Messstelle MP1 hat die Komplexbildung des zweiwertigen Eisens

geringfügig abgenommen. Komplexpartner sind vor allem Sulfat, Hydrogencarbonat und Chlorid. Bei dem dreiwertigen Eisen hat der $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Komplex an Bedeutung gewonnen, während die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Komplexe geringer geworden sind.

In der nachfolgenden Abbildung sind die eisenhaltigen Mineralphasen graphisch dargestellt.

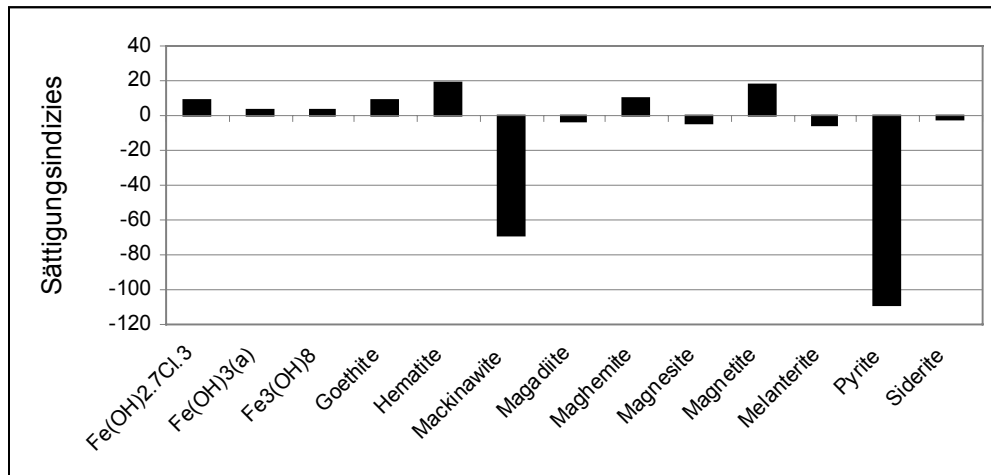


Abb. 37: Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP3

Die übersättigten Fe-Mineralphasen sind, wie in der Abbildung 36 der vorigen Seite dargestellt, die amorphen Verbindungen, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, Maghemit, Goethit, Magnetit und Hämatit. Dabei fällt auf, dass die Sättigungsindizes im Vergleich zur Analyse der Messstelle MP1 relativ konstant geblieben sind, d.h. es treten nur geringfügige Veränderungen auf.

6.4.5 Messstelle MP4

Das Wasser der Messstelle MP4 ist von der Mineralisation her mit dem Wasser der Messstelle MP2a vergleichbar, jedoch nicht vom Wassertyp. Es handelt sich um ein mittelmäßig stark mineralisiertes Wasser (Ionenstärke $I = 33,4 \text{ mmol/L}$) vom Ca-Na-Cl-Typ (Ca $8,0 \text{ mmol/L}$, Na $4,7 \text{ mmol/L}$, Cl $22,3 \text{ mmol/L}$).

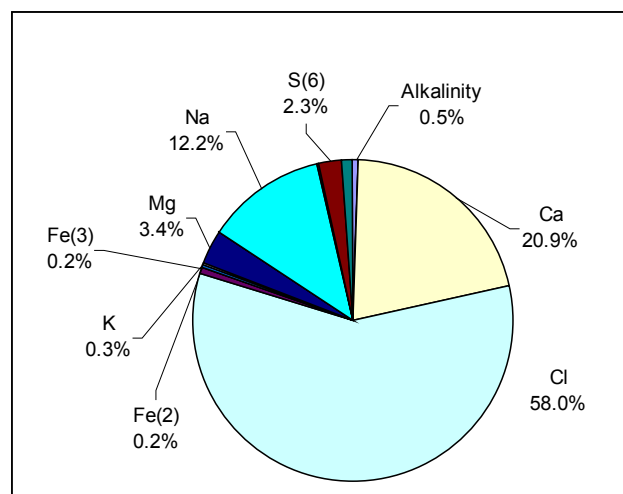


Abb. 38: Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP4

Die Hauptionen dieser Analyse sind, wie aus Abbildung 38 zu erkennen ist, Chlorid, Calcium, Natrium, Magnesium und zu geringeren Anteilen Kalium. Dabei ist aus der hydrogeochemischen Modellierung zu erkennen, dass diese Ionen zum überwiegenden Teil in Form von freien Ionen vorkommen. Während die Speziesverteilung bei Natrium und Kalium im Vergleich zu der vorhergehenden Analyse konstant geblieben ist, kann bei Calcium und Magnesium eine Zunahme der Komplexbildung beobachtet werden. Wobei sich die Komplexpartner nicht verändert haben, der dominante Komplex ist immer noch der Kation-Sulfat-Komplex.

S(6) ist mit 2,4 % in geringen Anteilen in dieser Wasseranalyse enthalten. Im Vergleich zum Grubenwasser ist der Anteil jedoch doppelt so groß. Es tritt überwiegend in Form von freien Ionen auf und zu ca. 29 % bildet es mit den Kationen Komplexe, wobei der CaSO_4^0 -Komplex mit 24 % dominant ist (Abb. 39).

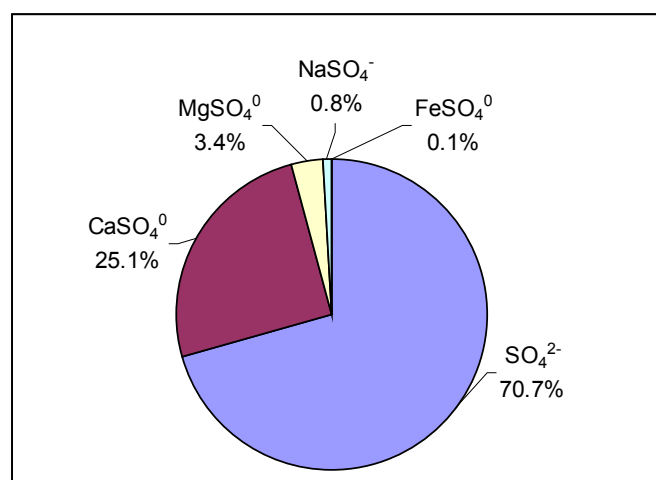


Abb. 39: Speziesverteilung von S(6) der Analyse MP4

Wie schon aus Abbildung 38 erkennbar wird, weist dieses Wasser geringe Konzentrationen an zweiwertigem und dreiwertigem Eisen auf. Im Vergleich zum Grubenwasser der Analysen MP1 und MP3 fällt auf, dass das zweiwertige Eisen zunehmend als FeHCO_3^+ -Komplex vorkommt. Das Auftreten in Form von freien Ionen ist zwar immer noch dominant, aber gegenüber dem Grubenwasser weniger häufig. Ähnliche Veränderungen sind bei der Speziesverteilung des dreiwertigen Eisens zu beobachten. Hier nimmt das Vorkommen des dominanten Fe(OH)_2^+ -Komplexes ab, während zunehmend Fe(OH)_3 -Komplexe auftreten.

Bei der Betrachtung der Sättigungsindizes (Abb. 40) ist zu erkennen, dass diese Analyse vor allem an Eisensulfiden (Pyrit und Mackinawit) untersättigt ist, während überwiegend die Eisenhydroxide und -oxide ausfallen. Damit ist das Verhalten der Mineralphasen in dieser Analyse ähnlich dem der vorhergehenden. Es bestehen nur geringfügige Unterschiede in Stärke der Über- bzw. Untersättigung bezüglich der Mineralphase.

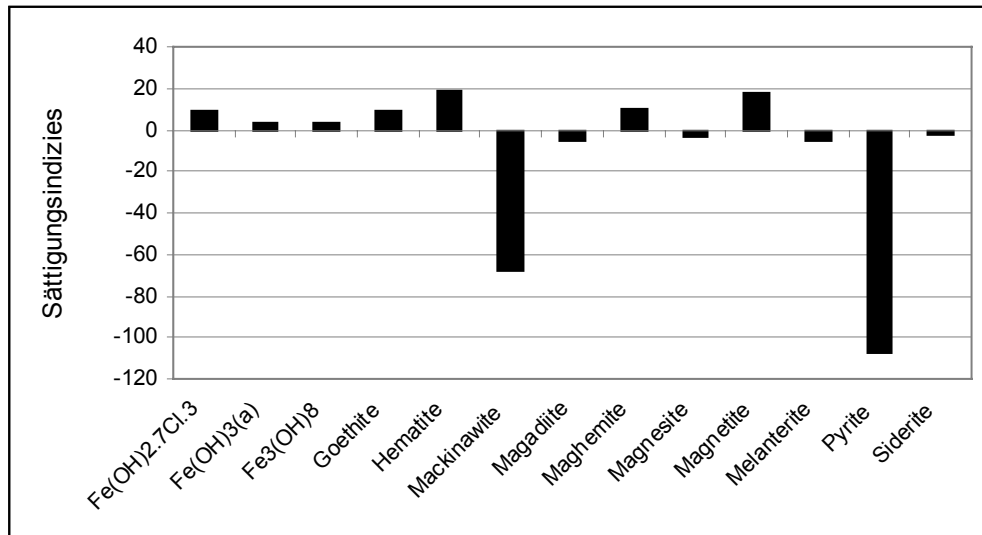


Abb. 40: Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP4

6.4.6 Messstelle MP5

Das Wasser der Messstelle MP5 ist von der Zusammensetzung her dem Ca-Na-Cl-Typ (Ca 7,752 mmol/L, Na 4,347 mmol/L, Cl 21,18 mmol/L) zuzuordnen und weist eine mittlere Mineralisation mit einer Ionenstärke von $I = 31,9$ mmol/L auf. Die Analysengenauigkeit ist mit einem Fehler von 0,52 % sehr gut.

Die wichtigsten Wasserinhaltsstoffe sind in der folgenden Abbildung dargestellt, wobei das Hauptaugenmerk auf den Hauptionen liegt.

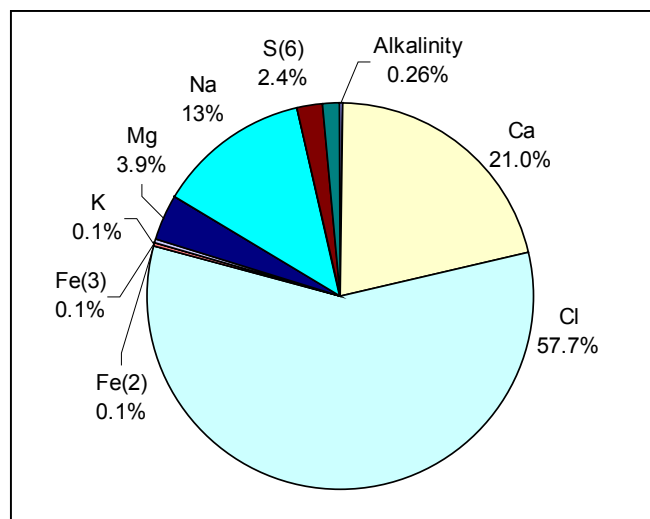


Abb. 41: Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP5

Die Speziesverteilung bei den Hauptionen Chlorid, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium hat sich im Vergleich zur vorhergehenden Analyse kaum verändert. Sie liegen hauptsächlich in Form von freien Ionen vor. Daneben kommt es, vor allem bei Calcium und Magnesium, in geringem Maße zur Komplexbildung mit Sulfat. Geringe Veränderungen weist die Analyse hinsichtlich der S(6)-Speziesverteilung auf. Diese tritt, wie auch bei der Analyse des Messpunktes MP4, vorwiegend in Form freier Ionen auf sowie untergeordnet in Ca-, Mg- und Na-Sulfat-Komplexen (Abb. 42).

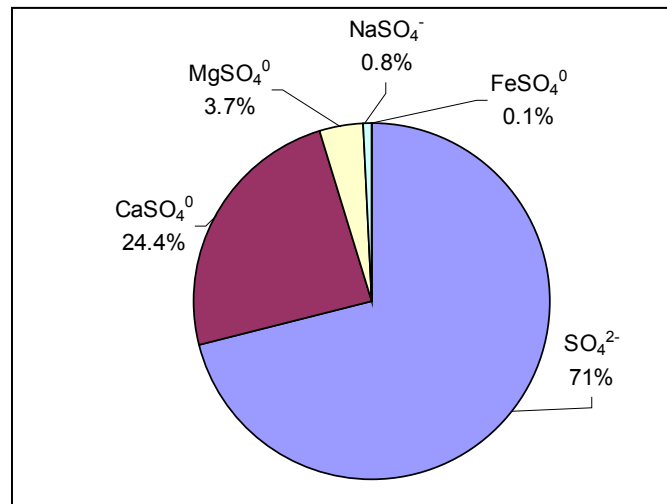


Abb. 42: Speziesverteilung von S(6) der Wasseranalyse MP5

Wie die Kationen tritt auch das zweiwertige Eisen überwiegend in Form von freien Ionen auf, dessen Anteil sich im Vergleich zur vorhergehenden Analyse (Messstelle MP4) erhöht hat. Dagegen ist das Vorkommen als FeHCO_3^+ -Komplex um die Hälfte zurückgegangen. Die Speziesverteilung beim dreiwertigen Eisen ist in Bezug auf die vorhergehende Studie relativ konstant geblieben, d.h. der $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Komplex ist dominant und untergeordnet treten die $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ - und FeOH^{2+} -Komplexe auf.

Bezüglich der redoxsensitiven Elemente fällt auf, dass Arsen, Kupfer, Eisen, Stickstoff und Uran jeweils in der höchsten Oxidationsstufe die größten Konzentrationen aufweisen, während Mangan prädominant als Mn(2) und Selen als Se(4) vorliegen. Dies ist, wie in Kapitel 6.4.2 beschrieben, durch den pe-Wert bedingt, denn dieses Wasser weist einen pe-Wert von 6,09 auf.

Die Sättigungsindizes der eisenhaltigen Mineralphasen sind in der Abbildung 43 auf der nachfolgenden Seite dargestellt. Dabei konnten nur geringfügige Unterschiede zu der vorhergehenden Analyse festgestellt werden. Während die gleichen übersättigten und untersättigten eisenhaltigen Mineralphasen ausfallen, unterscheiden sie sich nur in der Menge der Menge voneinander. Dieser Unterschied ist jedoch nur sehr geringfügig.

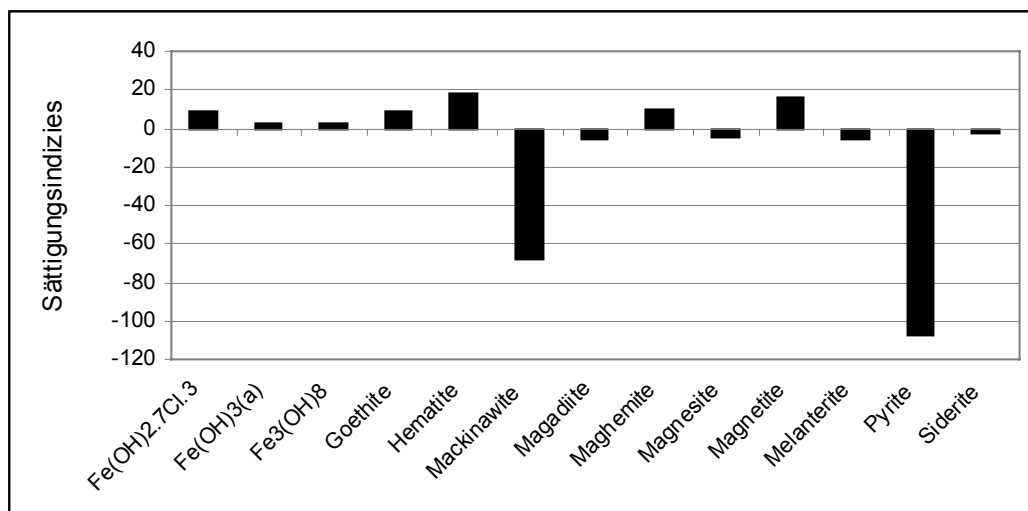


Abb. 43: Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP5

Ebenfalls geringe Unterschiede sind in der Frachtverteilung zu erkennen, d.h. die Verteilung dieser Analyse (MP5) unterscheidet sich geringfügig von der Analyse MP1. Der Unterschied besteht hauptsächlich in der Menge der Fracht, welche stark von den Durchflussverhältnissen abhängig ist. Bei Eisen ist beispielsweise ein Rückgang der Fracht um ca. 50 % zu beobachten (Anlage 24).

6.4.7 Messstelle MP6

Bei dieser Probe handelt es sich um ein gering bis mittelmäßig stark mineralisiertes (Ionenstärke $I = 31,5$ mmol/L) Wasser vom Ca-Na-Cl-Typ (Ca 7,2 mmol/L, Na 4,2 mmol/L, Cl 19,5 mmol/L). Die Analysengenauigkeit ist mit einem Fehler der Ionenbilanz von 4,7 % ausreichend.

Der Typ des Wassers wird anhand der nachfolgenden Abbildung (Abb. 44) verdeutlicht. Hier werden die dominanten Wasserinhaltsstoffe graphisch dargestellt.

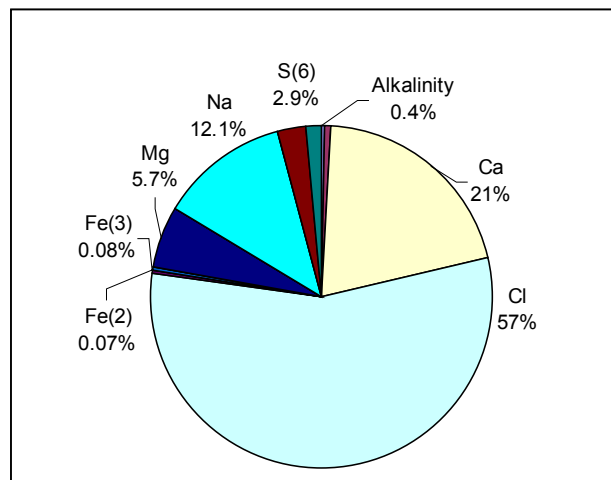


Abb. 44: Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP6

Die Kationen Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium sowie das Anion Chlorid liegen prädominant in Form von freien Ionen vor, während Calcium und Magnesium untergeordnet als Kation-Sulfat-Komplexe auftreten. Die Häufigkeit dieser Komplexe liegt jedoch unter 4 %.

Die Speziesverteilung von S(6) ist in Abbildung 45 dargestellt. Es fällt auf, dass S(6) überwiegend in Form von freien Ionen in der Analyse vorliegt. In geringem Maße bildet es Komplexe mit Calcium, Magnesium und Natrium.

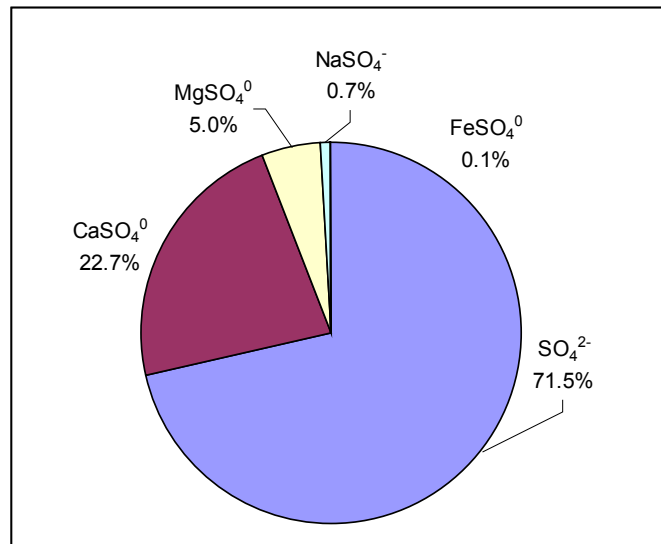


Abb. 45: Speziesverteilung von S(6) der Analyse MP 6

Das zweiwertige Eisen ist fast ausschließlich als Fe^{2+} (95,6 %) und untergeordnet als nullwertiger FeSO_4^0 -Komplex in der Analyse enthalten, während das dreiwertige Eisen zu 95 % als $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Komplex, zu 3,5 % als $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ -Komplex und zu 1,2 % als FeOH^{2+} -Komplex vorkommt.

Die redoxsensitiven Elemente weisen auch in dieser Probe die größten Konzentrationen in der höchsten Oxidationsstufe auf. Mangan und Selen liegen jedoch prädominant in Mn(2) bzw. Se(4) vor, was wie in dem vorhergehenden Kapitel beschrieben durch den pe-Wert ($\text{pe} = 6,3$) bedingt ist.

Bei der Betrachtung der übersättigten und untersättigten Fe-Mineralphasen (Abb. 46) wird deutlich, dass sich diese im Vergleich zu den vorhergehenden Analysen nicht verändert haben.

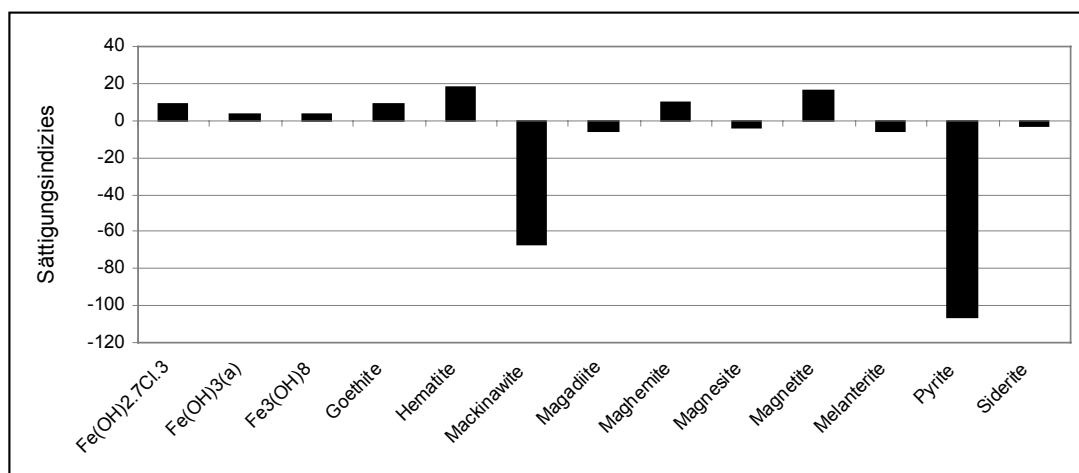


Abb. 46: Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP6

Bei der Betrachtung der Frachten des Wassers dieser Messstelle kann die Tendenz der vorhergehenden Analyse bestätigt werden, d.h. die Frachtverteilung unterscheidet sich unwesentlich von der vorhergehenden Analyse bzw. von der Analyse der Messstelle MP1. Wesentliche Unterschiede treten nur in Bezug auf die Menge der Frachten auf, wobei diese abgenommen hat (Anlage 24).

6.5 Physikochemische Vor-Ort-Parameter

6.5.1 Einleitung

In diesem Kapitel sind die in dieser Arbeit bestimmten physikochemischen Parameter zusammenfassend dargestellt. Dazu zählen:

- Temperatur
- pH-Wert
- elektrische Leitfähigkeit
- Sauerstoffgehalt
- Redoxpotential sowie
- Säure- und Basenkapazität.

Bei der Auswertung der Messergebnisse wird der Schwerpunkt auf die jahreszeitliche Abhängigkeit sowie auf das Verhalten der Parameter entlang der Fließstrecke gelegt.

6.5.2 Temperatur

Während der Untersuchungen wurde an den einzelnen Messpunkten die Wassertemperatur bestimmt. Dies ist notwendig, da diese Temperatur neben den verschiedenen physikalischen Eigenschaften und Vorgängen auch die chemischen und biochemischen Reaktionen beeinflusst.

Der Steinbach ist ein sommerkühles Fließgewässer, was die Wassertemperaturen verdeutlichen. Aus den im Rahmen dieser Arbeit und den in den vorangegangenen Studien durchgeführten Messungen wird ersichtlich, dass sich die Temperaturen des Steinbaches bedingt durch die Außentemperatur jahreszeitlich ändern (Abb. 47). Das Maximum der Wassertemperatur liegt im Monat August (14,8 °C), das Minimum wird im Monat Februar (1,5 °C) erreicht.

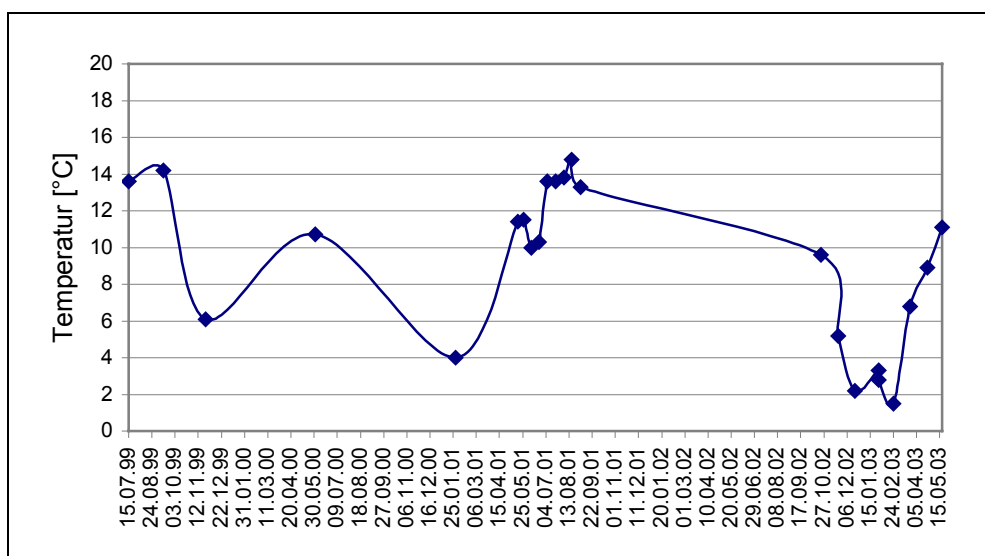


Abb. 47: Jahreszeitlicher Verlauf der Wassertemperatur des Steinbaches, gemessen an der Messstelle MP2a

Im Gegensatz zu den jahreszeitlichen Schwankungen des Steinbaches, sind die Wassertemperaturen, des am Stollenmundloch austretenden Grubenwassers, relativ konstant. Diese unterschiedlich stark ausgeprägten Schwankungen der Wassertemperatur werden auch aus der Boxplot Darstellung (Anlage 9 f) deutlich. Wie aus Abbildung 48 ersichtlich wird, liegen keine jahreszeitlich bedingten Schwankungen vor. Es werden im Mittel Wassertemperaturen von $11,2\text{ °C} \pm 1,3\text{ K}$ erreicht.

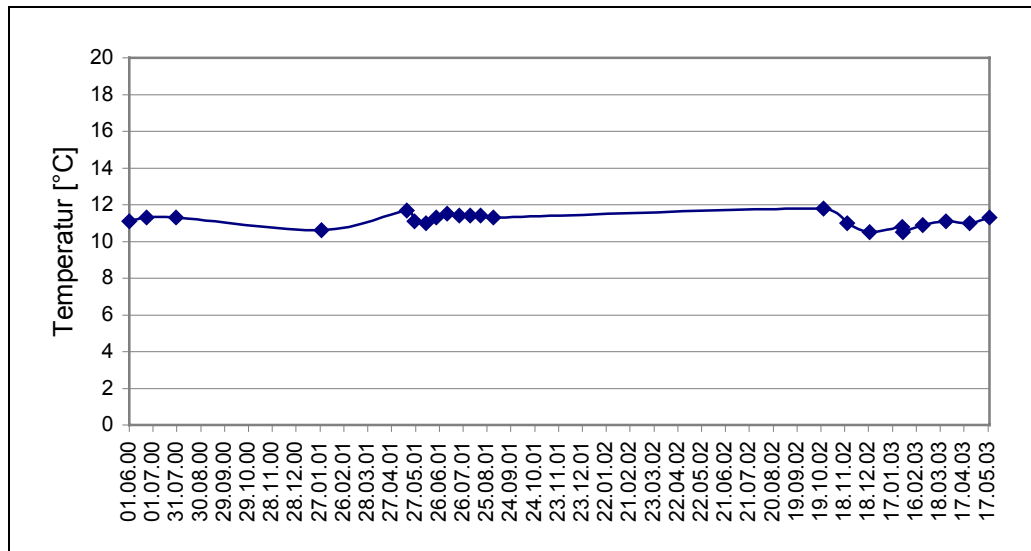


Abb. 48: Jahrzeitlicher Verlauf der Wassertemperatur am Stollenmundloch (MP1)

Infolge der Einleitung des Grubenwassers werden die natürlichen Temperaturverhältnisse im Verlauf des Steinbaches verändert. In den Sommermonaten kommt es zur Verringerung der Wassertemperatur und in den Wintermonaten zu einem Anstieg. Dies ist in Abbildung 49 auf der folgenden Seite graphisch dargestellt.

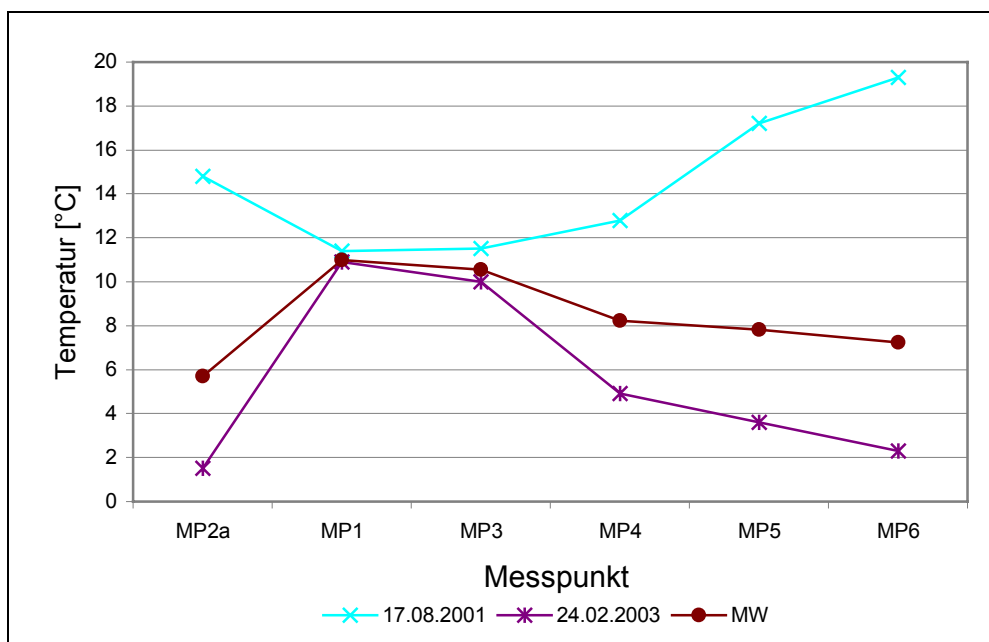


Abb. 49: Verlauf der maximalen, minimalen und mittleren Wassertemperatur entlang der Fließstrecke

Im weiteren Verlauf des Steinbaches nähert sich die Wassertemperatur wieder den natürlichen Temperaturen an. Vor allem im Bereich der beiden Teiche (Mensing- und Hagenteich) kommt es zur verstärkten Erwärmung bzw. Abkühlung. Dies ist bedingt durch die größere Oberfläche und der längeren Verweilzeit des Wassers in den Seen. Die Verweilzeit des Wassers im Mensingteich liegt zwischen 1 und 5 Stunden.

In den Wintermonaten konnte ein teilweises Zufrieren der Seen bzw. des Steinbaches, oberhalb der Einleitstelle, beobachtet werden. Während der Steinbach am Ufer mit Eis bedeckt war, kam es in den Seen im Zentrum zur Ausbildung einer dünnen bzw. am Rand zur Ausbildung einer dicken Eisdecke. Die Bereiche des Zu- und Abflusses blieben bedingt durch die Wasserzirkulation eisfrei.

6.5.3 pH-Wert

Der pH-Wert des am Stollenmundloch austretenden Grubenwassers liegt mit Werten zwischen 5,4 und 6,1 im Bereich des sauren Milieus. Im Vergleich zu den in vorhergehenden Studien durchgeführten Messungen ist er relativ konstant geblieben.

Im Gegensatz dazu weist das Wasser des Steinbaches (MP2a) höhere pH-Werte auf. Sie liegen nahe dem neutralen Bereich (6,2 bis 7,2).

Durch die Einleitung des Grubenwassers in den Steinbach wird die Wasserchemie des Steinbaches verändert. In Abbildung 50 auf der folgenden Seite sowie in Anlage 9 e und 21 ist dies anhand des pH-Wertes graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es infolge der Einleitung zu einem Absinken des pH-Wertes (MP4) kommt. Erst im weiteren Verlauf steigt der pH-Wert wieder allmählich an.

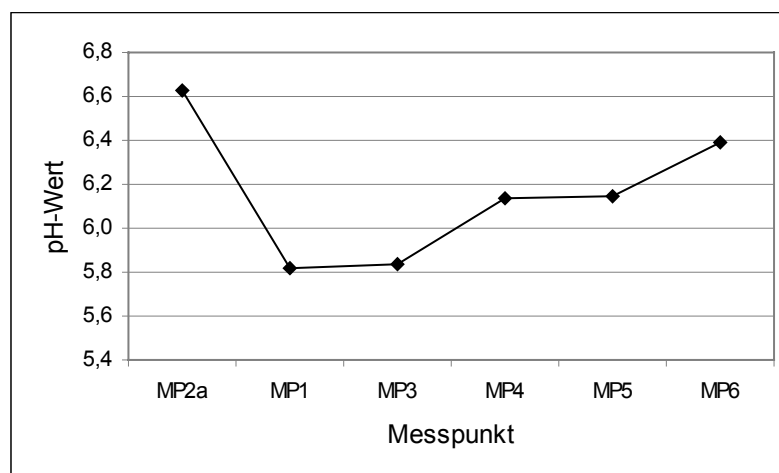


Abb. 50: Verlauf des pH-Wertes entlang der Fließstrecke

Dieser Anstieg ist nicht nur durch die Mischung der zwei chemisch verschiedenen Wässer begründet, sondern auch durch das Ausgasen von überschüssigem CO_2 entlang der Fließstrecke. Besonders zwischen MP3 und MP4 sowie zwischen MP5 und MP6 ist ein relativ starker Anstieg des pH-Wertes zu verzeichnen, da in diesen Bereichen die Fließstrecke am längsten und somit eine lange Phase der Ausgasung gegeben ist. So stieg der mittlere pH-Wert von 5,8 (MP1) auf 6,4 (MP6) bei

gleichzeitiger Abnahme des mittleren CO₂-Gehaltes von 51,0 mg/L auf 21,9 mg/L. Die Einstellung des natürlichen pH-Wertes wird innerhalb des Untersuchungsgebietes trotz des langen Fließweges jedoch nicht erreicht.

Wie in Kapitel 5.2.2 erwähnt, bestimmt der pH-Wert die Löslichkeit vieler Elemente im Wasser, wozu auch die Metall-Ionen, zum Beispiel Eisen, Mangan, Magnesium und Aluminium gehören. Bei einem sauren pH-Wert der Wässer sind die meisten Metall-Ionen als Kationen löslich. Kommt es zu einem Anstieg des pH-Wertes fallen diese als Hydroxide oder basische Salze aus. So erfolgt eine Ausfällung von Fe(III)-Ionen ab einem pH-Wert von 3, eine von Fe(II)-Ionen ab einem pH-Wert von 5,1 und somit im gesamten Untersuchungsgebiet (Abb. 50).

Aufgrund der Veränderung des natürlichen pH-Wertes ist flussabwärts der Einleitstelle der Steinbach unbesiedelt (GÖBKE 2000). Fische und andere Wassertiere können innerhalb eines bestimmten Bereiches Veränderungen des pH-Wertes tolerieren. Diese Grenzen sind aber relativ eng. Der tolerierbare Bereich liegt zwischen 6 und 9, außerhalb dieser Grenzen können die Wassertiere stark geschädigt werden (besonders Haut- und Kiemenschäden) bzw. Aussterben (BAUR 1997).

6.5.4 Sauerstoff

Die Sauerstoffkonzentration des Grubenwassers lag im Durchschnitt bei 10,1 mg/L und die des Steinbaches im Durchschnitt bei 11,8 mg/L, wobei die gemessenen Konzentrationen im Grubenwasser keinen starken Schwankungen unterliegen.

Um die Sauerstoffsituation besser beurteilen zu können, wurde die Sauerstoffkonzentration in die prozentuale Sauerstoffsättigung, in Abhängigkeit von der Temperatur, umgerechnet. Dabei lagen die Werte an allen Messpunkten zwischen 84 und 119 % und somit relativ hoch. Diese relative Gleichmäßigkeit des Sauerstoffgehaltes wird anhand der Boxplot Darstellung (Anlage 9 e) deutlich.

In Abbildung 51 ist der Verlauf der mittleren Sauerstoffsättigung an den einzelnen Messpunkten dargestellt. Die hohe Sauerstoffsättigung an der Messstelle MP2a von 96 % ist durch die raue Oberfläche des Bachbettes begründet. Dadurch kommt es zu Turbulenzen und Verwirbelungen, die einen intensiven Grenzflächenaustausch zwischen Luft und Wasser ermöglichen. Dies führt zu einer Veränderung der Sauerstoffkonzentration in Richtung Sättigung (BAUR 1997). Mit Hilfe dieses verstärkten Grenzflächenaustausches kann auch der enorme Anstieg der Sauerstoffsättigung zwischen MP1 und MP3 begründet werden. Dadurch, dass das Grubenwasser über eine natürliche Kaskade fließt (Höhenunterschied ca. 5 m), wird das Wasser extrem verwirbelt und kann verstärkt Sauerstoff aufnehmen.

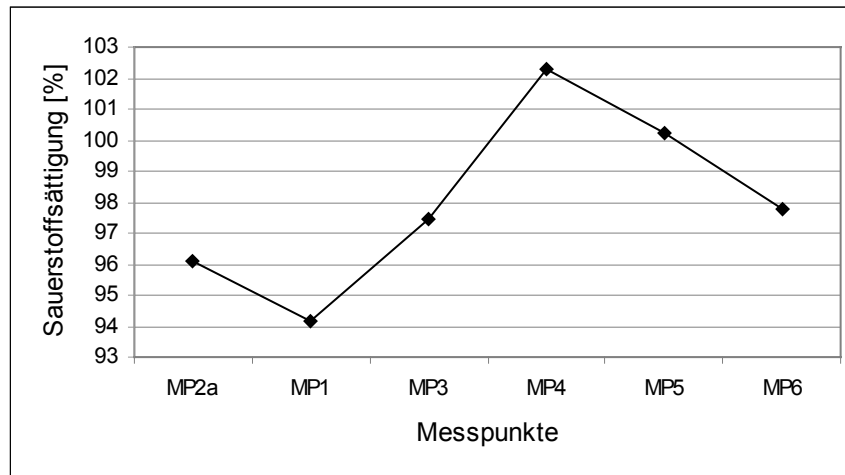


Abb. 51: Prozentuale Sauerstoffsättigung entlang der Fließstrecke

Bis zur Einmündung in den Mensingteich (MP4) tritt dieser Effekt der Sauerstoffaufnahme auf. Danach fließt das Wasser ruhiger und zum Teil unterirdisch, wodurch eine Sauerstoffaufnahme vermindert wird. Weiterhin wird der gelöste Sauerstoff über verschiedene Prozesse (z.B. Oxidation von zweiwertigem Eisen, bakterieller Abbau) verbraucht (MATTHESS 1994). Auch eine Einleitung von Abwässern aus beispielsweise dem Altenheim und Wohnhäusern nahe dem Steinbach können diesen Verbrauch verstärken.

Der Sauerstoffgehalt eines Wassers bestimmt im Wesentlichen dessen Redoxpotential. Anhand des Sauerstoffgehaltes können Aussagen über das Oxidationsvermögen des Wassers sowie der damit verbundenen Lösung und Ausfällung von Stoffen gemacht werden. Des Weiteren ist dieser umgekehrt proportional zur Temperatur und Ionenstärke eines Wassers und direkt proportional zum Partialdruck der Gasphase (DVWK 110,1996). Ein indirekter proportionaler Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt des Wassers konnte mit Hilfe der bivariaten Korrelationsanalyse nur am Messpunkt MP4 ($r = -0,662$) und MP5 ($r = -0,674$) bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % nachgewiesen werden. Somit kann im Bereich dieser Messpunkte die Aussage, dass bei ansteigender Temperatur der Sauerstoffgehalt abnimmt bestätigt werden.

6.5.5 Redoxpotential

Die Messung des Redoxpotentials dient als Anhaltspunkt für das Auftreten aerober und/oder anaerober Prozesse. Es wird durch den im Wasser vorhandenen Sauerstoff bestimmt und beeinflusst zusammen mit dem pH-Wert die Löslichkeit von redoxsensitiven Elementen, wie beispielsweise Eisen. Bei der Korrelationsanalyse konnte dieser Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Sauerstoffgehalt jedoch nicht nachgewiesen werden.

Im Bereich des Steinbaches wurde im Rahmen dieser Arbeit ein mittleres Redoxpotential von 355 mV gemessen. Am Stollenmundloch lag das gemessene mittlere Redoxpotential des Grubenwassers bei 363 mV. Während die durchschnittlichen Werte des Redoxpotentials an den einzelnen Messpunkten geringe Unterschiede (355 bis 372 mV) aufweisen, unterliegen die gesamten

Messungen relativ starken zeitlichen Schwankungen (292 bis 418 mV). Innerhalb einer Messreihe sind diese jedoch nicht sehr stark ausgeprägt, sie liegen im Bereich von maximal ± 61 mV und sind somit relativ konstant.

Diese zeitlichen Schwankungen der gesamten Messreihe sind in Abbildung 52 graphisch dargestellt. Dabei ist ein deutliches Maximum in den Monaten August und September des Jahres 2001 zu beobachten. Wie diese erhöhten Messwerte zu erklären sind, wurde von TAMME (2002) nicht dargestellt. Sie können zum Beispiel durch Messfehler oder Änderung der Witterungsverhältnisse hervorgerufen werden.

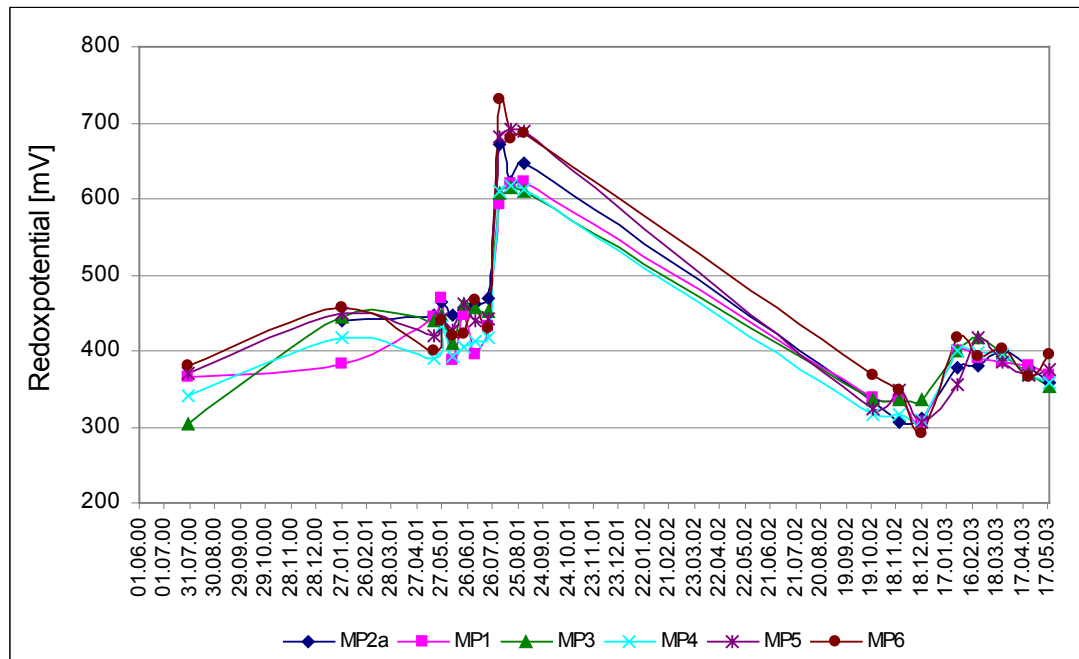


Abb. 52: Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials der einzelnen Messpunkte

In Abhängigkeit vom Redoxpotential in natürlichen Grundwassersystemen eine Abfolge von Redoxreaktionen festzustellen (HÖLTING 1996). Dabei setzen die Redoxprozesse in der Reihenfolge, wie sie in Anlage 11 dargestellt ist, ein.

Bei dem Vergleich der in der Graphik dargestellten Messwerte mit den Werten aus Anlage 11 sind bei Eisen oxidierende Prozesse zu erwarten, da diese überwiegend größer als 400 mV sind. Dies bestätigt sich durch die Ausfällungen von FeOOH, welche in Form von ockerfarbenen Belägen bzw. Ausfällungen zu erkennen sind.

In den Monaten August und September des Jahres 2001 wiesen die erhöhten Redoxpotentiale auf eine, neben der Eisen-Reduktion, stattfindende Nitrat- und Mangan-Reduktion hin. Die Mangan-Reduktion hat sich durch erhöhte Mangan-Konzentrationen, vor allem im Bereich von MP2a, MP4, MP5 und MP6, bestätigt. Die Nitratgehalte der Wasserproben von August 2001 und September 2001 weisen alle Konzentrationen $<10 \mu\text{g/L}$ auf, wodurch eine Nitratreduktion nicht eindeutig nachgewiesen werden kann.

Eine Abwassereinleitung, wie sie in der vorhergehenden Studie von TAMME (2002) beobachtet wurde, konnte anhand der Messwerte nicht bestätigt bzw. beobachtet werden.

6.5.6 Elektrische Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation

Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann der Lösungsinhalt (Gehalt an dissoziierten Ionen) einer Wasserprobe orientierend bestimmt werden. Aufgrund der hohen gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (im Durchschnitt $5.650 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) und der hohen Gesamtmineralisation (4.450 ppm) besitzt das Grubenwasser einen sehr hohen Lösungsinhalt. Dieser erhöhte Lösungsinhalt ist auf die Verwitterungs- und Lösungsprozesse sowie auf den Einfluss stark mineralisierter Wässer im Grubengebäude zurückzuführen. Wesentlich geringere Mengen an gelösten Stoffen sind im Wasser des Steinbaches enthalten. Dies verdeutlichen die niedrigen Leitfähigkeiten, welche zwischen 163 und $208 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegen, und die geringe Gesamtmineralisation von 124 ppm.

Aus der nachfolgenden Abbildung wird ersichtlich, dass durch die Einleitung des Grubenwassers die natürliche elektrische Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation des Steinbaches stark ansteigt. Im weiteren Verlauf des Baches sinken die elektrische Leitfähigkeit und die Gesamtmineralisation allmählich wieder. Die natürliche, an der Messstelle MP2a vorliegende elektrische Leitfähigkeit sowie Gesamtmineralisation werden jedoch nicht erreicht.

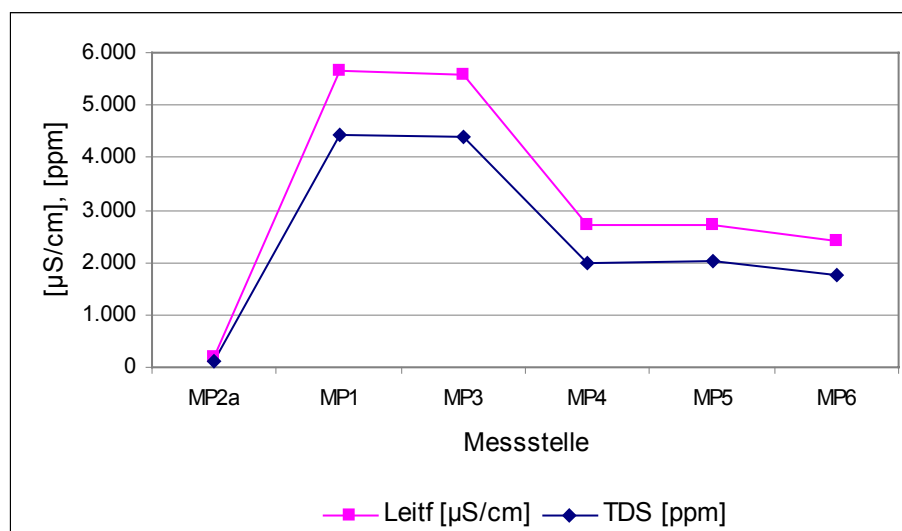


Abb. 53: Mittelwerte der elektrischen Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation (TDS) entlang der Fließstrecke

Wie in Kapitel 5.2.5 erwähnt, ist die elektrische Leitfähigkeit unter anderem von der Menge (Konzentration) der im Wasser gelösten Stoffe abhängig. Durch eine bivariate Korrelationsanalyse (Anlage 26) konnte zwischen einigen Ionen und der Leitfähigkeit ein statistischer Zusammenhang festgestellt werden. Somit wird teilweise diese Abhängigkeit bestätigt. Eine weitere Abhängigkeit weist die Leitfähigkeit gegenüber der Temperatur auf, d.h. mit steigender Temperatur kommt es zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, da mit steigender Temperatur die Löslichkeit der Stoffe im Wasser zunimmt. Hier konnte unter anderem statistisch, am Messpunkt MP4 ($r = 0,628$), MP5 ($r = 0,632$) und MP6 ($r = 0,622$) bei einem Signifikanzniveau von 0,005, diese Abhängigkeit nachgewiesen werden. Auch bei

der Betrachtung des zeitlichen Verlaufes an den einzelnen Messpunkten wird dieser Zusammenhang deutlich (Abb. 54).

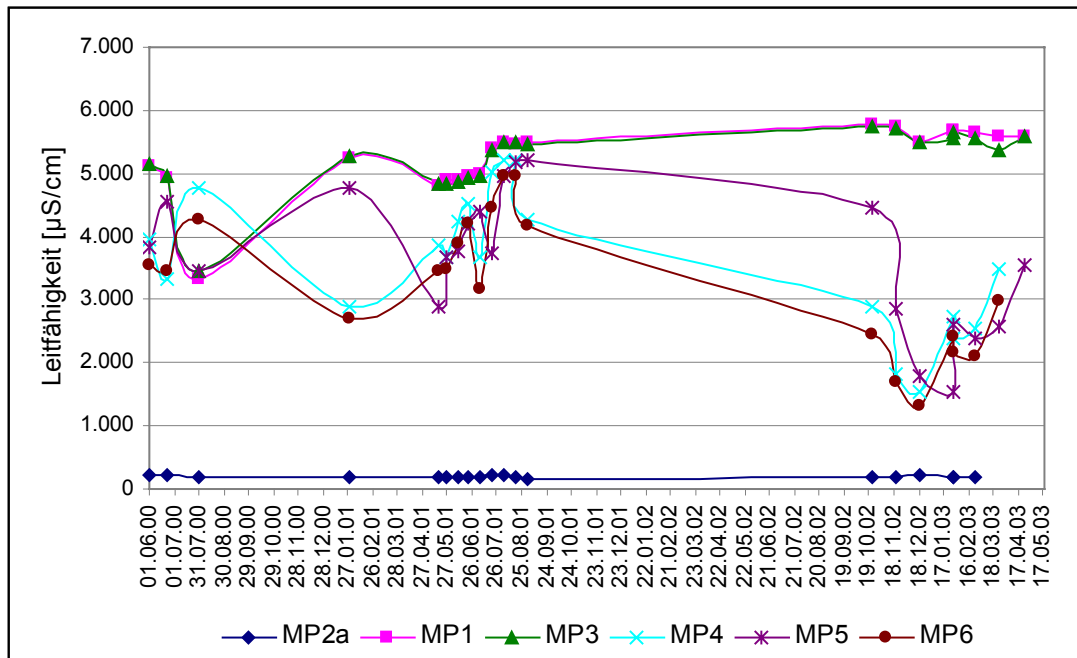


Abb. 54: Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen Messpunkte

Bei den Messpunkten MP1 und MP3 (Grubenwasser) weist die elektrische Leitfähigkeit, gegenüber den anderen Messpunkten, geringere Schwankungen auf. Größere Schwankungen der Wassertemperatur, bedingt durch die Jahreszeit, und daraus resultierende Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit sind an den Messstellen MP2a, MP4 bis MP6 zu beobachten. Hier wird ein deutliches Maximum in den wärmeren Monaten erreicht.

Bei der Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit ist die Berücksichtigung der Abflussverhältnisse von Bedeutung. Bei erhöhten Durchflusswerten kommt es zu einem Verdünnungseffekt. Dies hat ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge, ohne das sich die Konzentration der Wasserinhaltsstoffe ändert. Am Stollenmundloch kommt es durch den Verdünnungseffekt bei zunehmendem Abfluss in der Regel zu einem Absinken der Leitfähigkeit. Dies ist auch an der Messstelle MP5 (Abfluss Mensingteich) zu beobachten (Abb. 55).

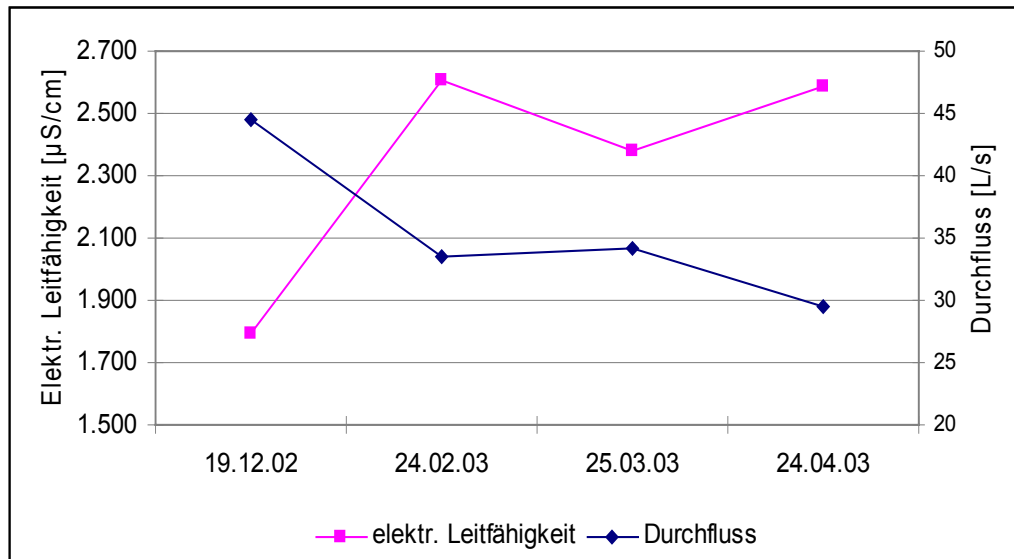


Abb. 55: Darstellung des Zusammenhanges elektrische Leitfähigkeit und Durchfluss bei MP5

6.5.7 Säure- und Basenkapazität

Die während des Untersuchungszeitraumes gemessene Säurekapazität (K_s) des Grubenwassers liegt zwischen 0,10 und 0,18 mmol/L. Damit sind die Abweichungen gegenüber den in GÖBKE (2000) angegebenen Säurekapazitäten gering. Diese lagen zwischen 0,11 und 0,19 mmol/L. Größere Abweichungen existieren zur Studie von TAMME (2002). Hier wurden während der Sommermonate Säurekapazitäten ($K_s(4,3)$ -Werte) von 0,07 bis 0,23 mmol/L gemessen, die jedoch den gleichen Größenordnungsbereich umfassen. Im Steinbach lagen die $K_s(4,3)$ -Werte im Bereich von 0,13 und 0,22 mmol/L.

Da das Auftreten der Säurekapazität ein Vorhandensein der Basenkapazität (K_B) nicht ausschließt, wurde diese ebenfalls durch eine maßanalytische Titration bestimmt. Beim Grubenwasser wurde ein mittlerer $K_B(8,2)$ -Wert von 0,98 mmol/L gemessen und im Steinbach betrug dieser 0,11 mmol/L.

In Abbildung 56 auf der nachfolgenden Seite sind die mittleren Säure- und Basenkapazitäten entlang der Fließstrecke dargestellt. Es ist zu erkennen, dass auch in diesem Fall die natürlichen Verhältnisse des Steinbaches durch die Einleitung des Grubenwassers verändert werden. Der $K_s(4,3)$ -Wert ist entlang der Fließstrecke relativ konstant, wobei der $K_B(8,2)$ -Wert ab MP3 kontinuierlich abnimmt. Das Maximum des $K_B(8,2)$ -Wertes im Bereich der Messstelle MP1 und MP3 basiert auf der Verwitterung von zum Beispiel Pyrit und Markasit im Grubengebäude. Durch die Verwitterung werden, wie im Kapitel 3 beschrieben, H^+ -Ionen frei und somit Acidität erzeugt. Dies bedingt bei einem Anstieg der Basenkapazität ein Absinken des pH-Wertes, wie es in der Abbildung 56 dargestellt ist.

Im weiteren Verlauf des Baches verringert sich die Basenkapazität, mit einem Minimum im Bereich der Messstelle MP6 (pH-Wert steigt). Durch das Fehlen von Pyrit bzw. Markasit, wird das im Wasser gelöste Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert,

wodurch H^+ -Ionen verbraucht werden. Dies bedingt das Sinken der Basenkapazität und den Anstieg des pH-Wertes.

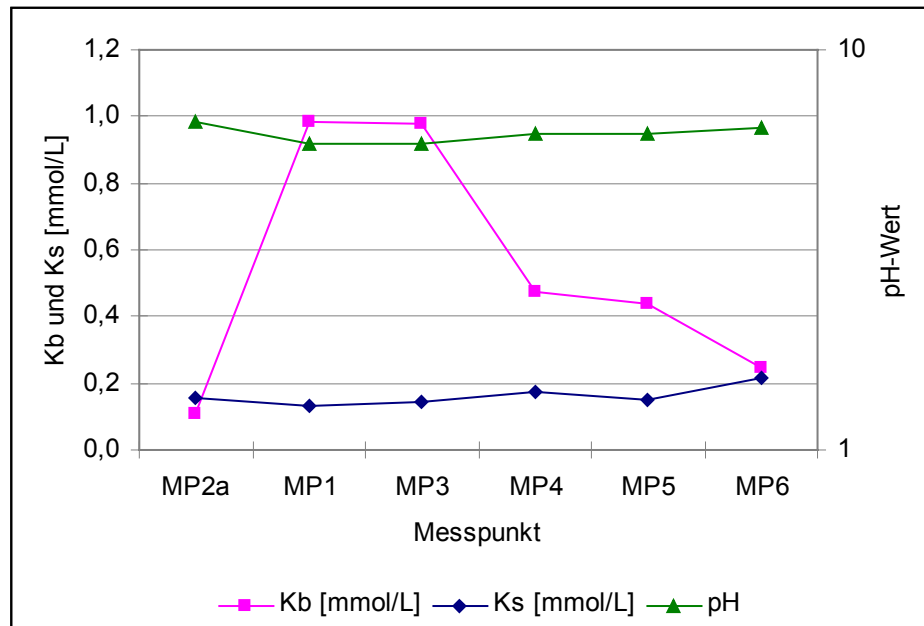


Abb. 56: Darstellung des mittleren pH-Wertes sowie der mittleren Säure- und Basenkapazität entlang der Fließstrecke

Anhand der im Gelände gemessenen Säure- und Basenkapazitäten können die Kohlensäure-Spezies berechnet werden. Entscheidend für dessen Vorhandensein ist jedoch der pH-Wert. Bei pH-Werten von 6 bis 8 liegen im Wasser hauptsächlich Hydrogenkarbonat und undissoziierte Kohlensäure vor. Im sauren pH-Bereich (<6) liegt praktisch nur Kohlendioxid vor, bei basischen pH-Werten (>10) sind hauptsächlich Karbonat-Ionen im Wasser zu finden. Aufgrund der gemessenen pH-Werte (4,8 bis 7,4) im Untersuchungsgebiet, kann die Aussage getroffen werden, dass die Konzentration an Hydronium- und Hydroxid-Ionen vernachlässigbar klein ist und die Konzentration an Karbonat-Ionen vernachlässigt werden kann (DEV, D8). Demzufolge sind Hydrogenkarbonat-Ionen und gelöstes Kohlendioxid im Wasser angereichert.

Basierend auf den im Gelände gemessenen $K_s(4,3)$ -Werten wurden die Konzentrationen von Hydrogenkarbonat-Ionen berechnet und die Konzentration an gelöstem Kohlendioxid anhand des $K_B(8,2)$ -Wertes. Die Ergebnisse sind in der Anlage 13 dargestellt. In der Tabelle 10 ist der mittlere pH-Wert mit dem Hydrogenkarbonat und dem Kohlendioxid übersichtlich dargestellt. Hierbei wurden die Mittelwerte aus den gesamten Messwerten berechnet, d.h. auch aus den zur Verfügung stehenden Werten vorhergehender Studien.

Tab. 10: Mittlere pH-Wert und Konzentrationen von CO_2 und HCO_3^-

	MP2a	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6
pH	6,63	5,82	5,83	6,14	6,14	6,39
CO_2 [mg/L]	15,6	51,0	51,0	30,9	31,5	21,9
HCO_3^- [mg/L]	13,4	9,9	7,7	8,2	7,4	11,0

Aus den in der Tabelle dargestellten Werten wird ersichtlich, dass die Messstelle MP2a den höchsten pH-Wert und dadurch bedingt, die höchste Konzentration an Hydrogenkarbonationen aufweist. Im Gegensatz dazu enthält das Wasser an dieser Messstelle die geringste CO_2 -Konzentration. Die höchsten CO_2 -Konzentration und geringere Konzentrationen an Hydrogenkarbonat werden an den Messstellen MP1 und MP3 (im Grubenwasser) erreicht, da in diesem Bereich die geringsten pH-Werte gemessen wurden.

6.6 Durchfluss

Die im Rahmen dieser Studie durchgeführte Durchflussmessung soll in diesem Kapitel nur kurz angesprochen bzw. ausgewertet werden, da sie in den folgenden bzw. im vorigen Kapitel vor allem im Zusammenhang mit anderen Wasserinhaltsstoffen betrachtet wird. Bei der Auswertung der Tracer-Versuche wird an dieser Stelle auf die Arbeit von J. Simon (2003) verwiesen, der diese Versuche in seiner Arbeit ausführlich ausgewertet hat.

Wie in Kapitel 5.3 erwähnt, erfolgte die Flügelmessung an den Messstellen MP1, MP2a und MP5, welche aufgrund organisatorischer Gründe bei jeder Messreihe jedoch nicht möglich war. Demzufolge kann eine Auswertung nur hinsichtlich dieser Messwerte erfolgen, welche in der Abbildung 57 bzw. Anlage 5 dargestellt sind. Die Messwerte wurden mit Hilfe der Formel, welche von dem jeweilig verwendeten Messflügel abhängig ist und von der Herstellerfirma des Messflügels vorgegeben wird, umgerechnet. Die Verwendung des Messflügels richtet sich dabei nach der Fließgeschwindigkeit bzw. der Drehzahl.

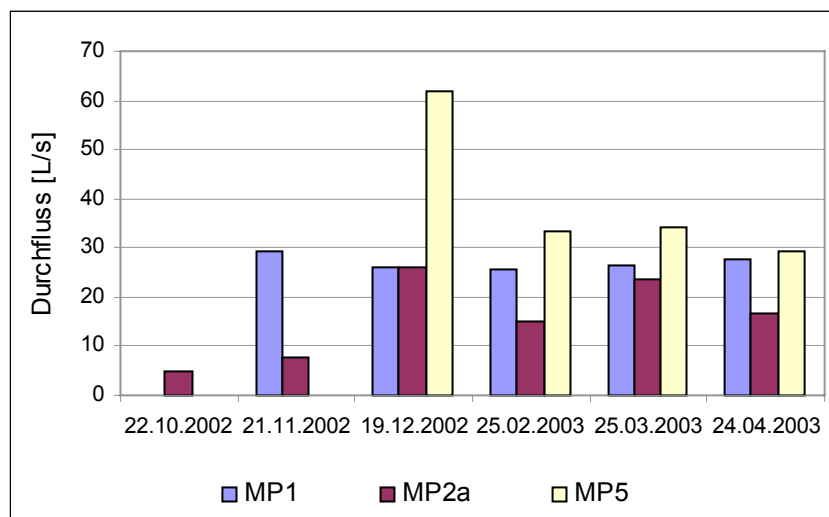


Abb. 57: Gemessene Durchflüsse der Messstellen MP1, MP2a und MP5

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass sich der Durchfluss der Messstelle MP1, wie in Kapitel 5.4.6 festgestellt, nicht bzw. nur geringfügig ändert. Bei der Messstelle MP2a sind hingegen deutlich größere Unterschiede bei den einzelnen gemessenen Durchflüssen zu erkennen. Dies kann zum einen durch das Niederschlagsgeschehen begründet werden, oder auch mit dem Abfluss des Neuen Teiches erklärt werden. Der Steinbach wird hauptsächlich durch den Neuen Teich gespeist, dessen Abfluss jedoch regulierbar ist. So wurde mehrfach beobachtet,

dass der Abfluss des Neuen Teiches minimiert wurde, was eine unmittelbare Verminderung des Durchflusses an der Messstelle MP2a zur Folge hat. Ein maximaler Durchfluss wurde im Bereich der Messstelle MP2a im Dezember 2002 gemessen. Daraus resultiert auch der maximale Abfluss im Bereich der Messstelle MP5. Dieser setzt sich aus dem Abfluss der Messstelle MP2a und dem der Messstelle MP1 zusammen, da das Grubenwasser wie in Kapitel 5.1 beschrieben, in den Steinbach fließt. Dieses Wasser fließt wiederum zu ca. zwei Drittel in den Mensingteich, was sich teilweise durch die Abflussmessungen bestätigt.

6.7 Wasserinhaltsstoffe

6.7.1 Einleitung

In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die Wasserinhaltsstoffe eingegangen, welche in Anlage 9 graphisch dargestellt sind. Die Untergliederung der Wasserinhaltsstoffe erfolgt nach dem mengenmäßigen Anteil in Hauptelemente (> 1 mg/L), in Nebenelemente (0,1 bis 1 mg/L) sowie in Spurenelemente ($< 0,1$ mg/L). Der Schwerpunkt bei der Auswertung der Konzentrationen dieser Wasserinhaltsstoffe liegt wie bei den physikochemischen Vor-Ort-Parameter in der jahreszeitlichen Abhängigkeit sowie bei dem Verhalten der Inhaltsstoffe entlang der Fließstrecke.

Des Weiteren können zusätzlich zur Betrachtung der Wasserinhaltsstoffe und dessen Verhalten die Frachten des Wassers an den Messstellen MP1, MP2a, MP5 und MP6 aus Anlage 24 entnommen werden. Die Berechnung der Frachten ist jedoch nur bedingt möglich, da sie auf den Durchflussmessungen basiert und wird soweit dies möglich ist in den nachfolgenden Abschnitten mit behandelt.

6.7.2 Haupt- und Nebenelemente

Zu den Haupt- und Nebenelementen zählen: Natrium, Kalium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Eisen, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Chlorid, Fluorid, Phosphat, Silikat und Kohlenstoff. In der Anlage 22 sind die Verteilungen der Hauptionen Calcium, Natrium, Magnesium, Chlorid, Sulfat und Hydrogenkarbonat entlang der Fließstrecke graphisch dargestellt.

Natrium

Von den Kationen sind die Natriumionen (Na^+) am häufigsten vorkommend. Sie sind in allen Wässern zu finden, zum Teil in sehr hohen Konzentrationen. Diese hohen Konzentrationen sind durch die hohe Häufigkeit der Natriumverbindungen sowie durch deren gute Löslichkeit und begrenzte Adsorptionsfähigkeit an Tonmineralen und anderen Bodensorbenten begründet. Die Natriumionen entstammen vor allem den Salzlagerstätten und silikatischen Mineralen, anthropogen können sie über Abwässer oder Düngemittel in die Gewässer gelangen.

Von den untersuchten Wässern weist das Wasser der Messstelle MP2a mit einer mittleren Konzentration von 8,9 mg/L die geringsten Na-Konzentrationen auf.

Wesentlich höhere Werte werden an den Messpunkten MP1 und MP3 erreicht. Dort liegen die mittleren Konzentrationen bei 281 mg/L (MP1) und 290 mg/L (MP3). Durch die Einleitung des Grubenwassers in den Steinbach kommt es zu einer enormen Konzentrationserhöhung von Natrium im Steinbach. Nach ca. 500 bis 600 Meter Fließweg des Wassers, an der Messstelle MP4, werden immer noch mittlere Na-Konzentrationen von 203 mg/L erreicht. Auch das Wasser des Messpunktes MP6 weist gegenüber der natürlichen Konzentration noch stark erhöhte Natrium-Konzentrationen auf (162 mg/L).

Kalium

Kaliumionen (K^+) werden bei der Verwitterung von Kalifeldspäten und anderen Kalisilikaten freigesetzt. Durch die Anwendung von Düngemitteln und die Abläufe/Abwässer der Kaliindustrie steigt die Konzentration dieser Ionen im Wasser.

Obwohl die Kalisalze eine gute Löslichkeit im Wasser besitzen, beträgt der Anteil der Kalium-Ionen im allgemeinen nur 10 % dem des Natriumionen-Gehaltes. Dies ist eine Folge der guten Absorptionsfähigkeit von Böden und Gesteinen für die Kalium-Ionen.

Wie bei den Konzentrationen an Natrium-Ionen weist das Wasser des Steinbaches (MP2a) auch die geringsten Kalium-Konzentrationen auf. Es werden maximale Konzentrationen von 1,2 mg/L erreicht, wobei die durchschnittlichen Werte bei 0,9 mg/L liegen. Die Kalium-Konzentrationen des Grubenwassers liegen um ein Vielfaches höher. Es werden Konzentrationen zwischen 2,0 und 18 mg/L erreicht, wobei die mittlere Konzentration bei 5,6 mg/L liegt. Auch die Wässer der übrigen Messstellen weisen Konzentrationen in diesen Größenordnungen auf, was in Anlage 9 c sowie Anlage 16 dargestellt ist.

Das Verhältnis zwischen Natrium- und Kalium-Konzentration liegt nach HEM (1985) im Allgemeinen bei 2:1 bis 10:1 bei Wässern, deren Summe Natrium und Kalium 10 mg/L überschreitet (DvWK 110, 1996). Diese Aussage trifft jedoch nur bei dem Wasser des Steinbaches (MP 2a) zu; die Wässer der anderen Messpunkte überschreiten dieses Verhältnis sehr stark (Anlage 19). Das Grubenwasser weist zum Beispiel Verhältnisse von durchschnittlich 81:1 auf. An den anderen Messstellen werden zum Teil geringere Verhältnisse erreicht, sie liegen aber immer noch über dem von HEM (1985) angegebenen.

Ammonium

Ammoniumionen (NH_4^+) haben in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeiten mit den Alkaliionen. Sie gelangen durch industrielle oder häusliche Abwässer oder durch Düngemittel in Grund- und Oberflächenwässer. Unter oxidierenden Bedingungen erfolgt die mikrobielle Umwandlung von Ammonium in Nitrat (Nitrifikation) über die Zwischenstufe Nitrit. In Oberflächenwässern liegen die NH_4^+ -Konzentrationen meist unter 1 mg/L, im Winter können wegen der bei tieferen Temperaturen langsamer ablaufenden Nitrifikation allerdings auch höhere Werte auftreten.

Die mittleren NH_4^+ -Konzentrationen der Wässer liegen an allen Messpunkten unter 1 mg/L. Die geringsten mittleren Konzentrationen (0,1 mg/L) wurden erneut im Steinbach-Wasser (MP2a) nachgewiesen. Die anderen Messstellen wiesen im Durchschnitt Konzentrationen im Bereich von 0,7 bis 1,0 mg/L auf (Anlage 9 d).

Da in den vorhergehenden Studien diese Ionen bei der wasserchemischen Analyse nicht bestimmt wurden, ist nur eine bedingte Aussage bezüglich der jahreszeitlichen Abhängigkeit möglich. In Abbildung 58 sind die Ammoniumkonzentration sowie die Wassertemperatur an der Messstelle MP2a graphisch dargestellt. Es wird ersichtlich, dass bei einer Zunahme der Temperatur die Konzentration abnimmt bzw. bei einer Abnahme der Temperatur die Konzentration ansteigt. Dieses Verhalten konnte ebenfalls an der Messstelle MP6 beobachtet werden und ist wie oben erwähnt durch die Nitrifikation bedingt. Bei der Messstelle MP1 ist solch eine Abhängigkeit aufgrund der relativ konstanten Temperaturen des Grubenwassers nicht zu erkennen.

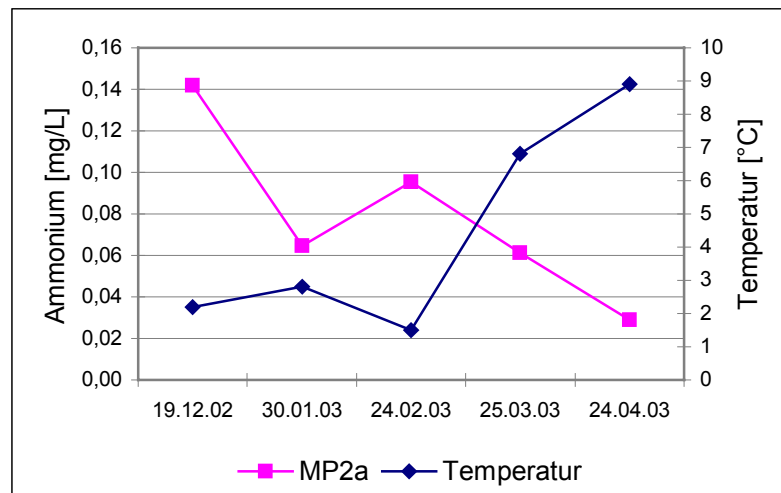


Abb. 58: Zeitlicher Verlauf der Ammonium-Konzentration an Messpunkt MP2a

Calcium

Calciumionen (Ca^{2+}) gehören zu den Hauptinhaltsstoffen natürlicher Gewässer. Es wird bei der Verwitterung calciumhaltiger Minerale wie Pyroxen, Plagioklas und Amphibol freigesetzt und/oder aus Karbonaten und Sulfaten herausgelöst. Anthropogen gelangen sie durch die Anwendung von Düngemitteln in die Gewässer.

Die Calciumkonzentrationen des Grubenwassers (MP1) sind mit mittleren Werten von 629 mg/L im Vergleich zum Wasser des Steinbaches (MP2a) stark erhöht. Dieser erreicht Konzentrationen zwischen 20 und 98 mg/L. Im weiteren Fließweg ist nur eine geringe Abnahme der stark erhöhten Konzentration zu verzeichnen. So ist am letzten Messpunkt, im Hagenteich (MP6), immer noch eine mittlere Calcium-Konzentration von 577 mg/L analysiert worden (Anlage 9 b). Die stark erhöhten Ca-Konzentrationen des Grubenwassers deuten, wie in Kapitel 4.4.7 untersucht, auf einen Einfluss stark mineralisierter Wässer hin. Dies wird auch durch die hohe mittlere jährliche Fracht von 652 Tonnen Ca^{2+} gestärkt.

Das Calciumion bildet in allen untersuchten Wässern, von Messpunkt MP1 bis MP6, das Hauptkation. Bei der Betrachtung der Korrelationsanalyse fällt auf, dass bei den Wässern der Messpunkte MP1, MP3 und MP4 ein signifikanter Zusammenhang (Tabelle 11) zwischen Calcium und Magnesium besteht. Dies ist nicht ungewöhnlich, da beide Ionen der gleichen Hauptgruppe angehören und somit gleiche Eigenschaften haben. Weiterhin ist teilweise eine Korrelation zwischen Calcium und der Temperatur sowie mit dem pH-Wert zu beobachten. Dies betrifft vor allem das Wasser des Steinbaches (ab Messpunkt MP4). Der Zusammenhang zwischen diesen Parametern ist durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht begründet, da dieses den Gehalt an Calcium im Wasser maßgeblich bestimmt und von der Temperatur sowie vom pH-Wert abhängig ist (DvWK 1998).

Tab. 11: Statistische Kennzahlen aus der Korrelation zwischen Calcium und Magnesium

Messpunkt	Korrelationskoeffizient	Signifikanzniveau
MP1	0,580	0,019
MP3	0,646	0,007
MP4	0,815	0,00004

Magnesium

Als Begleiter des Calciums ist in natürlichen Wässern fast immer Magnesium (Mg^{2+}) enthalten, wobei die Konzentration im Allgemeinen niedriger als die des Calciums ist. Dies ist bedingt durch die geringere geochemische Häufigkeit des Magnesiums. Das Verhältnis von Ca^{2+} zu Mg^{2+} ist normalerweise 4 bis 5:1. Dieses Verhältnis wird im Untersuchungsgebiet nur an der Messstelle MP2a erreicht. Bei den übrigen Messpunkten ist das Verhältnis von Calcium zu Magnesium um ein Vielfaches höher. Es liegt im Durchschnitt bei 10:1 (Anlage 19). Dies kann zum Beispiel durch den Einfluss von stark mineralisierten Wässern bedingt sein, wodurch das natürliche Verhältnis gestört wird (Kap. 4.4.7).

Die mittleren Mg-Konzentrationen des Grubenwassers liegen bei 89 mg/L und sind sehr viel höher als die des Steinbach Wassers. Hier liegen die mittleren Konzentrationen bei 7 mg/L. Entlang der Fließstrecke verringert sich die Mg-Konzentration; am Messpunkt MP6 ist die mittlere Konzentration, im Vergleich zum Stollenmundloch, um ca. 37 % zurückgegangen (Anlage 9 d). Dieses Verhalten kann auch bei der Mg-Fracht beobachtet werden. Während im Grubenwasser maximale Frachten von 91 t/Jahr errechnet wurden, weist das Wasser im Bereich der Messstelle MP6 maximale jährliche Frachten von 74 Tonnen auf, trotz der Zunahme des Durchflusses.

Wie bereits beim Calcium erwähnt, korrelieren Calcium und Magnesium miteinander, was auf die Ähnlichkeit der beiden Elemente zurückzuführen ist. Weiterhin ist eine Abhängigkeit gegenüber dem pH-Wert und der Temperatur zu erkennen. Diese Abhängigkeit, d.h. ein Anstieg der Mg-Konzentration im Wasser mit zunehmender Wassertemperatur bzw. abnehmenden pH-Wert, konnte nur am

Ausfluss des Mensingteiches (MP5) nachgewiesen werden. Am Ausfluss des Hagenteiches besteht nur eine direkte Proportionalität zwischen dem Calciumgehalt des Wassers und dessen Temperatur.

Eisen

Das im Wasser vorliegende Eisen kann als Eisen(II)- und Eisen(III)-Spezies vorliegen. Da Eisen ein redoxsensitives Element ist, ist die Speziesverteilung von den vorherrschenden pH-Eh-Bedingungen abhängig (siehe Abb. 59).

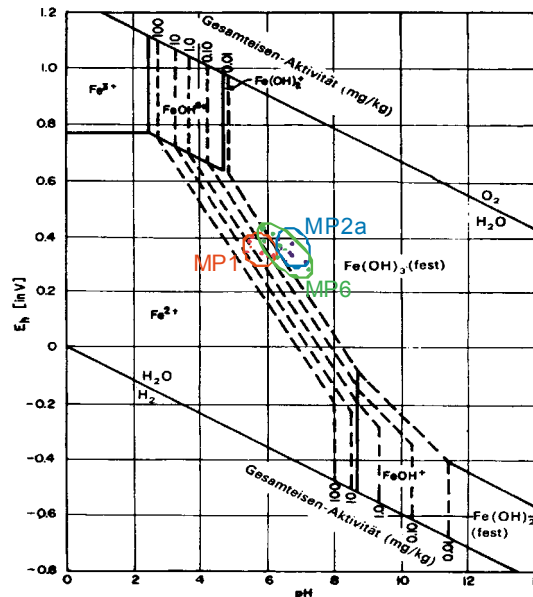


Abb. 59: Prädominanzfelder für Eisen(II)- und Eisen(III)-Spezies für Aktivitäten von 0,01-100 mg gelöstes Eisen/kg (ergänzt aus HÖLTING 1995)

Im Verlauf der wasserchemischen Untersuchungen wurden die Konzentrationen an Eisen(II) und Eisen(gesamt) in der filtrierten Wasserprobe bestimmt. Dabei wies der Steinbach sehr geringe Konzentrationen an Eisen(gesamt) (0,01 bis 0,06 mg/L) und an Eisen(II) (<0,04 mg/L) auf.

Aufgrund der Verwitterung von Eisensulfiden in den Grubengebäuden wurden im Grubenwasser sehr hohe Eisenkonzentrationen gemessen und in Abhängigkeit vom Durchfluss mittlere Eisen-Frachten von 7,5 t/Jahr berechnet (Anlage 24). Die Konzentrationen des Eisen(gesamt) lagen zwischen 9,4 und 16,2 mg/L, die des Eisen(II) zwischen 6,7 und 10,5 mg/L. Die in den vorangegangenen Studien (GÖBKE 2000 und TAMME 2002) gemessenen Konzentrationen liegen in vergleichbaren Größenordnungen.

Durch die hohe Konzentration des Eisens im Grubenwasser kommt es zur Veränderung der Wasserchemie im Steinbach. Dies ist optisch (ockerfarbene Färbung des Bachbettes und Wassers) entlang der gesamten Fließstrecke sehr gut sichtbar.

Abbildung 60 sowie Anlage 23 stellen die mittleren Eisenkonzentrationen entlang der Fließstrecke dar. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Entfernung von der

Einleitstelle die Konzentrationen des Eisens abnehmen. An der Messstelle MP6 wird eine nahezu natürliche Konzentration erreicht.

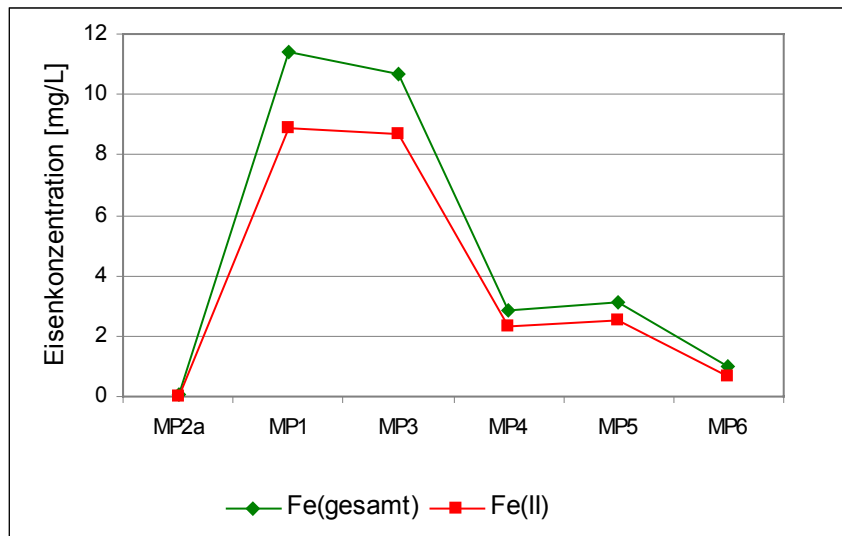


Abb. 60: Mittlere Eisenkonzentration entlang der Fließstrecke des Steinbaches

Zwischen den Messpunkten MP1 und MP3 sind die Konzentrationen annähernd gleich, wobei bei MP1 geringfügig höhere Konzentrationen gemessen wurden. Beim Eisen(gesamt) ist im Gegensatz zum Eisen(II) eine größere Abnahme der Konzentration zu verzeichnen. Die Abnahme der Eisen(III)-konzentration ist durch die Ausfällung von Eisen(III)-hydroxid begründet, was durch die ockerfarbene Färbung sichtbar wird. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die zwischen MP1 und MP3 befindliche Kaskade keinen großen Einfluss auf die Eisen-Konzentrationen hat. Durch die in der Kaskade stattfindende Belüftung müsste theoretisch die Konzentration an Eisen(II) und Eisen(gesamt) stärker abnehmen. Die ausbleibende Abnahme der Konzentrationen könnte anhand der unveränderlichen pH/Eh-Werte begründet werden.

Die Verringerung der Eisenkonzentration zwischen den Messpunkten MP3 bis MP6 ist neben der Oxidation (z.B. durch Mikroorganismen) mit anschließender Ausfällung auch auf die Absorption des gelösten Eisens an anorganischen Kolloiden (Tonminerale) und Partikeln sowie Bindung durch Ionenaustausch zurückzuführen. Diese Wirkungen werden durch die lange Verweilzeit des Wassers in den beiden Teichen (Mensing- und Hagenteich) begünstigt. Des Weiteren kommt es zur Konzentrationsverringerng durch Verdünnungseffekte mit dem Steinbachwasser.

Sulfat

Sulfationen (SO_4^{2-}) sind in vielen Wässern in zum Teil hohen Konzentrationen enthalten. In Oberflächenwässern treten Konzentrationen bis 100 mg/L und höher auf. Der natürliche Eintrag von Sulfat in die Gewässer erfolgt aus der Atmosphäre über den Niederschlag, durch die Auflösung von Gips und die chemische bzw. biochemische Oxidation von Sulfiden. Weiterhin ist ein Eintrag über Düngemittel und durch den Abbau organischer Substanz möglich.

Im Untersuchungsgebiet können die Sulfationen im Wasser vor allem durch die Verwitterung der Sulfide, überwiegend Pyrit, erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, ist diese Verwitterung verstärkt auf die bergbaulichen Eingriffe zurückzuführen.

Bei der Betrachtung der Messergebnisse wird ersichtlich, dass die Konzentrationen des Grubenwassers (MP1) und die des Steinbaches (MP2a) nicht sehr stark voneinander abweichen. Dabei liegen die mittleren Sulfat-Konzentrationen des Grubenwassers mit 80 mg/L höher als im Steinbach, wo mittlere Konzentrationen von 62 mg/L erreicht werden.

Das Sulfation kann als freie SO_4^{2-} -Ionen im Wasser vorkommen, oder Komplexe mit zum Beispiel Ca zu CaSO_4^0 , Mg zu MgSO_4^0 oder mit Na zu NaSO_4^0 bilden. Dies ist möglich, da Sulfationen eine starke Tendenz zur Komplexbildung aufweisen. Die Komplexe mit Calcium und Natrium gehören in natürlichen Wässern zu den wichtigsten. In den analysierten Wässern wurde mit Hilfe der hydrogeochemischen Modellierung festgestellt, dass diese nullwertigen Komplexe zu den dominierenden Spezies zählen. Dabei weist der Ca-Komplex den höchsten Anteil auf und der Na-Komplex den geringsten. Die höchsten Anteile weisen jedoch die freien Sulfationen auf.

Nitrat

In ausreichend mit Sauerstoff versorgten Wässern ist, abgesehen vom gelösten Luftstickstoff, Nitrat (NO_3^-) die dominierende anorganische Stickstoffverbindung. Der Eintrag bzw. eine Zufuhr von Nitrat in das Wasser erfolgt über den Niederschlag, über Düngung und durch die Zersetzung von Pflanzenresten. Geogen erfolgt der Eintrag über die Verwitterung von Gesteinen, welche Stickstoff gebunden haben. Es handelt sich jedoch nur um einen sehr geringen Eintrag mit Werten meist unter 1 mg/L.

Bei der Betrachtung der Messergebnisse fällt auf, dass diese sehr stark variieren. Die Konzentrationen an den einzelnen Messstellen (außer Messstelle MP2a) werden in der vorhergehenden Studie von TAMME (2002) mit kleiner als 10 mg/L angegeben. Die Konzentrationen der Messstelle MP2a lagen bei TAMME (2002) zwischen 2,1 und 6,5 mg/L, während in dieser Arbeit Konzentrationen zwischen 0,8 und 1,8 mg/L gemessen wurden. Somit weichen die Werte geringfügig voneinander ab. Diese Konzentrationsabweichungen sind auf die unterschiedlich angewandten Analysemethoden zurückzuführen. Während TAMME (2002) die Bestimmung mittels Ionenchromatographie durchführte, erfolgte in dieser Arbeit die Bestimmung mit photometrischer Methode (Kap. 5.7.2). Trotz der Konzentrationsunterschiede liegen die Gehalte noch im Bereich der natürlichen Nitratkonzentrationen, welche zwischen 1 mg/L NO_3^- (Gebirge) und 20 mg/L NO_3^- (Flachland) liegen (DvWK 110, 1996).

Die Nitratkonzentrationen der restlichen Messpunkte (MP1, MP3, MP4, MP5 und MP6) liegen alle unter 5 mg/L (siehe Anlage 14). Außer in der Messreihe vom 19.12.2002 wurden an allen Messpunkten stark erhöhte Konzentrationen gemessen, welche zwischen 7,8 mg/L (MP4) und 20,5 mg/L (MP3) liegen. Eine

Verringerung der Konzentration entlang des Fließweges kann dabei nicht beobachtet werden.

Nitrit

Nitriten (NO_2^-) sind als Zwischenprodukte anzusehen, die bei aeroben Verhältnissen im Wasser bei der Oxidation von Ammoniumionen und organischen Stickstoffverbindungen entstehen können. Aus diesem Grund sind die mittleren Konzentrationen in Gewässern meist sehr niedrig ($< 1 \text{ mg/L}$). Dies hat sich auch bei den Wasserproben im Untersuchungsgebiet bestätigt. Die Konzentration an Nitriten lag beim Grubenwasser zwischen $< \text{NWG}$ ($0,001 \text{ mg/L}$) und $0,030 \text{ mg/L}$, die des Steinbaches im Bereich von $< \text{NWG}$ ($0,001 \text{ mg/L}$) bis $0,024 \text{ mg/L}$. Daraus wird ersichtlich, dass sich die beiden Wässer hinsichtlich der Nitritkonzentration nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Aufgrund der begrenzt durchgeführten Messungen bezüglich der Nitritkonzentration ist nur eine eingeschränkte Auswertung hinsichtlich der jahreszeitlichen Abhängigkeit möglich. In Abbildung 61 auf der folgenden Seite sind die Messreihen (der Monate Dezember 2002 bis Mai 2003) entlang der Fließstrecke graphisch dargestellt.

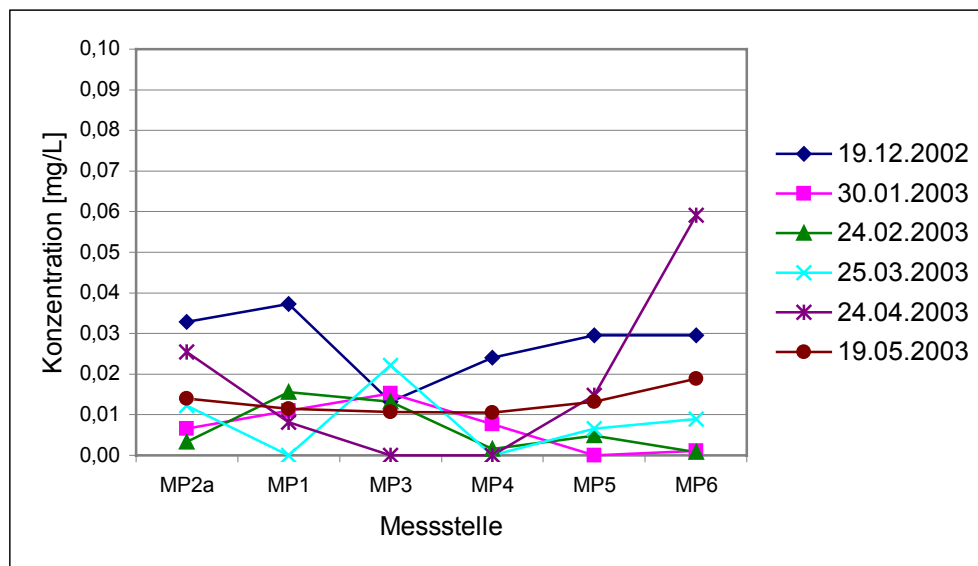


Abb. 61: Messreihen der Nitritkonzentration entlang der Fließstrecke

Anhand der Abbildung wird ersichtlich, dass die Konzentrationen innerhalb einer Messstelle relativ stark schwanken, aber eine Abhängigkeit bezüglich der Jahreszeit nicht festgestellt werden kann. Weiterhin kann man nicht festhalten, dass die maximalen Konzentrationen für einen Messpunkt spezifisch sind. Somit ist davon auszugehen, dass die Konzentrationsschwankungen durch die Ungenauigkeit der Messmethode bedingt sind, da die Konzentrationen im Untersuchungsgebiet nahe der Nachweisgrenze liegen.

Chlorid

Chloride sind im Allgemeinen sehr gut löslich, so dass Chloridionen (Cl^-) in fast allen Wässern nachzuweisen sind. Geogen kann ein hoher Chloridgehalt durch Salzlagerstätten bedingt sein, anthropogen kann er durch häusliche und industrielle Abwässer und chloridhaltige Dünger stark erhöht werden.

Eine Eigenschaft der Chloride ist die mangelnde Bereitschaft mineralisch oder adsorptiv gebunden aus einer Lösung wieder auszuscheiden. Durch diese Eigenschaft liegt Chlorid in dem Wasser der einzelnen Messpunkte zu fast 100 % in Form freier Ionen vor, was sich durch die hydrogeochemische Modellierung bestätigte (Kapitel 6.4).

Wässer aus chloridarmen Gesteinen weisen meist einen Chloridgehalt von weniger als 30 mg/L auf, während höhere Konzentrationen durch die Zumischung stärker mineralisierter Wässer oder durch anthropogene Verunreinigungen auftreten (DVWK 110, 1996).

Die niedrigsten Chloridkonzentrationen weist das Wasser des Steinbaches (MP2a) auf. Dort liegen die Konzentrationen zwischen 3,7 und 16,8 mg/L. Deutlich höhere Konzentrationen weist das Grubenwasser (MP1) auf; dort liegen die Konzentrationen zwischen 1.390 und 1.840 mg/L. Aufgrund der sehr hohen Chloridkonzentrationen ist ein Einfluss durch stark mineralisierte Wässer nicht auszuschließen. Dies bestätigte die hydrogeochemische Modellierung, welche in Kapitel 6.4 beschrieben ist. Von einem ausschließlich anthropogenen Chlorideintrag kann jedoch aufgrund der Lage des Untersuchungsgebietes sowie der hohen Konzentrationen abgesehen werden. Auch bei Betrachtung der mittleren jährlichen Gesamtfracht von 1.242 Tonnen Cl^- lässt auf den Einfluss von stark mineralisierten Wässern schließen (Anlage 24).

In der nachfolgenden Abbildung ist der jahreszeitliche Verlauf der Chloridkonzentration an der Messstelle MP2a und MP1 graphisch dargestellt.

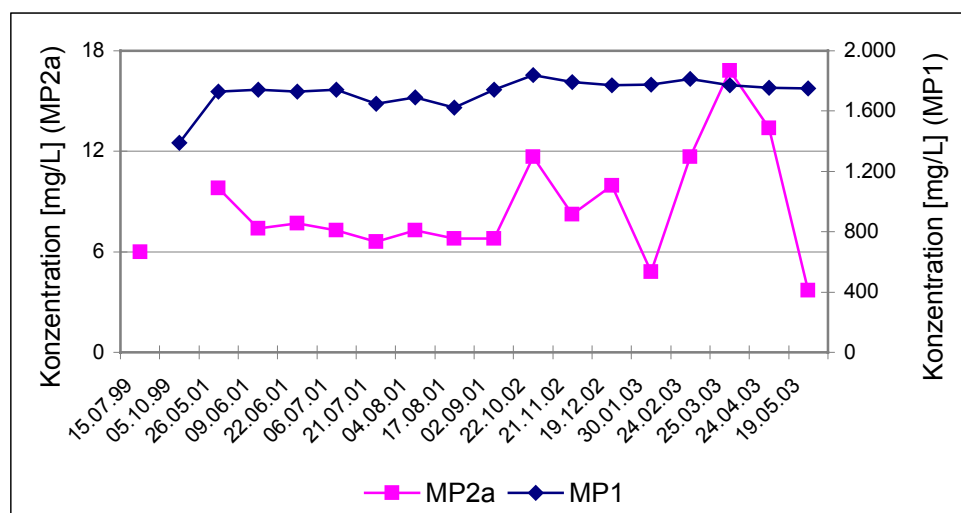


Abb. 62: Jahreszeitlicher Verlauf der Chloridkonzentrationen an den Messpunkten MP1 und MP2a

Anhand der Abbildung sind Schwankungen im Bereich der Messstelle MP2a zu erkennen. Dabei werden die maximalen Konzentrationen in den Monaten Oktober

2002 und März 2003 erreicht, wobei diese noch unter 20 mg/L liegen. Diese Maxima weisen auf einen Eintrag von Chlorid in den Steinbach hin. Der Eintrag in den Steinbach ist durch ausgewaschene Düngesalze aus Kulturlandschaften, das Niederschlagswasser und/oder durch den Abbau organischer, insbesondere pflanzlicher Reste (allherbstlicher Zerfall von Blättern und Sprossen) möglich. Des Weiteren sind die Konzentrationsschwankungen durch die wechselnden Durchflüsse im Steinbach bedingt.

Fluorid

Fluorid (F^-) tritt in natürlichen Wässern nur in geringen Konzentrationen auf, welche meist unter 0,5 mg/L liegen. In Grundwässern, die als Mineralwässer genutzt werden, können jedoch Konzentrationen bis über 60 mg/L erreicht werden. Geogen gelangen diese Ionen durch Lösungsvorgänge in der ungesättigten Zone und im Grundwasserleiter in die Hydrosphäre, anthropogen durch industrielle Abwässer und die Anwendung fluorhaltiger Pflanzenschutzmittel.

Die Fluoridkonzentrationen des Steinbaches liegen zwischen 0,03 und 1 mg/L und weisen somit auf keine anthropogenen Belastungen hin, sondern liegen im geogenen Normalbereich. Im Gegensatz dazu weist das Grubenwasser höhere Fluoridkonzentrationen auf. Sie liegen im Bereich von 0,8 und 1,1 mg/L. Diese Konzentrationen sind wahrscheinlich nicht durch anthropogene Belastungen bedingt, sondern eher durch die anstehenden Gesteine und Mineralisationen im Grubengebäude. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, sind die Klüfte im Bereich der Lagerstätte Hohenwarte mit Flussspat (CaF_2) mineralisiert. Durch die Verwitterung und Lösung dieser Mineralisation gelangt Fluorid in das Wasser und führt zu den höheren Konzentrationen. Diese sind demzufolge geogen bedingt. Ein Zusammenhang zwischen Calcium und Fluorid, der durch die Lösung des Flussspates bedingt ist, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

In wässriger Lösung liegt Fluor überwiegend als F^- vor. Dies bestätigte auch die hydrogeochemische Modellierung im Bereich aller Messpunkte. Weitere in den Wässern vorliegende Komplexe sind Komplexe mit Magnesium zu MgF^+ und Calcium zu CaF^+ , welche jedoch zusammen weniger als 10 % ausmachen. Diese Komplexbildung ist bedingt durch die Konzentrationen an Calcium und Magnesium.

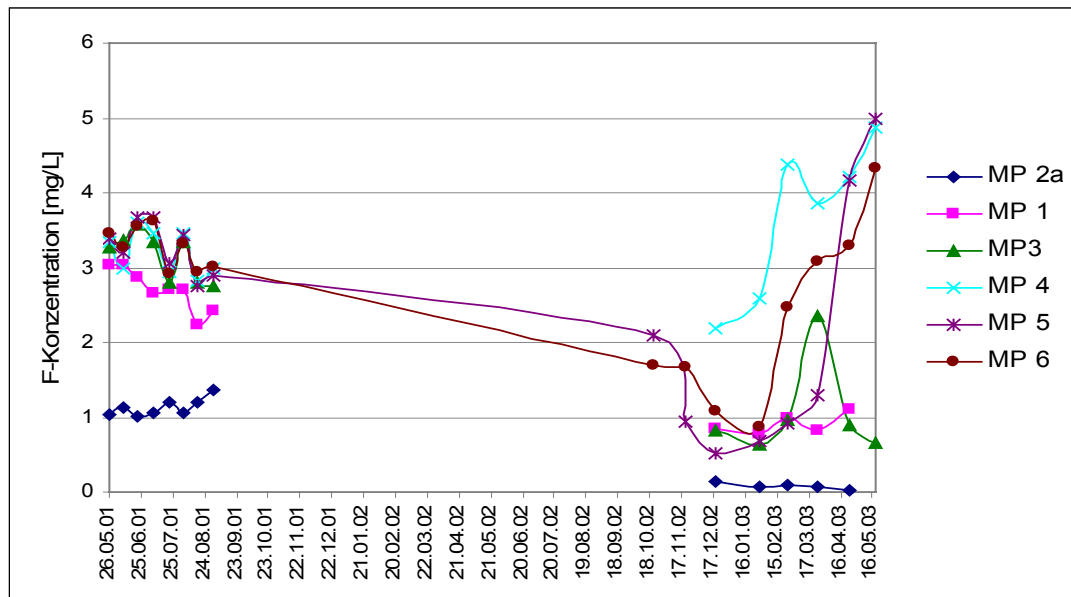


Abb. 63: Zeitlicher Verlauf der Fluoridkonzentration an den einzelnen Messpunkten

Wie in der Abbildung 63 zu erkennen ist, weisen die Fluoridkonzentrationen einiger Messpunkte eine Abhängigkeit bezüglich der Jahreszeit auf. Vor allem an den Messpunkten MP4, MP5 und MP6 ist diese Abhängigkeit zu beobachten. Hier steigen die Konzentrationen in den wärmeren Monaten an, was wahrscheinlich durch die steigende Löslichkeit mit zunehmender Temperatur bedingt ist. Im Bereich der Messstellen MP1 und MP3 kann diese Abhängigkeit nicht beobachtet werden. Bei dieser Messstelle wurde über den gesamten Untersuchungszeitraum eine geringere Konzentration im Vergleich zu den Konzentrationen aus TAMME (2002) gemessen. Die ebenfalls fehlende Abhängigkeit am Messpunkt MP2a kann durch die sehr geringen Fluoridkonzentrationen bedingt sein.

Phosphat

Phosphat (PO_4^{3-}) tritt in aquatischen Systemen in relativ geringen Konzentrationen auf, sie liegen in unbeeinflussten Fließgewässern meist unter $50 \mu\text{g/L}$ (WORCH 1997). Der Eintrag kann über kommunale und industrielle Abwässer erfolgen, oder durch Verwitterungsprozesse (DvWK 1996).

Im Untersuchungsgebiet wurden Phosphatgehalte von maximal $2,4 \text{ mg/L}$ gemessen, wobei überwiegend Konzentrationen $< 1 \text{ mg/L}$ auftraten. Aus der Betrachtung der Messwerte (Anlage 14 und 9 e) wird ersichtlich, dass die Konzentrationen an einer Messstelle sehr stark schwanken, jedoch kein bestimmtes Verhalten bezüglich der Jahreszeit erkennbar ist. Auch entlang der Fließstrecke ist kein tendenzielles Verhalten der Konzentration feststellbar.

Kieselsäure (Silikat)

Die meisten Gewässer enthalten, bedingt durch die geogene Häufigkeit von Silizium, Siliziumverbindungen, normalerweise als Kieselsäure (SiO_2) oder Silikate (SiO_4^{4-} und SiO_3^{2-}). Die Kieselsäurekonzentration im Wasser liegt in der Regel unter 30 mg/L, obwohl auch Konzentrationen über 100 mg/L nicht ungewöhnlich sind und in Solen und Brackwasser können sogar Konzentrationen über 1.000 mg/L auftreten.

Im Untersuchungsgebiet wurden Kieselsäurekonzentrationen zwischen 17 und 100 mg/L gemessen, wobei es zu Konzentrationsunterschieden zwischen den einzelnen Messpunkten kommt. Während die geringsten Konzentrationen (17 bis 36 mg/L) an der Messstelle MP2a gemessen wurden, weist das Grubenwasser Gehalte zwischen 40 und 60 mg/L auf. Bei der Betrachtung der Boxplot Graphiken (Anlage 9 f) fällt auf, dass zwischen den Messpunkten MP1, MP3, MP4, MP5 und MP6 keine großen Konzentrationsunterschiede auftreten. Vor allem die Gehalte der Messstelle MP1 und MP3 weisen gleiche Werte auf und in Bezug auf die anderen Messpunkte die höchsten.

Kohlenstoff

Kohlenstoff kommt in fast allen natürlichen und anthropogen belasteten Wässern als organische und anorganische Kohlenstoffverbindungen vor. Die Kohlenstoffverbindungen lassen sich in unterschiedliche Gruppen einteilen, z.B. gesamter organisch-gebundener Kohlenstoff (TOC) und gesamt anorganisch-gebundener Kohlenstoff (TIC), welche weiter unterteilt werden können. Die vollständige Einteilung dieser Verbindungen ist aus Abbildung 20 (Kapitel 5.4.4) zu entnehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur der gelöste organisch-gebundene Kohlenstoff (DOC) und der gesamte anorganisch-gebundene Kohlenstoff (TIC) bestimmt. Der TIC erfasst den Gesamtgehalt an anorganisch gebundenen Kohlenstoff in der untersuchten Wasserprobe. Mit dem DOC wird der Gehalt an gelöstem organisch gebundenem Kohlenstoff in wässrigen Proben ermittelt. Erfasst werden neben natürlichen Inhaltsstoffen wie z.B. Huminsäuren auch organische Schadstoffe (z.B. Mineralöl) sowie deren Abbauprodukte. Der Eintrag in die Gewässer erfolgt in gelöster Form über die Zuflüsse und durch Exkretion der Organismen. Eine weitere DOC-Quelle ist der mikrobielle Abbau organischer Partikel, oder anthropogen durch kommunale Abwässer.

Die höchsten Konzentrationen an DOC wurden im Wasser des Steinbaches (MP2a) gemessen, sie lagen zwischen 2,98 und 3,77 mg/L. Im Grubenwasser (MP1 und MP3) wurden wesentlich geringere Konzentrationen gemessen, welche überwiegend unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg/L lagen. Die maximale Konzentration an DOC lag im Bereich dieser Messstellen bei 1,28 mg/L. Obwohl der Steinbach gegenüber dem Grubenwasser erhöhte Konzentrationen aufweist, befinden sich diese immer noch im Bereich der natürlichen DOC-Konzentration, wie sie für Flüsse angegeben wird. Diese beträgt 1 bis 10 mg/L. Das Verhalten der DOC-Konzentration entlang der Fließstrecke ist in der Abbildung 64 graphisch dargestellt. Aus ihr wird ersichtlich dass der mittlere DOC-Gehalt des Wassers im

Bereich des Messpunktes MP6 wieder etwas ansteigt. Dies kann beispielsweise durch die Einleitung von geringen Mengen an Abwasser aus dem Altersheim und der Ortschaft Gernode hervorgerufen werden.

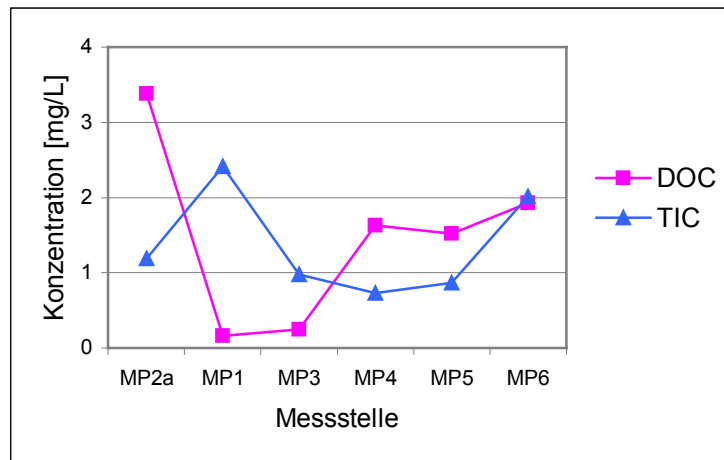


Abb. 64: Mittlere DOC- und TIC-Konzentrationen entlang des Fließweges

Ein anderes Verhalten ist bei der Konzentration an TIC im Wasser zu beobachten. Hier weist das Grubenwasser am Stollenmundloch eine maximale Konzentration von 5,86 mg/L auf; im Durchschnitt lagen die Konzentrationen bei 2,41 mg/L. Die Konzentrationen vom Steinbach (MP2a) lagen zwischen 0,55 und 1,81 mg/L. Im Verlauf der Fließstrecke ist im Durchschnitt eine Abnahme der TIC-Konzentration zu beobachten, wobei diese im Ausflussbereich des Hagenteiches wieder sehr stark ansteigen und die durchschnittlich höchsten Konzentrationen im Steinbach erreicht werden (Abb. 64).

Eine Auswertung der Analysenergebnisse des DOC- und TIC-Gehaltes hinsichtlich der jahreszeitlichen Abhängigkeit ist nicht möglich, da in den vorhergehenden Studien Untersuchungen bezüglich dieser Parameter nicht durchgeführt wurden.

Wie im Kapitel 5.4.4 beschrieben, wurde im Rahmen der DOC- und TIC-Analyse eine Untersuchung hinsichtlich der Konzentrationsänderungen bei längerer Lagerung durchgeführt. Des Weiteren wurde die Art der Lagerung berücksichtigt.

Der Langzeitversuch bezüglich der DOC-Konzentration wurde an der Probe vom Messpunkt MP2a (Steinbach) durchgeführt und der Versuch bezüglich der TIC-Konzentration am Messpunkt MP6. Diese Messpunkte wurden gewählt, da in diesen Bereichen die höchsten durchschnittlichen Konzentrationen gemessen wurden und somit repräsentative Ergebnisse zu erwarten waren.

Die zeitliche Abhängigkeit der DOC-Konzentration wurde an der Probe GER-2602-MP2a durchgeführt. Je nach Proben- bzw. Flüssigkeitsmenge wurden die Proben zwei- bis dreimal analysiert. Eine erste Analyse (Probe 1) fand innerhalb von zwei Tagen statt (28.02.2003), bei der eine DOC-Konzentration von 3,26 mg/L gemessen wurde. Diese Konzentration wird als Bezugswert genommen. Die anderen Proben (Proben 2 bis 5) wurden ungeöffnet im Kühlschrank gelagert. Nach vier Tagen wurde die Probe 1 erneut analysiert und eine weitere Probe geöffnet (Probe 2),

welche dann im geöffneten Zustand 59 Tage kühl gelagert wurde, wie auch Probe 1. Dies wurde solange durchgeführt, bis von allen Proben der DOC-Gehalt vorlag.

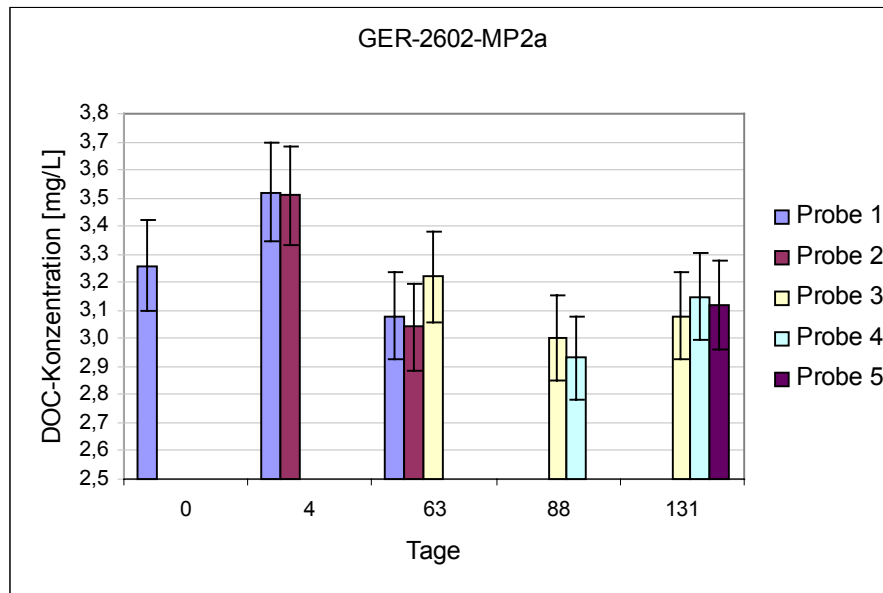


Abb. 65: Abhängigkeit der DOC-Konzentration von der Lagerungszeit und –art, mit 5%-igen Fehler

Anhand von Abbildung 65 ist zu erkennen, dass schon nach 4 Tagen Lagerung ein Konzentrationsanstieg von 0,26 mg/L zu verzeichnen ist, wobei kein Unterschied zwischen bereits geöffneter Flasche und geschlossener Flasche besteht. Nach weiteren 63 Tagen wurden die Proben erneut analysiert. Hier ist, bei den bereits geöffneten Proben ein Konzentrationsrückgang zu erkennen, der unter der Ausgangskonzentration liegt. Bei der Probe 3, welche 63 Tage ungeöffnet im Kühlschrank gelagert wurde, ist ein sehr geringer Konzentrationsunterschied zur Ausgangskonzentration zu erkennen. Der Konzentrationsunterschied beträgt 0,04 mg/L. Somit kann man sagen, dass eine Lagerungszeit (im ungeöffneten Zustand) von ca. zwei Monaten noch repräsentative Ergebnisse liefert. Bei einer längeren Lagerung werden zu geringe DOC-Gehalte gemessen. Wenn man jedoch von einem Analysenfehler von 5 Prozent ausgeht, dann stellt man fest, dass alle Analysenergebnisse identisch sind. Weiterhin kann man nicht mit 100 %-iger Sicherheit sagen, dass die Konzentration der Probe 1/ Tag 0 korrekt ist. Somit wären weitere Untersuchungen bezüglich der zeitlichen Abhängigkeit notwendig, bei denen mehrere Proben zur Verfügung stehen sowie eine statistische Prüfung möglich ist.

An der Probe GER-2502-MP6 wurde die Abhängigkeit von der Lagerungszeit und Lagerungsart hinsichtlich der TIC-Konzentration ermittelt. Wie auch bei der Untersuchung des DOC-Gehaltes wurden je nach Flüssigkeitsmenge die Proben zwei- bis dreimal analysiert. Alle TIC-Analysen erfolgten zeitgleich mit der DOC-Bestimmung, so dass die Lagerungszeiten identisch sind. Als Ausgangs- bzw. Vergleichskonzentration wurde bei der TIC-Bestimmung ein mittlerer Gehalt von 1,8 mg/L ermittelt.

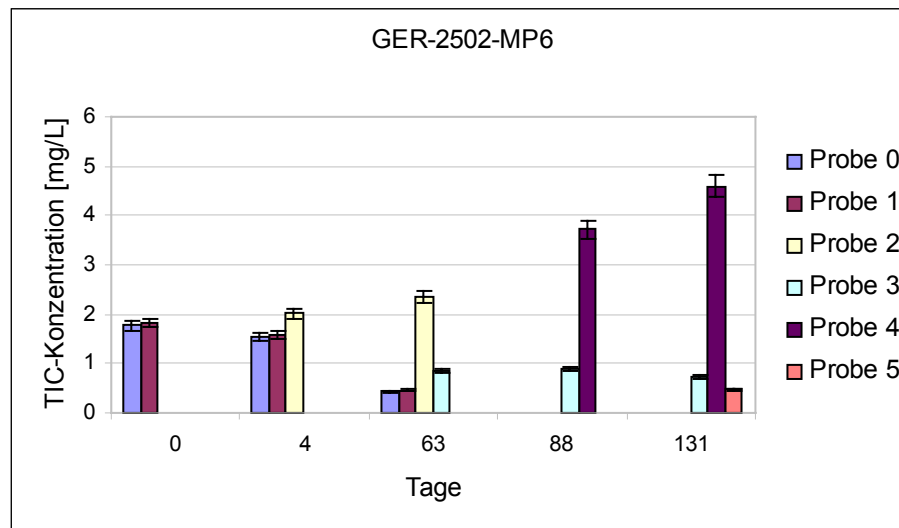


Abb. 66: Abhängigkeit der TIC-Konzentration von der Lagerungszeit und –art

Anhand der Abbildung (Abb. 66) ist zu erkennen, dass bei einer längeren Lagerung der Proben die Ergebnisse hinsichtlich der TIC-Konzentration verfälscht werden. Während bei einer viertägigen Lagerung ein geringer Unterschied zur Ausgangskonzentration besteht, werden bei einer längeren Lagerung die Ergebnisse sehr stark verfälscht. Bei einer Lagerung von bereits geöffneten Proben ist die Verfälschung jedoch sehr viel stärker als bei der Lagerung einer geschlossenen Probe.

Anhand dieser durchgeführten Versuchsreihe kann man jedoch keine Schlüsse auf ein bestimmtes Verhalten der TIC- und DOC-Konzentrationen mit zunehmender Lagerungszeit ziehen. Damit man repräsentative Ergebnisse erhält, muss die Bestimmung innerhalb von 1 – 2 Wochen erfolgen. Dieser Zeitraum wurde bei der Konzentrationsbestimmung von DOC und TIC im Rahmen dieser Arbeit eingehalten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die DOC- und TIC-Konzentrationen repräsentativ sind.

6.7.2 Spurenelemente

Zu den untersuchten Spurenelementen, auf welche in diesem Abschnitt eingegangen wird, gehören: Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Kupfer, Lithium, Mangan, Molybdän, Silber, Zink, Zinn, Selen, Rubidium, Cäsium, Uran, Kobalt, Nickel, Palladium, Quecksilber und Wolfram.

Arsen

Im Wasser kommt Arsen (As) in der Regel als Spurenelement mit Konzentrationen unter 0,1 mg/L vor. Oft tritt es in Konzentrationen im Bereich < 10 µg/L auf, örtlich können aber auch geogen bedingte Konzentrationen von > 1mg/L auftreten. Von LEOHARD (1991) werden für Flüsse und Seen geogene Arsenkonzentrationen von 0,15 bis 0,45 µg/L angegeben. Nach LAWA (1994) liegt der Prüfwert für Arsen bei 2 bis 10 µg/L, der Maßnahmenswellenwert bei 20 bis 60 µg/L.

Die Arsenkonzentrationen im Untersuchungsgebiet liegen im µg-Bereich, wobei die Konzentrationen des Grubenwassers höher als im Wasser des Steinbaches sind. Es ist jedoch anzunehmen, dass die erhöhten Konzentrationen im Grubenwasser geogen bedingt sind, da nicht auszuschließen ist, dass sich arsenhaltige Erze in den Mineralgängen des Grubengebäudes befinden.

Außerdem ist auffällig, dass die Konzentrationen innerhalb eines Messpunktes sehr stark schwanken. So lagen die Arsenkonzentrationen des Grubenwassers in der Studie von TAMME (2002) zwischen 20 µg/L und 53 µg/L. Während die Konzentrationen im Rahmen dieser Arbeit zwischen 14 µg/L und 20 µg/L lagen. Im Gegensatz dazu sind die Konzentrationen im Wasser des Steinbaches über den gesamten Zeitraum aller durchgeführten Studien relativ konstant (Anlage 9 a). Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass der geogene Eintrag des Arsens in das Grubenwasser zurückgegangen ist.

Barium

In aquatischen Systemen tritt Barium (Ba) in der Regel nur in Spuren auf (Konzentrationen < 0,1 mg/L). Dies ist dadurch begründet, dass Barium aus der wässrigen Lösung durch Tonminerale, Hydroxide und organisches Material sorbiert wird (DvWK 117, 1998). In Formationswässern und Solen können jedoch höhere Konzentrationen im Bereich von mg/L erreicht werden. Typische Konzentrationen von Flüssen reichen von wenigen µg/L bis ca. 200 µg/L als Maximum (DvWK 117,1998). Nach LAWA (1994) sind ein Prüfwert für Barium von 100 bis 200 µg/L und ein Maßnahmenswellenwert von 400 bis 600 µg/L festgelegt.

In dem Wasser der einzelnen Messpunkte sind freie Ba²⁺-Ionen die dominierende Spezies, was mit Hilfe der hydrogeochemischen Modellierung bestätigt werden konnte. Es werden auch Barium-Sulfat-Komplexe gebildet, dessen Anteile aber sehr viel geringer sind.

Im Grubenwasser (MP1) wurden Bariumgehalte zwischen 0,31 und 0,39 mg/L gemessen und an der Messstelle MP3 waren sie nur um 0,02 mg/L geringer. Bei der Betrachtung hinsichtlich der zeitlichen Abhängigkeit fällt auf, dass die Konzentrationen über den gesamten Zeitraum relativ konstant sind, d.h. es treten nur geringe Abweichungen von ca. 0,05 mg/L auf. Wesentlich geringere Konzentrationen (im Bereich von 0,01 bis 0,02 mg/L) und keine jahreszeitliche Abhängigkeit weist das Wasser des Steinbaches (MP2a) auf (Abb. 67 auf der folgenden Seite). Am 02.09.2001 wurde von TAMME (2002) eine stark abweichende Ba-Konzentration gemessen, worüber keine Angaben gemacht wurden. Diese abweichende Konzentration kann verschiedene Ursachen haben wie z.B. Messfehler oder abweichende Witterungsverhältnisse. Da diese Konzentrationszunahme jedoch nicht bei allen Wasserinhaltsstoffen zu beobachten ist, kann ein Messfehler nicht ausgeschlossen werden.

Durch die Mischung der beiden Wässer kommt es zu einem Absinken der Ba-Konzentration gegenüber dem Grubenwasser und einem Anstieg gegenüber dem Steinbachwasser. Im weiteren Verlauf des Fließweges ist keine große Verringerung der Bariumgehalte zu verzeichnen, sie liegen in allen Messpunkten (MP4 bis MP6)

im Bereich von 0,09 bis 0,32 mg/L. Dabei werden die geringeren Konzentrationen in den kühleren Monaten (November bis April) erreicht. Dies resultiert größtenteils aus der Änderung des Durchflusses. Denn im Bereich der Messstelle MP5 wurde beispielsweise im Dezember ein maximaler Durchfluss bzw. eine minimale Ba-Konzentration gemessen. In den folgenden Monaten konnte wiederum eine Abnahme des Durchflusses verbunden mit einer Zunahme der Ba-Konzentration beobachtet werden.

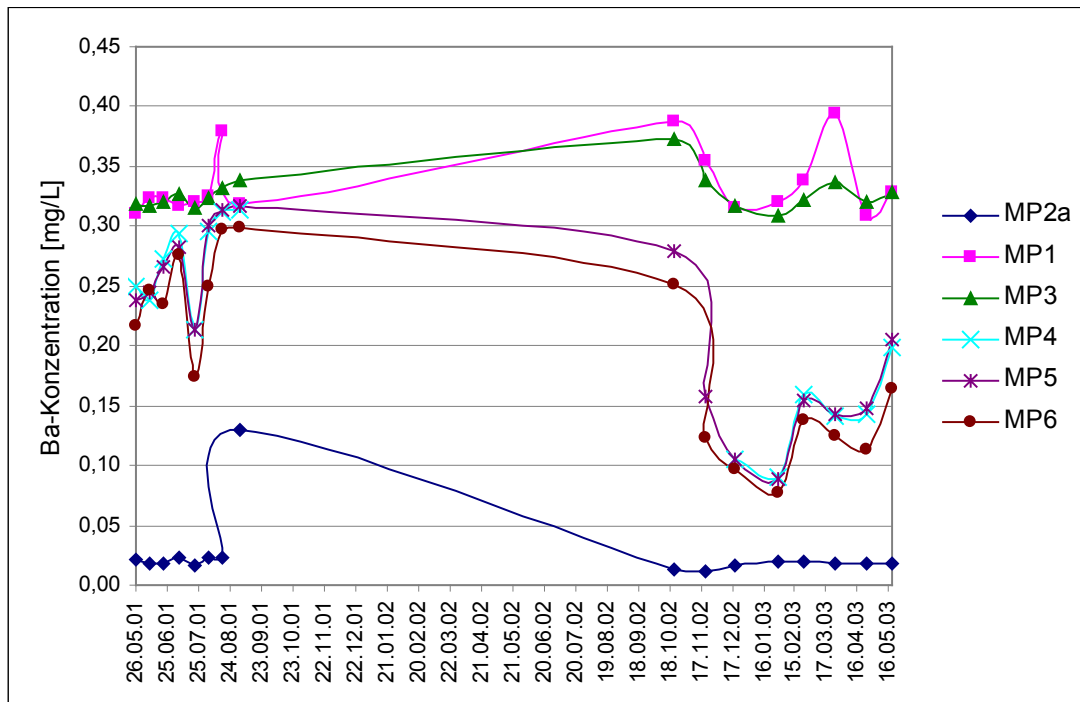


Abb. 67: Zeitlicher Verlauf der Barium-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Die Bariumkonzentrationen der Wässer an den einzelnen Messpunkten liegen alle unterhalb des von der LAWA (1994) festgelegten Maßnahmenschwellenwertes, die Konzentrationen an der Messstelle MP2a unterhalb des Prüfwertes.

Blei

Blei (Pb) kommt in der Regel im Wasser nur im Bereich von wenigen $\mu\text{g/L}$ vor. Bedingt ist dies durch die Sorption an Tonmineralen und Huminstoffen sowie eine Mitfällung mit Mn-Oxiden. Weiterhin wirken als begrenzende Mineralphasen Bleihydroxid, Bleiphosphat und Bleicarbonat.

In Oberflächengewässern liegt Blei vorwiegend an Kolloide gebunden vor, zum Teil aber auch gelöst. In der LAWA (1994) ist eine Pb-Konzentration von 10 bis 40 $\mu\text{g/L}$ als Prüfwert festgelegt und ein Maßnahmenschwellenwert von 80 bis 200 $\mu\text{g/L}$.

Die Bleikonzentrationen des Wassers liegen an den einzelnen Messpunkten im gesamten Untersuchungszeitraum unter dem von der LAWA (1994) vorgeschriebenen Prüfwert und gelten somit als unbedenklich. Das Grubenwasser weist dabei die höchsten Konzentrationen auf, mit maximalen Werten von 4,97 $\mu\text{g/L}$.

Deutlich geringere Konzentrationen weist das Wasser des Steinbaches (MP2a) auf. Dort wurden maximale Pb-Gehalte von 0,73 µg/L gemessen.

Aufgrund der geringen Konzentrationen, welche teilweise kleiner als die Nachweisgrenze waren, sind nur bedingt genaue Aussagen über das Verhalten der Bleikonzentration entlang der Fließstrecke sowie über die Abhängigkeit der Konzentration gegenüber der Jahreszeit möglich.

Cadmium

Der Eintrag des Cadmiums (Cd) in die Gewässer kann direkt über Abwässer und Niederschläge erfolgen, oder indirekt durch Auswaschung aus verwitterten Gesteinen, Böden, Kläranlagen und Abraumhalden (DVWK 117, 1998). In den Gewässern wird dessen Mobilität durch die Löslichkeit der Verbindungen und deren Beeinflussung durch den pH-Wert sowie durch Komplexbildung bestimmt. Bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 8$) tritt Cadmium als $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ und $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ auf und bei pH-Werten kleiner 8 als freie Cd^{2+} -Ionen. Mit Chlorid- und Sulfationen kann es Komplexe bilden, mit Manganoxiden ausfallen sowie an Mineraloberflächen sorbiert werden (MATTHESS 1994).

In Gebieten, welche nicht besonders durch Cadmium belastet sind, treten in den Flüssen und Binnenseen Cadmium-Konzentrationen kleiner 0,1 µg/L auf. In Grubenwässern sind höhere Konzentrationen keine Seltenheit.

Im Untersuchungsgebiet weist das Grubenwasser (MP1 und MP3) maximale Konzentrationen von 0,86 µg/L auf. Starke Schwankungen im zeitlichen Verlauf, mit höheren Konzentrationen in den Monaten Januar 2003 bis März 2003, konnten beobachtet werden. Der Steinbach weist mit maximalen Werten von 0,5 µg/L geringere Konzentrationen auf. Bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Cd-Konzentrationen im Steinbach ist jedoch auffällig, dass die maximalen Konzentrationen, anders als beim Grubenwasser, in den Monaten Mai bis August auftreten und in den Wintermonaten die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze liegen. Auch die Konzentrationen an den restlichen Messpunkten (MP4 bis MP6) weisen große Schwankungen auf. Dabei wurde am Abfluss des Hagenteiches (MP6), im Dezember 2003, eine maximale Konzentration von 3,35 µg/L erreicht. Aufgrund der Schwankungen auch innerhalb einer Messreihe, sind bestimmte Tendenzen der Cadmium-Gehalte entlang der Fließstrecke eingeschränkt zu treffen.

Die Konzentrationen des Wassers im Untersuchungsgebiet weisen Gehalte auf, die im Bereich bzw. unter dem Prüfwert der LAWA (1994) liegen und somit unbedenklich sind. Der Prüfwert, den die LAWA (1994) empfiehlt, liegt zwischen 1 und 5 µg/L und der Maßnahmenschwellenwert liegt zwischen 10 und 20 µg/L.

Kupfer

Der Eintrag von Kupfer (Cu) in die Gewässer erfolgt vor allem durch industrielle Abwassereinleitungen sowie durch kupferhaltige Algizide und Fungizide. Kupfer tritt in natürlichen Gewässern in der Regel nur in Spuren auf, mit Konzentrationen kleiner als 0,1 mg/L. In Fließgewässern beträgt die Cu-Konzentration 1 – 7 µg/L,

erhöhte Gehalte können jedoch in Grubenwässern und in den Abläufen von Halden auftreten (MATTHESS 1994). Die Lösungskonzentration von Kupfer wird durch Ad- und Desorptionsvorgänge sowie durch Komplexbildung beeinflusst. So wird Kupfer beispielsweise an Tonminerale, Fe- und Al-Oxiden und -Hydroxiden und/oder an organische Partikel gebunden.

Das untersuchte Grubenwasser (MP1) weist Konzentrationen von 14 bis 62 µg/L auf, im Bereich der Messstelle MP3 sind die Konzentrationen des Grubenwassers, mit maximalen Gehalten von 59 µg/L, nur etwas geringer. Diese erhöhten Gehalte an Kupfer im Grubenwasser sind nicht ungewöhnlich, da sich der abbauwürdige Abschnitt der Lagerstätte Hohewarte neben Fluorit und Quarz auch aus Sulfiden zusammensetzt. Und bei den Sulfiden handelt es sich, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, auch um Chalkopyrit (CuFeS_2).

Im Steinbach (MP2a) hingegen, kommt das Kupfer in wesentlich geringeren Konzentrationen vor. Es wurden Konzentrationen von 4 bis 13 µg/L gemessen. Im Verlauf des Fließweges nimmt die Cu-Konzentration ab (siehe Abb. 68). Zum Teil werden am Ausfluss des Hagenteiches (MP6) wieder die Konzentrationen des unbelasteten Steinbaches erreicht (siehe Anlage 17).

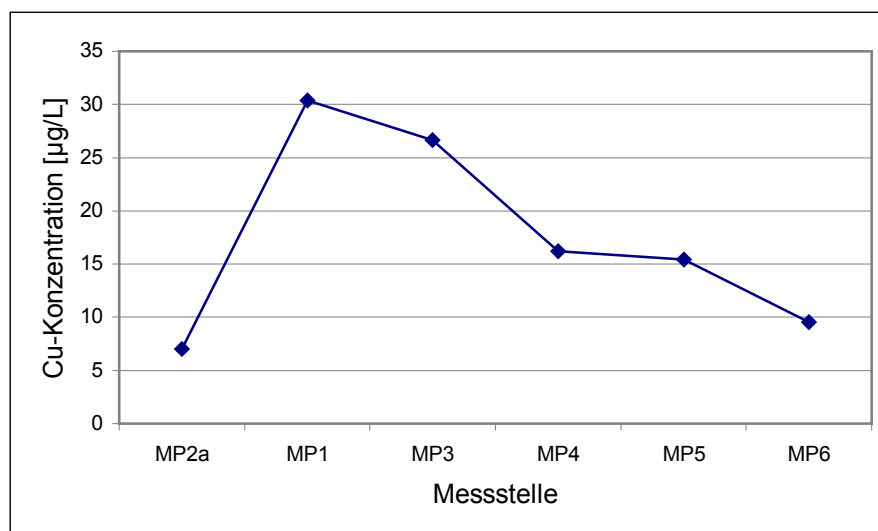


Abb. 68: Verlauf der mittleren Cu-Konzentration entlang des Fließweges

Bei der Betrachtung der Cu-Konzentrationen hinsichtlich der zeitlichen Abhängigkeit fällt auf, dass die Konzentrationen im Steinbach (MP2a) relativ konstant sind, während im Grubenwasser (MP1, MP3) ein deutliches Konzentrations-Maximum in den Monaten Januar bis März 2003 festgestellt werden konnte (Abb. 69 auf der folgenden Seite). Auch in den nachfolgenden Monaten (April, Mai) sind erhöhte Cu-Konzentrationen noch zu erkennen.

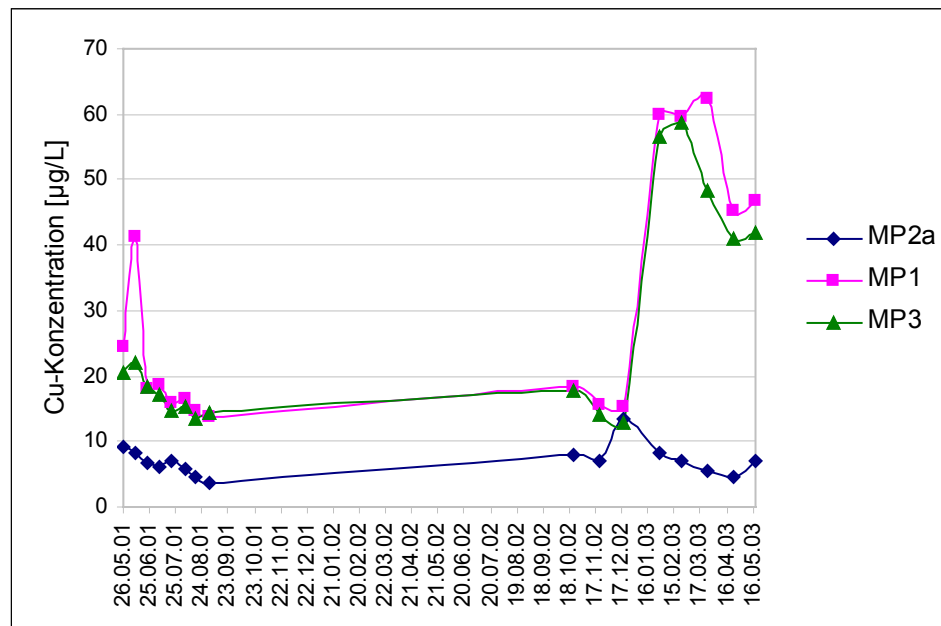


Abb. 69: Jahreszeitlicher Verlauf der Cu-Konzentration an den Messpunkten MP1, MP2a und MP3

Lithium

Lithium (Li) gehört, wie z.B. Natrium, zu der Gruppe der Alkalimetalle, spielt aber nur eine untergeordnete Rolle. Es ist ein seltenes Element, das in Magmatiten, Pegmatiten und Evaporiten in geringen Mengen angereichert sein kann. Beim Ionenaustausch wird es relativ schwach gebunden, d.h. nach der Freisetzung durch Verwitterung bleibt es bevorzugt in Lösung (MATTHESS 1994). Auch im Wasser aller Messpunkte tritt Lithium zu fast 100 % in Form von freien Ionen auf.

Die Li-Konzentrationen des Wassers an der Messstelle MP2a (Steinbach) sind sehr gering, sie sind kleiner 50 µg/L. Damit liegen sie im Bereich der von WEDEPOHL (1978) angegebenen typischen Konzentrationen für Flusswasser (0,1 bis 400 µg/L) (DvWK 117, 1998).

Anders ist dies beim Grubenwasser, dort wurden deutlich höhere Konzentrationen im Bereich von 160 bis 648 µg/L gemessen. Diese erhöhten Li-Konzentrationen im Grubenwasser können durch Verwitterungsprozesse im Grubengebäude sowie durch den Einfluss stark mineralisierter Wässer bedingt sein.

Bei der Betrachtung aller gemessenen Li-Konzentrationen fällt auf, dass die Konzentrationen der vorhergehenden Studien deutlich höher lagen (600 bis 648 µg/L) als in dieser Studie (< 50 bis 350 µg/L). Dies trifft auch auf die Analyseergebnisse der anderen Messpunkte zu. Eine Abnahme der Konzentration könnte beispielsweise durch fehlende oder nachlassende geogene Lithium-Quellen (z.B. Glimmer) bzw. Verwitterungsprozesse im Grubengebäude bedingt sein. Weiterhin kann dies durch den steigenden Abfluss am Stollenmundloch begründet werden. Denn im Vergleich zu den vorhergehenden Jahren ist ein deutlicher Anstieg des Durchflusses am Stollenmundloch zu verzeichnen (Abb. 7, Kap. 4.4.6). Inwieweit die Konzentrationsabnahme durch Messfehler hervorgerufen wurde, lässt sich hier nicht feststellen

Entlang des Fließweges innerhalb einer Messreihe ist ebenfalls eine Abnahme der Lithiumgehalte zu erkennen. Dies kann durch eine mögliche Bindung an zum Beispiel organischen Stoffen, Natrium oder Kalium hervorgerufen werden sowie durch zunehmende Verdünnung.

Mangan

Der Eintrag von Mangan (Mn) erfolgt über den Oberflächenzufluss und die Mobilisierung aus dem Sediment. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Mn(II)- und Mn(IV)-Verbindungen ist Mangan nur in geringen Konzentrationen im Oberflächenwasser enthalten. Nach WEDEPOHL (1984) liegen die Durchschnittswerte für Flüsse bei maximal 0,05 mg/L (DVWK 110, 1996).

Mangan (Mn) ähnelt mit seinen für die aquatischen Systeme bedeutsamen Eigenschaften in vielerlei Hinsicht denen des Eisens (WORCH 1997). Es ist häufig gemeinsam mit Eisen anzutreffen. Dies bezieht sich im Wasser vor allem auf die zweiwertigen Eisen- und Manganionen, welche oft geologischen Ursprungs sind. Da es sich auch bei Mangan um ein redoxsensitives Element handelt, wird dessen Löslichkeit durch die pH- und Eh-Wert-Verhältnisse bestimmt. Bei pH-Werten ≤ 7 ist zum Beispiel das zweiwertige Manganion die dominante Spezies. Im Untersuchungsgebiet liegen die mittleren pH-Werte im Bereich von 5,7 bis 6,3 und somit im Bereich, in dem das Mn^{2+} -Ion dominant ist. Diese Dominanz konnte auch mit Hilfe der hydrogeochemischen Modellierung nachgewiesen werden. Neben den Mn^{2+} -Ionen treten, in wesentlich geringeren Anteilen auch Chlorid- und Sulfat-Komplexe auf.

Die Unterschiede zwischen den Mn-Konzentrationen des Grubenwassers und des Steinbachwassers sind, wie bei den anderen Elementen, sehr deutlich. Dabei sind die Konzentrationen im Grubenwasser, mit Werten zwischen 4.107 und 6.079 $\mu\text{g/L}$, im Gegensatz zu denen des Steinbachwassers (max. 112 $\mu\text{g/L}$) um ein Vielfaches höher. Die hohen Konzentrationen des Mangans im Grubenwasser sind, wie auch beim Eisen, durch Verwitterungsprozesse im Grubengebäude bedingt.

Bei der Betrachtung der Mn-Konzentration wird ersichtlich, dass sich diese entlang der Fließstrecke ändert (siehe Abb. 70 auf der folgenden Seite). Durch die Einleitung des Grubenwassers kommt es zu einem enormen Anstieg des Mangangehaltes gegenüber dem des Steinbaches. Mit zunehmender Entfernung von der Einleitstelle nimmt auch die Konzentration ab. Konzentrationen, die in den Größenordnungen der Messstelle MP2a (Steinbach) liegen, werden jedoch nicht erreicht.

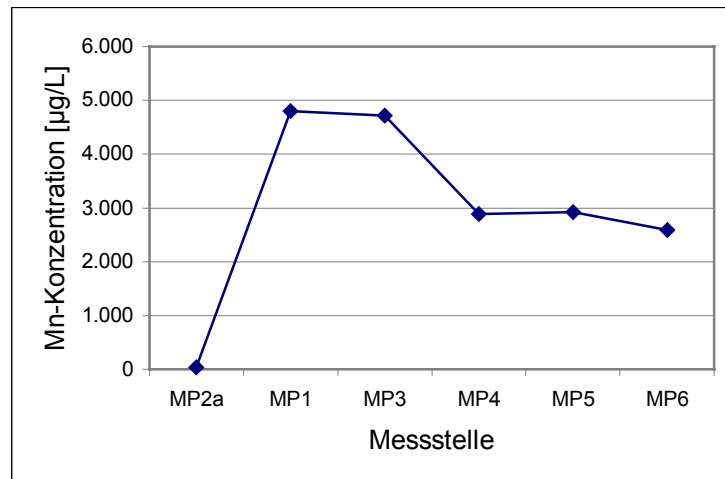


Abb. 70: Mittlere Mangankonzentration entlang der Fließstrecke

Nur eine geringe Abnahme der Konzentration ist von dem Messpunkt MP1 zum Messpunkt MP3 zu beobachten. Dies kann dadurch bedingt sein, dass sich die Wässer dieser Messpunkte hinsichtlich ihrer pH- und Eh-Werte kaum voneinander unterscheiden.

Die Abnahme des Mangangehaltes an den einzelnen Messpunkten, entlang der Fließstrecke ist unter anderem durch die Oxidation des Mn(II) bedingt. Dies führt zur Ausfällung von schlecht löslichen Oxiden, welche sich in Form von Krusten bzw. Belägen absetzen. Des Weiteren können sie ähnlich wie Eisenoxide als Partikel oder Kolloide transportiert werden. Weiterhin wird eine Konzentrationsabnahme durch die Mischung (Verdünnung) mit dem Steinbachwasser hervorgerufen, da dieses wie oben erwähnt eine geringere Konzentration aufweist.

Molybdän

Nach WEDEPOHL (1978) können als generelle Werte für Molybdän (Mo) Konzentrationen von 0,5 µg/L für Flüsse, 11 µg/L für Meerwasser, 1,7 µg/L für Solen und 20 µg/L für Thermalwässer angegeben werden (DVWK 117, 1998). Von der LAWA (1994) wird ein Prüfwert von 20 bis 50 µg/L sowie ein Maßnahmenschwellenwert von 100 bis 250 µg/L angegeben.

In dem analysierten Wasser des Untersuchungsgebietes wurde Molybdän in sehr geringen Konzentrationen (wenige µg/L) nachgewiesen, welche im Durchschnitt bei 1,4 µg/L lagen. Dabei besteht kein Unterschied zwischen den Konzentrationen im Grubenwasser und denen im Steinbach. Somit liegen alle gemessenen Mo-Konzentrationen unterhalb des von der LAWA (1994) vorgegebenen Prüfwertes und sind unbedenklich.

Ein Vergleich der einzelnen Konzentrationen hinsichtlich der Abhängigkeit gegenüber der Jahreszeit und der Fließstrecke konnte nicht durchgeführt werden, da die Konzentrationen, bis auf wenige Ausnahmen, unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Des Weiteren sind die Bestimmungsgrenzen nicht einheitlich, da sie von der bei der Analyse verwendeten Verdünnung abhängig sind.

Silber

Silber (Ag), ein geochemisch seltenes Element, ist in sauerstoffhaltigem Wasser nur zwischen 0,1 und 10 µg/L löslich. Dabei begrenzen metallisches Silber, Silberchlorid oder -sulfid dessen Löslichkeit (DvWK 117, 1998).

Die Ag-Konzentrationen (aller Studien) des Wassers im gesamten Untersuchungsgebiet lagen, bis auf wenige Ausnahmen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Wie auch beim Molybdän, sind die Bestimmungsgrenzen bei der Ag-Analyse unterschiedlich, wodurch eine Auswertung der Ergebnisse nicht möglich war. Die niedrigen Konzentrationen im analysierten Wasser erklären sich aus der geringen Löslichkeit und der geringen geochemischen Verbreitung.

Strontium

Strontium (Sr) ist in seinem Verhalten dem des Calciums sehr ähnlich. Es wird an der Oberfläche von Tonmineralen und Huminstoffen gebunden, kann allerdings von anderen Metallen wie zum Beispiel Calcium und Magnesium sehr leicht verdrängt werden. Weiterhin ist Strontium nur in geringen Mengen in den Gesteinen enthalten und damit auch in entsprechend geringeren Konzentrationen in den aquatischen Systemen. Nach GIBBS (1972) liegen die globalen Sr-Gehalte in Flüssen bei 68,5 µg/L (DvWK 117, 1998).

Die Sr-Konzentrationen an der Messstelle MP2a (Steinbach) liegen zwischen 0,08 und 0,17 mg/L und damit über den von GIBBS (1972) angegebenen Gehalten. Weitaus höhere Konzentrationen weist das Grubenwasser im Bereich der Messstelle MP1, mit Sr-Gehalten zwischen 4,14 und 7,85 mg/L auf. Entlang des Fließweges, mit zunehmendem Abstand zu MP1, ist eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme zu beobachten. Im Bereich der Messstelle MP6 (Ausfluss Hagenteich) liegen die Konzentrationen des Wassers zwischen 1,34 und 5,17 mg/L. Bei der Betrachtung der Boxplot Darstellung (Anlage 9 f), in der die volle Spannweite der Messwerte dargestellt ist, fällt jedoch auf, dass sich die Konzentrationen ab der Messstelle MP4 bis zur Messstelle MP6 kaum ändern.

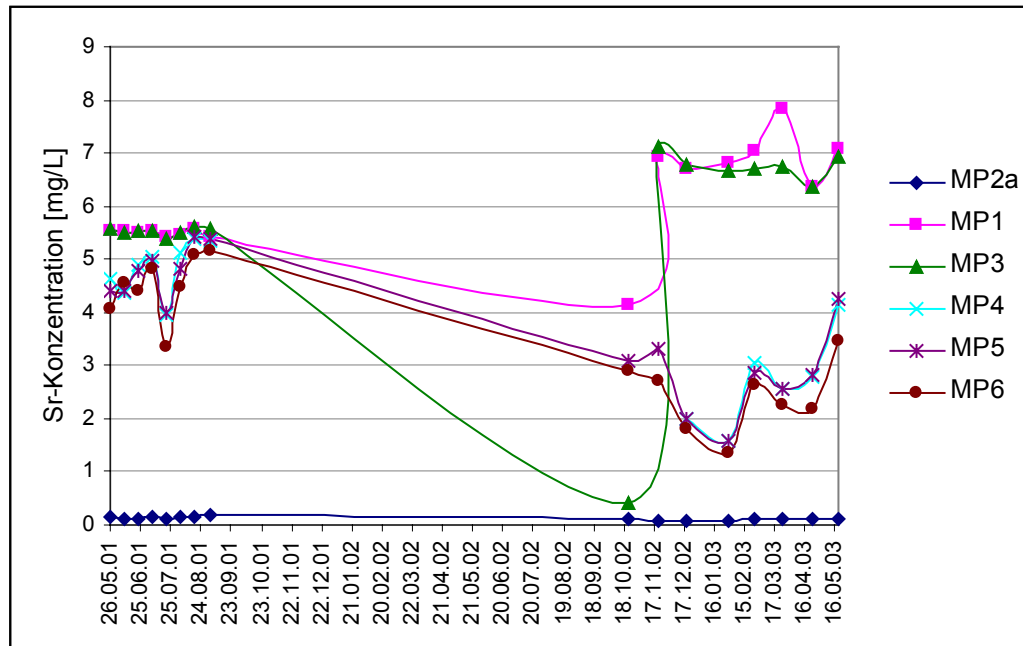


Abb. 71: Zeitlicher Verlauf der Sr-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Bei der Betrachtung der Konzentrationen in Bezug zur jahreszeitlichen Abhängigkeit (Abb. 71) fällt auf, dass in den kälteren Monaten (Oktober bis Februar) eine Konzentrationsabnahme zu verzeichnen ist. Dies betrifft jedoch nur die Messstellen, bei denen auch Schwankungen hinsichtlich der Wassertemperatur auftreten (MP2a, MP4, MP5 und MP6). Mit Hilfe der Korrelationsanalyse konnte kein Zusammenhang zwischen Wassertemperatur und Strontium nachgewiesen werden.

Zink

Der Zinkgehalt (Zn) variiert im Allgemeinen zwischen 0 und 449 $\mu\text{g/L}$, liegt aber im Mittel nach ARENDS et al. (1987) unter 10 $\mu\text{g/L}$. Dabei wird die Zinkkonzentration hauptsächlich von der geochemischen Verfügbarkeit des Zinkes bestimmt, weniger von der Löslichkeit der Zinkverbindungen. Zum Beispiel wurden in den Quellwässern, welche in der Umgebung bekannter Erzgänge im Westthar lag, Konzentrationen bis 3.400 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen. In LAWA (1994) wird für Zink ein Prüfwert von 100 bis 300 $\mu\text{g/L}$ sowie ein Maßnahmenschwellenwert von 500 bis 2.000 $\mu\text{g/L}$ vorgegeben.

Im Untersuchungsgebiet wurden Zn-Konzentrationen zwischen 6 und 484 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen. Dabei lag, wie zu erwarten, die Konzentration im Grubenwasser (MP1), mit mittleren Werten von 242 $\mu\text{g/L}$, weit über der Zn-Konzentration im Steinbach (mittlere Werte von 14 $\mu\text{g/L}$). Dies wird aus Abbildung 72 ersichtlich sowie aus Anlage 9 g.

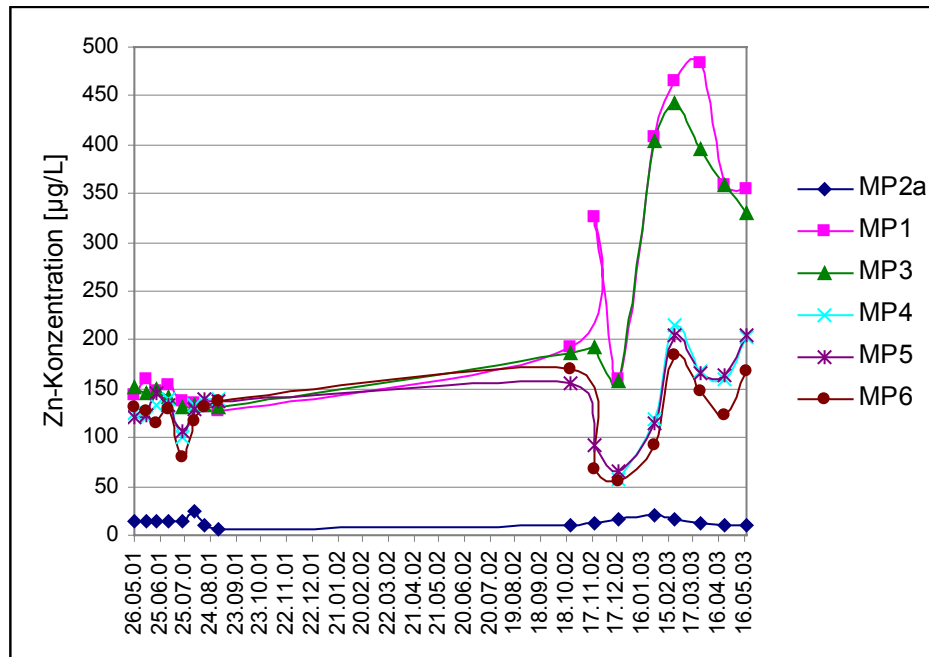


Abb. 72: Zeitlicher Verlauf der Zn-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Außerdem ist zu erkennen, dass die in dieser Studie ermittelten Zn-Konzentrationen, im Bereich von MP1 und MP3, weit über den Konzentrationen der vorhergehenden Studien lagen. Die Konzentrationen des Wassers im Bereich der restlichen Messstellen weisen nur geringe Konzentrationsschwankungen auf bzw. bei MP4 bis MP6 sind die erhöhten Gehalte durch die Konzentrationsänderungen im Grubenwasser (MP1 und MP3) bedingt.

Die Zn-Konzentrationen des Grubenwassers (MP1 und MP3) überschreiten zum Teil den von der LAWA (1994) vorgegebenen Prüfwert, liegen jedoch noch unterhalb des Maßnahmenschwellenwertes. Das Wasser des unbeeinflussten Steinbaches (MP2a) sowie das mit dem Grubenwasser vermischten (MP4 bis MP6) weist unbedenkliche Zn-Konzentrationen auf. Sie liegen unterhalb, oder zum Teil im Bereich des vorgegebenen Prüfwertes.

Zinn

Die Konzentrationen von Zinn (Sn) im Wasser des Untersuchungsgebietes liegen bei wenigen µg/L. Sie sind sehr schlecht auszuwerten, da sie zum größten Teil unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Teilweise wurden jedoch maximale Konzentrationen von 1,8 µg/L gemessen. Die gesamten Konzentrationen sind in der Anlage 17 sowie in Form einer Boxplot Graphik in Anlage 9 g dargestellt.

Selen

Selen (Se) ist ein typisches Spurenelement und kommt in den meisten aquatischen Systemen in Konzentrationen unter 1 µg/L vor. Geogen bedingt können auch Konzentrationen im mg/L Bereich auftreten. Die Se-Konzentrationen des Flusswassers werden in der Literatur mit verschiedenen Werten angegeben, wobei die maximalen Werte bei 0,33 µg/L liegen (DVWK 117, 1998). Die LAWA (1994)

empfiehlt zur Bewertung der Se-Konzentrationen im Grundwasser 5–10 µg/L und 20–60 mg/L als Maßnahmenschwellenwert.

Die Selengehalte im Grubenwassers, welche die höchsten Konzentrationen darstellen, liegen zwischen 64 und 180 µg/L. Im Steinbach werden hingegen nur Konzentrationen von maximal 20 µg/L erreicht, wobei der überwiegende Teil der gemessenen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Im Verlauf der Fließstrecke ist eine stetige Abnahme der Selengehalte zu verzeichnen. Konzentrationen in den Größenordnungen der Messstelle MP2a werden jedoch nicht erreicht. Am letzten Messpunkt (MP6) weist das Wasser immer noch eine mittlere Se-Konzentration von 96 µg/L auf.

Bei der Betrachtung der jahreszeitlichen Abhängigkeit der Se-Konzentrationen ist auffällig, dass die mittleren Konzentrationen der vorhergehenden Studien sehr viel größer sind als die der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Konzentrationen (Abb. 73). Dies könnte bedeuten, dass die Verfügbarkeit des geogenen Selens, welches zum Beispiel in Sulfiden wie Pyrit angereichert ist, zurückgegangen ist. Diese Konzentrationsabnahme kann aber auch durch die unterschiedlichen Durchflussverhältnisse am Stollenmundloch bedingt sein. Denn wie beim Lithium bereits erwähnt, ist dieser im Vergleich zu den Vorjahren gestiegen.

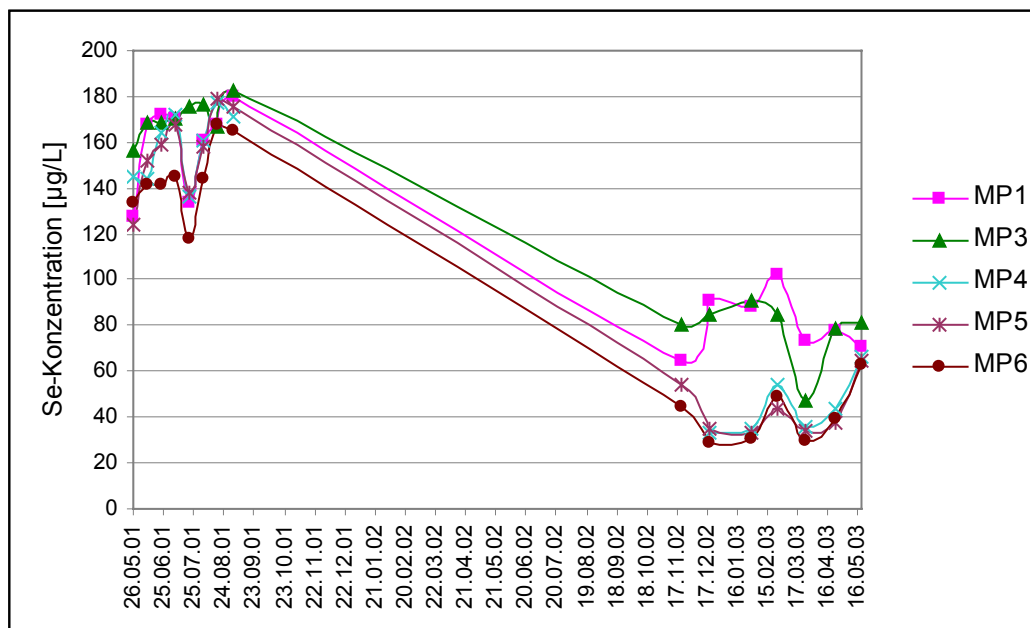


Abb. 73: Zeitlicher Verlauf der Se-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Antimon

Antimon (Sb) kommt in der Hydrosphäre als Spurenelement vor. In der Regel sind die Sb-Konzentrationen dabei kleiner 1 µg/L. Nach LANDSTRÖM & WENNER (1965) weisen Flüsse Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,08 µg/L auf. Lediglich in hochsalinaren Solen können Konzentrationen >1 mg/L auftreten. Nach LAWA (1994) liegen der Prüfwert für Antimon zwischen 2-10 µg/l und der Maßnahmenschwellenwert zwischen 20 und 60 µg/L (DvWK 117, 1998).

Die Konzentrationen an Antimon im Wasser des Untersuchungsgebietes liegen, wie beim Zinn, größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze von 0,14 µg/L. Vereinzelt wurden jedoch Gehalte von maximal 2 µg/L gemessen. Somit liegen die Konzentrationen unterhalb des von der LAWA (1994) vorgegebenen Prüfwertes und sind unbedenklich.

Rubidium, Caesium

Rubidium (Rb) und Caesium (Cs) gehören, wie auch Natrium und Kalium, zur Gruppe der Alkalimetalle. Sie spielen als Wasserinhaltsstoffe nur eine untergeordnete Rolle. Die Konzentrationen des Rubidiums liegen im Meerwasser bei 0,12 mg/L und die des Caesiums bei 0,05 µg/L (0,00005 mg/L).

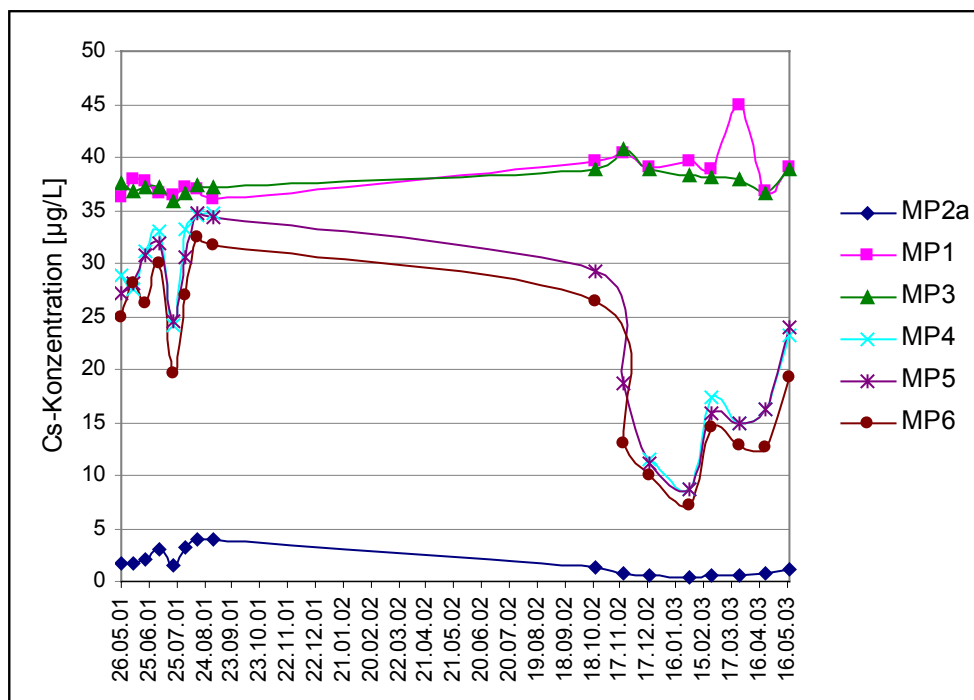


Abb. 74: Zeitlicher Verlauf der Cs-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Aus der Abbildung 74 wird ersichtlich, dass sich die Cs-Konzentrationen zwischen Grubenwasser und Steinbachwasser unterscheiden bzw. es zur Beeinflussung des Steinbaches durch die Einleitung des Grubenwassers kommt. Mit sinkender Temperatur ist eine Konzentrationsabnahme vor allem im Bereich der Messpunkte MP4, MP5 und MP6, zu beobachten.

Ähnliches Verhalten konnte bei der Rubidiumkonzentration beobachtet werden. Die Konzentrationen im Steinbach liegen zwischen 3 und 16 µg/L, während das Grubenwasser Konzentrationen im Bereich von 37 bis 95 µg/L aufweist. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die in den vorangegangenen Studien (TAMME 2002) gemessenen Rb- und Cs-Konzentrationen um ein Vielfaches höher lagen.

Uran

Die Konzentrationen des Urans (U) weisen in natürlichen Gewässern ein weites Spektrum auf, sie liegen zwischen 0,01 und 100 µg/L. In oberirdischen Gewässern variieren die Gehalte zwischen 0,03 und 3,9 µg/L, während für deutsche Flüsse 1-3 µg/L typisch sind (DvWK 117, 1998).

Im Untersuchungsgebiet wurden Konzentrationen zwischen 0 und 13 µg/L gemessen. Aus Abbildung 75 ist zu erkennen, dass die U-Konzentrationen der Messstelle MP2a über den Zeitraum aller durchgeführten Analysen relativ konstant sind und eine maximale Konzentration von 1,25 µg/L aufweisen. Das Grubenwasser weist eine durchschnittliche Konzentration von 4,5 µg/L auf, welche über den gesamten Analysenzeitraum Schwankungen unterliegt. Im Verlauf des Weiteren Fließweges nehmen die Urankonzentrationen mit zunehmender Entfernung vom Stollenmundloch (MP1) ab. Vereinzelt werden deutlich höhere Konzentrationen erreicht, die über denen des Grubenwassers liegen. Dies konnte vor allem an der Messstelle MP4, aber auch an der Messstelle MP6 beobachtet werden (Abb. 75).

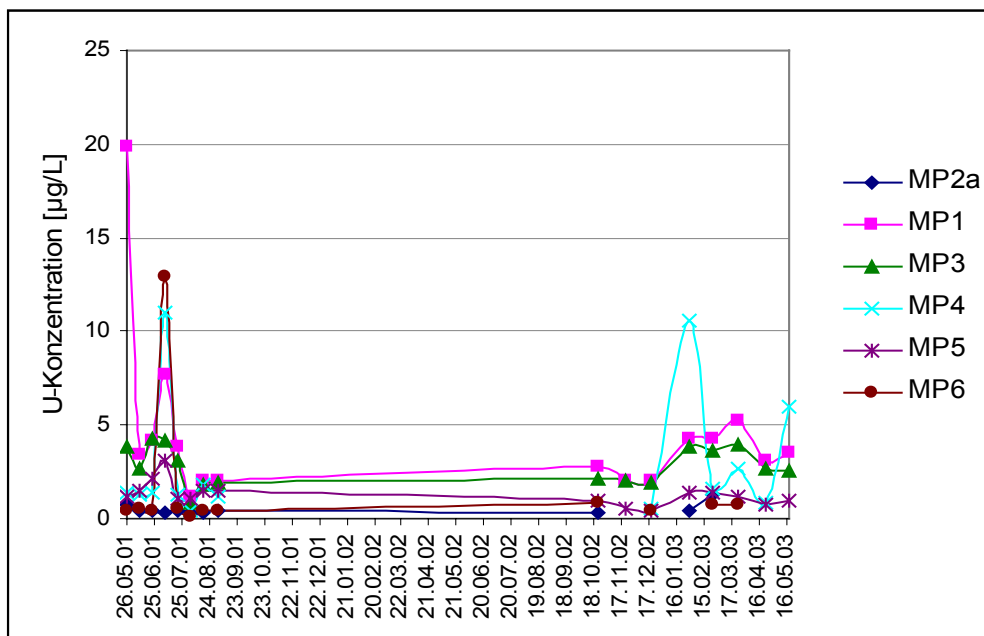


Abb. 75: Zeitlicher Verlauf der U-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Kobalt

Nach HEM (1985) tritt Kobalt (Co) im Flusswasser in verschwindend geringen Mengen mit durchschnittlichen Konzentrationen von 0,19 µg/L auf (DvWK 117, 1998). Diese geringen Konzentrationen sind durch die Sorption an Fe- und Mn-Oxiden und dessen geringer Löslichkeit begründet.

Bei der Analyse des Wassers aus dem Steinbach wurden maximale Co-Konzentrationen von 0,52 µg/L ermittelt. In allen verwendeten Studien weisen die Konzentrationen des Wassers annähernd die gleichen Werte auf, sie unterliegen somit keinen jahreszeitlichen Schwankungen. Größere Schwankungen weisen die Konzentrationen des Grubenwassers und somit auch die des Wassers an den Messstellen MP4 bis MP6 auf. Im Grubenwasser wurden Konzentrationen im

Bereich von 25 bis 75 µg/L gemessen. Im weiteren Verlauf des Wassers wurden im Bereich der Messstelle MP6 Konzentrationen zwischen 9 und 26 µg/L gemessen.

Aus Abbildung 76 ist eine Konzentrationszunahme im Grubenwasser ab Dezember 2002 bis März 2003 zu beobachten. Da das Grubenwasser das ganze Jahr über relativ konstante Wassertemperaturen aufweist (siehe Kap. 6.5.1), kann diese Erhöhung nicht jahreszeitlich bedingt sein. Es ist somit anzunehmen, dass die Konzentrationszunahme des Kobalts auf verstärkte Verwitterungs- und Lösungsprozesse im Grubengebäude zurückzuführen ist. Weiterhin kann diese Erhöhung durch den Einfluss stark mineralisierter Wässer bedingt sein.

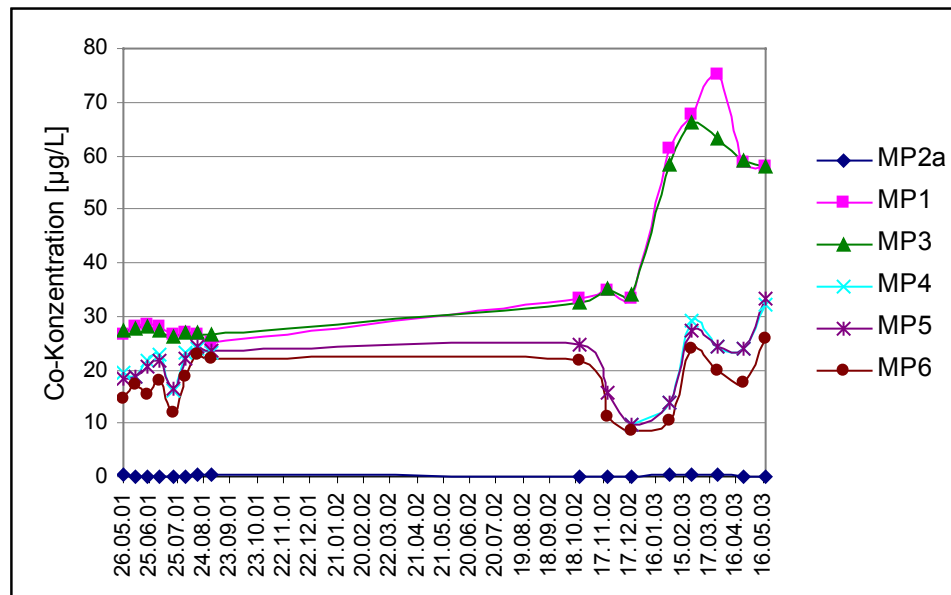


Abb. 76: Zeitlicher Verlauf der Co-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Nach LAWA (1994) liegt der Prüfwert für Kobalt zwischen 20 und 50 µg/L, der Maßnahmenschwellenwert zwischen 100 und 200 µg/L. Somit liegen die Konzentrationen des Wassers vom Steinbach alle unterhalb des Prüfwertes, teilweise auch die Konzentrationen des Wassers von den Messpunkten MP4 bis MP6 (Abb. 76). Der Prüfwert wird nur von den Wasserproben (Januar bis Mai 2003) der Messstellen MP1 und MP3 überschritten, diese liegen jedoch noch unter dem Maßnahmenschwellenwert.

Nickel

Konzentrationen von Nickel (Ni) in Gewässern, die geogenen Ursprunges sind, liegen im µg/L-Bereich (0,3 µg/L). Erhöhte Nickelgehalte weisen auf eine Abwassereinleitung hin (WORCH 1997). Nach LAWA (1994) liegen der Prüfwert zwischen 15 und 50 µg/L und der Maßnahmenschwellenwert zwischen 200 und 250 µg/L.

In Abbildung 77 auf der folgenden Seite ist der zeitliche Verlauf der Ni-Konzentration an den einzelnen Messpunkten graphisch dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die höchsten Konzentrationen an Nickel, mit maximal 93 µg/L, im Grubenwasser (MP1, MP3) erreicht werden. Weit unter den Konzentrationen des Grubenwassers liegen die des Steinbaches (MP2a), mit durchschnittlich 3 µg/L.

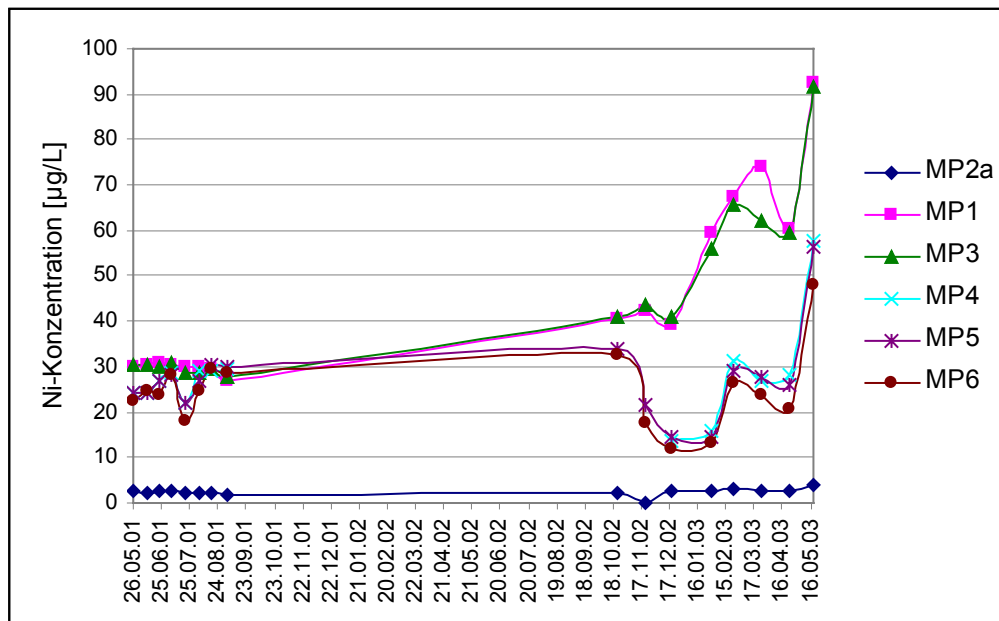


Abb. 77: Zeitlicher Verlauf der Ni-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Bei der Betrachtung der Abbildung hinsichtlich der zeitlichen Änderung der Konzentration ist zu erkennen, dass diese an allen Messpunkten (außer MP2a) stetig zunimmt. Das heißt es ist eine Konzentrationszunahme im Laufe der Jahre zu beobachten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der von der LAWA (1994) vorgegebene Prüfwert nur im Mai 2003 vom Grubenwasser überschritten wird. Alle anderen Konzentrationen liegen im Bereich des Prüfwertes bzw. in einigen Fällen (v.a. MP2a) unterhalb dessen.

Palladium, Quecksilber, Wolfram

Palladium (Pd), Quecksilber (Hg) und Wolfram (W) sind geochemisch sehr seltene Elemente und besitzen zum Teil geringe Löslichkeiten (MATTHESS 1994).

In den Wässern aller Messpunkte lagen die Konzentrationen dieser drei Elemente überwiegend unterhalb der Nachweisgrenze. Auf eine nähere Betrachtung soll an dieser Stelle verzichtet werden.

7 Rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit

Für die rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Grubenwässern existieren zur Zeit keine allgemein akzeptierten Grenzwerte. Im Rahmen des EU Projektes HERMITE werden im Kontext mit der EU Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) Handlungsempfehlungen erarbeitet.

Zur Einschätzung der Wasserqualität des Steinbaches und des Grubenwassers wurden die Beurteilungsansätze nach LAWA (1998) und die Prüfwerte der Länderarbeitsgemeinschaft (LAWA, Stand Januar 1994) herangezogen, da es sich um Fließgewässer handelt. In Anlage 27 sind den Vergleichswerten die Mittelwerte des austretenden Grubenwassers und des Steinbachwassers gegenübergestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die Konzentrationen der meisten Wasserinhaltsstoffe des Grubenwassers die Prüf- und Zielwerte überschreiten.

Neben der Einschätzung der Wasserqualität anhand der Prüf- und Zielwerte, erfolgt die Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Gewässern anhand von biologischen und chemischen Wasserinhaltsstoffen, wobei die Gewässer in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. In allen Bundesländern wird die biologische Gütebeurteilung für Fließgewässer auf der Basis des Saprobien-systems nach DIN 38410 durchgeführt (LAWA 1998). Für chemische Wasserinhaltsstoffe sind die Beurteilungsansätze in den einzelnen Bundesländern unterschiedlich. In Sachsen-Anhalt gibt es keine rechtlich verbindliche Festlegung zur Bewertung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern nach chemisch-physikalischen Kriterien. Ziel des Gewässerschutzes in Sachsen-Anhalt ist es, die Wasserbeschaffenheit von Gewässern mit der Güteklasse I, I-II und II grundsätzlich zu erhalten und die Gewässergüteklasse II anzustreben (LAWA 1998, aus TAMME 2002). Für die Wasserinhaltsstoffe Eisen, Mangan und Fluor wurden die vom staatlichen Amt für Umweltschutz (StAU) Magdeburg herausgegebenen Richtwerte verwendet, die sich an die verschiedenen Richtwerte in anderen Bundesländern anlehnen (GÖBKE 2000).

Bei der Betrachtung der in Anlage 27 dargestellten Werte fällt auf, dass vor allem das Grubenwasser die Werte der LAWA teilweise überschreitet. Dies betrifft folgenden Wasserinhaltsstoffe des Grubenwassers: Fluorid, Mangan, Zink, Kupfer und Nickel. Der anthropogen unbeeinflusste Steinbach hingegen weist Überschreitungen bei Zink und Kupfer auf.

Basierend auf dem Klassifikationsschema (siehe Anlage 28) nach Lawa (1998) hat der Steinbach oberhalb der Einleitstelle des Grubenwassers die chemische Gewässerklasse II. Durch die Einleitung des Grubenwassers, welche eine starke Veränderung der Wasserchemie hervorruft, verschlechtert sich die Gewässergüteklasse auf IV. Entlang der Fließstrecke bis zum Abfluss des Hagenteiches (MP6) verringern sich zum Teil die Salz- und Schwermetallkonzentrationen. Eine Verbesserung der Gewässergüteklasse wird jedoch auch in den Wintermonaten nicht erreicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich durch die Einleitung des Grubenwassers die Wasserqualität des Steinbaches sehr stark verschlechtert. Diese Verschlechterung ist sowohl in den Sommermonaten, als auch in den

Wintermonaten zu beobachten. Somit wird den Bestimmungen des Gewässerschutzes in Sachsen-Anhalt nicht Folge geleistet und es bedarf Maßnahmen, damit der Steinbach seine natürliche Wasserqualität wieder erreicht.

8 Interpretation, Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Untersuchung des Grubenwassers aus dem Stollen „Hohe Warte“ bei Gernrode/Harz. Des Weiteren wurde die Wasserchemie des Steinbaches oberhalb und unterhalb der Einleitstelle des Grubenwassers untersucht, um die wasserchemischen Veränderungen entlang des Fließweges beurteilen zu können. Mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen können die nachfolgenden Schlussfolgerungen zur jahreszeitlichen Abhängigkeit der Wasserinhaltsstoffe im Gruben- und Steinbachwasser getroffen werden.

Das Grubenwasser weist gegenüber dem Steinbachwasser stark erhöhte Konzentrationen an den analysierten Wasserinhaltsstoffen auf, die zum Teil über den von der LAWA festgelegten Werten liegen. Diese Konzentrationsunterschiede sind bei den Haupt- und Nebenelementen vor allem bei Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen und Chlorid zu beobachten. Bei den Spurenelementen betrifft dies Arsen, Barium, Blei, Kupfer, Lithium, Mangan, Strontium, Zink, Selen, Rubidium, Caesium, Kobalt und Nickel. Die Konzentrationsunterschiede der beiden unterschiedlichen Wässer reichen von einigen $\mu\text{g/L}$ (Spurenelemente) bis zu mehreren 100 mg/L (Hauptelemente). Beispielsweise ist der Zinkgehalt des Grubenwassers mit einer durchschnittlichen Konzentration von 243 $\mu\text{g/L}$ 20 Mal größer als der des Steinbachwassers, der Chloridgehalt mit 1.744 mg/L ca. 180 Mal und der Urangehalt mit 3,41 $\mu\text{g/L}$ ca. 9 Mal größer. Diese im Vergleich zum Steinbachwasser stark erhöhten Konzentrationen resultieren aus verstärkten Verwitterungs- und Lösungsprozessen im Grubengebäude. Eine Verstärkung dieser Prozesse ist auf den ehemaligen Bergbau zurückzuführen, da durch diesen anthropogenen Einfluss Hohlräume im Gebirgskörper geschaffen werden, in denen Oxidationsprozesse ablaufen. Es kommt zur Verwitterung verschiedener Minerale des anstehenden Gesteins, welche durch die neu entstandenen Bedingungen thermodynamisch instabil werden. Dies betrifft vor allem die Oxidation von Sulfiden sowie die Lösung von Silikaten und Karbonaten. Dabei entstammen die hohen Konzentrationen an Eisen vorwiegend aus der Pyritverwitterung und die Fluoridkonzentrationen aus der Flussspatverwitterung. Die Spurenelemente Arsen, Kupfer, Lithium und Selen sind z.B. Bestandteile vieler gesteinsbildender Minerale im Grubengebäude. Die stark erhöhten Konzentrationen an Chlorid und Calcium stammen überwiegend von stark mineralisierten Wässern, welche dem Grubenwasser im Grubengebäude zufließen.

Nach dem Austreten aus dem Stollenmundloch legt das Grubenwasser einen längeren, zum Teil oberirdischen Fließweg zurück. Unter anderem überwindet das Grubenwasser eine natürliche Kaskade, mit einem Höhenunterschied von ca. 5 Metern. Eine starke positive Wirkung der Kaskade auf dieses Wasser konnte jedoch nicht beobachtet werden. Dies wird bei der Betrachtung der Eisen- und Mangankonzentrationen, der Acidität, der elektrischen Leitfähigkeit oder des Redoxpotentials an der Messstelle MP3 deutlich, welche keine oder nur sehr geringe Veränderungen gegenüber dem Grubenwasser am Stollenmundloch aufweisen. Durch die Kaskade müsste zum Beispiel die Eisenkonzentration im Bereich der Messstelle MP3 durch Ausfällungsreaktionen abnehmen und das

Redoxpotential durch eine verstärkte Sauerstoffaufnahme ansteigen. Dieses Verhalten konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Weiterhin konnte im Bereich der Messstelle MP1 und MP3 keine jahreszeitliche Abhängigkeit der Wasserinhaltsstoffe des Grubenwassers nachgewiesen bzw. festgestellt werden. Diese Unabhängigkeit wird durch die Wassertemperaturen belegt, welche im gesamten Untersuchungszeitraum sowie in den vorhergehenden Studien keine deutlichen Schwankungen aufweisen.

Gegenüber dem Grubenwasser zeigt das Wasser des Steinbaches (MP2a) deutlich geringere Konzentrationen an den analysierten Wasserinhaltsstoffen. Die Konzentrationen liegen dabei im geogenen Normalbereich und deuten somit auf keine anthropogene Belastung hin bzw. auf Eingriffe, die das natürliche System stören. Ein weiterer Unterschied zum Grubenwasser besteht bei dem Einfluss der Jahreszeit. Bei dem Wasser des Steinbaches ist eine Konzentrationsabhängigkeit der Wasserinhaltsstoffe gegenüber der Jahreszeit zu beobachten. Diese kann vor allem bei den Hauptionen beobachtet werden. Während in den Sommermonaten höhere Konzentrationen an Natrium, Calcium und Magnesium analysiert wurden, wurde bei Ammonium eine Konzentrationsabnahme mit steigender Temperatur beobachtet. Die Konzentrationszunahme mit steigender Temperatur ist auf die zunehmende Löslichkeit zurückzuführen, während die Nitrifikation bei geringeren Temperaturen langsamer abläuft und somit zu erhöhten Konzentrationen führt. Diese Abhängigkeit gegenüber der Jahreszeit bzw. der Wassertemperatur ist neben der Messstelle MP2a auch bei den Messstellen MP4, MP5 und MP6 zu beobachten.

Durch die starke wasserchemische Ungleichheit der beiden Wässer (Steinbach- und Grubenwasser) kommt es im Bereich der Einleitung des Grubenwassers in den Steinbach zur optischen und chemischen Veränderung des Steinbachwassers. Diese Veränderungen sind teilweise bis in die Ortschaft Gernrode (Hagenteich) zu beobachten, welche entlang des Fließweges unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Es ist vor allem eine Konzentrationsabnahme der Wasserinhaltsstoffe festzustellen. Eine Abnahme bis zu den Konzentrationen des unbeeinflussten Steinbaches (MP2a) im Bereich der Messstelle MP6 wird jedoch nicht bei allen Wasserinhaltsstoffen erreicht. Vor allem die Konzentrationen an Calcium, Caesium, Chlorid, Kobalt, Barium, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Strontium, Fluorid und Zink liegen deutlich über denen der im Steinbach gemessenen Konzentrationen. Dennoch ist eine starke bis sehr starke Abnahme der einzelnen Konzentrationen (20 bis 60 %) zu beobachten. Bei Fluorid kommt es jedoch entlang des Fließweges zu einer Konzentrationszunahme. Die restlichen analysierten Wasserinhaltsstoffe der Messstelle MP6 (W, Si, SO_4^{2-} , U, PO_4^{3-} , Hg, Rb, Se, Mo, NH_4^+ , NO_2^- , Cu, Li, Sb, As, Cd, Fe(gesamt), Fe(II) und Au) weisen Gehalte auf, die im Bereich von denen der Messstelle MP2a liegen und nur geringfügig höher sind.

Die Konzentrationsabnahme der einzelnen Wasserinhaltsstoffe entlang des Fließweges ist durch Reaktionen wie Ausfällung, Oxidation und Absorption bedingt. Beispielsweise kann die Abnahme der Mn-Konzentration auf die Absorption an Schwebstoffen, Eisenhydroxiden und Sedimenten zurückgeführt werden. Die Abnahme der Eisenkonzentration (Fe^{2+}) ist durch die Oxidation von zweiwertigem zu

dreiwertigen Eisen bedingt, wodurch Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gebildet wird (Glg. 39 a/b, HEDIN et al. 1994).



Die Bildung von Eisenhydroxid konnte anhand der hydrogeochemischen Modellierung bestätigt werden. Dabei fällt direkt die amorphe Mineralphase aus, während sich Hämatit, Magnetit und Goethit aus Umwandlungsreaktionen bilden (MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002).

Die Ausfällung von Eisenoxiden und -hydroxiden ist als rostbrauner gelartiger Niederschlag bzw. Absatz im Bachbett des gesamten Untersuchungsgebietes zu beobachten. In diesem Schlamm bzw. Niederschlag sind viele Schwermetalle absorptiv gebunden. Eine Untersuchung hinsichtlich der Schwermetallkonzentrationen im Schlamm wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Jedoch wurde in einer vorhergehenden Studie von der Firma GEOMONTAN eine Schlammprobe aus dem Stollen „Hohe Warte“ auf solche Belastungen untersucht. Aus den Analysenergebnissen, welche in Anlage 27 aufgeführt sind, wird ersichtlich, dass die Schwermetallkonzentrationen des Schlammes deutlich über denen des Grubenwassers liegen. Der Schlamm stellt mit seinen hohen Schwermetallkonzentrationen ein Gefährdungspotential dar, da eine Bioakkumulation von Schwermetallen aus dem Sediment erfolgt. Über aquatische Organismen, die im oder in unmittelbarer Nähe des Sedimentes leben, findet ein Eintritt von Schwermetallen in die Nahrungskette statt (SCHWOERBEL 1999).

Wie die Ergebnisse der Wasseruntersuchung zeigen, verschlechtert die Einleitung des Grubenwassers in den Steinbach dessen Wasserqualität. Somit verstößt diese Einleitung gegen den Grundsatz des Wasserhaushaltsgesetzes (§ 1a), welcher besagt:

„Die Gewässer sind als Bestandteil des Naturhaushalts so zu bewirtschaften, dass sie dem Wohl der Allgemeinheit und im Einklang mit ihm auch dem Nutzen einzelner dienen und dass jede vermeidbare Beeinträchtigung unterbleibt.“

Aufgrund dieses Grundsatzes bedarf es im Falle der Einleitung des Grubenwassers einer sofortigen Handlung. TAMME (2002) hat hierfür vorgeschlagen, das Grubenwasser mittels passiver Methoden zu reinigen. Diese Empfehlung kann hier unter Hinweis auf die Arbeit von SIMON (2003) geteilt werden.

Literaturverzeichnis

- ACED G. & MÖCKEL H.J.** (1991): Liquidchromatographie: Apperative, theoretische und methodische Grundlagen der HPLC. Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VHC Weinheim, 169 S.
- ANDERS D.** (1999): Zeitbombe tickt im Kupferberg, Quedlinburger Harzbote – Mitteldeutsche Zeitung, 4.11.2002
- BAACKE D.** (2000): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube „Himmelfahrt“ in Freiberg/Sachsen, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät Geowissenschaften, 139 S.
- BAUR W. H.** (1997): Gewässergüte bestimmen und beurteilen – 3., neubearb. Aufl. – Parey Buchverlag, Berlin Wien, 209 S.
- BREHM J. & MEIJERING M.** (1996): Fließgewässerkunde: Einführung in die Ökologie der Quellen, Bäche und Flüsse.; 3. überarb. Aufl.; Wiesbaden, Quelle und Meyer, (Biologische Arbeitsbücher; 36), 302 S.
- DEUTSCHER WETTERDIENST** (1992 – 2000): Deutsche Meteorologische Jahrbücher, Offenbach am Main,
- DVWK DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V.** (1993): Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern / bearb. Vom DVWK- Arbeitskreis „Gewässergüteparameter“ im DVWK-Fachausschuß 4.11 „Einflüsse auf die Wasserbeschaffenheit der Fließgewässer“ - Teil1. Allgemeine Kenngrößen, Nährstoffe, Spurenstoffe und anorganische Schadstoffe, Biologische Kenngrößen. – (DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft; H.227) – Parey, Hamburg und Berlin
- DVWK DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V.** (1999): Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit, Schriftenreihe des Deutschen Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 125, bearb. Von Hötzl H. und Witthüser K.; Wirtschafts- und Verl.-Gesellschaft Gas und Wasser, 113 S.

- DVWK-SCHRIFTEN 110** (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil I, Kommissionsvertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- DVWK-SCHRIFTEN 117** (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II, Kommissionsvertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- EGERTER H.-G. & MICHLER W.** (1976): Über einige Mineralwasservorkommen am Harznordrand, Hercynia N. F., Leipzig **13** (1976) 3, S. 340-352
- METEOROLOGISCHES JAHRBUCH DER DDR** (1980 – 1991): Niederschlagsbeobachtungen, Meteorologischer Dienst der DDR, Potsdam
- HANKE K.** (1994): Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik – 3. verb. und erw. Aufl., Düsseldorf VDI-Verlag, 308 S.
- HARTUNG J., ELPELT B. & KLÖSENER K.H.** (1993): Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik, mit zahlreichen, vollständig durchgerechneten Beispielen – 9. durchges. Aufl., Oldenbourg Verlag GmbH München, 887 S.
- HEDIN, R. S., NAIRN, R. W., & R. L. P. KLEINMANN** (1994): Passive treatment of cool mine drainage. – Bureau of Mines Circular No. 9389, S. 1-35
- HEINRICHS H. & HERRMANN A.G.** (1990): Praktikum der Analytischen Geochemie; Springer Berlin Heidelberg
- HELMS W.** (1995): Sauerwasser im Erzbergbau – Entstehung, Vermeidung und Behandlung.; Bergbau, 46 (2), S.65-71;
- HÖLTING B.** (1995): Hydrogeologie: Eine Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 5. Auflage, Enke Stuttgart
- KAINZ W. & STRING R.** (1999): Bodenatlas Sachsen-Anhalt. Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt, 48 S.
- KNAPPE H. & SCHEFFLER** (1990): Im Harz, Übertage – Untertage; 1. Aufl., Haltern, 143 S.

- KÖLLE W.** (2001): Wasseranalysen – richtig beurteilt; WILEY-VCH Weinheim
- KUNZE U.R.** (1986): Grundlagen der quantitativen Analyse; 2. Aufl.; Stuttgart, New York: Thieme
- LANDSTRÖM O. & WENNER C.G.** (1965): Neutron-activation analysis of natural water applied to hydrogeology. Aktiebolager Atomenergie AE-204
- LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER** (1994): Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Arbeitskreis Grundwassergüte, Stuttgart, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
- LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER** (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland. Chemische Gewässergüteklassifikation, Reihentitel: Konzepte und Strategien oberirdischer Gewässerstandorte, Berlin, 34 S.
- LEEDER, O. & K.-A. TRÖGER** (1971): Exkursionsführer für die Grossexkursion Harz – Thüringen, TU Bergakademie Freiberg
- LESSMANN D.** (1993): Gewässerversauerung und Fließgewässerbiozönosen im Harz, Bericht des Forschungszentrums Waldökosysteme. – Reihe A, Bd. 97, im Selbstverlag des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen, 247 S.
- MATTHESS, G.** (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers; 3. Auflage; Gebrüder Borntraeger; Berlin, Stuttgart, 499 S.
- MATTHES S.** (1996): Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 5. Auflage, Springer; Berlin, Heidelberg, New York, 499 S.
- MATSCHULLAT J.; TOBSCHALL H.J.; VOIGT H.-J.** (1997): Geochemie und Umwelt – Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre; Springer; Berlin, Heidelberg, New York, 442 S.

- MERKEL B.J. & PLANER-FRIEDRICH B.** (2002): Grundwasserchemie – Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme; Springer; Berlin, Heidelberg, New York, 219 S.
- MOSES C.O.; NORDSTROM D.K.; HERMAN J.S.; MILLS A.L.** (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51
- MOHR K.** (1993): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes, 2.Auflage, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 496 S.
- OTTO M.** (1995): Analytische Chemie; Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 668 S.
- PFEIFFER S. & PECHER K.** (1997): Experimentelle aquatische Chemie.; Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum, Akademischer Verlag, 177 S.
- SACHS L.** (2002): Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden – 10. überarb. und aktualisierte Aufl. – Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Tokio: Springer, S.149
- SCHULZ R.; WREDE V.; KNOLLE F.; OESTERREICH B.** (1997): Der Harz – Geologische Exkursionen, Gotha, Perthes
- SCHWEDT G.** (1995): Mobile Umweltanalytik: Schnelltestverfahren und Vor-Ort-Meßtechnik., 1.Aufl., Würzburg: Vogel, 187 S.
- SCHWOERBEL, J.** (1999): Einführung in die Limnologie. - 8. Aufl., G. Fischer Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm., 465 S.
- SCOTT R.L. & HAYS R.M.:** Inactive and abandoned underground mines – water pollution prevention and control, prepared for Office of Water and Harzardous Materials, US Environmental Protection Agency Washington, D.C. 20460, reproduced by National Technical Information Service; US Department of Commerce Springfield; VA 22161, 339 S.

SIGG L. & STUMM W. (1994): Aquatische Chemie – eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Wässer, 3. vollst. überarb. Aufl.; Teubner; Zürich, 498 S.

WALTER R. (1995): Geologie von Mitteleuropa, 6.Auflage, Schweizerbart, Stuttgart

WEDEPOHL K.H. (1978): Handbook of Geochemistry; Springer; Berlin Heidelberg New York

WOLKERSDORFER, CH. (1996): Hydrochemische Verhältnisse im Flutungswasser eines Uranbergwerkes – Die Lagerstätte Niederschlema/Alberoda. – Clausthaler Geowissenschaftliche Dissertation, Heft Nr. 50, Clausthal, 216 S.

WORCH E. (1997): Wasser und Wasserinhaltsstoffe; eine Einführung in die Hydrochemie, Teubner, Stuttgart Leipzig, 205 S.

YOUNGER, P.L.; BANWART, S.A. & HEDIN, R.S. (2002): Mine Water – Hydrology, Pollution, Remediation; Kluwer Academic Publisher

Unpublizierte Literatur:

BODEMANN (1987): Verwahrungsdokumentation vom Grubenrevier Hohenwarte in der Betriebsabteilung Straßberg. Rottleberode, 12 S.

GÖBKE (2000): Sonderuntersuchungen des Hagentalbaches 1999. – Staatliches Amt für Umweltschutz Magdeburg, Dezernat 3.3.2, 15 S.

MERKEL B. & PLANER-FRIEDRICH B. (2003) Integrierte Datenauswertung Hydrogeologie; unveröffentlichtes Manuskript der TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie; Freiberg, 61 S.

MUCKE. (2001): Bericht über die Ersterkundung des Eisenhydroxidschlammes im Hagental-Stollen – GEOMONTAN Gesellschaft für Geologie und Bergbau mbH & Co. KG Sachsen, 13 S.

- PFEIFFER D. & WILKE U.** (1984): Hydrogeologisches Gutachten zur Grubenverwahrung des VEB Fluß- und Schwerspatbetriebes Rottleberode, Grubenrevier Hohe Warte bei Gernrode. – VEB Hydrogeologie Nordhausen, 24 S.
- SIMON, J.** (2003): Konzipierung einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage im Hagenbachtal bei Gernrode/Harz, Diplomarbeit der TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie; Freiberg
- STOLLE, P.** (1984): Bergschadenkundliche Analyse vom Grubenrevier Hohenwarte (WA Strassberg). - VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode, 26 S.
- TAMME S.** (2002): Naturnahe Reinigung kontaminierter Bergwerkswässer – Bemessung und Entwurf eines konstruierten Feuchtgebietes bei Gernrode/Harz, Diplomarbeit der TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie; Freiberg, 131 S.
- VOLKE P. & PETER H.-J.** (1999): Hydrochemisches Praktikum, unveröffentlichtes Manuskript der TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie; Freiberg, 74 S.
- WOLKERSDORFER CH. & HASCHE A.** (2003): Natural Attenuation of Iron rich Mine Water by a Surface Brook – The Hohe Warte Fluorspar Mine, TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie; Freiberg, 18 S.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
aq.	aquatisch
COV	Co-Varianz
C _{anorg.}	anorganischer Kohlenstoff
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	gelöster org.- gebundener Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
FCKW	Fluorkohlenwasserstoff
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Ionenaustauschchromatographie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (Inductively Coupled Plasma)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit ICP
ISE	Ionenselektive Elektrode
K _B	Basenkapazität
k _f -Wert	Durchlässigkeitsbeiwert
K _S	Säurekapazität
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft
MP	Meßpunkt
MS	Massenspektrometer
m-Wert	Acidität
n.b.	nicht bestimmt
Ox	Oxidation
p-Wert	Alkalität
Red	Reduktion
SI	Sättigungsindizes
Tab.	Tabelle
TDS	Gesamtmineralisation (Total Dissolved Solids)
TIC	gesamt anorg.-gebundener Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon)
UV	ultraviolett

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:* Geologische Übersichtskarte des Harzes (aus WALTER 1995)
- Abbildung 2:* Geologisches Profil von Günthersberg über den Ramberg nach Gernrode (verändert nach SCHWAB & VORTHMANN 1979, in MOHR 1993)
- Abbildung 3:* Tagesanlage der Flussspatgrube im Hagental bei Gernrode 1983 (aus KAPPE & SCHEFFLER 1990)
- Abbildung 4:* Jährliche Niederschlagssumme der Wetterstation Gernrode und Gernrode-Sternhaus (DEUTSCHER WETTERDIENST 1992)
- Abbildung 5:* Monatliche Niederschläge (Minimum, Maximum und Mittelwert) an der Wetterstation Gernrode (DEUTSCHER WETTERDIENST 1992)
- Abbildung 6:* Gemessene Durchflüsse am Stollenmundloch (PFEIFFER & WILKE 1984, GÖBKE 2000, Messwerte)
- Abbildung 7:* Gegenüberstellung von Niederschlag und Durchfluss am Stollenmundloch (DEUTSCHER WETTERDIENST 1992, PFEIFFER & WILKE 1984, GÖBKE 2000, Messwerte)
- Abbildung 8:* Übersicht der einzelnen Messpunkte im Untersuchungsgebiet
- Abbildung 9:* Austritt des Grubenwassers aus dem Stollenmundloch
- Abbildung 10:* Messstelle MP3 vor dem Zusammenfluss mit dem Steinbach
- Abbildung 11:* Messstelle MP2a, Steinbach mit einem natürlichen Überlauf
- Abbildung 12:* Messstelle MP4, Einmündungsbereich des Steinbaches in den Mensingteich
- Abbildung 13:* Messstelle MP5, Abfluss des Mensingteiches
- Abbildung 14:* Messstelle MP6, Ausfluss des Hagenteiches
- Abbildung 15:* Anteile von CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} bei 25 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert des Wassers (nach HABERER 1970, aus SCHWOERBEL 1999)
- Abbildung 16:* Ott-Messflügel (aus Katalog der Firma Ott Messtechnik)
- Abbildung 17:* Prinzipieller Aufbau eines Ionenchromatographen (VOLKE & PETER 1999)
- Abbildung 18:* Schematischer Aufbau einer Messzelle mit ionenselektiver Elektrode für die Fluoridbestimmung (aus OTTO 1995)
- Abbildung 19:* Quadrupol-Massenfilter (aus HEINRICHS & HERMANN 1990)
- Abbildung 20:* Schematische Einteilung der organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen
- Abbildung 21:* Allgemeiner Aufbau eines Boxplots

- Abbildung 22:* Ionenchromatographische Ca-Konzentration bei unterschiedlichen pH-Werten verglichen mit komplexometrischen Ca-Konzentrationen der Messstelle MP4
- Abbildung 23:* Vergleich der Ca-Konzentrationen aus der Ionenchromatographie mit denen aus der Komplexometrie
- Abbildung 24:* Darstellung des Fehlers der Ionenbilanz in Abhängigkeit von Probenahmetag und Messpunkt
- Abbildung 25:* Vergleich der gemessenen und berechneten elektrischen Leitfähigkeit
- Abbildung 26:* Vergleich der Differenz der gemessenen und berechneten elektrischen Leitfähigkeit mit dem Fehler der Ionenbilanz
- Abbildung 27:* Vergleich des Abdampfrückstandes mit der Gesamtmineralisation
- Abbildung 28:* Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP2a
- Abbildung 29:* Speziesverteilung von S(6) der Wasseranalyse MP2a
- Abbildung 30:* Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen in Analyse MP2a
- Abbildung 31:* Frachtverteilung der dominanten Ionen in Analyse MP2a
- Abbildung 32:* Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP1
- Abbildung 33:* Speziesverteilung von S(6) des Grubenwassers
- Abbildung 34:* Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen im Grubenwasser (MP1)
- Abbildung 35:* Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP3
- Abbildung 36:* Speziesverteilung von S(6) der Analyse MP3
- Abbildung 37:* Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP3
- Abbildung 38:* Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP4
- Abbildung 39:* Speziesverteilung von S(6) der Analyse MP4
- Abbildung 40:* Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP4
- Abbildung 41:* Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP5
- Abbildung 42:* Speziesverteilung von S(6) der Wasseranalyse MP5
- Abbildung 43:* Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP5
- Abbildung 44:* Zusammensetzung der Wasseranalyse von MP6
- Abbildung 45:* Speziesverteilung von S(6) der Analyse MP6
- Abbildung 46:* Sättigungsindizes eisenhaltiger Mineralphasen der Analyse MP6
- Abbildung 47:* Jahreszeitlicher Verlauf der Wassertemperatur des Steinbaches, gemessen an der Messstelle MP2a
- Abbildung 48:* Jahreszeitlicher Verlauf der Wassertemperatur am Stollenmundloch (MP1)

- Abbildung 49:* Verlauf der maximalen, minimalen und mittleren Wassertemperatur entlang der Fließstrecke
- Abbildung 50:* Verlauf des pH-Wertes entlang der Fließstrecke
- Abbildung 51:* Prozentuale Sauerstoffsättigung entlang der Fließstrecke
- Abbildung 52:* Zeitlicher Verlauf des Redoxpotentials der einzelnen Messpunkte
- Abbildung 53:* Elektrische Leitfähigkeit und Gesamtmineralisation entlang der Fließstrecke
- Abbildung 54:* Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen Messpunkte
- Abbildung 55:* Darstellung des Zusammenhanges elektrische Leitfähigkeit und Durchfluss bei MP5
- Abbildung 56:* Darstellung des mittleren pH-Wertes sowie der mittleren Säure- und Basenkapazität entlang der Fließstrecke
- Abbildung 57:* Gemessene Durchflüsse der Messstellen MP1, MP2a und MP5
- Abbildung 58:* Zeitlicher Verlauf der Ammonium-Konzentration an Messpunkt MP2a
- Abbildung 59:* Prädomanzfelder für Eisen(II)- und Eisen(III)-Spezies für Aktivitäten von 0,01-100 mg gelöstes Eisen/kg (HÖLTING 1995)
- Abbildung 60:* Eisenkonzentration entlang der Fließstrecke
- Abbildung 61:* Messreihen der Nitritkonzentration entlang der Fließstrecke
- Abbildung 62:* Jahreszeitlicher Verlauf der Chloridkonzentrationen an den Messpunkten MP1 und MP2a
- Abbildung 63:* Zeitlicher Verlauf der Fluoridkonzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 64:* Mittlere DOC- und TIC-Konzentration entlang des Fließweges
- Abbildung 65:* Abhängigkeit der DOC-Konzentration von der Lagerungszeit und –art
- Abbildung 66:* Abhängigkeit der TIC-Konzentration von der Lagerungszeit und –art
- Abbildung 67:* Zeitlicher Verlauf der Barium-Konzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 68:* Verlauf der mittleren Cu-Konzentration entlang des Fließweges
- Abbildung 69:* Jahreszeitlicher Verlauf der Cu-Konzentration an den Messpunkten MP1, MP2a und MP3
- Abbildung 70:* Mittlere Mangankonzentration entlang der Fließstrecke
- Abbildung 71:* Zeitlicher Verlauf der Sr-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

- Abbildung 72:* Zeitlicher Verlauf der Zn-Konzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 73:* Zeitlicher Verlauf der Se-Konzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 74:* Zeitlicher Verlauf der Cs-Konzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 75:* Zeitlicher Verlauf der U-Konzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 76:* Zeitlicher Verlauf der Co-Konzentration an den einzelnen Messpunkten
- Abbildung 77:* Zeitlicher Verlauf der Ni-Konzentration an den einzelnen Messpunkten

Tabellenverzeichnis

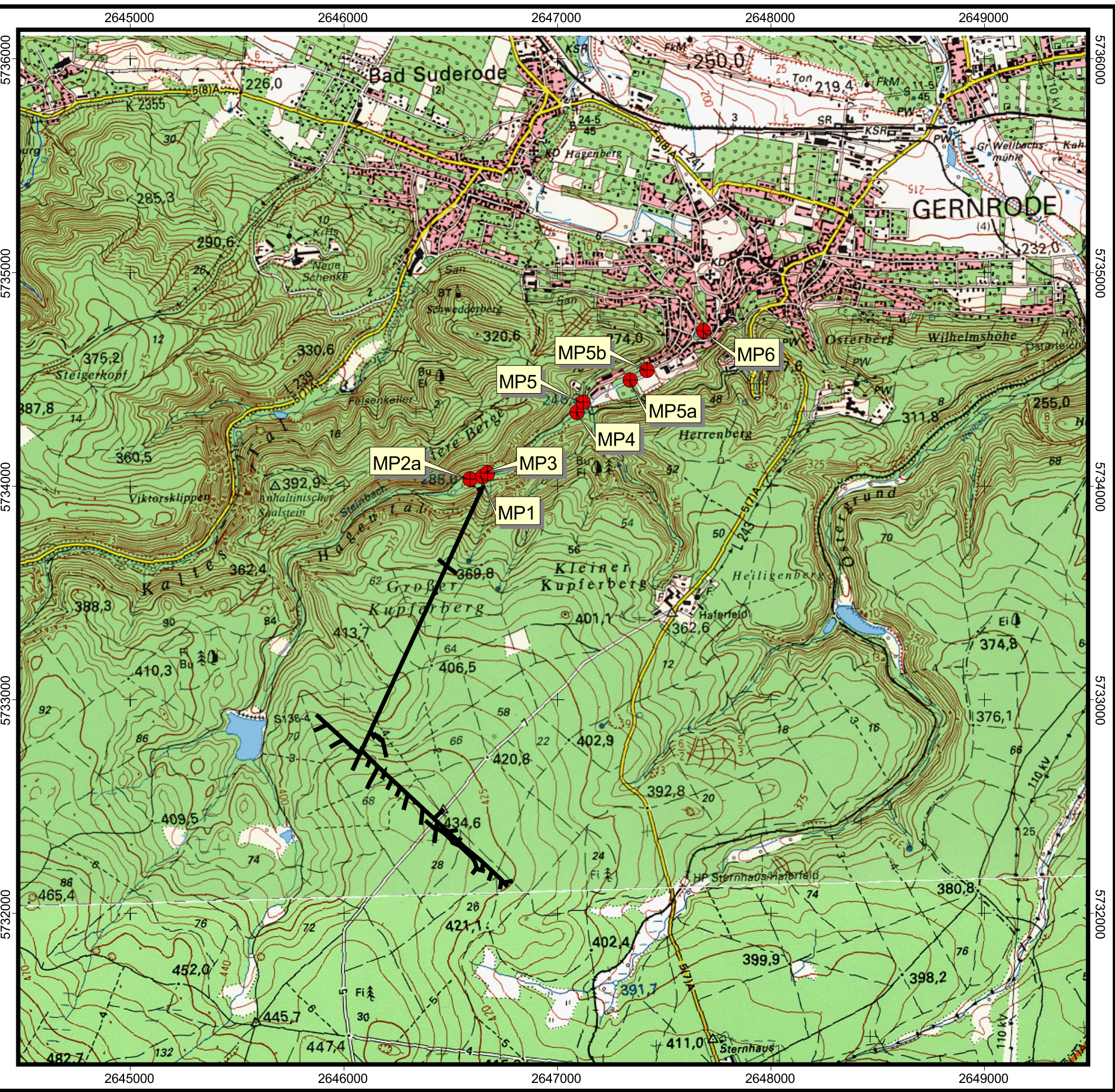
- Tabelle 1:* Ausgewählte Mineralphasen, die zur sequentiellen pH-Pufferung beitragen (BLOWES et al. 1994, nach WOLKERSDORFER 1995)
- Tabelle 2:* Klassifizierung von Grubenwässern (SCOTT & HAYS 1975, nach TAMME 2002)
- Tabelle 3:* Vergleich der abiotischen und mikrobiologischen Raten für die Oxidation von Fe(II)-Ionen in Wasser und Pyrit (NORDSTROM & SOUTHAM 1997)
- Tabelle 4:* Vergleich der jährlichen Niederschlagssummen der Wetterstationen Gernrode und Gernrode-Sternhaus
- Tabelle 5:* Physikochemische Vor-Ort-Parameter der oberirdischen Gewässer im Untersuchungsgebiet
- Tabelle 6:* Spezifische und gemessene Leitfähigkeiten verschiedener Wässer (PFEIFFER & PECHER 1997, SCHWEDT 1995)
- Tabelle 7:* Nachweisgrenzen bei der photometrischen Bestimmung von Eisen, Nitrit, Nitrat, Ammonium, Phosphat und Silikat (aus Bedienungsanleitung HACH-Photometer „Odyssey“)
- Tabelle 8:* Spezifische DOC- und TIC-Gehalte ausgewählter Wässer (SIGG & STUMM 1994, aus Bedienungsanleitung „liqui TOC“, Messwerte)
- Tabelle 9:* Kritische Werte $T_{n,y}$ des Grubbs-Test (HARTUNG 1995)
- Tabelle 10:* Mittlerer pH-Wert und Konzentration von CO_2 und HCO_3^-
- Tabelle 11:* Statistische Kennzahlen aus der Korrelation zwischen Calcium und Magnesium

Anlagenverzeichnis

- Anlage 1:* Topographische Karte Gernrode/Harz
- Anlage 2:* Gangerzlagerstätten im Mittel- und Unterharz (MOHR 1993)
- Anlage 3:* Niederschläge der Wetterstationen Gernrode und Gernrode-Sternhaus (aus Meteorologischen Jahrbüchern)
- Anlage 4:* Gewässernetz und Bereiche des Alt-Bergbaus im Untersuchungsgebiet
- Anlage 5:* Durchflussverhältnisse im Untersuchungsgebiet, mit 7 %-igen Fehler
- Anlage 6:* Wasseranalysen der Mineralwässer und des Grubenwassers
- Anlage 7:* Ergebnisse der Mischung von Grubenwasser und Mineralwasser
- Anlage 8:* Dendrogramme
- Anlage 9:* Boxplot Graphiken
- Anlage 10:* oberer und unterer Fehler bei der Analyse mittels mobilen Labor
- Anlage 11:* pe- und Redoxpotentialbereiche, gültig für pH=7, für bakteriologisch katalysierte Reaktionen (aus SIGG & STUMM, 1996)
- Anlage 12:* Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit und des Abdampfrückstandes
- Anlage 13:* Berechnung von HCO_3^- und CO_2 aus K_S -Wert
- Anlage 14:* physikochemische Vor-Ort-Parameter
- Anlage 15:* Fluoridbestimmung
- Anlage 16:* Analysenergebnisse der Ionenchromatographie
- Anlage 17:* Analysenergebnisse der ICP-MS
- Anlage 18:* Ergebnisse der Ionenchromatographie und der Komplexometrie
- Anlage 19:* Kationenverhältnisse
- Anlage 20:* Ionenbilanzen
- Anlage 21:* pH-Werte entlang der Fließstrecke
- Anlage 22:* Verteilung der Hauptionen entlang der Fließstrecke
- Anlage 23:* Verteilung der Eisenspezies entlang der Fließstrecke
- Anlage 24:* Frachtenverteilung
- Anlage 25:* statistische Kennzahlen
- Anlage 26:* Korrelationsanalyse der Haupt- und Spurenlemente
- Anlage 27:* Wasseranalysen Literatur

-
- Anlage 28:* Vergleich der Untersuchungsergebnisse des Grubenwassers und des Steinbaches mit den Prüfwerten nach LAWA (1994) und den Zielvorgaben nach LAWA (1998)
- Anlage 29:* Gewässergüteklassifikation auf Grundlage des Sauerstoffhaushaltes, der Nährstoffe, Salze, Summenkennwerte und Schwermetalle (nach LAWA 1998 und GÖBKE 2000)

Anlagen



Legende:

- Probenahmestellen
- MP1 Bezeichnung der Messstelle
- 1. Stollensohle des Alt-Bergbaus

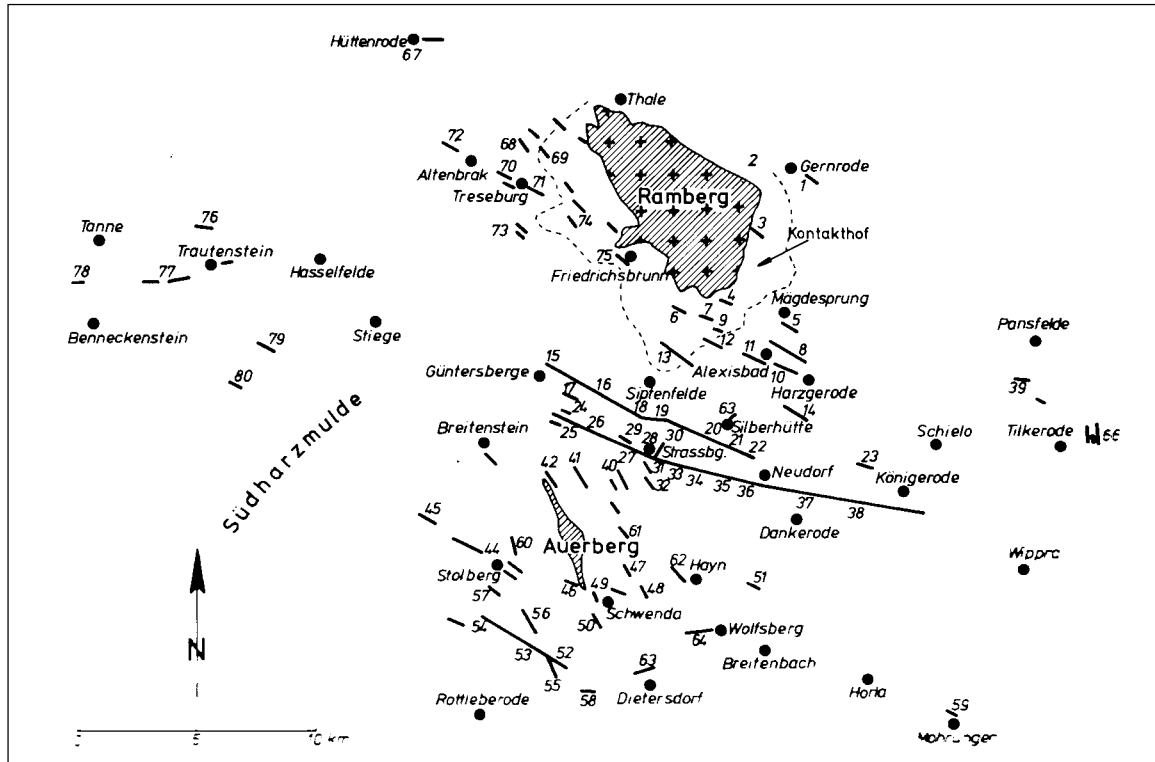
Kartengrundlage:

Topographische Karte 1: 25.000
Blatt Quedlinburg



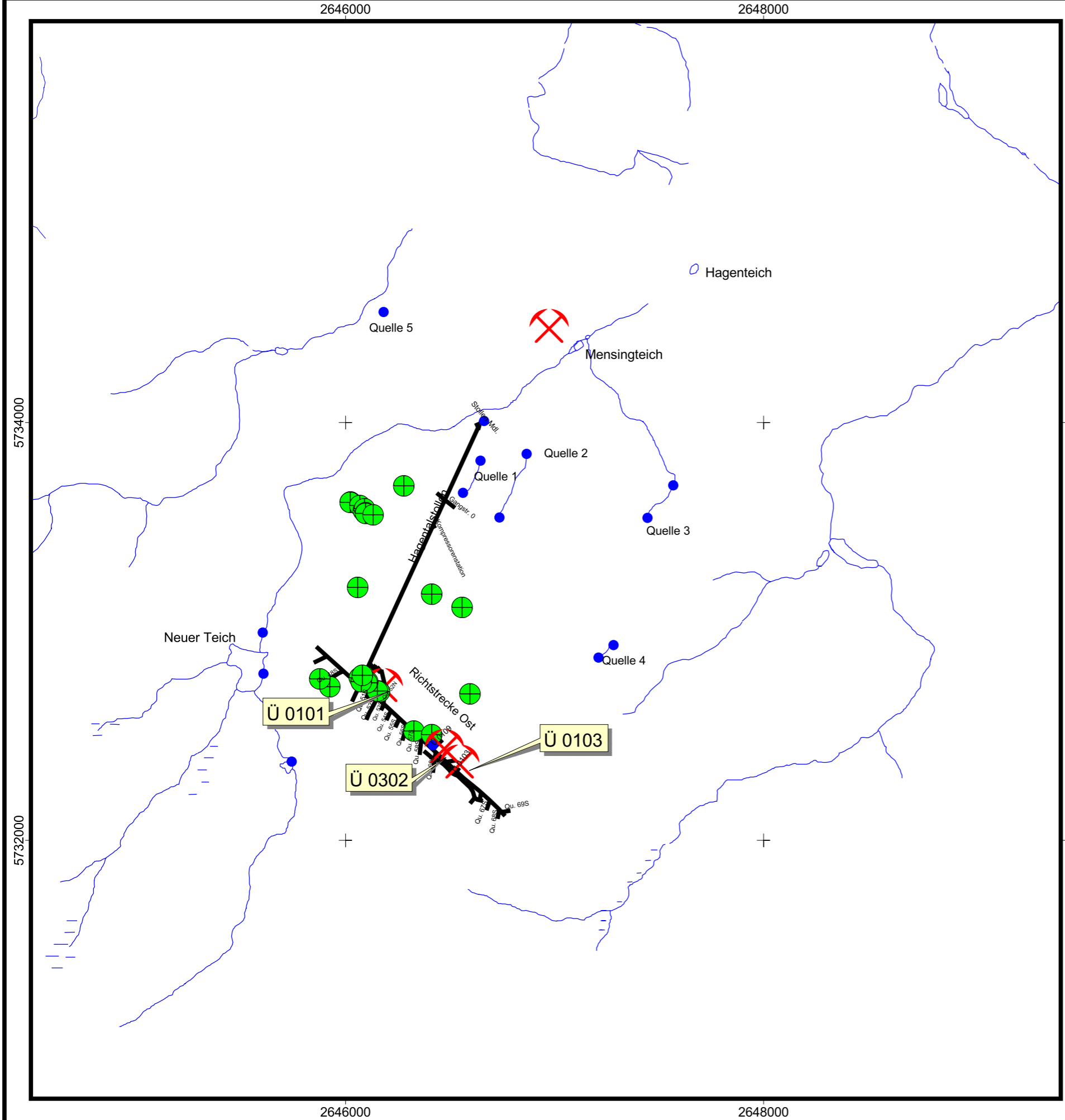
Diplomarbeit: Wasserchemische Analyse im Hagenbachtal (Gernrode/Harz)	
Maßstab: 1:20.000	Anlage 1: Topographische Karte Gernrode/Harz
Datum: 23.10.2003	
Bearbeiter: S. Schindler	
TU Bergakademie Freiberg Institut für Geologie Lehrstuhl Hydrogeologie	

Anlage 2: Gangerzlagerstätten im Mittel- und Unterharz (MOHR 1993)



- | | | |
|------------------------------------|---|------------------------------------|
| I. Harzgeröder Revier | 30 Kroner Gang und Straßberger Hauptschacht | 56 Luise- und Friedenszeche |
| 1 Gernröder Gang | 31 Kreuzer Gang | 57 Silberbach |
| 2 Gang an der Lessinghöhle | 32 Pfenmigstürmer Zug | 58 Jungfrauwiesenkopf |
| 3 Hohewarte | 33 Glasebach | 59 Schloßberg bei Mohrungen |
| 4 Brettenberger Gang | 34 Birnbaumschacht | 60 Silberner Nagel |
| 5 Schalkenberger Gangzug | 35 Glückstern | 61 Eiserne Zeche |
| 6 Erichsburger Gang | 36 Dillenburgiger Zug | 62 Weiße Zeche |
| 7 Friedenstaler Gang | 37 Am Lerchen | 63 Gänge von Dietersdorf-Karlsrode |
| 8 Dreifaltigkeits- oder Druzenszug | 38 Paul-Ida-Karl | 64 Wolfsberger Gang |
| 9 Amaliengrube | 39 Leinebachsmühle und Horbeck | 65 Castor und Pollux |
| 10 Reicher Davidsgang | | 66 Tilkeröder Gänge |
| 11 Karlschacht | II. Auerberg-Revier | |
| 12 Rautenkranz | 40 Heiligenberg | III. Treseburger Revier |
| 13 Brachmannsberger Zug | 41 Gang an den Kiliansteichen | 67 Herzog Karl |
| 14 Feld- und Quellszug (Albertine) | 42 Grube Anna am Lindenstamm | 68 Luisenschacht |
| 15 Grube Anna | 43 Spielmannsschacht | 69 Arthur |
| 16 Hirschbüchenkopf | 44 Stolberger Gänge | 70 Treseburger Hauptgang |
| 17 Reichenberger Gang | 45 Gang am Ludenberg | 71 Caroline |
| 18 Lobig (Kiesschacht) | 46 Kirchenholz | 72 Isabella und Kaiser Karl |
| 19 Herzogschacht (Suderholz) | 47 Ellem | 73 Treseburg und Frieda |
| 20 Kiesschacht am Wolfsberg | 48 Quitsche- und Pfaffenbusch | 74 Glückauf-Tiefenbach, Pabstburg |
| 21 Fürst-Victor-Friedrich-Zug | 49 Schiefergraben | 75 Johanna |
| 22 Bibender Zug | 50 Kulmerberg | |
| 23 Grube Christine | 51 Henriette | IV. Trautensteiner Revier |
| 24 Agezucht | 52 Graf-Karl-Martin-Zeche | 76 Gang am „Nassen Wolf“ |
| 25 Frohe Zukunft | 53 Flußschacht | 77 Giepenbacher Gangzug |
| 26 Ampenberg (Bachschacht) | 54 Grube Rottleberode und Edelweiß | 78 Schaafrichter Gang |
| 27 Neuhaus-Stolberg | 55 Backofenzug | 79 Gang an der Bärenhöhe |
| 28 Straßberger Revier | | 80 Gänge am Kupferberg |
| 29 Grube Friedrich | | |

	Messstation	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Dezember	Summe
1980	Gernrode	27,8	32,1	27,3	59,0	30,3	103,7	45,5	56,2	32,7	34,8	38,6	24,0	512
	Gernrode-Sternhaus	46,5	36,5	39,8	89,0	28,2	86,6	82,3	49,4	50,8	43,8	66,3	50,2	669
1981	Gernrode	41,1	24,1	68,3	27,7	96,1	129,1	34,4	110,3	78,7	39,5	34,9	62,3	747
	Gernrode-Sternhaus	87,6	41,1	80,3	40,0	91,2	140,1	55,4	105,1	90,2	58,9	72,7	97,7	960
1982	Gernrode	30,0	1,8	42,2	14,3	52,3	28,1	42,9	40,2	14,6	36,3	13,4	39,6	356
	Gernrode-Sternhaus	49,1	2,0	44,2	23,7	51,2	33,0	40,3	26,4	14,4	57,6	22,2	53,5	417
1983	Gernrode	40,7	26,4	44,0	129,8	102,3	28,6	91,3	70,4	18,7	9,9	41,8	23,1	627
	Gernrode-Sternhaus	71,5	48,4	62,7	132,0	129,8	36,3	106,7	75,9	26,4	17,6	51,7	34,1	793
1984	Gernrode	73,7	63,8	15,4	90,2	111,1	75,9	55,0	63,8	78,1	58,3	33,0	18,7	737
	Gernrode-Sternhaus	94,6	91,3	17,6	97,9	158,4	69,3	56,1	60,5	100,1	68,2	46,2	27,5	888
1985	Gernrode	41,8	8,8	34,1	35,2	70,4	63,8	47,3	48,4	15,4	24,2	42,9	64,9	497
	Gernrode-Sternhaus	78,1	22,0	77,0	57,2	46,2	84,7	59,4	62,7	33,0	24,2	64,9	78,1	688
1986	Gernrode	58,3	41,8	69,3	67,1	74,8	49,5	39,6	101,2	89,1	55,0	4,4	72,6	723
	Gernrode-Sternhaus	86,9	45,1	83,6	71,5	92,4	52,8	48,4	95,7	93,5	59,4	11,0	101,2	842
1987	Gernrode	75,9	58,3	42,9	17,6	62,7	90,2	74,8	44,0	62,7	34,1	47,3	19,8	630
	Gernrode-Sternhaus	110,0	62,7	61,6	22,0	82,5	99,0	79,2	50,6	48,4	38,5	57,2	26,4	738
1988	Gernrode	40,7	77,0	64,9	11,0	31,9	52,8	40,7	33,0	40,7	19,8	52,8	61,6	527
	Gernrode-Sternhaus	50,6	119,9	89,1	20,9	17,6	61,6	49,5	35,2	48,4	33,0	74,8	83,6	684
1989	Gernrode	7,7	17,6	49,5	28,6	14,3	38,5	137,5	26,4	47,3	37,4	44,0	50,6	499
	Gernrode-Sternhaus	14,3	24,2	64,9	37,4	15,4	39,6	113,3	29,7	53,9	52,8	52,8	74,8	573
1990	Gernrode	44,0	66,0	13,2	59,4	22,0	96,8	8,8	91,3	45,1	27,5	84,7	69,3	628
	Gernrode-Sternhaus	46,2	79,2	20,9	60,5	15,4	110,0	16,5	67,1	53,9	33,0	107,8	97,9	708
1991	Gernrode	41,8	17,6	34,1	24,2	39,6	95,7	23,1	28,6	24,2	18,7	39,6	42,9	430
	Gernrode-Sternhaus	49,5	24,2	37,4	40,7	46,2	94,6	17,6	35,2	27,5	30,8	47,3	52,8	504
1992	Gernrode	19,8	18,7	83,6	34,1	20,9	83,6	67,1	69,3	19,8	86,9	64,9	61,6	630
	Gernrode-Sternhaus	25,3	37,4	100,1	36,3	28,6	83,6	83,6	88,0	23,1	90,2	82,5	61,6	740
1993	Gernrode	56,1	20,9	9,9	12,1	107,8	113,3	97,9	52,8	63,8	36,3	49,5	104,5	725
	Gernrode-Sternhaus	100,1	44,0	16,5	17,6	104,5	112,2	123,2	51,7	71,5	45,1	61,6	138,6	887
1994	Gernrode	71,5	38,5	94,6	116,6	172,7	41,8	53,9	70,4	59,4	31,9	29,7	45,1	826
	Gernrode-Sternhaus	84,7	47,3	113,3	137,5	159,5	50,6	63,8	106,7	64,9	34,1	46,2	60,5	969
1995	Gernrode	75,9	46,2	58,3	58,3	78,1	62,7	44,0	64,9	107,8	6,6	37,4	29,7	670
	Gernrode-Sternhaus	107,8	61,6	79,2	73,7	73,7	75,9	47,3	47,3	112,2	8,8	53,9	44,0	785
1996	Gernrode	8,8	58,3	15,4	45,1	85,8	38,5	71,5	91,3	37,4	75,9	73,7	52,8	655
	Gernrode-Sternhaus	9,9	77,0	31,9	49,5	100,1	38,5	80,3	88,0	46,2	84,7	93,5	60,5	760
1997	Gernrode	23,1	81,4	56,1	22,0	52,8	30,8	132,0	26,4	11,0	28,6	34,1	81,4	580
1998	Gernrode	53,9	11,0	42,9	68,2	20,9	84,7	29,7	49,5	74,8	121,0	47,3	16,5	620
1999	Gernrode	39,6	37,4	30,8	68,2	51,7	88,0	33,0	52,8	25,3	30,8	63,8	78,1	600
2000	Gernrode	33,0	56,1	86,9	36,3	41,8	27,5	53,9	59,4	33,0	45,1	24,2	36,3	534



Legende:

- MP1 Messstelle
- oberirdische Gewässer
- Quelle
- ✕ Bergbau
- Pingen und Freiflächen
- 1. Stollensohle des Alt-Bergbaus

Kartengrundlage:

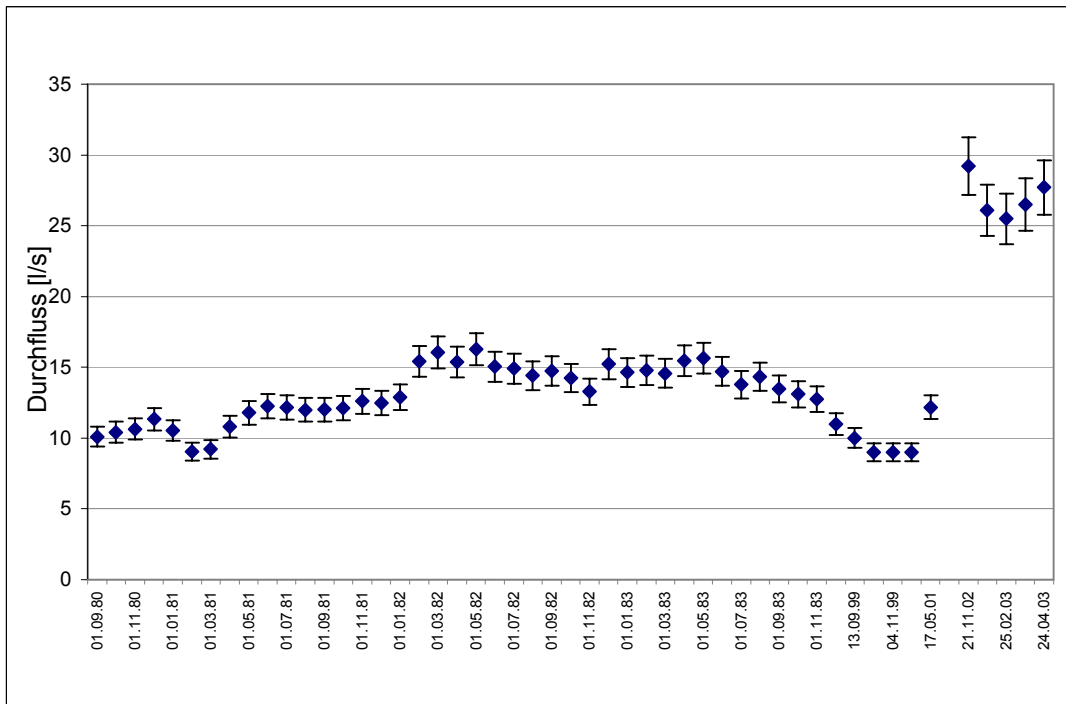
Topographische Karte 1: 25.000
Blatt Quedlinburg



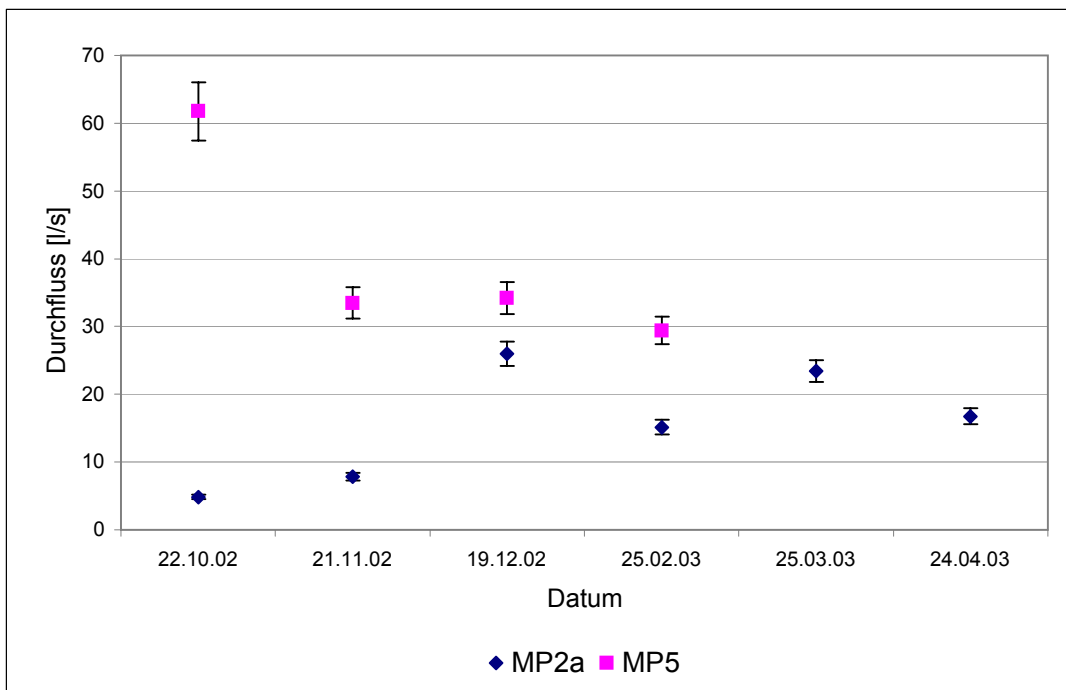
Diplomarbeit: Wasserchemische Analyse im Hagenbachtal (Gernrode/Harz)	
Maßstab: 1: 20.000	Anlage 4: Gewässernetz und Bereiche des Alt-Bergbaus im Untersuchungsgebiet
Datum: 23.10.2003	
Bearbeiter: S. Schindler	
TU Bergakademie Freiberg Institut für Geologie Lehrstuhl Hydrogeologie	

Anlage 5: Durchflussverhältnisse im Untersuchungsgebiet, mit 7 %-igen Fehler

Messtelle MP1 (Stollenmundloch):



Messtellen MP2a (Steinbach) und MP5 (Ausfluss Mensingteich):



	Grubenwasser	Bad Suderode	Darlingerode	Blankenburg	ClCa-Thale	Siebenspringquelle Thale	Stecklenberg	Hubertusbrunnen	Behringer Brunnen	Gern-ode	Alten-brak
Temperatur [°C]	n.b.	14,1	9,8	10,1	12,6	9,7	11,1	10,9	8,9	15,0	7,4
pH-Wert	7,30	6,81	7,25	7,02	6,37	6,46	7,39	7,18	6,98	6,88	6,42
pe-Wert	n.b.	7,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Fe ³⁺ [mg/L]	2,10	0,04	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Fe ²⁺ [mg/L]	0,60	0,02	n.b.	1,68	6,64	1,08	1,76	0,96	2,31	1,59	0
Na ⁺ [mg/L]	16,0	3.073	200	61,7	3.980	170	278	20,4	4.025	77,7	452
K ⁺ [mg/L]	1,80	19,0	14,05	6,43	74,9	13,0	7,98	1,65	44,8	6,81	7,20
Ca ²⁺ [mg/L]	46,5	2.409	444	272	2820	188	251	370	2.326	581	337
Mg ²⁺ [mg/L]	20,4	7,00	31,9	95,5	60,9	49,3	9,73	34,6	13,03	39,9	3,49
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	61,0	49,1	288,5	363	79,3	313	161	320	61,02	152	146
Cl ⁻ [mg/L]	84,0	10.012	290	105	11.390	339	788	29,9	10.450	91,1	1.202
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	55,0	n.b.	1.003	778	24,4	294	44,1	784	6,51	1.447	62,4
NO ₃ ⁻ [mg/L]	0,025	0,1	6,99	n.b.	2,14	26,0	1,00	5,80	0,07	30,0	10,5
NO ₂ ⁻ [mg/L]	0,025	0,05	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	0,025	0,10	0,16	1,53	0,05	0,04	0,19	6,50	0,06	0,51	0
NH ₄ ⁺ [mg/L]	0,05	2,30	0,17	n.b.	0,26	0,05	n.b.	0,66	0,51	n.b.	4,01
F ⁻ [mg/L]	5,00	1,20	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Si [mg/L]	n.b.	12,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Li ⁺ [mg/L]	n.b.	n.b.	0,25	0,17	14,1	0,15	0,8	0,14	14,5	n.b.	1,27
Sr ²⁺ [mg/L]	n.b.	42,0	1,68	0,04	1,71	0,21	0,166	n.b.	1,67	n.b.	4,57
Mn ²⁺ [mg/L]	1,10	0,79	n.b.	0,10	0	0	n.b.	n.b.	1,46	0,22	0,36
Al ³⁺ [mg/L]	n.b.	n.b.	n.b.	0,02	1,45	0	n.b.	2,87	3,64	3,50	3,22
Br ⁻ [mg/L]	n.b.	n.b.	0,28	0,40	2,80	0,13	0,0007	0,10	14,52	n.b.	2,93
J ⁻ [mg/L]	n.b.	n.b.	0,11	0,06	0,31	0,06	n.b.	0,03	0,31	n.b.	0,32

Mineralwasser : Grubenwasser	Altenbrak	Bad Suderode	Gernrode	Hubertus- brunnen	Stecklen- berg	Behringer Brunnen	Blanken- burg	Darling- erode	Sieben- springquelle	CaCl-Thale	GER-2210- MP1
Amm											
5:95	0,25	0,16	0,05	0,08	0,05	0,07	0,05	0,06	0,05	0,06	0,9
10:90	0,45	0,28	0,05	0,11	0,05	0,10	0,05	0,06	0,05	0,07	0,9
15:85	0,65	0,39	0,04	0,14	0,04	0,12	0,04	0,07	0,05	0,08	0,9
20:80	0,84	0,51	0,04	0,17	0,04	0,14	0,04	0,07	0,05	0,09	0,9
25:75	1,04	0,62	0,04	0,20	0,04	0,17	0,04	0,08	0,05	0,10	0,9
30:70	1,24	0,73	0,04	0,23	0,04	0,19	0,04	0,09	0,05	0,11	0,9
40:60	1,64	0,96	0,03	0,30	0,03	0,24	0,03	0,10	0,05	0,13	0,9
50:50	2,04	1,19	0,02	0,36	0,02	0,28	0,02	0,11	0,05	0,15	0,9
HCO3											
5:95	62,4	54,2	61,9	70,1	62,7	56,6	72,6	69,0	70,8	57,5	10,7
10:90	66,8	50,7	65,8	82,1	67,4	55,1	87,3	80,1	83,4	57,4	10,7
15:85	71,0	47,4	69,4	94,0	72,2	53,5	102	91,1	95,9	57,4	10,7
20:80	75,2	44,2	73,0	106	76,9	51,9	116	102	108	57,4	10,7
25:75	79,4	41,0	76,3	117	81,6	50,2	131	113	120	57,4	10,7
30:70	83,5	38,0	79,6	128	86,3	48,6	146	124	133	57,5	10,7
40:60	91,6	32,0	85,7	151	95,7	45,3	175	146	157	57,6	10,7
50:50	99,0	26,3	91,4	173	105	42,0	203	167	181	57,8	10,7
Ca											
5:95	61,0	166	73,3	62,7	56,7	162	57,8	66,4	54	188	762
10:90	75,6	286	100	78,9	66,9	278	69,1	86,4	60,7	329	762
15:85	90,1	406	127	95,1	77,2	394	80,4	106	68	471	762
20:80	105	525	154	111	87,4	511	91,7	126	75	612	762
25:75	119	645	181	128	97,6	626	103	146	81,9	753	762
30:70	134	764	207	144	108	742	114	166	89,0	895	762
40:60	163	1.004	261	176	128	974	137	206	103	1.177	762
50:50	192	1.243	315	209	149	1.206	159	246	117	1.460	762
Cl											
5:95	140	587	84,4	81,3	119	611	85,1	94,4	97	660	1.840
10:90	196	1.089	84,8	78,6	154	1.139	86,1	105	110	1.236	1.840
15:85	252	1.592	85,1	75,9	190	1.666	87,2	115	122	1.812	1.840
20:80	308	2.095	85,5	73,2	225	2.193	88,3	125	135	2.388	1.840
25:75	364	2.598	85,8	70,5	260	2.721	89,3	136	148	2.964	1.840
30:70	420	3.100	86,2	67,8	295	3.248	90,4	146	161	3.540	1.840
40:60	532	4.105	86,9	62,4	366	4.304	92,5	167	186	4.690	1.840
50:50	645	5.112	87,7	57,0	436	5.357	94,7	187	212	5.842	1.840

Mineralwasser : Grubenwasser	Altenbrak	Bad Suderode	Gernrode	Hubertus- brunnen	Stecklen- berg	Behringer Brunnen	Blanken- burg	Darling- erode	Sieben- springquelle	CaCl-Thale	GER-2210- MP1
F											
'5:95	4,75	4,81	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75	4,24
'10:90	4,50	4,62	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,24
'15:85	4,25	4,43	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,24
'20:80	4,00	4,24	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,24
'25:75	3,75	4,05	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	4,24
'30:70	3,50	3,86	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	4,24
'40:60	3,00	3,48	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	4,24
'50:50	2,50	3,10	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	4,24
Fe											
'5:95	2,57	2,57	2,65	2,61	2,65	2,68	2,65	2,57	2,62	2,90	11,0
'10:90	2,43	2,44	2,59	2,53	2,61	2,67	2,60	2,43	2,54	3,11	11,0
'15:85	2,30	2,30	2,53	2,44	2,56	2,65	2,55	2,30	2,46	3,31	11,0
'20:80	2,16	2,17	2,48	2,35	2,51	2,63	2,50	2,16	2,38	3,51	11,0
'25:75	2,03	2,04	2,42	2,27	2,47	2,61	2,45	2,03	2,30	3,72	11,0
'30:70	1,89	1,91	2,37	2,18	2,42	2,59	2,40	1,89	2,21	3,92	11,0
'40:60	1,62	1,64	2,26	2,00	2,32	2,56	2,29	1,62	2,05	4,33	11,0
'50:50	1,35	1,38	2,15	1,83	2,23	2,52	2,19	1,35	1,89	4,73	11,0
Fe(+2)											
'5:95	1,1E-07	0,37	4,3E-08	5,7E-08	7,1E-08	9,1E-08	1,0E-07	5,6E-08	1,1E-07	1,4E-07	9,2
'10:90	1,3E-07	0,35	3,8E-08	4,6E-08	6,8E-08	1,1E-07	1,3E-07	5,0E-08	1,3E-07	2,1E-07	9,2
'15:85	1,4E-07	0,33	3,7E-08	4,1E-08	6,5E-08	1,4E-07	1,6E-07	4,5E-08	1,5E-07	3,0E-07	9,2
'20:80	1,5E-07	0,31	3,7E-08	3,9E-08	6,2E-08	0,07	4,0E-07	4,2E-08	1,6E-07	3,9E-07	9,2
'25:75	1,6E-07	0,29	3,9E-08	3,7E-08	6,0E-08	0,20	0,10	3,9E-08	1,7E-07	5,0E-07	9,2
'30:70	1,6E-07	0,27	4,1E-08	3,7E-08	5,8E-08	0,32	0,21	3,7E-08	1,7E-07	6,2E-07	9,2
'40:60	1,5E-07	0,22	4,6E-08	3,6E-08	5,5E-08	0,57	0,42	3,1E-08	1,7E-07	8,8E-07	9,2
'50:50	1,3E-07	0,18	5,2E-08	3,6E-08	5,2E-08	0,81	0,63	2,6E-08	1,7E-07	1,2E-06	9,2
K											
'5:95	2,07	1,71	2,05	1,79	2,11	3,99	2,03	2,41	2,36	5,52	3,6
'10:90	2,34	1,62	2,30	1,79	2,42	6,18	2,26	3,03	2,92	9,25	3,6
'15:85	2,61	1,53	2,55	1,78	2,73	8,37	2,50	3,64	3,48	13,0	3,6
'20:80	2,88	1,44	2,81	1,77	3,04	10,6	2,73	4,26	4,03	16,7	3,6
'25:75	3,15	1,35	3,06	1,76	3,35	12,7	2,96	4,87	4,59	20,4	3,6
'30:70	3,42	1,26	3,31	1,75	3,66	14,9	3,19	5,49	5,15	24,1	3,6
'40:60	3,96	1,08	3,81	1,74	4,28	19,3	3,66	6,71	6,27	31,6	3,6
'50:50	4,50	0,90	4,31	1,72	4,90	23,7	4,12	7,94	7,38	39,0	3,6

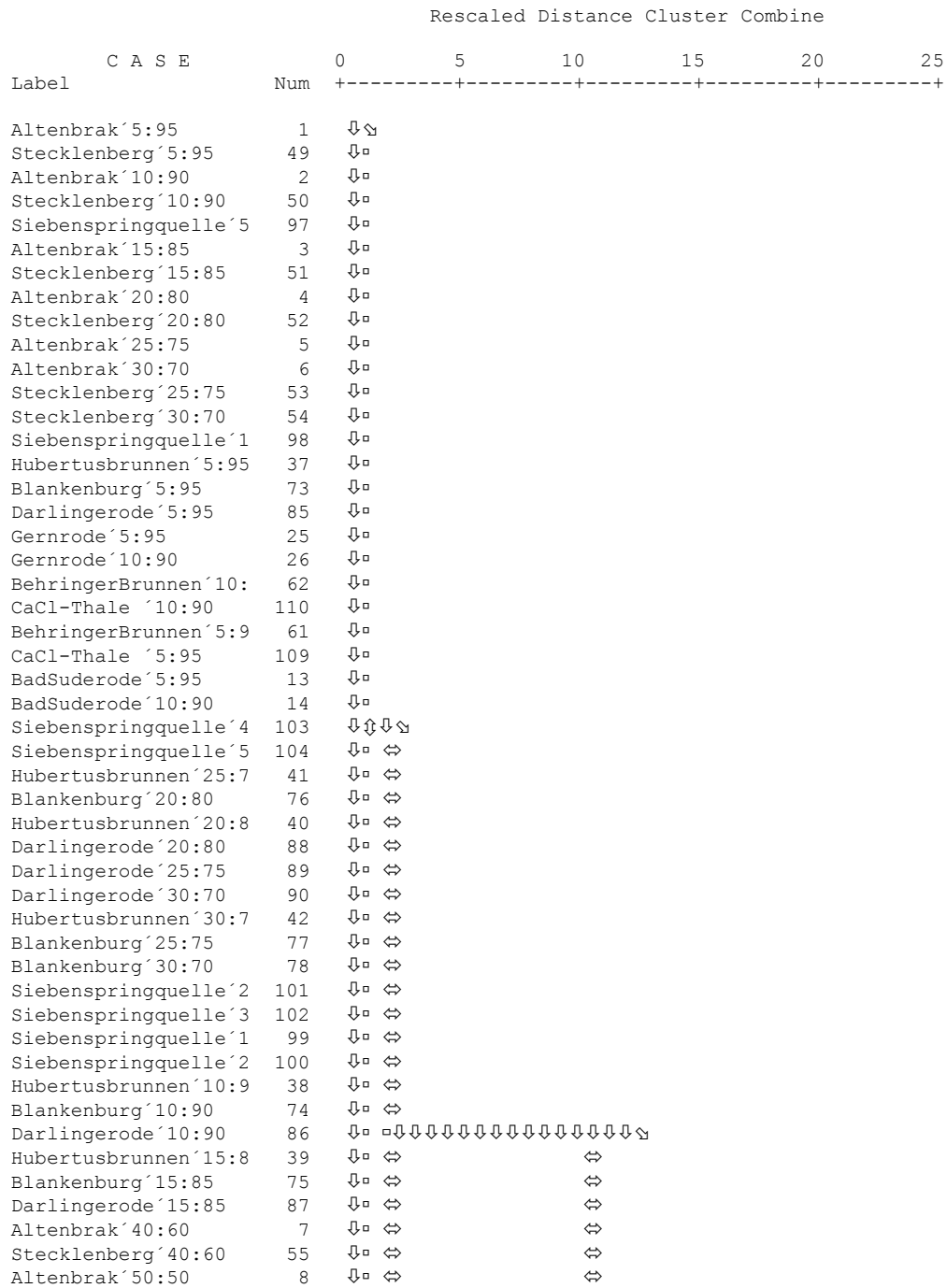
Mineralwasser : Grubenwasser	Altenbrak	Bad Suderode	Gernrode	Hubertus- brunnen	Stecklen- berg	Behringer Brunnen	Blanken- burg	Darling- erode	Sieben- springquelle	CaCl-Thale	GER-2210- MP1
Mg											
5:95	19,6	19,7	21,4	21,1	19,9	20,0	24,2	21,0	21,8	22,5	72,9
10:90	18,7	19,1	22,4	21,8	19,3	19,7	27,9	21,6	23,3	24,6	72,9
15:85	17,9	18,4	23,3	22,5	18,8	19,3	31,7	22,1	24,7	26,6	72,9
20:80	17,0	17,7	24,3	23,3	18,3	19,0	35,4	22,7	26,2	28,7	72,9
25:75	16,2	17,1	25,3	24,0	17,7	18,6	39,2	23,3	27,6	30,8	72,9
30:70	15,3	16,4	26,3	24,7	17,2	18,3	43,0	23,9	29,1	32,9	72,9
40:60	13,6	15,1	28,2	26,1	16,1	17,5	50,5	25,0	32,0	37,1	72,9
50:50	11,9	13,7	30,2	27,5	15,1	16,8	58,0	26,2	34,9	41,2	72,9
Mn											
5:95	1,06	1,05	1,06	1,05	1,05	1,12	1,05	1,05	1,05	1,05	5,72
10:90	1,03	0,99	1,01	0,99	0,99	1,14	1,00	0,99	0,99	0,99	5,72
15:85	0,99	0,94	0,97	0,94	0,94	1,16	0,95	0,94	0,94	0,94	5,72
20:80	0,95	0,88	0,92	0,88	0,88	1,18	0,90	0,88	0,88	0,88	5,72
25:75	0,92	0,83	0,88	0,83	0,83	1,20	0,85	0,83	0,83	0,83	5,72
30:70	0,88	0,77	0,84	0,77	0,77	1,21	0,80	0,77	0,77	0,77	5,72
40:60	0,80	0,66	0,75	0,66	0,66	1,25	0,70	0,66	0,66	0,66	5,72
50:50	0,73	0,55	0,66	0,55	0,55	1,29	0,60	0,55	0,55	0,55	5,72
NO3											
5:95	0,62	0,09	1,57	0,37	0,12	0,07	0,07	0,44	1,38	0,12	1,00
10:90	1,14	0,09	3,06	0,64	0,15	0,04	0,05	0,79	2,66	0,15	1,00
15:85	1,66	0,08	4,54	0,92	0,17	0,01	0,02	1,13	3,95	0,18	1,00
20:80	2,18	0,08	6,02	1,19	0,20	0	0	1,48	5,23	0,21	1,00
25:75	2,70	0,07	7,50	1,47	0,22	0	0	1,82	6,52	0,24	1,00
30:70	3,22	0,07	8,98	1,74	0,25	0	0	2,17	7,81	0,27	1,00
40:60	4,27	0,06	11,9	2,29	0,30	0	0	2,86	10,4	0,33	1,00
50:50	5,31	0,05	14,9	2,84	0,35	0	0	3,55	12,9	0,39	1,00
NO2											
5:95	7,1E-11	2,7E-11	1,6E-10	6,4E-11	3,2E-11	2,3E-11	2,2E-11	6,8E-11	1,0E-10	3,1E-11	0,01
10:90	9,0E-11	2,6E-11	2,4E-10	9,2E-11	3,7E-11	1,8E-11	1,7E-11	9,6E-11	1,3E-10	3,5E-11	0,01
15:85	1,0E-10	2,5E-11	3,1E-10	1,1E-10	4,1E-11	8,6E-12	1,1E-11	1,2E-10	1,6E-10	3,8E-11	0,01
20:80	1,1E-10	2,4E-11	3,8E-10	1,3E-10	4,5E-11	6,7E-29	8,9E-13	1,4E-10	1,7E-10	4,1E-11	0,01
25:75	1,2E-10	2,4E-11	4,3E-10	1,5E-10	4,9E-11	3,1E-30	5,1E-29	1,5E-10	1,9E-10	4,3E-11	0,01
30:70	1,2E-10	2,3E-11	4,9E-10	1,7E-10	5,3E-11	6,9E-31	5,8E-30	1,6E-10	2,0E-10	4,6E-11	0,01
40:60	1,2E-10	2,1E-11	5,8E-10	1,9E-10	6,0E-11	1,1E-31	5,7E-31	1,9E-10	2,3E-10	5,1E-11	0,01
50:50	1,2E-10	1,9E-11	6,7E-10	2,1E-10	6,7E-11	3,2E-32	1,2E-31	2,0E-10	2,5E-10	5,5E-11	0,01

Mineralwasser : Grubenwasser	Altenbrak	Bad Suderode	Gernrode	Hubertus- brunnen	Stecklen- berg	Behringer Brunnen	Blanken- burg	Darling- erode	Sieben- springquelle	CaCl-Thale	GER-2210- MP1
Na											
'5:95	37,8	15,2	19,1	16,2	29,1	220	18,3	25,2	23,7	218	253
'10:90	59,7	14,4	22,2	16,4	42,2	424	20,6	34,4	31,4	420	253
'15:85	81,5	13,6	25,3	16,7	55,4	628	22,9	43,6	39,2	622	253
'20:80	103	12,8	28,4	16,9	68,5	832	25,2	52,8	46,9	824	253
'25:75	125	12,0	31,5	17,1	81,6	1.036	27,5	62,1	54,6	1.026	253
'30:70	147	11,2	34,6	17,3	94,7	1.240	29,7	71,2	62,3	1.228	253
'40:60	191	9,60	40,8	17,8	121	1.647	34,3	89,7	77,7	1.632	253
'50:50	234	8,00	46,9	18,2	147	2.055	38,9	108	93,2	2.036	253
HPO4											
'5:95	0,01	0,01	0,02	0,16	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,80
'10:90	0,01	0,01	0,03	0,31	0,02	0,01	0,07	0,02	0,01	0,01	0,80
'15:85	0,01	0,01	0,04	0,45	0,02	0,01	0,10	0,02	0,01	0,01	0,80
'20:80	0,01	0,01	0,05	0,59	0,03	0,01	0,12	0,02	0,01	0,01	0,80
'25:75	4,8E-03	0,01	0,06	0,72	0,03	0,01	0,15	0,03	0,01	0,01	0,80
'30:70	4,2E-03	0,01	0,07	0,85	0,03	0,01	0,17	0,03	0,01	0,01	0,80
'40:60	3,3E-03	0,02	0,08	1,10	0,04	0,01	0,22	0,03	0,01	0,01	0,80
'50:50	2,6E-03	0,02	0,10	1,33	0,05	0,01	0,27	0,04	0,01	0,01	0,80
SO4											
'5:95	45,3	39,0	104	77,1	46,2	40,9	76,9	86,2	56,9	40,7	86,1
'10:90	45,1	34,8	159	106	45,3	36,8	106	124	66,4	37,0	86,1
'15:85	45,0	31,4	211	134	44,4	33,6	134	161	75,9	34,3	86,1
'20:80	44,9	28,6	263	162	43,5	30,8	162	197	85,2	32,1	86,1
'25:75	44,8	26,2	313	189	42,7	28,4	189	232	94,4	30,2	86,1
'30:70	44,7	23,9	362	216	41,9	26,2	216	267	103	28,5	86,1
'40:60	44,6	19,8	457	268	40,4	22,2	268	335	121	25,5	86,1
'50:50	44,7	16,1	550	320	39,0	18,6	320	402	139	23,0	86,1

Anlage 8 a: Dendrogramm

* * * * * H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S * * * * *

Dendrogram using Ward Method



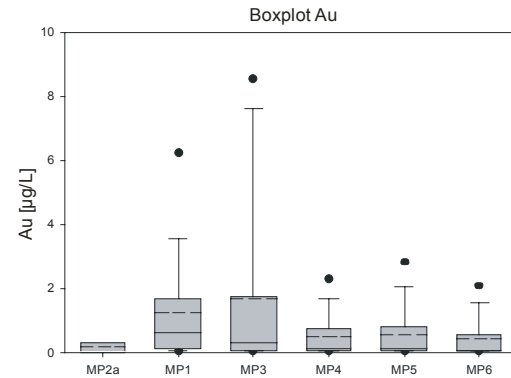
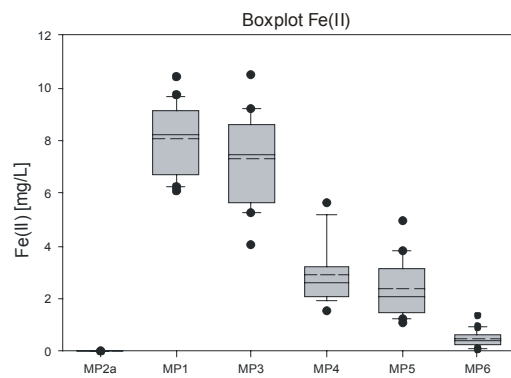
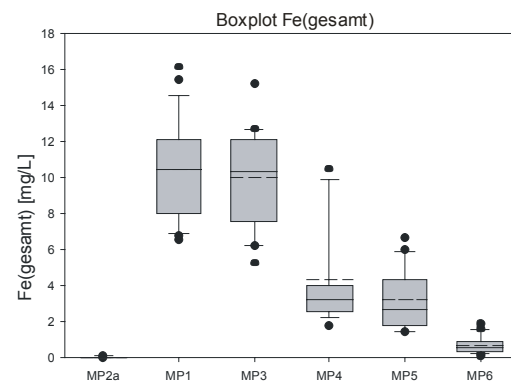
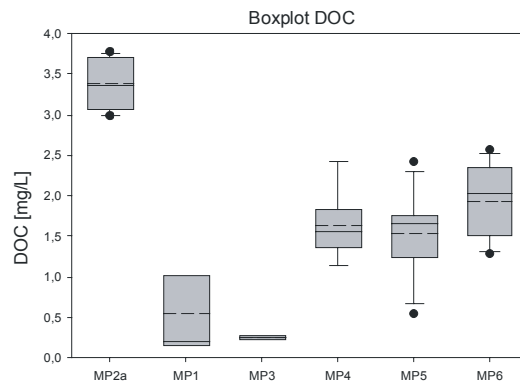
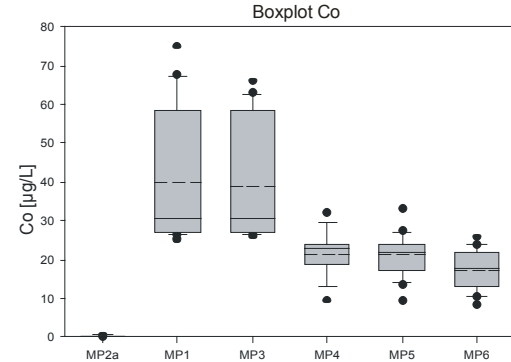
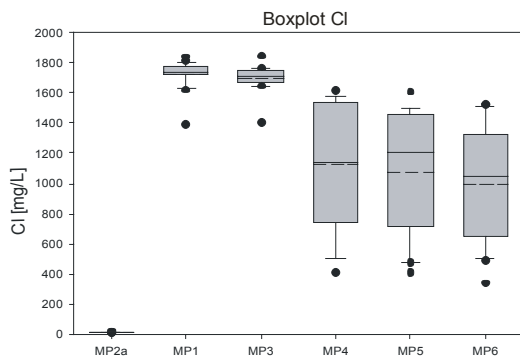
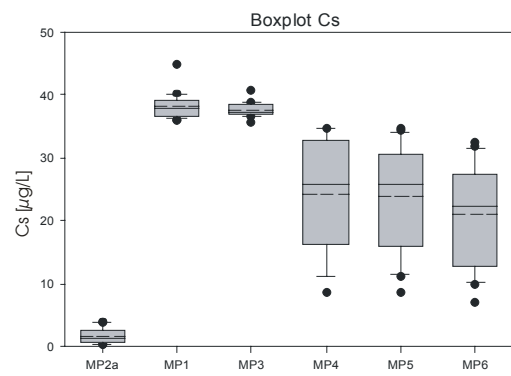
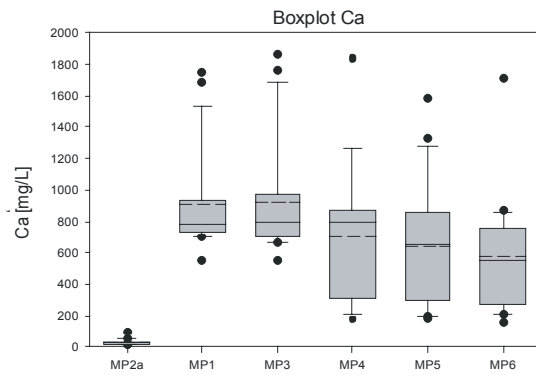
Anlage 8 b: Dendrogramm

Stecklenberg´50:50	56	↓□ ⇔	⇔
Altenbrak´80:20	11	↓□ ⇔	⇔
Altenbrak´90:10	12	↓□ ⇔	⇔
Altenbrak´60:40	9	↓□ ⇔	⇔
Altenbrak´70:30	10	↓□ ⇔	⇔
Stecklenberg´80:20	59	↓□ ⇔	⇔
Stecklenberg´90:10	60	↓□ ⇔	□↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓
Stecklenberg´60:40	57	↓□ ⇔	⇔
Stecklenberg´70:30	58	↓⇔ ⇔	⇔
Gernrode´40:60	31	↓⇔ ⇔	⇔
Gernrode´50:50	32	↓⇔↓⇔	⇔
Gernrode´25:75	29	↓□	⇔
Gernrode´30:70	30	↓□	⇔
Gernrode´15:85	27	↓□	⇔
Gernrode´20:80	28	↓⇔	⇔
Gernrode´80:20	35	↓⇔	⇔
Gernrode´90:10	36	↓⇔↓↓↓⇔	⇔
Gernrode´60:40	33	↓□ ⇔	⇔
Gernrode´70:30	34	↓⇔ ⇔	⇔
Darlingerode´80:20	95	↓⇔ ⇔	⇔
Darlingerode´90:10	96	↓□ □↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓	⇔
Blankenburg´80:20	83	↓□ ⇔	⇔
Blankenburg´90:10	84	↓□ ⇔	⇔
Hubertusbrunnen´80:2	47	↓□ ⇔	⇔
Hubertusbrunnen´90:1	48	↓□ ⇔	⇔
Blankenburg´70:30	82	↓⇔↓↓↓⇔	⇔
Siebenspringquelle´8	107	↓□	⇔
Siebenspringquelle´9	108	↓□	⇔
Siebenspringquelle´6	105	↓□	⇔
Siebenspringquelle´7	106	↓□	⇔
Hubertusbrunnen´50:5	44	↓□	⇔
Blankenburg´40:60	79	↓□	⇔
Hubertusbrunnen´40:6	43	↓□	⇔
Darlingerode´40:60	91	↓□	⇔
Darlingerode´50:50	92	↓□	⇔
Darlingerode´60:40	93	↓□	⇔
Darlingerode´70:30	94	↓□	⇔
Hubertusbrunnen´60:4	45	↓□	⇔
Blankenburg´50:50	80	↓□	⇔
Hubertusbrunnen´70:3	46	↓□	⇔
Blankenburg´60:40	81	↓⇔	⇔
BehringerBrunnen´90:	72	↓⇔	⇔
CaCl-Thale´80:20	119	↓□	⇔
CaCl-Thale´90:10	120	↓⇔↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓	⇔
BehringerBrunnen´80:	71	↓□	⇔
CaCl-Thale´70:30	118	↓□	⇔
BehringerBrunnen´60:	69	↓□	⇔
CaCl-Thale´60:40	117	↓□	⇔
BehringerBrunnen´70:	70	↓⇔	⇔
BadSuderode´70:30	22	↓⇔	□↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓
BadSuderode´80:20	23	↓□	⇔
BadSuderode´90:10	24	↓⇔↓↓↓⇔	⇔
BadSuderode´50:50	20	↓□ ⇔	⇔
BadSuderode´60:40	21	↓□ ⇔	⇔
BadSuderode´40:60	19	↓⇔ ⇔	⇔
BehringerBrunnen´40:	67	↓⇔ □↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓	⇔

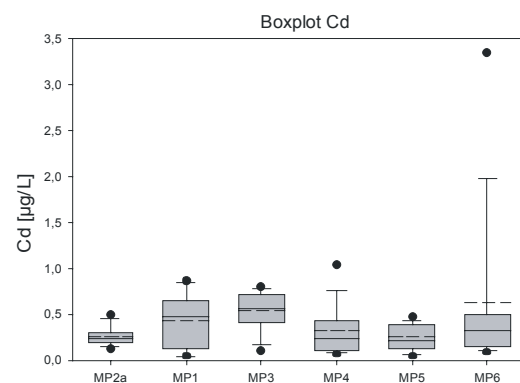
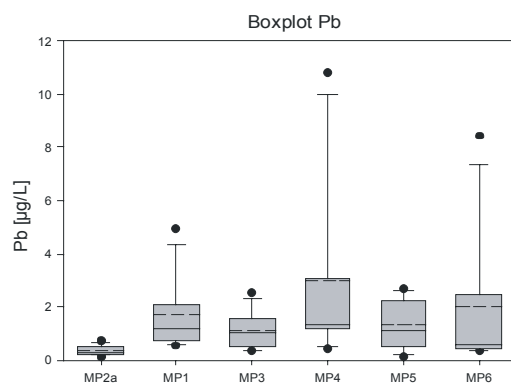
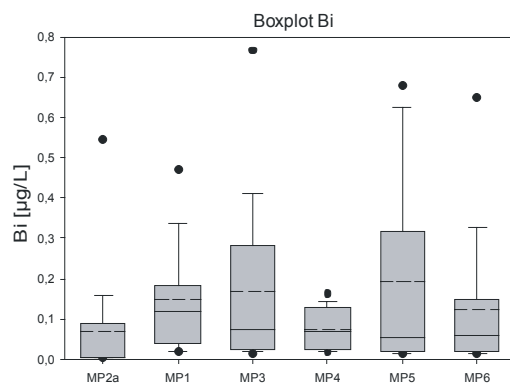
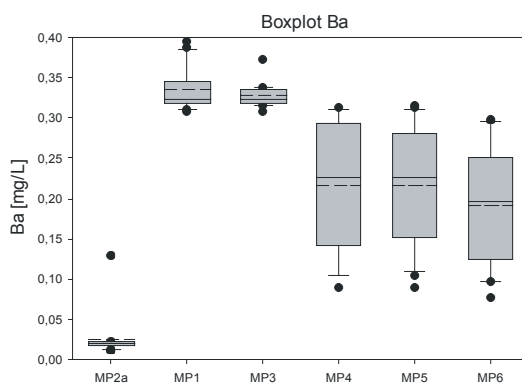
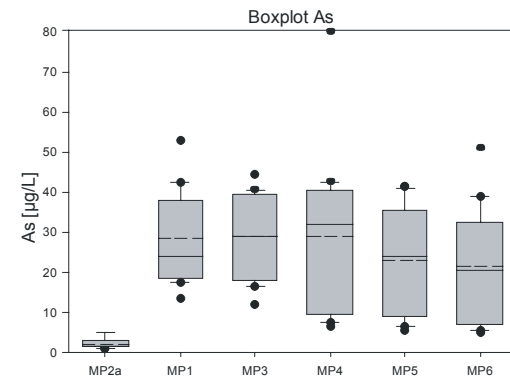
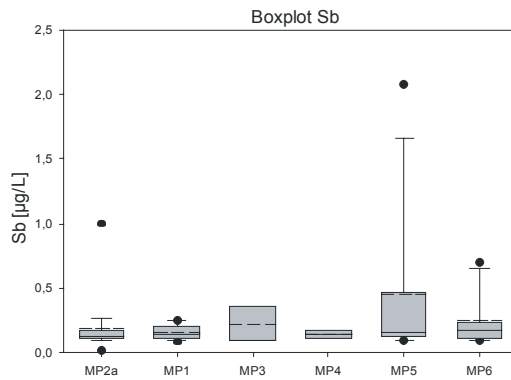
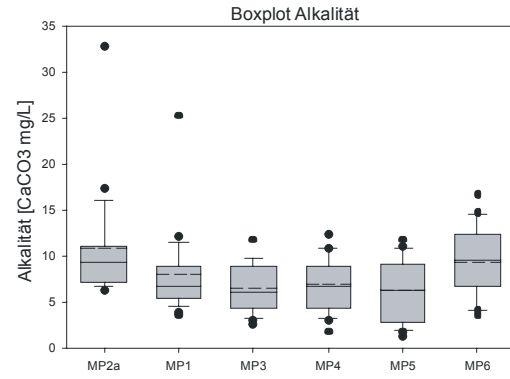
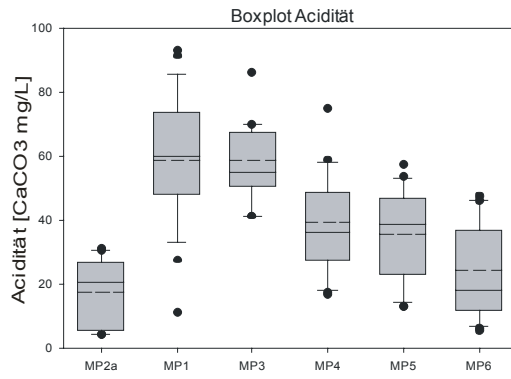
Anlage 8 c: Dendrogramm

CaCl-Thale ´40:60	115	↓↑↓↘ ⇔
BehringerBrunnen´50:	68	↓□ ⇔ ⇔
CaCl-Thale ´50:50	116	↓↘ ⇔ ⇔
BehringerBrunnen´25:	65	↓↘ ⇔ ⇔
CaCl-Thale ´25:75	113	↓□ =↓↘
BehringerBrunnen´30:	66	↓□ ⇔
CaCl-Thale ´30:70	114	↓□ ⇔
BehringerBrunnen´15:	63	↓□ ⇔
CaCl-Thale ´15:85	111	↓□ ⇔
BehringerBrunnen´20:	64	↓↑↓↘
CaCl-Thale ´20:80	112	↓□
BadSuderode´25:75	17	↓□
BadSuderode´30:70	18	↓□
BadSuderode´15:85	15	↓□
BadSuderode´20:80	16	↓□
GRUBENWASSER	121	↓↘

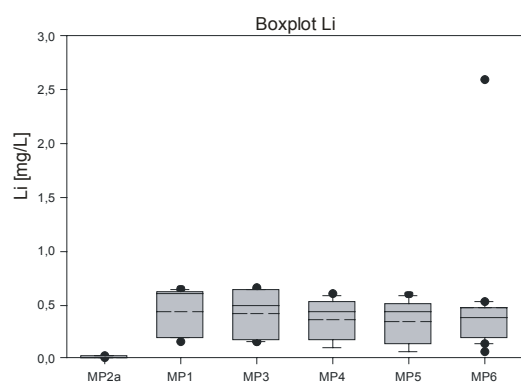
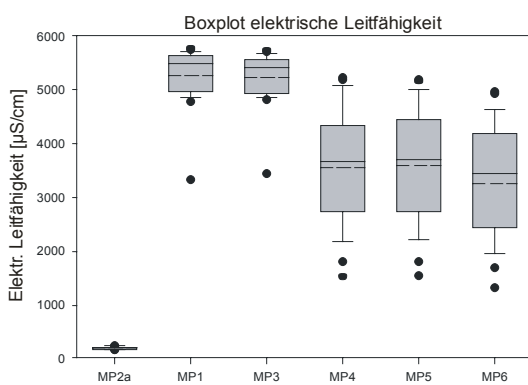
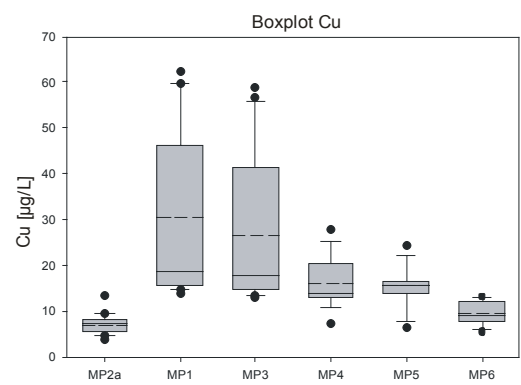
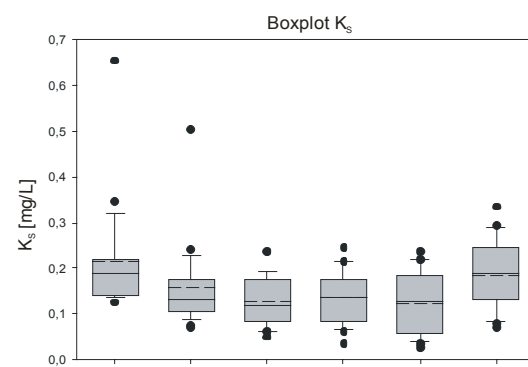
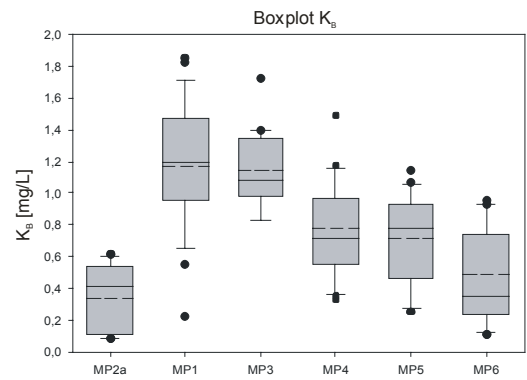
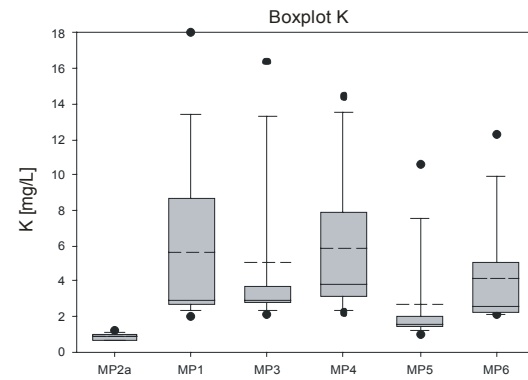
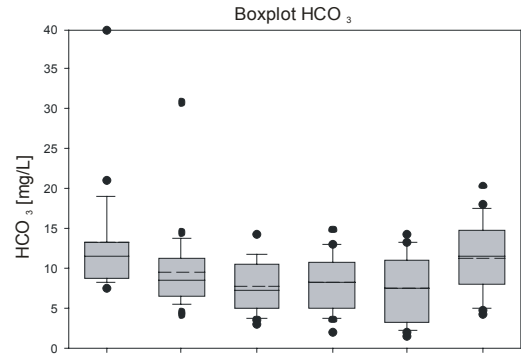
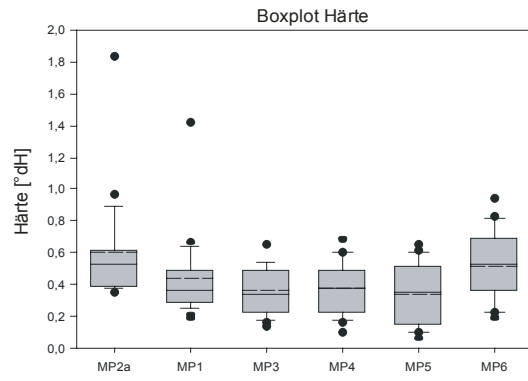
Anlage 9 a: Boxplot Graphiken



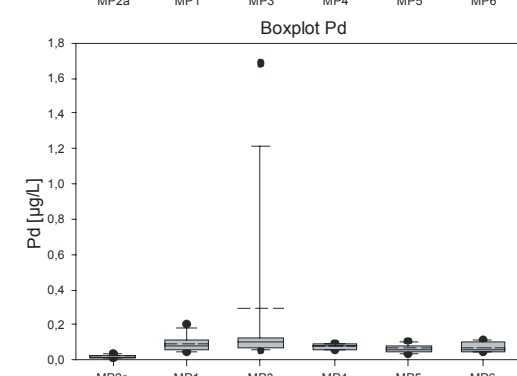
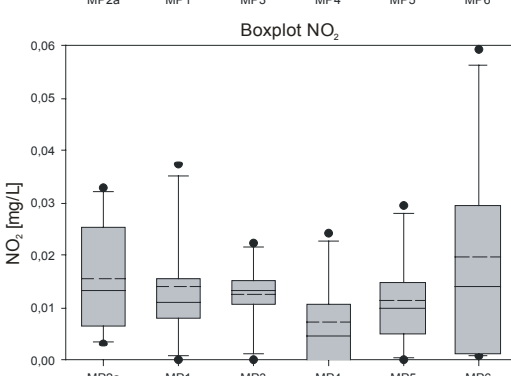
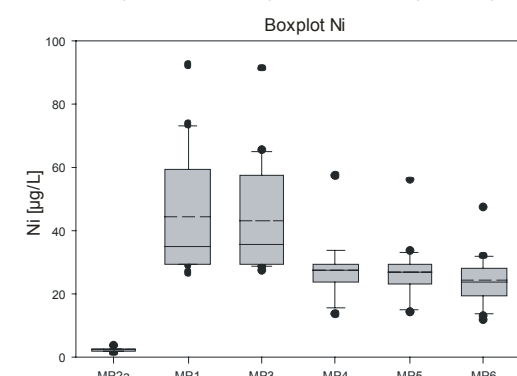
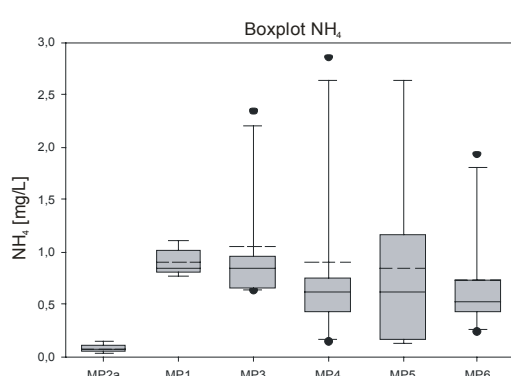
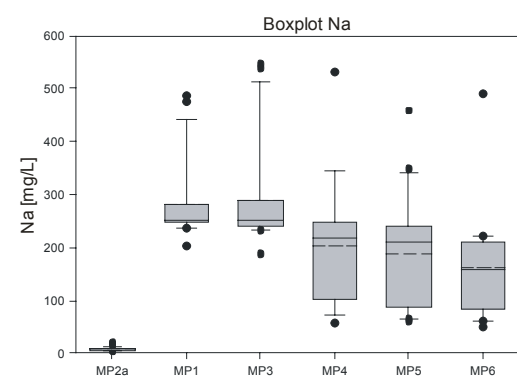
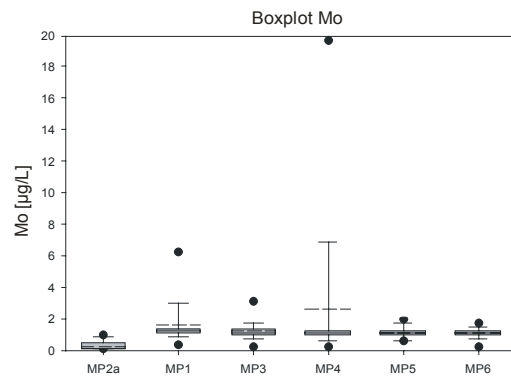
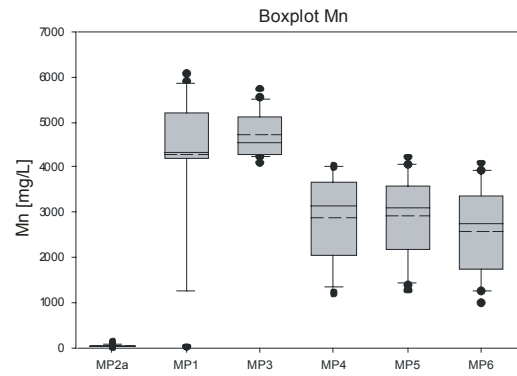
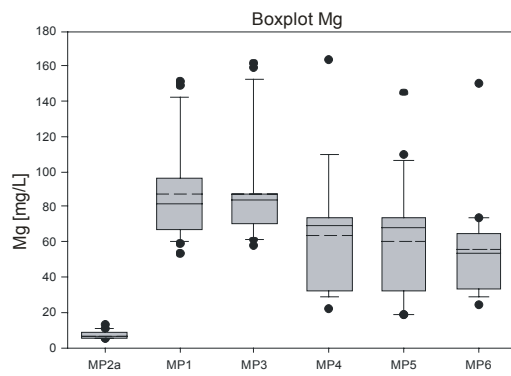
Anlage 9 b: Boxplot Graphiken



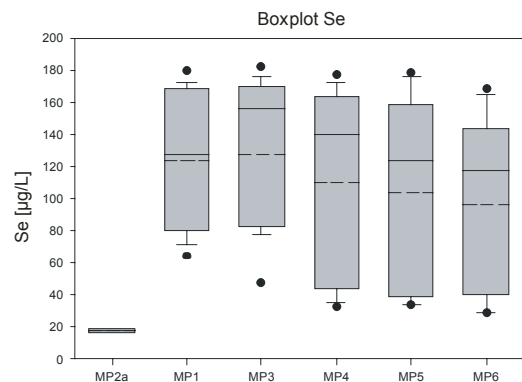
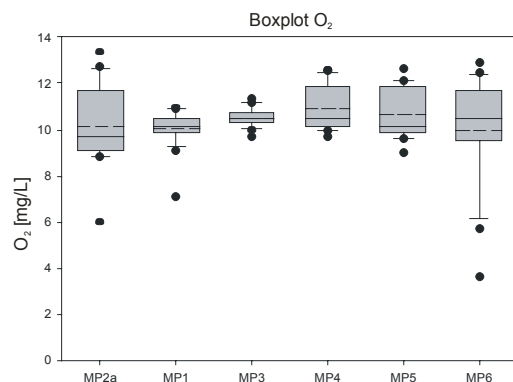
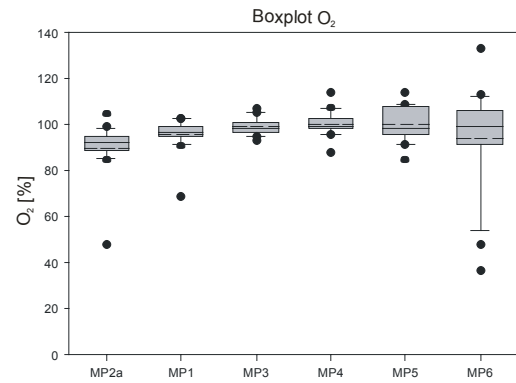
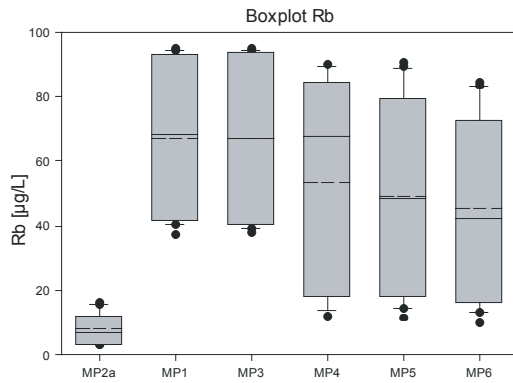
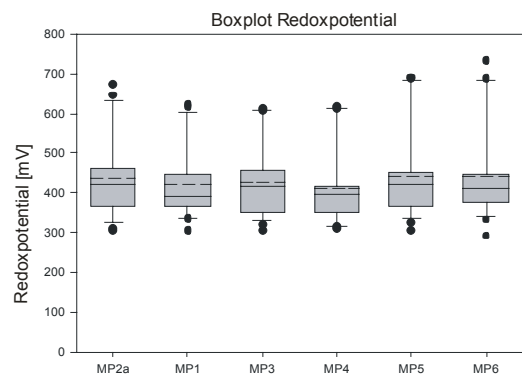
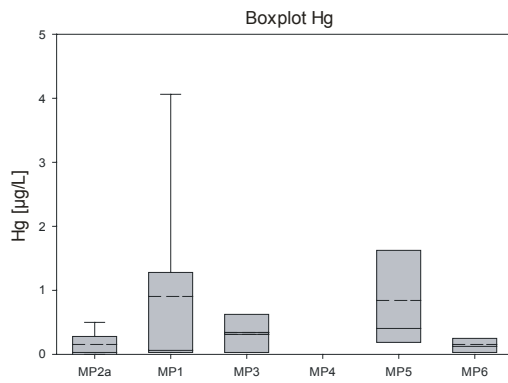
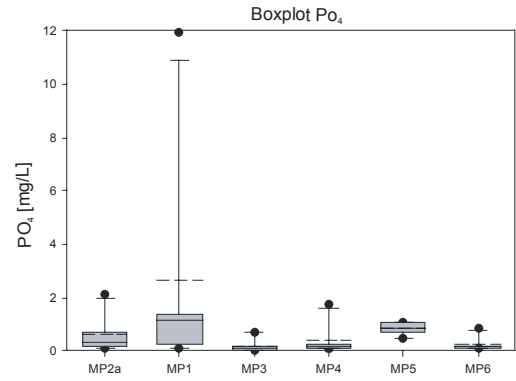
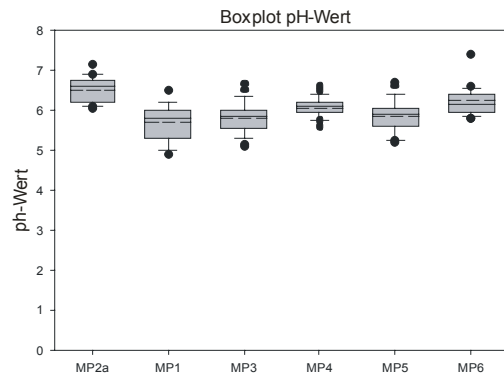
Anlage 9 c: Boxplot Graphiken



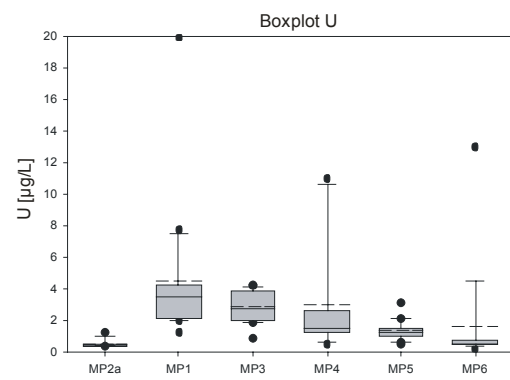
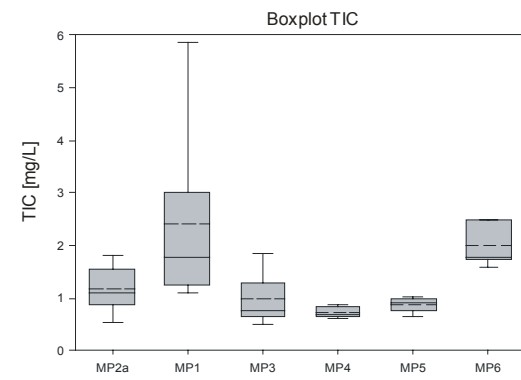
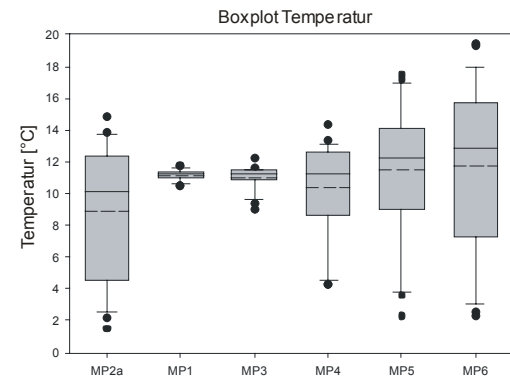
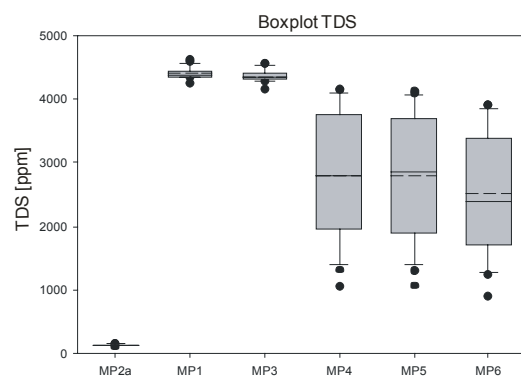
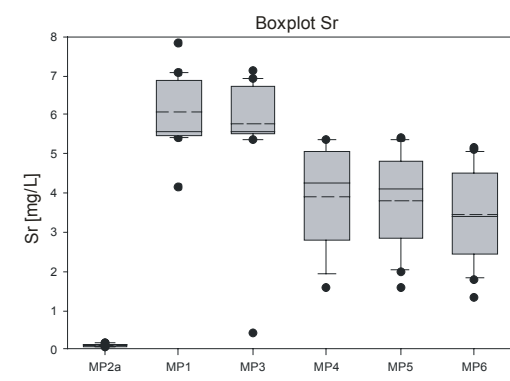
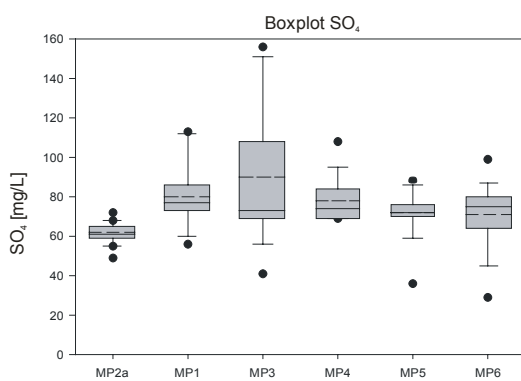
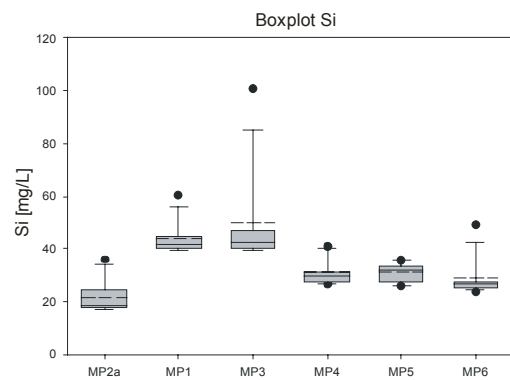
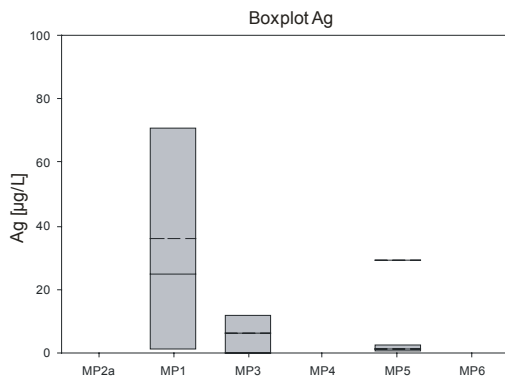
Anlage 9 d: Boxplot Graphiken



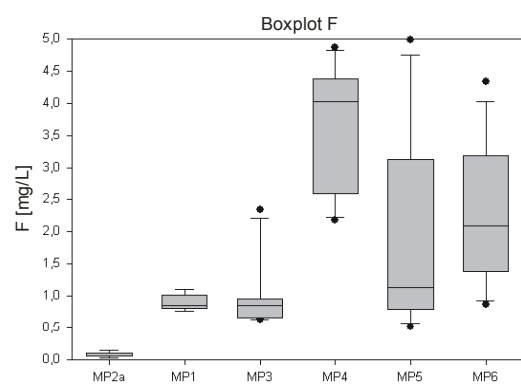
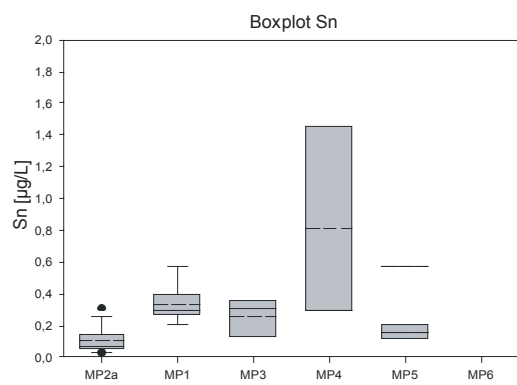
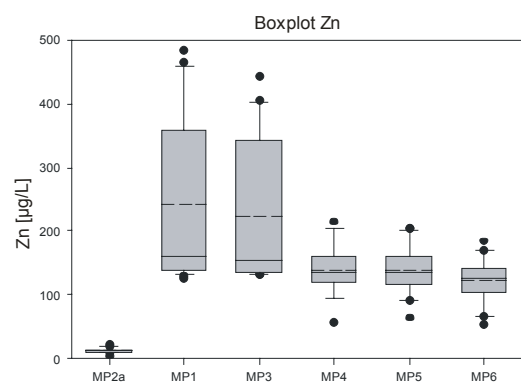
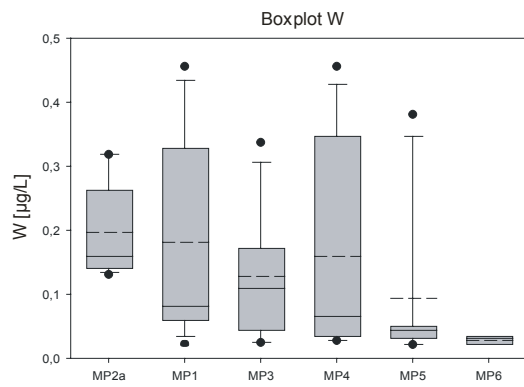
Anlage 9 e: Boxplot Graphiken



Anlage 9 f: Boxplot Graphiken

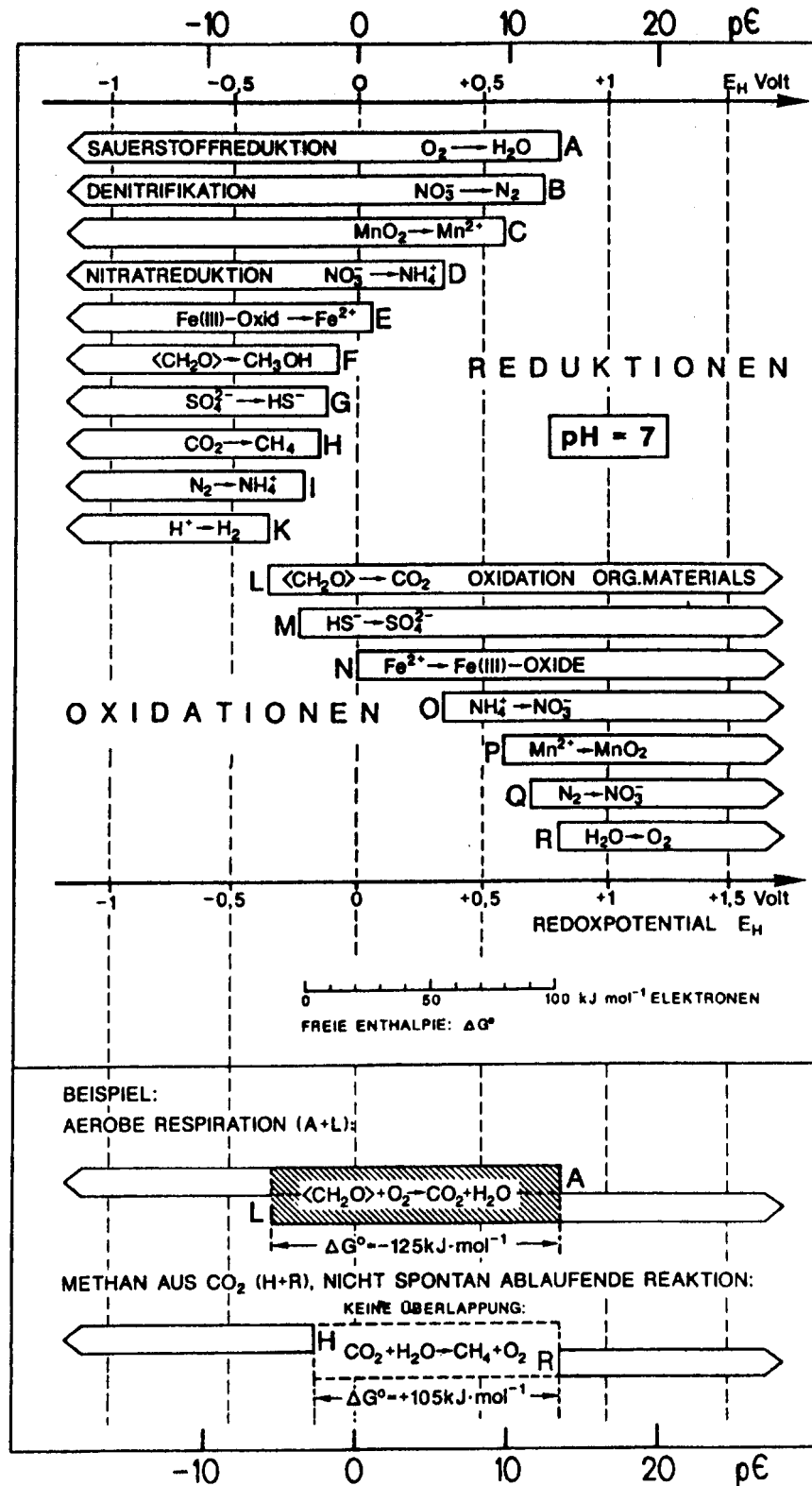


Anlage 9 g: Boxplot Graphiken



Anlage 10: oberer und unterer Fehler bei der Analyse mittels HACH Photometer

Probennummer	Datum	Fe(II) [mg/L]	Fe (gesamt) [mg/L]	PO ₄ ³⁻ [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]
GER-2210-MP1	22.10.2002	9,16 ^{+0,30} -0,28	10,93 ^{+0,36} -0,33	-	-
GER-2111-MP1	21.11.2002	8,23 ^{+0,27} -0,25	9,65 ^{+0,32} -0,30	-	-
GER-1912-MP1	19.12.2002	9,13 ^{+0,31} -0,29	12,21 ^{+0,42} -0,38	2,26 ^{+0,08} -0,07	0,90 ^{+0,03} -0,03
GER-3001-MP1	29.01.2003	8,97 ^{+0,31} -0,28	10,67 ^{+0,36} -0,34	11,91 ^{+0,41} -0,37	0,77 ^{+0,03} -0,02
GER-2402-MP1	24.02.2003	10,45 ^{+0,36} -0,33	11,50 ^{+0,39} -0,36	1,10 ^{+0,04} -0,03	0,99 ^{+0,03} -0,03
GER-2503-MP1	25.03.2003	6,99 ^{+0,24} -0,22	9,35 ^{+0,32} -0,29	1,35 ^{+0,05} -0,04	0,82 ^{+0,03} -0,03
GER-2404-MP1	24.04.2003	9,76 ^{+0,33} -0,31	16,17 ^{+0,55} -0,51	0,08	1,10 ^{+0,04} -0,03
GER-1905-MP1	19.05.2003	8,55 ^{+0,78} -0,64	10,48 ^{+0,95} -0,78	1,18 ^{+0,11} -0,09	-
GER-2210-MP3	22.10.2002	10,50 ^{+0,31} -0,29	11,88 ^{+0,35} -0,33	-	-
GER-2111-MP3	21.11.2002	8,16 ^{+0,24} -0,22	10,64 ^{+0,32} -0,29	-	-
GER-1912-MP3	19.12.2002	7,63 ^{+0,23} -0,21	12,23 ^{+0,36} -0,34	0,08	0,81 ^{+0,02} -0,02
GER-3001-MP3	30.01.2003	8,23 ^{+0,24} -0,23	9,24 ^{+0,28} -0,25	0,72	0,63 ^{+0,05} -0,04
GER-2402-MP3	24.02.2003	9,24 ^{+0,32} -0,29	9,93 ^{+0,34} -0,31	0,16	0,96 ^{+0,03} -0,03
GER-2503-MP3	25.03.2003	9,05 ^{+0,31} -0,28	10,97 ^{+0,37} -0,35	0,11	2,34 ^{+0,08} -0,07
GER-2404-MP3	24.04.2003	9,16 ^{+0,31} -0,29	11,58 ^{+0,39} -0,36	0,05	0,89 ^{+0,03} -0,03
GER-1905-MP3	19.05.2003	7,29 ^{+0,66} -0,54	8,99 ^{+0,82} -0,67	0,04	0,85 ^{+0,17} -0,12
GER-1912-MP4	19.12.2002	2,10 ^{+0,06} -0,06	2,29 ^{+0,07} -0,06	0,13	0,59
GER-3001-MP4	30.01.2003	1,54 ^{+0,05} -0,04	1,77 ^{+0,05} -0,05	0,22	0,15
GER-2502-MP4	25.02.2003	3,24 ^{+0,10} -0,09	3,87 ^{+0,12} -0,11	1,77	0,63 ^{+0,02} -0,02
GER-2503-MP4	25.03.2003	2,10 ^{+0,06} -0,06	2,54 ^{+0,08} -0,07	0,17	0,43 ^{+0,01} -0,01
GER-2404-MP4	24.04.2003	1,98 ^{+0,05} -0,05	2,68 ^{+0,07} -0,06	0,06	2,85
GER-1905-MP4	19.05.2003	3,10 ^{+0,12} -0,11	3,97 ^{+0,15} -0,14	0,06	0,96 ^{+0,20} -0,13
GER-2210-MP5	22.10.2002	4,97 ^{+0,15} -0,14	5,11 ^{+0,15} -0,14	-	-
GER-2111-MP5	21.11.2002	2,24 ^{+0,07} -0,06	2,80 ^{+0,08} -0,08	-	-
GER-1912-MP5	19.12.2002	1,89 ^{+0,06} -0,05	3,69 ^{+0,11} -0,10	1,05 ^{+0,03} -0,03	0,62
GER-3101-MP5	30.01.2003	1,26 ^{+0,04} -0,03	1,42 ^{+0,04} -0,04	0,96 ^{+0,03} -0,03	0,17
GER-2502-MP5	25.02.2003	2,91 ^{+0,09} -0,08	3,08 ^{+0,09} -0,08	0,70 ^{+0,02} -0,02	0,68 ^{+0,02} -0,02
GER-2503-MP5	25.03.2003	2,26 ^{+0,07} -0,06	2,52 ^{+0,08} -0,07	0,79 ^{+0,02} -0,02	0,14 ^{+0,004} -0,004
GER-2404-MP5	24.04.2003	1,78 ^{+0,05} -0,05	2,53 ^{+0,08} -0,07	1,07 ^{+0,03} -0,03	2,64
GER-1905-MP5	19.05.2003	2,75 ^{+0,10} -0,09	3,62 ^{+0,14} -0,12	0,47 ^{+0,02} -0,02	-
GER-2105-MP6	21.05.2003	0,40	0,43	0,11	0,65 ^{+0,01} -0,01



Anlage 12: Berechnung der elektr. Leitfähigkeit und des Abdampfrückstandes

Kurzbezeichnung	Datum	TDS	Lf; [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Lf(berechnet)	Abdampfrückstand	
					Lf(gemessen) x 0.7	Lf(berechnet) x 0.7
MP1	22.10.2002	4.616	5.772	7.213	4.040	5.049
MP1	21.11.2002	4.590	5.741	6.924	4.019	4.847
MP1	19.12.2002	4.373	5.499	7.020	3.849	4.914
MP1	30.01.2003	4.456	5.693	7.084	3.985	4.959
MP1	24.02.2003	4.451	5.689	7.240	3.982	5.068
MP1	25.03.2003	4.405	5.637	7.057	3.946	4.940
MP1	24.04.2003	4.365	5.590	6.836	3.913	4.785
MP1	19.05.2003	4.354	5.578	7.175	3.905	5.022
MP2a	22.10.2002	117	177	256	124	179
MP2a	21.11.2002	108	163	206	114	144
MP2a	19.12.2002	117	175	221	122	155
MP2a	30.01.2003	124	190	229	133	160
MP2a	24.02.2003	136	208	273	145	191
MP2a	25.03.2003	129	197	248	138	174
MP2a	24.04.2003	132	203	247	142	173
MP2a	19.05.2003	131	202	269	141	188
MP3	22.10.2002	4.574	5.735	7.244	4.015	5.071
MP3	21.11.2002	4.561	5.712	5.403	3.998	3.782
MP3	19.12.2002	4.361	5.479	6.800	3.835	4.760
MP3	30.01.2003	4.328	5.542	6.778	3.879	4.745
MP3	24.02.2003	4.413	5.642	6.936	3.949	4.855
MP3	25.03.2003	4.337	5.558	6.980	3.891	4.886
MP3	24.04.2003	4.162	5.357	6.744	3.750	4.721
MP3	19.05.2003	4.355	5.582	6.808	3.907	4.765
MP4	19.12.2002	1.317	1.813	2.164	1.269	1.515
MP4	30.01.2003	1.060	1.524	1.739	1.067	1.217
MP4	24.02.2003	1.990	2.732	3.861	1.912	2.703
MP4	25.03.2003	1.712	2.394	2.808	1.676	1.966
MP4	24.04.2003	1.831	2.547	2.999	1.783	2.099
MP4	19.05.2003	2.586	3.476	4.050	2.433	2.835
MP5	22.10.2002	3.467	4.455	5.672	3.119	3.970
MP5	21.11.2002	2.154	2.871	1.920	2.010	1.344
MP5	19.12.2002	1.304	1.793	2.172	1.255	1.521
MP5	30.01.2003	1.071	1.536	1.852	1.075	1.296
MP5	24.02.2003	1.893	2.604	3.143	1.823	2.200
MP5	25.03.2003	1.710	2.383	2.796	1.668	1.957
MP5	24.04.2003	1.859	2.584	3.163	1.809	2.214
MP5	19.05.2003	2.631	3.533	3.928	2.473	2.750
MP6	22.10.2002	3.237	4.187	5.179	2.931	3.625
MP6	21.11.2002	1.813	2.446	2.778	1.712	1.945
MP6	19.12.2002	1.229	1.696	2.026	1.187	1.418
MP6	30.01.2003	900	1.303	1.546	912	1.082
MP6	24.02.2003	1.751	2.423	2.934	1.696	2.054
MP6	25.03.2003	1.549	2.174	2.575	1.522	1.803
MP6	24.04.2003	1.502	2.118	2.457	1.483	1.720
MP6	19.05.2003	2.173	2.969	3.265	2.078	2.286

Anlage 13: Berechnung von HCO_3^- und CO_2 aus K_S -Wert

HCO_3^- [mg/L]						
Datum	MP2a	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6
23.06.2000	-	30,81	-	-	8,54	-
30.07.2000	-	10,68	-	3,66	1,53	-
29.01.2001	11,90	12,20	-	2,14	12,51	-
16.05.2001	10,98	5,80	3,66	10,68	13,12	14,64
26.05.2001	11,29	6,71	3,05	5,19	2,14	11,59
09.06.2001	11,90	7,63	4,88	14,95	3,05	10,07
22.06.2001	12,81	4,27	5,19	4,88	3,36	11,90
06.07.2001	11,59	6,71	4,27	8,24	13,42	6,71
21.07.2001	21,05	4,58	6,10	4,88	7,93	18,00
04.08.2001	16,17	13,42	11,90	5,19	2,44	5,49
17.08.2001	11,29	14,64	14,34	10,37	5,19	4,88
02.09.2001	39,97	13,73	10,68	7,32	3,36	4,27
22.10.2002	13,42	10,68	7,32	-	7,32	9,46
21.11.2002	13,42	6,41	9,15	-	14,34	20,44
19.12.2002	8,24	8,54	10,68	9,76	9,76	11,90
30.01.2003	7,63	6,10	5,19	7,63	5,80	8,54
24.02.2003	8,54	8,54	7,93	12,81	5,80	8,54
25.03.2003	8,24	8,85	7,02	13,12	11,59	13,42
24.04.2003	8,54	7,32	11,90	10,98	8,54	15,86

CO_2 [mg/L]						
Datum	MP2a	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6
23.06.2000	-	80,32	-	-	34,55	-
30.07.2000	-	81,64	-	29,27	34,33	-
29.01.2001	17,82	56,11	-	38,51	46,87	-
16.05.2001	24,20	55,89	59,19	38,29	33,89	14,74
26.05.2001	18,48	65,35	56,99	43,13	38,07	41,81
09.06.2001	23,32	64,69	58,31	42,69	38,73	40,49
22.06.2001	23,10	70,19	59,85	47,97	39,17	33,45
06.07.2001	22,66	53,25	47,09	31,69	50,39	40,71
21.07.2001	27,29	73,05	61,17	42,69	42,47	32,13
04.08.2001	26,85	42,03	75,70	65,57	45,77	32,13
17.08.2001	25,97	24,20	42,91	27,95	23,76	15,62
02.09.2001	23,54	36,97	61,39	51,71	45,77	27,73
22.10.2002	6,16	53,03	47,31	-	33,23	21,34
21.11.2002	4,62	9,90	36,53	-	14,52	5,06
19.12.2002	5,72	31,03	36,31	14,52	13,42	4,62
30.01.2003	3,74	37,41	36,31	15,18	11,22	7,70
24.02.2003	3,74	44,45	44,89	23,54	11,22	7,70
25.03.2003	3,96	47,31	44,45	19,14	20,24	14,30
24.04.2003	4,62	49,95	47,97	24,20	20,02	11,00

Datum	22.10.02	21.11.02	19.12.02	30.01.03	24.02.03	25.03.03	24.04.03	19.05.03
Uhrzeit	12:30	8:30	14:00	11:30	14:45	11:15	10:30	13:45
Durchfluss [l/s]	n.b.	29,16	26,10	-	25,48	26,49	27,71	-
Temperatur [°C]	11,8	11,0	10,5	10,5	10,9	11,1	11,0	11,3
pH-Wert	5,42	6,13	6,00	5,67	5,57	5,99	5,65	5,95
Leitfähigkeit [µS/cm]	5.772	5.741	5.499	5.693	5.689	5.637	5.590	5.578
Redoxpotential [mV]	338	336	305	400	391	385	380	369
O ₂ [mg/L]	-	9,91	9,81	9,11	10,45	10,96	10,42	9,84
O ₂ [%]	-	95,0	91,1	95,7	97,0	102,9	98,1	92,1
TDS [ppm]	4.616	4.590	4.373	4.456	4.451	4.405	4.365	4.354
Fe (ges) [mg/L]	10,98	9,70	12,21	10,67	11,50	9,35	16,17	10,48
Fe(II) [mg/L]	9,21	8,23	9,13	8,97	10,45	6,71	9,76	8,55
K _B -Wert [Einheiten]	241	45,0	141	170	236	215	227	294
K _S -Wert [Einheiten]	35	21	28	20	31	29	24	21
Vorlage [mL]	25	25	25	25	25	25	25	25
M HCl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M NaOH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K _B -Wert [mmol/L]	1,21	0,23	0,71	0,85	1,18	1,08	1,14	1,47
K _S -Wert [mmol/L]	0,18	0,11	0,14	0,10	0,16	0,15	0,12	0,11
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	74,7	56	73,1	113	112	89,6	86,1	77
NO ₃ ⁻ [mg/L]	-	-	17,7	1,33	0,77	1,15	0,44	1,55
NO ₂ ⁻ [mg/L]	-	-	0,037	0,011	0,016	0	0,008	0,011
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	-	-	0,21	11,91	1,13	1,35	0,0775	1,1825
NH ₄ ⁺ [mg/L]	-	-	0,85	0,77	0,99	0,82	1,10	-
Si [mg/L]	39,5	-	60,1	43,1	44,9	40,9	44,2	40,1
Bemerkungen								
Oxi 320 Messgerät defekt	x							
Messflügel vergeben				x				x
WTW Multiline F/SET-3 für O ₂ -Messung								x

Ausreißer

Datum		22.10.02	21.11.02	19.12.02	30.01.03	24.02.03	25.03.03	24.04.03	19.05.03
Uhrzeit		14:35	10:30	15:30	12:50	15:50	12:30	11:40	15:30
Durchfluss	[l/s]	4,85	7,83	26,00	-	15,16	23,44	16,73	-
Temperatur	[°C]	9,6	5,2	2,2	2,8	1,5	6,8	8,9	11,1
pH-Wert		6,81	7,15	6,92	6,23	6,70	6,24	6,21	6,65
Leitfähigkeit	[µS/cm]	177	163	175	190	208	197	203	202
Redoxpotential	[mV]	334	305	312	377	380	400	379	359
O ₂	[mg/L]	-	11,2	12,7	12,1	13,4	12,4	10,9	10,0
O ₂	[%]	-	92,7	91,8	96,2	97,2	105	99	93,1
TDS	[ppm]	117	108,2	117,3	124	136	129	132	131
Fe (ges)	[mg/L]	0,050	0,060	0,060	0,030	0,020	0,030	0,038	0,008
Fe(II)	[mg/L]	0,03	0,04	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01
K _B -Wert	[Einheiten]	28	21	26	17	17	18	21	23
K _S -Wert	[Einheiten]	44	44	27	25	28	27	28	30
Vorlage	[mL]	25	25	25	25	25	25	25	25
M HCl		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M NaOH		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K _B -Wert	[mmol/L]	0,14	0,11	0,13	0,09	0,09	0,09	0,11	0,12
K _S -Wert	[mmol/L]	0,22	0,22	0,135	0,125	0,14	0,135	0,14	0,15
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	55,3	48,9	55,9	60,8	67,9	64	66,2	66,9
NO ₃ ⁻	[mg/L]	2,10	2,60	6,49	3,69	3,65	4,98	4,43	3,54
NO ₂ ⁻	[mg/L]	-	-	0,03	0,01	0,00	0,01	0,03	0,01
PO ₄ ³⁻	[mg/L]	-	-	2,10	0,72	0,19	0,23	0,41	0,08
NH ₄ ⁺	[mg/L]	-	-	0,14	0,06	0,10	0,06	0,03	-
Si	[mg/L]	17,0	-	36,0	18,9	30,2	18,2	18,3	18,7
Bemerkungen									
Oxi 320 Messgerät defekt		x							
Messflügel vergeben					x				x
WTW Multiline F/SET-3 für O ₂ -Messung									x

Datum	22.10.02	21.11.02	19.12.02	30.01.03	24.02.03	25.03.03	24.04.03	19.05.03
Uhrzeit	15:45	12:00	16:20	15:35	16:50	14:10	14:15	17:20
Temperatur [°C]	11,4	10,6	9,0	9,7	10,0	11,0	11,5	11,2
pH-Wert	6,00	6,03	5,74	5,87	5,63	5,58	5,88	5,94
Leitfähigkeit [µS/cm]	5.735	5.712	5.479	5.542	5.642	5.558	5.357	5.582
Redoxpotential [mV]	336	335	337	399	418	396	370	353
O ₂ [mg/L]	-	10,05	10,3	10,45	10,69	11,2	10,73	10,32
O ₂ [%]	-	95,4	94,7	98,9	98,5	105,2	101,4	97,2
TDS [ppm]	4.574	4.561	4.361	4.328	4.413	4.337	4.162	4.355
Fe (ges) [mg/L]	11,9	10,6	12,3	9,24	9,93	10,9	11,6	8,99
Fe(II) [mg/L]	10,5	8,19	7,63	8,23	9,24	9,05	9,16	7,29
K _B -Wert [Einheiten]	215	166	165	165	204	202	218	250
K _S -Wert [Einheiten]	24	30	35	17	26	23	39	35
Vorlage [mL]	25	25	25	25	25	25	25	25
M HCl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M NaOH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K _B -Wert [mmol/L]	1,08	0,83	0,83	0,83	1,02	1,01	1,09	1,25
K _S -Wert [mmol/L]	0,12	0,15	0,18	0,09	0,13	0,12	0,20	0,18
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	69,1	41,0	59,4	95,0	93,7	156	149	147
NO ₃ ⁻ [mg/L]	2,60	-	20,5	2,66	1,33	0,89	0,22	<0,5
NO ₂ ⁻ [mg/L]	-	-	0,01	0,02	0,01	0,02	0	0,01
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	-	-	0,08	0,72	0,16	0,11	0,05	0,04
NH ₄ ⁺ [mg/L]	-	-	0,81	0,63	0,96	2,34	0,89	0,66
Si [mg/L]	39,4	-	101	44,2	48,9	41,8	43,3	41,2
Bemerkungen:								
Oxi 320 Messgerät defek	x							
WTW Multiline F/SET-3 für O ₂ -Messung								x

Ausreißer

Anlage 14 c: physikochemische Vor-Ort-Parameter der Messstelle MP3

Datum	22.10.02	21.11.02	19.12.02	30.01.03	25.02.03	25.03.03	24.04.03	19.05.03
Uhrzeit	16:30	13:45	11:55	13:50	12:15	15:00	15:15	18:10
Temperatur [°C]	11,2	7,8	4,3	4,3	4,9	9,5	12,6	11,2
pH-Wert	6,15	6,18	6,49	6,1	5,94	5,95	6,15	6,12
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	4.265	2.897	1.813	1.524	2.732	2.394	2.547	3.476
Redoxpotential [mV]	317	315	308	401	397	395	369	357
O ₂ [mg/L]	-	-	12,60	11,95	12,55	11,76	11,90	10,17
O ₂ [%]	-	-	98,5	97,7	101,2	105,8	113,8	96,1
TDS [ppm]	3.300	2.165	1.317	1.060	1.990	1.712	1.831	2.586
Fe (ges) [mg/L]	-	-	2,31	1,77	3,87	2,54	2,66	3,97
Fe(II) [mg/L]	-	-	2,10	1,54	3,24	2,10	1,98	3,10
K _B -Wert [Einheiten]	-	-	66	69	107	87	110	131
K _S -Wert [Einheiten]	-	-	32	25	42	43	36	32
Vorlage [mL]	-	-	25	25	25	25	25	25
M HCl	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M NaOH	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K _B -Wert [mmol/L]	-	-	0,33	0,35	0,54	0,44	0,55	0,66
K _S -Wert [mmol/L]	-	-	0,16	0,13	0,21	0,22	0,18	0,16
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	-	-	70,3	69,0	84,0	108,0	68,8	82,1
NO ₃ ⁻ [mg/L]	-	-	7,82	3,98	2,10	2,66	2,66	1,66
NO ₂ ⁻ [mg/L]	-	-	0,024	0,008	0,002	0,000	0	0,011
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	-	-	0,13	0,22	1,77	0,17	0,06	0,06
NH ₄ ⁺ [mg/L]	-	-	0,59	0,15	0,63	0,43	2,85	0,74
Si [mg/L]	-	-	40,9	31,2	26,4	30,5	27,1	28,7
Bemerkungen:								
Oxi 320 Messgerät defekt	x							
WTW Multiline F/SET-3 für O ₂ -Messung								x

Ausreißer

Anlage 14 d: physikochemische Vor-Ort-Parameter der Messstelle MP4

Datum	22.10.02	21.11.02	19.12.02	31.01.03	25.02.03	25.03.03	24.04.03	19.05.03
Uhrzeit	16:45	13:15	11:30	8:55	8:15	15:30	16:00	18:30
Durchfluss [l/s]	-	-	44,42	-	33,47	34,18	29,42	-
Temperatur [°C]	11,1	6,7	3,9	2,3	3,6	9,7	13,3	11,9
pH-Wert	6,04	6,00	6,69	6,63	5,67	6,03	6,11	5,97
Leitfähigkeit [µS/cm]	4.455	2.871	1.793	1.536	2.604	2.383	2.584	3.533
Redoxpotential [mV]	324	347	307	356	418	386	368	376
O ₂ [mg/L]	-	10,81	12,12	12	12,64	11,77	12,09	10,47
O ₂ [%]	-	91,7	93,8	98	97,1	107,6	113,9	98,5
TDS [ppm]	3.467	2.154	1.304	1.071	1.893	1.710	1.859	2.631
Fe (ges) [mg/L]	5,11	2,80	3,71	1,42	3,08	2,52	2,53	3,62
Fe(II) [mg/L]	4,97	2,24	1,89	1,26	2,91	2,26	1,78	2,75
K _B -Wert [Einheiten]	151	66	61	51	51	92	91	135
K _S -Wert [Einheiten]	24	47	32	19	19	38	28	35
Vorlage [mL]	25	25	25	25	25	25	25	25
M HCl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M NaOH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K _B -Wert [mmol/L]	0,76	0,33	0,31	0,26	0,26	0,46	0,46	0,68
K _S -Wert [mmol/L]	0,12	0,24	0,16	0,10	0,10	0,19	0,14	0,18
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	88,4	35,9	64,9	74,7	85,9	71,0	71,0	73,0
NO ₃ ⁻ [mg/L]	<0,5	0,80	16,2	2,10	2,66	2,88	2,99	1,99
NO ₂ ⁻ [mg/L]	-	-	0,030	0	0,005	0,007	0,015	0,013
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	-	-	1,05	0,96	0,70	0,79	1,07	0,47
NH ₄ ⁺ [mg/L]	-	-	0,62	0,17	0,68	0,14	2,64	-
Si [mg/L]	32,2	-	35,2	25,8	28,7	35,7	26,8	31,9
Bemerkungen:								
Oxi 320 Messgerät defek	x							
Messflügel vergeben				x				x
WTW Multiline F/SET-3 für O ₂ -Messung								x
Ausreißer								

Anlage 14 e: physikochemische Vor-Ort-Parameter der Messstelle MP5

Datum	22.10.02	21.11.02	20.12.02	30.01.03	25.02.03	25.03.03	24.04.03	21.05.03
Uhrzeit	17:20	14:30	9:40	8:45	9:15	16:15	16:45	14:55
Temperatur [°C]	10,5	5,1	2,5	3,6	2,3	9,4	12,5	12
pH-Wert	6,51	6,35	7,41	5,95	5,99	6,15	6,39	6,36
Leitfähigkeit [µS/cm]	4.187	2.446	1.696	1.303	2.423	2.174	2.118	2.969
Redoxpotential [mV]	367	348	292	417	392	402	366	394
O ₂ [mg/L]	-	10,80	12,94	11,7	12,5	11,68	11,17	10,45
O ₂ [%]	-	87,6	96,9	92,8	93,6	102,9	107,2	98,9
TDS [ppm]	3.237	1.813	1.229	900	1.751	1.549	1.502	2.173
Fe (ges) [mg/L]	1,91	0,82	1,05	0,75	1,62	1,12	0,39	0,43
Fe(II) [mg/L]	0,51	0,10	0,90	0,63	1,37	0,97	0,37	0,40
K _B -Wert [Einheiten]	97	23	21	35	35	65	50	68
K _S -Wert [Einheiten]	31	67	39	28	28	44	52	54
Vorlage [mL]	25	25	25	25	25	25	25	25
M HCl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M NaOH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K _B -Wert [mmol/L]	0,49	0,12	0,11	0,18	0,18	0,33	0,25	0,34
K _S -Wert [mmol/L]	0,16	0,34	0,20	0,14	0,14	0,22	0,26	0,27
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	64,9	49,4	61,2	79,5	98,6	84,5	78,0	80,0
NO ₃ ⁻ [mg/L]	<0.5	0,80	11,4	4,57	2,32	3,87	5,20	1,77
NO ₂ ⁻ [mg/L]	-	-	0,03	0,00	0,00	0,01	0,06	0,02
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	-	-	0,81	0,20	0,12	0,10	0,18	0,11
NH ₄ ⁺ [mg/L]	-	-	0,44	0,25	1,93	0,73	0,53	0,51
Si [mg/L]	27,2	-	49,0	23,8	26,8	25,9	25,1	25,2
Bemerkungen:								
Oxi 320 Messgerät defek	x							
WTW Multiline F/SET-3 für O ₂ -Messung								x

Ausreißer

Anlage 14 f: physikochemische Vor-Ort-Parameter der Messstelle MP6

Anlage 15: Fluoridbestimmung

Messpunkt	Datum	Meßwert x_n [mV]	Konz. [mg/L]	n
MP1	22.10.2002	84,6	4,24	1
MP1	21.11.2002	85,1	4,16	1
MP1	19.12.2002	85,2	4,14	1
MP1	30.01.2003	76,3	5,88	1
MP1	24.02.2003	76,1	5,92	1
MP1	25.03.2003	75,4	6,09	1
MP1	24.04.2003	75,0	6,64	3
MP1	19.05.2003	79,6	5,71	4
MP2a	22.10.2002	69,0	1,16	2
MP2a	21.11.2002	71,8	1,05	2
MP2a	19.12.2002	71,8	1,05	2
MP2a	30.01.2003	67,1	1,25	2
MP2a	24.02.2003	88,5	0,56	2
MP2a	25.03.2003	82,7	0,70	2
MP2a	24.04.2003	125,4	0,91	3
MP2a	19.05.2003	125,5	0,91	4
MP3	22.10.2002	85,9	4,03	1
MP3	21.11.2002	91,0	3,30	1
MP3	19.12.2002	86,6	3,92	1
MP3	30.01.2003	76,5	5,83	1
MP3	24.02.2003	74,0	6,44	1
MP3	25.03.2003	75,6	6,04	1
MP3	24.04.2003	76,6	6,23	3
MP3	19.05.2003	79,1	5,83	4
MP4	19.12.2002	101,5	2,18	1
MP4	30.01.2003	97,1	2,59	1
MP4	25.02.2003	83,8	4,38	1
MP4	25.03.2003	87,0	3,86	1
MP4	24.04.2003	86,6	4,21	3
MP4	19.05.2003	83,6	4,87	4
MP5	22.10.2002	53,4	2,09	2
MP5	21.11.2002	74,5	0,95	2
MP5	19.12.2002	90,5	0,52	2
MP5	31.01.2003	83,1	0,68	2
MP5	25.02.2003	75,5	0,91	2
MP5	25.03.2003	66,0	1,30	2
MP5	24.04.2003	86,8	4,17	3
MP5	19.05.2003	83,0	4,99	4
MP6	22.10.2002	59,0	1,70	2
MP6	21.11.2002	59,5	1,66	2
MP6	20.12.2002	70,7	1,09	2
MP6	30.01.2003	77,0	0,86	2
MP6	25.02.2003	49,0	2,47	2
MP6	25.03.2003	43,1	3,08	2
MP6	24.04.2003	92,8	3,30	3
MP6	19.05.2003	86,5	4,33	4

Kalibrierung

Konz.[mg F- / L]	Meßwert x_1 [mV]	Meßwert x_2 [mV]	Meßwert x_3 [mV]	Meßwert x_4 [mV]
0,05	191,7	147,8	196,6	196,2
0,1	179,5	133,2	181,3	182,4
1	121,9	75,1	123,9	124,0
10	62,5	10,8	64,2	65,0

0,05 mg/L wurde für die Berechnung der Kalibrationsfunktion nicht mitverwendet, da der Gehalt der Proben nicht in diesem Bereich lag - zu hoher Fehler

Anlage 16: Analysenergebnisse der Ionenchromatographie

Mess- punkt	Datum	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
MP1	22.10.2002	801	54,1	<0,05	253	3,6	1.887	n.b.	74,7
MP1	21.11.2002	691	60,0	0,16	250	2,8	1.769	n.b.	55,6
MP1	19.12.2002	675	59,2	0,20	245	2,6	1.782	n.b.	73,1
MP1	30.01.2003	690	65,8	0,20	248	2,8	1.774	n.b.	113
MP1	24.02.2003	690	67,7	0,21	252	2,9	1.805	n.b.	112
MP1	25.03.2003	665	60,8	0,19	249	2,0	1.711	<0,5	79,9
MP1	24.04.2003	653	59,0	0,20	243	2,6	1.694	<0,5	69,6
MP1	19.05.2003	641	54,8	0,35	235	3,3	1.621	<0,5	80,0
MP2a	22.10.2002	15,8	3,9	<0,05	6,8	0,7	7,6	2,1	55,3
MP2a	21.11.2002	16,1	4,0	<0,05	6,6	1,2	8,6	2,6	48,9
MP2a	19.12.2002	17,8	4,2	<0,05	6,3	0,7	8,4	3,9	55,9
MP2a	30.01.2003	18,5	4,3	<0,05	6,3	0,9	7,6	4,0	60,8
MP2a	24.02.2003	19,9	4,7	<0,05	6,7	0,7	8,4	4,0	67,9
MP2a	25.03.2003	19,7	4,5	<0,05	6,5	0,7	6,8	3,5	64,4
MP2a	24.04.2003	20,2	4,6	<0,05	6,8	1,1	7,2	4,2	67,1
MP2a	19.05.2003	20,3	4,9	<0,05	7,2	0,8	7,2	2,7	66,6
MP3	22.10.2002	710	65,8	0,23	255	3,5	1.860	2,6	69,1
MP3	21.11.2002	520	49,6	0,17	187	2,6	1.355	n.b.	41,0
MP3	19.12.2002	665	57,2	0,18	238	2,8	1.492	n.b.	59,4
MP3	30.01.2003	645	57,4	0,16	232	3,0	1.712	n.b.	95,0
MP3	24.02.2003	687	63,4	0,20	249	2,9	1.762	n.b.	93,7
MP3	25.03.2003	676	65,4	0,17	246	2,9	1.674	<0,5	81,9
MP3	24.04.2003	662	58,1	0,15	237	2,1	1.611	<0,5	83,0
MP3	19.05.2003	665	57,0	0,36	241	3,7	1.691	<0,5	70,7
MP4	19.12.2002	204	21,9	0,10	72	4,0	585	2,6	70,3
MP4	30.01.2003	165	18,5	0,10	56	2,2	397	3,0	68,5
MP4	24.02.2003	309	31,6	0,24	108	4,3	775	3,0	83,8
MP4	25.03.2003	272	27,9	0,17	94	3,7	680	2,8	69,0
MP4	24.04.2003	291	31,3	0,17	103	3,5	732	2,6	67,1
MP4	19.05.2003	400	36,7	0,20	141	2,7	652	0,9	69,9
MP5	22.10.2002	549	49,3	0,14	209	1,8	1.390	<0,5	65,6
MP5	21.11.2002	190	16,4	<0,05	65	1,0	466	0,8	35,9
MP5	19.12.2002	208	19,6	0,07	75	1,4	511	2,6	64,9
MP5	30.01.2003	180	16,8	<0,05	60	1,4	405	3,0	74,7
MP5	24.02.2003	300	27,6	0,07	107	1,5	743	2,7	85,9
MP5	25.03.2003	278	27,3	0,09	97	1,6	658	n.b.	71,3
MP5	24.04.2003	296	31,7	0,13	112	1,6	739	n.b.	70,5
MP5	19.05.2003	394	36,3	0,22	73	2,8	1.041	n.b.	72,8
MP6	22.10.2002	502	51,0	0,30	161	6,4	1.309	<0,5	62,8
MP6	21.11.2002	269	27,4	0,19	94	4,6	636	0,8	49,4
MP6	19.12.2002	195	21,7	0,15	68	2,2	480	3,0	61,2
MP6	30.01.2003	143	17,4	0,07	49	2,2	328	3,2	74,0
MP6	24.02.2003	280	30,5	0,18	97	2,1	683	3,3	87,9
MP6	25.03.2003	245	26,8	2,60	86	2,6	543	2,4	75,2
MP6	24.04.2003	240	27,0	0,13	84	2,2	524	2,8	78,4
MP6	19.05.2003	326	30,4	0,19	60	3,1	771	<0,5	80,4

Anlage 18: Ergebnisse der Ionenchromatographie und der Komplexometrie

Messpunkt	Datum	Calcium		Magnesium		Chlorid	
		Ionenchromatographie	Komplexometrie	Ionenchromatographie	Komplexometrie	Ionenchromatographie	Komplexometrie
MP1	22.10.2002	801	762	54,1	72,9	1.887	1.840
MP1	21.11.2002	691	721	60,0	68,1	1.769	1.790
MP1	19.12.2002	675	725	59,2	92,4	1.782	1.771
MP1	30.01.2003	690	778	65,8	53,5	1.774	1.775
MP1	24.02.2003	690	782	67,7	65,6	1.805	1.813
MP1	25.03.2003	665	701	60,8	109	1.711	1.771
MP1	24.04.2003	653	699	59,0	65,6	1.694	1.756
MP1	19.05.2003	641	765	54,8	116	1.621	1.749
MP2a	22.10.2002	15,8	24,0	3,9	9,7	7,6	11,7
MP2a	21.11.2002	16,1	20,0	4,0	4,9	8,6	8,2
MP2a	19.12.2002	17,8	22,0	4,2	4,9	8,4	10,0
MP2a	30.01.2003	18,5	22,0	4,3	7,3	7,6	4,8
MP2a	24.02.2003	19,9	24,0	4,7	9,7	8,4	11,7
MP2a	25.03.2003	19,7	24,0	4,5	4,9	6,8	16,8
MP2a	24.04.2003	20,2	20,0	4,6	6,1	7,2	13,4
MP2a	19.05.2003	20,3	24,0	4,9	12,6	7,2	3,7
MP3	22.10.2002	710	736	65,8	85,1	1.860	1.850
MP3	21.11.2002	520	553	49,6	58,3	1.355	1.409
MP3	19.12.2002	665	717	57,2	60,8	1.492	1.761
MP3	30.01.2003	645	713	57,4	63,2	1.712	1.732
MP3	24.02.2003	687	705	63,4	70,5	1.762	1.768
MP3	25.03.2003	676	685	65,4	89,9	1.674	1.749
MP3	24.04.2003	662	665	58,1	87,5	1.611	1.686
MP3	19.05.2003	665	694	57,0	71,0	1.691	1.705
MP4	19.12.2002	204	212	21,9	36,5	585	507
MP4	30.01.2003	165	176	18,5	21,9	397	408
MP4	24.02.2003	309	322	31,6	187	775	789
MP4	25.03.2003	272	290	27,9	31,6	680	665
MP4	24.04.2003	291	313	31,3	29,2	732	742
MP4	19.05.2003	400	420	36,7	40,8	652	1.012
MP5	22.10.2002	549	565	49,3	80,2	1.390	1.415
MP5	21.11.2002	190	196	16,4	18,5	466	471
MP5	19.12.2002	208	216	19,6	22,4	511	514
MP5	30.01.2003	180	178	16,8	18,5	405	409
MP5	24.02.2003	300	311	27,6	35,0	743	756
MP5	25.03.2003	278	285	27,3	29,2	658	677
MP5	24.04.2003	296	305	31,7	35,0	739	739
MP5	19.05.2003	394	426	36,3	44,7	1.041	1.015
MP6	22.10.2002	502	537	51,0	58,3	1.309	1.331
MP6	21.11.2002	269	289	27,4	29,2	636	693
MP6	19.12.2002	195	208	21,7	24,3	480	485
MP6	30.01.2003	143	152	17,4	29,2	328	335
MP6	24.02.2003	280	289	30,5	48,6	683	691
MP6	25.03.2003	245	253	26,8	41,3	543	608
MP6	24.04.2003	240	250	27,0	34,0	524	591
MP6	19.05.2003	326	359	30,4	32,1	771	830

Anlage 19 a: Kationenverhältnisse der Messstelle MP2a, MP1, MP3

Messpunkt	Datum	Na; mg/L	K; mg/L	Ca; mg/L	Mg; mg/L	Ca:Mg	Na:K
MP2a	15.07.1999	8	1	22	5	4 : 1	8 : 1
MP2a	26.05.2001	8,8	1,0	34	6	6 : 1	9 : 1
MP2a	09.06.2001	8,6	< 0,5	40	6	7 : 1	<17 : 1
MP2a	22.06.2001	8,4	0,9	31	6	6 : 1	9 : 1
MP2a	06.07.2001	9,2	0,8	37	6	6 : 1	12 : 1
MP2a	21.07.2001	15	< 0,5	58	10	6 : 1	<30 : 1
MP2a	04.08.2001	8,9	1,1	31	5	6 : 1	8 : 1
MP2a	17.08.2001	20	< 0,5	98	13	8 : 1	<40 : 1
MP2a	02.09.2001	11,1	1,0	35	5	7 : 1	11 : 1
MP2a	22.10.2002	6,8	0,7	24	9,7	2 : 1	10 : 1
MP2a	21.11.2002	6,6	1,2	20	4,9	4 : 1	6 : 1
MP2a	19.12.2002	6,3	0,7	22	4,9	5 : 1	9 : 1
MP2a	30.01.2003	6,3	0,9	22	7,3	3 : 1	7 : 1
MP2a	24.02.2003	6,7	0,7	24	9,7	2 : 1	10 : 1
MP2a	25.03.2003	6,5	0,7	24	4,9	5 : 1	9 : 1
MP2a	24.04.2003	6,8	1,1	20	6,1	3 : 1	6 : 1
MP2a	19.05.2003	7,2	0,8	24	4,9	5 : 1	9 : 1
MP1	05.10.1999	203	18	548	59	9 : 1	11 : 1
MP1	26.05.2001	296	< 10,0	926	88	11 : 1	<30 : 1
MP1	09.06.2001	259	< 10,0	881	76	12 : 1	<26 : 1
MP1	22.06.2001	288	< 10,0	962	86	11 : 1	<29 : 1
MP1	06.07.2001	264	< 10,0	939	82	11 : 1	<26 : 1
MP1	21.07.2001	488	10,3	1681	151	11 : 1	47 : 1
MP1	04.08.2001	280	< 10,0	917	81	11 : 1	<28 : 1
MP1	17.08.2001	477	10,4	1748	149	12 : 1	46 : 1
MP1	02.09.2001	250	< 10,0	837	74	11 : 1	<25 : 1
MP1	22.10.2002	253	3,6	762	73	10 : 1	70 : 1
MP1	21.11.2002	250	2,8	721	68	11 : 1	89 : 1
MP1	19.12.2002	245	2,6	725	92	8 : 1	94 : 1
MP1	30.01.2003	248	2,8	778	53	15 : 1	89 : 1
MP1	24.02.2003	252	2,9	782	66	12 : 1	87 : 1
MP1	25.03.2003	249	2	701	109	6 : 1	125 : 1
MP1	24.04.2003	243	2,6	699	66	11 : 1	93 : 1
MP1	19.05.2003	235	3,3	765	116	7 : 1	71 : 1
MP3	26.05.2001	293	< 10,0	936	88	11 : 1	<29 : 1
MP3	09.06.2001	286	< 10,0	977	86	11 : 1	<29 : 1
MP3	22.06.2001	302	< 10,0	976	85	12 : 1	<30 : 1
MP3	06.07.2001	264	< 10,0	963	84	12 : 1	<26 : 1
MP3	21.07.2001	538	10,1	1760	162	11 : 1	53 : 1
MP3	04.08.2001	279	< (8)	924	79	12 : 1	<35 : 1
MP3	17.08.2001	545	16,4	1864	159	12 : 1	33 : 1
MP3	02.09.2001	248	< (7)	852	74	12 : 1	<35 : 1
MP3	22.10.2002	255	3,5	736	85	9 : 1	73 : 1
MP3	21.11.2002	187	2,6	553	58	9 : 1	72 : 1
MP3	19.12.2002	238	2,8	717	61	12 : 1	85 : 1
MP3	30.01.2003	232	3	713	63	11 : 1	77 : 1
MP3	24.02.2003	249	2,9	705	71	10 : 1	86 : 1
MP3	25.03.2003	246	2,9	685	90	8 : 1	85 : 1
MP3	24.04.2003	237	2,1	665	88	8 : 1	113 : 1
MP3	19.05.2003	241	3,7	694	71	10 : 1	65 : 1

Anlage 19 b: Kationenverhältnisse der Messstelle MP4, MP5, MP6

Messpunkt	Datum	Na; mg/L	K; mg/L	Ca; mg/L	Mg; mg/L	Ca:Mg	Na:K
MP4	26.05.2001	225	< 10,0	774	70	11 : 1	<23 : 1
MP4	09.06.2001	214	11,5	868	70	12 : 1	19 : 1
MP4	22.06.2001	247	< 10,0	867	74	12 : 1	<25 : 1
MP4	06.07.2001	239	< 10,0	891	75	12 : 1	<24 : 1
MP4	21.07.2001	323	< 10,0	1.208	104	12 : 1	<32 : 1
MP4	04.08.2001	251	< 10,0	826	72	12 : 1	<25 : 1
MP4	17.08.2001	532	14,4	1.838	163	11 : 1	37 : 1
MP4	02.09.2001	233	< 10,0	809	72	11 : 1	<23 : 1
MP4	19.12.2002	72	4,0	212	36	6 : 1	18 : 1
MP4	30.01.2003	56	2,2	176	22	8 : 1	26 : 1
MP4	25.02.2003	108	4,3	322	32	10 : 1	25 : 1
MP4	25.03.2003	94	3,7	290	32	9 : 1	25 : 1
MP4	24.04.2003	103	3,5	313	29	11 : 1	29 : 1
MP4	19.05.2003	141	2,7	420	41	10 : 1	52 : 1
MP5	26.05.2001	211	< 10,0	742	67	11 : 1	<21 : 1
MP5	09.06.2001	216	< 10,0	798	69	12 : 1	<22 : 1
MP5	22.06.2001	244	< 10,0	867	75	12 : 1	<24 : 1
MP5	06.07.2001	227	< 10,0	873	72	12 : 1	<23 : 1
MP5	21.07.2001	350	< 10,0	1.326	110	12 : 1	<35 : 1
MP5	04.08.2001	243	< 10,0	842	73	12 : 1	<24 : 1
MP5	17.08.2001	459	10,6	1.579	145	11 : 1	43 : 1
MP5	02.09.2001	240	< (8)	820	71	11 : 1	<30 : 1
MP5	22.10.2002	209	1,8	565	80	7 : 1	116 : 1
MP5	21.11.2002	65	1,0	196	19	11 : 1	65 : 1
MP5	19.12.2002	75	1,4	216	22	10 : 1	54 : 1
MP5	31.01.2003	60	1,4	178	19	10 : 1	43 : 1
MP5	25.02.2003	107	1,5	311	35	9 : 1	71 : 1
MP5	25.03.2003	97	1,6	285	29	10 : 1	61 : 1
MP5	24.04.2003	112	1,6	305	35	9 : 1	70 : 1
MP5	19.05.2003	73	2,8	426	45	10 : 1	26 : 1
MP6	26.05.2001	191	< 10,0	697	63	11 : 1	<19 : 1
MP6	09.06.2001	197	< 10,0	759	64	12 : 1	<19 : 1
MP6	22.06.2001	203	< 10,0	796	67	12 : 1	<20 : 1
MP6	06.07.2001	219	< 10,0	867	74	12 : 1	<22 : 1
MP6	21.07.2001	159	< (8)	563	48	12 : 1	<20 : 1
MP6	05.08.2001	217	< 10,0	737	63	12 : 1	<22 : 1
MP6	17.08.2001	491	12,3	1.714	150	11 : 1	40 : 1
MP6	02.09.2001	222	< 10,0	764	66	12 : 1	<22 : 1
MP6	22.10.2002	161	6,4	537	58	9 : 1	25 : 1
MP6	21.11.2002	94	4,6	289	29	10 : 1	20 : 1
MP6	20.12.2002	68	2,2	208	24	9 : 1	31 : 1
MP6	30.01.2003	49	2,2	152	29	5 : 1	22 : 1
MP6	25.02.2003	97	2,1	289	49	6 : 1	46 : 1
MP6	25.03.2003	86	2,6	253	41	6 : 1	33 : 1
MP6	24.04.2003	84	2,2	250	34	7 : 1	38 : 1
MP6	21.05.2003	60	3,1	359	32	11 : 1	19 : 1

Messpunkt	Datum	Fe(ges) filtriert	Fe(II) filtriert	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Summe		Anionen/ Kationen	IB- Fehler(F2) DVWK	IB- Fehler(F1*2) DVWK aus Phreeqc	Differenz (F1*2) - F2
														Anionen	Kationen				
[mmol(eq)/L]																			
MP1	22.10.02	0,39	0,33	11,01	0,09	38,0	5,99	0,18	51,9	1,55	n.b.	n.b.	n.b.	53,6	55,8	1,0	1,0	3,3	2,3
MP1	21.11.02	0,35	0,29	10,88	0,07	36,0	5,60	0,11	50,5	1,16	n.b.	n.b.	n.b.	51,8	53,2	1,0	0,7	1,9	1,3
MP1	19.12.02	0,44	0,33	10,66	0,07	36,2	7,59	0,14	50,0	1,52	0,29	0,001	0,05	51,9	55,3	0,9	1,6	5,6	4,0
MP1	30.01.03	0,38	0,32	10,79	0,07	38,8	4,40	0,10	50,1	2,35	0,02	0,000	0,04	52,5	54,8	1,0	1,1	3,1	2,0
MP1	24.02.03	0,41	0,37	10,96	0,07	39,0	5,40	0,16	51,1	2,33	0,01	0,000	0,06	53,6	56,3	1,0	1,2	4,0	2,8
MP1	25.03.03	0,33	0,24	10,83	0,05	35,0	8,99	0,15	50,0	1,86	0,02	0,000	0,05	52,0	55,5	0,9	1,6	2,8	1,1
MP1	24.04.03	0,58	0,35	10,57	0,07	35,0	5,80	0,12	49,5	1,79	0,01	0,000	0,06	51,4	52,4	1,0	0,5	-0,3	-0,8
MP1	19.05.03	0,38	0,31	10,22	0,08	38,2	9,51	0,11	49,3	1,60	0,02	0,000	n.b.	51,0	58,7	0,9	3,5	10,6	7,1
MP2a	22.10.02	0,00	0,00	0,30	0,02	1,20	0,80	0,22	0,33	1,15	n.b.	n.b.	n.b.	1,7	2,3	0,7	7,7	26,5	18,8
MP2a	21.11.02	0,00	0,00	0,29	0,03	1,00	0,40	0,22	0,23	1,02	n.b.	n.b.	n.b.	1,5	1,7	0,9	3,9	10,7	6,7
MP2a	19.12.02	0,00	0,00	0,27	0,02	1,10	0,40	0,14	0,28	1,16	0,10	0,001	0,01	1,7	1,8	0,9	1,7	3,9	2,2
MP2a	30.01.03	0,00	0,00	0,27	0,02	1,10	0,60	0,13	0,14	1,26	0,06	0,000	0,00	1,6	2,0	0,8	5,8	19,7	13,9
MP2a	24.02.03	0,00	0,00	0,29	0,02	1,20	0,80	0,14	0,33	1,41	0,06	0,000	0,01	1,9	2,3	0,8	4,4	16,7	12,3
MP2a	25.03.03	0,00	0,00	0,28	0,02	1,10	0,40	0,14	0,47	1,31	0,08	0,000	0,00	2,0	1,8	1,1	-2,6	-7,4	-4,7
MP2a	24.04.03	0,00	0,00	0,30	0,03	1,00	0,50	0,14	0,38	1,38	0,07	0,001	0,00	2,0	1,8	1,1	-1,8	-10,7	-8,8
MP2a	19.05.03	0,00	0,00	0,31	0,02	1,20	1,04	0,15	0,10	1,39	0,06	0,000	n.b.	1,7	2,6	0,7	10,2	10,5	0,3
MP3	22.10.02	0,43	0,38	11,09	0,09	37,4	6,99	0,12	52,2	1,44	n.b.	n.b.	n.b.	53,7	56,4	1,0	1,2	2,8	1,6
MP3	21.11.02	0,38	0,29	8,13	0,07	27,6	4,80	0,15	39,7	0,85	n.b.	n.b.	n.b.	40,7	41,3	1,0	0,3	0,4	0,1
MP3	19.12.02	0,44	0,27	10,35	0,07	35,8	5,00	0,18	49,7	1,24	0,33	0,000	0,05	51,4	52,0	1,0	0,3	0,2	0,0
MP3	30.01.03	0,33	0,29	10,09	0,08	35,6	5,20	0,09	48,8	1,98	0,04	0,000	0,04	50,9	51,6	1,0	0,3	0,3	0,0
MP3	24.02.03	0,36	0,33	10,83	0,07	35,8	5,80	0,13	49,9	1,95	0,02	0,000	0,05	52,0	53,2	1,0	0,6	0,3	-0,3
MP3	25.03.03	0,39	0,32	10,70	0,07	34,2	7,39	0,12	49,3	3,24	0,01	0,000	0,13	52,7	53,2	1,0	0,2	0,0	-0,3
MP3	24.04.03	0,41	0,33	10,31	0,05	33,2	7,19	0,20	47,5	3,10	0,00	0,000	0,05	50,8	51,5	1,0	0,3	0,3	-0,1
MP3	19.05.03	0,32	0,26	10,48	0,09	34,6	5,83	0,18	48,1	3,06	n.b.	0,000	0,04	51,3	51,7	1,0	0,2	-0,3	-0,4
MP4	19.12.02	0,08	0,08	3,13	0,10	10,6	3,00	0,16	14,3	1,46	0,13	0,001	0,03	16,1	17,0	0,9	1,5	4,9	3,5
MP4	30.01.03	0,06	0,06	2,45	0,06	8,80	1,80	0,13	11,5	1,44	0,06	0,000	0,01	13,1	13,2	1,0	0,2	0,2	0,0
MP4	24.02.03	0,14	0,12	4,70	0,11	16,2	15,4	0,21	22,2	1,75	0,03	0,000	0,04	24,2	36,7	0,7	10,2	-3,4	-13,6
MP4	25.03.03	0,09	0,08	4,09	0,09	14,2	2,60	0,22	18,8	2,25	0,04	0,000	0,02	21,3	21,2	1,0	-0,1	-0,3	-0,2
MP4	24.04.03	0,10	0,07	4,48	0,09	15,6	2,40	0,18	20,9	1,43	0,04	0,000	0,16	22,6	22,9	1,0	0,3	0,3	-0,1
MP4	19.05.03	0,14	0,11	6,13	0,07	21,0	3,36	0,16	28,5	1,71	0,03	0,000	0,04	30,4	30,8	1,0	0,3	0,1	-0,2

Anlage 20 a : Ionenbilanzen der Messstellen MP1, MP2a, MP3

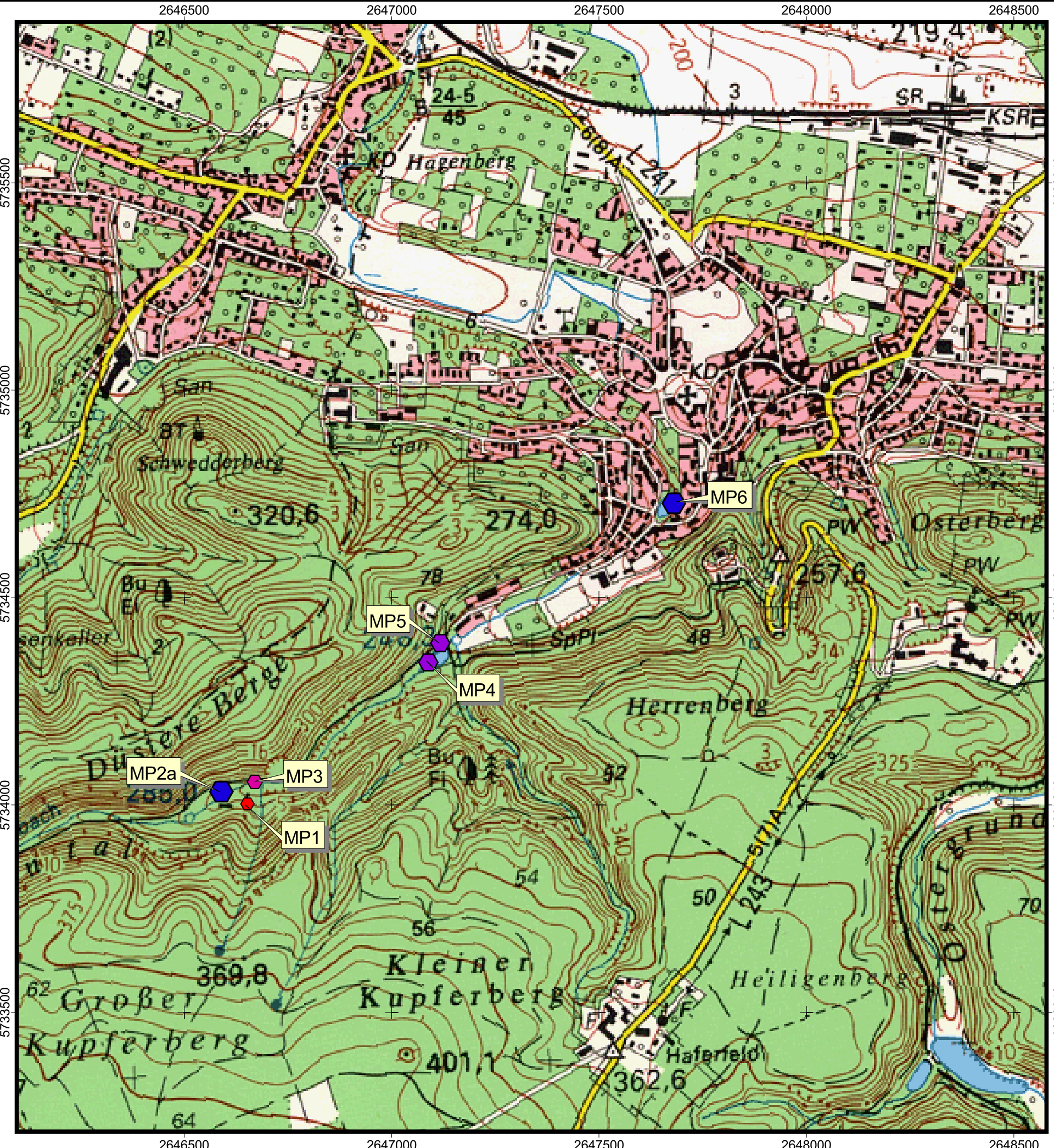
Messpunkt	Datum	Fe(ges) filtriert	Fe(II) filtriert	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Summe		Anionen/ Kationen	IB- Fehler(F2) DVWK	IB- Fehler(F1*2) DVWK aus Phreeqc	Differenz (F1*2) - F2	
														Anionen	Kationen					
														[mmol(eq)/L]						
MP5	22.10.02	0,18	0,18	9,09	0,05	28,2	6,59	0,12	39,9	1,84	n.b.	n.b.	n.b.	41,9	44,3	0,9	1,4	-0,8	-2,2	
MP5	21.11.02	0,10	0,08	2,83	0,03	9,40	2,60	0,24	13,3	0,75	n.b.	n.b.	n.b.	14,3	15,0	0,9	1,3	-0,3	-1,6	
MP5	19.12.02	0,13	0,07	3,28	0,04	10,6	3,00	0,16	14,5	1,35	0,26	0,001	0,03	16,3	17,1	0,9	1,3	-1,3	-2,6	
MP5	30.01.03	0,05	0,05	2,60	0,04	8,80	3,60	0,10	11,5	1,55	0,03	0,000	0,01	13,2	15,1	0,9	3,4	-1,1	-4,5	
MP5	24.02.03	0,11	0,10	4,65	0,04	15,6	4,00	0,10	21,3	1,79	0,04	0,000	0,04	23,2	24,5	0,9	1,4	-0,1	-1,4	
MP5	25.03.03	0,09	0,08	4,22	0,04	14,2	3,00	0,19	19,1	1,48	0,05	0,000	0,01	20,8	21,6	1,0	1,0	0,7	-0,3	
MP5	24.04.03	0,09	0,06	4,87	0,04	16,2	4,60	0,14	20,8	1,48	0,05	0,000	0,15	22,5	26,0	0,9	3,6	2,3	-1,3	
MP5	19.05.03	0,13	0,10	3,18	0,07	21,3	3,68	0,18	28,6	1,52	0,03	0,000	n.b.	30,4	28,4	1,1	-1,6	-7,8	-6,2	
MP6	22.10.02	0,07	0,02	7,00	0,16	26,8	4,80	0,16	37,5	1,35	n.b.	n.b.	n.b.	39,0	38,8	1,0	-0,1	1,9	2,0	
MP6	21.11.02	0,03	0,00	4,09	0,12	14,4	2,40	0,34	19,5	1,03	n.b.	n.b.	n.b.	20,9	21,0	1,0	0,2	0,2	0,0	
MP6	19.12.02	0,04	0,03	2,96	0,06	10,4	2,00	0,20	13,7	1,27	0,18	0,001	0,02	15,3	15,5	1,0	0,3	0,4	0,1	
MP6	30.01.03	0,03	0,02	2,11	0,06	7,6	2,40	0,14	9,46	1,65	0,07	0,000	0,01	11,3	12,2	0,9	1,9	7,3	5,4	
MP6	24.02.03	0,06	0,05	4,22	0,05	14,4	4,00	0,14	19,5	2,05	0,04	0,000	0,11	21,7	22,9	0,9	1,3	4,7	3,4	
MP6	25.03.03	0,04	0,03	3,74	0,07	12,6	3,40	0,22	17,2	1,76	0,06	0,000	0,04	19,2	19,9	1,0	0,9	2,8	1,9	
MP6	24.04.03	0,01	0,01	3,66	0,06	12,0	2,80	0,26	16,7	1,62	0,08	0,001	0,03	18,6	18,6	1,0	-0,1	1,2	1,3	
MP6	19.05.03	0,02	0,01	2,61	0,08	17,9	2,64	0,27	23,4	1,66	0,03	0,000	0,03	25,4	23,3	1,1	-2,1	1,2	3,3	

IB Ionenbilanz

F1 Fehler nach DVWK (1992), Berechnungsformel siehe Kap. 6.2

F2 Fehler nach phreeqc, Berechnungsformel siehe Kap. 6.2

Anlage 20 b : Ionenbilanzen der Messstellen MP5, MP6



Legende:

MP1 Messstelle

pH-Wert

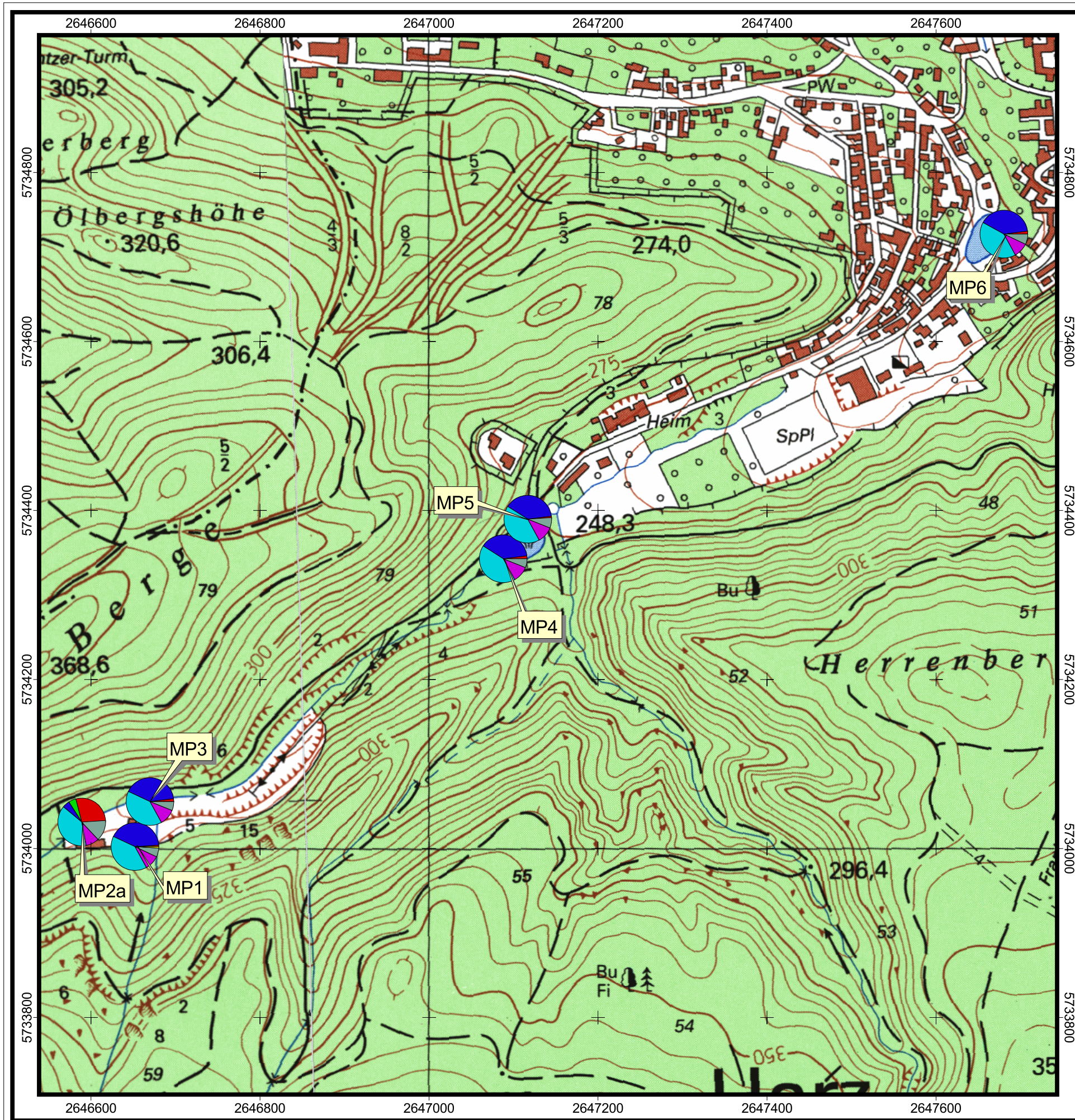
- ◆ 6.39 - 6.63
- ◆ 6.14 - 6.39
- ◆ 5.83 - 6.14
- ◆ 5.82 - 5.83

Kartengrundlage:

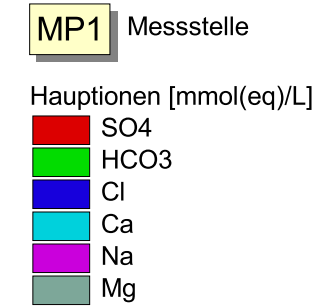
Topographische Karte 1: 25.000
Blatt Quedlinburg



Diplomarbeit: Wasserchemische Analyse im Hagenbachtal (Gernrode/Harz)	
Maßstab: 1: 10.000	Anlage 21: pH-Wert entlang der Fließstrecke
Datum: 23.10.2003	
Bearbeiter: S. Schindler	
TU Bergakademie Freiberg Institut für Geologie Lehrstuhl Hydrogeologie	



Legende:

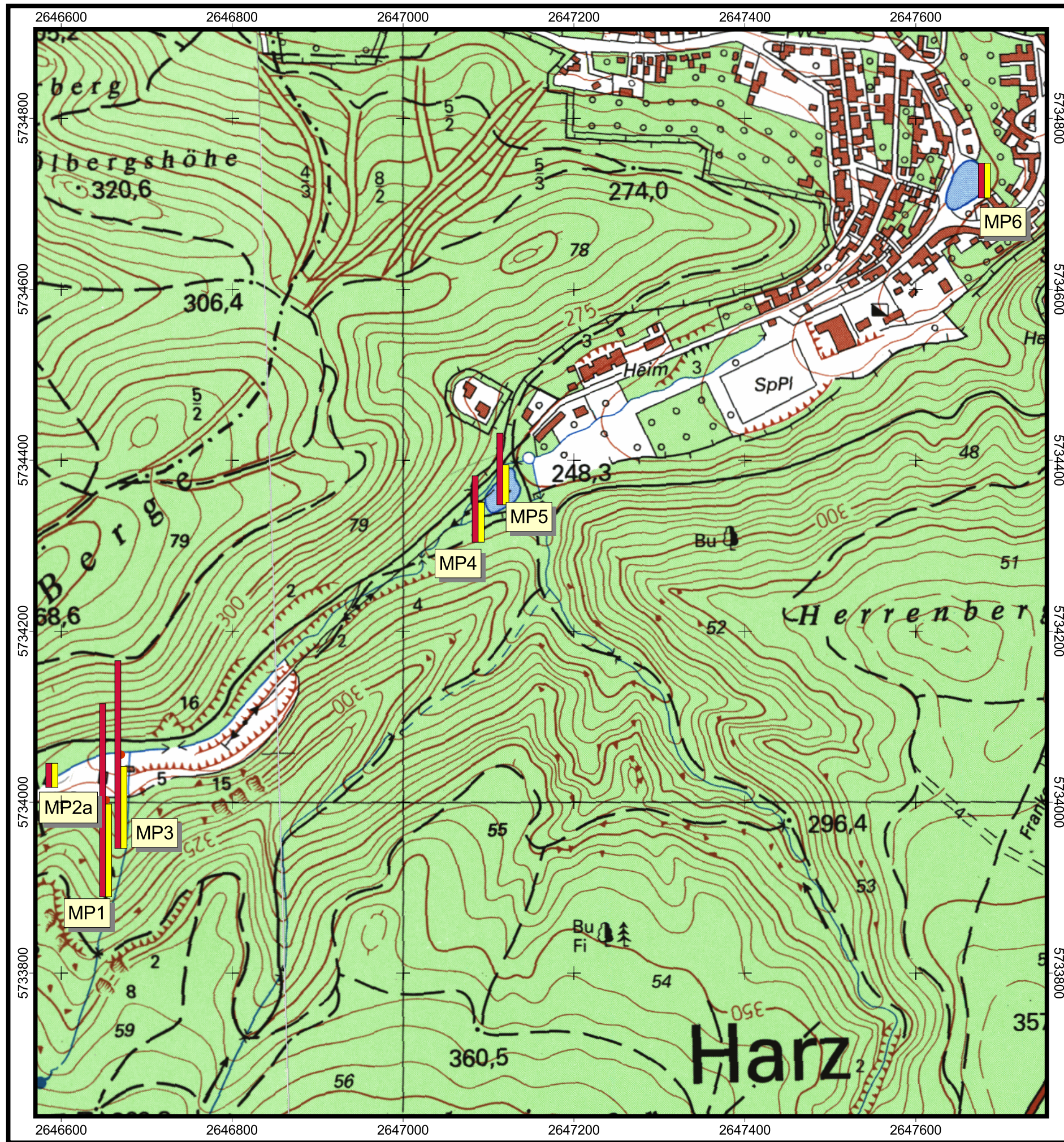


Kartengrundlage:

Topographische Karte 1: 10.000
 Blatt Gernrode (M-32-11-C-d-1) und
 Blatt Bad Suderode (M-32-11-C-c-2)



Diplomarbeit: Wasserchemische Analyse im Hagenbachtal (Gernrode/Harz)	
Maßstab: 1: 5.000	Anlage 22: Verteilung der Hauptionen entlang der Fließstrecke
Datum: 23.10.2003	
Bearbeiter: S. Schindler	
TU Bergakademie Freiberg Institut für Geologie Lehrstuhl Hydrogeologie	



Legende:

MP1 Messstelle

Eisenspezies [mmol(eq)/L]

Fe(II)

Fe(III)

Kartengrundlage:

Topographische Karte 1: 10.000
 Blatt Gernrode (M-32-11-C-d-1)
 Blatt Bad Suderode (M-32-11-C-c-2)



Diplomarbeit:
Wasserchemische Analyse im Hagenbachtal (Gernrode/Harz)

Maßstab: 1: 5.000

Datum: 23.10.2003

Bearbeiter: S. Schindler

TU Bergakademie Freiberg
 Institut für Geologie
 Lehrstuhl Hydrogeologie

Anlage 23:

Verteilung der Eisenspezies
 entlang der Fließstrecke

Anlage 24 a: Frachtenverteilung an der Messstelle MP1

Messstelle MP1

Datum	05.10.99	30.05.00	21.11.02	19.12.02	24.02.03	25.03.03	24.04.03	MW
Durchfluss [l/s]	15,0	10,0	29,2	26,1	25,5	26,5	27,7	22,8
Fe(ges) [kg/Jahr]	4.607	2.554	8.920	10.050	9.237	7.811	14.130	7.513
Fe(II) [kg/Jahr]	-	-	7.568	7.515	8.397	5.605	8.531	5.839
Na [kg/Jahr]	96.027	-	229.897	201.657	202.491	208.012	212.349	202.602
K [kg/Jahr]	8.515	-	2.575	2.140	2.330	1.671	2.272	4.015
Li [kg/Jahr]	0	0	147	165	169	159	175	314
Ca [kg/Jahr]	259.226	-	663.429	597.110	628.013	585.942	610.830	651.534
Mg [kg/Jahr]	27.909	-	62.596	76.037	52.744	91.392	57.325	63.083
Sr [kg/Jahr]	-	-	6.378	5.517	5.654	6.558	5.548	4.363
Ba [kg/Jahr]	-	-	326	260	272	330	270	241
HCO3 [kg/Jahr]	5.484	-	5.892	7.031	7.599	7.391	6.398	6.968
Cl [kg/Jahr]	657.526	-	1.646.372	1.458.061	1.456.534	1.479.848	1.534.500	1.241.921
SO4 [kg/Jahr]	36.424	-	51.497	60.168	89.996	74.851	75.240	57.824
NO3 [kg/Jahr]	-	-	-	14.574	622	961	387	2.756
NO2 [kg/Jahr]	-	-	-	31	13	-	7,18	10,03
PO4 [kg/Jahr]	-	-	-	173	908	1.128	68	1.905
NH4 [kg/Jahr]	-	-	-	701	798	682	961	652
F [kg/Jahr]	-	-	3.823	3.408	4.761	5.088	5.801	3.853
Si [kg/Jahr]	-	-	-	49.468	36.079	34.167	38.625	32.198
As [kg/Jahr]	-	-	13	15	16	15	16	20
Se [kg/Jahr]	-	-	59	75	82	61	68	89
Sn [kg/Jahr]	-	-	0,19	-	-	0,24	0,30	0,24
Sb [kg/Jahr]	-	-	0,14	-	0,08	0,12	0,13	0,11
Au [kg/Jahr]	-	-	1,51	0,84	1,45	5,20	2,82	0,89
Ni [kg/Jahr]	-	-	39	32	54	62	53	32
Cu [kg/Jahr]	-	-	14	13	48	52	39	22
Zn [kg/Jahr]	-	-	299	131	374	404	313	175
Ag [kg/Jahr]	-	-	-	-	-	-	1,46	26
Cd [kg/Jahr]	-	-	0,43	-	0,53	0,71	0,51	0,31
Pb [kg/Jahr]	-	-	-	-	0,65	0,89	0,59	1,22
Bi [kg/Jahr]	-	-	0,09	0,09	0,15	0,26	0,41	0,11
Co [kg/Jahr]	-	-	32	27	54	63	51	29
Cs [kg/Jahr]	-	-	37	32	31	37	32	28
Hg [kg/Jahr]	-	-	-	-	0,02	-	0,31	0,65
Mn [kg/Jahr]	1,53	1,20	4.504	3.931	4.397	5.078	4.246	3.071
Mo [kg/Jahr]	-	-	-	-	0,93	1,80	1,08	1,19
Rb [kg/Jahr]	-	-	39	34	34	39	33	49
U [kg/Jahr]	-	-	1,90	1,71	3,39	4,39	2,73	3,21
W [kg/Jahr]	-	-	-	-	0,37	-	0,36	0,13

Anlage 24 c: Frachtenverteilung an der Messstelle MP5

Messstelle MP5

Datum		19.12.02	25.02.03	25.03.03	24.04.03	MW
Durchfluss	[l/s]	44,4	33,5	34,2	29,4	35,4
Fe(ges)	[kg/Jahr]	5.197	3.251	2.716	2.351	3.557
Fe(II)	[kg/Jahr]	2.648	3.066	2.436	1.649	2.648
Na	[kg/Jahr]	105.482	112.940	104.664	103.912	208.342
K	[kg/Jahr]	1.961	1.583	1.725	1.484	2.938
Li	[kg/Jahr]	98	74	97	121	381
Ca	[kg/Jahr]	302.579	328.264	307.202	282.976	720.139
Mg	[kg/Jahr]	31.379	36.943	31.475	32.473	67.331
Sr	[kg/Jahr]	2.772	3.038	2.754	2.630	4.229
Ba	[kg/Jahr]	147	162	155	137	241
HCO3	[kg/Jahr]	13.676	6.118	12.496	7.925	8.389
Cl	[kg/Jahr]	720.062	798.073	729.875	685.574	1.204.361
SO4	[kg/Jahr]	90.914	90.668	76.531	65.873	79.956
NO3	[kg/Jahr]	22.737	2.803	3.101	2.772	4.724
NO2	[kg/Jahr]	41	5,20	7,08	14	13
PO4	[kg/Jahr]	1.471	739	852	996	938
NH4	[kg/Jahr]	867	715	146	2.451	946
F	[kg/Jahr]	726	962	1.404	3.872	2.177
Si	[kg/Jahr]	49.309	30.293	38.481	24.865	34.461
As	[kg/Jahr]	7,53	10	8,41	6,45	25
Se	[kg/Jahr]	49	46	36	35	116
Sn	[kg/Jahr]	-	-	0,22	-	0,18
Sb	[kg/Jahr]	0,17	0,18	0,13	0,12	0,51
Au	[kg/Jahr]	-	1,02	3,04	1,57	0,63
Ni	[kg/Jahr]	20	31	30	24	30
Cu	[kg/Jahr]	11	23	22	15	17
Zn	[kg/Jahr]	92	216	180	153	154
Ag	[kg/Jahr]	-	-	-	-	1,59
Cd	[kg/Jahr]	-	0,50	0,42	0,37	0,28
Pb	[kg/Jahr]	-	1,20	0,43	0,74	1,52
Bi	[kg/Jahr]	0,08	0,33	0,19	0,58	0,22
Co	[kg/Jahr]	13	29	26	22	24
Cs	[kg/Jahr]	16	17	16	15	27
Hg	[kg/Jahr]		0,10	-	0,38	0,93
Mn	[kg/Jahr]	1.931	2.369	2.119	1.979	3.259
Mo	[kg/Jahr]	-	-	1,34	0,59	1,33
Rb	[kg/Jahr]	20	20	19	17	55
U	[kg/Jahr]	0,58	1,44	1,32	0,71	1,45
W	[kg/Jahr]	-	0,40	-	-	0,11

Anlage 24 d: Frachtenverteilung an der Messstelle MP6

Messstelle MP6

Datum		20.12.02	30.01.03	25.02.03	MW
Durchfluss	[l/s]	57,5	61,8	48,8	56,0
Fe(ges)	[kg/Jahr]	1.905	1.462	2.493	1.286
Fe(II)	[kg/Jahr]	1.633	1.228	2.108	901
Na	[kg/Jahr]	123.392	94.718	149.248	286.935
K	[kg/Jahr]	3.992	4.288	3.231	7.403
Li	[kg/Jahr]	272	136	277	824
Ca	[kg/Jahr]	378.195	296.821	444.021	1.019.953
Mg	[kg/Jahr]	44.112	56.850	74.809	98.373
Sr	[kg/Jahr]	3.259	2.618	4.044	6.102
Ba	[kg/Jahr]	174	150	212	340
HCO3	[kg/Jahr]	21.590	16.648	13.143	19.982
Cl	[kg/Jahr]	879.780	653.812	1.062.988	1.765.640
SO4	[kg/Jahr]	111.052	154.940	151.710	125.090
NO3	[kg/Jahr]	20.617	8.915	3.576	7.551
NO2	[kg/Jahr]	54	2,13	1,26	35
PO4	[kg/Jahr]	1.470	390	185	446
NH4	[kg/Jahr]	796	478	2.967	1.290
F	[kg/Jahr]	1.981	1.679	3.800	4.086
Si	[kg/Jahr]	88.914	46.384	41.236	51.254
As	[kg/Jahr]	9	11	15	37,98
Se	[kg/Jahr]	53	60	75	169,86
Sn	[kg/Jahr]	-	-	-	1,02
Sb	[kg/Jahr]	0,34	0,47	0,16	0,43
Au	[kg/Jahr]	-	-	1,08	0,72
Ni	[kg/Jahr]	22	26	41	44
Cu	[kg/Jahr]	-	16	20	17
Zn	[kg/Jahr]	99	178	284	218
Ag	[kg/Jahr]	-	-	-	52
Cd	[kg/Jahr]	6,08	-	0,77	1,11
Pb	[kg/Jahr]	1,07	-	0,51	3,53
Bi	[kg/Jahr]	1,18	0,14	0,30	0,22
Co	[kg/Jahr]	16	21	37	31
Cs	[kg/Jahr]	18	14	22	37
Hg	[kg/Jahr]	-	0,58	0,29	0,24
Mn	[kg/Jahr]	2.242	1.925	3.052	4.575
Mo	[kg/Jahr]	1,75	-	-	1,98
Rb	[kg/Jahr]	24	20	26	80
U	[kg/Jahr]	0,70	-	1,23	2,76
W	[kg/Jahr]	-	-	-	0,05

Mittelwerte (von Mai 2000 bis Mai 2003)	MP 2a					MP 1					MP 3				
	n	Mittelw.	s	x max	x min	n	Mittelw.	s	x max	x min	n	Mittelw.	s	x max	x min
Wassertemp. [°C]	20	8,92	4,34	14,8	1,50	22	11,2	0,35	11,8	10,5	21	11,0	0,81	12,2	9,0
pH-Wert	20	6,52	0,33	7,15	6,06	23	5,71	0,44	6,51	4,90	21	5,83	0,40	6,68	5,09
Leitfähigkeit [µS/cm]	21	193	17,4	231	163	23	5.284	535	5.772	3.320	22	5.239	501	5.735	3.440
Eh-Wert [mV]	20	435	105	672	305	22	421	89	621	305	21	426	91	614	304
O ₂ [mg/L]	16	10,1	1,87	13,4	6,00	17	10,1	0,90	11,0	7,10	17	10,5	0,43	11,3	9,7
TDS [ppm]	18	130	11	155	108	18	4.402	87	4.616	4.263	17	4.362	98	4.574	4.162
K _B (8,2) [mmol/L]	18	0,34	0,22	0,62	0,09	22	1,17	0,41	1,86	0,23	19	1,14	0,25	1,72	0,83
K _S (4,3) [mmol/L]	18	0,22	0,12	0,66	0,13	22	0,16	0,09	0,51	0,07	17	0,13	0,06	0,24	0,05
K _R (8,2) [mg/L CaCO ₃]	18	17,1	11,2	31,0	4,25	22	58,7	20,3	92,8	11,3	17	58,3	12,4	86,1	41,3
K _S (4,3) [mg/L CaCO ₃]	18	10,8	6,12	32,8	6,26	22	7,86	4,57	25,3	3,50	17	6,46	2,76	11,8	2,50
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	19	13,2	7,26	40,0	7,63	23	9,7	5,45	30,8	4,27	17	7,88	3,36	14,3	3,05
Cl ⁻ [mg/L]	17	8,59	3,30	16,83	3,70	17	1.724	101	1.840	1.390	16	1.701	92	1.850	1.409
F ⁻ [mg/L]	5	0,08	0,04	0,14	0,03	5	0,91	0,14	1,10	0,77	6	1,05	0,65	2,34	0,63
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	17	61,6	5,4	72,0	48,9	14	80,3	16,1	113	56,0	13	90,1	37,1	156	41,0
Ca ²⁺ [mg/L]	17	33,3	19,3	98,0	20,0	17	904	323	1.748	548	16	920	372	1.864	553
Mg ²⁺ [mg/L]	17	6,73	2,42	12,8	4,86	17	87,5	28,5	151	53,5	16	87,6	30,3	162	58,3
K ⁺ [mg/L]	17	0,8	0,3	1,2	0,3	17	5,37	4,06	18,0	2,00	16	4,84	3,60	16,4	2,10
Na ⁺ [mg/L]	17	8,89	3,60	20,0	6,30	17	281	78,6	488	203	16	290	102	545	187
Fe ^{gesamt} (filtriert) [mg/L]	14	0,04	0,04	0,14	0,01	19	10,4	2,8	16,2	6,5	16	10	2,7	15,2	5,3
Fe ²⁺ (filtriert) [mg/L]	13	0,02	0,01	0,04	0,00	17	8,10	1,35	10,5	6,12	16	7,4	1,8	10,5	4,0
TIC [mg/L]	5	1,19	0,48	1,81	0,55	5	2,41	1,96	5,86	1,09	5	0,98	0,54	1,86	0,51
DOC [mg/L]	7	3,38	0,33	3,77	2,98	7	0,26	0,45	1,28	0,05	7	0,13	0,11	0,28	0,05
NH ₄ ⁺ [mg/L]	5	0,08	0,04	0,14	0,03	5	0,91	0,14	1,10	0,77	6	1,05	0,65	2,34	0,63
NO ₂ ⁻ [mg/L]	6	0,02	0,01	0,03	0,003	6	0,01	0,01	0,04	0	6	0,01	0,01	0,02	0
NO ₃ ⁻ [mg/L]	14	2,67	1,78	6,49	0,80	14	4,50	4,27	17,7	0,44	14	4,70	4,97	20,5	0,22
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	6	0,62	0,76	2,10	0,08	6	2,64	4,57	11,9	0,08	6	0,19	0,26	0,72	0,04
Mn [µg/L]	17	30,6	29,3	113	0,02	18	4.262	1.678	6.079	3,24	16	4.716	536	5.745	4.083
Li [µg/L]	16	0,02	0,006	0,03	0,01	16	0,41	0,23	0,65	0,03	16	0,42	0,23	0,66	0,15
Zn [µg/L]	16	13,8	4,2	23,7	5,8	16	243	132	484	126	16	224	116	442	132
As [µg/L]	16	1,53	0,93	4,89	0,70	16	28,2	11,7	52,8	13,6	16	28,7	11,4	44,5	12,1
Rb [µg/L]	16	8,03	5,01	16,3	3,18	16	67,4	26,6	95,1	37,3	16	67,1	27,4	95,1	37,9
Sr [mg/L]	16	0,17	0,08	0,03	0,12	16	7,85	4,14	0,94	6,06	16	7,13	0,41	1,56	5,74
Cd [µg/L]	16	0,22	0,10	0,50	0,11	16	0,33	0,29	0,86	0,04	16	0,32	0,28	0,80	0,04
Ba [µg/L]	16	0,03	0,03	0,13	0,01	16	0,34	0,03	0,39	0,31	16	0,33	0,01	0,37	0,31
Cu [µg/L]	16	7,01	2,31	13,4	3,58	16	30,4	18,6	62,4	13,8	16	26,7	16,5	58,8	12,9
U [µg/L]	16	0,39	0,27	1,25	0,10	16	4,46	4,40	19,87	1,18	16	2,83	1,03	4,25	0,81
Co [µg/L]	16	0,22	0,12	0,52	0,10	16	39,9	17,5	75,2	25,2	16	38,9	15,7	66,0	26,2
Bi [µg/L]	15	0,07	0,14	0,54	0,00	15	0,14	0,13	0,47	0,02	15	0,16	0,20	0,77	0,02
Cs [µg/L]	16	0,43	4,05	1,72	1,24	16	35,9	44,9	38,3	2,23	16	35,8	40,8	37,8	1,21
Ni [µg/L]	16	2,41	0,59	3,82	1,03	16	44,5	20,0	92,6	27,0	16	43,6	18,6	91,8	27,7
Se [µg/L]	15	5,36	6,13	19,5	0,70	15	123	43,8	180	64,4	15	127	48,8	182	47,3

Anlage 25 a: statistische Kennzahlen

Mittelwerte (von Mai 2000 bis Mai 2003)	MP 4					MP 5					MP 6				
	n	Mittelwert	s	x max	x min	n	Mittelwert	s	x max	x min	n	Mittelwert	s	x max	x min
Wassertemp. [°C]	20	10,4	3,06	14,3	4,30	21	11,4	4,49	17,5	2,30	20	11,8	5,50	19,4	2,30
pH-Wert	20	6,08	0,24	6,62	5,62	21	5,87	0,41	6,69	5,20	20	6,24	0,36	7,41	5,80
Leitfähigkeit [µS/cm]	21	3.557	1.076	5.220	1.524	22	3.594	1.065	5.203	1.536	21	3.249	1.043	4.958	1.303
Eh-Wert [mV]	20	412	94	617	308	21	441	114	691	307	20	441	119	732	292
O ₂ [mg/L]	16	10,9	0,96	12,6	9,70	17	10,6	1,08	12,6	9,00	17	10,0	2,39	12,9	3,6
TDS [ppm]	17	2.798	1.011	4.159	1.060	17	2.785	997	4.141	1.071	17	2.517	973	3.913	900
K _R (8,2) [mmol/L]	17	0,78	0,31	1,49	0,33	20	0,71	0,29	1,15	0,26	17	0,49	0,30	0,95	0,1
K _S (4,3) [mmol/L]	17	0,14	0,06	0,25	0,04	20	0,12	0,07	0,24	0,03	17	0,19	0,08	0,34	0,1
K _R (8,2) [mg/L CaCO ₃]	17	39,1	15,6	74,6	16,5	20	35,7	14,4	57,3	12,8	17	24,4	15,0	47,5	5,3
K _S (4,3) [mg/L CaCO ₃]	17	6,83	2,99	12,26	1,75	20	6,17	3,41	11,8	1,25	17	9,27	3,88	16,8	3,5
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	17	8,33	3,65	14,9	2,14	20	7,52	4,16	14,3	1,53	17	11,31	4,73	20,4	4,27
Cl ⁻ [mg/L]	14	1.123	441	1.620	408	16	1.080	422	1.610	409	16	999	398	1.530	335
F ⁻ [mg/L]	6	3,68	1,06	4,87	2,18	8	1,95	1,70	4,99	0,52	8	2,31	1,20	4,33	0,86
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	11	78,0	11,9	108	68,8	13	71,7	12,6	88,4	35,9	13	70,8	17,4	98,6	29,0
Ca ²⁺ [mg/L]	14	701	458	1.838	176	16	646	413	1.579	178	16	577	390	1.714	152
Mg ²⁺ [mg/L]	14	63,6	37,5	163	21,9	16	60,4	34,8	145	18,5	16	55,7	29,8	150	24,3
K ⁺ [mg/L]	14	5,45	3,36	14,4	2,20	16	3,61	2,50	10,60	1,00	16	4,48	2,50	12,30	2,10
Na ⁺ [mg/L]	14	203	125	532	56,3	16	187	113	459	59,8	16	162	108	491	48,6
Fe ^{gesamt} (filtriert) [mg/L]	14	4,37	2,9	10,5	1,8	16	3,19	1,7	6,6	1,4	16	0,73	0,5	1,9	0,2
Fe ²⁺ (filtriert) [mg/L]	14	2,90	1,17	5,64	1,54	16	2,37	1,10	4,97	1,12	16	0,51	0,34	1,37	0,10
TIC [mg/L]	5	0,73	0,11	0,88	0,61	5	0,87	0,14	1,02	0,66	5	2,02	0,43	2,49	1,59
DOC [mg/L]	5	1,63	0,48	2,42	1,14	7	1,52	0,58	2,43	0,54	7	1,93	0,50	2,56	1,28
NH ₄ ⁺ [mg/L]	6	0,90	0,98	2,85	0,15	5	0,85	1,03	2,64	0,14	6	0,73	0,61	1,93	0,25
NO ₂ ⁻ [mg/L]	6	0,01	0,01	0,02	0	6	0,01	0,01	0,03	0	6	0,02	0,02	0,06	0,001
NO ₃ ⁻ [mg/L]	14	4,35	1,61	7,82	1,66	14	4,92	3,48	16,23	1,99	14	4,94	2,14	11,36	1,77
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	6	0,40	0,67	1,77	0,06	6	0,84	0,23	1,07	0,47	6	0,25	0,28	0,81	0,10
Mn [µg/L]	14	2.882	962	4.020	1.193	16	2.921	939	4.215	1.271	16	2.588	992	4.083	988
Li [µg/L]	14	0,37	0,19	0,60	0,10	16	0,30	0,22	0,59	0,03	16	0,5	0,6	2,6	0,1
Zn [µg/L]	14	140	39,6	216	57,0	16	138	37,1	205	65,4	16	123	36,4	185	54,6
As [µg/L]	14	27,4	20,3	80,0	6,7	16	22,7	13,8	41,3	5,4	16	21,5	15,1	51,1	4,8
Rb [µg/L]	14	53,3	32,9	90,0	11,7	16	49,4	31,3	90,5	11,6	16	45,2	29,7	84,5	10,2
Sr [mg/L]	14	5,37	1,58	1,29	3,92	16	5,40	1,59	1,21	3,79	16	5,17	1,34	1,23	3,45
Cd [µg/L]	14	0,32	0,28	1,04	0,07	16	0,24	0,14	0,47	0,05	16	0,48	0,80	3,35	0,04
Ba [mg/L]	14	0,22	0,08	0,31	0,09	16	0,22	0,08	0,32	0,09	16	0,19	0,07	0,30	0,08
Cu [µg/L]	14	15,7	5,70	27,9	7,37	16	15,1	4,82	24,5	6,33	16	9,17	2,73	13,2	1,55
U [µg/L]	14	3,01	3,56	11,0	0,47	16	1,30	0,64	3,11	0,41	16	1,21	3,14	13,0	0,10
Co [µg/L]	14	21,5	5,79	32,1	9,71	16	21,1	5,65	33,1	9,62	16	17,4	5,09	25,8	8,58
Bi [µg/L]	13	0,07	0,05	0,16	0,02	15	0,18	0,25	0,68	0,01	15	0,12	0,17	0,65	0,01
Cs [µg/L]	14	8,6	34,7	24,2	9,03	16	8,8	34,8	23,8	8,42	16	7,1	32,4	21,0	8,35
Ni [µg/L]	14	27,6	10,0	57,5	13,7	16	27,2	9,32	56,2	14,4	16	24,6	8,42	47,9	12,1
Se [µg/L]	14	110	60,2	177	33,1	15	104	60,6	179	33,4	15	96,1	55,4	168	29,2

	Temp	pH	Lf	Eh	O2	Fe	Fe(II)	KB	KS	Na	K	Ca	Mg	Sr	Ba	HCO3	Cl	SO4	F	Ni	Cu	Zn	Pb	Co	Mn	U
	Korrelationskoeffizient																									
Temp		-0,325	0,368	0,430	-0,386	0,104	0,085	0,405	-0,036	0,461	0,380	0,502	0,452	0,366	0,425	-0,036	0,414	0,049	0,669	0,182	-0,040	0,091	0,248	0,134	0,348	0,118
pH	0,000		-0,600	-0,216	0,054	-0,369	-0,457	-0,594	0,435	-0,607	-0,394	-0,594	-0,578	-0,641	-0,669	0,435	-0,696	-0,327	-0,658	-0,429	-0,390	-0,410	-0,224	-0,485	-0,632	-0,456
Lf	0,000	0,000		0,172	-0,147	0,782	0,790	0,701	-0,332	0,832	0,551	0,789	0,812	0,936	0,986	-0,332	0,986	0,395	0,817	0,757	0,506	0,687	0,167	0,780	0,981	0,341
Eh	0,000	0,016	0,057		-0,299	0,176	0,024	0,212	0,052	0,369	0,421	0,407	0,329	0,145	0,220	0,052	0,173	-0,050	0,283	-0,140	-0,189	-0,165	-0,019	-0,111	0,082	-0,065
O2	0,000	0,594	0,144	0,003		-0,103	-0,117	-0,304	-0,052	-0,141	-0,050	-0,165	-0,114	-0,197	-0,215	-0,052	-0,206	0,098	-0,586	-0,067	0,041	-0,002	-0,062	-0,020	-0,176	-0,046
Fe	0,322	0,000	0,000	0,093	0,340		0,944	0,623	-0,103	0,594	0,294	0,511	0,560	0,707	0,761	-0,110	0,745	0,391	0,776	0,633	0,556	0,602	-0,062	0,714	0,719	0,225
Fe(II)	0,423	0,000	0,000	0,819	0,281	0,000		0,622	-0,167	0,584	0,226	0,493	0,560	0,720	0,778	-0,167	0,763	0,443	0,783	0,711	0,672	0,704	-0,037	0,796	0,821	0,310
KB	0,000	0,000	0,000	0,027	0,003	0,000	0,000		-0,172	0,644	0,375	0,624	0,623	0,688	0,755	-0,172	0,767	0,313	0,836	0,510	0,407	0,411	0,180	0,529	0,719	0,385
KS	0,708	0,000	0,000	0,593	0,617	0,330	0,112	0,071		-0,365	-0,172	-0,347	-0,358	-0,375	-0,350	1	-0,425	-0,197	-0,144	-0,254	-0,231	-0,268	-0,168	-0,277	-0,389	-0,240
Na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,189	0,000	0,000	0,000	0,000		0,765	0,988	0,977	0,758	0,834	-0,373	0,829	0,359	0,800	0,461	0,254	0,392	0,138	0,498	0,758	0,277
K	0,000	0,000	0,000	0,000	0,641	0,004	0,031	0,000	0,098	0,000		0,783	0,743	0,483	0,556	-0,145	0,520	0,075	0,466	0,177	-0,033	0,087	0,125	0,171	0,346	0,129
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,122	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000		0,968	0,722	0,794	-0,356	0,790	0,288	0,828	0,397	0,176	0,313	0,170	0,418	0,710	0,259
Mg	0,000	0,000	0,000	0,001	0,287	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,743	0,818	-0,367	0,809	0,384	0,758	0,497	0,256	0,405	0,134	0,511	0,757	0,269
Sr	0,000	0,000	0,000	0,163	0,064	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,917	-0,375	0,925	0,419	0,825	0,790	0,585	0,738	0,199	0,814	0,925	0,366
Ba	0,000	0,000	0,000	0,033	0,043	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		-0,350	0,984	0,370	0,798	0,724	0,486	0,655	0,196	0,750	0,972	0,364
HCO3	0,708	0,000	0,000	0,593	0,617	0,293	0,112	0,071	0,000	0,000	0,159	0,000	0,000	0,000	0,001		-0,431	-0,203	-0,144	-0,254	-0,231	-0,268	-0,168	-0,277	-0,400	-0,240
Cl	0,000	0,000	0,000	0,095	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,391	0,825	0,727	0,502	0,663	0,223	0,754	0,948	0,384
SO4	0,668	0,003	0,000	0,662	0,407	0,000	0,000	0,005	0,082	0,001	0,506	0,009	0,000	0,000	0,001	0,070	0,000		0,620	0,612	0,659	0,652	0,050	0,659	0,436	0,209
F	0,000	0,000	0,000	0,056	0,000	0,000	0,000	0,000	0,340	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,340	0,000	0,000		0,888	0,824	0,883	0,218	0,909	0,824	0,556
Ni	0,079	0,000	0,000	0,178	0,530	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,088	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000		0,803	0,917	0,077	0,948	0,844	0,302
Cu	0,700	0,000	0,000	0,068	0,701	0,000	0,000	0,000	0,025	0,013	0,754	0,090	0,013	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000		0,896	0,050	0,887	0,607	0,351
Zn	0,383	0,000	0,000	0,112	0,989	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,403	0,002	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,072	0,975	0,770	0,302
Pb	0,016	0,030	0,107	0,856	0,562	0,558	0,724	0,083	0,105	0,185	0,229	0,102	0,199	0,055	0,059	0,105	0,031	0,665	0,146	0,462	0,633	0,493		0,071	0,151	0,627
Co	0,197	0,000	0,000	0,285	0,852	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,099	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,494		0,853	0,330
Mn	0,001	0,000	0,000	0,430	0,099	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,145	0,000	0,361
U	0,255	0,000	0,001	0,535	0,669	0,032	0,003	0,000	0,020	0,007	0,216	0,012	0,009	0,000	0,000	0,020	0,000	0,065	0,000	0,003	0,001	0,003	0,000	0,001	0,000	

Signifikanzniveau

Anlage 26 a: Korrelationsanalyse der Haupt- und Spurenelemente aller Messstellen

	Temp	pH	Lf	Eh	O ₂	Fe	Fe(II)	K _B	K _S	Na	K	Li	Ca	Mg	Sr	Ba	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	F	As	Ni	Cu	Zn	Pb	Co	Mn	U	
	Korrelationskoeffizient																													
Temp																														
pH																														
Lf																														
Eh																														
O ₂																														
Fe																														
Fe(II)																														
K _B																														
K _S																														
Na																														
K																														
Li																														
Ca																														
Mg																														
Sr																														
Ba																														
HCO ₃																														
Cl																														
SO ₄																														
NO ₃																														
F																														
As																														
Ni																														
Cu																														
Zn																														
Pb																														
Co																														
Mn																														
U																														

Anlage 26 g : Korrelationsanalyse der Haupt- und Spurenelemente der Messstelle MP6

		16.08.1979	19.12.1979	28.07.1980	24.05.1983	04.10.1983	02.11.1983	05.01.1984	01.02.1984
Leitfähigkeit	[μS/cm]	337	381	-	-	712	777	777	823
pH-Wert		7,3	7,6	8,2	-	6,4	6,7	6,1	6,2
p-Wert	[mval/L]	-	-	-	-	-	-	-	-
m-Wert	[mval/L]	1,0	1,0	-	-	0,53	0,64	-	-
GH	[°dH]	11,2	11,4	-	22,6	23,4	24,3	25,2	25,4
KH	[°dH]	2,8	2,8	-	7,0	1,5	1,8	1,8	2,0
NKH	[°dH]	8,4	8,6	-	-	-	-	-	-
KMnO ₄ -Verb.	[mg/L]	3,1	5,4	-	-	3,79	4,42	6,3	3,2
CO ₃ , frei	[mg/L]	9,7	3,4	-	-	6,6	6,6	6,6	8,8
CO ₃ , kalkaggressiv	[mg/L]	n.n.	3	n.n.	-	6,4	7,1	7,1	8,6
CO ₃ , gebunden	[mg/L]	22,0	22,0	-	-	11,8	14,1	14,1	15,7
CO ₂ , sofort	[mg/L]	12,9	n.n.	-	-	-	-	7,5	9,7
BSB5	[mg/L]	-	-	3,1	-	-	-	-	-
Na ⁺	[mg/L]	16	19,5	-	-	29,1	31,0	31,0	32,5
K ⁺	[mg/L]	1,8	2,1	2,2	-	3,69	3,53	3,6	3,5
Ca ²⁺	[mg/L]	46,5	60,7	10,2	122	129	137	139	139
Mg ²⁺	[mg/L]	20,4	12,6	3,1	24,0	23,4	22,5	25,1	26,0
Fe gesamt	[mg/L]	2,7	17,2	26,8	0,18	7,26	19,5	8,5	27,5
Fe ²⁺	[mg/L]	0,6	2,1	-	-	-	-	-	-
Mn gesamt	[mg/L]	-	-	1,1	-	1,2	1,2	-	1,2
NH ⁴⁺	[mg/L]	<0,1	<0,1	1,01	0,34	0,41	0,62	n.n.	n.n.
NO ²⁻	[mg/L]	<0,05	<0,05	0,006	0,02	n.n.	0,02	n.n.	n.n.
NO ³⁻	[mg/L]	<0,50	<0,50	0,4	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,5
Cl ⁻	[mg/L]	84	106	138	288	283	291	318	320
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	55	48	58	82	60,9	59,7	74,9	59,7
PO ₄ ³⁻	[mg/L]	<0,05	0,13	-	-	n.n.	n.n.	0,05	0,2
HCO ³⁻	[mg/L]	61,0	61,0	-	-	32,67	39,2	39,2	43,6
F ⁻	[mg/L]	-	5,0	-	-	6,5	7,5	5,5	8,12
Phenole	[mg/L]	-	<0,005	-	-	-	0,12	<0,005	<0,005
H ₂ S	[mg/L]	-	-	-	-	-	-	0,1	n.n.
Pb	[mg/L]	-	<0,012	-	-	-	-	0,005	0,015
Zn	[mg/L]	-	0,26	-	-	-	-	0,39	0,1
Cu	[mg/L]	-	0,255	-	-	-	-	<0,002	0,062
Cd	[mg/L]	-	<0,001	-	-	-	-	<0,001	<0,002

Anlage 27 b: Wasseranalysen Literatur - Ersterkundung Hagentalstollen

Sedimentuntersuchungen

Schadstoffe im Schlamm (Feststoffgehalt 13,1 %)

Einstufung nach LAGA			
As	[mg/L]	289	> Z 2
Pb	[mg/L]	23,9	Z 0
Cd	[mg/L]	1,7	Z 1.2
Cu	[mg/L]	168	Z 1.2
Hg	[mg/L]	< 0,2	Z 0
Ni	[mg/L]	< 5	Z 0
Tl	[mg/L]	0,33	Z 0
Zn	[mg/L]	63	Z 0
Mn	[mg/L]	421	
Al	[mg/L]	5.063	
Si	[mg/L]	31.400	

Schadstoffe im abgesetzten Wasser (40,3 % nach ca. 42 h)

anionische		
Tenside	[mg/L]	0,07
Cl ⁻	[mg/L]	1.740
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	115
Phenole	[mg/L]	< 0,02
NO ₃ ⁻	[mg/L]	2,14
NH ₄ ⁺	[mg/L]	0,18

PP	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
Datum	15.7.99	13.9.99	25.11.99	MW	15.7.99	13.9.99	5.10.99	4.11.99	25.11.99	MW	15.7.99	13.9.99	5.10.99	4.11.99	25.11.99	MW
Uhrzeit	10:30	10:25	10:35		10:45	10:05	09:30	09:15	10:35		11:00	10:50	09:55	09:35	11:15	
W.-Temp. [°C]	13,6	14,2	6,1	11,3	11	11,2	11,2	11,2	10,9	11,1	11,3	11,9	10,6	9,2	9,1	10,4
pH-Wert	7,1	7,2	6,9	7,1	6,2	6,4	6,4	6,7	6,5	6,4	6,4	6,7	6,4	6,5	6,5	6,5
O ₂ sofort [mg/L]	8,1	6,1	11,3	8,5	11,3	9,6	9,3	12,1	11,8	10,8	11,2	10,2	11,8	11,2	12,3	11,3
O ₂ SS [mg/L]	10,4	10,3	12,4	11,0	11	11	11	11	11,1	11,0	11	10,8	11,1	11,5	11,5	11,2
O ₂ SSI %	78	59	91	76	103	87	85	110	107	98	102	94	106	97	107	101
TOC [mg/L]	3,3	3,5	2,8	3,2		0,6	0,9	1,2	<0,5	0,9		0,8	<0,5	2,1	0,6	1,2
Leitf. [µS/cm]	210	380	258	283	4.490	4.620	4.600	4.800	4.800	4.662	4.020	4.400	4.500	4.600	4.200	4.344
Cl [mg/L]	6,0	9,0	11,0	8,7	1.300	1.390	1.390	1.390	1.390	1.372	1.130	1.290	1.330	1.350	1.190	1.258
SO ₄ [mg/L]	61	67	66	65	92	78	77	72	82	80	89	76	77	74	82	80
F [mg/L]	0,85	1,5	1,1	1,2	6,3	5,3	5,5	6	4,8	5,6	5,9	5,3	5,2	6	4,6	5,4
Ca [mg/L]	22	45	30	32	534	580	548	518	564	549	468	520	523	611	492	523
Mg [mg/L]	5	7	6	6	58	63	59	63	62	61	51	56	57	72	54	58
Ca+ Mg [mmol/l]	0,74	1,4	0,99	1,04	15,7	17,1	16,1	15,5	16,6	16,2	13,8	15,3	15,4	18,2	14,5	15,4
GH [°dH]	4,1	7,8	5,5	5,8	87,9	95,5	90,3	86,8	93,1	90,7	77,2	85,6	86,1	102	81,3	86,4
Na [mg/L]	8	16	10	11	193	207	203	180	210	199	170	190	193	206	180	188
K [mg/L]	1,0	2,0	3,0	2,0	4,0	9,0	18,0	8,0	20,0	11,8	4,0	6,0	16,0	12,0	16,0	10,8
K _s (4,3) [mmol/l]	0,24	1,62	0,37	0,74	0,14	0,16	0,19	0,16	0,11	0,15	0,12	0,12	0,32	0,11	0,12	0,16
Cr [mg/L]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<10	<10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb [mg/L]	<1	<1	<1	<1	5,9	<1	<10	<10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cd [mg/L]	0,26	<0,1	0,21	0,24	0,66	0,2	<1	<1	0,18	0,35	0,32	0,28	0,21	0,26	0,26	0,27
Ni [mg/L]	2,0	<2	<2	2,0	30	20	14	15	16	19	24	22	20	18	15	20
Cu [mg/L]	8,0	3,0	4,0	5,0	23	16	22	10	14	17	21	16	15	12	11	15
Zn [mg/L]	14	<10	14	14	250	180	200	150	140	184	230	180	170	160	140	176
Fe [mg/L]	41	36	13	30	15.300	10.800	9.740	9.880	10.700	11.284	12.100	9.530	8.730	7.710	6.660	8.946
Mn [mg/L]	18	74	10	34	3.810	3.520	3.240	3.580	3.810	3.592	3.580	3.260	3.320	3.480	2.990	3.326

PP 1 Hagentalbach oberhalb der Grube (Steinbach)

PP 2 Grubenwasserauslauf

PP 3 Hagentalbach unterhalb der Grube

PP: Probennahmepunkt MW: Mittelwert

- 1) An diesen Tagen wurde durch das Labor die Schwermetallbestimmung durch eine andere Analysenmethode (ICP) durchgeführt. Daraus resultieren relativ hohe Nachweisgrenzen. Diese Konzentrationen wurden nicht klassifiziert. Am 5.10. 1999 und am 4. 11. 1999 war kein Wasser vorhanden.

Anlage 28: Vergleich der Konzentrationen des Gruben- und Steinbachwassers mit LAWA

Parameter	Einheit	Gruben- wasser	Steinbach	Prüfwert ¹⁾	Zielvorgaben ²⁾
Temp.	°C	11,2	8,92		
pH		5,71	6,52		
Lf	µS/cm	5.284	193		
HCO ₃ ⁻	mg/L	9,7	13,2		
Cl ⁻	mg/L	1.724	8,59		
F ⁻	mg/L	0,91	0,08	1,5	0,9 ³⁾
SO ₄ ²⁻	mg/L	80,3	61,6		
Ca ²⁺	mg/L	904	33,3		
Mg ²⁺	mg/L	87,5	6,73		
Na ⁺	mg/L	281	8,89		
Fe _{gesamt} filtriert	mg/L	10,4	0,04		
As	µg/L	28,2	1,53		
Mn	µg/L	4.262	30,6		500 ⁴⁾
Zn	µg/L	243	13,8	300	14
Cd	µg/L	0,33	0,22	5	0,072
Cu	µg/L	30,4	7,01	50	4
Co	µg/L	39,9	0,22	50	
Ni	µg/L	44,5	2,41	50	4,4
Cr	µg/L			50	10
Pb	µg/L	1,69	0,34	40	3,4
Mo	µg/L	1,65	0,29	50	

1) Empfehlung für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden (LAWA 1994)

2) Zielvorgaben für Schwermetalle: Konzentration im Wasser für aquatische Lebensgemeinschaften

Umrechnung aus Schwebstoffdaten (nur zu Vergleichszwecken, LAWA 1998)

3) Zielvorgaben des Staatlichen Amtes für Umweltschutz Magdeburg (GÖBKE 2000)

4) Richtwerte des Staatlichen Amtes für Umweltschutz Magdeburg (GÖBKE 2000)

Anlage 29: Gewässergüteklassifikation

Wasserinhaltsstoffe	Einheit	Stoffbezogene chemische Gewässergüteklasse						
		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
O ₂ -Haushalt								
O ₂	mg/L	> 8	> 8	> 6	> 5	> 4	> 2	≤ 2
organ. Belastung								
TOC	mg/L	≤ 2	≤ 3	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 40	> 40
CSB (ca. 4·TOC)	mg/L	≤ 8	≤ 12	≤ 20	≤ 40	≤ 80	≤ 160	> 160
Nährstoffe								
NH ₄ ⁻ -N	mg/L	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	> 2,4
NO ₂ ⁻ -N	mg/L	≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8
NO ₃ ⁻ -N	mg/L	≤ 1	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	> 20
Gesamt-N	mg/L	≤ 1	≤ 1,5	≤ 3	≤ 6	≤ 12	≤ 24	> 24
o-PO ₄ -P	mg/L	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8
g-PO ₄ -P	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	> 1,2
Salze								
Cl	mg/L	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800
SO ₄	mg/L	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800
Schwermetalle¹⁾								
Pb	µg/L	≤ 0,85	≤ 1,7	≤ 3,4	≤ 7	≤ 14	≤ 28	> 28
Cd	µg/L	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,07	≤ 0,14	≤ 0,3	≤ 0,6	> 0,6
Cr	µg/L	≤ 2,5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 40	≤ 80	> 80
Cu	µg/L	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	≤ 16	≤ 32	> 32
Ni	µg/L	≤ 1,1	≤ 2,2	≤ 4,4	≤ 9	≤ 18	≤ 36	> 36
Hg	µg/L	≤ 0,01	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,3	> 0,3
Zn	µg/L	≤ 3,5	≤ 7	≤ 14	≤ 28	≤ 56	≤ 112	> 112

1) Umrechnung der Sedimentkonzentrationen durch LAU Halle

I	geogener Hintergrundwert
I-II	sehr geringe Belastung
II	mäßige Belastung
II-III	deutliche Belastung
III	erhöhte Belastung
III-IV	hohe Belastung
IV	sehr hohe Belastung