

Hydrogeologie, Hydrogeochemie und Isotopie der Grund- und Grubenwässer im Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens bei Mechernich/Eifel

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Geol. Christian Mair

aus Garmisch-Partenkirchen

Berichter: **Univ.-Prof. Dr. rer. nat. H.-R. Langguth**
Apl.-Prof. Dr. rer. nat. W.L. Plüger
Univ.-Prof. Dr. K. Schetelig

Tag der mündlichen Prüfung: 9. August 2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

INHALTSVERZEICHNIS

<i>Vorwort</i>	xv
<i>1. Einleitung und Zielsetzung</i>	1
<i>2. Geographischer und Geologischer Überblick</i>	3
2.1 Geographie und Lage des Arbeitsgebietes	3
2.2 Geologie	4
2.2.1 Paläozoisches Grundgebirge	5
2.2.2 Trias	6
2.2.3 Tektonik und Gebirgsbau	14
<i>3. Bergbau</i>	17
3.1 Überblick	17
3.2 Der Burgfeyer Stollen	18
3.3 Abbau und Erzvorkommen	18
<i>4. Hydrogeologie</i>	21
4.1 Überblick und Abflußverhältnisse	21
4.2 Aquifere und ihre Kennwerte	22
4.2.1 Devon	23
4.2.2 Trias	23
4.3 Wasserführung im Burgfeyer Stollen	29
4.3.1 Wasserführung des BFS bis 1957	29
4.3.2 Heutiges Einzugsgebiet und Abflußkomponenten des BFS	35
4.3.3 Niederschlag und Abfluß im Burgfeyer Stollen	40
<i>5. Hydrogeochemie</i>	43
5.1 Grundwasser im Buntsandstein am südlichen Rand der Triasbucht	43
5.1.1 Einteilung nach Zirkulationssystemen	44
5.1.2 Flaches Zirkulationssystem	44
5.1.3 Intermediäres Zirkulationssystem	45
5.1.4 Tiefes Zirkulationssystem	47
5.2 Grund- und Grubenwässer in der Vererzungszone	53
5.2.1 Grundwasser in der Vererzungszone vor 1965	54
5.2.2 Grubenwasserchemie seit 1989	60
5.3 Heutige Wasserchemie im Burgfeyer Stollen	71
5.3.1 Rösche Virginia	72

5.3.2	Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens	72
5.3.3	Vergleich der beiden Stollenwässer Rösche und Stollenmundloch . .	79
5.4	Deponieeinfluß im Grund- und Grubenwasser	86
5.5	Sulfataustrag durch den Burgfeyer Stollen seit 1925	88
5.5.1	Berechnung der aktuellen Sulfatfracht	89
5.5.2	Berechnung der Sulfatfracht aus der Ganglinie der Gesamthärte . .	89
6.	<i>Isotopengehalte und Datierungstracer</i>	93
6.1	Deuterium und Sauerstoff-18	93
6.2	Karbonatgleichgewichte und Kohlenstoff (^{13}C)	99
6.2.1	Theoretische Betrachtungen zum Karbonatsystem	99
6.2.2	Karbonatgleichgewichte der Grund- und Grubenwässer des Unter- suchungsgebiets	100
6.2.3	^{13}C -Gehalte der Grund- und Grubenwässer	104
6.2.4	Interpretation und Schlußfolgerung	111
6.3	Schwefelisotope (^{34}S)	114
6.3.1	Herkunft und Isotopie des Sulfats der Grund- und Grubenwässer in Mechernich	114
6.3.2	Ergebnisse und Interpretation der Schwefelisotopensignaturen . . .	115
6.3.3	Sauerstoffisotopie des Sulfats der Grundwässer	125
6.3.4	Isotopen-Massenbilanzrechnungen zur Abschätzung des Sulfatanteils aus der Vererzung	126
6.3.5	Schlußfolgerungen	128
6.4	Stickstoff (^{15}N)	129
6.5	Datierungstracer	131
6.5.1	Tritium- und FCKW-Gehalte im Buntsandstein	132
6.5.2	Qualitative Interpretation der Nitratgehalte und Datierungstracer .	137
6.5.3	Bereich des Grubengebäudes und der ZMM	140
6.5.4	Berechnung der GwVerweilzeiten	144
6.5.5	Zusammenfassung	147
7.	<i>Massenbilanz-Modellierung</i>	149
7.1	Grundlagen und Methode	149
7.2	Modellkonzept für den Burgfeyer Stollen	150
7.3	Ergebnisse der Massenbilanzmodelle	151
7.3.1	Modellansatz A	151
7.3.2	Modellansatz B	152
7.3.3	Modellansatz C	154
7.3.4	Modellansatz D	157
7.3.5	Zusammenfassung	157
8.	<i>Metallgehalte im Grundwasser am Virginiaschacht und im Burgfeyer Stollen</i> . .	161
8.1	Herkunft der Metalle und des Arsens	161
8.2	Grundwässer im Grubengebäude am Schacht Virginia	162
8.3	Stollenwasser im Bereich des Virginiaschachtes und am Stollenmundloch .	163

8.4	Natural-Attenuation-Prozesse	166
8.4.1	Reduzierung der Metallgehalte durch Natural Attenuation	167
8.4.2	Sorption von Metallen an Partikel im Grund- und Stollenwasser	168
8.5	Modellrechnung zur potentiell möglichen Sorption an Eisenhydroxid	170
9.	Zusammenfassung und hydrogeologisches Modell	177
	Literatur	183
Anhang		213
A.	Abkürzungsverzeichnis	215
B.	Hydrogeochemische Prozesse	221
B.1	Lösungs- und Fällungsreaktionen	221
B.2	Sorption und Ionenaustausch	223
B.3	Redoxprozesse	227
B.4	Mischungsprozesse	230
C.	Thermodynamik und Konzepte der geochemischen Modellierung	231
C.1	Geochemische Modellierung	231
C.2	Hydrogeologische Randbedingungen	232
C.3	Mineralphasen und Geochemie	232
C.4	Thermodynamik	232
C.4.1	Ionenstärke, Aktivität und Sättigungsindex	233
C.4.2	Kinetische Prozesse	236
C.5	Massenbilanzmodelle	238
D.	Genese, Geochemie und Einteilung von Grubenwässern	239
D.1	Geochemische Grundlagen der Entstehung von Grubenwässern	239
D.2	Bildung von Sekundärmineralen	240
D.3	Einteilung von Grubenwässern nach dem pH-Wert	241
E.	Grundlagen der Isotopen- und Spurengasmethoden	243
E.1	Deuterium und Sauerstoff-18	243
E.2	Kohlenstoffisotopie (^{13}C)	246
E.3	Schwefelisotopie (^{34}S)	249
E.4	Grundlagen der Altersbestimmung mit Tritium und FCKW	252
E.4.1	Tritium	252
E.4.2	Fluorchlorkohlenwasserstoffe: Methodische Grundlagen	254
E.4.3	Datierung von Grundwasser mit FCKW und SF_6	256
E.4.4	Einflußfaktoren und begrenzende chemische Prozesse	257
E.5	Interpretation von Tracerdaten mit Speicherdurchflußmodellen	264

Anlagen

Anlage 1: Geologische Übersichtskarte, Lageplan und Profilschnitte

Anlage 2: Geochemische Analysen

Anlage 3: Grundwasseranalysen

Anlage 4: Isotopen- und Spurenstoffdaten

Lebenslauf

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Lage des Arbeitsgebietes	4
2.2	Geologische Übersichtskarte. Aus DGG (1996)	5
2.3	Schichtfolge im Arbeitsgebiet	7
2.4	Wichtige Verwerfungen im Arbeitsgebiet	16
3.1	Hauptstrecken und Tagebaue im Revier Mechernich	19
4.1	Grundwassergleichenplan und Teileinzugsgebiete des Burgfeyer Stollens.	22
4.2	Östliches EZG des Burgfeyer Stollens mit GwMeßstellen	26
4.3	Vereinfachte Profildarstellung der Geologie und Hydrogeologie im Bereich des Grubengebäudes. Nach HUG (1988)	27
4.4	Lithiumdurchgangskurve des Markierungsversuchs im Burgfeyer Stollen vom 7.5.1997	29
4.5	Geologie im Niveau des Burgfeyer Stollens und Strecken im Westfeld. Um- gezeichnet nach Angaben von GUTHEIL (1955) und GROß-DOHME (1992) .	31
4.6	Abflußmessungen im Bereich des Burgfeyer Stollens	36
4.7	Kalibrierfunktion für den Abfluß am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens	37
4.8	Ganglinie der Schüttungsmenge am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens	38
4.9	Niederschläge im Bereich Mechernich nach Angaben von KOCKS (1995) und Unterlagen des Kreises Euskirchen	41
5.1	Gesamthärten und Nitratkonzentration der Grundwässer im Buntsandstein	46
5.2	Piperdiagramm für die Grundwässer der drei Zirkulationssysteme in der südlichen Triasbucht	48
5.3	Veränderung der Fließsituation am Südrand der Triasbucht durch den Burg- feyer Stollen	49
5.4	Korrelation zwischen Gesamthärte und elektrischer Leitfähigkeit	51
5.5	Ca/Mg-Verhältnisse in den Wässern des tiefen Systems	52
5.6	Anstieg der Gesamthärte am Überlauf 4. in 3. Sohle Virginia und am Mund- loch des Burgfeyer Stollens	56
5.7	GwMeßstellen bzw. Probenahmepunkte im Bereich des Grubengebäudes und im Anstrom (vgl. auch Anlage 3-2)	62
5.8	pH-Werte im Grubenbereich und die Pufferbereiche in natürlichen Wässern. Verändert nach HOUBEN 2000	64
5.9	Projektion der Lage der Entnahmestellen im Grubenbereich und Angabe von elektrischer Leitfähigkeit, Gesamthärte und Sulfatgehalt	65

5.10	Lage der Wässer des Grubengebäudes und des Burgfeyer Stollens im Piperdiagramm	67
5.11	Sulfatkonzentration und Gesamthärten der Meßstellen im Grubengebäude .	71
5.12	Sauerstoffkonzentration und pH-Wert am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens von 1984 bis 2000	75
5.13	Sulfatgehalte und elektrische Leitfähigkeit am Mundloch des Burgfeyer Stollens	76
5.14	Ganglinien des Chlorids, Nitrats und Hydrogenkarbonats	77
5.15	Kalzium- und Magnesiumgehalte am Mundloch des Burgfeyer Stollens . . .	78
5.16	Vergleich der Inhaltsstoffe des Wassers des Burgfeyer Stollens in der Rösche Virginia und am Stollenmundloch	81
5.17	Eisenpräzipitate in Abhängigkeit des pH-Werts	83
5.18	Röntgenbeugungsdiagramme von weichen Krusten im Burgfeyer Stollen . .	85
5.19	Ganglinie der Gesamthärte von 1925 bis 2000	90
5.20	Korrelation der Gesamthärten und Sulfatkonzentrationen von Analysen aus früherer Zeit	91
5.21	Aus der Gesamthärte berechnete Sulfatganglinie von 1925 bis 2000 und Wassermenge am Stollenmundloch	92
6.1	Deuterium- und Sauerstoff-18-Isotopie der Grundwässer des Arbeitsgebietes	96
6.2	Deuterium- und Sauerstoff-18-Isotopie des Deponiesickerwassers im Vergleich zur MWL und den Grundwässern in Mechernich	97
6.3	Einordnung der Wasserproben in das Schema der Entwicklung karbonatischer Wässer bei 10 °C	101
6.4	pH-Werte und Sättigungsindices der Karbonate	102
6.5	CO ₂ -Partialdrücke gegen Sättigungsindices	103
6.6	Übersicht über ¹³ C-Isotopensignaturen. Verändert nach CLARK & FRITZ (1997)	106
6.7	DIC- und ¹³ C-Gehalte der untersuchten Grundwasserproben	107
6.8	Modell der Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie und des DIC bei einem $\delta^{13}\text{C}_G$ von 0 und +5 ‰ für Dolomit	111
6.9	Lage der Meßwerte der Grund- und Grubenwässer aus dem Bereich des Burgfeyer Stollens im Vergleich mit den Sulfatisotopensignaturen möglicher Sulfatquellen. Nach CLARK & FRITZ (1997) und HYDROISOTOP (1998) . .	116
6.10	Sulfatgehalte und δ	119
6.11	Sulfatkonzentrationen, Sauerstoff- und Schwefelisotopien des Sulfats (vgl. auch Abbildung 6.9)	121
6.12	Herkunft des Sauerstoffs im Sulfat nach Gl. E.22	126
6.13	Lage der Proben und genetische Deutung der Isotopenverhältnisse des Nitrats	129
6.14	Vergleich der F11/F12-Verhältnisse im Buntsandstein mit den Erwartungswerten	134
6.15	Konzentrationen von Tritium, F11, F12 und Nitrat in den Proben des oberen und mittleren Buntsandsteins	138
6.16	Tritiumgehalte im Bereich der Mülldeponie Mechernich	141

6.17	F12- und Chlorid-Gehalte der Wässer im Bereich des Grubengebäudes und im oberen und mittleren Buntsandstein	143
7.1	Konzeptionelles Massenbilanzmodell für Mechernich	149
8.1	Typen und Größen von Kolloiden im Grundwasser	169
8.2	Sorption von Metallen an Eisenhydroxid als Funktion des pH-Werts nach SMITH et al. (1992) und SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1998)	171
8.3	Potentielle Sorption von Metallen an Eisenhydroxid im Burgfeyer Stollen nach der Modellrechnung	173
9.1	Konzeptionelles hydrogeologisches Modell und chemische Entwicklung des Wassers im Burgfeyer Stollen	181
B.1	Modellvorstellungen zur Bildung von Oberflächenkomplexen. Aus STUMM (1992)	225
B.2	Verteilung des elektrischen Potentials bei verschiedenen surface-complexation-Modellen. Nach HAYES et al. (1991)	226
B.3	Redoxsequenz nach BERNER (1981)	228
C.1	Kinetische Reaktion und Gleichgewichtseinstellung	237
E.1	Fraktionierungsvorgänge bei Verdunstung und Kondensation	244
E.2	Tritiuminput für den Raum Mechernich	253
E.3	Atmosphärische Konzentration von FCKW und SF ₆ nach NOAA 2001	255
E.4	Atmosphärische FCKW-Verhältnisse	258
E.5	Lag-time nach COOK & SOLOMON (1995)	262
E.6	Prinzip der SD-Modelle	266
E.7	Hydrogeologische Randbedingungen für die Anwendung des Piston-Flow-Modells. Nach DVWK (1995)	267
E.8	Hydrogeologische Randbedingungen für die Anwendung des Exponential-Modells. Nach DVWK (1995)	268
E.9	Hydrogeologische Randbedingungen für die Anwendung des Dispersions-Modells. Nach DVWK (1995)	269

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Mineralführung des vererzten Buntsandsteins nach Röntgenbeugungsmessungen	10
2.2	Phasen der Erzgenese nach GERMANN & FRIEDRICH (1999)	10
2.3	Mineralführung des oberen Buntsandsteins nach Röntgenbeugungsmessungen	12
2.4	Ergebnisse der geochemischen Analysen der Buntsandsteinsedimente	13
4.1	Transmissivität des mittleren und oberen Buntsandsteins	24
4.2	Gutachten und Berichte mit Daten zur Wasserführung des Burgfeyer Stollens	30
4.3	Wasserzutritte im Westfeld und Ablauf in den Burgfeyer Stollen. Nach GUTHEIL (1955)	32
4.4	Wasserzutritte im Ostfeld. Nach GUTHEIL (1955)	33
4.5	Größen der Teileinzugsgebiete des Burgfeyer Stollens bei zwei theoretischen Verteilungen der Abflußspenden	37
4.6	Abflußkomponenten des Burgfeyer Stollens	40
5.1	Wasseranalysen von fünf GwMeßstellen des intermediären Zirkulationssystems und der Meßstelle B1C. Zur Lage siehe Abbildung 5.7.	47
5.2	Wasseranalysen von sechs GwMeßstellen des tiefen Zirkulationssystems und dem Tiefbrunnen Bleibuir 1. Zur Lage siehe Anlage 3-2	53
5.3	Vergleich der berechneten und gemessenen Gesamthärten und Zuflüsse des Burgfeyer Stollens 1932 und 1935	57
5.4	Grubenwasser-Analysen vom 9.12.1932	58
5.5	Analysen des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens 1948 und 1950	59
5.6	Analysen des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens. Aus BREDDIN (1965)	60
5.7	Überblick über die potentiellen Mischwasserkomponenten im Grubenbereich	61
5.8	Hydrochemische Analysen aus dem Bereich der Vererzung und des Burgfeyer Stollens	63
5.9	Erdalkaligehalte der ins Grubengebäude einströmenden Wässer	65
5.10	Korrelationsmatrix einiger Wasserinhaltsstoffe im Grubenbereich (n=31) .	66
5.11	Redoxrelevante Inhaltsstoffe einiger Meßpunkte im Deponiebereich und am Mundloch des Burgfeyer Stollens (BFSML)	69
5.12	Chemische Zusammensetzung des Wassers im Burgfeyer Stollen in Höhe Schacht Virginia (Rösche)	73
5.13	Chemische Zusammensetzung des Wassers am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens und dessen tendenzielle Veränderung im Zeitraum 1984 bis 2000	74

5.14	Vergleich der Redoxverhältnisse der Entnahmestellen Schacht Virginia und Mundloch des Burgfeyer Stollens	80
5.15	Sättigungsindices der Wässer des Burgfeyer Stollens auf Höhe Virginiaschacht und am Mundloch	82
5.16	Geochemische Zusammensetzung der Krusten im Burgfeyer Stollen	84
5.17	Chemische Beschaffenheit des Deponiesickerwassers im Bereich der Rothkaulstrecke	87
5.18	Konzentrationen organischer Biomarker im Grundwasser, Stollenwasser und im Leckagewasser unter Tage	88
6.1	Übersicht über einige hydrologisch wichtige Isotope und Datierungstracer	94
6.2	Deuterium- und Sauerstoff-18-Isotopie bei Zumischung von Deponiesickerwasser	98
6.3	Karbonatspezies und Gleichgewichtskonstanten für 25 °C. Nach APPELO & POSTMA (1993)	99
6.4	$\delta^{13}\text{C}$ -Werte, DIC und Sättigungsindices	108
6.5	Ergebnisse der Schwefel- und Sauerstoffisotopie am Sulfat und der Sauerstoffisotopie des Grundwassers	118
6.6	Stickstoffisotopensignaturen einiger Proben des mittleren und oberen Buntsandsteins im Vergleich mit dem Wasser der Rolle W	130
6.7	Nitrat-, Tritium- und FCKW-Gehalte im intermediären Zirkulationssystem (oberer Buntsandstein)	132
6.8	Höhe, Filterlage, Flurabstand der Meßstellen im oberen Buntsandstein und Entfernung zum Grubengebäude	135
6.9	Tritium-, FCKW- und Nitratkonzentrationen im tiefen Zirkulationssystem (mittleren Buntsandstein)	136
6.10	Modellvorstellung zu den Mischwasserkomponenten in den Aquiferen des Buntsandsteins	140
6.11	Jungwasseranteile (JWA) und mittlere Verweilzeiten τ_{DM} im intermediären und tiefen Fließsystem	146
7.1	Für die Modellierung benutzte Grund- und Stollenwässer	151
7.2	Mineralphasen, Gase und Austauscher der Massenbilanzmodellierung	152
7.3	Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz A	153
7.4	Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz C	156
7.5	Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz B	159
7.6	Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz D	160
8.1	Schwermetalle und zugehörige Erzminerale in Mechernich	162
8.2	Metallgehalte im Stollenwasser des Burgfeyer Stollens auf Höhe Virginia und am Stollenmundloch vom 4.5.2000	164
8.3	Metallgehalte im Wasser des Stollenmundlochs aus dem Zeitraum 1984 bis 2000	165
8.4	Natural Attenuation Prozesse	166

8.5	Chemische Zusammensetzung des Stollenwassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens vom 4.4.2000	172
8.6	Konzentrationen der Metalle im Wasser am Stollenmundloch am 4.4.2000 .	174
8.7	Metallgehalte im Grundwasser im Bereich Virginia 1999 bis 2000	175
B.1	Wesentliche bakteriell katalysierte Redoxreaktionen und deren Standard-Reaktions-Enthalpien (ΔG_r^0). Nach OBERMANN & LEUCHS 1987	229
C.1	Gleichungen zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus BETHKE (1996) und DVWK (1992)	234
C.2	Thermodynamisch kontrollierte und kinetische Reaktionen in Grubenwässern nach MORIN & HUTT (1997)	237
D.1	Sulfidoxidationsreaktionen und Säureproduktion einiger Erzminerale	240
D.2	Primäre und sekundäre Erzminerale nach KEDDEINIS (1967)	242
E.1	Anteile der Isotope des Wasserstoffes und Sauerstoffes im Wasser	243
E.2	Werte der Fraktionierung der stabilen Isotope des Wassers	246
E.3	Anreicherungsfaktoren bei Oxidationsprozessen	251
E.4	Kennwerte von halogenierten Spurenstoffen	254
E.5	Überblick über die Literatur zur FCKW-Methode	256

Vorwort

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei allen Kollegen und Freunden bedanken, die mich bei der vorliegenden Arbeit mit kritischen und aufmunternden Ratschlägen unterstützt haben. Die in vielen Diskussionen eingebrachten Anregungen meiner Kollegen am Lehr- und Forschungsgebiet für Hydrogeologie, im Labor für Geochemie und Umweltanalytik des Instituts für Mineralogie und Lagerstättenlehre, beim Großen Erftverband und beim Kreis Euskirchen sowie die fachlichen Anmerkungen der Mitarbeiter der Firma Hydroisotop und des Spurenstofflabors Oster waren sehr wertvoll. Einen wichtigen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit hat auch meine Frau Petra, die mir in guten wie in schlechten Stunden zur Seite stand.

Professor Langguth hat mir nach den Ergebnissen erster hydrogeologischer Untersuchungen die weitere Bearbeitung der Hydrogeochemie und der Isotopie der Grundwässer in Mechernich als Dissertationsthema vorgeschlagen. Er stand mir immer für Diskussionen der Ergebnisse und meiner Konzepte zur Verfügung und lenkte meinen Blick sowohl auf wichtige Details, als auch auf die großen Zusammenhänge. Ich danke ihm, daß er die vergangenen Jahre, auch nach seiner Pensionierung, mit seiner persönlichen und familiären Art meine Arbeit bis zur Fertigstellung begleitet hat.

Herrn Professor Plüger und Frau Dr. Herch gilt mein Dank für die Möglichkeit zur Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente aus Gesteins- und Wasserproben in den Laboren in Aachen und an der Friedrich-Schiller Universität Jena. Professor Plüger hat sich außerdem bereit erklärt, das Korreferat zu übernehmen; auch dafür meinen besonderen Dank.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Lorenz Eichinger sehr herzlich bedanken. Er ermöglichte mir die Bestimmung einer großen Anzahl von Isotopen während eines Aufenthalts in Schweitenkirchen und gab mir Einblick in die Messungen und die Interpretation von Isotopendaten.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Harald Oster, der mich mit seiner kollegialen und offenen Art in die Probenahme, Messung und Interpretation von FCKW-Spurengas-Tracern einführte.

Bei Herrn Dr. Albrecht Germann möchte ich mich für die Vielzahl an Informationen zur Struktur der Lagerstätte Mechernich und der Genese der Vererzung bedanken. Er stellte mir außerdem wichtige alte Risse, Pläne und Gutachten zur Verfügung.

Wesentlichen Anteil am Gelingen der Arbeit hat außerdem Herr Unterstetter, Herr Dany und vor allem Frau Iris Hanke vom Kreis Euskirchen die mir stets als Ansprechpartner und Fachkollegen zur Verfügung standen, und denen ich eine Menge an Daten und An-

regungen zu meiner Arbeit verdanke. Herrn Unterstetter vom Kreis Euskirchen gilt mein Dank für die Finanzierung eines Teils der durchgeführten Isotopenmessungen. Frau Hanke nahm sich außerdem oft die Zeit, unter Tage mit von der Partie zu sein. In diesem Zusammenhang sei auch Herrn Schroeder vom Labor der Deponie Mechernich gedankt, der vor Ort kompetenter Ansprechpartner war und mir manchesmal mit Equipment aushelfen konnte.

Die Entnahme der Grundwasserproben im Umfeld der Deponie wäre ohne die Mitwirkung des Erftverbandes nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt hier den Kollegen Herrn Dr. Marius Hoffmann, Herrn Dr. Axel Wallbraun, Herrn Ekkehard Christoffels und den Herren Wilhelms und Wollny sowie ihren Probenahmeteams, die mir auch kurzfristig Beprobungen ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. Christoph Treskatis, Herrn Dr. Georg Houben und Frau Nadine Ullrich für fachliche und redaktionelle Anregungen und Diskussionen, Herrn Dr. Rix für seine Lektionen in Sachen Bergbau, Herrn Dr. Schwarzbauer und Frau Sabine Heim vom Lehrstuhl für Erdöl und Kohle der RWTH Aachen für die Analyse der Biomarker und Hinweise zu deren Interpretation sowie Herrn Michael Heidinger, Frau Dr. Susanne Voerkelius und Herrn Dr. Andre Voropaev von der Firma Hydroisotop, die für mich stets Ansprechpartner bei Problemen waren und mich anregten, tiefer in die Theorie und Praxis der Isotopenmethoden vorzudringen.

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Maubach-Mechernicher Triasbucht ist seit keltisch-römischer Zeit ein wichtiger Wirtschaftsraum zwischen den am Rhein gelegenen Handelszentren und den Rohstoffvorkommen in der Eifel.

Am Südrand der Triasbucht liegt die Mechernicher Blei-Zink-Lagerstätte, die von vorchristlicher bis in neuere Zeit genutzt wurde. Von großer Bedeutung für die Trinkwasserversorgung der Städte und Gemeinden zwischen Nideggen und Mechernich sind die Grundwasservorkommen im mittleren Buntsandstein.

Durch den Bergbau im Raum Mechernich wurden Tiefenlage und Fließrichtung des Grundwassers grundlegend verändert. Vor allem der Burgfeyer Stollen, ein 7.5 km langer Drainagestollen des Erzbergbaues, dessen Bau Anfang des 19. Jahrhunderts begonnen wurde, hatte eine große Auswirkung auf die Richtung des Grundwasserabstroms und bildet auch heute nach Ende des Bergbaues noch eine künstliche Vorflut am südlichen Rand der Triasbucht. Daneben bewirkt bis heute die Belüftung und damit eine beschleunigte Oxidation der Erzminerale eine Veränderung der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers.

Im Jahre 1980 wurde über dem Burgfeyer Stollen in einem der ehemaligen Tagebaue die Zentrale Mülldeponie Mechernich (ZMM) des Kreises Euskirchen eingerichtet und das bis dahin aufgelassene, als Bergschadensgebiet deklarierte Gelände einer geregelten Nutzung zugeführt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind die Auswirkungen des Altbergbaues und der Deponie auf die Grundwasserqualität und den Grundwasserabstrom.

Grundlage der Arbeit sind hydrochemische und mineralogisch-geochemische Analysen, isotopehydrologische Verfahren, u.a. zur Bestimmung der Verweilzeit und Altersstruktur der Grundwässer, sowie eine Modellierung der wesentlichen für die Wasserqualität maßgeblichen geochemischen Prozesse mit einem Massenbilanzmodell.

Daneben soll anhand einiger Leitparameter eingegrenzt werden, ob Sickerwässer der ZMM in das Grund- und Grubenwasser eintreten und damit deren Beschaffenheit verändern.

Ziel ist die Erfassung und Interpretation der hydrogeologischen und hydrogeochemischen Prozesse bei der Genese und Entwicklung der Grundwässer im Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens und speziell im Bereich des alten Grubengebäudes unterhalb der Mülldeponie Mechernich. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem östlichen Teileinzugsgebiet zwischen Voißel und Mechernich. Daneben sollen die Reaktionsmechanismen und Mischungsvorgänge im Stollenwasser erfasst werden. Die Ergebnisse werden in einem konzeptionellen hydrogeologischen und hydrochemischen Modell zusammengefaßt.

2. GEOGRAPHISCHER UND GEOLOGISCHER ÜBERBLICK

2.1 *Geographie und Lage des Arbeitsgebietes*

Das Arbeitsgebiet liegt in der Niederrheinischen Bucht südwestlich von Köln, rd. 30 km südöstlich von Düren. Es erstreckt sich auf den Blättern 5405 Mechernich und 5406 Bad Münstereifel der TK 25 über eine Fläche von rd. 25 km² entlang des Nordrandes der Eifel westlich der Stadt Mechernich bis zum Schleidener Forst (Abb. 2.1).

Die Grenzen des Arbeitsgebietes (Anlage 1-1) liegen

- im Westen und Südwesten im Bereich Voißel, Dottel und Kallmuth
- im Osten etwa 2 km östlich von Mechernich bei Burgfey
- im Norden etwa auf einer Linie von Wielspütz im Westen bis Roggendorf im Osten
- im Süden zwischen Kallmuth, Bergheim und Mechernich.

Das Gelände südwestlich von Mechernich ist geprägt durch den ehemaligen Bergbau auf Bleierz. Die Produktion wurde 1957 aufgrund der fallenden Weltmarktpreise eingestellt. Heute zeugen nur noch die großen Brachflächen, Verbruchbereiche, Halden und offengelassene Tagebaue von der einstigen wirtschaftlichen Bedeutung des Erzlagers.

Die Lagerstätte gliederte sich in zwei Großbereiche

- **Ostfeld** und
- **Westfeld.**

Der Abbau erfolgte nur im Ostfeld, hauptsächlich in folgenden Tagebauen und Tiefbaufeldern (Anlage 1-2):

Tagebaue

Günnersdorf

Bachrevier

Virginia

Kallmuther Berg

Tiefbaufelder

Günnersdorf

Peterheide und Trommelfeld

Virginia, Mauel und Strempt

Risa

Das Betriebsgelände der Mülldeponie Mechernich liegt im Bereich des ehemaligen Tagebaues Virginia südwestlich der Ortschaft Strempt (Anlage 1-1 u. 1-2).

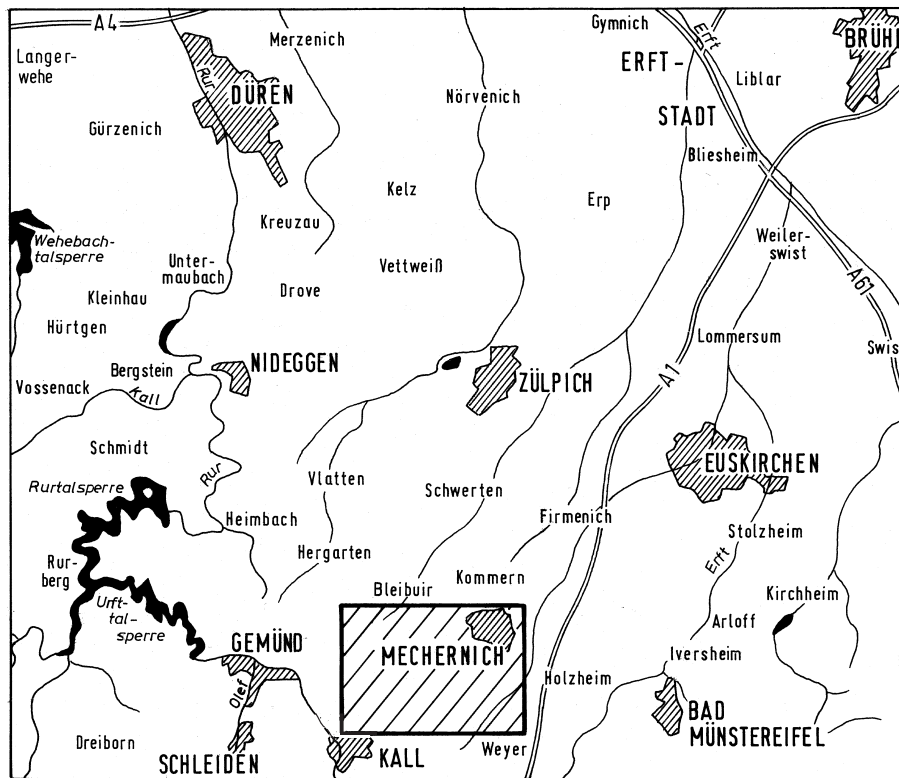


Abb. 2.1: Lage des Arbeitsgebietes

Die Landschaft südöstlich von Düren wird durch den Übergang von den Ebenen der niederrheinischen Bucht über die Mechernicher Triassenke in die Mittelgebirgslandschaft des linksrheinischen Schiefergebirges gekennzeichnet. Die Triassenke wird auch Voreifel genannt (KNAPP 1980) und stellt eine eigenständige naturräumlich-geographische Einheit dar. Ihre Morphologie ist geprägt durch die nach Norden und Nordosten gerichtete Entwässerung der Flußsysteme, die die Landschaft in langgestreckte Mulden und Sättel mit sanft geneigten Hängen zerteilen.

Die höchsten Erhebungen befinden sich im Süden und Südwesten des Arbeitsgebietes zwischen Kallmuth und Mechernich am Kallmuther Berg, Pflugberg und Bleiberg bei Kallmuth mit Höhen zwischen 450 und 500 m NN sowie bei Voißel im Westen mit dem 480 m hohen Hahnenberg (Anlage 1-1). Der Griesberg bei Mechernich erreicht rd. 375 m NN. Der Großteil des Arbeitsgebietes liegt zwischen 300 und 450 m NN.

2.2 Geologie

Das Untersuchungsgebiet liegt im nördlichen Abschnitt der bereits während der varistischen Faltung angelegten Eifeler-Nord-Süd-Zone (Abb. 2.2), die durch eine deutliche Depression der Faltenachsen der Großfalten gekennzeichnet wird (MEYER 1986).

Der stratigraphische Aufbau zeigt eine Zweiteilung in

- ein intensiv varistisch gefaltetes Grundgebirgsstockwerk und
- ein diskordant auflagerndes, ungefaltetes, in seiner Lagerung lediglich durch Verwerfungen versetztes permo-triassisches Deckgebirge (Abb. 2.3).

Die Schichtfolge beginnt im Bereich um Mechernich mit Unterdevon, darüber folgt direkt die Trias, die hier mit dem mittleren Buntsandstein einsetzt. Permische Schichten wurden nur vereinzelt angetroffen. Das Hangende des Buntsandsteins bildet Muschelkalk, der im Arbeitsgebiet nur noch an wenigen Stellen in tektonischer Tieflage (Abb. 2.3 sowie Anlage 1-3) auftritt. Tertiäre Schichten schließen sich im NE der Mechernicher Triasbucht außerhalb des Arbeitsgebietes im Übergang zur Niederrheinischen Bucht an.

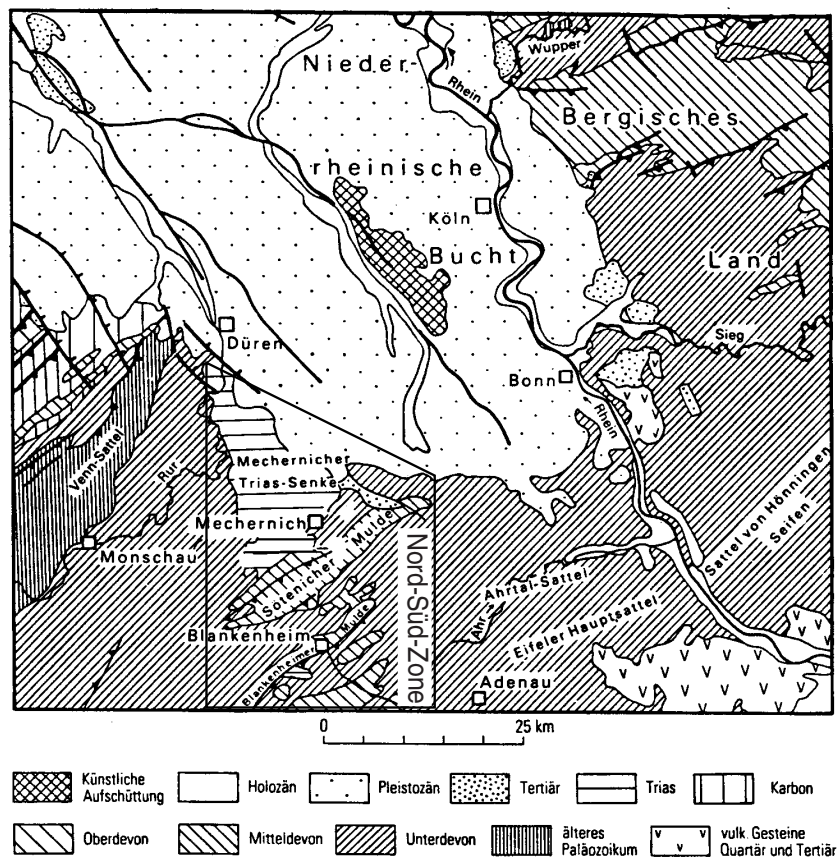


Abb. 2.2: Geologische Übersichtskarte. Aus DGG (1996)

2.2.1 Paläozoisches Grundgebirge

Das devonische Grundgebirge steht bei Mechernich und südlich des Bereiches der Mechernicher Lagerstätte, im Westen im tief eingeschnittenen Tal der Urft und südlich des

Westfeldes an. Es wurde außerdem bei der Auffahrung des Burgfeyer Stollens und der untertägigen Grubenbauten und Schächte sowie in Bohrungen unterhalb des Buntsandsteins angetroffen. Das Devon wird im folgenden kurz charakterisiert, weil es einerseits die Basis des betrachteten hydrogeologischen Systems bildet und andererseits durch den Burgfeyer Stollen ein Teil der mitteldevonischen Kalksteine der Sötenicher Mulde entwässert wird. Ausführliche Darstellungen zur Stratigraphie und Lithologie der devonischen Schichten sind in RIBBERT (1985) und MEYER (1986) enthalten.

2.2.1.1 Unterdevon

Das Unterdevon ist im Arbeitsgebiet hauptsächlich durch die klastischen Klerfer Schichten vertreten. Sie bestehen aus einer monotonen Wechselfolge roter und grüngrauer Ton- und Schluffsteine mit fein- bis mittelkörnigen, mehr oder weniger tonigen Sandsteinen und treten als grauwackeähnliches Sediment mit mäßigem Sortierungsgrad im Südosten der Vererzungszone zu Tage. In die tonige Matrix sind hauptsächlich Quarz- und Feldspatkomponenten eingebettet. Die Schichten enthalten etwa 10 bis 15 % Chlorit und etwa 10 % Sericit (RIBBERT 1985).

2.2.1.2 Mitteldevon

Das Mitteldevon tritt nur am südlichen Rand des Arbeitsgebietes im Bereich des Nordflügels der Sötenicher Mulde auf. Es beginnt am Pflugberg NE von Kallmuth mit der klassischen, ca. 400 bis 450 m mächtigen Schichtfolge des tieferen Mitteldevon, die von den Laucher Schichten bis zu den Ahrdorf- und Junkerberg Schichten reicht (MEYER 1986).

Im Hangenden folgt der sogenannte Muldenkerndolomit, der die höchste mitteldevonische Einheit darstellt; er steht außerhalb des Arbeitsgebietes, im Zentralbereich der Sötenicher Mulde südlich von Kallmuth an und folgt hier diskordant auf den Junkerbergsschichten. Die Mächtigkeit ist je nach Position unterschiedlich.

Der Muldenkerndolomit in der Sötenicher Mulde stellt ein wichtiges Grundwasserreservoir dar. Dort werden neben einigen starken Karstquellen auch eine Reihe von Brunnen zur Wasserversorgung genutzt (STOLTIDIS & WIMMER 2000; HENNICKE 1972; SCHUMACHER 1987; BJELANOVIĆ 1987).

2.2.2 Trias

2.2.2.1 Mittlerer Buntsandstein ("Hauptbuntsandstein")

Der mittlere Buntsandstein stellt den Hauptgrundwasserleiter der Triasbucht dar; daneben ist er auch Träger der Vererzung in Mechernich. Seine lithologische und mineralogische Zusammensetzung bestimmt die Wasserchemie der tiefen Grundwasservorkommen in der Triasbucht.

Der basale mittlere Buntsandstein folgt im Bereich Mechernich diskordant über dem gefalteten und eingerumpften devonischen Grundgebirge (Anlage 1-3 bis 1-6). Er besteht

hauptsächlich aus sandig-konglomeratischen Gesteinen und wird zur Randfazies der germanischen Trias gezählt. Der untere Buntsandstein fehlt; Erosionsreste permischer Gesteine sind bisher nicht beschrieben worden (RIBBERT 1985).

Die stratigraphische Gliederung von MÜLLER & SCHRÖDER (1960) lehnt sich an die Gliederung des Buntsandsteins des Saarlandes an.

Sedimentologische und paläogeographische Arbeiten über den Buntsandstein der Mechernich-Maubacher Triasbucht und dessen Fazies legten JUX (1962) und HORALEK et al. (1977) vor. MADER (1982, 1983) und SCHRADER (1983) beschreiben den Ablagerungsraum als ein verwildertes Flußsystem, das die Komponenten des mittleren Buntsandsteins aus südwestlicher und südlicher Richtung in tektonisch bedingten, wenige Kilometer breiten Sedimentrinnen (RIBBERT 1995) in die Triasbucht transportierte.


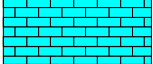

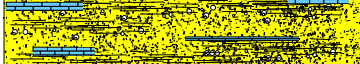


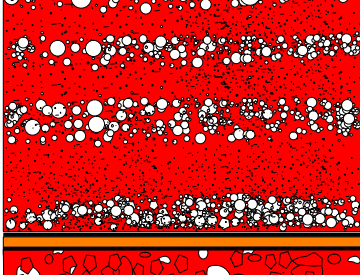


Lithologie			
	Lößlehm		
	Muschelsandstein	Unterer Muschelkalk (mk)	dolomitischer Sandstein, muschelführend
	Voltziensandstein	Oberer Buntsandstein (so)	Wechselfolgen von Sandsteinen mit Schluff- und Tonsteinen. Geringe Konglomeratführung. Bindemittel karbonatisch und tonig, z.T. eisenschüssig
	Obere Zwischenschichten		
	Untere Zwischenschichten		
	Deckkonglomerat	Mittlerer Buntsandstein (sm)	Wechselfolgen von Sandsteinen und Konglomeratschüttungen mit vereinzelt Tonlagen. Bindemittel tonig, karbonatisch oder silikatisch, z.T. stark eisenschüssig
	Haupt-Buntsandstein		
	Toniges Zwischenmittel Basiskonglomerat "Grundkonglomerat"		
	Perm	Eifel und Givet	Mitteldevon (mdev)
		Klerfer Schichten	Unterdevon (udev)
			Kalke und Dolomite)
			Schiefer und Quarzite

Abb. 2.3: Schichtfolge im Arbeitsgebiet

Die klastische Schichtfolge des mittleren Buntsandsteins beginnt im Raum Mechernich mit dem Grundkonglomerat (Basiskonglomerat), welches aus kantigen Geröllen quarzitischer Sandsteine, kavernös verwitterter Dolomit- und Crinoidenkalksteine von wenigen Zentimetern Durchmesser besteht, die aus der unmittelbaren geologischen Nachbarschaft stammen und in eine sandige Matrix eingebettet sind.

Nach einer Wechselfolge von roten Ton- und Schluffsteinen und polymikten konglomeratischen Sandsteinen folgt im Hangenden die mächtige Serie des sog. "Hauptbuntsandsteins", der aus Wechselfolgen von reifen, roten bis gelblichbraunen, mittel- bis grobkörnigen oft wenig verfestigten und gut sortierten Sandsteinen, konglomeratischen Sandsteinen und teilweise grobklastischen Konglomeraten besteht.

Das Bindemittel ist tonig-sandig, örtlich auch quarzitisch sowie im Bereich der Lagerstätte Mechernich stärker karbonatisch. Teilweise treten auch stark eisenschüssige Bindemittel auf (TRESKATIS 1993). Die gut gerundeten Komponenten des durch Eisenoxidrinden meist rot gefärbten Sediments bestehen hauptsächlich aus Quarzkörnern und paläozoischen Schiefergeröllen sowie Gesteinsbruchstücken.

Die Gerölle verteilen sich auf folgende Komponenten:

Komponenten	Quarze	Quarzite	Sandsteine	Bruchstücke
	%	%	%	%
Sandsteine	95	-	-	5
Konglomerate	5 - 20	55 - 90	5 - 25	-

Örtlich treten zwischen den Sandsteinpaketen dünne rote Ton- und Schluffsteinhorizonte auf. Den Abschluß des mittleren Buntsandsteins bildet eine besonders grobe Konglomeratschüttung, das sog. Deckkonglomerat. Hier treten Gerölldurchmesser von bis zu 30 cm auf. Im Arbeitsgebiet dominieren in den Wechselfolgen die Sandsteine über die Geröllagen und es zeichnet sich eine Abnahme der Geröllführung von W nach E und NE ab (RIBBERT 1985; SCHMIDT & SCHRÖDER 1962; KNAPP 1980; GERMANN & FRIEDRICH 1999).

Die Mächtigkeit des mittleren Buntsandsteins beträgt etwa 40 bis 60 m im W und steigt auf etwa 100 bis 130 m im E bei Schützendorf an (Anlage 1-5). Oberhalb des Deckkonglomerates folgen erste mächtigere Tonsteinpakete sowie dolomitische Gesteinsbildungen, die den Übergang zum oberen Buntsandstein darstellen. Die zur Grenzziehung in anderen Buntsandsteingebieten genutzte violette Grenzzone ließ sich im Mechernicher Raum bisher nicht eindeutig festlegen (RIBBERT 1985).

Röntgenbeugungsuntersuchungen an gemahlenden Proben aus den Sandsteinpartien ergaben als Hauptkomponenten Quarz und Kaolinit sowie Dolomit (bei karbonatischer Matrix) und untergeordnet Hämatit, Goethit, Kalzit, Feldspäte und Manganoxide.

Die chemische Zusammensetzung in Oxidform nach Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) ergab erwartungsgemäß hauptsächlich SiO_2 neben Al_2O_3 und Fe_2O_3 und geringe Mengen Na_2O , K_2O , CaO und MgO (vgl. Tabelle 2.4 sowie ausführlich Anlage 2).

Insgesamt ist der nicht vererzte mittlere Buntsandstein - chemisch gesehen - über große Bereiche ein relativ „steriler“, konglomeratführender, z.T. eisenschüssiger Quarzsandstein mit nur geringen Gehalten an Karbonaten, Tonmineralen und organischer Substanz.

2.2.2.2 Vererzter mittlerer Buntsandstein

Im Bereich der Pb-Zn-Vererzung im mittleren Buntsandstein bei Mechernich ist eine deutliche Veränderung der Mineralführung zu erkennen. Der normalerweise rote Sandstein (0.2 bis 0.7 Gew.% Eisen) ist durch eine reduktive Bleichung und Verlust des Eisens gekennzeichnet (GERMANN & FRIEDRICH 1999). Er weist dort oft eine beige-graue Färbung auf und die Eisengehalte liegen dann unter 0.05 Gew.%. Das Eisen ist teilweise in der Nachbarschaft als Siderit wieder ausgefällt worden.

Neben den genannten Mineralen treten in der Vererzungszone zusätzlich primäre Erzminerale und durch Verwitterungsvorgänge entstandene Sekundär(erz)minerale auf. Die Vererzung ist als sogenanntes "Knottenerz" mit unregelmäßig verteilten Agglomeraten (im Durchschnitt ca. 4 mm, maximal 2 cm Durchmesser) von Sandkörnern in einer sulfidischen Matrix (PbS) ausgebildet.

Die Buntmetallvorkommen in der Mechernicher Triasbucht sind meist ausgesprochene Armerzlagerstätten. Die mengenmäßig bedeutendsten primären Erzminerale sind in Mechernich Galenit (PbS) und Sphalerit (ZnS). Die Gehalte liegen im Erz bei 0.6 bis 1.5 Gew.% Blei sowie 1.1 bis 2.3 Gew.% Zink.

Im Ostfeld zwischen Mechernich und Scheven dominiert Blei mit durchschnittlich 1.0 bis 1.5 Gew.% bis maximal 3 Gew.%; Zink ist nur in geringem Maße (< 0.2 Gew.%) vertreten (GERMANN & FRIEDRICH 1999; SCHALICH et al. 1986).

Im Westfeld, westlich der Kallmuther Störung (Abb.2.4), sind die Zinkgehalte mit 1.25 bis zu 2.3 Gew.% deutlich größer als im Ostfeld, die Blei-gehalte dagegen geringer (0.65 Gew.%) (SCHMITZ 1975; HENNEKE 1977). Neben diesen Hauptkomponenten treten in Mechernich untergeordnet Chalkopyrit (CuFeS_2), Pyrit/Markasit (FeS_2) sowie Bravoiit ($(\text{Ni,Co,Fe})\text{S}_2$) und einige weniger bedeutende Fahlerze auf (KEDDEINIS 1967).

Bei den Sekundärmineralen dominiert der Cerussit¹ (PbCO_3); daneben treten untergeordnet noch diverse Sulfate, Oxide und Karbonate auf. Einen Überblick über die Mineralphasen in den untersuchten Proben der Vererzung gibt Tabelle 2.1. Eine ausführliche Beschreibung der Gesamtheit der in der Lagerstätte festgestellten Erzminerale ist in KEDDEINIS (1967) enthalten. Weitere Arbeiten zu Mineralisation und Paragenesen lieferten neben PICARD (1954) in neuerer Zeit SCHALICH et al. (1986), KRAHN (1988) sowie SCHACHNER (1960, 1961).

Einen Überblick über die Isotopie gibt die Arbeit von BAYER et al. (1970). Einen aktuellen Überblick über den Forschungsstand sowie eine genetische Deutung der Paragenesen der Mechernicher Buntmetallvorkommen geben GERMANN & FRIEDRICH (1999), JOCHUM et al. (1994), JOCHUM (1998) und REDECKE (1992).

Auffallend sind im Erz die stark unterschiedlichen Galenit/Cerussit-Verhältnisse sowie die in einigen Proben feststellbaren höheren Karbonatgehalte. Vor allem in den Proben aus dem Tagebau Kallmuther Berg ist der Galenit aufgrund von Verwitterungsprozessen oft

¹ lat. cerussa = Bleiweiß nach STRÜBEL & ZIMMER (1991): Lexikon der Mineralogie, 2. Auflage

Tab. 2.1: Mineralführung des vererzten Buntsandsteins nach Röntgenbeugungsmessungen

Hauptgemengeteile	Nebengemengeteile	örtlich vorhanden
Quarz	Hämatit	Oligonit
	Kaolinit/Dickit	Larnakit
	Siderit	Linaeit
	Illit	Minrecordit
	Goethit	Pyrit
	Birnessit	Cuprit
	Dolomit/Ankerit	Chalkopyrit
	Galenit	Rutil
	Cerussit	Pyromorphit

durch Cerussit ersetzt. Das Verhältnis Galenit/Cerussit lag in der Aufbereitung abhängig vom Anteil des Tagebauerzes bei etwa 1:1 (PUFFE 1955).

Die Bildung der Erzminerale erfolgte nach GERMAN & FRIEDRICH (1999) durch thermochemische Sulfatreduktion. Sie unterscheiden drei Phasen der Erzgenese (Tab. 2.2):

- eine hydrothermale Vorphase
- eine Hauptphase bei sauren pH-Werten
- eine Nachphase, bei der die Minerale vor allem auf den Querstörungen ausgefällt wurden

Die hohen Dolomit-/Ankeritgehalte einiger Proben resultieren aus der von GERMANN & FRIEDRICH (1999) beschriebenen karbonatischen Vorphase der Erzbildung.

Tab. 2.2: Phasen der Erzgenese nach GERMANN & FRIEDRICH (1999)

Vorphase	Hauptphase	Nachphase
-Karbonatausscheidung -Dolomit, Ankerit, Siderit -Verdrängung des Kalzits -Pyrit, Bravoit, Chalkopyrit -Fahlerz -zum Ende Quarz	-Zu Beginn Dickitausscheidung -Galenit, Sphalerit, Chalkopyrit -Markasit, Gorceixit -in Spuren Fahlerz, Boulangerit -Bournit	-Kaolinit, Baryt -in Spuren Chalkopyrit -auf Querstörungen
-basisch, hydrothermal -zunehmend reduzierend -Bleichung der Sandsteine	-sauer, pH 4-5	

2.2.2.3 Oberer Buntsandstein

Der obere Buntsandstein wird nach RIBBERT (1985) in drei Folgen eingeteilt. Über dem mittleren Buntsandstein folgen die unteren Zwischenschichten, die oberen Zwischenschichten und der Voltziensandstein (Abb. 2.3). Die Lithologie kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die ca. 30 bis 60 Meter mächtigen unteren Zwischenschichten, die eine Wechselfolge von roten, konglomeratischen Sandsteinen mit roten Ton- und Schluffsteinen bilden, sind dem mittleren Buntsandstein noch sehr ähnlich, abgesehen vom Auftreten sogenannter Dolomitbröckelbänke (fossile Bodenhorizonte; Resediment) und mächtigerer Tonsteinlagen.

Die Abgrenzung der unteren Zwischenschichten vom mittleren Buntsandstein erfolgt durch das Auftreten erster dolomitischer Bildungen und dem Rückgang der Verbreitung der Konglomeratlagen.

Die Sedimente des oberen Buntsandsteins werden als Rinnenfüllungen in mäandrierenden Flußsystemen und Deltabildungen an Seen gedeutet. Das Ablagerungsmilieu ist im Vergleich deutlich energieärmer als das des mittleren Buntsandsteins.

- Die mehr als 100 Meter mächtige Serie der oberen Zwischenschichten und des Voltziensandsteins besteht hauptsächlich aus roten Ton- und Schluffsteinen sowie aus unreifen, fein- bis mittelkörnigen, roten bis gelbbraunen Sandsteinen im Wechsel mit vereinzelt Konglomeratlagen. Die Konglomerate treten nach Häufigkeit und Geröllführung im Vergleich zu den liegenden Schichten stark zurück.

Wesentliches Merkmal dieser hangenden Serien ist der zunehmende Karbonatgehalt, der in Form von dolomitisch-kalzitischen Bindemitteln (10-30 % in der Matrix) sowie als Dolomiteinschaltung in Tonsteinen (Dolomitknauern) und den feinkiesigen Dolomitbröckelbänken auftritt. Daneben treten in der hangenden Serie auch stark glimmerführende rote Feinsande auf (bis zu 30 % Schichtsilikate).

Im Gegensatz zu den liegenden, rein fluviatilen Einheiten deuten die oberen Zwischenschichten und vor allem der Voltziensandstein bereits eine marine Beeinflussung an. Zur Zeit des Voltziensandsteins griff ein Flachmeer immer weiter nach Süden aus, bis sich im Muschelkalk vollmarine Bedingungen einstellten.

Neben den Karbonaten und Tonmineralen treten im oberen Buntsandstein auch Eisen- und Manganoxide und -Hydroxide auf, die z.T. mehrere Zentimeter dicke Schwarten bilden. Weitere Ausführungen zur Lithologie und Stratigraphie sind in MADER (1983) enthalten.

Zur Bestimmung der Mineralführung wurden auch Röntgenbeugungsuntersuchungen an Proben aus einem Graben der Gasfernleitung bei Bescheid und einer Baugrube bei Weißenburg sowie einer Bohrung bei Voißel und Proben einer tieferen Meßstellenbohrung nördlich des Arbeitsgebietes bei Hergarten (Erftverband Nr. 998021) durchgeführt. Dabei konnten die in Tabelle 2.3 nach ihren Häufigkeiten aufgeführten Minerale bestimmt werden.

Tab. 2.3: Mineralführung des oberen Buntsandsteins nach Röntgenbeugungsmessungen

Hauptbestandteile	Nebenbestandteile	Spuren
Quarz	Muskovit, Kaolinit	Mikroclin
Tonminerale (Illit)	Dolomit, Mg-Kalzit	Hämatit, Goethit
	Albit	Anhydrit, Anatas

Ausführliche fazielle und tonmineralogisch-sedimentologische Untersuchungen sind in HORALEK et al. (1977), SCHRADER (1979, 1983) und MADER (1983) beschrieben.

HORALEK et al. (1977) konnten an Proben im Bereich von Wielspütz und Voißel folgende Gehalte an Tonmineralen feststellen:

Illit	6.1 bis 9.7 %
Kaolinit	0.3 bis 2.2 %
Mixed-Layer Tonminerale	1.4 bis 2.5 %

Zusammenfassend läßt sich der obere Buntsandstein als eine inhomogene Wechselfolge von Sandsteinen und tonig-schluffigen Zwischenlagen mit einem von der Basis zum Hangenden zunehmendem Karbonatgehalt bei deutlichem Rückgang der Geröllführung bezeichnen.

2.2.2.4 Geochemie der Buntsandsteinsedimente

Die geochemische Untersuchung der Proben wurde im Labor für Geochemie und Umweltanalytik des Instituts für Mineralogie und Lagerstättenlehre der RWTH Aachen mittels RFA-Analyse durchgeführt.

Die Analysen der Buntsandsteinproben aller drei Gruppen ergaben die in Tabelle 2.4 aufgeführten Konzentrationsbereiche (vgl. auch Anlage 2). Die Ergebnisse lassen eine Differenzierung und Quantifizierung der vorhandenen Mineralphasen zu.

Die erhöhten Konzentrationen an Eisen in Verbindung mit Kalzium und Magnesium sowie an anorganischem Kohlenstoff (TIC) in der Vererzungszone im Vergleich zum unvererzten mittleren Buntsandstein sind auf die Karbonatisierung der Sandsteine zurückzuführen. Als Mineralphasen treten hier Dolomit, Ankerit und Siderit auf.

Die in einigen karbonatischen Proben ebenfalls erhöhten Gehalte an organischem Material (TOC) sind mit höheren TIC-Werten verknüpft. GERMANN & FRIEDRICH (1999) beschreiben, daß sich bereits während eines frühen Diagenesestadiums um Tonanreicherungen und organischem Material Kalzitkonkretionen bildeten, die später durch Dolomit verdrängt wurden.

STRICH (1991) untersuchte die Karbonatzemente der vererzten Sandsteine des Westfeldes (45 Proben) und erhielt folgende mittlere Zusammensetzung:

Oxidform	Gew.%	resultiert aus
CaO	14.44	Dolomit, Ankerit (Siderit)
MgO	8.21	Dolomit, Ankerit (Siderit)
SiO ₂	42.68	Silifizierung
Fe ₂ O ₃	6.30	Ankerit, Siderit und Eisenoxiden
MnO	1.18	Mn-reichem Dolomit, Ankerit und Siderit
Al ₂ O ₃	2.51	Glimmern, Feldspäten
K ₂ O	0.41	Tonmineralen und Glimmern
LOI	23.58	(Glühverlust)

Die stöchiometrischen Verhältnisse der Kationen in den Karbonatphasen werden von STRICH (1991) im Mittel wie folgt angegeben:

Mineral	Ca	Mg	Fe	Mn
Dolomit	1.03	0.95	0.02	0.02
Ankerit	1.00	0.33	0.41	0.14
Siderit	0.09	0.08	0.70	0.14
Kalzit	1.04	0.00	0.04	0.02

Tab. 2.4: Ergebnisse der geochemischen Analysen der Buntsandsteinsedimente

	Oberer Buntsandstein	Mittlerer Buntsandstein	vererzter mittl. Buntsandstein
	Gew.%	Gew.%	Gew.%
Fe ₂ O ₃	1.00 - 31.22	0.23 - 0.30	0.04 - 13.45
MnO	0.04 - 2.24	<0.01 - 0.03	<0.01 - 2.19
CaO	0.04 - 7.43	0.04 - 0.06	0.03 - 5.62
MgO	0.10 - 4.57	0.01 - 0.08	0.10 - 3.71
K ₂ O	0.60 - 3.86	0.10 - 0.11	0.10 - 2.61
Al ₂ O ₃	3.41 - 14.35	2.38 - 2.96	0.75 - 10.99
Na ₂ O	0.202 - 0.30	0.10 - 0.22	0.07 - 0.41
TIC	0.002 - 3.14	0.005 - 0.007	0.005 - 4.80
TOC	0.022 - 0.17	0.031 - 0.075	0.04 - 1.69
S	0.022 - 0.11	0.019 - 0.022	0.01 - 0.472
SiO ₂	39.41 - 92.77	94.84 - 96.30	55.00 - 95.99
TiO ₂	0.24 - 0.85	0.08 - 0.09	0.04 - 0.67
Cr ₂ O ₃	<0.005 - 0.017	<0.005 -	<0.005 - 0.006
P ₂ O ₅	0.02 - 0.32	0.03 - 0.06	0.01 - 0.26
LOI	0.94 - 12.47	1.01 - 1.24	0.60 - 16.15
total	98.39 - 100.45	98.47 - 100.4	88.61 - 99.62
	ppm	ppm	ppm
Pb	<10 - 15	48 - 113	29 - 143000
Zn	12 - 149	<10 -	34 - 5500
Ni	<10 - 146	<10 -	<10 - 179
Co	<10 - 79	<10 -	<10 - 316
Cu	<20 -	<20 -	<20 - 262
Ba	104 - 1756	58 - 88	21 - 427
Sr	23 - 435	107 - 133	<10 - 70
Zr	21 - 121	63 - 87	50 - 469
Rb	25 - 157	<10 -	16 - 108
As	<10 - 18	<10 -	<10 - 71
Anzahl	10	6	16

Eisen ist in den vererzten Sandsteinen, die wenig Fe-Karbonate enthalten, aufgrund der reduktiven Bleichung oft ebenfalls geringer konzentriert als im unvererzten mittleren Buntsandstein. Es wurden allerdings auch Proben untersucht, die eine Vererzung aufwiesen und trotzdem rot gefärbt waren. Hier ist nach der Reduktion und Wegfuhr des Eisens in einer späteren Phase nach der Erzgenese eine sekundäre Rotfärbung des gebleichten Sandsteins durch zirkulierende eisenhaltige Lösungen erfolgt². Die Gehalte an Schwermetallen, insbesondere Blei und Zink, sind in einigen Proben z.T. sehr hoch, wenn diese aus Reicherzonen stammen. Im Durchschnitt wurden während des Bergbaus im Erz vor der Aufbereitung Bleigehalte von 1 bis 1.2 Gew.% bestimmt. Auffällig ist außerdem der Aluminiumgehalt von bis zu 14.4 Gew.% Al_2O_3 im Erz und im oberen Buntsandstein, der auf Tonminerale, vor allem Illit und Kaolinit bzw. Dickit³ (vgl. KEDDEINIS 1967), zurückzuführen ist.

2.2.2.5 Muschelkalk

Die marine Ingression an der Wende zum Muschelkalk wird lithologisch durch eine deutliche Zunahme des Karbonatanteils angezeigt. Die zuerst noch sandig-kalkige bis mergelige Randfazies des Muschelkalkmeeres wird im Hangenden durch die hochmarine rein karbonatische Fazies des höheren Muschelkalkes abgelöst (KNAPP 1961, 1980).

Der Muschelkalk ist im Arbeitsgebiet nur in kleineren Vorkommen in tektonischer Tieflage erhalten. Es handelt sich um zwei kleine Bereiche in der Nähe des Westschachtes bei Scheven (Anlage 1-3). Der hier anstehende gelbbraune, muschelführende Sandstein, der im Wechsel mit gefleckten, dolomitischen Feinsandsteinen und gelbgrauen, plattigen, sandigen Dolomitsteinen sowie grünlich bis violett gefärbten Tonsteinen auftritt, wird dem unteren Muschelkalk zugeordnet. Die Mächtigkeit beträgt etwa 20 Meter (RIBBERT 1985).

2.2.2.6 Tertiär und Deckschichten

Vom ausgehenden Mesozoikum bis zum frühen Tertiär waren im Arbeitsgebiet Abtragung und Verwitterung vorherrschend. Tertiärzeitliche Bildungen sind nur außerhalb des Arbeitsgebiets am NE-Rand der Triasbucht (Oligozän und Miozän) sowie noch vereinzelt als Dolinenfüllungen im Bereich der devonischen Kalkmulden vorhanden.

Die heute über dem Festgestein vorliegenden Deckschichten bestehen aus Verwitterungsprodukten der paläozoischen und triassischen Gesteine sowie aus Ablagerung von Lößlehm, Lehmen und Schottern in Talauen, die durch Solifluktion, Aufarbeitung und Resedimentation weiter umgestaltet wurden (RIBBERT 1985).

2.2.3 Tektonik und Gebirgsbau

Die während des Unter- und Mitteldevons abgelagerten Sedimente wurden während des Oberkarbons einer starken Verformung ausgesetzt, die im Rheinischen Schiefergebirge zur Ausbildung langgestreckter, SW-NE verlaufender Großfalten führte. Neben der Faltung erfolgten auch eine deutliche Schieferung und ein Abscheren großer Gesteinspakete. Nach

² freundl. mündl. Mitteilung von Herrn Dr. A. Germann

³ Dickit ist eine Varietät des Kaolinitis mit der gleichen Zusammensetzung $\text{Al}_4[(\text{OH})_8 \mid \text{Si}_4\text{O}_{10}]$

der Einebnung dieses varistischen Gebirges wurden im ausgehenden Paläozoikum und Altmesozoikum die ungefalteten Deckgebirgsschichten des Perm und der Trias diskordant auf der alten Rumpffläche abgelagert. Nachvaristisch-jungmesozoische saxonische Bruchtektonik führte zu einer Verstellung und Zerblockung der Schichtpakete. Sie ließ die Triasschichten am Nordrand der Eifel an der schon früh, etwa oberes Ems, angelegten Eifeler Nord-Süd-Zone beckenartig einsinken. Es bildeten sich von Störungen begrenzte Mulden heraus, so daß die triassischen Sedimente von nachfolgenden Erosionsvorgängen verschont blieben (SCHRÖDER 1954; KNAPP 1980)

Die Triasschichten bilden zwischen Mechernich und Maubach eine südostvergente offene Mulde mit umlaufendem Streichen, die im Osten durch NW-SE bis WNW-ESE verlaufende Lineamente begrenzt wird und ein im Zentrum flaches Einfallen der Schichtpakete nach N und NE aufweist (RIBBERT 1985, 1992, 1995). An den Rändern beträgt das Einfallen im Westen 3 bis 8°, im Bereich der Kallmuther Schwelle maximal 30°.

Die Verwerfungen im Bereich des Buntsandsteins zeichnen einerseits alte, z.T. remobilisierte Störungsrichtungen im denudierten Grundgebirge und andererseits die nachvaristischen Muster nach. Die wichtigsten Verwerfungen im Arbeitsgebiet folgen den Hauptrichtungen NE-SW und quer dazu NW-SE bis WNW-ESE (Abb. 2.4). Es sind die

- Kallmuther Störung [NW-SE bis WNW-ESE]
- Mechernicher Störungen [NE-SW]
- Bleibachtal-Störung [NE-SW]
- Holzheimer Störung bei Mechernich [WNW-ESE]
- Störung im Bereich Roggendorf/Schützendorf [WNW-ESE].

Der Versatz der Buntsandsteinschichten an den ehemaligen varistischen Querstörungen im Bereich Mechernich deutet die posttriassische Remobilisierung der Störungsrichtungen an. Die WNW-ESE streichenden Störungen versetzen die Mineralisation, sind also jünger. KNAPP (1978) gibt den Zeitraum vor dem späten Oligozän an.

Eine wichtige, hydraulisch wirksame Störung im Arbeitsgebiet ist die Kallmuther Störung. Sie weist im Süden im Bereich des devonischen Grundgebirges noch den Charakter einer NW-SE gerichteten Querstörung auf, biegt im Bereich der Triasbedeckung in die WNW-ESE Richtung um und verläuft dann parallel zu den Randstörungen der Niederrheinischen Bucht (RIBBERT 1985). Die Südscholle ist an dieser tief reichenden Verwerfung zwischen 150 m (Scheven) und 250 m (Vollem) abgesenkt (Abb. 2.4, Anlage 1-1 u. 1-3).

Auch an der Holzheimer Störung und der Störung bei Roggendorf ist die Südscholle im Vergleich zur Nordscholle deutlich abgesenkt.

Die von PICARD (1954) und SCHRÖDER (1954) beschriebene Kallmuther Schwelle, eine synsedimentär wirksame Aufhorstung des Grundgebirges (GERMANN & FRIEDRICH 1999), die erst zu Beginn der Ablagerung des oberen Buntsandsteins ihre Funktion verlor, ist an ihrem Westrand von der als Mechernicher Störungen bekannten Schar von NE-SW

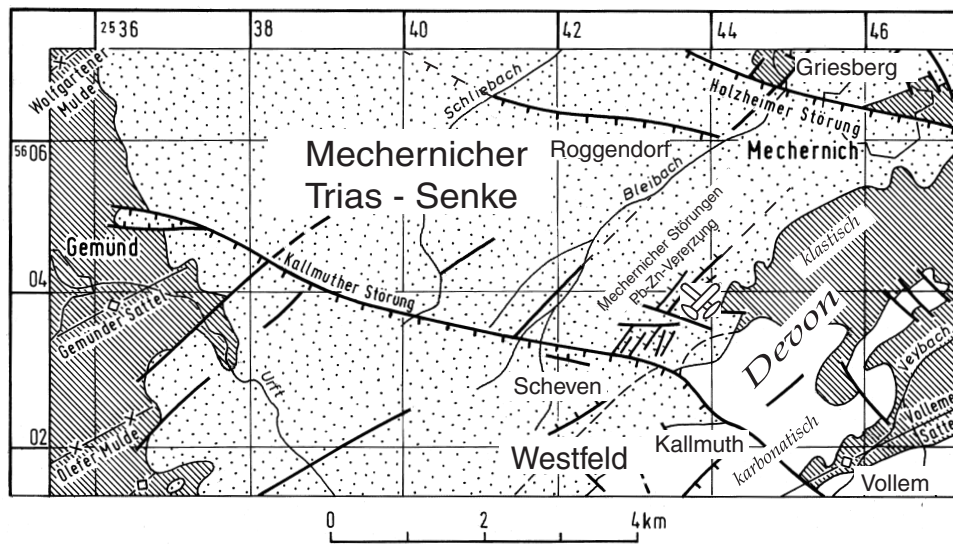


Abb. 2.4: Wichtige Verwerfungen im Arbeitsgebiet

streichenden synthetischen und antithetischen Abschiebungen begleitet. Diese Störungen bildeten die Grundlage für das Aufdringen hydrothormaler metallführender Lösungen, die im Mechnicher Revier zur Bildung der Bleierz-Imprägnationslagerstätte in den Sandsteinen des mittleren Buntsandsteins führten. Die mit diesem System in Verbindung stehende Bleibachtalstörung versetzt am Griesberg bei Mechnich den Buntsandstein noch um rund 60 m.

3. BERGBAU

3.1 Überblick

Die Auflockerung des Gebirges und das Auffahren von Wasserlösestollen im Raum Mechernich hatten eine große Auswirkung auf das Grundwasser. Daher soll im folgenden ein kurzer Überblick über den Umfang bergbaulicher Tätigkeit und den Abbau gegeben werden.

Die Erzvorkommen in der Mechernich-Maubacher Triasbucht, die eine der größten Bleiakkumulationen in Mitteleuropa darstellen, sind seit langer Zeit durch Stollen und Schächte erkundet und abgebaut worden. Im Bereich des Mechernicher Reviers sind Gezähespuren¹ römischen Bergbaues am Griesberg erhalten. Ein Fund keltischer Münzen im Bereich des Kallmuther Berges läßt sogar auf einen noch früheren Bergbau schließen (SCHALICH et al. 1986). Einen weiteren Hinweis liefert die römische Wasserleitung nach Köln, die an mehreren Stellen alte Halden anschneidet. Dem Mörtel der Leitung wurde Schlackenmaterial zugesetzt, das aus der Verhüttung der Mechernicher Erze stammt (GERMANN & FRIEDRICH 1999).

Zur Tiefe hin war der historische Bergbau durch das Grundwasser begrenzt. In tiefere Bereiche der Lagerstätte konnte erst durch das Anlegen von Wasserlösestollen vorgedrungen werden. Die neuere Geschichte des Bergbaues beginnt zu Anfang des 17. Jahrhunderts. Der erste Wasserlösestollen wurde 1629 östlich von Roggendorf aufgefahren und erreichte eine Länge von 1.6 km. Das Stollenmundloch lag bei 297.7 m NN (WIEGEL 1966). In den folgenden Jahren wurden weitere Stollen angelegt (SCHALICH et al. 1986):

Bezeichnung	Länge (km)	Mundloch (mNN)
Alter Stollen (1629)	1.6	ca. 298
Meinerzhagener Stollen (1690)	2.0	282
Elisabethstollen (1759)	2.8	278
Jülicher Stollen (1786)	1.6	304
Schevener Stollen (1872)	0.8	356

Die Stollen verliefen zumeist in Richtung Norden und entwässerten zum Bleibach (Abb. 3.1). Heute sind die Stollenmundlöcher meist nicht mehr zugänglich. Die alten Stollen führen auch kein Wasser mehr, da sie heute über dem GwNiveau liegen. Es ist anzunehmen, daß sie meist ganz oder größtenteils verstürzt sind.

¹ Bearbeitungsspuren bergmännischer Werkzeuge. Gezähe: Werkzeuge des Berg- und Hüttenmannes

Aus dem weiterführenden Schrifttum zur Lagerstätte Mechernich seien ABEL (1942, 1948, 1954), PUFFE (1953, 1954, 1955), H. SCHMITZ (1953, 1957, 1975), X. SCHMITZ (1937), MÜHLHAN (1926) und EHRING (1954, 1959) genannt. Sie beschreiben neben der geologischen und tektonischen Situation auch die Geschichte der Lagerstätte sowie die Aufbereitungs- und Abbauverfahren.

3.2 Der Burgfeyer Stollen

Um das Erz aus größeren Tiefen unterhalb der Grundwasseroberfläche fördern zu können, wurde Anfang des 19. Jahrhunderts das „Großprojekt“ Burgfeyer Stollen (BFS) begonnen. Baubeginn war im Jahre 1806/07. Der Burgfeyer Stollen sollte das gesamte Erzrevier von Mechernich bis Kallmuth bzw. Scheven im Westen durchfahren. Er wurde auf einem Niveau von 258 m NN östlich von Mechernich am Veybach angesetzt und im Rahmen der Erweiterung der untertägigen Baufelder schrittweise nach Westen vorgetrieben. Er endet bei etwa 274 m NN im Westfeld.

Der Burgfeyer Stollen wurde 1870 mit den Schafbergsschächten durchschlägig; 1893 wurde der Bereich um Strempt aufgeschlossen und von 1898 bis 1901 das Feld Risa bei Kallmuth erreicht (WIEGEL 1966; GROß-DOHME 1992; HÜLSMANN & SCHÖNE-WARNEFELD 1986) (Abb. 3.1 u. Anlage 1-4).

Das Gebirge wurde durch den Stollen bis auf rd. 265 m NN gesümpft. Im Bereich Virginia und z.T. in Mauel wurde der Grundwasserspiegel durch die Wasserhaltung nach der Auf-fahrung der dritten und vierten Sohle (Virginia und Mauel) weiter bis auf rd. 215 m NN abgesenkt. Die Grubenwässer wurden über Pumpenanlagen auf das Niveau des BFS gehoben und dort in einer Rösche zum Veybach abgeführt. Dadurch wurde das Wasser aus dem Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens dem Buntsandsteinaquifer der Triasbucht entzogen. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde der Stollen weiter nach SW vorgetrieben und erreichte 1903 die Kallmuther Störung. Im Jahr 1906 reichte er bis ca. 100 m SSE des Westschachtes, welcher jedoch erst später (1938) zur Erkundung des Westfeldes abgeteuft wurde (Abb. 2.4 u. 3.1; Anlage 1-1). In diesem Zusammenhang wurden am Ende des Stollens Richtstrecken und Querschläge aufgefahen (Abschnitt 4.3).

3.3 Abbau und Erzvorkommen

Der Erzabbau im Mechernicher Revier erfolgte durch relativ großflächige Tagebaue und darunter im Untertagebereich durch ein weitläufiges Netz von Strecken und Schächten. GROß-DOHME & WILDER (1991) geben für die Sohle im Niveau des Burgfeyer Stollens rd. 12 km Strecken an. Insgesamt kann nach alten Plänen und Unterlagen für alle Sohlen von etwa 20 bis 30 km ausgegangen werden.

Im Bachrevier wurde der erste größere Tagebaubetrieb um 1850 begonnen. Der erste Förderschacht wurde 1853 angelegt. 1862 wurde der Schafbergsschacht abgeteuft; 1911 erfolgte die Gründung der Gewerkschaft Mechernicher Werke, die 1937 von der PREUSSAG übernommen wurde. Im Feld Virginia (heute teilweise Bereich der Deponie Mechernich)

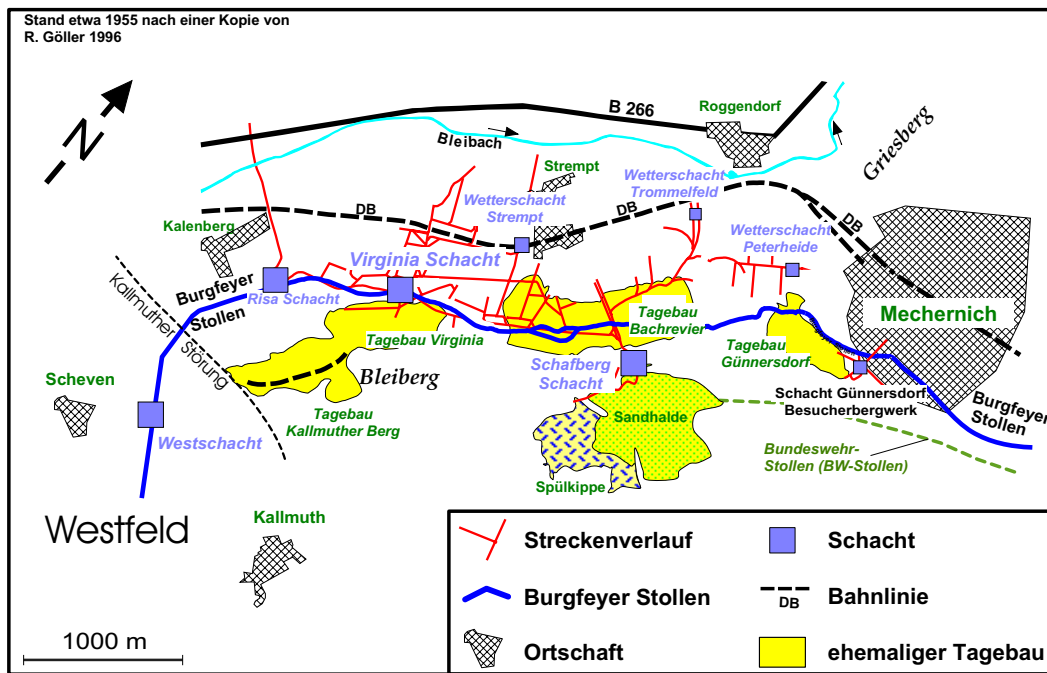


Abb. 3.1: Hauptstrecken und Tagebaue im Revier Mechernich

wurde etwa von 1860 bis 1940 Bleierz im Tagebau und noch bis 1957 im Tiefbau gewonnen (Virginiaschacht). Der angewandte Pfeilerbruchbau verursachte eine Schwächung des Gebirges, was zu Tagesbrüchen im Bereich der Deponie führte.

Der Mechernicher Erzbergbau erbrachte von 1937 bis 1957 etwa 15 bis 20 % der jährlichen deutschen Bleiproduktion (SCHMITZ 1975). Die Tagesförderung betrug bis zu 6000 t Erz. Insgesamt wurden in diesem Zeitraum etwa 147028 t Blei gewonnen, was bei einem durchschnittlichen Gehalt von 1.24 Gew.% Pb und einer Ausbringung von 55 bis 77 % nach Angaben von HENNEKE (1977) 15 bis 21 Mio t Erz entspricht.

Nach Berechnungen von SCHMITZ (1975) liegen im Ostfeld der Lagerstätte heute noch Reserven von 40 bis 43 Mio t Roherz mit Bleigehalten von 1 bis 1.5 Gew.% und im Westfeld noch rund 70 Mio t Erz mit nur 0.65 Gew.% Blei und 1.5 Gew.% Zink vor (HENNEKE 1977). GERMANN & FRIEDRICH (1999) geben an, daß von rd. 250 Mio t Gesamterzreserven bislang insgesamt etwa 140 Mio t gefördert wurden.

4. HYDROGEOLOGIE

4.1 *Überblick und Abflußverhältnisse*

Über die hydrogeologischen Verhältnissen im Buntsandstein in Deutschland liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor (DÜRBAUM et al. (1969), EINSELE & SCHIEDT (1971), PRETSCHOLD (1977) sowie HEBERT (1999). Teile der Mechernicher Triasbucht wurden erst in neuerer Zeit ausführlich von BÖCKE (1988) und TRESKATIS (1993) bearbeitet.

Die hydrogeologischen Verhältnisse der südlichen Triasbucht sind durch die tektonisch-morphologische Randlage zwischen der Eifel (Kallmuther Schwelle) und der Mechernicher Triasbucht geprägt. Darüber hinaus hat der ehemalige Bergbau auf den Grundwasserabstrom und die Oberflächengewässer einen großen Einfluß.

Der natürliche Grundwasserabstrom erfolgte etwa bis Anfang des 19. Jahrhunderts von S und SW nach N und NE. Als Vorfluter wirkten Rotbach, Eselsbach und Mehlenbach sowie Bergbach und Neffebach die zur Erft entwässern. Der Abfluß dieser Bäche wird durch den direkten Oberflächenabfluß, durch die flachen Aquifere und durch tiefere Zirkulationssysteme gespeist, aus denen Grundwasser an Störungen aufsteigt (TRESKATIS 1993).

Seit Anfang des 19. Jahrhunderts wurde durch den Tiefbergbau systematisch Wasserhaltung durch Wasserlösestollen betrieben (Kapitel 3). Der in die Tiefe fortschreitende Abbau verlangte eine Absenkung des GwSpiegels bis auf ein Niveau von 212 bis 217 m NN (4. Sohle Mechernich) und veränderte die natürliche Fließrichtung des Grundwassers.

Im Arbeitsgebiet wird seitdem die Grundwasserfließrichtung durch den 7.5 km langen Burgfeyer Stollen (BFS) bestimmt, der sich von westlich der Ortschaft Kallmuth bis östlich von Mechernich erstreckt (Abb. 3.1, Abb. 4.1). Er führt das Wasser aus dem Ostfeld und dem Westfeld dem Veybach zu. Das Westfeld schließt sich westlich der Kallmuther Störung an, die nach GROß-DOHME (1992) hydraulisch wirksam sein soll¹. Der Stollen bildet auch heute noch, lange nach der Einstellung des Bergbaues im Jahre 1957, für einen großen Bereich des Arbeitsgebietes die Hauptvorflut. Er bewirkt in seiner Umgebung eine Grundwasserabsenkung auf ein Niveau von 262 bis 276 m NN. Die Absenkung durch den Bergbau führte zu einer Umkehr der Fließrichtung des Grundwassers und zur Ausbildung einer Grundwasserscheide im Raum Schützendorf-Lückerath-Voißel, die das Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens vom Einzugsgebiet des Rotbaches trennt. Auf Abbildung 4.1 sind Teileinzugsgebiete des Stollens und Grundwassergleichen dargestellt.

¹ Nachdem diese Störung im Jahre 1903 durchörtert wurde, stellte sich ein deutlich erhöhter Wasserzufluß ein.

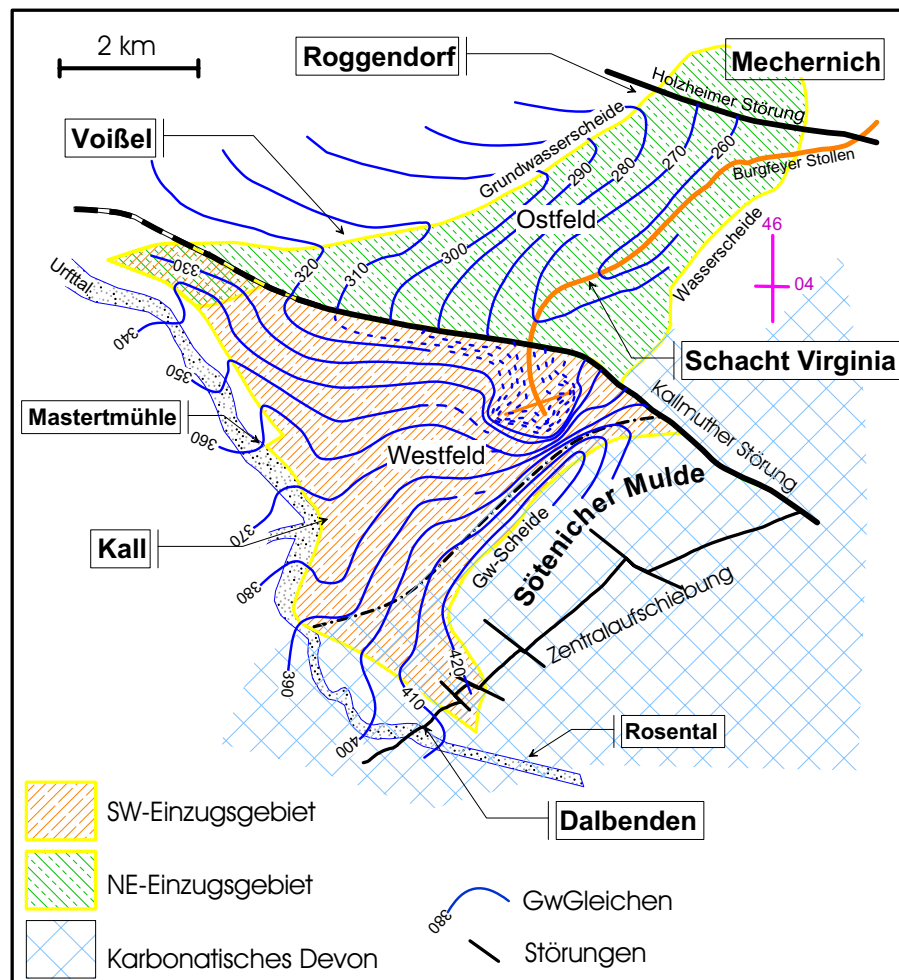


Abb. 4.1: Grundwassergleichenplan und Teileinzugsgebiete des Burgfeyer Stollens.
Verändert nach Unterlagen des Erftverbandes und STOLTIDIS & WIMMER (2000)

4.2 Aquifere und ihre Kennwerte

Das Arbeitsgebiet läßt sich hydrogeologisch in vier Bereiche gliedern:

<u>Bereich</u>	<u>Geologie</u>	<u>Funktion</u>	<u>Abschnitt</u>
SE	klastisches Unterdevon	Basis der GwLeiter des Buntsandsteins	4.2.1
S u. SE	karbonatisches Mitteldevon	Randbereiche teilweise GwZustrom	4.2.1
Gesamtgebiet	mittlerer Buntsandstein	Hauptgrundwasserleiter	4.2.2
N u. SW	oberer Buntsandstein	Überdeckung des mittleren Buntsandsteins	4.2.2

4.2.1 Devon

Die Auflockerungszone der klastischen devonischen Gesteine (Unterdevon, udev) weist eine hydraulische Durchlässigkeit von rd. 10^{-5} m/s auf (HENNICKE 1972); die tieferen Bereiche werden auf $K < 10^{-8}$ m/s geschätzt. Das Grundwasser zirkuliert daher vorwiegend in der oberflächennahen Auflockerungszone bzw. im Grenzbereich zum überlagernden mittleren Buntsandstein. Aus dem devonischen Bereich am südöstlichen Rand des Arbeitsgebietes fließt das Grundwasser der Morphologie folgend überwiegend nach SE, NE und E ab und speist einige Nebenbäche des Veybachs. Teilweise fließt es aber auch nach N und NW in den Bereich des Mechernicher Reviers und schließlich in den BFS.

In den Ausstrichbereichen des Devons versickern nur geringe Anteile des Niederschlags auf Klüften oder über die durchlässigeren Sandsteinspartien in den tieferen Untergrund. Ein Großteil davon wird jedoch von einer untertägigen Bundeswehrranlage drainiert, deren Entwässerungstollen östlich von Mechernich, ca. 150 m vom Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens entfernt zu Tage tritt. Hier treten ca. 5 bis 10 l/s aus (Anlage 1-7; Abb. 3.1).

Die Bereiche des karbonatischen Devons (Mitteldevon, mdev), die früher bereits für die Trinkwassergewinnung von Bedeutung gewesen sind (römische Brunnenstube bei Kallmuth; Urfey-Quelle), werden heute auch durch Tiefbrunnen genutzt (STOLTIDIS & WIMMER 2000). Die im Bereich des Pflugberges anstehenden mitteldevonischen Nohner-, Laucher- und Heisdorfer Schichten liegen nach den geologischen und hydrogeologischen Karten Blatt 5405 Mechernich (GLA 1985, LAWW 1976) flach eingemuldet den relativ undurchlässigen unterdevonischen Klerfer Schichten auf (Anlage 1-6). Am Hang des Pflugberges und weiter im SE treten Schichtquellen auf (z.B. Kallmuther Quelle). Ihre Quellniveaus liegen deutlich höher als der GwSpiegel im Umfeld des BFS. Die Quellen speisen einige kleine Bäche, die nach NE dem Veybach zufließen.

Ein Teil des karbonatischen Devons entwässert auch nach N und NW zum BFS, und zwar im Bereich des Galgenrück (Anlage 1-1). Hier tritt eine Schichtquelle an der nördlichen Flanke des Höhenrückens auf. Ähnliches ist wahrscheinlich im Bereich NW des Pflugberges der Fall, wo eine Überdeckung mit mittlerem Buntsandstein besteht. Einige Bäche fließen auch in Richtung ENE in den Bereich des Buchholzweiher (Rest des ehemaligen Spülteichs) und in den Baltesbendener Weiher. Am südlich Rand des Westfeldes werden durch einige Strecken in der Tiefe mitteldevonische Schichten (mdev) angefahren, was zu deutlichen Wasserzutritten führt (Abschnitt 4.3).

4.2.2 Trias

In den triassischen Schichten bilden der mittlere und der obere Buntsandstein sowie Schichten des Muschelkalks und des Keupers Grundwasserleiter. Laterale und vertikale Fazieswechsel wie das Auftreten von geringmächtigen Tonsteinpaketen wirken grundwasserstauend und führen im Buntsandstein lokal zur Stockwerkstrennung (Teilgrundwasserleiter) und zu schwebenden GwLeitern. Die einzelnen Teilaquifere kommunizieren

über Kluft- und Verwerfungssysteme miteinander (TRESKATIS 1993). Eine durchgehende Stockwerkstrennung zwischen den GwLeitern im oberen und im mittleren Buntsandstein liegt nicht vor. Auch dort, wo der mittleren Buntsandstein gespannte Verhältnisse aufweist, existiert keine durchgehend lateral aushaltende Trennschicht, sondern eine Überlappung mehrerer undurchlässigerer Einheiten, die „integral“ eine abdichtende Funktion aufweisen.

Da im Buntsandstein aufgrund der unterschiedlich durchlässigen Bereiche (Matrix, Fein- und Großklüfte) bevorzugte Leit- und Speicherschichten auftreten, kann der Aquifer hydraulisch als Kluftaquifer mit hydraulisch wirksamem Porenanteil (Zwei-Porositätsmedium oder Doppel-Porositäts-Aquifer) beschrieben werden (STOBER 1986; DREISSIGER 1990 u. 1991; HEBERT 1999).

Der mittlere Buntsandstein (sm) bildet den Hauptgrundwasserleiter im Untersuchungsgebiet und weist bei einer Mächtigkeit von 60 bis 125 m Transmissivitäten von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ auf (Tabelle 4.1). Er ist i.d.R. gespannt, z.T. sogar artesisch, wie z.B. nördlich des Arbeitsgebiets bei Gödersheim (KLÄHN 2001; LANGGUTH & SPANGENBERG 2001; LANGGUTH & MAIR 2001) und bei Eicks (TRESKATIS 1993).

Der obere Buntsandstein (so) zeigt Transmissivitäten bis $1.41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ bei einer wirksamen Mächtigkeit von etwa 40 bis 120 m. Aufgrund des kleinräumigen lithologischen Wechsels treten freie und gespannte Kompartimente in geringen Entfernungen zueinander auf.

Tab. 4.1: Transmissivität des mittleren und oberen Buntsandsteins

Autor	Jahr	Bereich	T_{max}	T_{min}	M
			$[\text{m}^2/\text{s}]$	$[\text{m}^2/\text{s}]$	$[\text{m}]$
oberer Buntsandstein (so)					
TRESKATIS	1993	Mehlenbachtal	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$	40
HUG	1988	Mechernich	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$	100
KLÄHN	2001	Gödersheim	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$8.00 \cdot 10^{-5}$	120
mittlerer Buntsandstein (sm)					
TRESKATIS	1993	Mehlenbachtal	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$0.14 \cdot 10^{-3}$	125
BÖCKE	1988	Triasbucht	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$1.90 \cdot 10^{-5}$	63
HUG	1988	Mechernich	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$5.20 \cdot 10^{-4}$	100
KLÄHN	2001	Gödersheim	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$	100

M Mächtigkeit T Transmissivität

Obwohl die Transmissivität etwa gleich ist, ist der Grundwasserumsatz im mittleren Buntsandstein in der Regel wesentlich geringer als im oberen Buntsandstein. TRESKATIS (1993) gibt für den Bereich des Mehlenbachtals, basierend auf ^{14}C -Analysen, eine mittlere natürliche Fließgeschwindigkeit von etwa 1 bis 2 Meter pro Jahr im Vergleich zu einigen Metern pro Tag im oberen Buntsandstein an.

Abhängig von der Verteilung und Öffnungsweite von Klüften und ihrer Anbindung an die Vorflut oder Einzugsbereiche von Wassergewinnungsanlagen sind aber auch im mittleren Buntsandstein höhere Fließgeschwindigkeiten möglich (preferential flow).

Die Wiederergänzung des Aquifers im mittleren Buntsandstein erfolgt hauptsächlich in dessen Ausstrichbereich westlich von Voißel im Schleidener Forst. Der Grundwasserabstrom ist zunächst nach Nordosten und Ostsüdosten gerichtet, um dann zwischen Lückerrath und Schützendorf in südliche Richtung auf den BFS einzuschwenken (Abb. 4.1 und 4.2).

Die Absenkung des GwSpiegels durch den BFS ist so groß, daß im Bereich des Erzbergbaues ein freier Wasserspiegel im mittleren Buntsandstein vorliegt. Erst ca. 500 bis 600 m nördlich des Virginiaschachtes stellen sich unter der Überlagerung des oberen Buntsandsteins gespannte Verhältnisse ein (Abb. 4.3).

Der Druckspiegel im mittleren Buntsandstein weist noch im Bereich von Lückerrath-Schützendorf ein niedrigeres Niveau als der Wasserspiegel im hangenden oberen Buntsandstein auf. Im Bereich zwischen der Wasserscheide und dem Grubengebäude kann aus dem oberen Buntsandstein an lokalen Wegsamkeiten Grundwasser in den mittleren Buntsandstein übertreten (Abb. 4.3). Dies trifft vor allem für den Randbereich des Bergbaureviers zu. Ein Aufstieg von artesischen Grundwässern an Störungen aus den tieferen Horizonten des mittleren Buntsandsteins kann nach den gemessenen Potentialen erst nördlich der Wasserscheide bei Schützendorf (nördlich der Meßstellen B2B/C bzw. B8B/C) erfolgen (Anlage 1-7). Die Potentialunterschiede im Westen zwischen Lückerrath und Voißel sind nicht bekannt; es fehlen geeignete Grundwassermeßstellen im Hangenden des mittleren Buntsandsteins. Deshalb kann nicht beurteilt werden, ob dort aufsteigende Grundwässer oder Leckagen aus dem Hangenden auftreten.

4.2.2.1 Hydrogeologische Einteilung der Grundwasserzirkulation im Buntsandstein des Arbeitsgebiets

Nach TRESKATIS (1993) lassen sich im Bereich des Mehlenbachtals

- ein lokales
- ein intermediäres und
- ein tiefes Zirkulationssystem

unterscheiden. Diese dynamische, an den Fließvorgängen orientierte Betrachtungsweise trägt auch den Bedingungen im Bereich Mechernich besser Rechnung als eine an der Stratigraphie orientierte Unterscheidung von Aquifere. Im einzelnen lassen sich diese Zirkulationssysteme folgendermaßen charakterisieren:

◇ **hangendes, flaches oder lokales Zirkulationssystem:**

Es umfaßt die hangenden Partien des oberen Buntsandsteins und entwässert in eine Vielzahl von kleinen Quellen und Bächen.

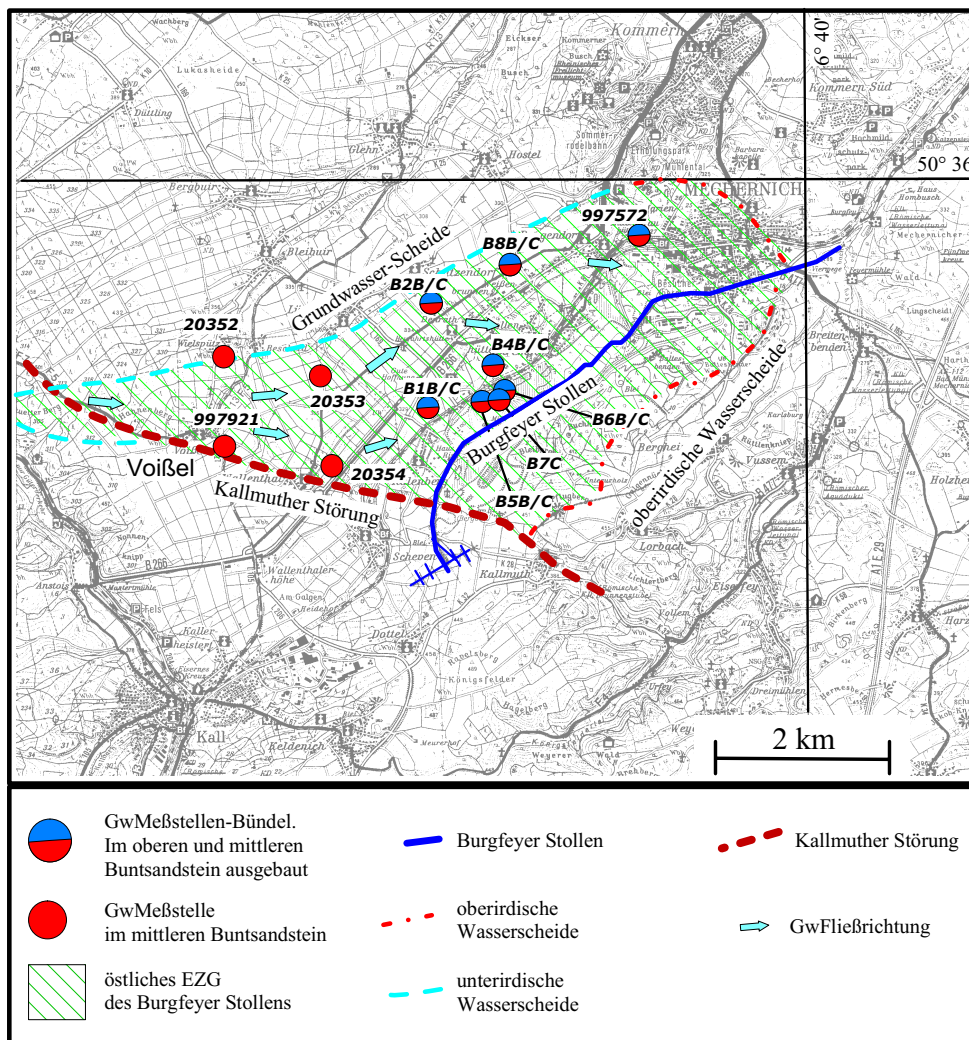


Abb. 4.2: Östliches EZG des Burgfeyer Stollens mit GwMeßstellen

◇ **intermediäres Zirkulationssystem:**

Es umfaßt die tieferen Bereiche des oberen Buntsandsteins und möglicherweise z.T. auch die hangenden Partien des mittleren Buntsandsteins. Die Entwässerung ist auf die größeren, tief eingeschnittenen Bäche wie den Eselsbach, Mehlenbach oder Bleibach gerichtet oder im Bereich des ehemaligen Erzbergbaues auf den Burgfeyer Stollen.

◇ **tiefes oder regionales Zirkulationssystem:**

Es umfaßt den mittleren Buntsandstein und ist auf die größeren Vorfluter und den BFS ausgerichtet. Es handelt sich hier um gespannte Grundwässer, die lokal höhere Potentiale aufweisen als die Wässer des intermediären und des flachen Fließsystems.

An Schwächezonen wie den NE-SW-streichenden Querstörungen der Triasbucht kann, begünstigt durch den Aufstau an den Staffelbrüchen am Ostrand der Trias-

bucht, ein artesischer Aufstieg dieser Tiefenwässer erfolgen (TRESKATIS 1993). Diese Schwächezonen werden in der Triasbucht oft durch den Verlauf größerer Bäche angezeigt, die dann auch als Vorflut für das tiefere regionale Zirkulationssystem maßgeblich sind. Im Arbeitsgebiet kann der Bleibach in früherer Zeit eine solche Funktion erfüllt haben.

Zusätzlich zu den natürlichen Systemen existiert bei Mechernich ein **anthropogenes Zirkulationssystem**. Es umfaßt den Bereich des Bergbaues bzw. den Einflußbereich des Burgfeyer Stollens und soll im folgenden näher charakterisiert werden.

4.2.2.2 Hydrogeologische Bewertung des Altbergbaues

Durch den Altbergbau im Mechernicher Revier wird der mittlere und der obere Buntsandstein angeschnitten und entwässert. Die Grundwasserdruckhöhe liegt im Bereich der Meßstelle B2C im mittleren Buntsandstein noch bei rd. 300 m NN. In der Meßstelle B4C, ca. 600 m südöstlich, ist der Grundwasserspiegel ca. 35 m tiefer auf rd. 265 m NN. Analog gilt dies für die GwSpiegel im oberen Buntsandstein. Der Grundwasserspiegel im oberen Buntsandstein liegt bis zur Meßstelle B4 noch etwas höher als der im mittleren Buntsandstein, was Leakage von oben nach unten ermöglicht (Abb. 4.3).

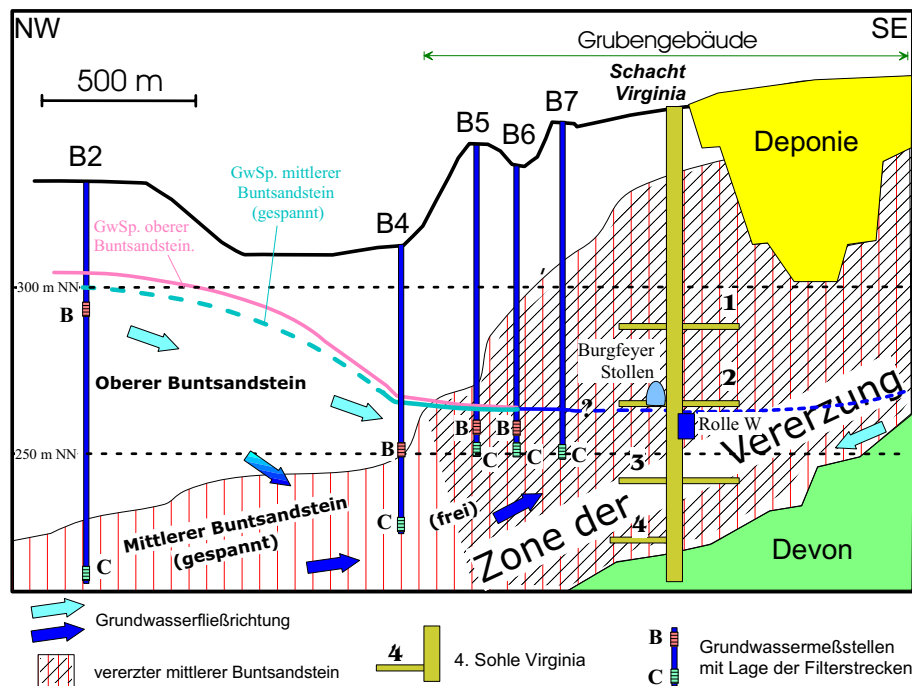


Abb. 4.3: Vereinfachte Profildarstellung der Geologie und Hydrogeologie im Bereich des Grubengebäudes. Nach HUG (1988)

Im Bereich der Tagebaue und des Tiefbaues ist der obere Buntsandstein nur noch in Resten erhalten. Er hatte ursprünglich durchgehend eine Mächtigkeit von wenigen Zehner Metern, wurde aber beim Auffahren der Tagebaue weitgehend entfernt.

Da hier durch die bergbauliche Tätigkeit, vor allem durch den Tiefbau, auch eine Auflockerung und ein Versturz des Deckgebirges erfolgte, hat sich im oberen Buntsandstein über dem Grubengebäude kein separates GwStockwerk ausgebildet. Es besteht z.T. eine direkte, vertikale hydraulische Verbindung zum mittleren Buntsandstein. Der Flurabstand liegt bereichsweise bei ca. 80 Meter.

Im Bereich der Vererzung ist das Gebirge durch den Bergbau, durch die NE-SW-streichenden Mechernicher Störungen und die Randverwerfungen sowie durch die NW-SE verlaufenden Querstörungen besser durchlässig als der mittlere Buntsandstein im übrigen Arbeitsgebiet. Der hydraulische Gradient ist aufgrund der guten Durchlässigkeit im Grubenbereich relativ klein ($I = 3 \cdot 10^{-4}$). Der Bereich der alten Baufelder läßt sich in vier hydraulisch unterschiedlich wirksame Zonen unterteilen:

- offene Strecken und Bauabschnitte
- verfüllte Baubereiche
- verstürzte Baubereiche
- anstehendes unverritztes Gebirge

Die offenen Strecken und Bauabschnitte weisen eine sehr große hydraulische Durchlässigkeit auf und wirken abschnittsweise wie Drainagestränge, in etwa vergleichbar mit der Situation in Karstgebieten. Hohe Fließgeschwindigkeiten sind jedoch nur dort möglich, wo eine Anbindung an eine Vorflut besteht. So konnte z.B. im Burgfeyer Stollen mittels eines Markierungsversuchs (NaCl, LiCl) zwischen Virginiaschacht und Stollenmundloch (laut Angaben der Markscheiderei 5037 m) eine maximale Fließgeschwindigkeit (V_{\max}) von rd. 0.24 m/s nachgewiesen werden (Abb. 4.4) (HANKE et al. 1997).

Ist ein Teilbereich am Ende einer offenen Strecke verstürzt oder verfüllt, so bewegt sich das Wasser in dieser Strecke nur mit der Geschwindigkeit, die diese geringleitende „Barriere“ und das angrenzende Gebirge zulassen.

Da keine Unterlagen über eine systematische Verfüllung der untertägigen Anlagen vorliegen, ist eine Aussage über Ausmaß und Wirkung solcher Barrieren im Bereich der Tiefbaue nicht zu geben. Die potentiellen Auswirkungen eines Verbruchs und Verschlusses des Burgfeyer Stollens werden ausführlich in GROß-DOHME & WILDER (1991) dargestellt. Die Basis der Tagebaue reicht örtlich bis ins heutige Grundwasser-Niveau (z.B. Tagebau Bachrevier). Die Tagebaue sind mit z.T. sehr feinkörnigen Aufbereitungsrückständen verfüllt, die eine geringere hydraulische Durchlässigkeit aufweisen können, als das umgebende anstehende Gebirge.

Die Auswirkungen des Bergbaus sind an der Oberfläche deutlich zu sehen. Es wurden Tagesbrüche von 25 m Durchmesser und 15 m Tiefe erzeugt. Die z.T. großflächig auftretenden Bruchfelder lassen die Bereiche erkennen, in denen mit einem verstürzten Deckgebirge gerechnet werden kann (Bruchfeld Strempt, Reißhecke und Trommelfeld/Peterheide) (Anlage 1-2).

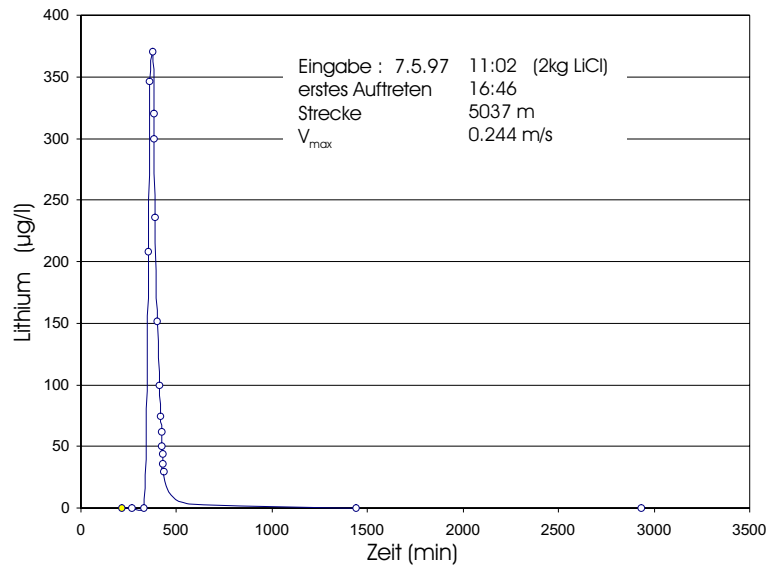


Abb. 4.4: Lithiumdurchgangskurve des Markierungsversuchs im Burgfeyer Stollen vom 7.5.1997

Hydrogeologische Kennwerte für diese Bruchbereiche sind nicht bekannt. Es ist offensichtlich, daß die unter der Grundwasseroberfläche liegenden, zu Bruch gegangenen Baubereiche eine größere hydraulische Durchlässigkeit besitzen als das intakte Gebirge. Die über dem GwSpiegel liegenden verbrochenen Baufelder können als Bereiche für sehr schnellen Sickerwassertransport von der Oberfläche bis zur Grundwasseroberfläche gelten.

4.3 Wasserführung im Burgfeyer Stollen

4.3.1 Wasserführung des BFS bis 1957

Der Abfluß im Burgfeyer Stollen (entsp. Niveau 2. Sohle) ist seit mehr als 30 Jahren mit Ausnahme von leichten mehrjährigen und saisonalen Schwankungen relativ stationär. Er besteht aus den Anteilen des Ostfeldes (so, sm) und des Westfeldes (so, sm, mdev). Um das Verhalten des Systems bei Veränderungen des hydraulischen Gleichgewichts z.B. durch das Absperren des Stollens im Bereich der Kallmuther Störung oder durch plötzliche Verbrüche zu bewerten, wurden die Reaktionen auf solche Ereignisse aus früheren Jahren untersucht und im Abschnitt 4.3.1.3 dargestellt. Die Störung des hydraulischen Gleichgewichts hatte meist auch eine drastische Veränderungen der chemischen Beschaffenheit des Stollenwassers zur Folge (Abschnitt 5.2).

4.3.1.1 Anteil des Westfeldes

Aus der Zeit des Bergbaues bis 1957 liegen nur wenige Aufzeichnungen vor. Die weiteren Ausführungen basieren hauptsächlich auf den in Tabelle 4.2 aufgeführten Gutachten,

Tab. 4.2: Gutachten und Berichte mit Daten zur Wasserführung des Burgfeyer Stollens

Autor	Jahr		Autor	Jahr
FLIEGEL	1932		SCHALICH et al.	1986
GUTHEIL	1955		WILDER	1988
SALZGITTER	1961		RIBBERT	1988
ABEL	1962		GROß-DOHME	
BREDDIN	1965		& WILDER	1991
WIEGEL	1966		GROß-DOHME	1992

Berichten und Veröffentlichungen².

Der Stollen wurde ab 1806 in mehreren Etappen vorgetrieben und erreichte 1903 die Kallmuther Störung auf einem Niveau von 271 m NN. Der weitere Vortrieb wurde durch größere Wasserzutritte erschwert. 1906 wurde eine Dammtür 100 m SSE der Position des späteren Westschachtes eingebaut und verschlossen (Abb. 4.5). Der Wasserdruck dahinter entsprach einer GwSäule von rd. 88 m. Demnach muß sich die GwOberfläche früher im Westfeld bei etwa 359 m NN befunden haben.

Im Jahr 1907 wurde der Vortrieb zunächst eingestellt. In den Folgejahren wurden Rückgänge in der Schüttung der Quellen im Bereich Vollem und des Abflusses im Veybach beobachtet. 1910 fiel der Schevener Stollen, der in früherer Zeit als Drainagestollen fungierte, erstmals trocken.

Vor allem in der Zeit von 1930 bis 1940, als die Erkundung des Westfeldes wieder aufgenommen wurde, zeigten sich weitere deutliche Auswirkungen der veränderten Vorflutsituation, da neue Strecken die Randbereiche der Sötenicher Mulde anfuhrten. Der Schevener Stollen, dessen Mundloch auf einer Höhe von 356 m NN liegt, versiegte vollkommen, und eine Reihe von Wasserfassungen und Quellen der Gemeinde Mechernich am Veybach, bei Urfey und im Bereich des Klausbrunnens litten unter Wassermangel (GROß-DOHME 1992).

Im Jahr 1941 wurde im Bereich des Westschachtes eine weitere Dammtür eingebaut. Die Dammtüren wurden je nach den Erfordernissen des Bergbaues geöffnet und geschlossen, oder der Abfluß zum Burgfeyer Stollen wurde über Schieber reguliert.

Das geringer mineralisierte Wasser aus dem Westfeld diente als Brauchwasser bzw. Prozeßwasser für die Aufbereitung, als Kühlwasser für Maschinen und zur Verdünnung der gehobenen Grubenwässer im Ablauf des BFS.

Der Stollen entwässerte das Westfeld bis auf Niveaus zwischen 271.5 und 275 m NN. Die in den BFS abgegebene Wassermenge betrug im Durchschnitt 180 l/s (GROß-DOHME 1992). In den vierziger Jahren wurden für den Zulauf aus dem Westfeld folgende Mengen gemessen:

² Die Unterlagen befinden sich zum größten Teil im Archiv des Geol. Landesamtes Krefeld und beim Kreis Euskirchen sowie im Archiv des Lehrstuhls für Ing.- und Hydrogeologie der RWTH Aachen.

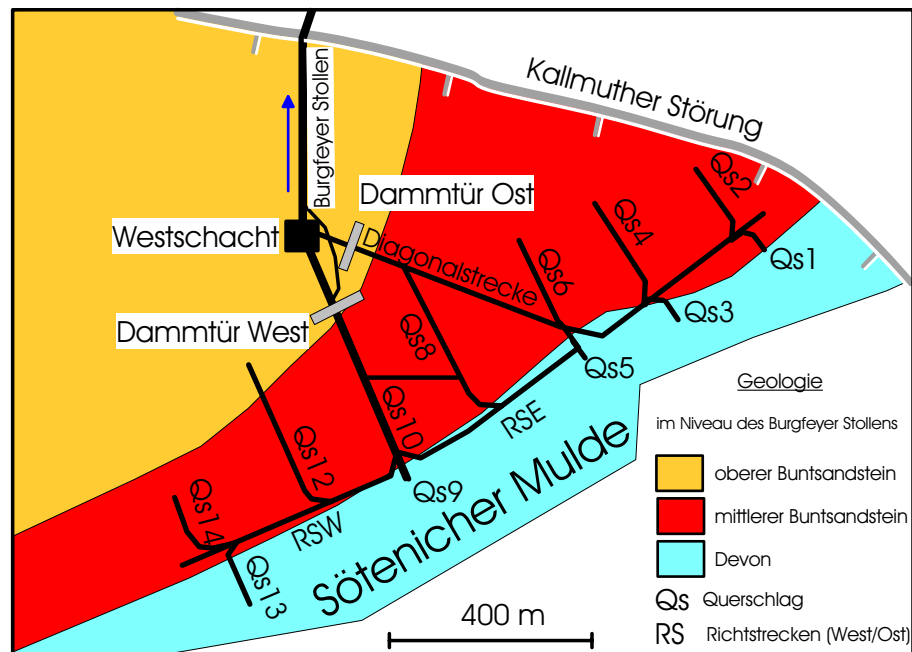


Abb. 4.5: Geologie im Niveau des Burgfeyer Stollens und Strecken im Westfeld. Umgezeichnet nach Angaben von GUTHEIL (1955) und GROß-DOHME (1992)

Februar 1940 : 196 l/s
 April 1944 : 276 l/s
 August 1944 : 260 l/s.

GUTHEIL (1955), der das Westfeld zwischen dem 3.5. und 10.5.1955 befuhr, berichtet von einem Abfluß von 225 l/s. Angaben zu den Wasserzutritten im Westfeld im Jahr 1955 enthält Tabelle 4.3.

4.3.1.2 Anteil des Ostfeldes

Die Wassermengen, die im Ostfeld zwischen der Kallmuther Störung und Mechernich vor 1957 bei normalem Bergbaubetrieb in den Stollen einströmten, sind ungenau angegeben und waren stark abhängig von den bergtechnischen bzw. fördertechnischen Bedingungen. Im Schachtbereich Virginia sollen zwischen 10 m³/min (166 l/sec) und 13.5 m³/min (225 l/sec) von der 3. und 4. Sohle in den BFS gepumpt worden sein (WIEGEL 1966).

Der Bericht über die Wassermengen-Messungen von GUTHEIL (1955) enthält detaillierte Angaben zu den einzelnen Abbaufeldern (Tab. 4.4), die in der Summe 35 m³/min (583 l/s) ergeben. Am Stollenmundloch selbst wurden zu dieser Zeit 42 m³/min (700 l/s) gemessen. Die Differenz von rd. 120 l/s dürfte z.T. aus den Abläufen der Spülteiche bei Günnersdorf und aus Zuläufen aus Tagebaustrecken stammen; jedoch liegen darüber keine Informationen vor.

Tab. 4.3: Wasserzutritte im Westfeld und Ablauf in den Burgfeyer Stollen. Nach GUTHEIL (1955)

Lokalität	Menge		Bemerkung
(vgl. Abb. 4.5)	l/min	l/s	
Diagonalstrecke	1603.7	26.7	Buntsandstein
Querschlag 8	trocken		
Querschlag 6	trocken		
Richtstrecke Ost	Tropfwasser		
Querschlag 4	trocken		
Querschlag 3	144	2.4	dev. Kalk
Querschlag 2	48	0.8	Störung
Querschlag 1	18.75	0.31	
Querschlag 9	gering		
Querschlag 13	44	0.73	dev. Kalk Mitteldevon
Querschlag 12	350	5.8	aus Spalten
Querschlag 14	1893	31.6	aus Störungszonen und Klüften
Querschlag 10	271.7	4.5	aus Spalten und Klüften
Richtstrecke West	3300	55	
östl. Westschacht	13500	225	Ablauf in den BFS

4.3.1.3 Veränderungen des Abflußregimes durch betriebsbedingte und externe Ursachen

Die meisten Angaben in den vorhandenen Unterlagen beziehen sich schwerpunktmäßig auf vier Zeiträume zwischen 1932 und 1957, die i.d.R. mit Umstellungen in der Produktion sowie anderen Vorkommnissen (Verbrüche, Kriegsereignisse) und damit einer drastischen Veränderung der Wasserführung und der Wasserqualität zusammenfallen. Solche Ereignisse wurden jeweils entsprechend eingehend untersucht. Sie sind daher in den bergbaulichen Unterlagen gut dokumentiert und auch für die Beurteilung der Hydrogeochemie im Kapitel 5 von Bedeutung.

Im einzelnen handelt es sich um folgende Ereignisse:

- ◇ Abwerfen der 4. Sohle Virginia 1932 (Wiederaufwältigung 1948).
- ◇ kriegsbedingtes Absaufen der 3. Sohle und deren Sumpfung 1947/48.
- ◇ Verbruch des BFS 1951 infolge eines Erdbebens und das Eindringen von Spülschlämmen der Spülkippe Günnersdorf in Untertagebereiche.
- ◇ Flutung der Grube nach der Stilllegung 1957.

1932

Das Abwerfen der 4. Sohle Virginia 1932 führte wahrscheinlich zu einer Reduzierung der am Stollenmundloch bei Burgfey austretenden Wassermenge, denn statt der

Tab. 4.4: Wasserzutritte im Ostfeld. Nach GUTHEIL (1955)

Lokalität	Zufluß (m ³ /min)
Zustrom Westfeld	13.5
3. Sohle Virginia	relativ trocken
4. Sohle Virginia	14
3. Sohle Schafberg	5
3. Sohle Peterheide, Mauel, Trommelfeld	ca. 1
Restliche Zuflüsse	ca. 1
Summe Einzelmessungen	35 (= 583 l/s)
Abflußmessung BFS-ML	42 (= 700 l/s)

bisher geförderten 14 m³/min aus der vierten Sohle traten im Bereich Virginia nur noch 6.3 m³/min frei in die 3. Sohle über und wurden auf das Niveau des BFS gehoben.

1945-46

Der Erzabbau und die Wasserhaltung wurden im Frühjahr 1945 eingestellt. Das Grubenwasser konnte bis zum Niveau des BFS (2. Sohle) ansteigen. Danach liefen ca. 300 l/s am Stollenmundloch aus.

1947-48

Die Wiederaufnahme der Förderung erfolgte 1948, nachdem in einer 245 Tage dauernden Sumpfung das gesamte Grubengebäude unterhalb des BFS wieder entwässert wurde. Auch die 1932 geflutete 4. Sohle Virginia wurde wieder aufgewältigt. Die gehobene Menge von 10 Mio m³ wurde mit einem mittleren Volumenstrom von rd. 500 l/s über den BFS abgeführt (WIEGEL 1966).

1951

Ein Verbruch des Burgfeyer Stollens im Bereich Günnersdorf führte zu umfangreichen Maßnahmen, um die zutretenden Grundwässer anderweitig abzuführen und ein Absaufen der Grube zu verhindern. Es wurden drei obertägige Kandelleitungen (Holzrohrleitungen) errichtet, über die das Grubenwasser in die umliegenden Vorfluter Bleibach und Veybach eingeleitet werden konnte.

Dies geschah an folgenden Punkten:

- am Westschacht führte die dortige Kandel das Wasser nach S zum Veybach zwischen Urfey und Vollem ab. Die Menge betrug 152 l/s.
- die Kandel Virginia führte das im Bereich des Virginiafeldes zutretende Wasser vom Virginiaschacht zu einem Bach im Bereich Lohholz, jenseits der DB-Strecke. Die abgeführte Menge betrug 388 l/s.
- eine weitere Leitung führte vom Schafbergschacht über den Baltesbendener Weiher zum Veybach. Die Menge betrug dort 166 l/s.

1956-59

Über die Wiederanstiegsphase nach der Betriebsstillegung liegen keine Aufzeichnungen vor. Es kann jedoch angenommen werden, daß der Anstieg von 212 auf 237.7 m NN zu Beginn eine ähnliche Geschwindigkeit hatte wie nach dem Abwerfen der 4. Sohle im Jahr 1932. Damals ergaben sich ca. 0.3 m Anstieg pro Tag, d.h. der Anstieg dauerte rd. 3 Monate.

Von der 3. Sohle bis auf das Niveau des BFS (264 m NN) ist aufgrund des größeren Hohlraumvolumens eine geringere Anstiegsgeschwindigkeit zu erwarten. Seitens der Behörden wurden Überlegungen angestellt, in welcher Form und wie schnell bei einem Verbruch des Stollens ein GwAnstieg oberhalb des BFS erfolgen würde (GROß-DOHMEN & WILDER 1991). Sie berechneten für diesen Bereich (rd. 16 m) etwa 190 bis 211 Tage, also 8 bis 9 cm pro Tag.

Überträgt man die Überlegungen auf die 3. Sohle, so ergibt sich, daß der Anstieg nach Stillegung insgesamt etwa 400 bis 450 Tage also rd. 13 bis 15 Monate dauerte und spätestens Mitte 1959 das Niveau des Burgfeyer Stollens erreicht war.

Messungen der Wasserführung am Mundloch des Burgfeyer Stollens nach dem Ende des Wiederanstiegs des Grundwasserspiegels liegen erst wieder aus den Jahren 1962 bis 66 vor. WIEGEL (1966) berichtet von 333 l/s, von denen 183 l/s aus dem Westfeld stammen sollen. Bei einer Begehung 1960 wurden 166 bis 250 l/s Zulauf aus dem Westfeld angegeben (Gutachten der Salzgitter Industriebau, das Prof. Breddin zu seinem Gutachten von 1965 zitierte; HÜLSMANN & SCHÖNE-WARNEFELD 1986). Für das Stollenmundloch gibt ABEL (1962) bis zu 366 l/s an. Messungen im Rahmen eines weiteren Gutachtens der Salzgitter Industriebau (SALZGITTER 1963) ergaben im Juni 1963 aus dem Westfeld im Mittel 165 l/s sowie für das Stollenmundloch 330 l/s, so daß auf das gesamte Ostfeld ein Zustrom zum Stollen von rd. 165 l/s entfällt.

Die während des normalen Betriebs der Grube an den Stollen abgegebene Wassermenge schwankte sehr stark. Aus den vorhandenen Unterlagen lassen sich nur schwer genaue Werte für die Wassermengen ableiten. Sie wurde durch betriebsbedingte Prozesse wie

- Entnahme von Brauchwasser³
- Abdämmen von Feldesteilen
- Schließen der Dammtüren im Westfeld

bestimmt.

Nach GUTHEIL (1955) liefen zwischen 580 bis 700 l/s am Stollenmundloch des BFS aus. Die Ableitung von Grubenwasser über oberirdische Kandelleitungen im Jahr 1952 ergibt eine Gesamtmenge von ca. 700 l/s. ABEL (1962) gibt 533 l/s an.

³ Nach PUFFE (1955) rd. 80 l/s für die Aufbereitung.

Zusammenfassend läßt sich hinsichtlich der Wasserführung des BFS und der Geschwindigkeit des GwAnstiegs bei Flutung feststellen:

- während des geregelten Abbaubetriebs führte der Stollen am Mundloch bei Burgfey hohe Wassermengen von ca. 500 bis 700 l/s.
- der Anteil des Wassers aus dem Westfeld betrug während des ungestörten Betriebs maximal 50 %.
- nach der Einstellung der Wasserhaltung auf der 4. Sohle bzw. nach der kompletten Flutung der 3. und 4. Sohle ging die Wasserführung zurück und betrug nur noch zwischen 300 und 400 l/s, im Durchschnitt 330 l/s. Der Anteil des Westfeldwassers beträgt dann > 50 % bis etwa 70 %.
- der Anstieg des Wassers im Bereich der 4. Sohle erfolgte mit rd. 0.3 m/d. Für den Anstieg in der 3. Sohle kann er mit etwa 0.09 m/d abgeschätzt werden.
- das entwässerbare Volumen der 3. und 4. Sohle entspricht etwa dem nach dem Krieg bei der Wiederaufwältigung geförderten Wasservolumen von etwa 10 Mio m³ abzüglich des Zuflusses während der Pumpzeit von 245 Tagen. Die Dammtüren im Westfeld waren nach GROß-DOHME (1992) geschlossen. Der Zufluß im Ostfeld ist nicht genau bekannt, kann aber bei der zunehmend großen Absenkung durchschnittlich 200 bis 300 l/s betragen haben. Daraus ergibt sich ein Hohlraumvolumen auf der 3. und 4. Sohle von rd. 3.6 bis 5.7 Mio m³.

4.3.2 Heutiges Einzugsgebiet und Abflußkomponenten des BFS

Der Burgfeyer Stollen führt heute 300 (± 10 %) l/s Wasser ab. Sein Einzugsgebiet kann im Süden anhand der Morphologie und im N und NW anhand von Grundwasserscheiden eingegrenzt werden. Im Westen ist durch die Durchfahrung der Kallmuther Störung ein nicht näher bestimmbarer Bereich des Devons angebunden worden (Abb. 4.1).

Bei einer Wasserführung von 300 l/s berechnet sich bei einer durchschnittlichen Grundwasserneubildungsrate zwischen 5 und 7 l/(s*km²) in erster Näherung die Einzugsgebietsgröße zwischen 43 und 60 km².

Aus den Untersuchungen des Geologischen Landesamtes NRW (RIBBERT 1988; GROß-DOHME & Wilder 1991; WILDER 1988; GROß-DOHME 1992; WIEGEL 1966) sowie der Meldearbeit von GUTHEIL (1955) können für den Zufluß aus dem Bereich W und SW der Kallmuther Störung zwischen 160 und 200 l/s angesetzt werden.

Abflußmessungen im Burgfeyer Stollen im Bereich Virginia ergaben von 1996 bis 2000 durchschnittlich für den Zulauf aus dem Westfeld:

- mit dem Meßflügel nach Ott: 195 (± 30) l/s
- mit der Tracerverdünnungsmethode⁴: 165 (± 10) l/s.

⁴ Salzmeßkoffer QTrace, Fa. Logotronic GmbH, Wien.

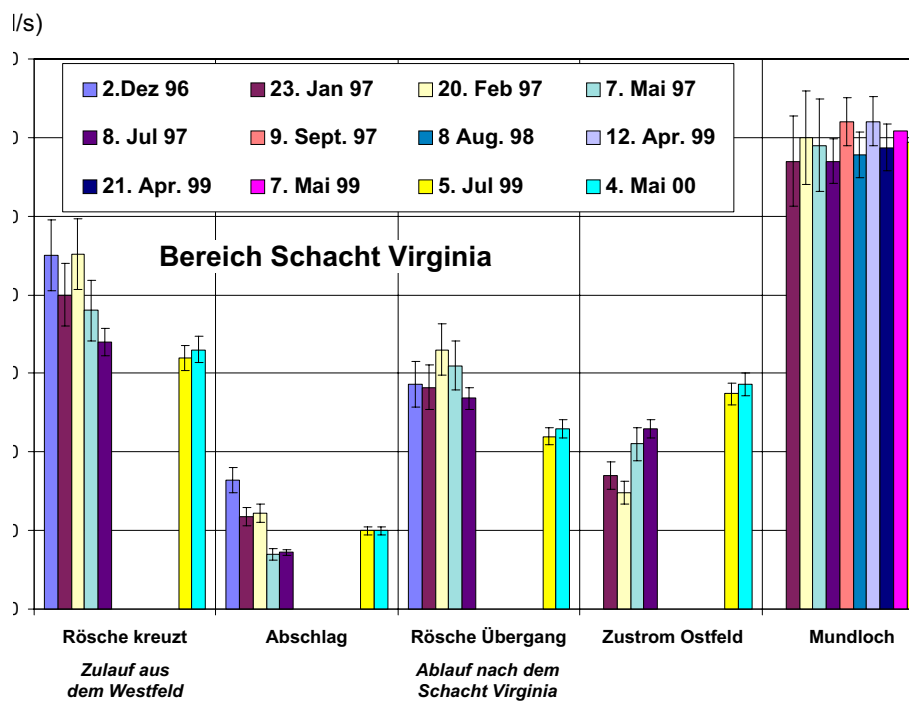


Abb. 4.6: Abflußmessungen im Bereich des Burgfeyer Stollens

Abgesehen von möglichen jahreszeitlichen Schwankungen und unter Berücksichtigung der wesentlich größeren statistischen Streuung der Werte des Ott-Flügels läßt sich die Wassermenge aus dem Westfeld auf 170 bis 180 l/s festlegen. Das Wasser wird im Bereich des Virginiaschachtes in einer Rösche⁵ geführt. Dort treten ca. 50 l/s über ein defektes Wehr (Abschlag) in das Grundwasser ein und fließen letztlich weiter stromabwärts wieder in den Stollen.

Die im Mittel am Stollenmundloch gemessene Menge beträgt 298 l/s (Abb. 4.6). Anhand der Pegelaufzeichnungen (Wasserstand H) des Erftverbandes⁶ unmittelbar am Stollenmundloch und eigener Abflußmessungen (Q) wurde eine Kalibrierfunktion $Q = f(H)$ (Abb. 4.7) erstellt. Aus den Ergebnissen wurde anhand der Pegeldaten eine Ganglinie der Schüttung von 1993 bis 2000 berechnet (Abb. 4.8)

Der Zulauf aus den nicht befahrbaren Bereichen östlich des Virginia Schachts bis zum Stollenmundloch errechnet sich zu 110 bis 120 l/s. Wie die Begehung des Stollens 1961 (SALZGITTER 1961) und der Vergleich des Höhenniveaus des Stollens und des Grundwasserstandes ergab, erfolgt das Eintreten der Wässer in den Stollen erst im Bereich des Schafbergeschachtes.

⁵ Eine Rösche ist eine Wasserrinne, die meist an der Sohle oder hinter einer Abmauerung am Stoß eines Grubenbaues angelegt ist.

⁶ Für die Überlassung von Daten danke ich Herrn Christoffels, Erftverband/Bergheim.

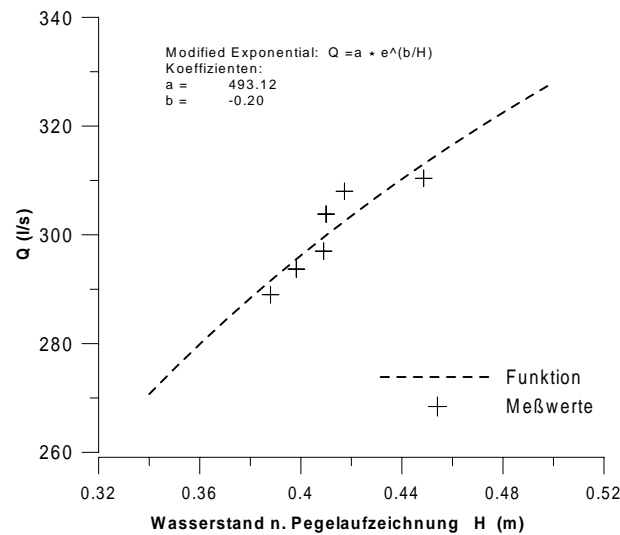


Abb. 4.7: Kalibrierfunktion für den Abfluß am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens

Bisher besteht keine Möglichkeit, den Abfluß direkt an den Dammtüren oder im Bereich der Störungszone bei Kallmuth zu messen. Wasserverluste oder Zuträge zum Stollen auf der Strecke zwischen Störung und Virginiaschacht sind nicht auszuschließen.

Mit den folgenden Abflußanteilen für Westfeld und Ostfeld lassen sich unter Berücksichtigung des Oberflächenabflusses (ca. 5 ± 3 l/s) zwei Szenarien festlegen.

Szenario	Westfeld	Ostfeld	Verhältnis
1	200	100	2/1
2	160	140	8/7

Es ergeben sich damit die Einzugsgebietsgrößen auf Tabelle 4.5, die im folgenden näher erläutert werden.

Tab. 4.5: Größen der Teileinzugsgebiete des Burgfeyer Stollens bei zwei theoretischen Verteilungen der Abflußspenden

	GwNeubildung	l/(s* km ²)	5	6	7
Szenario 1	Abflußverhältnis Westfeld/Ostfeld	l/s	200/100		
	Größe des Einzugsgebiets Westfeld	km ²	41.0	34.2	29.3
	Größe des Einzugsgebiets Ostfeld	km ²	20.0	17.5	15.0
Szenario 2	Abflußverhältnis Westfeld/Ostfeld	l/s	160/140		
	Größe des Einzugsgebiets Westfeld	km ²	33.0	27.5	23.6
	Größe des Einzugsgebiets Ostfeld	km ²	29.0	24.2	20.7

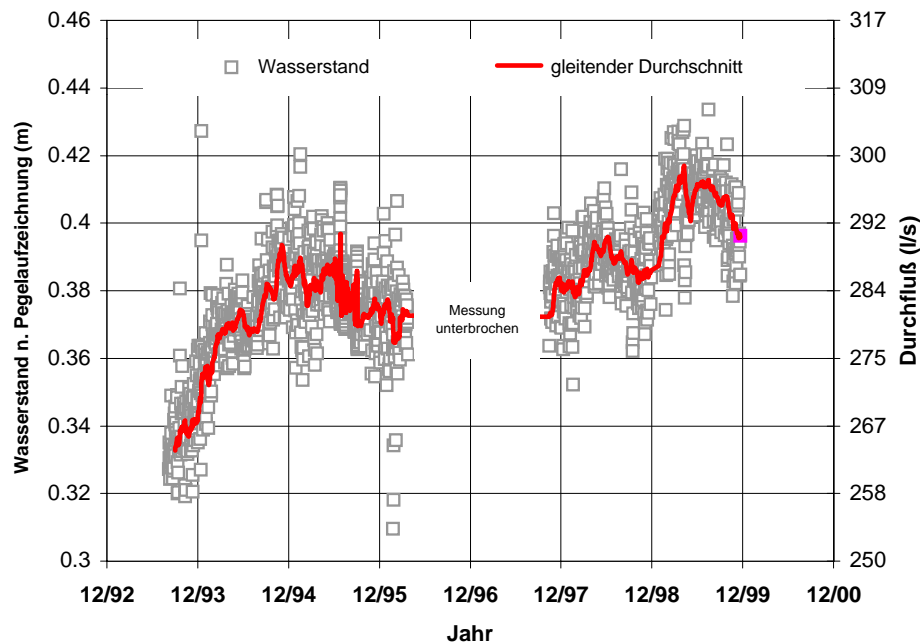


Abb. 4.8: Ganglinie der Schüttungsmenge am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens

Westfeld

Das zur Verfügung stehende hydrogeologische Einzugsgebiet im Bereich des Westfeldes und der angrenzenden Sötenicher Mulde läßt sich durch die folgenden hydraulisch wirk-samen Ränder beschreiben (Abb. 4.1):

- Urfttal im Westen
- Kallmuther Störung im Osten und Norden
- Grundwasserscheide nordwestlich und westlich des Urfeytales

Die Grundwasserscheide im NW des Urfeytales wurde von GROß-DOHME (1992), HEN-NICKE (1972) und neuerdings von STOLTIDIS & WIMMER (2000) beschrieben. Sie verläuft nach Färbeversuchen vom Bereich der römischen Brunnenstube südöstlich von Kallmuth nördlich des Urfeybaches nach Südwesten und erreicht östlich von Dalbenden die Urft. Für die Wiederergänzung stehen südwestlich der Kallmuther Störung rd. 18.5 km² zur Verfügung (Abb. 4.1).

Die GwNeubildung im Bereich der karbonatischen Devonschichten liegt nach

- STOLTIDIS & WIMMER (2000) zwischen 5 und 7, im Mittel bei 6 l/(s*km²)
- BJELANOVIĆ (1987) 5.2 l/(s*km²)
- HENNICKE (1972) 5 bis 8 l/(s*km²)
- ERFTVERBAND (1995) im langjährigen Mittel (1971-1990) bei 5.5 l/(s*km²).

Ein Vergleich mit den für die Abflußmengen notwendigen Einzugsgebietsgrößen in Tabelle 4.5 zeigt, daß für den Bereich des Westfeldes südlich der Kallmuther Störung die vorhandene Fläche von rd. 18.5 km^2 nicht ganz ausreicht.

Selbst wenn man für den devonischen Anteil (rd. 3.5 km^2) $8 \text{ l}/(\text{s} \cdot \text{km}^2)$ und für den Anteil der Trias $6.5 \text{ l}/(\text{s} \cdot \text{km}^2)$ ansetzt und Oberflächenabflüsse außer acht läßt, ergibt die Gesamtfläche nur eine maximale Neubildung von 125 bis 130 l/s.

Es ergibt sich ein Defizit zwischen etwa 30 und 50 l/s, das entweder durch eine höhere GwNeubildung im Bereich des devonischen Kalksteins oder durch einen Zustrom von außerhalb des EZG ausgeglichen werden kann.

Ein mögliche Erklärung wäre auch eine Aussickerung aus der Urft. BJELANOVIĆ (1987) konnte südlich des Arbeitsgebietes bei Rosental influente Verhältnisse nachweisen.

Von Rosental bis Kall scheinen effluente Verhältnisse zu herrschen (STOLTIDIS & WIMMER 2000). Für eine Aussickerung kommt der Bereich nördlich von Kall etwa bis Mastertmühle in Frage (Abb. 4.1, Anlage 1-1).

Die dortigen seitlichen Zuflüsse in die Urft sind nach LUDWIGS (1984) im Sommer trocken (vgl. auch BÖCKE 1988).

Ostfeld

Mit den berechneten Flächen nach Tabelle 4.5 ergibt sich bei einer mittleren GwNeubildung von ca. 6.5 l/s und einer Fläche von 17 bis 18 km^2 ein Zustrom von rd. 115 l/s zum BFS.

Auch die folgende überschlägige Berechnung liefert für das Ostfeld ein ähnliches Ergebnis.

- Nimmt man einen Potentialunterschied von rd. 35 m zwischen den Meßstellen B2C und B4C, die rd. 1000 m voneinander entfernt liegen (Abb. 4.3) und eine Mächtigkeit des mittleren Buntsandsteins von rd. 80 m an, so ergibt sich für einen geschätzten maximalen Wert für die hydraulische Durchlässigkeit K von $8 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (TRESKATIS 1993) eine Durchflußmenge Q von 0.0224 l/s je laufenden Meter.
- Bei einer Länge von 3000 m für den Einstrombereich kämen ca. 67 l/s aus dem mittleren Buntsandstein, was etwa 58 % des Gesamtzustroms von rd. 115 l/s ergibt.
- Für den oberen Buntsandstein ist der Anteil etwas geringer anzusetzen, den dieser liegt im Bereich des Grubengebäudes nur noch in geringer Mächtigkeit vor und gibt Wasser an den mittleren Buntsandstein ab.
- Der Bleibach braucht in der Bilanz nicht berücksichtigt zu werden, da sein Trockenwetter-Abfluß im Bereich des östlichen Einzugsgebietes nur wenig schwankt (12 bis 16 l/s), wie Abflußmessungen zeigten.
- Der Zutritt von Grundwasser aus dem Devon zum Bergbaubereich ist vermutlich sehr gering und wird auf maximal 10 l/s geschätzt. In der Literatur finden sich keine Angaben über nennenswerte GwZutritte von Süden her. Der Zutritt von Grundwasser aus dem Norden wurde dagegen mehrfach untersucht und beschrieben (GUTHEIL 1955).

- Der Anteil des Deponie-Leckagewassers (bis 1996/97) wurde an der Leckagestelle Rotkaulstrecke mit weniger als 1 l/s beziffert (LANGGUTH et al. 1997). In der Folge wurde der Zutritt des Deponiesickerwassers ins Grundwasser unterbunden.

Von weiteren Leckagen ist bisher nichts bekannt. Es kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, daß weiterhin geringe Mengen Deponiesickerwasser diffus dem Grundwasser zutreten.

- Für den Bereich der Vererzung läßt sich der niederschlagsbürtige Sickerwasseranteil aus der Ausstrichfläche und der GwNeubildung berechnen. Bei einer GwNeubildung zwischen 5 und 7 l/(s*km²) und einer Ausstrichfläche von etwa 3.5 km² ergibt sich eine natürliche Neubildungsmenge zwischen 17.5 und 24.5 l/s die den Erzkomplex durchsickert und dem BFS zusitzt.

Summiert man die genannten Einzelkomponente aus dem devonischen Bereich, dem mittleren Buntsandstein und dem Vererzungsbereich auf und vergleicht sie mit der Differenz zwischen dem Abfluß am Stollenmundloch des BFS und dem Zustrom aus dem Westfeld, so ergibt sich überschlägig ein Zustrom aus dem oberen Buntsandstein von ≤ 25.5 l/s. In Tabelle 4.6 sind die abgeschätzten Abflußkomponenten nochmals zusammengefaßt.

Tab. 4.6: Abflußkomponenten des Burgfeyer Stollens

	Abflußkomponente	l/s
1.	tieferes Fließsystem (mittlerer Buntsandstein)	ca. 67
2.	Grundwasserneubildung im Grubenbereich	17.5 - 24.5
3.	devonisches Grundgebirge	ca. 10
4.	\sum 1. bis 3.	94.5 - 101.5
5.	gemessener Zustrom aus dem Westfeld	170 - 180
6.	gemessener Abfluß am BFSML	290 - 300
7.	Differenz 6. - 5.	120
8.	resultierender Zustrom aus dem oberen Buntsandstein (Diff. 7. - 4.)	18.5 - 25.5

4.3.3 Niederschlag und Abfluß im Burgfeyer Stollen

Im Bereich der ZMM variieren die Jahresniederschlagssummen im Zeitraum von 1983 bis 2000 zwischen 442 und 792 mm (Abb. 4.9). Daraus läßt sich ein Mittel der jährlichen Niederschlagssumme von $\bar{N} = 624$ mm berechnen. Die Verdunstung liegt mit 374 bis 437 mm bei 60 und 70 % des Niederschlags (KOCKS 1995; TRESKATIS 1993).

Ein Vergleich der Abbildungen 4.8 und 4.9 deutet auf einen Zusammenhang zwischen dem Abfluß im Burgfeyer Stollen und dem Niederschlagsgang hin. Den relativ hohen Abflüssen in den Jahren 1993/1994 (Abbildung 4.8) folgen niedrigere Abflüsse in 1995. Für die Jahre

1996 und 1997 liegen keine Aufzeichnungen vor. Ab 1998 ist wieder ein deutlicher Anstieg zu erkennen. Ende 1999 geht die Abflußmenge wieder etwas zurück.

Insgesamt ist die Auswirkung des Niederschlagsgeschehens auf den mittleren Abfluß für den Zeitraum 1993 bis 2000 relativ gering. Allerdings ist zu beachten, daß an den Burgfeyer Stollen mehrere Fließsysteme angekoppelt sind, die zeitlich und mengenmäßig unterschiedlich reagieren und gedämpfte oder verzögerte Abflüsse liefern. Einflüsse kurzzeitiger Niederschlagsereignisse sind aufgrund der Meßintervalle des Abflusses nicht erkennbar.

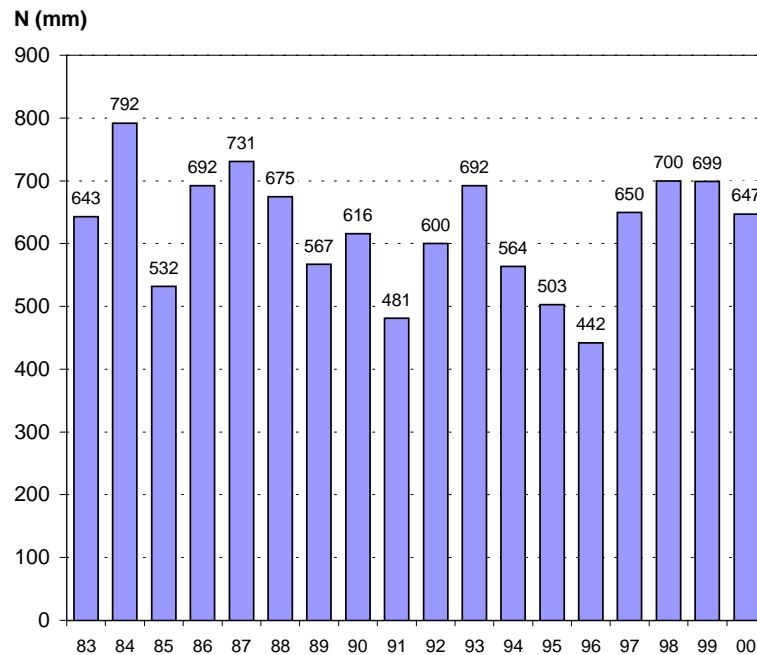


Abb. 4.9: Niederschläge im Bereich Mechernich nach Angaben von KOCKS (1995) und Unterlagen des Kreises Euskirchen

5. HYDROGEOCHEMIE

Die Beschaffenheit eines Grundwassers wird durch eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Prozessen gesteuert. Eine besondere Bedeutung kommt Lösungs- und Fällungsreaktionen und Sorptionsprozessen zu. Die chemischen Reaktionen werden durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, vor allem durch:

- Art, Menge, Verteilung und Reaktivität der Minerale im Aquifer
- pH/ E_H -Bedingungen
- Ionenstärke und Zusammensetzung der Lösung

Zur Beschreibung der hydrochemischen Eigenschaften der Grundwässer im Untersuchungsgebiet werden in den folgenden Abschnitten auch thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Eine ausführliche Zusammenfassung der geochemischen Prozesse, der Genese und Einordnung der Mechnicher Grubenwässer sowie eine Darstellung der thermodynamischen Grundlagen befindet sich in den Anhängen B, C und D. Die Grundwasseranalysen sind im Anlage 3-1 tabellarisch aufgeführt.

5.1 *Grundwasser im Buntsandstein am südlichen Rand der Triasbucht*

Zur Hydrogeochemie der Buntsandsteinwässer liegen bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Neben HÖLTING et al. (1982), die eine statistische Untersuchung zur Hydrochemie der Grundwässer in verschiedenen Buntsandsteingebieten der Bundesrepublik Deutschland lieferten, sind die regionalen Untersuchungen von SCHENK (1981), HURDALEK (1982) und BÖCKE (1988) über die hydrochemischen Verhältnisse in den Grundwässern der Mechnicher Triasbucht zu nennen.

BÖCKE (1988) stellte für die hydrogeologischen Einheiten der Triasbucht chemische Unterscheidungskriterien auf. SCHENK (1981) untersuchte eine Reihe von Quell- und Brunnenwässern. TRESKATIS (1993) entwarf auf der Basis einer Untersuchung der lokalen hydrogeologischen Situation im Bereich des Mehlenbachtals ein detailliertes Modell der Hydrogeologie und Hydrochemie im Buntsandstein der Triasbucht und unterteilt die Grundwässer nach ihrer Zugehörigkeit zu Grundwasserzirkulationssystemen.

Die eigenen Untersuchungen zur Grundwasserbeschaffenheit umfassen hauptsächlich das östliche Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens und den Bereich der ehemaligen Grube Mechnich. Das Grundwasser des Westfelds, das sich aus verschiedenen Grundwässern des Devons und des Buntsandsteins zusammensetzt, wird dabei nur „summarisch“ als Input von außen in Form des sog. „Röschenwassers“ im Burgfeyer Stollen am Schacht Virginia betrachtet.

5.1.1 Einteilung nach Zirkulationssystemen

In den nachfolgenden Abschnitten wird anhand von mehr als 140 Grundwasserproben aus der Zeit von 1981 bis 2000 eine Charakterisierung der hydrochemischen Verhältnisse im Buntsandstein am südlichen Rand der Triasbucht vorgenommen. Die Lage der GwMeßstellen und Entnahmepunkte ist auf den Abbildungen 4.2, 4.3 und 5.7 sowie im Anlage 1-7 und 3-2 bis 3-4 dargestellt.

Die aus der Einteilung der Grundwässer nach der Stratigraphie (BÖCKE 1988) hervorgegangene chemische Charakterisierung erwies sich für das eigene Untersuchungsgebiet als zu starr. Die Buntsandsteinfolge bildet als Gesamtheit ein kommunizierendes hydraulisches System, in dem an Verwerfungen immer wieder ein von der Potentialverteilung abhängiger vertikaler Austausch (Leakage) zwischen den Aquiferen stattfindet (TRESKATIS 1993). Das Ausmaß und die Richtung der dadurch verursachten Mischungs- bzw. Verdrängungsvorgänge sind unterschiedlich. Im mittleren Buntsandstein treten deshalb bereichsweise höher konzentrierte Wässer auf, als zu erwarten wäre. Vor allem die Erhöhung der Nitrat-, Sulfat- und Chloridkonzentrationen und höhere Tritiumgehalte des Wassers in den hangenden Partien des mittleren Buntsandsteins deuten auf Zumischung von jüngeren Grundwässern aus hangenden Schichten hin. Die weiteren Ausführungen folgen deshalb - in Anlehnung an TRESKATIS (1993) - der unter Abschnitt 4.2.2.1 durchgeführten Einteilung in die drei Zirkulationssysteme:

- ▷ flaches, lokales System
- ▷ intermediäres System
- ▷ tiefes, regionales System

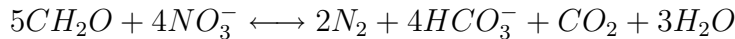
5.1.2 Flaches Zirkulationssystem

Die chemische Zusammensetzung des Grundwassers im flachen Zirkulationssystem ist durch anthropogene Einflüsse, vor allem durch die landwirtschaftliche Düngung geprägt. Dadurch wird der Eintrag von Chlorid, Sulfat, Nitrat und Ammonium sowie von Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium erhöht (MATTHESS 1990). Diese Einträge wechseln lokal und zeitlich stark und überprägen die natürliche GwBeschaffenheit. Als Indikator für Düngeeinfluß gelten jedoch hauptsächlich die Anionen Nitrat, Chlorid und Sulfat, da die Kationen einerseits von Pflanzen als Nährstoffe aufgenommen werden und andererseits deutlich stärker der Sorption unterliegen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).

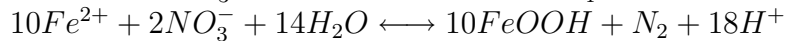
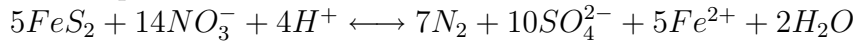
Abhängig vom jeweiligen Redoxmilieu werden die Konzentrationen des Nitrats und Sulfats durch mikrobiell katalysierte Reduktion verringert. Die im Sickerwasser und Grundwasser auftretenden Konzentrationen sind von den im Grundwasserleiter zur Verfügung stehenden Reduktionsmitteln wie bioverfügbaren organischen Substanzen oder Pyrit abhängig. Ein wichtiger Redoxprozess ist die mikrobielle Denitrifizierung, die bereits im oxidierenden Milieu bei nur noch geringen Sauerstoffkonzentrationen von etwa 0.5 mg/l wenige Meter unterhalb der Geländeoberfläche beginnen kann (MATTHESS 1990).

Die Prozesse des Nitratabbaues werden von MATTHESS (1990), OBERMANN (1982), LEUCHS (1988) und HOUBEN (2000) ausführlich beschrieben. Als Elektronendonatoren können organisches Material, Pyrit und weniger bedeutsam Eisensilikate auftreten. Die beiden wichtigsten Redoxreaktionen in natürlichen Wässern sind:

1. Heterotrophe Denitrifikation durch organische Substanz



2. Autotrophe Denitrifikation durch Metallsulfide



Die Nitratkonzentration in den Grundwässern des Buntsandsteins der Triasbucht kann von < 1 bis über 100 mg/l reichen (TRESKATIS 1993). An Standorten, die nicht von landwirtschaftlicher Düngung betroffen sind, liegen nach SCHENK (1981) zwischen 10 und 30 mg/l Nitrat im Grundwasser vor. TRESKATIS (1993) geht von einem natürlichen Background von 12 mg/l NO_3^- aus, der in einigen forstwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten des mittleren Buntsandsteins angetroffen wird. Sehr hohe Konzentrationen an Nitrat und durch die anschließende Pyritoxidation an Sulfat können unter Grünlandumbruchflächen auftreten (KÖLLE 2001).

Neben den erhöhten anthropogenen Komponenten sind die Grundwässer im flachen, lokalen Fließsystem von einer Aufhärtung durch die Lösung der weit verbreiteten Karbonate Dolomit und Mg-Kalzit im Bindemittel des Buntsandsteins und in den Dolomitknauern und -bröckelbänken (RIBBERT 1985) betroffen. Die Gipslösung spielt in den Aquiferen des Buntsandsteins dagegen eine untergeordnete Rolle (TRESKATIS 1993).

Auch im eigenen Arbeitsgebiet am Südrand der Triasbucht unterliegt die Grundwasserbeschaffenheit im flachen Zirkulationssystem den landwirtschaftlichen Einflüssen. Die flachen Brunnen und Meßstellen sowie eine Reihe von Quellen weisen deutlich erhöhte Nitratkonzentrationen bis zu 100 mg/l, eine Probe nach HURDALEK (1982) sogar bis 170 mg/l auf. Die elektrische Leitfähigkeit erreicht Werte bis knapp 1000 $\mu S/cm$ und die Gesamthärte solche bis 32 °dGH (Abb. 5.1).

5.1.3 Intermediäres Zirkulationssystem

Die Wässer des intermediären Zirkulationssystems der Mechernicher Triasbucht stammen aus dem mittleren bis tiefen oberen Buntsandstein und dem Grenzbereich zum mittleren Buntsandstein. Sie lassen sich dem normal erdalkalischen, überwiegend hydrogenkarbonatisch-sulfatischen bis hydrogenkarbonatischen Grundwassertypus zuordnen. Sie sind meist hart bis sehr hart und stehen im Kalkkohensäuregleichgewicht. Das Ca/Mg-Verhältnis liegt bei etwa 1.3 bis 1.4.

Für die Beschreibung der lokalen Verhältnisse im intermediären System bei Mechernich stehen nur wenige Probenahmepunkte zur Verfügung. Es handelt sich hier um die im Rahmen eines Gutachtens (HUG 1988) niedergebrachten Meßstellen B1B, B2B, B4B und B8B im Vorfeld der Deponie Mechernich. Diese wurden im Verlauf der Untersuchung mehrmals beprobt.

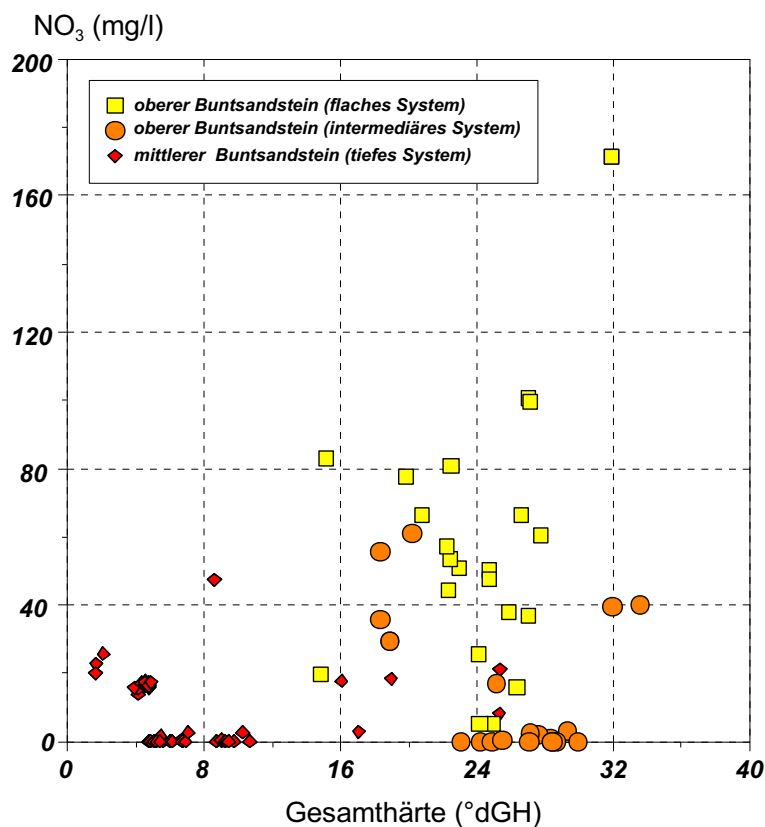


Abb. 5.1: Gesamthärten und Nitratkonzentration der Grundwässer im Buntsandstein

Die Ergebnisse der GwAnalysen dieser Meßstellen sind in Tabelle 5.1 und in der Anlage 3-1 aufgeführt. Neben den eigenen Analysen wurden auch Daten aus HURDALEK (1982), RIBBERT (1988), HUG (1988) und Unterlagen des Erftverbandes¹ ausgewertet.

Die Grundwässer des intermediären Systems aus der Umgebung von Mechernich werden durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- hohe elektrische Leitfähigkeiten bis über 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
- hohe HCO_3 -Gehalte bis zu 600 mg/l,
- Gesamthärten bis rd. 34 °dGH,
- Chloridgehalte bis 57 mg/l.

Die Proben stehen annähernd im Sättigungsgleichgewicht mit Kalzit, z.T. liegt eine leichte Übersättigung vor.

¹ Für die Überlassung der Daten und die Möglichkeit zur Teilnahme an Probenahmekampagnen bin ich Herrn Wollny und Herrn Wilhelms, Erftverband, Bergheim, Fachbereich Wasser, zu Dank verpflichtet.

Die Redoxpotentiale liegen zwischen + 152 und + 237 mV. Die Sauerstoffkonzentrationen sind bereits relativ gering (< 1 bis max. 4 mg/l), und die Nitratgehalte zeigen mit Werten zwischen < 0.5 und rd. 60 mg/l örtlich eine deutliche Nitratreduktion an.

Die Grundwässer des intermediären Systems unterscheiden sich von denen des flachen Systems hauptsächlich durch die weiter fortgeschrittene Nitratreduktion und eine z.T. etwas stärkere Aufhärtung.

Abbildung 5.2 zeigt die Lage der Grundwässer des intermediären Systems im Piperdiagramm im Vergleich zu denen des flachen und tiefen Systems.

Die in Tabelle 5.1 aufgeführte Meßstelle B1C ist zwar nach dem Bohrprofil im tiefen Fließsystem (mittlerer Buntsandstein) verfiltert, zeigt aber chemisch eine Verwandtschaft zu den Wässern des intermediären Systems. Das Redoxpotential entspricht sogar eher dem flachen System. Beides deutet auf einen vertikalen Zustrom von Wasser aus den hangenden Schichten hin. B1C weist wie auch die benachbarte Meßstelle B1B (intermediäres System) starke Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit auf (B1B 600 bis 1000, B1C 700 bis 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Tab. 5.1: Wasseranalysen von fünf GwMeßstellen des intermediären Zirkulationssystems und der Meßstelle B1C. Zur Lage siehe Abbildung 5.7.

Meßstelle		B1B	B2B	B4B	B8B	B1C
Datum		26.10.99	21.2.00	21.2.00	21.2.00	12.4.99
Tiefe Unterkante Filterstrecke	m.u.GOK	38	38	60	43	93
Elektrische Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	859	929	846	912	727
Chlorid	mg/l	27.7	41.5	42.8	42.7	37.9
Nitrat	mg/l	40.1	2.0	< 0.5	0.37	8.3
Hydrogenkarbonat	mg/l	570	520	403	345	384
Sulfat	mg/l	54.3	65.5	81.3	179.5	54.2
Natrium	mg/l	9.0	7.2	13.3	18.6	10.6
Kalium	mg/l	2.2	3.4	2.1	2.9	2.2
Kalzium	mg/l	136	116	96.4	108	106
Magnesium	mg/l	63.1	49	41.4	45.3	45.4
pH-Wert	-	6.9	7.1	6.6	6.9	7.0
Redoxspannung (E_H)	mV	+422	+228	+152	+233	+416
Sauerstoffgehalt	mg/l	3.9	0.2	< 0.8	1.8	n.b
Fe _{ges}	mg/l	0.08	0.06	1.14	0.21	0.01
Mn _{ges}	mg/l	0.02	0.77	0.73	1.14	0.29

5.1.4 Tiefes Zirkulationssystem

Im tiefen Zirkulationssystem im mittleren Buntsandstein sind hauptsächlich gespannte Grundwässer anzutreffen. Ausnahmen bilden die Wiederergänzungsbereiche (Inputzone) an den westlichen und südlichen Rändern der Triasbucht, wo der Aquifer des mittleren Buntsandsteins frei zu Tage tritt und der Bereich des Altbergbaues (Abb. 5.3).

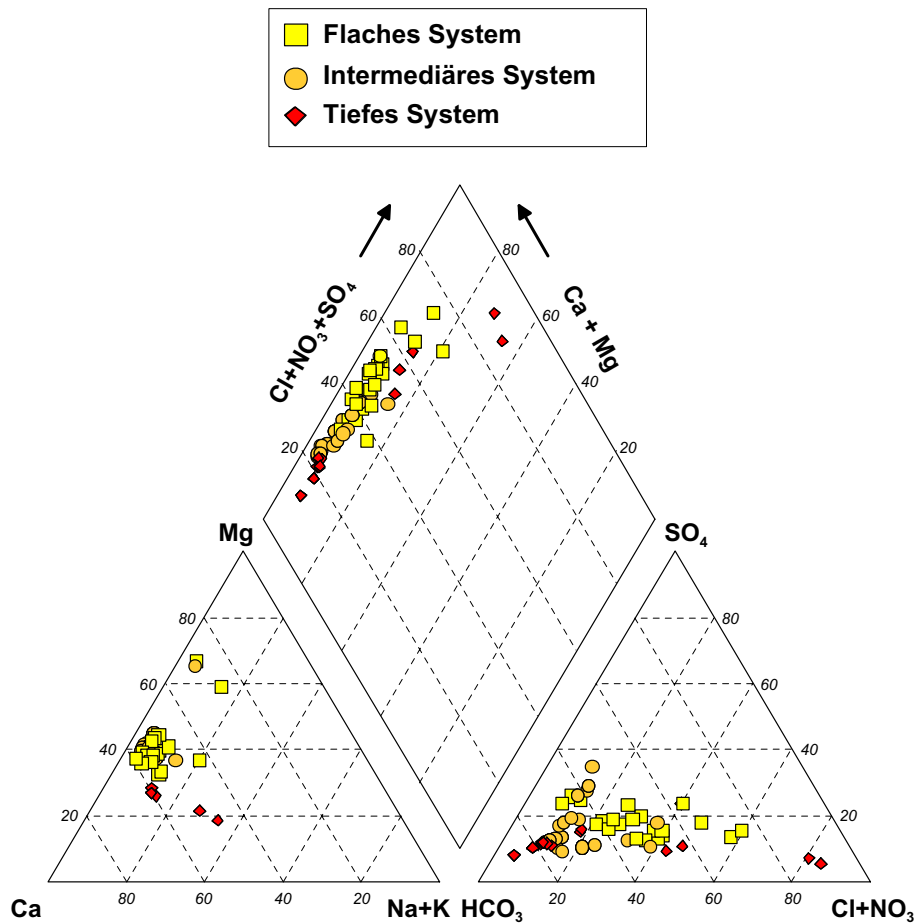


Abb. 5.2: Piperdiagramm für die Grundwässer der drei Zirkulationssysteme in der südlichen Triasbucht

Die Recharge-Zonen des tiefen Zirkulationssystems liegen oft in Waldgebieten; daher ist das Grundwasser hauptsächlich durch atmosphärische Stoffeinträge und Lösungsvorgänge im Aquifer gekennzeichnet. Es bilden sich anthropogen unbeeinflusste, gering mineralisierte Grundwässer mit elektrischen Leitfähigkeiten zwischen 100 und 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Nitratgehalte liegen zwischen 15 und 20 mg/l. Im Laufe des weiteren Fließweges kann bei entsprechenden Elektronendonatoren im Aquifer eine Reduktion des Nitrats und eine leichte Aufhärtung durch Karbonatlösung erfolgen.

Wird die Wiederergänzungsfläche landwirtschaftlich genutzt, so können auch die Grundwässer des mittleren Buntsandsteins eine deutliche Düngemittelsignatur aufweisen. Grundsätzlich sind aber die natürlichen Grundwässer im tieferen Zirkulationssystem geringer mineralisiert als die Grundwässer der hangenden Systeme.

Die Fließverhältnisse in der Triasbucht sind generell dadurch gekennzeichnet, daß im tieferen System ein deutlich höheres hydraulisches Potential vorliegt als in den flacheren Zirkulationssystemen. Diese Verhältnisse stabilisieren sich aber erst bei einer gewissen Mächtigkeit der Überdeckung des oberen Buntsandsteins in einem Abstand von wenigen

Kilometern vom GwNeubildungsbereich (Transitzone des tiefen Zirkulationssystems). Im Bereich des Einzugsgebiets des Burgfeyer Stollens liegen gestörte hydraulische Verhältnisse vor. Der natürliche Abstrom wird durch die Vorflutfunktion des Burgfeyer Stollens verändert. Er bewirkt eine Absenkung des Grundwasserspiegels im intermediären und im tiefen System. Die Absenkung wirkt sich im tiefen System stärker aus, so daß dort über einen größeren Bereich die GwDruckhöhen niedriger sind als im intermediären System. Hierdurch werden vertikal abwärtsgerichtete Fließbewegungen begünstigt (vgl. Abschnitt 4.2.2) und es treten unterschiedliche Wassertypen im tiefen System auf.

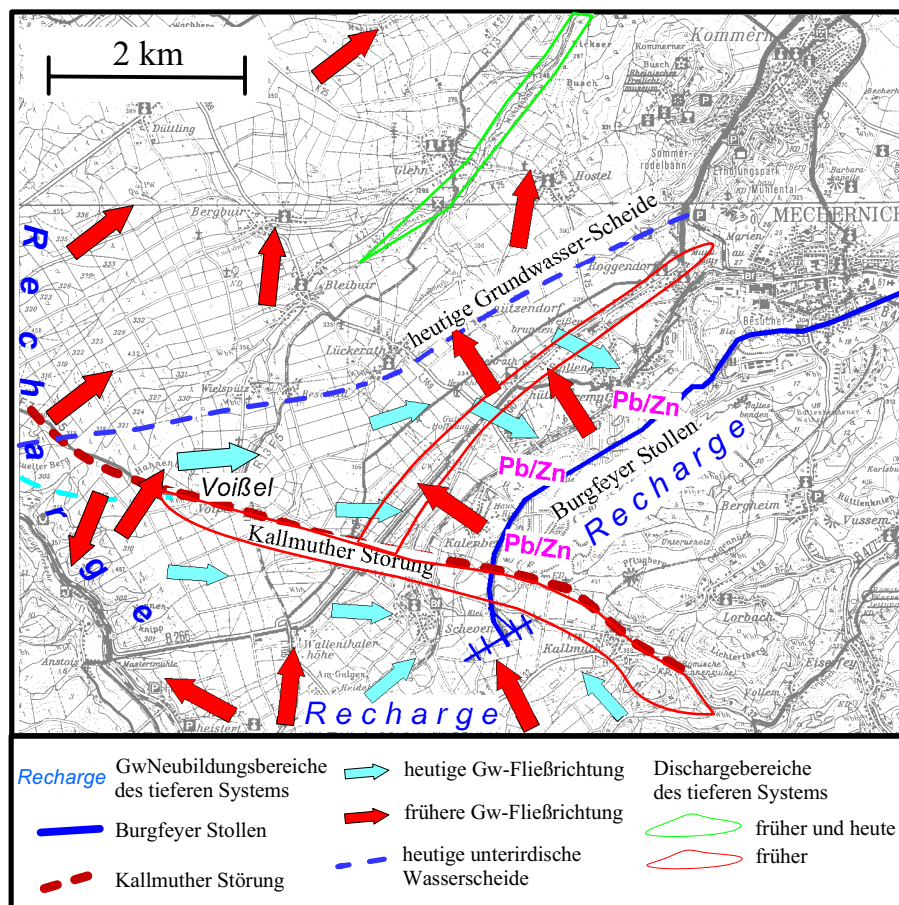


Abb. 5.3: Veränderung der Fließsituation am Südrand der Triasbucht durch den Burgfeyer Stollen

Ob diese hydraulischen Verhältnisse für das gesamte Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens gelten oder nur örtlich im Umfeld des Burgfeyer Stollens, ist unbekannt. Einige Meßstellen im tieferen Zirkulationssystem zeigen allerdings durch deutlich erhöhte Nitrat-, Sulfat- und Chloridkonzentrationen sowie Tritiumgehalte einen Zutrag von Grundwasser aus den flacheren Zirkulationssystemen, obwohl sie relativ weit vom Rechargebereich westlich von Voißel und auch vom Burgfeyer Stollen entfernt liegen.

Für die Typisierung der Grundwässer im mittleren Buntsandstein des Bereichs um Mechernich ist weiterhin die frühere Fließsituation vor dem Bergbau zu berücksichtigen. Das Grundwasser aus dem tieferen System im Bereich nördlich des Burgfeyer Stollens bei Strempt stammt nicht ausschließlich aus dem Rechargebereich bei Voißel, sondern ist teilweise vor dem Auffahren der Wasserlösestollen, also vor rund 150 bis 200 Jahren, im Bereich zwischen Kallmuther Berg und Mechernich infiltriert. Bis zur Fließrichtungsumkehr durch die Vorflutwirkung des Burgfeyer Stollens erfolgte der Abstrom nach Norden und Nordosten ins Zentrum der Mechernicher Triasbucht. Möglicherweise ist ein Teilstrom auch an einer Störung im Bereich des Bleibaches aufgedrungen und abgeflossen (RIBBERT 1988; GROß-DOHMEN & WILDER 1991) (Abb. 5.3).

Wenn im tieferen System noch solches Wasser zirkuliert, hat es beim Durchströmen der Bleierzvorkommen eine gewisse Aufhärtung durch die dortigen Karbonatgehalte erfahren (vgl. Abschnitt 2.2.2.2; GERMANN & FRIEDRICH 1999; STRICH 1991). Die Sulfidverwitterung kann auch eine Erhöhung der Sulfatkonzentration hervorgerufen haben.

Bei der Charakterisierung der Grundwässer im tieferen System kann also von drei Grundtypen ausgegangen werden:

1. gering mineralisierte Grundwässer aus dem Inputbereich
2. unbeeinflusste oder gering beeinflusste Grundwässer des normalen Typus (Typus 1) der Transitzone
3. durch Zustrom aus flacheren Zirkulationssystemen und möglicherweise durch die Vererzung deutlich beeinflusste Grundwässer der Transitzone mit höheren Gesamtlösungsinhalten (Typus 2)

Die Grundwässer der drei Typen weisen folgende Richtwerte auf:

		Inputbereich	Transitbereich	
			Typus 1	Typus 2
elektr. Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	< 150	172 - 373	575 - 905
pH-Wert	-	5.5 - 5.6	6.0 - 8.0	6.6 - 7.0
Chlorid	mg/l	12.7 - 15.0	4.1 - 18.0	23.9 - 37.9
Nitrat	mg/l	20.1 - 25.7	<0.5 - 17.8	8.3 - 21.2
Sulfat	mg/l	3.8 - 4.3	8.0 - 27.6	49.0 - 63.7
Kalzium	mg/l	8.5 - 10.5	18.9 - 44.4	65.5 - 106.4
Magnesium	mg/l	2.0 - 2.7	5.5 - 19.5	30.0 - 47.2
HCO ₃	mg/l	6.0 - 9.3	43.4 - 186	275 - 439
GwMeßstelle	Nr.	20352	20353 997921, B2C B4C, B8C	20354 B1C

Abbildung 5.4 zeigt den Zusammenhang der elektrischen Leitfähigkeit und der Gesamthärte für die Grundwässer aller drei Fließsysteme. Die gute Korrelation zwischen Gesamthärte

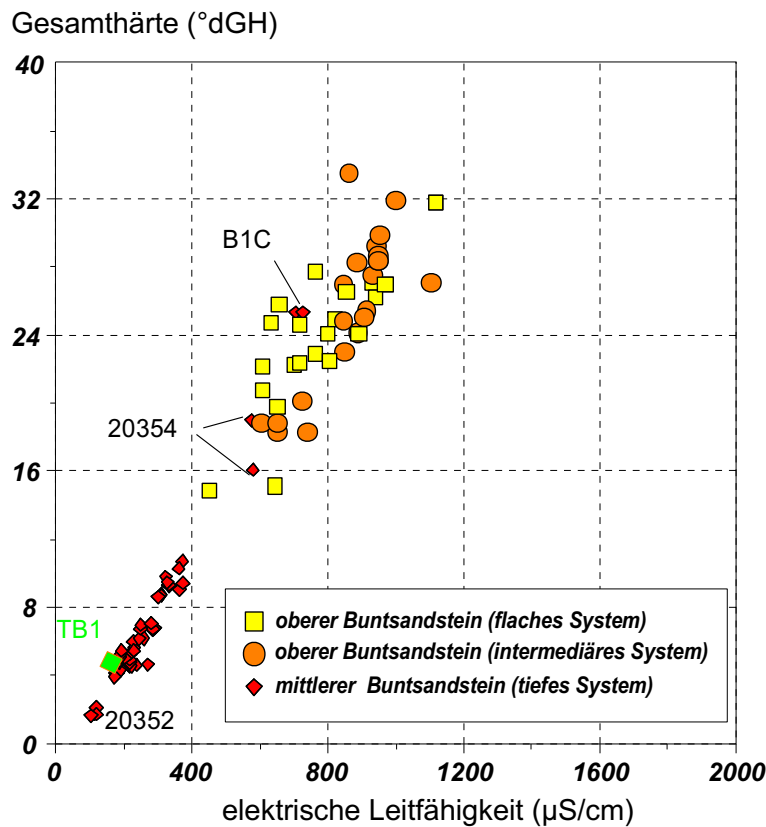


Abb. 5.4: Korrelation zwischen Gesamthärte und elektrischer Leitfähigkeit

und elektrischer Leitfähigkeit beruht auf der Lösung von Karbonaten im Aquifer selbst bzw. dem Zutrag von aufgehärtetem Wasser aus dem oberen Buntsandstein in das tiefere Fließsystem. Die Grundwässer mit Zuträgen aus dem Hangenden (Meßstellen 20354 und B1C) weisen auch höhere Chlorid- und Sulfatkonzentrationen auf als die übrigen Meßstellen des tiefen Systems.

Die Ca/Mg-Verhältnisse des tiefen Systems zeigen eine Abhängigkeit vom Lösungsinhalt (Abb. 5.5). Sie liegen für die höher mineralisierten Wässer zwischen 1.35 und 1.45. Die geringer konzentrierten Grundwässer der Meßstellen 20352, 20353 und B2C zeigen dagegen Verhältnisse zwischen 2.0 bis 2.6. Die Meßstellen 20352 und 20353 erschließen Wässer, die chemisch gesehen noch relativ jung sind (niedrige Leitfähigkeiten und Gesamthärten). Bei Meßstelle B2C kann nach den Ergebnissen der Datierungstracer (Abschnitt 6.5) ein Zutritt von flachem Grundwasser vermutet werden. Dieses müßte jedoch relativ hohe Kalziumkonzentrationen führen.

Die vorhandenen Meßstellen im Arbeitsgebiet erfassen lediglich die oberen bis mittleren Bereiche des mittleren Buntsandsteins. Zum Vergleich ist in Tabelle 5.2 die chemische Zusammensetzung des nördlich des Arbeitsgebiets im Tiefbrunnen I bei Bleibuir (TB1) geförderten Wassers aufgenommen. Dieses weist Gesamthärten von rd. 4.6 °dH auf (BIESKE 1996). Es ist gering mineralisiert (el. Lfk. $\sim 170 \mu\text{S/cm}$), führt einen Überschuß an freiem

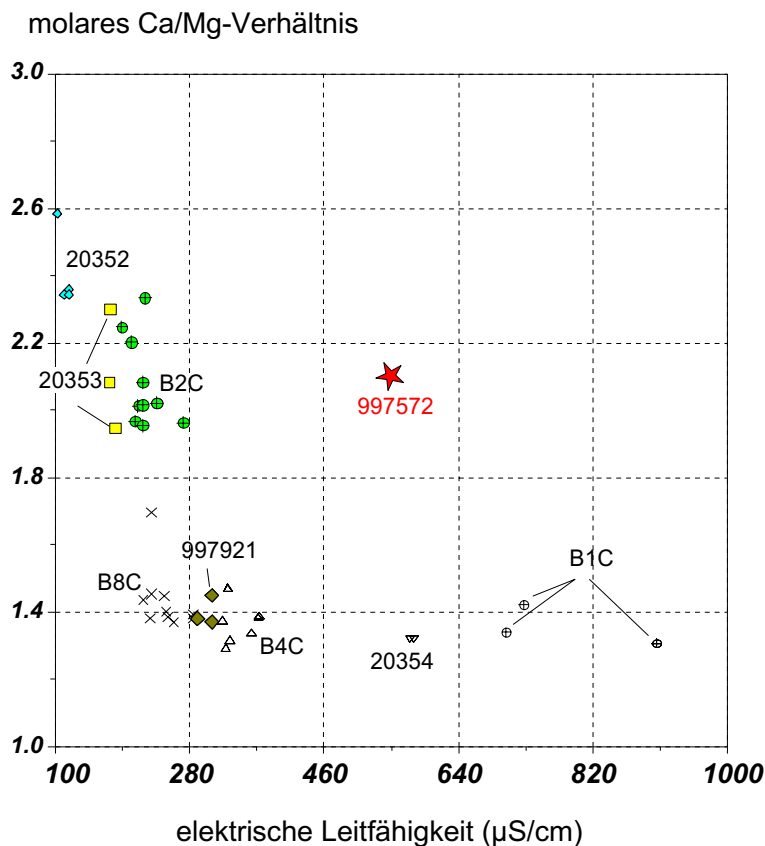


Abb. 5.5: Ca/Mg-Verhältnisse in den Wässern des tiefen Systems

CO₂ sowie deutliche Gehalte an Eisen (4.3 mg/l) und Mangan (1.6 mg/l) und kann als repräsentatives Vergleichswasser für den unbeeinflussten GwTypus des tiefen Fließsystems in relativer Nähe zur Rechargezone gelten.

Die Nitratgehalte im tiefen System sind lokal unterschiedlich, gleiches gilt für das Redoxpotential, das bei etwa +400 mV im Neubildungsbereich und rd. +200 mV kurz vor dem Einströmen in das Grubengebäude liegt. Die Eisenkonzentrationen steigen umgekehrt von weniger als 0.2 mg/l im Westen auf 2.5 bis 3.4 mg/l im Osten. Auch hier bildet die Meßstelle B2C eine Ausnahme. Sie ist in einer Tiefe von 114 m verfiltert und liegt mehr als 3 km vom Rechargebereich entfernt, weist aber trotzdem deutliche Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen und daher geringe Eisen- bzw. Mangangehalte auf. Hierfür kann ein Meßstellendefekt die Ursache sein.

Das Grundwasser des tiefen Fließsystems im Bereich des Arbeitsgebietes kann zusammenfassend als geringmineralisiertes, in der Regel nitratarmes und weiches Ca-Mg-HCO₃-Wasser bezeichnet werden. Es liegt häufig eine deutliche Untersättigung bezüglich der Karbonate vor. In der Nähe der Wiederergänzungszone treten junge Wässer des Ca-Mg-HCO₃-NO₃/SO₄⁻ bis Ca-Na-NO₃-Cl-Typs auf. Ausnahmen bilden Bereiche, in denen Kontakt mit flacheren Zirkulationssystemen besteht und sich jüngere, höher mineralisierte Grundwässer zumischen.

Tab. 5.2: Wasseranalysen von sechs GwMeßstellen des tiefen Zirkulationssystems und dem Tiefbrunnen Bleibuir 1. Zur Lage siehe Anlage 3-2

Meßstelle		20352	20353	B2C	TB 1	B8C	997921	B4C	20354
Datum		2.7.99	16.4.99	15.4.99	9.4.97	15.4.99	28.6.99	12.4.99	2.7.99
Tiefe UKF	m.u.GOK	83	61	114	88	73	116	81	93
elektr. Leitf.	$\mu\text{S}/\text{cm}$	103	173	189	173	229	310	331	580
Chlorid	mg/l	12.7	12.3	14.2	4.8	4.1	14.3	10.7	23.9
Nitrat	mg/l	20.1	13.9	17.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	17.7
HCO ₃	mg/l	9.3	53.3	53.2	97.6	124	153	174	275
Sulfat	mg/l	4.3	8.1	27.1	5.0	9.0	20.3	17.5	49.0
Natrium	mg/l	6.4	4.9	4.7	2.3	2.5	3.5	5.3	7.3
Kalium	mg/l	1.0	1.7	1.1	<0.5	0.7	0.7	0.5	2.4
Kalzium	mg/l	8.5	20.7	21.4	19.3	23.7	36.2	39.5	65.5
Magnesium	mg/l	2.0	5.5	5.8	8.5	9.9	16.0	16.3	30.0
pH-Wert	-	5.6	6.0	6.1	6.9	6.6	6.6	6.8	6.6
E _H	mV	+505	+459	+404	n.b.	+180	+290	+199	+367
O ₂	mg/l	3.0	n.b.	4.6	0.2	<0.2	0.3	0.2	1.1
Fe _{ges}	mg/l	0.2	0.1	<0.01	4.3	3.4	2.1	2.5	0.05
Mn _{ges}	mg/l	0.01	0.06	<0.005	1.6	2.0	3.2	1.9	0.06

UKF Unterkante Filterstrecke n.b. nicht bestimmt

5.2 Grund- und Grubenwässer in der Vererzungszone

Im Verlauf der Jahrhunderte des Bergbaus in Mechernich wurden einhergehend mit der kulturellen und technischen Entwicklung immer fortschrittlichere Methoden des Erzabbaues und der Aufbereitung eingesetzt. Dadurch wurden die Eingriffe in das natürliche hydro(geo)logische System der südlichen Triasbucht immer drastischer. Neben der Wasserhaltung im Bereich der Mechernicher Blei-/Zinklagerstätte, die große Veränderungen der hydrogeologischen Situation durch die Umverteilung der Abflußkomponenten zur Folge hatte (Kapitel 4), wurden in zunehmendem Maße Umweltschäden durch Prozeß-(Ab-)wässer, Grubenwasseraustritte und schwermetallhaltige Depositionen verursacht. Ein Hauptproblem war die Qualität des Wassers des BFS, das zeitweise durch hohe Lösungsfrachten und Schwermetallkonzentrationen belastet war, so daß bachabwärts die Nutzung des Wassers des Veybaches beeinträchtigt war (ARGLA 1932, 1947, 1952). Die Schwermetallführung des Stollenwassers stellt auch heute noch ein qualitatives Problem dar.

Über die Grundlagen und die geochemischen Prozesse bei der Entstehung von Grubenwässern sowie über deren Klassifizierung liegen eine Reihe von Veröffentlichungen vor. Gute Zusammenfassungen finden sich in BLOWES & JAMBOR (1994), ALPERS & BLOWES (1994) und MORIN & HUTT (1997).

Die Mechernicher Wässer gehören zur Gruppe der pH-neutralen Grubenwässer. Sie entstehen durch die Oxidation der sulfidischen Erze der Lagerstätte. Das Haupterzmineral Galenit (PbS) wird vor allem in der ungesättigten Zone zu Cerussit (PbCO₃, Weißbleierz) umgesetzt, wobei Sulfat in Lösung geht. Eine deutliche Erhöhung der Gesamthärten und der Sulfatkonzentration wurde in den Grubenwässern bzw. im Wasser des Burgfeyer

Stollens immer dann beobachtet, wenn Teilbereiche der Gruben geflutet wurden und das Grundwasser anstieg.

Im folgenden wird die heutige und frühere Beschaffenheit der Grund- und Grubenwässer im Bereich des Mechernicher Erzbergbaues dargestellt. Eine zusammenfassende Darlegung der geochemischen Prozesse und eine Einordnung der Mechernicher Grubenwässer befindet sich in Anlage 4.

5.2.1 Grundwasser in der Vererzungszone vor 1965

Die Untersuchungen zur Wasserchemie im Untertagebereich und am Auslauf des BFS beschränken sich im wesentlichen auf die im Abschnitt 4.3 näher beschriebenen Einschnitte in der Bergbautätigkeit.

- 1932 bis 1935 \Rightarrow Flutung von Untertagebereichen
- 1947 bis 1950 \Rightarrow Sümpfung und Wiederaufwältigung der Grube
- 1951/52 \Rightarrow Verbruch des Burgfeyer Stollens
- 1957 bis 1965 \Rightarrow Flutung und Schließung der Grube

Während dieser Zeitabschnitte stiegen die Konzentrationen (vor allem Sulfat und Gesamthärte) in den Gruben- und Stollenwässern drastisch an. Für den Zeitraum vor 1932 und von 1965 bis 1984 liegen keine Wasseranalysen vor. Die Gesamthärten sollen nach FLIEGEL (1932) vor 1927 zwischen 15 und 20 °dGH und von 1927 bis 1932 ca. 24 °dGH betragen haben. Erst nach Eröffnung der Deponie Mechernich 1981 wurden regelmäßige chemische Untersuchungen des Wassers am Stollenmundloch durchgeführt. Das Wasser im Untertagebereich des Grubengebäudes wurde erst ab 1989 im Rahmen von Erkundungsmaßnahmen und der Errichtung von GwMeßstellen auf dem Gelände der Deponie Mechernich regelmäßig untersucht.

Die Analysen aus früherer Zeit umfassen oft nur Härteangaben und teilweise Abdampfdruckstand, Eisen, Mangan, Blei und Nickel. Die Karbonathärten (KH) lagen in Mechernich i.d.R. zwischen 6 und 15 °dKH, die Gesamthärten (GH) stiegen dagegen zeitweise auf Werte über 100 °dGH. Den größten Anteil an der Gesamthärte repräsentierte somit die Nichtkarbonathärte (NKH), die annähernd der Sulfatkonzentration entspricht (WIEGEL 1966). Die Sulfatkonzentrationen des damaligen Grubenwassers können daher aus der Gesamthärte und der Karbonathärte über eine Bilanzierung in Äquivalentkonzentrationen² wie folgt abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} KH &\approx HCO_3^- \\ Na^+ + K^+ + GH &\approx KH + Cl^- + SO_4^{2-} \\ NKH &= (GH - KH) \approx SO_4^{2-} \end{aligned}$$

² 1 meq/l entspricht 2.8 °dH

Im einzelnen liegt den weiteren Ausführungen für die einzelnen Zeitabschnitte die folgende Anzahl an Bestimmungen zugrunde:

Zeitraum	Analysenanzahl	
	relativ vollständig	nur Härteangaben
1932 bis 1935	4	64
1947 bis 1950	2	2
1951 bis 1957	-	41
1958 bis 1965	7	9
1984 bis 2000	119	-

Die Analysen sowie weitere Angaben sind aus Berichten und Aktennotizen im Archiv des Geologischen Landesamtes NRW (ARGLA 1932, 1947, 1952) und den Berichten von FLIEGEL (1932), BREDDIN (1965), WIEGEL (1966) und RIBBERT (1988) entnommen.

5.2.1.1 Abwerfen der 4. Sohle Virginia im Jahre 1932

Erste aussagefähige Angaben zur Wasserchemie beinhalten Berichte aus den Jahren 1932 bis 1935 (FLIEGEL 1932, ARGLA 1932).

- ▷ Nach dem Abwerfen der 4. Sohle Virginia im Jahr 1932 erfolgte ein Anstieg des Grubenwassers bis zur 3. Sohle. Um die Auswirkung der Flutung auf die Wasserchemie zu beobachten, wurden regelmäßig Untersuchungen der Härten des Wassers am Überlauf der 4. auf die 3. Sohle im Bereich Virginia, am Stollenmundloch des BFS sowie im Bereich der 3. Sohle Schafberg, im Risafeld und am Ostquerschlag Trommelfeld/Peterheide vorgenommen (Anlage 1-2).
- ▷ Es erfolgte zuerst eine starke Aufhärtung des ansteigenden Wassers. Nach einem Maximum im Oktober 1932 ging die Härte kontinuierlich zurück. Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf der Ganglinien am Überlauf auf die 3. Sohle und am Mundloch des BFS von Oktober 1932 bis Februar 1935.
- ▷ Der höchste Wert der GH im Bereich der 3. Sohle Virginia betrug 106 °dGH. Davon entfallen etwa 95 bis 100 °dGH auf die NKH, im wesentlichen Sulfat. Innerhalb des beobachteten Zeitraums von 3 Jahren geht die GH bis auf etwa 30 °dGH am Überlauf 4. auf 3. Sohle zurück. Die maximale GH am Mundloch des BFS betrug damals 71 °dGH.
- ▷ Im Jahr 1935 wurden am Stollenmundloch noch 35 °dGH gemessen, im Unterschied zu etwa 30 °dGH am Überlauf von der 4. zur 3. Sohle Virginia. Abbildung 5.6 zeigt, daß der Rückgang der Härte am Stollenmundloch nicht so stark war wie am Überlauf 4. zu 3. Sohle. Die Ursache sind die zuströmenden Wässer aus der 3. Sohle Schafberg und aus dem Feld Peterheide/Trommelfeld, die über den gesamten Zeitraum rd. 60 beziehungsweise 30 bis 34 °dGH aufwiesen.

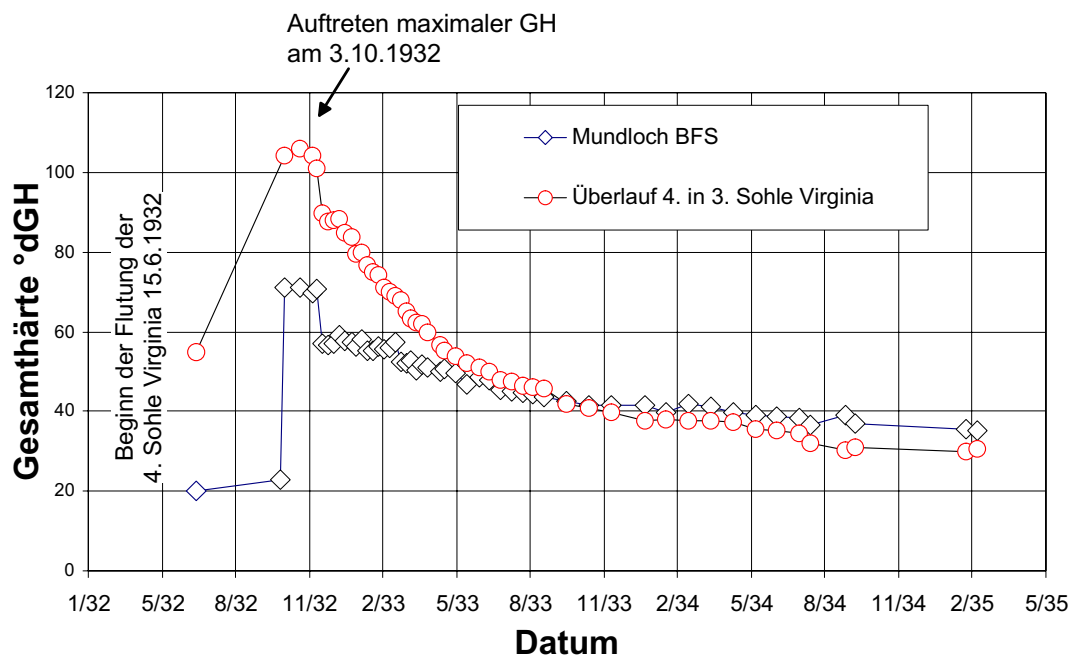


Abb. 5.6: Anstieg der Gesamthärte am Überlauf 4. in 3. Sohle Virginia und am Mundloch des Burgfeyer Stollens

Da das damalige Wasser am Auslauf des BFS eine Mischung der verschiedenen Teilströme darstellte, können die gemessenen Konzentrationen durch eine Mischungsrechnung mit den Daten der damals gemessenen Wassermengen und Härten überprüft werden (Tab. 5.3).³ Die sich für das Stollenmundloch aus der Berechnung ergebenden Konzentrationen für die GH sind rd. 4 bis 8 °dGH geringer als die gemessenen. Es könnte also noch ein zusätzliches unbekanntes Wasser mit etwas höheren Konzentrationen beteiligt sein. Allerdings sind die Unsicherheiten bzgl. der Zuflußmengen und Konzentrationen relativ groß.

Insgesamt liegen nur wenige vollständigere chemische Analysen aus früherer Zeit vor. Um einen Überblick über die Beschaffenheit der Grubenwässer in den 30er Jahren zu geben, sind die vier vorliegenden Analysen des Jahres 1932 in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Die Sulfatkonzentration lag am 9.12.32 am Überlauf 4. zu 3. Sohle bei 1740 mg/l, etwa 25 m unterhalb des Überlaufs im Schacht Virginia bei 1718 mg/l und auf der 3. Sohle im Bereich des Schafbergsschachtes bei 1118 mg/l. Am Auslauf des Burgfeyer Stollens wurden an diesem Tag 1181 mg/l gemessen.

Die Gesamthärten in Tabelle 5.4 wurden aus den Kalzium- und Magnesiumkonzentrationen berechnet, die Hydrogenkarbonatgehalte wurden nach verschiedenen Angaben zur Karbonathärte abgeschätzt. Angaben zur Kalium- und Nitratkonzentration und zum pH-Wert liegen nicht vor. Auffällig sind die hohen Konzentrationen an Nickel und Kobalt, die damals als kriegswichtige Metalle öfters analysiert wurden⁴.

³ Der Zustrom aus dem Westfeld wurde 1932 von 13.5 auf 3.5 m³/min reduziert.

⁴ Während der Weltkriege wurden die nickel- und kobalthaltigen Ausfällungen des Stollens sogar verwertet.

Tab. 5.3: Vergleich der berechneten und gemessenen Gesamthärten und Zuflüsse des Burgfeyer Stollens 1932 und 1935

	Oktober 1932		
Lokalität	Abfluß	Gesamthärte	Fracht
	m ³ /min	°dGH	°dGH/min
aus Westfeld	3.5	10 - 15	35 - 52.2
Virginia 3. auf 4. Sohle	6.5	106	689
Schafberg 3. Sohle	1.5 - 2.0	65	97.5 - 130
Trommelfeld/Peterheide	2.0	35	70
BFS Mundloch berechnet	13.5 - 14	66 - 67.3	891.5 - 941.5
BFS Mundloch gemessen	13.5	71	958.5
	Februar 1935		
Lokalität	Abfluß	Gesamthärte	Fracht
	m ³ /min	°dGH	°dH/min
aus Westfeld	3.5	10 - 15	35 - 52.5
Virginia 3. auf 4. Sohle	6.5	29.9	194.4
Schafberg 3. Sohle	1.5 - 2.0	60.2	90.3 - 120.4
Trommelfeld	2.0	29.6	59.2
BFS Mundloch berechnet	13.5 - 14	28.1 - 30.5	378.9 - 426.5
BFS Mundloch gemessen	13.5	35.6	480.6

5.2.1.2 Flutung der Grube 1944/45 und Wiederaufwältigung 1947/48

Nach dem Absaufen der Grube am Kriegsende wurden 1945 Gesamthärten von 40 bis 50 °dGH am Auslauf des BFS gemessen. Die Sumpfungperiode zur Wiederaufwältigung der Grube dauerte von Oktober 1947 bis Juni 1948. Nach Beginn der Förderung stieg die Gesamthärte bis auf 103 °dGH an, im Juni 1948 lag sie noch bei 87.4 °dH, die Sulfatkonzentration bei rd. 1200 mg/l. Im Mai 1950 wurden immer noch 28.6 °dGH sowie 323 mg/l Sulfat am Stollenmundloch gemessen. Die Ganglinie der Härte müßte damals ähnlich wie im Zeitraum von 1932 bis 1935 verlaufen sein. Zwei Analysen des Wassers am Stollenmundloch von 1948 und 1950 sind in Tabelle 5.5 aufgeführt.

5.2.1.3 Teilverbruch des Stollens 1951

Nach dem Teilverbruch des BFS im August 1951 und dem Eindringen von Flotationsanden in die untertägigen Abbaufelder mußte das Grubenwasser über oberirdische Kandleitungen abgeführt werden. Die im Kandelwasser bestimmten Härten waren deutlich geringer als die nach der Flutung 1932 oder während der Sumpfung 1948. Sie lagen

- für die Kandel Virginia im Bereich von 20 bis 25 °dGH. Diese Zusammensetzung müßte dem damals aktuell anfallenden Grubenwasser während des normalen Betriebs entsprochen haben.

Tab. 5.4: Grubenwasser-Analysen vom 9.12.1932

		Virg. Überlauf 4. auf 3. Sohle	Schacht Virginia (25 m u. Überlauf)	Schafberg 3. Sohle	BFS Mundloch
Kalzium	mg/l	303.8	300.8	263.5	231.2
Magnesium	mg/l	184	182.3	63.3	121.5
Natrium	mg/l	63.5	57.8	67.2	51.2
Sulfat	mg/l	1740	1718	1118	1181
Chlorid	mg/l	43.1	44.4	66.1	49.6
Gesamthärte	°dGH	85	85	51.4	60
HCO ₃ [*]	mg/l	150 bis 250	150 bis 250	150 bis 200	150 bis 200
CO ₂	mg/l	65	63	58	60
Nickel	mg/l	83.3	82.3	19.3	40.6
Kobalt	mg/l	94	90.0	25.7	46.2

* abgeschätzt

- für die im Zuge der Aufbereitung (Flotation) am Schafbergschacht zum Baltesbender Weiher abgegebenen Wässer bei 38 bis 46 °dGH. Diese deutlich höheren Härten wurden durch die Kreislaufnutzung des Wassers während der Aufbereitung und die Zugabe von Chemikalien bei der Flotation verursacht (PUFFE 1955).
- für das im Zeitraum 1951-53 aus dem Westfeld über die Westfeldkandel zum Veybach abgeleitete Wasser bei durchschnittlich 17 °dGH.
- für das am Stollenmundloch auslaufende Restwasser zu dieser Zeit und auch in den folgenden Jahren 1953 bis 1957 bei etwa 27 °dGH.

Insgesamt lagen die Gesamthärten damit nicht höher als die heute am Mundloch auftretenden 25 bis 26 °dGH. Daraus läßt sich ableiten, daß das Stollenwasser bei normalem Betrieb ohne Flutungsereignisse nicht sehr hoch konzentriert und in der Beschaffenheit dem heutigen Stollenwasser ähnlich war.

5.2.1.4 Betriebsstillegung 1957

Für die Zeit nach der Betriebsstillegung Ende 1957 existieren einige wenige Messungen der Härten und eine Untersuchung von BREDDIN (1965). Danach ging die GH des Wassers am Mundloch bis Januar 1959 zuerst auf etwa 16 bis 19 °dH zurück. Die anfallenden Sickerwässer wurden kaum noch über den BFS abgeführt, sondern sammelten sich im Bereich der 3. und 4. Sohle. Nimmt man die in Abschnitt 4.3 abgeschätzten Anstiegsgeschwindigkeiten, so dürfte das Grubenwasser etwa Mitte 1959 das Niveau des BFS erreicht haben, so daß die stark konzentrierten Wässer sich dem Westfeldwasser zumischten. Dies stimmt in etwa mit den Wasseranalysen überein, die ab Herbst 1959 ansteigende Gesamthärten im BFS anzeigen. Bis November 1960 liegen keine weiteren Analysen vor, so daß hier nur analog zu den Jahren 1932/33 und 1945/46 ein Anstieg der GH auf etwa 70 °dH und

Tab. 5.5: Analysen des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens 1948 und 1950

		Mundloch des Burgfeyer Stollens	
		1.6.1948	4.5.1950
pH-Wert	-	6.5	7.0
Kalzium	mg/l	466	280
Magnesium	mg/l	95.3	78.1
Natrium	mg/l	15.7	n.b.
Kalium	mg/l	n.b.	n.b.
Sulfat	mg/l	1208	323
Chlorid	mg/l	24	10
Nitrat	mg/l	6.3	n.n.
Gesamthärte	°dGH	87.4	28.6
Karbonathärte	°dKH	6.4	10.6
Blei	mg/l	n.b.	3
Nickel	mg/l	63.8	51
Mangan	mg/l	117.4	1.98
Eisen	mg/l	18.0	11.0
Trockenrückst.	mg/l	1855	n.b.

n.n. nicht nachgewiesen

n.b. nicht bestimmt

ein nachfolgender langsamer Rückgang der Mineralisation angenommen werden kann. Die weiteren Analysen der sechziger Jahre zeigen für den Zeitraum 1960 bis 1964 einen kontinuierlichen Rückgang der GH bis auf rd. 35 °dH und der Sulfatgehalte auf rd. 300 mg/l. Im einzelnen wurden gemessen:

Zeitpunkt	Gesamthärte	Sulfatgehalt
	°dGH	mg/l
November 1960	58.2	740
Dezember 1961	38.6	n.b.
November 1962	37.8	n.b.
Oktober 1964	32.2	354
November 1964	35.9	298

n.b. nicht bestimmt

Der pH-Wert des Grubenwassers lag damals nach Angaben der Salzgitter AG (BREDDIN 1965) bei 6.18 für den Bereich Schafbergsschacht 3. und 4. Sohle. Analysen des Wassers am Stollenmundloch von BREDDIN (1965) sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Aus der Zeit von 1966 bis 1984 liegen keine Daten vor. Ab 1984 sind regelmäßig Analysen am Stollenmundloch durchgeführt worden, die durchschnittlich 25 °dGH ergaben. Ab 1989 wurde auch das Grundwasser im Grubengebäude im Bereich Virginia regelmäßig beprobt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten ausführlich dargelegt.

Tab. 5.6: Analysen des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens. Aus BREDDIN (1965)

		29.11.1960	28.10.1964	10.11.1964
pH-Wert	-	6.8	6.8	7.0
Temperatur	°C	n.b.	11.0	10.8
Kalzium	mg/l	228.5	128.0	140.3
Magnesium	mg/l	121.5	63.9	70.5
Natrium	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.
Kalium	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.
Sulfat	mg/l	740	354	298.2
Chlorid	mg/l	15.2	16.0	6.1
Nitrat	mg/l	5.0	5.0	3.0
Gesamthärte	°dGH	58.2	32.5	35.9
HCO ₃	mg/l	n.b.	262.3	250.1
Eisen	mg/l	7.0	3.5	5.0
Mangan	mg/l	n.b.	1.8	11.5

n.b. nicht bestimmt

5.2.2 Grubenwasserchemie seit 1989

In den folgenden Abschnitten wird die hydrochemische Beschaffenheit des Grund- bzw. Grubenwassers im ehemaligen Grubengebäude unterhalb der Deponie Mechernich dargestellt. Dazu wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchung drei Beprobungskampagnen unter Tage und an Meßstellen im Bereich des Grubengebäudes durchgeführt. Weiterhin standen Daten des Erftverbandes und des Kreises Euskirchen von 1990 bis 2000 für die Auswertung zur Verfügung.

Die aktuelle Zusammensetzung des Wassers im Bereich der untertägigen Abbaufelder entlang der Vererzungszone wird von mehreren Faktoren bestimmt:

- Aufgrund der Vielzahl von Strecken und Schächten sowie der Auflockerung bildet der verritzte Gebirgsbereich für die angrenzenden Aquifere eine Drainage.
- Die Gradienten des Grundwasserspiegels sind aufgrund der großen Durchlässigkeit in diesem Bereich sehr klein.
- Es treten Bereiche hoher und geringer Fließgeschwindigkeit in unmittelbarer Nachbarschaft auf.

Wie der GwStrom im einzelnen ausgebildet ist und welche Streckenabschnitte hydraulisch wirksam sind, ist unbekannt, da die untertägigen Anlagen nur noch sehr begrenzt befahrbar sind und ein ausreichendes Meßstellennetz fehlt. Der Bereich des Grubengebäudes wird angeströmt von Grundwässern aus dem intermediären System (oberer Buntsandstein), dem tiefen System (mittlerer Buntsandstein) und den devonischen Schichten südlich des Burgfeyer Stollens.

Der Anteil an Wasser aus dem Devon und die Zusammensetzung können nur abgeschätzt werden, da im Bereich südlich des Burgfeyer Stollens keine GwMeßstellen zur Verfügung stehen. Außerdem verläuft im Grenzbereich zwischen Devon und mittlerem Buntsandstein parallel zum BFS die untertägige Anlage der Bundeswehr, die das Gebirge ebenfalls drainiert (vgl. Kapitel 4).

Das Grundwasser aus dem südlich angrenzenden Devon wird in den folgenden Ausführungen daher i.a. nicht berücksichtigt, da keine aussagekräftigen Konzentrationsangaben vorliegen. Zudem ist es mengenmäßig nur zu geringen Anteilen am Umsatz beteiligt. Neben diesen Grundwässern treten als weitere Komponenten auf:

- das Leckagewasser aus der Deponie Mechernich,
- das Wasser aus der Fehlstelle der Rösche Virginia (sog. Abschlag; vgl. Abb. 4.6 in Abschnitt 4.3.2),
- das Neubildungswasser im Bereich der Vererzung, das auf seiner Sickerstrecke durch die ungesättigte Zone mit Oxidationsprodukten der Erze angereichert wird.

Eine Übersicht über Mengen und Wassertypen dieser potentiellen Mischungskomponenten gibt Tabelle 5.7.

Tab. 5.7: Überblick über die potentiellen Mischwasserkomponenten im Grubenbereich

	Teilstrom	elektr. Lfk.	Sulfat	chemischer Wassertyp
	l/s	$\mu\text{S/cm}$	mg/l	
Tiefes System	50 - 70	max. 350	max. 30	Ca-Mg-HCO ₃
Intermediäres System	18.5 - 25.5	600-1100	40 - 180	Ca-Mg-HCO ₃ -(NO ₃ /SO ₄)
Devon*	≈ 10	≈ 500	≈ 40	Ca-Mg-HCO ₃
Deponie-Sickerwasser	< 1	22000	200-300	Na-NH ₄ -K-Cl(-HCO ₃)
Sickerwasser Erzbereich	17.5 - 24.5	?	> 1000	Mg-Ca-SO ₄ -HCO ₃ oder Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄
Rösche Virg. (Abschlag)	40 - 60	600-720	ca. 70	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄

* Wasserprobe aus dem Stollen der Bundeswehranlage

Für die Beprobung der Grundwässer standen im Bereich des Grubengebäudes auf dem Gelände der Zentralen Mülldeponie Mechernich fünf Grundwassermeßstellen (B5B, B5C, B6B, B6C, B7C) sowie vier Probenahmestellen untertage (Rolle W, Rolle E, alter Schacht und Rösche Virginia) zur Verfügung (Abb. 5.7, Anlage 1-7).

Insgesamt wurden 36 Proben aus dem Grubengebäude ausgewertet (Abb. 5.7 und Anlage 3-1). Daneben standen noch Unterlagen des Kreises Euskirchen über die zweimonatlichen Untersuchungen der deponiespezifischen Parameter⁵ an den Meßstellen B7C und B6C zur Verfügung.

⁵ u.a. Chlorid, Ammonium, Natrium, BSB₅, CSB

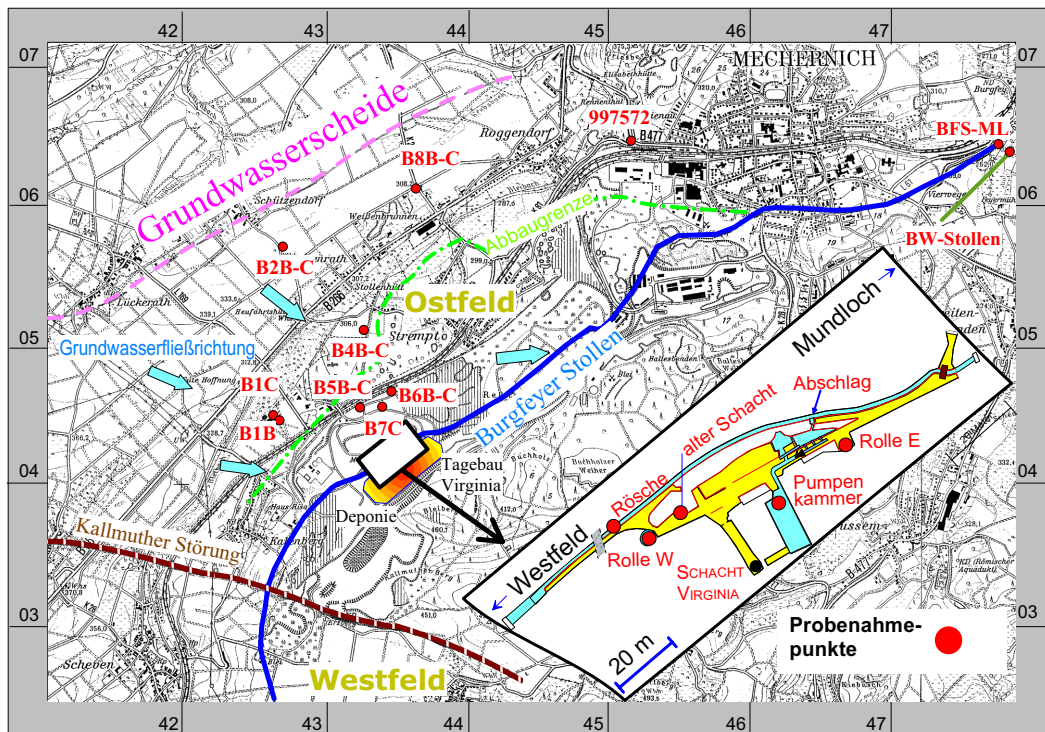


Abb. 5.7: GwMeßstellen bzw. Probenahmepunkte im Bereich des Grubengebäudes und im Anstrom (vgl. auch Anlage 3-2)

In Tabelle 5.8 ist die chemische Zusammensetzung der Grundwässer aus dem Grubengebäude und des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens (BFSML) aufgeführt.

5.2.2.1 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Der pH-Wert eines Grubenwassers gibt Aufschluß über den Charakter der Oxidationsprozesse und über die Pufferkapazität des Nebengesteins (BLOWES & PTACEK 1994; BLOWES & JAMBOR 1990; MORIN et al. 1988; BLOWES et al. 1991; MORIN & HUTT 1997).

Die pH-Werte im Bereich der ZMM liegen zwischen 6.55 und 7.62. Die Wässer sind somit schwach sauer bis leicht alkalisch. Auch die Informationen zur Wasserchemie in früherer Zeit beinhalten keine Hinweise auf stark saure pH-Werte.

Auf Abbildung 5.8 sind der Bereich der gemessenen pH-Werte aus dem Grubengebäude und die Abfolge der pH-Bereiche bei Pufferung durch verschiedene Mineralphasen eingetragen (ULRICH 1981; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Der Vergleich zeigt, daß die pH-Werte der Grubenwässer weitgehend über den Karbonatpuffer reguliert werden. Das Grubenwasser in Mechernich gehört daher in die Gruppe des „near-neutral mine-drainage“ (MORIN & HUTT 1997, vgl. auch Anhang D); es bestehen günstige Vorausset-

Tab. 5.8: Hydrochemische Analysen aus dem Bereich der Vererzung und des Burgfeyer Stollens

Meßstelle		B5B	B5C	B6B	B6C	B7C
Parameter	Datum	18.5.2000	22.2.2000	22.2.2000	22.2.2000	22.2.2000
el. Lfk	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1020	796	627	516	926
pH	-	7.0	6.85	6.61	6.55	6.76
Ca	mg/l	106.0	97.8	68.3	52.2	93.6
Mg	mg/l	54.8	48.6	28.1	21.1	35.6
Na	mg/l	15.9	11.9	8.3	7.5	25.5
K	mg/l	3.7	2.0	1.6	1.7	11.0
Cl	mg/l	31.5	22.5	27.2	19.1	42.7
SO ₄	mg/l	206.3	124.6	76.1	50.9	179.5
HCO ₃	mg/l	417	249	286	248	350
E _H	mV	+191	+202	+202	+182	+190
O ₂	mg/l	1.90	0.02	0.04	0.03	0.04
Fe _{ges}	mg/l	1.60	2.04	1.00	1.82	12.3
Mn _{ges}	mg/l	2.80	1.45	1.25	1.89	2.02
Fe(II)	mg/l	1.51	1.95	1.00	1.82	12.0

Meßstelle		Rolle W	Rolle E	alter Schacht	Rösche Virg.	BFSML
Parameter	Datum	4.5.2000	4.5.2000	4.5.2000	4.5.2000	4.5.2000
el. Lfk	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1193	617	649	717	998
pH	-	7.15	7.27	7.27	7.23	6.87
Ca	mg/l	83.9	83.6	56.16	70.9	110.6
Mg	mg/l	81.0	41.3	23.4	36.3	44.9
Na	mg/l	13.6	6.4	6.7	6.6	11.0
K	mg/l	4.9	2.2	1.2	1.2	2.6
Cl	mg/l	16.9	18.7	13.7	17.8	20.1
SO ₄	mg/l	404	72.3	55.3	68.7	237
HCO ₃	mg/l	259	309	248	303	279
E _H	mV	+382	+322	+383	+236	+292
O ₂	mg/l	4.3	4.0	9.7	8.0	8.5
Fe _{ges}	mg/l	0.09	0.04	0.05	0.30	7.0
Mn _{ges}	mg/l	0.28	0.36	0.21	0.32	4.40
Fe(II)	mg/l	nb	nb	nb	nb	nb

zungen für den Rückhalt von Schwermetallen (vgl. Abschnitt 8.4).

Die elektrische Leitfähigkeit der Wässer im Bereich der Grubenbaue liegt zwischen 500 und 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Zunahme der Leitfähigkeit korreliert mit der Zunahme der Kalzium-, Magnesium- und Sulfatgehalte.

5.2.2.2 Sulfatkonzentration

Die Grundwässer im Grubengebäude zeigen sehr unterschiedliche Sulfatkonzentrationen zwischen rd. 50 und 420 mg/l (Rolle W, vgl. Abb. 5.7). Das Sulfat stammt hauptsächlich aus drei Quellen:

- den aus Norden zutretenden Buntsandsteinwässern. Diese weisen im Anstrom des Grubengebäudes Sulfatgehalte zwischen 17.5 (B4C) und 61.8 mg/l (B1C)⁶ im tieferen Fließsystem und zwischen 37.1 (B1B) und 75.6 mg/l (B4B) im intermediären Fließsystem auf.

⁶ Die Meßstelle B1C weist große Wasseranteile aus dem Hangenden auf.

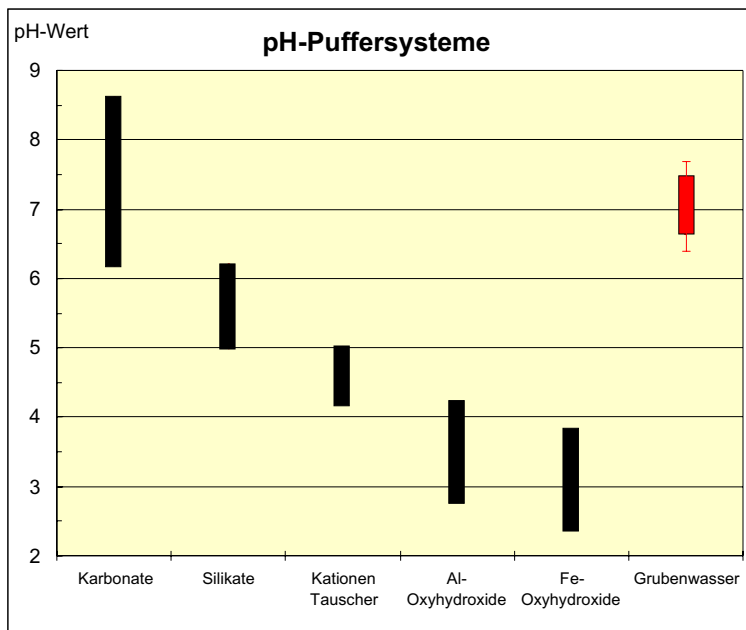


Abb. 5.8: pH-Werte im Grubenbereich und die Pufferbereiche in natürlichen Wässern. Verändert nach HOUBEN 2000

- dem über den sog. Abschlag (Abb. 5.7) unter Tage in das Grubengebäude einströmenden Röschenwasser mit 70 bis 80 mg/l Sulfat.
- dem aus der Oxidation der Erze resultierenden sulfatischen (Sicker-)Wasser. Der Gesamtlösungsinhalt dieses Wassers ist unbekannt; die Sulfatkonzentration liegt aber sicher höher als 1000 mg/l.

Zwei Meßpunkte unter Tage (alter Schacht, Rolle E) in der Nähe des Abschlags (Abb. 5.7) zeigen Wässer, die dem Röschenwasser chemisch ähnlich sind, so daß hier von einer Überprägung durch das am Abschlag aus der Rösche austretende Wasser ausgegangen werden kann.

Die Proben der Meßstellen am nördlichen Rand des Grubengebäudes zeigen den Einfluß der zuströmenden Wässer des oberen und mittleren Buntsandsteins. In Richtung Zentrum der Vererzungszone nimmt dann der Einfluß der Sulfidoxidation zu, die SO_4 -Konzentration im Grundwasser steigt bis auf rd. 420 mg/l an. Es fällt auf, daß zwei der drei Proben mit den höheren Sulfatkonzentrationen (Rolle W, B5B) aus dem Bereich der Grundwasseroberfläche stammen (Abb. 5.9). Dies läßt vermuten, daß hier ein stärkerer Einfluß einer sulfatischen Sickerwasserkomponente aus der ungesättigten Zone vorliegt. Auch eine phasenweise verstärkte Auswaschung von Sulfat aus der ungesättigten Zone durch GwSpiegelschwankungen ist denkbar. Die Amplituden des Grundwassergangs im Vererzungsbereich sind aber i.d.R. kleiner als 10 cm.

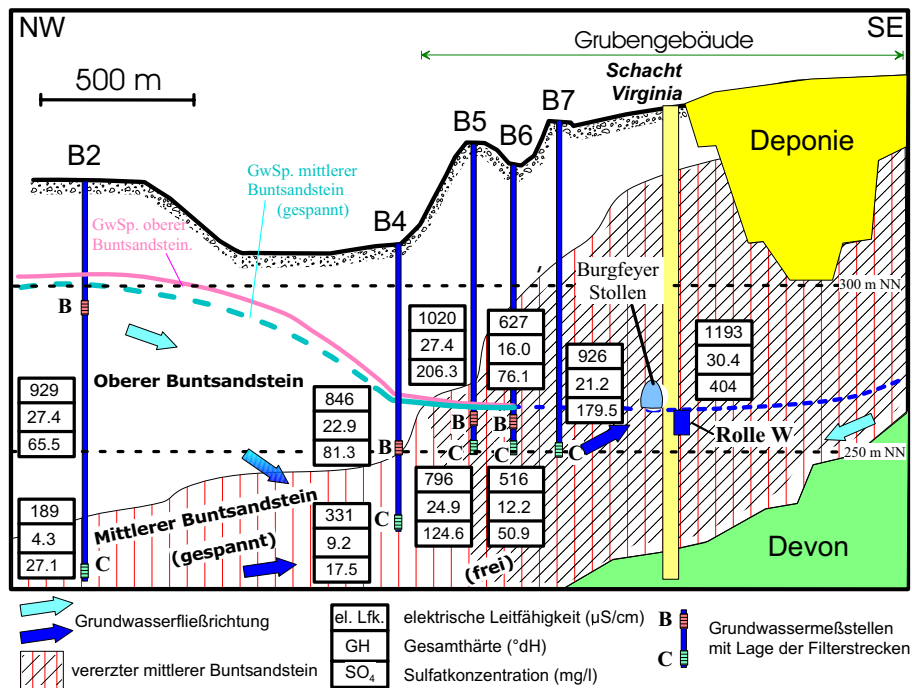


Abb. 5.9: Projektion der Lage der Entnahmestellen im Grubenbereich und Angabe von elektrischer Leitfähigkeit, Gesamthärte und Sulfatgehalt

5.2.2.3 Kalzium und Magnesium

Für die Höhe der Kalzium- und Magnesiumkonzentrationen in den Grubenwässern ist der Anteil von härterem Wasser aus dem oberen Buntsandstein und der Einfluß der Lösung von magnesiumhaltigem Kalzit, Dolomit und Ankerit/Siderit aus der Vererzungszone maßgeblich. Die ins Grubengebäude einströmenden Wässer weisen unterschiedliche Erdalkaligehalte auf (Tab. 5.9).

Tab. 5.9: Erdalkaligehalte der ins Grubengebäude einströmenden Wässer

Zirkulations-system		tief	intermediär	Rösche
Ca	mg/l	20 - 40	80 - 120	64 - 72
Mg	mg/l	5 - 17	34 - 53	32 - 38
HCO ₃	mg/l	50 - 170	311 - 407	300 - 340

Die Grundwässer des tiefen Systems sind meist nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, sondern zeigen einen deutlichen Überschuß an freiem CO₂ bei pH-Werten unter 7 und sind an Kalzit untersättigt. Im intermediären Zirkulationssystem liegen die pH-Werte bei 6.7 bis 7.8; Kalzit liegt nahe am Sättigungsgleichgewicht.

Betrachtet man die Lage der Meßstellen, so deutet sich eine chemische Entwicklung der Grundwässer von den Randbereichen zum Zentralbereich des Grubengebäudes an. Die Grundwässer in den Meßstellen am Rand des Grubengebäudes (B5B-C, B6B-C) sind noch als Mischwässer des tiefen und des intermediären Systems anzusehen. Je nach Intensität der Oxidverwitterung und der dadurch verstärkten Karbonatlösung (auch in der ungesättigten Zone der Lagerstätte) nimmt die Konzentration an Kalzium, Magnesium und Sulfat auf dem Fließweg zu. Die Korrelationsmatrix in Tabelle 5.10 zeigt den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit, Sulfat und Erdalkalien im Wasser des Grubenbereichs. Auf Abbildung 5.10 sind die Grundwässer aus dem Grubengebäude und dem Burgfeyer Stollen im Piperdiagramm dargestellt.

Tab. 5.10: Korrelationsmatrix einiger Wasserinhaltsstoffe im Grubenbereich ($n=31$)

	Na	Ca	Mg	Cl	SO ₄	pH	el. Lfk.
Na	1	0.541	0.258	0.869	0.472	-0.35	0.614
Ca		1	0.491	0.393	0.729	-9.6E-02	0.735
Mg			1	9.9E-02	0.84	0.465	0.741
Cl				1	0.322	-0.281	0.426
SO ₄					1	0.162	0.891
pH						1	1.9E-02
el. Lfk.							1

5.2.2.4 Alkalien und Chloride

Die Natrium- und Kaliumkonzentrationen der Grubenwässer sind insgesamt gering; sie liegen zwischen 1.2 und 5.6 mg/l für Kalium und 6 bis 16.3 mg/l für Natrium. Die Chloridkonzentrationen liegen in den Meßstellen im Bereich Virginia bei maximal 32 mg/l. Eine Ausnahme ist die Meßstelle B7C, die in einigen Analysen des Kreises Euskirchen bis zu 49.5 mg/l Chlorid sowie mit bis zu 25.5 mg/l Natrium und mit bis zu 11 mg/l Kalium im Vergleich fast doppelt so hohe Werte zeigt. Dies deutet zusammen mit anderen auffälligen Meßergebnissen (Abschnitt 5.4) auf eine geringfügige Kontamination mit Deponiesickerwasser im Bereich der Meßstelle B7C hin.

5.2.2.5 Sättigungsindices

Für die Berechnung der Sättigungsindices (SI) wurde das von D.L. Parkhurst und T. Appelo aus dem Code PHREEQE (PARKHURST et al. 1980) weiterentwickelte geochemische Modellprogramm PHREEQC-2 (APPELO & PARKHURST 1999) mit der Datenbank Wateq4F verwendet. Die Definition des Sättigungsindex und weitere thermodynamische Grundlagen sind in Anhang C aufgeführt.

Die Sättigungsindices für die Grundwässer im Bereich Virginia zeigen für die meisten Mineralphasen eine Untersättigung. Übersättigung liegt nur in einigen Wässern für Ei-

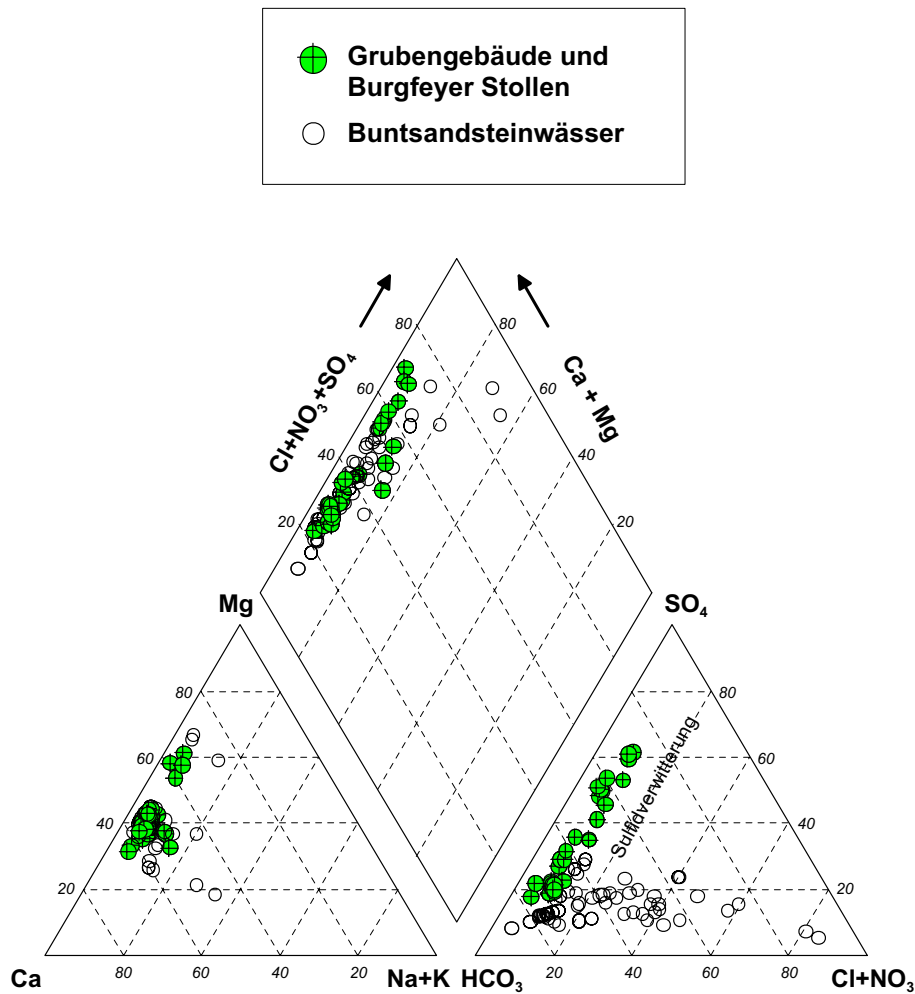


Abb. 5.10: Lage der Wässer des Grubengebäudes und des Burgfeyer Stollens im Piperdiagramm

senhydroxide, Phosphate und für einige Karbonatphasen vor. Es handelt sich im einzelnen um folgende Meßstellen und Mineralphasen:

- ▷ Die Meßstellen B6C und B7C zeigen für die amorphen Eisenhydroxidphasen, abhängig von der Eisenkonzentration (3 bis 16 mg/l) und den pH/ E_H -Bedingungen, für amorphes Eisenhydroxid einen $SI_{Fe(OH)_3(a)}$ von -0.10 bis +1.03. Siderit ist bei den Proben der GwMeßstellen leicht untersättigt bis gesättigt, kann aber, vor allem bei höheren Eisenkonzentrationen (B7C), auch eine leichte bis deutliche Übersättigung aufweisen.
- ▷ Einige Phosphatphasen wie Strengit ($FePO_4 \cdot 2H_2O$) und $MnHPO_4$ zeigen ebenfalls z.T. Übersättigung. Cl-Pyromorphit ($Pb_5[Cl-(PO_4)_2]$) erreicht nur bei etwas höheren Phosphatgehalten die Sättigung, wie sie z.T. in der Meßstelle B7C vorliegen (> 0.3 mg/l PO_4).

- ▷ Kalzit und Dolomit sind in den meisten Proben aus dem Grubengebäude untersättigt. Ausnahmen bilden die Untertagebereiche mit offen liegendem GwSpiegel in der Rolle W und der Rolle E. Hier erreichen die Karbonatphasen das Gleichgewicht oder sind leicht bis deutlich übersättigt. Der SI_{Kalzit} liegt bei ± 0.0 bis $+0.20$, der SI_{Dolomit} bei -0.01 bis $+0.49$.
- ▷ Cerussit, der in der ungesättigten Zone bei der Galenitoxidation entsteht, ist in allen GwProben untersättigt, ebenso wie Malachit und Azurit, die ebenfalls als Sekundärminerale auftreten. Dagegen liegt das Mangankarbonat Rhodochrosit (MnCO_3) in allen Proben nahe der Sättigungskonzentration oder übersättigt vor.
- ▷ Gips ist aufgrund seiner hohen Löslichkeit auch bei etwas höheren Sulfatkonzentrationen immer noch untersättigt.

Die Ergebnisse der Berechnung der Sättigungsindices lassen für die Grundwässer im Grubenbereich örtlich eine Fällung von Eisenhydroxiden, Karbonaten und sehr geringen Mengen an Phosphaten erwarten. Die Phosphatkonzentrationen können örtlich inhibitorisch wirken und eine Karbonatfällung verhindern. Insgesamt liegen die Sättigungswerte für die Mehrzahl der Mineralphasen und an den meisten Meßpunkten bei $SI < -0.2$, so daß generell im Grubengebäude die Tendenz zur Lösung und Aufhärtung des Wassers besteht.

5.2.2.6 Redoxmilieu und Sauerstoffgehalte

Die im Bereich des Grubengebäudes gemessenen Redoxpotentiale liegen zwischen $+165$ und $+240$ mV, die Sauerstoffgehalte liegen unter 0.5 mg/l. Ausnahmen bilden

- die Rolle W mit 4.3 mg/l O_2 und einem E_H -Wert von $+478$ mV
- die Meßstelle B5B, die etwas höhere Sauerstoffgehalte bis 3.7 mg/l aufwies.
- der Entnahmepunkt „Alter Schacht“ mit einer Redoxspannung von rd. $+380$ bis $+450$ mV und rd. 10 mg/l Sauerstoff.

Nitrat wurde in den Proben aus dem „alten Schacht“ und der Rolle E (beide ca. 5 mg/L) sowie der Rolle W (rd. 20 mg/l) nachgewiesen (Zur Lage vgl. Abb. 5.7). Die Proben der Entnahmestellen Rolle E und „alter Schacht“ entsprechen etwa dem Wasser das die Rösche am Abschlagnagel verliert. Die Herkunft des Nitrats ist unbekannt. Die Nitratisotopensignaturen in der Rolle W deuten auf Mineraldüngeranteile hin (Abschnitt 6.4).

Die Ammoniumkonzentration reicht von < 0.01 bis rd. 5 mg/l. Die höheren Ammoniumgehalte in den Meßstellen können durch Austritte von Deponiesickerwasser hervorgerufen worden sein. Dies gilt insbesondere für die Meßstelle B7C.

Die Eisengehalte liegen im Grubenbereich zwischen 0.72 und 16 mg/l, Mangan bei 0.84 bis 4.90 mg/l. Sulfidschwefel liegt in allen Proben bei < 0.02 mg/l. Die TOC-Gehalte in den Deponiemeßstellen reichen von < 1 mg/l bis 7.7 mg/l (B7C). Es besteht die Möglichkeit, daß gelöster organischer Kohlenstoff in diffus austretenden Deponiesickerwässern kleinräumig zu einem sulfatreduzierenden Milieu führen kann. Diese Bereiche werden jedoch

durch die vorhandenen Meßstellen nicht erfaßt. Im reduzierenden Milieu könnten dann wiederum Eisen und Mangan und andere gelöste Metalle als Metallsulfide gefällt werden.

Tab. 5.11: Redoxrelevante Inhaltsstoffe einiger Meßpunkte im Deponiebereich und am Mundloch des Burgfeyer Stollens (BFSML)

		B5B	B5C	B6B	B6C
E _H	mV	+191	+202	+202	+165 - +182
O ₂	mg/l	1.9-3.7	0.02 - 0.2	0.03-0.3	0.03-0.2
Fe*	mg/l	0.59-1.72	1.1	1.5-1.7	2.29-2.93
Mn*	mg/l	0.51-1.44	0.84-1.5	1.4-1.6	1.76-2.42
S ⁻	mg/l	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
NH ₄	mg/l	<0.01-0.04	<0.01 -0.05	<0.01 - 0.18	0.15 - 0.32
NO ₃	mg/l	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
TOC	mg/l	<0.1	<0.1 - 2.54	<0.1	0.93 - 5.21

		B7C	Rolle W	Rösche Virginia	BFSML
E _H	mV	+171 - +190	+362 - +468	+236 - +299	+292 - +378
O ₂	mg/l	0.01-0.4	4.3	7.9 - 8.8	4.3-10.2
Fe*	mg/l	8.9-16.1	0.012-0.04	0.16 - 0.40	0.14-0.46
Mn*	mg/l	3.1-3.3	0.21-0.26	0.32 - 0.45	3.3-4.4
S ⁻	mg/l	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
NH ₄	mg/l	0.25 - 6.4	<0.01	<0.01	<0.01
NO ₃	mg/l	<0.5-0.37	17.9 - 21.4	2.3 - 5.8	0.4 - 8.5
TOC	mg/l	1.6 - 7.7	n.b.	n.b.	n.b.

*) filtriert n.b. nicht bestimmt

In Tabelle 5.11 sind für die Meßstellen auf dem Deponiegelände die Konzentrationen der Inhaltsstoffe aufgeführt, die als Anzeiger des Redoxmilieus im Grundwasser dienen können.

KÖLLING (1986) gibt für gängige Redoxelektroden Fehlertoleranzen von ± 50 mV an. Um die Ergebnisse der Vor-Ort-Messung der Redoxspannung mit der Platinelektrode zu überprüfen, wurden einige Bestimmungen der Fe(II)-Spezies durchgeführt (Tab. 5.8). Die Berechnung des Redoxpotentials nach der Nernst'schen Gleichung für das Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ergab Redoxspannungen von rd. +15 bis +100 mV.

Nach KÖLLING (2000) gilt:

$$E_H = 0.944 - 3 * E_N * pH - E_N * \log(\text{Fe}^{2+}) \quad (5.1)$$

mit

$$\begin{aligned} E_N &= \frac{\ln 10 * R * (T_C + 273.15)}{F} \\ R &= 1.987 * \text{cal} / (T_K * \text{mol}) \\ F &= 23.064 \text{ kcal} / \text{V} \end{aligned}$$

Die berechneten Werte sind etwas niedriger als die Redoxpotentiale, die mit der Platinelektrode gemessen wurden (+165 bis +200 mV). Eine spezialisierte Berechnung der Redoxbilanz mit PHREEQC ergibt für das Redoxpaar Fe(II)/Fe(III) dagegen E_H -Werte von +160 bis +280 mV, die etwa den Meßwerten der Elektrode entsprechen.

5.2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der chemischen Analysen im Grubenbereich

Die Proben aus dem Bereich Virginia spiegeln Mischungs- und Lösungsprozesse wieder. Sie setzen sich hauptsächlich zusammen aus Grundwässern des Buntsandsteins, aus dem Wasser der Rösche Virginia (Abschlag) und aus einer Komponente, die aus der Sulfidoxidation hervorgegangen ist. Die chemischen Eigenschaften lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die elektrischen Leitfähigkeiten liegen zwischen 475 und 1193 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
2. Die pH-Werte reichen von 6.55 bis 7.62.
3. Die Sulfatkonzentrationen erreichen rd. 420 mg/l.
4. Im Bereich der Vererzung erfolgt bis zum Eintritt in den Burgfeyer Stollen eine Aufhärtung des Mischwassers und eine Konzentrationserhöhung, vor allem des Sulfats, durch die Oxidation der Sulfide, vor allem des Galenits.

Auf Abbildung 5.11 und 5.9 ist die Zunahme der Sulfatkonzentrationen und der Gesamthärten im Grubenbereich bis zum Burgfeyer Stollen am Schacht Virginia (Rolle W) zu erkennen⁷. Der Eintritt des Grubenwassers in den Burgfeyer Stollen erfolgt erst stromabwärts in der Nähe des Schafbergeschachtes.

5. Als begrenzende Festphasen für die Konzentration der Ionen treten Karbonate wie Kalzit und Dolomit (sowie örtlich Rhodochrosit und Siderit) bzw. mögliche Mischphasen ($[\text{Ca-Mg-Mn-Fe}]\text{-CO}_3$) wie Ankerit, Eisenhydroxide und Phosphate auf.
6. Das Redoxpotential liegt im Grubengebäude Virginia nach den Messungen mit der Platinelektrode zwischen +165 und +470 mV (oxisch bis suboxisch nach BERNER 1981). Die Wässer sind größtenteils sauerstoffarm bis sauerstofffrei und weisen Eisenkonzentrationen bis 16 mg/l auf.

Ausnahmen bilden die Proben mit direktem Kontakt zum gut durchlüfteten Bereich des Burgfeyer Stollens wie an den Probenahmepunkten Rolle W, Rolle E und „Alter Schacht“. Hier sind die Sauerstoffgehalte höher und die Fe- und Mn-Konzentrationen entsprechend geringer.

Auch die Meßstelle B5B wies bei einer Beprobung am 18.5.2000 etwas höhere Sauerstoffkonzentrationen auf. Die Filterstrecke dieser Meßstelle liegt knapp unterhalb des GwSpiegels. Es wurde nur sehr kurz angepumpt. Das Wasser stammt also hauptsächlich aus oberflächennahen Grundwasserbereichen.

⁷ Die Meßstellen B5B/C und B6B/C sind auf gleicher Höhe in SW-NE-Richtung, quer zum Profil bzw. parallel zum Verlauf des Burgfeyer Stollens, angeordnet (vgl. Abb. 5.7); sie liegen ca. 250 m voneinander entfernt.

7. Bereiche mit stärker reduzierendem Milieu und sehr niedrigen Redoxpotentialen (sulfidische Bereiche) können im Grubengebäude lokal auftreten, wurden aber mit den Probenahmestellen nicht erfaßt. Die in geringem Maße mögliche Zusickerung von Deponiewasser sollte stellenweise solche deutlich reduzierenden Verhältnisse ermöglichen. Insgesamt gesehen befindet sich das Grundwasser aber auf einem höheren Redoxpotentialniveau, das durch die Redoxreaktionen im Eisen- und Mangansystem charakterisiert wird.

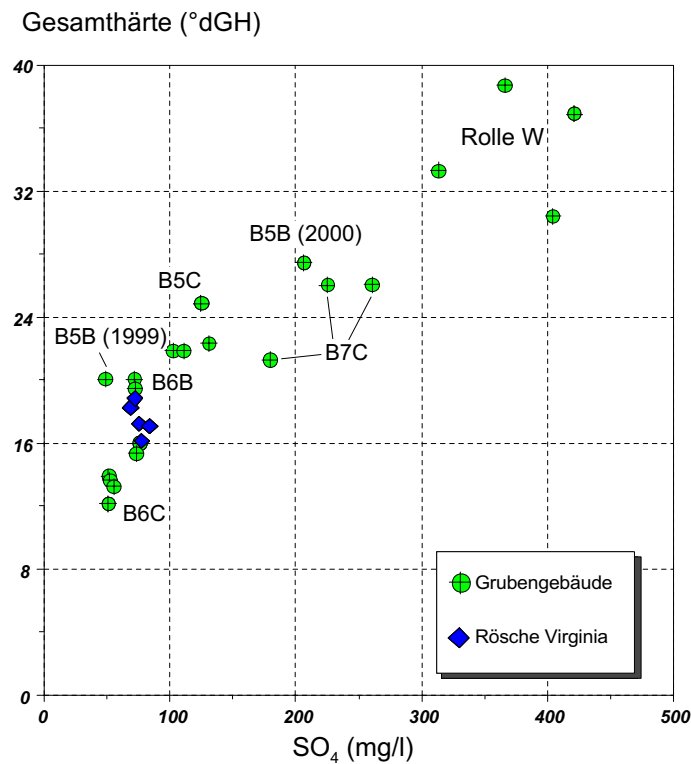


Abb. 5.11: Sulfatkonzentration und Gesamthärten der Meßstellen im Grubengebäude

5.3 Heutige Wasserchemie im Burgfeyer Stollen

Die Zusammensetzung der Wasserchemie im Burgfeyer Stollen kann nur an folgenden zwei Stellen untersucht werden:

- ▷ im Bereich des Schachtes Virginia in der dortigen Rösche
- ▷ am Stollenmundloch bei Burgfey

Der Bereich zwischen diesen beiden Entnahmestellen ist nicht befahrbar, er stellt sozusagen eine „Blackbox“ dar. Die Interpretation der Entwicklung des Wassers auf dieser

Fließstrecke von ca. 5000 m (Abb. 5.7) kann nur im Vergleich des Inputs (Rösche Virginia) mit dem Output (Stollenmundloch) erfolgen.

Der Umfang an Information an den beiden Entnahmepunkten ist sehr unterschiedlich. Da bergbauliche Auflagen bei der Befahrung des Schachtes (provisorische Befahrungseinrichtung) bestanden, konnten von 1996 bis 2000 nur gelegentlich eigene Proben entnommen werden. Am Stollenmundloch bei Burgfey wird die Stollenwasserbeschaffenheit dagegen regelmäßig überprüft, dort liegen Analysen über einen Zeitraum von mehr 16 Jahren vor. Daher wird die Wasserchemie am Stollenmundloch in den folgenden Abschnitten ausführlicher anhand von Ganglinien besprochen.

5.3.1 Rösche Virginia

Das Wasser der Rösche stammt aus dem kalkigen Devon (GUTHEIL 1955), enthält aber Komponenten aus dem oberen und z.T. aus dem vererzten mittleren Buntsandstein. Ferner kann ein Teil des Buntsandsteinwassers auch von der Aussickerung der Urft gespeist sein (Abschnitt 4.3).

Aus der Rösche standen sieben Analysen zur Verfügung. In Tabelle 5.12 sind die mittleren Konzentrationen der Hauptionen aufgeführt. Das Wasser zeigt

- eine Leitfähigkeit von 599 bis 717 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
- einen pH-Wert zwischen 7.20 und 7.35,
- ein molares Ca/Mg-Verhältnis von 1.1 bis 1.3, das etwa im Bereich der aus der Sötenicher Mulde bekannten Grundwässer liegt (RIBBERT 1988).

5.3.2 Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens

In vorliegender Arbeit wurden Analysen des Wassers am Stollenmundloch von 1984 bis 2000 ausgewertet. Die chemische Zusammensetzung des Stollenwassers entspricht dem Ca-Mg-SO₄-HCO₃-Typ und ist im Vergleich mit den in Abschnitt 5.2.1 genannten betriebsbedingten Konzentrationsänderungen seit 1984 relativ konstant.

Das Wasser am Stollenmundloch wird in den folgenden Abschnitten bezüglich pH-Wert, Sauerstoffgehalt und elektrischer Leitfähigkeit sowie anhand der Ganglinien der Kationen und Anionen im einzelnen besprochen. Wertebereiche auf der Basis von 89 Analysen für den Zeitraum 1984 bis 2000 sind in Tabelle 5.13 zusammengestellt.

5.3.2.1 pH-Wert, Sauerstoff, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit

Die über den Zeitraum von 16 Jahren gemessenen pH-Werte liegen zwischen 6.3 und 8.9 mit einer Häufung zwischen 6.8 und 7.0 (Abb. 5.12). Der Sauerstoffgehalt im Stollenwasser liegt im Durchschnitt bei 8.5 mg/l, die Temperatur variiert von 8.9 bis 14 °C bei einem Mittel von 10.6 °C. Die elektrische Leitfähigkeit liegt normalerweise zwischen 800 und 940

Tab. 5.12: Chemische Zusammensetzung des Wassers im Burgfeyer Stollen in Höhe Schacht Virginia (Rösche)

Parameter		minimal	maximal	arithm. Mittel
pH	-	7.20	7.35	7.25
el. Lfk.	$\mu\text{S}/\text{cm}$	599	717	657
E_H	mV	236	299	262
Ca	mg/l	63.6	72.4	67.9
Mg	mg/l	31.5	37.8	34.6
Ca/Mg	mmol	1.07	1.33	1.19
K	mg/l	1.2	2.4	1.8
Na	mg/l	6.1	6.9	6.5
Cl	mg/l	17.5	22.0	18.9
HCO_3	mg/l	300.7	342.0	316.2
SO_4	mg/l	68.7	84.0	76.7
NO_3	mg/l	2.3	5.8	3.9
NH_4	mg/l	0.01	0.01	0.01

$\mu\text{S}/\text{cm}$ mit einem Mittelwert bei 840 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Eine Ausnahme bildet der Zeitraum zwischen 1994 und 1996. Hier geht die elektrische Leitfähigkeit stark zurück; der Minimalwert liegt bei 626 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Dezember 1995 (Abb. 5.13). Im selben Zeitraum wurde in den Deponiemeßstellen B6C und B7C ein sprunghafter Anstieg des Wasserspiegels beobachtet. Möglicherweise führte unter Tage ein Verbruch im Bereich des Grubengebäudes zu einer Veränderung des Abflusses. Es kann aber auch sein, daß die geringe GwNeubildung in den Jahren 1994 bis 1996 Auswirkungen zeigte. Es bildeten sich geringere Sickerwassermengen und dadurch wurde weniger Sulfat ausgewaschen.

5.3.2.2 Anionengehalte

Unter den Anionen im Wasser des Mundlochs des Burgfeyer Stollens dominieren Sulfat mit Konzentrationen zwischen 163 und rd. 290 mg/l und Hydrogenkarbonat mit 225 bis 295 mg/l.

Sulfat

Auf Abbildung 5.13 ist die Ganglinie des Sulfats aufgetragen. Nach einem Anstieg auf 250 mg/l im Jahr 1985 ging die Konzentration in den folgenden Jahren auf durchschnittlich 200 mg/l zurück. Seit Ende 1993 ist wieder ein Anstieg auf einen mittleren Gehalt von 250 mg/l zu verzeichnen, der in einem Zeitraum von September 1994 bis Dezember 1995 von geringeren Konzentrationen gekennzeichnet ist. Im gleichen Zeitraum ist auch ein kurzfristiger Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Die Ganglinie des Sulfats scheint einen mehrjährigen Gang anzuzeigen, der andeutungsweise der Intensität der Grundwasserneubildung bzw. der Schüttung am Mundloch (Abschnitt 4.3.2) folgt.

Die Sulfatkonzentrationen resultieren zum größeren Teil aus der aktuell ablaufenden Sul-

Tab. 5.13: Chemische Zusammensetzung des Wassers am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens und dessen tendenzielle Veränderung im Zeitraum 1984 bis 2000

Parameter		minimal	maximal	arithm. Mittel	Tendenz
pH	-	6.32	8.90	6.89	=
O ₂	mg/l	4.3	10.8	8.5	=
el. Lfk.	μS/cm	626	940	837	=
Ca	mg/l	91.0	124.7	107.9	↑↑
Mg	mg/l	37.7	59.1	44.3	↓
Ca/Mg	mmol/l	1.1	1.8	1.5	↑↑
K	mg/l	1.0	3.8	2.4	=
Na	mg/l	9.5	13.7	10.4	↑
Cl	mg/l	18.4	39.0	24.0	↓↓
HCO ₃	mg/l	225.2	295.4	271.6	↓
SO ₄	mg/l	163.0	286.0	229.8	↑ ↓
NH ₄	mg/l	< 0.01	0.017	0.12	=
NO ₃	mg/l	0.4	8.2	3.6	=
Zunahme	↑	↑↑	↑↑↑		
Abnahme	↓	↓↓	↓↓↓		
Schwankend	↕	gleichbleibend	=		

fidverwitterung im Bereich der Vererzung, vor allem in den Bereichen, in denen eine gute Durchlüftung herrscht und eine Zufuhr von Sauerstoff ermöglicht wird. Ein noch heute anhaltender Austrag eines in den tieferen Bereichen der Grubengebäude vermuteten stagnierenden „alten“ Wassers mit höherer Konzentration (sog. Standwasser), das nach der Flutung dort verblieb und nicht mehr am aktuellen Zirkulationsprozeß teilnimmt, ist aus folgenden Gründen nicht wahrscheinlich:

- Die hydrogeologische Situation zeigt, daß der Vererzungsbereich seitlich aus dem tiefen Zirkulationssystem angeströmt wird (Abb. 5.9) und sich daher eine größere Bereiche umfassende stagnierende Zone im GwLeiter bzw. im Grubengebäude nicht ausbilden kann.
- Eine Möglichkeit, solche stark mineralisierte Grubenwässer nachzuweisen, würden tiefenorientierte Beprobungen im Bereich des offen stehenden alten Schachtes (Abb. 5.7) bieten. Dort konnte bis in rd. 30 m Tiefe (ca. 234 m NN) keine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Sulfatkonzentration beobachtet werden. Im Gegenteil, die höchsten Sulfatkonzentrationen wurden im Bereich Virginia bisher nahe der GwOberfläche (Rolle W, B5B) gemessen.
- Die Menge eines hochkonzentrierten Grubenwassers, das sich dem Wasser im Burgfeyer Stollen bis zum Mundloch seit 1957 zugemischt haben müßte, wäre im Vergleich mit dem zur Verfügung stehenden Speichervolumen unter Tage zu groß.

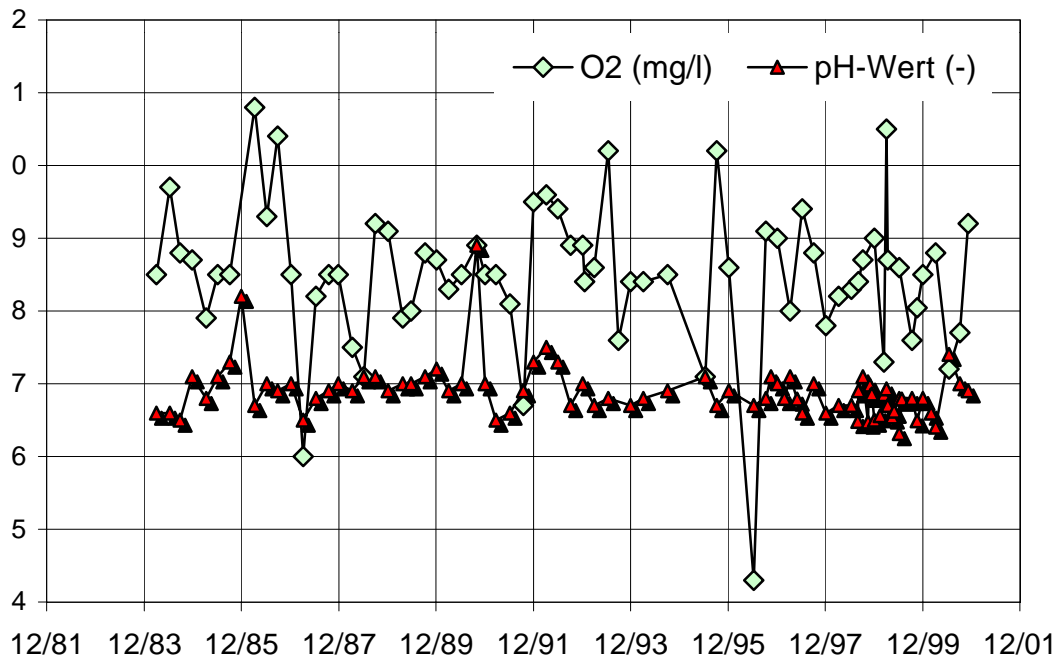


Abb. 5.12: Sauerstoffkonzentration und pH-Wert am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens von 1984 bis 2000

Hydrogenkarbonat, Chlorid und Nitrat

Analysen des Hydrogenkarbonats liegen erst ab Ende 1992 vor. Die Konzentrationen reichen von 225 bis 295 mg/l bei einem Mittelwert von 271.6 mg/l. Die Ganglinie zeigt keinen erkennbaren Trend (Abb. 5.14).

Die Chloridkonzentration liegt zwischen 18.4 und 39.0 mg/l, im Mittel bei rd. 24 mg/l. Ein zunehmender Einfluss der Deponie müßte an der Ganglinie (Abb. 5.14) abzulesen sein. Selbst nur 1 % Deponiesickerwasser würde eine Erhöhung um rd. 30 mg/l Chlorid verursachen.

Aus dem Zeitraum vor Errichtung der Deponie liegen nur drei Messungen aus den Jahren von 1960 bis 1964 mit Chloridgehalten zwischen 6 und 16 mg/l vor. Die Zunahme der Chloridgehalte von damals 16 bis auf 20 bis 30 mg/l könnte auch auf den allgemeinen Anstieg der Chloridgehalte im Grundwasser infolge landwirtschaftlicher Düngung und Tausalze im Einzugsgebiet zurückzuführen sein. Das Wasser aus dem Westfeld in der Rösche Virginia weist heute im Mittel 18 mg/l Chlorid auf. Die Grundwässer im oberen Buntsandstein zeigen dagegen bis zu 60 mg/l. Von 1991 bis 2000 zeigt die Ganglinie eine leichte Abnahme der Chloridgehalt.

Nitrat tritt nur in sehr geringen Konzentrationen auf. Der Maximalwert beträgt 5.76 mg/l. Das Mittel liegt bei rd. 3.4 mg/l. Ein Trend ist nicht zu erkennen. Das Nitrat resultiert vorwiegend aus der Zumischung von flachen Grundwässern des oberen Buntsandsteins (Düngung). Etwa 3 bis 6 mg/l NO₃ steuert das Westfeldwasser (Rösche Virginia) bei. Nitrat kann auch durch Oxidation aus deponiebürtigem Ammonium entstehen. Im Gru-

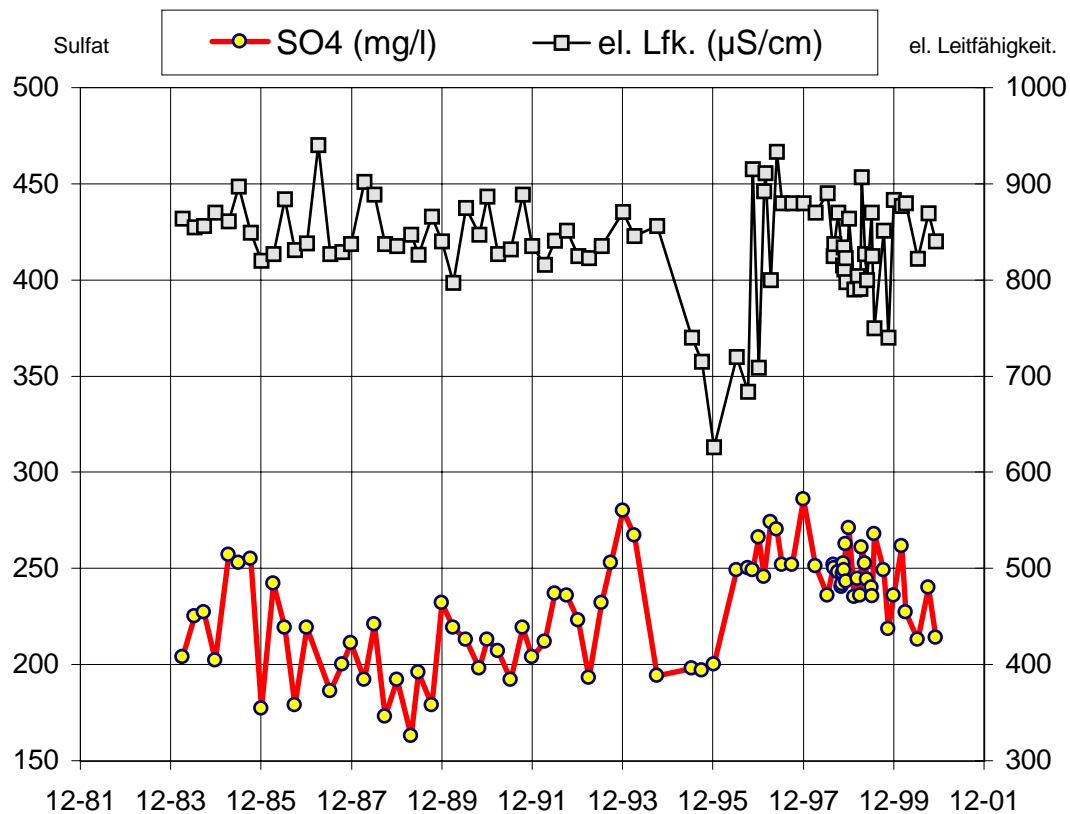


Abb. 5.13: Sulfatgehalte und elektrische Leitfähigkeit am Mundloch des Burgfeyer Stollens

bengebäude am Schacht Virginia sind die Grundwässer der fünf Meßstellen nitratfrei. Ausnahmen unter Tage bilden die Rolle W mit rd. 20 mg/l Nitrat sowie der alte Schacht und die Rolle E. Die beiden Letzteren sind aber durch den Abschlag des Röschenwassers beeinflusst.

5.3.2.3 Kationen

Bei den Kationen dominieren Kalzium und Magnesium. Für das Kalzium ist insgesamt ein generell ansteigender Trend im Konzentrationsverlauf seit 1984 zu verzeichnen. Dessen mittlere Konzentration liegt für den Zeitraum 1984 bis 2000 bei rd. 108 mg/l. Sie zeigt ähnlich wie die Sulfatkonzentration einen - wenn auch weniger ausgeprägten - Anstieg in den 90er Jahren um 15 mg/l bis auf etwa 115 mg/l. Ab 1999 gingen die Gehalte wieder etwas zurück und liegen derzeit etwa bei 110 mg/l (Abb. 5.15).

Die Magnesiumgehalte liegen im Mittel bei rd. 44 mg/l. Die Ganglinie zeigt im betrachteten Zeitraum einen gleichbleibenden bis leicht rückläufigen Verlauf der Konzentration. Dies führt zu einem Anstieg des molaren Ca/Mg-Verhältnisses von etwa 1.3 im Jahr 1984 auf knapp 1.6 im Jahr 2000. Im Wasser der Rösche am Schacht Virginia liegt das Ca/Mg-Verhältnis dagegen derzeit nur bei 1.1 bis 1.3 (Abb. 5.15). Für den Anstieg kommen mehrere Ursachen in Betracht:

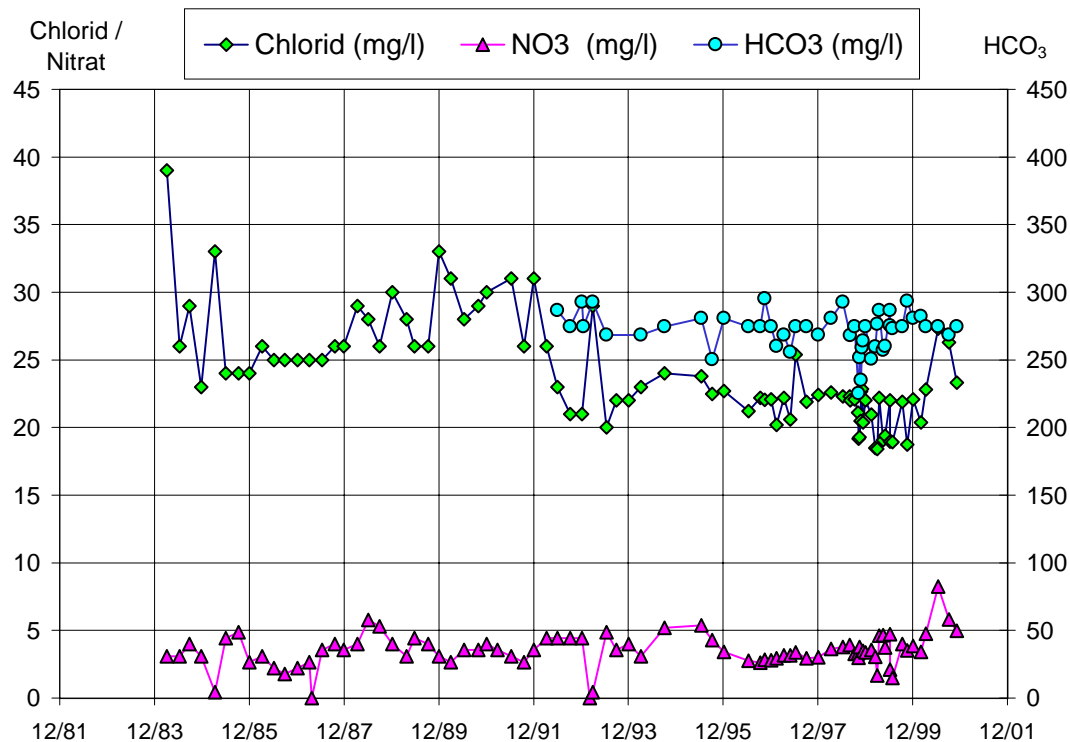
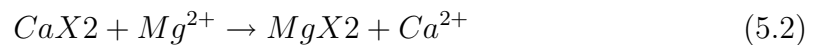


Abb. 5.14: Ganglinien des Chlorids, Nitrats und Hydrogenkarbonats

- ▷ Die Einrichtung der Deponie Mechernich (ZMM) und die Wiederaufwältigung der alten Schächte und Strecken führten zu einer verstärkten Lösung von Karbonaten im Bereich der Vererzungszone. Eigentlich müsste damit auch ein Anstieg des Magnesiums einhergehen, da die Karbonate der Vererzung dolomitisch sind. Es könnte aber an Austauschern (Kaolinit/Dickit, Eisen- und Manganhydroxide) eine Einstellung neuer Gleichgewichte nach Gl. 5.2 erfolgt sein. Dabei werden die Magnesiumionen stärker sorbiert und es erfolgt ein relativer Anstieg der Kalziumkonzentration im Vergleich zum Magnesium.



- ▷ Zunahme des sauren Regens und Versauerung der Böden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998) führen zu einer verstärkten Karbonatlösung und Nährstoffauswaschung im gesamten Einzugsgebiet. Dies kann in Kombination mit obiger Austauschreaktion den Anstieg des Kalziums verursachen.
- ▷ Zunehmende landwirtschaftliche Düngung führte in den letzten Jahrzehnten im Rahmen der Oxidation von reaktiven Stoffdepots (C_{org}, Pyrit) zu einer Aufhärtung des Wassers und einer Veränderung der Kationenaustauschgleichgewichte.
- ▷ Die ZMM verliert diffus eine geringe Menge Deponiesickerwasser mit sehr hohen Natrium- und Kaliumgehalten. Diese ersetzen an Austauschern Kalzium und Ma-

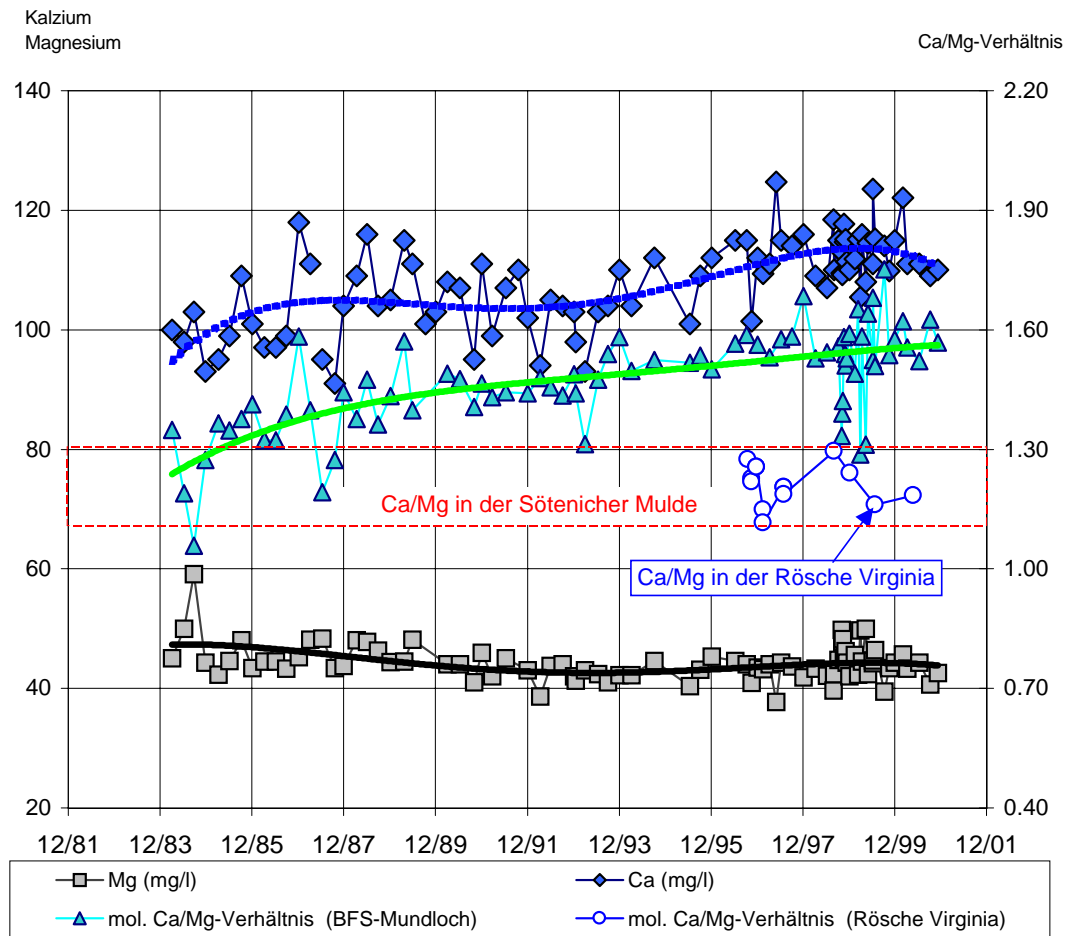


Abb. 5.15: Kalzium- und Magnesiumgehalte am Mundloch des Burgfeyer Stollens

gnesium; das Magnesium wird auf dem weiteren Fließweg wiederum für Kalzium eingetauscht.

Die Ursachen können im einzelnen jedoch nicht näher beurteilt werden. Ein genereller Anstieg des Ca/Mg-Verhältnisses müßte sich aber auch im Umfeld des Burgfeyer Stollens nachweisen lassen. Für die flachen und intermediären GwMeßstellen im Anstrom des Stollens (B2A-B, B4A-B, B8A-B) liegen für den Zeitraum vor 1990 bis 2000 Zeitreihen vor, die aber keinen signifikant ansteigenden Trend der Kalziumkonzentration anzeigen. Das Ca/Mg-Verhältnis liegt bei 1.34 bis 1.40.

Eine längere Ganglinie ab 1986 existiert für eine tiefe Meßstelle (Nr. 997572) am Stadtrand von Mechernich. Sie zeigt ein leicht ansteigendes Ca/Mg-Verhältnis von 1.7 bis 2.1 (Abb. 5.5). Bezüglich ihrer Sulfatgehalte (rd. 135 mg/l) ist sie eher dem intermediären bzw. flachen System ähnlich. Die Gesamthärte (10.7 °dGH) und die elektrische Leitfähigkeit (553 $\mu\text{S}/\text{cm}$) liegen dafür aber etwas zu niedrig. An der selben Lokalität befindet sich

auch eine flache Meßstelle (997571)⁸, die ähnliche Werte zeigt. Möglicherweise wird der Sulfatgehalt lokal durch alte Halden des Bergbaues bzw. durch die Verfüllungen alter Tagebaue verursacht. Das Wasser wäre dann eine Mischung aus dem tiefen Grundwasser und einer flachen stark sulfatischen Komponente. Weitere Untersuchungen konnten hier nicht vorgenommen werden.

Die Konzentrationen an Natrium und Kalium im Stollenwasser sind relativ gering. Für Natrium liegen sie im Durchschnitt bei 10 mg/l, für Kalium zwischen 2 und 3 mg/l. Ammonium tritt gewöhnlich in Konzentrationen von 0.1 bis 0.25 mg/l auf; nur vereinzelt sind bisher höhere Werte bis 3.6 mg/l analysiert worden.

Zusammenfassung

Anhand der Ganglinien der chemischen Inhaltsstoffe auf den Abbildungen 5.13, 5.14 und 5.15 können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

- ▷ Stärkere halbjährliche, saisonal bedingte Variationen der chemischen Inhaltsstoffe sind für die Meßreihen nicht festzustellen, obwohl die Schüttung am Stollenmundloch mit einer Verzögerung von ca. 4 bis 5 Monaten das saisonale Niederschlagsgeschehen widerspiegelt (BÖCKE 1988).
- ▷ Es sind kurzfristige Schwankungen der Gehalte der gelösten Ionen vorhanden, die aber aufgrund der nur 3-monatigen Beprobungsintervalle dem Niederschlagsgeschehen nicht zugeordnet werden können.
- ▷ Der langfristige Verlauf der Sulfatkonzentration scheint mehrjährige Trocken- und Feuchtperioden abzubilden. Ein Vergleich der SO_4 -Ganglinie mit der Ganglinie des Wasserstands am Stollenmundloch von 1993 bis 2000 läßt einen Zusammenhang mit der höheren Wasserführung am Stollenmundloch 1993/94 und 1997 bis 1999 vermuten. Auch 1984 war eine etwas über dem Durchschnitt liegende Niederschlagsmenge verzeichnet worden (BÖCKE 1988 und Abb. 4.9). Höhere Niederschläge würden somit die Oxidation beschleunigen und/oder eine stärkere Auswaschung der Oxidationsprodukte, also der in trockeneren Perioden ausgefällten und akkumulierten Salze, bedeuten.
- ▷ Die Ursache der Verschiebung des Ca/Mg-Verhältnisses läßt sich nicht klar eingrenzen. Offensichtlich wirken hier verschiedene Prozesse zusammen, die augenblicklich im einzelnen nicht geklärt werden können.

5.3.3 Vergleich der beiden Stollenwässer Rösche und Stollenmundloch

Da die Befahrung des Grubengebäudes nur sehr eingeschränkt im Bereich Virginiaschacht möglich ist, kann nicht im einzelnen geklärt werden, welche hydrochemischen Verhältnisse auf der Fließstrecke im BFS bis zum Stollenmundloch bestehen. Es kann deshalb nur ein

⁸ Ausbau als Meßstellenbündel ebenso wie B2(A,B,C), B4(A,B,C) und B8(A,B,C)

Vergleich der Stollenwässer im Bereich Virginia und am Stollenmundloch durchgeführt werden.

5.3.3.1 Redoxzustand

Die Redoxpotentiale im Stollenwasser auf Höhe des Schachtes Virginia und am Stollenmundloch sind relativ ähnlich. Wie Tabelle 5.14 zeigt, ist das Stollenwasser an beiden Punkten oxidierend (ca. 8 bis 9 mg/l O₂; 70 bis 77 % des möglichen Sauerstoffgehalts bei Sättigung).

Tab. 5.14: Vergleich der Redoxverhältnisse der Entnahmestellen Schacht Virginia und Mundloch des Burgfeyer Stollens

Entnahmestelle	Redoxpotential	pE-Wert	Sauerstoffgehalt
	mV	-	mg/l
Rösche Virginia	230 bis 300	4.0 bis 5.3	7.9 bis 8.8
Stollenmundloch	290 bis 340	5.1 bis 6.0	7.5 bis 8.5

Aufgrund der guten Wetterführung im Burgfeyer Stollen können über die gesamte Fließstrecke eine gute Sauerstoffzufuhr und deutlich oxidierende Verhältnisse erwartet werden. Die Eisen- und Mangangehalte sind dagegen an den beiden Entnahmepunkten unterschiedlich. Ursache sind die unterschiedlichen Zuflüsse aus dem Grubengebäude in den BFS stromabwärts des Schachtes Virginia.

5.3.3.2 Haptionen

Die Wasserbeschaffenheit im Stollen zeigt, daß die deutliche Zunahme der Mineralisation bis zum Stollenmundloch hauptsächlich auf dem Anstieg der Kalzium-, Magnesium- und Sulfatkonzentrationen beruht (Abb. 5.16). Es erfolgt typmäßig ein Übergang des Ca-Mg-HCO₃-Wassers im Bereich Virginiaschacht, das vorwiegend aus dem Westfeld stammt, zu einem Ca-Mg-SO₄-HCO₃-Wasser am Stollenmundloch.

Die höheren Konzentrationen am Mundloch resultieren möglicherweise z.T. auch aus dem Zustrom von höher mineralisiertem Wasser des oberen Buntsandsteins, hauptsächlich aber aus der Lösung der Reaktionsprodukte der Erzverwitterung in der Lagerstätte. Die Grundwässer des mittleren Buntsandsteins sind geringer mineralisiert als das Wasser im Stollen und wirken daher verdünnend.

Die maximalen Konzentrationen, die im Grubenbereich im Grundwasser beobachtet wurden, lagen bei rd. 420 mg/l Sulfat, rd. 125 mg/l Kalzium und rd. 108 mg/l Magnesium. Stellt man die anderen beobachteten, geringer mineralisierten Grundwässer in Rechnung, so müßte ein noch höher konzentriertes Wasser existieren, um die Konzentrationszunahme bis zum Stollenmundloch zu erklären. Dabei kann folgendes Konzept aufgestellt werden:

- ▷ Der Umsatz des Galenits zu Cerussit erfolgt hauptsächlich in der ungesättigten Zone bei Anwesenheit von Sauerstoff und CO₂, wie die starke Cerussitisierung der

hangenden Partien der Lagerstätte zeigt. Galenit kann aber auch im Grundwasser durch Nitrat oder Fe(III) oxidiert werden.

- ▷ Im Grubengebäude existieren nebeneinander Kompartimente, deren Wässer unterschiedliche Mineralisation aufweisen.
- ▷ In Bereichen mit schlechter Anbindung an den Burgfeyer Stollen (stagnierende Verhältnisse) oder mit besserer Durchlüftung werden in stärkerem Maße Reaktionsprodukte der Sulfidoxidation im Grundwasser angereichert.
- ▷ In Bereichen besserer hydraulischer Anbindung und schnellerem Grundwasserabstrom werden diese Reaktionsprodukte abgeführt und verdünnt.

Ein besonderes Augenmerk muß in Grubenwässern dem pH-Wert gelten. Bis zum Stollenmundloch ist eine leichte Absenkung des pH-Werts zu beobachten. Dies wird vermutlich durch den Zutritt von Grubenwässern mit pH-Werten kleiner 7.0 verursacht. Eine geringfügige Absenkung des pH-Werts erfolgt auch durch die Fällung von Eisen- und Manganhydroxiden.

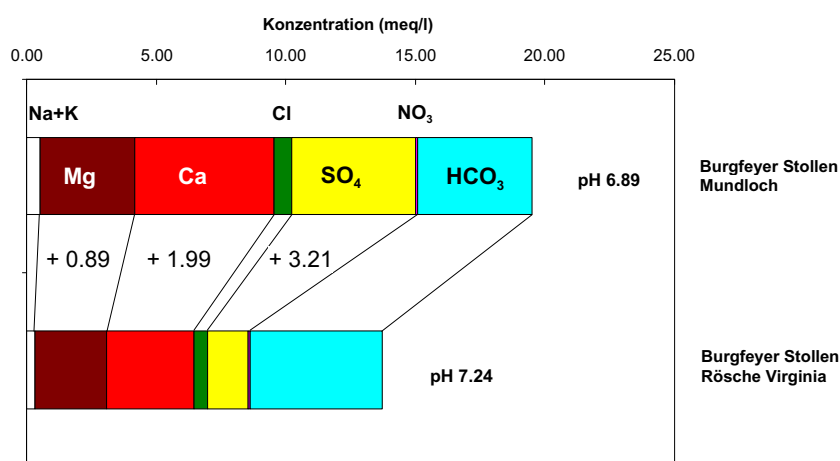


Abb. 5.16: Vergleich der Inhaltsstoffe des Wassers des Burgfeyer Stollens in der Rösche Virginia und am Stollenmundloch

5.3.3.3 Sättigungsindices und Ausfällungen im Stollen

Mit der Berechnung von Sättigungsindices (SI) können die Gleichgewichte von Wässern in Bezug auf Mineralphasen beurteilt werden (DVWK 1992; vgl. Anhang C.4.1). Sie lassen daher auch Aussagen über die chemische Entwicklung eines Wassers zu. In Tabelle 5.15 sind für die wesentlichen Mineralphasen die Sättigungsindices für die Proben der beiden Entnahmestellen des BFS vom 4.5.2000 aufgetragen.

Sie zeigen, daß fast alle Minerale untersättigt sind. Nur einige Eisenhydroxide, Phosphate und Karbonate liegen im Bereich des Sättigungsgleichgewichts oder sind übersättigt und

Tab. 5.15: Sättigungsindices der Wässer des Burgfeyer Stollens auf Höhe Virginiaschacht und am Mundloch

Phase	BFS Mundloch	Rösche Virginia	Zusammensetzung
Goethit	7.23	8.56	FeOOH
Fe(OH) _{2.7} Cl _{0.3}	6.22	7.43	Fe(OH) _{2.7} Cl _{0.3}
Maghemit	6.07	8.74	Fe ₂ O ₃
MnHPO ₄	1.92	0.79	MnHPO ₄
Eisenhydroxid / Ferrihydrit	1.34	2.67	Fe(OH) _{3(a)}
Rhodochrosit	0.52	-0.11	MnCO ₃
Fe ₃ (OH) ₈	0.04	3.51	Fe ₃ (OH) ₈
Strengit	-0.11	0.37	FePO ₄ ·2H ₂ O
Rhodochrosit(d)	-0.17	-0.79	MnCO ₃
Kalzit	-0.41	-0.15	CaCO ₃
ZnCO ₃ ·H ₂ O	-0.52	-0.23	ZnCO ₃ ·H ₂ O
Aragonit	-0.56	-0.31	CaCO ₃
O ₂ (g)	-0.79	-0.83	O ₂
Smithsonite	-0.92	-0.65	ZnCO ₃
Dolomit	-1.05	-0.47	CaMg(CO ₃) ₂
Siderit	-1.13	-0.66	FeCO ₃
Gips	-1.15	-1.77	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Magnesit	-1.18	-0.84	MgCO ₃
Otavit	-1.27	-1.49	CdCO ₃
Anhydrit	-1.41	-2.03	CaSO ₄
Siderit(d)(3)	-1.49	-1.01	FeCO ₃
CO ₂ (g)	-1.54	-1.85	CO ₂
Clpyromorphit	-1.65	-1.51	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Dolomit(d)	-1.66	-1.08	CaMg(CO ₃) ₂
Ni(OH) ₂	-1.78	-2.13	Ni(OH) ₂
Tenorit	-1.82	-3.20	CuO
Cerussit	-2.03	-1.72	PbCO ₃
ZnO(a)	-2.34	-1.72	ZnO
Malachit	-2.46	-5.50	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃

zeigen damit die Tendenz zur Fällung an.

Quantitativ wichtig ist vor allem das amorphe Eisenhydroxid Fe(OH)_{3(a)} (Ferrihydrit), das in diesem oxidierten, relativ pH-neutralen Milieu die löslichkeitsbegrenzende Phase für Eisen darstellt und dessen Sättigungsindices⁹ zum Stollenmundloch hin leicht abnehmen, was an der leichten pH-Wert-Verschiebung liegt.

Der höher kristalline Goethit fällt i.d.R. nicht als erstes aus der Lösung aus, sondern bildet sich durch Umkristallisation aus amorphen Eisenphasen. Die aus anderen Grubenwässern

⁹ BERGMANN (1999) diskutiert die in der Literatur etwas unterschiedlich angegebenen Gleichgewichtskonstanten für amorphe Eisenphasen. Für die eigenen Berechnungen wurden die Konstanten der Wateq4F-Datenbank aus PHREEQC-2 verwendet.

bekannten Jarosit- oder Schwertmannitpräzipitate¹⁰ sind bisher in der Literatur nur bei niedrigen pH-Werten und hohen Sulfatkonzentrationen (acid-mine-drainage) beobachtet worden. BINGHAM et al. (1992) gibt die auf Abbildung 5.17 dargestellte pH-abhängige Verteilung verschiedener Eisenpräzipitate in Grubenwässern an. Die Phosphate des Eisens und Mangans sind mengenmäßig eher zweitrangig. Phosphate können aber auch mit Schwermetallen schwer lösliche Verbindungen eingehen und begrenzende Festphasen für deren gelöste Konzentrationen darstellen.

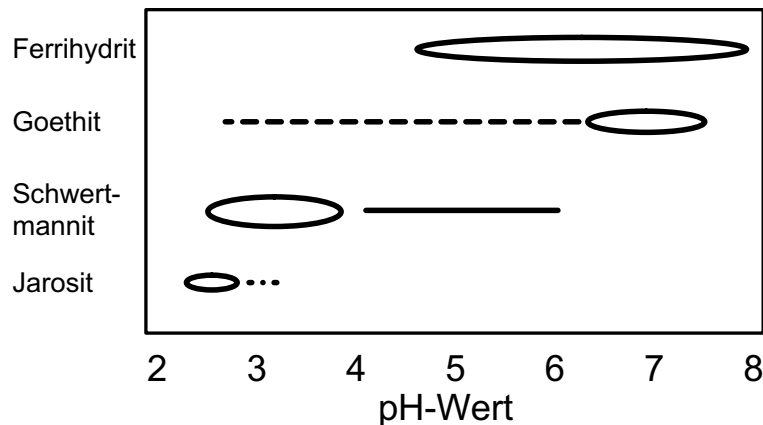


Abb. 5.17: Eisenpräzipitate in Abhängigkeit des pH-Werts

Der $p\text{CO}_2$ lag am 4.5.2000 im Wasser des Stollens bei $10^{-1.54}$ am Mundloch und $10^{-1.85}$ im Bereich Virginia. Die Herkunft eines Teils des Wassers aus der Sötenicher Mulde und dem karbonatischen oberen Buntsandstein deutet sich in der Rösche auf Höhe Virginiaschacht durch das annähernd erreichte Gleichgewicht mit Kalzit an. Die Gesamtheit der Proben des Stollenwassers im Bereich Virginia zeigt für Kalzit Sättigungsindices von -0.23 bis -0.03.

Weiter stromabwärts geht der pH-Wert zurück, das Karbonatgleichgewicht verschiebt sich, die Konzentration des freien CO_2 steigt an. Am Stollenmundloch ist Kalzit daher stärker untersättigt, obwohl die Kalziumkonzentration zunimmt und Entgasungsverluste des CO_2 auftreten können. In den anderen Proben des Mundlochwassers zeigt der Kalzit bei einem $\log(p\text{CO}_2)$ von -1.55 bis -1.10 Sättigungsindices zwischen -0.49 und -0.05. Er ist daher ebenso wie der noch stärker untersättigte Dolomit als Präzipitat im Stollen eher nicht zu erwarten.

Das Mangankarbonat Rhodochrosit zeigt vor allem am Stollenmundloch eine leichte Übersättigung für die geordnete, kristalline Varietät. Der schlechter geregelte Rhodochrosit (Rhodochrosit(d)) liegt dagegen mit SI -0.17 fast im Gleichgewicht.

Die Manganhydroxide sind nach den thermodynamischen Berechnungen im Wasser des Stollens alle untersättigt, ebenso wie die in der Lagerstätte als Sekundärminerale beschrie-

¹⁰ Schwertmannit: $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ Jarosit: $(\text{K},\text{Na},\text{H})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

benen Festphasen Cerussit, Cl-Pyromorphit, Malachit und Azurit. Gleiches gilt für Siderit und Gips.

Um die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen bezüglich der Ausfällung der Minerale zu überprüfen, wurden mineralogische und geochemische Untersuchungen an den Stollensedimenten durchgeführt. An den Wänden und am Boden des Stollens treten unverfestigte weiche Krusten und Beläge auf, die hauptsächlich aus Fe/Mn-Oxyhydroxiden mit kryptokristalliner und röntgenamorpher Ausbildung (vor allem die Fe-Hydroxide) und etwas SiO₂ bestehen. Das Mangan ähnelt im frischen Zustand im Röntgendiffraktogramm einem sogenannten 'Wad', also einem weichen frischen Manganhydroxid (Abb. 5.18). Nach Trocknung der Proben bei höheren Temperaturen (100 °C) erfolgte eine Umkristallisation zu einem dem Todorokit oder dem Birnessit ähnlichen Mineral.

In Tabelle 5.16 und in Anlage 2 sind die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analysen der Krusten aufgeführt. Sie bestehen aus

- ca. 80 % Eisen- und Mangan-Oxyhydroxiden
- 3 bis 5 % SiO₂ (amorphe Kieselsäure)
- einigen Prozenten CaO, MgO, Na₂O, K₂O und P sowie Schwefelverbindungen
- rd. 13 bis 15 % Schwermetallen (Abschnitt 8)

Die Proben der Röschenkrusten auf Höhe Virginia weisen im Vergleich zu den Mundlochkrusten etwas mehr Natrium, aber weniger Mangan, Kalzium und Magnesium, anorganischen Kohlenstoff (TIC) und organischen Kohlenstoff (TOC) auf. Der Schwefelgehalt liegt am Mundloch rd. 3 bis 4 mal höher als am Virginiaschacht (Tab. 5.16), was mit der Zunahme der Sulfatkonzentration im Wasser des Stollens bis zum Mundloch zusammenhängt.

Tab. 5.16: Geochemische Zusammensetzung der Krusten im Burgfeyer Stollen

	Stollenmundloch	Bereich Virginia
	%	%
Fe ₂ O ₃	28.9 bis 32.7	31.6 bis 33.7
MnO	32.0 bis 36.8	24.0 bis 24.3
CaO	3.0 bis 3.4	rd. 1.9
MgO	0.45 bis 0.54	0.35 bis 0.44
Na ₂ O	1.8 bis 2.0	rd. 3.8
TIC	0.035 bis 0.036	0.014 bis 0.016
TOC	0.55 bis 0.56	0.11 bis 0.14
S	0.215 bis 0.259	0.060 bis 0.080
SiO ₂	2.9 bis 4.9	3.5 bis 3.7

Die vergleichende Betrachtung der Sättigungsindices der Wässer im Stollen und der Zusammensetzung weichen Krusten am Stollenmundloch und am Schacht Virginia zeigt, daß nur einige der thermodynamisch übersättigten Festphasen auch mineralogisch im Sediment nachgewiesen werden konnten.

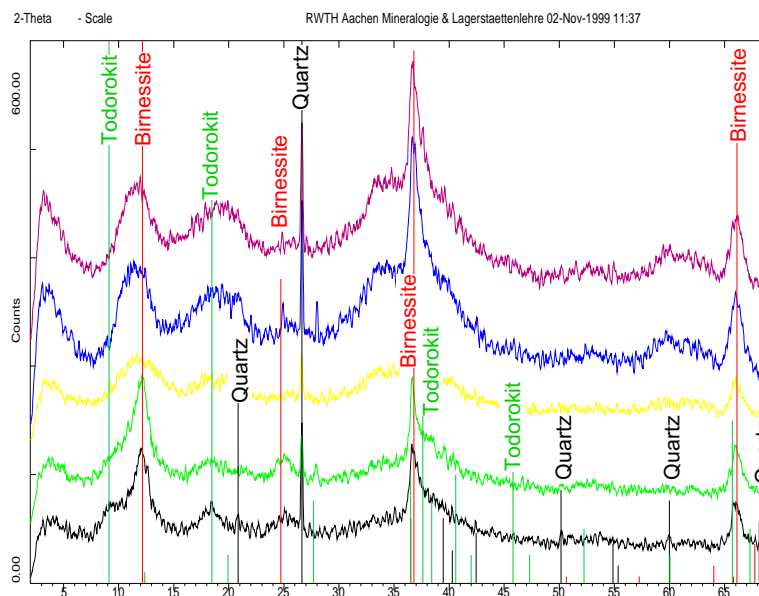


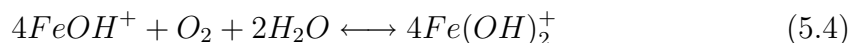
Abb. 5.18: Röntgenbeugungsdiagramme von weichen Krusten im Burgfeyer Stollen

Die Präsenz von Manganfestphasen in der Rösche widerspricht auf den ersten Blick den thermodynamischen Berechnungen auf der Basis der vor Ort mit der Elektrode gemessenen E_H -Werte, da nach den Sättigungsindices die meisten Manganphasen untersättigt sind. Ausnahmen bilden nur $MnHPO_4$ und Rhodochrosit ($MnCO_3$). Rhodochrosit wurde in den Krusten nicht in signifikanten Mengen nachgewiesen; er hätte auch schon bei kleineren Anteilen im Röntgenbeugungsdiagramm aufscheinen müssen. Es ist aber möglich, daß Rhodochrosit nicht auftritt, weil seine Fällung kinetisch verzögert ist und die Manganhydroxide löslichkeitsbegrenzend wirken. STERNBECK (1997) konnte zeigen, daß bei gleicher Übersättigung die Fällung von Rhodochrosit 4000 bis 5000 mal langsamer verläuft als die von Kalzit.

Für die Ausfällung der Manganhydroxide im Stollen und am Mundloch können zwei Hypothesen aufgestellt werden:

1. Die Redoxpotentiale liegen im Stollenwasser etwas höher als durch die Elektrode angezeigt. Im Grundwasser treten aber unter normalen Umständen selbst bei Sauerstoffsättigung nie die rechnerisch möglichen hohen pE-Werte auf (KÖLLING 1986). In gut durchmischten, oxidierten Oberflächengewässern können aber etwas höhere Redoxpotentiale (> 400 mV) auftreten. Dies würde bei den Berechnungen zu einer Übersättigung einiger Manganhydroxide führen. Die Fällung von Manganhydroxiden ist aber ein sehr langsamer kinetischer Prozeß.

2. Die Bildung der kryptokristallinen Manganphasen erfolgt durch kopräzipitatorische Fällung, z.B. mit katalytisch wirkenden Eisenhydroxidoberflächen und unter Beteiligung von Mikroorganismen (MORGAN 1967; SUNG & MORGAN 1981; HEM 1977; DVWK 1996; SIGG & STUMM 1996). Dabei sind Oberflächenphänomene an den Eisen- und Manganoxiden für die Löslichkeit steuernd, weniger die thermodynamisch berechneten Sättigungswerte. MATTHESS (1990) beschreibt als Katalysatoren gemischtwertige Manganoxide (Mn_3O_4 und $MnOOH$), die disproportionieren und dadurch die Elektronen-Transfer-Reaktionen erleichtern. HEM (1977) berichtet von einer deutlichen Beschleunigung der Manganoxidation durch katalytisch wirkende Eisenhydroxidoberflächen. Er gibt folgenden Prozess an:



Die in den Krusten vorliegenden deutlichen Mengen an Metallen, vor allem Zink, Nickel und Kobalt (Abschnitt 8.4) treten nicht als eigenständige Mineralphasen auf, sondern sind in die Fe/Mn-Präzipitate kopräzipitatorisch oder sorptiv eingebaut (HEM 1975, 1977, 1978; DVWK 1996, 1998; BRUNO et al. 1998; BURNS 1976; SIMMS 2000; SINGH & SUBRAMANIA 1984; JENNE 1998; ALLAN et al. 1993).

5.4 Deponieeinfluß im Grund- und Grubenwasser

Das Deponiesickerwasser der Zentralen Mülldeponie Mechernich (ZMM) wird hauptsächlich über Sickerwasserschächte abgeführt und aufbereitet. Eine kleine Menge trat ab 1996 unter Tage im Bereich der Rothkaulstrecke an einer Leckagestelle aus, wird aber inzwischen gefaßt und abgeführt. Nach Analysen verschiedener Labors zeichnet sich dieses für eine Grundwasserkontamination maßgebliche Sickerwasser neben den organischen Inhaltsstoffen und einer hohen Leitfähigkeit vor allem durch sehr hohe Konzentrationen an Chlorid, Kalium, Natrium, Ammonium und TOC aus (Tab. 5.17).

Die Auswirkung der Deponie auf das Grundwasser ist bisher gering. Aus den für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stehenden GwAnalysen geht hervor, daß nur die Meßstelle B7C geringfügig durch Deponiesickerwasser beeinflusst ist. Die Konzentrationserhöhung betrifft in dieser Meßstelle speziell die Leitparameter Natrium, Kalium, Chlorid, Ammonium, TOC und Bor. Obwohl die organisch-geochemische Untersuchung der Deponiesickerwässer nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, soll kurz auf die verschiedenen Substanzen eingegangen werden. Detaillierte Darstellungen dazu finden sich GÖBBELS (1997), SCHWARZBAUER et al. (2001) und BRINKER (1999).

Im Leckagewasser im Bereich der Rothkaulstrecke liegen hohe Konzentrationen an organischen Verbindungen vor, wie der Summenparameter TOC zeigt (Tab. 5.17). Trotzdem sind keine erhöhten Konzentrationen an hochtoxischen Schadstoffen festgestellt worden.

Tab. 5.17: Chemische Beschaffenheit des Deponiesickerwassers im Bereich der Rothkaulstrecke

Datum		12.8.1996	12.8.1996	31.10.1996
Labor		CLUA Aachen	Inst. Fresenius	STUA Aachen
el. Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	25500	21900	22000
pH	-	8.4	8.7	8.5
Chlorid	mg/l	4001	3100	3330
Natrium	mg/l	3720	n.b.	3010
Kalium	mg/l	2050	n.b.	1690
Ammonium	mg/l	1404	700	1120
Bor	mg/l	14.8	n.b.	12.9
TOC	mg/l	1480	1900	911
AOX	mg/l	3.38	1.1	n.b.

n.b. nicht bestimmt

Die Gehalte der untersuchten Stoffe

- halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)
- aromatische und polycyclische Kohlenwasserstoffe (BTEX,PAK), Cyanide
- Pflanzenschutzmittel (PSM)
- Phenole, KW_{ges}

liegen unterhalb der Nachweisgrenzen oder sind nur in geringen Spuren nachweisbar. Nach SCHWARZBAUER et al. (2000) und GÖBBELS (1997) handelt es sich bei den organischen Substanzen, die die hohen TOC-Werte verursachen, um unterschiedliche z.T. hochmolekulare organische Verbindungen und Abbauprodukte der Inhaltsstoffe des Mülls. Diese Verbindungen unterliegen im Sickerwasser bereits einer Degradation im reduzierenden Milieu. Im austretenden Leckagewasser werden sie in der ungesättigten Zone bis zum Erreichen des Grundwassers noch weiter abgebaut und oxidiert. Auf dem Fließweg im Grundwasser bewirken neben den Abbauprozessen (SCHWARZBAUER et al. 2000) auch Verdünnung und Sorption eine weitere Verringerung der Konzentration.

Der Einfluß einer Deponie auf das Grundwasser im Abstrom kann über die Bestimmung von persistenten organischen Biomarkern im Sickerwasser und Grundwasser bewertet werden. Anhand bestimmter Muster der Tracerkomponenten ist die Zuordnung einer Kontamination zu einem Verursacher möglich (ERTEL et al. 1999; ERTEL & HORN 1998). Für den Nachweis sind nur geringe Spurenkonzentrationen notwendig (SCHWARZBAUER et al. 2001; CASTILLO & BARCELO 2001; ALBAIGES et al. 1986; AMIRBAHAM et al. 1998).

Im Bereich der Deponie Mechernich wurden neben dem Deponiesickerwasser über und unter Tage auch Grundwassermeßstellen und der Auslauf des Burgfeyer Stollens untersucht (SCHWARZBAUER et al. 2000; GÖBBELS & PÜTTMANN 1997). SCHWARZBAUER

et al. (2000) konnten eine Reihe von geeigneten deponiespezifischen Biomarkern in den Grundwässern und am Stollenmundloch bestimmen. In Tabelle 5.18 sind die vorliegenden Analysen des Leckagewassers der Rothkaulstrecke, des Grundwassers der Meßstelle B7C und des Stollenwassers am Mundloch aufgeführt¹¹.

Tab. 5.18: Konzentrationen organischer Biomarker im Grundwasser, Stollenwasser und im Leckagewasser unter Tage

Substanz	Burgfeyer Stollen Mundloch	GwMeßstelle B7C	Leckagewasser Rothkaulstrecke
	ng/l	ng/l	µg/l
Ibuprofen	14	12	90
Mecoprop	80	29	400
2,4-Dichlorbenzoesäure	18	-	170
Clofibrinsäure	72	17	370
Anteil an Leckagewasser	ca. 0.02 %	ca. 0.01 %	

Nachweisgrenzen generell < 5ng

Aus den Werten in obiger Tabelle ergibt sich eine sehr geringe Zumischung von weniger als 0.1 % Deponiesickerwasser am Auslauf des Stollens. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten für die anorganischen Wasserinhaltsstoffe. Auffällig sind die im Vergleich mit dem Stollen geringeren Biomarker-Konzentrationen in der Meßstelle B7C. Hier wären aufgrund der etwas höheren Gehalte der deponiespezifischen Leitparameter Ammonium, Bor und TOC und Chlorid eigentlich auch etwas höhere Anteile an Biomarkern zu erwarten gewesen. Möglicherweise erfolgt hier aber ein stärkerer Abbau, was in weiteren Untersuchungen geklärt werden soll.

Insgesamt sind die Resultate dieser ersten Untersuchungen aufgrund der relativ geringen Konzentrationen und der nicht zeitgleichen Beprobung der Meßstelle und des Stollens vorerst nur qualitativ zu bewerten.

5.5 Sulfataustrag durch den Burgfeyer Stollen seit 1925

Ein Hauptpunkt bei der hydrogeochemischen Untersuchung des Mechernicher Erzreviers ist die Sulfidverwitterung und der daraus resultierende Sulfataustrag. Die Betrachtung des Austrags über die Zeit läßt Aussagen zur Intensität der Verwitterungsreaktionen und der steuernden Randbedingungen zu.

Im Bereich der Vererzung sind nach den Ergebnissen der Röntgenbeugungsuntersuchungen sowie nach KEDDEINIS (1967) und Herrn Dr. Germann¹² keine wesentlichen Mengen an Sulfatmineralen wie Gips oder Anglesit (PbSO_4) bekannt, so daß das Sulfat im Grund- und Grubenwasser hauptsächlich aus der rezenten Verwitterung und nicht aus der Lösung

¹¹ Daten aus laufenden Untersuchungen. Mitgeteilt von Frau Dipl.-Geol. S. Heim (Lehrstuhl der Geologie, Geochemie und der Lagerstätten des Erdöls und der Kohle der RWTH Aachen).

¹² freundl. mündliche Mitteilung

von anderen Sulfatmineralen resultiert.

Im folgenden soll eine durchschnittliche, integrale Rate der Sulfidoxidation für den gesamten Erzbereich des Ostfeldes ermittelt werden. Dazu muß die Ganglinie des Schwefelaustrags zugrunde gelegt werden.

5.5.1 Berechnung der aktuellen Sulfatfracht

Betrachtet man den Zeitraum von 1984 bis 2000, so ergibt sich für die Sulfatkonzentration am Stollenmundloch ein mittlerer Wert von rd. 230 mg/l. Für die austretende Wassermenge wird ein durchschnittlicher Wert von etwa 300 l/s angesetzt.

Unter Berücksichtigung des Wassers aus dem Westfeld (Rösche Virginia) und einem Zulauf aus dem Buntsandstein ergibt sich folgendes Bild:

Sulfatfracht

Stollen	300 l/s * 230 mg/l	= 69 g/s
Westfeld	180 l/s * 75 mg/l	= 13.5 g/s
oberer Buntsandstein	30 l/s * 90 bis 100 mg/l	= 2.7 bis 3 g/s
mittlerer Buntsandstein	70 l/s * 20 mg/l	= 1.4 g/s.

Die Gesamtfracht aus der Erzverwitterung ist somit $69 - 13.5 - 2.7 (3) - 1.4 = \mathbf{51.4 (51.1)}$ g/s.

Bezogen auf den Zeitraum von 16 Jahren ergeben sich

- ▷ rund 25800 t SO₄
- ▷ rund 8600 t S
- ▷ rund 66300 t PbS
- ▷ rund 57500 t Pb
- ▷ 3.8 Mio t verwittertes Erz (bei 1.5 Gew.% Blei im Erz)

Bezogen auf den Zeitraum von 1925 bis 2000 ergäben sich rd. 18 Mio t verwittertes Erz, wenn man vom heutigen Austrag ausgeht.

5.5.2 Berechnung der Sulfatfracht aus der Ganglinie der Gesamthärte

Da nur vereinzelt Angaben zur Sulfatkonzentration vorliegen, muß für eine Abschätzung des Schwefelaustrags eine Beziehung zwischen vorhandenen kontinuierlich gemessenen wasserchemischen Daten und dem Sulfatgehalt hergestellt werden.

Dafür geeignet ist die Gesamthärte (GH), die als einziger Parameter über einen langen Zeitraum gemessen wurde (Abb. 5.19).

Es wurden folgende Ansätze gewählt:

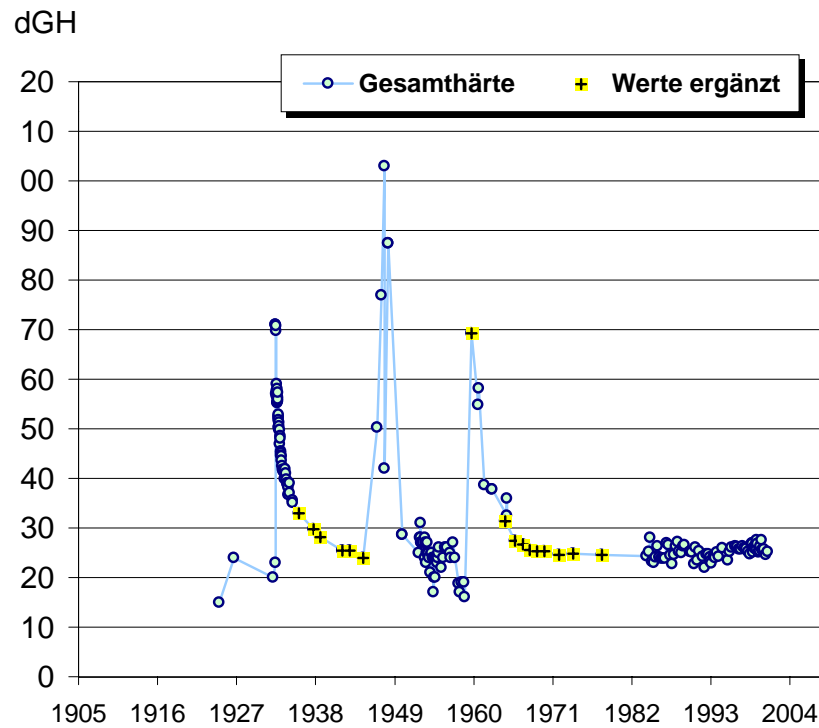
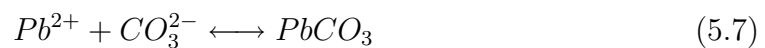
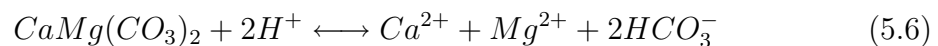
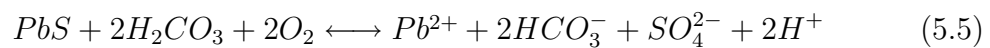


Abb. 5.19: Ganglinie der Gesamthärte von 1925 bis 2000

- ▷ Die Erhöhung der GH während des Bergbaubetriebes, vor allem bei den Flutungseignissen, steht genetisch in Zusammenhang mit der Verwitterung der Erze. Für Bleiglanz kann folgende Reaktion ablaufen:



- ▷ Da jedoch in gewissem Umfang auch Sphalerit, Chalkopyrit, Bravoit und Pyrit/Markasit in der Vererzung auftreten und Kationenaustauschvorgänge die Konzentrationen verändern können, wurden die Meßwerte von GH und Sulfat aus den wenigen ausführlichen Analysen korreliert (Abb. 5.20).
- ▷ Da die Korrelation nicht besonders gut ist, wurden zwei den Extremen entsprechende Geradengleichungen ermittelt, die den Wertebereich aufspannen.

$$\text{Gleichung1: } SO4_{\text{ber}} = 26.40 * GH - 422.60 \quad (\text{mg/l})$$

$$\text{Gleichung2: } SO4_{\text{ber}} = 15.74 * GH - 182.02 \quad (\text{mg/l})$$

- ▷ Ergänzt man die fehlenden Werte der Ganglinie der GH sinnvoll (Abb. 5.19), so lassen sich gemäß den obigen Gleichungen zwei Sulfatganglinien berechnen.

Die Unterschiede beider Sulfatganglinien werden vor allem im Bereich der drei Maxima deutlich (Abb. 5.21). Für die weiteren Berechnungen wurde die Gleichung 2 verwendet, da sie die bekannten Sulfatmeßwerte etwas besser wiedergibt.

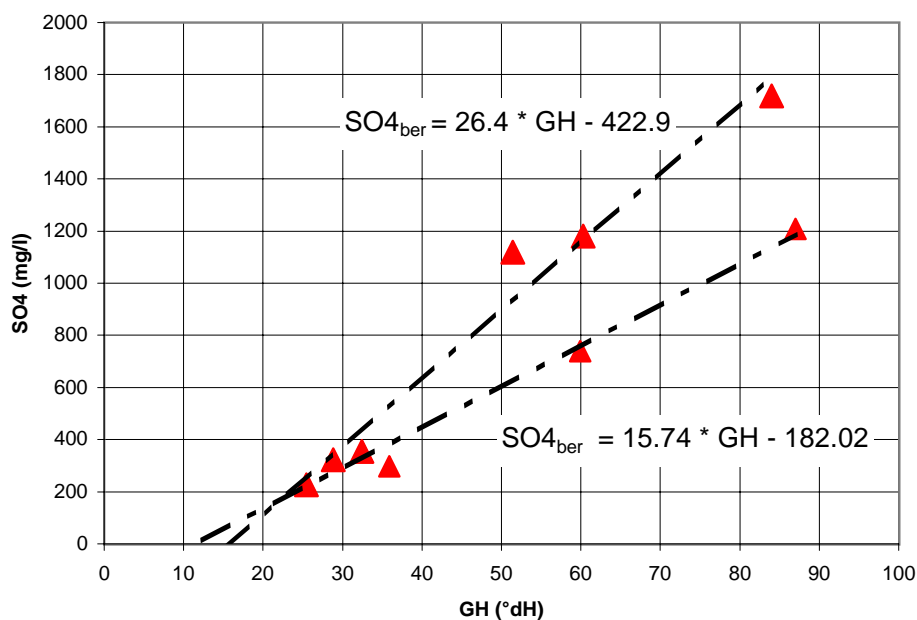


Abb. 5.20: Korrelation der Gesamthärten und Sulfatkonzentrationen von Analysen aus früherer Zeit

Berücksichtigt man auch die Sulfatwerte aus den neueren Analysen zwischen 1984 und 2000 und zieht man die Zuträge aus dem Westfeld und aus dem Buntsandstein ab, kann das Integral der Kurve einen Schätzwert für den Sulfataustrag der letzten 75 Jahre liefern. Im Vergleich zur Extrapolation der heutigen Situation ergibt sich für 75 Jahre folgendes Ergebnis:

⇒ Extrapolation der Situation 1984 - 2000

Austrag: Schwefel 40500 t
Verwittertes Erz : 18 Mio t

⇒ Korrelation mit GH, Integration der berechneten Ganglinie

Austrag: Schwefel 63280.2 t
Verwittertes Erz : 30.5 Mio t

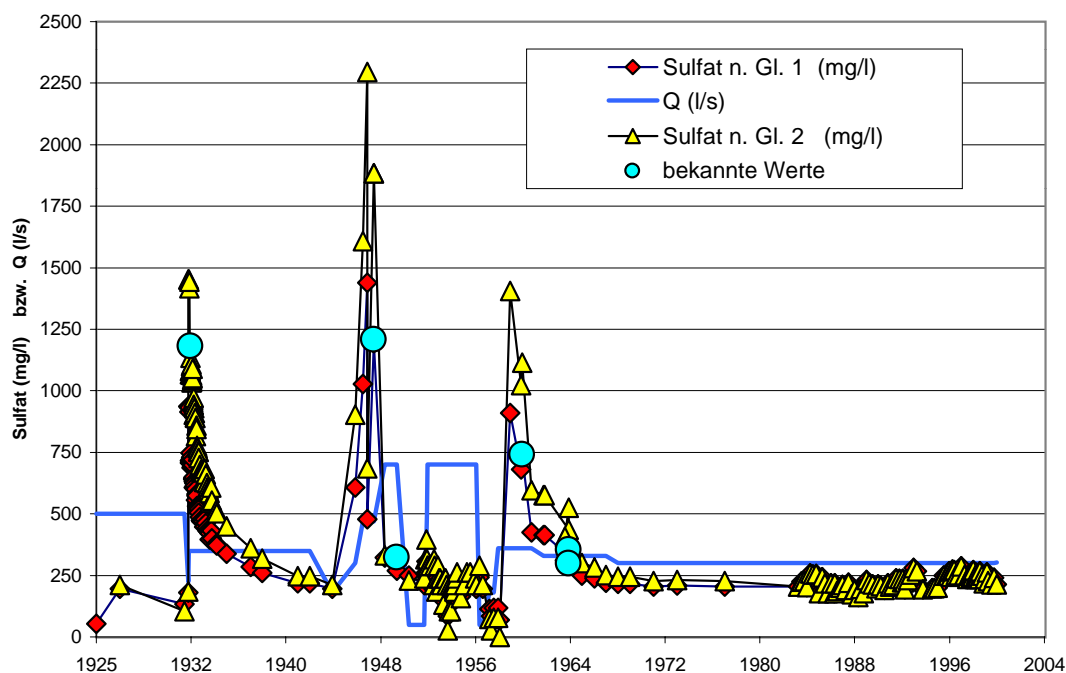


Abb. 5.21: Aus der Gesamthärte berechnete Sulfatanglinie von 1925 bis 2000 und Wassermenge am Stollenmundloch

Die rezente Schwefelausbringung durch den Burgfeyer Stollen ergibt 0.24 Mio t verwittertes Erz pro Jahr. Das hieße, die Vorräte von ca. 40 Mio t im Ostfeld wären bei gleichbleibendem Austrag und unter Vernachlässigung der Sulfatproduktion der anderen Erzminerale in ca. 166 Jahren vollständig oxidiert bzw. cerussitisiert.

Bezieht man die beiden obigen Ergebnisse auf die im Abschnitt 3.1 angegebenen Fördermengen, so ergäbe sich, daß im Zeitraum zwischen 1937 und 1957 die Menge des verwitterten Erzes (4.8 bis 8.1 Mio t) im Vergleich mit der Roherzförderung (rd. 18 Mio t) ca. 26 bis 43 % ausmacht. Dieser Wert ist unwahrscheinlich; denn dann wäre im Vergleich zur Förderung die durchschnittliche Rate der Verwitterung zu hoch.

Da allerdings ein Teil des Bleigehalts (25 bis 30 % der Förderung) aus technischen Gründen nicht ausgebracht werden konnte und auch mit dem Einspülen der Aufbereitungsrückstände in die alten Tagebaue und dem Aufhalten von Flotationssanden wieder Sulfat durch Sickerwasser in den Untergrund gelangt ist, ist mit einem gewissen Rücklauf des Schwefels zu rechnen. Außerdem wurde bei der Aufbereitung Na_2S als Flotationsmittel eingesetzt und damit eine zusätzliche, unbekannte Menge Schwefel eingetragen.

Die rezente Oxidationsrate, die sich aus dem Sulfataustrag für den Vererzungsbereich im Ostfeld ergibt, liegt bei 0.55 bis 0.6 mol/s Galenit.

6. ISOTOPENGEHALTE UND DATIERUNGSTRACER

Isotopenphysikalische und Spurengas-Methoden dienen in vorliegender Untersuchung zur

- Charakterisierung der geochemischen Milieus im Buntsandstein und im Bereich der Vererzung und
- Bestimmung der Verweilzeiten des Grundwassers bzw. der Umsatzraten.

Daneben können Veränderungen der chemischen Beschaffenheit des Wassers durch deponebürtige Stoffe nachgewiesen werden.

Isotope sind Atomarten des selben Elements, die aufgrund unterschiedlicher Anzahl von Neutronen unterschiedliche Atomgewichte aufweisen. Sie können durch natürliche oder künstliche Prozesse erzeugt werden. Für hydro(geo)logische Untersuchungen kommen eine Reihe von Isotopen zum Einsatz, die man folgendermaßen unterscheiden kann:

Bestandteil des Wassermoleküls	↔	Bestandteil eines Wasserinhaltsstoffes
radioaktiv	↔	stabil

Zur Datierung werden neben den Isotopen auch anthropogene Spurengase wie Fluorchlorkohlenstoffe eingesetzt.

Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über einige wichtige Umweltisotope und Datierungstracer. Zur Altersbestimmung nutzbare Stoffe sind unterstrichen. In vorliegender Arbeit wurden folgende Isotope und Datierungstracer untersucht:

- ▷ Isotope des Wassers: Tritium (^3H), Deuterium (^2H) und Sauerstoff-18 (^{18}O)
- ▷ Fluorchlorkohlenstoffe: F11, F12, F113
- ▷ stabile Isotope: Kohlenstoff-13 (^{13}C), Schwefel-34 (^{34}S), Stickstoff-15 (^{15}N)

6.1 Deuterium und Sauerstoff-18

Die Grundlagen der Anwendung der Umweltisotope Deuterium und Sauerstoff-18 sind im Anhang E behandelt.

Tab. 6.1: Übersicht über einige hydrologisch wichtige Isotope und Datierungstracer

	Bestandteil des Wassermoleküls	Bestandteil eines Wasserinhaltsstoffes	im Grundwasser gelöste Gase
radioaktiv	<u>^3H</u>	<u>^{14}C</u> , <u>^{36}Cl</u>	<u>^{85}Kr</u> , <u>^{39}Ar</u>
stabil	<u>^2H</u> , <u>^{18}O</u>	^{34}S , ^{15}N , ^{13}C	^3He , F11 , F12 , F113

Insgesamt wurden an 29 Proben aus dem Arbeitsgebiet Bestimmungen der Gehalte von Deuterium und Sauerstoff-18 durchgeführt (Anlage 4). Die Messungen wurden bei der Firma Hydroisotop GmbH in Schweitenkirchen durchgeführt¹.

Alle analysierten Grundwässer (Abb. 6.1) liegen - trotz einer gewissen Streuung - im Bereich der Niederschlagsgeraden (MWL) nach CRAIG (1961) (Anhang Gl. E.8). Die Abweichungen sind relativ gering. Die Werte reichen von

$$\begin{aligned} -9.08 &< \delta^{18}\text{O} < -8.16 \\ -62.20 &< \delta^2\text{H} < -55.80. \end{aligned}$$

Die Isotopensignaturen sind weitgehend deckungsgleich mit denen von Grundwässern meteorischen Ursprungs im Buntsandstein und Muschelkalk am Westrand der Triasbucht bei Nideggen (LANGGUTH & MAIR 2001) und im Bereich des Mehlenbachtals (TRESKATIS 1993). Sie haben während der Aquiferpassage keine wesentlichen Veränderungen erfahren und weisen einen Deuterium-Exzess von +7.64 bis +10.82 ‰ auf.

TRESKATIS (1993) stellte anhand einer großen Anzahl von Messungen einen signifikanten Unterschied der mittleren Deuteriumsignaturen bis zu 5 ‰ zwischen oberem und mittlerem Buntsandstein fest. Im eigenen Arbeitsgebiet konnte dies anhand von 13 Einzelproben nicht festgestellt werden. Obwohl die Proben des Grundwassers im oberen Buntsandstein in der Gesamtheit etwas leichtere Signaturen aufweisen, ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Zirkulationssystemen feststellbar.

Einige Proben weisen im Vergleich mit der Gesamtheit leicht abweichende Werte auf. Sie liegen etwas unterhalb der MWL (B6B-C, Rolle W, Rösche, Rolle E, Pumpenkammer). Dies kann durch Verdunstungseffekte (vgl. Anhang E) erklärt werden.

Eine Reihe von Proben zeigt allerdings etwas größere Abweichungen. Dies sind

- Meßstelle 20352

Dieses relativ junge Grundwasser stammt aus dem mittleren Buntsandstein in der

¹ Für die Einführung in Methodik und Durchführung der Analytik einerseits und Unterstützung bei der Auswertung andererseits danke ich Herrn Dr. Lorenz Eichinger und seinen Mitarbeitern.

Nähe des Austrichbereiches bei Voißel. Der Meßwert liegt auf Abbildung 6.1 im Bereich der MWL, ist aber etwas in Richtung einer leichteren Isotopensignatur verschoben. Die Probe könnte daher einen größeren Anteil von Wasser aus Winterniederschlägen aufweisen. Es ist aber auch ein Höheneffekt denkbar, da das Einzugsgebiet im Vergleich zu den anderen Proben rd. 100 m höher liegt. Die anderen Grundwässer aus dem mittleren Buntsandstein, wie z.B. 20353, müßten dann aber auch leichtere Werte aufweisen, da sie, zumindest teilweise, auch westlich von Voißel infiltriert sein müssen. Dies ist nicht der Fall.

- Meßstelle B8B

Diese Meßstelle ist im oberen Buntsandstein verfiltert. Eine der beiden gemessenen Proben weist vergleichsweise schwere Isotopensignaturen auf (Anhang 4). Dies kann durch einen höheren Anteil an Sommerniederschlägen verursacht sein. Die Abweichung des Deuteriumwerts einer der beiden Proben kann durch geringfügige Verdunstung verursacht sein.

- Rolle W

Die Proben der Rolle W weichen z.T. ebenfalls zu etwas schwereren Isotopensignaturen ab. Diese Ergebnisse werden im folgenden im Zusammenhang mit dem Deponiesickerwasser diskutiert.

Auf Abbildung 6.1 sind alle Meßwerte und die analytische Genauigkeit eingetragen, um zu überprüfen, ob ein signifikantes Isotopenshifting durch Zumischung von anderen Grundwasserkomponenten oder Deponiesickerwasser verursacht sein kann.

Die Isotopensignatur des Deponiesickerwassers der ZMM zeigt deutliche Abweichungen von der MWL, eine Zumischung könnte deshalb erkannt werden (Abb. 6.2).

In einer Probe aus der Leckagestelle Rothkaul wurden folgende Werte bestimmt:

$$\triangleright \delta^2\text{H} \quad -8.90 \text{ ‰}$$

$$\triangleright \delta^{18}\text{O} \quad -7.38 \text{ ‰}$$

Das Deponiesickerwasser zeigt einen sehr hohen Deuterium-Exzess² (+50.14 ‰), ist also im Vergleich zu den Grundwässern isotopisch deutlich schwerer (Abb. 6.2). Dies wird durch biochemische und physikalische Prozesse im Deponiekörper verursacht, bei denen sich die schweren Isotope durch Fraktionierungsvorgänge anreichern.

Eine Zumischung von Deponiesickerwasser zum Grundwasser muß eine Verschiebung zu isotopisch schwereren Werten, insbesondere des Deuteriums, verursachen. Um sie zu erkennen, müßten die Abweichungen aber deutlich größer als die natürlich auftretende Schwankungsbreite sein. Ein Mischwasser müßte entlang der auf Abbildung 6.2 eingezeichneten Mischungslinie angeordnet sein.

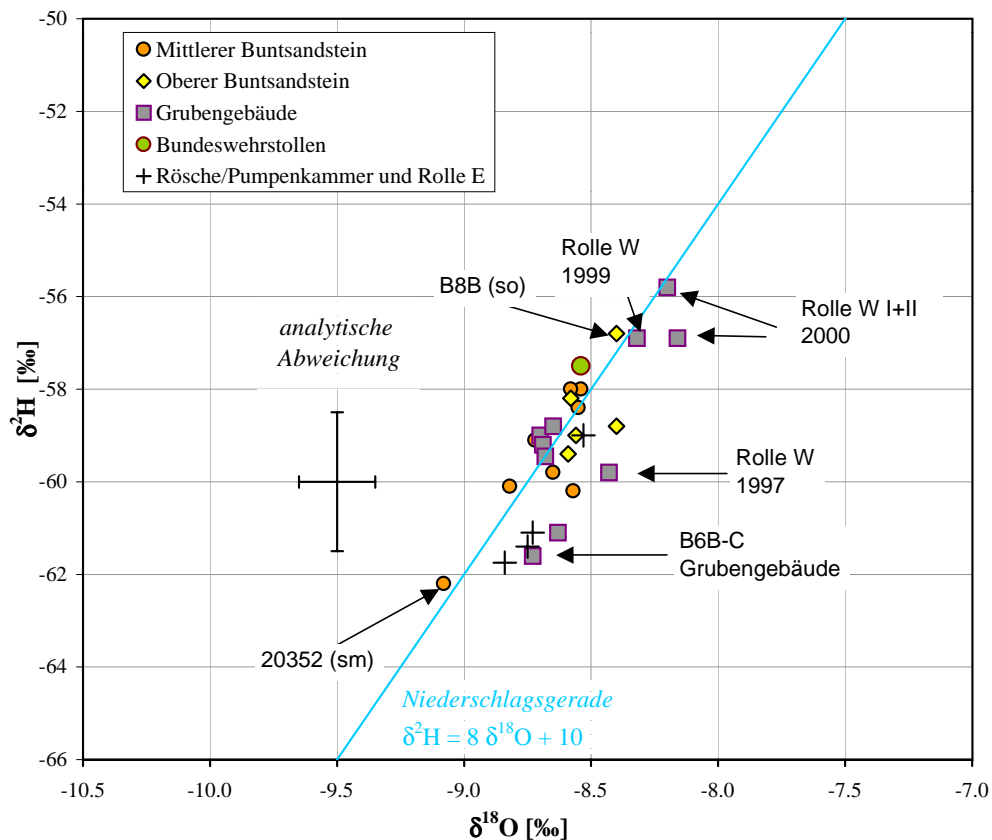


Abb. 6.1: Deuterium- und Sauerstoff-18-Isotopie der Grundwässer des Arbeitsgebietes

Unter Berücksichtigung der Meßfehlergrenzen lassen sich die aufgeführten isotopischen Veränderungen bei der Zumischung von 0 bis 10 % Deponiesickerwasser zu einem mittleren Grundwasser im Deponiebereich berechnen (Tabelle 6.2). Man erkennt, daß bei einer Zumischung bis 10 % die Abweichungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur nicht sehr groß sind. Der Deuteriumgehalt würde dagegen schon bei Zumischungen von 2 bis 5 % Deponiesickerwasser deutlich vom mittleren Wert der Grundwässer abweichen und kann somit als Tracer für eine Deponiekontamination genutzt werden.

Bei den Wässern im Bereich der Vererzung weisen nur einige Proben eine abweichende schwerere Isotopen-Signatur auf (Abb. 6.1). Die bei beiden Isotopen am stärksten abweichenden Proben stammen aus der Rolle W.

Die isotopisch schwersten Werte liegen bei -8.16‰ für $\delta^{18}\text{O}$ und -55.80‰ $\delta^2\text{H}$. Hier könnte auf den ersten Blick eine Zumischung von Deponiesickerwasser angenommen werden.

Würde die schwere Signatur aber von einer Deponiesickerwasserkontamination verursacht, so müßten sich die Werte in Richtung der Isotopensignatur des Deponiesickerwassers verändern.

² Der Deuterium-Exzess beschreibt die Abweichung von der MWL.

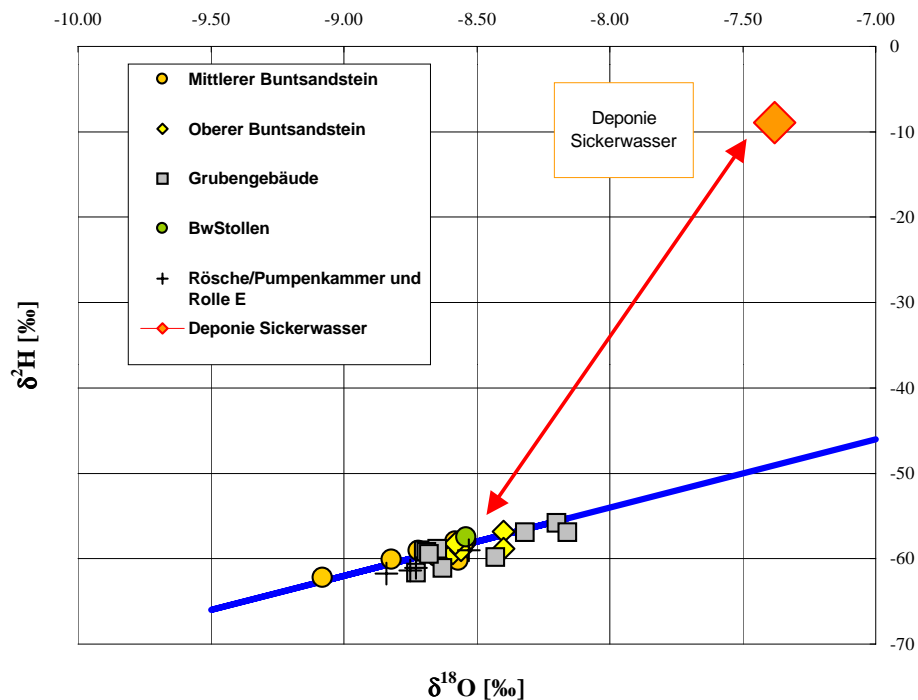


Abb. 6.2: Deuterium- und Sauerstoff-18-Isotopie des Deponiesickerwassers im Vergleich zur MWL und den Grundwässern in Mechernich

Bei einem $\delta^{18}\text{O}$ von -8.16 ‰ müßte der Deuterium-Wert bei rund -40 ‰ liegen. Das ist nicht der Fall (Abb. 6.2).

Die Abweichungen in den stabilen Isotopen der Rolle W folgen dem Verlauf der MWL. Sie könnten z.T. durch Evaporation unter Tage oder durch etwas größere Anteile an Sommerniederschlägen entstanden sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die stabilen Isotope des Wassers ein gutes Werkzeug zur Erkennung von Deponiekontaminationen darstellen. Für den Bereich der ZMM kann abgeleitet werden, daß sich im Grundwasser unterhalb der Deponie keine signifikante Veränderung der stabilen Isotope durch Deponiesickerwasser zeigt.

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Signaturen der Grundwässer passen sich in das aus dem Buntsandstein der Mechernicher Triasbucht bekannte Spektrum ein.

Eine Unterscheidung der einzelnen Zirkulationssysteme bzw. Zuträge zum Burgfeyer Stollen anhand der Signaturen des Deuteriums und des Sauerstoff-18, wie sie TRESKATIS (1993) vornehmen konnte, ist aufgrund der vorliegenden wenigen Daten nicht möglich.

Tab. 6.2: Deuterium- und Sauerstoff-18-Isotopie bei Zumischung von Deponiesickerwasser

Anteil an Dep.-Sickerwasser	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Bemerkung
%	‰	‰	
0	-8.63	-59.57	Mittelwert der GwMeßstellen
0	-8.48	-58.07	dito. inkl. Meßfehlergrenzen
2	-8.46	-57.08	
5	-8.43	-55.61	
10	-8.37	-53.15	
100	-7.38	-8.90	

analytische Genauigkeit des Labors $\delta^{18}\text{O} \pm 0.15 \text{ ‰}$ u. $\delta^2\text{H} \pm 1.50 \text{ ‰}$

6.2 Karbonatgleichgewichte und Kohlenstoff (^{13}C)

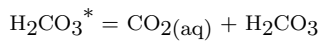
Die Gleichgewichtsreaktionen im Karbonatsystem spielen für die Kohlenstoffisotopie eine große Rolle. Deshalb soll hier zunächst eine kurze theoretische Erläuterung vorangestellt werden.

6.2.1 Theoretische Betrachtungen zum Karbonatsystem

Bei der Lösung von CO_2 im Wasser bilden sich durch Hydratisierung und Dissoziation verschiedene Karbonatspezies. Deren Anteile an der Gesamtmenge des gelösten anorganischen Karbonats (DIC) sind eine Funktion des pH-Wertes. Die entsprechenden Reaktionen und die dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tab. 6.3: Karbonatspezies und Gleichgewichtskonstanten für 25 °C. Nach APPELO & POSTMA (1993)

H_2O	\rightleftharpoons	$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-]$	$K_w = 10^{-14.0}$
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	H_2CO_3^*	$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / p\text{CO}_2$	$K_H = 10^{-1.5}$
H_2CO_3^*	\rightleftharpoons	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 = [\text{H}^+] * [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$	$K_1 = 10^{-6.3}$
HCO_3^-	\rightleftharpoons	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 = [\text{H}^+] * [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$	$K_2 = 10^{-10.3}$



Bei Kenntnis des pH-Wertes und des CO_2 -Partialdruckes ($p\text{CO}_2$) kann die Speziesverteilung berechnet werden (MATTHESS 1990). Ebenso kann aus der Alkalität und dem pH-Wert auf das gelöste CO_2 rückgerechnet werden. Bei pH-Werten < 8.3 beträgt der Anteil des CO_3^{2-} weniger als 1 % (APPELO & POSTMA 1993).

Die CO_2 -Gehalte können in der Bodenluft zwischen 0.5 und 7 % liegen. Landwirtschaftlich bearbeitete Böden weisen im Sommer die höchsten Konzentrationen auf, da zu dieser Zeit die biologische Aktivität sehr hoch ist. Der mittlere CO_2 -Partialdruck liegt im Bodengas zwischen $10^{-1.5}$ und $10^{-2.5}$ atm im Gegensatz zu rd. $10^{-3.5}$ in der Atmosphäre (APPELO & POSTMA 1993; SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).

Während der Grundwasserneubildung nimmt das Sickerwasser aus der Bodenluft CO_2 auf. Die Konzentration ist abhängig von $p\text{CO}_2$ und der Temperatur. Durch das gelöste CO_2 wird die Löslichkeit von Karbonaten im Gestein deutlich erhöht.

Grundsätzlich läßt sich nach STUMM & MORGAN (1996) die Karbonatlösung im offenen System von der im geschlossenen System unterscheiden.

Die beiden Systeme, die letztlich zwei Extremsituationen darstellen, kann man folgendermaßen beschreiben:

- Lösung im offenen System

Die Lösung von Gesteinskarbonat erfolgt bereits im Boden bzw. in der ungesättigten Zone. Während des Lösungsvorgangs steht ein unbegrenztes CO_2 -Gas-Reservoir zur Verfügung. Es findet also eine ständige Nachlieferung statt, der pCO_2 bleibt konstant. Dies führt zu hohen DIC-Konzentrationen.

- Lösung im geschlossenen System

Das mit CO_2 aus der Bodenzone angereicherte Sickerwasser tritt ins Grundwasser ein. Die Karbonatlösung erfolgt erst in der gesättigten Zone des GwLeiters, der in erster Näherung gegenüber CO_2 als geschlossenes System betrachtet werden kann. Da kein weiteres CO_2 nachgeliefert wird, sinkt der pCO_2 im Gegensatz zum offenen System deutlich ab. Dies führt zu höheren pH-Werten, aber im Vergleich zum offenen System zu geringeren DIC-Konzentrationen.

In der Natur findet die Karbonatlösung je nach Situation zwischen beiden Extremen statt.

6.2.2 Karbonatgleichgewichte der Grund- und Grubenwässer des Untersuchungsgebiets

6.2.2.1 CO_2 -Partialdruck, pH-Wert und DIC

Die CO_2 -Partialdrücke in den Grundwässern liegen bei $-2.6 < \log(\text{pCO}_2) < -1.2$, bei der Mehrzahl der Proben zwischen -1.2 bis -1.8 . Die niedrigsten Werte zeigen die Proben im Bereich des Schachtes Virginia (Rolle W, Rösche) mit $\log(\text{pCO}_2)$ von -1.9 bis -2.3 sowie der Auslauf des Bundeswehrstollens mit -2.6 .

Ausgehend von zwei unterschiedlichen initialen CO_2 -Partialdrücken wurde die Entwicklung des Gehalts an gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC) und des pH-Wertes für offene und geschlossene Verhältnisse berechnet und in einem Diagramm zusammen mit den Meßwerten der Proben dargestellt (Abb. 6.3).

Dieser Vergleich ergibt, daß

- ▷ die maximalen pH-Werte, abgesehen von den Proben Rösche, Rolle W und Bundeswehrstollen, bei < 7.0 liegen. Sie sind im Vergleich zum DIC z.T. relativ niedrig.
- ▷ die meisten Meßwerte im Bereich der Modellkurve des offenen Systems mit initialem $\log(\text{pCO}_2)$ von ca. -1.5 liegen.

6.2.2.2 Sättigungsindices

Die Sättigungsindices der Proben liegen zwischen $+0.68$ und -4.3 für Kalzit (SI_{CC}) und bei $+1.31$ bis -9.11 für Dolomit (SI_{Dol}) (Tab. 6.4). Die Mehrheit der Proben ist leicht bis deutlich untersättigt. Abbildung 6.4 zeigt, daß die Zunahme der pH-Werte der Proben mit der zunehmenden Karbonatgesteinslösung bzw. dem Anstieg der Sättigung bis fast zum Gleichgewicht bei $\text{pH} \sim 6.9$ einhergeht. Drei Proben weisen pH-Werte über 7.0 auf und sind leicht untersättigt bis deutlich übersättigt an Kalzit. Es handelt sich um die Proben Rösche Virginia, Bundeswehrstollen und Rolle W.

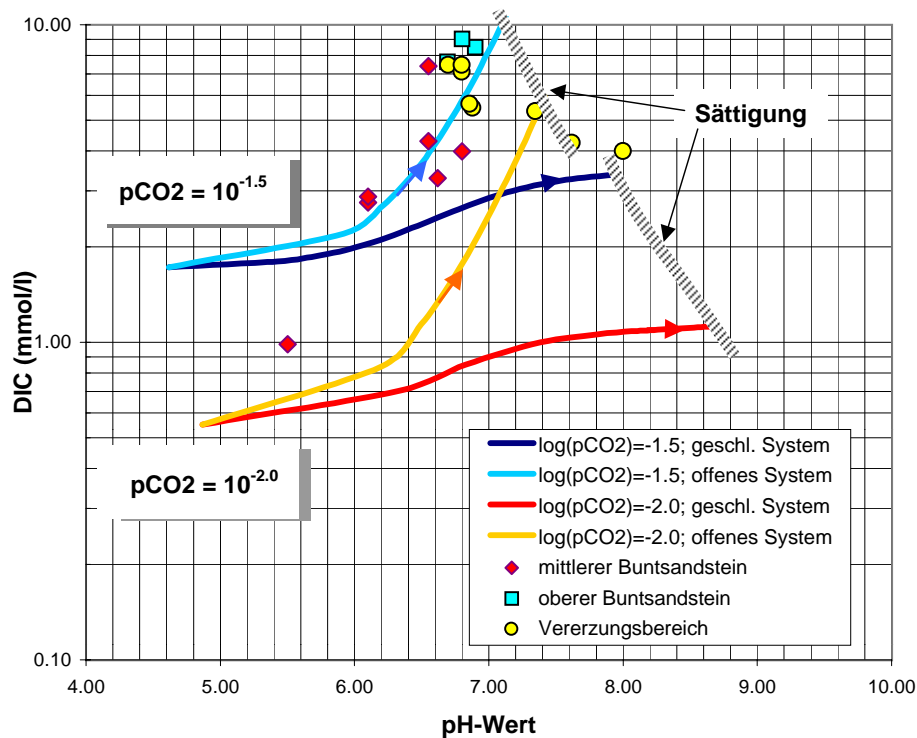


Abb. 6.3: Einordnung der Wasserproben in das Schema der Entwicklung karbonatischer Wässer bei 10 °C

- In der Probe der Rolle W liegt der SI_{CC} bei +0.20 und der SI_{Dol} bei +0.49. Spätere Beprobungen ergaben z.T. auch leicht negative SI von -0.35 bis -0.68 für Kalzit.
- Die aus der Rösche Virginia entnommenen Proben liegen für Kalzit etwa im Bereich der Sättigung (± 0.2), für Dolomit sind sie leicht untersättigt (bis -0.5).
- Eine deutliche Übersättigung zeigen nur die Proben aus dem Auslauf des Bundeswehrstollens mit SI_{CC} von +0.20 bis +0.68 und SI_{Dol} von +1.31 bis +1.68. Da jedoch in den untertägigen Anlagen möglicherweise Spritzbeton oder Zement in gewissem Umfang in Lösung gehen, kann sich der pH-Wert erhöhen, was zu einer Erhöhung der Sättigungsindices führt.

Auf Abbildung 6.5 sind die Sättigungsindices von Kalzit und von Dolomit gegen $\log(\text{pCO}_2)$ aufgetragen. Die Proben des oberen Buntsandsteins und der Vererzungszone liegen bei SI zwischen 0.0 und -2.0. Die geringer mineralisierten Grundwässer des mittleren Buntsandsteins mit elektrischen Leitfähigkeiten von $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ (20352, 20354, B2C) sind zwar am stärksten untersättigt und weisen die geringsten pH-Werte auf, die CO_2 -Partialdrücke sind aber ähnlich, z.T. sogar leicht höher als die der restlichen Proben (Tabelle 6.4). Würde die Lösung von Karbonaten in stärkerem Maße im GwLeiter erfolgen, müßten die CO_2 -Partialdrücke eine ähnliche Entwicklung zeigen wie die pH-Werte bzw. Sättigungsindices. Daraus läßt sich ableiten, daß die Karbonatgesteinslösung hauptsächlich in

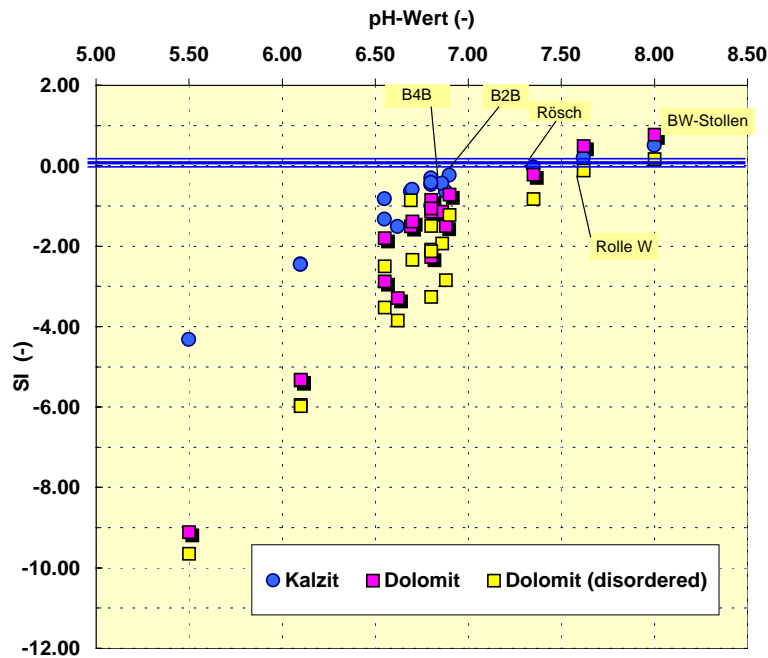


Abb. 6.4: pH-Werte und Sättigungsindices der Karbonate

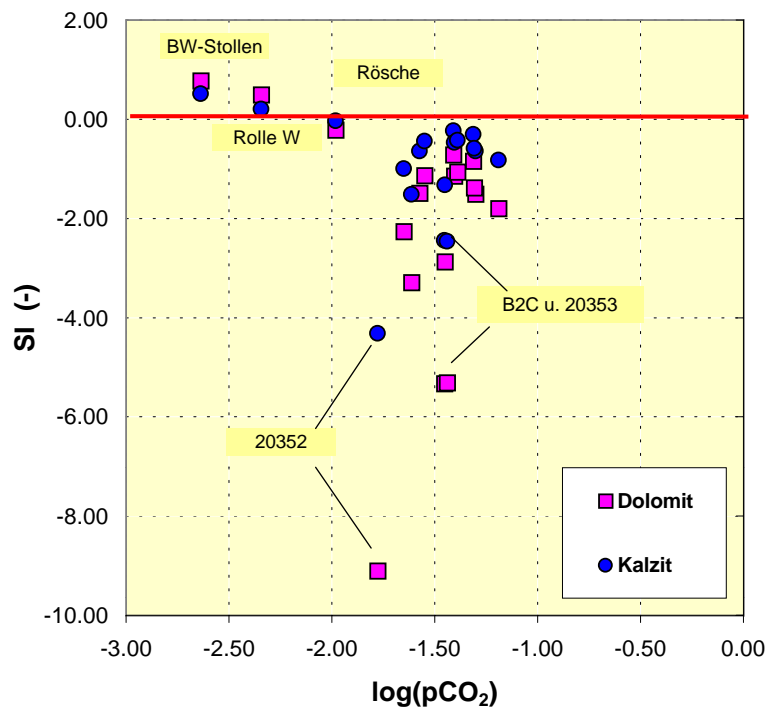
der ungesättigten Zone stattfindet. Die übersättigten Proben aus der Rolle W und dem Bundeswehrstollen zeigen höhere pH-Werte bei geringeren DIC- und $\log(p\text{CO}_2)$ -Werten (Tabelle 6.4, Abb. 6.5, 6.4, 6.3), was auf eine CO_2 -Entgasung mit begleitender Karbonatfällung hindeuten kann.

6.2.2.3 Veränderungen des Karbonatgleichgewichts

Das Karbonatgleichgewicht kann im Bereich der Vererzungszone durch die Oxidation von Sulfiden verändert werden. USDOWSKI & SCHAEFER (1987) beschreiben die Entwicklung des Karbonatgleichgewichtes für verschiedene intermediäre Stadien und unter Einwirkung von H_2SO_4 :

- Freisetzung von Protonen
- Absenkung des pH-Werts
- verstärkte Lösung von Karbonaten
- Veränderung des $p\text{CO}_2$

Daneben kann das Karbonatgleichgewicht durch die Oxidation von organischem Material im Aquifer und durch CO_2 -Ausgasung und Sickerwasseraustritte aus der Deponie mechanisch beeinflusst werden.

Abb. 6.5: CO_2 -Partialdrücke gegen Sättigungsindices

Die Oxidation von organischem Material kann vor allem für den oberen Buntsandstein angenommen werden. Hier sind genügend Elektronenakzeptoren (Nitrat, Sulfat) und örtlich auch organisches Material vorhanden. Der mittlere Buntsandstein ist dagegen sehr arm an organischen Resten, und die Wässer sind oft bereits reduziert.

Deponiesickerwassereinfluß ist nach den Ergebnissen der Wasseranalysen in geringem Umfang in der Meßstelle B7C festzustellen. Sie zeigt - ebenso wie die Meßstelle B5C - etwas höhere DIC-Gehalte (7.6 bzw. 7.2 mmol/l) im Vergleich zu den restlichen Proben im Vererzungsbereich.

Da jedoch die Grundwässer im Bereich der Vererzung bzw. des Deponiegeländes aus einer Mischung von Grundwässern des mittleren Buntsandsteins mit DIC-Werten von etwa 3 bis 4 mmol/l und des oberen Buntsandsteins mit Werten von 7 bis 9 mmol/l hervorgegangen sind und auch im Grubenbereich Karbonatlösung stattfindet, kann dadurch ein Einfluß der Deponie nicht abgeleitet werden.

6.2.2.4 Schlußfolgerungen

- ▷ Die im Vergleich zum DIC eher geringen pH-Werte deuten darauf hin, daß die beprobten Wässer ihre Erdalkali- und Karbonatgehalte hauptsächlich durch Lösungsprozesse im offenen System bei hohem CO_2 -Partialdruck erhalten haben. Im oberen Buntsandstein sind die Karbonatgehalte insgesamt höher. Die Proben liegen mit Ausnahme der Meßstelle B8B näher an den Sättigungskonzentrationen, z.T. sogar darüber. Auch in der Vererzungszone liegt die Sättigung in bezug auf Dolomit und

Kalzit deutlich höher als bei den Wässern des unvererzten mittleren Buntsandsteins. Die Proben weisen mit Ausnahme der Rolle W aber noch Untersättigung für Kalzit und Dolomit auf, obwohl hier in den vererzten Sandsteinen in größerem Maße Karbonate vorkommen. Ursachen können die Mischung der zutretenden Grundwässer, Mischungskorrosion (BÖGLI 1978) und Sulfidoxidationsprozesse (H^+ -Produktion) sein.

- ▷ Die Sättigungsindices und die Ca/Mg-Verhältnisse zwischen 1.3 und 1.4 deuten darauf hin, daß eine parallele Lösung von Kalzit und Dolomit bzw. eines Magnesiumkalzits erfolgt (Abschnitt 5.1). Dabei ist in den Grundwässern Dolomit stets stärker untersättigt als Kalzit. Ausnahmen bilden die Proben des Bundeswehrstollens und der Rolle W, die bezüglich Dolomit stärker übersättigt sind. Im Bundeswehrstollen liegt das Ca/Mg-Verhältnisse mit 1.5 bis 1.9 etwas höher. Die Rolle W zeigt dagegen ein stark abweichendes, sehr geringes Ca/Mg-Verhältnis von 0.5 bis 0.7. Dies kann eine Kalzitfällung andeuten.
- ▷ Im mittleren Buntsandstein trägt die Karbonatlösung im gesättigten Bereich während der eigentlichen Aquiferpassage nur einen geringen Anteil zur Höhe des DIC bei, obwohl die Proben deutliche Mengen überschüssiges CO_2 aufweisen und die Verweilzeiten relativ lang sind (Abschnitt 6.5). Dies läßt auf nur geringe Karbonatkonzentrationen in der Gesteinsmatrix schließen.
- ▷ Zuflüsse aus dem oberen Buntsandstein deuten sich durch höhere Nitratgehalte an, die örtlich jedoch wieder reduziert werden können. Für eine Reduktion steht im Aquifer des mittleren Buntsandsteins aber nur relativ wenig organisches Material zur Verfügung. Für Sulfat liegen mit einer Ausnahme (Abschnitt 6.3) keine Hinweise auf eine Reduktion vor. Die Gehalte an gelöstem Hydrogen-Sulfid lagen immer unter 0.02 mg/l. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß durch die z.T. deutlichen Eisenkonzentrationen eine Fällung von Eisensulfiden im Aquifer erfolgt.

6.2.3 ^{13}C -Gehalte der Grund- und Grubenwässer

Neben dem Kohlenstoff-12-Isotop (^{12}C) treten in der Natur auch das stabile Kohlenstoff-13-Isotop (^{13}C) und das radioaktive Kohlenstoff-14-Isotop (^{14}C) auf.

Das ^{14}C -Isotop wird in der Hydrogeologie zur Datierung von Grundwasser eingesetzt. Das ^{13}C -Isotop liefert Informationen zum Karbonatsystem im Grundwasser und kann bei der Datierung zur Korrektur des verwendeten ^{14}C -Modells eingesetzt werden. ^{14}C -Datierungen konnten für die vorliegende Arbeit aus finanziellen Gründen jedoch nicht durchgeführt werden.

Die theoretischen Grundlagen zur ^{13}C -Isotopie sind im Anhang E zusammengefaßt. Die Methoden der Datierung und die Anwendung der Korrekturverfahren sind u.a. ausführlich in CLARK & FRITZ (1997), EICHINGER (1981) und MOOK (1980) beschrieben.

6.2.3.1 ^{13}C -Isotopenverhältnisse in CO_2 und Sedimenten

Auf Abbildung 6.6 sind die Spannbreiten der zu erwartenden ^{13}C -Isotopensignaturen verschiedener natürlicher Substanzen und von Deponiesickerwasser dargestellt.

Das atmosphärische CO_2 liegt bei einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zwischen -7 und -10 ‰. Es löst sich aber im Regenwasser nur in geringen Mengen, so daß in der Regel der Einfluß der atmosphärischen $\delta^{13}\text{C}$ -Markierung durch den hohen CO_2 -Partialdruck im Boden vollständig überdeckt wird. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des Bodengases liegt für Bewuchs mit sogenannten C3-Pflanzen³ zwischen -20 und -30 ‰, mit einer Häufung bei -23 ‰. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für marine Karbonate liegt bei -3 bis +3 ‰, kann aber bis +9 reichen. Sekundär gefällte bzw. terrestrische Karbonate können $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen zwischen -30 und +18 bei einem Schwerpunkt von -4 bis -19 ‰ aufweisen. Karbonate aus der Matrix von Sandsteinen zeigen Werte zwischen ± 0 und etwa -10 ‰.

FORSTER (1984) ermittelte an Karbonat aus dem Buntsandstein im Raum Homburg / Saar $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von minimal -8 bis -5 ‰ bis etwa -1.4 ‰, EICHINGER (1981) stellte $\delta^{13}\text{C}$ -Gesteinssignaturen von -3 bis -14 ‰ für terrestrische Schichten des Keupers und des Lias fest.

Im Gegensatz zu den Karbonaten im Bindemittel des oberen und mittleren Buntsandsteins, die während der Ablagerung und Diagenese aus den Porenwässern auskristallisierten, sind die Karbonate im Bereich der Mechnicher Vererzung zum größten Teil hydrothermalen Ursprungs. Nach Untersuchungen von STRICH (1991) im Westfeld weisen sie $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignaturen von -1.3 bis -8.1 ‰ auf. Der hangende obere Buntsandstein zeigte dabei die leichtesten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von etwa -7.5 bis -8.1 ‰.

6.2.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Deponie-Sickerwässern

Die ^{13}C -Isotopensignaturen von Deponiesickerwässern liegen oft bei $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von >0 ‰, mitunter auch $>+10$ ‰ (ARNETH & HOEFS 1988; HACKLEY et al. 1996). Die Fraktionierung der C-Isotope findet in der Deponie in der stabilen Phase der Methangärung durch Mikroorganismen statt. Durch diese anaeroben Abbauprozesse entsteht Methan und CO_2 . Methan verläßt die Deponie vorwiegend durch Entgasung, wogegen sich das CO_2 im Sickerwasser lösen kann.

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert kann als Tracer für Deponiesickerwasser genutzt werden, wenn deutliche Unterschiede zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des umgebenden Grundwassers bestehen. Örtlich können im Bereich von Deponien auch sehr leichte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auftreten, die auf eine Methanoxidation zurückzuführen sind.

³ Pflanzen können nach der primären Fixierung des CO_2 in Säuren mit 3 C-Atomen (C3-Pflanzen in gemäßigten Klimaten) und mit 4 C-Atomen (C4-Pflanzen in tropischen Klimaten) eingeteilt werden. Bei CAM-Pflanzen erfolgt je nach Tageszeit beides (Calvin Assimilations Zyklus) (Clark & Fritz 1997).

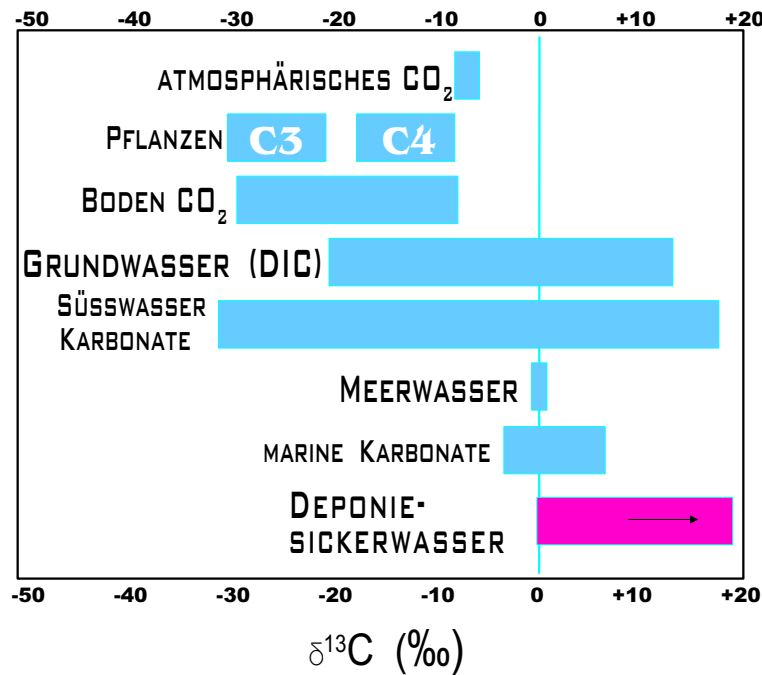


Abb. 6.6: Übersicht über ^{13}C -Isotopensignaturen. Verändert nach CLARK & FRITZ (1997)

6.2.3.3 Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen in Mechernich

In vorliegender Untersuchung wurden 19 ^{13}C -Analysen an den Grundwässern des oberen und mittleren Buntsandsteins und am Grundwasser im Grubenbereich durchgeführt (Tab. 6.4).

Die Grundwässer des Buntsandsteins zeigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -10.2 und -18.9 ‰. Zur Einordnung der ^{13}C -Isotopie wurden auf der Basis der Modellrechnungen zur Entwicklung des DIC und des pH-Wertes (Abschnitt 6.2.2.1) die sich entwickelnden $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen nach Gl. E.18 und E.19 aus dem Anhang berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß einige Grundwässer im Vergleich mit den Modellkurven etwas schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen aufweisen (Abb. 6.8).

TRESKATIS (1993) stellte etwas leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -DIC-Isotopien in den Grundwässern des Buntsandsteins zwischen Düttling und Eicks fest. Sie liegen dort bei -12.7 bis -14.7 ‰ für den mittleren Buntsandstein und bei rd. -11.8 ‰ für den oberen Buntsandstein.

In Abbildung 6.7 sind die Ergebnisse der Bestimmungen des $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in Mechernich gegen den gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) aufgetragen.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen der Grundwässer des mittleren Buntsandsteins korrelieren mit dem gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC). Die Ursache für die Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei gleichzeitiger Erhöhung des DIC ist die Lösung von Karbonaten. Zum Teil kann aber auch ein Zutrag von Wässern des oberen Buntsandsteins in Frage kommen, wie z.B. bei der Meßstelle 20354, die im mittleren Buntsandstein verfiltert ist, aber sehr hohe DIC-

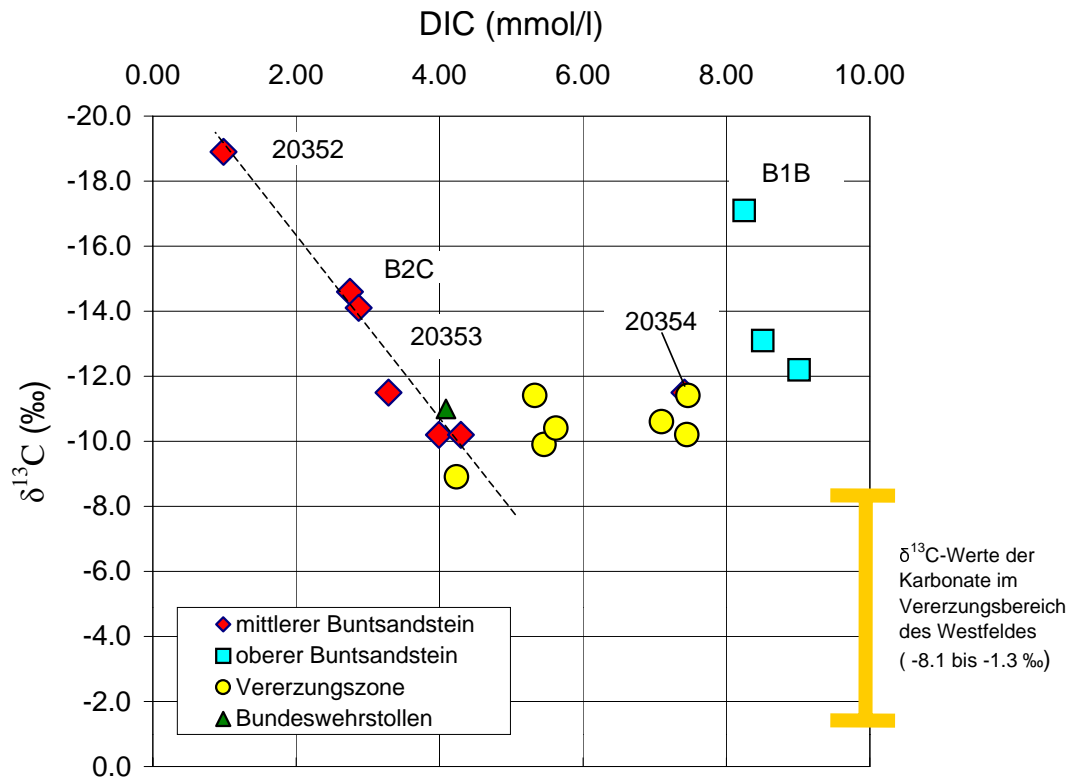


Abb. 6.7: DIC- und ^{13}C -Gehalte der untersuchten Grundwasserproben

Konzentrationen aufweist.

Die Meßstellen B1B und 20352 weisen vergleichsweise die leichteste ^{13}C -Isotopie auf. Beide Proben haben in ihren Gruppen im Vergleich die geringsten Gehalte an gelöstem anorganischen Kohlenstoff. Für die Proben des mittleren Buntsandsteins ergibt sich mit Ausnahme der Probe 20354 eine sehr gute Korrelation zwischen DIC und $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur. Die Zunahme beträgt ca. 2.8 ‰ pro mmol/l DIC-Zunahme. Die Gleichung der linearen Funktion lautet

$$\delta^{13}\text{C} = 2.81 * \text{DIC} - 21.8 \quad (6.1)$$

Damit wäre in einem Neubildungswasser eine initiale $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie in der Größenordnung von ca. -21 ‰ zu erwarten.

Im Bereich der Deponie wird die Kohlenstoffisotopie durch die Mischung der Buntsandsteinwässer, durch die Verteilung und Lösung der dortigen Karbonate und durch die Oxidation von Sulfiden aus der Vererzung beeinflusst.

Die an den Proben im Grubengebäude gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen reichen von -8.9 bis -11.4 ‰, bei DIC-Gehalten von 4.1 bis 7.6 mmol/l. Sie liegen damit zwischen den isotopisch schwersten Proben aus dem oberen und dem mittleren Buntsandstein (Abb. 6.7).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie der deutlich an Karbonaten übersättigten Proben der Rolle W und des

Tab. 6.4: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, DIC und Sättigungsindices

Bezeichnung	$\delta^{13}\text{C}$	DIC	$\log(\text{pCO}_2)$	SI_{CC}	SI_{Dol}
	‰	mmol/l	-	-	-
Mittlerer Buntsandstein					
B2C	-14.6	2.76	-1.45	-2.45	-5.34
B8C	-11.5	3.32	-1.61	-1.52	-3.29
B4C	-10.2	4.04	-1.65	-1.00	-2.26
20352	-18.9	0.99	-1.78	-4.32	-9.11
20353	-14.1	2.88	-1.44	-2.46	-5.32
20354	-11.5	7.51	-1.19	-0.83	-1.80
997921	-10.2	4.34	-1.45	-1.33	-2.87
Oberer Buntsandstein					
B8B	-12.2	9.21	-1.31	-0.31	-0.85
B4B	-13.1	8.69	-1.41	-0.24	-0.72
B1B	-17.1	7.75	-1.30	-0.65	-1.51
Grubengebäude					
B5C	-10.6	7.23	-1.40	-0.47	-1.15
B6B	-11.4	7.60	-1.31	-0.59	-1.38
B6C	-9.9	5.55	-1.57	-0.65	-1.49
B7C	-10.2	7.66	-1.39	-0.42	-1.07
Rösche	-11.4	5.46	-1.98	-0.03	-0.22
Rolle W	-8.9	4.33	-2.34	+0.20	+0.49
BFS-ML	-10.4	5.77	-1.55	-0.45	-1.14
BW-Stollen	-11.0	4.09	-2.64	+0.50	+0.77
Deponie-Sickerwasser	-3.8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. nicht bestimmt

Bundeswehrstollens liegen bei -8.9 und -11 ‰. Schwere Isotopensignaturen wie bei Rolle W könnten aus CO_2 -Entgasung bei gleichzeitiger Karbonatfällung resultieren.

Die Messung der Isotopie des Deponiesickerwasser (Tab. 6.4) zeigt, daß es mit -3.8 ‰ im Vergleich zu den Grundwässern zwar isotopisch relativ schwere $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen aufweist, diese aber im Vergleich mit Literaturangaben (ARNETH & HOEFS 1988) relativ leicht sind. Die Verteilung der Karbonatspezies wurde im Deponiesickerwasser nicht bestimmt, weil die Störeinflüsse durch organische Verbindungen und sonstige puffernde Inhaltsstoffe zu falschen Ergebnissen führen.

Die untersuchten Grundwässern im Vererzungsbereich zeigen keine auffälligen Abweichungen der Kohlenstoffisotopie. Auch der $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt der als kontaminiert geltenden Meßstelle B7C weicht nicht wesentlich von den anderen Wässern ab. Da die Isotopensignatur des Deponiesickerwassers mit -3.8 ‰ im Bereich der Werte der Gesteinskarbonate der

Vererzung ($-8.1 < \delta^{13}\text{C} < -1.3 \text{‰}$) liegt, ist eine Kontamination durch Deponiesickerwasser im Grundwasser anhand der ^{13}C -Signatur nicht eindeutig nachzuweisen. Es wurden jedoch keine signifikant schweren Isotopensignaturen im Grubenwasser festgestellt wie sie für Deponiesickerwassereinflüsse typisch sind. Die begleitenden hydrochemischen und isopenhydrologischen Analysen ergaben ebenfalls keine Hinweise auf größere Anteile von Deponiesickerwasser in den untersuchten Proben.

Die Proben aus dem oberen Buntsandstein liegen bei $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von -12.2 bis -17.1 ‰. Sie weisen außerdem sehr hohe DIC-Werte auf. Dies bestätigt die Annahme, daß sich ein Teil der Wässer während der Karbonatlösung über einen längeren Zeitraum in einem nach CO_2 offenen System mit hohem pCO_2 entwickelt hat. Es ist auch eine Oxidation von organischem Material durch Nitrat denkbar. Sie würde zu einem isotopisch deutlich leichteren DIC führen, da das organische Material Isotopensignaturen von $< -20 \text{‰}$ aufweist.

Um die Ursache der hohen DIC-Werte zu untersuchen, werden die folgenden zwei Modellvorstellungen angesetzt:

1. Die Lösung erfolgt im offenen System bei hohem CO_2 -Partialdruck.
2. Die Lösung erfolgt im geschlossenen System bei zusätzlicher Nitratreduktion durch organisches Material.

Wenn die Karbonatlösung im offenen System erfolgt, läßt sich mit Gl. E.18 (Anhang E) die zu erwartende ^{13}C -Isotopie des DIC berechnen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC ber.}}$). Für die drei untersuchten Grundwässer ergibt sich folgendes Ergebnis:

GwMst.	HCO_3	CO_2	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC gem.}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC ber.}}$
	mmol/l	mmol/l	‰	‰
B1B	5.10	2.65	-17.1	rd. -17.0
B4B	6.60	2.09	-13.1	rd. -16.0
B8B	6.60	2.61	-12.2	rd. -16.4

Es zeigt sich, daß für B1B die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur dem Modell der Karbonatlösung im offenen System entspricht. Die Wässer aus B4B und B8B haben hingegen eine etwas zu schwere $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur. Dies deutet auf eine zusätzliche Lösung von Gesteinskarbonat im geschlossenen System hin.

Die zweite Modellvorstellung setzt voraus, daß in der ungesättigten Zone kein Gesteinskarbonat im Sickerwasser gelöst wird, sondern daß das Wasser nur CO_2 aufnimmt. Das CO_2 -gesättigte Wasser erreicht dann den GwLeiter. Erst hier erfolgt die Karbonatlösung (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Bei einem $\log(\text{pCO}_2)$ von -1.5 ergibt sich im Neubildungswasser ein DIC von rd. 1.73 mmol/l, der zu 99 % aus $\text{CO}_{2\text{aq}}$ besteht. Wenn dieses Wasser in Kontakt mit Dolomit kommt, lösen sich in der Summe rd. 1.62 mmol/l Ca und Mg, der DIC steigt auf 3.36 mmol/l.

Um die hohen Karbonatgehalte in den Grundwässern aus den Meßstellen zu erreichen, muß dann als zusätzliche C-Quelle organisches Material angenommen werden, das durch Nitrat aufoxidiert wird. Für die drei Grundwässer ergibt sich dann folgendes Bild:

	1	2	3	4	5	6	3-6
GwMst.	DIC _{gem}	DIC _{ini}	ΔDIC	(Ca+Mg) _{gem}	(Ca+Mg) _{ini}	Δ(Ca+Mg)	DIC _{org.M.}
	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
B1B	7.75	3.36	4.39	3.26	1.62	1.64	2.75
B4B	8.69	3.36	5.33	4.82	1.62	3.20	2.13
B8B	9.21	3.36	5.58	5.11	1.62	3.48	2.10

Die Oxidation von organischem Material durch Nitrat läßt sich folgendermaßen bilanzieren:

$$mC_{NO_3} = 4/5 * mC_{DIC_{org.M.}}$$

Die berechneten DIC_{org.M.} entsprechen dem oxidierten organischen Material und ergeben für die drei Grundwässer einen Umsatz von etwa 100 bis 140 mg/l Nitrat.

Der Karbonatanteil aus dem organischen Material weist i.d.R. eine sehr leichte Isotopie ($\delta^{13}C \approx -25 \text{ ‰}$) auf. Diese müßte durch die Lösung der Gesteinskarbonate ($\delta^{13}C \approx 0 \text{ ‰}$) kompensiert werden, um die schweren Isotopensignaturen von -12 bis -13 ‰ zu erreichen. Eine Isotopenmassenbilanzgleichung erlaubt die Berechnung der $\delta^{13}C$ -Werte. Es gilt

$$\delta^{13}C_{GW} = \frac{mC_0 * \delta^{13}C_0 + \sum mC_i * \delta^{13}C_i}{m_C} \quad (6.2)$$

mit

mC_0 Molarität der Ausgangslösung

$\delta^{13}C_0$ ^{13}C -Isotopensignatur der Ausgangslösung

m_C Molarität der Lösung nach der Reaktion

mC_i Molaritäten der C-Quellen im Aquifer (Gestein, org. Material)

$\delta^{13}C_i$ Isotopensignaturen der C-Quellen im Aquifer (Gestein, org. Material)

Eine Berechnung für das geschlossene System mit PHREEQC zeigt, daß die Lösung des Gesteinskarbonats nur einen relativ geringen Beitrag zum DIC-Pool leistet, so daß die $\delta^{13}C$ -Isotopensignatur hauptsächlich durch das oxidierte organische Material dominiert wird (vgl. auch OBERMANN & LEUCHS 1987). Die $\delta^{13}C$ -Signatur des Grundwassers verändern sich dann aber zu leichteren Werten.

Daher ist im oberen Buntsandstein, auch für die Grundwässer mit leichter Isotopie (B1B), eine hauptsächliche Karbonatlösung im offenen System eher zutreffend. Eine Denitrifizierung erfolgt vermutlich größtenteils bereits im ungesättigten Bereich. Pyritoxidation durch

Nitrat führt örtlich zu einem Anstieg Sulfatkonzentrationen, wie z.B. in der Meßstelle B8B. Die Grundwässer mit etwas schwereren Isotopensignaturen spiegeln eine anschließende weitere Karbonatlösung im geschlossenen System wider.

Auf Abbildung 6.8 ist eine Modellrechnung der Entwicklung der DIC-Konzentrationen und der $\delta^{13}C$ -Isotopensignaturen für die Lösung von Mg-Calcit bzw. Dolomit dargestellt. Für das Gesteinskarbonat wurde ein $\delta^{13}C_G$ von 0 ‰ angesetzt. Die Lage der Proben zeigt, daß sie schwerere Isotopien aufweisen als erwartet. Sie liegen zu größten Teil jenseits der modellierten Sättigungslinien. Dies steht im Widerspruch mit den ermittelten Sättigungsindizes (Tab. 6.4) und zeigt, daß hier noch weitere Einflüsse eine Rolle spielen, die die $\delta^{13}C$ -Isotopien zu schwereren Werten verschieben.

Eine zusätzliche Berechnung mit einem $\delta^{13}C_G$ von +5 ‰ für das geschlossene System mit einem initialem $\log(pCO_2)$ von -1.5 zeigt den Einfluß einer etwas schwereren $\delta^{13}C$ -Signatur des Gesteins.

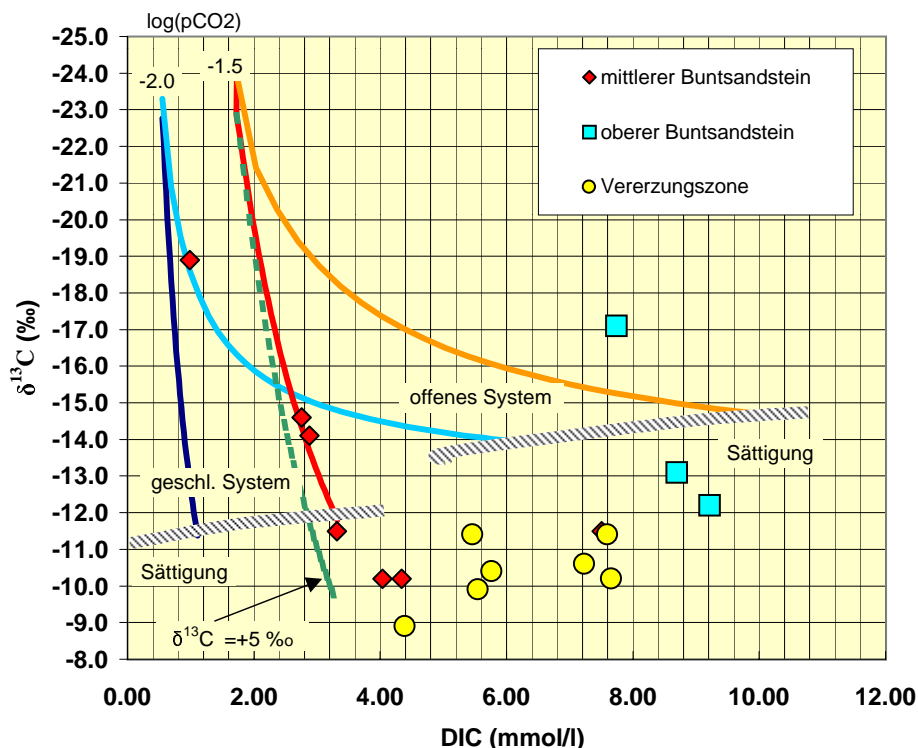


Abb. 6.8: Modell der Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie und des DIC bei einem $\delta^{13}\text{C}_G$ von 0 und $+5\text{‰}$ für Dolomit

6.2.4 Interpretation und Schlußfolgerung

Veränderungen der ^{13}C -Isotopen können nach EICHINGER (1981), CLARK & FRITZ (1997) und USDOWSKI & SCHAEFER (1987) durch folgende Prozesse verursacht werden:

- (1) Lösung von schwerem Gesteinskarbonat,
- (2) Isotopenaustausch mit Karbonaten des Aquifers (bei längeren Verweilzeiten),
- (3) saure Deposition oder Sulfidoxidation (H^+ -Produktion und Acceleration der Karbonatlösung),
- (4) Übersättigung und Fällung durch CO_2 -Entgasung.

Außerdem könnte die ^{13}C -Isotopensignatur auch durch isotopisch schweres CO_2 -Gas aus der Deponie beeinflußt werden.

Die Grundwässer aus dem mittleren Buntsandstein zeigen z.T. relativ schwere C-Isotopensignaturen und lassen sich nicht alle in das vorgestellte Modell (Abb. 6.8) einpassen. Bisher sind aus dem unvererzten mittleren Buntsandstein im Bereich Mechernich keine Angaben zur Kohlenstoffisotopie des Gesteins vorhanden. Nimmt man für das Gesteinskarbonat im Buntsandstein etwas schwerere Werte an (+5 ‰), dann ergibt sich bei Dolomitsättigung eine $\delta^{13}C$ -Isotopensignatur von ca. -10 ‰ (Abb. 6.8). Diese stimmt auf den ersten Blick besser mit den $\delta^{13}C$ -DIC-Signaturen der Grundwässer überein, allerdings müßte in den Grundwässern Dolomit dann fast gesättigt sein, was nicht der Fall ist.

Eine Oxidation von organischem Material im gesättigten Bereich des Aquifers müßte bei zunehmenden DIC-Gehalten zu leichteren ^{13}C -Isotopen führen. Dies wurde aber nicht beobachtet. Außerdem ist im mittleren Buntsandstein nur sehr wenig organische Substanz vorhanden. Die Oxidation von organischem Material spielt im Transitbereich des mittleren Buntsandsteins⁴ daher keine entscheidende Rolle.

Die ^{13}C -Isotopie wird im mittleren Buntsandstein vor allem durch Lösung von Karbonaten in der ungesättigten und gesättigten Zone bestimmt. Die Grundwässer entwickeln sich zuerst im offenen und anschließend im geschlossenen System. Die schweren $\delta^{13}C$ -Signaturen könnten durch Isotopenaustausch mit dem Gesteinskarbonat (EICHINGER 1981) entstanden sein. Außerdem ist in der Inputzone eine Veränderung der C-Isotopensignatur durch saure Deposition und Düngemiteileinsatz möglich.

Deutlich erhöhte DIC-Gehalte werden im tieferen Zirkulationssystem durch den Zumschung von Wasser aus dem oberen Buntsandstein verursacht (wie bei GwMeßstelle 20354). Dadurch kann ebenfalls eine Veränderung des $\delta^{13}C$ -Werts erfolgen.

Im oberen Buntsandstein wird die C-Isotopie durch eine leichte Kohlenstoff-Komponente beeinflußt. Hier erfolgt die Lösung von Karbonaten hauptsächlich in der ungesättigten Zone bei sehr hohem CO_2 -Partialdruck in der Bodenluft. Dadurch treten die hohen DIC-Konzentrationen bei relativ leichten $\delta^{13}C$ -Signaturen auf (B1B). Hier findet wahrscheinlich auch in größerem Umfang Oxidation von organischem Material durch Nitrat statt. Die schwereren Isotopensignaturen der zwei Proben B4B und B8B deuten an, daß anschließend auch noch im gesättigten Bereich des Aquifers Gesteinskarbonat gelöst wird.

⁴ Unter Überdeckung in gewisser Entfernung vom Neubildungsbereich

Im Vererzungsbereich mischen sich die Wässer des oberen und mittleren Buntsandsteins. Hier können zusätzlich Mischungskorrosionserscheinungen und die Sulfidoxidation im Zusammenspiel mit der verstärkten Lösung der Karbonate aus der Vererzung zum Tragen kommen. Ein Eintrag von deponiebürtigem CO_2 ist möglich, konnte aber an keiner Stelle nachgewiesen werden. Hinweise für eine Methanoxidation liegen ebenfalls nicht vor.

6.3 Schwefelisotope (^{34}S)

Um die Auswirkung der Prozesse der Sulfidoxidation auf die Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der Lagerstätte Mechernich und den Einfluß einer Sickerwasserkontamination aus der Deponie auf die Isotopensignatur des Grundwassers zu bewerten, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die ^{34}S -Gehalte des aquatischen Sulfats der Grundwässer und Grubenwässer bestimmt und mit den Literaturwerten zur Isotopie der Mechernicher Erze verglichen. Zusätzlich wurde das Sulfat des Deponiesickerwassers aus der Leckagestelle Rothkaulstrecke untersucht.

Die theoretischen Grundlagen zur Schwefelisotopenmethode, zu den Berechnungsverfahren und einige Angaben aus der Literatur zur Fraktionierung und zu Spannbreiten von Schwefelisotopensignaturen sind im Anhang E.3 zusammenfassend dargestellt.

6.3.1 Herkunft und Isotopie des Sulfats der Grund- und Grubenwässer in Mechernich

Der Eintrag von Sulfat in die Grund- und Grubenwässer in Mechernich erfolgt über fünf Pfade:

1. Aus der Atmosphäre im Rahmen der Wiederergänzung des Grundwassers im oberen und mittleren Buntsandstein.

Der anthropogene Eintrag des Schwefels über die Atmosphäre kann durchaus meßbare Mengen an Sulfat im Grundwasser bewirken, vor allem in Waldgebieten, wo eine Auskämmung der Partikel aus der Luft stattfindet oder Stäube von den Oberflächen abgespült werden. Höhere Konzentrationen von atmosphärischen Einträgen liegen in Lee von Industrieanlagen oder älteren Kohlekraftwerken vor. Solche Emissionen verursachen häufig $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $0 \pm 5 \text{ ‰}$. PEARSON & RIGHTMIRE (1980) diskutieren Ergebnisse verschiedener Autoren, die bei $-4.0 < \delta^{34}\text{S} < -2.0 \text{ ‰}$ und $+3.2 < \delta^{34}\text{S} < +8.2 \text{ ‰}$ liegen. In stark industrialisierten Bereichen können bis $+15.6 \text{ ‰}$ auftreten. MAYER et al. (1995a, 1995b) bestimmten in Bayern und im Schwarzwald Werte zwischen -3.9 und $+3.5 \text{ ‰}$. SCHULTE et al. (1997) geben für den Niederschlag in der Niederrheinischen Bucht einen mittleren Wert von $+5.3 \text{ ‰}$ $\delta^{34}\text{S}$ an.

2. Über Düngung im Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens.

Der Eintrag von Sulfaten durch die Düngung beruht einerseits auf schwefelhaltigen Düngemitteln, andererseits kann aber auch durch die Bereitstellung des Oxidationsmittels Nitrat und die Durchlüftung der obersten Bodenschichten eine Steigerung der Sulfidverwitterung im Sediment erfolgen. Die Sulfate des Düngers können je nach Herkunft verschiedene $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen aufweisen. Die meisten der Bestimmungen liegen im Bereich zweier Cluster bei $\pm 0 \text{ ‰}$ und bei etwa 10 bis 20 ‰ ⁵. Der Bereich des ersten Clusters bei rd. 0 ‰ resultiert aus einem sulfidischen Ausgangsmaterial für den Dünger, wogegen der zweite Cluster mit Werten größer 10 ‰ evaporitisches

⁵ freundl. Mitteilung per email von Prof. Dr. Mayer, Calgary und Prof. Dr. Halas, Lublin

Ausgangsmaterial andeutet. Für zwei in Deutschland verwendete Dünger (Tripelsuperphosphat, Kornkali)⁶ wurden $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von +9.3 bis +12.1 ‰ festgestellt.

3. Über Deponiesickerwasser.

In Deponien kommt es unter anaeroben Verhältnissen zum Sulfatabbau durch sulfatreduzierende Mikroorganismen. Es entstehen Sulfide, die ausgasen oder bei Anwesenheit von Metallen als Metallsulfide ausfallen können. Wenn der Nachschub an Sulfat begrenzt ist, wird das verbleibende Sulfat isotopisch schwerer (NACHTWEYH et al. 1991, ARNETH & HOEFS 1989). Der Einfluß einer Deponie kann sich also unter bestimmten Umständen im Sulfatschwefel durch eine Verschiebung zu schwereren Isotopensignaturen bemerkbar machen. Wenn das leichte Sulfid jedoch im Reservoir verbleibt und wieder oxidiert wird, weist das Sulfat wieder seine ursprünglichen Isotopensignaturen auf. Liegen infinite Mengen von Sulfat vor, so wird durch den dauernden Nachschub der Effekt der Reduktion überdeckt, es ist dann ebenfalls keine große Veränderung der Isotopensignatur erkennbar.

4. Durch Sulfidverwitterung im Vererzungsbereich.

Bei der Verwitterung von Metallsulfiden durch Oxidation mit Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln (Nitrat, Eisen(III)) entsteht Sulfat. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopie dieses Sulfats ist der des Sulfidschwefels sehr ähnlich (Anhang E.3).

5. Aus dem Bereich des Westfeldes über den Burgfeyer Stollen.

Das Westfeld liefert zwischen 40 und 60 % der am Stollenmundloch auslaufenden Wassermenge. Ein Teil davon tritt im Bereich des Virginiaschachtes in den gesättigten Bereich des Grubengebäudes ein und mischt sich mit dem dortigen Grundwasser. Die Menge dieses Zutrags liegt bei ca. 40 bis 60 l/s bei einer Sulfatkonzentration von 70 bis 80 mg/l.

Weitere geringe Sulfatmengen können auch aus der Zumischung von Grundwasser aus Bereichen südlich des Burgfeyer Stollens (Devon) eingetragen werden (vgl. Abschnitt 5.2).

6.3.2 Ergebnisse und Interpretation der Schwefelisotopensignaturen

Aus dem Bereich des Burgfeyer Stollens und aus dessen Einzugsgebiet wurden an insgesamt 23 Grundwasserproben sowie zusätzlich an einer Probe des Deponiesickerwassers aus der Leckage Rothkaulstrecke die $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 - und $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4 -Signaturen untersucht (Tab. 6.5).

Fast alle gemessenen Werte befinden sich innerhalb des Feldes des sogenannten sekundären (terrestrischen) Sulfats, welches durch Sulfidoxidation entstanden ist und zeigen offensichtlich keine Anteile von Sulfat evaporitischen Ursprungs (Abb. 6.9).

⁶ freundl. Mitteilung per e-Mail von Frau Dr. C. Heinzer u. Herrn Dr. Frank Pawellek, Ruhr Universität Bochum

Bereich Grubengebäude/Deponie Mechernich

Die höchsten Sulfatkonzentrationen im Bereich der Deponie liegen an den Meßstellen B7C, B5B und am Entnahmepunkt Rolle W mit Werten zwischen 200 und rd. 400 mg/l sowie am Mundloch des BFS mit rd. 250 mg/l vor. An diesen Stellen wurden auch die isotopisch leichtesten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von -7.6 bis -8.9 ‰ bestimmt (Abb. 6.11). Die Sulfatkonzentrationen dieser Proben sind stark durch die Sulfidoxidation bestimmt. Wäre das Sulfat allerdings ausschließlich durch Sulfidoxidation entstanden, so müßte es eine noch leichtere Isotopensignatur ($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4 < -13.7$) aufweisen.

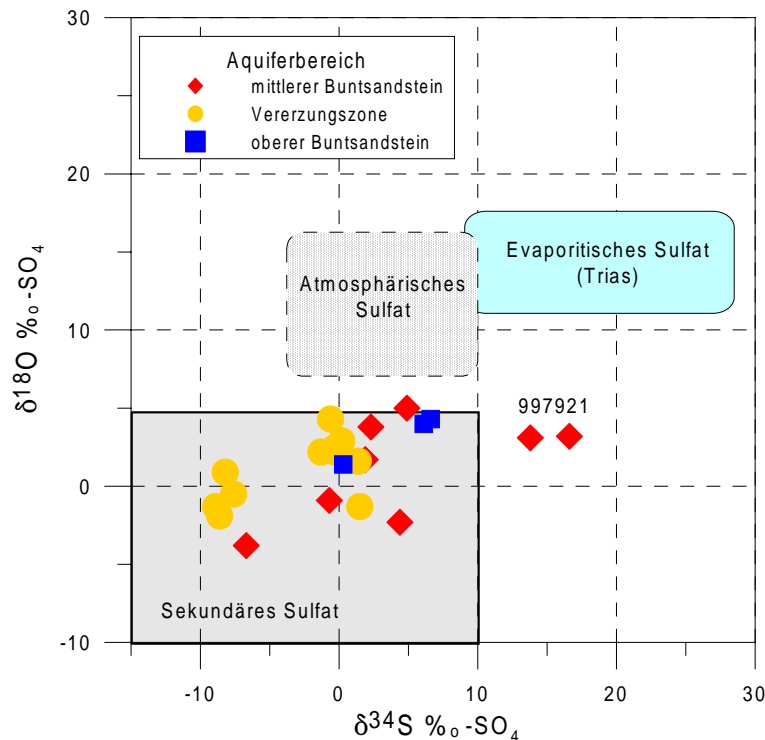


Abb. 6.9: Lage der Meßwerte der Grund- und Grubenwässer aus dem Bereich des Burgfeyer Stollens im Vergleich mit den Sulfatisotopensignaturen möglicher Sulfatquellen. Nach CLARK & FRITZ (1997) und HYDROISOTOP (1998)

Es ist daher anzunehmen, daß eine Verdünnung mit isotopisch schwereren Wässern von außerhalb der Vererzung stattfindet, wie dies aufgrund der hydraulischen Situation im Bereich des Burgfeyer Stollens zu erwarten ist. Daraus läßt sich folgern, daß

- leichte Isotopensignaturen auf Wässer mit höheren Anteilen von sulfatischem Sickerwasser aus der Vererzung bzw. auf längere Verweilzeiten im Grubenbereich hinweisen.
- schwerere Schwefelisotopien auf größere Fließgeschwindigkeiten und eine Dominanz von Wässern aus dem Buntsandstein oder der Rösche Virginia hindeuten.

Eine Bestätigung liefert die Meßstelle B5B. Sie zeigte bei zwei Beprobungen mit unterschiedlicher Förderdauer⁷ deutlich unterschiedliche Konzentrationen und Isotopensignaturen des Sulfats:

Datum	Förderdauer	Sulfatgehalt	$\delta^{34}\text{S-SO}_4$
	min	mg/l	‰
7.6.1999	77	47	-0.3
18.5.2000	10	206	-7.6

Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei dieser knapp unter dem Grundwasserspiegel verfilterten Meßstelle bei kurzer Pumpdauer nur der unmittelbare Bereich in der Nähe des GwSpiegels erfaßt wird.

Dort herrscht Wasser mit höherer Sulfatkonzentration vor. Bei längerer Pumpzeit werden weiter entfernte, tiefer liegende Aquiferbereiche erfaßt und offensichtlich geringer konzentriertes Wasser herangezogen.

Galenit im Mechernicher Revier

Im Bereich der Vererzungen bei Mechernich resultiert die Sulfatkonzentration z.T. aus der Verwitterung des Galenits (PbS) und der unter Abschnitt 5.2 genannten Minerale. Der Galenit weist eine $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur von -27.3 bis -13.7 ‰, mit einem Schwerpunkt zwischen -14 und -19 ‰ auf (BAYER et al. 1970).

Setzt man eine nur geringfügige Fraktionierung bei der Oxidation voraus, so sollten die Sulfate, die in Mechernich aus der Sulfidoxidation hervorgehen, relativ leichte $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aufweisen. Bisher wurden nur Grundwässer mit maximal 421 mg/l Sulfat aufgefunden, es ist aber anzunehmen, daß noch andere höher konzentrierte Wässer vorliegen.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopensignatur dieser unbekannten sulfatischen Wässer wird hauptsächlich durch die Galenitoxidation bestimmt und kann graphisch abgeschätzt werden. Man trägt dazu die $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen gegen den Kehrwert der Sulfatkonzentration auf (Abb. 6.10). Legt man eine Ausgleichsgerade durch die Grundwässer in der Vererzungszone, so ergibt sich beim Schnittpunkt mit $1/\text{SO}_4 \approx 0$ (höchste auftretende Sulfatkonzentration) die Schwefelisotopie der Sulfat-Quelle bzw. des unbekannten Wassers aus der Erzoxidation von kleiner -15 ‰ $\delta^{34}\text{S-SO}_4$. Daraus läßt sich ableiten, daß die erhöhten Sulfatgehalte aus der Sulfidoxidation resultieren.

Deponiesickerwasser Rothkaulstrecke

In Mechernich ergab die Probe des Deponiesickerwassers aus dem Sammler Rothkaulstrecke bei rd. 320 mg/l Sulfat eine $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopie von -5.2 ‰ und ein $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ von +1.3 ‰.

⁷ am 18.5.2000 wegen eines Pumpenschadens abgebrochen

Tab. 6.5: Ergebnisse der Schwefel- und Sauerstoffisotopie am Sulfat und der Sauerstoffisotopie des Grundwassers

Probenbezeichnung	SO ₄ mg/l	$\delta^{34}\text{S-SO}_4$ ‰	$\delta^{18}\text{O-SO}_4$ ‰	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ‰
mittlerer Buntsandstein				
B8C	9.0	1.9	1.7	-8.54
B4C	17.5	-0.7	-0.9	-8.58
B2C	27.1	-6.7	-3.8	-8.64
20353	8.1	2.3	3.8	-8.72
20352	4.3	4.4	-2.3	-9.08
20354	49.0	4.9	5.0	-8.57
997921 (9/00)	22.4	13.8	3.1	-8.82
997921 (6/99)	20.3	16.6	3.2	-8.82
Vererzungszone				
B6C	51.4	0.2	2.9	-8.73
B6B	71.6	-0.6	4.3	-8.63
Rösche	72.3	-0.4	2.4	-8.53
Rolle E	72.3	1.4	1.6	-8.73
B5C	102.4	1.5	-1.3	-8.70
B5B (5/00)	206.3	-7.6	-0.5	-8.60
B5B (6/99)	47.3	-0.3	2.2	-8.60
B7C	224.9	-8.6	-1.9	-8.65
BFS-ML	243.1	-8.9	-1.3	-8.69
Rolle W	421.1	-8.2	0.9	-8.32
BW-Stollen	45.5	-1.3	2.2	-8.60
oberer Buntsandstein				
B4B	75.6	0.3	1.4	-8.59
B8B	132.1	6.1	4.0	-8.40
B1B	42.2	6.6	4.3	-8.56
Deponiesickerwasser	320	-5.2	1.3	-7.38

Diese Werte sind im Vergleich mit den Literaturangaben zu deponiebeeinflussten Grundwässern (ARNETH & HOEFS 1989) isotopisch zu leicht.

Folgende Ursachen können angeführt werden:

- Es besteht die Möglichkeit, daß ein Teil des in der Deponie erzeugten Sulfids mit dem Deponiesickerwasser an der Leckagestelle Rothkaulstrecke austritt und im ungesättigten Bereich des Grubengebäudes reoxidiert wird. Es liegt dann eine Mischung aus isotopisch unterschiedlichen Quellen vor.
- Es liegen größere Mengen an sehr leichtem Schwefel in der Deponie vor. ERTEL & HORN (1998) untersuchten die Blei-Isotopie des Deponiesickerwassers aus Mechnich und stellten fest, daß sie der Vererzung gleicht. Dies kann darauf hin deuten,

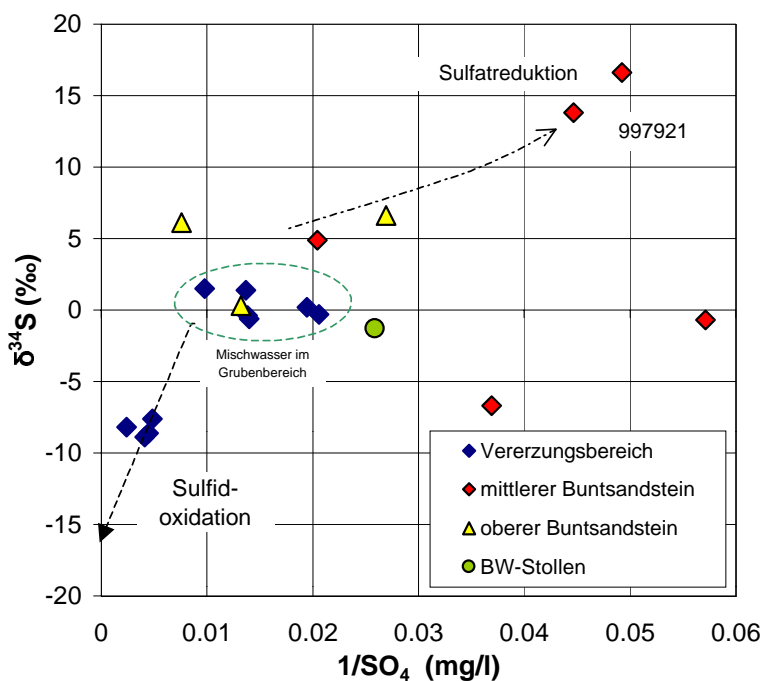


Abb. 6.10: Sulfatgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen der Wässer im Bereich Mechernich

daß aus den lokalen bleihaltigen Sanden, die als Drainage- und Abdeckschichten verwendet wurden, isotopisch leichter Schwefel in größeren Mengen nachgeliefert und ausgetragen wird.

- Es laufen aufgrund der langen Verfüllungszeit und des lagenweisen Einbringens des Mülls verschiedene chemische Prozesse in den unterschiedlichen Bereichen der Deponie ab. Da sich die Deponie bereits zum größten Teil in der Phase der Methangärung befindet, konkurrieren sulfatreduzierende und methanogene Bakterien um Elektronendonatoren. Es bilden sich sulfatreduzierende neben methanogenen Bereichen aus.

Austretende Deponiesickerwässer müßten im Grundwasser Reduktionsprozesse verursachen und zu schweren Isotopensignaturen im Restsulfat führen. Dies ist auch im Bereich der ZMM nicht auszuschließen, aber bisher aufgrund der wenigen Meßstellen und deren Lage nicht belegbar. Nur an der Meßstelle B7C wäre eine Sulfatreduktion denkbar. Ihre hohen Eisenkonzentrationen, etwas erhöhte Chlorid- und Borgehalte, höhere Alkalikonzentrationen sowie leicht erhöhte TOC- und BSB_5 -Werte lassen hier einen geringfügigen Anteil an Deponiesickerwasser ($< 1\%$) vermuten.

Die Isotopensignatur des Sulfats in der Meßstelle B7C (-8.6‰) ist jedoch vergleichbar mit der der Meßstelle B5B, der Rolle W und dem Stollenmundloch, die keine signifikanten Deponiesignaturen aufweisen (Tab. 6.5).

Im Grubenbereich liegen im einzelnen folgende redoxrelevante Meßergebnisse vor (vgl. Abschnitt 5.2.2):

- ▷ Die Sulfidkonzentrationen lagen in B7C und bei allen anderen untersuchten Proben des Vererzungsbereichs bei < 0.02 mg/l, wie aufgrund der Präsenz von Eisen(II) erwartet werden konnte.
- ▷ Die Redoxspannungen E_H liegen minimal bei +165 mV.
- ▷ Die Eisengehalte sind teilweise etwas erhöht (max. rd. 16 mg/l in B7C).
- ▷ Die Sauerstoffgehalte sind sehr gering bis nicht nachweisbar.

Es wurde auch kein übermäßig erhöhter Hydrogenkarbonatgehalt festgestellt, der auf Deponieeinfluß hindeuten würde. Die Isotopensignatur des Karbonats zeigt ebenfalls keinen signifikanten Einfluß der Deponie.

Neben den hydrochemischen Meßwerten ist auch aufgrund der GwFließsituation im Nahbereich der Deponie nicht zu erwarten, daß die etwas schwereren $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen durch Reduktion von leichterem Sulfat aus der Vererzung entstanden sind, denn

1. bereits die einströmenden Buntsandsteinswässer sind isotopisch etwas schwerer,
2. das Grundwasser strömt von Norden in das Grubengebäude ein und fließt dann nach Osten ab, um etwa auf Höhe Schafbergsschacht in den Burgfeyer Stollen einzutreten. Die Meßstellen mit der vergleichsweise schweren Isotopensignatur befinden sich aber gerade am Rand des Grubengebäudes. Im Zentrum und am Stollenmundloch treten eher leichte Isotopensignaturen auf.

Lokal könnte es an Austrittsstellen von Deponiesickerwasser bzw. im Abstrombereich der Leckagestelle Rothkaulstrecke zu sulfatreduzierenden Verhältnissen kommen. Bisher sind solche Bereiche durch direkte Beprobung aber nicht erfaßt worden.

Bereiche außerhalb der Vererzungszone

Der Bereich des Einzugsgebietes des Burgfeyer Stollens außerhalb der Vererzungszone wird durch die Grundwässer des Buntsandsteins, des Devons und das Wasser des Westfeldes repräsentiert.

Für den Buntsandstein liegen insgesamt 11 Proben vor:

- Probenanzahl oberer Buntsandstein: 3
- Probenanzahl mittlerer Buntsandstein: 8

Für den Bereich südlich des Burgfeyer Stollens, in dem das devonische Grundgebirge ansteht, sind keine Meßstellen vorhanden. Stellvertretend für das Wasser aus dem Devon kann aber eine Bewertung des Wassers des Bundeswehrstollens erfolgen.

Zur Beurteilung der Schwefelisotopie des Zustroms aus dem Bereich des Westfeldes wurde eine Probe aus der Rösche Virginia untersucht.

Oberer Buntsandstein

Die Sulfatkonzentrationen im Grundwasser des oberen Buntsandsteins liegen in den drei Proben zwischen rd. 40 und 132 mg/l. Zwei Proben zeigen relativ schwere $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen von +6.1 und +6.6 ‰ (Tab. 6.5, Abb. 6.11), die dritte Probe liegt bei +0.3 ‰.

	NO_3	SO_4	$\delta^{34}\text{S}$
	(mg/l)	(mg/l)	‰
B4B	<0.5	76	+0.3
B8B	<0.5	132	+6.1
B1B	30 - 40	42	+6.6

Die schweren Isotopensignaturen könnten auf eine Anreicherung des ^{34}S -Isotops infolge Sulfat-Reduktion hinweisen. Dafür liegen aber keine direkten Hinweise vor. In den Proben wurde kein Hydrogensulfid nachgewiesen.

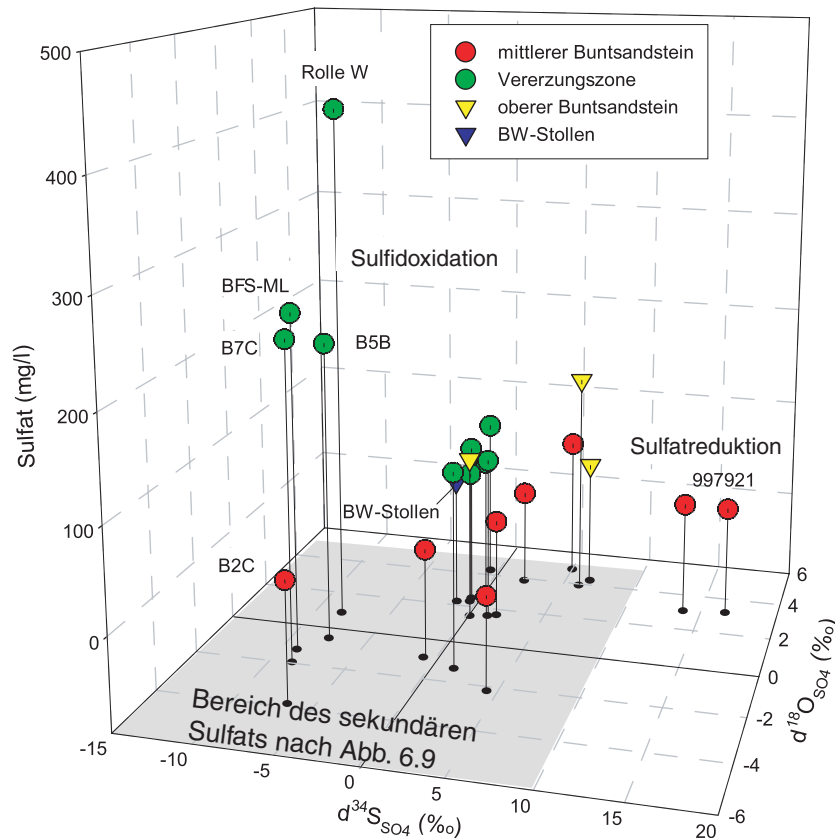


Abb. 6.11: Sulfatkonzentrationen, Sauerstoff- und Schwefelisotopen des Sulfats (vgl. auch Abbildung 6.9)

Indirekte Hinweise könnten die Sulfatkonzentrationen und die Nitratgehalte liefern. Findet eine Sulfatreduktion statt, so sollten einerseits die schweren Isotopen mit etwas geringeren Sulfatgehalten korrelieren, andererseits dürfte kein Nitrat mehr vorliegen, da dieses bereits bei höheren Redoxpotentialen abgebaut wird.

Der Vergleich der Nitratkonzentrationen mit den Schwefel-Isotopensignaturen und den Sulfatgehalten zeigt, daß die Probe B1B mit den geringsten Sulfatkonzentrationen (42 mg/l) und schwersten Isotopensignaturen (+6.6 ‰) noch 30 bis 40 mg/l Nitrat aufweist. Hier könnte eine nachträglich Zumischung von nitrathaltigem Wasser erfolgt sein.

Nimmt man an, daß das zugemischte Wasser Sulfat führt, das noch nicht der Reduktion unterlag und eine Isotopensignatur von rd. 0 ‰ hat, so müßte das ursprüngliche Wasser noch schwerere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte als +6.6 ‰ gehabt haben. Die Isotopensignatur des Nitrats in B1B zeigt außerdem bereits eine geringfügige Denitrifizierung an (Abschnitt 6.4).

Die beiden anderen Proben sind nitratfrei, deren Sulfatgehalte korrelieren aber nicht mit den Isotopensignaturen. Ein Zusammenhang zwischen Schwefelisotopie, Sulfat- und Nitratkonzentration ist in diesen drei GwMeßstellen somit nicht feststellbar.

Da nur diese drei Proben untersucht werden konnten, ist nicht eindeutig zu klären, ob im oberen Buntsandstein in Teilbereichen sulfatreduzierende Verhältnisse vorliegen. So könnte z.B. ein Sulfateintrag durch Düngemittel und über atmosphärische Depositionen auch eine etwas schwerere Schwefel-Isotopensignatur zur Folge haben. Lägen im Aquifer Sulfide mit schwereren Isotopensignaturen (5 bis 10 ‰) vor, so könnte die Oxidation durch Nitrat ebenfalls eine etwas schwerere $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur im Grundwasser bewirken. Das teilweise abgebaute FCKW F11 (Abschnitt 6.5.1 und Anhang E.4.4.2) gibt jedoch einen Hinweis auf örtlich sulfatreduzierende Verhältnisse.

Bei B1B könnte, wie die Datierungstracer in Abschnitt 6.5 andeuten, eine Zumischung von sehr flach zirkulierendem Wasser erfolgt sein, was die Nitratgehalte erklären würde.

Mittlerer Buntsandstein

Die Proben des mittleren Buntsandsteins weisen $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen von -6.7 bis +16.6 ‰ auf. Sie lassen sich wie folgt ordnen:

- 5 Proben $-0.7 < \delta^{34}\text{S} < +4.9 \text{ ‰}$
- 2 Proben $+13.8 < \delta^{34}\text{S} < +16.6 \text{ ‰}$
- 1 Probe -6.7 ‰

Die Zuordnung zu dominanten Prozessen ist nur für einen Teil der Proben möglich. Einige Gesichtspunkte sollen dazu vorab herausgestellt werden.

- ▷ Nach der hydrogeologischen Situation sind die Wässer des gespannten mittleren Buntsandsteins im Vergleich mit denen des oberen Buntsandsteins generell relativ alt (TRESKATIS 1993; Abschnitt 6.5) und sollten auch relativ gering mineralisiert sein (Abschnitt 5.1.4).
- ▷ Aus dem Aquifer des mittleren Buntsandsteins sind keine Anreicherungen von Sulfatmineralen bekannt, so daß während des Fließweges keine wesentliche Erhöhung der Sulfatkonzentration aus der Lösung von evaporitischem Sulfat resultieren kann. Zu beobachten ist jedoch eine stetige leichte Zunahme von Sulfat, die mit der Gesamthärte und der Leitfähigkeit korreliert. Ursache sind autochthone Porenfüllungen im mittleren Buntsandstein (TRESKATIS 1993).

- ▷ Bei den jungen Grundwässern aus der Nähe des Wiederergänzungsbereichs kann das Sulfat z.T. aus Oxidation von Sulfiden durch Nitrat bzw. aus der landwirtschaftlichen Düngung stammen.
- ▷ Einige Grundwässer zeigen stärkere Einträge von Nitrat und Sulfat durch vertikalen Zustrom aus dem Hangenden. Dies kann örtlich vor allem bei starker Absenkung des Druckwasserspiegels durch den Burgfeyer Stollen erfolgen.

Aus den Grundwasserproben des Zirkulationssystems des mittleren Buntsandsteins kann bezüglich der Sulfatkonzentration und der Schwefelisotopie ein Grundtyp abgeleitet werden, der folgende Eigenschaften aufweist:

- ◇ $5 < \text{Sulfat} < 30 \text{ mg/l}$
- ◇ $-1 < \delta^{34}\text{S} < +4 \text{ ‰}$

Läßt man örtlich Variationen im Sulfateintrag und eine geringe Sulfatreduktion oder Sulfidoxidation zu, so kann man die folgenden Proben dem Grundtyp zuordnen:

- Die Meßstelle 20352
Sie liegt sehr nahe am Wiederergänzungsbereich des mittleren Buntsandsteins im Schleidener Forst und kann als genetisch jüngstes Wasser des tiefen Zirkulationssystems gelten. Die Sulfatkonzentration liegt hier nur bei rd. 4 mg/l, die $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopie bei +4.4 ‰.
- Die Meßstellen B8C und 20353
Sie zeigen ebenfalls sehr geringe Sulfatkonzentrationen von rd. 8 mg/l und $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen von +1.9 bis +2.3 ‰.
- Die Meßstelle B4C
Sie weist mit 27.5 mg/l etwas mehr Sulfat auf, die $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur liegt bei -0.9.

Drei Meßstellen zeigen Abweichungen von diesem Grundtyp, und zwar bezüglich ihrer Mineralisation (20354) und/oder ihrer Isotopensignaturen (997921, B2C).

Die Meßstelle 20354 zeigt mit rd. 50 mg/l eine rund doppelt so hohe Sulfatkonzentration und auch deutlich höhere Gesamthärten (16 bis 19 °dGH) und elektrische Leitfähigkeiten (bis 585 $\mu\text{S/cm}$). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur liegt bei +4.9 ‰. Hier kann ein Zutrag von Grundwasser aus dem oberen Buntsandstein angenommen werden. Die Lage der Meßstelle im Bereich der Kallmuther bzw. Bleibachtalstörung begünstigt dies.

Die Meßstelle 997921 weist die schwerste $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur aller untersuchten Proben auf (+13.8 bis +16.6 ‰). Sulfat liegt bei rd. 20 mg/l (Abb. 6.10), Nitrat bei $< 0.5 \text{ mg/l}$. Mit einer elektrischen Leitfähigkeit von knapp über 300 $\mu\text{S/cm}$ ist sie deutlich höher mineralisiert als die Meßstelle 20352, die etwa in vergleichbarer Position liegt.

997921 befindet sich aber näher an der Kallmuther Störung. Hier liegen günstige Verhältnisse für die Zumischung von Wasser aus dem oberen Buntsandstein vor. Die schwere $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur weist auf eine Sulfatreduktion hin.

Nimmt man für das initiale Wasser (vor der Reduktion) eine $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur von etwa 1 ‰, ergibt sich bei einer Fraktionierung (Gl. E.2 im Anhang) zwischen ($\epsilon_{\text{SO}_4-\text{H}_2\text{S}}$) von 20 bis 25 ‰ (CLARK & FRITZ 1997) eine initiale Konzentration von rd. 35 bis 40 mg/l Sulfat. Diese wäre für die unbeeinflussten Grundwässer des überdeckten mittleren Buntsandsteins in der Nähe der Wiederergänzungszone etwas zu hoch. Es sind daher folgende Erklärungen möglich:

1. Es erfolgt ein vertikaler Zustrom von Wasser aus dem oberen Buntsandstein mit schweren $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 -Werten. Ein solches Wasser wurde aber bisher nicht aufgefunden.
2. Das aus dem Hangenden zusickernde Wasser entspricht den bekannten Wässern des oberen Buntsandsteins ($+0.3 < \delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4 < +6.6$). Die Sulfatreduktion findet anschließend statt.

Da aus dem oberen Buntsandstein in diesem Bereich keine Proben untersucht werden konnten, liegen keine Informationen über die Sulfatkonzentration und die Isotopie der dortigen flacheren Grundwässer vor. In den Proben des intermediären Systems im Bereich der ZMM liegen die schwersten $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen des Sulfats bei etwa 6 ‰.

Daher ist die Zumischung einer Grundwasserkomponente aus dem oberen Buntsandstein mit anschließender Reduktion des Sulfats im mittleren Buntsandstein anzunehmen. Dies setzt aber hier in gewissem Umfang organisches Material im Aquifer voraus.

Im Vergleich zu den anderen Meßstellen des mittleren Buntsandsteins stellt auch die Meßstelle B2C eine Besonderheit dar. Sie weist bezogen auf ihre Gesamthärte bzw. elektrische Leitfähigkeit rund doppelt so viel Sulfat auf wie die anderen Meßstellen. Außerdem liegt eine vergleichsweise leichte $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur von -6.5 ‰ vor. Das Grundwasser kann hier durch eine Oxidation eines lokalen Vorkommens von Sulfiden beeinflusst sein.

Es ist auch eine Auswirkung der Fließrichtungsumkehr, die der Burgfeyer Stollen verursacht hat (Abschnitt 5.1.4), denkbar. Die Isotopensignatur wäre dann durch 'reliktisches' Sulfat aus der Sulfidoxidation im Bereich der Pb/Zn-Vererzung beeinflusst.

Allerdings zeigt die Meßstelle B2C auch relativ hohe Gehalte der Datierungstracer (Tritium und FCKW, Abschnitt 6.5) und hat einige Milligramm Sauerstoff. Das ist für das tiefe Zirkulationssystem sehr untypisch und deutet auf einen Zutrag von jungem Wasser aus dem Hangenden hin. Hier sind vermutlich mehrere Einflußfaktoren wirksam, die mit nur einer Analyse nicht zu trennen sind.

Westfeldwasser

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur des Wassers aus dem Burgfeyer Stollen am Virginia Schacht (Rösche) liegt bei -0.4 ‰. Die Sulfatkonzentration liegt bei ca. 70 mg/l. Etwa 40 bis 60 l/s treten am Virginia Schacht aus der Rösche aus und mischen sich mit dem Grundwasser im

Grubenbereich. Dabei kann je nach Zusammensetzung des Grubenwassers (Mischwasser-signatur $0 \pm 1 \text{ ‰}$, Erzoxidation $< -10 \text{ ‰}$) eine mehr oder weniger deutliche Veränderung der Isotopensignatur erfolgen.

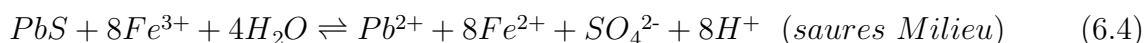
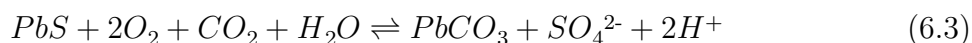
Bundeswehrstollen

Das Wasser aus dem Bundeswehrstollen (Abbildung 3.1) hat mit -1.3 ‰ eine ähnliche $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur wie das Wasser aus dem Westfeld (Rösche) und das Mischwasser im Grubenbereich (etwa $0 \pm 1 \text{ ‰}$). Die Sulfatgehalte sind mit 45 bis 50 mg/l jedoch geringer als im Grubenbereich. Wenn man annimmt, dass dieses Grundwasser repräsentativ für den Bereich südlich des BFS ist, so führen die von Süden zuströmenden geringen Wassermengen zu keiner wesentlichen Veränderung der Isotopensignatur des Sulfats der Grundwässer im Grubenbereich.

6.3.3 Sauerstoffisotopie des Sulfats der Grundwässer

Die Untersuchung der Sauerstoffisotopie des Sulfats kann die Ergebnisse der Schwefelisotopie ergänzen und weitere Hinweise zur Genese liefern (EVERDINGEN VAN & KROUSE 1985).

Die Oxidation von Galenit, dem hauptsächlichen Erzmineral in Mechernich, kann durch verschiedene abiotische und biotische Reaktionen erfolgen (Abschnitt 5.2), die die unterschiedliche Herkunft des Sulfatsauerstoffs verdeutlichen. Stellvertretend sollen die beiden folgenden Reaktionen betrachtet werden:



Bei der Oxidation nach Gl. 6.4 stammt im Gegensatz zu Gl. 6.3 der Sauerstoff des Sulfats aus dem Wassermolekül. Liegen im Aquifer Karbonate vor, so werden diese im Zuge der Reaktionen gelöst und die Lösung wird neutralisiert, wobei in der Folge Cerrusit ausfallen und das Eisen als Karbonat oder bei Anwesenheit von Sauerstoff als Ferrihydrit gefällt werden kann.

Um zu prüfen, ob die Sauerstoff-Isotopensignatur des Sulfats durch den atmosphärischen Sauerstoff oder durch den Sauerstoff des Wassermoleküls dominiert wird, erstellt man ein Diagramm $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ (TAYLOR ET AL. 1984; TORAN & HARRIS 1989). Aus Gleichung E.22 im Anhang lassen sich unter Variation der Anteile des wasserbürtigen Sauerstoffs am Sulfat die Linien gleicher prozentualer Anteile berechnen, die auf Abbildung 6.12 eingezeichnet sind.

Die Grundwasserproben aus Tabelle 6.5 ordnen sich zwischen den Linien für 40 und 95 % wasserbürtigen Sauerstoff ein. Die Sulfate sind somit im teilgesättigten (Sickerbereich) bis gesättigten Milieu entstanden.

Die Proben mit den höheren Sulfatkonzentrationen und den leichten Schwefelisotopen (B5B, B7C, BFS-ML und Rolle W) liegen zwischen der 65 und 85 %-Linie. Der Entnahmepunkt Rolle W, der die größten Sulfatkonzentrationen aufweist, zeigt die geringsten wasserbürtigen Sauerstoffanteile im Sulfat. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit Untersuchungen in Nordamerika (TAYLOR & WHEELER 1994). Die Grundwässer aus dem Buntsandstein zeigen relativ hohe Anteile bis über 50 % von atmosphärischem Sauerstoff. Dies kann auf die Herkunft des Sulfats aus atmosphärischer Deposition und landwirtschaftlicher Düngung hinweisen, da solche Sulfate sehr hohe $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ -Werte aufweisen. Hier kann die $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ -Isotopie auch Veränderungen durch Sulfidoxidation mit Nitrat erfahren, da Isotopenaustauschvorgänge zwischen Wasser und intermediärem Sulfit auftreten (BÖTTCHER et al. 1990; STREBEL et al. 1990).

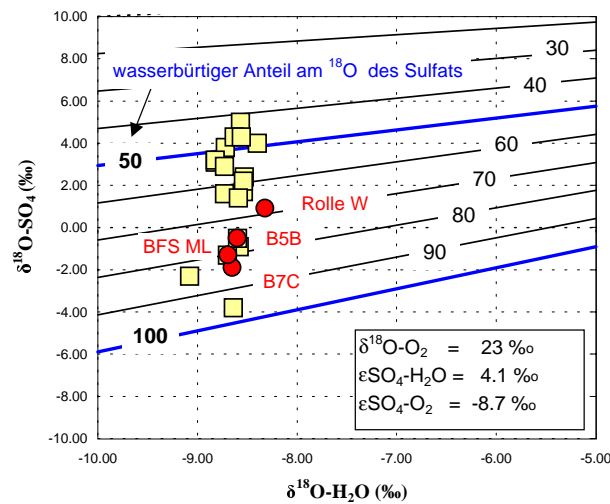


Abb. 6.12: Herkunft des Sauerstoffs im Sulfat nach Gl. E.22

6.3.4 Isotopen-Massenbilanzrechnungen zur Abschätzung des Sulfatanteils aus der Vererzung

Der aus der Oxidation der sulfidischen Erze stammende Sulfatanteil läßt sich über eine Massenbilanzgleichung abschätzen:

- über eine Isotopenverdünnungsgleichung ergibt sich der Anteil des erzbürtigen Sulfats am Auslauf des Burgfeyer Stollens.
- über eine Isotopen-Massenbilanzgleichung kann die Konzentration des sich auf dem Fließweg zumischenden höher konzentrierten sulfatischen Wassers abgeschätzt werden.

Es gilt:

$$\text{Anteil Sulfat aus Erz} = \frac{\delta^{34}S_{MW} - \delta^{34}S_{BFSML}}{\delta^{34}S_{MW} - \delta^{34}S_{ERZ}} * 100 \quad (\%) \quad (6.5)$$

mit

- $\delta^{34}S_{MW}$: mittlere Isotopie ohne Einfluß der Sulfidoxidation ($\sim 0 \pm 1 \text{ ‰}$)
 $\delta^{34}S_{BFSML}$: Isotopie des Wassers am Stollenmundloch (-8.9 ‰)
 $\delta^{34}S_{ERZ}$: Isotopie des Galenits (-15 bis -20 ‰)

Es ergibt sich daraus am Auslauf des Burgfeyer Stollens ein Anteil für das aus der Vererzung stammende Sulfat zwischen 40 und 60 %.

Die Sulfatkonzentration des unbekannten Wassers aus den stagnierenden Bereichen der Vererzung (bzw. des Sickerwassers aus dem Hangenden) kann mit folgender Isotopenmassenbilanzgleichung berechnet werden:

$$(\delta^{34}SQC)_{RO} + (\delta^{34}SQC)_{SO} + (\delta^{34}SQC)_{SM} + (\delta^{34}SQC)_{DEV} + (\delta^{34}SQC)_{GAL} = (\delta^{34}SQC)_{BFSML} \quad (\text{‰}) \quad (6.6)$$

und

$$C_{GAL} = \frac{(\delta^{34}SQC)_{RO} + (\delta^{34}SQC)_{SO} + (\delta^{34}SQC)_{SM} + (\delta^{34}SQC)_{DEV} - (\delta^{34}SQC)_{BFSML}}{(\delta^{34}SQC)_{GAL}} \quad (\text{mg/l}) \quad (6.7)$$

mit

- $\delta^{34}S$: Schwefelisotopie des Sulfats
 Q : Durchflußmenge (l/s)
 C : Sulfatkonzentration (mg/l)
 $(\delta^{34}SQC)$: anteilige Isotopenfracht (‰* mg/s)

Index	Teilstrom	Menge (l/s)	Sulfat (mg/l)	$\delta^{34}S$ (‰)
... <i>RO</i>	Rösche Virginia, Westfeld	160 bis 180	70	-0.4
... <i>SO</i>	oberer Buntsandstein	20 bis 25	42 bis 132	0.3 bis 6
... <i>SM</i>	mittlerer Buntsandstein	50 bis 70	10 bis 20	0 bis 4
... <i>DEV</i>	devonischer Bereich	10 bis 15	49	-1.3
... <i>GAL</i>	Wasser aus dem Vererzungsbereich	17 bis 25	unbekannt	-15 bis -20
... <i>BFSML</i>	Burgfeyer Stollen Mundloch	257 bis 315	250	-8.9

Da die Isotopensignatur der Erzminerale stark streut und bei den Wässern des Buntsandsteins Isotopensignaturen, Mengenanteile und Konzentrationen variieren, wurde die Berechnung für zwei unterschiedliche Verhältnisse durchgeführt.

Aus den Annahmen ergeben sich für das unbekannte Wasser Sulfatgehalte von rd. 1450 bis 2200 mg/l. In diesem Wertebereich liegen die in früherer Zeit (FLIEGEL 1932) im Grubenwasser festgestellten Konzentrationen von etwa 1700 mg/l Sulfat.

In Kapitel 7 werden weitergehende Massenbilanzmodelle vorgestellt, die bzgl. des erzbürtigen Sulfatanteils zu ähnlichen Ergebnissen führen.

Da im zentralen Teil der Vererzung mit Ausnahme der Rolle W, die jedoch nur eine relativ grundwasserspiegelnahe Beprobung zuläßt, keine Meßstellen vorhanden sind, besteht die Möglichkeit, daß in Teilbereichen an Sulfat noch höher konzentrierte Wässer angetroffen werden könnten.

6.3.5 *Schlußfolgerungen*

Die gemessenen Schwefelisotopien sind im wesentlichen auf unterschiedliche Mischungsverhältnisse der beteiligten natürlichen Grund- bzw. Sickerwässer zurückzuführen. Als Hauptkomponenten treten mehrere Endglieder auf, die annähernd den Grundwässern des oberen und mittleren Buntsandsteins, dem Wasser der Rösche und einem unbekannten Wasser mit höheren Sulfatkonzentrationen entsprechen. Dieses resultiert aus der Sulfidoxidation und weist eine $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur von etwa -15 bis -20 ‰ bei einer Sulfatkonzentration von rd. 1450 bis 2200 mg/l auf.

Durch die $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen in den Grundwässern im Grubenbereich läßt sich kein Einfluß einer Deponiesickerwasserkontamination erkennen. Die im Deponiesickerwasser gemessenen Isotopensignaturen unterscheiden sich nicht wesentlich von den geogenen Signaturen.

Im Anstrom des Grubengebäudes, im Bereich der Buntsandsteinaquifere, konnten mit Hilfe der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Grundwasser örtlich reduzierte Milieus festgestellt werden.

Im oberen Buntsandstein sind sulfatreduzierende Bedingungen aufgrund der teilweise etwas schwereren Isotopien möglich, können aber aufgrund der wenigen Analysen nicht definitiv nachgewiesen werden. Dagegen liegt im mittleren Buntsandstein an der Meßstelle 997921 aufgrund der schweren $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur sicher eine Sulfatreduktion vor.

Insgesamt erweist sich die Schwefelisotopie als sehr gutes Instrument zur Bewertung der hydrochemischen Prozesse im Umfeld der ZMM. Sie ermöglicht einerseits die Bewertung der Veränderung des Grundwassers durch Zuträge von sulfatischen Wässern aus der Erzoxidation und kann als Anzeiger für das Deponiesickerwasser genutzt werden, wenn isotopisch schweres Sulfat beteiligt ist. Eine Deponiekontamination kann jedoch nur dann nachgewiesen werden, wenn durch eine deponiebürtige organische Komponente eine Sulfatreduktion verursacht wird, aus der schwere Isotopensignaturen resultieren. Dies kann im Deponiekörper, aber auch im Grundwasser geschehen. Im vorliegenden Fall konnten keine signifikanten Verschiebungen in der Isotopensignatur des Sulfats festgestellt werden.

6.4 Stickstoff (^{15}N)

Im Bereich des Grubengebäudes liegen die Nitratkonzentrationen in fast allen Meßstellen unter der Nachweisgrenze. Nur in drei Entnahmestellen unter Tage (Rolle W, Rolle E und „alter Schacht“) wurde Nitrat festgestellt. Bei den beiden Entnahmepunkten Rolle E und „alter Schacht“ stammt das Nitrat (ca. 5 mg/L) aus der Zumischung von Wasser aus dem Abschlag der Rösche. In der Rolle W (ca. 20 mg/l) könnte vermutet werden, daß sich ein Einfluß der Deponie Mechernich zeigt.

Das Deponiesickerwasser weist erhebliche Konzentrationen an Ammonium auf. Dieses kann unter Tage zu Nitrat oxidiert werden. Für die 20 mg/l Nitrat wären ca. 6 mg/l Ammonium notwendig.

Die Isotopensignatur des Stickstoffs ($\delta^{15}\text{N}$) läßt Rückschlüsse auf die Herkunft des Nitrats zu (ARAVENA et al. 1996; KENDALL 1998). Für die Probe der Rolle W ergaben sich $+4.5\text{‰}$ $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ sowie $+22.4\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O-NO}_3$. Dieses Wertepaar liegt etwa in dem Bereich, der für Mineraldünger üblich ist (Abb. 6.13). Bei einer Herkunft aus dem Deponiebereich wären etwas schwerere, von den Signaturen der Düngemittel abweichende $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ -Werte (ca. $+10$ bis $+20\text{‰}$) zu erwarten.

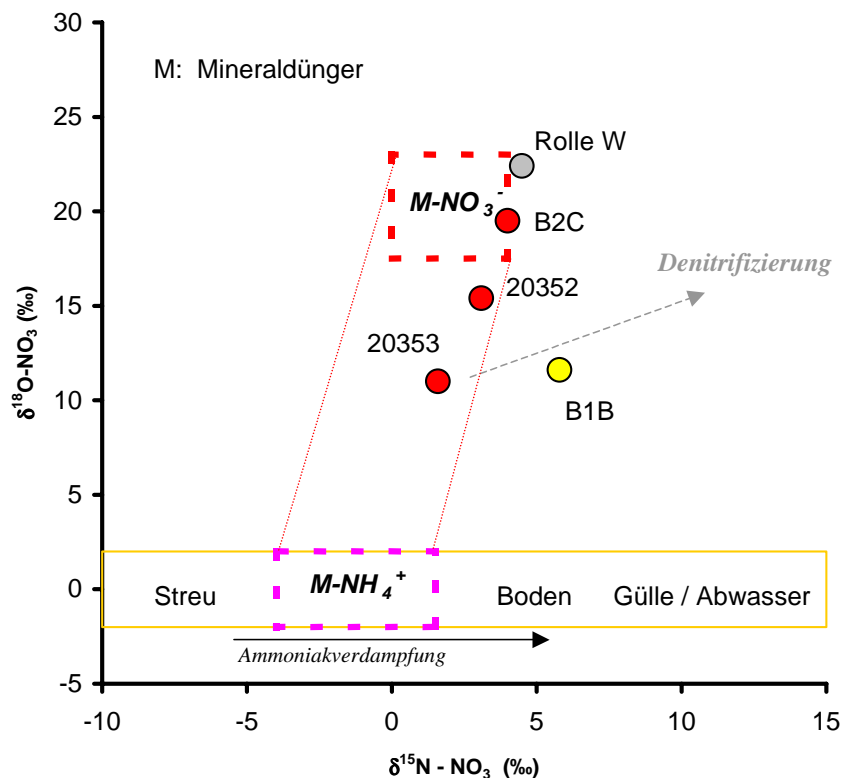


Abb. 6.13: Lage der Proben und genetische Deutung der Isotopenverhältnisse des Nitrats

Zum Vergleich wurden noch vier weitere Buntsandsteingrundwässer aus dem Anstrom der ZMM untersucht (Tab. 6.6). Diese lieferten für $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ Werte von +1.6 bis +5.8 ‰ sowie für $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ Werte von +11.0 bis +19.5 ‰. Das Nitrat stammt auch hier aus Nitrat- oder Ammoniumdünger, der z.T. durch Nitrifizierung bzw. Mineralisierung gekennzeichnet ist. Bei Probe B1B scheint bereits eine leichte Denitrifizierung vorzuliegen.

Die Nitratisotopensignatur der Rolle W hebt sich im Vergleich zu diesen vier Proben nicht wesentlich ab. Die Ursache für den Nitratgehalt in der Rolle W ist vermutlich auf Zutritt von Grundwässern zurückzuführen deren Nitratgehalte durch Mineraldünger dominiert sind. Die anderen untersuchten Grundwässer weisen ebenfalls größere Anteile von Komponenten auf, die durch Nitrat- bzw. Ammoniumminerale Dünger beeinflusst sind.

Es liegen keine Hinweise vor, daß das Nitrat aus der Rolle W aus deponiebürtigem NH_4 entstanden ist. Auffällig ist jedoch, daß die Rolle W der einzige Entnahmepunkt innerhalb des Grubengebäudes ist an dem höhere Gehalte an Nitrat festgestellt wurden. Die genaue Herkunft des Nitrats kann jedoch nicht abschließend beurteilt werden, da bisher nur eine Probe aus Rolle W auf die Nitratisotopengehalte untersucht werden konnte.

Zur vollständigen Klärung müßten mehrere Messungen, auch am Ammonium des Depo-niesickerwassers und an der Meßstelle B7C durchgeführt werden.

Tab. 6.6: Stickstoffisotopensignaturen einiger Proben des mittleren und oberen Buntsandsteins im Vergleich mit dem Wasser der Rolle W

Proben	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$	$\delta^{18}\text{O-NO}_3$	Nitrat	Herkunft
	‰	‰	(mg/l)	
Rolle W	4.5	22.4	18 - 21	Vererzungsbereich
20352	3.1	15.4	20 - 26	mittlerer Buntsandstein
B2C	4.0	19.5	16 - 17	mittlerer Buntsandstein
20353	1.6	11.0	14 - 16	mittlerer Buntsandstein
B1B	5.8	11.6	30 - 40	oberer Buntsandstein

6.5 Datierungstracer

Für die Beschreibung eines Aquifersystems liefern Untersuchungen zur Verweilzeit und Altersstruktur des Grundwassers einen wesentlichen Beitrag. Als Verweilzeit oder „Alter“ des Grundwassers bezeichnet man die Zeit zwischen der Infiltration der Niederschläge und dem Wiederaustreten des Grundwassers, z.B. in einem Förderbrunnen oder in einer Quelle.

Um eine Substanz als Datierungstracer für die Altersbestimmung verwenden zu können, müssen folgende Voraussetzungen gegeben sein:

- flächenhafte bekannte Eintragskonzentration,
- bekanntes Transportverhalten im Aquifer,
- bekannte Zerfallsrate bei radioaktiven Stoffen.

Beispiele hierfür sind u.a. die stabilen Isotope ^2H , ^{18}O und die radioaktiven Isotope ^{85}Kr , ^{14}C und ^3H (Tritium)⁸.

Neben den Isotopen lassen auch halogenierte Spurengase (FCKW⁹, SF_6) Aussagen über Alter, Herkunft, Fließweg und Fließgeschwindigkeit sowie über Mischungsvorgänge zu.

In der vorliegenden Arbeit konnten die Datierungen der Grundwässer mit Tritium und FCKW durchgeführt werden. Daneben standen einige SF_6 -Messungen aus anderen Untersuchungen zum Abgleich der Ergebnisse zur Verfügung.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der einzelnen Methoden werden im Anhang E zusammenfassend dargestellt. Auf die folgende weiterführende Literatur wird verwiesen: KENDALL & McDONNELL (1998), CLARK & FRITZ (1997), MAZOR (1997), OSTER et al. (1996a, b, c), BUSENBERG & PLUMMER (1992), MOSER & RAUERT (1980), FRITZ & FONTES (1980, 1986).

Die Ergebnisse der Datierungstracer für den Raum Mecklenburg sind in Anlage 4 sowie in den Tabellen 6.7 und 6.9 aufgeführt. Sie zeigen eine deutlich unterschiedliche Altersstruktur der verschiedenen Aquifere. Grundsätzlich spiegeln die Ergebnisse die bisher vorgenommene Einteilung der Grundwässer wieder:

- Grundwässer des oberen Buntsandsteins (intermediäres System),
- Grundwässer des mittleren Buntsandsteins (tiefes System)
- Grundwässer im Grubenbereich.

⁸ Bei einigen Datierungstracern, deren Anwendung auf den Gehalten an Mutter- und Tochterisotop basiert, wie die $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Methode ist die Eintragsfunktion nicht relevant

⁹ „FCKW“ wird in Deutschland als Sammelbegriff für fluorierte Spurengase wie F11, F12 und F113 etc. verwendet. Exakter wäre jedoch FCK (fluorierte Chlorkohlenstoffe). Im englischen Sprachraum wird daher auch der Begriff CFC (chlorinated fluorocarbons) verwendet.

Die Grundwässer im Grubenbereich zeigen eine deutlich abweichende, sehr hohe FCKW-Signatur, die auf den Einfluß der Deponie Mechernich zurückzuführen ist. Sie werden deshalb im Abschnitt 6.5.3 separat abgehandelt.

6.5.1 Tritium- und FCKW-Gehalte im Buntsandstein

Für die Datierung des Grundwassers im **oberen Buntsandstein** (intermediäres Zirkulationssystem) stehen vier Meßstellen zur Verfügung, deren FCKW-Gehalte, Tritium- und Nitratkonzentrationen in Tabelle 6.7 aufgeführt sind. Es ist zu erwarten, daß die Grundwässer im oberen Buntsandstein jünger sind als die des mittleren Buntsandsteins. In vergleichbarer Situation wurden von LANGGUTH & MAIR (2001) für den oberen Buntsandstein Verweilzeiten von 10 bis 30 Jahren bestimmt.

Tab. 6.7: Nitrat-, Tritium- und FCKW-Gehalte im intermediären Zirkulationssystem (oberer Buntsandstein)

Meßstelle	Nitrat	Tritium	F12	F11	F113
Nr.	mg/l	TU	pmol/l		
B1B	40	11.6 ± 1.3	2.2 ± 0.2	3.8 ± 0.2	0.46 ± 0.05
B2B	3.1	10.3 ± 1.0	0.57 ± 0.05	0.19 ± 0.05	0.03 ± 0.05
B4B	< 0.2	14.9 ± 1.1	4.2 ± 0.3	0.03 ± 0.05	0.01 ± 0.05
B8B	< 0.2	11.4 ± 1.6	1.3 ± 0.1	0.09 ± 0.05	0.07 ± 0.05

Die Tritiumgehalte in Tabelle 6.7 deuten - alleine betrachtet - auf relativ junge Wässer hin. Wäre dies der Fall, müßten aber die

- F12-Gehalte etwa bei 3 pmol/l,
- F11-Gehalte sogar bei rd. 7 pmol/l

liegen (Anhang E.4). Dies legt nahe, daß

- ▷ Mischsysteme bzw. Doppelporositätssysteme mit unterschiedlich alten Wässern vorliegen.
- ▷ ein FCKW-Abbau erfolgt ist.
- ▷ die Mächtigkeit der ungesättigten Zone eine besondere Rolle spielen kann.

Mischsysteme / Doppelporositätssysteme

Der obere Buntsandstein bildet mit seinen starken lithologischen Wechseln zwischen sandigen bis feinsandigen und schluffig-tonigen Partien ein klüftig-poröses Medium (Dual-Porosity-Aquifer) mit bevorzugten Leiter- und Speicherschichten (DREISSIGER 1991). In

solchen Gesteinen kann man nach SEILER (1968) und DVWK (1995) davon ausgehen, daß die Porendurchlässigkeit im Verhältnis zur Durchlässigkeit im Kluftraum relativ klein ist und daß sich die Migration von Wasserinhaltsstoffen in zwei räumlich getrennten Transportsystemen vollzieht (SEILER et al. 1991), die je nach Fließsituation mehr oder weniger stark miteinander im Austausch stehen. Dabei sind die Leiter- und Speichereigenschaften dieser beiden Systeme zueinander komplementär.

Es besteht also ein Nebeneinander von Gesteinsbereichen mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten. Dies führt zu unterschiedlich alten Wässern in unmittelbarer Nachbarschaft und kann zur Erklärung der Unterschiede in den Konzentrationen der Datierungstracer herangezogen werden.

Die Verhältnisse in Mechnich können mit dem Buntsandstein in der Finne (Sachsen-Anhalt) gut verglichen werden. HEBERT (1999) hat dort aus hydraulischen Modellrechnungen mittlere Abstandsgeschwindigkeiten bis zu 80 m/a ermittelt, die in krassem Gegensatz zu den aus ^{14}C -Datierungen bestimmten Geschwindigkeiten von wenigen Metern pro Jahr standen. Es zeigte sich, daß durch die Austauschvorgänge zwischen Porenraum und Kluftraum eine starke Retardation des DIC erfolgt. Die unterschiedlichen Ergebnisse ließen sich durch die Einbindung eines Austauschmodells in Einklang bringen.

Ähnliche Prozesse können auch in Mechnich zu einer Zumischung sehr alter Wasserkomponenten aus dem Porenraum zu den jüngeren Anteilen im Kluftraum führen und dort eine Verringerung der Konzentration der Datierungstracer verursachen. Dies wurde bei der Berechnung der Verweilzeiten im Abschnitt 6.5.4 durch Ankopplung eines tritium- und FCKW-freien Modells berücksichtigt.

FCKW-Abbau

Bezüglich des Abbauverhaltens gilt F12 als die stabilste FCKW-Spezies. Um das Ausmaß des Abbaus zu bewerten, kann man die erwarteten Gehalte an F11 und F12 im Grundwasser nach den atmosphärischen Konzentrationen (Abb. E.3 im Anhang) berechnen, gegeneinander auftragen und mit den Meßwerten der Proben vergleichen (Abb. 6.14).

Normalerweise liegt das F11/F12-Verhältnis zwischen 2.25 und 2.6. Bei der Betrachtung der Grundwässer aus Mechnich zeigt sich, daß keine Probe des oberen Buntsandsteins diesem idealen Verhältnis entspricht. Sie zeigen zu hohe F12- bzw. zu niedrige F11-Werte. Das Wasser der Meßstelle B8B müsste z.B. nach dem F12-Gehalt mindestens 2.8 pmol F11 enthalten. Offensichtlich ist das F11 in allen Proben des oberen Buntsandsteins und in den meisten des mittleren Buntsandsteins partiell abgebaut worden. Das geochemische Milieu im oberen Buntsandstein kann zumindest örtlich sulfatreduzierend sein, wie die $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen andeuten (Abschnitt 6.3). F11 ist daher als Datierungstracer in Mechnich nicht verwendbar.

Für die Berechnung der mittleren Verweilzeit in Abschnitt 6.5.4 wurden deshalb nur F12 und F113 benutzt. Da auch bei F12 geringe Abbauverluste möglich sind, wurde eine Abschätzung (OSTER et al. 1996c) durchgeführt, die auf folgenden Annahmen basiert:

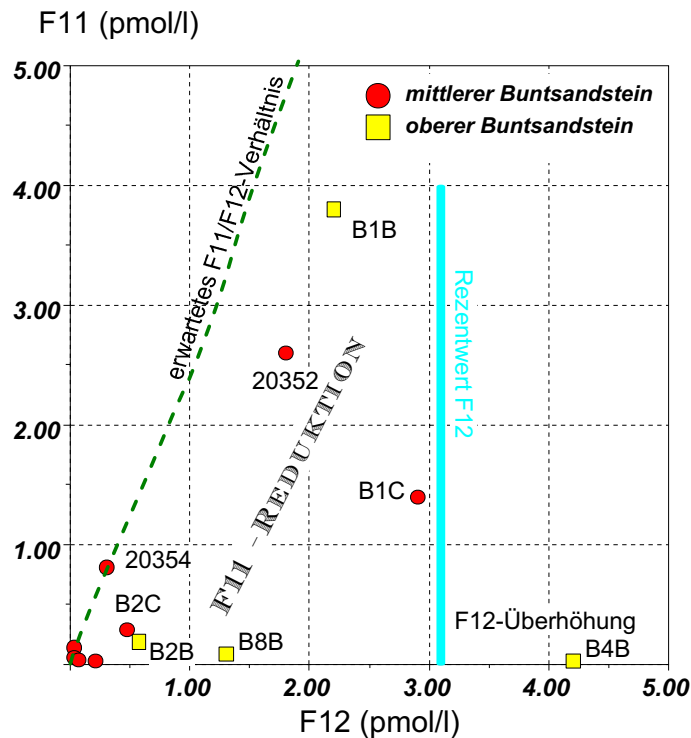


Abb. 6.14: Vergleich der $F11/F12$ -Verhältnisse im Buntsandstein mit den Erwartungswerten

- ▷ Der Abbau des F11 verläuft rund 10-mal schneller als der des F12.
- ▷ Das F11 wird anhand der Verhältnisse der atmosphärischen Eintragsfunktionen auf den Erwartungswert (Gleichgewichtswert) korrigiert.
- ▷ Unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Abbaugeschwindigkeiten läßt sich daraus die Differenz zwischen Meßwert und Erwartungswert der F12-Konzentration ermitteln und es kann auf den ursprünglichen F12-Wert rückgerechnet werden.

Die maximal mögliche Abweichung zwischen Erwartungswert und F12-Gehalt beträgt rd. 0.4 pmol/l. Bei den untersuchten Wässern des oberen Buntsandsteins können folgende Korrekturen angebracht werden:

Meßstelle	F12	Korrektur	F12 _{kor.}
Nr.	pmol/l	pmol/l	pmol/l
B1B	2.2	+ 0.23	2.43
B2B	0.57	+ 0.16	0.73
B8B	1.3	+ 0.42	1.72
(B4B)	(4.2)	(+1.43)	(5.63)

Der hohe F12-Wert der Probe B4B (rd. 4.2 pmol/l) liegt über der maximal möglichen Gleichgewichtskonzentration und konnte nicht für die Datierung herangezogen werden.

Hier ist ein zusätzlicher Eintrag von F12 aus einer anthropogenen Quelle zu vermuten (möglicherweise durch die Ausgasung der Deponie Mechernich).

Mächtigkeit der ungesättigten Zone

In den Meßstellen des intermediären Systems im oberen Buntsandstein beträgt der Flurabstand zwischen 15 m (B8B) und rd. 45 m (B4B) (Tab. 6.8). Es herrschen freie oder halbfreie bis gespannte Fließverhältnisse.

Tab. 6.8: Höhe, Filterlage, Flurabstand der Meßstellen im oberen Buntsandstein und Entfernung zum Grubengebäude

Meßstelle	Geländehöhe	Unterkante Filterstrecke	Filterlänge	Flurabstand	Distanz zum Grubengebäude
Nr.	m NN	m NN	m	m	m
B1B	323.47	285.47	6	29.90	ca. 250
B2A	326.06	314.06	3	11.52	ca. 1050
B2B	326.00	254.00	Σ 36 ‡	24.11	ca. 1050
B4A	311.13	289.13	8	13.15	ca. 50
B4B	311.30	251.06	8	45.00	ca. 50
B8A	309.18	283.48	Σ 7 ‡	13.88	ca. 1125
B8B	309.20	266.42	4	14.99	ca 1125

‡ mehrere getrennte Filterstrecken

Die flachen Meßstellen des oberen Buntsandsteins (flaches, lokales Zirkulationssystem) weisen dagegen nur Flurabstände zwischen 10 und 14 m auf. Geht man im oberen Buntsandstein von einem vernetzten, teilweise gespannten System ohne weiter ausgreifende GwGeringleiter aus, so erfolgt die Wiederergänzung des intermediären Systems unter ähnlichen Bedingungen wie die des flachen Systems bzw. direkt aus dem flachen System.

Daher sollte auch für die Grundwässer des tieferen Bereichs des oberen Buntsandsteins die Passage durch die ungesättigte Zone maximal 15 m betragen. Infolgedessen wurden bei der Berechnung der Gasdiffusion nach COOK & SOLOMON (1995) und der Migration des Tritiums in Anlehnung an MATHEWS (1994) (Gl. E.23 u. Gl. E.24 im Anhang) folgende Randbedingungen angenommen:

- ▷ konstante Sättigung und rein vertikale, stationäre Strömung
- ▷ ein Flurabstand von 15 m
- ▷ eine etwas aufgelockerte ungesättigte Zone mit einer Porosität von 0.05 bis 0.10
- ▷ ein Verhältnis des gaserfüllten zum wassererfüllten Porenraums von 0.5 bis 0.6
- ▷ Neubildungsrate von 200 mm/a
- ▷ maximaler Wassergehalt von 2.5 bis 5 %

Es ergeben sich daraus ca. 1 bis 3 Jahre Differenz zwischen den F12- und den ^3H -Altern. Diese Unterschiede liegen im Bereich der Fehlergrenzen der Datierungsmethoden und können daher vernachlässigt werden. Zu bedenken ist außerdem, daß im Festgestein die Wiederergänzung nicht nur über den Porenraum sondern auch über das Kluftsystem erfolgt, in dem ein schneller vertikaler Fluß möglich ist (focused infiltration).

Im **tiefen Zirkulationssystem** (mittlerer Buntsandstein) ist wegen der durch die ^{14}C -Bestimmungen (TRESKATIS 1993) belegten langsamen Fließbewegung bzw. hohen Verweilzeiten des Wassers von 5000 bis 9000 Jahren generell eher mit tritium- und FCKW-freien Wässern zu rechnen.¹⁰

Wenn aber diese Tracer auftreten, muß entweder eine Anbindung an rezente, flachere Zirkulationssysteme vorliegen, also ein gewisser Anteil des Wassers aus den hangenden Schichten des oberen Buntsandsteins stammen, oder die entnommene Probe ist aus dem engeren natürlichen Wiederergänzungsbereich (wie z.B. 20352).

Im Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens liegt, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, durch die Drainagewirkung der Grubenbereiche der gespannte Wasserspiegel des mittleren Buntsandsteins teilweise tiefer als der Wasserspiegel im oberen Buntsandstein. Dadurch wird örtlich ein vertikaler Zustrom von jüngerem Wasser aus dem Hangenden in den tieferen Aquifer des mittleren Buntsandsteins ermöglicht. Bei zwei Meßstellen (B1C, 20354) ist dies deutlich am Sulfat- und Chloridgehalt und an der Gesamthärte zu erkennen. Die Ergebnisse der Datierungstracer bestätigen diese Verhältnisse (Tab. 6.9).

Tab. 6.9: Tritium-, FCKW- und Nitratkonzentrationen im tiefen Zirkulationssystem (mittleren Buntsandstein)

Meßstelle	Nitrat	Tritium	F12	F11	F113	Gruppe
Nr.	mg/l	TU	pmol/l			
B4C	<0.5	0.9 ± 0.6	0.21 ± 0.05	0.03 ± 0.05	<0.01	1
B8C	1.6	<0.6	0.07 ± 0.05	0.04 ± 0.05	0.16 ± 0.05	
B2C	16.4	1.1 ± 0.6	0.47 ± 0.05	0.29 ± 0.05	0.03 ± 0.05	-
20353	14	4.2 ± 0.7	0.03 ± 0.05	0.14 ± 0.05	<0.01	2
997921	<0.5	8.5 ± 1.1	0.03 ± 0.05	0.06 ± 0.05	<0.01	
B1C	21	12.3 ± 1.0	2.9 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.07 ± 0.05	3
20352	23	14.8 ± 1.2	1.8 ± 0.1	2.60 ± 0.30	0.04 ± 0.05	
20354	18	12.9 ± 1.3	0.30 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.04 ± 0.05	

Die Meßwerte lassen eine Einteilung in drei Gruppen zu.

¹⁰ Durch die Anbindung an den Burgfeyer Stollen ist im Arbeitsgebiet im Bereich des Stollens mit einem etwas größeren GwUmsatz im tiefen System zu rechnen. Eine Datierung mit ^{14}C oder ^{39}Ar konnte im Rahmen der vorliegende Arbeit nicht vorgenommen werden.

- Gruppe 1: Tritiumgehalt sehr gering (< 2 TU) bis nicht nachweisbar
FCKW-Gehalt gering
Nitratkonzentration < 2 mg/l
- Gruppe 2: Tritiumgehalt > 4 bis 8.5 TU
FCKW-Gehalt gering
Nitratkonzentration 0 bis 14 mg/l
- Gruppe 3: Tritiumgehalt > 10 TU
FCKW-Gehalt deutlich
Nitratkonzentration rd. 20 mg/l

Die Probe B2C paßt in keine Gruppe. Obwohl der Tritiumgehalt sehr niedrig ist, liegen rd. 16 mg/l Nitrat und 0.47 pmol/l F12 vor. Daneben weist diese Meßstelle zeitweilig auch höhere Sauerstoffgehalte von 4 bis 8 mg/l und im Vergleich zu den anderen Proben höhere Redoxpotentiale mit rd. 400 mV auf (Abschnitt 5.1).

Dies spricht dafür, daß hier junges Wasser (10 - 20 %) mit Tritiumkonzentrationen von 12 bis 14 TU zutritt. Es kann sein, daß diese Meßstelle defekt ist, so daß möglicherweise aktuelle Niederschlagswässer direkt in den tieferen Horizont des mittleren Buntsandsteins eindringen können.

Im mittleren Buntsandstein können die F12-Gehalte ebenso wie im oberen Buntsandstein über das F11/F12-Verhältnis korrigiert werden. Auf Abbildung 6.14 ist zu erkennen, daß in vier Meßstellen des mittleren Buntsandsteins ein F11-Abbau angenommen werden kann. Hier ergeben sich Korrekturwerte von +0.05 (\approx Nachweisgrenze) bis +0.8 pmol/l:

Meßstelle	F12	Korrektur	F12 _{korrr.}
Nr.	pmol/l	pmol/l	pmol/l
B4C	0.21	+ 0.05	0.26
B8C	0.07	± 0	0.07
B2C	0.47	+ 0.11	0.58
20353	0.03	± 0	0.03
997921	0.03	± 0	0.03
B1C	2.9	+ 0.8	(3.60) ¹
20352	1.8	+ 0.26	2.06
20354	0.30	± 0	0.30

6.5.2 Qualitative Interpretation der Nitratgehalte und Datierungstracer

Die Nitratgehalte im Grundwasser unterliegen mit der Zeit einem reduktiven Abbau. Je nach Menge und Verwertbarkeit der Elektronendonatoren erfolgt dieser mehr oder weniger

¹ Wert liegt über aktueller Gleichgewichtskonzentration

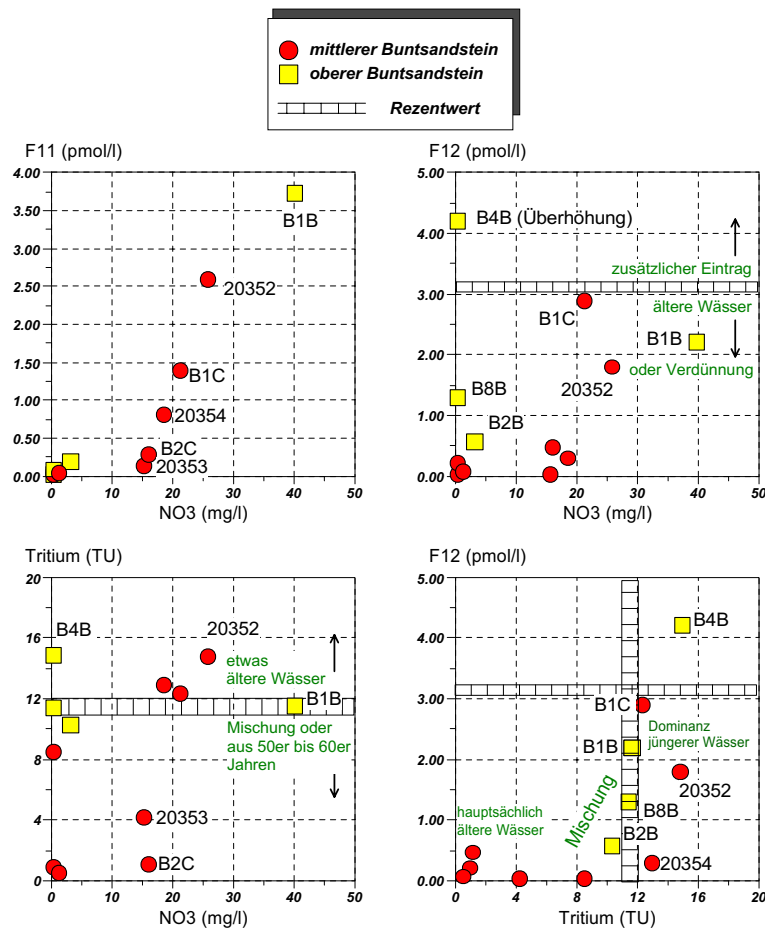


Abb. 6.15: Konzentrationen von Tritium, F11, F12 und Nitrat in den Proben des oberen und mittleren Buntsandsteins

schnell. Damit erhält man auch durch die Nitratkonzentration eine Altersinformation und kann diese mit den Datierungstracern in Beziehung setzen. Aus den Meßergebnissen wird deutlich, daß im vorliegenden Fall keine einfachen Abhängigkeiten zwischen Nitrat und den Datierungstracern sowie zwischen den einzelnen Datierungstracern untereinander bestehen. Die folgende Korrelationsmatrix (n=12) zeigt, daß nur F11 und Nitrat (vor allem im mittleren Buntsandstein) gut korrelieren.

	Tritium	F11	F12	F113	NO3
Tritium	1.0	0.453	0.674	0.0	0.307
F11		1.0	0.37	0.0	0.901
F12			1.0	0.0	0.234
F113				1.0	0.0
NO3					1.0

Um diese Zusammenhänge näher zu beleuchten, wurden die Datierungstracer und das Nitrat gegeneinander aufgetragen. Auf Abbildung 6.15 befinden sich drei Diagramme

- Datierungstracer gegen Nitrat - und ein Diagramm - Tritium gegen F12 - des oberen und mittleren Buntsandsteins, die im folgenden diskutiert werden.

- Nitrat und F11

Die F11- und Nitratwerte korrelieren sehr gut. Dies kann auf ähnlich verlaufende Inputganglinien und/oder Abbauprozesse hindeuten, denen beide Substanzen in gleichem Maße unterliegen.

- Nitrat und Tritium

Die Korrelation zwischen Nitrat und Tritium ist schlecht. In einem einfachen System sollten höhere Nitratgehalte mit kürzeren Verweilzeiten bzw. mit entsprechenden Tritiumgehalten korrelieren, da der Nitratabbau u.a. auch eine Funktion der Zeit ist. Dies trifft aber nur für vier Proben zu. Vergleicht man den Tritiumgehalt mit dem rezenten Input aus dem Niederschlag, so liegen fünf Proben mehr oder weniger in diesem Konzentrationsbereich. Deren Nitratgehalte reichen aber von 0 bis rd. 40 mg/l.

Zwei Proben (B4B, 20352) zeigen etwas über dem rezenten Input liegende Tritiumaktivitäten, was auf etwas größeres Alter hindeuten könnte; sie unterscheiden sich aber ebenfalls deutlich in ihren Nitratkonzentrationen.

Tritiumgehalte, die geringer sind als der rezente Input, können entweder Verweilzeiten von 40 bis 50 Jahren bedeuten (Wässer aus den 50er bis 60er Jahren sollten kaum noch Nitrat enthalten), oder eine Verdünnung des ursprünglichen Tritiumgehalts durch tritiumfreies Wasser anzeigen.

- Nitrat und F12

Nur eine Probe (B1C) weist rezente F12-Konzentrationen auf. Alle anderen Proben (mit Ausnahme von B4B, die eine anthropogen verursachte Überhöhung aufweist) liegen auch nach den Abbaukorrekturen unter dem für junge, rezente Grundwässer zu erwartenden F12-Gehalt und deuten daher größere Verweilzeiten an. Hier könnte ein Zusammenhang bestehen, wenn man annimmt, daß B1C und B8C einer stärkeren Denitrifizierung unterliegen.

- F12 und Tritium

Hier deutet sich eine Mischung an zwischen

▷ alten, tritium- und FCKW-freien Grundwässern und

▷ relativ jungen bis sehr jungen Wässern.

Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, ist ein Aufstieg von (altem) Wasser aus dem mittleren Buntsandstein in den oberen Buntsandstein im Einzugsbereich des Burgfeyer Stollens wegen der Potentialunterschiede eher unwahrscheinlich. Die Zumischung von altem Grundwasser kann aber nur aus Aquiferbereichen mit sehr langsamer Fließgeschwindigkeit (stagnierende Bereiche, Porenraum) erfolgen.

Die Tracergehalte und die Nitratkonzentrationen ergeben ein etwas widersprüchliches Bild, das nur durch Mischung verschieden alter Grundwässer entstanden sein kann. Zusammenfassend ergibt sich auf Basis der Modellvorstellung der Grundwasserfließbewegung aus den Datierungstracern für das intermediäre Zirkulationssystem (oberer Buntsandstein) eine Dominanz von relativ jungem Wasser, das z.T. noch Nitrat aufweist, und dem sich altes Wasser aus stagnierenden Bereichen (Porenraum) des Aquifers zumischt. Für das Wasser im tiefen System (mittlerer Buntsandstein) ist eine Dominanz von altem Wasser mit Zumischung von jungem Wasser aus dem hangenden oberen Buntsandstein anzunehmen. Also zirkuliert generell in beiden Bereichen ein Mischwasser aus mindestens zwei Komponenten (Tab. 6.10).

Tab. 6.10: Modellvorstellung zu den Mischwasserkomponenten in den Aquiferen des Buntsandsteins

Grundwasser- leiter	Mittlerer Buntsandstein	Oberer Buntsandstein
alt	altes Grundwasser	Wasser aus dem Porenraum
Komponente	-----	-----
jung	hangendes Grundwasser	Wasser aus dem Kluftraum

6.5.3 Bereich des Grubengebäudes und der ZMM

Im Bereich des Grubengebäudes herrschen andere Verhältnisse als in den Buntsandstein-aquiferen. Die Tritiumgehalte liegen zwischen 7.4 und 22.5 TU. Die Meßwerte lassen sich folgendermaßen gruppieren:

Tritiumgehalt (TU)	Entnahmestelle
rd. 600 bis 1000	Deponiesickerwasser
18.7 bis 22.5	Rolle W und Meßstelle B5B
7.4 bis 12.6	restliche Grundwässer im Grubengebäude
15.8	Bundeswehrstollen
7.5 bis 9.5	Rösche Virginia

Daraus ergeben sich eine Reihe von Schlußfolgerungen:

- ▷ Mit Ausnahme der Proben Rolle W und B5B liegen die Tritiumgehalte im Gruben-gebäude zwischen denen der einströmenden Grundwässer des Buntsandsteins (< 0.6 bis 14.9 TU). Sie werden durch Mischung dieser Grundwässer und des Wassers der Rösche sowie durch Zutritt von natürlichen, möglicherweise etwas älteren Sicker-wässern aus der Vererzung erzeugt. Bei Meßstelle B7C und bei B5C könnten auch geringe Anteile von Deponiesickerwasser enthalten sein. (Abb. 6.16).

- ▷ Das Röschenwasser, das am Schacht Virginia in den Grundwasserbereich eindringt, liegt bei 7.5 bis 9.5 TU und verursacht keine wesentliche Veränderung der Tritiumgehalte der Mischwässer (Abb. 6.16).
- ▷ Die vergleichsweise hohen Tritiumgehalte der drei Proben Rolle W (rd. 19 bis 22 TU) und einer Probe bei B5B (19 TU) könnten einen Zutritt von Deponiesickerwasser vermuten lassen. Eine Erhöhung der Tritiumkonzentration in dieser Größenordnung durch Deponiesickerwasser müßte aber auch zu einem deutlichen Anstieg der spezifischen Begleitparameter führen. Das würde dann z.B. Chloridkonzentrationen zwischen 50 und 60 mg/l bedeuten. Beide Proben weisen aber nur 20 bis 30 mg/l Chlorid auf, was im Durchschnitt der Wässer im Grubenbereich liegt. Sie zeigen auch keine überhöhten Konzentrationen der anderen deponiespezifischen Parameter (TOC, Ammonium, Bor, Kalium und Natrium).
- ▷ Der abweichende Tritiumwert an Rolle W von 1997 kann entweder ein Meßfehler sein oder, was wahrscheinlicher ist, er deutet auf eine Verdünnung hin, die auf Röschenwasser zurückzuführen ist, das seinerzeit an einer nahegelegenen Bruchstelle austrat.

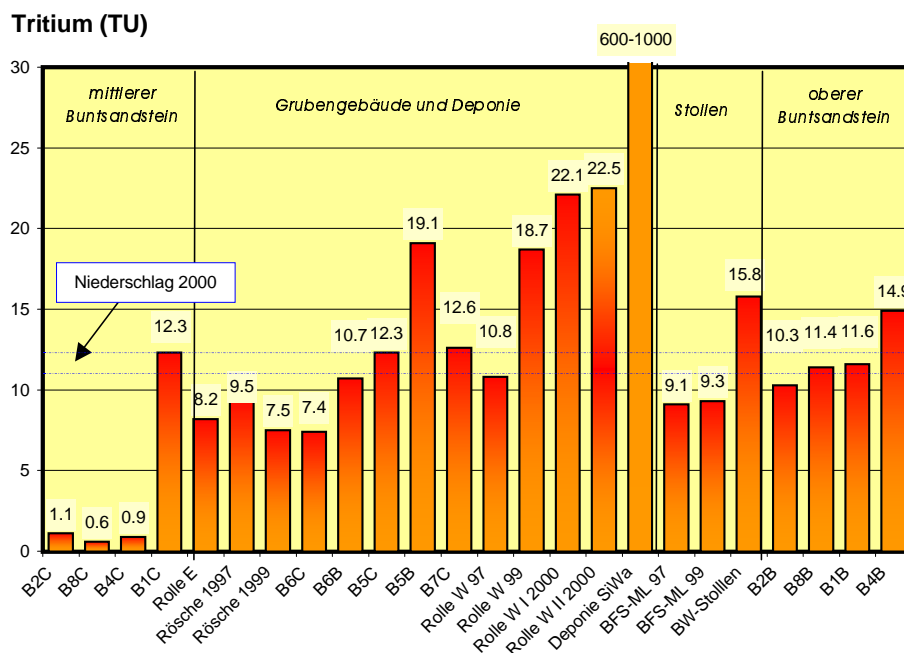


Abb. 6.16: Tritiumgehalte im Bereich der Mülldeponie Mechernich

Die zwei Proben mit den abweichenden hohen Tritiumgehalten bedürfen einer besonderen Betrachtung. Eine Erklärung für die relativ hohen Werte kann aus der Kombination der Tritiumwerte und der Schwefelisotope abgeleitet werden. Folgende Sachverhalte liegen vor:

1. Die Verweilzeiten des Wassers in den gut durchlässigen Bereichen des Grubengebäudes liegen bei Wochen bis Monaten, maximal bei wenigen Jahren.

2. Die beiden Proben wurden wenige Meter unter der Grundwasseroberfläche entnommen. Die relativ leichten $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen und die Sulfatkonzentrationen von rd. 200 bis 400 mg/l deuten darauf hin, daß an beiden Entnahmepunkten stagnierende Grundwasserfließverhältnisse herrschen, so daß der Eintrag einer höher konzentrierten Komponente aus der Sulfidoxidation (möglicherweise Sickerwasser aus der ungesättigten Zone) hier stärkeren Einfluß hat.
3. An der Meßstelle B5B wurde die Probe nach relativ kurzer Pumpzeit gezogen. Bei einer früheren Beprobung hatte sich in der Meßstelle B5B nach längerem Abpumpen ein Rückgang der Sulfatkonzentration und eine Zunahme des $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ -Verhältnisses ($\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen werden positiver) eingestellt, was auf ein Heranziehen von geringer mineralisiertem Wasser aus weiter entfernten Bereichen hindeuten kann (Abschnitt 6.3.1). Es konnten hier keine weiteren Tritiumanalysen durchgeführt werden, da die Meßstelle wegen Versandung nicht mehr beprobt werden kann.

Fazit: Das höher konzentrierte sulfatische Wasser hat in den stagnierenden Teilbereichen (und am Grundwasserspiegel) des Grubengebäudes größere Anteile und könnte aus der bis zu 80 m mächtigen ungesättigten Zone stammen. Es hat höhere Tritiumgehalte und ist somit älter als das Wasser in den Grubenbereichen mit guter Zirkulation. Zur weiteren Klärung der Herkunft des Sulfats und der Altersstruktur müßten einige neue Meßstellen im Zentralbereich des Grubengebäudes mit entsprechend differenzierter Verfilterung niedergebracht werden und mehrmalige Beprobungen stattfinden.

Die FCKW-Gehalte der Proben aus dem Bereich der Vererzungszone im Umfeld der Deponie Mechernich sind um 10er-Potenzen höher als die maximal möglichen rezenten Konzentrationen. Diese hohen Gehalte werden durch die aus der Deponie austretenden Gase verursacht.

Das Deponiegas der ZMM enthält nach eigenen Untersuchungen folgende FCKW-Konzentrationen:

▷ F12	$1.40 \cdot 10^6$	pptv
▷ F11	$0.11 \cdot 10^6$	pptv
▷ F113	$0.078 \cdot 10^6$	pptv

Der F12-Gehalt ist über 2000 mal höher als aktuell in der Atmosphäre. Auch die anderen FCKW sind deutlich erhöht: F11 ca. 13fach und F113 ca. 40fach (Anlage 4).

Das Deponiesickerwasser der Rothkaulstrecke (Leckagewasser) weist dagegen kaum erhöhte Konzentrationen auf, was auf eine Reduktion der FCKW zurückzuführen sein kann. F12 liegt hier bei ca. 5 pmol/l, F11 bei ca. 0.7 und F113 bei ca. 0.4 pmol/l.

Das Wasser im Grubenbereich wird durch Gleichgewichtseinstellung mit den Spurengasen aus der Deponie beladen. In Abbildung 6.17 sind die F12-Gehalte des Grundwassers im

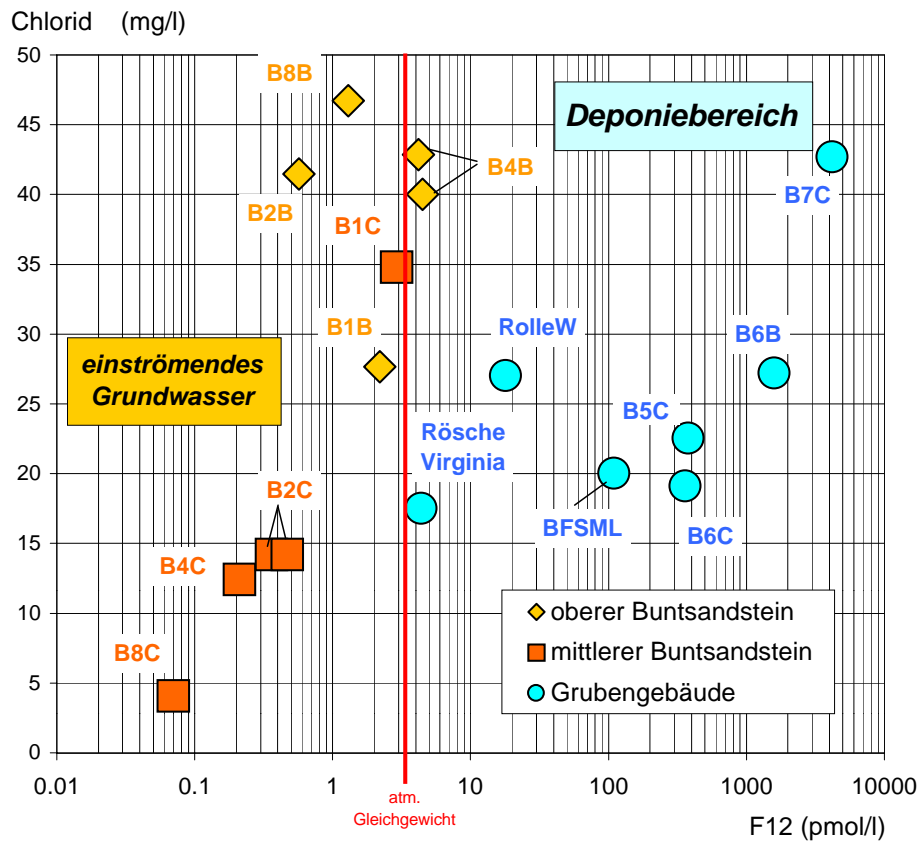


Abb. 6.17: F12- und Chlorid-Gehalte der Wässer im Bereich des Grubengebäudes und im oberen und mittleren Buntsandstein

Bereich der ZMM und der beiden Buntsandsteinaquifere (intermediäres und tiefes System) gegen Chlorid aufgetragen, um zu zeigen, wie die Ausgangswässer (Buntsandstein) im Grubengebäude gemischt und durch die Deponieeinflüsse verändert werden. Beide Buntsandstein-Grundwässer unterscheiden sich in ihren FCKW-Gehalten deutlich vom Grundwasser im Bereich unterhalb der Deponie. Die Chloridkonzentration ist nur bei Meßstelle B7C gegenüber dem Mischwasser auffällig erhöht.

Etwa 5 km stromabwärts am Auslauf des Burgfeyer Stollens konnte trotz der beträchtlichen Verdünnung noch eine Konzentration von rd. 100 pmol/l F12 nachgewiesen werden. Das entspricht etwa einer Erhöhung um den Faktor 32 gegenüber der derzeit maximal möglichen Konzentration im Kontakt mit der unbeeinflussten Atmosphäre. Nach Eintritt in den Veybach geht diese Überhöhung deutlich zurück und ist ca. 2 km bachabwärts durch Gasaustausch mit der Atmosphäre nicht mehr nachzuweisen.

Neben dem Grundwasser aus dem Buntsandstein und dem alten Grubengebäude wurde auch das Wasser der Rösche Virginia und das des Bundeswehrstollens auf die Gehalte an Datierungstracern untersucht. Die FCKW-Konzentration in der Rösche Virginia läßt einen geringen Eintrag der deponiebürtigen FCKW vermuten. Der Vergleich mit dem

Tritiumgehalt deutet ein Mischwasser an. Neben altem Grundwasser aus den tieferen Bereichen des Westfeldes und der dort durch den Stollenvortrieb angefahrenen Kalke der Sötenicher Mulde muß auch eine junge Komponente beteiligt sein.

Das Wasser des Bundeswehrstollens entwässert das Devon südlich des Burgfeyer Stollens. Hier konnte nur auf Tritium untersucht werden. Die Messung ergab 16 TU. Nach dem Exponentialmodell (Anhang E.5) ist dieses Wasser etwa 10 Jahre alt. Aufgrund fehlender Information bzw. nicht vorhandener Grundwassermeßstellen im Devon kann die Herkunft des Wassers und sein Fließweg nicht näher eingegrenzt werden.

6.5.4 Berechnung der GwVerweilzeiten

Im Bereich Mechernich können nur die Grundwässer des mittleren und oberen Buntsandsteins im Anstrom des Burgfeyer Stollens datiert werden, da im Bereich des Grubengebäudes durch die Mischung der Wässer und den Einfluß der Deponie eine nicht mehr nachvollziehbare Veränderung der Tracergehalte erfolgt.

Zur Ermittlung der mittleren Verweilzeiten wurde das einfache Dispersionsmodell (DM) (Anhang E.5) und ein Zwei-Komponenten-Modell (DM-PM) eingesetzt. Letzteres besteht aus einer Kopplung eines Dispersionsmodells und eines Piston-Flow-Modells (PM) mit sehr langer Verweilzeit (kein ^3H und FCKW). Die alte, als tritium- und FCKW-frei definierte Komponente wird durch das PM, die junge Komponente durch das DM repräsentiert. Als Ergebnis liefert dieses Modell eine mittlere Verweilzeit des DM (τ_{DM}), den Anteil des PM und den Anteil des Wassers am Gesamtmodell, der jünger ist als 30 Jahre (JWA). Damit können die Mischungsanteile der alten und jungen Komponenten in den Buntsandsteinaquiferen abgeschätzt werden. Als Tracer wurden Tritium, F12 und die korrigierten F12-Werte ($F12_{\text{kor}}$) sowie bei zwei Meßstellen F113 verwendet.

In Tabelle 6.11 sind die mittleren Verweilzeiten der Grundwässer auf der Basis des Dispersionsmodells (τ_{DM}) und des Zwei-Komponenten-Modells und die Jungwasseranteile aufgeführt. Es zeigt sich, daß nach dem einfachen Dispersionsmodell für Tritium und F12 deutlich unterschiedliche mittlere Verweilzeiten vorliegen, was auf Mischung von Wässern unterschiedlichen Alters hindeutet. Daher werden im weiteren nur mehr die Ergebnisse des Zwei-Komponenten-Modells diskutiert. Dessen Resultate können folgendermaßen interpretiert werden:

- ▷ Im oberen Buntsandstein repräsentiert das DM hauptsächlich die junge Komponente (Wasser im Klufttraum des oberen Buntsandsteins), die mittlere Verweilzeiten von rd. 10 bis 35 Jahren aufweist. TRESKATIS (1993) berechnete für den oberen Buntsandstein mit 6 bis 25 Jahren ähnliche Werte. Der Jungwasseranteil liegt zwischen 20 und 85 %.

Eine Ausnahme bildet die Meßstelle B2B. Diese Probe weist geringere F12-Konzentrationen auf als die anderen Proben, obwohl ihr Tritiumgehalt etwa gleich ist. Dies deutet darauf hin, daß es sich um ein Wasser handelt, dessen „junger“ Anteil etwas längere Verweilzeiten aufweist als bei den anderen Meßstellen. Der Gehalt an Wasser mit einem Alter jünger als 30 Jahre liegt in dieser Meßstelle nur bei 20 bis

35 %. Das junge Wasser hat in dieser Probe eine mittlere Verweilzeit zwischen 25 und 35 Jahren¹¹.

Die Meßstelle B4B läßt aufgrund ihrer F12-Überhöhung keine Berechnung zu. Nimmt man den Tritiumwert, so ergäbe sich nach dem einfachen DM eine Verweilzeit von 6 bis 8 Jahren.

- ▷ Im mittleren Buntsandstein sind die Wässer meist deutlich älter als 50 Jahre und es ergibt sich mit wenigen Ausnahmen nur eine geringe Zumischung der jungen Komponente, die als Leckagewasser aus dem Hangenden interpretiert werden kann. Die mittlere Verweilzeit τ_{DM} bezieht sich im mittleren Buntsandstein auf dieses Leckagewasser. Die Anteile von Wasser jünger als 30 Jahre reichen hier von kaum nachweisbar bis ca. 15 %.

Die drei Meßstellen 997921, 20353 und 20354 weichen etwas von diesem generellen Bild ab. Sie weisen Tritium auf, aber nur eine geringe bis sehr geringe F12-Konzentration. Eine Auswertung der Proben ist nur qualitativ möglich.

Hier kann ein größerer Anteil von Grundwasser aus den 60er Jahren stammen, als die Tritiumgehalte relativ hoch, die FCKW-Gehalte aber noch gering waren. Der Anteil, der hier durch das DM repräsentiert wird, ist also vergleichsweise alt. Das mittlere Alter läßt sich mit dem DM aber nur bei 20354 mit ca. 60 Jahren abschätzen. Dagegen spricht aber der Nitratgehalt in 20353 und 20354 (14 bis 18 mg/l).

Entweder erfolgt hier im tiefen Zirkulationssystem aus Mangel an Elektronendonatoren kaum Nitratabbau, oder die Grundwässer bestehen aus mehr als zwei Komponenten.

- ▷ Zwei Proben des mittleren Buntsandsteins weichen stark vom generellen Bild ab. Sie weisen sehr hohe Jungwassergehalte auf. Es handelt sich dabei um die Proben
 - B1C, die hohe Wasseranteile aus dem intermediären System führt (vgl. Abschnitt 5.1) und daher eine entsprechende Altersstruktur hat.
 - 20352, die im Bereich der Wiederergänzungszone liegt und daher ein gering mineralisiertes Neubildungswasser aufweist (Abschnitt. 5.1).

Das Spurengas F11 wurde für die Datierung wegen der vermuteten Abbauprozesse nicht genutzt. F113 liefert aufgrund der generell sehr geringen Gehalte (Anlage 4) nur für die Meßstellen B1B und B8C auswertbare Ergebnisse.

¹¹ Für die Meßstelle B2B läßt sich aufgrund der Filterlage auch eine Kombination eines seriellen Exponential-Pistonflow-Modells mit einer tritium- und FCKW-freien Komponente (EPM-PM) rechnen, das eine mittlere Verweilzeit rd. 30 Jahren bei einem Jungwasseranteil von 20 bis 25 % ergibt und damit ein ähnliches Resultat liefert wie das Zwei-Komponenten-Modell aus DM und PM.

Tab. 6.11: Jungwasseranteile (JWA) und mittlere Verweilzeiten τ_{DM} im intermediären und tiefen Fließsystem

Modell	Dispersions-Modell (DM)			2-Komponenten-Modell (DM-PM)			
	Tracer			Tracer			
Meßstelle	^3H	F12	F12 _{korrr}	$^3\text{H}/\text{F12}$		$^3\text{H}/\text{F12}_{korrr}$	
	τ_{DM}	τ_{DM}	τ_{DM}	τ_{DM}	JWA	τ_{DM}	JWA
	Jahre	Jahre	Jahre	Jahre	%	Jahre	%
Oberer Buntsandstein (intermediäres Zirkulationssystem)							
B1B	< 3	19 - 22	15 - 17	9 - 12	70 - 75	6 - 10	80 - 85
B2B	> 100	80 - 100	70 - 90	30 - 35	20 - 25	25 - 30	30 - 35
B4B	6 - 8	-	-	-	-	-	-
B8B	< 3	40 - 55	29 - 37	15 - 20	ca. 60	10 - 14	60 - 70
Mittlerer Buntsandstein (tiefes Zirkulationssystem)							
B1C	3 - 5	5 - 8	-	3 - 5	95	-	-
20354	3 - 5	> 100	> 100	> 60	~ 15	> 50	~ 15
20352	7 - 11	27 - 34	21 - 26	16 - 18	65 - 70	14 - 16	70 - 80
997921	> 100	> 100	> 100	> 60	-	-	-
20353	> 100	> 100	> 100	> 60	-	-	-
B2C	> 100	90 - 100	80 - 100	2 - 4	8 - 10	2 - 4	~ 10
B4C	> 100	> 100	> 100	10 - 14	~ 5	5 - 10	~ 7
B8C	-	> 100	> 100	-	< 5	-	< 5

- nicht modellierbar

Nach dem Dispersionsmodell und dem Zwei-Komponenten-Modell liegen folgende Verweilzeiten und Jungwasseranteile vor:

GwMeßstelle	Dispersionsmodell	Zwei-Komponenten-Modell	
	F113	$^3\text{H}/\text{F113}$	
	τ_{DM}	τ_{DM}	JWA
	Jahre	Jahre	%
B1B	12-14	4 bis 8	75 bis 85
B8C	~ 60	-	-

- nicht modellierbar

Die Berechnungen mit F113 liefern für B1B ähnliche Ergebnisse wie mit Tritium und F12. Die Jungwasseranteile sind nach den Zwei-Komponenten-Modellen ($^3\text{H}/\text{F12}$ und $^3\text{H}/\text{F113}$) in dieser Meßstelle sehr hoch (70 bis 85 %), die mittleren Verweilzeiten liegen bei 4 bis 12 Jahren. Die FCKW-Alter der einfachen Dispersionsmodelle (Einkomponentenmodelle) liegen mit bis zu 22 Jahren etwas höher, da die FCKW-freie Komponente keine Berücksichtigung findet.

Die geringe F113-Konzentration in B8C würde zwar nach dem einfachen DM für eine Verweilzeit von > 50 Jahren sprechen, sie gibt aber vermutlich nur den geringen Jungwasserzutrag aus dem Hangenden wieder.

Die vorgestellten Ergebnisse sind insofern etwas schwierig zu interpretieren, als i.d.R. nur eine Beprobung pro Meßstelle durchgeführt werden konnte. Eine tragfähigere Basis würden Meßreihen über mehrere Jahre bilden. Die Verwendung von mehreren unabhängigen Tracern mit unterschiedlichen Inputfunktionen (Tritium, F12, F113) erlaubt jedoch trotzdem eine Interpretation der Altersstruktur.

6.5.5 Zusammenfassung

○ Bereich der Deponie

Im Bereich des alten Bergbaues können die FCKW und das Tritium nicht zur Datierung eingesetzt werden. Sie sind aber als Anzeiger der Deponieeinwirkung und als Mischungsparameter von Bedeutung. Die FCKW sind deutlich erhöht und lassen sich auch in weiterer Entfernung nutzen, um den Fließweg vom Deponiebereich über den Burgfeyer Stollen in den Veybach zu verfolgen.

○ Buntsandsteinaquifere im Anstrom des Grubengebäudes

In den Aquifern des Buntsandsteins ist die Altersstruktur sehr unterschiedlich. Im oberen Buntsandstein (intermediäres Zirkulationssystem) liegen generell jüngere Wässer vor als im mittleren Buntsandstein. Sie weisen jedoch unterschiedlich hohe Zumischungen von alten (stagnierenden) Porenwässern auf. Die Modellierung der GwAlter erfolgte daher mit einem Zwei-Komponenten-Ansatz (DM + PM mit langer Verweilzeit). Die Verweilzeiten des Jungwassers betragen nach diesem Modell zwischen 6 und 35 Jahre¹². Die Anteile des Jungwassers mit Verweilzeiten kleiner 30 Jahre liegen mit Ausnahme der Meßstelle B2B bei 60 bis 85 % am Gesamtumsatz.

Die Meßstelle B4B zeigt eine starke Überhöhung des F12 (rd. 135 % des Rezentwertes) und muß daher durch eine starke anthropogene Quelle beeinflusst sein. Dafür kommt die Deponie Mechernich in Frage.

Im tieferen Zirkulationssystem (mittlerer Buntsandstein) dienen die Datierungstracer als Anzeiger für eine Zumischung von jungem Wasser aus dem Hangenden zu altem Wasser ($\tau > 50$ a). Die Grundwässer lassen sich wie folgt gruppieren:

- ▷ Grundwässer mit keinem oder sehr geringen Anteilen (< 5 %) von jungem Wasser (B8C)
- ▷ Grundwässer mit meßbaren Anteilen von jungem Wasser von 5 bis 15 % (B2C, B4C). B2C weist vermutlich einen Meßstellendefekt auf, so dass der Zustrom einer sehr jungen Komponente möglich ist (Abschnitt 5.1.4).
- ▷ Grundwässer, die ihrer Altersstruktur nach eher dem oberen Buntsandstein entsprechen bzw. relativ große Anteile von jungen Neubildungswässern aufweisen (B1C, 20352)

¹² Einige zusätzliche gesondert gemessene SF₆-Werte liefern eine ähnliche Altersstruktur und passen sich in das aus den FCKW und dem Tritium abgeleiteten Modell ein (freundliche mündliche Mitteilung von Herrn Dr. Harald Oster, Spurenstofflabor Oster).

- ▷ Grundwässer mit Zumischung von „älterem“ Jungwasser (20354, 997921, 20353). Hier scheint ein Anteil von Grundwasser aus den 60er Jahren zu stammen, als die Tritiumgehalte sehr hoch, die FCKW-Gehalte aber noch gering waren. Die Proben aus 20354 und 20353 weisen jedoch auch Nitrat auf, so dass hier eine nitratführende Komponente beteiligt sein muss. Diese kann jedoch nicht sehr jung sein, da ansonsten die FCKW-Gehalte deutlich höher sein müssten. Eine weiterführende Klärung erfordert hier ergänzende Messungen weiterer Datierungstracer wie SF_6 oder ^{85}Kr .

Die mittleren Verweilzeiten im tiefen Zirkulationssystem liegen i.d.R. bei > 50 Jahren. Vermutlich können für den Bereich des Einzugsgebiets des BFS etwas höhere Fließgeschwindigkeiten angenommen werden, als sie von TRESKATIS (1993) für den mittleren Buntsandstein im Bereich des Mehlenbachtals (Zentralbereich der Mechernicher Triasbucht) bestimmt wurden, da dort im Gegensatz zur südlichen Mechernicher Triasbucht eine direkte Vorflut wie der BFS fehlt. Die Grundwässer im tieferen Zirkulationssystem sind vermutlich daher etwas jünger als die von TRESKATIS (1993) untersuchten Grundwässer. Eine Möglichkeit zur genaueren Bestimmung des Anteils und der mittleren Verweilzeit der tritiumfreien Komponente böte hier eine Kombination aus ^{14}C - und ^{39}Ar -Datierung (FORSTER 1984) mit ^{85}Kr und Tritium.

Durch die Anwendung mehrerer Tracer zu einem Zeitpunkt konnte die Modellvorstellung des Zweiporositätsmediums zur Interpretation herangezogen werden. Aufgrund der begrenzten Anzahl von Meßstellen im intermediären System des oberen Buntsandsteins und der daraus entnommenen geringen Probenanzahl muß offen gelassen werden, inwieweit der Absenkvorgang bei der Probenahme in diesen Doppelporositätsaquiferen Auswirkungen auf die Gehalte der Datierungstracer hat. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von BOURDET & GRINGARTEN (1980) und STÖBER (1986) verwiesen, die für die Absenkung in Doppel-Porositäts-Systemen Typkurven vorstellen. Diese weisen Abschnitte mit verschiedenen Steigungen auf, die den unterschiedlich starken Zutrag von Wasser aus den Matrixblöcken in den Kluftraum widerspiegeln. Weitere Aufklärung würden Reihenuntersuchungen während eines Pumpversuchs oder Radonmessungen liefern.

7. MASSENBILANZ-MODELLIERUNG

7.1 Grundlagen und Methode

Der Stoffmassenumsatz reaktiver Minerale im Grundwasser durch Lösung, Fällung, Sorption und Entgasung kann mit Massenbilanzmodellen bestimmt werden.

Für diese sogenannte „inverse Modellierung“ stehen eine Reihe von Programmen wie Balance (PARKHURST et al. 1982) oder Netpath (PLUMMER et al. 1994) zur Verfügung. Das vorliegende Problem wurde mit dem in PHREEQC-2 (PARKHURST & APPELO 1999) implementierten Verfahren berechnet, das auf Netpath zurückgeht.

Die Basis der Massenbilanzmodellierung bilden die chemischen Daten zweier Wässer A und B, die auf einer Fließlinie liegen. Es werden dann verschiedene Kombinationen von Mineralphasen und n weiteren Wasserkomponenten definiert und überprüft, ob sich mit dem jeweiligen Datensatz die chemische Zusammensetzung des finalen oder Outputwassers B durch Massentransferreaktionen und die Zumischung von anderen Wasserkomponenten aus dem Inputwasser A berechnen läßt (Abb. 7.1). Die Berechnungsverfahren sind in Anhang C.5 erläutert. Bedingung für die Modellierung ist, daß stationäre Verhältnisse bezüglich GwStrömung und chemischer Zusammensetzung herrschen.

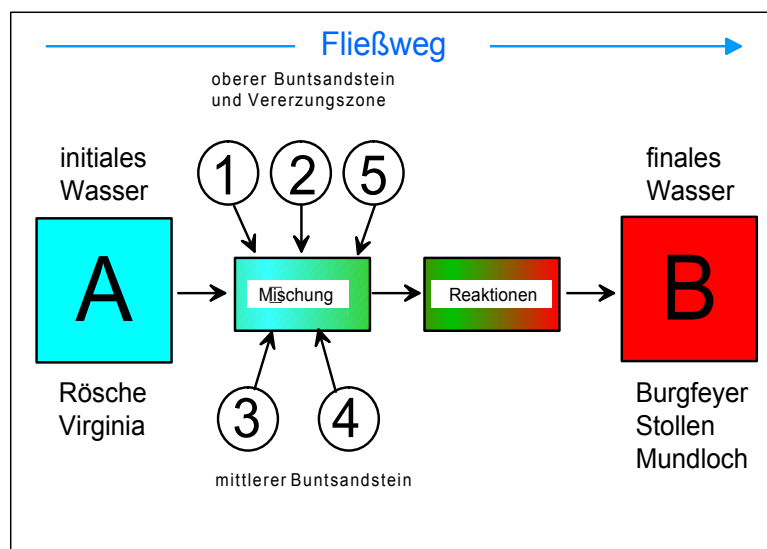


Abb. 7.1: Konzeptionelles Massenbilanzmodell für Mechernich

7.2 Modellkonzept für den Burgfeyer Stollen

Ziel der Massenbilanzmodellierung in Mechernich war, die wesentlichen Prozesse der Sulfidoxidation, Fällung und Sorption nachzuvollziehen, die den Charakter des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens (finales Wasser) prägen.

Das konzeptionelle Modell für den Burgfeyer Stollen beinhaltet folgende Komponenten:

initiales Wasser	→	Wasser der Rösche Virginia (Westfeldwasser)
Mischkomponenten	→	Grundwässer des Buntsandsteins (1 bis 4) (Tab. 7.1)
	→	modelliertes sulfatisches Sickerwasser (5)
mineralische Festphasen	→	vgl. Tab. 7.2
Gase und Sorbenten	→	vgl. Tab. 7.2
finales Wasser	→	Wasser am Stollenmundloch

Als **initiales Wasser** wurde das Wasser im Burgfeyer Stollen im Bereich Virginiaschacht gewählt. Es entspricht weitgehend dem aus dem Westfeld zuströmenden Wasser.

Die weiteren möglichen **Mischkomponenten** werden durch vier Grundwässer aus dem oberen und mittleren Buntsandstein repräsentiert (Tab. 7.1). Dabei wurden die am nächsten gelegenen Meßstellen B1B und B1C sowie B4B und B4C ausgewählt. Zusätzlich wurden für zwei Modellvarianten mit PHREEQC-2 künstliche sulfatische Sickerwässer mit Sulfatgehalten von 1000, 2000 und 4000 mg/l berechnet (SiWa₁₀₀₀, SiWa₂₀₀₀, SiWa₄₀₀₀).

Die für den Bereich Mechernich typischen und wesentlichen **mineralischen Phasen** wurden aus den geochemischen Untersuchungen abgeleitet (Abschnitt 2.2.2.2).

- ▷ Als Sulfidphase wurde nur der in der Vererzung dominierende Galenit berücksichtigt¹. Der Sulfatanstieg bis zum Stollenmundloch soll also nur aus der Galenitoxidation resultieren.
- ▷ Als sekundäres Erzmineral wurde Cerussit angesetzt, der im Modell auch die Bleikonzentration regelt.
- ▷ Als weitere Festphasen wurden Karbonate, Fe/Mn-Hydroxide, organisches Material und Halit eingefügt, der modelltechnisch als Regulativ für die Chloridkonzentration dient.
- ▷ Als **Gase** wurden Sauerstoff und Kohlendioxid berücksichtigt, die für die Sulfidoxidation und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wichtig sind.
- ▷ Die Austauscher sollen geringfügige Konzentrationsänderungen der Alkalien und Erdalkalien ermöglichen.

¹ Da die Metalle Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink im Wasser vorhanden sind, müssen sich auch Chalkopyrit, Bravoit und Smithsonit lösen. Diese sind aber im Vergleich zum Galenit nicht sehr verbreitet. Aus den Konzentrationen der Metalle kann auch nicht auf die Verwitterungsraten dieser Sulfide geschlossen werden, weil die Fällungs- und Sorptionsprozesse innerhalb des Erzkörpers nicht hinreichend genau bekannt sind. Eine Berücksichtigung würde zu einer Vielzahl von möglichen Modellen führen. Es wurde daher auf diese Festphasen und die entsprechenden Metalle verzichtet.

Tab. 7.1: Für die Modellierung benutzte Grund- und Stollenwässer

Wässer		
Entnahmestellen	Datum	Wässer
Rösche Virginia	4.5.2000	Inputwasser (Westfeld)
GwMeßstelle B1C	4.4.2000	Mischwasser Buntsandstein
GwMeßstelle B1B	26.10.1999	oberer Buntsandstein
GwMeßstelle B4C	4.4.2000	mittlerer Buntsandstein
GwMeßstelle B4B	21.2.2000	oberer Buntsandstein
sulfatisches Sickerwasser	-	-
Stollenmundloch	4.5.2000	Outputwasser

Die Modellierung wurde in vier Abschnitten vollzogen.

- Der erste Modellansatz geht von der sehr vereinfachten Vorstellung aus, daß das Wasser am Stollenmundloch aus Röschenwasser plus Minerale besteht (Modellansatz A).
- Der zweite Ansatz bezieht die Wässer des oberen und mittleren Buntsandsteins mit ein (Modellansatz B).
- Der dritte Ansatz beinhaltet noch zusätzlich ein (künstliches) sulfatisches Sickerwasser aus der Vererzungszone (Modellansatz C).
- Im vierten Ansatz wird noch zusätzlich die Schwefelisotopie berücksichtigt (Modellansatz D).

7.3 Ergebnisse der Massenbilanzmodelle

7.3.1 Modellansatz A

Die Berechnungen der Massenumsätze zwischen dem Wasser der Rösche Virginia und dem Stollenmundloch ergeben unter der Vorgabe, daß nur die Modelle mit der minimalen Anzahl von Phasenumsätzen ausgegeben werden, sechs mögliche Kombinationen (Tab. 7.3).

Der Umsatz des Galenits beträgt dabei 1.75 mmol. Es werden also rd. 170 mg/l Sulfat erzeugt. Das Blei wird in den Modellen wieder vollständig als Cerussit gefällt. Die potentiellen Karbonatphasen Kalzit, Dolomit und Ankerit² gehen wie erwartet in Lösung, wobei der Ankerit bis auf das Modell 4 die größten Massentransfers aufweist.

Durch Kationenaustauschvorgänge wird Kalzium fixiert und Natrium und Kalium werden freigesetzt. Die Variationen in den Alkalien hätten auch über eine Silikatfestphase

² mit der bilanzierten Zusammensetzung $Ca_{0.53}Mg_{0.18}Fe_{0.22}Mn_{0.07}CO_3$ (vgl. Abschnitt 2.2.2.4)

Tab. 7.2: Mineralphasen, Gase und Austauscher der Massenbilanzmodellierung

	M o d e l l a n s a t z			
	A	B	C	D
Wässer				
Rösche Virginia	x	x	x	x
B1B		x		
B1C		x		
B4B		x	x	x
B4C		x	x	x
SiWa ₂₀₀₀		x	x	x
SiWa ₁₀₀₀			x	x
SiWa ₄₀₀₀			x	x
Festphasen				
Galenit	x	x	x	x
Cerussit	x	x	x	x
Dolomit	x	x	x	x
Kalzit	x	x	x	x
Ankerit	x	x	x	x
Goethit	x	x	x	x
Fe(OH) ₃	x	x	x	x
Birnessit	x	x	x	x
Halit			x	x
CH ₂ O	x	x	x	x
Gase				
O ₂	x	x	x	x
CO ₂	x	x	x	x
Austauscher				
CaX ₂	x	x	x	x
KX	x	x	x	x
NaX	x	x	x	x
MgX ₂		x	x	x

modelliert werden können, z.B. durch einen Feldspat. Da aber nur ein geringer Anstieg der Konzentrationen um 5 bzw. 1 mg/l bis zum Stollenmundloch erfolgt und keine Bestimmungen auf Aluminium durchgeführt wurden, wurde darauf verzichtet.

Sauerstoff wird bei der Oxidation von Galenit verbraucht. Die Bilanzierung des Eisens und Mangans wird durch Goethit, Birnessit, Ankerit und amorphes Eisenhydroxid erreicht. Dabei wird letzteres i.d.R. ausgefällt. Die Modellergebnisse 1 bis 6 sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

7.3.2 Modellansatz B

Der Modellansatz B ist um vier Grundwässer aus den Anstrommeßstellen B1B, B1C, B4B und B4C im Nahbereich des Grubengebäudes erweitert, die zur Bildung des Wassers am Stollenmundloch beitragen können.

Tab. 7.3: Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz A

Modell	Galenit	Cerussit	Kalzit	Dolomit	Ankerit	O ₂	CO ₂
1	1.75E-03	-1.75E-03	6.67E-04	3.57E-04	-	4.19E-03	-
2	1.75E-03	-1.75E-03	-	3.14E-04	1.06E-03	3.50E-03	-
3	1.75E-03	-1.75E-03	-	-	1.98E-03	3.62E-03	-
4	1.75E-03	-1.75E-03	5.26E-04	2.68E-04	3.94E-04	3.49E-03	-
5	1.75E-03	-1.75E-03	6.67E-04	3.57E-04	-	3.45E-03	7.40E-04
6	1.75E-03	-1.75E-03	6.10E-04	-	1.06E-03	3.54E-03	-
Modell	CH ₂ O	KX	NaX	CaX2	Goethit	Fe(OH) ₃ (a)	Birnessit
1	7.40E-04	3.66E-05	1.81E-04	-1.09E-04	1.09E-04	-	7.41E-05
2	-	3.66E-05	1.81E-04	-1.09E-04	-	-1.24E-04	-
3	-	3.66E-05	1.81E-04	-1.09E-04	-	-3.28E-04	-6.46E-05
4	-	3.66E-05	1.81E-04	-1.09E-04	-	-	3.96E-05
5	-	3.66E-05	1.81E-04	-1.09E-04	1.09E-04	-	7.41E-05
6	-	3.66E-05	1.81E-04	-1.09E-04	-	-1.24E-04	-

Angaben in Mol, negatives Vorzeichen bedeutet Fällung bzw. Sorption

Bei den Festphasen wurde zusätzlich ein Mg-Austausch zugelassen. Mit der größeren Anzahl an Inputlösungen ergeben sich bei der Modellierung durch die möglichen Mischungsvorgänge eine größere Anzahl von Lösungen, die durch Prüfung auf Plausibilität reduziert werden müssen. Es wurden dabei folgende Randbedingungen angesetzt:

1. Der Anteil des Röschenwassers am Stollenmundloch sollte zwischen 40 und 70 % betragen.
2. Wasser des mittleren Buntsandsteins sollte mindestens einen Anteil von 20 % haben.
3. Die Summe der Anteile der Mischwässer muß 100 % ergeben, bzw. der Umsatz von Hydroxidmineralen darf nicht so groß sein, daß zusätzlich Wasser produziert bzw. verbraucht wird.

Die Ergebnisse der Massenbilanzierung sind in Tabelle 7.5 aufgeführt. Es ist zu sehen, daß in diesem Fall die Meßstelle B1B für die Massenbilanz keine Rolle spielt. B1C entspricht von ihrem Wassertyp her eher einem Grundwasser des oberen Buntsandsteins (Abschnitt 5.1.3) und ist mit 8 bis 12 % am Gesamtabfluß beteiligt. Läßt man diese beiden Meßstellen außer acht, ergibt sich kein wesentlich anderes Bild. Daher werden in den folgenden Modellansätzen nur noch B4B und B4C berücksichtigt.

Die Grundwässer dieser beiden Meßstellen sind am Mundlochwasser mit 10 bis 12 Prozent (oberer Buntsandstein) und 26 bis 32 Prozent (mittlerer Buntsandstein) beteiligt. Für die Rösche ergibt sich dabei ein Anteil von 56 bis 64 Prozent (Tab. 7.5).

Der Massentransfer der Mineralphasen unterscheidet sich nicht wesentlich vom Modellansatz A. Es ergibt sich durch die Zumischung von Wasser des mittleren Buntsandsteins eine Verdünnung der Konzentrationen, was teilweise mit etwas höheren Umsätzen, z.B. für Galenit und Dolomit, ausgeglichen wird.

7.3.3 Modellansatz C

Mit dem Modellansatz C wird eine weitere Annäherung an die realen Verhältnisse versucht. Dazu wird ein zusätzliches Inputwasser mit hoher Sulfatkonzentration definiert. Dieses sulfatische Wasser könnte ein Sickerwasser aus den hangenden ungesättigten Bereichen der Lagerstätte oder ein immobiles Grubenwasser darstellen.

Da ein immobiles Grubenwasser in tieferen Bereichen der Lagerstätte nicht wahrscheinlich ist und bisher auch nicht aufgefunden wurde, wird durch ein Kaskadenmodell mit PHREEQC-2 (vgl. DVWK 1992) aus Niederschlagswasser durch eine Reihe von Reaktionen mit dem Nebengestein ein theoretisches sulfatisches Sickerwasser erzeugt und dieses als zusätzliche Mischkomponente in die Massenbilanzierung eingefügt.

Neben den o.g. Plausibilitätskriterien wird zusätzlich angenommen, daß dieses Wasser mit einer Menge zwischen 10 und rund 30 l/s am Umsatz beteiligt ist. Diese Menge ergibt sich aus der Fläche der vererzten Zone und der Haldenbereiche (max. 4 km²) und der Wiederergänzungsrate (max. 7 l/(s*km²)).

Kaskadenmodell

Im Kaskadenmodell wird zuerst eine Analyse eines Regenwassers aus dem Bereich der ZMM verdunstet, wobei eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 3 stattfindet.

```
TITLE Evaporation des Regens
USE solution 10 # Regenwasser
REACTION 1 # Evaporation ca. N600mm-V400mm entspr. 1/3
    H2O -1
    37.0 moles in 1 steps
SAVE solution 20 END
```

```
TITLE auf 1kg H2O beziehen
USE Solution 20
MIX 20 3.0
SAVE Solution 30
END
```

Im Anschluß daran wird in der ungesättigten Zone organisches Material umgesetzt und einige Minerale sowie CO₂ werden ins Gleichgewicht gesetzt.

```
USE solution 30
REACTION 2
CH2O(NH3)0.15(HPO4)0.01      1.0
0.1 mmol
EQUILIBRIUM_PHASES 2
Ca-Montmorillonite  0.0      10.0
Dolomite            0.0      10.0
CO2(g)              -2.0      10.0
```

```
SAVE SOLUTION 30
END
```

Auf dem weiteren Fließweg soll nun im Bereich des Grubengebäudes bei Gegenwart von Sauerstoff und CO₂ Galenit oxidiert werden. Die Menge des umgesetzten Galenit wird entsprechend der vorangegangenen Massenbilanzrechnungen zuerst auf 20 mmol festgelegt. Dieser Wert ergibt sich aus dem Umsatz des Galenits (rd. 2.0 mmol in 300 l) bezogen auf 30 l Wasser.

```
USE SOLUTION 30
EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) -2.0
O2(g) -0.69 0.0404
Galena 0.0 0.02
SAVE SOLUTION 40
END
```

Nach der Oxidation des Galenits wird angenommen, daß das Wasser durch Reaktionen mit dem karbonatischen Nebengestein neutralisiert wird, wobei Eisen- und Manganhydroxide sowie Cerussit und Pyromorphit ausfallen. Die Sättigungsindices für Dolomit und Kalzit wurden so eingestellt, daß Dolomit leicht übersättigt vorliegt³. Dadurch ergibt sich ein molares Ca/Mg-Verhältnis von rd. 0.6, wie es in der Rolle W festgestellt wurde, in der die höchsten Sulfatkonzentrationen auftreten.

```
USE SOLUTION 40
REACTION_TEMPERATURE 10
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite -0.05
Dolomite +0.05
Cerussite 0.0 0.0
Clpyromorphite 0.0 0.0
Goethite 0.0
Birnessite 0.0
# Silicagel 0.0 optional
```

Am Ende resultiert aus dem Kaskadenmodell ein Wasser mit rd. 2000 mg/l Sulfat und etwa 300 mg/l Kalzium und Magnesium.

Massenbilanzrechnung

Die anschließende Massenbilanzrechnung wurde mit dem künstlichen sulfatischen Sickerwasser sowie den Analysen aus den Meßstellen B4B und B4C, der Rösche Virginia und dem Wasser am Mundloch des Burgfeyer Stollens durchgeführt. Als zusätzliche Festphase wurde noch Halit eingeführt, um mögliche Na-Cl-Einflüsse, z.B. durch Tausalz oder Deponiesickerwasser, auf das System zu untersuchen.

³ Auf die Gleichgewichtseinstellung von Ankerit wurde verzichtet, weil für diese spezielle Zusammensetzung keine thermodynamischen Konstanten vorliegen.

Tab. 7.4: Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz C

Modell	B4B	B4C	Rösche	SiWa ₂₀₀₀	BFSML	O ₂	CO ₂
1	7	17	67	9	100	-	-
2	4	21	66	10	100	7.21E-04	-
3	4	21	65	10	100	2.48E-04	6.97E-04
4	7	23	60	9	100	6.01E-04	-
5	7	23	60	9	100	4.91E-04	5.52E-04
6	8	29	54	10	100	3.59E-04	-
7	10	30	55	4	100	2.29E-04	-
8	8	15	72	5	100	2.29E-03	-
Modell	CH ₂ O	Galenit	Cerussit	Kalzit	Dolomit	Ankerit	MgX ₂
1	-	-	-9.80E-08	-	-	-7.21E-05	-6.19E-04
2	6.97E-04	-	-1.05E-07	-	-	-	-6.05E-04
3	-	-	-1.05E-07	-	-	-	-6.05E-04
4	5.52E-04	-	-1.02E-07	-	-	-	-6.30E-04
5	-	-	-1.02E-07	-	-	-	-6.30E-04
6	-	-	-1.08E-07	-	-1.11E-03	3.23E-03	-
7	-	1.06E-03	-1.06E-03	3.87E-04	-	9.25E-04	-1.05E-04
8	-	9.12E-04	-9.12E-04	-	-	1.05E-03	-1.06E-04
Modell	KX	NaX	CaX ₂	Goethit	Fe(OH) ₃ (a)	Birnessit	Halite
1	3.28E-05	1.83E-04	5.11E-04	1.22E-04	-	7.43E-05	-
2	3.39E-05	1.26E-04	5.25E-04	1.05E-04	-	6.83E-05	6.99E-05
3	3.39E-05	1.26E-04	5.25E-04	1.05E-04	-	6.83E-05	6.99E-05
4	3.36E-05	1.90E-04	5.18E-04	1.04E-04	-	6.74E-05	-
5	3.36E-05	1.90E-04	5.18E-04	1.04E-04	-	6.74E-05	-
6	3.42E-05	1.95E-04	-1.14E-04	-	-6.07E-04	-1.60E-04	-
7	3.68E-05	1.73E-04	-	-	-1.02E-04	-	1.30E-05
8	3.47E-05	1.76E-04	-	-	-1.25E-04	-	-

Angaben in Prozent bzw. Mol, negatives Vorzeichen bedeutet Fällung bzw. Sorption

Die Berechnung ergibt acht plausible Modelle mit Anteilen des künstlichen Sickerwassers zwischen 4 und 10 % (12 bis 30 l/s) am Auslauf des Burgfeyer Stollens (Tab. 7.4). Die Sulfatkonzentration im Mischwasser wird in den Varianten 1 bis 6 nur über die Zumischung des künstlichen Sickerwassers erreicht. Die im Vergleich mit den Modellansätzen A und B gefällten Mengen an Cerussit sind geringer, da bereits im Kaskadenmodell eine Fällung stattfindet. Bei den Modellvarianten 7 und 8 werden etwa 1 mmol Galenit nachträglich gelöst, der Anteil des künstlichen Sickerwassers beträgt dementsprechend am Stollenmundloch nur 4 bis 5 %.

Das Modell 6 mit Fällung von Dolomit ist im betrachteten Milieu unwahrscheinlich. Halit wird in den Varianten 2, 3 und 7 in geringem Umfang (maximal 0.07 mmol/l) gelöst, was einer Erhöhung der Chloridkonzentration um 2.5 mg/l entspricht. Die im Grubengebäude örtlich gemessenen höheren Chloridkonzentrationen wirken sich am Stollenmundloch kaum aus.

7.3.4 Modellansatz D

Eine Möglichkeit, die Variantenanzahl weiter einzuschränken bieten Isotopendaten, insbesondere die Schwefelisotopie. Die Untersuchungen am Galenit zeigen allerdings mit -13.7 bis -27.3 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ eine deutliche Varianz (Abschnitt 6.3 und BAYER et al. 1970). Als Wert wurde daher im Modell ein $\delta^{34}\text{S}$ von -20.5 ± 6.8 vorgegeben.

Um die möglichen Variationen der Konzentration des sulfatischen Sickerwassers zu erfassen, wurde das Kaskadenmodell modifiziert und zwei weitere Sickerwässer mit rd. 1000 und rd. 4000 mg/l Sulfat erzeugt und in das Modell integriert. Als Inputwässer wurden somit die drei künstlichen Sickerwässer, die Wässer der Meßstellen B4B und B4C sowie der Rösche Virginia verwendet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 7.6 aufgeführt.

7.3.5 Zusammenfassung

Die Massenbilanzmodellierung liefert aufgrund der Anzahl der Inputwässer und der Variationsbreiten der Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe auch mehrere Varianten für den Massentransfer. Der Vorteil in Mechernich ist, daß hier die Mengen der einzelnen Mischkomponenten hinreichend genau bekannt sind. So kann z.B. ausgeschlossen werden, daß das Wasser am Stollenmundloch zu 100 % aus dem Westfeld stammt.

Unter Berücksichtigung der Durchflußmengen des Systems ergeben sich eine Reihe von plausiblen Massentransferraten. Im einzelnen hatten die Modellvarianten folgende Ergebnisse:

- Modellansatz A
Dieser Modellansatz liefert erste Näherungswerte für die Massentransferraten. Er ergibt eine Lösung von 1.75 mmol Galenit bei Fällung der gleichen Menge Cerussit. Zusätzlich lösen sich Karbonate vor allem Ankerit. Sauerstoff wird zur Sulfidoxidation verbraucht.
- Modellansatz B
Hier wurden zusätzlich zu dem Wasser der Rösche noch vier Grundwässer des mittleren und oberen Buntsandsteins als Input definiert. Das Ergebnis der Berechnungen zeigt, daß aber bereits zwei (B4B, B4C) ausreichen, um den Einfluß der Grundwässer des Buntsandsteins zu simulieren. Es ergeben sich durchschnittlich Anteile von rd. 11 % (33 l/s) des oberen Buntsandsteins und rd. 27 % (81 l/s) des mittleren Buntsandsteins am Wasser des Stollenmundlochs. Das Röschenwasser aus dem Westfeld ist zu rd. 60 % (180 l/s) am Auslauf beteiligt.
- Modellansatz C
Bei dieser Berechnung wurde die Zunahme der Sulfatfracht über ein zusätzliches Sickerwasser mit rd. 2000 mg/l Sulfat simuliert. Der Anteil des Röschenwassers ist mit etwa 55 bis 65 % ähnlich wie im Modellansatz B. Größere Spannbreiten zeigen die Zuträge aus dem Buntsandstein, die für den mittleren Buntsandstein zwischen 15 und 30 % und für den oberen Buntsandstein zwischen 4 und 10 % liegen.

Das sulfatische Sickerwasser ist mit 4 bis 10 % am Ablauf des Burgfeyer Stollens beteiligt. Bei den geringen Anteilen (4 - 5 %) wird vom Modell noch zusätzlich Galenit in Lösung gebracht, um die Sulfatkonzentration am Stollenmundloch zu erreichen. Kalzit und Dolomit gehen nur bei zwei Modellvarianten in Lösung, da die Hauptfracht an Erdalkalien durch das künstliche Sickerwasser eingebracht wird.

- Modellansatz D

Nimmt man die Isotopie des Sulfats als Randbedingung hinzu und gibt drei verschiedene sulfatische Sickerwässer aus dem Vererzungskörper vor, so ergeben sich für die Inputwässer die folgenden Anteile am Stollenmundloch:

oberer Buntsandstein:	4	bis	12 %	(12	bis	36 l/s)
mittlerer Buntsandstein:	15	bis	23 %	(45	bis	69 l/s)
Westfeld/Rösche Virginia:	59	bis	74 %	(177	bis	222 l/s)
sulfatisches Wasser (Vererzungszone):	4	bis	9 %	(12	bis	27 l/s)

Die durchgeführte Massenbilanzmodellierung für den Burgfeyer Stollen läßt durch die Variabilität und die unbestimmte Anzahl der wirklichen Inputwässer kein eindeutiges Ergebnis erwarten. Aus der Palette der Massentransfervarianten läßt sich aber unter den oben genannten Randbedingungen eine Gruppe von Modellen ausscheiden, die den bisherigen Vorstellungen nach hydrogeologischem Aufbau, Grundwasserchemie und Isotopie nahe kommen. Es zeigt sich, daß bereits vier Eingangslösungen (zwei Grundwässer, Westfeldwasser, sulfatische Wasser der Erzverwitterung) unter Einbeziehung einer möglichen Fehlertoleranz von 5 % für die einzelnen Inhaltsstoffe zu plausiblen Ergebnissen führen und sich damit das bisherige konzeptionelle Modell abbilden läßt.

Tab. 7.5: Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz B

Modell	B1B	B4B	B1C	B4C	Rösche	BFSML	CH ₂ O
1	0	12	0	32	56	100	-
2	0	0	12	31	58	100	-
3	0	11	0	29	60	100	-
4	0	11	0	29	60	100	-
5	0	11	0	29	60	100	-
6	0	11	0	29	60	100	-
7	0	11	0	29	60	100	-
8	0	0	12	26	62	100	-
9	0	10	0	26	64	100	1.91E-04
10	0	10	0	26	64	100	5.67E-05
11	0	10	0	26	64	100	5.67E-05
12	0	10	0	26	64	100	-
13	0	0	8	22	70	100	1.74E-04
14	0	0	8	22	70	100	-
Modell	Galenit	Cerussit	Kalzit	Dolomit	Ankerit	O ₂	CO ₂
1	1.90E-03	-1.90E-03	4.62E-04	6.78E-04	-	3.90E-03	-
2	1.92E-03	-1.92E-03	-	4.28E-04	1.27E-03	4.00E-03	-
3	1.88E-03	-1.88E-03	-	7.25E-04	4.61E-04	3.90E-03	-
4	1.88E-03	-1.88E-03	5.17E-04	4.67E-04	4.61E-04	3.90E-03	-
5	1.88E-03	-1.88E-03	2.99E-04	5.76E-04	4.61E-04	3.90E-03	-
6	1.88E-03	-1.88E-03	1.45E-03	-	4.61E-04	3.90E-03	-
7	1.84E-03	-1.84E-03	-	7.02E-04	4.61E-04	3.81E-03	-
8	1.86E-03	-1.86E-03	-	4.81E-04	1.00E-03	3.86E-03	-
9	1.87E-03	-1.87E-03	6.76E-04	5.35E-04	-	4.02E-03	-
10	1.87E-03	-1.87E-03	-	7.08E-04	4.64E-04	3.92E-03	-
11	1.87E-03	-1.87E-03	5.14E-04	4.51E-04	4.64E-04	3.92E-03	-
12	1.87E-03	-1.87E-03	-	6.39E-04	6.59E-04	3.89E-03	-
13	1.84E-03	-1.84E-03	-	4.60E-04	1.02E-03	3.96E-03	-
14	1.84E-03	-1.84E-03	-	4.60E-04	1.02E-03	3.79E-03	1.74E-04
Modell	MgX ₂	KX	NaX	CaX ₂	Goethit	Fe(OH) ₃ (a)	Birnessit
1	-1.09E-04	3.89E-05	1.78E-04	-	1.01E-04	-	6.39E-05
2	-1.19E-04	3.63E-05	2.02E-04	-	-	-1.76E-04	-2.42E-05
3	-2.58E-04	3.87E-05	1.79E-04	1.50E-04	-	-	3.26E-05
4	-	3.87E-05	1.79E-04	-1.09E-04	-	-	3.26E-05
5	-1.09E-04	3.87E-05	1.79E-04	-	-	-	3.26E-05
6	4.67E-04	3.87E-05	1.79E-04	-5.76E-04	-	-	3.26E-05
7	-1.09E-04	3.87E-05	1.79E-04	-	-	-	3.26E-05
8	-	3.54E-05	1.97E-04	-1.16E-04	-	-1.16E-04	-
9	-	3.86E-05	1.80E-04	-1.09E-04	1.02E-04	-	6.56E-05
10	-2.57E-04	3.86E-05	1.80E-04	1.48E-04	-	-	3.31E-05
11	-	3.86E-05	1.80E-04	-1.09E-04	-	-	3.31E-05
12	-2.23E-04	3.86E-05	1.80E-04	1.14E-04	-	-4.30E-04	1.95E-05
13	-	3.64E-05	1.96E-04	-1.16E-04	-	-1.20E-04	-
14	-	3.64E-05	1.96E-04	-1.16E-04	-	-1.20E-04	-

Angaben in Prozent bzw. Mol, negatives Vorzeichen bedeutet Fällung bzw. Sorption

Tab. 7.6: Ergebnisse der Massenbilanzierung nach Modellansatz D

Modell	B4B	B4C	Rösche	SiWa ₂₀₀₀	SiWa ₁₀₀₀	SiWa ₄₀₀₀	BFSML	
1	11	23	59	7	0	0	100	
2	12	22	62	0	0	4	100	
3	11	22	63	4	0	0	100	
4	9	19	65	0	7	0	100	
5	8	18	65	0	9	0	100	
6	11	20	66	4	0	0	100	
7	10	19	67	0	4	0	100	
8	6	15	69	0	9	0	100	
9	6	15	70	9	0	0	100	
10	8	15	71	0	6	0	100	
11	4	17	74	0	0	5	100	
Modell	CH ₂ O	O ₂	CO ₂	Galenit	Cerussit	Kalzit	Dolomit	Ankerit
1	-	8.68E-04	-	3.76E-04	-3.77E-04	-	-	4.72E-04
2	-	1.02E-03	-	4.53E-04	-4.53E-04	-	-	4.70E-04
3	-	1.97E-03	-	9.49E-04	-9.49E-04	8.37E-04	-	-
4	-	2.29E-03	-	1.12E-03	-1.12E-03	1.05E-03	-	-
5	-	1.87E-03	-	9.15E-04	-9.15E-04	9.04E-04	-	-
6	-	2.29E-03	-	1.12E-03	-1.12E-03	9.77E-04	-	-
7	-	2.71E-03	-	1.31E-03	-1.31E-03	8.35E-04	-	4.75E-04
8	-	1.73E-03	-	8.08E-04	-8.08E-04	-	-	9.97E-04
9	-	-	-	-	-1.03E-07	-	-	-
10	-	2.39E-03	-	1.16E-03	-1.16E-03	6.83E-04	-	4.80E-04
11	-	-	-	-	-6.37E-08	-	-	-
Modell	KX	NaX	CaX2	MgX2	Goethit	Fe(OH) ₃ (a)	Birnessit	Halite
1	3.40E-05	1.79E-04	2.70E-04	-3.76E-04	-	-	3.38E-05	-
2	3.56E-05	1.73E-04	3.11E-04	-4.15E-04	-	-	3.39E-05	-
3	3.52E-05	1.75E-04	-	-1.05E-04	1.04E-04	-	6.72E-05	-
4	3.40E-05	1.79E-04	-1.06E-04	-	1.05E-04	-	6.82E-05	-
5	3.30E-05	1.82E-04	-	-1.08E-04	1.05E-04	-	6.87E-05	-
6	3.55E-05	1.74E-04	-1.05E-04	-	1.04E-04	-	6.76E-05	-
7	3.50E-05	1.75E-04	-1.05E-04	-	-	-	3.49E-05	-
8	3.25E-05	1.84E-04	1.24E-04	-2.32E-03	-	-1.13E-04	-	-
9	3.25E-05	1.84E-04	4.65E-04	-5.73E-04	1.06E-04	-	6.98E-05	-
10	3.41E-05	1.79E-04	-	-1.06E-04	-	-	3.58E-05	-
11	3.58E-05	1.89E-04	4.90E-04	-6.02E-04	1.05E-04	-	6.92E-05	-

Angaben in Prozent bzw. Mol, negatives Vorzeichen bedeutet Fällung bzw. Sorption

8. METALLGEHALTE IM GRUNDWASSER AM VIRGINIASCHACHT UND IM BURGFEYER STOLLEN

Schwermetalle liegen in der Natur, von einigen Ausnahmen abgesehen, in sehr geringen Konzentrationen vor und werden daher zu den Spurenelementen gerechnet. Hohe Metallkonzentrationen können im Boden und im Grundwasser an Industriestandorten, im Bereich natürlicher Erzlagerstätten und im Haus- und Gewerbemüll erwartet werden.

Metalle können sich über die Nahrungskette anreichern und gelten als potentielle Schadstoffe. Manche Elemente sind zwar als essentielle Spurenelemente lebenswichtig (z.B. Kupfer und Zink), wirken aber bei höheren Konzentrationen ebenfalls toxisch.

Die Bioverfügbarkeit von Metallen ist gekoppelt an deren Mobilität und Aggregatzustand. Sie können in gelöster Form, mineralisch oder adsorbiert aber auch gasförmig auftreten. Das Verhalten und die Schadwirkung von Schwermetallen in der Umwelt werden in MERRINGTON & ALLOWAY (1994), SALOMONS & FÖRSTNER (1984), SALOMONS et al. (1995) sowie DVWK (1998) ausführlich beschrieben.

In den folgenden Abschnitten werden Herkunft und Konzentrationen der in Mechernich im Grubenwasser und im Burgfeyer Stollen auftretenden Metalle behandelt.

8.1 *Herkunft der Metalle und des Arsens*

In Mechernich kommen zwei Quellen in Frage:

- Erzminerale
- Deponie-Sickerwässer

Die Ursache für die Metallbelastung ist jedoch nach den bisherigen Erkenntnissen geogen und resultiert aus der Oxidation verschiedener **sulfidischer Erze**. Als Quelle für die einzelnen Metalle kommen die in Tabelle 8.1 aufgeführten Erzminerale in Frage. Daneben sind höhere Gehalte auch in den Eisen- und Manganoxiden im Vererzungsbereich enthalten.

Der Einfluß von Leckageverlusten des **Deponie-Sickerwassers** der ZMM spielt auch bei den dort hoch konzentrierten Stoffen aufgrund der hohen Verdünnung im Grundwasser keine große Rolle (HANKE et al. 1997, Abschnitt 5.4). Dies gilt erst recht für die Metalle und Halbmetalle im Deponiesickerwasser, deren Konzentrationen im Bereich von wenigen Milligramm pro Liter liegen.

Tab. 8.1: Schwermetalle und zugehörige Erzminerale in Mechernich

Element	als Hauptbestandteil in	als Nebenbestandteil / Spuren in
Pb	Galenit, Boulangerit, Bournit	Sphalerit, Chalkopyrit
Zn	Sphalerit	Galenit, Chalkopyrit, Pyrit
Ni	Bravoit	Pyrit, Markasit, Chalkopyrit
Co	Bravoit, Linneit	Pyrit, Markasit, Chalkopyrit
Cu	Chalkopyrit, Tetraedit, Tennantit	Pyrit, Sphalerit
As	Tennantit	Pyrit, Bravoit, allen Sulfide
Cd		Sphalerit, Chalkopyrit, Galenit

Eine Analyse des Leckagewassers Rothkaulstrecke des Instituts Fresenius vom 31.10.1996 ergab:

	Blei	Zink	Nickel	Kobalt	Kupfer	Arsen	Cadmium
mg/l	0.93	1.8	2.6	0.41	0.13	0.11	0.029

Diese Konzentrationen liegen etwa in einer Größenordnung die in einer Vererzungszone zu erwarten ist. Würden die im Stollenwasser und im Grundwasser festgestellten Metallgehalte von einigen Milligramm pro Liter (Tab. 8.7) durch Deponiewasser verursacht, so müßten die Konzentrationen der anderen deponiebürtigen Stoffe (z.B. Chlorid und TOC) im Grundwasser wesentlich höher sein. Das ist nicht der Fall. Der mögliche deponiebürtige Anteil an den Metallkonzentrationen im Grundwasser beträgt weniger als 1 $\mu\text{g/l}$.

8.2 Grundwässer im Grubengebäude am Schacht Virginia

Im Grubenbereich wurden insgesamt 30 Proben genommen und analysiert: 20 Proben filtriert (Filterporenweite 0.2 bzw. 0.45 μm) und 10 Proben unfiltriert.

Die unfiltrierten Proben weisen im Vergleich mit den filtrierten Proben z.T. höhere Konzentrationen auf, was teilweise auf einen partikulären Transport hindeutet. Die Ursachen werden in Abschnitt 8.4 besprochen.

Im Bereich des Grubengebäudes liegen im Grundwasser erhöhte Konzentrationen an Zink, Mangan und Eisen sowie örtlich deutliche Gehalte an Nickel, Arsen und Kobalt vor (Tab. 8.7). Die Entnahmepunkte der Proben sind auf Abbildung 5.7 und Anlage 1-7 verzeichnet. Im einzelnen ist folgendes festzustellen:

- ▷ In der Meßstelle B7C treten die höchsten Eisen- und (Fe bis 16.5 mg/l, Mn 3.1 bis 3.3 mg/l) Mangangehalte auf.
- ▷ Arsen ist in den Meßstellen B6C und B7C mit rd. 400 bis 800 $\mu\text{g/l}$ erhöht.
- ▷ In den Meßstellen B7C, B6C sowie in der Rolle W liegen erhöhte Nickel- und Kobaltgehalte mit bis zu 1.5 mg/l Co und rd. 3 mg/l Ni vor.

- ▷ Kupfer und Cadmium liegen an oder unter den Nachweisgrenzen (Cd: < 0.002 bis < 0.0002; Cu: < 0.01 bis < 0.004).
- ▷ Die Bleigehalte liegen ebenfalls vergleichsweise niedrig, maximal 120 µg/l in Meßstelle B5C.
- ▷ Zink tritt in Konzentrationen von rd. 1.6 bis 2.3 mg/l in den Entnahmestellen Rolle E und Alter Schacht auf. Diese sind durch Wasser aus der Rösche Virginia beeinflusst (Abschnitt 8.3).

Ein Vergleich mit den in Tabelle 8.7 angegebenen Grenzwerten zeigt, daß deutliche Überschreitungen der Maßnahmenschwellenwerte der LAWA bei Nickel, Arsen und Kobalt vorliegen.

8.3 Stollenwasser im Bereich des Virginiaschachtes und am Stollenmundloch

Im Bereich **Virginia (Rösche)** führt der Stollen noch hauptsächlich Wasser aus dem Westfeld. Dort strömt den teilweise bis an die karbonatische Basis der Sötenicher Mulde vorgetriebenen Strecken auch devonisches Kalksteinwasser in größerer Menge zu. Die unter einem mächtigen tauben Sedimentpaket liegenden Erzlager des Westfeldes wurden durch einige Strecken erkundet; es hat aber nie eine Erzgewinnung stattgefunden (Abschnitt 4.3). Daher ist durch den dort geringen Eintrag von Sauerstoff nicht mit einer sehr intensiven Erzoxidation zu rechnen.

Das zeigt sich auch an den sechs untersuchten Wasserproben der Rösche am Schacht Virginia. Das Wasser ist oxidierend und weist Sauerstoffgehalte von 7 bis 8 mg/l sowie Redoxpotentiale E_H von +236 bis +289 mV auf¹. Die Metallgehalte sind bis auf Zink und Eisen auch in den unfiltrierten Proben relativ gering. Es treten folgende Konzentrationen auf:

Eisen	0.9 bis 1.3	mg/l
Mangan	0.3 bis 0.4	mg/l
Zink	rd. 2.5	mg/l
Nickel	0.14 bis 0.21	mg/l
Kobalt	rd. 90	µg/l
Blei	16 bis 32	µg/l

Die vergleichsweise hohen Zinkgehalte resultieren aus dem höheren Zinkgehalt im Erz des Westfeldes und der etwas größerer Löslichkeit der zinkführenden Minerale.

Bei den Eisengehalten überwiegen die dreiwertigen Spezies. Je nach Redoxpotential liegt Eisen bis zu 70 % in Form von Eisen(III)-Komplexen ($Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2^+$) vor.

Durch Filtration der Proben wurden die Eisenkonzentrationen auf 0.15 bis 0.4 mg/l verringert, was auf einen deutlichen partikulären Anteil hindeutet. Bei den anderen Metallen

¹ Die gemessenen Redoxpotentiale sind im Vergleich mit den Sauerstoffkonzentrationen etwas zu gering, habe sich aber durch mehrmalige Messungen bestätigt.

sind nur geringe Unterschiede zwischen den filtrierten und unfiltrierten Proben festzustellen.

Am **Stollenmundloch** ist das Wasser durch den Zufluß von Grundwasser aus dem Grubengebäude höher mineralisiert (Abschnitt 5.3.3). Auch die Metallfracht ist hier wesentlich höher.

In Tabelle 8.2 sind die Konzentrationen einiger wichtiger Metalle im Stollenwasser am Mundloch vom 4.5.2000 und zum Vergleich einer am selben Tag aus der Rösche am Schacht Virginia entnommenen Probe aufgeführt. Es sind bei allen Substanzen deutliche Erhöhungen der Konzentrationen durch die Wasserzuträge aus der Vererzung festzustellen.

Tab. 8.2: Metallgehalte im Stollenwasser des Burgfeyer Stollens auf Höhe Virginia und am Stollenmundloch vom 4.5.2000

	Rösche Virginia	Stollenmundloch
	mg/l	mg/l
Fe	0.91	6.97
Mn	0.33	4.40
Pb	0.016	0.053
Zn	2.46	4.19
Ni	0.159	1.250
Co	0.093	0.587
Cu	0.011	0.195
As	0.001	0.137
Cd	0.002	0.020

Da die Mülldeponie Mechernich eine ständige Überwachung der Wasserqualität am Stollenmundloch erfordert, liegen hier Analysen über einen längeren Zeitraum vor. Sie umfassen neben den Hauptmassenionen und den deponiespezifischen Parametern auch Eisen und Mangan sowie die Elemente Blei, Kobalt, Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium und Arsen. Nach Angaben des Labors wurden die Proben nicht filtriert. Zum Vergleich wurde deshalb auch hier ein Teil der eigenen Proben zusätzlich unfiltriert analysiert.

Insgesamt standen rd. 100 Analysen (davon 26 eigene) des Wassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens von 1984 bis 2000 zur Auswertung zur Verfügung. In Tabelle 8.3 sind ihre Maxima, Minima und Mittelwerte der Konzentrationen aufgeführt. Die eigenen 26 Analysen (ab 1997) sind vollständig im Anlage 3-5 enthalten.

Die Gehalte an Eisen, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt liegen am Stollenmundloch relativ hoch. Vergleicht man die Konzentrationen in Tabelle 8.3 mit den angegebenen Grenzwerten, sind deutliche Überschreitungen der Maßnahmenschwellenwerte der LAWA gegeben.

Auch hier liegen in den filtrierten Proben die Konzentrationen für Eisen und Blei, teilweise aber auch für Kupfer und Arsen deutlich niedriger als in den unfiltrierten Proben. Die Unterschiede lassen sich im einzelnen wie folgt beschreiben:

Tab. 8.3: Metallgehalte im Wasser des Stollenmundlochs aus dem Zeitraum 1984 bis 2000

	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni	Co	Cu	As	Cd
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
– Grenzwerte –									
LAWA ²	-	-	0.08-0.2	0.5-2.0	0.1-0.25	0.1-0.25	0.1-0.25	0.02-0.06	0.01-0.02
– unfiltrierte Proben 1984 bis 2000 –									
max	6.97	5.81	0.146	6.06	2.30	1.18	0.480	0.35	0.026
mittel	2.12	4.07	0.019	3.06	1.34	0.68	0.049	0.047	0.008
min	0.20	3.28	0.005	2.50	0.52	0.47	0.010	0.004	0.001
– filtrierte Proben 1997 bis 2000 –									
max	0.466	5.1	0.018	3.48	2.2	0.76	0.052	0.048	0.026
mittel	0.261	4.01	0.004	3.03	1.32	0.65	0.030	0.010	0.012
min	0.14	3.30	< 0.001	2.61	1.03	0.49	0.015	0.003	0.008

¹Maßnahmenswellenwert Länderarbeitsgemeinschaft Wasser 1994

- Blei reicht in den filtrierten Proben von 0.004 bis 0.02 mg/l, liegt z.T. aber auch an der Nachweisgrenze (0.001 - 0.002 mg/l). In den unfiltrierten Proben wurden um etwa 10fach höhere Gehalte festgestellt.
- Eisen liegt in den filtrierten Proben bei etwa 10 % der Konzentration der unfiltrierten Proben.
- Arsen ist in den unfiltrierten Proben z.T. deutlich höher konzentriert.
- bei Mangan, Nickel und Kobalt tritt durch die Filtration keine große Konzentrationsverringern auf.

Die Ursache für die unterschiedliche elementspezifische Verringerung der Konzentrationen durch die Filtration liegt in der vorherrschenden Transportart der einzelnen Metalle.

▷ *Transport in echter Lösung*

Bei Transport in echter Lösung bzw. als Partikel < 0.45 bis < 0.20 μm tritt bei der Filtration nur eine geringe Verringerung der Konzentration, z.B. durch Adsorption an Filtermaterial, auf.

▷ *Transport auf Partikeln*

Basiert der Transport auf Sorption an Partikeln bzw. Kolloiden, die größer sind als die Filterporenweite, werden die sorbierten Metalle mit dem Kolloidpartikel zurückgehalten.

Im Stollenwasser von Mechernich tritt komplexiertes Eisen als Sorbent auf. Die Spezierung ergibt bei pE-Werten von 5.5 bis 6.0 (E_H 325 bis 355 mV) einen Anteil von 40 bis 60 % Eisen(III), das als Hydroxokomplex $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (rd. 2/3) und $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (rd. 1/3) vorliegt.

Das dreiwertige Eisen bildet die kolloidalen Eisenpartikel, die als Transportmedium für sorbierte Metalle fungieren können. Wenn bei der Filtration die Partikel zurückgehalten

werden, verringern sich neben den Eisenkonzentrationen auch die Gehalte der damit assoziierten Metalle. Eingehende Untersuchungen zur Filtration von Wasserproben und der Auswirkung von Filtermaterialien auf die Metallkonzentrationen stellten KENNEDY et al. (1974) sowie GARDNER & HUNT (1981) und HALL et al. (1996) vor.

8.4 Natural-Attenuation-Prozesse

Unter dem Begriff *Natural Attenuation* (NA) wird die umweltrelevante Schadstoffverringerung durch natürlich auftretende hydrodynamische bzw. physikalische und bio-geochemische Prozesse verstanden (Retardierung und Abbau). Es handelt sich neben den seit Jahrzehnten bekannten Phänomenen auch um neu entdeckte Wechselwirkungen zwischen Schadstoffen und chemisch reaktiven Substanzen oder Mikroorganismen. Tabelle 8.4 gibt eine Übersicht.

Tab. 8.4: Natural Attenuation Prozesse

Kategorie	Prozeß
hydrodynamisch	→ Dispersion, Diffusion, Mischung
physikalisch-chemisch	→ Sorption, Ionenaustausch
chemisch	→ Oxidation, Reduktion, Fällung, Verdünnung
biologisch	→ mikrobiologische Degradation
	→ Fixierung in Biomasse

Natural Attenuation wurde als Sanierungsmethode in den letzten 10 Jahren verstärkt als Alternative zu herkömmlichen Verfahren bei GwSchadensfällen in Erwägung gezogen. Neben dem *Monitored Natural Attenuation* (MNA), das sich nach der Erforschung der natürlich wirksamen Prozesse auf das Monitoring der Verteilung der Schadstoffe beschränkt, wird bei der *Enhanced Natural Attenuation* (ENA) durch Zugabe von reaktiven Substanzen eine Beschleunigung der natürlichen Prozesse angestrebt.

Natural Attenuation spielt vor allem im Bereich organischer Grundwasserkontaminationen eine große Rolle, da hier biochemische Abbauvorgänge die Konzentrationen maßgeblich verringern können. Unter günstigen Bedingungen kann die natürliche Reduktion der Schadstoffe bis 95 % betragen. Dabei muss berücksichtigt werden, daß die Schadstoffe oft nicht verschwinden, sondern

- ▷ entweder nur temporär fixiert werden, so daß bei Änderung des chemischen Milieus eine Remobilisierung erfolgen kann,
- ▷ oder daß zwar ein Abbau erfolgt, aber schädliche Metaboliten anfallen.

Über die Prozesse der Natural Attenuation und ihre Nutzung bei Schadensfällen existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Einen Überblick geben folgende Autoren:

NRC (2000)	BORDEN et al. (1995)
MUVBW (1997)	BREDEHOEFT (1994)
KNORR & SCHELL (1997)	CHRISTENSEN et al. (1994)
NYER & DUFFIN (1997)	MCALLISTER & CHIANG (1994)
DVWK (1989b)	DVWK (1991)

8.4.1 Reduzierung der Metallgehalte durch Natural Attenuation

Die Metalle im Bereich der Erzlagerstätte und im Burgfeyer Stollen gelten als potentielle Kontaminanten und können zu einer Verarmung der Lebensgemeinschaften im Veybach führen. Es erfolgt jedoch bereits in der Vererzung und im Grund- und Stollenwasser eine Verringerung der Metallgehalte durch natürliche Rückhalteprozesse. Folgende sind von Bedeutung:

- Retardierung durch Sorption
- Retardierung durch Fällung
- Dispersion und Verdünnung

Bei der **Sorption** können Eisen- oder Manganoxide und daneben Kaolinit bzw. Dickit, die im Gebirge bzw. als suspendierte Partikel im Wasser vorliegen, als Sorbenten auftreten. Die Sorption an den Fe/Mn-Oxiden steht bei nachfolgender Betrachtung im Vordergrund und wird für das Stollenwasser im Abschnitt 8.5 durch eine Modellrechnung nachvollzogen.

Nach SIGG & STUMM (1996), SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1998) und APPELO & POSTMA (1993) ergibt sich für die Affinität von Metallen zu Eisen- und Manganoxiden die folgende generelle Reihung:

Eisenoxid: $[As] - Pb \geq Cu > Zn > Ni \geq Cd \geq Co > [As]$
Manganoxid: $[As] - Pb - Co > Cu > Zn > Ni \geq Cd > [As]$

Arsen hat hierbei einen Sonderstatus. Es liegt als redoxsensitives Element entweder in drei- oder fünfwertiger Form vor und hat daher ein sehr unterschiedliches Sorptionsverhalten.

- ▷ Arsen(III) ist bei den pH-Werten natürlicher Wässer meist als ungeladener Komplex vorhanden und dann sehr mobil.
- ▷ Arsen(V) liegt meist als negativ geladener Komplex vor und wird somit bei niedrigen pH-Werten bzw. positiver Nettoladung am Austauscher besser fixiert (DVWK 1998; CARRILLO & DREVER 1998).

Fällungsprozesse reduzieren die Metallgehalte schon während der Oxidation der Erzminerale aber auch beim Transport in Sickerwasser, Grundwasser und Stollenwasser. Neben der Ausfällung von selbständigen Metall-Festphasen ist auch die Mitfällung (Kopräzipitation) von Kupfer, Kobalt, Blei und Nickel mit Eisen- und Manganoxiden ein wichtiger chemischer Prozess (BRUNO et al. 1998). Die Rolle von Fällung und Sorption kann exemplarisch an dem in Mechernich quantitativ wichtigsten Element Blei verdeutlicht werden.

- ▷ Fast der gesamte nichtsulfidische Anteil des Bleis ist als Cerussit (PbCO_3) fixiert (Anhang D.2). Blei wird also bereits am Ort der Sulfidoxidation oder in der unmittelbaren Nachbarschaft wieder ausgefällt.
- ▷ Blei ist außerdem ein sehr selektives Ion, das im Untergrund bei pH-Werten > 6 schnell sorbiert wird (MERIAN 1984; ALLOWAY & AYRES 1996).

Diese beiden Prozesse sind in Mechernich verantwortlich für die an oder unter den Nachweisgrenzen liegenden Bleikonzentrationen in den untersuchten Wasserproben.

Fällung und Sorption müssen aber differenziert für die einzelnen Metallspezies betrachtet werden. Einige Metalle weisen schon aufgrund ihrer geringen Verbreitung im Erz geringere Gehalte im Wasser auf (z.B. Cadmium, Arsen). Andere neigen auch vergleichsweise stärker zur Sorption (z.B. Blei, Kupfer).

Der Prozess der **hydrodynamischen Dispersion**, vor allem aber die **Verdünnung** spielen in Mechernich ebenfalls eine große Rolle, da sich dem sulfatischen und metallhaltigen Wasser der Vererzung bis zum Mundloch des Burgfeyer Stollens große Mengen an Wasser aus dem unvererzten Buntsandstein und aus dem Westfeld zumischen (Kapitel 5).

Da die Sorption von Metallen an Partikeln im Grund- und Stollenwasser eine Reduzierung der Konzentrationen der gelösten Fracht nach sich zieht, wird im folgenden Abschnitt speziell darauf eingegangen und eine Modellrechnung zur Prognose der gelösten Metallgehalte nach Austritt des Wassers am Stollenmundloch durchgeführt.

8.4.2 Sorption von Metallen an Partikel im Grund- und Stollenwasser

Für die Sorption von Metallen liegen neben den Eisen- und Manganoxiden in der Aquifermatrix auch im Grundwasser suspendierte Partikel und Kolloide vor. Der Transport von Schadstoffen auf solchen Partikeln und Kolloiden wurde schon von POSSELT et al. (1968) und neuerdings von MCDOWELL-BOYER et al. (1986), DÜKER et al. (1995), DÜKER et al. (1997), DÜKER (1998) sowie RYAN & ELIMELECH (1996) untersucht. Kolloide können aus verschiedenen Materialien wie Oxiden und Hydroxiden des Mangans, Eisens und Aluminiums, Tonmineralen, organischer und biologischer Substanz bestehen (RYAN & GSCHWEND 1990; STUMM & MORGAN 1996) und weisen verschiedenste Größen auf (Abb. 8.1).

Die über lange Jahre verwendete Unterscheidung zwischen gelösten und partikulären Stoffen im Grundwasser anhand einer Filterporenweite von 0.2 bis 0.45 μm wird durch neuere Forschungsergebnisse stark relativiert (KRAUSKOPF & BIRD 1995; STUMM 1992; STUMM & MORGAN 1996; HOROWITZ et al. 1996).

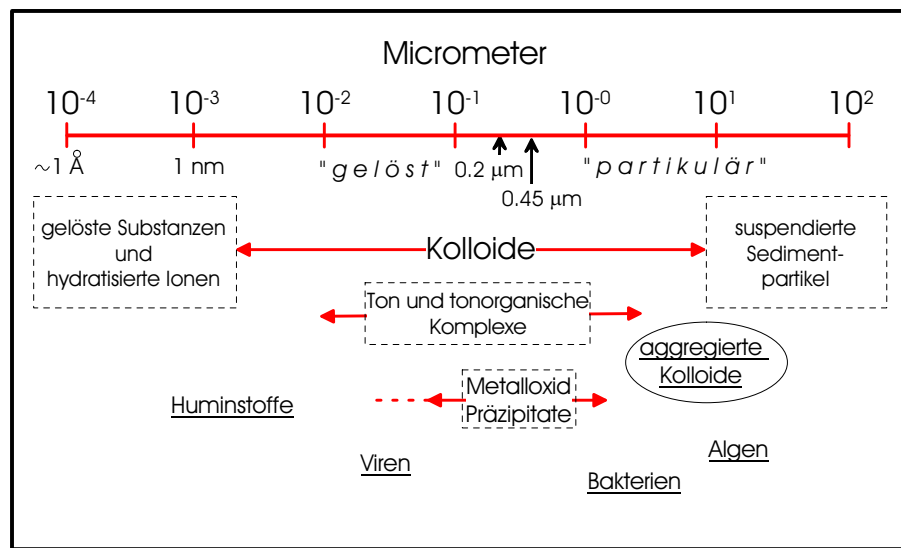


Abb. 8.1: Typen und Größen von Kolloiden im Grundwasser

Bei der Untersuchung der eigenen Proben in Mechernich konnten keine speziellen Methoden verwendet werden, um Kolloide zu spezifizieren. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß ein großer Teil der Partikel aus Eisenoxiden besteht. Um den Einfluß des partikulären Transports der Metalle grob abzuschätzen, wurden, wie dargelegt, die Proben sowohl filtriert (0.2 bis 0.45 μm) als auch unfiltriert angesäuert und auf Metalle analysiert.

Die Gesamtgehalt an Metallen wurde dem Gehalt in Lösung zuzüglich der Partikel < 0.45 μm bzw. < 0.2 μm gegenübergestellt. Es wurde deutlich, daß der größte Teil des Eisens, vor allem in den Proben am Stollenmundloch als Partikel > 0.2 bis 0.45 μm vorliegt und auch Blei, Kupfer und Arsen bei der Filtration eine gewisse Reduzierung erfahren.

Der partikuläre Anteil bildet sich in der Rösche des Burgfeyer Stollens vor allem durch die höheren pH/ E_H -Werte. Die Metalle sorbieren an den Partikeln, diese agglomerieren und lagern sich nach Erreichen einer gewissen Größe - mit hohen z.T. kopräzipitativ gefällten Gehalten an Mangan, Blei, Kobalt, Nickel und Zink - als frische, weiche Fe/Mn-Krusten und -Beläge an der Stollenwandung und am Stollenmundloch an (Abschnitt 5.3.3.3).

Die Röntgenfluoreszenz-Analyse der Krusten (vgl. Anlage 2) und einer Bachsedimentprobe aus dem Veybach unterhalb des Stollenmundloches des BFS (Analyse des StUA³ Aachen von 1988) ergaben folgende Konzentrationen:

³ Staatliches Umweltamt Aachen

	Stollenkrusten	Bachsediment
	rd. ppm	mg/kg TS
Kobalt	40000	3600
Zink	36000	5800
Nickel	12000	2200
Kupfer	4800	420
Arsen	3100	n.b.
Blei	1100	3500
Cadmium	100	18

In den Krusten sind die Metalle zwar deutlich höher konzentriert, in beiden Proben dominieren aber mit Kobalt, Zink und Nickel die gleichen Elemente. Dies ist erstaunlich, da gerade diese Elemente durch die Filtration der Wasserproben nicht wesentlich reduziert werden und daher nicht in größerem Umfang an Eisenoxide sorbiert sein können. Hier spielen wahrscheinlich die copräzipitatorischen Prozesse bei der Manganfällung eine Rolle. Zink kann z.B. als ZnMn_2O_4 gefällt und in die Krusten eingebaut werden.

Nickel und auch Kobalt können sich als Hydroxide ($\equiv(\text{OH})_2$) an der Oberfläche des Mangans anlagern oder sogar alternierende Schichten bilden (LIND & ANDERSON 1992). Die Manganfällung wird wiederum durch Oxidoberflächen katalysiert (SIGG & STUMM 1996). Im Bachsediment liegen darüber hinaus auch die Bleikonzentrationen vergleichsweise hoch. Da zu dieser Probe keine weiteren Informationen vorliegen, kann dies nicht bewertet werden.

8.5 Modellrechnung zur potentiell möglichen Sorption an Eisenhydroxid

Das Sorptionsverhalten von Metallen an Oxiden ist stark abhängig von den pH-Werten (Anhang B.2). Ein generelles Bild der Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und den sorbierten Anteilen zeigt Abbildung 8.2. Es wird deutlich, daß bei pH-Werten zwischen 6.0 und 7.0, wie sie im Grubengebäude und im Burgfeyer Stollen angetroffen wurden, bereits 100 % des in Lösung befindlichen Bleis und fünfwertigen Arsens an Eisenhydroxide sorbiert wird, Zink zu etwa 60 bis 90 %, Kobalt dagegen erst zu 10 bis 50 %.

Die Abbildung 8.2 gibt die Verhältnisse für ausreichend große Mengen an Eisenoxid und damit eine ausreichend große Anzahl von Sorptionsplätzen wieder. Bei geringeren Mengen des Sorbenten verschärft sich die Konkurrenz der Ionen (BENJAMIN & LECKIE 1981). Bei steigendem pH-Wert bilden die Metalle außerdem Hydroxo- und Karbonat-Komplexspezies, die mit den Oberflächenkomplexen um die Metalle konkurrieren.

Um für das Stollenwasser und die zu erwartenden pH-Werte eine Prognose der potentiell möglichen Metall-Sorption auf Eisenhydroxiden zu treffen bzw. um abzuschätzen, wie hoch die in Lösung verbleibenden Konzentrationen sind, wurde eine Modellrechnung mit PHREEQC-2 durchgeführt. Das Ergebnis wurde anschließend qualitativ mit den Analysen am Stollenmundloch verglichen.

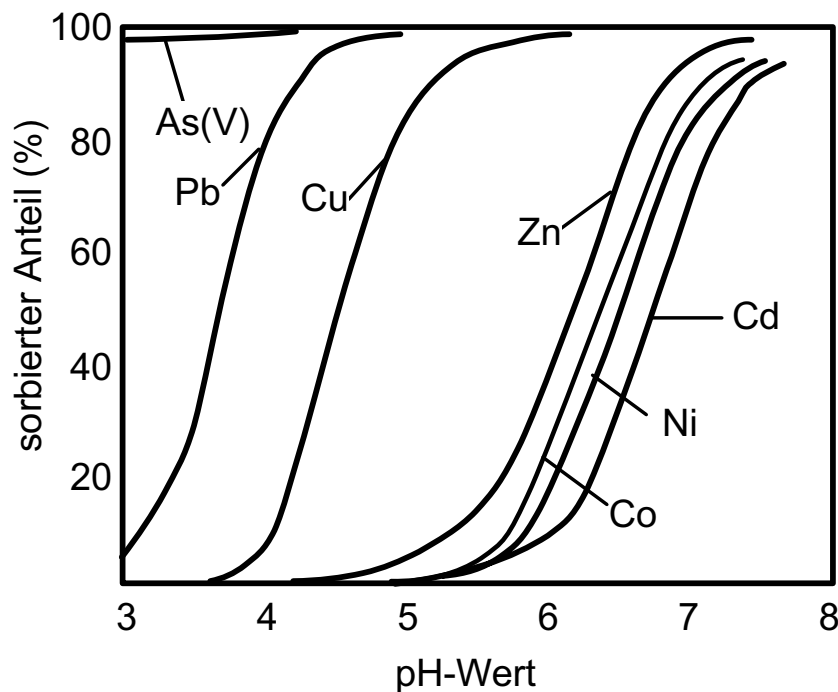


Abb. 8.2: Sorption von Metallen an Eisenhydroxid als Funktion des pH-Werts nach SMITH *et al.* (1992) und SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1998)

Für die Modellrechnung wurde von folgenden Randbedingungen ausgegangen:

1. Die Partikel bestehen aus Eisenhydroxid (Hydrous Ferric Oxid; HFO) der allgemeinen Form $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Für dieses Mineral wurden von DZOMBAK & MOREL (1990) experimentell Gleichgewichtskonstanten bestimmt.
2. Es wird angenommen, daß die Sorption nach dem Generalized Two-Layer Surface Complexation Model (GTLTM) erfolgt (SMITH & JENNE 1991; DZOMBAK & MOREL 1990; DAVIS & KENT 1990). Die spezifische Oberfläche des Eisenhydroxids beträgt $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Anzahl der reaktiven oberflächenständigen OH-Gruppen beträgt 20 Gruppen pro nm^2 . Für die Berechnung wird das in PHREEQC-2 implementierte Verfahren nach DAVIS & KENT (1990) benutzt (APPELO & PARKHURST 1999).
3. Die Oberflächenkonzentration oder Verteilungsdichte der Sorptionsplätze wird als Site Density bezeichnet. DZOMBAK & MOREL (1990) stellten fest, daß ihre Laborergebnisse eine Unterteilung in schwache (*weak sites; low-affinity sites*) und starke (*strong sites; high-affinity sites*) Bindungsplätze erfordern.

Die Site Density wurde für *high-affinity sites* 0.005 mole sites pro mol Fe und für *low-affinity sites* 0.2 mole sites pro Mol Fe festgelegt. Das Molekulargewicht beträgt 89 g HFO pro Mol Fe, der PZC⁴ liegt bei pH 8.1

⁴ point of zero charge

4. Es kann angenommen werden, daß zusätzlich zu den vorhandenen Eisenpartikeln nach dem Austritt des Wassers am Stollenmundloch bachabwärts im Veybach ein Teil des sich bis dahin noch in Lösung befindlichen Eisens gefällt wird und die zur Verfügung stehende Oberfläche sich noch vergrößert.
5. Bei der Modellierung wird daher in einem ersten Schritt die Fällung von Eisen simuliert und mit der gefällten Menge an HFO die Berechnung der Sorption durchgeführt. Der pH-Wert wurde von pH 6.5 bis 8.5 variiert. Als Inputwasser dient ein Stollenwasser vom 4.4.2000 (Tab. 8.5 u. Tab. 8.6).

Tab. 8.5: Chemische Zusammensetzung des Stollenwassers am Mundloch des Burgfeyer Stollens vom 4.4.2000

pH (-)	6.68	E _H (mV)	340
O ₂ (mg/l)	8.5	T _C (°C)	11.4
Kationen	mg/l	Anionen	mg/l
Ca	114.70	Cl	20.69
Mg	37.65	HCO ₃	276.20
Na	10.39	NO ₃	3.64
K	2.72	SO ₄	253.00
NH ₄	0.11	PO ₄	0.01

Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Dabei zeigt sich:

- Zink, Nickel, Cadmium und Kobalt werden im Stollenwasser kaum an HFO sorbiert. Außer Kupfer, Blei und Arsen liegen alle Metallionen daher zum größten Teil gelöst vor.
- Bei Kupfer liegt die maximale Sorption zwischen 45 und 55 % bei einem pH-Wert von rd. 7.5 bis 8.0, wie er auch im Veybach gemessen wurde.
- Arsen, das bei höheren pH-Werten hauptsächlich als anionisches fünfwertiges HAsO₄²⁻ vorliegt, wird fast vollständig sorbiert.
- Blei und Kupfer werden bei steigendem pH von den Oberflächen verdrängt, was auf Konkurrenz der Ionen um die Sorptionsplätze und größere Anteile an Karbonat- und Hydroxokomplexen zurückzuführen ist.
- Das in geringen Konzentrationen vorliegende Phosphat wird zu maximal 30 % fixiert.

Im weiteren Verlauf unterhalb des Stollenmundlochs erfolgt neben der Fällung von Eisenhydroxiden auch durch die Mischung beim Eintritt in den Veybach eine Reduzierung der Metallkonzentrationen. Außerdem kann durch die Neueinstellung des CO₂-Gleichgewichtes

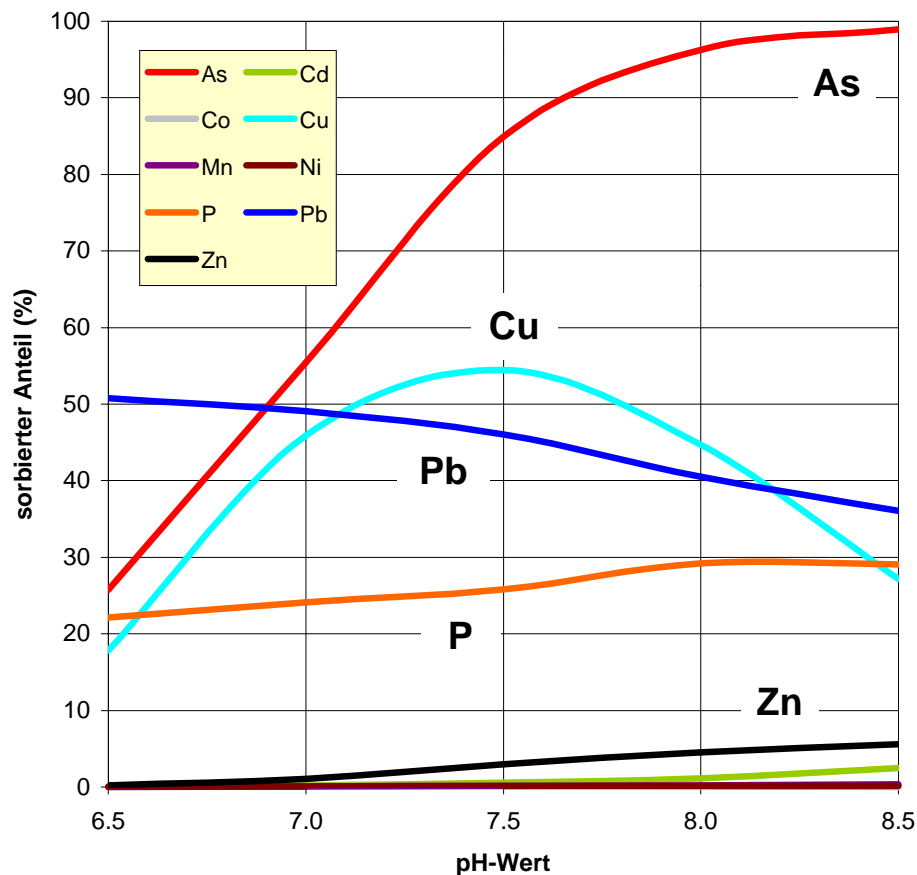


Abb. 8.3: Potentielle Sorption von Metallen an Eisenhydroxid im Burgfeyer Stollen nach der Modellrechnung

mit einer Fällung von Kalzit gerechnet werden. Dabei werden auch Metalle, z.B. Cadmium, teilweise ins Gitter eingebaut.

Das auf der Abbildung 8.3 dargestellte Sorptionsverhalten kann mit dem Vergleich der filtrierten und unfiltrierten Wasserprobe aus dem Stollen bewertet werden (Tab. 8.6).

- Die beobachtete Affinität der Metalle bzgl. des Eisens wird durch das Modell qualitativ bestätigt. Das Modell kann als Prognose für die potentielle Verringerung der gelösten Schadstofffracht nach dem Austritt am Mundloch dienen.
- Die berechnete prozentuale Konzentrationsverringerung kann aber durch die vorgenommene Filtration mit $0.2 \mu\text{m}$ nicht exakt wiedergegeben werden, da die sorbierenden Partikel bzw. Kolloide auch Durchmesser aufweisen können, die kleiner als $0.2 \mu\text{m}$ sind (Abb. 8.1).
- Der berechnete sorbierte Anteil ist sogar eher zu gering, da nur Eisenoxid als Sorbent angesetzt wurde. Durch die Durchmischung wird es neben der Fällung von Eisenphasen durch den Sauerstoffzutritt auch zur Bildung von Manganhydroxiden

und -Oxiden kommen. Diese stellen dann zusätzliche Senken für Schwermetalle, insbesondere für Kobalt, aber auch für Nickel, Cadmium und Blei dar⁵.

- Die Zusammensetzung der Röschenkrusten deutet Prozesse an, die zu einer (Mit-) Fällung von Mangan und dadurch zu einer stärkeren Reduzierung der gelösten Gehalte von Kobalt, Nickel oder Zink führen, als dies durch die alleinige Fällung von Eisenhydroxiden zu erwarten wäre. Diese Prozesse sind aber nur im Rahmen weiterer mineralogisch-geochemischer Untersuchungen und Laborversuche zu klären. Die im Stollenwasser ablaufenden Sorptionsprozesse bezüglich des Eisens lassen sich mit dem vorgestellten Modell dagegen gut nachvollziehen.

Tab. 8.6: Konzentrationen der Metalle im Wasser am Stollenmundloch am 4.4.2000

	filtriert (0.2 μm)	unfiltriert
	mg/l	mg/l
Fe	0.466	2.01
Mn	4.15	4.19
Pb	< 0.002	0.0327
Zn	3.44	3.41
Ni	1.246	1.251
Co	0.728	0.731
Cu	0.052	0.0673
As	0.0055	0.0495
Cd	0.0114	0.0118

⁵ Die Sorptionseigenschaften von Manganpräzipitaten hängen in sehr starkem Maße von deren geochemischer Zusammensetzung und ihrem mineralogisch-kristallographischen Habitus ab. Die in der Literatur beschriebenen, meist anhand von Laborversuchen ermittelten Datensätze der Gleichgewichtskonstanten für das DDL-Modell weichen oft deutlich voneinander ab oder beinhalten nur einige der für Mechanisch relevanten Metalle. APPELO & POSTMA (1999) geben einige Konstanten für die Sorption von Kationen an, PRETORIUS & LINDNER (2001) für einige Metalle. Eine konsistente Kompilation der Daten, wie sie DZOMBAK & MOREL (1990) für Eisen geliefert haben, fehlt aber noch.

Tab. 8.7: Metallgehalte im Grundwasser im Bereich Virginia 1999 bis 2000

	Fe	Mn	Zn	Ni	Co
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
– unfiltrierte Proben –					
B5B	1.31	2.1	0.14	0.07	0.044
B5C	0.72	0.84	0.13	0.04	0.03
B6B	1.53	1.64	0.06	0.29	0.15
B6C	2.42-2.61	1.73-2.16	0.06-0.09	0.22-0.25	0.26-0.28
B7C	13.0-16.5	3.06-3.31	0.25-0.36	1.14-1.75	0.99-1.52
Rolle W	0.07-0.09	0.27-0.28	0.29	2.43-2.72	0.20-0.23
Rolle E	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Alter Schacht	0.38	0.25	1.97	0.402	0.193
– filtrierte Proben –					
B5B	0.59	0.51	0.144	0.035	0.0243
B5C	0.80-1.09	1.06-1.5	0.08-0.18	0.04-0.06	0.03-0.05
B6B	1.72	1.44	0.04	0.28	0.176
B6C	2.29-2.93	1.74-2.42	0.078-0.11	0.23-0.25	0.29-0.31
B7C	8.92-16.1	1.90-3.31	0.31-0.35	1.07-1.55	0.73-1.51
Rolle W	0.01-0.04	0.21-0.26	0.29-0.30	2.33-2.92	0.13-0.23
Rolle E	0.04	0.36	2.29	0.35	0.168
Alter Schacht	0.02-0.05	0.05-0.21	1.60-1.68	0.16-0.41	0.025-0.15
– Maßnahmenschwellenwert –					
LAWA ¹	-	-	0.5-2.0	0.10-0.25	0.10-0.25

		Pb	Cu	As	Cd
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
– unfiltrierte Proben –					
B5B		60	<10	60	4
B5C		120	10	20	<2
B6B		<20	<10	40	2
B6C		<2	<5 - <10	520-616	<0.2 - <10
B7C		<2 - 3.2	8.0 - <10	540-787	<0.2 - <2
Rolle W		54-69	39.1-43.3	<0.5-0.6	2.0-2.3
Rolle E		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Alter Schacht		42	14.6	3.2	3.1
– filtrierte Proben –					
B5B		20	<5	2.2	<0.2
B5C		<20-252	<5 - 40	51-100	<0.2 - <10
B6B		<2	<5	70	<0.2
B6C		<2 - 2.6	<5 - <10	536-616	<0.2 - <10
B7C		3.5-4.0	<5 - 6.1	424-824	<0.2 - <10
Rolle W		13.7-65	34-47	<0.5	2.0-2.4
Rolle E		35.4	<1	n.b.	n.b.
Alter Schacht		<2 - 4.9	<1 - 10	<0.5	3.3
– Maßnahmenschwellenwert –					
LAWA ¹		80-200	100-250	20-60	10-20

¹ Maßnahmenschwellenwert der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser 1994

n.b. nicht bestimmt

9. ZUSAMMENFASSUNG UND HYDROGEOLOGISCHES MODELL

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Interpretation der hydrogeochemischen und hydrogeologischen Verhältnisse am Südrand der Mechernicher Triasbucht im Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens bei Mechernich und besonders im Bereich des dortigen früheren Erzbergbaus. Da die Grundwasserverhältnisse anthropogen gestört sind, sind die Grund- und Grubenwässer durch verschiedene Mischungs- und Lösungsvorgänge geprägt. Insbesondere spielt die Sulfidoxidation eine große Rolle.

Basierend auf hydrochemischen und isopenhydrologischen Analysen an Grundwässern des oberen und mittleren Buntsandsteins sowie an den Gruben- und Stollenwässern wurde ein genetisches Modell abgeleitet. Als Input liegen eine Reihe von zuströmenden Grund- und Sickerwässern vor. Den Output stellt der Chemismus und die Wassermenge am Stollenmundloch des Burgfeyer Stollens dar.

Ergänzend wurden auch Fließvorgänge und Altersstruktur der Grundwässer im Buntsandstein außerhalb des Vererzungsbereichs sowie Auswirkungen der Zentralen Mülldeponie Mechernich auf das Grundwasser im Bereich des Altbergbaus erfasst und im Modell berücksichtigt. Im Folgenden werden die wesentlichen Aussagen zu

- Hydrodynamik
- Hydrochemie
- Isopenhydrologie

zusammenfassend dargestellt.

Hydrodynamik

Der Buntsandstein am Südrand der Triasbucht kann in zwei Hauptgrundwasserleiter, den oberen und den mittleren Buntsandstein eingeteilt werden. Da keine durchgehende hydraulische Trennung besteht, kommunizieren beide GwLeiter abhängig von den hydraulischen Verhältnissen und den tektonischen Strukturen und bilden daher in der Regel ein gemeinsames GwSystem.

Darüber hinaus kann für die GwZirkulation eine vertikale Dreiteilung vorgenommen werden:

- ◊ Das flache oder lokale, überwiegend ungespannte System umfaßt den oberen Teil des oberen Buntsandsteins und entwässert in einer Vielzahl von kleinen Quellen und Bächen.

- ◇ Das intermediäre System umfaßt hauptsächlich die tieferen Bereiche des oberen Buntsandsteins. Die Entwässerung ist auf den ehemaligen Erzbergbau bzw. den Burgfeyer Stollen gerichtet. Die hydraulischen Verhältnisse sind frei bis gespannt.
- ◇ Das tiefe oder regionale System umfaßt den gespannten GwLeiter im mittleren Buntsandstein. Der GwAbstrom ist im Arbeitsgebiet auf den Burgfeyer Stollen ausgerichtet.

Es läßt sich eine Inputzone und eine Transitzone abtrennen. In der Inputzone sind geringmineralisierte Neubildungswässer anzutreffen. In der überdeckten Transitzone treten einerseits Grundwässer auf die größere Zuflußanteile von Leakagewässer aus den hangenden Schichten aufweisen und andererseits auch unbeeinflusste oder nur gering durch Leakagewasser beeinflusste Grundwässer.

Vor dem Bergbau floß das Grundwasser in Richtung N und NE ab. Heute stellt der 7.5 km lange Burgfeyer Stollen die Hauptvorflut am Südrand der Triasbucht dar. Er führte zur Fließrichtungsumkehr nach S und SE und zu einer starken Absenkung des GwSpiegels im Umfeld des alten Bergbaus. Dies führte zur Ausbildung einer GwScheide im Bereich Schützendorf-Lückerrath und örtlich zu einem Eindringen von jüngerem Wasser aus dem oberen Buntsandstein in das tiefe Zirkulationssystem.

Beim Eintritt in die Grubengebäude, die eine Fläche von ca. 3,5 km² aufweisen und bis zu ca. 100 m unter Gelände reichen wird die Trennung der Aquifere aufgehoben und es bilden sich Mischwässer. Hydraulisch ist dort ein Nebeneinander von Bereichen mit hohen Fließgeschwindigkeiten in offenen Strecken und Stollen und stagnierenden Bereichen mit schlechter Anbindung an den Burgfeyer Stollen vorhanden.

Im Burgfeyer Stollen selbst wurden zwischen Virginiaschach und Stollenmundloch mittlere Abstandsgeschwindigkeiten von rd. 0.24 m/s gemessen.

Am Stollenmundloch treten ca. 300 Liter Wasser pro Sekunde aus. Es setzt sich nach den Ergebnissen zur Hydrogeologie, Hydrochemie und Isotopenhydrologie sowie den Ergebnissen der Massenbilanzmodelle aus folgenden Teilströmen zusammen:

ca. 55 bis 65	%	aus dem Westfeld über den Burgfeyer Stollen,
ca. 6 bis 15	%	aus dem oberen Buntsandstein,
ca. 20 bis 25	%	aus dem mittleren Buntsandstein,
ca. 6 bis 8	%	aus GwNeubildung im Vererzungsbereich,
max. 3	%	aus dem Devon südlich des Altbergbaues.

Hydrochemie

Eine große Anzahl von Wasseranalysen aus dem oberen und mittleren Buntsandstein, dem Grubengebäude und dem Burgfeyer Stollen erlaubte die Identifikation von geochemischen Prozessen und Mischungsvorgängen sowie die Aufstellung einer Hypothese für die Genese der Grundwässer und der Gruben- und Stollenwässer im Bereich der Erzlagerstätte.

Die Grundwässer des flachen und intermediären Systems im oberen Buntsandstein werden durch eine starke Aufhärtung und durch den Einfluß von Düngemitteln geprägt. In den

unbeeinflussten Grundwässern des tiefen Systems sind dagegen in der Regel geringere Konzentrationen anzutreffen.

Erhöhte Gehalte an Nitrat, Chlorid und Sulfat deuten hier eine Beeinflussung durch Zu-
strom von Wasser aus flachen Systemen an. Die Buntsandsteinwässer lassen sich folgen-
dermaßen charakterisieren:

Zirkulationssystem	GH	elektrische Leitf.	Nitrat	Chlorid
	(°dGH)	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	(mg/l)	(mg/l)
Flach	8 - 32	400 - 1100	3 - 170	7 - 69
Intermediär	18 - 34	600 - 1100	1 - 60	21 - 57
Tief				
- Inputzone	< 2	< 150	< 25	< 15
- Transitzone unbeeinflusst	2 - 11	100 - 370	0 - 26	4 - 18
- Transitzone beeinflusst	16 - 25	575 - 905	8 - 21	24 - 38

Im Bereich der Erzlagerstätte erfolgt durch die Sulfidoxidation eine Erhöhung der Sulfat-
konzentration und ein Anstieg der GH durch Karbonatlösung. Die höheren Sulfatgehalte
treten vor allem in Bereichen mit geringen Fließgeschwindigkeiten (stagnierende Bereiche)
und teilweise an der Grundwasseroberfläche auf, was auf Zuträge von sulfatischem Wasser
aus der ungesättigten Zone hindeutet.

Außerdem sind in den Gruben- und Stollenwässern durch die Lösung der Erze auch erhöhte
Konzentrationen an Metallen und Arsen festzustellen. Das aus dem Haupterzmineral
Galenit resultierende Blei ist jedoch im Grund- und Stollenwasser generell gering konzen-
triert, da es in der Lagerstätte als Cerussit aufgefällt und auf dem Fließweg durch Sorption
fixiert wird.

Grundwasseralter und Isotopengehalte

Der Buntsandstein stellt auch im Raum Mechernich einen Zweiporositäts-Aquifer mit
schnellem Fließen im Klufttraum und langsamem Fließen im Porenraum (Matrixblöcke)
dar. Daher kann eine Verdünnung der Gehalte der Datierungstracer im Klufttraum durch
altes tracerfreies Wasser aus dem Porenraum erfolgen.

Die Grundwässer des flachen und des intermediären Zirkulationssystems weisen eine mitt-
lere Verweilzeit von weniger als 47 Jahren auf (Infiltration nach 1953).

Im tiefen gespannten Zirkulationssystem (mittlerer Buntsandstein) sind die Umsatzra-
ten und die Fließgeschwindigkeiten wesentlich geringer als im oberen Buntsandstein, die
mittleren Verweilzeiten sind i.d.R. > 47 Jahre (Infiltration vor 1953). Diese Grundwässer
sind daher normalerweise frei von Tritium und FCKW. Wenn diese Datierungstracer aber
vorliegen, wird eine Zumischung von flacher zirkulierenden Grundwässern angezeigt.

Im Bereich des Grubengebäudes konnte aufgrund der Mischung der Grundwässer und
des Einflusses der Deponie auf die FCKW-Gehalte keine Datierung vorgenommen wer-
den. Einige Proben an der Grundwasseroberfläche zeigen höhere Tritiumgehalte, die eine
verzögerte Zumischung von älterem Wasser (mit mittleren Verweilzeiten von mehreren

10er Jahren) aus der Sickerzone andeuten. Eine Erhöhung der Tritiumgehalte durch Zumischung von Deponiesickerwasser ist prinzipiell möglich. Dies müsste aber auch eine deutliche Erhöhung der Konzentrationen von anderen deponiespezifischen Wasserinhaltsstoffen verursachen. Dies wurde nicht beobachtet.

Die Kohlenstoffisotopensignaturen spiegeln vor allem im mittleren Buntsandstein den generellen Zusammenhang

Anstieg des DIC \leftrightarrow Anstieg der ^{13}C -Gehalte

wider. Die Grundwässer erhalten ihre Karbonatgehalte teilweise bereits in der ungesättigten Zone (offenes System bzgl. Gasaustausch). Einige Proben zeigen geringfügig schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen. Dies deutet darauf hin, daß noch weitere Faktoren wie Isotopenaustauschprozesse im Aquifer eine Rolle spielen könnten. Ein deutlicher Einfluß von Deponiesickerwasser, der sich durch sehr schwere ^{13}C -Isotopensignaturen im Grundwasser zeigt, konnte nicht festgestellt werden.

Die Isotopensignatur des Sulfats der untersuchten Grundwässer wird durch geogene und anthropogene Prozesse wie atmosphärische Deposition und landwirtschaftliche Düngung, Sulfidverwitterung, (leichte Isotopie der Vererzung in Mechnich) und durch Reduktionsprozesse geprägt.

Der Einfluß der Sulfidoxidation ist bei einigen Proben durch erhöhte Sulfatkonzentrationen und entsprechend leichte $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen nachweisbar. Ein nennenswerter Einfluß von Deponiesickerwasser, der zu schweren Schwefelisotopensignaturen führen würde, konnte nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend läßt sich das in Abbildung 9.1 dargestellte genetische Modell der Stollenwässer am Mundloch des Burgfeyer Stollens als Austrittspunkt der verschiedenen Mischungskomponenten entwerfen.

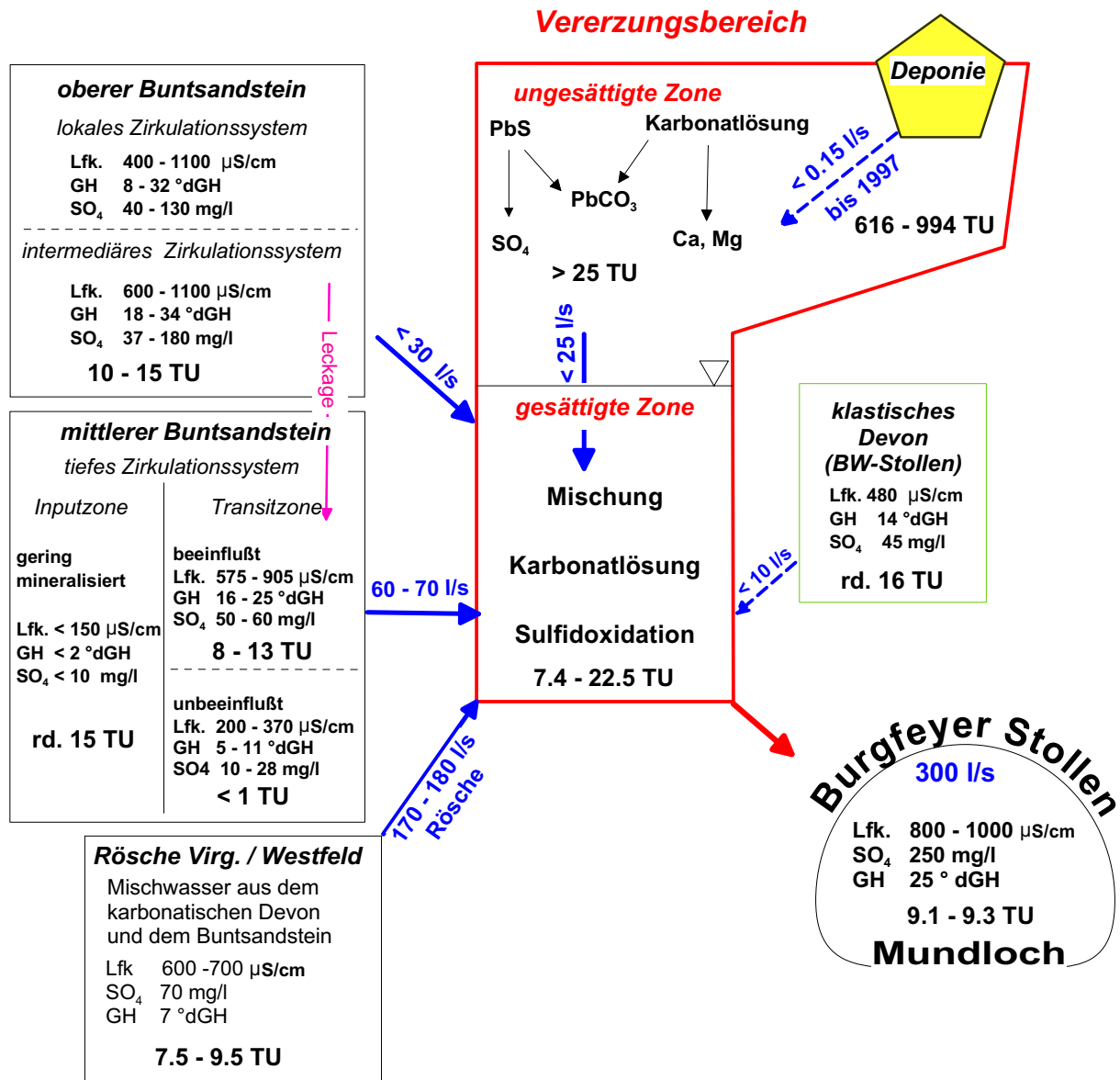


Abb. 9.1: Konzeptionelles hydrogeologisches Modell und chemische Entwicklung des Wassers im Burgfeyer Stollen

LITERATURVERZEICHNIS

- Abel, K. (1942): Geologische und tektonische Beschaffenheit des Bleiberges.- unveröff. Bericht GMW; Mechernich.
- Abel, K. (1948): Beschreibung der Grubenfelder der Gewerkschaft Mechernicher Werke.- unveröff. Bericht GMW; Mechernich.
- Abel, K. (1954): Der Mechernicher Erzbergbau (geschichtliche Darstellung).- Heimatkalender des Kreises Schleiden; Schleiden.
- Abel, K. (1962): Die Bedeutung des Burgfeyer Stollens nach der Stilllegung der Bleierzgruben der Gewerkschaft Mechernicher Werke.- unveröff. Gutachten, 4 S., 1 Anl.; Mechernich.
- Albaiges, J., Casado, F. & Ventura, F. (1986): Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill.- Water Res. Research, 20: 1153-1159.
- Allan, H. E., Chen, Y.-T., Li, Y. & Huang, C. P. (1993): The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards.- Sci. Total Environ., Supplement, 1993: 23-45; Amsterdam (Elsevier).
- Alloway, B. J. & Ayres, D. C. (1996): Schadstoffe in der Umwelt.- 382 S.; Heidelberg (Spektrum).
- Alpers, C. N. & Blowes, D. W. (1994): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation.- ACS Symposium Series, 550, 681 S.; Washington.
- Amirbaham, A., Schönenberger, R., Johnson, R. & Sigg, C. A. (1998): Aqueous and solid-phase biogeochemistry of a calcareous aquifer system downgradient from a municipal solid waste landfill (Winterthur, Switzerland).- Env. Sci. Techn., 32: 1933-1940.
- Appelo, C. A. J. & Parkhurst, D. L. (1999): Users Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Dep. of the Interior and U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259; Denver.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1999): A consistent model for surface complexation on birnessite (-MnO₂) and its application to a column experiment.- Geochim. Cosmochim. Acta, 63 (19/20): 3039-3048.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (1993): Geochemistry, Groundwater and Pollution.- 536 S.; Rotterdam (Balkema).
- Appelo, C. A. J. (1994): Cation and proton exchange, pH variations and carbonate reactions in a freshening aquifer.- Water Res. Research, 30: 2793-2805.

- Appelo, C. A. J. (1996): Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems.- in Lichtner, P.C., Steefel, C.I. & Oelkers, E.H. [eds.], *Reactive Transport in Porous Media*, Min. Soc. Am., *Reviews in Mineralogy*, 34: 193-227; Washington (MSA).
- Appelo, C. A. J., Verweij, E. & Schäfer, H. (1997): A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand.- *Appl. Geochem.*, 13: 257-268.
- Aravena, R., Evans, M. L. & Cherry, J. A. (1996): Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems.- *Groundwater*, 31: 180-186.
- ARGLA (1932): Akten betr. Grubenwasser der Bleiwerke Mechernich.- *Berichte und Analysen*, Archiv GLA Nr. HG 5405/008.
- ARGLA (1947): Akten betr. Grubenwasser der Bleiwerke Mechernich.- *Berichte und Analysen*, Archiv GLA Nr. HG 5405/035.
- ARGLA (1952): Akten betr. Grubenwasser der Bleiwerke Mechernich.- *Berichte und Analysen*, Archiv GLA Nr. HG 5405/050.
- Arneth, J., & Hoefs, J. (1988): Anomal hohe ^{13}C -Gehalte in gelöstem Bikarbonat von Grundwässern im Umfeld einer Altmülldeponie.- *Naturwissenschaften*, 75: 515-517
- Arneth, J., & Hoefs, J. (1989): Extreme ^{34}S -Anreicherungen in gelöstem Sulfat von Grundwässern im Umfeld einer Altmülldeponie.- *Naturwissenschaften*, 76: 218-220.
- Baker, B. A. & Kastner, M. (1981): Constraints on the formation of sedimentary dolomites.- *Science*, 213: 214-216.
- Barcelona, M. J. & Holm, T. R. (1991): Oxidation-reduction capabilities of aquifer solids.- *Env. Sci. Technol.*, 25: 1565-1572.
- Bayer, H., Nielsen, H. & Schachner, D. (1970): Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden aus Lagerstätten der Nordeifel im Raum Aachen-Stolberg und Maubach-Mechernich.- *N. Jb. Miner. Abh.*, 113: 251-273.
- Begemann, F. & Libby W. F. (1957): Continental water balance, water inventor and storage times, surface ocean mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray bomb tritium.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12: 227 - 296.
- Benjamin, M. M. & Leckie, J. O. (1981): Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide.- *J. Coll. Interf. Sci.*, 83: 410-419.
- Bergmann, A. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen anoxischer Redoxprozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht - im Umfeld des Tagebaues Garzweiler I.- *Bochumer Geologische und Geotechnische Arbeiten*, 51, 167 S., 59 Abb., 27 Tab.; Bochum.
- Berner, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments.- *J. Sed. Petrol.*, 51 (2): 359-365.

- Berk, W. van & Wisotzky, F. (1995): Sulfide oxidation in brown coal overburden and chemical modeling of reactions in aquifers influenced by sulfide oxidation.- *Env. Geology* 26: 192-196.
- Bethke, C. M. (1992): The question of uniqueness in geochemical modeling.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 4315-4320.
- Bethke, C. M. (1996): *Geochemical reaction modeling*.- 397 S.; New York (Oxford).
- Bieske (1996): Hydrogeologisches Gutachten zum wasserrechtlichen Bewilligungsantrag für die Fassungsanlage Bleibuir (Verbandswasserwerk GmbH, Euskirchen) in der Mechernicher Voreifel.- unveröff. Gutachten Bieske & Partner, 32 S.; Lohmar.
- Bingham, J. M., Schwertmann, U. & Carlson, L. (1992): Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage.- in Skinner, H.C.W. & Fitzpatrick, R.W. [eds.] *Biominalisation Processes of Iron and Manganese: Modern and Ancient Environments*, S. 219-232; Cremlingen-Destedt (Catena).
- Bjelanović, M. (1987): Untersuchungen zur Grundwasserdynamik in der nordöstlichen Sötenicher Kalkmulde.- Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen, 89 S., 15 Abb., 22 Tab., 22 Anl.; Aachen.
- Blowes D. W. & Jambor J. L. (1990): The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada.- *Appl. Geochem.*, 5: 327-346.
- Blowes, D. W. & Jambor, J. L. (1994): *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste*.- Min. Assoc. Canada, Shourt Course Handbook, 22, 438 S.; Waterloo.
- Blowes, D. W. & Ptacek C. J. (1994): Acid-neutralisation mechanisms in inactive mine tailings.- in Blowes, D. W. & Jambor, J. L. [eds.], *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste*, Min. Assoc. Canada, Shourt Course Handbook, S. 271-293; Waterloo.
- Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L. & Cherry, J. A. (1991): The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 965-978.
- Böcke, T. (1988): *Die Grundwasserverhältnisse der Mechernicher Triasbucht*.- Dissertation RWTH Aachen, 189 S., 44 Abb., 28 Tab.; Aachen.
- Bögli, A. (1978): *Karsthydrographie und physische Speläologie*.- 292 S., 160 Abb., 12 Tab.; Berlin (Springer).
- Borden, R. C., Gomez, C. A. & Becker, M. T. (1995): Geochemical indicators of intrinsic bioremediation.- *Ground Water*, 33 (2): 180-189.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. & Schmidt, H.-L. (1990): Using isotope fractionation of nitrate nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of denitrification in a sandy aquifer.- *J. Hydrol.*, 114: 413 - 424.
- Boulègue, J. (1978): Metastable sulfur species and trace metals (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb) in hot brines from the French Dogger.- *Am. J. Sci.*, 278: 1394 - 1411.

- Bourdet, D. & Gringarten, A. C. (1980): Determination of Fissure Volume and Block Size in Fractured Reservoirs by Type-Curve Analyses.- Soc. Petrol. Eng. of AIME SPE 9293: 1-22.
- Breddin, H. (1965): Gutachten über die hydrochemische Beschaffenheit der Grundwässer aus verschiedenen Schichtfolgen im weiteren Bereich der Ortschaften Mechernich, Bergheim, Lorbach, Kallmuth und Kalenberg.- unveröff. Gutachten, 18 S., 9 Anl.; Aachen.
- Bredehoeft, F. D. (1994): Hazardous Waste Remediation: A 21 Century Problem.- Ground Water Monitoring and Remediation, 14 (1): 95-100.
- Brinker, S. (1999): Organische Substanzen im Liegendwasserdurchbruch und Brunnenwässern des Tagebaus Hambach und in Sickerwässern der Mülldeponie Mechernich.- Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen, 75 S., div. Abb. u. Tab.; Aachen.
- Bruno, J., Duro, L., de Pablo, J., Casas, I., Ayora, C., Delgado, J., Gimeno, M. J., Peña, J., Linklater, C., Pérez del Villar, L. & Gómez, P. (1998): Estimation of the concentration of trace metals in natural systems. The application of codissolution and coprecipitation approaches to El Berrocal (Spain) and Poços de Caldas (Brasil).- Chem. Geology, 151: 277-291.
- Bu, X. & Warner, M. J. (1995): Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater.- Deep-Sea Res., 42 (7): 1151 - 1161.
- Buchardt, B. & Fritz, P. (1980): Environmental isotopes as environmental and climatological indicators.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1; S. 473-504; Amsterdam (Elsevier).
- Bullister, J. L. & Lee, B. S. (1995): Chlorofluorocarbon-11 removal in anoxic marine waters.- Geophys. Res. Lett., 22 (14): 1893 - 1896.
- Burns, R. G. (1976): The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese(IV) oxides.- Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 95-102.
- Busenberg, E. & Plummer, L. N. (2000): Dating young ground water with sulfur hexafluoride - Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride.- Water Res. Research, 36: 3011-3030.
- Busenberg, E. & Plummer, L. N. (1997): Use of sulfur hexafluoride as a dating tool and as a tracer of igneous and volcanic fluids in ground water.- Geol. Soc. of America 1997 Annual Meeting, Abstracts with Programs, 29 (6): A-78.
- Busenberg, E., Weeks, E. P., Plummer, L. N. & Bartholomay, R. C. (1993): Age dating ground water by use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, Snake River Plain aquifer, Idaho National Engineering Laboratory, U.S. Geol. Survey, Water Res. Investigations Report 93-4054; Denver.
- Busenberg, E. & Plummer, L. N. (1992): Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of Central Oklahoma.- Water Res. Research, 28 (9): 2257-2283.

- Butler J. N. (1982): Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications.- 410 S.; Reading (Addison-Wesley).
- Butler J. N. (1998): Ionic Equilibrium.- 559 S.; New York (Wiley).
- Buttlar v., H. & Libby, W. F. (1955): Natural distribution of cosmic-ray produced tritium.- J. Inorg. Nucl. Chem., 1: 75 - 91.
- Carrillo, A. & Drever, J. I. (1998): Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico.- Env. Geology, 35 (4): 251-257.
- Castillo, M. & Barcelo, D. (2001): Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachates by using toxicity-based fractionation methods by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometry detection.- Anal. Chim. Acta, 426: 253-264.
- Chambers, L. A. & Trudinger, P. A. (1978): Microbial fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique.- Geomicrobiol. J., 1: 249-293.
- Chapelle, F. H. (1993): Ground-Water Microbiology and Geochemistry.- 424 S.; New York (Wiley).
- Chapman, D. L. (1913): A contribution to the theory of electrocapillarity.- Phil. Mag., 25: 475-481.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.-J., Gorm, H., Nielsen, P. H., Bjerg, P. L. & Holm, P. E. (1994): Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers.- Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology, 24 (2): 119-202.
- Ciccioli, P., Cooper, W. T., Hammer, P. M. & Hayes, J. M. (1980): Organic solute mineral interface interactions: A new method for the determination of groundwater velocities.- Water Res. Research, 16 (1): 217 - 223.
- Clark, I. & Fritz, P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology.- 328 S., div. Abb. u. Tab.; Boca Raton (Lewis).
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H. & Zak, I. (1980): The age curve of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation.- Chem. Geology, 28: 199-260.
- Cook, P. G., Solomon, D. K., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Schiff, S. L. (1995): Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport in a shallow, silty sand aquifer.- Water Res. Research, 31 (3): 425 - 434.
- Cook, P. G. & Solomon, D. K. (1995): The transport of atmospheric trace gases to the groundwater table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Krypton-85.- Water Res. Research, 31 (2): 263 - 270.
- Craig, H. (1961): Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters.- Science, 133: 1702 - 1703; Washington.

- Dansgaard, W. (1964): Stable Isotopes in precipitation.- *Tellus*, 16: 436-468.
- Davis, J. A., James, R. O. & Leckie, J. O. (1978): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes.- *J. Coll. Interface Sci.*, 74: 32-43.
- Davis, J. A. & Kent, D. B. (1990): Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry.- in Hochella M.F.Jr. & White A.F. [eds.], *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Min. Soc. Am., *Reviews in Mineralogy* 23: 177-260; Washington (MSA).
- Dawson, T. E. & Ehleringer, J. R. (1998): Plants, isotopes and water use: A catchment-scale perspective.- in Kendall, C. & McDonnell, J. J. [eds.], *Isotope Tracers in catchment hydrology*, S. 165 - 202; Amsterdam (Elsevier).
- Deines, P. Langmuir, D. & Harmon, R. S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 1147-1164.
- Deipser, A. & Stegmann, R. (1997): Biological degradation of VCCs and CFCs under simulated anaerobic landfill conditions in laboratory test digesters.- *Env. Sci. Pollut. Res. Int.*, 4 (4): 209 - 216.
- Denovan, D. A., & Strand, S. E. (1992): Biodegradation of chlorofluorocarbons in anaerobic environments.- *Chemosphere*, 24: 935 - 940.
- DGG (1996): *Exkursionsführer zur Tagung der Deutschen Geologischen Gesellschaft in Bonn 1996*.
- Dick, H. von der & Leichtle, T. (1996): Numerisches Entmischen ein neues Verfahren zur Untersuchung und Klärung von Grundwasserschäden.- in Merkel, B., Dietrich, P.G., Struckmeier, W. & Löhnert, E.P. [eds.], *Grundwasser und Rohstoffgewinnung, Tagung der FH-DGG in Freiberg 1996*, S. 46-48; Köln (Sven v. Loga).
- Dreissiger, J. (1990): Hydrogeologische Untersuchungen im Einzugsgebiet des Mehlenbaches/Mechernicher Triasbucht.- *Dipl.-Arbeit*, unveröff., RWTH Aachen, 93 S., 24 Abb., 20 Tab., 14 Anl.; Aachen.
- Dreissiger, J. (1991): *Diplomkartierung im Bereich des Mehlenbachtales/Mechernicher Triasbucht*.- *Dipl.-Kartierung*, unveröff., RWTH Aachen, 44 S., 26 Abb., 6 Anl.; Aachen.
- Drever, J. I. (1997): *The Geochemistry of Natural Waters*.- 436 S.; Upper Saddle River (Prentice Hall).
- Dreybrodt, W. (1981a): Kinetics of dissolution of calcite and its application to karstification.- *Chem. Geol.*, 29: 89-105.
- Dreybrodt, W. (1981b): Mixing corrosion in $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ systems and its role in the karstification of limestone areas.- *Chem. Geol.*, 32: 221-236.
- Dreybrodt, W. (1981c): The kinetics of calcite precipitation from thin films of calcereous solutions and the growth of speleotherms: revisited.- *Chem. Geol.*, 32: 237-245.

- Düker, A. (1998): Natural aquatic colloidal matter - characteristics and impact on the mobility of trace metals and organics.- Linköping Studies in Arts and Science Vol. 180., 51 S.; Linköping
- Düker, A., Ledin, A., Karlsson, S., Allard, B. (1995): Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of fulvic acid.- Appl. Geochem., 10: 197-205.
- Düker, A., Karlsson, S., Ledin, A. (1997): Variations in hydrochemistry, trace metal concentration and transport during a rain storm event in a small catchment.- J. Geochem. Expl., 58 (2/3): 145 - 152.
- Dunkle, S. A., Plummer, L. N., Busenberg, E., Phillips, P. J., Denver, J. M., Hamilton, P. A., Michel, R. L. & Coplen, T. B. (1993): Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow ground water of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States.- Water Res. Research, 29 (12): 3837 - 3860.
- Dürbaum, H. J., Mattheß, G. & Rambow, D. (1969): Untersuchungen der Gesteins- und Gesteinsdurchlässigkeit des Buntsandsteins in Nordhessen.- Notizbl. hess. Landesamt Bodenforsch., 97: 258-274, 10 Abb., 4 Tab.; Wiesbaden.
- DVWK (1989a): Grundwasser - Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte.- DVWK Schriften, 84, 172 S.; Bonn (Parey).
- DVWK (1989b): Stofftransport im Grundwasser.- DVWK Schriften, 83, 296 S., 75 Abb., 13 Tab.; Bonn (Parey).
- DVWK (1991): Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten - Anwendung und Beurteilung.- DVWK Schriften, 98, 244 S., 95 Abb., 36 Tab.; Bonn (Parey).
- DVWK (1992): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.- DVWK Schriften, 100, 356 S., 77 Abb., 24 Tab., 1 Disk.; Bonn (Parey).
- DVWK (1995): Speicher-Durchfluß-Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasser-Zirkulationssystemen.- DVWK Schriften, 109, 95 S., 47 Abb., 11 Tab.; Bonn (Parey).
- DVWK (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil I.- DVWK Schriften, 110, 324 S., 83 Abb., 102 Tab.; Bonn (Parey).
- DVWK (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II.- DVWK Schriften, 117, 415 S., 84 Abb., 128 Tab., 1 CD; Bonn (Parey).
- Dzombak, D. A. & Morel, F. M. (1990): Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide.- 393 S.; New York (Wiley).
- Ehring, (1954): Grundlagen und Richtlinien für den Ausbau der Gewerkschaft Mechernicher Werke.- Erzmetall, 7: 137-141.
- Ehring, (1959): Das Bleierzvorkommen von Mechernich. I. Lage, Ausdehnung, geschichtliche und wirtschaftliche Entwicklung.- unveröff. Bericht; Krefeld.

- Eichinger, L. (1981): Bestimmung des Alters von Grundwasser mit Kohlenstoff-14: Messungen und Interpretation der Grundwässer des Fränkischen Albvorlandes.- Dissertation Universität München, 193 S., div. Abb. u. Tab., 6 Anh.; München.
- Einsele, G. & Schiedt, H.-R. (1971): Brunnencharakteristik, Dauerleistung, Wasserchemismus und Einzugsgebiet der 30 Tiefbohrungen im Blietal, Saarland (Buntsandstein und Muschelkalk).- Geol. Mitt., 11: 185-248, 25 Abb., 8 Tab., 1 Taf.; Aachen.
- Elkins, J. W., Thompson, T. M., Swanson, T. H., Butler, J. H. Hall, B. D., Cummings, S. O., Fisher, D. A. & Raffo, A. G. (1993): Decrease of growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12.- Nature, 365: 780-783.
- Erftverband (1995): Basisplan III zur Sicherung der Versorgung im Bereich des Erftverbandes; Bergheim.
- Erikson, E. (1958): The possible use of tritium for estimating groundwater storage.- Tellus, 10: 472-478.
- Ertel, T., Ertl, S. & Alimi, H. (1999): Störerauswahl bei Boden- und Grundwasserverunreinigungen.- TerraTech, 1: 36-40.
- Ertel, T., & Horn, P. (1998): Schadensuntersuchungen mit Hilfe von Isotopensignaturen, Fingerprints und Biomarken.- WLB Wasser, Luft und Boden, 42 (1-2): 64-70.
- Evangelou, V. P. (1995): Pyrite Oxidation and its Control.- 285 S.; CRC Press (Boca Raton).
- Everdingen, R. O. van & Krouse, H. R. (1985): Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation.- Nature, 315: 395-396.
- Fetter, C. W. (1993): Contaminant Hydrogeology.- 458 S.; New York (Macmillan).
- Fliegel, G. (1932): Vorläufiges Gutachten der preußischen Geologischen Landesanstalt über die Grubenwässer der Mechernicher Werke.- unveröff. Gutachten, 8 S., 3 Abb.; Berlin.
- Fontes, J. Ch. & Garnier, J.-M. (1979): Determination of initial ^{14}C activity of total dissolved carbon: A review of existing models and new approaches.- Water Res. Research, 15: 399-420.
- Forster, M. (1984): C-14- und Ar-39-Gehalte in einem Grundwasserleiter des Saarlandes; Vergleich zweier Grundwasserdatierungsmethoden.- Dissertation Universität München, 138 S., 33 Abb., 19 Tab., 2 Anh.; München.
- Freundlich, H. (1909): Kapillarchemie.- 591 S.; Leipzig.
- Fritz, P., Basharmal, G. M., Drimmie, R. J., Ibsen, J. & Qureshi, R. M. (1989): Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate.- Chem. Geology. 79: 99-105.
- Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] (1980): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1, The Terrestrial Environment, A.- 545 S., div. Abb. u. Tab.; Amsterdam (Elsevier).

- Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] (1986): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2, The Terrestrial Environment, B.- 557 S., div. Abb. u. Tab.; Amsterdam (Elsevier).
- Fry, B., Cox, J., Gest, H. & Hayes, J. M. (1986): Discrimination between ^{34}S and ^{32}S during bacterial metabolism of inorganic sulfur compounds.- J. Bacteriology, 165: 328-330.
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H. & Hayes, J. M. (1988): Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution.- Chem. Geol., 73: 205-210.
- Gaines, G. L. & Thomas, H. C. (1953): Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption.- J. Chem. Phys., 21: 714-718.
- Gamlén, P. H., Lane, B. C., Midgley, P. M. & Steed, J. M. (1986): The production and release to the atmosphere of CCl_3F and CCl_2F_2 (chlorofluorocarbons CFC 11 and CFC 12).- Atmos. Environ., 20: 1077-1085.
- Gardner, M. J. & Hunt, D. T. E. (1981): Adsorption of trace metals during filtration of potable water samples with particular reference to the determination of filterable lead concentration.- Analyst, 106B: 471-478.
- Garrels, R. M. & Christ, Ch. L. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria.- 450 S., London (Harper & Row).
- Garrels, R. M. & Mackenzie, F. T. (1967): Origin of the chemical composition of some springs and lakes.- in Gould, R.F. [ed.], Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chemistry Series, Am. Chem. Soc., 67: 222-242; Washington.
- Gat, J. R. (1980): The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1; S. 21-48; Amsterdam (Elsevier).
- Geller, L. S., Elkins, J. W., Lobert, J. M., Clarke, A. D., Hurst, D. F., Butler, J. H., & Myers, R. C. (1997): Tropospheric SF_6 : Observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time.- Geophys. Res. Lett., 44 (6): 675 - 678.
- Germann, A. & Friedrich, G. (1999): Strukturkontrollierte, postvariskische Buntmineralisation in paläozoischen und mesozoischen Sedimentgesteinen der nordwestlichen Eifel.- Z. dt. geol. Ges., 150: 513-541, 10 Abb., 4 Tab.; Stuttgart.
- GLA (1985): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Blatt 5405 Mechernich.- (Bearb. K.-H. Ribbert); Krefeld (GLA).
- Glynn, P. & Brown, J. (1996): Reactive transport modeling of acidic metal-contaminated ground water at a site with sparse spatial information.- in Lichtner, P.C., Steefel, C.I. & Oelkers, E.H. [eds.], Reactive Transport in Porous Media, Min. Soc. Am., Reviews in Mineralogy, 34: 377-438; Washington (MSA).
- Göbbels F.-J. & Püttmann, W. (1997): Structural investigation of isolated aquatic fulvic and humic acids in seepage water of waste deposits by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry.- Water Res. Research, 31: 1609-1618.

- Göbbels, F.-J. (1997): Analysebericht zu den durchgeführten Untersuchungen am Sickerwasser der Deponie Mechernich.- unveröff. Gutachten, 17 S.; Aachen (LEK).
- Goldberg, S. (1992): Use of surface complexation models in soil chemical systems.- *Advances in Agronomy*, 47: 233-329.
- Goldhaber, M. B. (1983): Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30 °C.- *Am. J. Sci.*, 238: 139-217.
- Gouy, G. (1910): Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte.- *Ann. Phys*, 9: 457-468; Paris.
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A.-C. & Wikberg, P. (1992): Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems.- *Chem. Geol.*, 98: 131-150.
- Griffioen, J. (1993): Multicomponent cation exchange including alkalization/acidification, following flow through sandy sediment.- *Water Res. Research*, 29: 3005-3019.
- Groß-Dohme, B. (1992): Gutachterliche Stellungnahme des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen über die Möglichkeit und die Auswirkungen einer Abdichtung des Burgfeyer Stollens (ehem. Bergbaurevier Mechernich) im Bereich des Westfeldes aus geologisch-geotektonischer und hydrogeologischer Sicht.- unveröff. Gutachten, 14 S., 2 Anl.; Krefeld (GLA).
- Groß-Dohme, B. & Wilder, H. (1991): Gutachten des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen über den Grundwasseranstieg nach Verschuß des Burgfeyer Stollens im ehemaligen Bergbaurevier Mechernich.- unveröff. Gutachten, 34 S., 4 Anl.; Krefeld (GLA).
- Giudici, G. De & Zuddas, P. (2001): In situ investigation of galena dissolution in oxygen saturated solution: Evolution of surface features and kinetic rates.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (9): 1381-1389.-
- Gutheil, F. (1955): Bericht über Wassermessungen im Untertagebetrieb der Gewerkschaft Mechernicher Werke als Zwischenergebnis zur gestellten Arbeit.- Meldearbeit, unveröff.; Wanne-Eickel.
- Hackley, K. C., Liu, C. L. & Coleman, D. D. (1996): Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases.- *Ground Water*, 34: 827 - 836.
- Hall, G. E. M., Bonham-Carter, G. F., Horowitz, A. J., Lum, K., Lemieux, C., Quemerais, B. & Garbarino, J. R. (1996): The effect of using different 0.45 filter membranes on 'dissolved' element concentrations in natural waters.- *Appl. Geochem.*, 11: 243-249.
- Hanke, I., Germann, A., Langguth, H.-R., Mair, Ch. & Rix, P. (1997): Der Burgfeyer Stollen bei Mechernich. Beispiel eines Bergbau-Grundwasser-Problems.- *Aachener Umwelttage 1997, Oberflächennahe umweltrelevante Prozesse, Tagungsband I.2*, 24 S., 7 Abb., 2 Tab., 3 Anh.; Aachen.
- Hässelbarth, U. (1963a): Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigung des Eigen- und Fremdelektrolyt Einflusses.- *Gas Wasserfach*, 104 (4): 89-93, 4 Tab; München.

- Hässelbarth, U. (1963b): Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigung des Eigen- und Fremdelektrolyt Einflusses.- Gas Wasserfach, 104 (6): 157-160, 3 Abb., 4 Tab; München.
- Hayes, J. M. & Thompson, G. M. (1977): Trichlorofluoromethan in groundwater - a possible indicator of groundwater age.- Water Res. Research Center, Techn. Report 90, NTIS Report PB 265 170, 25 S.; Washington.
- Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W. & Leckie, J. O. (1991): Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data.- J. Colloid Interface Sci., 142: 448-469.
- Hebert, D. (1999): Isotopenphysikalische Beiträge zur Beurteilung des Grundwasserschutzes im Buntsandstein.- Grundwasser, 4/99: 155-164, 9 Abb., 7 Tab.; Heidelberg.
- Helgeson, H. C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures.- Amer. J. Sci., 267: 729-804.
- Helgeson, H. C. (1968): Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: I. Thermodynamic relations.- Geochim. Cosmochim. Acta, 32: 853-877.
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M. & Mackenzie, F. T. (1969): Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: II. Applications.- Geochim. Cosmochim. Acta, 33: 455-481.
- Hem, J. D. (1975): Discussion of the role of hydrous metal oxides in transport of heavy metals in the environment.- Progr. of Water Techn., 7: 149-153.
- Hem, J. D. (1976): Geochemical controls on lead concentrations in streams water and sediments.- Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 599-609.
- Hem, J. D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide.- Geochim. Cosmochim. Acta, 41: 527-538.
- Hem, J. D. (1978): Redox processes at surfaces of manganese oxides and their effects on aqueous metal ions.- Chem. Geology, 21: 199-218.
- Henderson, T. (1985): Geochemistry of Groundwater in two Sandstone Aquifer Systems in the Northern Great Plains in parts of Montana and Wyoming.- U.S. Geol. Survey. Prof. Paper 1402-C, 84 S.; Washington.
- Henneke, J. (1977): Die bergwirtschaftliche Bedeutung der Blei-Zink-Erzlagerstätte Mecherich.- Glückauf-Forschungshefte, 38: 9-13.
- Hennicke, U. (1972): Hydrogeologie der Sötenicher Mulde (Eifel/Rheinisches Schiefergebirge).- Dissertation RWTH Aachen, 163 S., 29 Abb., 18 Tab.; Aachen.
- Herch, A. (1997): Untersuchungen zur hydrogeochemischen Charakteristik der Spurenelemente und Schwefelspezies im Aachener Thermalwasser.- Mitt. Ing.- u. Hydrogeol., 64, 164 S., 78 Abb., 24 Tab., 14 Anh.; Aachen.

- Ho, D. T., Schlosser, P., Smethie, W. M. jr. & Simpson, H. J. (1998): Variability in atmospheric chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) near a large urban area: Implications for groundwater dating.- *Env. Sci. Technol.*, 32 (16): 2377-2382.
- Hoefs, J. (1980): *Stable Isotope Geochemistry*.- 1 Aufl.; New York (Springer).
- Hölting, B., Kanz, W. & Schulz, H. D. (1982): *Geohydrochemie im Buntsandstein der Bundesrepublik Deutschland - Statistische Auswertung von Grundwasseranalysen*.- DVWK-Schriftenreihe, 54: 85-193, 33 Abb., 31 Taf.; Hamburg.
- Horalek, U., Muller, A. & Parting, H. (1977): *Der Buntsandstein der Nordeifel*.- *Bull. Serv. geol. Luxemb.*, 8: 3-22, 10 Abb.; Luxemburg.
- Horowitz, A. J., Lum, K. R., Garbarino, J. R., Hall, G. E. M., Lemieux, C. & Demas, C. R. (1996): Problems with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples.- *Env. Sci. Technol.*, 30: 954-963.
- Houben, G. (2000): *Modellansätze zur Prognose der langfristigen Entwicklung der Grundwasserqualität - Fallbeispiel Bourtanger Moor (Emsland)*.- *Aachener Geowiss. Beitr.*, 36, 213 S.; 62 Abb., 20 Tab., 10 Anh.; Aachen.
- Hsü, K. J. (1967): *Chemistry of dolomite formation*.- in Chilingar, H. & Bissel, R. [eds.], *Carbonate Rocks*, S. 169-191; Amsterdam (Elsevier).
- Hug, F. W. (1988): *Gutachten zur Klärung der Untergrund- und Grundwasserverhältnisse im Bereich der Kreismülldeponie Mechernich*.- unveröff., HUG Geoconsult GmbH, 63 S., div. Anl.; Kronberg.
- Hülsmann & Schöne-Warnefeld (1986): *Nachwirkungen des früheren Bergbaues und dessen Auswirkungen auf die Abdichtungsmaßnahmen. Zustand des Burgfeyer Stollens*.- unveröff. Gutachten zur Deponie Mechernich, Westfälische Berggewerkschaftskasse Bochum, 53 S., 3 Anl.; Bochum.
- Hurdalek, H. (1982): *Hydrochemische Untersuchungen im Triasdreieck (Maubach - Mechernich)*.- Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen, 120 S., 41 Abb., 12 Tab., 4 Anl., 1 Analysenband; Aachen.
- Hydroisotop (1998): *Ergebnisse der hydrochemischen, isotopischen und gasphysikalischen Untersuchungen an Grundwasserproben aus dem Tagebau Hambach*.- unveröff. Gutachten, 15 S., 17 Abb., 3 Tab., 1 Anh.; Schweitenkirchen.
- IAEA (1992): *Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation*, *Techn. Report Series*, 331, Int. Atomic Energy Agency; Wien.
- Jackson, R. E., Lesage, S. & Priddle, M. W. (1992): *Estimating the fate and mobility of CFC-113 in groundwater: Results from the Glouster landfill project*.- in Lesage, S. & Jackson, R. E. [eds.], *Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites*, S. 511-526; New York (Marcel Dekker).
- Jenne, E. A. (1998): *Adsorption of Metals by Geomedia - Variables, Mechanisms and Model Applications*.- 571 S.; San Diego (Academic Press).

- Jochum, J. (1998): Die Bedeutung von Kohlenwasserstoffen bei der Bildung hydrothermaler Buntmetallvorkommen - Neue Modelle zur Genese am Beispiel variskischer und post-variskischer Lagerstätten des Rheinischen Schiefergebirges.- Habilitationsschrift, RWTH Aachen, 153 S.; Aachen.
- Jochum, J., Friedrich, G., Germann, A., Horsfield, B., Leistner, F. & Pickel, W. (1994): Occurrence of hydrocarbons in ore minerals of the triassic sandstone-hosted lead-zinc deposits Maubach and Mechernich, Germany.- In: Forster, R. P. [ed.], Abstracts Volume, Economic Geology in Europe and Beyond II with special reference to models for mineral deposits in sedimentary basins, 13. und 14. April 1994: 25-27; Keyworth, Nottingham.
- Johnston, C. T., Cook, P. G., Frape, S. K., Plummer, L. N., Busenberg, E. & Blackport, R. J. (1998): Ground water age and nitrate distribution within a glacial aquifer beneath a thick unsaturated zone.- *Ground Water* 36 (1): 171 - 180.
- Jux, U. (1962): Zur Altersfrage und Paläogeographie der Nordeifel-Trias.- *N. Jb. Geol. Paläont., Mh.*, 1962: 632-646, 1 Abb.; Stuttgart.
- Kaplan, I. R. & Rittenberg, S. C. (1964): Microbiological fractionation of sulphur isotopes.- *J. Gen. Microbiol.*, 34: 195-212.
- Karlsruher Nuklidkarte (1981): Karlsruher Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH; München (Gersbach u. Söhne).
- Katz, B. G., Lee, T. M., Plummer, L. N. & Busenberg, E. (1995): Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida. 1. Flow patterns, age of groundwater and influence of lakewater leakage.- *Water Res. Research*, 31 (6): 1549-1564.
- Kaufmann, S. & Libby, W. F. (1954): The natural distribution of tritium.- *Phys. Rev.*, 93: 1337 - 1348.
- Keddeinis, H. (1967): Geochemische und petrographische Untersuchungen an Buntsandsteinen am Nordrande der Eifel.- Dissertation Univ. Köln, 117 S.; Köln.
- Kendall, C. (1998): Tracing Nitrogen Sources and Cycles in Catchments.- in Kendall, C. & McDonnell, J.J. [eds.], *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, S. 519-576; Amsterdam (Elsevier).
- Kendall, C. & McDonnell, J. J. [eds.] (1998): *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*.- 839 S., div. Abb. u. Tab.; Amsterdam (Elsevier).
- Kendall, C. & Caldwell, E. A. (1998): Fundamentals of isotope geochemistry.- in Kendall, C. & McDonnell, J. J. [eds.] *Isotope Tracers in catchment hydrology*, S. 51 - 86; Amsterdam (Elsevier).
- Kennedy, V. C. & Zellweger, G. W. & Jones, B.F. (1974): Filter Pore-Size Effects on the Analyses of Al, Fe, Mn and Ti in Water.- *Water Res. Research*, 4: 785-790.
- Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., Perkins, E. H. & DeBraal, J. D. (1988): SOL-MINEQ.88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions.- U.S. Geological Survey Investigation Report 88-4277; Reston Virginia.

- Klähn, H. (2001): Hydrogeologische Untersuchungen einer Meßstellengruppe bei Nideggen-Gödersheim (Nördliche Mechernicher Triasbucht).- Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen, 131 S., 100 Abb., 11 Tab., div. Anh.; Aachen.
- Knapp, G. (1961): Zur Stratigraphie und Paläogeographie des Hauptmuschelkalkes der Eifel.- Geol. Mitt., 2: 107-160, 6 Abb., 1 Beil.; Aachen.
- Knapp, G. (1978): Erläuterungen zur geologischen Übersichtskarte der nördlichen Eifel 1:100000.- 2. Auflage: 152 S., 9 Abb., 9 Tab., 1 Taf.; Krefeld (GLA).
- Knapp, G. (1980): Erläuterungen zur geologischen Übersichtskarte der nördlichen Eifel 1:100000.- 3. Auflage: 155 S., 9 Abb., 9 Tab., 1 Taf.; Krefeld (GLA).
- Knobel, L. L. & Phillips, S. W. (1988): Aqueous Geochemistry of the Magothy Aquifer, Maryland.- U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2323, 27 S.; Washington.
- Knorr, C., v. Schell, T. (1997): Mikrobieller Schadstoffabbau - ein interdisziplinärer Ansatz. - 466 S.; Wiesbaden (Vieweg).
- Kocks (1995): Erhöhung der Durchsatzleistung der Sickerwasserreinigungsanlage der Zentralen Mülldeponie Mechernich -Sickerwasserprognose-.- unveröff. Gutachten, Kocks Consult GmbH, 37 S., 12 Abb., 5 Tab; Koblenz.
- Kölle, W. (1996): Konzept zur Bewertung des Stickstoffumsatzes im Grundwasser.- Institut für Grundwasserwirtschaft, TU Dresden, Hefte, 1: 267-291.
- Kölle, W. (2001): Wasseranalysen - richtig beurteilt.- 357 S.; Weinheim (Wiley-VCH).
- Kölle, W. (1999): Einfluß des Grundwasserleiters auf die Grundwasserbeschaffenheit aus der Sicht des Wasserchemikers, das Stoffdepotkonzept.- Institut für Grundwasserwirtschaft, TU Dresden, Hefte, 2: 69-83.
- Kölling, M. (1986): Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials natürlicher Wässer.- Meyniana, 38: 1-19.
- Kölling, M. (2000): Comparison of Different Methods for Redox Potential Determination in Natural Waters.- in Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnsheld, W.H.M. [eds.], Redox - Fundamentals, Processes and Applications, S. 42-54; Berlin (Springer).
- Krahn, L. (1988): Buntmetall-Vererzungen und Blei-Isotopie im linksrheinischen Schiefergebirge und in angrenzenden Gebieten.- Dissertation RWTH Aachen, 199 S.; Aachen.
- Krauskopf, K. B. & Bird, D. K. (1995): Introduction to Geochemistry.- 3. Aufl., 647 S.; New York (McGraw Hill).
- Krouse, H. R. (1980): Sulphur isotopes in our environment.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1; S. 435-475; Amsterdam (Elsevier).
- Krouse, H. R. & Grinenko, V. A. [eds.] (1991): Stable isotopes: Natural and anthropogenic Sulphur in the environment, SCOPE 42, 440 S.; Chichester (Wiley).

- Krouse, H. R., Cook, F. D., Sasaki, A. & Šmejkal, V. (1970): Microbial isotope fractionation in springs in western Canada.- in Ogata, K. & Hayakawa, T. [eds.], Recent developments in mass spectroscopy, Proceedings Int. Conference on Mass Spectroscopy, Kyoto: 629-639.
- Langguth, H.-R., Germann, A., Mair, Ch. & Rix, P. (1997): Gutachten zur Darstellung der hydrogeologischen Verhältnisse zwischen Mechernich und Kallmuth zur Bewertung möglicher Sickerwasseranteile aus der Zentralen Mülldeponie Mechernich und deren Verbleib.- unveröff. Gutachten, 54 S., 18 Abb., 6 Tab.; Aachen.
- Langguth, H.-R. & Mair, Ch. (2001): Hydrogeologie, Hydrochemie und Altersstruktur der Grundwässer im Einzugsbereich des Wasserleitungszweckverbandes Neffeltalgemeinden.- unveröff. Gutachten, 77 S., 12 Abb., 14 Tab., 20 Anl.; Aachen.
- Langguth, H.-R. & Spangenberg, H.-D. (2001): Grundwasserstände in einer Meßstellengruppe am Rande der Mechernicher Triasbucht.- Mitt. Ing.- u. Hydrogeol., 79: 77-87, 4 Abb., 4 Tab.; Aachen.
- Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.- J. Amer. Water Works Assoc., 34 (3): 1667-1684.
- Laugwitz, R., Poller, T. Deipser, A. (1990): Der Beitrag von Hausmülldeponien zum Stoffkreislauf der Fluorchlorkohlenwasserstoffe.- Müll und Abfall, 5: 311 - 318.
- LAWA (1994): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser - Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden.- 19 S., 3 Tab.; Stuttgart.
- LAWW (1976): Hydrologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Blatt 5405 Mechernich.- (Bearb. I. Stoltidis & L. Knapp); Düsseldorf.
- Lesage, S., Jackson, R. E., Priddle, M. W. & Riemann, P. G. (1990): Occurrence and fate of organic solvent residues in anoxic groundwater at the Gloucester Landfill, Canada.- Env. Sci. Technol., 24: 559 - 566.
- Leuchs, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkung anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter.- Bes. Mitt. Dt. Gewässerk. Jb., 52, 106 S., 40 Abb., 6 Tab.; Düsseldorf.
- Lewis, J. S. & Krouse, H. R. (1969): Isotopic composition of sulfur and sulfate produced by oxidation of FeS.- Earth Planet Sci. Lett., 5: 425-428.
- MUVBW (1997): Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.- 50 S.; Karlsruhe.
- LFUBW (1991): Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung.- Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Materialien zur Altlastenbearbeitung, 7, 233 S.; Karlsruhe.
- Lind, C. J. & Anderson, L. D. (1992): Trace metal scavenging by precipitating Mn and Fe oxides.- in Kharaka, Y. K. & Maest, A.S. [eds], Water-Rock-Interaction, 1992, S. 397 - 402; Rotterdam (Balkema).

- Lindberg, R. D. & Runnels, D. D. (1984): Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling.- *Science*, 225: 925-927.
- Lloyd, R. M. (1968): Oxygen-18 behavior in the sulfate-water system.- *J. Geophys. Res.*, 73: 6099-6110.
- Lovley, D. R. & Woodward, J. C. (1992): Consumption of Freon CFC-11 and CFC-12 by anaerobic sediments and soils.- *Env. Sci. Technol.*, 26: 925 -929.
- Lovley, D. R. & Goodwin, S. (1988): Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron accepting reactions in aquatic sediments.- *Geochem. Cosmochim. Acta*, 52: 2993-3003.
- Lucas, L. L. & Unterweger, M. P. (2000): Comprehensive Review and critical evaluation of the half-life of tritium.- *J. Res. National Inst. Stand. Technol.*, 105: 541-549.
- Ludwigs, A. (1984): Hydrogeologische Untersuchungen im Maubach-Mechernicher Triasdreieck (Einzugsgebiet der Rur und der Urft).- *Dipl.-Arbeit, unveröff., RWTH Aachen*, 107 S., 46 Abb., 6 Anl.; Aachen.
- Mader, D. (1982): Sedimentologie und Genese des Buntsandsteins in der Eifel.- *Z. dt. Geol. Ges.* 133: 257-307.
- Mader, D. (1983): Aeolian sands terminating an evolution of fluvial depositional environment in the Middle Buntsandstein [Lower Triassic] of the Eifel, FRG.- In: Brookfield, M. E. & Ahlbrandt, T. S. [eds.]: Eolian sediments and processes.- *Developments in Sedimentology*, 38: 583-612.
- Mair, Ch. & Oster, H. (2000): Datierung von Grundwasser mit FCKW; Möglichkeiten, Grenzen und Fallbeispiele.- *Mitt. Ing.- u. Hydrogeol.*, 76, S. 327 - 342 , 7 Abb., 4 Tab.; Aachen.
- Maloszewski, P. & Zuber, A. (1982): Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, I. Models and their applicability.- *J. Hydrol.*, 57: 207-231.
- Maloszewski, P. & Zuber, A. (1989): Mathematical models for interpreting tracer experiments in fissured aquifers.- IAEA, Isotope techniques in the study of the hydrology of fractured and fissured rocks: 287 - 301; Wien.
- Maloszewski, P. & Zuber, A. (1991): Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate aquifers.- *Water Res. Research*, 27: 1937 - 1945.
- Martiny, A. (2000): Experimentelle Untersuchungen und Modellrechnungen zur Ausbreitung von anorganischen Schadstoffen im Grundwasser - Fallbeispiel Bourtanger Moor (Emsland).- *Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen*, 85 S., 38 Abb., 9 Tab.; Aachen.
- Mathews, T. (1994): Entwicklung, Erprobung und vergleichende Bewertung eines Verfahrens zur Expositionsanalyse für den Immissionspfad Boden-Grundwasser-Mensch bei der Gefahrenbeurteilung von Altlast-Verdachtsflächen.- *Mitt. Ing. - u. Hydrogeol.*, 58, 301 S., 76 Abb., 47 Tab., 19 Anl.; Aachen.

- Mattheß, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers.- Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 2, 2. Aufl., 498 S., 139 Abb., 116 Tab.; Berlin.
- Mayer, B., Feger, K. H., Giesemann, A. & Jaeger, H.-J. (1995a): Interpretation of sulfur cycling in two catchments in the Black Forest (Germany) using stable sulfur and oxygen isotopes data.- *Biogeochem.*, 30: 31 - 58.
- Mayer, B., Fritz, P., Prietzel, J. & Krouse, H. R. (1995b): The use of sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils.- *Appl. Geochem.*, 10: 161 - 173.
- Mazor, E. (1997): Chemical and isotopic groundwater hydrology - the applied approach.- 2. Aufl., 413 S.; New York (Marcel Dekker).
- McAllister, P.M., and Chiang, C.Y. (1994): A practical approach to evaluating natural attenuation of contaminants in ground water.- *Ground Water Monitoring Review*, 14: 161-173.
- McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R. & Sitar, N. (1986): Particle transport through porous media.- *Water Res. Research*, 22 (13): 1901-1921.
- McKibben, M. A. & Barnes, H. L. (1986): Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1509-1520.
- Merian, E. (1984): Metalle in der Umwelt.- 722 S.; Weinheim (Verlag Chemie).
- Merrington, G. & Alloway, B.J. (1994): The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK.- *Appl. Geochem.*, 9: 677-687.
- Meyer, W. (1986): Geologie der Eifel.- 614 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- Midgley, P. M. & Fisher, D. A. (1993): Production and release to the atmosphere of chlorodifluoromethan (HCFC-22).- *Atmos. Environ.*, 27A: 2215-2223.
- Mizutani, Y. & Rafter, T. A. (1969): Oxygen isotopic composition of sulphates: Part 4. Bacterial fractionation of oxygen isotopes in reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur.- *N. Z. J. Sci.*, 12: 60-68.
- Mohn, W.W. & Tiedje, J. M. (1992): Microbial reductive dehalogenation.- *Microbiol. Review*, 56: 482 - 507.
- Mook, W. G. (1980): Carbon-14 in hydrogeological studies.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1, S. 49-74; Amsterdam (Elsevier).
- Morel, F.M.M., Yeasted, J. G. & Westall, J.C. (1981): Adsorption models: a mathematical analyses in the framework of general equilibrium calculations.- in Anderson, M.A. & Rubin, A.J. [eds], *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, 263-294.; Michigan (Ann Arbour).
- Morgan, J. J. (1967): Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters.- in Faust, S.D. & Hunter, J.V. [eds.], *Principles and Applications of Water Chemistry*, S. 561-624; New York (Wiley).

- Morin, K. A., Dave, N. K., Lim, T. P. & Vivyurka, A. J. (1988): Migration of acidic groundwater seepage from uranium-tailings impoundments, I., Field study and conceptual hydrogeochemical model.- *J. Contam. Hydrology*, 2: 271-303.
- Morin, K. A. & Hutt, N. M. (1997): *Environmental Geochemistry of Minesite Drainage - Practical Theory and Case Studies*.- MDAG Publishing, 333 S.; Vancouver.
- Morris, R. A., Miller, T. M., Viggiano, A. A., Paulson, F. J., Solomon, S. & Reid, G. (1995): Effects of electron and ion reactions on atmospheric lifetimes of fully fluorinated compounds.- *J. Geophys. Res. - Atmos.*, 100(D1): 1287-1294.
- Moser, H. & Rauert, W. (1980): *Isotopenmethoden in der Hydrologie*.- Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 8, 400 S., 227 Abb., 32 Tab.; Berlin (Borntraeger).
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. & Mills, A. L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1561-1571.
- Mühlhan, G. (1926): *Der Mechanische Erzbergbau*.- Metall u. Erz, 17: 463-465.
- Muller, A., Papaioanou, J. & Schrader, E. (1977): Die Mittlere und Oberer Trias der Nordeifel.- *Bull. Serv. geol. Luxemb.*, 8: 23-36, 5 Abb.; Luxemburg.
- Müller, E. M. & Schröder, E. (1960): Zur Gliederung und Altersstellung des linksrheinischen Buntsandsteins.- *Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch.*, 88: 246-265.
- Nachtweyh, K., Rammensee, W. & Hoefs, J. (1991): Isotopengeochemische und geochemische Untersuchungen der Kontamination von Deponiestandorten.- *Müll und Abfall*, 7: 421 - 435.
- Nakai, N. & Jensen, M.L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1893-1912.
- Nielsen, H. (1979): Sulfur isotopes.- in Jager, E. & Hunziker, J. [eds.], *Lectures in Isotope Geology*: 283-312; Berlin (Springer).
- Nir, A. (1964): On the interpretation of tritium age measurements of groundwater.- *J. Geophys. Res.*, 69: 2589 - 2595.
- NOAA (2001): National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Air mixing ratios for CFC-11, CFC-12, CFC-113 and SF₆, revised March 2001, http://water.usgs.gov/lab/cfc/background/air_curve.html.
- Nordstrom, D. K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals.- in Kittrick, D.S., Fanning, D.S. & Hossner, L.R. [eds.], *Acid Sulfate Weathering*, Soil. Sci. Soc. Am. Spec. Publ. 10: 37-56; Madison (SSSA).
- Nordstrom, D. K. & Southam, G. (1997): Geomicrobiology of Sulfide Mineral Oxidation.- in Banfield, J.F. & Nealson, K.H. [eds.], *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*, Reviews in Mineralogy, 35: 361-399; Washington (MSA).
- Nordstrom, D. K. & Munoz, J. L. (1994): *Geochemical Thermodynamics*.- 2 Aufl., 493 S.; Cambridge (Blackwell).

- NRC (2000): Natural Attenuation for Groundwater Remediation (National Research Council).- 274 S.; Washington (National Academie Press).
- Nyer, E. K. & Duffin, M. E. (1997): The state of the art of bioremediation.- Ground Water Monitoring and Remediation, 17 (2): 64-69.
- OAXTC (1992): NOAA Technical Memorandum ERL CMDL-9, Ocean / Atmosphere Exchange of Trace Compound 1992, Measurements of HCFC-22, CFC-11, CFC-12, CFC-113, CH_3CCl_3 , CCl_4 , and N_2O in the Marine Air and Surface Waters of the West Pacific Ocean (03. August to 21. October 1992).
- Obermann, P. (1982): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchung zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung.- Bes. Mitt. Dt. Gewässerkr. Jb., 42, 217 S., 59 Abb., 16 Tab.; Düsseldorf.
- Obermann, P. & Leuchs, W. (1987): Chemische Genese eines pleistozänen Porengrundwasserleiters bei Bocholt/Westfalen.- Ruhr-Universität Bochum, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, 105 S.; Bochum.
- Oliver, B. M., Farrar, I. V. & Bretscher, M. (1987): Tritium half-life measured by helium-3 growth.- Int. J. Appl. Radiat. Isot., 38: 959-965.
- Oremland, R. S., Lonergan, D. J., Culbertson, C. W. & Lovley, D. R. (1996): Microbial degradation of hydrochlorofluorocarbons (CHCl_2F and CHCl_2CF_3) in soils and sediments.- Appl. Env. Microbiol., 62 (5): 1818 - 1821.
- Oster, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O. (1996a): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons.- Water Res. Research, 32 (10): 2989 - 3001.
- Oster, H. (1994): Datierung von Grundwasser mittels FCKW: Voraussetzungen, Möglichkeiten und Grenzen.- Dissertation Universität Heidelberg, 117 S., 42 Abb.; Heidelberg.
- Oster, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O. (1996b): Methodische Aspekte zur Datierung von Grundwasser mittels FCKW F11, F12 und F113.- Vom Wasser, 86: 205 - 216.
- Oster, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O. (1996c): FCKW-Datierung nitratbelasteten Grundwassers: ein Fallbeispiel.- Grundwasser, 3-4: 148-155.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. & Plummer, L. N. (1980): PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations.- U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 80-96, 210 S.; Reston Virginia.
- Parkhurst, D. L., Plummer, L. N. & Thorstenson, D. C. (1982): BALANCA- A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water.- U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 82-14; Reston Virginia.
- Parkhurst, D. L. & Plummer, L. N. (1993): Geochemical Models.- in Alley, W.M., [ed.], Regional Ground Water Quality, S. 199-225; New York (Van Nostrand Reinhold).
- Pearson, F. J. & Rightmire, C. T. (1980): Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1; S. 227-258; Amsterdam (Elsevier).

- Pearson, F. J. & Hanshaw, B. B. (1970): Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating.- in *Isotope Hydrology 1970*, IAEA Symposium 129, Vienna: 271-286.
- Peiffer, S. (2000): Characterisation of the Redox State of Aqueous Systems: Towards a Problem-Oriented Approach.- in Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnisdeld, W.H.M. [eds.], *Redox - Fundamentals, Processes and Applications*, S. 135-151; Berlin (Springer).
- Picard, K. (1954): Beiträge zur Erforschung der Bleierzlagerstätte bei Mechernich [Eifel].- *Geol. Jb.*, 69: 653-680.
- Pitzer, K. S. (1979): Theory: Ion interaction approach.- in Pytkowicz, R.M. [ed.], *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, S. 157-208; Boca Raton (CRC).
- Pitzer, K. S. (1980): Electrolytes. From dilute solutions to fused salts.- *J. Am. Chem. Soc.*, 102: 2902-2906.
- Pitzer, K. S. (1987): Electrolyte theory - improvements since Debye-Hückel.- *Acc. Chem. Res.*, 10: 371-377.
- Plummer, L. N., Busenberg, E., McConnell, J. B., Drenkard, S., Schlosser, P. & Michel, R. L. (1998a): Flow of river water into a carstic limestone aquifer. 1. Tracing the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia.- *Appl. Geochem.*, 13 (8): 995-1015.
- Plummer, L. N., Busenberg, E., McConnell, J. B., Drenkard, S., Schlosser, P. & Michel, R. L. (1998b): Flow of river water into a carstic limestone aquifer. 2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia.- *Appl. Geochem.*, 13 (8): 1017-1043.
- Plummer, L. N., Michel, R. L., Thurman, E. M. & Glynn, P. D. (1993): Environmental tracers for age-dating young ground water.- in Alley, W.M. [ed.], *Regional Ground-Water Quality*, S. 255-294; NewYork (Van Nostrand Reinhold).
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W. & Dunkle, S. A. (1988): A Computer Program Incorporating Pitzer's Equations for Calculation of Geochemical Reactions in Brines.- U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 88-4153; Reston Virginia.
- Plummer, L. N. (1984): Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods.- in Hitchon, B. & Wallick, E.I. [eds.], *Proceedings First Canadian/American Conference on Hydrogeology: Practical Applications of Ground Water Geochemistry*, Alberta Canada, S. 149-177; Worthington (NWWA).
- Plummer, L. N. & Back, W. (1980): The mass balance approach: Application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems.- *Amer. J. Sci.*, 280: 130-142.
- Plummer, L. N. & Mackenzie (1974): Predicting mineral solubility from rate data: application to dissolution of magnesian calcites.- *Amer. J. Sci.*, 274: 61-83.

- Plummer, N. L., Prestemon, E. C. & Parkhurst, D. L. (1994): An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path, version 2.0.- U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 94-4169; Reston Virginia.
- Posselt, H. S., Anderson, F. J. & Weber, W. J. jun. (1968): Cation Sorption on Colloidal Hydrous Manganese Dioxide.- *Env. Sci. Techn.*, 2 (12): 1087-1093.
- Pretorius, P. J. & Lindner, P. W. (2001): The adsorption characteristics of δ -manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} .- *Appl. Geochem.*, 16: 1067-1082.
- Pretschold, H.-H. (1977): Beiträge zur Methodik der hydrodynamischen Analyse, zur Ermittlung von Wasserhaushaltsgrößen und zur Hydrogeologie des Buntsandsteins.- Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 160 S., 10 Abb., 34 Tab.; Freiberg.
- Puffe, E. (1953): Die Blei-Zink-Lagerstätte der Gewerkschaft Mechernicher Werke in Mechernich in der Eifel.- *Erzmetall*, 6: 302-310, 10 Abb.; Stuttgart.
- Puffe, E. (1954): Die Neuanlage der Gewerkschaft Mechernicher Werke unter besonderer Berücksichtigung der Aufbereitung.- *Erzmetall*, 7: 141-152.
- Puffe, E. (1955): Die Bleierz-Aufbereitungs-Anlage der Gewerkschaft Mechernicher Werke bei Mechernich in der Eifel.- in GDMB (Hrsg.): Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland: 33-62, 31 Abb., 6 Taf.; Berlin.
- Randall, J.H., Schultz, T. R. & Davis, S. N. (1977): Suitability of fluorocarbons as tracers in ground water resources evaluation.- Techn. Report to Office of Water Research and Technology, U.S. Dep. of the Interior, NTIS Report PB 277 488, 37 S.; Washington.
- Ravishankara, R. A., Solomon, S., Turnipseed, A. A. & Warren, R. F. (1993): Atmospheric lifetimes of long-lived species.- *Science*, 259: 194-199.
- Redecke, P. (1992): Zur Geochemie und Genese variszischer und postvariszischer Buntmineralisation in der Nordeifel und der Niederrheinischen Bucht.- *Mitt. Min. u. Lagerstättenkunde*, 41: 152 S.; Aachen.
- Ribbert, K.-H. (1985): Erläuterungen zu Blatt 5405 Mechernich.- *Geol. Karte von NRW 1:25000*, 121 S.; Krefeld (GLA NRW).
- Ribbert, K.-H. (1988): Gutachten des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen über die Hydrogeologie und Hydrochemie im Umfeld der zentralen Mülldeponie des Kreises Euskirchen in Mechernich unter besonderer Berücksichtigung des Burgfeyer Stollens.- unveröff. Gutachten, 20 S.; Krefeld (GLA).
- Ribbert, K.-H. (1992): Erläuterungen zum Blatt C 5502 Aachen.- *Geol. Karte von Nordrhein-Westfalen 1:100000*: 84 S.; Krefeld (GLA).
- Ribbert, K.-H. (1995): Der Buntsandstein der Mechernicher Triassenke.- *Mainzer Geowiss. Mitt.*, 24: 237-252.
- Richter, D. K. (1974): Entstehung und Diagenese der devonischen und permotriassischen Dolomite der Eifel.- *Contr. Sediment.*, 2: 1-101, 48 Abb., 3 Tab.; Stuttgart.

- Rimstidt, D. J., Chermak, J. A. & Gagen, P. M. (1994): Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions.- in Alpers, C.N. & Blowes, D.W. [eds.], *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, ACS Symposium Series 550, S. 2-13; Washington.
- Ritchie, A. I. M. (1994): Sulfide oxidation mechanisms - control and rates of oxygen transport.- in Blowes, D. W. & Jambor, J. L. [eds.], *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste*, Min. Assoc. Canada, Shourt Course Handbook, S. 201-245; Waterloo.
- Ritter, R. A. & Werner, P. (1991): HKW-Abbau im Boden.- 97 S., div. Abb. u. Tab.; Landsberg/Lech (Ecomed).
- Rozanski, K., Aragus, I. & Gonfiatini, R. (1993): Isotopic patterns in modern global precipitation.- in Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J. & Savin, S. [eds.], *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Am. Geophys. Union Monograph, 78: 1 - 36.
- Rüde, T. R. & Wohnlich, S. (2000): The Couple As(V)-As(III) as a Redox Indicator.- in Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnisdeld, W.H.M. [eds.], *Redox - Fundamentals, Processes and Applications*, S. 64-80; Berlin (Springer).
- Ryan, J. N. & Elimelech, M. (1996): Colloid mobilization and transport in groundwater.- *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 1-56.
- Ryan, J. N. & Gschwend, P. M. (1990): Colloid Mobilization in Two Atlantic coastal Plain Aquifers: Field Studies.- *Water Res. Research*, 26 (2): 307-322.
- Salomons, W. & Förstner, U. & Mader, P. (1995): *Heavy metals: Problems and Solutions*.- 414 S.; New York.
- Salomons, W. & Förstner, U. (1984): *Metals in the Hydrocycle*.- 349 S.; New York.
- Salzgitter (1961): Bericht zur Befahrung des Burgfeyer Stollens im August 1961.- unveröff. Gutachten, Salzgitter Industriebau, 4 S., 1 Anl.; Salzgitter.
- Salzgitter (1963): Gutachten zur Wassergewinnung der Stadt Mechernich. Hydrogeologischer Bericht.- unveröff. Gutachten, Salzgitter Industriebau 10 S.; Salzgitter.
- Savin, S. M. (1980): Oxygen and hydrogen isotope effects in low-temperature mineral-water interactions.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.] *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1; S. 283-328; Amsterdam (Elsevier).
- Schachner, D. (1961): Blei-Zinkerz-Lagerstätten im Buntsandstein der Triasmulde Maubach-Mechernich-Kall.- *Der Aufschluß*, 10 (Sonderheft): 43-49; Heidelberg.
- Schachner, D. (1960): Bravoführende Blei-Zinkvererzungen im Devon und Buntsandstein der Nordeifel.- *N. Jb. Min. Abh.*, 94: 469-478; Stuttgart.
- Schalich, J., Schneider, F. K. & Stadler, G. (1986): Die Bleierzlagerstätte Mechernich - Grundlage des Wohlstandes, Belastung für den Boden.- *Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen*, 34: 11-91; Krefeld (GLA).

- Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde.- 14. Aufl., 494 S., 248 Abb., 100 Tab., 1 Taf.; Stuttgart.
- Schenk, V. (1981): Die Hydrochemie der Quell- und Brunnenwässer in der Mechnicher Triasbucht.- Bericht des großen Erftverbandes, 11 S., 2 Abb., 1 Anh.; Bergheim.
- Schmidt, W. & Schröder, E. (1962): Erläuterungen zur Geologischen Übersichtskarte der nördlichen Eifel 1:100000.- 1. Auflage, 110 S.; Krefeld.
- Schmitz, H. (1953): Wasserentziehung der Spülkippe Günnersdorf durch Sprengung.- Nobel-Hefte, 19: 65-67.
- Schmitz, H. (1957): Entwicklung und Stand des Abbaues und der Schießarbeiten im Bleierzvorkommen von Mechnich, Eifel.- Nobel-Hefte, 23: 67-81.
- Schmitz, H. (1975): Chancen für die Blei-Zinkerzlagerstätte von Mechnich/Eifel.- Bergbau, 9: 242-254.
- Schmitz, X. (1937): Gewinnung von Erzresten im Mechnicher Bleierzbergbau.- Metall u. Erz, 5: 97-100.
- Schoch-Fischer, H., Rozanski, K., Jacob, H. J., Sonntag, C., Jouzel, I., Ostlund, G. & Geyh, M. A. (1983): Hydrometeorological factors controlling the time variation of D, ^{18}O and ^3H in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt.- in Isotope Hydrology 1983, IAEA Vienna: 3 - 30.
- Schrader, E. (1979): Fazielle Untersuchungen der Trias-Schichten der Nordeifel.- Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen, 122 S.; Aachen.
- Schrader, E. (1983): Ein Sedimentationsmodell der Trias in der Eifeler Nord-Süd-Zone. Untersuchungen zur Granulometrie, Mikrofazies und Tongeologie sowie Betrachtungen zum naturräumlichen Potential der Nord-Eifel.- Dissertation RWTH Aachen, 251 S., 144 Abb., 7 Taf.; Aachen.
- Schröder, E. (1954): Zur Paläogeographie des mittleren Buntsandsteins bei Mechnich/Eifel.- Geol. Jb., 69: 417-428.
- Schröder, E. (1959): Das Bleizinkerzvorkommen von Mechnich. III. Geologie der Lagerstätte.- 15 S., 4 Abb.; Krefeld (GLA).
- Schulte, U., Strauss, H., Bergmann, A. & Obermann, P. (1997): Isotopenverhältnisse der Schwefel- und Kohlenstoffspezies aus Sedimenten und tiefen Grundwässern der Niederrheinischen Bucht.- Grundwasser, 3: 103 - 110.
- Schultz, T. R., Randall, J. H., Wilson, L. G. & Davis, S. N. (1976): Tracing sewage effluent recharge, Tucson Arizona.- Groundwater, 14: 463-470.
- Schultz, T. R. (1979): Trichlorofluoromethane as a ground-water tracer for finite state models.- PhD Thesis, 221 S., Univ. of Arizona.

- Schumacher, D. (1987): Untersuchungen zur Hydrogeologie der nördöstlichen Sötenicher Kalkmulde.- Dipl.- Arbeit, unveröff. RWTH Aachen, 145 S., 25 Abb., 14 Tab., 56 Anl.; Aachen.
- Schüring, J., Schlieker, M. & Hencke, J. (2000): Redox Fronts in Aquifer Systems and Parameters Controlling their Dimensions.- in Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnisdeld, W.H.M. [eds.], Redox - Fundamentals, Processes and Applications, S. 135-151; Berlin (Springer).
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S. & Littke, R. (2000): Organisch-geochemische Untersuchungen an Sickerwasser der Zentralen Mülldeponie Mechernich.- unveröff. Gutachten, 17 S., 7 Abb., 4 Tab.; Aachen (LEK).
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S. & Littke, R. (2001): Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill.- Water Res. Research, accepted.
- Seiler, K.-P. (1968): Grundwasserfließvorgänge im klüftigen und porösen Medium des Mittleren Buntsandsteins im Saarland.- Dissertation Universität Tübingen, 114 S., 23 Abb., 13 Taf.; Tübingen.
- Seiler, K.-P., Behrens, H. & Hartmann, H. (1991): Ergebnisse von Karstgrundwasseruntersuchungen im Malm der südlichen Frankenalb und Aspekte seiner Gefährdung durch anthropogene Einflüsse.- Dt. Gewässerk. Mitt., 73: 2 - 7; Koblenz.
- Semprini, L., Hopkins, G. D., Roberts, P. V. & McCarty, P. L. (1990): In-situ biotransformation of carbon tetrachloride, 1,1,1-trichloroethane, Freon-11 and Freon-12 under anoxic conditions.- EOS, Trans. Am. Geophys. Union, 71: 1324-1334.
- Shanley, J. B., Pendall, E., Kendall, C., Stevens, R. L. (1998): Isotopes as indicators of environmental change.- in Kendall, C. & McDonnell, J. J. [eds.], Isotope Tracers in catchment hydrology, S. 761 - 816; Amsterdam (Elsevier).
- Shapiro, S. D., Schlosser, P., Smethie, W. M. jr. & Stute, M. (1997): The use of ^3H and triogenic ^3He to determine CFC degradation and vertical mixing rates in Framvaren Fjord, Norway.- Mar. Chem., 59: 141 - 157.
- Siegenthaler, U., Schotterer, U. & Oeschger, H. (1983): Sauerstoff-18 und Tritium als natürliche Tracer für Grundwasser.- Gas-Wasser-Abwasser, 63: 477-483.
- Sigg, L. (2000): Redox Potential Measurements in Natural Waters: Significance, Concepts and Problems.- in Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnisdeld, W.H.M. [eds.], Redox - Fundamentals, Processes and Applications, S. 1-12; Berlin (Springer).
- Sigg, L. & Stumm, W. (1996): Aquatische Chemie.- 4. Aufl., 498 S.; Stuttgart.
- Sigg, L., Johnson, C. A. & Kuhn, A. (1991): Redox conditions and alkalinity generation in a seasonally anoxic lake (Lake Greifen).- Mar. Chem., 36: 9-26.

- Simms, P. H., Yanful, E. K., St.-Arnaud, L. & Aubé, B. (2000): A laboratory evaluation of metal release and transport in flooded pre-oxidized mine tailings.- *Appl. Geochem.*, 15: 1245-1263.
- Singh, S. K. & Subramanian, V. (1984): Hydrous Fe and Mn oxides - Scavengers of Heavy Metals in the Aquatic Environment.- *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 14: 33-90.
- Smith, K. S., Ficklin, W. H., Plumlee, G. S. & Meier, A. L. (1992): Metal and arsenic partitioning between water and suspended sediment at mine-drainage sites in diverse geologic settings.- in Kharaka, Y. K. & Maest, A. S. [eds.], *Water-Rock Interaction: 7th Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Park City Utah 1992 Proceedings* 1: 443-447.
- Smith, R. W. & Jenne, E. A. (1991): Recalculation, evaluation and prediction of surface complexation constants for metal adsorption on iron and manganese oxides.- *Env. Sci. Techn.* 25: 525-531.
- Sonier, D. N., Duran, N. L. & Smith, G. B. (1994): Dechlorination of trichlorofluoromethan (CFC-11) by sulfate-reducing bacteria from an aquifer contaminated with halogenated aliphatic compounds.- *Appl. Env. Microbiol.*, 60: 4567 - 4572.
- Stempvoort, D. R. van, & Krouse, H. R. (1994): Controls of $\delta^{18}\text{O}$ in sulfate: review of experimental data and application to specific environments.- in Alpers, C. N. & Blowes, D. W. [eds.], *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, Am. Chem. Soc., 446 - 480; Washington.
- Sternbeck, J. (1997): Kinetics of rhodochrosite crystal growth at 25°C: the role of surface speciation.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 785-793.
- Stichler, W. Maloszewski, P. & Moser, H. (1986): Modelling of river water infiltration using oxygen-18 data.- *J. Hydrol.*, 83: 35-365.
- Stober, I. (1986): Strömungsverhalten in Festgesteinsaquiferen mit Hilfe von Pump- und Injektionsversuchen.- *Geol. Jb., Reihe C*, 42, 204 S., 57 Abb., 8 Tab., 39 Abb. im Anh.; Hannover.
- Stoltidis, I. & Wimmer, G. (2000): Gutachten zum wasserechtlichen Bewiligungsantrag der Stadt Mechernich zu Entnahme von Grund- und Quellwasser für die Wassergewinnungsanlage Urfey.- unveröff. Gutachten, 11 S.; Übach-Palenberg.
- Strebel, O., Böttcher, J. & Fritz, P. (1990): Use of isotope fractionation of sulphate sulphur and sulphate oxygen to assess bacterial desulphurication in a sandy aquifer.- *J. Hydrol.*, 121: 155-172.
- Strich, R. (1991): Karbonatisierung von Sandsteinen und Konglomeraten im Bereich schichtgebundener Blei-Zink-Mineralisation, Lagerstätte Mechernich, Westfeld.- Dipl.- Arbeit, unveröff. RWTH Aachen, 120 S., 52 Abb., 7 Tab., div. Anl.; Aachen.
- Strübel, G. & Zimmer, S. H. (1991): *Lexikon der Mineralogie*.- 2. Auflage, 385 S., 159 Abb.; Stuttgart.

- Stumm, W. [ed.] (1987): Aquatic Surface Chemistry.- 519 S.; New York (Wiley).
- Stumm, W. (1992): Chemistry of the Solid-Water Interface.- 428 S.; New York (Wiley).
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996): Aquatic Chemistry.- 3. Aufl., 1022 S.; New York (Wiley).
- Sung, W. & Morgan, J. J. (1981): Oxidative removal of Mn(II) from solution catalyzed by (lepidocrocite) surface.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2377-2383.
- Sylvestre, M., Bertrand, J. L. & Viel, G. (1997): Feasability study for the potential use of biocatalytic systems to destroy chlorofluorocarbons (CFCs).- *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 27 (2): 87 - 111.
- Szabo, Z., Rice, D. E., Plummer, L. N., Busenberg, E., Drenkard, S. & Schlosser, P. (1996): Age-dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/helium-3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain.- *Water Res. Research*, 15 (3): 546 - 554.
- Taylor, B. E., Wheeler, M. C. & Nordstrom, D. K. (1984): Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2669 - 2678.
- Taylor, B. E. & Wheeler, M. C. (1994): Sulfur- and Oxygen-Isotope Geochemistry of Acid Mine Drainage in the Western United States: Field and Experimental Studies Revisited.- in Alpers, C.N. & Blowes, D.W. [eds.], *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, ACS Symposium Series 550, S. 481-514; Washington.
- Thompson, G. M., Hayes, J. M. & Davis, S. N. (1974): Fluorocarbon tracers in hydrology.- *Geophys. Res. Lett.*, 1: 177-180.
- Tillmans, J. & Heublein, O. (1912): Über die kohlen-sauren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer.- *Gesundh. Ing.*, 35: 669-677.
- Toran, L. (1987): Sulfate contamination in groundwater from a carbonate-hosted mine.- *J. Contam. Hydrol.*, 2: 1-29.
- Toran, L. & Harris, R. F. (1989): Interpretation of sulphur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2341 - 2348.
- Toussaint, B. (1994): Umweltproblematik und Hydrogeologie der Erkundung von Boden- und Grundwasser-Kontaminationen durch leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe.- Hess. Landesanstalt für Umwelt, Schriftenreihe Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, 168, 327 S., div. Abb. u. Tab.; Wiesbaden.
- Treskatis, C. (1993): Zur Hydrogeologie des Buntsandsteins in der Mechernicher Voreifel am Beispiel des Quellsystems im Mehlenbachtal (Nördliche Mechernicher Triasbucht).- *Mitt. Ing.- u. Hydrogeol.* 55, 208 S., 79 Abb., 16 Tab.; Aachen.
- Tucker, M. E. (1991): *Sedimentary Petrology*.- 260 S.; Oxford (Blackwell).
- Ullrich, N. (2000): Untersuchungen zur Hydrogeochemie der tiefen Grundwasserleiter im Gebiet des Tagebaues Hambach.- Dipl.- Arbeit, unveröff., RWTH Aachen, 93 S., 42 Abb., 8 Tab., 7 Anh.; Aachen.

- Ulrich, B. (1981): Ökologische Gruppierung von Böden nach ihrem chemischen Bodenzustand.- Z. Pflanzenern. Bodenk., 144: 298-305.
- Unterweger, M. P., Coursey, B. M., Schima, F. J. & Mann, W. B. (1980): Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards Tritiated Water Standards.- Int. J. Appl. Radiat. Isot., 31: 611-614.
- Uzdowski, E. & Schaefer, K. W. (1987): Modelle der Kalk-Auflösung und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Entwicklung von Karbonat-Grundwässern.- Z. Wasser- Abwasser-Forsch., 20: 69 - 81.
- USGS-FS (1999): Tracing and Dating Young Ground Water.- US Department of the Interior and US Geological Survey Fact Sheet-134-99, 4 S.; Reston Virginia.
- Vogel, J. C. (1970): Carbon-14 dating of ground water.- in Isotope Hydrology 1970, IAEA Symposium 129, Vienna: 225-239.
- Vogel, J. C. (1993): Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis.- in Ehleringer, A.E. & Farquhar, G.D. [eds.], Stable Isotopes and Plant Carbon - Water Relations, S. 29-38; San Diego (Academic Press).
- Warner, M. J. & Weiss, R. F. (1985): Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater.- Deep-Sea Res., 32: 1485 - 1497.
- Weare, J. H. (1987): Models of mineral solubility in concentrated brines with application to field observations.- in Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts, Min. Soc. Am., Reviews in Mineralogy, 17: 143-176; Washington (MSA).
- Westall, J. C. (1986): Reactions at the oxide-solution interface - chemical and electrostatic models.- in Davis, J.A. & Hayes, K.F. [eds], Geochemical Processes at Mineral Surfaces, Am. Chem. Soc. Symposium Series, 323: 54-78; Washington (ACS).
- Westall, J.C. & Hohl, H.(1980): A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface.- Adv. in Colloid and Interf. Sci., 12: 265-294.
- Wiegel, E. (1966): Gutachten des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen über die Auswirkungen einer Verschließung des Burgfey-Stollens auf die Grundwasserverhältnisse, insbesondere auf den Nickelgehalt des Wassers.- unveröff. Gutachten, 28 S., 4 Anl.; Krefeld (GLA).
- Wilder, H. (1988): Gutachten des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen über Standortvoraussetzungen für Abfallentsorgungsanlagen im Bereich des ehemaligen Erzbergbaues Mechernich.- unveröff. Gutachten, 53 S., 11 Anl.; Krefeld (GLA).
- Wisotzky, F. (1995): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkung auf das Grundwasser.- Bes. Gewässerkundl. Mitt. z. dt. Gewässerkundl. Jb., 58: 135 S., div. Abb. u. Tab.; Essen.
- Wood, B. J. & Fraser, D. G. (1976): Elementary thermodynamics for geologists.- 331 S.; Oxford (Oxford Univ. Press).

- Zuber, A. (1986): Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems.- in Fritz, P. & Fontes, J. Ch. [eds.], Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2; S. 1-60; Amsterdam (Elsevier).

ANHANG

A. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

α_p	Massentransfer der Phase p
$\delta CO_{2,g}$	^{13}C -Signatur des Bodengases
$\Delta(i^{total})$	Veränderung in der molaren Konzentration des Elements i
ΔDIC	DIC-Differenz
ΔG_r^0	Standardreaktionsenthalpie
ΔRS	Veränderung des Redoxzustandes
$\delta \dots$	Isotopensignatur (Abweichung des Isotopengehalts bezogen auf den Standard)
$\delta^{13}C_{DIC}, \delta^{13}C_{GW}$	^{13}C -Signatur des DIC bzw. des DIC des Grundwassers
$\delta^{13}C_G$	^{13}C -Signatur des Gesteins
$\delta^{13}C_{org. Mat.}$	^{13}C -Signatur des organischen Materials
$\delta^{15}N-NO_3$	^{15}N -Signatur des Nitrats
$\delta^{18}O, \delta^{18}O-H_2O$	^{18}O -Signatur des Wassers
$\delta^{18}O-SO_4$	^{18}O -Signatur des Sulfats
$\delta^{18}O-NO_3$	^{18}O -Signatur des Nitrats
δ^2H	2H -Signatur des Wassers
$\delta^{34}S_{BFSML}$	^{34}S -Signatur des Stollenwassers am Auslauf des BFS
$\delta^{34}S_{DEV}$	^{34}S -Signatur des Grundwassers aus dem Devon
$\delta^{34}S_{ERZ}$	^{34}S -Signatur des Erzes im Grubenbereich
$\delta^{34}S_{GAL}$	^{34}S -Signatur des unbekannten sulfatischen Wassers im Grubenbereich
$\delta^{34}S_{MW}$	mittlere ^{34}S -Signatur des Grundwassers im Grubenbereich
$\delta^{34}S_{RO}$	^{34}S -Signatur des Wasser in der Rösche Virginia
$\delta^{34}S_{SM}$	^{34}S -Signatur des Wasser in mittleren Buntsandstein
$\delta^{34}S_{SO}$	^{34}S -Signatur des Wasser im oberen Buntsandstein
$\delta^{34}S-SO_4$	^{34}S -Signatur des Sulfats
$\epsilon \dots$	isotopischer Anreicherungsfaktor; (Trennfaktoren)
γ	Aktivitätskoeffizient
$\epsilon(g/aq)$	isotopische Anreicherungsfaktor (Trennfaktor) zwischen CO_2 -Gas und aquatischem CO_2

$\epsilon_{(G/HCO_3)}$	isotopische Anreicherungsfaktor (Trennfaktor) zwischen Gestein und HCO_3
$\epsilon_{(g/HCO_3)}$	isotopische Anreicherungsfaktor (Trennfaktor) zwischen CO_2 -Gas und HCO_3
λ	Zerfallskonstante
τ_{DM}	mittlere Verweilzeit des Dispersionsmodells
θ	volumetrischer Wassergehalt
DIC_{rech}	molare Konzentration des initialen DIC (Recharge-DIC)
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
$b_{p,i}$	Stöchiometrischer Koeffizient des Elements i in der Phase p
BFS, BFSML	Burgfeyer Stollen, Burgfeyer Stollen Mundloch
BSB ₅	biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen
BTEX	Sammelbegriff für die Gruppe der Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
BW-Stollen	Bundeswehr Stollen
C...	Konzentration
C_{ads} , C_{sol}	adsorbierte Konzentration, in Lösung verbleibende Konzentration
C_{org}	organischer Kohlenstoff
ca.	circa
CaX2	Ca-Austauschplatz
CDT	Standard für die ^{34}S -Isotopenmessungen (Cañon Diablo Troilit)
CFC	Chlorinated Fluorocarbons
d	Deuteriumexzeß
DB	Deutsche Bahn
DDL	Diffuse Double Layer Model
DDT	1,1-Dichlordiphenyl-2,2,2-Trichlorethen
DepSW	Deponiesickerwasser
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
DM	Dispersions-Modell
dt	Perkulationszeit des Wasser in der ungesättigten Zone
E°	Standardpotential bei Redoxreaktionen
E_H	Redoxpotential (bezogen auf das Potential der Wasserstoffelektrode)
el. Lfk.	elektrische Leitfähigkeit

EM	Exponential-Modell
EPM	Exponential-Piston-Flow-Modell
EZG	Einzugsgebiet
F	Faraday Konstante
F11	Trichlorfluormethan
F113	1,1,2-Trichlor-1,2,3-Trifluorethan
F12	Dichlordifluormethan
FCKW	Fluochlorkohlenwasserstoffe
FSU Jena	Friedrich-Schiller-Universität Jena
$g(\tau)$	Wichtungsfunktion für die SD-Modelle
Gew. %	Gewichtsprozent
GH, °dGH	Gesamthärte, Grad deutscher Gesamthärte
GNIP	Global Network for Isotopes in Precipitation
GOK	Geländeoberkante
GTLM	Generalized Two Layer Model
Gw. . .	Grundwasser. . .
GwSp.	Grundwasserspiegel
H	Mächtigkeit der ungesättigten Zone
HFO	Hydrous Ferric Oxide
I	Ionenstärke
i.d.R.	in der Regel
IAEA	International Atomic Energy Agency
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
JWA	Jungwasseranteil (Wasser < 30 Jahre MVZ)
K	hydraulisch → Durchlässigkeitsbeiwert
K_G	chemisch → Gleichgewichtskonstante einer Reaktion
K_H	Henry Konstante für Gaslöslichkeit im Wasser
KH, °dKH	Karbonathärte, Grad deutscher Karbonathärte
KX	K-Austauschplatz
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LEK	Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle
LM	Linear-Modell
LOI	Loss on Ignition (Glühverlust)
M	Mächtigkeit

m NN	Meter über Normal Null
MgX ₂	Mg-Austauschplatz
MVZ, τ	mittlere Verweilzeit
MWL	Meteoric Water Line
N, \bar{N}	Niederschlag, mittlerer Niederschlag
n.b.	nicht bestimmt
NaX	Na-Austauschplatz
NKH, °dNKH	Nichtkarbonathärte, Grad deutscher Nichtkarbonathärte
OKF	Oberkante Filterstrecke
P	Anzahl der Festphasen
P _D	Dispersionsparameter des DM
p _i	Partialdruck eines Gases in der Luft
pCO ₂	CO ₂ -Partialdruck
PCP	Pentachlorphenol
PDB	Standard für die ¹³ C-Isotopenmessungen (Belemniten aus der kretazischen Pee Dee Formation in South Carolina)
pE	Redoxpotential als dekadischer Logarithmus der „Aktivität der Elektronen“ ($pE = E_H/0.057$ bei 10°C)
PM	Piston-Flow-Modell
pptv	parts per trillion volume
PZC	Point of zero charge
Q	Durchfluß- bzw. Abflußmenge
q	Grundwasserneubildungsrate
Q _s	Querschlag
R	Gaskonstante
rd.	rund
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSE, RSW	Richtstrecke Ost, Richtstrecke West
S, W, N, E	Süd, West, Nord, Ost
SD-Modell	Speicher-Durchfluß-Modell
SF ₆	Schwefelhexafluorid
SI, SI _{CC} , SI _{Dol}	Sättigungsindex, dito für Kalzit, dito für Dolomit
SiWa...	sulfatische Sickerwässer (mit verschiedenen Konzentrationen)
sm	mittlerer Buntsandstein
so	oberer Buntsandstein
STUA	Staatliches Umweltamt

SW, NE ...	Südwest, Nordost ...
T	Transmissivität
t	Zeit
$t_{0.5}$	Halbwertszeit
T_C	Temperatur in °C
T_K	Temperatur in Kelvin
T_w	Verweilzeit des Wassers im System
TIC	Total inorganic carbon
TK25	Topographische Karte 1:25000
TOC	Total organic carbon
TS	Trockensubstanz
TU	Tritium-Unit
UKF	Unterkante Filterstrecke
u_p	Valenz der Festphase
V_m	mittlere Volumen des mobilen Wassers im System
V_{\max}	maximale Abstandsgeschwindigkeit
v_u	vertikale Perkulationsgeschwindigkeit
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
ZMM	Zentrale Mülldeponie Mechernich

B. HYDROGEOCHEMISCHE PROZESSE

Der chemische Charakter eines natürlichen Grundwassers wird durch chemische Prozesse in einem dynamischen 3-Phasensystem Wasser-Gas-Gestein bestimmt. Die konvektive Bewegung des Wassers im Poren- und Klufttraum ist der Motor für dieses dynamische System, da immer wieder chemische Ungleichgewichte hervorgerufen werden.

Die geochemische Entwicklung eines Grundwassers beginnt mit dem Niederschlagswasser, das während der Bodenpassage und der vertikalen Bewegung in der ungesättigten Zone des Aquifers bereits seine erste geochemische Prägung erhält (Rechargebereich).

Im gesättigten Bereich bewegt sich das Grundwasser über kurze oder längere Zeit im Aquifer bis zu einem Vorfluter oder Brunnen (Outputbereich, Discharge). Im Gegensatz zur ungesättigten Zone kann der gesättigte Bereich mit Ausnahme der obersten Meter als chemisch-thermodynamisch geschlossenes System betrachtet werden. Während einer langsamen Passage im Grundwasser besteht die Tendenz zur Einstellung chemischer Gleichgewichte, abhängig von der Zusammensetzung des Sickerwassers bzw. Grundwassers und des Aquifers sowie der Fließgeschwindigkeit.

Die wesentlichen anorganisch-geochemischen Prozesse, die die Zusammensetzung eines Grundwassers steuern, werden im folgenden kurz besprochen. Es handelt sich um

- Lösungs- und Fällungsreaktionen
- Lösung von Gasen im Wasser
- Sorption / Desorption und Ionenaustausch
- Redoxprozesse
- Mischungsprozesse

B.1 Lösungs- und Fällungsreaktionen

Lösungs- und Fällungsreaktionen können über die Gleichgewichtsthermodynamik nach dem Massenwirkungsgesetz allgemein beschrieben werden mit



und

$$K_G = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b} \quad (\text{B.2})$$

mit

K_G	Gleichgewichtskonstante (25 °C; 1 bar)
a, b, c, d	stöchiometrische Koeffizienten
[A], [B], [C], [D]	Aktivitäten der chemischen Spezies

Für die Grundwässer im Bereich des Buntsandsteins ist die Zusammensetzung der Gesteinsmatrix von wesentlicher Bedeutung. Im mittleren Buntsandstein sind neben tonig-sandigen und kieseligen z.T. stark eisenschüssige Bindemittel wie im Bereich des Mehlenbachtals (TRESKATIS 1993) beobachtet worden. Im oberen Buntsandstein und in der Vererzungszone treten stark dolomitische bzw. karbonatische Bindemittel auf. Die Aufhärtung des Wassers durch Karbonatlösung ist neben dem Eintrag von Düngemitteln und der Oxidation von Sulfiden einer der wesentlichen geochemischen Prozesse in den GwZirkulationssystemen bei Mechernich.

Als dominierende Kationen treten daher im Grundwasser Kalzium und Magnesium auf, deren Konzentration über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und die zur Verfügung stehenden Mengen an Karbonaten geregelt wird. Die Lösung bzw. Verwitterung von Silikaten tritt dagegen deutlich zurück. In der Vererzungszone erfolgt eine Zunahme der Sulfatkonzentration durch Sulfidoxidation.

Das Gleichgewichtssystem $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ wurde näherungsweise von TILLMANS & HEUBLEIN (1912) beschrieben und in erweiterter Form von HÄSSELBARTH (1963a, 1963b) unter Berücksichtigung der Ionenstärke behandelt. Es wurde auf thermodynamischer Grundlage ausführlich von GARRELS & CHRIST (1965), in neuerer Zeit von BUTLER (1982, 1998) sowie STUMM & MORGAN (1996) dargestellt.

Neben den rein chemischen Mechanismen sind für die Lösung von Kalzit auch hydrodynamische und geometrische Faktoren relevant wie die Fließgeschwindigkeiten des Wassers und die wirksamen Oberflächen da diese einen großen Einfluß auf die Reaktionskinetik besitzen (DREYBRODT 1981 a,b,c).

Das Mineral Dolomit $CaMg(CO_3)_2$, das im Buntsandstein des Arbeitsgebietes weit verbreitet ist, wird ebenso wie reines Kalziumkarbonat unter dem Einfluß von $CO_2(aq)$ gelöst. Die Löslichkeit des Dolomits ist unter gleichen CO_2 -Partialdrücken im Temperaturbereich zwischen 0 und 25 °C geringer als die Löslichkeit von Kalzit. Generell verlaufen die Reaktionen langsamer als bei Kalzit (MATTHESS 1990, HSÜ 1967, KRAUSKOPF & BIRD 1995).

Karbonate sind oft Mischminerale mit Anteilen an Kalzium, Magnesium, Eisen und Mangan. Zunehmende Magnesiumgehalte beeinflussen Löslichkeit und Lösungskinetik. Die Stabilität eines Mg/Ca-Carbonats ist abhängig von seinem Mg/Ca-Verhältnis im Vergleich zu dem der Porenlösung (MATTHESS 1990).

Die Lösung und Fällung von Feststoffen wird auch durch die Lösung von Gasen im Wasser beeinflusst. Kohlendioxid dominiert das Karbonatsystem und spielt bei der Lösung von Silikaten und Sulfiden eine Rolle. Sauerstoff ist vor allem bei der Oxidation der im

Arbeitsgebiet auftretenden Sulfide und im Zusammenhang mit den Eisen- und Mangangehalten der tieferen Grundwasserleiter des Buntsandsteins und des Vererzungsbereichs von Bedeutung.

Die Löslichkeit von Gasen im Wasser wird mit dem Gesetz von Henry beschrieben (SIGG & STUMM 1996). Für Sauerstoff beträgt die Henrykonstante bei 25 °C $1.26 \cdot 10^{-3}$, für CO_2 $3.388 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{mol/kg}}{\text{bar}} \right]$. Für Sauerstoff gilt:

$$K_{H\text{O}_2} = \frac{O_{2(aq)}}{P_{\text{O}_2}} \quad \frac{\text{mol/kg}}{\text{bar}} \quad (\text{B.3})$$

B.2 Sorption und Ionenaustausch

Die chemische Zusammensetzung des Grundwassers kann neben chemischen Reaktionen auch durch Sorptions- und Austauschprozesse stark beeinflusst werden. Davon sind in erster Linie Kationen betroffen, aber auch Anionensorption kann unter gewissen Umständen stattfinden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Daneben findet auch eine Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe statt (FETTER 1993).

Sorption kann vereinfacht als die Veränderung der Konzentration eines Wasserinhaltsstoffes als Ergebnis eines Massentransfers zwischen Feststoff und fluider Phase definiert werden. Sorption setzt das Auftreten geeigneter Sorbenten im Grundwasserleiter voraus. Diese bestehen u.a. aus Tonmineralen, organischem Material oder Fe/Mn-Oxiden. Die Sorption ist begrenzt durch die Sorptionskapazität des Feststoffes, die in meq/100 g angegeben wird. Übergänge von Sorption zu Oberflächenkomplexierungsreaktionen und dadurch katalysierte Oberflächenfällungsprozesse sind fließend und oft nicht zu unterscheiden.

Der Begriff *Sorption* wird oft mehrdeutig gebraucht. Man kann folgende Einteilung vornehmen:

- **Adsorption**, wobei ein Ion an der Oberfläche eines Feststoffes angelagert wird.
- **Absorption**, wobei das Ion an Fehlstellen und Vakanzen im Gitter direkt in den Feststoff aufgenommen wird.
- **Ionenaustausch** beschreibt den Prozess des Austausches eines Ions oder Moleküls bzw. Komplexes durch ein anderes Ion oder einen Komplex.

Der Hauptunterschied zwischen dem Ansatz der reinen Adsorption und dem des Austausches ist, daß man bei der Beschreibung der Adsorption nur die Reaktion und Konzentration eines Inhaltsstoffes betrachtet und die Veränderung anderer Begleitungen unberücksichtigt bleibt.

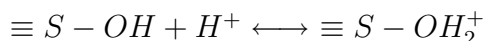
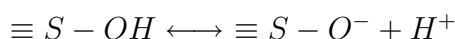
Um Sorptionsreaktionen zu beschreiben, wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt, die in APPELO & POSTMA (1993) und STUMM (1987, 1992) beschrieben werden. Man unterscheidet folgenden:

- ▷ Adsorptionsisothermen, z.B. nach FREUNDLICH (1909) oder LANGMUIR (1918)
- ▷ Kationenaustauschreaktionen nach GAINES & THOMAS (1953)
- ▷ Oberflächenkomplexierungsreaktionen nach DAVIS & KENT (1990) und DZOMBAK & MOREL (1990).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Berechnung der Sorption mit dem Modellansatz der Oberflächenkomplexierungsreaktionen vorgenommen. Daher soll hier kurz auf die Grundlagen dieses Verfahrens eingegangen werden.

Ein Oberflächenkomplex ist eine stabile molekulare Einheit, die aus der Reaktion zwischen einer chemischen Spezies in der Lösung und einer funktionellen Gruppe an der Oberfläche eines Oxid-Minerals entsteht.

Im Inneren eines Oxids sind die Kationen überall durch Sauerstoff abgesättigt. An der Oberfläche werden die freien Ladungen durch Anlagerung von Wassermolekülen abgesättigt. Die Protonen der Wassermoleküle werden bei diesem Prozess umgeordnet und es entstehen Hydroxylgruppen (Abb. B.1) die ihrerseits dissoziieren oder auch protonieren. Es gilt:



Hier repräsentiert $\equiv S-$ den Bindungsplatz.

Die Sorption an Oxiden ist variabel und stark pH-abhängig, da hier im Gegensatz zu Tonmineralen die Oberflächenladung veränderlich ist. Der Ladungsnullpunkt (point of zero charge; PZC) liegt für jedes Oxid bei einem anderen pH-Wert.

Die Bildung von Oberflächenkomplexen (surface complexation) wird analog zur Komplexbildung im aquatischen Milieu mit einer Massenbilanzgleichung beschrieben, wobei als Erweiterung ein zusätzlicher Coulomb-Korrektur-Term eingeführt wird. Dieser beschreibt die elektrostatischen Effekte, die aus variablen Oberflächenladungen resultieren.

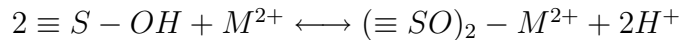
Ionen können in verschiedenen Bereichen der Grenzfläche zwischen Oxidmineral und Lösung sorbiert werden. Man unterscheidet:

- inner-sphere-Komplexe (ISC)
- outer-sphere-Komplexe (OSC)
- diffuse Layer (Diff.L)

Bei **inner-sphere-Komplexen** ist das Ion direkt an die Oxidoberfläche gebunden, die Bindung ist wesentlich stärker als bei **outer-sphere-Komplexen**, bei denen das Ion noch von einer Hydrathülle umgeben ist (Abb. B.1, B.2). Schwermetallionen werden in

der Regel ebenso wie Protonen durch inner-sphere-Komplexe gebunden. Die Adsorption der Metallkationen erfolgt somit in Konkurrenz zu den Protonen. Bei sehr niedrigem pH-Wert ist daher auch die Menge sorptiv gebundener Metallionen meist geringer.

Man bezeichnet die Bindung von Metallen als selektive Adsorption, da sie nicht nur über elektrostatische Anziehung sondern durch direkte Chemisorption erfolgt. Daher können Metalle auch an Oberflächen sorbieren, die durch Protonierung eine positive Netto-Ladung aufweisen. Sie ersetzen dabei einfach einen Teil der Protonen. Es gilt:



Es kann somit bereits deutlich vor dem PZC eine bis zu 100 %ige Sorption eines Metalls erfolgen. Die Tendenz von Schwermetallkationen, Protonen zu verdrängen, ist um den Faktor 1000 höher als die von Erdalkali-Ionen (APPELO & POSTMA 1993).

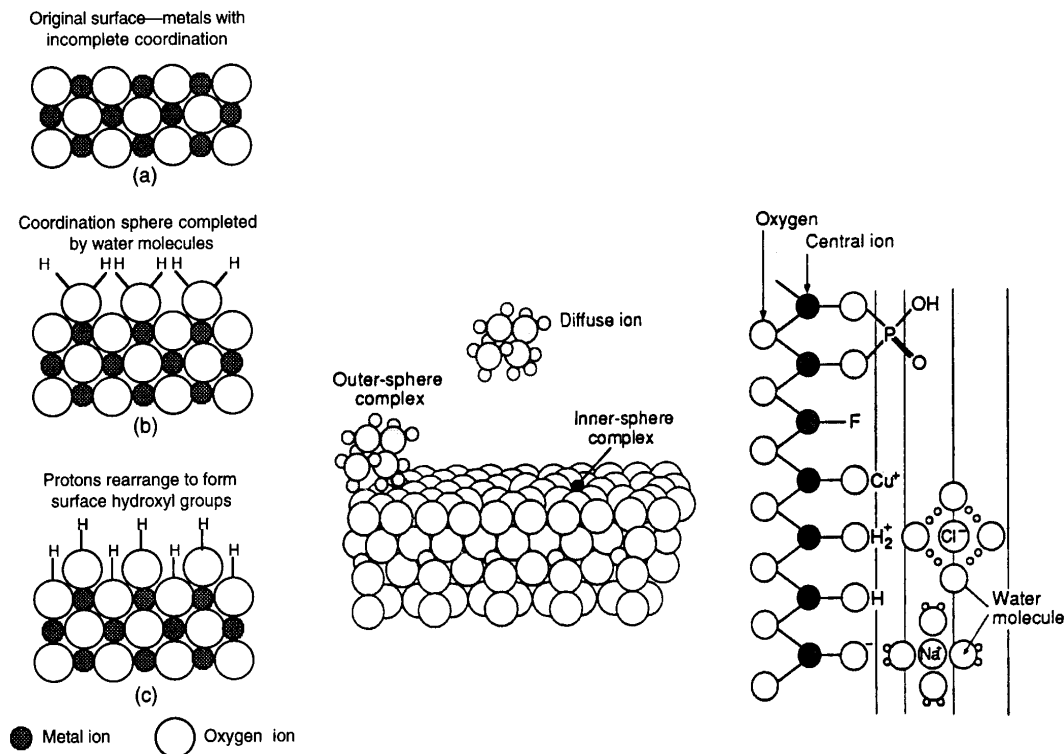
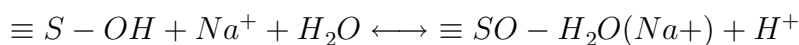


Abb. B.1: Modellvorstellungen zur Bildung von Oberflächenkomplexen. Aus STUMM (1992)

Erdalkaliionen werden in der Regel als outer-sphere-Komplex mit Hydrathüllen oder im diffusen Layer (Diff.L) fixiert und sind daher leichter auszutauschen.



Zur mathematischen Beschreibung der Oberflächenkomplexierung wurden verschiedene

Modellansätze entwickelt, die in WESTALL & HOHL (1980), MOREL et al. (1981), WESTALL (1986), DAVIS & KENT (1990), DZOMBAK & MOREL (1990) sowie GOLDBERG (1992) und STUMM (1992) dargestellt sind. Grundlagen zu den elektrostatischen Prozessen lieferten GOUY (1910) und CHAPMAN (1913).

Folgende Kriterien erfüllen alle Ansätze:

- ▷ Die Sorption findet auf spezifischen koordinierten Oberflächenplätzen statt.
- ▷ Die Sorptionsreaktionen können über Massenbilanzgleichungen beschrieben werden.
- ▷ Die Oberflächenladung resultiert aus den Sorptionsreaktionen.
- ▷ Der Effekt der variablen Oberflächenladung auf die Sorption kann durch einen Korrekturterm in die Massenbilanzkonstanten der Reaktion eingebracht werden.

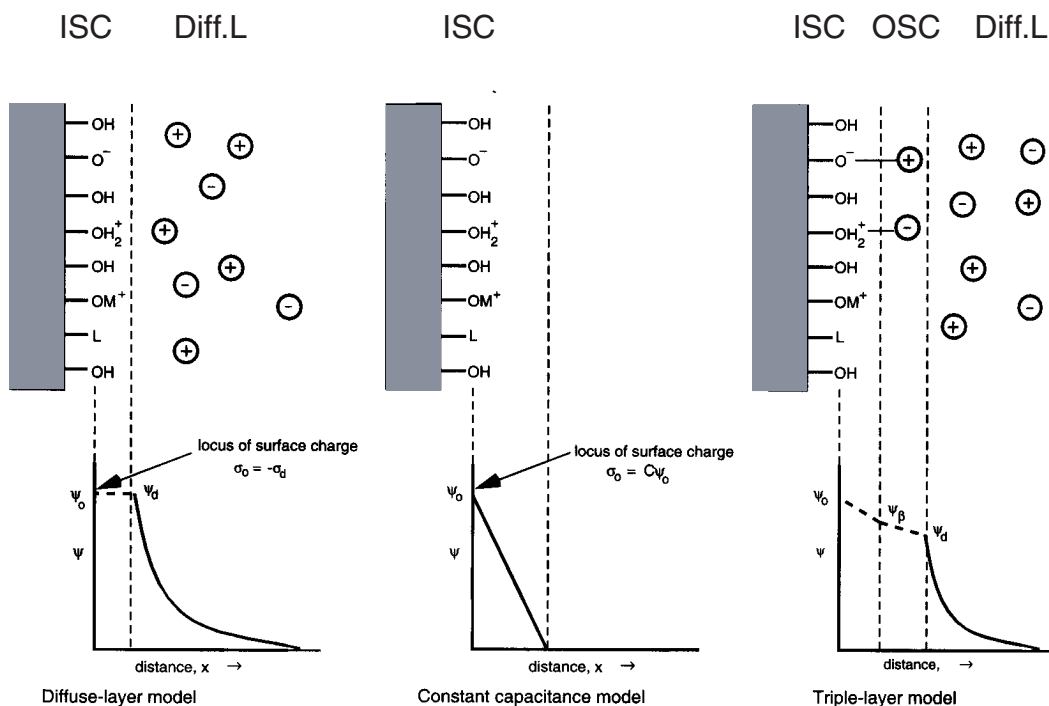


Abb. B.2: Verteilung des elektrischen Potentials bei verschiedenen surface-complexation-Modellen. Nach HAYES et al. (1991)

Im wesentlichen haben drei Modelle Bedeutung, die sich durch die unterschiedliche Komplexität unterscheiden.

◇ Constant Capacity Model [CC]

Hier werden Protonen und Kationen auf einem inneren komprimierten Layer als sogenannte inner-sphere-Komplexe angelagert. Ionen, die keine inner-sphere-Komplexe bilden, wie Na^+ oder K^+ werden hierbei ausgeschlossen.

◇ **Diffuse Double Layer Model [DDL]**

Dieses Modell wurde von DZOMBAK & MOREL (1990) umfassend dargestellt. Der Hauptunterschied zum CC-Modell ist, daß die ladungsausgleichenden Ionen (counter ions) einen diffusen Layer variabler Dicke zwischen Oberfläche und Lösung bilden (Abb. B.1, B.2).

◇ **Triple-Layer-Modell [TL]**

Das Triple-Layer-Modell (DAVIS et al. 1978, SMITH & JENNE 1991 und HAYES ET AL. 1991) nimmt an, daß verschiedene Ionen in verschiedener Entfernung von der Oberfläche sorbiert sind. Das TL-Modell berücksichtigt die Bildung von inner-sphere- und outer-sphere-Komplexen. Die physikalischen Grundlagen sind in DAVIS & KENT (1990) dargestellt.

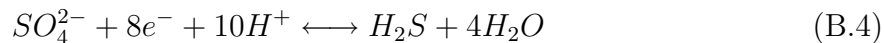
In der Praxis liefern alle drei Modelle ausreichend gute Ergebnisse, die Modellwahl ist im Vergleich zur Festlegung der Randbedingungen wie spezifische Oberfläche und Mengenverhältnisse von geringerer Bedeutung (DAVIS & KENT 1990). Für relativ gering mineralisierte Wässer kommt meist das DDL-Modell oder das TL-Modell zum Einsatz, in höher konzentrierten Lösungen das CC-Modell, da hier aufgrund der Ionenstärke das Interface stark komprimiert ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde im Abschnitt 8.4 zur Abschätzung der Sorptionsprozesse im Wasser des Burgfeyer Stollens das DDL-Modell verwendet.

B.3 Redoxprozesse

Die Lösung und Fällung verschiedener Minerale sowie die Speziesverteilung von einigen Wasserinhaltsstoffen ist abhängig vom Redoxzustand im Aquifer. Im Grundwasser laufen eine Vielzahl von Redoxreaktionen sequentiell oder parallel ab. Durch die Grundwasserfließbewegung, Mischung und geochemische Reaktionen entstehen immer wieder chemisch-thermodynamische Ungleichgewichte und Ungleichgewichte im Redoxzustand (SIGG 2000; KÖLLING 2000; RÜDE & WOHNICH 2000).

Redoxreaktionen werden durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben. Es erfolgen immer mindestens zwei Reaktionen gleichzeitig, bei denen ein Elektronenübergang stattfindet, z.B. für das Redoxpaar Sulfat-Hydrogensulfid nach der folgenden Gleichung:



sowie

$$E_H = E^0 + \frac{2.303RT_K}{nF} * \log \left(\frac{[SO_4^{2-}] * [H^+]^{10}}{[H_2S] * [H_2O]^4} \right) \quad (B.5)$$

bzw. bei 25 °C:

$$E_H = E^0 + \frac{0.059}{8} * \log \left(\frac{[SO_4^{2-}] * [H^+]^{10}}{[H_2S] * [H_2O]^4} \right) \quad (B.6)$$

mit

E_H	Redoxpotential	(V)
E^0	Standardpotential	(V)
R	Gaskonstante	(J* mol^{-1} * K^{-1})
T_K	Temperatur	(Kelvin)
n	Anzahl der Elektronen	(-)
F	Faraday Konstante	(J * V^{-1} * mol^{-1})
[]	Aktivität	(mol/l)

Das Redoxpotential läßt sich für jede einzelne Redoxreaktion exakt berechnen, wenn ein Gleichgewicht besteht. Der pE-Wert, der oft anstelle des E_H -Wertes benutzt wird, ist definiert als

$$pE = \frac{F}{2.303RT} * E_H \quad (-) \quad (\text{B.7})$$

Im Grundwasser laufen die Redoxreaktionen sehr oft unter Beteiligung von Mikroorganismen gemäß einem sequentiellen Schema (BERNER 1981) ab, welches auf der Energieausbeute durch die jeweilige Reaktion beruht (Abb. B.3, Tab. B.1). Danach wird zuerst der freie Sauerstoff im Wasser reduziert, es folgen die Reduktion von Nitrat, Mangan- und Eisenoxiden, Sulfat und zuletzt erfolgt die Produktion von Methan aus der Fermentation von organischem Material oder der Reduktion von CO_2 .

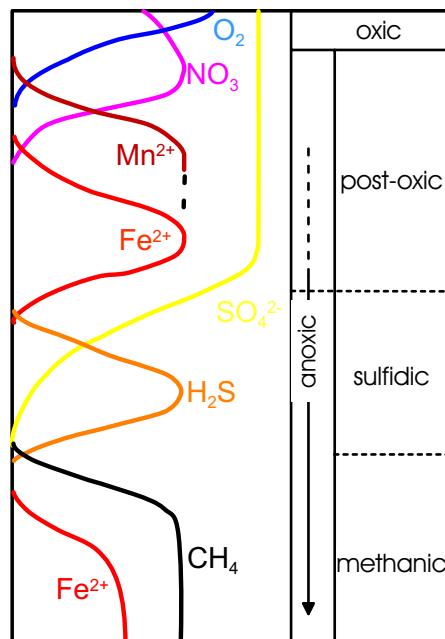


Abb. B.3: Redoxsequenz nach BERNER (1981)

Da Grundwasser oft chemisch und bezüglich des Redoxzustandes im Ungleichgewicht ist und da eine Reihe von Reaktionen zur selben Zeit ablaufen (SIGG 2000; SCHÜRING et

al. 2000; SIGG et al. 1991; STUMM & MORGAN 1996; GRENTHE et al. 1992), erhält man bei der Messung mit einer Elektrode ein Mischpotential, das günstigstenfalls von einem dominierenden Redoxpaar am stärksten beeinflusst wird. Sind die Konzentrationen zu niedrig oder bildet sich auf der Elektrode ein Coating durch Oxide, so ergibt sich ein fehlerhafter Meßwert, der nicht zur Berechnung der Speziesverteilung von Redoxpaaren und zur Interpretation des Redoxmilieus verwendet werden kann.

Tab. B.1: Wesentliche bakteriell katalysierte Redoxreaktionen und deren Standard-Reaktions-Enthalpien (ΔG_r^0). Nach OBERMANN & LEUCHS 1987

	Reaktion	ΔG_r^0 (kJ)
O ₂	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-475
NO ₃ ⁻	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{4}{5} \text{NO}_3^- \longrightarrow \frac{2}{5} \text{N}_2 + \frac{4}{5} \text{HCO}_3^- + \frac{1}{5} \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-448
Mn ⁴⁺	$\text{CH}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-349
Fe ³⁺	$\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \longrightarrow 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-114
SO ₄ ²⁻	$\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$	-77
CO ₂	$2\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-66
CH ₄	$\text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{CH}_4$ (Fermentation)	-58

Die Abweichung zwischen gemessenen und nach den Redoxspezies berechneten Potentialen in natürlichen Wässern zeigen LINDBERG & RUNNELS (1984).

Weitere Arbeiten über die Problematik des Redoxzustandes von natürlichen Wässern liefern KÖLLING (1986), BARCELONA & HOLM (1991) und DVWK (1989a). Eine aktuelle Behandlung mit Beiträgen verschiedener Autoren stammt von SCHÜRING et al. (2000). PEIFFER (2000) stellt darin eine Methode zur Bestimmung der Redoxverhältnisse in sulfidischen Systemen mit einer speziellen pH₂S-Elektrode vor. LOVLEY & GOODWIN (1988) charakterisieren die verschiedenen Redoxmilieus durch den Wasserstoff-Gehalt.

Die für die Grundwässer im Buntsandstein des Arbeitsgebietes und in der Vererzungszone bei Mechernich wesentlichen Redoxreaktionen lassen sich in die folgenden Stoffsysteme einordnen:

- Stickstoffsystem

Das Stickstoffsystem beschreibt die Redoxreaktionen und Übergänge zwischen den Komponenten N₂, NO_x und NH₄. Im Arbeitsgebiet spielt im wesentlichen der Stickstoffeintrag über die Landwirtschaft eine Rolle. Daneben treten im Sickerwasser der Deponie Mechernich hohe Ammoniumkonzentrationen auf, die in geringen Mengen ebenfalls ins Grundwasser gelangen können.

- Schwefelsystem

Das Schwefelsystem umfaßt die Spezies S⁻ bzw. HS⁻ und H₂S sowie SO₄²⁻ und die verschiedenen zugehörigen intermediären Spezies (HERCH 1997).

Für die Grundwässer im Arbeitsgebiet spielt vor allem die Oxidation von Sulfiden eine Rolle. Im unvererzten Buntsandstein kann in gewissem Umfang Pyrit oxidiert

werden, in der Vererzungszone stehen eine Reihe sulfidischer Erzminerale, allen voran Galenit (PbS), zur Verfügung (Abschnitt 2.2.2.2). Außerdem kann in den Aquiferen örtlich von einer Reduktion des Sulfats ausgegangen werden.

- Eisen- und Mangan-System

Das Fe- und das Mn-System spielen im Buntsandstein eine große Rolle, da oxidierte Eisen- und Mangan-Minerale weit verbreitet sind. Sinkt das Redoxpotential ab, so gehen diese in Lösung und können beim Kontakt mit Sauerstoff als Inkrustationen wieder gefällt werden.

B.4 Mischungsprozesse

Die Transport von Wasserinhaltsstoffen wird neben der Grundwasserfließbewegung auch durch eine Reihe von weiteren Parametern bestimmt. Neben dem advektiven Transport sind in der Transportgleichung auch Terme für die Diffusion und Dispersion enthalten. Beide Vorgänge verursachen eine natürliche Durchmischung auf dem Fließweg, was am deutlichsten bei der Betrachtung von Tracer- oder Schadstoffwolken zu erkennen ist. Es können sich aber auch Wässer mischen, die aus verschiedenen Grundwasserleitern oder Einzugsgebieten stammen und unterschiedlichen geochemischen Charakter aufweisen. Dies geschieht im Arbeitsgebiet durch das Eindringen von Grundwässern der flacheren Zirkulationssysteme in den Aquifer des mittleren Buntsandsteins und bei den Mischungsvorgängen im Bereich des alten Bergbaus.

Die Mischungsprozesse können zu verschiedenen Reaktionen wie Lösung, z.B. durch Mischungskorrosion (BÖGLI 1978), oder Fällung von übersättigten Mineralphasen führen. Einfache Verhältnisse lassen sich über die Zwei-Komponenten-Mischungsgleichung oder über ein Gleichungssystem berechnen. Liegt eine Mischung mehrerer verschiedener Grundwässer vor und ist die Zusammensetzung der Grundwässer nicht ausreichend bekannt, so bietet die Methode der numerischen Entmischungsanalyse (NEA) eine Möglichkeit, die wesentlichen Endglieder zu bestimmen (ULLRICH 2000; DICK & LEICHTLE 1996).

C. THERMODYNAMIK UND KONZEPTE DER GEOCHEMISCHEN MODELLIERUNG

C.1 Geochemische Modellierung

Der Zweck geochemischer Modelle besteht darin, die chemischen Prozesse im Grundwasser nachzuvollziehen und zu quantifizieren. Die ersten geochemischen Modellrechnungen wurden Ende der 60er Jahre durchgeführt (GARRELS & MACKENZIE 1967; HELGESON 1968; HELGESON, GARRELS & MACKENZIE 1969). Neuere Darstellungen lieferten DVWK (1992), NORDSTROM & MUNOZ (1994) sowie BETHKE (1996).

Die Methode derer sich GARRELS & MACKENZIE (1967) bedienten wird *inverse modeling* oder *mass-balance-approach* genannt in Unterscheidung zum sog. *forward modeling* (PLUMMER 1984).

- Beim *inverse modeling* werden ortsbezogene hydrochemische und geochemische Daten benutzt, um für die jeweiligen Aquiferabschnitte oder Teileinzugsgebiete die chemischen Prozesse bzw. Milieubedingungen zu bestimmen. Es wird eine lineare Massenbilanzgleichung gelöst, in die mehrere initiale Wässer, Festphasen und Gase sowie das finale Wasser eingehen. Dabei werden primär keine thermodynamischen Berechnungen durchgeführt. Solche müssen später vom Bearbeiter bei der Bewertung und Interpretation der berechneten Modelle herangezogen werden. Auf das Prinzip der inversen Modellierung wird in Abschnitt C.5 eingegangen.
- Beim *forward modeling* wird dagegen versucht, die Zusammensetzung des Grundwassers aufgrund zu erwartender geochemischer Prozesse und thermodynamischer Rahmenbedingungen im Voraus zu berechnen.

Bei nicht ausreichender Datenbasis können geochemische Modelle jedoch wasserchemische Zusammensetzungen und/oder Massentransferraten errechnen, die fern der Realität liegen. Ein weiteres, oft auftretendes Problem ist, daß verschiedene Ansätze bei der Modellierung zum selben Ergebnis führen können (BETHKE 1992).

Für die geochemische Modellierung ist daher die Kenntnis einiger wesentlicher Bestandteile unverzichtbar, dies sind:

- Hydrogeologische Randbedingungen
- Mineralogie, Petrologie und Geochemie des Aquifers
- Thermodynamische Konstanten
- Kinetik der Reaktionen

C.2 *Hydrogeologische Randbedingungen*

Die geochemische Modellierung dient zur Klärung wie und warum sich die Grundwasserchemie auf dem Fließweg ändert. Dazu ist eine genaue Kenntnis der Fließsituation bzw. der hydraulischen Randbedingungen notwendig sowie eine gezielte Probennahme entlang der Fließwege. Diese Randbedingungen können die Anwendung von geochemischen Modellen einschränken, wenn die Grundwasserprobenahmestellen nicht auf einem Fließpfad liegen oder wenn die Grundwasseranalysen nach dem konstruierten Grundwassergleichenplan als zusammengehörige Reihe betrachtet werden, in Wirklichkeit die Grundwasserfließrichtung jedoch in Teilbereichen anders verläuft als auf dem approximierten Fließnetz (CHAPELLE 1993).

C.3 *Mineralphasen und Geochemie*

Beim Aufbau eines geochemischen Modells ist die Kenntnis der Mineralogie und Geochemie der Mineralphasen der Aquifermatrix unverzichtbar. Folgende Fragen sind zu beantworten:

- Welche Minerale sind präsent und wie verteilen sie sich räumlich ?
- Wie variiert die Zusammensetzung der Minerale ?
- Sind ionenaustauschfähige Minerale präsent und mit welchen Austauschreaktionen ist zu rechnen ?
- Ist die isotopische Zusammensetzung der Minerale bekannt und wie verändert sie sich räumlich ?
- Sind Sekundärminerale vorhanden ? Welche Mineralneubildungen sind zu erwarten bzw. können anhand der Petrologie identifiziert werden ?
- Wie sind die Oberflächen ausgebildet ? Oxid- oder Karbonatcoatings setzen die Reaktivität herab.

C.4 *Thermodynamik*

Neben der Präsenz und der Ausbildung eines Minerals in der Aquifermatrix ist dessen thermodynamisches Verhalten und die Zusammensetzung der Lösung für die geochemische Modellierung von großer Bedeutung. Für die thermodynamischen Grundlagen und Konzepte wie Enthalpie, Entropie und Gibb'sche Phasenregel sowie zu den Kategorien Phasen, Komponenten und Spezies wird auf die sehr vielfältige Grundlagenliteratur zu diesem Thema verwiesen. Genannt seien BETHKE (1996), NORDSTROM & MUNOZ (1994), DVWK 1992 und STUMM & MORGAN (1996).

C.4.1 Ionenstärke, Aktivität und Sättigungsindex

Eine wesentliche Eigenschaft von geochemischen Modellen ist die einfache Berechnung von Ionenstärken, Aktivitäten, Gleichgewichten und Löslichkeiten sowie der Speziesverteilung.

Die Kenntnis der **Ionenstärke**, die den Grad der elektrostatischen Effektivität von polyvalenten Ionen in der Lösung berücksichtigt, ist die Voraussetzung für die Berechnung der Aktivität einer Spezies in der Lösung. Je höher die Ionenstärke, desto geringer ist i.a. die Aktivität der Spezies und desto höher kann deren molare Konzentration werden. Die Aktivität einer Spezies in der Lösung läßt sich als seine effektive Konzentration beschreiben (DREVER 1997).

Die Ionenstärke einer Lösung berechnet sich aus den molaren Konzentrationen und der Wertigkeiten der beteiligten Spezies. Es gilt:

$$I = 0.5 * \sum m_i * z_i^2 \quad (\text{mol/kg}) \quad (\text{C.1})$$

mit:

I	Ionenstärke (mol/kg)
m	molare Konzentration
z	Wertigkeit

Ein Vergleich zwischen Meerwasser mit rd. $10^{-0.17}$ mol/kg (PARKHURST et al. 1980) und Grundwasser mit rd. $10^{-3.3}$ mol/kg zeigt die in der Natur anzutreffende Spannbreite der Ionenstärke. Extremfälle sind hochmineralisierte Tiefenwässer oder Grundwässer an Kalialzlagertstätten, die noch wesentlich höhere Werte aufweisen können.

Die von geochemischen Modellen berechneten Aktivitäten basieren in der Regel auf dem Konzept des *ion-association model* (NORDSTROM & MUNOZ 1994), bei dem angenommen wird, daß die geladenen Spezies abhängig von ihrer Ladung, ihrer Größe und der Ionenstärke der Lösung in bestimmter Form in loser elektrostatischer Wechselwirkung zu den sie umgebenden Spezies stehen.

Liegt die Ionenstärke über 0.5 mol/l werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen so groß, daß der *ion-pairing* Effekt auftritt, die Ionen liegen als ungeladene Ionenpaare vor und die effektive Ionenstärke fängt an zu sinken, was zur Folge hat, daß die berechneten Ionenstärken nach dem *ion-association model* fehlerhaft sind. Diesem Effekt trägt das *ion-interaction model* (PITZER 1979, 1980, 1987; BETHKE 1996; NORDSTROM & MUNOZ 1994; WEARE 1987) Rechnung. Dieses Modell berücksichtigt spezielle binäre und ternäre Ioneninteraktionen durch entsprechende Koeffizienten (MATTHESS 1990).

Die meisten Rechenprogramme erreichen daher in Lösungen mit hoher Ionenstärke ihre Grenzen, wenn nicht ein spezielles Modell integriert wird wie z.B. in den Programmen Solmineq88 (KHARAKER et al. 1988) und Phrqpit (PLUMMER et al. 1988).

Der **Aktivitätskoeffizient** γ ist als Quotient der Aktivität zur molaren Masse definiert. Es gilt somit:

$$a_i = \gamma_i * m_i \quad (-) \quad (\text{C.2})$$

mit:

a	Aktivität
m	molare Konzentration
γ	Aktivitätskoeffizient
i	Index für das jeweilige Ion

Die Berechnung der Aktivität ist für eine geochemische Modellierung unerlässlich, da nur in idealen Lösungen die Aktivität gleich der molaren Konzentration gesetzt werden kann. Als ideale Lösung gilt eine Lösung, in der die freie Energie der Spezies unabhängig von der Art und Konzentration der anderen an der Lösung beteiligten Spezies ist. Dies ist in natürlichen Wässern nicht der Fall.

Um die wirksame Konzentration eines Ions im Rahmen der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der sie umgebenden Lösung zu bestimmen, werden die Aktivitätskoeffizienten mit verschiedenen Gleichungen berechnet (Tab C.1), die sich nach ihrem Gültigkeitsbereich in Abhängigkeit von der Ionenstärke einteilen lassen (DVWK 1992; BETHKE 1996).

Tab. C.1: Gleichungen zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus BETHKE (1996) und DVWK (1992)

Formel	Bezeichnung	Gültigkeitsbereich
$\log \gamma = -A * z^2 * \sqrt{I}$	Debye-Hückel	$I < 10^{-2.3}$
$\log \gamma = \frac{-Az^2 * \sqrt{I}}{1 + a b * \sqrt{I}}$	Extended Debye-Hückel	$I < 10^{-1.0}$
$\log \gamma = \frac{-Az^2 * \sqrt{I}}{1 + a b * \sqrt{I}} + \dot{B} I$	Truesdell & Jones (B-dot Formel)	$I < 10^{-1.0}$
$\log \gamma = -A * z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - c I \right)$	Davies	$I < 10^{-0.3}$

mit:

γ	Aktivitätskoeffizient	I	Ionenstärke
a	f(Größe des Ions)	c	0.2 - 0.3
A	≈ 0.5	b	≈ 0.33
z	Wertigkeit	\dot{B}	elementspezifischer Parameter

Die Aktivitätskoeffizienten von neutralen Spezies, wie z.B. H_4SiO_4 liegen nahe 1.0 und lassen sich nach PLUMMER & MACKENZIE 1974 mit

$$\log \gamma = 10^{0.1 \cdot I} \quad (\text{C.3})$$

berechnen.

Wird das B-dot Modell (C.1) angewendet, so gilt nach BETHKE 1994 die empirische Formel

$$\log \gamma = aI + bI^2 + cI^3 \quad (\text{C.4})$$

mit $a, b, c = f(\text{Temperatur})$.

Im Gegensatz zu den Aktivitäten der ionaren Spezies steigen die der neutralen Spezies mit zunehmender Ionenstärke an und damit nimmt deren Löslichkeit ab (salting-out effect).

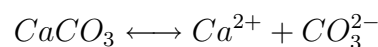
Die Tendenz zur Lösung oder Fällung von Mineralen in einem Wasser wird durch den Quotienten von Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und Gleichgewichtskonstante (K_G) angezeigt, der als **Sättigungsindex** SI folgendermaßen definiert wird:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_G}$$

mit:

IAP	Ionenaktivitätsprodukt
K_G	Gleichgewichtskonstante

Für Kalziumkarbonat gilt somit:



$$SI = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{cc}}$$

mit:

K_{cc}	Gleichgewichtskonstante für Kalziumkarbonat
$[\text{Ca}^{2+}]$ bzw. $[\text{CO}_3^{2-}]$	Aktivität der Kalzium- bzw. Karbonationen

Für im Gleichgewicht befindliche Phasen gilt etwa:

$$-0.2 < SI < +0.2$$

Ein $SI < -0.2$ zeigt die Untersättigung der Mineralphase in der Lösung an, es besteht die Tendenz, daß dieses Mineral, falls es im Aquifer vorhanden ist, gelöst werden kann.

Ein $SI > +0.2$ zeigt an, daß in der Lösung eine Übersättigung in bezug auf das betrachtete Mineral vorliegt und die Tendenz zur Fällung besteht.

Fällung oder Lösung von Mineralen geschieht letztlich im wesentlichen immer nach thermodynamisch festgelegten Prinzipien. Es ist also zu beachten, ob im jeweiligen spezifischen geochemischen Milieu die Fällung respektive Lösung eines bestimmten Minerals chemisch-thermodynamisch überhaupt zu erwarten ist. Es werden in der Praxis allerdings durchaus Grundwässer beobachtet, in denen eine Übersättigung vorliegt, aber keine Fällung stattfindet. Eine Ursache dafür kann die langsame Kinetik der Reaktion oder die Anwesenheit von inhibitorisch wirkenden Begleitungen sein (z.B. Phosphate im Rahmen der Kalziumkarbonatfällung).

Die Betrachtung des Sättigungsindex erlaubt es, die Zahl der zu bewertenden geochemischen Prozesse einzuschränken, z.B. wäre bei einem $SI_{\text{Gips}} > 0.2$ die Lösung von Gips als Quelle für Kalzium- oder Sulfationen auszuschließen.

In der Regel stehen Grundwässer nur sehr selten im Gleichgewicht mit allen in der Porenmatrix vorhandenen Mineralphasen. Neben irreversiblen, oft mikrobiologisch gesteuerten Reaktionen wie der Oxidation von organischem Material oder Pyrit bei Reduktion von Nitrat und Sulfat oder der Mischung von Wässern verschiedener Fließpfade spielen auch die im folgenden Abschnitt behandelten kinetischen Effekte eine wesentliche Rolle.

C.4.2 Kinetische Prozesse

Bei der Lösung und Fällung von Mineralen werden zwei wesentliche Formen betrachtet, die thermodynamisch kontrollierte Reaktion (sofortigen Gleichgewichtseinstellung zwischen Mineralphase und gelöster Spezies) und die kinetisch kontrollierte Reaktion, die durch eine gewisse Reaktionszeit und eine definierte Reaktionsrate gekennzeichnet ist (Abb. C.1).

Alle Reaktionen, die verhältnismäßig langsam ablaufen, wie z.B. die Silikatverwitterung, sollten über kinetische Ansätze beschrieben werden. Der kinetische Reaktionsterm stellt eine Erweiterung der allgemeinen Reaktionsgleichungen dar, so daß damit auch die Gleichgewichtssituation (nach t_x in Abb. C.1) beschrieben werden kann.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch eine Reihe von Faktoren bestimmt (STUMM & MORGAN 1996; APPELO & POSTMA 1993)

- Verhältnis Oberfläche zu Volumen der Lösung
- absolute Größe der verfügbaren Oberflächen und deren Form
- Chemie der Lösung; Ionenstärke und Konzentrationen
- Beteiligung der Mikrobiologie
- Solid Solution Phänomene¹

Wird die Rate der Lösung nur durch die o.g. Faktoren bestimmt, spricht man von reaktivitätskontrollierten Prozessen. Ist dagegen der diffuse Transport der freien Ionen oder

¹ Mischminerale zweier Einzelphasen wie Ca-Siderit oder Mg-Kalzit.

Komplexe von bzw. aus der Lösung steuernd, so spricht man von diffusionskontrollierten Prozessen. Muß die Diffusion durch an der Oberfläche angelagerte Reaktionsprodukte erfolgen, kann die Rate der Lösung deutlich langsamer sein als erwartet. Tabelle C.2 gibt einige wesentliche Merkmale kinetisch- und thermodynamisch gesteuerter Reaktionen wider.

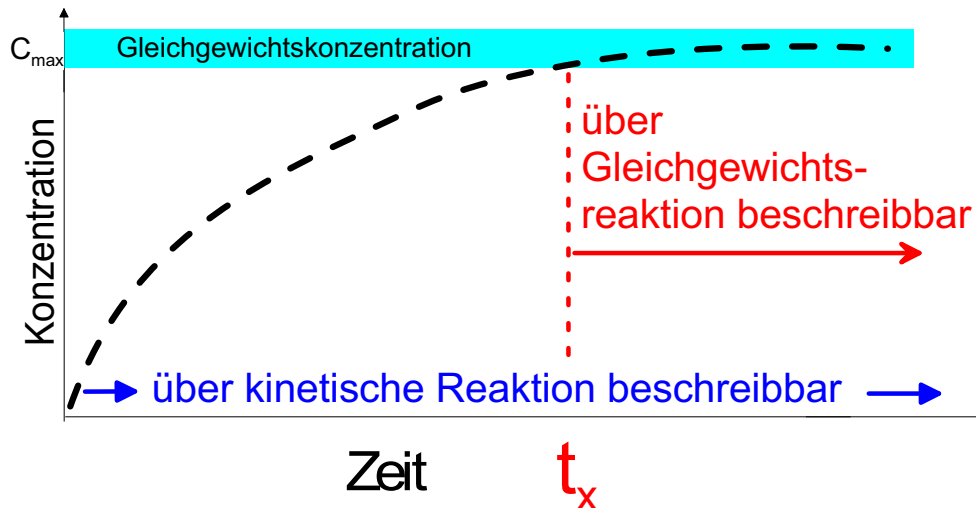


Abb. C.1: Kinetische Reaktion und Gleichgewichtseinstellung

Tab. C.2: Thermodynamisch kontrollierte und kinetische Reaktionen in Grubenwässern nach MORIN & HUTT (1997)

kinetische Gleichgewichtsreaktionen	thermodynamische Reaktionen
Konzentration in der Lösung ändert sich mit der Zeit bis zum Gleichgewicht	Konzentration in der Lösung stellt sich schnell ein und ändert sich nicht mit der Zeit
Konzentration kann von dem Mengenverhältnis Wasser zu Mineral abhängen	Konzentration oft unabhängig von dem Mengenverhältnis Wasser zu Mineral
Thermodynamisches Gleichgewicht wird erreicht, wenn der Kontakt Wasser-Mineral lange genug besteht	Wenn die Lösung in Kontakt mit anderen Mineralien kommt, stellen sich sofort neue Gleichgewichte ein
$C = f(t, r, A/V, \log K_G)$	$C = f(\log K_G)$
C Konzentration t Zeit r Reaktionsrate A/V Verhältnis Oberfläche zu Wasservolumen K_G Gleichgewichtskonstante	

Die Vorhersage der chemischen Kinetik ist in natürlichen Systemen oft nur sehr eingeschränkt möglich. Praktikabel ist jedoch die Bestimmung der Reaktionsraten im Labor - mit den entsprechenden Problemen des Upscalings - oder auch im Aquifer durch inverse geochemische Modellierung. Dabei kann über die Kombination von Massenbilanzierung und Verweilzeit des Grundwassers eine generelle Aussage über die Lösungsraten von Mineralen erfolgen (PLUMMER & BACK 1980).

C.5 Massenbilanzmodelle

Berücksichtigt man zwei Wässer A und B, die auf einem Fließpfad liegen, so wird die Veränderung des chemischen Inventars von A nach B durch Lösungs- und Fällungsreaktionen in einem definierten Set von Mineralphasen verursacht. Nach PLUMMER & BACK (1980) und PARKHURST et al. (1982) gilt:

$$\Delta(i^{total}) = \sum_{p=1}^P b_{p,i} * \alpha_P \quad (C.5)$$

mit:

$\Delta(i^{total})$	Veränderung in der molaren Konzentration des Elements
$b_{p,i}$	Stöchiometrischer Koeffizient des Elements i in der Phase p
α_P	Massentransfer der Phase p (mol/kg)
P	Anzahl der Phasen

Wenn das Problem durch Mischung erweitert wird, ergibt sich

$$\Delta(i^{total}) = \alpha_{init_1}(i^{total}_{init_1}) + \alpha_{init_2}(i^{total}_{init_2}) + \dots + \sum_{p=1}^P b_{p,i} * \alpha_P \quad (C.6)$$

Wobei α_{init_x} den Mischungsanteil der initialen Wässer bezeichnet, $(i^{total}_{init_1})$ ist die Konzentration des Elements i in den initialen Wässern. Da die Summe der Mischungsanteile 1 ergibt, wird die ergänzende Gleichung

$$1.0 = \alpha_{init_1} + \alpha_{init_2} + \dots + \alpha_{init_n} \quad (C.7)$$

möglich. Treten Redoxreaktionen auf, so ist auf die Massenerhaltung bzgl. der Elektronen zu achten. Es ergibt sich somit eine weitere Gleichung für die Redoxmassenbilanz der Form

$$\Delta RS = \sum_{p=1}^P u_p \alpha_p \quad (C.8)$$

wobei ΔRS die Veränderung des Redoxzustandes und u_p die Valenz der Festphasen beschreibt.

Das Modell löst damit ein lineares Gleichungssystem mit P Phasen und I Gleichungen, eine für jedes Element, sowie eine weitere für den Redoxzustand (PLUMMER et al. 1994).

D. GENESE, GEOCHEMIE UND EINTEILUNG VON GRUBENWÄSSERN

Grubenwasser ist unter oder über Tage auftretendes, durch die Einwirkung des Bergbaus in der Regel deutlich höher konzentriertes Wasser. In der englischsprachigen Literatur ist eine größere Anzahl an Begriffen vorhanden. Hier wird von *mine-drainage*, *mine-water* oder *minesite-drainage* gesprochen. Eine besondere Bedeutung kommt dem sauren Grubenwasser (*acid-mine-drainage* AMD und *acid-rock-drainage* ARD) zu.

Neben dem sauren Grubenwasser wird auch in *neutral* oder *alkaline mine-drainage* unterschieden. Im wesentlichen bezeichnet „mine-drainage“ jede Art von Wasser, das nach dem Kontakt mit bergbaulichem Material an irgendeiner Stelle austritt, sei es ins Grundwasser, an einem Stollen oder an der Basis einer Halde (MORIN & HUTT 1997).

D.1 Geochemische Grundlagen der Entstehung von Grubenwässern

Die chemische Zusammensetzung von Grubenwässern weist sehr große Unterschiede auf. Die pH-Werte können von pH -3 bis +12 variieren, die Gesamtkonzentrationen an gelösten Inhaltsstoffen können mehr als 100 g/l erreichen (MORIN & HUTT 1997).

Die Zusammensetzung dieser Wässer wird im wesentlichen durch die folgenden Faktoren bestimmt:

- Geochemische und mineralogische Zusammensetzung der Lagerstätte
→ sulfidisch, nichtsulfidisch, Gangarten bzw. Nebengestein
- Ausmaß der Reaktionen (Fällung, Lösung, Sorption)
→ Freisetzung der Reaktionsprodukte
- Exposition von frischen Mineraloberflächen zur Atmosphäre
→ Durchlüftung
- Klimatische und hydrologische Verhältnisse
→ Abtransport der Reaktionsprodukte
- Intensität der bergbaulichen Aktivität
→ Schaffung neuer Oberflächen und Durchlüftung

Die komplexe Chemie der Grubenwässer kann sich weiter verändern, wenn das Wasser im Laufe des Fließweges mit neuen Mineralen in Wechselwirkung tritt und parallel z.T. kinetisch gesteuerte Reaktionen zur Gleichgewichtseinstellung ablaufen. Die Lösung von

Sulfiden oder Al-Silikaten ist i.d.R. ein langsamer kinetischer Prozess, im Gegensatz zur Lösung von Kalziumkarbonat oder Gips, die relativ schnell erfolgt und mit der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden kann.

In Erzlagerstätten spielen oft die Sulfide des Eisens, des Bleis, und des Zinks oder auch andere Kupfer-, Nickel-, Arsen- und Kobaltsulfide eine große Rolle als primäre Erzminerale. Die Verwitterung dieser Sulfide erfolgt im Rahmen von Redoxreaktionen unter Anwesenheit von Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff, Nitrat oder Eisen- oder Manganoxiden. Dabei werden unterschiedliche Mengen an Säure (Protonen) freigesetzt. Tabelle D.1 zeigt einige wesentliche Reaktionen, die nach MORIN & HUTT (1997), GARRELS & MCKENZIE (1967), ALPERS & BLOWES (1994), KRAUSKOPF & BIRD (1995) und HOUBEN (2000) zusammengestellt wurden.

Tab. D.1: Sulfidoxidationsreaktionen und Säureproduktion einiger Erzminerale

Mineral	Reaktion	Mol H ⁺
Pyrit	$\text{FeS}_2 + 3.75\text{O}_2 + 3.5\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	4
	$\text{FeS}_2 + 9\text{NO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{SO}_4^{2-} + 1\text{H}^+ + 5\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 4.5\text{N}_2$	1
	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	16
Galenit und Monosulfide wie Sphalerit und Covellit	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_{4(s)}$	0
	$\text{PbS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4 + 8\text{H}^+$	8
	$\text{PbS} + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{HCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2
	$\text{MS} + 2\text{O}_2 = \text{M}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \quad [\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}]$	0
	$\text{MS} + 8\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{M}^{2+} + 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \quad [\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}]$	8
Chalcopyrit	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	0
	$\text{CuFeS}_2 + 16\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{2+} + 17\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4 + 16\text{H}^+$	16
Arsenopyrite	$\text{FeAsS} + 13\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 14\text{Fe}^{2+} + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 15\text{H}^+$	15
	$\text{FeAsS} + 3.5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	2

Aus den Reaktionsgleichungen wird ersichtlich, daß meistens eine Absenkung des pH-Werts erfolgt. Besonders der Pyrit, über dessen Geochemie eine Vielzahl von Arbeiten vorliegen, hat ein sehr hohes Säurebildungspotential (BERK VAN & WISOTZKY 1995; WISOTZKY 1995; MOSES et al. 1987; MCKIBBEN & BARNES 1986; NORDSTROM & SOUTHAM 1997; EVANGELOU 1995; NORDSTROM 1982; RITCHIE 1994).

Die Oxidation von Sulfiden durch Nitrat ist vor allem im Zusammenhang mit der landwirtschaftlichen Düngung bei der Bewertung reaktiver Stoffdepots in unvererzten Aquiferen relevant (HOUBEN 2000; MARTINY 2000; KÖLLE 1996, 1999).

D.2 Bildung von Sekundärmineralen

Einen sehr großen Einfluß auf die Grubenwasserchemie hat die Bildung von Sekundärmineralen. Die primären Minerale können im Grundwasser sehr unterschiedliche Sättigungen aufweisen, oft sind ihre Reaktionsraten zu Beginn einer neuen bergbaulichen Auffahrung

relativ groß und gehen dann auf eine geringe Rate zurück, die abhängig vom Baufortschritt über eine längere Zeit andauern kann. Die chemische Entwicklung des Grubenwassers läßt sich nach MORIN & HUTT (1997) in drei Stadien einteilen.

- **Stadium 1**

Zu Beginn werden die primären Erzminerale oxidiert. Die primäre Reaktionsrate (Rate 1) bestimmt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit. In der Folge kann es aufgrund der hohen Konzentrationen im Gruben- oder Sickerwasser zur Fällung von übersättigten Sekundärmineralen (Sulfate, Karbonate, Hydroxide) kommen. Tabelle D.2 gibt eine Übersicht der primären und sekundären Erzminerale in Mechernich.

Die zu dieser Zeit aus einem Stollen austretenden Wässer spiegeln beide Reaktionsmechanismen, die Oxidation und Lösung von Primärmineralen und die Fällung der Sekundärminerale wieder. Die daraus ableitbare integrale Reaktionsrate wird als Rate 2 bezeichnet. Dieses erste Stadium kann über Jahrzehnte anhalten. Die Akkumulation der Sekundärminerale innerhalb der Lagerstätte kann aus der Differenz der Rate 1 zur Rate 2 und der Zeit berechnet werden.

- **Stadium 2**

Das zweite Stadium ist erreicht, wenn die Lösung der Primärminerale zurückgeht, also deren Hauptmasse bereits umgesetzt ist oder die Lösungsraten aus anderen z.B. bergbaulichen Gründen zurückgehen. Zu diesem Zeitpunkt können die Sekundärminerale in Lösung gehen. In der Regel sind diese Prozesse eher thermodynamisch als kinetisch gesteuert. Die Rate 2 kann dadurch noch über einen gewissen Zeitraum relativ konstant bleiben.

- **Stadium 3**

Das dritte Stadium ist erreicht, wenn die Lagerstätte ausgebeutet ist oder nur noch relativ unreaktive Minerale zurückgeblieben sind. Beispiele hierfür sind Gesteine, die über lange erdgeschichtliche Perioden der Verwitterung ausgesetzt waren.

Ausnahmen von diesem Schema bilden Lagerstätten, in denen die Rate 1 nicht hoch genug ist, um die Fällung von Sekundärmineralen zu veranlassen, oder die Löslichkeit dieser Sekundärminerale sehr hoch ist. Hier gilt $\text{Rate 2} = \text{Rate 1}$ und es kommt nicht zu einer Akkumulation der Sekundärminerale im Bereich der Vererzung.

In Mechernich wird die Vererzung im betrachteten Bereich durch Galenit dominiert, der hier aufgrund des karbonatischen Milieus zu Cerussit verwittert. Sulfatische Sekundärminerale sind selten. Die Reaktionsrate, die über den Sulfataustrag bestimmt werden kann (Abschnitt 5.5), sollte daher annähernd der Rate 1 entsprechen.

D.3 Einteilung von Grubenwässern nach dem pH-Wert

Der pH-Wert der Wässer gibt bereits einen ersten Hinweis auf die Geochemie und die Prozesse der Sulfidoxidation und läßt erste Aussagen zum Transportverhalten von erzbürtigen Schwermetallen zu. Es kann eine Einteilung nach dem pH-Wert in vier Gruppen vorgenommen werden.

Tab. D.2: Primäre und sekundäre Erzminerale nach KEDDEINIS (1967)

Primärerzminerale	Sekundärminerale
Galenit (PbS)	Cerrusit (PbCO ₃)
Sphalerit (ZnS)	Smithsonit (ZnCO ₃)
Chalkopyrit (CuFeS ₂)	Malachit (Cu ₂ [(OH) ₂ -CO ₃])
Pyrit/Makasit (FeS ₂)	Azurit (Cu ₃ [OH-CO ₃])
Bravoit ((Ni,Co,Fe)S ₂)	Biberit (Co[SO ₄]*7H ₂ O)
Boulangerit (Pb ₅ SbS ₁₁)	Beudantit (PbFe ₃ (SO ₄ ,AsO ₄) ₂ (OH) ₆)
Bournit (PbCuSbS ₃)	Anglesit (PbSO ₄)
Tetraedrit (CuSbS _{3,25})	Pyromorphit (Pb ₅ [Cl-(PO ₄) ₂])
Tennantit (Cu ₃ AsS _{3,25})	Alunit (KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)
Linneit (Co ₃ S ₄)	Jarosit (KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)
Baryt (BaSO ₄)	Erythrin (Co ₃ [AsO ₄]*8H ₂ O)
	Fe-Oxide, Goethit, Lepidokrokit (FeOOH, Fe ₂ O ₃)
	Mn-Oxide wie Psilomelan,
	Pyrolusit, Birnessit, Todorokit
	((Ba,Mn,x,x,x) ₃ (O,OH) ₆ Mn ₈ O ₁₆)

x steht für Schwermetallkationen

- Gruppe 1: Saure Grubenwässer; pH < 6.0

Saure Grubenwässer sind die am besten erforschte Gruppe der Grubenwässer. Ihre niedrigen pH-Werte resultieren aus der Oxidation von Pyrit, Pyrrhotin oder Markasit. Neben Sauerstoff tritt bei der Verwitterung von Pyriten vor allem auch Fe(III) als Oxidationsmittel auf. Die Metallgehalte sind oft - aber nicht immer höher als in neutralen Wässern.

- Gruppe 2: Alkalische Grubenwässer; pH > 9 bis 10

Alkalische Wässer entstehen bei der Lösung von Oxiden, Hydroxiden und Silikaten wie Mg-reichen Olivinen oder Bruciten. Manchmal assoziiert mit Diamant-(Kimberlite-)Minen, Aschen des Kohlenabbaus, Bauxit-Minen und Schmelzofenschlacken. Der Anteil von einigen speziellen Metallen wie Aluminium kann hier erhöht sein.

- Gruppe 3: Neutrale Grubenwässer; 6.0 < pH < 9 bis 10

Sie resultieren aus einem Übergewicht an neutralisierenden Mineralen, so daß die freigesetzte Azidität oder Alkalität verbraucht wird und metallführende Sekundärminerale ausfallen. Die Wässer können mit der Zeit sauer oder alkalisch werden abhängig von der Mineralverbreitung und den entsprechenden Reaktionsraten.

- Gruppe 4: Wässer mit variablen pH-Werten

Der pH-Wert ist hier keine bestimmende Größe, obwohl er die Konzentrationen in den Wässern beeinflussen kann. Beispiele sind nichtmetallische Lagerstätten wie Kali-Lagerstätten, Lagerstätten der Halite, Borate oder anderer Evaporite, Bentonite, Kaolinite.

E. GRUNDLAGEN DER ISOTOPEN- UND SPURENGASMETHODEN

E.1 Deuterium und Sauerstoff-18

Das Wassermolekül besteht aus einer Kombination von verschiedenen Isotopen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs. Die beiden leichtesten Varietäten ^1H und ^{16}O überwiegen die Anteile der anderen Isotopen bei weitem (Tab. E.1).

Tab. E.1: Anteile der Isotope des Wasserstoffes und Sauerstoffes im Wasser

^1H	0.99985	^{16}O	0.99757
^2H	0.00015	^{17}O	0.00038
^3H	10^{-18}	^{18}O	0.00205

Deuterium (^2H) und Sauerstoff-18 (^{18}O) gehören zu den stabilen Isotopen. Da sie ein Teil des Wassers selbst sind, unterliegen sie keiner Adsorption oder Degradation und eignen sich sehr gut zur Beschreibung von Umweltmilieus, klimatischen Veränderungen und Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen, aber auch zur Datierung und für Mischungsrechnungen (SAVIN 1980; GAT 1980; BUCHARDT & FRITZ 1980; SHANLEY et al. 1998; DAWSON & EHLENGER 1998; STICHLER et al. 1986). Die physikalischen Grundlagen, die Methodik und die praktische Anwendung der stabilen Isotope des Wassers sind ausführlich in MOSER & RAUERT (1980) erläutert.

Die isotopische Zusammensetzung des Wassers wird im Vergleich zur Isotopensignatur eines definierten mittleren Meerwassers ausgedrückt. Der Standard für $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ ist der sogenannte **Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)**. Die Meßwerte für Deuterium und Sauerstoff-18 werden als δ -Wert auf diesen Standard bezogen. Es gilt:

$$\delta x = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{‰}) \quad (\text{E.1})$$

mit

R_{Probe}	Verhältnis der Konzentrationen $\frac{x}{y}$ der Isotope in der Probe
R_{Standard}	Verhältnis der Konzentrationen der Isotope $\frac{x}{y}$ im Standard
x	^{18}O , ^2H , ^{13}C ...
y	^{16}O , ^1H , ^{12}C ...

Durch verschiedene chemische oder physikalische Prozesse wie Verdunstung und Kondensation kann eine Veränderung der Isotopenverhältnisse durch die Aufteilung der Isotope

auf verschiedene Reservoirs bzw. verschiedene aquatische, gasförmige oder feste Spezies erfolgen (sog. Fraktionierung). Die Isotopenfraktionierung führt zu einer Anreicherung der leichten bzw. der schwereren Isotope in den verschiedenen Bereichen. Sie ist eine Funktion der Massenunterschiede und kann durch eine sogenannte Rayleigh-Gleichung beschrieben werden (KENDALL & CALDWELL 1998). Es gilt:

$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (\text{E.2})$$

mit

R_0	initiales Isotopenverhältnis
R	Isotopenverhältnis nach der Fraktionierung
f	Verhältnis initiale zu aktuelle Konzentration
α	Fraktionierungsfaktor

Als Beispiel für eine Fraktionierung kann die Veränderung der Gehalte der stabilen Isotope im Niederschlag dienen. Hier nimmt der Anteil der leichteren Isotope mit größerem Abstand zum Meer zu, gleiches gilt bei höheren Geländehöhen im Vergleich zu niedrigeren Höhen.

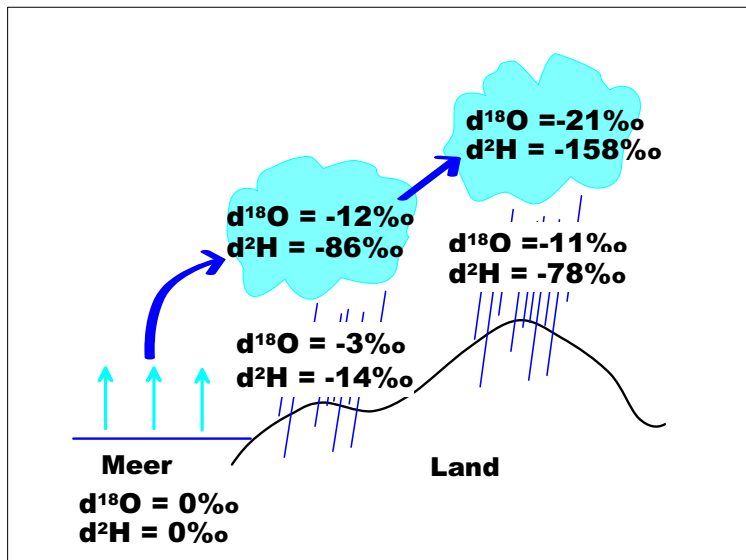


Abb. E.1: Fraktionierungsvorgänge bei Verdunstung und Kondensation

Eine Zunahme der leichten Isotope erfolgt auch bei niedrigeren Temperaturen oder größerer Niederschlagsintensität und ist damit auch breitenabhängig (MAZOR 1997). Die jahreszeitlichen Temperatur- und/oder Niederschlagsschwankungen führen ebenfalls zu einer Variation der Isotopenverhältnisse, die bei Deuterium im Extremfall¹ bei mehr

¹ Antarktis, Halley Bay

als ± 100 ‰ liegen können (IAEA 1992). Das mögliche Ausmaß der Fraktionierung bei einigen wesentlichen Prozessen ist in Tabelle E.2 aufgeführt.

Die Amplitude der jahreszeitlichen Schwankungen wird im Untergrund beim Versickerungsvorgang und im Grundwasser durch Dispersionsvorgänge gedämpft. Dabei kann die mittlere Verweilzeit (MVZ) aus den Isotopensignaturen ($\delta^{18}O_N(t)$, $\delta^{18}O_{GW}(t)$) und den Amplituden (A, B) bzw. der Dämpfung C abgeleitet werden. Es gilt nach Clark & Fritz (1997):

für Niederschläge:

$$\delta_N^{18}O(t) = A * \sin 2\pi t \quad (\text{E.3})$$

im Grundwasser:

$$\delta_{GW}^{18}O(t) = B * \sin(2\pi t + \alpha) \quad (\text{mit } C = B/A) \quad (\text{E.4})$$

$$MVZ = \frac{0.5\pi(1 - C)^{0.5}}{C} \quad (\text{E.5})$$

oder

$$MVZ = \frac{\tan \alpha}{2\pi} \quad (\text{E.6})$$

Die großräumigen, überregional wirksamen Faktoren wie die Nähe zum Meer oder die klimatisch-geographischen Verhältnisse erlauben durch die Kombination der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers eine Interpretation seiner Herkunft bzw. eine Abschätzung des zum Zeitpunkt der Infiltration herrschenden Klimas. Daher kann altes, pleistozänes Wasser von jungem Wasser unterschieden werden. Ebenso kann Grundwasser, das aus einem topographisch höher gelegenen Einzugsgebiet stammt, von Wässern aus tiefer liegenden Gebieten unterschieden werden.

Die mittlere Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) bei der Infiltration läßt sich nach Gl. E.7 abschätzen (CLARK & FRITZ 1997).

$$\delta^{18}O = (0.34 \pm 0.03) * T_C - 11.99 \text{ ‰} \quad (\text{E.7})$$

Neben den umwelthydrologischen Fragestellungen werden stabile Isotope zunehmend auch in der Lebensmittelchemie zum Herkunftsnachweis eingesetzt.

Zur Darstellung und Interpretation werden die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in einem Diagramm (CRAIG 1961) aufgetragen und mit der meteorischen Niederschlagsgerade (meteoric-waterline; MWL) verglichen. Die meteorische Wasserlinie entspricht einer Ausgleichsgerade durch die Isotopenwerte im Niederschlag einer bestimmten Region.

Es gilt nach CRAIG (1961):

$$\delta^2H = 8 * \delta^{18}O + 10 \text{ ‰} \quad (\text{E.8})$$

ROZANSKI et al. (1993) geben eine auf neueren Werten basierende Gleichung an:

$$\delta^2H = 8.13 * \delta^{18}O + 10.8 \text{ ‰} \quad (\text{E.9})$$

Für Mitteleuropa kann nach DANSGAARD (1964) auch

$$\delta^2H = 8.1(\pm 1) * \delta^{18}O + 11(\pm 1) \text{ ‰} \quad (\text{E.10})$$

angesetzt werden.

Als **Deuterium-Exzeß** bezeichnet man die Verschiebung des Deuterium-Achsenabschnitts auf dem Diagramm nach Craig. Er ist definiert für eine Steigung von 8.0. Damit läßt sich die Abweichung eines Meßwertes vom Erwartungswert der meteorischen Wasserlinie ausdrücken. Es gilt:

$$d = \delta^2H - 8 * \delta^{18}O \text{ ‰} \quad (\text{E.11})$$

Tab. E.2: Werte der Fraktionierung der stabilen Isotope des Wassers

Fraktionierungsprozess		Deuterium	Sauerstoff-18	Quelle
	pro	‰	‰	
Temperatur-Effekt	°C	± 2.8 bis 5.6	± 0.5 bis ±	(1), (4)
Mengen-Effekt	100 mm N	-	± 1.6 bis ± 2.2	(1)
Kontinental-Effekt	100 km	± 5 bis 15	± 0.25 bis ± 0.5	(4), (5)
Höhen-Effekt	100 m	± 1 bis ± 4	± 0.2 bis ± 0.5	(3), (4)

(1) DANSGAARD (1964) (2) SCHOCH-FISCHER et al.(1983) (3) SIEGENTHALER et al. (1983)

(4) CLARK & FRITZ (1997) (5) MAZOR (1997)

E.2 Kohlenstoffisotopie (^{13}C)

Einen Überblick über die Kohlenstoffisotopenverhältnisse im Gestein und Grundwasser und ihre Interpretationsmöglichkeiten geben CLARK & FRITZ (1997), VOGEL (1993), DEINES et al. (1974) und EICHINGER (1981). Zur Berechnung der ^{14}C -Anfangsgehalte für die Datierung sind VOGEL (1970), PEARSON & HANSHAW (1970), MALOSZEWSKI & ZUBER (1991), FONTES & GARNIER (1979) sowie ebenfalls CLARK & FRITZ (1997) zu nennen.

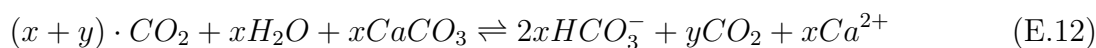
Die ^{13}C -Isotopensignatur im Grundwasser wird u.a. durch die folgenden Randbedingungen gesteuert:

- ^{13}C -Gehalt in der Bodenluft (Boden- CO_2)
- ^{13}C -Gehalt in den Karbonaten der Aquifermatrix (Fällung/Lösung)
- Oxidation von organischem Material

- Isotopenaustauschprozesse zwischen Gestein und gelöstem Karbonat
- Fraktionierung zwischen den Karbonatspezies

Das Niederschlagswasser weist i.d.R. relativ geringe Karbonatgehalte auf. Bei der Durchsickerung der Bodenzone nimmt das Wasser biogenes CO_2 mit sehr leichter Isotopensignatur aus der Bodenluft auf. Durch zunehmende Lösung von karbonatischem Material aus der Porenmatrix verändert sich dann der ^{13}C -Gehalt des Grundwassers auf dem weiteren Fließweg bis zum Erreichen des Gleichgewichtes zu schwereren Isotopensignaturen. Das Karbonat (DIC) des Grundwassers stammt dabei i.d.R. aus dem $\text{CO}_{2\text{aq}}$ und dem Gesteinskarbonat.

Es gilt:



wobei

x die Konzentration des im Hydrogenkarbonat gebundenen CO_2 und Karbonat und

y das im Wasser gelöste freie CO_2 ('freie Kohlensäure') darstellt.

Die Kohlenstoffisotopie wird, analog zu den stabilen Isotopen des Wassers, in δ -Notierung angegeben (Gl. E.1). Als Referenzstandard (PDB) wird die Isotopie eines Belemniten der kretazischen PeeDee-Formation (South Carolina) verwendet.

Berechnung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts einer Grundwasserprobe

Die Berechnung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts eines Wassers erfolgt unter der Annahme des Übergangs aus dem offenen System des Bodens in das gegenüber Gasaustausch geschlossene System Grundwasser. Im Boden besteht die Möglichkeit der Aufnahme von Karbonat (CO_2) aus der Bodenluft, die eine permanente starke Quelle darstellt. Im Grundwasser ist das System abgeschlossen, der Karbonatgehalt und die Isotopensignatur des DIC kann im Normalfall nur noch über die Lösung von Gesteinskarbonat oder die Oxidation von organischem Material sowie durch Isotopenaustausch mit Gesteinskarbonat verändert werden².

Im offenen System ergibt sich der ^{13}C -Gehalt des Wassers prinzipiell aus dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Bodenluft unter Berücksichtigung der Isotopenfraktionierungsprozesse zwischen CO_2 -Gas ($\text{CO}_{2,g}$) und aquatischem CO_2 ($\text{CO}_{2,aq}$) sowie aus der Karbonatlösung. Die Isotopensignatur des DIC wird aber hauptsächlich vom Bodengas ($\delta\text{CO}_{2,g}$) dominiert.

Die Karbonatspeziesverteilung eines hypothetischen Neubildungswassers läßt sich nach den Gleichungen E.13 und E.14 berechnen. Es gilt für die Konzentration an gelöstem CO_2 und Hydrogenkarbonat bei 10 °C nach APPELO & POSTMA (1993)

$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-1.27} \quad (\text{E.13})$$

² Unter bestimmten Umständen ist auch ein (gasförmiger) Kohlenstoffzutrag aus Kohlelagern oder an vulkanisch/magmatischen Zonen oder ein Einfluß von oxidiertem Methan möglich

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.46} \quad (E.14)$$

Für die Fraktionierung gilt nach MOOK (1980):

$$\epsilon_{(g/aq)} = [\delta CO_{2,g} - \delta CO_{2,aq}] = -373/T_K + 0.19 \text{ ‰} \quad (E.15)$$

$$\epsilon_{(G/HCO_3)} = [\delta CO_{2,G} - \delta CO_{2,HCO_3}] = -4237/T_K + 15.1 \text{ ‰} \quad (E.16)$$

$$\epsilon_{(g/HCO_3)} = [\delta CO_{2,g} - \delta CO_{2,HCO_3}] = -9483/T_K + 23.89 \text{ ‰} \quad (E.17)$$

mit

$\epsilon \dots$	isotopische Anreicherungs-faktoren (Trennfaktoren)
$\delta CO_{2,g}$	^{13}C -Isotopensignatur des Bodengases
$\delta CO_{2,HCO_3}$	^{13}C -Isotopensignatur des HCO_3
$\delta CO_{2,G}$	^{13}C -Isotopensignatur des Gesteinskarbonats

Bei einem CO_2 -Partialdruck von 10^{-2} im Boden ergibt sich im Neubildungswasser eine Hydrogenkarbonatkonzentration von 0.014 mmol/l und ein Gehalt an freiem CO_2 von 0.54 mmol/l bei einem pH-Wert von rd. 4.9. Daraus läßt sich nach Gleichung E.18 (EICHINGER 1981) ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für den DIC des Grundwassers von rd. -24 ‰ berechnen.

$$\delta^{13}C_{GW} = \frac{1}{DIC} \cdot [(CO_{2,aq} \cdot (\delta CO_{2,g} - \epsilon_{(g/aq)}) + (HCO_3^-) \cdot (\delta CO_{2,g} - \epsilon_{(g/HCO_3)})] \quad (E.18)$$

Im geschlossenen System spielt dagegen das ^{13}C aus dem gelösten Gestein die wesentliche Rolle bei der Veränderung der ^{13}C -Isotopensignatur des Grundwassers ($\delta^{13}C_{GW}$). Die Isotopensignatur des Grundwassers kann nach CLARK & FRITZ (1997) folgendermaßen berechnet werden:

$$\delta^{13}C_{GW} = \frac{((DIC_{rech} * \delta^{13}C_{rech}) + ((Ca + Mg) * \delta^{13}C_G))}{DIC_{rech} + Ca + Mg} \quad (E.19)$$

EICHINGER (1981) gibt dafür folgende Gleichung an:

$$\delta^{13}C_{GW} = \frac{1}{DIC} \cdot [(CO_{2,aq} \cdot (\delta CO_{2,g} - \epsilon_{(g/aq)}) + 0.5 \cdot (HCO_3^-) \cdot (\delta CO_{2,g} - \epsilon_{(g/aq)} + \delta^{13}C_G)] \quad (E.20)$$

mit

$\delta^{13}C_{rech}$	^{13}C -Isotopensignatur des initialen DIC (Recharge-DIC)
DIC_{rech}	molare Konzentration des Recharge-DIC
Ca, Mg	molare Kalzium- bzw. Magnesiumkonzentration
$\delta^{13}C_G$	^{13}C -Isotopensignatur des Gesteins
$\delta^{13}C_{GW}$	^{13}C -Isotopensignatur des DIC des Grundwassers
HCO_3^- , $\text{CO}_{2,aq}$	molare Konzentration des Hydrogenkarbonats und des aquatischen CO_2

Aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten eines Wassers kann umgekehrt bei Kenntnis der Menge an freiem CO_2 , der Temperatur und der ^{13}C -Isotopie des Bodengases auf die Isotopie des Gesteins rückgerechnet werden.

Veränderungen der Kohlenstoffisotopensignatur können auch durch Isotopenaustausch mit der Aquifermatrix und durch die Beteiligung von Gasen wie Methan oder durch die Oxidation von organischem Material im Aquifer erfolgen. Vor allem bei der Beteiligung von oxidiertem Methan erreichen die $\delta^{13}\text{C}$ -DIC-Signatur sehr niedrige Werte.

E.3 Schwefelisotopie (^{34}S)

Die in der Natur auftretenden Schwefelverbindungen bestehen hauptsächlich aus vier stabilen Isotopen mit Massenzahlen von 32 bis 36³. HOEFS (1980) gibt die folgenden prozentualen Anteile an:

- ^{32}S 95.02 %
- ^{33}S 0.75 %
- ^{34}S 4.21 %
- ^{36}S 0.02 %

Bei der Untersuchung der Isotopensignaturen des Schwefels werden im wesentlichen die beiden häufigsten Spezies ^{34}S und ^{32}S bestimmt. Die Isotopenverhältnisse werden ebenfalls in δ -Notierung als Abweichung gegen einen Standard angegeben. Es gilt:

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{‰}) \quad (\text{E.21})$$

mit

R_{Probe} bzw. R_{Standard} : Isotopenverhältnissen $\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}$ der Probe bzw. des Standards.

Als Standard wird das $\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}$ -Verhältnis des Troilits (FeS) des Eisenmeteoriten im Cañon Diablo (CDT) verwendet.

Die Bestimmung der Isotopensignaturen des Schwefels kann am gelösten Sulfat, an aquatischen Sulfidspezies wie H_2S bzw. HS^- , an intermediären Schwefelspezies (HERCH 1997) und an Festphasen wie Sulfiderzen oder Gips durchgeführt werden (KROUSE & GRINENKO 1991; KROUSE 1980; PEARSON & RIGHTMIRE 1980; NIELSEN 1979). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Schwefelisotopie des aquatischen Sulfats ($\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$) bestimmt.

³ Das künstliche radioaktive Isotop ^{35}S findet als Tracer Verwendung (Halbwertszeit 87.4 d.

Als geogene Quellen des Schwefels im Grundwasser treten evaporitische Gesteine (Gips, Anhydrit), Sulfide und in geringerem Umfang organisches Material auf. Neben den geogenen Schwefelquellen spielt auch der Eintrag von Sulfat über die Atmosphäre (Niederschlag, trockene Deposition) und die landwirtschaftliche Düngung eine Rolle.

Das Sulfat kann bei Anwesenheit von organischem Kohlenstoff durch schwefelreduzierende Mikroorganismen zu Sulfid reduziert werden. Dabei tritt eine starke Fraktionierung der Isotopen auf (FRITZ et al. 1989). Der Anreicherungsfaktor $\epsilon_{H_2S-SO_4}$ kann bis zu -60 ‰ betragen (KROUSE et al. 1970).

Berücksichtigt man die unterschiedliche Isotopie des Ausgangsmaterials und die möglichen Fraktionierungsvorgänge, so kann der Wertebereich des $\delta^{34}S-SO_4$ zwischen -40 und +40 ‰ liegen.

Auflösung von sulfatischen Gesteinen

Die Auflösung von Gips, Anhydrit oder anderen sulfatischen Mineralen führt zu einer starken Erhöhung der Sulfatkonzentration im Grundwasser. Die Isotopensignatur des aquatischen Sulfats entspricht dabei der des gelösten Minerals. Es treten keine wesentlichen Fraktionierungsvorgänge auf (CLARK & FRITZ 1997). Da für die meisten evaporitischen Serien der Erdgeschichte die Schwefelisotopie und auch die Sauerstoffisotopie des Sulfats bekannt ist, läßt sich, wenn man Reduktionsprozesse ausschließen kann, direkt auf die Sulfatquelle rückschließen (CLAYPOOL et al. 1980).

Oxidation sulfidischer Minerale

Das Grundwasser im Bereich von sulfidischen Vererzungen weist oft ebenfalls erhöhte Sulfatkonzentrationen auf, die aus der Oxidation der Erze resultieren. Die Oxidation von Sulfiden führt in der Regel nur zu geringfügigeren Fraktionierungsprozessen (CLARK & FRITZ 1997; TAYLOR et al. 1984; TORAN & HARRIS 1989), deshalb kann Sulfat, das aus der Oxidation von Sulfiderzen entstanden ist, ebenfalls anhand der Isotopensignatur erkannt werden.

Die Verteilung und isotopische Zusammensetzung intermediärer Schwefelspezies wie Thio-sulfat oder Sulfit, die bei der Sulfidverwitterung auftreten, aber auch in höher temperierten Lösungen nachgewiesen werden konnten, die damit verbundenen Fraktionierungen und Isotopenaustauschphänomene werden von BOULÈGUE (1978), HERCH (1997), GOLDHABER (1983) und MOSES et al. (1987) diskutiert.

In Tabelle E.3 sind einige aus Laboruntersuchungen abgeleitete Anreicherungsfaktoren für Oxidationsprozesse aus TORAN & HARRIS (1989) aufgeführt.

Aus Feldbeobachtungen sind Fraktionierungsfaktoren zwischen -11.1 und +2.0 bekannt (TORAN & HARRIS 1989). TORAN (1987) gibt eine durchschnittliche Fraktionierung von -3.8 ‰ zwischen 21 Grubenwässern und über 250 Proben von Sulfidmineralen an. STREBEL et al. (1990) wies bei Untersuchungen im Fuhrberger Feld nach, daß dort keine wesentliche Fraktionierung bei der Oxidation von Sulfidschwefel durch Nitrat erfolgt. Weitere grundlegende Untersuchungen führten LLOYD (1968) und KROUSE (1980) durch.

Tab. E.3: Anreicherungsfaktoren bei Oxidationsprozessen

Autor	Fraktionierung (‰)
KAPLAN & RITTENBERG (1964)	-15
LEWIS & KROUSE (1969)	-2.6
TORAN & HARRIS (1989)	-2 bis -5.5
CHAMBERS & TRUDINGER (1978)	-4.7
FRY et al. (1988)	-5.2
TAYLOR et al. (1984)	0.0
FRY et al. (1986)	0.0 bis + 2.0
MITZUTANI & RAFTER (1969)	0.0
NAKAI & JENSEN (1964)	0.0

Um die Genese des aus der Sulfidoxidation resultierenden Sulfats zu bestimmen, lassen sich neben der Schwefelisotopie auch die Sauerstoffisotopensignaturen des Sulfats nutzen (TORAN & HARRIS 1989; CLARK & FRITZ 1997; STEMPVOORT VAN & KROUSE 1994; EVERDINGEN VAN & KROUSE 1985; TAYLOR & WHEELER 1994). Die ^{18}O -Isotopensignatur des Sulfats wird wie die des Wassermoleküls in δ -Notierung gegen den VSMOW-Standard angegeben. Sie kann Anhaltspunkte für den dominanten chemischen Prozess der Sulfatbildung liefern. Für die Oxidation von Sulfiden stehen zwei mögliche Sauerstoffquellen zur Verfügung.

- Sauerstoff der Atmosphäre
- Sauerstoff des Wassermoleküls

Die isotopische Zusammensetzung des Sauerstoffs im Sulfat wird somit durch die Isotopie des Wassers ($\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$) und des atmosphärischen Sauerstoffes ($\delta^{18}\text{O}\text{-O}_2$), deren prozentuale Anteile am Sulfatsauerstoff und durch mögliche Fraktionierungseffekte bestimmt. Der Anteil des Sauerstoffs, der aus dem Wasser stammt kann bei der Sulfidoxidation zwischen 50 und 100 % betragen. In Anlehnung an EVERDINGEN VAN & KROUSE (1985) geben CLARK & FRITZ (1997) folgende Gleichung an:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = f_{\text{H}_2\text{O}} * (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}) + 0.825 * f_{\text{O}_2} * (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-O}_2}) + 0.125 * (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}) \quad (\text{E.22})$$

mit:

$$\begin{aligned} f_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{Anteil des grundwasserbürtigen Sauerstoffs} \\ f_{\text{O}_2} &= \text{Anteil des atmosphärischen Sauerstoffs} \\ \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-O}_2} &= \text{Anreicherungsfaktor zwischen Sulfat und atmosphärischem Sauerstoff} \\ \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}} &= \text{Anreicherungsfaktor zwischen Sulfat und Wasser} \end{aligned}$$

Nach Gl. E.22 kann der jeweilige Sauerstoffanteil aus der Atmosphäre bzw. dem Wasser berechnet werden. Die Isotopensignatur des atmosphärischen Sauerstoffs liegt zwischen +23 und +24 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ und die mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Grundwassers liegt in Mechernich bei ca. -8.64 ‰. Isotopenaustauschprozesse zwischen dem Wasser und dem gelösten Sulfat können Veränderungen bewirken, werden aber erst bei sehr langen GwVerweilzeiten und hohen Temperaturen und/oder niedrigen pH-Werten bedeutsam.

Mikrobielle Reduktionsprozesse, bei denen das Sulfat in H_2S bzw. HS^- umgeformt wird, verändern neben der Isotopensignatur des Schwefels auch die Sauerstoffisotopensignatur des Restsulfats. Das leichte Sauerstoffisotop ^{16}O wird wie das leichte Schwefelisotop ^{32}S von sulfatreduzierenden Organismen bevorzugt. Somit kann im verbleibenden Restsulfat die Schwefelisotopensignatur und die Sauerstoffisotopensignatur zu schweren Werten verschoben sein.

E.4 Grundlagen der Altersbestimmung mit Tritium und FCKW

E.4.1 Tritium

Tritium ist das radioaktive Isotop des Wasserstoffs. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit $t_{0,5}$ von etwa 12.3 bis 12.4 Jahre (β -Zerfall zu ^3He). In der Literatur werden zur Halbwertszeit u.a. folgende Angaben gemacht:

Halbwertszeit in Jahren	Autoren
12.3287 ± 0.021917	LUCAS & UNTERWEGER (2000)
12.38	OLIVER et al. (1987)
12.43	UNTERWEGER et al. (1980)
12.32	KARLSRUHER NUKLIDKARTE (1981)

Die Maßeinheit für Tritium ist TU⁴. Tritium entsteht auf natürliche Weise vorwiegend in der Troposphäre durch Einwirkung von Neutronen aus kosmischer Strahlung auf Stickstoffatome.

Als Folge der Kernwaffentests von 1952 bis 1963 wurden zusätzlich sehr große Mengen Tritium in die Atmosphäre abgegeben. Die Tritiumkonzentration im Niederschlag stieg von etwa 6 TU in den 60er Jahren bis auf 5000 TU an (Bombenpeak)⁵.

Die Tritiumkonzentration liegt im Niederschlag in Mechernich für den Untersuchungszeitraum im Mittel bei 10 und 12 TU (Abb. E.2).

Die für die Datierung der Grundwässer in Mechernich als Input verwendete Ganglinie der Tritiumkonzentration (Abb. E.2) wurde aus den Mittelwerten der infiltrationsgewichteten

⁴ 1 TU = 1 Tritiumunit = 1 ^3H -Atom auf 10^{18} ^1H -Atome. Das entspricht einer Aktivität von 0.118 Bq/kg.

⁵ Die weltweiten Messungen werden im Global Network Isotopes in Precipitation (GNIP) der IAEA vorgehalten.

Tritiumgehalte der Sommer- und Winterhalbjahre der vier IAEA⁶-Meßstationen Koblenz, Emmerich und Liège (Lüttich) sowie mit Daten der Bundesanstalt für Gewässerkunde Koblenz erstellt.

Da für die Zeit von 1952 bis 1970 an den vier Stationen keine Meßwerte vorliegen, wurde eine auf mitteleuropäische Verhältnisse angepaßte Eintragsfunktion aus Messungen in Nordamerika (IAEA) verwendet⁷.

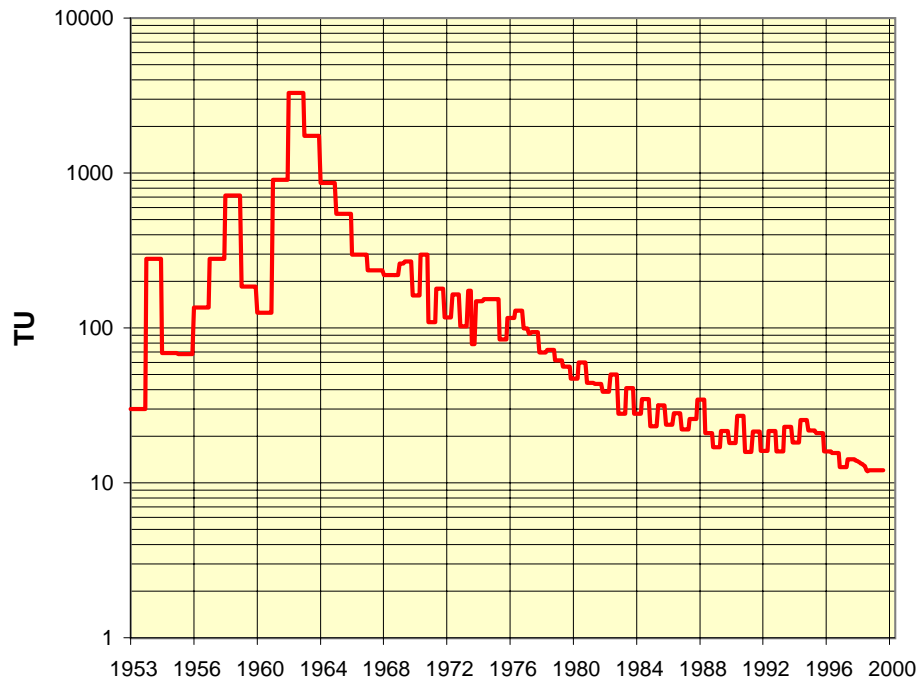


Abb. E.2: Tritiuminput für den Raum Mechernich

Grundwasser das vor 1952 infiltriert ist, wies den damaligen natürlichen Tritiumgehalt von rd. 6 TU auf. Seine Tritiumkonzentration liegt heute aufgrund des radioaktiven Zerfalls unter der Nachweisgrenze von etwa 0.5 TU, d.h. vor 1952 infiltrierte Wässer sind heute tritiumfrei.

Die Ganglinie zeigt seit Ende der atmosphärischen Kernwaffentests 1963 eine kontinuierliche Abnahme und nähert sich einer exponentiell abnehmenden Funktion an, die etwa dem radioaktiven Zerfall entspricht. Dies erschwert die eindeutige zeitliche Zuordnung einer Wasserprobe. Daneben ist durch den Verlauf der Tritiumganglinie bei der Interpretation von Grundwasseraltern eine Zweideutigkeit gegeben.

Aus Deponiekörpern wird Tritium freigesetzt⁸, so daß Deponiesickerwässer oft höhere Tritiumkonzentrationen aufweisen als Niederschlagswässer (CLARK & FRITZ 1997). Tritium

⁶ International Atomic Energy Agency; Wien

⁷ hier danke ich Herrn Heidinger von der Firma Hydroisotop

⁸ Quelle sind u. a. Lumineszenzfarbstoffe

kann deshalb einerseits zur Bestimmung der GwVerweilzeiten bzw. der Umsatzrate eines hydrogeologischen Systems dienen und andererseits als Anzeiger für eine Kontamination des Grundwassers genutzt werden.

E.4.2 Fluorchlorkohlenwasserstoffe: Methodische Grundlagen

FCKW sind halogenierte Verbindungen, die etwa seit Beginn der 30er Jahre weltweit produziert werden. Mit der Produktion von F12 wurde 1931 begonnen, F11 wurde ab 1936 in größerem Maß hergestellt. F113 kam erst im Laufe der Jahre nach 1950 zum Einsatz (Tab. E.4).

Tab. E.4: Kennwerte von halogenierten Spurenstoffen

		F12	F11	F113	SF6
Verbindung		Dichlordifluormethan	Trichlorfluormethan	1,1,2-Trichlor- 1,2,3-trifluorethan	Schwefelhexafluorid
chem. Formel		CF ₂ Cl ₂	CFCl ₃	C ₂ F ₃ Cl ₃	SF ₆
Verwendung als		Kühlmittel	Treibmittel	Lösemittel	Isoliergas
Verwendung ab		1931	1936	1950	1960
atm. Konzentration	pptv	550	280	80	5
atm. Lebenszeit	a	87	45	100	3200
Anstieg pro Jahr	%	-	-	-	6.9

Der technologische Vorteil der FCKW, der zu ihrer weltweiten Anwendung führte, lag in günstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften wie schwere Entflammbarkeit, geringe bzw. fehlende Explosivität, chemische Stabilität und billige Herstellung. Sie wurden daher insbesondere in der Klimagerätetechnik und in Kühlgeräten eingesetzt, aber auch als Treibgas für Sprays und Schaumstoffe, in Verpackungs- und Isoliermaterialien. Darüber hinaus fanden sie zunehmend Anwendung als Lösemittel und Entfetter in der Elektro- und Halbleiterindustrie (GAMLEN et al. 1986; MIDGLEY & FISHER 1993).

Die durchschnittliche Verweilzeit der FCKW in den verschiedenen Produkten variiert von 1 bis etwa 10 Jahren.

Die Lebenszeiten in der Atmosphäre betragen nach USGS-FS (1999) für die FCKW zwischen 45 und 100 Jahre (MORRIS et al. 1995; RAVISHANKARA et al. 1993). Die aktuelle Konzentration der FCKW in der Atmosphäre liegt zwischen 80 und 550 pptv⁹ (Tab. E.4, Abb. E.3). Die Nachweisgrenzen für FCKW im Grundwasser liegen im unteren Picomol-Bereich.

Ein weiterer zur Datierung nutzbarer Spurenstoff ist Schwefelhexafluorid (SF₆), das in elektrischen Hochspannungsschaltern verwendet wird.

Die Produktion von SF₆ ist nicht ausschließlich anthropogenen Ursprungs; denn es wurden auch erhöhte Konzentrationen an vulkanischen Riftzonen in Mexico und Idaho und in

⁹ parts per trillion volume

Wässern im Umfeld magmatischer Intrusionen festgestellt (BUSENBERG & PLUMMER 1997, 2000).

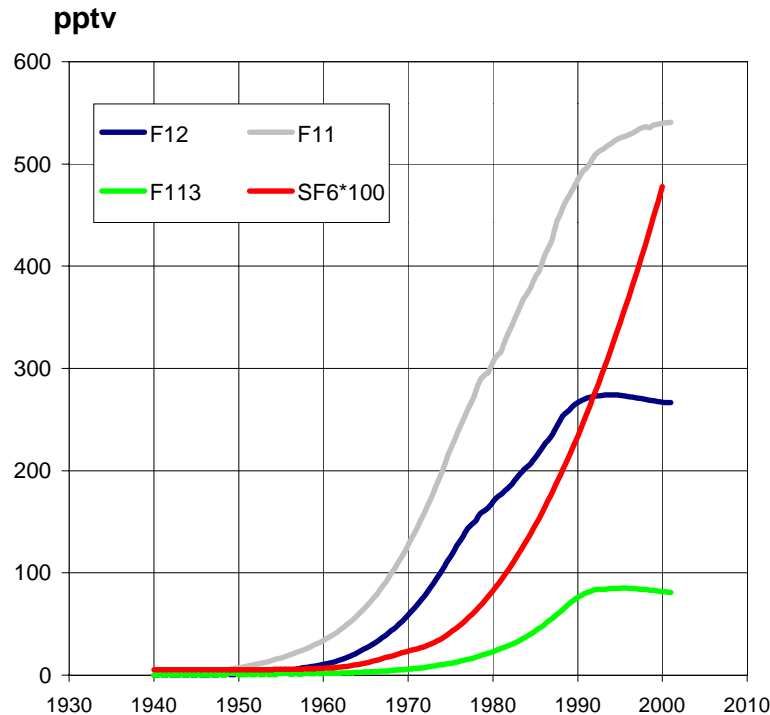


Abb. E.3: Atmosphärische Konzentration von FCKW und SF_6 nach NOAA 2001

Die Nachweisgrenze von SF_6 liegt im fmol-Bereich¹⁰ und damit noch etwas tiefer als die der anderen Spurengase. Allerdings ist es in der Atmosphäre erst in vergleichsweise geringen Mengen verbreitet, da die Freisetzung in Westeuropa erst seit den 60er Jahren verstärkt erfolgte. SF_6 ist daher speziell für sehr junge Wässer mit Verweilzeiten < 30 Jahre geeignet. Der Anstieg der SF_6 -Konzentration beträgt derzeit ca. 6.9 % pro Jahr (GELLER et al. 1997). Die atmosphärische Konzentration wird von aktuell ca. 4 bis 5 pptv bis zum Jahre 2010 auf etwa 8 bis 10 pptv steigen. Die atmosphärische Lebenszeit für SF_6 liegt zwischen 800 und 3200 Jahren.

Wegen des Anteils der FCKW an der Schädigung der stratosphärischen Ozonschicht wurden ab 1987 im Rahmen des Montreal Protokolls Anstrengungen unternommen, die Produktion und Verwendung von FCKW einzuschränken. Dies führte Ende der 90er Jahre bereits zu einem Rückgang der Produktion. Bereits ELKINS et al. (1993) berichten von einem deutlichen Abflachen des Konzentrationsanstiegs von F11, F12 und F113. Die Zuwachsraten für F12, die im Zeitraum 1985-88 noch bei 19.5 pptv/a lagen, gingen ab 1988 auf 10.5 pptv/a zurück. Derzeit sind teilweise schon die absoluten Gehalte geringer als 1993 (Abb. E.3).

¹⁰ 1 fmol (Femtomol) entspricht 10^{-3} Picomol oder 10^{-15} Mol

E.4.3 Datierung von Grundwasser mit FCKW und SF₆

Die ersten Untersuchungen mit FCKW umfaßten ozeanographische Studien zur Zirkulation, Ventilation und Mischung im Bereich von Meeresströmungen. In den Folgejahren spielten die FCKW als Datierungs- und Markierungsstoffe in atmosphärischen Wässern eine immer größere Rolle. Die Altersbestimmung von Grundwasser wurde ab den 90er Jahren vor allem in den USA ein Standardverfahren. Die nachfolgende Aufstellung (Tabelle E.5) gibt einen Überblick über die Literatur.

Tab. E.5: Überblick über die Literatur zur FCKW-Methode

Autoren	Jahr	Autoren	Jahr
Grundlagen und erste Anwendungen		Datierung von Grundwasser	
THOMPSON et al.	1974	BUSENBERG et al.	1993
SCHULTZ et al.	1976	PLUMMER et al.	1993
HAYES & THOMPSON	1977	KATZ et al.	1995
RANDALL et al.	1977	COOK et al.	1995
SCHULTZ	1979	JOHNSTON et al.	1998
		PLUMMER et al.	1998a, 1998b
Probenahme und Analytik			
BUSENBERG & PLUMMER	1992	Arbeiten in Deutschland	
DUNKLE et al.	1993	OSTER	1994
SZABO et al.	1996	OSTER et al.	1996a, b, c

Aus der Atmosphäre treten die FCKW/SF₆ über Gasaustausch und Lösung in den Grundwasserraum ein. Der Transport der FCKW in der ungesättigten Zone erfolgt einerseits über das Sickerwasser und andererseits über die Diffusion der FCKW-haltigen Bodenluft. Je nach Wassergehalt und Durchlässigkeit überwiegt eine der beiden Transportarten. Die endgültige Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenluft und Sickerwasser erfolgt letztlich erst direkt an der GwOberfläche.

Da im freien Aquifer das Grundwasser immer wieder durch Neubildungswasser überdeckt wird, bleibt es in einer Tiefe von einigen Metern (ebenso wie im gespannten Aquifer) weitgehend von der Atmosphäre isoliert und die FCKW-Konzentrationen werden entsprechend der regional unterschiedlichen Eintragsfunktionen konserviert. Erst im Outputbereich, z.B. an einer Quelle, stellen sich neue Gleichgewichte mit der dortigen Atmosphäre ein.

Ein optimaler Datierungstracer muß nach DVWK (1995) folgende Eigenschaften aufweisen:

- ▷ Er muß nicht-reaktiv sein und im GwLeiter ausschließlich der hydrodynamischen Dispersion bzw. je nach Tracerstoff dem bekannten radioaktiven Zerfall unterliegen.
- ▷ Er muß in sehr geringen Konzentrationen mit hoher Genauigkeit meßbar sein.

- ▷ Er muß mit bekannten Konzentrationen in das Grundwasser eintreten.

Die FCKW stellen exzellente Datierungstracer für junge Wässer mit Verweilzeiten < 50 Jahre dar. Da die atmosphärischen Konzentrationen in der Vergangenheit stetig anstiegen, weisen höhere FCKW-Gehalte auf jüngere Wässer hin.

Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0.01 pmol/l . Eine Datierung ist daher in Mitteleuropa mit

- F11 für Grundwässer ab ca. 1950
- F12 für Grundwässer ab ca. 1950
- F113 für Grundwässer ab ca. 1970

möglich.

Bei der Grundwasserdatierung wird als „Grundwasseralter“ in der Regel die Zeitspanne ab dem Eintreten des Tracers ins Grundwasser bezeichnet, nicht das Alter des Wassers an sich. Deshalb ist der Begriff „Grundwasser-Verweilzeit“ exakter.

Verweilzeiten auf der Basis von gasförmigen Datierungstracern entsprechen dann also der Zeit, die seit der Isolierung des Wassers von der Bodenluft vergangen ist. Durch die Bestimmung von drei FCKW (Abb. E.3) können drei GwVerweilzeiten berechnet werden.

Die aus FCKW-Messungen ableitbare GwVerweilzeit ist aber nicht notwendigerweise auch die Transitzeit des Wassers. Der Unterschied zwischen der Verweilzeit und der wahren Transitzeit hängt davon ab, wie und wie gut der Tracer transportiert wird, bzw. welche Konzentrationsveränderungen er erfährt. Neben den Transportprozessen wie der Dispersion und Diffusion können bei FCKW auch (bio)chemische Prozesse wie Degradation und Sorption auftreten.

Die Datierung von Grundwasser mit FCKW basiert auf dem Gesetz der Löslichkeit von Gasen nach Henry: Die Konzentration eines im Wasser gelösten Gases im Gleichgewicht mit der Luft ist proportional dem Partialdruck p_i respektive der Konzentration des Gases in der Luft.

Die Konstanten sind für die FCKW F11, F12 und F113 in Abhängigkeit der Temperatur und der Salinität des Wassers von WARNER & WEISS (1985) sowie BU & WARNER (1995) ermittelt worden.

Neben den absoluten Konzentrationen der FCKW lassen sich auch ihre Verhältnisse zur Datierung nutzen. Dies wird in Zukunft noch wichtiger werden, da in der Atmosphäre etwa ab dem Jahr 2000 nur noch die SF_6 -Konzentration im Anstieg begriffen ist (Abb. E.3 u. E.4).

E.4.4 Einflußfaktoren und begrenzende chemische Prozesse

Aufgrund der wirtschaftlichen Kapazität liegen die atmosphärischen Konzentrationen auf der Nordhalbkugel höher als auf der Südhalbkugel (OAXTC 1992). In der nördlichen

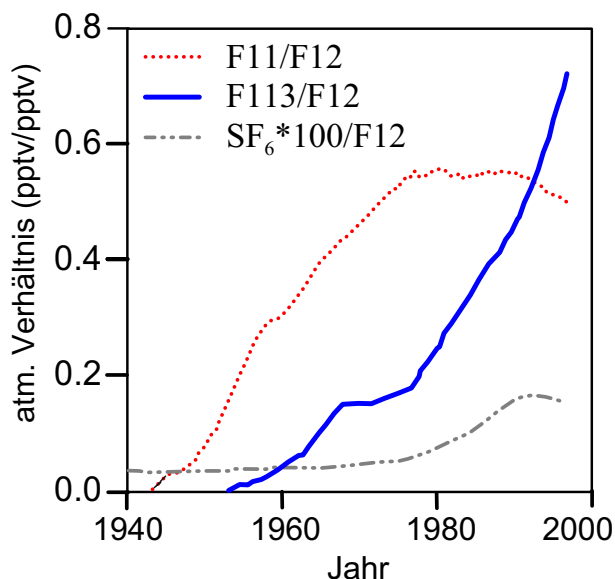


Abb. E.4: Atmosphärische FCKW-Verhältnisse

Hemisphäre sind die höchsten FCKW-Konzentrationen in den östlichen USA und in Westeuropa festzustellen.

Weiterhin bestehen beträchtliche Konzentrationsunterschiede zwischen sogenannten „Reinluftgebieten“ und Ballungsräumen (HO et al. 1998; SZABO et al. 1996). OSTER et al. (1996a) stellte für den Raum Heidelberg für F11 rund 125 % und für F12 etwa 62 % höhere Konzentrationen im Vergleich mit dem globalen Durchschnitt fest. In einem Reinluftgebiet bei Wachenheim (Pfalz) wurden noch Erhöhungen von 34 % für F11 und von 24 % für F12 gemessen.

Variationen im Tagesgang, saisonale Schwankungen sowie klimatische Einflüsse auf die FCKW-Konzentration in der Atmosphäre wurden von OSTER (1994) beschrieben. Er stellte fest, daß trotz der Schwankungen in den atmosphärischen Konzentrationen aufgrund der Dämpfung und Homogenisierung in der ungesättigten Bodenzone bereits ab 4.5 m Tiefe ein relativ konstanter Eintrag erfolgt.

E.4.4.1 Deponiestandorte

DEIPSER & STEGMANN (1997) sowie LAUGWITZ et al. (1990) stellten fest, daß Deponien durch die in großen Mengen eingebrachten FCKW-haltigen Produkte starke Quellen für fluoridierte Spurengase darstellen. In Deutschland wurden über die letzten 50 Jahre auch in privaten Haushalten in vielfältiger Form FCKW benutzt und über den kommunalen Hausmüll oder den hausmüllähnlichen Gewerbemüll letztlich in Deponien eingebracht, wo sie im Deponiegas und im Deponiesickerwasser angereichert werden.

Über Ausgasung, Diffusion und Leckagen können diese Spurenstoffe wieder in die natürliche Umwelt gelangen. Langzeitstudien zur Spurenstoffkonzentration in Deponien zeigen

aber auch, daß ein Teil der Substanzen mikrobiell unter anaeroben und teilweise unter aeroben Bedingungen dehalogeniert wird (DEIPSER & STEGMANN 1997).

Durchschnittlich lag die Konzentration für die Summe von F11 und F12 im Hausmüll inklusive Spraydosen in der BRD 1986 bei 120 bis 240 mg/kg TS¹¹. Im Deponiegas liegt der Anteil von F12 im Vergleich zu F11 meist höher, was an der relativ schnellen Freisetzung von F12 aus Spraydosen gegenüber der verzögerten, teilweise nur durch Diffusion erfolgenden Freisetzung von F11 aus Schaum- und Dämmstoffen resultiert. Dem Eintrag von FCKW in Deponien von 3000 bis 6000 t im Jahr 1986 (5 bis 10 % des Jahresverbrauchs) steht ein Austrag von nur etwa 200 t/a über das Deponiegas gegenüber (LAUGWITZ et al. 1990).

Deponiekörper stellen damit eine langfristige Quelle für FCKW dar, die auch noch in einigen Jahrzehnten zur Spurengaskonzentration in der Atmosphäre beitragen kann (MAIR & OSTER 2000). Aufgrund ihrer guten Nachweisbarkeit lassen sich mit FCKW-Messungen im Grundwasser und in der Atmosphäre, aber auch in der Boden- und Grundluft noch kleinste Spuren nachweisen. Damit sind die FCKW ein Instrument, um die räumliche und zeitliche Ausbreitung einer entsprechenden Beeinflussung zu dokumentieren.

Die FCKW sind als organische Spurenstoffe auch während der GwNeubildung und des Transports vielfältigen Prozessen unterworfen, die ihre Konzentration und Mobilität verringern können, wie mikrobielle Transformation und Sorption. Weitere Einflußfaktoren auf den FCKW-Eintrag ins Grundwasser sind

- Temperatur an der GwOberfläche zum Zeitpunkt der GwNeubildung
- Luftdruck bzw. Gasdruck
- der sogenannte „Exzess-Air-Effekt“
- die Mächtigkeit der ungesättigten Zone

Im folgenden werden diese Einflußfaktoren kurz dargestellt.

E.4.4.2 Mikrobielle Transformation

Die mikrobielle Degradation von chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoffen findet im wesentlichen im reduzierenden Milieu statt (RITTER & WERNER 1991; TOUSSAINT 1994; LFUBW 1991). Eine aerobe (mikrobielle) Degradation von FCKW im Grundwasser wurde bisher nicht nachgewiesen.

Untersuchungen zur Degradation der FCKW F11, F12 und F113 wurden von SONIER et al. (1994), OREMLAND et al. (1996), DEIPSER & STEGMANN (1997), SYLVESTRE et al. (1997), LOVLEY & WOODWARD (1992), DENOVA & STRAND (1992), SEMPRINI et al. (1990), KATZ et al. (1995), COOK et al. (1995), BULLISTER & LEE (1995) sowie SHAPIRO et al. (1997) durchgeführt.

¹¹ Trockensubstanz

Ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ▷ Die FCKW werden anaerob unter Anwesenheit eines Kosubstrates dehalogeniert. Dabei werden Halogenatome durch Wasserstoffatome ersetzt.
Die Degradation erfolgt nach SEMPRINI et al. (1990) in der Redoxabfolge erst nach dem Abschluß der Nitratreduktion. Dabei erweist sich F12 als deutlich stabiler als F11 und F113. KATZ et al. (1995) interpretierten Altersdifferenzen von 6 bis 12 Jahren zwischen den Ergebnissen mit F11 und F12 als F11-Degradation unter sulfatreduzierenden und methanogenen Bedingungen.
- ▷ SONIER et al. (1994) untersuchte die Dehalogenierung von F11 zu HF21 (Fluordichlormethan) unter sulfatreduzierenden Bedingungen. F113 wird nach Untersuchungen von LESAGE et al. (1990) in 1,2-Dichlor-1,2,2-Trifluorethan (F123a) und in Chlortrifluorethen (F1113) als Dechlorinationsprodukte sowie in 1,1,2-Trichlor-1,2-Difluorethan (F122a) als Defluorinationsprodukt umgewandelt.
- ▷ PLUMMER et al. (1998a) untersuchten FCKW-Konzentrationen in Grundwässern in Georgia (USA) und stellten in einem anaeroben, sulfatreduzierend bis methanogenen Aquiferabschnitt unter dem Einfluß von stark DOC-haltigen Flußwässern eine beinahe komplette Abwesenheit von F11 und F113 im Vergleich zu den aeroben Teilen des Aquifers fest. PLUMMER et al. (1998b) analysierten versiegelte, dunkel aufbewahrte Rückstellproben aus dem Fluß und konnten eine fast vollständige Degradation von F11 und F113 in rund 400 Tagen nachweisen. Das F12 zeigte so gut wie keine Konzentrationsabnahme.
- ▷ OSTER et al. (1996a) berichten von mikrobiellem Abbau in verschiedenen anaeroben Systemen und stellen fest, daß die Degradationsrate von F11 rund 10fach größer ist als die von F12.
- ▷ MOHN & TIEDJE (1992) sowie SYLVESTRE et al. (1997) zeigten, daß bei Anwesenheit von Nitrat und Sulfat in anaeroben Milieus die Dehalogenierungsraten verringert sind, da eine Konkurrenz der Elektronenakzeptoren besteht. Vor allem F12 scheint hiervon betroffen zu sein, was seine Persistenz bis in den Bereich der Sulfatreduktionszone erklärt. Ein Abbau wurde erst unter methanogenen Bedingungen beobachtet.

Zusammenfassend ist festzustellen:

- ⇒ Die mikrobielle Dehalogenierung betrifft in anaeroben Milieus, die noch nicht das Methanogenese-Stadium erreicht haben, hauptsächlich F11 und F113. Die Verringerung der Konzentration ergibt bei der Berechnung für F11 und F113 zu große Verweilzeiten im Vergleich zu F12
- ⇒ F12 wird erst in der Phase der Methanogenese stärker abgebaut.
- ⇒ Die systematische Verschiebung des F11/F12-Verhältnisses gibt Hinweise auf das geochemische Milieu im Untergrund.

E.4.4.3 Sorption

Die Sorption von organischen Wasserinhaltsstoffen an Kornoberflächen und organischen Festphasen im Boden und im Aquifer ist bereits seit langem bekannt (TOUSSAINT 1994). Geländeuntersuchungen und Säulenversuche mit FCKW (COOK et al. 1995; JACKSON et al. 1992; BUSENBERG et al. 1993) zeigten, daß für F11 und F12 die Sorption in den meisten GwEnvironments keine maßgebliche Rolle spielt. Für F113 stehen weitergehende Untersuchungen noch aus, hier scheint aber die Sorption stärker zu sein. COOK et al. (1995) und CICCIONI et al. (1980) geben folgende Retardierungsfaktoren an:

Sorptionsneigung	F113	»	F11	≥	F12
K _D -Wert	0.09 bis 0.14		0.01		0.0 bis 0.03
Retardierungsfaktor	1.4 bis 1.7		1.1		1.0 bis <1.15

Die Verzögerung des Transports ist vergleichbar mit einem Chromatographieeffekt. Die Reduzierung der Konzentrationen von F113 durch Sorption führt zu „zu hohen“ Modellaltern im Vergleich mit den anderen FCKW.

E.4.4.4 Mächtigkeit der ungesättigten Zone

Abhängig von der Gaslöslichkeit, der Gasdiffusionskoeffizienten und der Bodenwassergehalte werden die FCKW in der Bodenluft mehr oder weniger gut transportiert. Der Spurengasgehalt im Grundwasser hängt davon ab, ob das Wasser mit der Bodenluft der ungesättigten Zone ins Gleichgewicht kommt oder die FCKW-Konzentration der Atmosphäre beibehält und relativ schnell zum Grundwasserspiegel vordringt („focused infiltration“). Bei schneller Infiltration ergeben sich für verschiedene Tracer ähnliche Modellalter. Bei der diffusen, langsamen Infiltration weichen die Ergebnisse der FCKW von denen anderer Methoden (z.B. Tritium-Helium-Methode) ab, weil die FCKW vor der Gleichgewichtseinstellung mit dem Grundwasser (finales Gleichgewicht) zuerst durch die mächtige ungesättigte Zone diffundieren müssen (Abb. E.5). Man spricht hier von „lag-time“.

- COOK & SOLOMON (1995) konnten auch Unterschiede in der Transportgeschwindigkeit zwischen den einzelnen FCKW feststellen (Abb. E.5). Sie berechneten, daß bei einer Mächtigkeit der ungesättigten Zone von 40 m und einem Wassergehalt von 15 % etwa 12 bis 17 Jahre zu große Modellalter errechnet werden.
- JOHNSTON et al. (1998) ermittelten für eine 25 Meter mächtige ungesättigte Zone etwa 6 bis 12 Jahre lag-time im Vergleich mit der $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Methode¹², da Helium in der ungesättigten Zone entweicht und der Startpunkt der Bestimmung daher der Eintritt ins Grundwasser ist.
- Für kleine Flurabstände bis 10 Meter liegt die Verzögerung bei etwa 2 Jahren und kann meistens ignoriert werden.

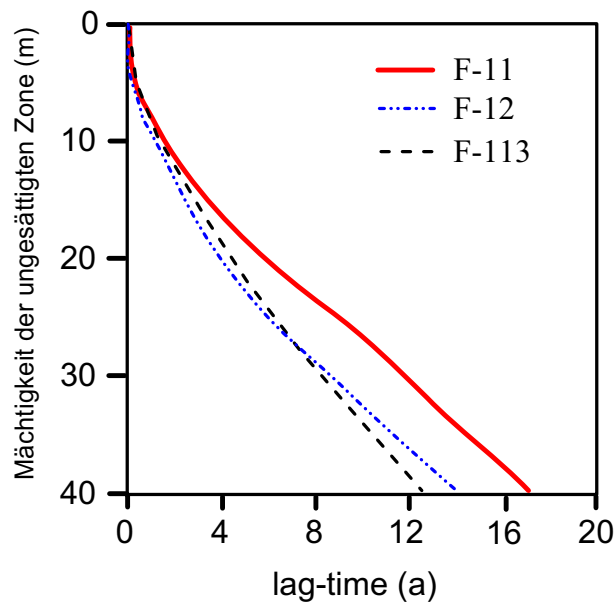


Abb. E.5: Lag-time nach COOK & SOLOMON (1995)

Die mit der gängigen Tritiummethode bestimmten Verweilzeiten beruhen im Gegensatz zur Tritium-Helium-Methode auf einer atmosphärischen Inputfunktion (Abb. E.2). Sie können abhängig vom Porenvolumen des Gesteins bzw. von der Sickerwassergeschwindigkeit ebenfalls von den Resultaten der FCKW-Methode abweichen, weil die Transportzeiten von der Erdoberfläche bis zum Grundwasser für Tracer in fluider Phase und in Gasphase unterschiedlich sind. Die Differenz der Migrationsgeschwindigkeit verschiedener Tracer in der ungesättigten Zone ist grundsätzlich abhängig von folgenden Faktoren:

- Porosität
- Verhältnis des wassergefüllten Hohlraums zum gasgefüllten Hohlraum
- Diffusionskoeffizienten der Gastracer
- GwNeubildungsmenge
- zeitliche Änderung der Gastracer-Konzentration in der Atmosphäre (exponentielle Wachstumsrate)

Beim Transport in fluider Phase ist die Versickerungs-Geschwindigkeit direkt vom Porenvolumen, Wassergehalt und der GwNeubildung abhängig. Bei der Gasdiffusion in porösen Medien ist der effektive Dispersionsparameter D^* anzusetzen, der sich aus dem Produkt von Diffusionskoeffizient und Tortuosität (Funktion des Verhältnisses des Gesamtporenraums zum gaserfüllten Porenraum) ergibt.

Die Aufenthaltsdauer bzw. die zeitliche Verzögerung gasförmiger und wasserbürtiger Tracer in der ungesättigten Zone kann nach COOK & SOLOMON (1995) folgendermaßen

¹² Die $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Methode verwendet den Vergleich der Gehalte des Mutter - (^3H) und Tochterisotops Helium-3 (^3He).

abgeschätzt werden:

$$\Delta t = \frac{\ln[\cosh(H\sqrt{k\theta^*/D^*})]}{k} \quad (\text{E.23})$$

mit

Δt	Verzögerungszeit	(a)
k	atmosphärische Anstiegsrate der Gastracer-Konzentration	(1/a)
H	Mächtigkeit der ungesättigten Zone	(m)
θ	effektiver volumetrischer Wassergehalt	(0 - 1.0)
D^*	effektiver Dispersionsparameter	(m ² a)

Die Verzögerung nach Gl. E.23 gilt als maximal mögliche Verzögerung in porösen Medien, wobei jeglicher advektiver Transport ausgeschlossen bleibt.

Für die Sickerwasserbewegung gilt nach MATHEWS (1994) für konstante Sättigung und eine rein vertikale, stationäre Strömung:

$$v_u = \frac{q}{\theta} \quad \text{und} \quad dt = H * \frac{\theta}{q} \quad (\text{E.24})$$

mit

v_u	vertikale Perkolationsgeschwindigkeit	(m/a)
q	Perkolationsrate bzw. GwNeubildung	(m ³ /a)
H	Mächtigkeit der ungesättigten Zone	(m)
θ	effektiver volumetrischer Wassergehalt	(0 - 1.0)
dt	Perkolationszeit	(a)

E.4.4.5 GwNeubildungstemperatur

Das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Wasser ist stark temperaturabhängig. Je kälter das Milieu ist, desto mehr FCKW lösen sich im Wasser. Es ergeben sich bei einer Unsicherheit der Temperatur von $\pm 2^\circ\text{C}$ nach BUSENBERG et al. (1993) folgende Abweichungen:

$$\begin{aligned} \text{GwNeubildung} &\leq 1970 \Rightarrow \pm 1 \text{ Jahr} \\ 1970 &\leq \text{GwNeubildung} \leq 1990 \Rightarrow \pm 3 \text{ Jahren} \\ \text{GwNeubildung} &> 1990 \Rightarrow > 3 \text{ Jahren.} \end{aligned}$$

E.4.4.6 Druck

Die Gaslöslichkeit ist eine Funktion des Druckes. Die durchschnittliche barometrische Druckhöhe während der Infiltration kann nur abgeschätzt werden. Wenn der Druck bei der Berechnung der Löslichkeit als zu hoch angenommen wird, werden die Wässer als zu jung betrachtet. Insgesamt ist aber der Einfluß des Druckes bei nicht zu großen Reliefunterschieden im Einzugsgebiet relativ gering.

E.4.4.7 Exzess-Air-Effekt

Exzess-Air ist im Wasser gelöste Luft, die im Überschuß zum Gleichgewichtswert und unabhängig vom Henry-Koeffizienten vorliegt. Exzess-Air kann als Luftblase bei steigendem hydrostatischen Druck am Kapillarsaum oder in Spalten eingeschlossen und vollständig gelöst werden, wenn der Wasserspiegel ansteigt. Ins Grundwasser eindringende Exzess-Air trägt verstärkt FCKW ein und ergibt letztlich ein zu junges Modellalter. Aufgrund der vergleichbar guten Löslichkeit der FCKW ist der Einfluß des Exzess-Air-Effektes jedoch in der Regel relativ gering (BUSENBERG & PLUMMER 1992). Ausnahmen bilden Stoffe mit relativ geringer Löslichkeit wie SF₆.

E.4.4.8 Grenzen der Datierung

Aufgrund der relativ schnellen atmosphärischen Durchmischung werden auch starke oberirdische Emissionen, mit der Entfernung relativ schnell abgeschwächt, wogegen Emissionen die unter Tage direkt in die Grundluft eingetragen werden, einer wesentlich geringeren Verdünnung unterliegen.

Ein zusätzlicher Eintrag ins Grundwasser kann auch über die Influenzen an verschmutzten Wasserläufen, Deponien oder Standorten der chemischen Industrie erfolgen. Dann ist eine Datierung nicht mehr möglich. Die im Grundwasser gemessenen Konzentrationen sind in einem solchen Fall wesentlich größer als die maximalen Werte im Kontakt mit der aktuellen Atmosphäre. Deshalb lassen sich die FCKW aufgrund ihrer sehr guten Nachweisbarkeit auch als Tracer für GwKontaminationen nutzen (KATZ et al. 1995; PLUMMER et al. 1998a; 1998b, JACKSON et al. 1992).

E.5 Interpretation von Tracerdaten mit Speicherdurchflußmodellen

Allen Methoden der Altersbestimmung mit Datierungstracern ist gemein, daß zwischen dem Meßwert und der Altersangabe eine Modellvorstellung über die Altersverteilung im Aquifer stehen muß, die das Alter vermittelt.

Zur Modellierung dieser Altersverteilung bzw. zur Bestimmung der GwVerweilzeit werden in der Isotopen- und Tracerhydrologie Speicher-Durchfluß-Modelle (SD-Modelle) bzw. konzeptionelle Black-Box-Modelle eingesetzt (ZUBER 1986; MALOSZEWSKI & ZUBER 1989; DVWK 1995).

Es handelt sich dabei um einfache, niedrig parametrisierte analytische Modellansätze zur Beurteilung der Speicher- und Durchflußeigenschaften von Grundwasserleitern. Es liegt die Annahme zugrunde, daß die Wasserteilchen innerhalb des Grundwasserleiters eine bestimmte, durch den Modellansatz charakterisierte Verteilung ihrer Aufenthaltsdauer aufweisen. Der Grundwasserleiter wird als „Blackbox“ beschrieben ohne auf die Fließvorgänge im einzelnen einzugehen.

Die aus den Modellansätzen ermittelte mittlere Verweilzeit τ ergibt sich als gewichtetes Mittel aus den Verweilzeiten einzelner Wasserteilchen (DVWK 1995). Die Wichtung wird durch eine modellabhängige Wichtungsfunktion $g(\tau)$ beschrieben. Die unterschiedlichen Ansätze ergeben unterschiedliche Verweilzeiten, sogenannte „Modellalter“. In der Altersbestimmung werden vier Basismodelle eingesetzt, die unterschiedliche Komplexität aufweisen.

- Piston-Flow-Modell [PM]
- Linear-Modell [LM]
- Exponential-Modell [EM]
- Dispersions-Modell [DM]

Je nach hydrogeologischer Situation lassen sich alle Modelle seriell oder parallel koppeln.

Grundsätzlich wird bei der Anwendung der SD-Modelle von einem bekannten Input ausgegangen, der aus der Konzentration bzw. dem Konzentrationsverlauf eines nichtreaktiven Tracers besteht und die Antwort (Output) des Systems, die Tracerkonzentration in einem Quellwasser oder im Wasser eines Brunnens, untersucht.

Die SD-Modelle erzeugen eine synthetische Outputfunktion, die durch Parameteroptimierung den Meßwerten angepaßt wird, und dienen dazu, die hydraulischen Eigenschaften des Aquifers integral zu beschreiben (Abb. E.6). Vorausgesetzt wird, daß das Aquifersystem in sich geschlossen, ausreichend homogen, anisotrop und stationär ist (DVWK 1995).

Ein einfaches, als homogen und stationär betrachtetes System kann über folgende Größen beschrieben werden:

- mittlerer Durchfluß Q bzw. Grundwasserneubildung q
- Flächengröße des Einzugsgebietes A
- mittleres Volumen des mobilen Wassers im System V_m
- mittlere Verweilzeit des Wassers im System T_w

Es gilt dann:

$$V_m = Q * T_w \quad \text{mit} \quad Q = q * A$$

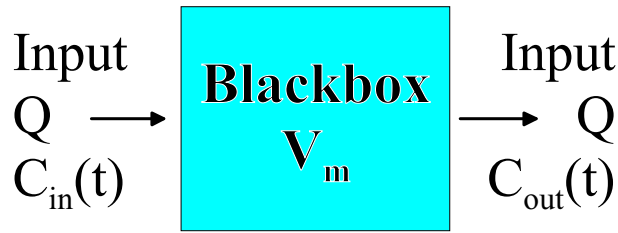


Abb. E.6: Prinzip der SD-Modelle

Der gewählte Modellansatz ergibt eine Altersverteilung (Verweilzeitenspektrum) des Wassers am Austrittsort. Er berücksichtigt aber keine Sorption oder Degradation. Bei der Berechnung mit obigen Modellen gehen folgenden Parameter ein:

- ▷ mittlere Verweilzeit
- ▷ Dispersion
- ▷ Zerfallskonstante
- ▷ bei gekoppelten Modellen der Volumenanteil der beiden Teilmodelle

Ist von einem Grundwasser die Altersverteilung und die Inputfunktion bekannt, so kann die Outputfunktion berechnet werden. Für den Output eines stabilen Tracers unter der Bedingung einer variablen Inputkonzentration gilt in Abhängigkeit der Zeit (t) folgendes Faltungsintegral:

$$C_{out}(t) = \int_0^{\infty} C_{in} * (t - \tau) * g(\tau) d\tau \quad (E.25)$$

wobei τ die mittlere Verweilzeit des Tracers wiedergibt, $g(\tau)$ ist die modellabhängige Verweilzeitenverteilungsfunktion oder Wichtungsfunktion (DVWK 1995), die die jeweils angenommenen hydrogeologischen Verhältnisse widerspiegelt. Dabei erfolgt eine Wichtung der Inputwerte mit dem Wert der Altersverteilung und anschließender Aufsummierung der Produkte über die Zeit.

Für einen radioaktiven Tracer gilt mit der Zerfallskonstante λ (> 0) analog

$$C_{out}(t) = \int_0^{\infty} C_{in} * (t - \tau) * \exp(-\lambda\tau) * g(\tau) d\tau \quad (E.26)$$

Die Zerfallskonstante λ ist definiert als $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{0.5}}$, wobei $t_{0.5}$ die Halbwertszeit darstellt.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Eigenschaften der einzelnen Modelle gegeben.

Piston-Flow-Modell [PM]

Das Piston-Flow-Modell wurde von KAUFMANN & LIBBY (1954) sowie BUTTLAR v. & LIBBY (1955) in die Hydrologie eingeführt und von BEGEMANN & LIBBY (1957) zur Beschreibung kontinentaler Wasserbilanzen eingesetzt.

Es handelt sich dabei um ein Modell nach dem „Kolbenflußprinzip“ (MOSER & RAUERT 1980) und basiert auf der vereinfachenden Annahme, daß der eingebrachte Tracer während der Aquiferpassage keine Konzentrationsänderung durch Dispersion, Mischung oder Diffusion erfährt, daß also die Relativbewegung der Teilchen zueinander vernachlässigbar klein ist.

Bezogen auf Tritium bedeutet dies, daß die Outputkonzentration nur durch den radioaktiven Zerfall bestimmt ist. Für die Wichtungsfunktion, die die normalisierte Lösung der Massenbilanz- oder Transportgleichung darstellt (DVWK 1995), gilt:

$$g(\tau) = \delta(\tau - T_w) \quad (\text{E.27})$$

mit

T_w	Verweilzeit des Wassers im System
τ	Aufenthaltsdauer eines Tracerteilchens im System
δ	Dirac-Signal

Das PM ist wegen seiner Einschränkungen nur auf wenige reale GwSysteme anwendbar. Es setzt voraus, daß der Stoffeintrag auf kleiner Fläche erfolgt und der Grundwasserleiter geringmächtig ist (Abb. E.7).

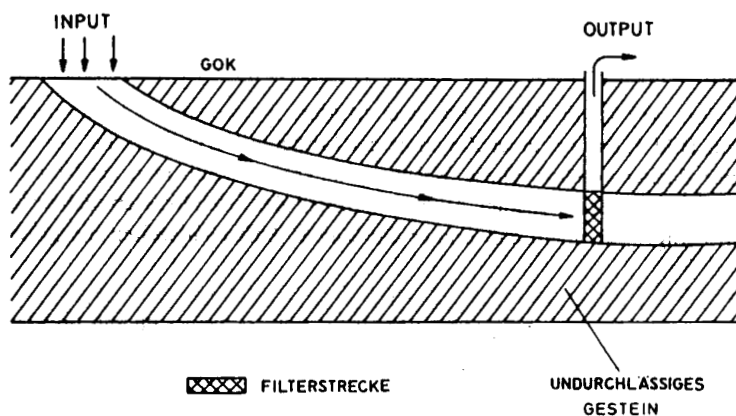


Abb. E.7: Hydrogeologische Randbedingungen für die Anwendung des Piston-Flow-Modells. Nach DVWK (1995)

Exponential-Modell [EM]

Das Exponential-Modell wurde von ERIKSON (1958) eingeführt und geht von einer Zumischung von jungen Sickerwässern entlang des Fließweges aus (Abb. E.8). Somit ergeben sich mit der Tiefe unterschiedlich alte Fließlinien bzw. eine exponentielle Verteilung der individuellen Verweilzeiten im Vertikalprofil (DVWK 1995).

Die Anwendung dieses Modells setzt voraus, daß am Output die jüngsten Fließpfade komplett erfaßt werden, so daß das mittlere Alter des Mischwassers der mittleren Verweilzeit entspricht. Es darf kein Traceraustausch zwischen den einzelnen Stromfäden stattfinden.

Die Wichtungsfunktion lautet:

$$g(\tau) = \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\tau}{T_w}\right) \quad (\text{E.28})$$

mit

T_w Verweilzeit des Wassers im System
 τ Aufenthaltsdauer eines Tracerteilchens im System

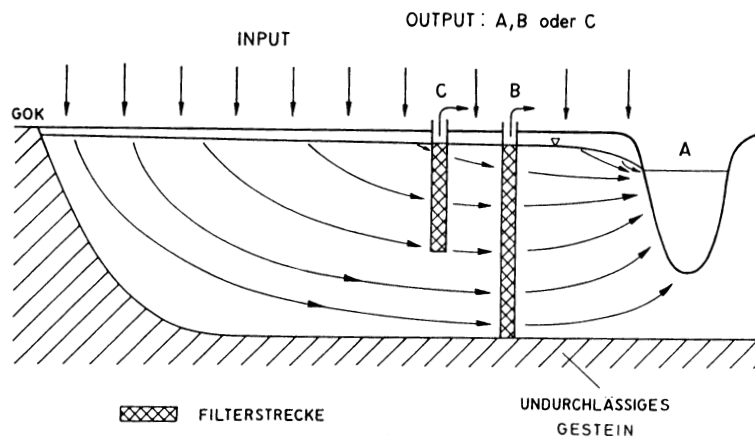


Abb. E.8: Hydrogeologische Randbedingungen für die Anwendung des Exponential-Modells. Nach DVWK (1995)

Linear-Modell [LM]

Dem Linear-Modell, das ebenfalls von ERIKSON (1958) eingeführt wurde, liegen ähnliche Annahmen zugrunde wie dem EM. Auch hier wird von getrennten Fließfäden ausgegangen, die sich allerdings in einem Aquifer mit variierender Mächtigkeit bewegen. Die Mächtigkeit steigt nach dem LM zum Discharge-Punkt linear an, der hydraulische Gradient bleibt konstant.

Da diese Situation nur in Ausnahmefällen auftritt, hat das LM keine große Anwendung gefunden (DVWK 1995) und wird im folgenden nicht weiter behandelt.

Dispersions-Modell [DM]

Das Dispersions-Modell nach NIR (1964) und MALOSZEWSKI & ZUBER (1982) berücksichtigt die hydrodynamische Dispersion des Wassers entlang des Fließpfades. Die Dispersion wird über den Dispersionsparameter P_D in das Modell eingeführt.

P_D ist definiert als Quotient zwischen Dispersivität D und Fließweglänge v_x und liegt meist zwischen 0.1 und 2. Bei sehr kleinem Dispersionsparameter nähert sich die Wichtungsfunktion des DM weitgehend der des PM an, bei größeren Werten der des EM (DVWK 1995).

Die Wichtungsfunktion für das DM lautet:

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi P_D \tau / T_w}} * \frac{1}{\tau} * \exp \left[-\frac{(1 - \tau/T_w)^2}{4P_D \tau / T_w} \right] \quad (\text{E.29})$$

mit

P_D	Dispersionsparameter
T_w	Verweilzeit des Wassers im System
τ	Aufenthaltsdauer eines Tracerteilchens im System

Das Dispersionsmodell ist damit das flexibelste unter den genannten Modellen, da es die Ermittlung der mittleren Verweilzeit auch für teilverfilterte Brunnen bzw. Meßstellen zuläßt (Abb E.9).

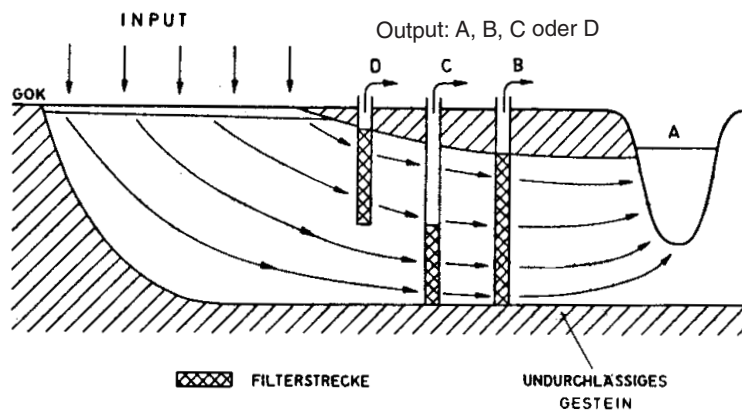


Abb. E.9: Hydrogeologische Randbedingungen für die Anwendung des Dispersions-Modells. Nach DVWK (1995)

Die Mischung von Wässern verschiedener Grundwasserleiter oder verschiedener GwStockwerke ist ein allgegenwärtiges Problem bei hydrogeologischen Untersuchungen. Es ist oft

sehr schwierig, die einzelnen Anteile und Konzentrationen der beteiligten Wässer abzuschätzen bzw. zu berechnen. Bei zwei bekannten Endgliedern ist ein chemischer Parameter wie Chlorid oder Tritium ausreichend, um deren prozentuale Anteile zu berechnen. Bei mehreren Wässern werden eine Reihe von Gleichungen benötigt und die Lösung wird numerisch berechnet.

Temporale Zweikomponentenmischsysteme mit einem alten, FCKW-freien Grundwasser und einem jüngeren Grundwasser mit FCKW- bzw. Tritiumanteilen (Verweilzeiten < 50 Jahre) sind noch einfach zu interpretieren. Vorausgesetzt, daß kein Abbau und keine Sorption erfolgt, können hier die Konzentrationsverhältnisse der FCKW genutzt werden um das Alter der jungen Komponente abzuschätzen (Abb. E.4). Daraus können die Mischungsanteile ermittelt werden.

Mischungen aus mehreren unterschiedlich alten Wässern lassen sich zwar über gekoppelte Modelle beschreiben. Diese besitzen aber neben der mittleren Verweilzeit noch weitere Parameter, die die Durchmischung im Aquifer bzw. die Anteile der einzelnen Kompartimente beschreiben. Die Ergebnisse sind daher schwer interpretierbar.

Für bestimmte Modellannahmen erhält man die selbe Outputfunktion. Die Interpretation wird daher schnell mehrdeutig. Um dies auszuschließen, müssen entweder längere Meßreihen vorliegen oder wie in der vorliegenden Arbeit ein zweiter Tracer zur Verfügung stehen.

Anlage 1

Geologische Übersichtskarten, Lageplan und Profilschnitte

Anlage 1-1: Übersichtskarte des Bereichs Mechernich

Anlage 1-2: Übersicht der Mechernicher Werke. Aus Puffe (1954)

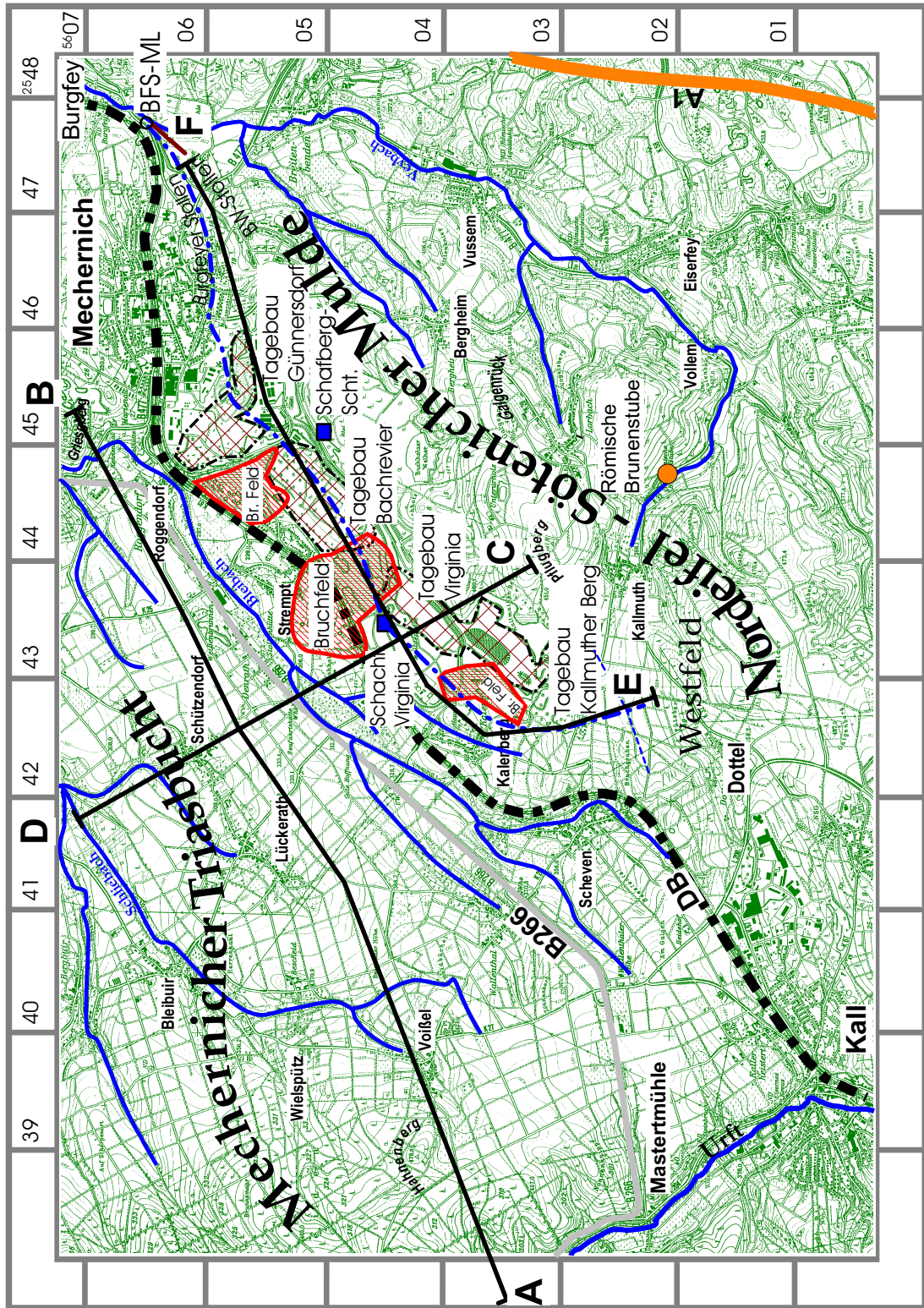
Anlage 1-3: Geologische Übersicht

Anlage 1-4: Geologischer Profilschnitt A-B

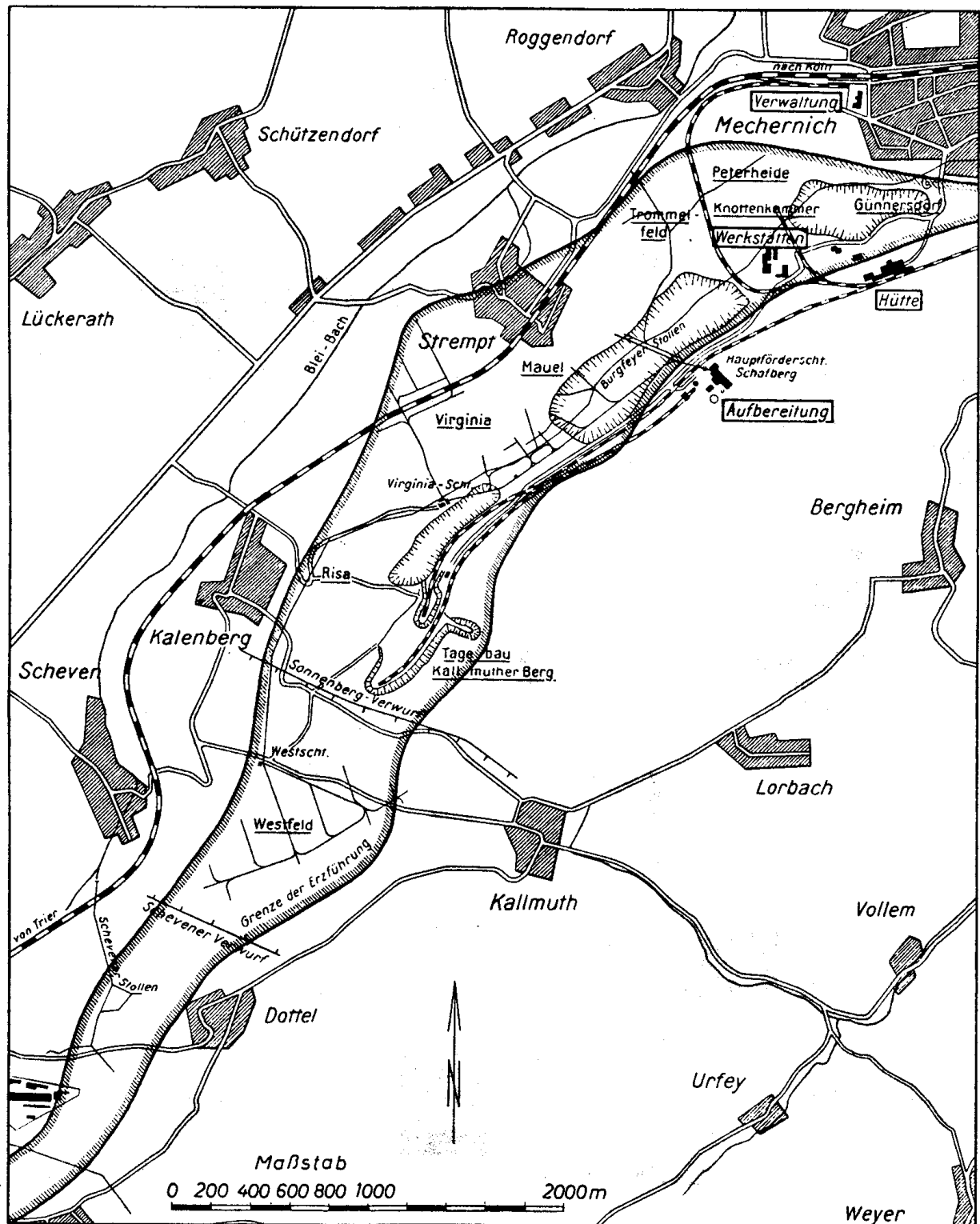
Anlage 1-5: Geologischer Profilschnitt C-D

Anlage 1-6: Geologischer Profilschnitt E-F

Anlage 1-7: Lageplan mit Grundwassermeßstellen im Bereich der
Deponie Mechernich

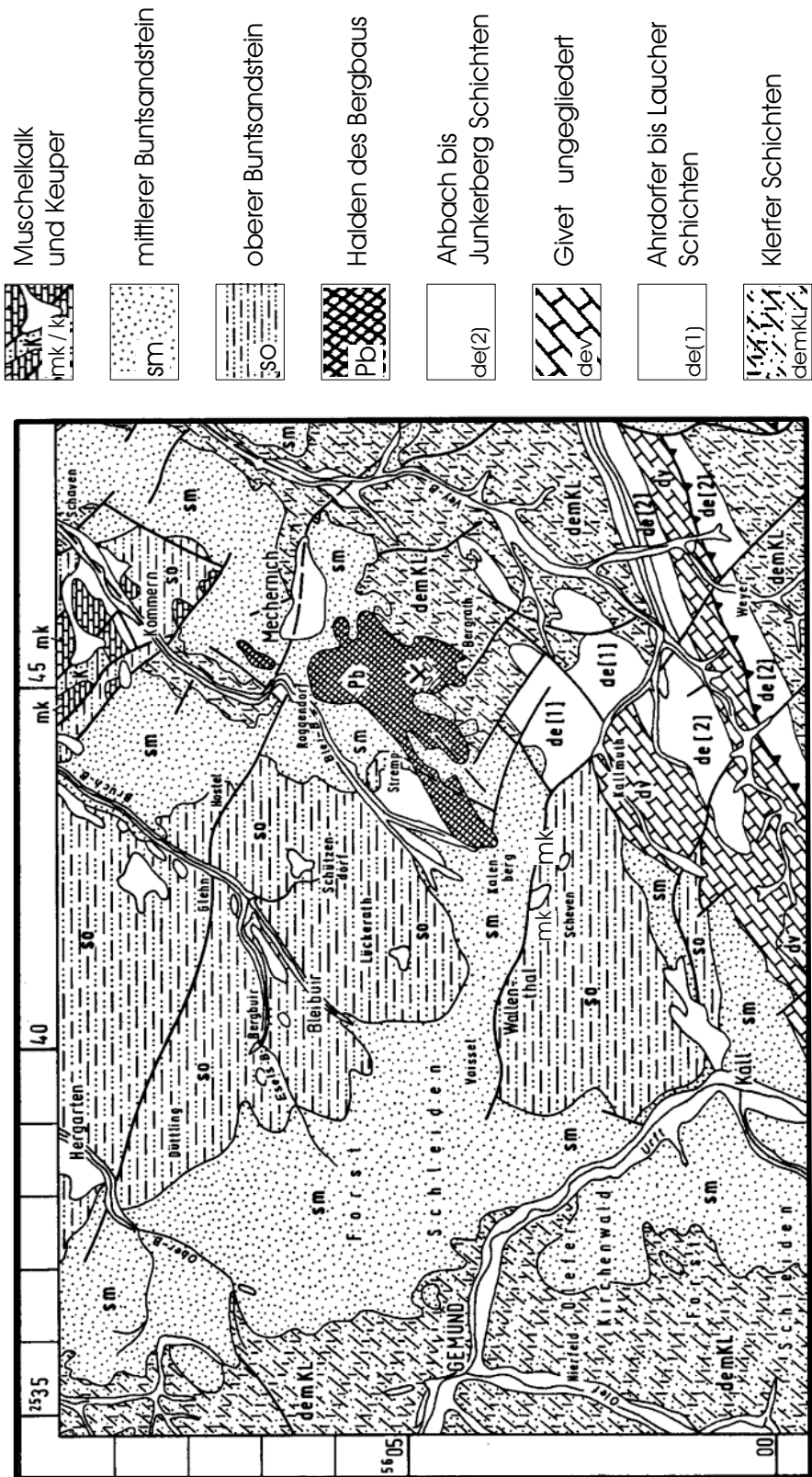


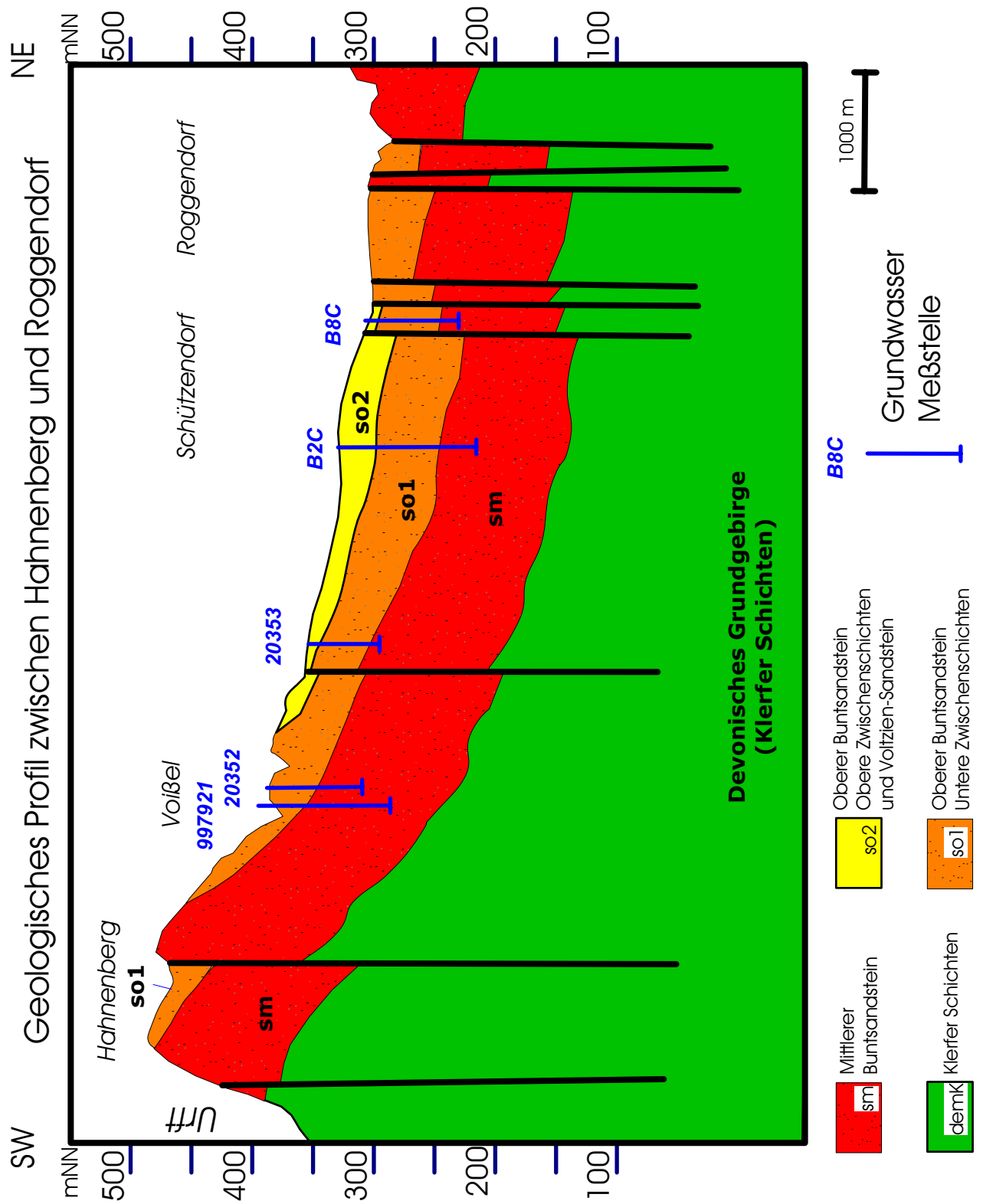
Anlage 1-1: Übersichtskarte des Bereiches Mechernich



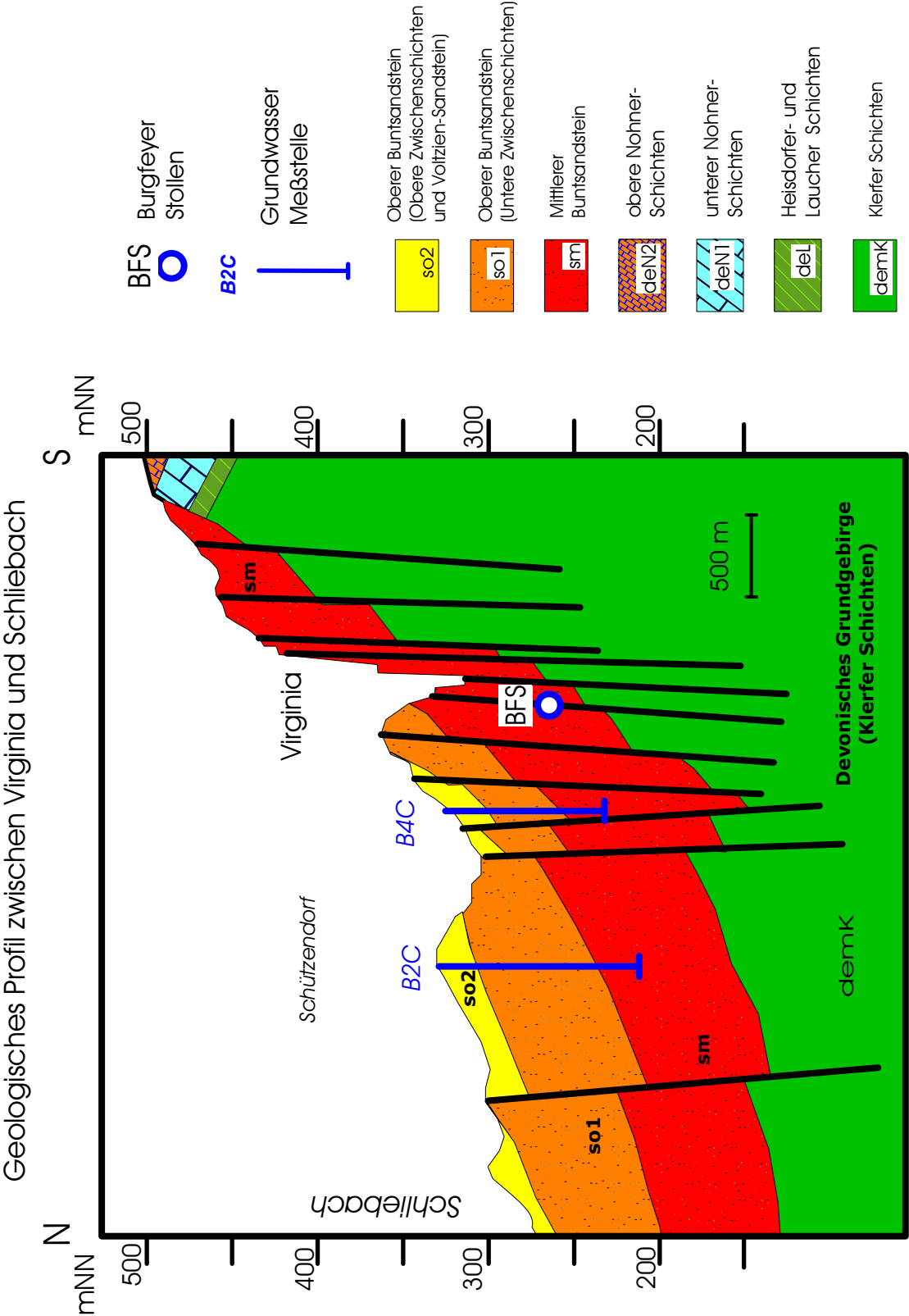
Anlage 1-2: Übersicht der Mechnicher Werke. Aus Puffe (1954)

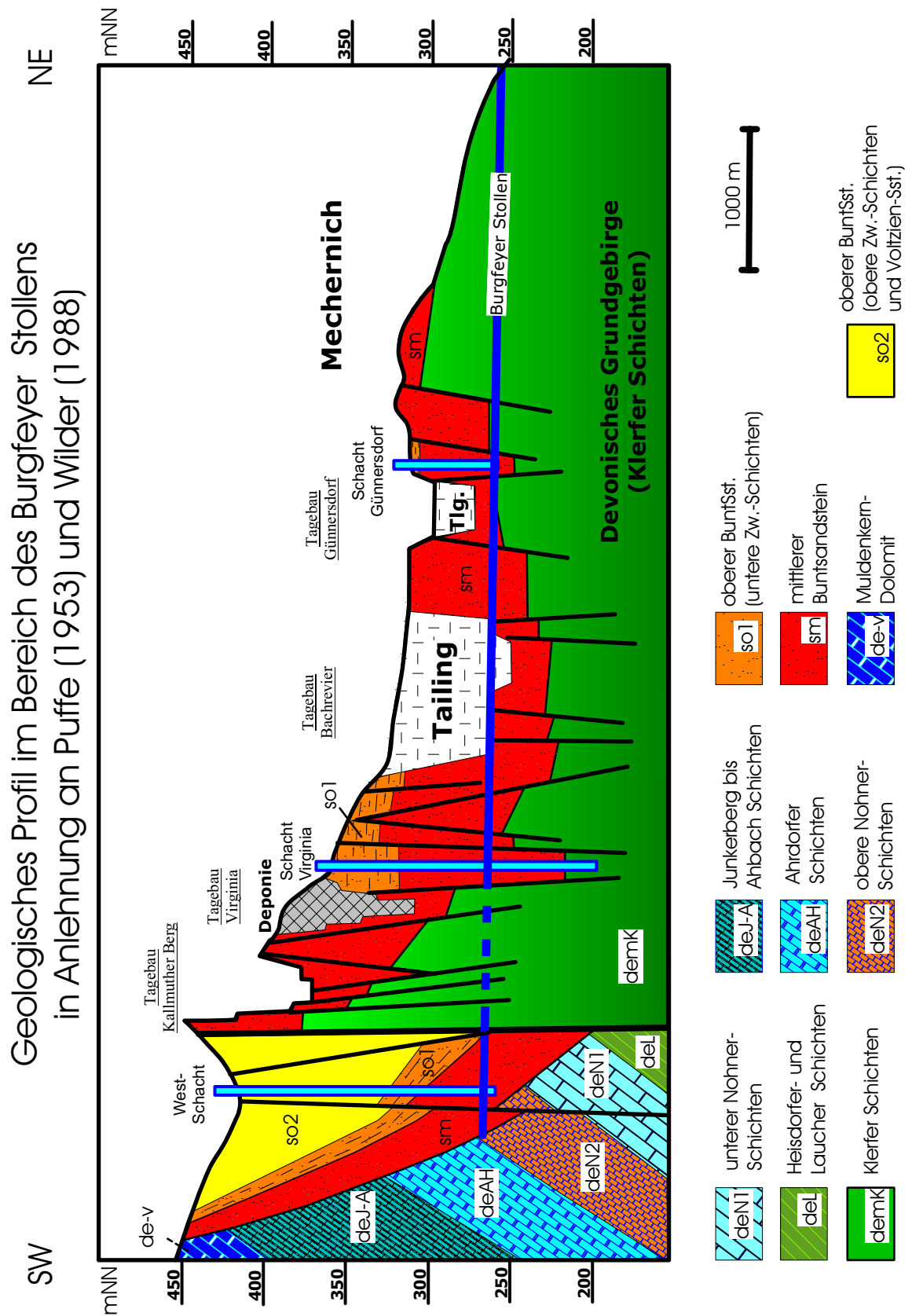
Vereinfachte Geologische Übersichtskarte der südlichen Triasbucht
mit angrenzendem Devon nach Knapp (1980)

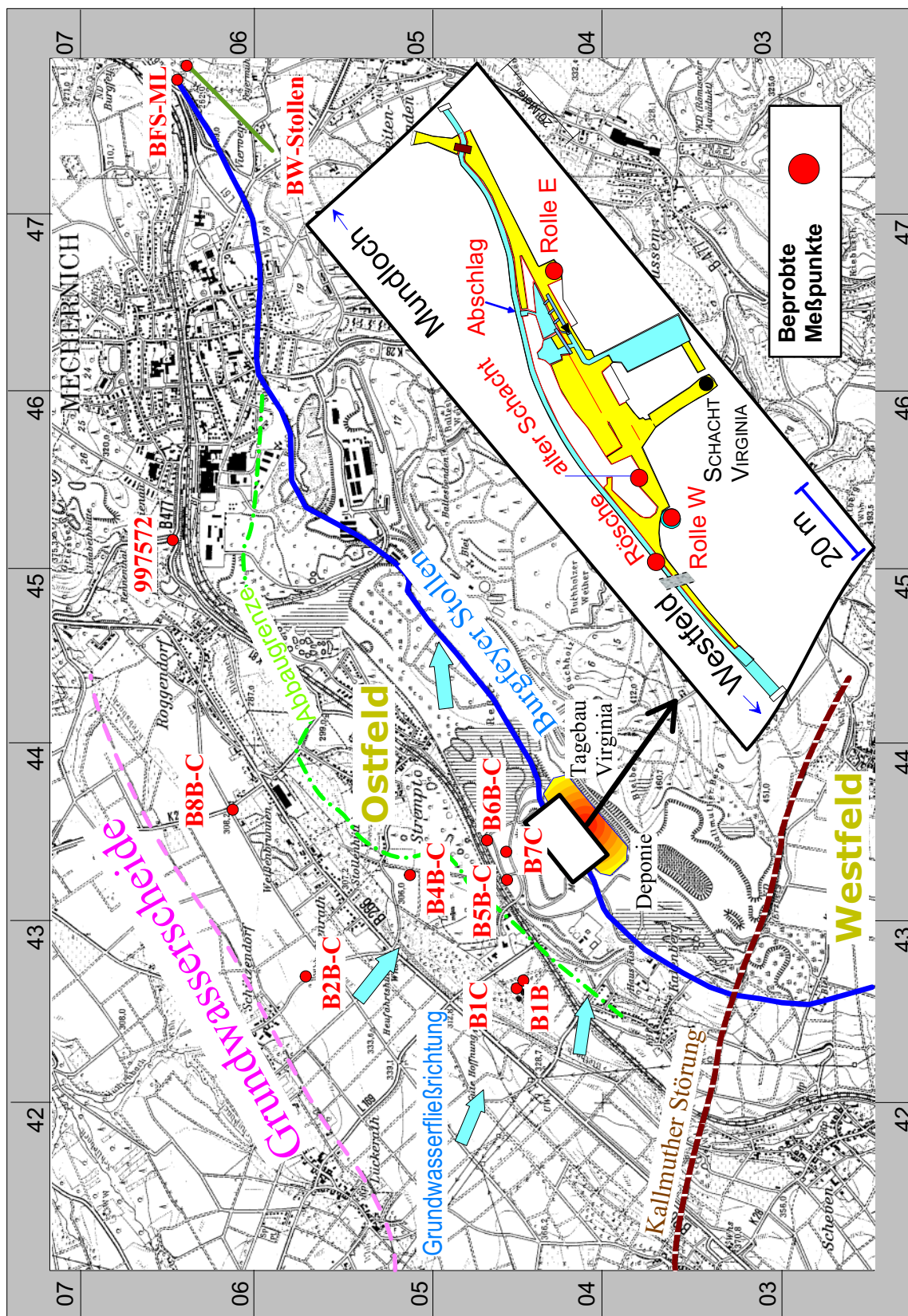




Anlage1-4: Geologischer Profilschnitt A-B







Anlage 1-7: Lageplan mit GwMeßstellen im Bereich der Deponie Mechernich

Anlage 2

Geochemische Analysen

Probenbe- zeichnung	Geologie	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)
Rö 1	BFS-Rö ¹	0.24	1.87	< 0.005	31.60	0.03	0.35	23.99	3.77
Rö 2	BFS-Rö	-	1.94	< 0.005	33.69	0.02	0.44	24.27	3.82
B0015	BFS-ML ²	0.01	3.41	< 0.005	32.68	0.10	0.54	36.80	2.00
B0017	BFS-ML	0.03	2.98	< 0.005	28.92	0.06	0.45	32.00	1.78
B0005	sm ³	2.63	0.04	< 0.005	0.23	0.10	0.08	0.03	0.10
B0006	sm	2.38	0.06	< 0.005	0.28	0.10	0.01	0.01	0.22
B0007	sm	2.86	0.04	< 0.005	0.24	0.11	0.03	< 0.01	0.11
sm2	sm	2.50	0.04	< 0.005	0.23	0.10	0.08	0.03	0.10
sm3	sm	2.56	0.05	< 0.005	0.30	0.10	0.02	0.02	0.20
sm4	sm	2.96	0.04	< 0.005	0.25	0.11	0.04	< 0.01	0.11
Ba 0-1	smerz ⁴	4.90	0.17	< 0.005	1.60	1.07	0.23	0.09	0.29
Me 0-1	smerz	4.47	0.15	< 0.005	1.49	1.02	0.29	0.07	0.28
Ba 1-2	smerz	10.86	0.68	0.01	3.98	2.55	0.68	0.17	0.36
Ba 2-2,5	smerz	10.99	2.82	0.01	5.05	2.61	2.21	0.17	0.38
Me 2-2,5	smerz	10.39	2.55	0.01	5.29	2.48	2.06	0.18	0.41
Ba 2,5-3	smerz	2.89	0.36	< 0.005	1.88	0.42	0.34	0.19	0.34
B0008	smerz	0.82	0.05	< 0.005	0.04	0.10	0.10	< 0.01	0.12
B0009	smerz	1.05	5.62	< 0.005	13.45	0.17	3.71	2.19	0.11
B0010	smerz	0.75	0.55	< 0.005	1.24	0.14	0.45	0.19	0.13
B0011	smerz	10.50	1.24	0.01	8.01	1.07	0.76	1.16	0.17
B0012	smerz	0.96	0.04	< 0.005	0.11	0.14	0.14	< 0.01	0.13
B0013	smerz	0.95	0.04	< 0.005	0.13	0.12	0.09	< 0.01	0.07
B0014	smerz	1.45	0.05	< 0.005	0.59	0.28	0.15	0.01	0.12
B0016	smerz	1.71	0.03	< 0.005	3.47	0.35	0.10	0.08	0.29
B0018	smerz	10.39	1.24	0.01	7.79	1.05	0.81	1.25	0.18
B0019	smerz	1.09	0.04	< 0.005	0.23	0.15	0.13	< 0.01	0.12
M1x	so ⁵	3.41	0.04	< 0.005	1.00	0.60	0.20	0.04	0.23
M1y	so	3.50	0.05	< 0.005	3.20	1.30	0.16	0.05	0.22
Voissel	so	12.35	0.12	0.01	11.03	3.07	0.55	0.83	0.24
Voissel	so	12.54	0.12	0.01	12.81	3.06	0.56	0.44	0.30
Hergarten	so	7.80	7.43	0.01	4.96	2.07	4.11	0.43	0.22
Hergarten	so	9.11	7.13	0.01	4.39	2.46	4.57	0.25	0.20
B0001	so	3.41	0.06	< 0.005	1.02	0.72	0.17	0.04	0.23
B0002	so	3.67	0.04	< 0.005	1.01	0.68	0.10	0.04	0.22
B0003	so	7.36	0.11	0.01	5.97	1.76	0.30	0.70	0.22
B0004	so	14.35	0.16	0.02	31.22	3.86	0.64	2.24	0.24

¹Burgfeyer Stollen
Rösche Virginia

²Burgfeyer Stollen
Mundloch

³mittlerer Bundsandstein

⁴vererzter mittlerer
Bundsandstein

⁵oberer Bundsandstein

Probenbe- zeichnung	Geologie	P2O5 (%)	SiO2 (%)	TiO2 (%)	V2O5 (%)	Total (%)	TIC (%)	TOC (%)	S (%)	LOI %
Rö 1	BFS-Rö ¹	0.06	3.67	0.02	0.00	65.74	0.01	0.14	0.06	15.75
Rö 2	BFS-Rö	0.08	3.50	0.01	0.00	67.92	0.02	0.11	0.08	15.81
B0015	BFS-ML ²	0.26	4.86	0.02	< 0.005	83.16	0.04	0.55	0.26	15.65
B0017	BFS-ML	0.25	2.86	0.01	< 0.005	85.19	0.04	0.56	0.22	15.86
B0005	sm ³	0.05	95.27	0.08	< 0.005	99.82	0.01	0.08	0.02	1.23
B0006	sm	0.05	96.20	0.09	< 0.005	100.40	0.01	0.03	0.02	1.01
B0007	sm	0.03	94.84	0.09	< 0.005	99.38	0.01	0.04	0.02	1.03
sm2	sm	0.05	95.27	0.08	< 0.005	98.47	0.01	0.08	0.02	1.24
sm3	sm	0.06	96.30	0.08	< 0.005	99.69	0.01	0.04	0.02	1.02
sm4	sm	0.03	95.20	0.09	< 0.005	98.83	0.01	0.04	0.02	1.04
Ba 0-1	smerz ⁴	0.05	89.90	0.35	0.01	98.65	0.02	0.04	0.01	1.67
Me 0-1	smerz	0.04	89.27	0.34	0.01	97.42	0.02	0.05	0.01	3.82
Ba 1-2	smerz	0.09	75.55	0.62	0.02	95.57	0.10	0.11	0.01	6.35
Ba 2-2,5	smerz	0.12	68.49	0.67	0.01	93.55	0.58	0.13	0.02	2.59
Me 2-2,5	smerz	0.13	70.11	0.64	0.01	94.26	0.55	0.16	0.02	1.56
Ba 2,5-3	smerz	0.01	89.71	0.16	0.01	96.31	0.13	0.24	0.04	0.60
B0008	smerz	0.02	85.05	0.04	< 0.005	88.61	0.01	0.47	0.30	2.28
B0009	smerz	0.03	55.00	0.06	< 0.005	97.53	4.80	1.69	0.37	16.15
B0010	smerz	0.04	82.39	0.04	< 0.005	89.49	0.26	0.60	0.29	3.56
B0011	smerz	0.26	66.78	0.53	0.01	99.22	0.74	0.92	0.47	8.73
B0012	smerz	0.05	91.50	0.05	< 0.005	94.60	0.01	0.27	0.19	1.49
B0013	smerz	0.05	90.97	0.05	< 0.005	94.09	0.01	0.31	0.09	1.62
B0014	smerz	0.04	95.99	0.10	< 0.005	99.62	0.01	0.08	0.02	0.85
B0016	smerz	0.05	72.40	0.13	< 0.005	94.27	0.01	0.29	0.06	2.49
B0018	smerz	0.25	67.12	0.54	0.01	99.37	0.74	0.93	0.47	8.74
B0019	smerz	0.03	91.51	0.05	< 0.005	94.96	0.01	0.22	0.07	1.62
M1x	so ⁵	0.03	92.60	0.25	< 0.005	98.39	0.00	0.02	0.02	0.97
M1y	so	0.04	91.67	0.26	< 0.005	100.45	0.00	0.02	0.02	0.95
Voissel	so	0.15	66.38	0.85	0.01	99.54	0.01	0.08	0.10	3.95
Voissel	so	0.22	65.01	0.79	0.02	99.79	0.01	0.06	0.10	3.93
Hergarten	so	0.12	60.02	0.51	0.01	99.58	2.65	0.10	0.08	11.90
Hergarten	so	0.11	57.95	0.60	0.01	99.25	3.14	0.17	0.09	12.47
B0001	so	0.02	92.77	0.25	< 0.005	99.62	0.00	0.02	0.02	0.94
B0002	so	0.04	92.42	0.24	< 0.005	99.42	0.00	0.02	0.02	0.95
B0003	so	0.11	80.46	0.55	0.01	100.06	0.01	0.05	0.04	2.49
B0004	so	0.32	39.41	0.82	0.02	100.12	0.01	0.05	0.11	6.84

¹Burgfeyer Stollen
Rösche Virginia

²Burgfeyer Stollen
Mundloch

³mittlerer Bundsandstein

⁴vererzter mittlerer
Bundsandstein

⁵oberer Bundsandstein

Anlage 3

Grundwasseranalysen

Anlage 3-1: Grundwasseranalysen

Anlage 3-2: Grundwassermeßstellen im östlichen Einzugsgebiet des
Burgfeyer Stollens

Anlage 3-3: Verteilung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und
der Gesamthärte

Anlage 3-4: Verteilung der Hauptionengehalte in meq/l

Anlage 3-5: Metallgehalte im Grundwasser

Bezeichnung	Datum	Aquifer geologie	pH	Eh mV	T °C	el. Lfk. µS/cm	O ₂ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l
20352 (EV)	02.07.99	sm	5.50	500	11.8	112	10.00	8.50	2.20	7.31	0.92	<0.01
20352	02.07.99	sm	5.60	505	9.3	103	9.80	8.52	2.00	6.43	1.04	<0.01
20352	26.10.99	sm	5.55	484	10.4	112	10.00	8.60	2.23	7.40	0.90	<0.01
20352 (EV)	21.09.00	sm	5.50	310	10.8	118	9.40	10.50	2.70	6.19	0.82	0.05
20353	16.04.99	sm	6.00	459	9.8	173	n.b.	20.71	5.46	4.89	1.67	<0.01
20353 (EV)	16.04.99	sm	6.10	440	9.7	180	2.00	19.60	6.10	5.41	1.15	<0.01
20353	22.09.00	sm	6.10	470	10.6	172	8.60	18.90	5.50	3.87	1.09	0.27
20354 (EV)	02.07.99	sm	6.50	367	14.4	580	1.10	65.50	30.00	7.30	2.37	<0.01
20354 (EV)	21.09.00	sm	6.70	383	11.8	575	1.80	77.40	35.50	9.00	2.63	<0.01
997571	15.09.98	sm	6.02	n.b.	10.4	460	n.b.	40.00	11.60	17.40	11.70	0.48
997572	15.09.98	sm	6.20	n.b.	10.4	553	n.b.	51.80	15.10	18.40	12.00	0.08
997921 (EV)	28.06.99	sm	6.60	270	11.4	310	0.20	33.90	15.10	3.68	0.74	0.01
997921	28.06.99	sm	6.55	290	11.3	310	0.30	36.17	16.00	3.46	0.69	<0.01
997921 (EV)	21.09.00	sm	6.60	187	10.6	310	0.90	36.80	15.40	3.65	0.65	0.06
Alter Schacht	07.05.99	sm-erz	7.45	451	11.0	500	8.30	60.40	29.90	5.54	1.20	<0.01
Alter Schacht	04.05.00	sm-erz	7.27	383	11.2	649	9.70	56.20	23.40	6.70	1.20	<0.01
B1B (EV)	07.10.96	so	6.90	n.b.	10.6	1050	n.b.	128.30	60.90	10.40	2.30	0.05
B1B	12.04.99	so	6.69	401	10.5	649	3.20	79.26	33.70	6.55	2.00	0.05
B1B (EV)	16.04.99	so	6.60	n.b.	10.5	650	1.50	75.40	33.60	6.91	2.22	0.05
B1B	16.04.99	so	6.69	401	10.3	603	3.80	79.50	34.10	6.80	2.30	<0.01
B1B	26.10.99	so	6.86	422	10.6	859	3.90	136.09	63.09	8.98	2.19	0.05
B1C (EV)	07.10.96	sm	6.90	n.b.	10.6	740	n.b.	83.50	39.70	11.40	2.74	<0.01
B1C	12.04.99	sm	7.00	416	10.3	727	n.b.	106.39	45.39	10.58	2.24	<0.01
B1C	26.10.99	sm	6.75	477	10.6	704	3.25	103.84	47.01	9.87	3.78	<0.01
B1C	04.04.00	sm	6.81	483	11.0	905	0.20	101.77	47.22	8.86	3.02	<0.01
B1Cb	04.04.00	sm	6.90	487	11.0	905	0.20	101.77	47.22	8.86	3.01	<0.01
B2B (EV)	07.10.96	so	7.30	n.b.	9.6	884	n.b.	117.20	51.60	8.21	3.78	0.04
B2B	21.02.00	so	7.13	228	11.0	929	0.10	115.80	49.40	7.20	3.40	0.30
B2B (EV)	21.02.00	so	7.20	288	9.7	940	0.20	121.10	53.50	6.94	3.72	0.04
B2B	18.05.00	so	7.13	288	11.0	1103	0.10	102.80	55.18	8.11	4.15	<0.01
B2C (EV)	22.10.90	sm	7.40	n.b.	10.1	220	n.b.	22.70	5.90	4.00	2.00	0.26
B2C (EV)	06.09.91	sm	6.70	n.b.	10.5	217	n.b.	23.00	6.70	4.00	1.00	0.04
B2C (EV)	15.09.92	sm	7.80	n.b.	10.3	236	n.b.	22.00	6.60	4.00	1.00	0.04
B2C (EV)	24.08.93	sm	6.80	n.b.	10.2	217	n.b.	23.20	7.20	4.00	1.00	0.08
B2C (EV)	08.06.94	sm	6.70	n.b.	10.4	211	n.b.	21.90	6.60	4.00	1.00	0.03
B2C (EV)	12.12.95	sm	6.60	n.b.	10.2	217	n.b.	21.60	6.50	5.71	1.23	<0.01
B2C (EV)	07.10.96	sm	6.30	n.b.	10.3	199	n.b.	22.70	7.00	5.77	1.48	0.39
B2C	15.04.99	sm	6.10	404	10.2	189	4.60	21.38	5.77	4.67	1.09	<0.01
B2C (EV)	21.02.00	sm	6.20	421	9.9	202	4.56	23.20	7.00	3.88	0.66	0.01
B2C	18.05.00	sm	6.63	415	11.0	202	8.2	23.60	6.50	4.77	2.44	<0.01
B4B (EV)	07.10.96	so	6.80	n.b.	10.3	885	n.b.	99.60	44.40	15.50	2.37	0.44
B4B	15.04.99	so	6.88	182	10.0	845	0.40	114.43	47.86	14.96	1.88	0.01
B4B (EV)	15.04.99	so	6.90	n.b.	10.0	845	0.4	103.20	45.30	14.90	2.05	0.01
B4B	21.02.00	so	6.63	152	9.4	846	<0.8	96.43	41.40	13.34	2.10	0.04
B4B	18.05.00	so	6.90	199	10.0	820	0.20	102.40	46.63	14.43	2.44	<0.01
B4C	24.10.90	sm	7.20	n.b.	10.0	363	n.b.	37.00	16.80	4.00	1.00	0.48
B4C	25.08.93	sm	7.30	n.b.	11.0	372	n.b.	44.40	19.50	4.00	1.00	0.01
B4C	16.11.95	sm	7.30	n.b.	10.8	373	n.b.	39.10	17.10	4.82	0.92	<0.01
B4C	10.07.96	sm	6.80	n.b.	10.6	340	n.b.	37.50	17.30	4.83	0.94	0.05
B4C	01.04.99	sm	7.11	201	10.5	337	<0.2	39.50	17.20	5.20	0.55	<0.01
B4C	12.04.99	sm	6.80	199	10.5	331	0.20	39.54	16.32	5.34	0.54	0.05
B4C	26.10.99	sm	6.67	220	10.7	324	0.20	40.43	17.87	4.35	1.14	n.b.
B4C	04.04.00	sm	6.52	230	12.1	328	n.b.	38.10	17.90	4.14	0.52	<0.01

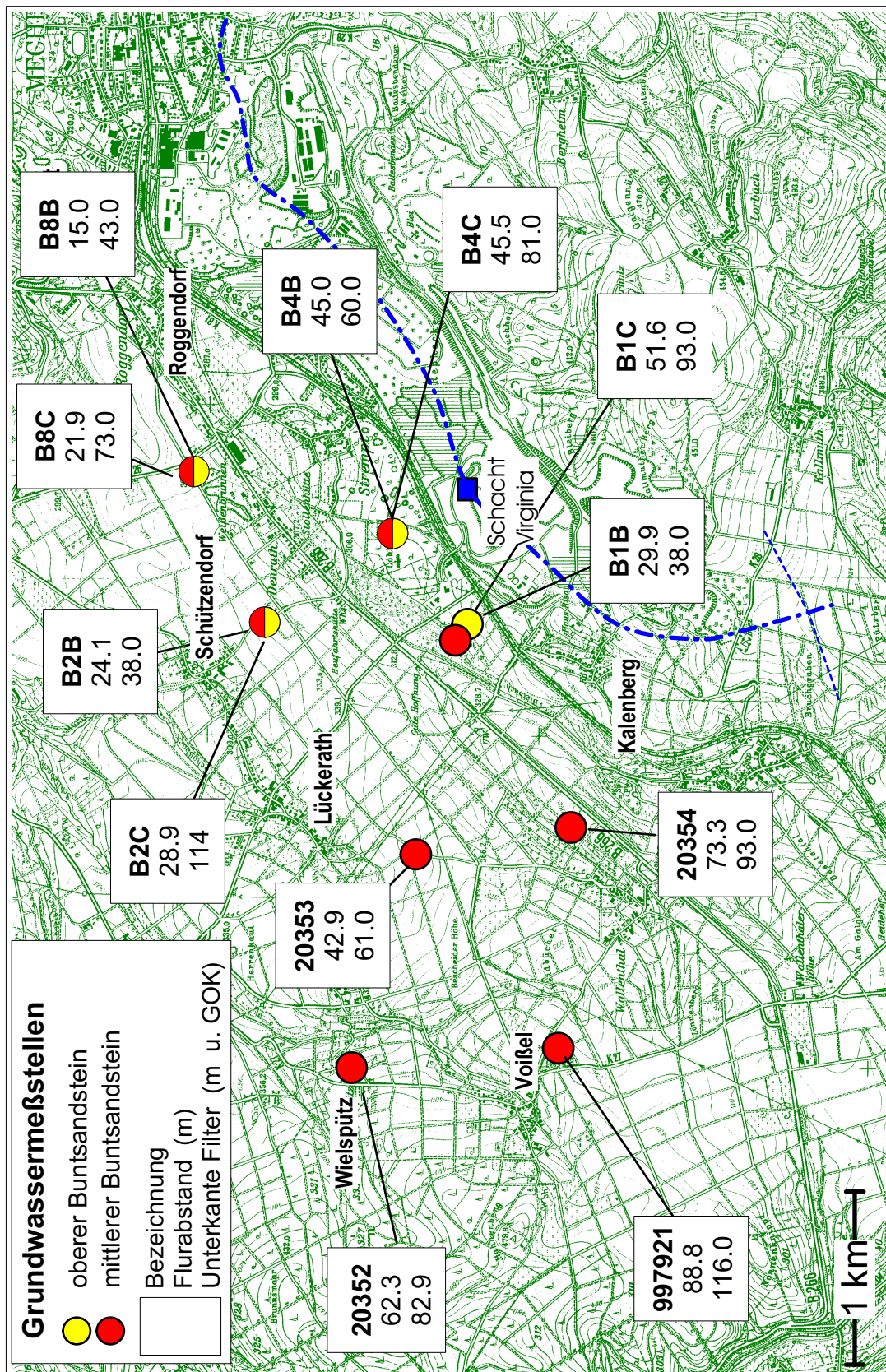
Bezeichnung	Datum	Aquifer geologie	pH	Eh mV	T °C	el. Lfk. µS/cm	O ₂ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l
B5B	07.06.99	sm-erz	6.90	237	11.4	579	3.70	82.80	36.80	6.50	1.68	n.b.
B5B	18.05.00	sm-erz	7.11	191	11.7	1020	1.90	105.95	54.84	15.88	3.74	n.b.
B5C	12.04.99	sm-erz	6.80	213	11.2	808	0.02	89.80	40.50	11.97	2.06	0.00
B5C	22.02.00	sm-erz	6.85	202	12.1	796	0.02	97.77	48.62	11.89	1.95	0.05
B6B	06.08.99	sm-erz	6.70	242	11.7	736	0.03	82.80	36.80	8.12	4.00	0.18
B6B	22.02.00	sm-erz	6.61	202	11.8	627	0.04	68.26	28.06	8.32	1.63	0.06
B6C	13.04.99	sm-erz	6.88	202	10.9	494	0.03	56.74	25.88	7.20	1.68	0.32
B6C	22.02.00	sm-erz	6.55	182	11.3	516	<0.2	52.18	21.07	7.48	1.70	0.18
B6C	04.04.00	sm-erz	6.55	165	12.1	530	0.05	60.63	22.43	7.61	1.87	0.29
B7C	12.04.99	sm-erz	6.80	178	11.0	909	0.04	108.26	47.32	24.52	9.51	5.08
B7C	22.02.00	sm-erz	6.76	190	11.0	926	0.04	93.59	35.59	25.52	11.08	5.81
B7C	04.04.00	sm-erz	6.61	171	13.1	1086	n.b.	107.14	48.10	22.93	9.20	4.94
B8B (EV)	07.10.96	so	7.10	n.b.	10.0	951	n.b.	125.30	53.70	15.20	2.58	0.01
B8B	01.04.99	so	6.80	237	10.0	912	0.6	107.10	45.10	15.83	2.24	n.b.
B8B (EV)	15.04.99	so	6.80	n.b.	10.1	945	n.b.	117.20	52.00	15.80	2.23	0.17
B8B	06.08.99	so	6.78	225	10.1	945	0.49	118.34	52.65	15.96	2.85	0.17
B8B	21.02.00	so	6.93	233	10.0	912	1.80	107.45	45.29	18.61	2.88	0.04
B8C (EV)	24.10.90	sm	7.10	n.b.	10.2	218	n.b.	22.00	9.30	2.00	1.00	0.19
B8C (EV)	06.09.91	sm	7.20	n.b.	10.3	285	n.b.	28.00	12.20	2.00	1.00	0.04
B8C (EV)	23.09.92	sm	7.60	n.b.	10.6	246	n.b.	26.00	10.90	3.00	1.00	0.04
B8C (EV)	24.08.93	sm	7.10	n.b.	10.5	248	n.b.	28.20	12.20	2.00	1.00	0.01
B8C (EV)	07.06.94	sm	7.40	n.b.	10.7	227	n.b.	24.80	10.90	4.00	<1.0	0.04
B8C (EV)	12.12.95	sm	7.30	n.b.	10.4	258	n.b.	25.50	11.30	3.52	0.76	0.05
B8C (EV)	07.10.96	sm	6.90	n.b.	10.6	253	n.b.	28.80	12.60	3.53	0.80	0.05
B8C (EV)	13.06.97	sm	6.90	n.b.	10.7	285	n.b.	27.80	12.20	3.82	0.61	0.03
B8C	15.04.99	sm	6.62	180	10.5	229	<0.2	23.70	9.89	2.54	0.73	0.01
B8C	21.02.00	sm	6.78	191	10.6	229	0.08	24.50	8.76	2.86	1.04	0.03
BFSML	05.07.97	sm-erz	6.79	n.b.	10.6	933	n.b.	124.70	37.70	10.70	2.70	n.b.
BFSML	01.04.99	sm-erz	6.86	340	11.4	800	7.50	111.43	44.27	10.19	2.80	0.35
BFSML	04.04.00	sm-erz	6.68	n.b.	11.4	850	n.b.	114.66	37.65	10.39	2.72	0.11
BFSML	04.05.00	sm-erz	6.87	292	11.9	998	8.50	110.63	44.93	10.95	2.60	n.b.
Bleibuir TB	09.04.97	sm	6.90	n.b.	11.6	173	0.20	19.30	8.50	2.26	<0.5	<0.01
BWStollen	21.04.99	udev	8.00	n.b.	12.0	482	n.b.	61.18	24.20	24.68	4.06	n.b.
BWStollen	04.05.00	udev	8.04	423	12.4	466	n.b.	65.00	20.20	27.50	5.00	n.b.
Rolle E	31.10.96	sm-erz	6.90	n.b.	10.8	770	9.40	88.20	43.40	6.80	3.00	n.b.
Rolle E	08.07.97	sm-erz	7.20	n.b.	10.6	582	n.b.	85.60	42.90	6.50	2.10	0.00
Rolle E	05.07.99	sm-erz	7.43	n.b.	10.5	500	5.00	77.07	37.67	5.96	1.44	n.b.
Rolle E	04.05.00	sm-erz	7.27	322	11.0	617	4.00	83.60	41.30	6.40	2.20	n.b.
Rolle W	08.07.97	sm-erz	7.30	n.b.	10.3	829	4.30	101.80	82.80	16.30	4.20	<0.01
Rolle W	05.07.99	sm-erz	7.62	478	10.3	1072	4.30	105.78	95.99	6.08	5.16	<0.01
Rolle W I	04.05.00	sm-erz	7.25	362	10.3	1170	4.30	98.75	108.20	12.61	5.60	0.07
Rolle W II	04.05.00	sm-erz	7.15	382	10.2	1193	4.30	83.93	81.00	13.61	4.91	0.07
Rösche-Virg.	23.10.96	mdev/so/sm	7.20	n.b.	10.1	640	n.b.	63.56	31.45	6.59	1.78	n.b.
Rösche-Virg.	23.01.97	mdev/so/sm	7.20	250	10.5	670	n.b.	65.30	34.50	6.40	2.10	0.01
Rösche-Virg.	20.02.97	mdev/so/sm	7.24	n.b.	10.0	657	8.79	68.05	33.51	6.41	1.69	n.b.
Rösche-Virg.	07.05.97	mdev/so/sm	7.24	n.b.	10.4	657	7.95	68.05	33.51	6.41	1.69	n.b.
Rösche-Virg.	08.07.97	mdev/so/sm	7.25	240	10.3	600	n.b.	65.30	34.50	6.40	2.10	0.01
Rösche-Virg.	05.07.99	mdev/so/sm	7.35	299	10.4	599	7.90	72.44	37.83	6.08	1.70	n.b.
Rösche-Virg.	04.05.00	mdev/so/sm	7.23	236	10.6	717	8.00	70.88	36.27	6.58	1.17	n.b.

n.b. nicht bestimmt
so oberer Buntsandstein
mdev Mitteldeven
udev Unterdevon
sm-erz Vererzungszone des sm
sm mittlerer Buntsandstein
(EV) Analyse des Ertverbandes

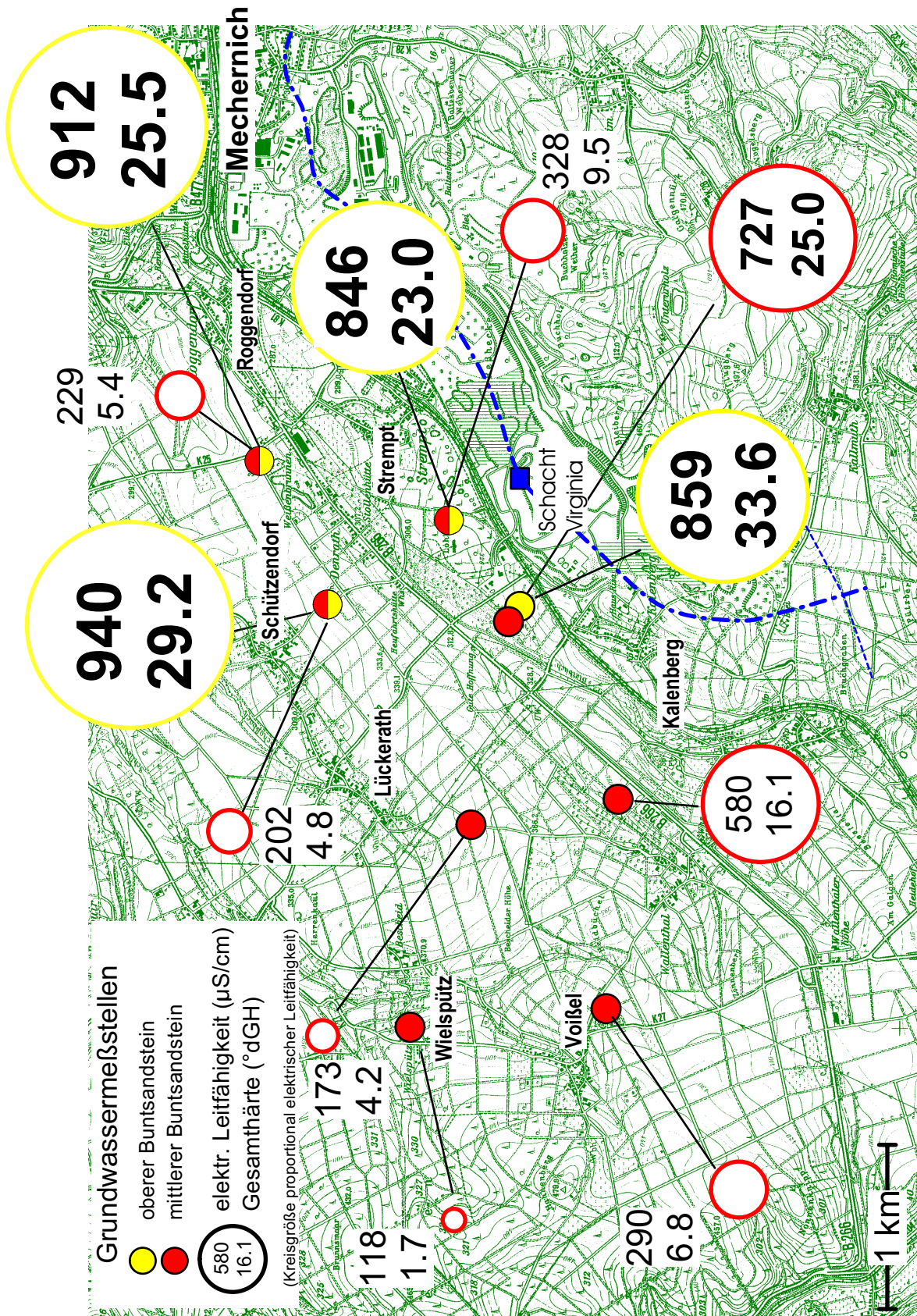
Bezeichnung	Datum	Aquifer geologie	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	NO ₂ ⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	S ⁻ mg/l
20352 (EV)	02.07.99	sm	14.20	4.33	22.80	<0.1	6.00	n.b.
20352	02.07.99	sm	12.74	4.27	20.11	<0.1	9.30	n.b.
20352	26.10.99	sm	13.20	4.50	21.70	<0.1	6.70	n.b.
20352 (EV)	21.09.00	sm	15.00	3.83	25.70	<0.1	9.00	<0.02
20353	16.04.99	sm	12.25	8.08	13.92	<0.1	53.31	n.b.
20353 (EV)	16.04.99	sm	14.10	10.10	15.70	<0.1	55.00	n.b.
20353	22.09.00	sm	14.80	10.20	15.90	<0.1	52.00	<0.02
20354 (EV)	02.07.99	sm	23.90	49.00	17.70	<0.1	275.00	n.b.
20354 (EV)	21.09.00	sm	24.50	52.50	18.50	<0.1	280.00	<0.02
997571	15.09.98	sm	32.80	102.00	29.30	<0.1	53.00	n.b.
997572	15.09.98	sm	32.40	135.00	17.20	<0.1	90.90	n.b.
997921 (EV)	28.06.99	sm	14.10	20.10	<0.2	<0.1	153.00	n.b.
997921	28.06.99	sm	14.29	20.30	<0.2	<0.1	153.48	n.b.
997921 (EV)	21.09.00	sm	16.10	22.40	<0.2	<0.1	153.00	<0.02
Alter Schacht	07.05.99	sm-erz	17.30	73.20	5.50	<0.1	300.70	n.b.
Alter Schacht	04.05.00	sm-erz	13.70	55.30	5.80	<0.1	248.20	n.b.
B1B (EV)	07.10.96	so	22.00	64.30	39.40	<0.1	592.00	n.b.
B1B	12.04.99	so	21.32	37.09	29.56	<0.1	311.22	n.b.
B1B (EV)	16.04.99	so	24.90	42.20	35.90	<0.1	311.00	n.b.
B1B	16.04.99	so	24.20	38.70	31.40	<0.1	320.50	n.b.
B1B	26.10.99	so	27.66	54.25	40.08	<0.1	570.50	<0.02
B1C (EV)	07.10.96	sm	54.50	59.70	25.10	<0.1	305.00	n.b.
B1C	12.04.99	sm	37.93	54.22	8.28	<0.1	383.80	n.b.
B1C	26.10.99	sm	34.97	61.81	21.20	<0.1	368.93	n.b.
B1C	04.04.00	sm	30.57	63.67	16.98	<0.1	438.47	<0.02
B1Cb	04.04.00	sm	30.57	63.67	16.98	<0.1	438.47	<0.02
B2B (EV)	07.10.96	so	38.90	61.00	1.00	<0.1	494.00	n.b.
B2B	21.02.00	so	41.50	65.50	2.00	<0.1	520.20	<0.02
B2B (EV)	21.02.00	so	47.80	70.60	3.10	<0.1	509.00	<0.02
B2B	18.05.00	so	44.59	67.95	2.29	<0.1	524.36	n.b.
B2C (EV)	22.10.90	sm	18.00	8.00	17.30	<0.1	43.40	n.b.
B2C (EV)	06.09.91	sm	13.00	23.60	16.40	0.33	49.60	n.b.
B2C (EV)	15.09.92	sm	12.60	23.40	16.40	<0.1	62.00	n.b.
B2C (EV)	24.08.93	sm	13.60	23.60	17.30	<0.1	43.40	n.b.
B2C (EV)	08.06.94	sm	14.00	23.70	17.80	<0.1	43.40	n.b.
B2C (EV)	12.12.95	sm	15.60	26.50	16.60	<0.1	43.40	n.b.
B2C (EV)	07.10.96	sm	16.20	27.00	17.00	<0.1	43.40	n.b.
B2C	15.04.99	sm	14.20	27.10	17.10	<0.1	53.20	<0.02
B2C (EV)	21.02.00	sm	14.00	26.30	18.70	<0.1	40.00	n.b.
B2C	18.05.00	sm	13.33	26.17	15.94	<0.1	49.29	<0.02
B4B (EV)	07.10.96	so	57.10	92.60	<0.2	<0.1	403.00	n.b.
B4B	15.04.99	so	40.00	75.61	<0.2	<0.1	402.60	n.b.
B4B (EV)	15.04.99	so	48.50	91.00	<0.2	<0.1	403.00	n.b.
B4B	21.02.00	so	42.84	81.34	<0.2	5.28	403.00	<0.02
B4B	18.05.00	so	44.05	82.78	<0.2	<0.1	407.11	n.b.
B4C	24.10.90	sm	18.00	21.00	0.40	<0.1	186.00	n.b.
B4C	25.08.93	sm	16.40	22.00	<0.2	<0.1	186.00	n.b.
B4C	16.11.95	sm	14.60	22.50	<0.2	<0.1	186.00	n.b.
B4C	10.07.96	sm	13.10	20.80	<0.2	<0.1	171.00	n.b.
B4C	01.04.99	sm	10.90	18.30	<0.2	<0.1	182.00	n.b.
B4C	12.04.99	sm	10.74	17.50	<0.2	<0.1	174.30	n.b.
B4C	26.10.99	sm	12.41	19.83	<0.2	<0.1	166.80	<0.02
B4C	04.04.00	sm	12.95	19.85	<0.2	<0.1	172.26	n.b.

Bezeichnung	Datum	Aquifer geologie	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	NO ₂ ⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	S ⁻ mg/l
B5B	07.06.99	sm-erz	10.60	47.30	<0.2	<0.1	270.00	n.b.
B5B	18.05.00	sm-erz	31.45	206.30	<0.2	<0.1	417.00	<0.02
B5C	12.04.99	sm-erz	21.70	102.35	<0.2	<0.1	316.96	n.b.
B5C	22.02.00	sm-erz	22.51	124.62	<0.2	<0.1	249.16	<0.02
B6B	06.08.99	sm-erz	10.40	71.60	<0.2	<0.1	311.00	<0.02
B6B	22.02.00	sm-erz	27.19	76.10	<0.2	<0.1	285.85	n.b.
B6C	13.04.99	sm-erz	19.31	51.35	<0.2	<0.1	253.80	n.b.
B6C	22.02.00	sm-erz	19.10	50.95	<0.2	<0.1	248.15	<0.02
B6C	04.04.00	sm-erz	21.08	52.28	<0.2	<0.1	244.00	n.b.
B7C	12.04.99	sm-erz	41.58	224.92	<0.2	<0.1	338.40	n.b.
B7C	22.02.00	sm-erz	42.67	179.49	0.37	<0.1	349.90	<0.02
B7C	04.04.00	sm-erz	42.59	260.60	<0.2	<0.1	321.10	n.b.
B8B (EV)	07.10.96	so	54.80	148.00	<0.2	<0.1	403.00	n.b.
B8B	01.04.99	so	46.30	135.80	0.30	n.b.	402.00	n.b.
B8B (EV)	15.04.99	so	54.40	158.00	<0.2	<0.1	403.00	n.b.
B8B	06.08.99	so	45.21	132.10	<0.2	<0.1	402.58	n.b.
B8B	21.02.00	so	42.67	179.49	0.37	<0.1	349.90	<0.02
B8C (EV)	24.10.90	sm	9.00	8.00	<0.2	0.30	130.20	n.b.
B8C (EV)	06.09.91	sm	6.90	13.60	0.90	<0.1	155.00	n.b.
B8C (EV)	23.09.92	sm	6.30	11.90	<0.2	<0.1	130.20	n.b.
B8C (EV)	24.08.93	sm	6.30	12.60	<0.2	<0.1	130.20	n.b.
B8C (EV)	07.06.94	sm	6.50	14.10	<0.2	<0.1	130.20	n.b.
B8C (EV)	12.12.95	sm	6.81	13.70	<0.2	<0.1	136.40	n.b.
B8C (EV)	07.10.96	sm	6.68	15.70	<0.2	<0.1	128.00	n.b.
B8C (EV)	13.06.97	sm	7.12	16.70	<0.2	<0.1	148.80	n.b.
B8C	15.04.99	sm	4.08	8.95	0.05	<0.1	123.50	n.b.
B8C	21.02.00	sm	12.79	11.85	1.58	<0.1	124.81	<0.02
BFSML	05.07.97	sm-erz	20.60	270.40	3.10	<0.1	255.80	n.b.
BFSML	01.04.99	sm-erz	20.37	243.14	5.70	0.05	264.00	n.b.
BFSML	04.04.00	sm-erz	20.69	253.00	3.64	<0.1	276.21	n.b.
BFSML	04.05.00	sm-erz	20.10	237.00	4.90	<0.1	278.65	<0.02
Bleibuir TB	09.04.97	sm	4.80	4.97	<0.2	<0.1	97.60	n.b.
BWStollen	21.04.99	udev	33.92	45.52	5.98	<0.1	246.07	n.b.
BWStollen	04.05.00	udev	35.85	47.34	5.88	<0.1	265.70	n.b.
Rolle E	31.10.96	sm-erz	21.00	131.00	0.70	<0.1	323.30	n.b.
Rolle E	08.07.97	sm-erz	18.10	110.80	3.80	<0.1	304.80	<0.02
Rolle E	05.07.99	sm-erz	17.28	72.34	5.46	<0.1	300.73	n.b.
Rolle E	04.05.00	sm-erz	18.70	72.30	3.50	n.b.	309.60	<0.02
Rolle W	08.07.97	sm-erz	27.20	313.10	17.90	<0.1	269.40	n.b.
Rolle W	05.07.99	sm-erz	23.53	421.11	21.38	<0.1	254.61	n.b.
Rolle W I	04.05.00	sm-erz	18.60	366.00	19.90	<0.1	246.60	<0.02
Rolle W II	04.05.00	sm-erz	16.90	404.00	21.00	<0.1	259.62	<0.02
Rösche-Virg.	23.10.96	mdev/so/sm	17.53	77.43	2.31	<0.1	303.30	n.b.
Rösche-Virg.	23.01.97	mdev/so/sm	19.70	83.80	2.90	<0.1	339.80	n.b.
Rösche-Virg.	20.02.97	mdev/so/sm	18.14	75.57	4.03	<0.1	311.61	n.b.
Rösche-Virg.	07.05.97	mdev/so/sm	18.14	75.57	4.03	<0.1	311.61	n.b.
Rösche-Virg.	08.07.97	mdev/so/sm	19.70	83.80	2.90	<0.1	339.80	n.b.
Rösche-Virg.	05.07.99	mdev/so/sm	17.52	72.34	5.81	<0.1	300.73	n.b.
Rösche-Virg.	04.05.00	mdev/so/sm	17.80	68.70	5.10	<0.1	302.60	<0.02

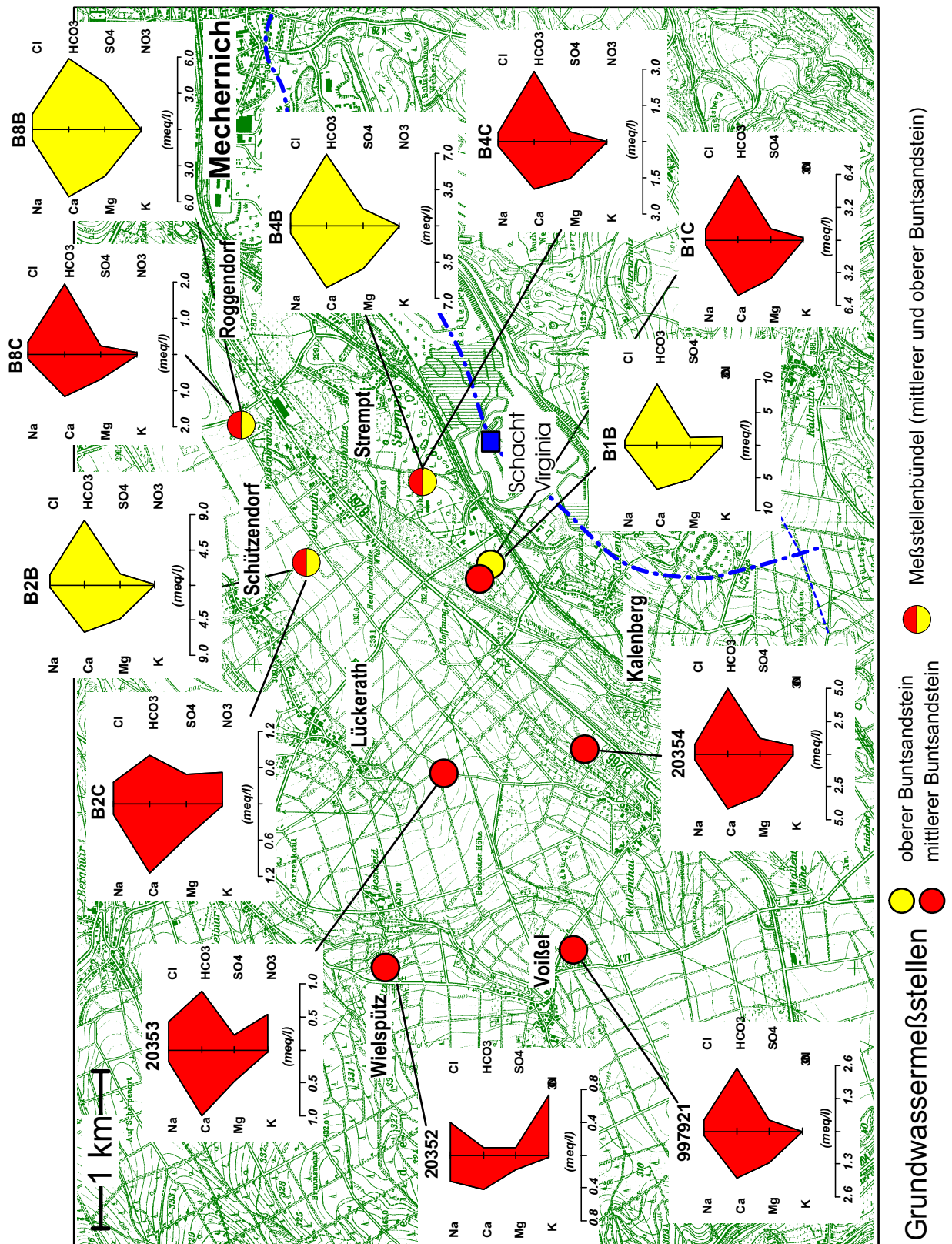
n.b. nicht bestimmt
so oberer Buntsandstein
mdev Mitteldeven
udev Unterdevon
sm-erz Vererzungszone des sm
sm mittlerer Buntsandstein
(EV) Analyse des Ertfverbandes



Anlage 3-2: Grundwassermeßstellen im östlichen Einzugsgebiet des Burgfeyer Stollens



Anlage 3-3: Verteilung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Gesamthärte



Anlage 3-4: Verteilung der Hauptionengehalte in meq/l

Bezeichnung	Aquifer	Datum	Filter (µm)	Labor	Fe mg/l	Mn mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
B1C	sm	08.06.99	0.45	CLUA ¹	0.01	0.68	<0.1	0.09
B1C	sm	12.04.99	uf	CLUA	0.01	0.29	<0.02	0.10
B4C	sm	08.06.99	0.45	CLUA	2.76	2.10	<0.1	0.02
B4C	sm	12.04.99	uf	CLUA	2.46	2.06	<0.02	0.03
B8C	sm	04.05.00	0.45	FSUJ	3.96	1.84	0.0231	0.0353
B5B	sm-erz	07.06.99	uf	CLUA	1.31	2.10	0.06	0.14
B5B	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ ²	0.59	0.51	0.02	0.144
B5C	sm-erz	12.04.99	uf	CLUA	0.72	0.84	0.12	0.13
B5C	sm-erz	08.06.99	0.45	CLUA	1.09	1.50	<0.1	0.18
B5C	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	0.80	1.06	0.0252	0.076
B6B	sm-erz	08.06.99	uf	CLUA	1.53	1.64	<0.02	0.06
B6B	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	1.72	1.44	<0.002	0.0399
B6C	sm-erz	12.04.99	uf	CLUA	2.42	2.16	<0.02	0.06
B6C	sm-erz	07.06.99	0.45	CLUA	2.93	2.42	<0.1	0.08
B6C	sm-erz	22.02.00	0.45	FSUJ	2.29	1.74	<0.002	0.0783
B6C	sm-erz	04.04.00	0.20	FSUJ	2.66	1.76	<0.002	0.0801
B6C	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	2.69	1.76	0.0026	0.11
B6C	sm-erz	04.04.00	uf	FSUJ	2.61	1.73	<0.002	0.0852
B7C	sm-erz	12.04.99	uf	CLUA	13.00	3.06	<0.02	0.25
B7C	sm-erz	07.06.99	0.45	CLUA	13.50	3.16	<0.1	0.32
B7C	sm-erz	22.02.00	0.45	FSUJ	8.92	1.90	0.0035	0.349
B7C	sm-erz	04.04.00	0.20	FSUJ	16.06	3.30	0.00398	0.31
B7C	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	16.10	3.31	0.0037	0.33
B7C	sm-erz	04.04.00	uf	FSUJ	16.46	3.31	0.0032	0.36
BFS-ML	sm-erz	05.11.97	uf	IMLA ³	2.164	4.088	0.024	2.854
BFS-ML	sm-erz	05.11.97	uf	IMLA	2.025	3.353	0.022	2.54
BFS-ML	sm-erz	19.11.97	0.45	IMLA	0.258	3.733	0.002	3.00
BFS-ML	sm-erz	19.11.97	uf	IMLA	2.275	4.118	0.025	2.846
BFS-ML	sm-erz	07.08.98	0.45	IMLA	n.b.	n.b.	<0.01	2.767
BFS-ML	sm-erz	07.08.98	0.45	FSUJ	0.28	5.10	0.018	2.70
BFS-ML	sm-erz	07.08.98	uf	IMLA	n.b.	n.b.	0.146	6.065
BFS-ML	sm-erz	13.10.98	0.45	IMLA	0.14	3.69	0.006	2.891
BFS-ML	sm-erz	13.10.98	uf	IMLA	3.12	3.78	0.064	3.024
BFS-ML	sm-erz	16.10.98	uf	IMLA	2.27	3.95	0.023	3.113

Bezeichnung	Aquifer	Datum	Filter (µm)	Labor	Fe mg/l	Mn mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
BFS-ML	sm-erz	22.10.98	uf	IMLA	2.37	3.88	0.025	2.97
BFS-ML	sm-erz	29.10.98	uf	IMLA	2.09	3.503	0.023	2.796
BFS-ML	sm-erz	12.11.98	0.45	IMLA	0.157	3.442	0.001	2.611
BFS-ML	sm-erz	12.11.98	0.45	IMLA	0.214	4.39	0.001	2.98
BFS-ML	sm-erz	12.11.98	0.45	IMLA	0.262	4.316	0.001	2.975
BFS-ML	sm-erz	22.01.99	0.45	IMLA	0.216	3.304	<0.01	2.90
BFS-ML	sm-erz	19.02.99	0.45	FSUJ	0.208	4.159	<0.002	3.08
BFS-ML	sm-erz	10.03.99	0.45	IMLA	0.25	4.162	<0.01	3.192
BFS-ML	sm-erz	21.04.99	0.45	FSUJ	0.366	4.294	<0.002	3.27
BFS-ML	sm-erz	08.02.00	0.45	FSUJ	0.348	4.55	<0.002	3.48
BFS-ML	sm-erz	04.04.00	0.20	FSUJ	0.466	4.15	<0.002	3.44
BFS-ML	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	0.451	4.12	0.00342	3.38
BFS-ML	sm-erz	04.04.00	uf	FSUJ	2.01	4.19	0.0327	3.41
BFS-ML	sm-erz	04.05.00	0.20	FSUJ	0.15	3.41	<0.002	2.96
BFS-ML	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	0.158	3.40	0.00231	2.91
BFS-ML	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	6.97	4.40	0.0531	4.19
BWStollen	udev	16.01.99	0.45	IMLA	0.28	0.03	0.003	0.152
BWStollen	udev	07.05.99	0.45	FSUJ	0.04	0.066	0.00269	0.246
Rolle W	sm-erz	05.07.99	0.45	IMLA	0.041	0.213	0.032	0.288
Rolle W I	sm-erz	04.05.00	0.20	FSUJ	0.0119	0.26	0.065	0.30
Rolle W I	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	0.0144	0.26	0.01374	0.29
Rolle W I	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	0.0861	0.28	0.0692	0.29
Rolle W II	sm-erz	04.05.00	0.20	FSUJ	0.009	0.26	0.01442	0.29
Rolle W II	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	0.0046	0.25	0.01371	0.30
Rolle W II	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	0.074	0.27	0.054	0.29
Rösche	mdev/so/sm	05.07.99	0.45	IMLA	0.40	0.425	0.01	2.555
Rösche	mdev/so/sm	17.12.99	0.45	FSUJ	0.243	0.452	0.0102	2.15
Rösche	mdev/so/sm	17.12.99	uf	FSUJ	1.285	0.386	0.032	2.465
Rösche	mdev/so/sm	04.05.00	0.45	FSUJ	0.299	0.32	0.00383	2.38
Rösche	mdev/so/sm	04.05.00	uf	FSUJ	0.91	0.33	0.01624	2.46
Rolle E	sm-erz	05.07.99	0.45	FSUJ	0.04	0.357	0.0354	2.291
Alter Schacht	sm-erz	05.07.99	0.45	FSUJ	0.015	0.047	<0.002	1.596
Alter Schacht	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	0.0445	0.21	0.00493	1.68
Alter Schacht	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	0.376	0.25	0.0423	1.97

uf unfiltriert

sm-erz Vererzungszone

so oberer Buntsandstein

n.b. nicht bestimmt

mdev Mitteldevon

sm mittlerer Buntsandstein

udev Unterdevon

¹Chem.- und Lebensmitteluntersuchungsamt Aachen

²Friedrich-Schiller-Universität Jena

³Labor für Geochemie und Umweltanalytik RWTH Aachen

Bezeichnung	Aquifer	Datum	Filter (µm)	Labor	Ni mg/l	Co mg/l	Cu mg/l	As mg/l	Cd mg/l
B1C	sm	08.06.99	0.45	CLUA ¹	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	0.053
B1C	sm	12.04.99	uf	CLUA	0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.002
B4C	sm	08.06.99	0.45	CLUA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
B4C	sm	12.04.99	uf	CLUA	0.01	<0.01	0.01	<0.02	<0.002
B8C	sm	04.05.00	0.45	FSUJ	0.1171	0.0726	<0.005	0.00635	<0.0002
B5B	sm-erz	07.06.99	uf	CLUA	0.07	0.044	<0.01	0.06	0.004
B5B	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ ²	0.0345	0.0243	<0.005	0.00217	<0.0002
B5C	sm-erz	12.04.99	uf	CLUA	0.04	0.03	0.01	0.02	<0.002
B5C	sm-erz	08.06.99	0.45	CLUA	0.06	0.05	0.04	0.10	<0.01
B5C	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	0.0409	0.0298	<0.005	0.0511	<0.0002
B6B	sm-erz	08.06.99	uf	CLUA	0.29	0.15	<0.01	0.04	0.002
B6B	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	0.2785	0.1757	<0.005	0.0701	<0.0002
B6C	sm-erz	12.04.99	uf	CLUA	0.22	0.26	<0.01	0.52	<0.002
B6C	sm-erz	07.06.99	0.45	CLUA	0.25	0.31	<0.01	0.60	<0.01
B6C	sm-erz	22.02.00	0.45	FSUJ	0.2293	0.2987	<0.005	0.536	<0.0002
B6C	sm-erz	04.04.00	0.20	FSUJ	0.2314	0.2885	<0.005	0.607	<0.0002
B6C	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	0.2361	0.3082	<0.005	0.616	<0.0002
B6C	sm-erz	04.04.00	uf	FSUJ	0.251	0.28	<0.005	0.616	<0.0002
B7C	sm-erz	12.04.99	uf	CLUA	1.14	0.99	<0.01	0.54	<0.002
B7C	sm-erz	07.06.99	0.45	CLUA	1.39	1.00	<0.01	0.70	<0.01
B7C	sm-erz	22.02.00	0.45	FSUJ	1.071	0.7285	<0.005	0.424	0.00043
B7C	sm-erz	04.04.00	0.20	FSUJ	1.549	1.511	<0.005	0.824	<0.0002
B7C	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	1.542	1.486	0.00605	0.802	<0.0002
B7C	sm-erz	04.04.00	uf	FSUJ	1.747	1.518	0.00839	0.787	<0.0002
BFS-ML	sm-erz	05.11.97	uf	IMLA ³	1.325	0.651	0.046	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	05.11.97	uf	IMLA	1.087	0.55	0.033	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	19.11.97	0.45	IMLA	1.32	0.65	0.024	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	19.11.97	uf	IMLA	1.31	0.66	0.045	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	07.08.98	0.45	IMLA	1.266	n.b.	0.015	0.004	0.008
BFS-ML	sm-erz	07.08.98	0.45	FSUJ	2.20	n.b.	0.05	0.0044	0.026
BFS-ML	sm-erz	07.08.98	uf	IMLA	2.087	n.b.	0.475	0.35	0.025
BFS-ML	sm-erz	13.10.98	0.45	IMLA	1.29	0.63	0.025	0.048	0.009
BFS-ML	sm-erz	13.10.98	uf	IMLA	1.33	0.64	0.053	0.004	0.008
BFS-ML	sm-erz	16.10.98	uf	IMLA	1.36	0.67	0.035	0.05	0.01

Bezeichnung	Aquifer	Datum	Filter (µm)	Labor	Ni mg/l	Co mg/l	Cu mg/l	As mg/l	Cd mg/l
BFS-ML	sm-erz	22.10.98	uf	IMLA	1.31	0.66	0.04	0.051	0.009
BFS-ML	sm-erz	29.10.98	uf	IMLA	1.223	0.594	0.037	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	12.11.98	0.45	IMLA	1.152	0.56	0.021	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	12.11.98	0.45	IMLA	1.333	0.69	0.028	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	12.11.98	0.45	IMLA	1.32	0.68	0.029	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	22.01.99	0.45	IMLA	1.28	0.63	0.02	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	19.02.99	0.45	FSUJ	1.272	0.6612	0.0216	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	10.03.99	0.45	IMLA	1.40	0.706	0.017	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	21.04.99	0.45	FSUJ	1.249	0.7073	0.0254	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	08.02.00	0.45	FSUJ	1.483	0.7568	0.0485	0.00626	0.01284
BFS-ML	sm-erz	04.04.00	0.20	FSUJ	1.246	0.7279	0.052	0.00546	0.01136
BFS-ML	sm-erz	04.04.00	0.45	FSUJ	1.317	0.7271	0.0475	0.00565	0.01134
BFS-ML	sm-erz	04.04.00	uf	FSUJ	1.251	0.7308	0.0673	0.0495	0.01178
BFS-ML	sm-erz	04.05.00	0.20	FSUJ	1.027	0.5202	0.0262	0.00375	0.01045
BFS-ML	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	1.039	0.4945	0.0255	0.00318	0.01042
BFS-ML	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	1.25	0.5869	0.1949	0.1372	0.0199
BWStollen	udev	16.01.99	0.45	IMLA	0.02	<0.01	<0.001	0.003	0.004
BWStollen	udev	07.05.99	0.45	FSUJ	0.0209	<0.005	0.00762	n.b.	n.b.
Rolle W	sm-erz	05.07.99	0.45	IMLA	2.41	0.132	0.047	n.b.	n.b.
Rolle W I	sm-erz	04.05.00	0.20	FSUJ	2.879	0.2258	0.0344	<0.0005	0.00207
Rolle W I	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	2.328	0.2089	0.0405	<0.0005	0.00235
Rolle W I	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	2.434	0.1959	0.0433	0.00064	0.00234
Rolle W II	sm-erz	04.05.00	0.20	FSUJ	2.915	0.224	0.0355	<0.0005	0.00198
Rolle W II	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	2.873	0.2237	0.0343	<0.0005	0.002
Rolle W II	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	2.715	0.2254	0.0391	<0.0005	0.00201
Rösche	mdev/so/sm	05.07.99	0.45	IMLA	0.212	0.10	<0.01	n.b.	n.b.
Rösche	mdev/so/sm	17.12.99	0.45	FSUJ	0.1993	0.0877	<0.001	n.b.	n.b.
Rösche	mdev/so/sm	17.12.99	uf	FSUJ	0.2132	0.088	0.00294	n.b.	n.b.
Rösche	mdev/so/sm	04.05.00	0.45	FSUJ	0.1433	0.0909	<0.005	0.00073	0.00214
Rösche	mdev/so/sm	04.05.00	uf	FSUJ	0.1593	0.0934	0.01108	0.00111	0.00241
Rolle E	sm-erz	05.07.99	0.45	FSUJ	0.3448	0.1681	<0.001	n.b.	n.b.
Alter Schacht	sm-erz	05.07.99	0.45	FSUJ	0.1603	0.0245	<0.001	n.b.	n.b.
Alter Schacht	sm-erz	04.05.00	0.45	FSUJ	0.4124	0.1494	0.01006	<0.0005	0.00327
Alter Schacht	sm-erz	04.05.00	uf	FSUJ	0.4023	0.1927	0.01463	0.00323	0.00312

uf unfiltriert

sm-erz Vererzungszone

so oberer Buntsandstein

n.b. nicht bestimmt

mdev Mitteldevon

sm mittlerer Buntsandstein

udev Unterdevon

¹Chem.- und Lebensmitteluntersuchungsamt Aachen

²Friedrich-Schiller-Universität Jena

³Labor für Geochemie und Umweltanalytik RWTH Aachen

Anlage 4

Isotopen- und Spurenstoffdaten

Bezeichnung	Aquifer	Datum	Tritium	+/-	$\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$
			TU	TU	‰	‰
Dep.-Sickerwasser	-	07/97	616	10.0	-8.9	-7.38
Dep.-Sickerwasser	-	05/00	994	23.5	n.b.	n.b.
Rösche	mdev/so/sm	05/97	9.5	2.5	-61.75	-8.84
Rösche	mdev/so/sm	07/99	7.5	0.8	-59.00	-8.53
BW-Stollen	udev	04/99	15.8	1.5	-57.50	-8.54
20352	sm	07/99	14.8	1.2	-62.2	-9.08
20354	sm	07/99	12.9	1.3	-60.2	-8.57
20353	sm	04/99	4.2	0.7	-59.10	-8.72
997921 (6/99)	sm	06/99	8.5	1.1	-60.5	-8.82
997921 (9/00)	sm	09/00	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B1C	sm	10/99	12.3	1.0	-58.40	-8.55
B2C	sm	04/99	1.1	0.6	-59.80	-8.64
B4C	sm	04/99	0.9	0.6	-58.00	-8.58
B8C	sm	04/99	<0.6	-	-58.00	-8.54
B5B (6/99)	sm-erz	06/99	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B5B (5/00)	sm-erz	05/00	19.1	1.1	-60.30	-8.60
B5C	sm-erz	04/99	12.3	0.9	-59.00	-8.70
B6B	sm-erz	08/99	10.7	1.1	-61.10	-8.63
B6C	sm-erz	04/99	7.4	0.8	-61.60	-8.73
B7C	sm-erz	04/99	12.6	0.8	-58.80	-8.65
BFS-ML	sm-erz	07/97	9.1	0.7	-59.45	-8.68
BFS-ML	sm-erz	04/99	9.3	1.2	-59.20	-8.69
Pumpenkammer	sm-erz	07/97	n.b.	n.b.	-61.40	-8.75
Rolle E	sm-erz	07/99	8.2	0.9	-61.10	-8.73
Rolle W 97	sm-erz	07/97	10.8	0.9	-59.80	-8.43
Rolle W 99	sm-erz	07/99	18.7	1.3	-56.90	-8.32
Rolle W I	sm-erz	05/00	22.1	2.0	-55.80	-8.20
Rolle W II	sm-erz	05/00	22.5	1.7	-56.90	-8.16
B1B	so	10/99	11.6	1.3	-59.00	-8.56
B2B	so	05/00	10.3	1.0	-58.20	-8.58
B4B	so	04/99	14.9	1.1	-59.40	-8.59
B8B	so	08/99	n.b.	n.b.	-58.80	-8.40
B8B	so	02/00	11.4	1.6	-56.80	-8.40

Fehlergrenzen

+/- 1.5

+/- 0.15

n.b. nicht bestimmt

so oberer Buntsandstein

mdev Mitteldevon

udev Unterdevon

sm-erz Vererzungszone des sm

sm mittlerer Buntsandstein

Bezeichnung	Aquifer	$\delta^{13}\text{C-DIC}$	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$	$\delta^{18}\text{O-NO}_3$	$\delta^{34}\text{S-SO}_4$	$\delta^{18}\text{O-SO}_4$
		‰	‰	‰	‰	‰
Dep.-Sickerwasser	-	-3.8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Dep.-Sickerwasser	-	n.b.	n.b.	n.b.	-5.2	1.3
Rösche	mdev/so/sm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Rösche	mdev/so/sm	-11.4	n.b.	n.b.	-0.4	2.4
BW-Stollen	udev	-11.0	n.b.	n.b.	-1.3	2.2
20352	sm	-18.9	3.1	15.4	4.4	-2.3
20354	sm	-11.5	n.b.	n.b.	4.9	5
20353	sm	-14.1	1.6	11	2.3	3.8
997921 (6/99)	sm	-10.2	n.b.	n.b.	16.6	3.2
997921 (9/00)	sm	n.b.	n.b.	n.b.	13.8	3.1
B1C	sm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B2C	sm	-14.6	4	19.5	-6.7	-3.8
B4C	sm	-10.2	n.b.	n.b.	-0.7	-0.9
B8C	sm	-11.5	n.b.	n.b.	1.9	1.7
B5B (6/99)	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	-0.3	2.2
B5B (5/00)	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	-7.6	-0.5
B5C	sm-erz	-10.6	n.b.	n.b.	1.5	-1.3
B6B	sm-erz	-11.4	n.b.	n.b.	-0.6	4.3
B6C	sm-erz	-9.9	n.b.	n.b.	0.2	2.9
B7C	sm-erz	-10.2	n.b.	n.b.	-8.6	-1.9
BFS-ML	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
BFS-ML	sm-erz	-10.4	n.b.	n.b.	-8.9	-1.3
Pumpenkammer	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Rolle E	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	1.4	1.6
Rolle W 97	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Rolle W 99	sm-erz	-8.9	n.b.	n.b.	-8.2	0.9
Rolle W I	sm-erz	n.b.	4.5	22.4	n.b.	n.b.
Rolle W II	sm-erz	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B1B	so	-17.1	5.8	11.6	6.6	4.3
B2B	so	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B4B	so	-13.1	n.b.	n.b.	0.3	1.4
B8B	so	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B8B	so	-12.2	n.b.	n.b.	6.1	4
Fehlergrenzen		+/- 0.3	+/- 1.0	+/- 0.2	+/- 1.0	+/- 0.2
n.b. nicht bestimmt						
so oberer Buntsandstein						
mdev Mitteldevon						
udev Unterdevon						
sm-erz Vererzungszone des sm						
sm mittlerer Buntsandstein						

Bezeichnung	Aquifer	Datum	F12 +/-		F11 +/-		F113 +/-	
			pmol/l	pmol/l	pmol/l	pmol/l	pmol/l	pmol/l
Dep.-Sickerwasser	-	07/97	n.b.		n.b.		n.b.	
Dep.-Sickerwasser	-	05/00	ca. 5	-	ca. 0.7	-	ca. 0.4	-
Rösche	mdev/so/sm	05/97	n.b.		n.b.		n.b.	
Rösche	mdev/so/sm	05/00	4.40	0.50	3.90	0.40	0.32	0.05
BW-Stollen	udev		n.b.		n.b.		n.b.	
20352	sm	09/00	1.80	0.10	2.60	0.30	0.04	0.05
20354	sm	09/00	0.30	0.05	0.81	0.05	0.04	0.05
20353	sm	09/00	0.03	0.05	0.14	0.05	<0.01	-
997921 (6/99)	sm	06/99	n.b.		n.b.		n.b.	
997921 (9/00)	sm	09/00	0.03	0.05	0.06	0.05	<0.01	-
B1C	sm	10/99	2.90	0.20	1.40	0.10	0.07	0.05
B2C	sm	05/00	0.47	0.05	0.29	0.05	0.03	0.05
B4C	sm	10/99	0.21	0.05	0.03	0.05	<0.01	-
B8C	sm	02/00	0.07	0.05	0.04	0.05	0.16	0.05
B5B (6/99)	sm-erz	06/99	n.b.		n.b.		n.b.	
B5B (5/00)	sm-erz	05/00	n.b.		n.b.		n.b.	
B5C	sm-erz	02/00	380	80	21.0	5.00	5.00	1.00
B6B	sm-erz	02/00	1600	320	21.0	5.00	20	4.00
B6C	sm-erz	02/00	360	80	1.70	0.40	12	3.00
B7C	sm-erz	02/00	4200	840	87.0	18	25	5.00
BFS-ML	sm-erz	10/99	110	20	21.0	3.00	2.50	0.30
BFS-ML	sm-erz	05/00	110	20	14.0	2.00	1.40	0.30
Pumpenkammer	sm-erz	07/97	n.b.		n.b.		n.b.	
Rolle E	sm-erz	07/99	n.b.		n.b.		n.b.	
Rolle W 97	sm-erz	07/97	n.b.		n.b.		n.b.	
Rolle W 99	sm-erz	07/99	n.b.		n.b.		n.b.	
Rolle W I	sm-erz	05/00	18.00	2.00	12.00	2.00	0.84	0.05
Rolle W II	sm-erz	05/00	18.00	2.00	12.00	2.00	0.82	0.05
B1B	so	10/99	2.20	0.20	3.80	0.20	0.46	0.05
B2B	so	02/00	0.57	0.05	0.19	0.05	0.03	0.05
B4B	so	05/00	4.20	0.30	0.01	0.05	0.03	0.05
B8B	so	08/99	n.b.		n.b.		n.b.	
B8B	so	02/00	1.30	0.10	0.09	0.05	0.07	0.05

Fehlergrenzen

n.b. nicht bestimmt

so oberer Buntsandstein

mdev Mitteldevon

udev Unterdevon

sm-erz Vererzungszone des sm

sm mittlerer Buntsandstein

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christian Mair
Anschrift	Katharina-Geisler-Straße 19 85356 Freising
Geburtsdatum	12.08.1964
Geburtsort	Garmisch-Partenkirchen
Familienstand	verheiratet seit 17.5.2001
Kinder	keine
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

Abitur 1984	Werdenfels – Gymnasium, Garmisch-Partenkirchen
-------------	---

Berufsausbildung

1985 – 1988	Studium der Geologie Technische Universität München (TUM) Vordiplom am 25. Oktober 1988
1989 – 1995	Studium der Geologie Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Diplom am 13. April 1995

Bisherige Tätigkeit

1995	Wissenschaftlicher Angestellter Forschungszentrum Jülich, (STE; Systemforschung und Technologische Entwicklung)
1996	Wissenschaftlicher Angestellter Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH), Lehrstuhl für Ingenieur- und Hydrogeologie (Prof. Dr. K. Schetelig)
1997 – 2001	Wissenschaftlicher Angestellter Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH), Lehr- und Forschungsgebiet für Hydrogeologie (Prof. Dr. H.-R. Langguth).
Seit April 2002	Projektbearbeiter Firma Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen.