

Markierungsversuche zur Abflußkomponentenseparierung in einer Abraumhalde des Schieferbergbaus

Hatice Sahin^a, Limnologische Forschungsstation, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

Stefan Peiffer, Limnologische Forschungsstation, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

Wolfgang Durner, Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

^aderzeitige Anschrift: Wasserwirtschaftsamt Aschaffenburg, Corneliensstraße 1, 63739 Aschaffenburg

Bayreuth im Februar 1999

Inhaltsübersicht

1	Problemstellung	3
2	Material und Methoden.....	5
2.1	<i>Auswahl der Markierungsstoffe</i>	5
2.2	<i>Einspeisemengen.....</i>	6
2.3	<i>Versuchsdurchführung</i>	6
2.3.1	<i>Traceraufgabe</i>	7
2.3.2	<i>Aufnahme der Durchgangskurven.....</i>	8
2.3.3	<i>Beschreibung der einzelnen Versuche</i>	8
2.4	<i>Analytik</i>	11
2.5	<i>Auswertung</i>	12
3	Ergebnisse.....	12
3.1	<i>Rehbach.....</i>	12
3.2	<i>Rehbachhalde</i>	16
4	Diskussion und Schlußfolgerung.....	20
5	Literaturübersicht	21

1 Problemstellung

Pyrithaltige Abraumhalden des Schieferbergbaus belasten Grundwasser und Oberflächengewässer mit sauren Verwitterungsprodukten aus der Pyritoxidation und Folgeprozessen. Besonders nach starken Niederschlägen und Schneeschmelzen wurde eine kurzfristig stark erhöhte Belastung der Gewässer festgestellt (Sahin et al., 1999; Peiffer et al., 1997; Beierkuhnlein und Weber, 1992; Zimmermann, 1896).

Im Rahmen des Gemeinschaftsprojektes “Sanierung saurer Bergbauabwässer aus Altablagerungen des Schieferbergbaus” untersuchten Sahin et al. (1999) am Beispiel der Rehbachhalde (ca. $6 \cdot 10^6$ m³), die in das Tal eines Baches in der Nähe von Lehesten, Thüringen, verkippt wurde, die Auswirkungen der Auswaschung der Verwitterungsprodukte auf die Hydrochemie des aufnehmenden Baches in Abhängigkeit von hydrologischen und klimatischen Randbedingungen. Die Rehbachhalde wurde im Tal des Rehbaches auf einer Länge von ca. 750 m und einer maximalen Höhe von 60 m aufgeschüttet. Der Rehbach sickert kurz nach Beginn der Aufschüttung am westlichen Haldenrand in die Halde hinein und nimmt während seiner Passage saure Sickerwässer aus der Halde auf. Am Haldenfuß tritt er in ein Betonrohr gefaßt wieder aus, bestehend aus einer Mischung aus Bachwasser, Sickerwasser und Grundwasser (Sahin et al., 1999).

Die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen des Wasserhaushalts der Rehbachhalde und regelmäßige sowie ereignisgebundene chemische Analysen des Bachwassers im Abstrom der Halde während eines Zeitraumes von 2,5 Jahren wurden in Sahin et al. (1999) dargestellt. Fünf Flußkomponenten, welche Abfluß und Hydrochemie des Baches im Abstrom der Halde bestimmen, konnten aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung unterschieden werden (Abbildung 1):

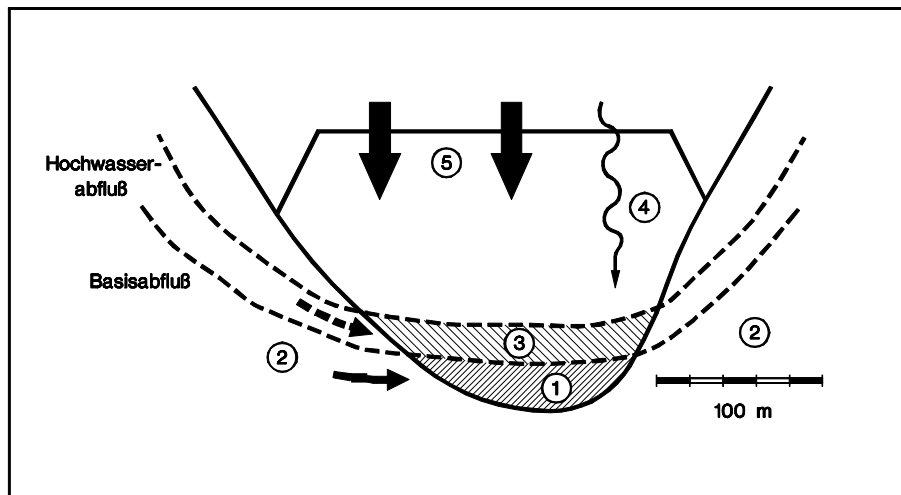


Abbildung 1 Flußkomponenten, die den Gesamtabfluß der Rehbachhalde bestimmen:

- 1 Rehbachzufluß
- 2 lateraler Grundwasserzufluß
- 3 saures Sickerwasser
- 4 schnell infiltrierender Niederschlag auf bevorzugten Fließbahnen
- 5 Infiltrationsfront des Niederschlags

Zeichnung 6-fach überhöht

gestrichelte Linien zeigen Änderungen des Grundwasserspiegels an

Die Auswaschung und das Auftreten der höchsten Säure- und Metallfrachten sind auf das Eindringen der Infiltrationsfront des Niederschlags sowie die Mobilisierung eines mit sauren Verwitterungsprodukten angereicherten Kapillarsaums im Fuß der Halde in Perioden steigenden Grundwasserspiegels zurückführen (Sahin et al., 1999).

Die Abschätzung der zeitlichen Abfolge der identifizierten Flußkomponenten war aufgrund der chemischen Beobachtungsreihe nur bedingt möglich. Das Austreten der Infiltrationsfront und ihre Bedeutung für die auftretende Gewässerbelastung konnte zeitlich nicht von der Mobilisierung des Kapillarsaumes durch den steigenden Grundwasserspiegel abgetrennt werden. Es wurden deshalb Markierungsversuche mit dem Ziel durchgeführt,

die Verweilzeit des Wassers einzelner Flußkomponenten im Haldenkörper und deren Wiederaustritt am Haldenfuß zu bestimmen sowie die hydraulische Leitfähigkeit des Abraums abzuschätzen. Mit Hilfe der Verweilzeiten sollten die Komponenten weiter aufgetrennt und ihre Bedeutung im Hinblick auf die ausgewaschenen Säure- und Metallfrachten beurteilt werden.

Markiert wurde einerseits der Rehbach am Zufluß zur Halde, andererseits Niederschlagswasser, das durch die Halde perkoliert. Das verschiedenartige Perkolationsverhalten in den einzelnen Haldenabschnitten, die sich durch Bewuchs und Feinheit des Abraummaterials unterschieden (s. Kreher und Janneck, März 1997), sollte durch den gleichzeitigen Einsatz unterschiedlicher Markierungsstoffe bestimmt und verglichen werden. Die Markierung des Rehbaches wurde unabhängig davon vorgenommen.

2 Material und Methoden

2.1 Auswahl der Markierungsstoffe

Die pH-Werte des Rehbachabflusses und -zuflusses weisen Schwankungen zwischen pH 4,5 und 8 auf, im Sickerwasser innerhalb des Haldenkörpers können vermutlich lokal auch niedrigere pH-Werte aufgrund der Versauerung durch die Pyritoxidation auftreten. Es wurden daher folgende Anforderungen an die einzusetzenden Markierungsstoffe gestellt:

- nicht-sorptives Verhalten im sauren Medium des Haldenabbaus sowie an organischer Substanz,
- stabile Fluoreszenzintensität über einen Bereich von pH 4,5 - 7,
- keine bis nur geringe Lichtempfindlichkeit der Stoffe.

Aus toxikologischen Gründen wurden nur wenige Fluoreszenzstoffe in Erwägung gezogen, deren Eigenschaften in Tabelle A-1 des Anhangs zusammengestellt sind. Zur einwandfreien Trennung und Erkennung (Leibundgut, 1982) wurde aus jeder Farbgruppe nur ein fluoreszierender Stoff sowie Bromid ausgewählt. Orange fluoreszierend: Sulphorhodamin B, stabil über den Bereich von pH 3-10 (Smart und Laidlaw, 1977), in neutralen bis alkalischen Medien jedoch schlechte Sorptionseigenschaften (Seiler von der GSF, 1996, persönliche Mitteilung); bezogen als Duasynsäurerhodamin B01 von Simon & Werner GmbH.

- Blau fluoreszierend: Natrium-Naphthionat, pH-Stabilitätsbereich von pH 4-9 bei vergleichsweise größter Fluoreszenzintensität (Wernli, 1986), bezogen von Fluka.
- Grün fluoreszierend: Uranin, höchste Fluoreszenzintensität und geringste Neigung zur Sorption von allen Fluoreszenztracer in neutralen bis alkalischen Medien, mit fallendem pH-Wert Abnahme der Fluoreszenzintensität und Zunahme der Sorption (Käss, 1992)

- Konservativer Tracer: Bromid, eingesetzt für Vergleich mit den Farbstoffen; geringe Hintergrundkonzentration, jedoch ca. 10-fach höhere Einsatzmengen und sehr viel höhere Nachweisgrenze als Farbstoffe.

Auf den Einsatz weiterer Fluoreszenztracer wurde wegen Problemen bei der Trennung von den anderen Stoffen (z.B. Eosin und Lissamin von Uranin) oder aufgrund der stärkeren Sorption der Farbstoffe im sauren Milieu verzichtet.

Die wasserrechtliche Erlaubnis zur Einbringung der ausgewählten Markierungsstoffe in den Rehbach wurde bei der Unteren Wasserbehörde des Landkreises Saalfeld-Rudolstadt beantragt und von dieser erteilt.

2.2 Einspeisemengen

Die Einspeisemengen wurden aus der zu vertretenden Maximalkonzentration des Tracers am Wiederaustritt des Rehbaches aus der Halde und der Entfernung von der Eingabestelle mit Hilfe der eindimensionalen Advektions-Dispersions-Gleichung unter Annahme einer impulshaften Aufgabe abgeschätzt und sukzessive von Versuch zu Versuch erhöht.

2.3 Versuchsdurchführung

Die Geländevoraussetzungen auf der Rehbachhalde waren für die Benutzung von motorisierten Fahrzeugen ungünstig, so daß dort keine größeren, schweren Behälter mit Tracer- und Spüllösung transportiert werden konnten und das Aufstellen einer Beregnungsanlage auf der Halde, um kontrollierte Bedingungen und konstante Infiltrationsraten zu erhalten, scheiterte. Die Halde mußte also bei Auftreten eines Niederschlagsereignisses markiert werden. Die Markierung wurde kurz vor dem vorhergesagten Eintreten eines Niederschlagsereignisses durchgeführt. Direkt während des Niederschlags zu markieren war wegen der Rutschgefahr auf dem feuchten Schieferabraum zu gefährlich.

Die Tracerlösungen wurden als reine Lösung oder als Farbstoff-Bromid-Gemisch in VE-Wasser am Vortag im Labor angesetzt, und bei Bedarf im Gelände mit Wasser aus dem Rehbachzufluß verdünnt.

2.3.2 Aufnahme der Durchgangskurven

Kontinuierliche Bestimmung der fluoreszierenden Tracer:

Die Aufstellung eines Filterfluorometers (Turner Designs) am Wiederaustritt des Rehbaches aus der Halde ermöglichte es, die Konzentration eines fluoreszierenden Farbstoffes kontinuierlich im Feld zu bestimmen. Ein Teilstrom des Bachwassers wurde durch die Durchflußküvette des Fluorometers gepumpt, das die Meßwerte auf einem integrierten Datenlogger aufzeichnete. Die Stromversorgung von Fluorometer und Wasserpumpe erfolgte durch 12 V Autobatterien.

Entnahme von Einzelproben:

Der automatische Probenehmer entnahm direkt am Wiederaustritt des Bachs in stündlichen bis mehrstündigen Abständen Wasserproben zur Analyse der Tracer im Labor. Diese wurden in braune Glasflaschen umgefüllt und bis zur Messung im Kühlraum bei 4°C aufbewahrt.

2.3.3 Beschreibung der einzelnen Versuche

Versuch T3 - Rehbach

Die Markierung des Rehbaches unmittelbar vor seinem beginnenden Zufluß in die Halde im Mai 1997 mit einem Gemisch aus Sulphorhodamin B und Bromid wurde bei Niedrigwasser ($Q_{\text{Zufluß}} = 7,6 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_{\text{Abfluß}} = 18,3 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) durchgeführt und ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der gesamte Bach war ab der Zugabestelle knallrot eingefärbt (siehe Abbildung 3). Ein Teil des Bachwassers versickerte kurz nach der Eingabestelle in die Halde, ein zweiter Arm schlängelte sich noch weitere bis zu 30 m durch das Tal, um dann an verschiedenen Stellen in der Halde zu verschwinden. Die Versickerungsstellen waren von Sandablagerungen gekennzeichnet. Während nach ca. 30 Minuten die Farbe an der direkten Eingabestelle ausdünnte, kam die Farbfront ca. 20-30 Meter weiter bachabwärts vor der Halde gerade erst an. Die Fließgeschwindigkeit des Wassers in diesem Bacharm ($\approx 0,01\text{-}0,02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) war im Vergleich zum vorherigen einarmigen Bachabschnitt ($\approx 0,2\text{-}0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) sehr viel geringer. Nach ca. 1 Stunde war der Farbstoff nicht mehr sichtbar. Erste Verluste von Sulphorhodamin B in minimalen Mengen konnten an der zarten Rotfärbung von Tannenzapfen, Zweigen, Wurzeln und anderem organischen Material erkannt werden, die mit dem Bachwasser in Kontakt standen.



Abbildung 3 Markierung des Rehbachzuflusses am 14.05.1997 mit Sulphorhodamin B und Bromid

Tabelle 1 Versuch T3 - Markierung des Rehbachzuflusses am 14.05.1997

Tracer	Zugabe	Menge	Methode	Bestimmung	Hintergrund
SR B	14 ³⁰ Uhr	200 g	Impuls	on-line Monitoring, Einzelprobenahme	0,07 ppb
Bromid	gleichzeitig mit SR B als Mischlösung in 11 L Bachwasser	2500 g	Impuls	Einzelprobenahme	40 ppb

Versuch T4 - Hauptplateau

Während der Markierung des Hauptplateaus der Rehbachhalde nahe der Kopfböschung im Juli 1997 wurde ein Gemisch aus Sulphorhodamin B und Bromid mit Hilfe einer Rückenkolbenpumpe auf einer Fläche von 15·15 m² fein versprüht (Tabelle 2). Der Farbstoff war als zarte Violettfröbung auf dem besprühten Schiefer zu erkennen und ließ sich leicht vom Stein abspülen. Der nächste Niederschlag fiel am Morgen des nächsten Tages.

Tabelle 2 Versuch T 4 - Markierung des Hauptplateaus der Rehbachhalde am 03.07.1997

Tracer	Zugabe	Menge	Methode	Bestimmung
SR B	14 ⁰⁰ -15 ⁰⁰ Uhr	150 g	Aufsprühen auf 15·15 m ²	on-line Monitoring, Einzelprobenahme
Bromid	gleichzeitig mit SR B als Mischlösung in 11 L VE- Wasser	1000 g	s.o.	Einzelprobenahme

Versuch T5 - Rehbach und Rehbachhalde

Abschließend wurde im September 1997 ein Multitracerversuch mit 4 verschiedenen Tracern zur Markierung von Bachzufluß ($Q_{\text{Zufluß}} = 5,8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_{\text{Abfluß}} = 12 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) und den drei verschiedenen Plateaubereichen der Halde durchgeführt (Tabelle 3). Der erwartete Niederschlag fiel erst zwei Tage später mit geringerer Intensität und Dauer als angenommen. Der Niederschlag reichte nicht aus, um einen deutlichen Transport der Tracer auszulösen. Das galt ebenso für alle weiteren Niederschläge, die im Zeitraum von September bis Ende November fielen. Die erste merkliche Verlagerung der Tracer fand während der Schneeschmelze im Dezember statt. Der genaue Beginn der Schmelze und somit der Verlagerung läßt sich nicht exakt angeben.

Tabelle 3 Versuch T 5 - Multitracerversuch am 11.09.1997

Tracer	Standort	Zugabe	Menge	Methode	Bestimmung
Na-Naph	Haupt-Plateau	13 ¹⁵ -14 ¹⁵ Uhr	1983 g in 50 L	Aufgießen mit Gießkannen auf 10·10 m ² , Nachgießen mit 50 L Bachwasser	Einzelprobenahme
Bromid	Plateau bewaldet	14 ³⁰ -15 ³⁰ Uhr	6000 g in 50 L	s.o.	Einzelprobenahme
SR B	Plateau alt	16 ¹⁵ -16 ⁴⁵ Uhr	1500 g in 50 L	s.o.	on-line Monitoring, Einzelprobenahme
Uranin	Zufluß	17 ⁵⁰ -17 ⁵² Uhr	200 g in 10 L	Impuls	Einzelprobenahme

2.4 Analytik

Die Analyse der Proben auf Bromid wurde vom Zentralen Analytischen Labor des Bayreuther Instituts für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK) durchgeführt. Die Bestimmung der fluoreszierenden Farbstoffe erfolgte entweder im Gelände mit dem Filterfluorometer oder durch Messungen am Lumineszenzspektrometer bzw. Filterfluorometer im Labor. Methoden, Probenaufarbeitung und Geräteeinstellungen sind in Tabelle A-2 des Anhangs zusammengefaßt.

Die Matrix des Bachwassers im Abstrom der Halde verursachte gravierende Probleme bei der Bestimmung der Tracer aufgrund der reichlich vorhandenen Aluminiumhydroxide. Einerseits verursachten diese die Streuung des einfallenden Lichts, so daß die Konzentrationen der Farbstoffe Natrium-Naphthionat und Sulphorhodamin B in der unbehandelten Probe zu hoch ermittelt wurden. Unterschiedliche Vorversuche (u.a. Ansäuern auf pH 3-3,5 oder Zugabe von NaF) ergaben, daß die Einstellung des pH-Wertes der Einzelproben mit dem Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (Na_4EDTA) auf $\text{pH} > 10$ zur Auflösung der Hydroxide trotz z.T. geringerer Fluoreszenzausbeute die besten Ergebnisse für alle Farbstoffe lieferte. Die Fluoreszenzausbeute für Uranin, die bei pH-Werten > 10 am höchsten ist (Behrens, 1988), erhöhte sich sogar um mindestens den Faktor 10 und wies deutlich geringere Schwankungen als bei Proben-pH-Wert auf. Gleichzeitig lösten sich die Aluminiumhydroxide auf.

Bei der kontinuierlichen Messung im Gelände mit dem Filterfluorometer stellte neben dem Zusetzen der Durchflußküvette die Aufheizung des Meßgeräts aufgrund seines schwarzen wasserdichten Gehäuses ein Problem bei der Auswertung der gemessenen Fluoreszenzen dar. Tagesschwankungen der temperaturabhängigen Fluoreszenz der beobachteten Farbstoffe Na-Naphthionat und v.a. Sulphorhodamin B traten deutlich zum Vorschein. Da die Temperatur des Baches nicht unbedingt die des im Meßgerät analysierten Wassers widerspiegelte, das sich sowohl im dunklen Schlauch als auch im Gerät aufheizen konnte, war es nicht möglich, den Temperatureinfluß zu quantifizieren und rauszurechnen.

Die mit Hilfe des Feldfluorometers in hoher zeitlicher Auflösung aufgezeichneten Durchgangskurve von Sulphorhodamin B (T3: 14.05.1997) stimmte sehr gut mit den Ergebnissen der Einzelprobenahme überein, so daß im Folgenden nur die Daten der Einzelprobenahmen dargestellt werden.

2.5 Auswertung

Die Durchbruchskurven der Markierungsstoffe wurden unter Annahme der Gültigkeit der Advektions-Dispersions-Gleichung gefittet, um Abstandsgeschwindigkeit und Dispersion zu bestimmen. Es wurde die Lösung für den eindimensionalen Fall verwendet, wie sie bei Schulz (1992) beschrieben ist:

$$c_{\max,t} = \frac{M}{F \cdot n_e \cdot \sqrt{4 \cdot p \cdot D_l \cdot t}} \quad [1]$$

$$c_{x,t} = c_{\max,t} \cdot \exp\left[\frac{(x - v_a \cdot t)^2}{-4 \cdot D_l \cdot t}\right] \quad [2]$$

mit	M	= zugegebene Stoffmenge
	F	= durchflossene Querschnittsfläche
	n_e	= effektive Porosität (hier mit 0,4 genähert)
	v_a	= Abstandsgeschwindigkeit
	D_l	= longitudinaler Dispersionskoeffizient
	t	= Zeit seit Aufgabe des Markierungsstoffes
	x	= Abstand von der Aufgabestelle
	$c_{\max,t}$	= Maximal-Konzentration der Tracer-Wolke im Zentrum der Wolke als Funktion der Zeit.

Dabei wurden alle Daten mit der berechneten Durchgangskurve einer einzelnen Tracerwolke, sowie der Überlagerung von 2 bzw. 3 Wolken verglichen. Es mußten hierfür jedoch zwischen 4 und 10 Parameter gefittet werden, so daß die gefitteten Werte nur als grober Anhaltspunkt für Abstandsgeschwindigkeit und Dispersion dienen können.

3 Ergebnisse

3.1 Rehbach

Die Durchbruchskurven der zeitlichen Konzentrationsveränderungen von Sulphorhodamin B und Bromid, die am 14.5.1997 um 14:30 als Impuls in den Rehbachzufluß eingegeben wurden, sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Maximalgeschwindigkeit sowie die dominierende Geschwindigkeit, die direkt aus den Durchbruchskurven abgelesen werden können, des fluoreszierenden Farbstoffs Sulphorhodamin B war mit 0,86 bzw. 0,32 m·min⁻¹ im Vergleich zu Bromid mit 0,61 bzw. 0,20 m·min⁻¹ größer. Hingegen erreichte die Bromidkonzentration sehr viel früher ihr Ausgangsniveau,

während Sulphorhodamin fortwährend in geringen Konzentrationen aus der Halde ausgespült wurde; dies spiegelt sich in der Median-Geschwindigkeit von $0,07$ (SR B) im Gegensatz zu $0,15$ (Br^-) $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ wider. Die austretende Stoffmenge im Verhältnis zur Eingabemenge war bei Bromid um einen Faktor 4 höher als bei Sulphorhodamin B. Der Farbstoff wurde deutlich vom Abraummateriel im Vergleich zu Bromid sorbiert. Das frühere Auftreten des Konzentrationspeaks von SR B kann vermutlich einerseits auf die Molekülgröße und damit geringere Diffusion im Porensystem der Halde, andererseits auf Sorption an partikulären Hydroxiden, die bevorzugt aus der Halde ausgewaschen werden (Sahin et al., 1999), zurückgeführt werden. Der sehr langgestreckte abfallende Ast der Konzentrationsdurchgangskurve von SRB im Vergleich zu Bromid, ist auf die Sorption des Farbstoffs am Abraummateriel zurückzuführen, so daß eine über mehrere Wochen andauernde, verzögerte Abgabe in das vorbeifließende Rehbachwasser erfolgte.

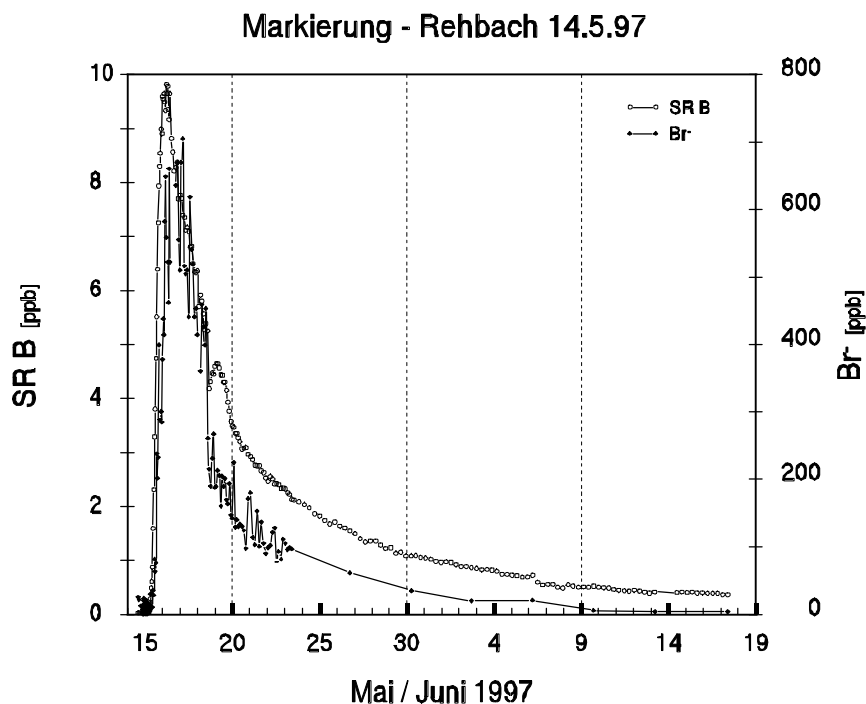


Abbildung 4 Durchgangskurven von Sulphorhodamin B und Bromid - Markierung des Rehbaches am 14.05.1997, Impulsaufgabe um 14:30

Die Konzentrations-Zeit-Durchgangskurve von Uranin, eingebracht am 11.09.1997 um 17:50 ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Durchgangskurve zeigt ein ähnliches Muster wie die von Sulphorhodamin B des vorher beschriebenen Versuches. Allerdings waren die Geschwindigkeiten mit $1,03$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (maximal), $0,44$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (dominierend) und $0,10$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (median) trotz geringerer Abflüsse etwas größer. Die sich ähnelnden Durchgangskurven der beiden Farbstoffe legen es nahe, daß Uranin im Schieferabraum ebenfalls zur Sorption neigt.

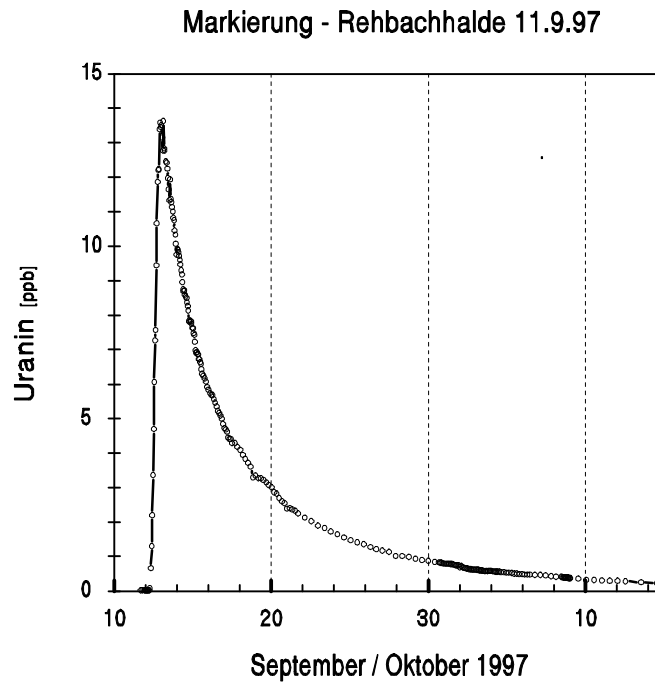


Abbildung 5 Durchgangskurve von Uranin - Markierung des Rehbaches am 11.09.1997, Impulsaufgabe um 17:50

Die Abstandsgeschwindigkeiten, die unter Anwendung der Konvektions-Dispersions-Gleichung gefittet wurden und die gemessenen Kurven am besten beschreiben konnten, sowie der berechnete Zeitpunkt des Eintritts des Konzentrationspeaks sind in Tabelle 4 den Wiederfindungsraten der eingesetzten Stoffe zur Markierung des Rehbaches gegenübergestellt.

Tabelle 4 Rehbachmarkierung - Wiederfindung und Schätzwerte für Abstandsgeschwindigkeiten und longitudinale Dispersionskoeffizienten nach Fitten der Tracerdurchgangskurven

Tracer	Wiederfindung [%]	t_{peak} [min]	v_1 [m·min ⁻¹]	D_1 [m ² ·min ⁻¹]	v_2 [m·min ⁻¹]	D_2 [m ² ·min ⁻¹]	v_3 [m·min ⁻¹]	D_3 [m ² ·min ⁻¹]
SR B	31	2194	0,21	17	0,37	9	0,07	24
Br ⁻	100	3130	0,22	18			0,06	2
Uranin	38	1818	0,26	23	0,45	13	0,10	34

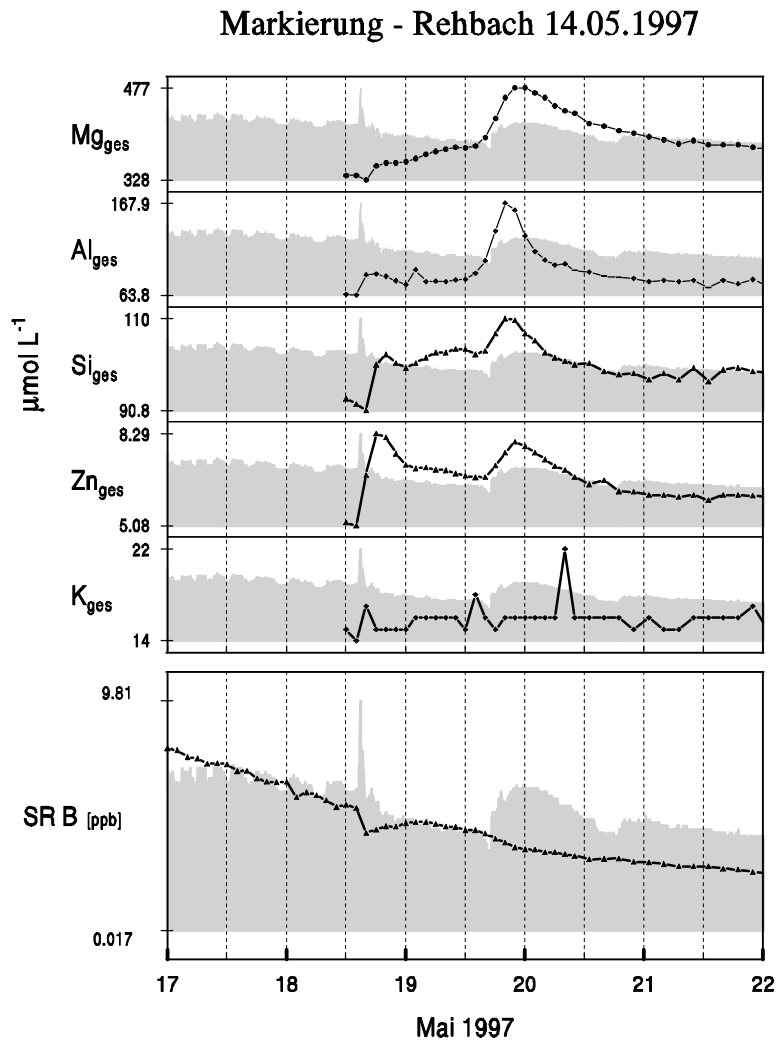


Abbildung 6 Markierung Rehbach - Chemische Ganglinien des Regenereignisses im Mai 1997 und dazugehöriger Abfluß (grau unterlegt: $13,3 - 20,1 \text{ L s}^{-1}$)

Während des Versuchs im Mai 1997 trat ein Starkregen (28,4 mm in 3,5 h, davon 18,2 mm in 20 min) auf (18.05.1997), der sich im abfallenden Ast der Konzentrations-Zeit-Kurve v.a. bei Sulphorhodamin B widerspiegelt. Dieser Abschnitt ist in Abbildung 6 ausschnittsweise dargestellt und den chemischen Analysen der Einzelproben sowie dem Abfluß gegenübergestellt. Während des ersten Anschwellens des Abflusses direkt nach dem Niederschlag (schnell infiltrierendes Niederschlagswasser) wird der Farbstoff Sulphorhodamin B kurzfristig deutlich verdünnt, anschließend erreicht er wieder das alte Niveau des abfallenden Astes. Zum Zeitpunkt des zweiten Abflußpeaks als Antwort auf die Hauptfront des Niederschlags bzw. das Auswaschen des Kapillarsaums tritt eine weitere, dauerhafte Verdünnung des Farbstoffes ein (s. auch Abbildung 4). In der Phase zwischen den beiden Abflußpeaks scheint Wasser, das durch die Halde fließt und

noch unbeeinflusst vom Niederschlag ist, auszutreten. Ab dem zweiten Abflußpeak wird dieses Wasser mit ansteigendem Grundwasser oder Bachwasser vermischt, das zur Ausspülung vorher nicht mobiler Bereiche der Halde führt und mit Verwitterungsprodukten angereichert ist.

3.2 Rehbachhalde

Die Ergebnisse der Markierung des Hauptplateaus der Rehbachhalde nahe der Kopfböschung vom 03.07.1997 sind in Abbildung 7 dargestellt. Der erste Niederschlag fiel ca. 14 Stunden nach Aufgabe der Tracermischung aus Sulphorhodamin B und Bromid, intensiver Niederschlag trat v.a. am 04.07.1997 zwischen 11:30 und 13:30 auf. Der Farbstoff wurde durch das Auftreten der ersten schnellen Abflußspitze während des Niederschlages verdünnt und stieg anschließend wieder etwas an. Das Konzentrationsmuster ähnelt im groben dem Konzentrationsverlauf am 18./19. Mai während der vorhergehenden Markierung des Rehbaches. Die Konzentration von Sulphorhodamin B hatte nach dieser Bachmarkierung auch Ende Juni noch nicht wieder die Hintergrundkonzentration erreicht. Es ist aufgrund der bis dahin ausgetragenen Stoffmenge (Wiederfindung < 40 %) von einer weiterhin bestehenden langsamen Abgabe der sorbierten Farbstoffmenge an das durch die Halde fließende Bachwasser auszugehen. Die Konzentration im Bachwasser nahm auch während des nächsten Markierungsversuchs mit Sulphorhodamin B am 3. Juli 1997, welcher der Markierung des Niederschlagswassers auf der Rehbachhalde dienen sollte, weiterhin stetig ab. Die kurzfristige Verdünnung der Farbstoffkonzentration während des markierten Regenereignisses am 4. Juli 1997 spiegelt das Muster der Verdünnung während des Regenereignisses im Mai 1997 wider. Es ist somit davon auszugehen, daß die eingesetzte Farbstoffkonzentration auf der Rehbachhalde zur Markierung des perkolierenden Niederschlages nicht ausreichend war, um eine deutliche Konzentrationserhöhung im austretenden Bachwasser zu bewirken und um den abfallenden Konzentrationsast des vorherigen Versuches deutlich zu erhöhen. Der Niederschlag am 18.07.1997 bewirkte ebenfalls ein vergleichbares Konzentrationsmuster für Sulphorhodamin B im Abfluß. Nach dem 30.07.1997 erreichte der Farbstoffgehalt einfast konstantes Niveau und spiegelt eine starke Verdünnung und damit ähnlich der Temperatur das Austreten frischen Bachwassers aus dem oberen Einzugsgebiet wider.

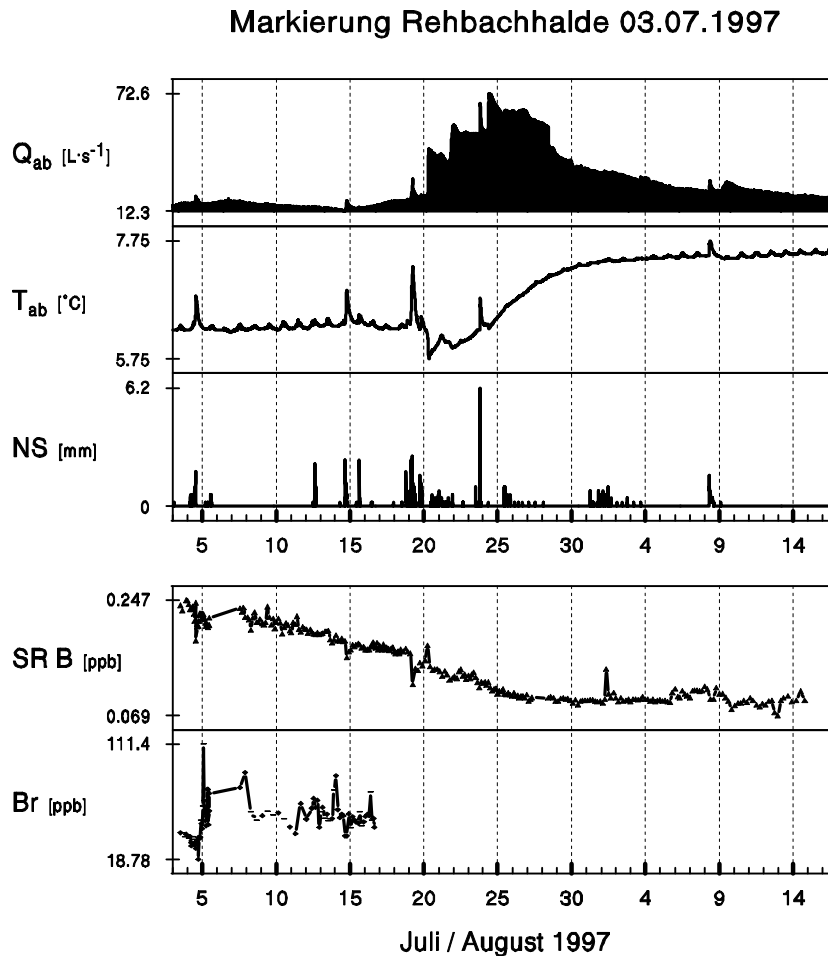


Abbildung 7 Markierung Haldenplateau - Durchgangskurven von $SR\ B$ und Br^- am 03.07.1997

Die Bromidkonzentration stieg hingegen kurz nach dem ersten Niederschlag (04.07.1997) während der Niedrigwasserphase zwischen den beiden Abflußmaxima deutlich an und blieb erhöht. Die Peakspitze konnte aufgrund technischer Schwierigkeiten nicht erfaßt werden. Die Temperatur des Abflusses nahm ab ca. Mitte des 07.07.1997 leicht zu, während die Bromidkonzentration von zufließendem Grund- und Bachwasser etwas verdünnt wurde.

Der Markierungsversuch vom 11.09.1997 auf der Rehbachhalde ergab nur bezüglich Natrium-Naphthionat eine deutliche Konzentrationsveränderung im zeitlichen Verlauf, Sulphorhodamin B zeigte keine deutlichen Trends. Ergebnisse für den bewaldeten Abschnitt liegen aufgrund von analytischen Schwierigkeiten bei der Bromidbestimmung nicht vor. Die Ergebnisse der Schneeschmelze im Dezember 1997, die eine erste deutliche Verlagerung von Natrium-Naphthionat bewirkte, sind in Abbildung 8 illustriert.

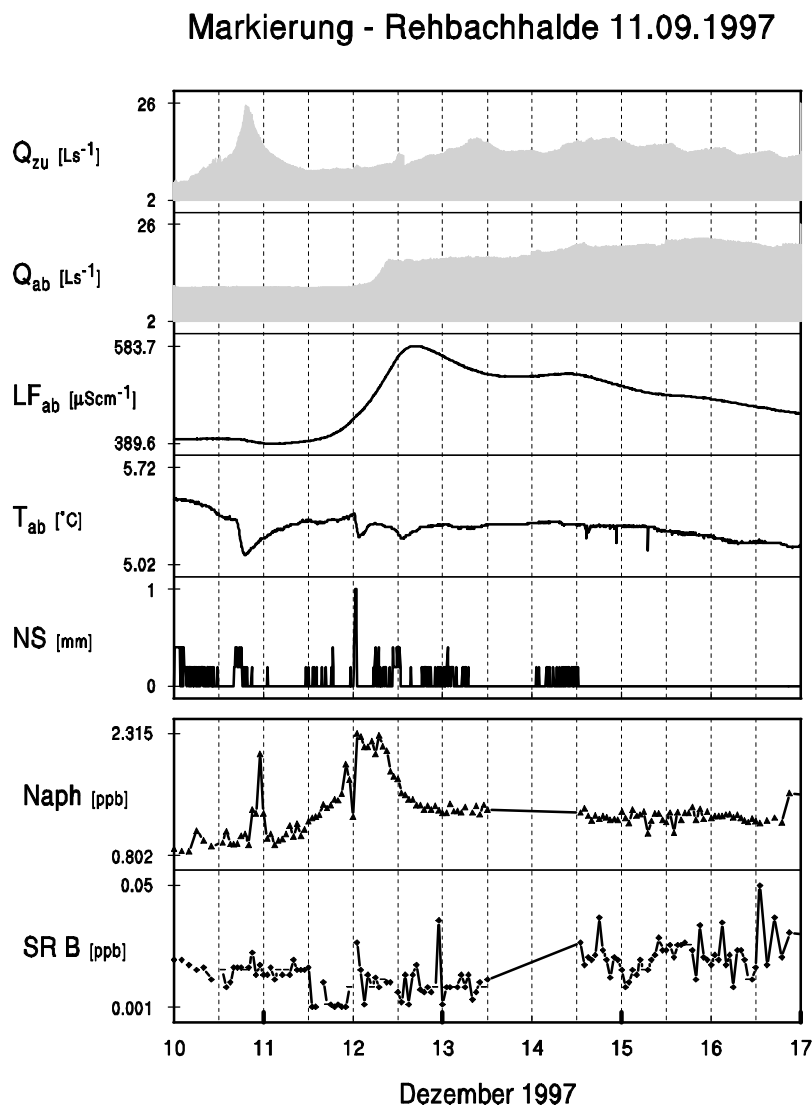


Abbildung 8 Markierung Haldenplateau - Durchgangskurven von Na-Naph und SR B sowie Zufluß, Abfluß und Niederschlag mit LF und T des Abflusses im Dezember 1997

Der Beginn der Schneeschmelze kann nicht genau datiert werden, sie setzte vermutlich spätestens am 10.12.1997 0:00 ein. Kurz nach Beginn der Schneeschmelze steigt die Natrium-Naphthionat-Konzentration deutlich an mit einem ersten Peak in der Nacht vom 10.12 auf den 11.12. (t_{Peak} ca. 1200 min seit angenommenem Beginn der Schneeschmelze) während des ersten Temperaturminimums im Abfluß. Annähernd zeitgleich tritt eine minimale, nur andeutungsweise zu erkennende Abflußerhöhung auf. Dies könnte ein erstes Anzeichen für den Wasserfluß auf bevorzugten Fließbahnen sein, der während der Schneeschmelzen schwach bis gar nicht ausgeprägt war. Danach steigt die Farbstoffkonzentration weiter an und erreicht am 12.12. 0:00 ein Konzentrationsmaximum, das bis ca. 8:00 anhält (t_{Peak} ca. 2900-3350 min). Die kurzfristige

Verdünnung während des Konzentrationsanstiegs wurde von fallendem Regen bewirkt. Mitten im steilen Anstiegs des Abflusses wird der Farbstoff auf ein niedrigeres Konzentrationsniveau verdünnt, das jedoch noch deutlich über der Hintergrundkonzentration liegt. Somit tritt der Farbstoff, der auf dem Hauptplateau der Rehbachhalde nahe der Kopfböschung die Infiltrationsfront des Niederschlags markierte, am Haldenfuß vor und während des Abflußanstiegs aus, ohne eine deutliche Erhöhung der Abflußmenge zu bewirken, und wird vom zunehmenden Zustrom von Grund- und / oder Bachwasser sehr schnell verdünnt.

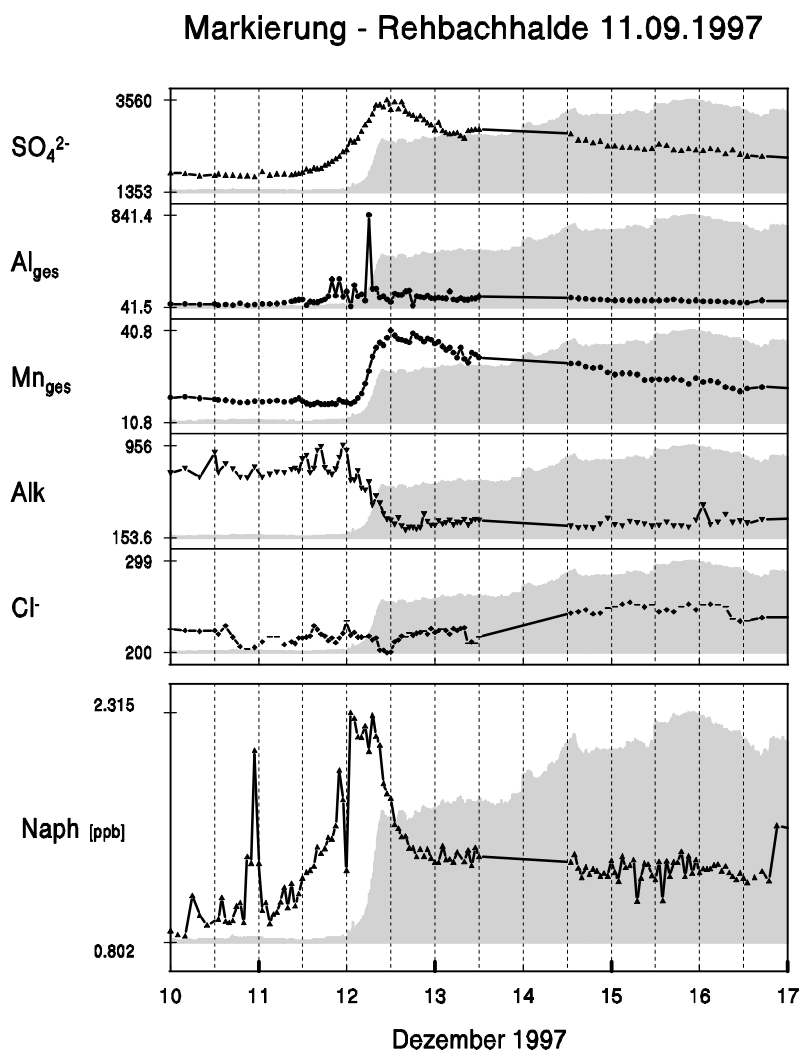


Abbildung 9 Chemische Durchgangskurven im Vergleich zum Konzentrationsverlauf von Natrium-Naphthionat sowie Abfluß (grau unterlegt: 10,4 - 22,7 L s⁻¹) während der Schneeschmelze Dezember 1997

Der zeitliche Verlauf ausgewählter Ionen ist in Abbildung 9 im Vergleich zur Naphthionat-Durchgangskurve dargestellt. Die Konzentrationen von Aluminium und Sulfat steigen während des Hauptanstiegs der Farbstoffkurve ebenfalls an. Aluminium erreicht in der Mitte der steilen Abflußanstiegskurve ein extremes Maximum, das vermutlich auf das häufig zu Beginn des Abflußanstiegs beobachtete erste Ausspülen partikulären Aluminiumhydroxides zurückzuführen ist. Das Maximum der Sulfatkonzentration tritt zeitgleich mit Erreichen des erhöhten Abflußniveaus auf. Im Gegensatz zu Sulfat steigt die Mangankonzentration zeitgleich mit dem Abfluß an, während die Alkalinität abnimmt.

4 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Ergebnisse der Markierung der Rehbachhalde vom 11.09.1997 zeigen deutlich, daß die Infiltrationsfront des Niederschlages, die durch den Haldenkörper perkoliert und Porenwasser aus dem ungesättigten Bereich der Halde ausspülen kann, schon vor bzw. während des steilen Anstiegs der Abflusses aus der Halde austritt und sehr bald durch die Komponenten Bachwasser und Grundwasser verdünnt wird. Die Infiltrationsfront bewirkt die beginnende Ausspülung von Verwitterungsprodukten, die Säure- und Metallkonzentrationen steigen jedoch mit dem steigenden Abfluß noch weiter an. Die höchsten Leitfähigkeiten treten während oder kurz nach dem steilen Anstieg der austretenden Wassermenge auf. Die Bedeutung der Infiltrationsfront und damit der Ausspülung des Porensystems im Haldenkörper ist damit für die nach Niederschlagsereignissen auftretenden Säureschübe als mäßig bis gering einzustufen. Die Hauptfrachten sind demnach auf die Mobilisierung und Ausspülung des mit Verwitterungsprodukten angereicherten Kapillarsaums oberhalb des Grundwasserspiegels zurückzuführen. Die Mobilisierung kann sowohl durch lateral zufließendes Grundwassers als auch den ansteigenden Zufluß aus dem oberen Einzugsgebiet bewirkt werden.

Da die Rehbachhalde eine wasserspeichernde Wirkung hat, liegt die Bedeutung des perkolierenden Niederschlags v.a. in der Nachlieferung von Feuchtigkeit für die Verwitterung und der Bildung von Sickerwasser. Auf diesem Wege werden die Verwitterungsprodukte, die oberhalb des Kapillarsaums im ungesättigten Bereich der Rehbachhalde gebildet werden, in grundwassernahe Bereiche transportiert und können beim nächsten Anstieg des Grundwassers plötzlich ausgespült werden.

5 Literaturübersicht

- BEHRENS, H.: Quantitative Bestimmung von Uranin, Eosin und Pyranin in Gemischen mittels Fluoreszenzmessung bei definierten pH-Werten. In: *Steir. Beitr. Hydrogeol.* 39 (1988), S. 117-129
- BEIERKUHNLEIN, C.; WEBER, M.: Zur Problematik hoher Aluminiumgehalte in Fließgewässern aus dem Lehestener Schieferabbaugebiet in Thüringen. In: *Geol. Bl. NO-Bayern* 42 (1992), Nr. 3-4, S. 205-228
- KÄSS, W.: Geohydrologische Markierungstechnik. In: MATTHESS, G.: Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 9. Berlin - Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1992. - 3-443-01013-X, S. 519
- KREHER, M.; JANNECK, E.: *Wasserhaushaltsbilanz Rehbachhalde, G.E.O.S. FREIBERG INGENIEURGESELLSCHAFT MBH: Zwischenbericht zum Projekt "Sanierung saurer Bergbauwässer aus Altablagerungen des Schieferbergbaus"*, Freiberg:, März 1997
- LEIBUNDGUT, C.: Stand und Entwicklung der Tracerhydrologie. In: LEIBUNDGUT, C. und WEINGARTNER, R.: Tracermethoden in der Hydrologie; Tagungsbericht des 4. SUWT; Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie. Bd. 28 - I. Bern:, 1982
- LEIBUNDGUT, C.; WERNLI, H.R.: Zur Frage der Einspeisemengenberechnung für Fluoreszenztracer. In: LEIBUNDGUT, C. und WEINGARTNER, R.: Tracermethoden in der Hydrologie; Tagungsbericht des 4. SUWT; Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie. Bd. 28. Bern:, 1982
- PEIFFER, S.; BEIERKUHNLEIN, C.; SANDHAGE-HOFMANN, A.; KAUPENJOHANN, M.; BÄR, S.: Impact of high aluminium loadings on a small catchment area (Thuringia Slate Mining Area) - Geochemical transformations and hydrological transport. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 94 (1997), S. 401-416
- SAHIN, H.; DURNER, W.; HERRMANN, R.; PEIFFER, S.: Component separation in runoff from a pyrite containing waste rock dump. In: *Water Resour. Res.* (1999)
- SCHULZ, H. D.: Auswertung von Markierungsversuchen. In: KÄSS, W.: Geohydrologische Markierungstechnik, Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 9. Berlin - Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1992. - 3-443-01013-X, S. 324-356
- SMART, P. L.; LAIDLAW, I. M. S.: An evaluation of some fluorescence dyes for water tracing. In: *Water Resour. Res.* 13 (1977), Nr. 1, S. 15-33
- WERNLI, H. R.: Naphthionat - ein neuer Fluoreszenztracer zur Wassermarkierung. In: *DGM* 30 (1986), Nr. 1, S. 16-19
- ZIMMERMANN, E.: Polster von Moos-Protonema in dem den Lehestener Schieferbruchhalden entströmenden sulfatreichen Bachwasser. In: *Naturwiss. Wochenschrift* (1896), S. 444-445

Anhang

Tabelle A-1 ausgewählte Fluoreszenztracer und ihre Eigenschaften

	FLZ-Stärke (Uranin = 100)	Anregungs- max [nm]	FLZmax [nm]	H2O-Lösl. [g/l, 20°C]	Sorptivität (anorg.)	Sorptivität (org.)	pH-Stabilität	Lichtempf.* Rel. T1/2 zu Eosin (T1/2=1)	Nachweis- grenze	Hintergrund- konz.
Blaue FLZ-Tracer										
++* Amino G Säure(*)	1	359	450	+/-	- -	- -	<5 schlecht	12,5	0.51 µg/L *	mittel*
Photin CU*	3,6	345	435 (455)		- -*	+*	>5 gut*	0,4	0.36 µg/L *	
++** Na-Naphthionat	8-18	320/325	420	240 (21°C)	- -**	+/-	pH 4-9 gut	6.7**	0.3 µg/L **	
Grüne FLZ-Tracer										
Uranin	100	491	512	>600	- - (Anion)	+ (Kation)	<6 schlecht	1.8***	0.002 µg/L	am größten* +/-
++* Lissamin FF(*)	1,6	422	508	+	- -*	- - *	++* (3.5-10)	200***	0.29 µg/L *	
Pyranin(*)	18	455 (>pH7.7)	512 (>pH2.5)	178	- -	- -	- -	7.8***	0.087 µg/L *	
	6	405 (>pH7.7)	445 (pH<2.5)							
Eosin	18	516	538	+	- -	- -	+	1	0.005 µg/L	
Orange FLZ-Tracer										
Rhodamin B(*)	60	554	576	+	++	++	(5-9)+	130***	0.01 µg/L *	all. gering*
++* Rhodamin WT(*)	25	555,5	580	+	+/-*	+/-*	>5.5	217***	0.013 µg/L *	
Sulforhodamin B(*)	30	564	583	10	- (+*)	- -	++ (3-10)	137***	0.061 µg/L *	
Amidorhodamin G	14	530	551	+			+	128***		
Bromid				+ (850, 10°C)	- -	- -	++	++	5 µg/L (Bitök)	spurenhaft
Lithium				832	+/-	+		++	1 µg/L (Bitök)	

Daten allg. aus Käss (1992)

* Smart & Laidlaw (1977)

** Wernli (1986)

*** Behrens & Teichmann (1982)

++ sehr gut

+ gut

+/- mittel

- schlecht / gering

- - sehr schlecht / kein(e)

Anhang

Tabelle A-1

	gleichzeit. Einsatz mit	Temp.abh. Temp.koeff. n	Toxizität	Anmerkungen
Blaue FLZ-Tracer		gering		
++* Amino G Säure(*)		0,0019		ähnlich wie Na-Naphth., keine Feldversuche beschrieben
Photin CU*		0,012		
++** Na-Naphthionat	++ Uranin			gut neben Uranin, Eosin und den Rhodaminen einsetzbar
Grüne FLZ-Tracer		gering		
Uranin		0.0039 (mw)		optimal, aber problematisch als Kation (bei saurem pH)
++* Lissamin FF(*)		0.002 (*)		bester quantitativer grüner Tracer
Pyranin(*)	- - Uranin	0,0019		bei saurem pH noch immer gut feststellbar
	v.a. >pH 7			
Eosin	- - Uranin	-0,00036		
Orange FLZ-Tracer		sehr groß		
Rhodamin B(*)		0.027 (*)	bedenklich	
++* Rhodamin WT(*)		0.027 (*)	bedenklich	vielfach bewährt bei Oberfl. und GWmarkierung, Salzeinfluß
Sulforhodamin B(*)	++ Uranin	0.029 (*)		bisher verkannt, in stark org. Material besser als Rhodamin WT
Amidorhodamin G	++ Uranin	0,0035		vielseitig verwendbar
Bromid		-	- -	aufwendige Analytik, bei uns IC, Einzelprobennahme
Lithium				

Daten allg. aus Käss (1992)

* Smart & Laidlaw (1977)

** Wernli (1986)

*** Behrens & Teichmann (1982)

++ sehr gut

+ gut

+/- mittel

- schlecht / gering

- - sehr schlecht / kein(e)

Anhang

Tabelle A-2 Meßmethoden zur Bestimmung der Tracerkonzentrationen

Tracer	Methode	λ_{ex} und λ_{em} [nm] (Spaltenbreiten)	Störeinflüsse	Proben- behandlung	BG [$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Fehler [%]
Bromid	IC ¹			0,2 μm filtriert	200	
	ICP-MS		Al(OH) ₃ , Eingasen von CO ₂	Zugabe von NaOH, später Na ₄ EDTA	5	
Uranin	Fluorimetrie ²	483 (2,5)	509 (5,0)	pH-sensitive Fluoreszenzin- tensität, Al(OH) ₃	Zugabe von 0,57 % einer 50%igen Na ₄ EDTA-Lsg, Plastikeinweg- küvetten	0,004 1,5
Sulpho- rhodamin B	Fluorimetrie ²	565 (5,0)	582 (5,0)	Al(OH) ₃	Zugabe von 0,75 % einer 25%igen Na ₄ EDTA-Lsg, Plastikeinweg- küvetten	0,1 5 %
Na-Naph- thionat	Fluorimetrie ²	320 (5,0)	420 (5,0)	Al(OH) ₃	Zugabe von 0,75 % einer 25%igen Na ₄ EDTA-Lsg, Quarzküvetten	0,2 3
	Fluorimetrie ³	(Long Wavelength Optical Kit)				

¹ Ionenchromatograph (Dionex), ZAN, Bitök² Lumineszenz-Spektrometer (Perkin-Elmer LS 50), Lehrstuhl für Physikalische Chemie II³ Filterfluorimeter (Turner Designs, Model 10-AU-005 Field Fluorometer)