

TU Bergakademie Freiberg

Institut für Geotechnik und Ingenieurgeologie

Studienarbeit

Bearbeiter: Gerstenberg, Karen

Betreuer:

Univ. Prof. Dr. Matschullat

Univ. Prof. Dr.-Ing. H. Klapperich

Dipl.-Geol. D. Tondera

„Naturnahe Reinigung saurer Grubenwässer am Beispiel des
Festgesteinstagebaues Großthiemig“

Eidesstattliche Erklärung

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

Freiberg, Februar 2005

Danksagung

Für die Vermittlung des Themas und Betreuung der Arbeit danke ich den Herr Tondera.

Herr Dr. Christian Wolkersdorfer danke ich für seine zahlreichen Anregungen und die Unterstützung bei der Erarbeitung dieser Studienarbeit. Herr Dipl. Chem. (FH) Hans-Joachim Peter gebührt Dank für die Unterstützung bei der Durchführung der Wasseranalysen im Labor. Den Herren Wießner und Stange der AHG, sowie Groß (WSH) danke ich für die Unterstützung der praktischen Arbeiten.

Neben den oben erwähnten Personen bedanke ich mich bei all jenen, die mir während der Arbeit moralisch zur Seite standen.

Gliederung:

1.	EINLEITUNG	1
2.	AUSGANGSSITUATION UND ZIEL DER ARBEIT	1
2.1.	CHARAKTERISIERUNG DES UNTERSUCHUNGSGEBIETES	2
2.1.1.	Topographie und Morphologie	2
2.1.2.	Klima	3
2.1.3.	Geologie.....	4
2.1.4.	Hydrogeologie	5
2.1.5.	Pedologie	5
2.1.6.	Vegetation	6
2.1.7.	Allgemeines/ Betrieb	7
3.	VORGEHENSWEISE UND METHODIK	8
3.1.	EINLEITUNG.....	8
3.2.	BEPROBUNGSSTANDORTE.....	8
3.3.	VOR-ORT-BESTIMMUNG DER CHEMISCHEN WASSERPARAMETER	10
3.3.1	Bestimmung des pH-Wertes	10
3.3.2.	Bestimmung der Gehalte an Fe^{2+} und $\text{Fe}_{\text{Gesamt}}$	10
3.3.3.	Ermittlung des Redoxpotentials (Eh-Wert)	11
3.3.4.	Ermittlung von Acidität und Alkalinität.....	12
3.3.5.	Ermittlung von Leitfähigkeit und TDS	13
3.3.6.	Ermittlung des Sauerstoffgehaltes	14
3.4.	LABORANALYTIK	15
3.4.1.	Bestimmung ausgewählter Ionen mittels Photometrie	15
3.4.2.	Fluoridbestimmung	18
3.4.3.	Bestimmung der Haptionen mittels Ionenchromatographie.....	18
3.5.	AUSWERTUNG DER WASSERPARAMETER.....	20
3.5.1.	Temperatur	20
3.5.2.	pH-Wert	21
3.5.3.	Redoxpotential	22
3.5.4.	Sauerstoffgehalt	23
3.5.5.	Leitfähigkeit und TDS	25
3.5.6.	Säure- und Basenkapazität, Hydrogenkarbonat	26
3.5.7.	Eisen ²⁺ und Eisen _{Gesamt}	28
3.5.8.	Fluoridbestimmung	29
3.5.9.	Auswertung Haptionen	30
3.5.10.	Rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit	32
4.	HERKUNFT UND VERHALTEN SAURER GRUBENWÄSSER IN DER UMWELT	34
4.1.	AUSWIRKUNGEN AUF BODEN UND WASSER	36
4.2.	AUSWIRKUNGEN AUF FLORA UND FAUNA	37
5.	WASSERREINIGUNGSTECHNIKEN	39
5.1.	EINLEITUNG.....	39
5.2.	CHEMISCH-KATALYTISCHE AUFBEREITUNG.....	39
5.3.	MIKROBIELLE ENTEISENUNG	44
5.4.	PASSIVE GRUBENWASSERREINIGUNG	45
5.4.1.	Einleitung.....	45
5.4.2.	Aerobe Feuchtgebiete	46
5.4.3.	Anaerobe Feuchtgebiete.....	48
5.4.4.	Gemischte Kompost-/Karbonatsysteme - RAPS.....	49
5.5.	SORPTIONS- UND IONENAUSTAUSCHVERFAHREN	50

5.6.	MEMBRANVERFAHREN UND UMKEHROSMOSE	51
6.	MÖGLICHKEITEN DER VERBESSERUNG DER WASSERQUALITÄT DES	53
	AUSTRETENDEN GRUBENWASSERS.....	53
6.1.	BEMESSUNG UND ENTWURF EINES KOMBINIERTEN SYSTEMS ZUR NATURNAHEN REINIGUNG DES AUSTRETENDEN GRUBENWASSERS.....	53
6.1.1.	Planung des Auffangbeckens und des RAPS-Systems	54
6.1.2.	Anaerobes Feuchtgebiet	57
6.1.3.	Planung des aeroben Feuchtgebietes	58
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	59
	LITERATURVERZEICHNIS	60
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	64
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	65
	TABELLENVERZEICHNIS	66
	ANLAGENVERZEICHNIS.....	67

1. Einleitung

Der Festgesteinstagebau Großthiemig wird von der Asphalt- und Hartsteinwerk Großthiemig GmbH (AHG) betrieben. Seit 1982 wurde an diesem Standort zunächst durch die ehemalige Meliorationsgenossenschaft „Schwarze Elster“ und später durch die AHG Grauwacke in größerem Umfang gewonnen.

Die beim Abbau der Grauwacke anfallenden Grubenwässer sind stark sauer und eisenhaltig. Sie werden auf einem Verrieselungsfeld versickert und führen zu einer erheblichen Veränderung des Ökosystems in diesem Bereich des Steinbruchs, in dem derzeit eine deutliche Verkrustung des Bodens und damit verbunden, eine starke ökologische Verarmung zu beobachten sind.

Eine Verbesserung dieses Zustandes, und konkret die Reduzierung des Eisengehaltes des in die Vorflut eingeleiteten Wassers, ist erforderlich und soll im Rahmen dieser Studienarbeit erreicht werden. Dazu wurden zahlreiche Wasserbeprobungen wie die Untersuchung der physiko-chemischen Parameter und die Beprobung auf Haptionen durchgeführt.

2. Ausgangssituation und Ziel der Arbeit

Beim Abbau der Grauwacke im Festgesteinstagebau Großthiemig in Südbrandenburg fällt nach der Umfeldstudie des Ingenieurbüros GEO-Dittman eine Wassermenge von maximal 200 m³/d an. [37]

Das anfallende Grubenwasser wird derzeit ohne weitere Aufbereitung aus einem Pumpensumpf über eine Rohrleitung und einen Entwässerungsgraben der Vorflut zugeführt. Dabei oxidieren die im Wasser enthaltenen Eisenionen unter Bildung von Eisenoxiden, was zu verstärkten Verkrustungen des Bodens im Bereich des Verrieselungsfeldes führte.

Der Gehalt an Eisen-Gesamt der in eine Vorflut eingeleiteten Grubenwässer überschreitet an der Einleitstelle in die Vorflut den festgelegten Überwachungswert. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher eine effektivere Art der Wasserreinigung vorgeschlagen werden, wobei die dazu notwendigen chemischen Parameter des Wassers untersucht und mit einbezogen werden.

Die Einleitung von Niederschlagswasser und Grundwasser aus dem Tagebau in die Vorflut erfolgt nach einer Wasserrechtlichen Erlaubnis gemäß §3 Abs.1 Nr.4 WHG, NB 5 (Hauptbetriebsplan gemäß §52 Abs.1 Bundesberggesetz für AHG Asphalt- und Hartsteinwerk Großthiemig GmbH). Die Dauer der Wasserrechtlichen Erlaubnis ist an den Hauptbetriebsplan gebunden.

Über eine Motorpumpe kann im Pumpensumpf auf der 99-m-Sohle des Festgesteinstagebaues ein Wasservolumen von etwa 200 m³/d bzw. 8,3 m³/h gefördert werden. In dem ca. 50 m³ großen Pumpensumpf erfolgt bereits eine natürliche Sedimentation der Schwebstofffracht.

Das geförderte Niederschlags- und Grundwasser wird über eine Rohrleitung in einen zwischen 0,5 m und 1 m breiten Entwässerungsgraben der Tieferlegung im Vorfeldbereich geleitet. Der überwiegende geradlinig verlaufende Entwässerungsgraben ist ca. 0,5 m breit und etwa 0,5 m tief. Er entwässert nach Nordwesten und mündet nach ca. 300 m in einen Feldgraben, der in süd-nordwestlicher Richtung verläuft und schließlich in die Vorflut einmündet.

Vom Pumpensumpf bis zur Einleitstelle in die Vorflut sinkt der Gehalt an Gesamteisen zwar durch die natürliche Belüftung im Pumpensumpf und im Entwässerungsgrabensystem von ca. 90 mg/L auf ca. 20 mg/L ab, der Eisen-Gesamt-Gehalt des in die Vorflut eingeleiteten Wassers überschreitet damit aber noch immer den in der Wasserrechtlichen Erlaubnis vorgeschriebenen Überwachungswert von 5 mg Fe-ges /L. Der Gesamteisen-Gehalt an der Einleitstelle in die Vorflut ist auf den vorgeschriebenen Wert abzusenken. Dies soll durch eine neue Art der Wasserhaltung bzw. den gezielten Einsatz effizienter Wasserreinigungstechniken erreicht werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen sowie bereits vorliegender Gutachten zur Wasserqualität des Festgesteinstagebaus Großthiemig eine kostensparende und effektive Methode zur Reinigung des Grubenwassers vorzuschlagen. Am Ende der Arbeit soll eine für die Steinbruchbetreiber ökonomisch vertretbare Lösung zur Reduzierung der Eisen-Gesamt-Gehalte des in die Pulsnitz eingeleiteten Wassers vorgeschlagen werden.

2.1. Charakterisierung des Untersuchungsgebietes

2.1.1. Topographie und Morphologie

Das Untersuchungsgebiet Hartgesteinstagebau Großthiemig liegt im Süden Brandenburgs im Elbe-Elster-Landkreis, 5 km westlich von Ortrand, einer Abfahrt der Autobahn Dresden-Berlin. Untenstehende Abbildungen veranschaulichen die Lage des Ortes Großthiemig. Das Abbaugelände liegt westlich der Ortslage Großthiemig und befindet sich ausschließlich auf der Gemarkung Großthiemig.

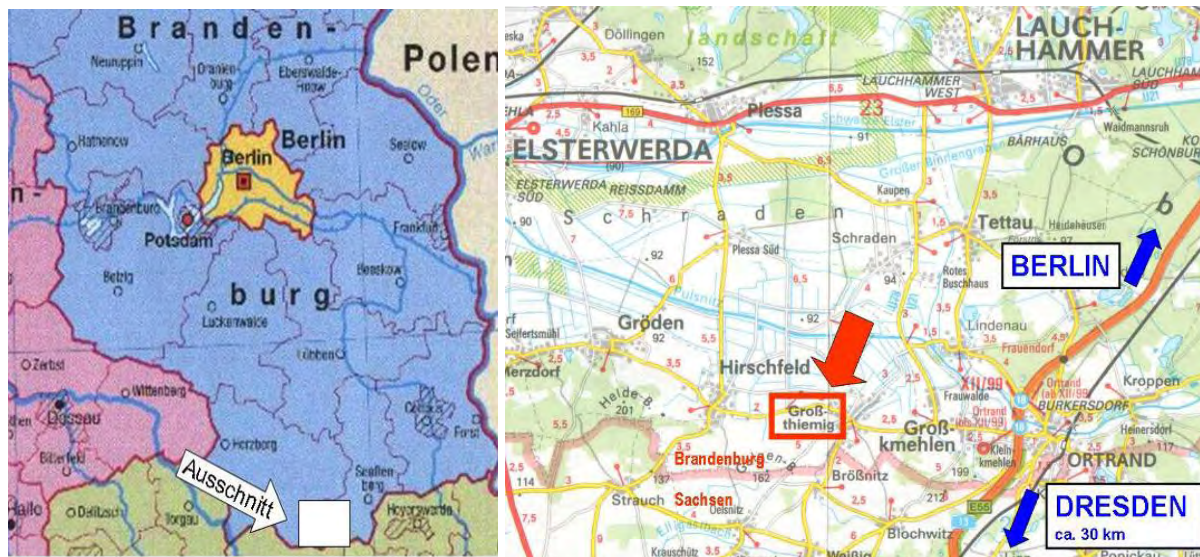


Abbildung 1 und 2 Lage des Untersuchungsgebietes Hartgesteinstagebau Großthiemig, Übersichtskarte und Ausschnitt (Quellen: [b], [f]; beide bearbeitet)

Das Gebiet ist an der südlichen Grenze der Schradenflur im südlichen Brandenburg gelegen. Dies ist eine große, im Wesentlichen von holozänen Ablagerungen ausgekleidete Niederung (Höhe: rund 90 m über NN) im Magdeburger Urstromtal, die im Norden und Süden von markanten Höhenzügen (bis zu 201 m über NN) begrenzt wird und noch in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts ein ausgedehntes Sumpfgebiet darstellte. Die südlichen Höhenzüge, zu denen auch das Untersuchungsgebiet gehört, verdanken ihre Entstehung dem Saale-Komplex I (eiszeitliche Ablagerungen), wobei im Untersuchungsgebiet selbst die aus dem Präkambrium stammende Grauwacke aufgeschlossen ist. Der dadurch geprägte Höhenzug der Horstberge ist großteils vom Abbau betroffen. [19] Das Landschaftsbild der Region wird seit langer Zeit durch den Hartgesteinstagebau mitgeprägt. Die vorhandene Vielgestaltigkeit des Naturraumes ist vordergründig auf den Bergbau und seine Folgelandschaft zurückzuführen. Diese Veränderung des Landschaftsbildes setzt sich mit der Erweiterung des Abbaubetriebes fort und durch Sanierungsmaßnahmen ist eine weitere Differenzierung des Landschaftsbildes anzustreben.

(erarbeitet von K. ROHDE [22])

2.1.2. Klima

Der Standort Großthiemig liegt in der Lausitzer Becken- und Heidellandschaft und damit in der Zone des ostdeutschen Binnenklimas [16]. Die mittlere Temperatur schwankt im Juli zwischen 17,5 °C und 18,5 °C und im Januar zwischen -1°C und -0,5°C. Das Jahresmittel der Temperatur liegt in dieser Region bei 8°C bis 8,5 °C.

Die Summe der Jahresniederschläge variiert zwischen 570 mm und 690 mm. Die Messstation Hirschfeld in der Nähe des Festgesteinstagebaues Großthiemig verzeichnete nach Angaben des Wetteramtes Potsdam als langjähriges Mittel des Niederschlages 567 mm Niederschlag. Diesen Werten liegt ein Beurteilungszeitraum von 29 Jahren zugrunde (1961 bis 1990).

Nach den Klimatologischen Normalwerten für das Gebiet der DDR, Berlin 1978 liegt die Lufttemperatur durchschnittlich 20 Tage im Sommer über 25 °C und 100 Tage unter 0 °C. 1978 lag zudem die Anzahl der Schneedeckentage bei etwa 30 pro Jahr. Die Winde greifen vor allem aus westlicher Richtung an. Starke jahreszeitliche Schwankungen in der Windrichtung des Bodenwindes sind nicht vorhanden. [4]

2.1.3. *Geologie*

Die Großthiemiger Grauwacke ist ein Teil der aus dem Präkambrium stammenden Lausitzer Grauwackeeinheit. Sie ist in dieser Region mehr als 1500 m mächtig und stellt eine Teilstruktur der Lausitzer Antiklinalzone dar.

Grauwacke ist ein grauer bis graugrüner Sandstein und damit Sedimentgestein mit mindestens 25% Feldspatgehalt. Der Matrixgehalt (Gemenge von Tonmineralen sowie feinkörnigem Quarz und Feldspat) ist mit 15-75% sehr hoch. Geringerer Matrixgehalt kennzeichnet Sandsteine, höherer Matrixgehalt kennzeichnet Tonsteine. Infolge der Rekristallisation, bei der das kiesige Bindemittel auskristallisiert, ist die Grauwacke ein sehr festes und kompaktes Gestein. [12]

Die im Abbaufeld des Großthiemiger Steinbruchs anstehenden Gesteine gehören stratigraphisch zu den Kamenzer Schichten. Die Schichtfolge der Großthiemiger Grauwacke besteht aus monotonen Wechsellagerungen von Grauwacken und pelitischen Gesteinen.

Die Hauptfaltung der Lausitzer Grauwackeeinheit erfolgte im Präkambrium. Eine Vorfelduntersuchung im Jahr 1994 ergab, dass die Faltenrichtungen ein deutliches Ost-West-Streichen mit gebietsweise auftretenden Abweichungen zeigen.

Im Känozoikum gehörte die Lausitzer Grauwackeeinheit zum Randbereich des norddeutschen Senkungsfeldes. Sande und Kiese wurden in großen Mengen sedimentiert. Im Quartär wurde das Gebiet vom Eis der Elster- und Saalekaltzeit erreicht. Der Rückzug des Eises hinterließ in der Umgebung der Lagerstätte saalezeitlich überprägte elsterzeitliche Stauchmoränen. Auch eiszeitliche Schmelzwasserablagerungen befinden sich in der näheren Umgebung des Steinbruchs. [c], [d]

Nach Ergebnissen der Vorfelduntersuchung steht im Gebiet an einigen Stellen auch Gehängelehm an. Darunter wurden in den meisten Fällen tertiäre Sedimente über der Grauwacke (schwach kiesiger Fein- und Mittelsand mit schwacher bis mäßiger Verunreinigung durch Schluffanteile) bis in Tiefen von ca. 9 m erbohrt.

2.1.4. *Hydrogeologie*

Laut der „Gutachtlichen Stellungnahme zu Aspekten der hydrogeologischen und hydrodynamischen Standortverhältnisse im Bereich der Hartgesteinslagerstätte Grauwacke Großthiemig“ werden die hydrogeologischen Verhältnisse im Untersuchungsgebiet hauptsächlich durch das im Untergrund anstehende Grundgebirge der Lausitzer Grauwacke bestimmt. Das Grundgebirge steht unter einer känozoischen Bedeckung flächenhaft an und tritt lokal zutage. Im Bereich des Steinbruchs und seiner näheren Umgebung fließt das Grundwasser nach Norden. Grundwasserleiter in der Region sind hauptsächlich sandig-kiesige Grundwasserstockwerke. Die Neue Pulsnitz ist der regionale Vorfluter und mündet bei Elsterwerda in die Schwarze Elster. Das nördliche Vorfeld des Steinbruchs gehört zum Flussgebiet der Schwarzen Elster/Pulsnitz. Dieses hat im nördlichen Vorfeld des Steinbruchs ein nach Ost-West gerichtetes Sedimentationsbecken mit einer eigenen Grundwasserdynamik ausgebildet, das an das Strömungsregime der Schwarzen Elster angeschlossen ist.

Da das oberflächennah anstehende Grundgebirgsstockwerk aus der kompakten Lausitzer Grauwacke eine quasi-homogene Blockstruktur darstellt, schirmt es den Tagebau als horizontaler und vertikaler Grundwasserstauer vom regionalen Grundwasserstrom weitestgehend ab und führt zu einer Ablenkung und Aufspaltung des Grundwasserstromes entlang linearer Strukturen, die dem Bau des Untergrundes folgen. Dabei fließt ein Teil des Grundwassers in einer SW-NO streichenden kiessandgefüllten Einbruchsrinne des Grundgebirges an der Lagerstätte vorbei und entwässert in das Sedimentationsbecken der Schwarzen Elster/Pulsnitz. Ein anderer Teil des Grundwassers wird in westlicher Richtung an der Lagerstätte vorbeigelenkt.

In nördlicher Richtung bricht das Grundgebirge mit zunehmender Tiefe staffelförmig ab, so dass sich in diesem Bereich seine Wirkung als Festgesteinsbarriere deutlich verringert. Da die Grauwackegewinnung innerhalb des Grauwackehärtlingsblocks stattfindet, ist eine signifikante Einflussnahme auf die Grundwasserdynamik der Umgebung selbst bei Unterschreitung des regionalen Grundwasserstandes nicht gegeben. Ein Pumpensumpf auf der 84-m-Sohle sowie der gesamte Kessel des Tagebaues unterhalb des 99-m-Sohlenniveaus sind ausreichend, um eventuell anfallende große Wassermassen zurückzuhalten. [36]

2.1.5. *Pedologie*

Da Großthiemig an der Grenze zwischen Sachsen und Brandenburg liegt, konnte, wie auch in anderen Fällen, die Übersichtskarte der Böden des Freistaates Sachsen, Maßstab 1:400.000, Hrsg. Landesvermessungsamt Dresden 1993 (BÜK400), verwendet werden. Danach liegen in der Region Lehmsand-Braunerden im Übergangsbereich zu Sand-Braunerde-Podsol vor, beide sind Bodengesellschaften im Verbreitungsgebiet von vorherrschenden sandigen Lockerdünen.

Im Rahmenbetriebsplan (RBP) findet sich folgendes über die pedologischen Verhältnisse im

Abbaugelände selbst: Die anstehende Grauwacke bildet das Ausgangssubstrat der Bodenbildung. In erster Linie haben sich Hanglehm-Podsol-Braunerden entwickelt, die häufig kaum verwitterte Gesteinsbrocken führen und z.T. einen tonig-schluffigen Charakter tragen. Zur landwirtschaftlichen Nutzung sind diese Böden eher minderwertig anzusehen. An einigen flachgründigen und stark skelettreichen Stellen liegen Ranker vor.

Der RBP weist folgendes Standardbodenprofil für das Untersuchungsgebiet aus:

Tabelle 1 Standardbodenprofil im Untersuchungsgebiet nach RBP

Horizont	Tiefe bis m	Bezeichnung
	≈ 0 - 5 cm	Humusauflage, mullartig
AW	≈ 10 cm	Dunkelbrauner, humoser, sandiger Lehm
AL	≈ 50 cm	Graubrauner, schluffiger Gehängelehm, steinig
B/C	≈ 100 cm	Gehängeschutt des Anstehenden, mit Lehm vermischt
C	≈ 150 cm	Auflockerungszone der Grauwacke, anstehendes Gestein

Den Rohstoffkörper flankierend sind auch Lehmsand-Braunerden verbreitet, hier erreicht die Humusauflage im Allgemeinen auch größere Mächtigkeiten. Somit decken sich die Angaben von Bodenkarte und RBP im Wesentlichen.

(erarbeitet von K. ROHDE, aus [22])

2.1.6. Vegetation

Die heutige potentielle natürliche Vegetation ist die Vegetation, die sich mit dem Aufhören menschlicher Einwirkungen einstellen würde. Diese wurde für das Untersuchungsgebiet aus der Karte der potentiellen natürlichen Vegetation des Freistaates Sachsen 1:200.000, Hrsg. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden 2001, entnommen.

Das Gebiet liegt in einem Übergangsgebiet von folgenden Gesellschaften, die sich durch ihre Nährstoffversorgung unterscheiden:

- Typischer Hainbuchen-Traubeneichenwald, mäßig bis reich nährstoffversorgte Standorte, grundwasserfern
- grasreicher Hainbuchen-Traubeneichenwald, ausschließlich mäßig nährstoffversorgte Standorte, grundwasserfern

Diese heutige potentielle natürliche Vegetation ist weder mit der heutigen realen, unter dem Einfluss des Menschen entstandenen Vegetation noch mit der früheren Vegetation identisch.

Anhand der heutigen realen Vegetation, der Boden- und Standortverhältnisse und der pollenanalytischen Untersuchungsergebnisse lässt auf Erlenbruchwald als dominierende Waldgesellschaft der nassen vermoorten Niederungen schließen. Auf sandigen, ärmeren Standorten, mit denen sich die heutigen Gegebenheiten im Gebiet vergleichen lassen, war grundfeuchter Stieleichen-Birkenwald vorzufinden. [19].

Das Abbaugelände grenzt an das LSG „Merzdorfer-Hirschfelder Waldhöhen“. Ein weiterer Schutz besteht für einzelne Bestandteile des Steinbruchs über den §32 des BbgNatSchG – geschützte Biotope. Nach Informationen der Unteren Naturschutzbehörde des Elbe-Elster-Kreises ist darüber hinaus der Steinbruch Großthiemig in der Liste der geplanten Geschützten Landschaftsbestandteile (GLB-§24 BbgNatSchG) enthalten und wurde zu diesem Zweck einstweilig gesichert. Jedoch wurde der Schutz bisher nicht umgesetzt, die einstweilige Sicherung ist mittlerweile ausgelaufen.

(erarbeitet von K. ROHDE, aus [22])

2.1.7. *Allgemeines/ Betrieb*

Die Gewinnungstätigkeit in größerem Umfang wurde 1982 durch die ehemalige Meliorationsgenossenschaft „Schwarze Elster“ aufgenommen und nach der Wiedervereinigung der beiden deutschen Staaten von der AHG (Asphalt- und Hartgesteinswerke Großthiemig GmbH) fortgeführt. Die AHG war eine eigenständige GmbH, die bisher der MITAS-Baustoffgruppe angehörte und zukünftig der Lausitzer Grauwacke GmbH zuzuordnen ist. Die ebenfalls im Bericht erwähnten Westsächsischen Hartgesteinswerke sind ein Schwesterunternehmen, welches bis 31.12.2004 Verwaltungsaufgaben übernommen hatte (persönliche Mitteilung von I. Timm, AHG). Der Festgesteinstagebau Großthiemig wird auf der Grundlage der Bergbauberechtigungen Bergwerkseigentum Nr. 609/90/153 und Bewilligung Großthiemig 2 betrieben und hat eine Jahresproduktion von gegenwärtig 350 kt (RBP).

Im Steinbruch Großthiemig wird Grauwacke abgebaut. Sie wird auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften in der Regel als Baustoff für den Straßenbau verwendet, d.h. zu Erzeugnissen wie Schotter, Split und Edelsplitt aufbereitet.[34] Grauwacke zeichnet sich durch hohe Abriebs- und Verwitterungsbeständigkeit aus und ist daher ein idealer Grundstoff für die Herstellung von Asphaltmischgut. An den Steinbruch und die Aufbereitungsanlagen ist eine Asphaltanlage angeschlossen.

(erarbeitet von K. ROHDE, aus [22])

3. Vorgehensweise und Methodik

3.1. Einleitung

Im Rahmen einer Literaturrecherche sollen verschiedene mögliche Wasserreinigungstechniken für das vorliegende Problem der erforderlichen Enteisung auf ihre Eignung untersucht und die bestmögliche ausgewählt werden. Dazu ist eine umfassende Analyse des aufzubereitenden Grubenwassers nötig, da die Eignung der verschiedenen Aufbereitungsmethoden von den Wasserparametern abhängt. Da bisher keine vollständige Wasseranalyse vorliegt, die zur Auswahl des Verfahrens herangezogen werden kann, aber dazu zwingend notwendig ist, werden im Rahmen dieser Arbeit die entscheidenden Parameter an ausgewählten Probenahmestellen ermittelt.

3.2. Beprobungsstandorte

Die Ermittlung der Vor-Ort-Parameter und die Probenahme zur Bestimmung der Hauptionen erfolgte an insgesamt dreimal an jeweils fünf Beprobungsstellen. Die Beprobungspunkte sind in der Übersichtskarte im Anhang 1 dargestellt.

Als erster Beprobungsstandort (MP 1, Abb. 3) wurde der Zuleitungsgraben zum Pumpensumpf des Festgesteinstagebaues gewählt.



Abbildung 3 MP 1 (Pumpensumpf)

In diesen Pumpensumpf fließen sämtliche aus dem Gestein sickernde Grubenwässer und Regenwasser zusammen. Zum Beprobungszeitpunkt wies der Pumpensumpf einen Durchmesser von ca. 6 m auf.

Der eigentliche Zutritt des Grubenwassers erfolgt über einen ca. 10 m langen Graben, der in den Sumpf einmündet. Die Messstelle MP 1 befindet sich an diesem Graben, ca. fünf m vom Pumpensumpf entfernt. Sowohl im Zuleitungsgraben als auch im Pumpensumpf waren deutliche Eisenausfällungen zu sehen. Im Pumpensumpf befand sich eine ca. 30 bis 50 cm tiefe Schicht Eisenoxihydratschlamm. Im Zuleitungsgraben wurden außerdem Algen beobachtet, zwischen denen ca. fünf mm große Sauerstoffblasen hingen.

Eine Motorpumpe fördert das Wasser über eine oberirdische Rohrleitung in einen Entwässerungsgraben, der zum zweiten Messpunkt (MP 2) durch ein mit Gestrüpp bewachsenes Randgebiet des Festgesteinstagebaues fließt. Der größte Teil des Wassers folgt dem Verlauf des Grabens. Ein weitaus geringerer Teil fließt in südlicher Richtung von der Austrittsstelle aus der Rohrleitung unterirdisch weiter. Dieses Wasser tritt ca. 100 m vom Austritt aus der Rohrleitung wieder zu Tage und mündet nach ca. 14 m als Rinnsal in den Entwässerungsgraben.

Die zweite Beprobungsstelle (MP 2) befindet sich ebenfalls ca. 100 m nach dem Austritt aus der Rohrleitung im oberirdisch fließenden Entwässerungsgraben, kurz nach einer natürlichen Kaskade von ca. 50 cm Höhe und ca. drei m vor der Einmündung des Rinnsals in den Entwässerungsgraben. Auch im Entwässerungsgraben waren deutliche Eisenoxidablagerungen zu sehen, die zudem hart und verkrustet waren. Von der Messstelle 2 fließt das Wasser in einem Entwässerungsgraben in nordwestlicher Richtung durch eine landwirtschaftliche genutzte Fläche (Maisfeld), bis er nach ca. 300 m in einen Feldgraben einmündet. Der dritte Beprobungsstandort (MP 3) befindet sich ca. 150 m nach der Austrittsstelle aus der Rohrleitung in der Mitte des Feldes. Auch dort waren deutliche Eisenablagerungen zu sehen. In den Uferbereichen des Entwässerungsgrabens wuchsen zum Messzeitpunkt Binsen. Am Ende des Entwässerungsgrabens, ca. 10 m vor der Einmündung in den Feldgraben, befindet sich die Messstelle 4 (MP 4). Deutliche Eisenablagerungen im Graben und in seinen Randbereichen, sowie Binsenbewuchs der Uferbereiche war auch dort zu erkennen. Dem Verlauf des Feldgrabens folgend, fließt das Wasser von der Messstelle 4 in nördlicher Richtung dem Vorfluter zu. Die fünfte Beprobungsstelle (MP 5) befindet sich ca. 200 m nach der Einmündung des Entwässerungsgrabens in den Feldgraben, an der Einleitstelle in die Vorflut. Die Messstelle liegt direkt an der Landstraße, die von Großthiemig nach Hirschfeld führt. Das Rohr, welches das Wasser der Vorflut zuleitet, ist durch Eisenablagerungen bereits leicht zugesetzt und auch der Anstauungsbereich des Wassers vor diesem Rohr ist mit Eisenablagerungen versehen. Die Probenahmestandorte sind zur besseren Übersicht der Karte in Anlage 1 zu entnehmen.

3.3. Vor-Ort-Bestimmung der chemischen Wasserparameter

3.3.1 Bestimmung des pH-Wertes

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität [mol/L]. Er beträgt bei 25 °C unter Standardbedingungen 7 in reinem Wasser. In neutralen Lösungen sind die Konzentrationen von $[H^+]$ und $[OH^-]$ gleich. Liegen in der Lösung Salze kationenstarker Basen und anionenschwacher Säuren vor, steigt der pH-Wert, liegen dagegen Salze kationenschwacher Basen und anionenstarker Säuren vor, sinkt er ab.

Die pH-Wert-Messung im Gelände erfolgte elektrometrisch mit einer Feldmessausrüstung der Firma WTW (pH-Meßgerät und Einstabmesskette mit integriertem Temperaturmessfühler) bzw. mit einem Ultrameter der Firma MYRON. Elektrometrische Messungen nutzen elektrische Potentialdifferenzen direkt in der Wasserprobe. Man verwendet dazu meist eine Glaselektrode, deren Potential von der Wasserstoffionenaktivität abhängig ist. Sie ist mit einem Elektrolyt von konstantem pH-Wert gefüllt (Innenelektrolyt). Daher ist ihr Potential nur vom pH-Wert der Wasserprobe abhängig (Aussenelektrolyt). Da Einzelpotentiale nicht gemessen werden können, muss eine Referenzelektrode herangezogen werden, so dass eine Messkette entsteht. Das Potential der Referenzelektrode, meist einer Silber/Silberchloridelektrode oder Kalomelektrode, gegen die Normalwasserstoffelektrode ist bekannt und darf nicht vom pH abhängig sein. In der verwendeten Feldmessausrüstung sind Mess- und Referenzelektrode in einer Anordnung vereint.

Vor Beginn der Messungen wurde die Elektrode mit Pufferlösungen von pH 4 und pH 7 kalibriert und anschließend die Einstabmesskette mit dest. Wasser gespült. Zur Ermittlung des pH-Wertes der Wasserproben wurde das pH-Messgerät in das zu beprobende Wasser gehalten, bis der angezeigte Wert konstant war.

3.3.2. Bestimmung der Gehalte an Fe^{2+} und Fe_{Gesamt}

Die Ermittlung der Eisengehalte erfolgt mit dem Photometer DR/890 der Firma HACH. Der Gehalt an Fe^{2+} muss unmittelbar nach der Entnahme der Wasserprobe gemessen werden, da zweiwertiges Eisen bei Kontakt mit Luftsauerstoff chemisch instabil ist und schnell zu Fe^{3+} oxidiert wird und damit nicht mehr messbar wäre. Die Gehalte an Fe^{2+} und Fe_{Gesamt} wurden an jedem Probenahmepunkt jeweils in einer filtrierten und einer unfiltrierten Wasserprobe bestimmt. Die Filtration erfolgte mit einer NALGENE Handpumpe und 0,45 μm -Cellulose-Acetat-Filtern der Firma Satorius GmbH.

Da die Eisengehalte in den untersuchten Wässern den Messbereich des Photometers überschritten, mussten sie entsprechend verdünnt werden. Zur Ermittlung des Gehaltes an Fe^{2+} wurden 25 mL der verdünnten Probe in eine Küvette gegeben. Zur Bestimmung des Blindwertes wurde eine zweite Küvette mit 25 mL Probewasser befüllt. In die erste Küvette wurde der Inhalt eines Powder Pillows

gegeben (Eisen(II)-Reagenzpulverbeutel) und eine Reaktionszeit von drei Minuten abgewartet. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Blindwert gemessen und anschließend der Fe^{2+} -Gehalt bestimmt. Zur Gesamteisengehaltsbestimmung wurde eine Küvette mit 25 mL (Blindwert) und eine Küvette mit 10 mL Probewasser befüllt. Letztere wurde mit dem Reagenz (iron phenanthroline) versetzt. Nach drei Minuten Reaktionszeit wurde zuerst der Blindwert und anschließend der Gehalt an Fe gesamt gemessen. Aus der Differenz zwischen $\text{Fe}_{\text{Gesamt}}$ und Fe^{2+} kann der Gehalt der Probe an Fe^{3+} berechnet werden.

3.3.3. *Ermittlung des Redoxpotentials (Eh-Wert)*

Das Redoxpotential (Reduktion-Oxidations-Potential) ist ein Maß für die oxidierende bzw. reduzierende Kraft eines Systems. Es charakterisiert die Tendenz eines Substrates, Elektronen aufzunehmen (Reduktion) oder abzugeben (Oxidation). Das Redoxpotential kann durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden. [17]

$$E = E^{\theta} + 2,3 * \frac{R * T}{z * F} * \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \text{Gl. 1}$$

mit E Elektrodenpotential [mV]

E^{θ} Standart-Elektroden-Potential in Volt: Normalpotential [mV]

R Gaskonstante ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T Temperatur in K

Z Anzahl der ausgetauschten Elektronen

[Ox] bzw. [Red] stellen die Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Form des Stoffes dar.

Das Redoxpotential ist abhängig vom Sauerstoffgehalt und dem Gehalt an oxidierbaren Verbindungen. Bei einem hohen Sauerstoffgehalt ist das Redoxpotential in der Regel hoch. Der im Wasser gelöste Sauerstoff wirkt dabei als Oxidationsmittel. Eine hohe Anzahl oxidierbarer Verbindungen erniedrigt dagegen das Redoxpotential. Neben dem Sauerstoffgehalt hat der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf das Redoxpotential, da Wasserstoffionen an vielen

Redoxreaktionen beteiligt sind. Je niedriger der pH-Wert eines Gewässers ist, desto niedriger ist sein Redoxpotential.

Das Redoxpotential wird mit einer Redoxpotentialelektrode ermittelt. Diese besteht aus einem Glas- oder Kunststoffschaft, an dessen unterem Ende ein Platin- oder Goldsensor und seitlich ein Keramik-Diaphragma eingelassen ist. Durch das Diaphragma vollzieht sich entsprechend dem im Wasser vorliegenden Redoxpotential eine Elektronenwanderung aus dem Wasser in die Messkette hinein. Die dabei zur Bezugselektrode auftretende Potentialdifferenz wird in mV gemessen und als Eh- Wert ausgedrückt. Im Gelände wurde das Redoxpotential mit einer Redoxelektrode und einem Feldmessgerät der Firma WTW bzw. mit einem Ultrameter der Firma MYRON ermittelt.

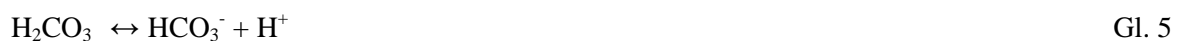
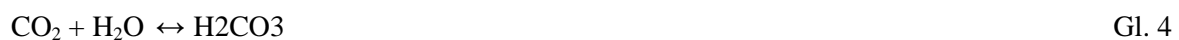
3.3.4. *Ermittlung von Acidität und Alkalinität*

Unter Alkalinität versteht man die Fähigkeit eines Wassers Säuren zu neutralisieren, bzw. unter Acidität die Fähigkeit eines Wassers, Basen zu neutralisieren. Alkalinität und Acidität sind folgendermaßen definiert [28]:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \text{Gl. 2}$$

$$\text{Acy} = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3^0] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad \text{Gl. 3}$$

Im Prinzip kann jedes Ion, welches mit einer starken Säure reagiert, zur Alkalinität beitragen, jedoch werden zur Ermittlung nur die Kohlensäure und ihre Salze herangezogen. Alkalinität und Acidität ermöglichen Aussagen darüber, in welcher Form CO_2 in einem Wasser vorliegt. Bei der Lösung von CO_2 in Wasser entsteht Kohlensäure, die, in Abhängigkeit vom Chemismus des Wassers, insbesondere von dessen pH-Wert, in ihre Salze Hydrogencarbonat und Carbonat weiterdissoziiert:



Die Bestimmung der einzelnen Kohlenstoffspezies (H_2CO_3^0 ; HCO_3^- ; CO_3^{2-}) erfolgt als Alkalinität (H_2CO_3^0) durch Titration mit 0,1 molarer HCl bis zum Umschlagpunkt des Indikators Methylorange auf pH 4,3 oder als Acidität (HCO_3^-) durch Titration mit 0,1 molarer NaOH bis zum Farbumschlag des Indikators Phenolphthalein auf pH 8,2.

Zur Vor-Ort-Bestimmung von Alkalinität und Acidität wurde ein Digitaltitrator der Firma HACH verwendet. Jeweils 25 mL Wasserprobe wurden in das Titriergefäß gegeben, eine pH-Sonde hineingehängt und 0,1 molare HCl bzw. 0,1 molare NaOH tropfenweise zugegeben, bis ein pH-Wert von 4,3 bzw. 8,2 erreicht war. Anschließend wurden die verbrauchten Einheiten von Säure bzw. Base

am Titrator abgelesen. Die Titriereinheiten wurden dann mit folgender Formel in Äquivalentkonzentrationen [mmol/L] umgerechnet:

$$K_S \text{ bzw. } K_B \text{ [mmol/L]} = \frac{\text{Verbrauch (Titriereinheiten)} * \text{Molarität}}{\text{VorlageProbe}} \quad \text{Gl. 7}$$

$$K_S \text{ bzw. } K_B \text{ [mmol/L]} = \frac{\text{Titriereinheiten} * 0,1 \text{ mmol/L} * 1000 \text{ mL}}{800 \text{ mL}^{-1} * 25 \text{ mL}} \quad \text{Gl. 8}$$

3.3.5. Ermittlung von Leitfähigkeit und TDS

Die Ermittlung der Leitfähigkeit und des Gehaltes an gelösten Feststoffen (TDS – Total Dissolved Solids) erfolgte mit einem Ultrameter 6P der Firma Myron.

Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt das Vermögen einer Flüssigkeit, den elektrischen Strom zu leiten. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines Wassers setzt sich zusammen aus den Leitfähigkeits-Teilbeträgen der vorhandenen An- und Kationen. Sie ist ein Summenparameter für gelöst vorliegende, dissoziierte Substanzen und damit ein Maß für die Elektrolytkonzentration eines Wassers.

Allerdings kann mit einer Leitfähigkeitsmessung nur der Gesamtgehalt an gelösten Salzen ermittelt werden, nicht aber die Art der Ionen. Entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeit haben vor allem die Konzentration der Elektrolyte, sowie deren Dissoziationsgrad. Aber auch die Ladung der gebildeten Ionen, die Wassertemperatur und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld spielen eine wichtige Rolle. Daher muss die ermittelte elektrische Leitfähigkeit auf eine Referenztemperatur bezogen werden, die nach deutscher und internationaler Norm bei 25 °C liegt. Das verwendete Messgerät korrigiert den gemessenen Wert automatisch.

Die Ermittlung der Leitfähigkeit basiert auf der Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und ihrer Elektrolyse an An- oder Katode. Sie kann konduktometrisch über die Messung des elektrischen Widerstandes in einer Leitfähigkeitsmesszelle ermittelt werden. Eine solche Leitfähigkeitsmesszelle besteht aus zwei Elektroden, die sich in einem bestimmten Abstand voneinander gegenüberstehen. Zwischen den beiden Elektroden fließt ein zuvor festgelegter Strom, der durch den elektrischen Widerstand des umgebenden Mediums geschwächt wird.

Die elektrische Leitfähigkeit ist definiert als der Kehrwert dieses Widerstandes:

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{Gl. 9}$$

mit σ Elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
 ρ Spezifischer elektrischer Widerstand [Ω m].

Tab. 2 gibt eine kurze Übersicht über die Leitfähigkeit verschiedener Wässer.

Tabelle 2 Spezifische elektrische Leitfähigkeiten (aus: [16])

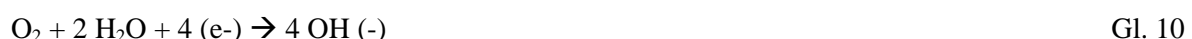
Art des Wassers	Leitfähigkeit in [μ S/cm]
Regenwasser	5 – 30
Süßes Grundwasser	30 – 2000
Meerwasser	45000 – 55000

Der Gehalt an gelösten Feststoffen (TDS – Total dissolved Solids) steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Leitfähigkeit. Er ist ein Maß für die Summe der gelösten Salze in einem Wasser und wird in ppm angegeben.

3.3.6. *Ermittlung des Sauerstoffgehaltes*

Der Sauerstoffgehalt der untersuchten Wässer wurde elektrometrisch mit dem Oximeter 320 der Firma WTW ermittelt. Grundlage des Messverfahrens ist die amperometrische Messzelle nach CLARK, bei der der Sauerstoff an einer Arbeitselektrode (Anode) aus Gold, Platin oder einem anderen Edelmetall, elektrochemisch reduziert wird. [24] Zusätzlich wird eine Gegenelektrode aus KCl-Gel-Au-Elektrode (Katode) benötigt, um den Stromkreis zu schließen, der zwischen Anode und Katode besteht. Die beiden Elektroden sind durch eine durchlässige Membran voneinander getrennt. Der die Membran passierende Sauerstoff erzeugt einen Strom, der seiner Aktivität proportional ist.

Die ablaufenden Reaktionen lassen sich mit folgender Gleichung beschreiben [17]:



Der Gehalt eines Wassers an gelöstem Sauerstoff ist das Resultat sauerstoffliefernder Prozesse wie z.B. Photosynthese und sauerstoffzehrender Prozesse wie z.B. Atmung von Pflanzen und Tieren. Die in [mg/L] angegebene Sättigungskonzentration hängt von den Faktoren Temperatur, Salzgehalt und Luftdruck ab. Je höher die Temperatur des Wassers, desto weniger Sauerstoff ist im Wasser gelöst. Je höher der Luftdruck desto mehr Sauerstoff löst sich im Wasser. Mit zunehmendem Salzgehalt sinkt die Sättigungskonzentration. Die in [%] angegebene Sauerstoffsättigungskonzentration hängt dagegen nicht von diesen Parametern ab.

Auch die Anwesenheit anderer gelöster Gase erniedrigt die Sauerstofflöslichkeit. Fischkritisch sind Konzentrationen von weniger als 4 mg O₂ / L. Unterhalb dieser Konzentration treten erste Schäden auf. Durch Wasserverunreinigungen kann es zu einem biologischen Abbau organischer Stoffe kommen, was eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes nach sich zieht. Mit Hilfe des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff kann also die ökologische Situation eines Gewässers grob abgeschätzt werden.

3.4. Laboranalytik

3.4.1. *Bestimmung ausgewählter Ionen mittels Photometrie*

3.4.1.1. *Einleitung*

Die Gehalte an Phosphat, Kieselsäure, Ammonium und Nitrit in den Wasserproben werden mittels Photometrie bestimmt. Dazu wird das Photometer DR/2000 bzw. DR/890 der Firma HACH benutzt. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der verschiedenen Bestimmungsmethoden gegeben.

3.4.1.2. *Photometrischer Nitritnachweis*

Zur Ermittlung des Nitritgehaltes der Wasserproben wird das Photometer DR/2000 der Firma HACH verwendet. Es wird die Diazotierungsmethode angewandt. Das dafür verwendete Reagenz liegt in Form von Pulverkissen vor und eignet sich für einen Messbereich von Null bis 0,300 mg/L NO₂⁻-N. Gemäß den Angaben des Herstellers erfolgt die Probenahme in sauberen Plastikgefäßen und die Lagerung im Kühlschrank bei ca. 4 °C. Vor der Analyse werden die Wasserproben auf Raumtemperatur erwärmt. Die verwendete Bestimmungsmethode basiert darauf, dass das in der Probe enthaltene Nitrit im sauren Medium mit Sulfanilsäure reagiert und ein Diazotierungs-Zwischensalz bildet. Dieses Zwischensalz bildet bei Reaktion mit Chromotropsäure einen rosafarbenen Komplex. Die Intensität des Komplexes ist direkt proportional zur vorliegenden Nitritkonzentration.

Zur Bestimmung werden 25 mL der Probelösung in eine Küvette gefüllt, der Inhalt eines NitrVer 3 Nitrit Reagenz dazugegeben und sofort durch Schütteln gut vermischt. Anschließend wird eine Reaktionszeit von 15 Minuten abgewartet. In der Zwischenzeit wird eine zweite Küvette mit 25 mL Probe befüllt, die als Blindprobe dient. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Blindprobe bei 507 nm

im Lichtschacht des Photometers gemessen und anschließend bei selber Wellenlänge die Trübung der behandelten Probe gemessen. Das vom Gerät angezeigte Ergebnis in $\text{mg/L NO}_2^- \text{-N}$ wird mit einem analytischen Faktor von 3,3 multipliziert, um das Ergebnis in mg/L Nitrit zu erhalten.

3.4.1.3. *Photometrischer SiO_2 -Nachweis*

Der Kieselsäuregehalt der Wasserproben wird nach der Silicomolybdat-Methode mit dem Photometer DR/2000 der Firma ermittelt. Die verwendeten Reagenzien ermöglichen die SiO_2 -Bestimmung in einem Messbereich von Null bis 100 mg/L SiO_2 . Auch dabei erfolgt die Probenahme in sauberen Kunststoffflaschen und die Lagerung im Kühlschrank bei 4°C .

25 mL der Wasserprobe werden in eine Küvette gegeben, der Inhalt eines Molybdat-Reagenz Pulverkissens zugegeben und gut vermischt. Anschließend wird der Inhalt eines Acid Reagenz Pulverkissens für Kieselsäure, großer Messbereich, zugegeben, ebenfalls gut vermischt und eine Reaktionszeit von 10 Minuten abgewartet. In der Zwischenzeit werden 25 mL der Probe in eine zweite Küvette gegeben. Diese dient als Blindprobe. Nach Ablauf der 10 Minuten wird der Inhalt eines Citric Acid Pulverkissens in die erste Küvette gegeben und nach Ablauf einer zweiminütigen Reaktionszeit zuerst die Blindprobe und anschließend die Trübung der Probe im Lichtschacht des Photometers bei 452 nm gemessen.

Bei der verwendeten Bestimmungsmethode reagieren Kieselsäure und Phosphat im sauren Medium mit den zugegebenen Molybationen und bilden dabei gelbe Silicomolybdänsäure- und Phosphomolybdänsäure-Komplexe. Die zugegebene Zitronensäure zerstört die gebildeten Phosphatkomplexe, so dass die Kieselsäure anschließend durch die Messung der verbleibenden gelben Färbung gemessen werden kann.

3.4.1.4. *Photometrische Phosphatbestimmung*

Zur Ermittlung des Gehaltes der Wasserproben an Orthophosphat wird das Photometer DR/2000 bzw. DR/890 der Firma HACH verwendet. Die Proben werden in sauberen Kunststoffflaschen genommen und im Kühlschrank gelagert.

Die angewandte Ascorbinsäure-Methode und die dafür verwendeten Reagenzien ermöglichen die Bestimmung von Orthophosphat in einem Messbereich von Null bis $2,50 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$. Die Ascorbinsäure-Methode beruht darauf, dass das in der Wasserprobe enthaltene Orthophosphat im sauren Medium mit Molybationen reagiert und einen Phosphormolybdat-Komplex bildet, der dann durch die Zugabe von Ascorbinsäure reduziert wird. Dadurch entsteht eine charakteristische molybdänblaue Färbung, deren Intensität proportional zum Phosphatgehalt in der Wasserprobe ist.

Zur Phosphatbestimmung mit dem Photometer DR/2000 werden 25 mL in eine Küvette gefüllt, der Inhalt eines PhosVer 3 Phosphat Pulverkissens zugegeben, gut vermischt und eine Reaktionszeit von zwei Minuten abgewartet. Enthält die Wasserprobe Phosphat, entsteht eine blaue Färbung. Zur

Ermittlung des Blindwertes wird eine zweite Küvette mit ebenfalls 25 mL Probenwasser gefüllt. Nach Ablauf der zwei Minuten erfolgt der Nullabgleich mit der Blindprobe im Lichtschacht des Photometers und anschließend die Trübungsmessung der vorbereiteten Probe (1. Küvette) bei 890 nm. Das Ergebnis wird in mg/L PO_4^{3-} angezeigt.

Die Phosphatbestimmung mit dem Photometer DR/890 erfolgt nach derselben Methode. 10 mL der Wasserprobe werden in eine Küvette gefüllt, der Inhalt eines PhosVer 3 Phosphat Reagenz Pulverkissens zugegeben, die Küvette 15 Sekunden geschüttelt und eine Reaktionszeit von zwei Minuten abgewartet. Eine zweite Küvette wird mit 10 ml Probewasser befüllt und dient als Blindprobe. Nach Ablauf der zwei Minuten wird zuerst der Blindwert im Lichtschacht und danach die Trübung der Wasserprobe gemessen.

3.4.1.5. *Photometrische Ammoniumbestimmung*

Die Bestimmung des Ammoniumgehaltes der Wasserproben erfolgte nach der Nessler-Methode mit dem Photometer DR/2000 der Firma HACH. Die verwendete Methode und die dazu verwendeten Reagenzien ermöglichen die Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff in einem Messbereich von Null bis 2,50 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$. Auch dabei erfolgte die Probenahme in sauberen Kunststoffflaschen und die Lagerung im Kühlschrank.

Aufgrund der starken Trübung der Wasserproben wurden zur Ermittlung des Gehaltes an Ammoniak-Stickstoff 2 Küvetten mit jeweils 25 mL Probewasser und eine dritte Küvette mit 25 mL H_2O dest. gefüllt. Letztere dient als Blindwert. Sie ist ein Maß für die Reagenzienfärbung.

Zu einer Küvette mit Probewasser und der Küvette mit destilliertem Wasser. werden jeweils drei Tropfen Mineral Stabilisierer gegeben, die Küvetten kurz gut geschüttelt, anschließend jeweils drei Tropfen Rochellesalz-PVA-Reagenz und ebenfalls gut geschüttelt. Dann wird jeweils 1 mL Nessler-Reagenz in die beiden Küvetten pipettiert, Stopfen aufgesetzt und die Küvetten mehrmals umgekehrt. Nach einer Reaktionszeit von einer Minute erfolgt zuerst der Nullabgleich mit der Blindprobe, dann die Trübungsmessung der vorbereiteten Probe und abschließend die Trübungsmessung der unbehandelten Probe. Dieses Messergebnis, dass die Eigenfärbung der Probe darstellt, wird vom Messergebnis der behandelten Probe abgezogen. Das in mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ angezeigte Ergebnis wird mit einem analytischen Faktor von 1,29 multipliziert, um das Ergebnis in mg/L NH_4^+ zu erhalten.

3.4.2. Fluoridbestimmung

Die Bestimmung der Fluoridionenkonzentration erfolgt potentiometrisch einer fluoridionensensitiven Elektrode (ISE). Auch dieses Verfahren basiert auf der NERNST'schen Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a \quad \text{Gl. 13}$$

mit	E	Elektrodenpotential [mV]
	E ₀	Standartelektrodenpotential (25 °C, 1-molare Lösungen) [mV]
	R	Universelle Gaskonstante (8,314510 J*K ⁻¹ *mol ⁻¹)
	F	Farradaykonstante (9,64853 *10 ⁴ *A*s*mol ⁻¹)
	T	Absolute Temperatur [K]
	N	Elektrochemische Wertigkeit
	A	Aktivität des zu bestimmenden Ions

Zur Bestimmung der F⁻-Konzentration werden eine F⁻-sensitive Elektrode und eine Bezugselektrode an ein pH-/mV-Meßgerät angeschlossen und an dieses auf die Betriebsart mV eingestellt. In Leitungswasser wird die ionensensitive Elektrode konditioniert. Vor Beginn der Messungen wird eine Kalibriergerade aus Lösungen der Konzentrationen 10 mg/L F⁻, 1 mg/L F⁻, 0,10 mg/L F⁻ und 0,05 mg/L F⁻, jeweils mit 10 mL TISAB-Lösung versetzt, erstellt. Durch die Zugabe der TISAB-Lösung (Total Ionic Strength Ajustment Buffer) werden mögliche Störungen beseitigt. Zur F⁻-Bestimmung werden dann jeweils 25 mL Probe werden mit 10 mL TISAB versetzt und unter ständigem Rühren gemessen. Mit Hilfe der erstellten Kalibriergerade können die in mV erhaltenen Messwerte in Konzentrationen umgerechnet werden.

3.4.3. Bestimmung der Hauptionen mittels Ionenchromatographie

Unter Ionenchromatographie versteht man die Hochleistungsvariante der Ionenaustauschchromatographie, die die Trennung chemisch eng verwandter Ionen ermöglicht. Die Ionenaustauschchromatographie beruht auf der Einstellung von Verteilungsgleichgewichten ionogener Teilchen zwischen einer flüssigen Phase, der Lösung, und einer festen Phase, der Matrix. Die Ionenchromatographie wird meist zur Bestimmung anorganischer An- und Kationen eingesetzt. Sie kombiniert eine Ionenaustauschertrennsäule mit einem Leitfähigkeitsdetektor zur Online-Detektion. Zur Bestimmung der Ionen wird die flüssige Probe in eine mobile Phase eingebracht. Hierbei kann es sich um eine Flüssigkeit, ein Gas oder eine superkritische Phase handeln. Mit der mobilen Phase wird

die Probe über eine stationäre Phase geleitet. Diese ist meist auf einer Trennsäule aufgebracht, kann sich aber auch auf einem Flachbett befinden. Die Trennsäule enthält in je nach Art der zu trennenden Ionen- Kationen oder Anionen- Kationenaustauscher oder Anionenaustauscher.

Die Ionen des Eluenten (mobile Phase) lagern sich an die Ionen der Wasserprobe an. Bei Kontakt der Probeionen mit dem Austauschermaterial lagern sich die Probe-Ionen an diesem an, da sie eine höhere Affinität zu den Komponenten der Säule haben, als zu den Komponenten des Eluenten. Die Probe-Ionen werden nach und nach an der Säule gebunden und schließlich wieder durch die im Überschuss vorliegenden Eluent-Ionen ersetzt. So stellen sich kontinuierlich Verteilungsgleichgewichte ein, bis schließlich die Ionen die Säule getrennt verlassen und nach unterschiedlichen Retentionszeiten den Detektor erreichen. Prinzipiell erfolgt also die Auftrennung durch die vier Trennprinzipien Adsorption, Verteilung, Ausschluß und Ionenaustausch der Teilchen an der stationären Phase.

Zur Untersuchung der Wasserproben wurde eine HPLC (High Performance Liquid Chromatographie – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) verwendet. Abb. 4 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer HPLC.

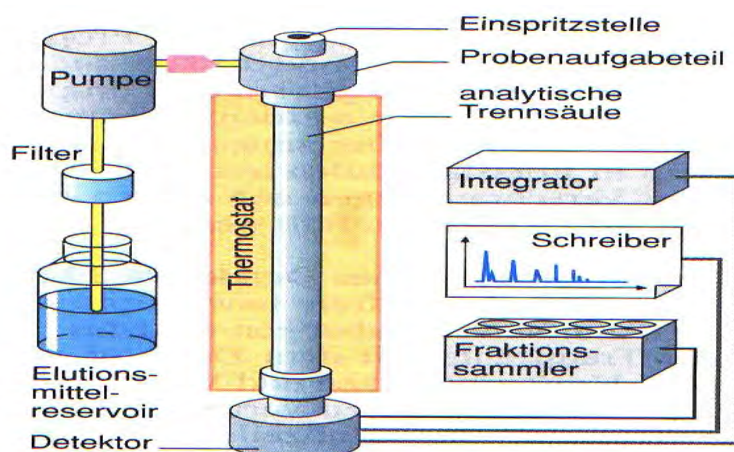


Abbildung 4 Aufbau eines Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen (aus: [25])

Die wichtigsten Bestandteile einer HPLC sind Pumpe, Einspritzsystem, Vorsäule (Filter), Trennsäule und Detektor mit Auswertesystem. Da bei der HPLC Trennpartikel mit Korngrößen zwischen drei und 10 μm zur Anwendung kommen, muss die mobile Phase unter hohem Druck durch die Trennsäule gepresst werden. Die Säuleninnendurchmesser von HPLC-Anlagen liegen durchschnittlich nur zwischen zwei und sechs mm. Zugleich gewährleistet die Verwendung von Teilchen von äußerst geringer Größe aber auch eine hohe Anzahl an Trennstufen. Die Trennstufenzahl entspricht der Anzahl theoretischer Böden. Auf jedem theoretischen Boden stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase ein. Da die Substanz über die Säule läuft, erfolgen kontinuierliche Übergänge von einer Trennstufe zu nächsten. Die Effizienz einer Säule und die daraus resultierende Auflösung nehmen also mit steigender Trennstufenzahl zu.

Die Probenaufgabe erfolgt zunächst drucklos in eine Probenschleife, durch welche dann der Elutionsmittelstrom führt und die Probe in die Trennsäule transportiert, wo die eigentliche Auftrennung der Ionen erfolgt.

3.5. Auswertung der Wasserparameter

3.5.1. Temperatur

Die Wassertemperatur wurde jeweils einmal im September, Oktober und November 2004 im Rahmen der Messung der Vor-Ort-Parameter ermittelt. Der Temperaturverlauf jeder dieser Messungen ist in Abb. 5 zu sehen. Die Messung im September ergab, dass die Wassertemperatur im Mittel bei 19,2 °C liegt und zwischen 16,8 °C und 22,0 °C schwankt. Die im Oktober gemessene Wassertemperatur lag mit durchschnittlich 11,6 °C deutlich niedriger. Sie schwankt zwischen 11,2 °C und 11,9 °C und damit weniger stark als im September. Im November wurde eine mittlere Wassertemperatur von 7,5 °C ermittelt, die zwischen 7,9 und 6,9 °C schwankt. Die niedrigen Wassertemperaturen im Oktober und November erklären sich durch die jahreszeitlich bedingte Abkühlung des Wassers. Die tageszeitlichen Schwankungen sind auf eine Wassererwärmung durch Sonneneinstrahlung und einen unterschiedlich starken Beschattungsgrad der Messstellen durch Bäume und Buschwerk zurückzuführen. So sind die Ufer der Messstellen MP 1, MP 2 und MP 5 stark bewachsen, wohingegen sich die Messstellen MP 3 und MP 4 auf freiem Feld befinden.

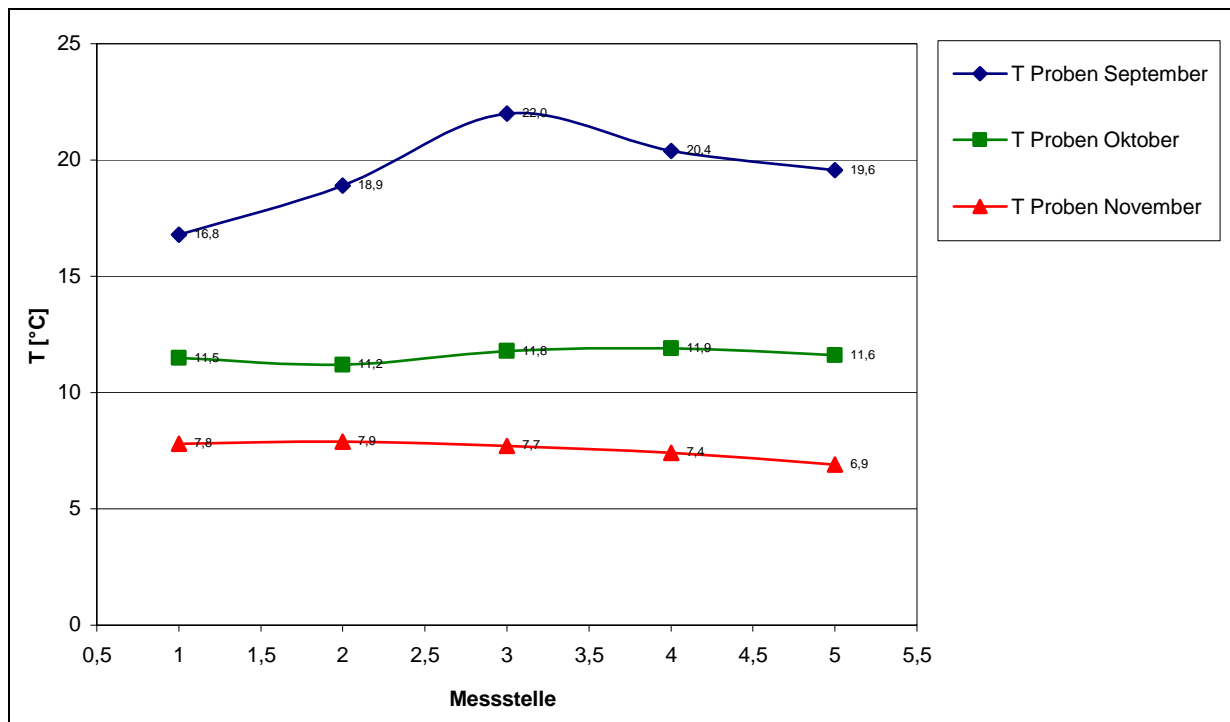


Abbildung 5 Temperaturverlauf

3.5.2. *pH-Wert*

Der pH-Wert des Grubenwassers wurde ebenfalls im September, Oktober und November 2004 bestimmt. Das Grubenwasser ist mit pH-Werten zwischen 2,8 und 3,9 sehr sauer. Die niedrigen pH-Werte resultieren aus der Verwitterung des Pyrites, bei der Protonen entstehen, die zu einer Absenkung des pH-Wertes führen.

Im September wurde ein durchschnittlicher pH-Wert von 3,22 ermittelt, der zwischen 3,90 und 2,80 schwankt. Das Maximum liegt mit 3,90 an der Messstelle MP 1, dem Pumpensumpf. Zum nächsten Messpunkt (MP 2) sinkt der pH-Wert auf 3,01 ab und steigt zur darauf folgenden Messstelle (MP 3) wiederum leicht an. Im weiteren Verlauf des Entwässerungsgrabens sinkt der pH-Wert auf 3,11 (MP 4) und 2,80 (MP 5) ab. Die Absenkung des pH-Wertes im Verlauf der Messstrecke begründet sich durch die Freisetzung von Protonen infolge der Hydrolyse des Eisen (III) zu Eisen (III)-Hydroxid.

Die Messung im Oktober ergab ein stetiges Absinken des pH-Wertes vom Pumpensumpf (MP 1) zur Einleitstelle in die Vorflut (MP 5). Im Mittel liegt der pH-Wert bei 3,38 und damit etwas höher als die im September ermittelten Werte. Dies ist auf Unterschiede in der Kalibrierung an den jeweiligen Messtagen zurückzuführen. Die Ergebnisse sind aber im Rahmen der Messungenauigkeit als identisch zu betrachten. An der Messstelle MP 1 liegt der pH-Wert bei 3,79 und sinkt zu den nachfolgenden Messpunkten kontinuierlich ab. Am Messpunkt MP 5, der Einleitstelle in die Vorflut, ist das Wasser mit einem pH-Wert von 3,03 deutlich saurer als im Pumpensumpf.

In November wurde ein durchschnittlicher pH-Wert von 3,41 ermittelt, der zwischen 3,67 (am Messpunkt MP1) und 3,2 (am Messpunkt MP 5) variiert. Der mittlere pH-Wert der Novembermessung liegt etwas über den mittleren pH-Werten vom September und Oktober, ist aber im Rahmen der Messungenauigkeit gering. Ein Zusammenhang mit der Installation der Verregnungsanlage Anfang November ist aber nicht zweifelsfrei festzustellen.

Die Verläufe des pH-Wertes der 3 Messungen sind in Abb. 6 zu sehen.

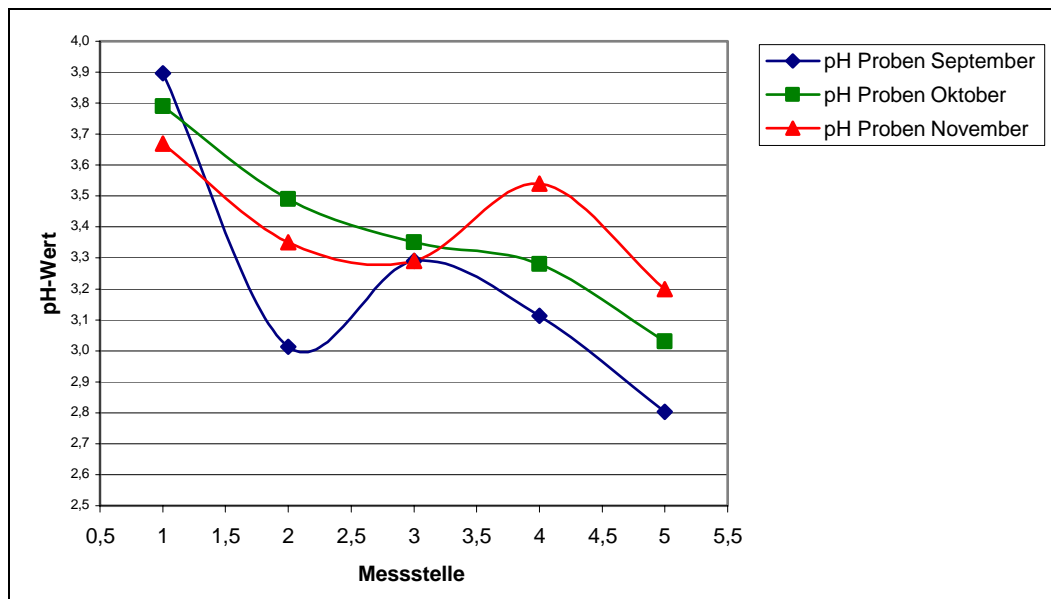


Abbildung 6 Verlauf des pH-Wertes

3.5.3. Redoxpotential

Die Messung des Redoxpotentials erfolgte im September, Oktober und November 2004 im Rahmen der Ermittlung der Vor-Ort-Parameter. Die Verläufe des Redoxpotentials der Messungen sind in Abb. 7 dargestellt.

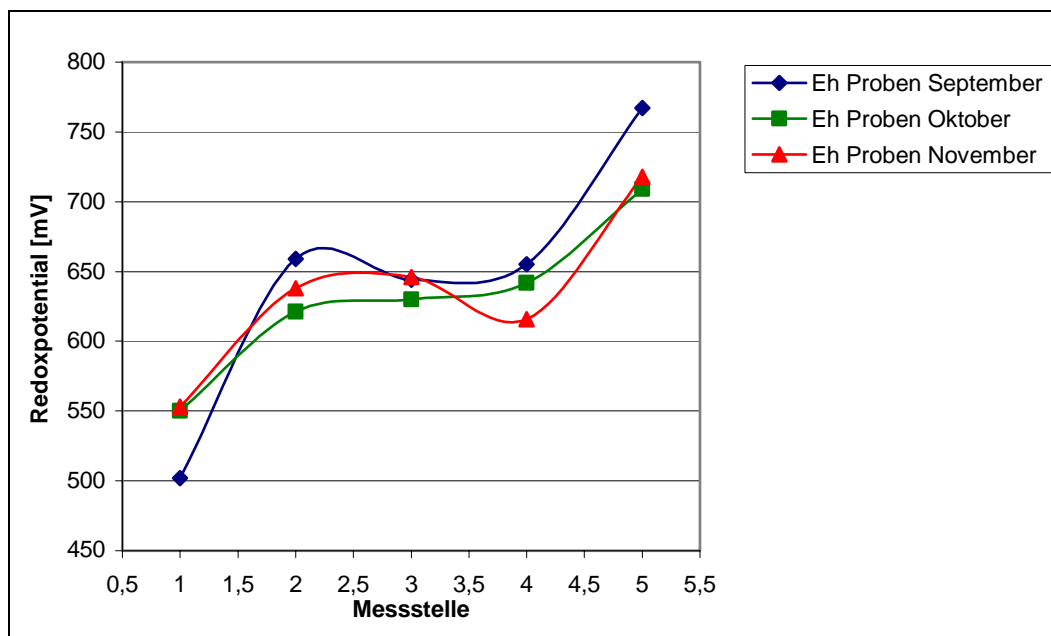


Abbildung 7 Verlauf Redoxpotential

Im September wurde ein Redoxpotential von durchschnittlich 645, 4 mV gemessen, welches zwischen 502 mV und 767 mV variiert, wobei ein tendenzieller Anstieg des Redoxpotentials vom Pumpensumpf zur Einleitstelle in die Vorflut zu verzeichnen ist. Von der Messstelle MP1 zum nächsten Messpunkt

(MP 2) steigt das Redoxpotential zunächst steil von an, sinkt zur darauf folgenden Messstelle (MP 3) auf 644 mV ab und steigt im weiteren Grabenverlauf kontinuierlich an. Am Messpunkt MP 5, der Einleitstelle in die Vorflut, erreicht das Redoxpotential mit 767 mV sein Maximum. Die Messung im Oktober ergab ein durchschnittlich geringeres Redoxpotential von 630 mV, welches zwischen 550 mV und 709 mV liegt. Von der Messstelle MP 1, an welcher ein Redoxpotential von 550 mV ermittelt wurde, steigt es zum nächsten Messpunkt (MP 2) stark an. Hier wurden 621 mV gemessen. Im weiteren Grabenverlauf (MP 3 und 4) ist nur ein geringer Anstieg des Redoxpotentials zu verzeichnen, der allerdings zur letzten Messstelle (MP 5) noch einmal steil ansteigt. Die geringeren Werte im Oktober resultieren aus Verdünnungseffekten durch vorangegangene Regenereignisse.

Im November wurde ein mittleres Redoxpotential von 634 mV gemessen, welches zwischen 553 mV (MP 1) und 718 mV (MP 5) variiert und vom Messpunkt MP 1 zum Messpunkt MP 5 tendenziell ansteigt.

Im Mittel ist das im November gemessene Redoxpotential nur unwesentlich höher als im Oktober.

Gemäß der NERNST'schen Gleichung steigt die Oxidationskraft des Gewässers bei absinkendem pH-Wert, da die Wasserstoffionenkonzentration in einem Gewässer bei Redoxvorgängen eine wichtige Rolle spielt. Es ist also ein Zusammenhang des Redoxpotentials mit dem pH-Wert gegeben. Die Abb. 6 und Abb. 7 zeigen deutlich, dass das Redoxpotential entlang der Fließstrecke tendenziell zu- und der pH-Wert entlang der Fließstrecke abnimmt.

3.5.4. Sauerstoffgehalt

Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung wurden im September, Oktober und November 2004 gemessen. Die Abb. 8 und Abb. 9 verdeutlichen die Ergebnisse dieser Messungen. Der im September ermittelte Sauerstoffgehalt liegt im Mittel bei 6,56 mg/L. Er variiert zwischen 1,1 mg/L und 8,7 mg/L. Die durchschnittliche Sauerstoffsättigung beträgt 69,6 % und liegt zwischen 13 % und 94 %. Das Sauerstoffminimum wurde mit 1,1 mg/L und 13 % Sauerstoffsättigung an der Messstelle MP 1 gemessen. Zum nächsten Messpunkt (MP 2) steigt der Gehalt an gelöstem Sauerstoff auf 7,7 mg/L und die Sauerstoffsättigung auf 74 % an. Auch zur nachfolgenden Messstelle (MP 3) ist ein leichter Anstieg zu vermerken. Dort wird mit 8,7 mg/L bzw. 94 % das Maximum erreicht. Im weiteren Grabenverlauf nehmen Sauerstoffgehalt und -sättigung kontinuierlich ab. An der Messstelle MP 5, der Einleitstelle in die Vorflut, liegt der Sauerstoffgehalt bei 7,5 % und die Sauerstoffsättigung bei 76 %.

Im Oktober wurden ein durchschnittlicher Sauerstoffgehalt von 6,22 mg/L und eine durchschnittliche Sauerstoffsättigung von 68,2 % gemessen, die zwischen 1,0 mg/L und 7,8 mg/L bzw. 12 % und 86 % schwanken. Auch bei dieser Messung steigen Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung vom Messpunkt MP 1 zum nächsten Messpunkt (MP 2) steil von 1,0 mg/L bzw. 12 % auf 7,8 mg/L bzw. 86 % an. Im weiteren Verlauf des Entwässerungsgrabens sinken Sauerstoffgehalt und Sauerstoffsättigung leicht ab und zur letzten Messstelle (MP 3) wiederum leicht an auf 7,5 mg/L bzw. 82 %.

Die im November ermittelten Durchschnittswerte für Sauerstoffgehalt und -sättigung liegen mit 7,2 mg/L bzw. 62,19 % im Bereich der vorangegangenen Messungen. Auch dabei ist ein Anstieg von Sauerstoffgehalt und -sättigung vom Messpunkt MP 1 zu den nachfolgenden Messpunkten zu verzeichnen, der auf die unebene Oberfläche des Bachbettes sowie auf im Bachverlauf natürlicherweise vorkommende, kleine Kaskaden zurückzuführen ist. Wie auch bei den September- und Oktobermessungen sinken Sauerstoffgehalt und -sättigung zum letzten Messpunkt (MP 5) ab. Dies lässt sich durch sauerstoffzehrende Prozesse im Entwässerungsgraben erklären, wie z.B. die Oxidation des im Gewässer vorhandenen Eisens. Gegenüber den in den Vormonaten ermittelten Werten ist der im November gemessene Sauerstoffgehalt etwas erhöht, was auf die geringere Wassertemperatur zurückzuführen ist, da Wasser bei geringeren Temperaturen mehr Sauerstoff aufnimmt und die Sauerstoffsättigung abnimmt.

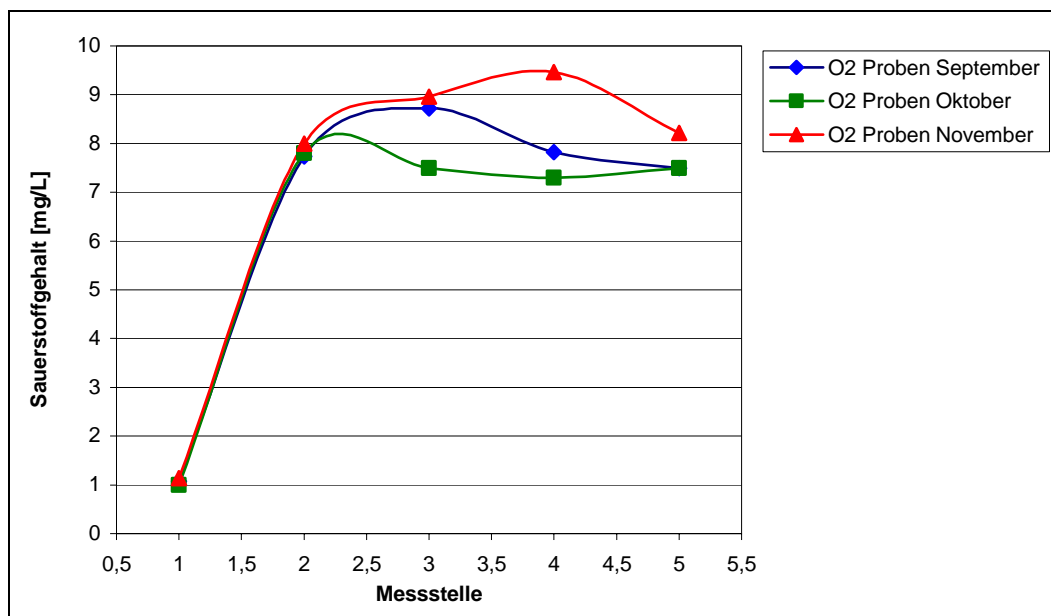


Abbildung 8 Verlauf Sauerstoffgehalt

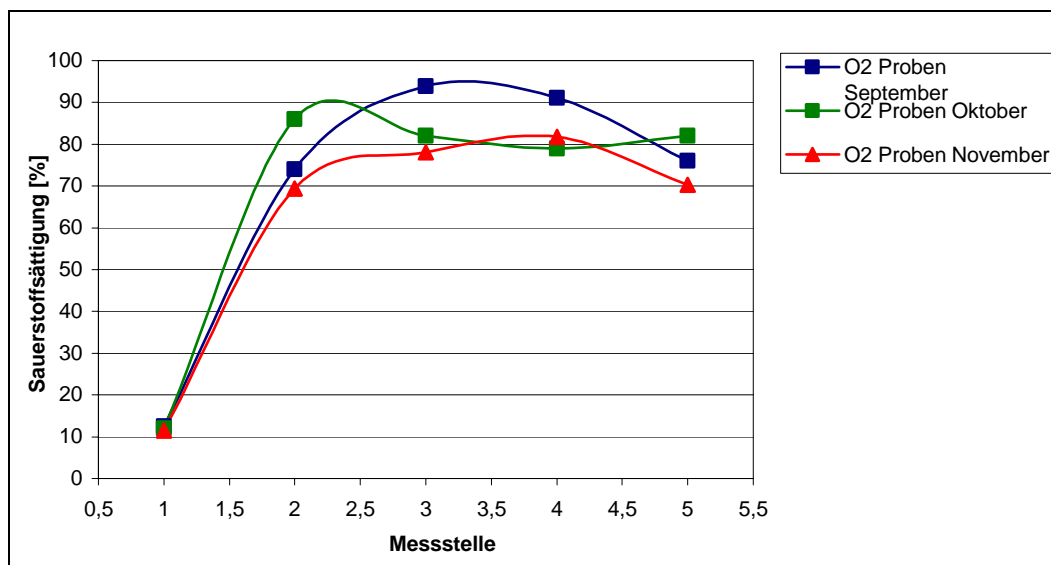


Abbildung 9 Verlauf Sauerstoffsättigung

3.5.5. Leitfähigkeit und TDS

Die Leitfähigkeit und der TDS-Gehalt wurden jeweils im September, Oktober und November 2004 gemessen. Der Verlauf der Leitfähigkeit sowie des TDS-Gehaltes sind in den Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt.

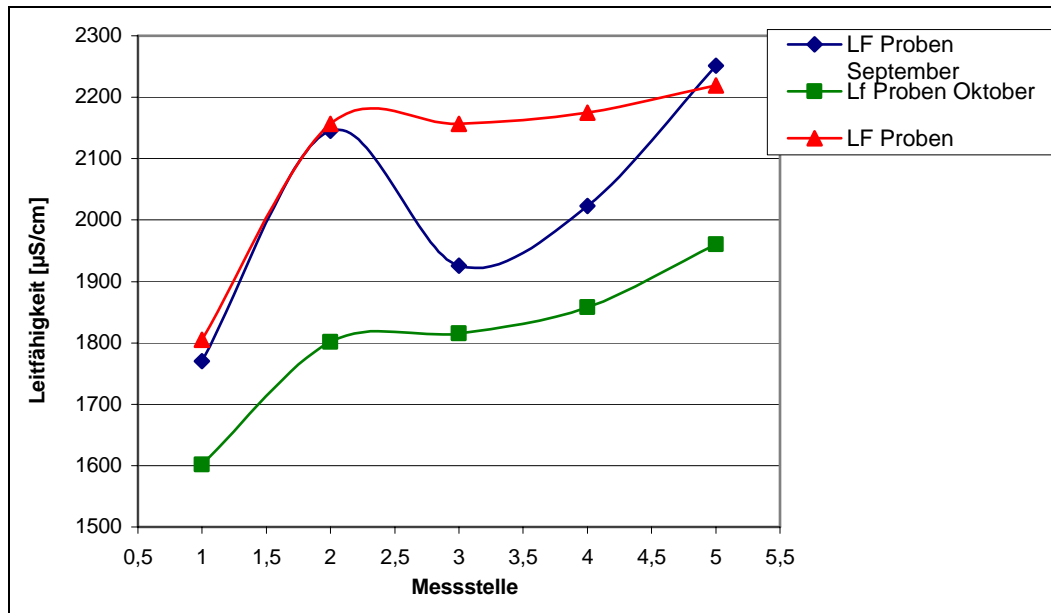


Abbildung 10 Verlauf der Leitfähigkeit

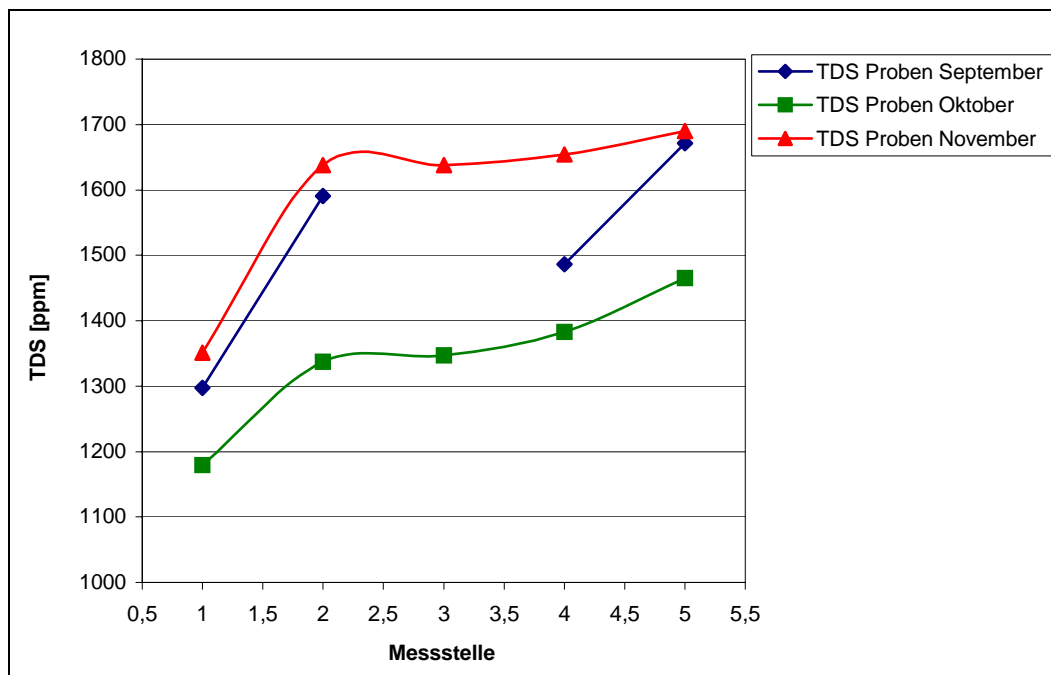


Abbildung 11 Verlauf des TDS-Gehaltes

Im September wurde eine Leitfähigkeit von durchschnittlich 2023 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen, die zwischen 1770 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 2251 $\mu\text{S}/\text{cm}$ variierte. Der TDS-Gehalt betrug durchschnittlich 1511 ppm und lag zwischen 1297 ppm und 1671 ppm. Von der Messstelle MP 1 zur nächsten Messstelle (MP 2) steigen Leitfähigkeit und TDS-Gehalt zunächst an. Die Leitfähigkeit fällt zum darauf folgenden Messpunkt leicht ab und steigt danach kontinuierlich an. Am Messpunkt MP 3 erfolgte keine TDS-Messung. Der TDS-Gehalt am Messpunkt MP 3 liegt mit 1486 ppm etwas unter dem des Messpunktes MP 2 und steigt zur Einleitstelle in die Vorflut (MP 5) wiederum an. Tendenziell steigt er im Verlauf der gesamten Messstrecke an. Auch die Leitfähigkeit nimmt von der Messstelle MP 1 (Pumpensumpf) zur Messstelle MP 5 (Einleitstelle in die Vorflut) tendenziell zu.

Die Messung im Oktober ergab einen kontinuierlichen Anstieg von Leitfähigkeit und TDS-Gehalt ohne Schwankungen. Die Leitfähigkeit lag im Mittel bei 1807 $\mu\text{S}/\text{cm}$, der TDS-Gehalt bei 1342 ppm. Damit liegen sie deutlich niedriger als die im September erhaltenen Werte. Die Minimumwerte beider Parameter wurden im Pumpensumpf an der Messstelle SGT-AHG-1 ermittelt. Dort liegt die Leitfähigkeit bei 1602 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und der TDS-Gehalt bei 1179 ppm. Im Verlauf der Messstrecke nehmen Leitfähigkeit und TDS-Gehalt stetig zu. Am letzten Messpunkt (MP 5) wurden mit 1960 $\mu\text{S}/\text{cm}$ die höchste Leitfähigkeit und mit 1465 ppm der höchste TDS-Gehalt ermittelt. Die geringere Leitfähigkeit im Oktober ist auf eine geringere Salzkonzentration im Gewässer zurückzuführen, da es im Vorfeld der Messung geregnet hatte.

Im November wurden eine mittlere Leitfähigkeit von 2103 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und ein mittlerer TDS-Gehalt von 1594 ppm ermittelt. Beide Parameter liegen damit leicht über den Werten der vorangegangenen Messungen. Ein wesentlicher Unterschied zu den im Oktober gemessenen Werten ist nicht festzustellen, so dass auch bei der Leitfähigkeit und dem Gehalt an gelösten Stoffen kein Einfluss durch die Verregnungsanlage zu vermerken ist.

3.5.6. Säure- und Basenkapazität, Hydrogenkarbonat

Im Rahmen der wasserchemischen Untersuchungen wurden die Basenkapazitäten K_B 8,2 und K_B 4,3 jeweils im September und Oktober ermittelt. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes und der nicht vorhandenen Alkalinität des Grubenwassers konnte keine Säurekapazität K_S gemessen werden. Der Verlauf der Mittelwerte der im September und Oktober gemessenen Basenkapazitäten ist in Abb.12 dargestellt.

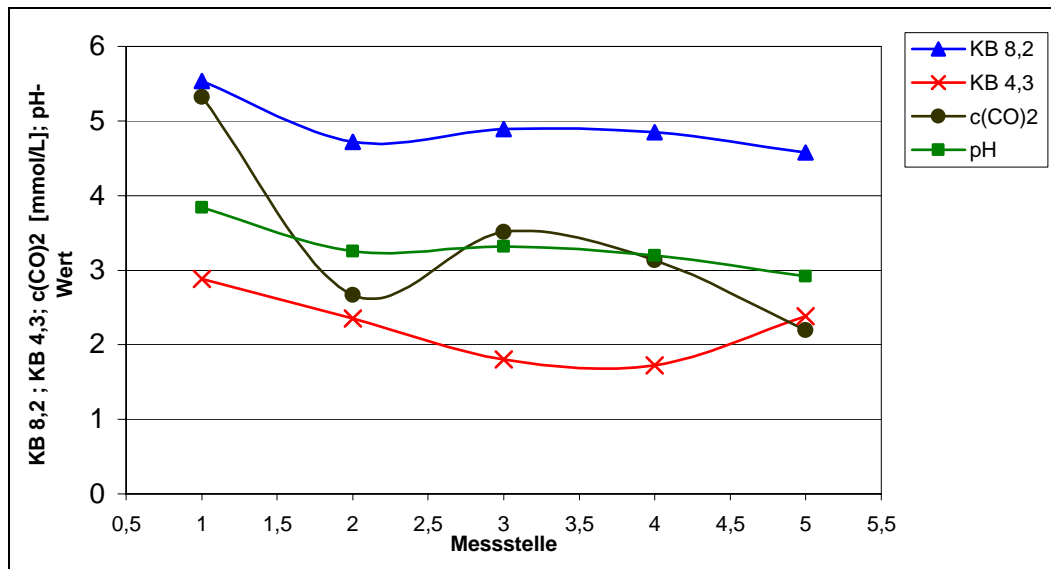


Abbildung 12 Verlauf der gemittelten Basekapazität K_B 8,2 und K_B 4,3 sowie $c(\text{CO})_2$ und pH-Wert

Die Basenkapazitäten K_B 8,2 und K_B 4,3 lagen im Mittel bei 4,91 mmol/L und 2,23 mmol/L. Im September wurden deutlich geringere Messergebnisse für die Basenkapazitäten erzielt. Dies ist auf die jahreszeitlich bedingte geringere Wassertemperatur zurückzuführen, da die Säuren- bzw. Basenkapazität temperaturabhängig ist.

Die CO_2 -Konzentration wurde über die im Gelände ermittelten K_B 8,2 und K_B 4,3 -Werte berechnet. Dabei ergab sich ein mittlerer CO_2 -Gehalt von 3,37 mmol/L. Bei den vorherrschenden pH-Werten unter 4,3 liegt die im Wasser vorhandene Kohlensäure in undissoziierter Form vor und zerfällt in H_2O und CO_2 . [8] Bei einer Titration mit Lauge bis zum pH-Wert 4,3 werden also nur H^+ -Ionen aus den Dissoziationsgleichgewichten starker Mineralsäuren erfasst, so dass sich die Basenkapazität K_B 4,3 gemäß Gl. 14 ergibt.

$$K_B 4,3 = -c(\text{H}^+)$$

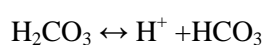
Gl. 14

Der Zerfall der Kohlensäure ist in Gl. 15 dargestellt.



Gl. 15

Erst ab pH-Werten $> 4,3$ wird Kohlensäure gebildet, die dann gemäß Gl. 16 dissoziiert.



Gl. 16

Bei der weiterfolgenden Titration mit Lauge zum pH-Wert 8,2 werden alle OH⁻-Ionen der Lauge zu undissoziiertem Wasser gebunden, so dass die gesamte Kohlensäure zu H⁺- und HCO₃⁻-Ionen dissoziiert. Die Basenkapazität KB 8,2 errechnet sich gemäß Gl. 17.

$$K_B 8,2 = -c(H^+) - c(CO)_2 \quad \text{Gl. 17}$$

Und erst ab einem pH-Wert > 8,2 dissoziiert die Kohlensäure in ihrer 2. Dissoziationsstufe gemäß Gl. 18.



Daher sind die Stoffmengenkonzentrationen $c(CO_3^{2-})$, $c(HCO_3^-)$ und $c(OH^-)$ vernachlässigbar klein. Einzig die Stoffmengenkonzentration $c(CO_2)$ ist von Bedeutung.

Bei einem absinkenden pH-Wert, wie er im Verlauf der Messstrecke vorliegt, sollte die $c(CO)_2$ -Konzentration ansteigen, wenn die Bedingung zutrifft, dass die Säurekapazität Null ist, was der Fall ist. Wie aus Abb.12 ersichtlich, sind diese beiden Parameter aber nicht gegenläufig, wie zu erwarten wäre, sondern sinken beide tendenziell zum Ende der Messstrecke hin ab. Dies könnte auf Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Basenkapazitäten zurückzuführen sein.

3.5.7. Eisen²⁺ und Eisen_{Gesamt}

Zur Ermittlung der Eisengehalte wurden die Ergebnisse der Messungen im September, Oktober und November an unfiltrierten Wasserproben herangezogen. Der durchschnittliche Eisen²⁺-Gehalt liegt bei 31,6 mg/L. Der mittlere Eisen-Gesamt-Gehalt beträgt 47,8 mg/L. Deutlich aus Abb. 13 erkennbar ist eine Abnahme sowohl der Eisen²⁺ - als auch der Eisen_{Gesamt}-Gehalte mit zunehmendem Abstand vom Pumpensumpf.

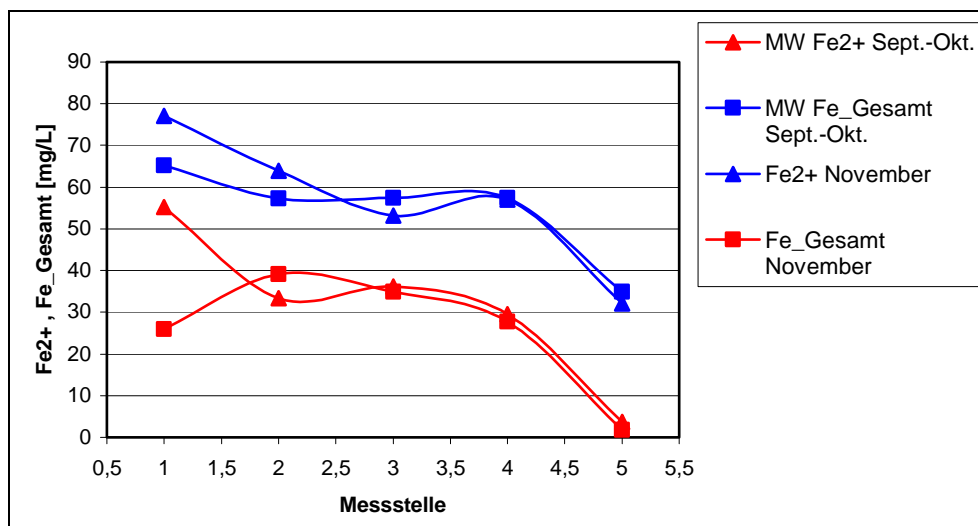


Abbildung 13 Verlauf der Eisengehalte

Eisen kann in Gewässern als Fe^{2+} oder Fe^{3+} vorliegen. Welche dieser Spezies vorkommt, hängt vom Redoxpotential, vom Gehalt an gelöstem Sauerstoff sowie vom pH-Wert des Gewässers ab. In dreiwertiger Form liegt Eisen in Wässern mit hohem Redoxpotential oder hohem Sauerstoffgehalt vor. Bei niedrigen pH-Werten und Redoxpotentialen kommt dagegen verstärkt Fe^{2+} vor. Die Spezies können durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge ineinander umgewandelt werden. Die Analysenergebnisse zeigen, dass im Wasser der Messstellen MP 1 bis MP 3 mehr zweiwertiges als dreiwertiges Eisen vorliegt. Dies erklärt sich durch den zunehmenden Anstieg des Redoxpotentials von der Messstelle MP 1 zur Messstelle MP 5. An den Beprobungspunkten MP 4 und MP 5 hingegen liegt das Eisen vor allem in dreiwertiger Form vor, was sich durch die höheren Redoxpotentiale an diesen Beprobungsstandorten erklären lässt.

Nach dem Bau der Verregnungsanlage konnten keine Auswirkungen auf die Eisengehalte festgestellt werden. Mit durchschnittlich 75,2 mg/L Eisen-Gesamt und 25,5 mg/L Fe^{2+} lagen die Konzentrationen sogar noch über denen der vorangegangenen Messungen.

3.5.8. Fluoridbestimmung

Der Fluoridgehalt wurde an allen fünf am 19.10.2004 genommenen Proben, an zwei der am 16.9.2004 genommenen Proben bestimmt, sowie an allen 5 der im November genommenen Proben. Die ermittelten Fluoridkonzentrationen sind in Abb.14 dargestellt.

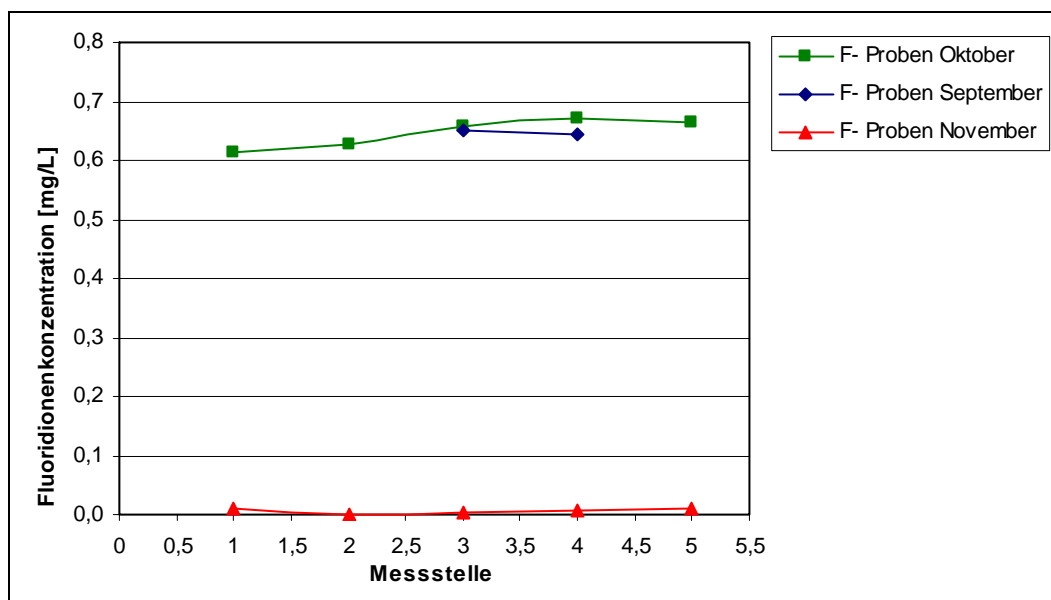


Abbildung 14 Verlauf der Fluoridkonzentration

In den im Oktober genommenen Proben lag der Fluoridgehalt im Mittel bei 0,65 mg/L und variiert von 0,62 mg/L bis 0,67 mg/L. Die geringste Fluoridkonzentration wurde in der Probe der Messstelle MP 1 nachgewiesen. Im weiteren Grabenverlauf steigt der Fluoridgehalt bis zur Probe der Messstelle

MP 4 auf die höchste gemessene F⁻-Konzentration an. Zum letzten Messpunkt (MP 5) sinkt er dann wieder leicht ab auf 0,66 mg/L. Die im September genommenen Proben enthalten im Mittel 0,65 mg/L F⁻. Sie liegen damit etwas unter den im Oktober entnommenen Proben. Die höchste Fluoridkonzentration wurde mit 0,65 mg/L im Probenwasser der Messstelle MP 3 nachgewiesen, die geringste an Messstelle MP 4. Die Ergebnisse der Messung der im November genommenen Proben liegen deutlich unter denen der vorherigen Messungen. So wurde ein durchschnittlicher Fluoridgehalt von 0,006 mg/L ermittelt. Dies kann an einer fehlerhaften Kalibrierung oder anderweitigen Messungenauigkeiten liegen.

3.5.9. Auswertung Hauptionen

Als Hauptionen in Gewässern bezeichnet man die Kationen Calcium, Natrium, Magnesium, Kalium und die Anionen Chlorid, Hydrogenkarbonat, Karbonat, Nitrat, Sulfat. Diese Ionen verursachen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Salzbelastung. Abb. 15 zeigt den Verlauf der Hauptionen entlang der Fließstrecke des Grubenwassers. Dabei wurden die Mittelwerte der Messungen im September und Oktober gebildet, wobei angemerkt werden muss, dass im Oktober prinzipiell niedrigere Gehalte gemessen wurden, da durch Regenereignisse im Vorfeld der Messung Verdünnungseffekte auftraten.

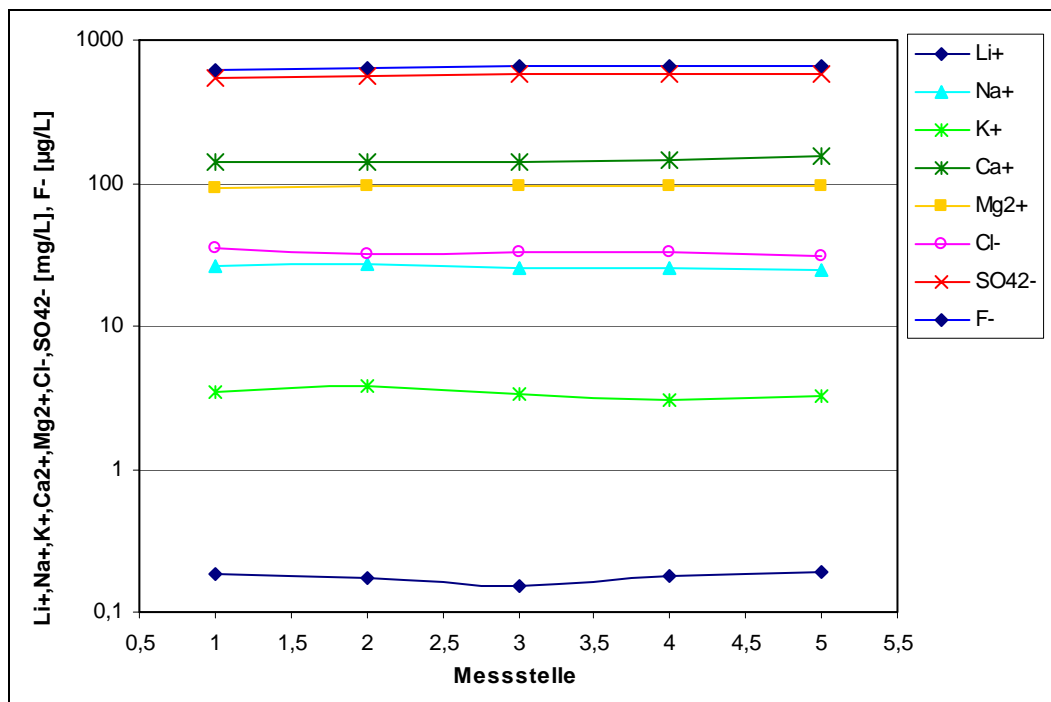


Abbildung 15 Verlauf der Hauptionen entlang der Fließstrecke
(Messungen September und Oktober)

Im Verlauf der Messstrecke vom Messpunkt MP 1 zum Messpunkt MP 5 ist ein leichter Anstieg der Konzentration an Sulfat, Fluorid, Lithium, Calcium und Magnesium zu verzeichnen. Die Gehalte an

Chlorid, Natrium und Kalium nehmen dagegen leicht ab. Diese Konzentrationsabnahmen resultieren aus Fällungs- und Adsorptionsreaktionen sowie aus Mineralneubildungen.

Auffällig sind die hohen Sulfatkonzentrationen von durchschnittlich 566 mg/L, welche auf die Pyritverwitterung zurückzuführen sind. Dabei entstehen neben H^+ -Ionen auch SO_4^{2-} -Ionen. Diese beeinflussen den pH-Wert des Gewässers und damit die Löslichkeit der anderen Hauptionen.

Auch die Gehalte an Calcium und Magnesium sind mit durchschnittlich 144 mg/L (Ca^{2+}) und 94 mg/L (Mg^{2+}) sehr hoch. Die Konzentrationen an Natrium und Chlorid liegen im Mittel bei 26 mg/L (Na^+) und 33 mg/L (Cl^-) und sind damit nur leicht erhöht. Die höhere Calciumkonzentration ist auf dessen höhere geochemischen Häufigkeit zurückzuführen. Vernachlässigbar gering sind dagegen die Gehalte an Lithium (durchschnittlich 0,18 mg/L), Fluorid (durchschnittlich 0,64 mg/L) und Kalium (durchschnittlich 3,4 mg/L).

Die hohen Konzentrationen der Hauptionen sind auf Verwitterungs- und Lösungsreaktionen zurückzuführen, speziell auf die im Untersuchungsgebiet ablaufende Pyritverwitterung. Natrium- und Kaliumionen werden bei der Verwitterung von Silikaten freigesetzt, die in der im Untersuchungsgebiet anstehenden Grauwacke vorkommen. Calcium und Magnesium werden durch im Boden natürlicherweise ablaufende Pufferreaktionen bei anhaltendem Säureeintrag in ein Gewässer freigesetzt.

Abb. 16 zeigt die Darstellung des Verlaufs der im November ermittelten Hauptionengehalte. Diese weichen teilweise von den im September und Oktober gemessenen Werten ab, was sich auf die Installation der Verrieselungsanlage Anfang November zurückführen lässt. So sind außer Chlorid und Fluorid alle Hauptionengehalte gegenüber den im September und Oktober ermittelten Gehalten erhöht. Vor allem die Calcium-, Magnesium- und Sulfatkonzentrationen sind deutlich erhöht, was auf die verstärkte Löslichkeit infolge der Sauerstoffzugabe auf die Verrieselungsanlage zurückzuführen sein kann.

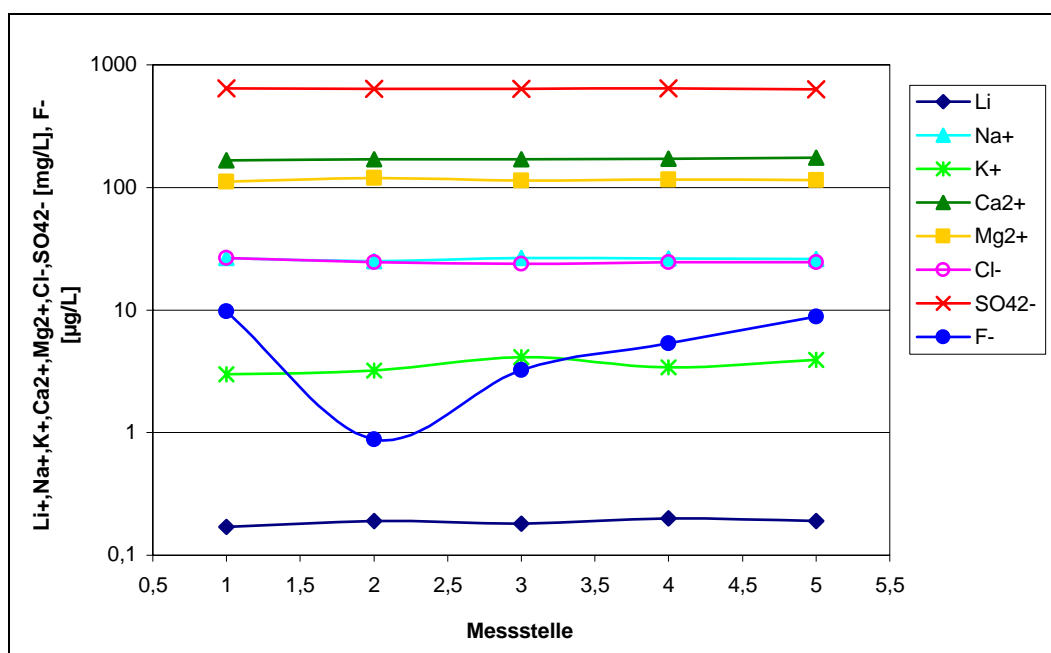


Abbildung 16 Verlauf der Hauptionen entlang der Fließstrecke (Messung November)

3.5.10. *Rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit*

Die Beurteilung des untersuchten Grubenwassers erfolgt gemäß der „Allgemeinen Güteanforderungen für Fließgewässer“ (AGA 1991), da diese bereits vom Umweltamt Brandenburg für den Standort Großthiemig angesetzt wurde. Ebenfalls erfolgt eine Beurteilung nach den Kriterien der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), sowie denen der Trinkwasserverordnung (TVO)

Das betreffende Grubenwasser fließt am Ende des Entwässerungsgrabens in die Vorflut, welche das Wasser einem Quellbach zuführt, der nach § 32 BbgNatSchG ein besonders schützenswertes Biotop ist. Die mit dem Wasser transportierte Eisen- und Säurefracht, die so in den Quellbach gelangt, steht im Widerspruch zu den Zielen des Umweltschutzes in Brandenburg.

Daher erfolgte die Beurteilung der Wasserqualität des Grubenwassers nach den Kriterien der LAWA (1998) und die Prüfwerte der Länderarbeitsgemeinschaft (LAWA, Stand Januar 1994). Tab. 3 enthält eine Gegenüberstellung der Mittelwerte des austretenden Grubenwassers mit den Prüf- bzw. Zielwerten nach LAWA, AGA (1991) und TVO (2001).

Die vorgegebenen Werte werden von einigen Parametern bzw. Elementen nicht überschritten. Vor allem der pH-Wert unterschreitet aber deutlich alle angesetzten Grenz- bzw. Richtwerte. Die Elemente Gesamteisen und SO_4^{2-} überschreiten die Grenz- und Richtwerte deutlich. Die Leitfähigkeit überschreitet zwar die in den „Allgemeinen Güteanforderungen für Fließgewässer“ (AGA) veranschlagte Kenngröße von 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der in der TVO festgelegte Grenzwert liegt mit 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ deutlich höher. Dieser Grenzwert wird nicht überschritten. Die Grenz- bzw. Richtwerte werden von den übrigen Elementen mit Ausnahme des Ammoniums nicht überschritten.

Tabelle 3 Vergleich der Untersuchungsergebnisse des Grubenwassers an der Einleitstelle in die Vorflut mit den Prüfwerten nach LAWA (1994) und den Zielvorgaben nach LAWA (1998) sowie AGA (1991) und TVO (2001)

Parameter	Einheit	Gruben- wasser	Kenngrößen nach AGA	Grenzwert nach TVO	Prüfwert ¹⁾ nach LAWA	Zielvorgaben ²⁾ nach LAWA
Temp.	°C	16,17				
pH		2,90	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5		
Lf	µS/cm	2055	1000	2500		
Cl ⁻	mg/L	31,30		250		
F ⁻	mg/L	0,66		1,5	1,5	0,9
SO ₄ ²⁻	mg/L	570,5		240		
Ca ²⁺	mg/L	153,5				
Mg ²⁺	mg/L	94,35				
Na ⁺	mg/L	24,80		200		
Fe _{Gesamt} filtriert	mg/L	32,71	< 2	0,2		
NO ₂ ⁻	mg/L	0,04		0,5		
NO ₃	mg/L	3,8		50		
NH ₄	mg/L	1,7		0,5		

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

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

Umrechnung aus Schwebstoffdaten (nur zu Vergleichszwecken, LAWA 1998)

4. Herkunft und Verhalten saurer Grubenwässer in der Umwelt

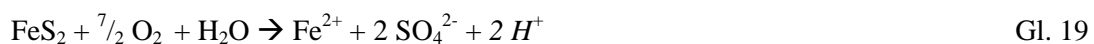
Gesteine, die (Di-)Sulfidminerale enthalten und in Kontakt mit Wasser und Sauerstoff kommen, verursachen eine Veränderung des Chemismus der Grubenwässer. Unter ungestörten Bedingungen liegen die Sulfidminerale in einer chemisch stabilen Form vor.

Bei Kontakt mit Wasser und Sauerstoff sinkt durch die einsetzenden Verwitterungsprozesse der pH-Wert und die Konzentration der Metallionen und des Sulfats im Wasser nimmt zu. Die Konzentration der gelösten Metallionen hängt dabei v.a. von den vorherrschenden Redoxbedingungen, dem Sauerstoffdargebot und der Verwitterungsrate ab.

Die im Untersuchungsgebiet anstehende Grauwacke ist laut RBP pyrithaltig. Sie verursacht die erhöhten Eisengehalte im Wasser, welches aus dem Pumpensumpf der Vorflut zugeführt wird. Da Pyrit nur unter stark reduzierenden Bedingungen stabil ist, unterliegt er bei Sauerstoffzutritt der Verwitterung. Durch den Betrieb des Tagebaues und die damit einhergehende Entwässerung wurde das als geschlossen zu betrachtende System geöffnet und der Kontakt mit Luftsauerstoff herbeigeführt. Die im Pyrit enthaltenen Stoffe Eisen und Sulfat werden bei Kontakt mit Sauerstoff oxidiert und lösen eine Reihe von Folgereaktionen aus. Mobilität und Löslichkeit der Eisenionen sind dabei hauptsächlich von den vorherrschenden Redox- und pH-Verhältnissen abhängig. Der Chemismus des Wassers und die vorliegenden Sauerstoffverhältnisse sind also entscheidend für Mobilität und Stabilität der Eisenverbindungen. Die Pyritverwitterung führt zu starker Säureproduktion, die Sulfidverwitterung zur Freisetzung von Metallionen.

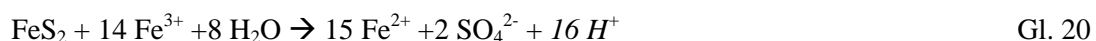
Bei der Pyritverwitterung laufen folgende Teilreaktionen ab [1]:

- Die direkte Oxidation des Pyrit zu Fe^{2+} .



Dabei wird das Disulfid zu Sulfat oxidiert, wobei 4 Protonen entstehen, die zur Versauerung beitragen.

- Die schnellere Oxidation von Pyrit durch Fe^{3+} .



Hierbei handelt es sich um eine autokatalytische Oberflächenreaktion, deren Reaktionsgeschwindigkeit allerdings von der erforderlichen Reoxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} begrenzt wird, die chemisch langsamer verläuft.

- Die Reoxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} .



Diese Reaktion stellt die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion der Pyritoxidation dar, da in ihrem Verlauf das –im Vergleich zu Sauerstoff- stärkere Oxidationsmittel Fe^{3+} gebildet wird.

- Die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Hydrolyse).



Die durch die Pyritverwitterung entstehenden Reaktionsprodukte Fe^{2+} , SO_4^{2-} und H^+ verteilen sich in den umgebenden Medien. Die zweiwertigen Eisenionen werden schließlich nach Oxidation und Hydrolyse in Form von Eisen(III)-Mineralen ausgefällt, die eine charakteristische rötlich-braune Färbung aufweisen. Die dabei entstehenden Protonen verursachen einen hohen Säureeintrag in das Gewässer bzw. den Boden – das Wasser wird zunehmend saurer. Bei der Pyritverwitterung entstehen – bei vollständiger Verwitterung pro Mol umgesetzten Pyrit 4 Mol Säure in Form von dissoziierter Schwefelsäure. Damit ist die Pyritverwitterung eine der am meisten Säure produzierenden Reaktionen überhaupt [2].

In Wässern mit niedrigen pH-Werten, wie beispielsweise im Untersuchungsgebiet, läuft die Reoxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} (Gl. 21) schneller ab als die Oxidation von Pyrit durch Fe^{3+} (Gl. 20). Dort findet kaum direkte Oxidation durch Sauerstoff statt. Zudem sind Metallionen im sauren Milieu deutlich besser löslich als im alkalischen pH-Bereich. Der pH-Wert hat also die entscheidende Variable der Pyritverwitterung.

Die Aktivität eisenoxidierender Bakterien (z.B. *Thiobacillus ferrooxidans*) kann bei niedrigen pH-Werten die Oxidationsrate von Fe^{2+} zu Fe^{3+} um den Faktor 10^5 erhöhen. Die Bakterien katalysieren sowohl die direkte Oxidation der Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} als auch die Reoxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} .

4.1. Auswirkungen auf Boden und Wasser

Die oben angeführten Reaktionsgleichungen zeigen, dass am Ende der Verwitterungsreaktionen H^+ -Ionen entstehen, die zu einer zunehmenden Versauerung des Wassers und des Bodens führen. Bei andauernder Sauerstoffzufuhr nimmt die H^+ -Konzentration zwangsläufig stetig zu und der pH-Wert des Wassers sinkt entsprechend in den stark sauren Bereich ab. Dies führt dazu, dass zunehmend Eisenoxide ausgefällt werden, die sich auf dem Boden als Verkrustungen ablagern und damit den Gasaustausch stören. Die natürliche Ausgleichs- und Pufferfunktion des Bodens für stoffliche Einwirkungen wird durch diese Veränderungen maßgeblich beeinflusst.

Böden haben natürlich vorkommende Möglichkeiten, einen Säureeintrag abzupuffern. [9] Sie sind damit weniger empfindlich gegenüber einem Säureeintrag als Oberflächengewässer. Während des Prozesses der Bodenversauerung werden die einzelnen Puffersysteme nacheinander durchlaufen. Dabei werden die Pufferkapazitäten der einzelnen Puffer nacheinander überschritten, so dass jeweils der nächste Puffermechanismus greift, der einen niedrigeren pH-Bereich darstellt. Bei den Puffereaktionen werden basisch wirkende Ionen wie z.B. K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} frei. Werden diese aus dem Boden ausgespült, kann eine anhaltende Protonenzufuhr nicht weiter abgepuffert werden. Metallkationen, die in einem nicht versauerten Boden Adsorptionsprozessen unterliegen, können in einem versauerten Boden nicht mehr adsorbiert werden, so dass sie sich im Boden ansammeln und mit dem Sickerwasser in tiefere Horizonte verlagert werden, wo sie von Pflanzenwurzeln aufgenommen werden und sich in den Pflanzen akkumulieren. Zudem reagieren Bakterien sehr empfindlich auf Veränderungen des pH-Wertes. Dies führt dazu, dass Pflanzenreste und organische Schadstoffe nicht mehr zersetzt werden, was wiederum einen Anstieg des Ammoniakgehaltes und ein Absinken des Nitratgehaltes verursacht. [1]

Situation im Festgesteinstagebau Großthiemig

Der Entwässerungsgraben, der Feldgraben sowie das Verrieselungsfeld wurden in einer Geländebegehung am 1.4.2004 besichtigt. Der Entwässerungsgraben sowie seine Randbereiche im Verrieselungsfeld sind deutlich rostbraun gefärbt, was auf die Ausfällung von Eisenoxid und Auswaschungen der Ockerablagerungen des Verrieselungsfeldes zurückzuführen ist. Aus den vorliegenden Ergebnissen der Wasserprobenanalytik, die die Entwicklung der Eisengehalte und des pH-Wertes an der Einleitstelle in den Bach über mehrere Jahre zeigen, dass das Wasser des Entwässerungsgrabens extrem sauer und eisenhaltig ist. Der im Uferbereich des Entwässerungsgrabens vorherrschende Boden ist zudem durch die jahrelange Verrieselung des eisenhaltigen Wassers mit einer harten Eisenockerkruste überzogen.

4.2. Auswirkungen auf Flora und Fauna

Eisen ist ein für Pflanzen und Tiere essentieller Nährstoff und sowohl bei Unter- als auch bei Überdosierung treten Schädigungen des Organismus auf. Abb. 17 veranschaulicht die Dosis-Wirkungskurve essentieller und nicht-essentieller Stoffe. Die linke Abbildung zeigt die Dosis-Wirkungskurve eines essentiellen Stoffes, die rechte die eines nicht essentiellen Stoffes. Essentielle Stoffe rufen sowohl in Über- als auch in Unterkonzentrationen Schäden im Organismus hervor. Nicht-essentielle Stoffe werden vom Organismus bis zu einer bestimmten Konzentration toleriert. Wird die kritische Konzentration überschritten, treten Schäden auf

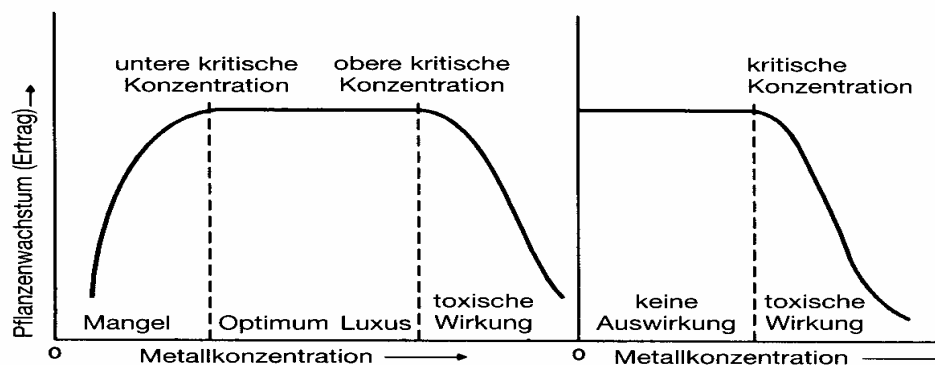


Abbildung 17 Dosis-Wirkungs-Kurve essentieller und nicht essentieller Stoffe (aus [1])

Pflanzen benötigen zweiwertiges Eisen z.B. für die Photosynthese. Das Optimum an zweiwertigem Eisen liegt für Pflanzen zwischen 0,03 – 0,1 mg Fe^{2+}/L . Bei Eisenkonzentrationen unterhalb dieses Bereiches entfärben sich die Blätter und die Pflanzen verkümmern. Bei erhöhten Eisenkonzentrationen tritt bei Konzentrationen über 10 – 200 mg Fe^{2+}/L eine schädigende Wirkung bei der Pflanze ein. Dreiwertiges Eisen ist für Pflanzen nicht verfügbar, da es auf Grund seiner starken Bindungen nicht von den Pflanzenwurzeln aufgenommen werden kann. Im Litoral versauerter Gewässer kommt es zu einer ökologischen Verarmung, da nur noch wenige Pflanzenarten die extremen Bedingungen tolerieren können. Dazu gehören z.B. verschiedene Binsen-Arten.

Eisen spielt als essentielles Element eine wichtige Rolle für den Sauerstofftransport in Wirbel- und Weichtieren. [13] Da die Organismen das vorhandene Eisen nicht streng selektiv aufnehmen und die Aufnahme des Stoffes nicht unabhängig von der Eisenkonzentration im umgebenden Wasser regulieren können, nehmen sie bei hohen Stoffkonzentrationen im Wasser mehr Eisen in ihren Körper auf, als dieser verarbeiten kann. Als Folge kommt es zu Funktionsstörungen des Sauerstofftransportes – die Tiere ersticken, obwohl im Wasser theoretisch ausreichend Sauerstoff vorhanden ist. Auch die Natrium- und Calciumregulation sowie das Säure-Base-Gleichgewicht der Tiere werden gestört.

Die Versauerung eines Gewässers führt zu Veränderungen in allen Lebensgemeinschaften der aquatischen Organismen. [14] Die offensichtlichste ist das Fischsterben, welches auf Störungen der Ei- und Embryonalentwicklung und damit auf verminderte Wachstumsraten zurückzuführen ist. Aber

eine Gewässerversauerung hat auch weniger offensichtliche Folgen. So kommt es zu Veränderungen bei Bakterien-, Pilz-, Algen- und Makrophytenpopulationen. Bakterien verringern infolge des niedrigen pH-Wertes ihre Aktivität. Acidophile sulfatreduzierende Bakterien werden dominierend, andere Arten kommen kaum noch vor. Beim Phytoplankton tritt eine Artenverarmung bei pH-Werten unter 5,8 auf. Die säureresistenten Dinoflagellaten werden hier zur dominierenden Art in versauerten Gewässern. Makrophyten werden durch Sphagnum-Arten verdrängt. Die in unbelasteten Gewässern funktionierende Nahrungskette wird gestört, da empfindliche Wasserinsekten bei niedrigen pH-Werten verschwinden und höheren Lebewesen dadurch keine Nahrung mehr finden. Eine Versauerung verursacht also veränderte und sichtbar verminderte Arten- und Individuenzahlen, und damit eine komplette Umstrukturierung der Organismengemeinschaft zugunsten acidophiler und acidobionter Organismen. [31]

Situation im Festgesteinstagebau Großthiemig

Bei der Fläche des Randbereiches des Entwässerungsgrabens handelt es sich laut „Nachschau Flächennutzung/Biototypen 2003 im Hartgesteinstagebau Großthiemig – Entwässerungsgraben der Tieferlegung“ vom 14.7.2003 bei dem Gebiet des Verrieselungsfeldes um eine relativ artenarme Großseggenwiese, auf der neben Grasland überwiegend Flatterbinsen und Knäuelbinsen in unterschiedlich starken Deckungsgraden vorkommen, die sich auf einer Breite von 10 bis 20 m verbreitet haben. Die Ausweitung der Binsenfläche ist durch die geringe Wasserspeicherkapazität des vorherrschenden Sandbodens eingegrenzt.

Durch den niedrigen pH-Wert um 3 und kleiner kann organisches Material kaum oder nur gering abgebaut werden. Die kaum zersetzten Pflanzenteile bieten eine gute Akkumulationsfläche für das ausfallende Eisenoxid, so dass sich der Entwässerungsgraben im Laufe der Zeit mehr und mehr zusetzt. Allerdings besteht die Gefahr, dass sich das eisenhaltige saure Wasser über unregelmäßige Abflussbahnen wie z.B. Fahrspuren oder die Befahrung der Fläche mit landwirtschaftlichen Geräten im Bereich des Graslandes in benachbarte Graslandflächen ausbreitet.

5. Wasserreinigungstechniken

5.1. Einleitung

Im Folgenden werden die grundsätzlichen Möglichkeiten der Eisenentfernung aus dem Grubenwasser erläutert. Dabei wird zwischen aktiven und passiven Wasserreinigungsverfahren unterschieden. Zu den aktiven Verfahren gehören die chemisch-katalytische Aufbereitung und die mikrobielle Enteisenung. Vorteile aktiver Grubenwasseraufbereitung liegen in erster Linie in der genauen Kontrolle und Steuerung der ablaufenden Prozesse. Die Menge der zuzugebenden Reagenzien kann exakt an den Bedarf angepasst werden. Zudem verbraucht eine aktive Wasserreinigungsanlage nicht so viel Platz wie eine passive. Durch die erforderliche ständige Zugabe der Reagenzien treten im Gegensatz zu einer passiven Anlage jährlich anfallende Kosten an.

Methoden der passiven Grubenwasserreinigung sind eine finanziell gute Alternative zu konventionellen Technologien, da ihr Hauptkostenfaktor in der Installation der Anlage liegt und keine weiteren Reaktionsmittel zugegeben werden müssen.

5.2. Chemisch-katalytische Aufbereitung

Unter Enteisenung versteht man eine Technik zur Entfernung von gelöstem Eisen, das als Fe^{2+} vorliegt, aus dem Wasser durch Oxidation zu schwerlöslichem, dreiwertigem Eisen durch Oxidationsmittel wie O_2 , Ozon (bei Komplexverbindungen, z.B. Komplexe mit Huminsäuren) u.a. Die Enteisenung ermöglicht also ein kontrolliertes Ausfällen von Eisen.

Zur *Oxidation* der Fe^{2+} -Ionen durch Sauerstoff kann unter günstigen Umständen eine intensive Belüftung des Wassers genügen. Das Wasser wird dabei möglichst bis zur Sättigungsgrenze mit Sauerstoff angereichert, so dass alle vorhandenen Fe^{2+} -Ionen oxidiert werden. Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Dies kann in offenen Anlagen durch Verdüsung, Verrieselung, Kaskaden- oder Venturibelüftung sowie in geschlossenen Anlagen durch Lufteinpressung mit Hilfe von Kompressoren erfolgen. Abb. 18 zeigt eine einstufige Verdüungsanlage.

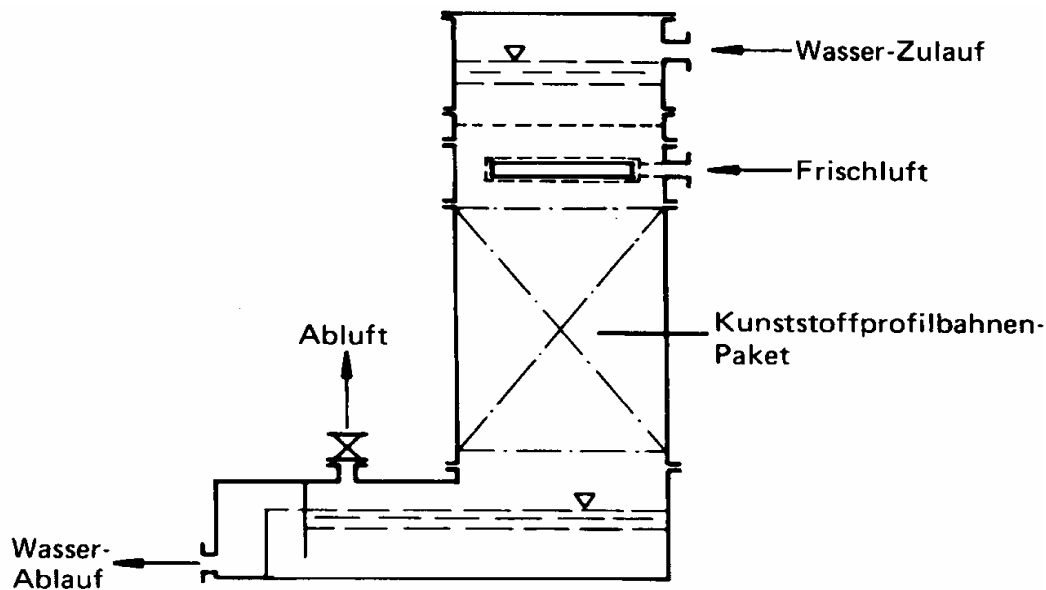


Abbildung 18 Verdünsungsanlage (aus [32])

Die eingebauten Profilbahnen zeichnen sich durch ca. 3 cm tiefe Wellen aus, die eine hohe Wasserturbulenz erzeugen und damit eine große Oberfläche zwischen Wasser und Luft schafft, die die ablaufenden Stoffaustauschvorgänge besonders unterstützt.

Die einfachste Belüftungsmethode ist die Kaskade. Dabei handelt es sich um mehrstufige Treppen, über die das belastete Wasser geleitet und aufgewirbelt wird. Eine leichte Erhöhung am Ende der Treppenstufen sorgt für zusätzliche Verwirbelung. Damit können bis zu 50 mg/L Fe^{2+} oxidiert werden. [35] Die Treppenstufen müssen in regelmäßigen Zeitabständen von dem sich ablagernden Eisennocker geräumt werden. Voraussetzung für den Bau einer Kaskade sind ein ausreichend großes Gefälle, entsprechender Platzbedarf, sowie eine gute Zugänglichkeit.

Die Venturibelüftung garantiert in der Regel den höchsten Oxidationsgrad, der bei ca. 900 mg/L Fe^{2+} liegt. Das eisenreiche Wasser wird durch ein Rohr geleitet, welches durch ein anderes, seitlich angebrachtes Rohr in Kontakt mit Luftsauerstoff steht. Allerdings besteht dabei die Gefahr, dass sich das Wasserrohr durch den ausfallenden Eisennocker rasch zusetzt. Es ist daher sinnvoll, das Belüftungsrohr so nahe wie möglich am Ende der Wasserleitung anzusetzen.

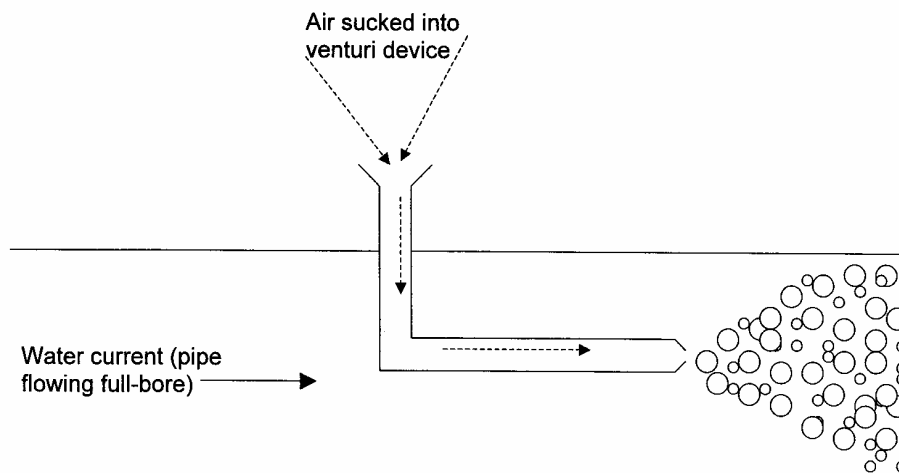
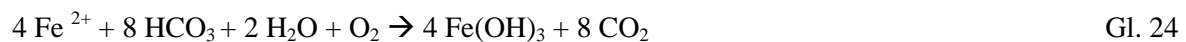


Abbildung 19 Venturibelüftung (aus [35])

Die Einpressung von Luft als Form der mechanischen Belüftung kann über Flach-, Steil- oder Turmverdüsungssysteme erfolgen. Hierbei wird das Wasser bei einem Druck von 0,5 – 2 bar in feinste Tröpfchen zerlegt und dadurch eine hohe Oxidationsrate erreicht.

Die Oxidation von Fe^{2+} mit Sauerstoff zu dreiwertigem Eisenhydroxid (Eisenoxyd ($\text{Fe}[\text{OH}]_3$)) kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Ob und in welchem Umfang die Oxidation der Fe^{2+} -Ionen abläuft, ist abhängig von verschiedenen Variablen wie beispielsweise pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Redoxpotential. Damit eine Oxidation stattfindet kann, sollte das Wasser mindestens einen Sauerstoffanteil von 0,15 mg je mg Eisen und einen pH-Wert von 6 aufweisen. Anderenfalls sind Schritte zur Einstellung dieser Parameter erforderlich.

Die Enteisung stark saurer Wässer (pH kleiner 6) mit hohen Fe-Gehalten (30 – 100 mg/L) erfordert einen *Neutralisierungsschritt*. Dabei wird durch Zugabe von Kalk, Natronlauge, Kalkstein, Kalkmilch oder anderen neutralisierenden Substanzen der pH-Wert des belasteten Wassers angehoben, was eine Ausfällung des Eisens und eine Verringerung der Sulfatkonzentration bewirkt. Zur vollständigen Ausfällung des Eisens als Hydroxid ist ein Minimum-pH-Wert von 7 erforderlich. [9]

Tab. 4 gibt eine Übersicht über Chemikalien die zur Neutralisation eingesetzt werden können. [3]

Tabelle 4 Chemikalien zur Neutralisation sauren Grubenwassers (aus [3])

Name	Formel	Kommentar
Calciumoxid	CaO	Sehr reaktiv
Calciumkarbonat (Kalkstein)	CaCO ₃	Am wirksamsten in anaeroben Verhältnissen
Calciummagnesiumcarbonat (Dolomit)	(Ca,Mg)CO ₃	Ähnlich wie Kalkstein, aber weniger reaktiv
Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	Erfordert aufwändiges Mischen
Natriumhydroxid	NaOH	Sehr gut löslich, erhältlich in gelöster und fester Form
Natriumkarbonat	Na ₂ CO ₃	Meist in Brikettform, eingesetzt in entlegenen Gebieten
Kaliumhydroxid	KOH	Ähnlich wie Natriumhydroxid
Magnesiumoxid	MgO	Ähnlich wie Calciumoxid
Magnesiumhydroxid	Mg(OH) ₂	Ähnlich wie Calciumhydroxid
Ammoniak	NH ₃ oder NH ₄ OH	Reaktiv und gut löslich
Calciumperoxid	CaO ₂	Neutralisator und Oxidationsmittel, erhältlich als Pulver oder Brikett
Brennofenasche	CaO.Ca(OH) ₂	Abfallprodukt der Zementindustrie, enthält Kalk
Kohlerückstände	CaO.CaCO ₃	Viele Kohlerückstände enthalten Kalk oder Karbonat, Neutralisationspotential variiert je nach Quelle

Das durch Oxidation und Neutralisation ausgefällte Eisenhydroxid muss nun durch *Sedimentation* aus dem Wasser abgetrennt werden. Dies kann in einem Absetzbecken, einem Klärbecken oder über verschiedene Filter geschehen. Flockungsmittel beschleunigen den Vorgang. Bei stark sauren Wässern mit erhöhtem Eisengehalt muss nach der Zugabe des Neutralisierungsmittels eine mehrstufige Filtration über Kies erfolgen. Eine einfache Kiesfiltration ist i.d.R. nur bei Eisengehalten bis zu 6 mg Fe-ge/L sinnvoll, bei denen die Eisenhydroxidausfällung direkt in der Filterschicht stattfindet. Autokatalyse am bereits ausgefällten Eisenhydroxid verstärkt dabei die Ausfällung neuen Eisenhydroxids. Schnellfilter werden nach dem „ROEMPP Umweltlexikon“ bei sauerstoffreichem Wasser eingesetzt, bei dem 20 % bis 30 % des Eisens als Fe³⁺ und 70 % bis 80 % des Eisens als Fe²⁺ vorliegen.

Bei Abtrennung der Eisenhydroxide mit einem Sandfilter ist bei Eisenkonzentrationen über 15 mg/L im Vorfeld der Enteisung eine Sedimentation der Eisenhydroxide erforderlich, da sonst der Sandfilter schnell zugesetzt würde. Sand- oder Kiesfilter benötigen eine gewisse Einlaufzeit, bis eine

maximale Enteisungsleistung gegeben ist. Eine Filtration über halbgebrannte Dolomite wie z.B. Decarbolit und Akdolit, die v.a. aus den alkalisch wirkenden Substanzen MgO und CaCO₃ bestehen, hat gegenüber einer Filtration über Kies den Vorteil, dass die Filter von Anfang an Eisen aus dem Wasser entfernen. Bei der Filtration über halbgebrannte Dolomite steigt der pH-Wert des belasteten Wassers durch die alkalische Wirkung des sehr aktiven MgO im Filter zunächst stark an, sinkt aber später wieder ab, da das aktivere MgO im Filter verbraucht wird und sich dort mehr CaCO₃ befindet. Die Fe²⁺-Ionen im Wasser werden wie auch bei der Kiesfiltration von einer Fe-(III)-Oxidhydrathülle ummantelt. Die Fällung als Fe(OH)₂ durch MgO läuft dabei schneller ab als die katalytische Oxidation durch Sauerstoff. Allerdings steigt diese nach einiger Zeit wieder an. Liegt Eisen an Huminsäure gebunden und als Kolloid vor, ist eine Entfernung i.d.R. nur durch Zugabe von starken Oxidationsmitteln wie Chlor, Kaliumpermanganat oder Ozon möglich.

Kostenplanung im Fall des Festgesteinstagebaues Großthiemig

Im Rahmen dieser Arbeit wurde von der Firma MH Wassertechnologie ein Angebot für eine Wasseraufbereitungsanlage eingeholt, mit der der Gehalt an Gesamteisen auf 5 mg/L bzw. 2 mg/L reduziert werden kann. Die Firma MH Wassertechnologie Dresden schlägt folgende Schritte zur Wasserreinigung vor:

- Durchlaufneutralisation mit Hydroxidfällung zur Aufbereitung der Wassermenge
- Bandfilteranlage oder eine Kammerfilterpresse zur Schlammabtrennung

Im Folgenden sind die Kosten einzeln aufgelistet:

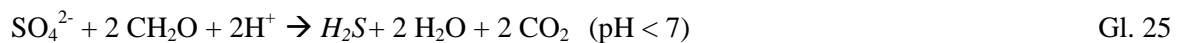
- | | |
|---|----------------|
| ▪ Durchlaufneutralisation mit 15 m ³ /h | ca. €18.000,-- |
| ▪ oberirdische Aufstellung in PE/PP-pH-Endkontrolle | ca. €2.500,-- |
| ▪ Doppelbandfilteranlage | ca. € 8.000,-- |
| ▪ Montage | ca. € 3.000,-- |

Mit dieser Anlage sei eine Absenkung des Gesamteisengehaltes auf 43 µg/L möglich.

Zur Senkung der Leitfähigkeit auf 1000 µS/cm, wie vom Umweltamt gefordert, ist eine Nachbehandlungsanlage notwendig. Dies kann nur durch Ionentauscher oder eine Umkehrosmoseanlage erreicht werden. Beim Einsatz einer Umkehrosmose muss geprüft werden wie das Konzentrat abgegeben werden (3 – 4 m³/h!) kann, weshalb an dieser Stelle keine weiteren Informationen gegeben werden können. Beim Einsatz der Ionentauscher muss das Harz nach Erschöpfung regeneriert bzw. entsorgt werden.

5.3. Mikrobielle Enteisung

Die Entfernung von Eisen aus belasteten Wässern kann auch durch den Einsatz von Mikroorganismen erfolgen, die die Eisenoxidation katalysieren. Die mikrobielle Eisenentfernung basiert auf der von Bakterien katalysierten Reduktion von Sulfat in verschiedene *Sulfidspezies* und deren Reaktion mit gelösten Metallen unter reduzierenden Bedingungen. [33]



Die entstehenden Sulfidspezies bilden bei der Reaktion mit gelösten, *zweiwertigen Metallen* unter konstant reduzierenden Bedingungen schwerlösliche Sulfidminerale:



Obwohl dreiwertige Metallionen keine Reaktion mit den Sulfiden eingehen, werden auch sie aus dem belasteten Wasser entfernt, da die oben beschriebene Sulfatreduktion Protonen bindet. Dies führt zu einem Anstieg des pH-Wertes des Wassers und damit zu einer Ausfällung von Metallhydroxiden.

Zur Eisenentfernung aus Grubenwasser kommen hauptsächlich die zwei Arten *Thiobacillus ferrooxidans* und *Gallionella ferruginea* in Betracht: Bakterien der Art *Thiobacillus ferrooxidans* oxidieren Fe^{2+} bei niedrigen pH-Werten (unter 3) zu Fe^{3+} . Die dabei freiwerdende Energie trägt dabei zur chemolithotrophen Ernährung der Bakterien bei. Bakterien der Art *Gallionella ferruginea* oxidieren Fe^{2+} bei pH-Werten zwischen 6 und 7.

Eine Anlage zur mikrobiellen Eisenentfernung besteht im einfachsten Fall aus einer Karbonatquelle zur Neutralisation und einem Becken, in dem sich organisches Substrat befindet, welches mit sulfatreduzierenden Bakterien versetzt ist. Das belastete Wasser wird über die Karbonatquelle und die organische Substanz geleitet bzw. mit ihm in einem Bioreaktor vermischt. Im Reaktor fallen die schwerlöslichen Metallsulfide aus, die sich mit organischen Bestandteilen des Reaktors zu einem Schlamm vermischen. Da dieser Schlamm giftige Stoffe und einen hohen Organikanteil enthält, muss er gesondert entsorgt werden, was sehr kostenintensiv ist. Verschiedene neuartige Verfahren umgehen dieses Problem durch die Zugabe von Kohlenstoffquellen (CO_2 , CO), die Metalle und Sulfat fast vollständig entfernt, so dass nur ein sulfidreicher Schlamm zurückbleibt. Dieser kann industriell weiterverarbeitet werden.

Die mikrobielle Enteisung ist prinzipiell auch für größere Mengen gelöster Eisenverbindungen geeignet, wobei das Redoxpotential mit 40 – 200 mV niedrig sein sollte. Die Reinigungsleistung ist

allerdings abhängig von der Nachbehandlung. Bei der Nutzung der biogenen Oxidation zur Enteisung können wie auch bei der chemisch-katalytischen Enteisung Sand- oder Kiesschnellfilter zum Einsatz kommen, was auch hier eine zusätzliche Entsorgung des Schlammes notwendig macht.

5.4. Passive Grubenwasserreinigung

5.4.1. Einleitung

Eisenentfernung über Wasserverrieselung basiert, wie auch die chemischen Aufbereitungsverfahren, auf der Oxidation der Fe^{2+} -Ionen durch Sauerstoff. Die notwendige Sauerstoffzufuhr kann beispielsweise durch Grabensysteme erreicht werden, in denen sich das eisenhaltige Wasser nur langsam bewegt, so dass eine Oxidation des Eisen²⁺ zu Fe^{3+} und die anschließende Sedimentation der ausgefällten Eisenoxide gegeben ist. Voraussetzungen für eine Wasserverrieselung ist eine genügend große zur Verfügung stehende Fläche und spezifische Reaktionsbedingungen. Die entscheidenden Faktoren bei der Wasserverrieselung sind Sauerstoffgehalt und pH-Wert – bei hohen Konzentrationen an Fe^{2+} reicht meist das Sauerstoffdargebot in offenen Gräben nicht aus, um die Fe^{2+} -Ionen vollständig zu oxidieren.

Da bei sehr niedrigen pH-Werten (um 2 oder 3) keine Ausfällung des Eisens mehr stattfindet, ist der pH-Wert dabei der limitierende Faktor. Zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes können Belüftungskaskaden angelegt werden, über die das eisenhaltige Wasser fließt und sich mit Sauerstoff anreichert. Saure Wässer müssten ggf. eine Erhöhung des pH-Wertes erfahren.

Eine passive Wasserreinigung ermöglicht die Verbesserung der Wasserqualität durch natürliche Prozesse wie Gravitation, Photosynthese und mikrobielle Stoffwechselenergie, die chemische und biologische Prozesse fördern, ohne aufwändige Instandhaltungsarbeiten.

Bei der passiven Wasserreinigung werden natürlich vorkommende Feuchtgebiete genutzt oder künstliche Feuchtgebiete geschaffen. Es handelt sich dabei um einfache, flache Wasserkörper, die mehr oder weniger dicht bewachsen sind. Sie ermöglichen eine Reinigung des Grubenabwassers ohne den Einsatz teurer technischer Anlagen, da ausschließlich natürliche Materialien zum Einsatz kommen.

Passive Wasserreinigungsanlagen wurden bereits in Großbritannien und Amerika zur Aufbereitung kontaminierter Bergwerkswässer eingesetzt und erzielten gute Reinigungsergebnisse.

Konstruierte Feuchtgebiete wurden auch in Deutschland bereits gebaut, beispielsweise zur Reinigung der aus der Grube Pöhla austretenden Wässer, welche hohe Gehalte an Uran, Radium, Arsen, Eisen und Mangan enthalten. Dort wurde ein aerobes und ein anaerobes Feuchtgebiet gebaut, welche die bisher verwendete aktive Wasserreinigungsanlage ersetzen. RAPS-Systeme existieren in Deutschland noch nicht, wurden aber in Großbritannien und Amerika erfolgreich angewendet. Eine kurze Übersicht über passive Grubenwasserreinigungsanlagen in Großbritannien wird in Anhang 3 gegeben.

Generell werden drei Typen von Feuchtgebieten unterschieden:

- aerobe Feuchtgebieten
- Kompostfeuchtgebieten (anaerobe Feuchtgebiete)
- gemischte Kompost-/Karbonatsysteme („Reduction and Alkalinity Producing Systems“ – RAPS)

Jeder Typ eignet sich zur Reinigung bestimmter Wässer mit einem spezifischen Chemismus. Die Eignung der einzelnen Typen kann mit Hilfe des Diagramms in Anlage 2 geprüft werden, welches zur Entscheidungshilfe beitragen kann. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der einzelnen Typen gegeben.

5.4.2. *Aerobe Feuchtgebiete*

Aerobe Feuchtgebiete bestehen prinzipiell aus einem Flachwasserbecken von 15 bis 50 cm Tiefe, in dem Feuchtgebietsvegetation angepflanzt werden. Der Untergrund eines aeroben Feuchtgebietes besteht in der Regel aus Boden oder Sediment. Der prinzipielle Aufbau eines aeroben Feuchtgebietes ist in Abb. 20 zu sehen.

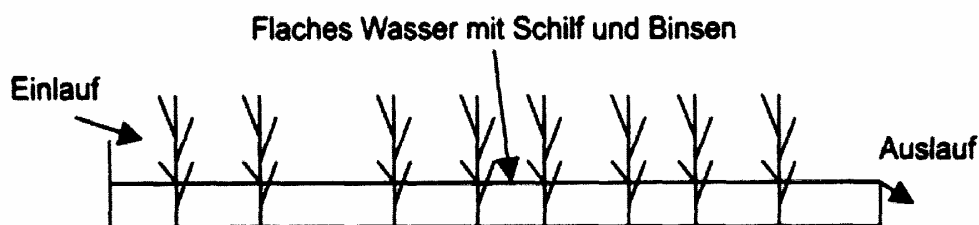


Abbildung 20 Prinzipieller Aufbau eines aeroben Feuchtgebietes (verändert nach [35])

Aerobe Feuchtgebiete eignen sich zur Reinigung netto-alkalischer Wässer, die Eisen, Mangan und Zink enthalten. Dabei wird der Reinigungserfolg durch die folgenden Prozesse erzielt, welche im aeroben Feuchtgebiet natürlicherweise ablaufen:

- Oxidation von Fe^{2+} $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ Gl. 28
- Hydrolyse von Fe^{3+} $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH}_{(\text{sus})} + 3 \text{H}^+$ Gl. 29
- Sedimentation $\text{FeOOH}_{(\text{sus})} \rightarrow \text{FeOOH}_{(\text{sus})}$ Gl. 30

Die Sedimentation erfolgt durch mehrere Prozesse. Zum einen setzen sich ausgefällte Feststoffe aus der wässrigen Lösung am Boden ab. Zum anderen erfolgt eine physikalische Filterung von Kolloiden

durch die im aeroben Feuchtgebiet eingesetzten Pflanzen. An diesen entstehen Hydroxidüberzüge, welche ebenfalls zur Sedimentation beitragen. Die Pflanzen spielen daher eine wichtige Rolle im aeroben Feuchtgebiet. Zum Einbau in ein aerobes Feuchtgebiet eignen sich Rohrkolben (*Typha*), Binsen (*Juncus*) und Schilf (*Phragmites*).

Ihre Aufgabe im aeroben Feuchtgebiet ist es, die Fließgeschwindigkeit herabzusetzen, was die Ausfällung der Metalloxyde fördert, und im System Sauerstoff zu produzieren. Ihre wichtigste Funktion ist aber die Filtration von Partikeln und die Adsorption der ausgefällten Metalle. Zudem bieten die Pflanzen eine größere Reaktionsoberfläche für Mikroorganismen.

Für netto-acidische Wässer sind aerobe Feuchtgebiete dagegen nicht geeignet, da bei der Hydrolyse von Fe^{3+} Protonen freigesetzt werden. Die Anwendung aerober Feuchtgebiete auf netto-acidische Wässer führt zu einer Absenkung des pH-Wertes, was dem Reinigungsziel widerspricht, da bei niedrigen pH-Werten verstärkt Metalle ausfallen.

Aerobe Feuchtgebiete ermöglichen die Reinigung eisenhaltiger alkalische Grubenwässer mit einem pH-Wert um 6, wobei Eisenausfällungsraten zwischen 10 und 20 $\text{g/m}^2\cdot\text{d}$ erreicht werden können.

Bei ihrer Konzipierung muss darauf geachtet werden, dass die Oberfläche des Feuchtgebietes unregelmäßig ist, um ein zu rasches Durchfließen des Systems zu verhindern. Zudem sollte das Feuchtgebiet nicht in Form eines eckigen Beckens errichtet werden, da in dessen Ecken die ablaufenden Prozesse stagnieren können. [35]

Die Größe eines aeroben Feuchtgebietes errechnet sich nach folgender Formel: [35]

$$A = ((Q_d \cdot (c_i - c_t)) / R_A) \quad \text{Gl. 31}$$

mit	A	Fläche des Feuchtgebietes [m^2]
	Q_d	Durchfluss [m^3/d]
	c_i	Konzentration am Einfluss [mg/L]
	c_t	Konzentration am Auslauf [mg/L]
	R_A	Eisenentfernungsrate [$\text{g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$]

Tab. 5 zeigt mögliche Eisenentfernungsrate, die aus bisherigen Erfahrungen resultieren.

Tabelle 5 Eisenentfernungsraten für Fe, Mn und Zn in aeroben Feuchtgebieten (nach [35])

Metall	R _A -Wert [g/(d*m ²)]	Bedingungen, unter denen sie einsetzbar sind	Quelle
<i>(a) Werte, die für den routinemäßigen Einsatz vorgeschlagen werden</i>			
Fe	10	Compliance Criteria (CC)	Hedin et al. (1994)
Mn	0,5	Compliance Criteria (CC)	Hedin et al. (1994)
<i>(b) aus verschiedenen Literaturquellen zusammengetragene Werte</i>			
Fe	20	für hochoxidiertes Wasser mit pH-Werten > 6,5;	Hedin et al. (1994)
Mn	1	Reasonable Improvement Criteria (RIC)	Hedin et al. (1994)
Fe	2-4	für acidische Grubenwässer (pH < 5)	Hedin et al. (1994)
Fe	5-11	für Wässer mit pH-Werten zwischen 5 und 7	Lamb et al. (1998)
Fe	0,72	für acidische Grubenwässer (pH < 5,5)	Lamb et al. (1998)
Fe	1,92	für Wässer mit pH > 5,5	Brodie et al. (1988)
Mn	0,205	für acidische Grubenwässer (pH < 5,5)	Brodie et al. (1988)
Mn	0,72	für Wässer mit pH > 5,5	Brodie et al. (1988)
Mn	2	wenn Algenmatten im flachen aeroben Feuchtgebiet wachsen ; normalerweise in den Sommermonaten	Phillips et al. (1995)
			Lamb et al. (1998)
Zn	7	in aeroben Feuchtgebieten mit Algenmatten ; jahreszeitliche Schwankungen [0...15 g/(d*m ²)]	Kalin (1998)

Desweiteren ist bei der Planung darauf zu achten, dass der Wasserstand über dem Untergrund weder zu hoch noch zu niedrig ist. Bei einem zu hohen Wasserstand können die eingesetzten Pflanzen unter Umständen nicht überleben. Bei einem zu geringen Wasserstand verursacht übermäßiges Graswachstum, was ebenfalls die Feuchtgebietspflanzen verdrängt. Auch ein genügend hoher Freibord sollte eingeplant werden, da das System sonst bei starken Regenereignissen überlaufen kann. Zudem muss der Freibord genügend Spielraum für die auftretenden Eisenablagerungen, sowie Sedimenteinschwemmungen und abgestorbene Pflanzenreste lassen. Üblicherweise werden Freibords in Höhe von 0,5 m bis 2,0 m angelegt.

5.4.3 Anaerobe Feuchtgebiete

Anaerobe Feuchtgebiete gleichen im Aufbau den aeroben Feuchtgebieten, sind jedoch unter einer relativ flachen Wasserschicht von nur Null bis 10 cm mit einer anoxischen Schicht aus organischem Material versehen. Der schematische Aufbau eines solchen anaeroben Feuchtgebietes ist in Abb. 21 dargestellt.

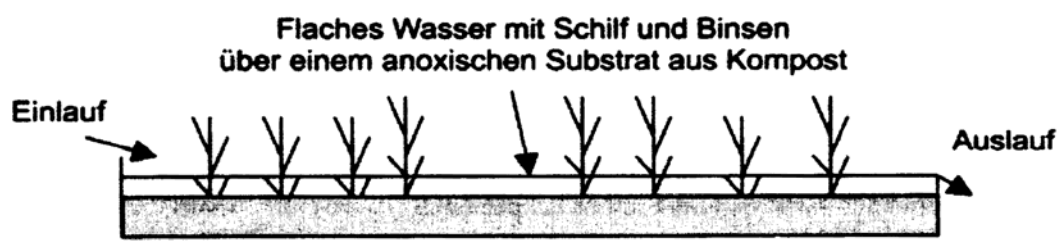


Abbildung 21 Prinzipieller Aufbau eines anaeroben Feuchtgebietes (verändert nach [35])

Der verwendete Kompost muss notwendigerweise sulfatreduzierende Bakterien enthalten. Das zu reinigende Wasser fließt durch den Kompost, wobei aufgrund der bakteriellen Sulfatreduktion Protonen verbraucht werden. Dies bewirkt einen Anstieg des pH-Wertes. Gleichzeitig werden Fe^{2+} -Ionen aus dem Wasser entfernt, da sie durch die bakterielle Sulfatreduktion mit Sulfiden zu Pyrit reagieren.

Auch im anaeroben Feuchtgebiet werden Rohrkolben (*Typha*) und Schilf (*Phragmites*) angepflanzt, um u.a. die Fließgeschwindigkeit des Wassers zu verringern. Die Wurzeln der Pflanzen enthalten für die Sulfatreduktion wichtige organische Verbindungen, sorgen allerdings gleichzeitig für einen erhöhten Sauerstoffgehalt im Wasser, was die Aktivität der anaeroben Bakterien vermindert.

Anaerobe Feuchtgebiete eignen sich zur Reinigung von Grubenwässern mit einem pH-Wert $< 5,6$. Sie erreichen dabei Eisenausfällungsraten zwischen drei und sieben $\text{g/m}^2\cdot\text{d}$, sind jedoch mit vielen Unsicherheiten behaftet, da sie durch eine Vielzahl an biochemischen Reaktionen, die nebeneinander ablaufen, charakterisiert sind. [35]

Bei der Konstruktion eines anaeroben Feuchtgebietes sind im Wesentlichen die gleichen Kriterien wie bei den aeroben Feuchtgebieten wichtig. Die Berechnung ihrer Größe erfolgt analog, wobei hier allerdings für die Eisenerntfernungsrates R_A ein Wert zwischen 3,5 und 7 $\text{g}/(\text{d}\cdot\text{m}^2)$ für die totale Acidiät als CaCO_3 -Äquivalent eingesetzt wird.

Für die Kompostschicht muss bei der Konstruktion eines anaeroben Feuchtgebietes eine Dicke von etwa 0,5 m einberechnet werden. Das verwendete organische Substrat kann z.B. alkalischer Pilzkompost, Stroh, Rinder- oder Pferdedung sein. Es muss eine hohe Permeabilität aufweisen und daher möglichst locker in das System eingebracht werden.

5.4.4. Gemischte Kompost-/Karbonatsysteme - RAPS

Gemischte Kompost-/Karbonatsysteme stellen eine Kombination aus anoxischen Karbonatkanälen, die nur begrenzt einsetzbar sind, und einer Kompostschicht dar. Der schematische Aufbau eines RAPS ist in Abb. 22 zu sehen. Durch Drainagerohre am Boden des Systems wird das Wasser, nachdem es das System durchlaufen hat, in ein Absetzbecken oder in ein aerobes Feuchtgebiet geleitet. [35]

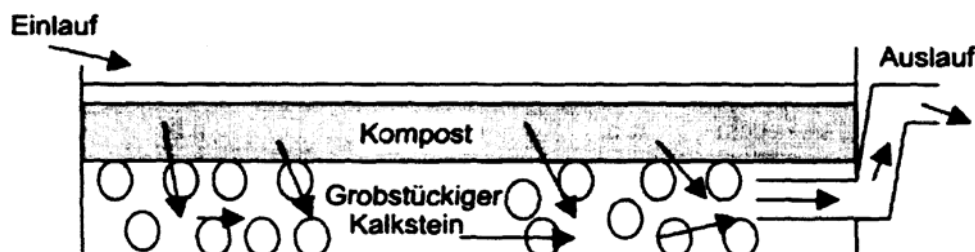


Abbildung 22 Schematischer Aufbau eines RAPS (aus [35])

Die eingebaute Kompostschicht weist grundsätzlich dieselben Eigenschaften auf wie in anaeroben Feuchtgebieten. Ihre Aufgabe ist es auch dort, dem Wasser gelösten Sauerstoff zu entziehen, Fe^{3+} -

Ionen zu Fe^{2+} zu reduzieren und diese als Eisenoxide auszufällen. Die nachgeschaltete Karbonatschicht von mindestens 0,5 m Dicke dient der Anhebung des pH-Wertes durch Verbrauch der Protonen während der Karbonatlösung.

Die bakterielle Sulfatreduktion im Kompost sorgt zudem dafür, dass größere Mengen des Eisens als Sulfid ausfallen, so dass ähnlich komplexe Prozesse wie im anaeroben Feuchtgebiet stattfinden. Der Vorteil eines RAPS gegenüber einem anaeroben Feuchtgebiet ist aber, dass im RAPS-System das gesamte metallbelastete Wasser in Kontakt mit dem eingebrachten organischen Substrat und dem Kalkstein kommt, was die Reinigungsleistung erheblich verbessert. Zudem braucht ein RAPS-System auch weniger Platz.

Um zu gewährleisten, dass das zu reinigende Wasser sowohl Kompost- als auch Karbonatschicht durchfließt, ist die Anlage allerdings mit einem hydraulischen Gradienten von mindestens 1,5 m zu gestalten. Wenn dieses Gefälle im Gelände vorhanden ist, ist ein RAPS-System die bevorzugte Reinigungsstrategie für ein eisenbelastetes netto-acidisches Wasser. Problematisch kann ein hoher Sauerstoffgehalt im zu reinigenden Wasser sein, da dieser zur Ausfällung von Eisenhydroxid und damit zur Behinderung der Kalksteinauflösung führen kann.

Zur Konzipierung eines RAPS-Systems wird typischerweise ein Verweilzeit des Wassers im System von 14 h angenommen, während der unter der Auflösung des Kalksteins Alkalinität erzeugt wird. Für die Dicke der Kalksteinschicht sollten mindestens 0,5 m veranschlagt werden. Die Kompostschicht sollte eine Dicke von mindestens 0,5 m aufweisen und ausreichend durchlässig sein. [35] Zudem sollte auch bei einem RAPS-System ein Freibord von etwa 1,5 m eingerechnet werden. Ein grosser Überstau über dem Boden kann die Gefahr des Verstopfens verringern, da durch den großen Druck das Wasser durch die Rohre gedrückt wird.

5.5. Sorptions- und Ionenaustauschverfahren

Auch Sorptions- und Ionenaustauschverfahren eignen sich prinzipiell zur Reinigung saurer, eisenhaltiger Grubenwässer. Die An- und Kationen werden dabei mit geeigneten Austauscherharzen entfernt. Ionenaustauscher sind wasserfeste, chemikalienresistente Harze, die angelagerte Ionen gegen im Wasser befindliche Ionen austauschen. Meist werden Harze auf Acryl- oder Styrolbasis eingesetzt, die bestimmte funktionelle Gruppen beinhalten, wie z.B: Carboxylgruppen oder bestimmte Aminogruppen.

Die einfachste Entfernung der Ionen stellt die Festbettionenaustauschanlage im Gegenstromverfahren dar. Eine Austauscherschicht wird von oben beladen, die Regeneration findet von unten statt. Sinnvoll ist ein Betrieb der Anlage als Kreislaufverfahren, was eine deutliche Verringerung an Frischwasserbedarf und Abwassermenge erzielt. Eine Ionenaustauscheranlage besteht i.d.R. aus einem Sammelbehälter für das zu reinigende Abwasser, einem Aktivkohlefilter zur Vorreinigung und einem An- oder Kationenaustauscher. Zusätzlich müssen Ansetzbehälter und Dosierpumpen für die Regenerationschemikalien (Lauge und Säure) eingesetzt werden. Problematisch ist die Existenz nicht

ionisierter Stoffe wie Kolloide, Öle und organischer Wasserinhaltsstoffe. Diese Stoffe müssen im Vorfeld abgetrennt werden. [32]

Eine Grubenwasserreinigung durch Ionenaustauscher ist hinsichtlich der Installation der Anlage und der jährlich anfallenden Folgekosten äußerst kostenintensiv, da für die Sorptionsreagenzien und Austauscherharze, sowie für die Regenerationskosten große finanzielle Mittel aufgebracht werden müssen. Zudem überfordern größere Wassermenge die Systeme.

5.6. Membranverfahren und Umkehrosmose

Durch den Durchgang des zu reinigenden Wassers durch eine Membran können Partikel und gelöste Feststoffe aus dem Grubenwasser entfernt werden. Hoher Druck oder elektrische Felder (Elektrodialyse) treiben dabei das Wasser durch die Membran. Die Poren der Membran müssen in Abhängigkeit von dem zu entfernenden Stoff eine entsprechende Größe aufweisen. Je nach Porengröße erfolgt eine Unterteilung der Membranverfahren, die in Tabelle 6 zu sehen ist.

Tabelle 6 Membranverfahren und ihre Anwendbarkeit (verändert nach [32] und [9])

Bezeichnung	Porengröße	Entfernbarer Stoffe
Partikelfiltration	$10^4 - 10^5$ nm	Partikel
Feinfiltration	$10^3 - 10^4$ nm	Feinteilchen
Mikrofiltration	0,1 – 10 µm	feinstdispargierte Partikel, Großmoleküle, Flocken, Biomassen
Ultrafiltration	0,01- 0,1 µm	kolloidal dispargierte Partikel, Mikroorganismen
Nanofiltration	0,01-0,001µm	mehrwertige Ionen, Härtebildner, organische Stoffe
Hyperfiltration (UO)	< 0,0001 µm	Gelöste Stoffe

Die verschiedenen Filtrationsverfahren unterscheiden sich im Wesentlichen aufgrund der Größe ihrer Filterporen und des daraus resultierenden erforderlichen Druckes. Filtrationsverfahren stellen mechanische Trennvorgänge dar, bei denen ein homogenes Stoffgemisch durch eine Druckdifferenz durch eine Membran geleitet wird. Die verschiedenen Wasserinhaltsstoffe diffundieren unterschiedlich schnell durch die Membran, so dass eine Stofftrennung bewirkt wird. Die Mikrofiltration (MF) stellt i.d.R. eine Vorstufe zur Umkehrosmose (UO) dar, die störende Großmoleküle oder Flocken abtrennt. Die MF erfordert einen Überdruck von 0,5 bis 3 bar. MF-Anlagen können kontinuierlich oder diskontinuierlich gefahren werden und bestehen im Allgemeinen aus mehreren Modulen, einer Umwälzpumpe, Regel- und Messeinrichtungen für Druck, Durchfluss und Temperatur.

Die Ultrafiltration erfordert einen höheren Druck von 1 bis 10 bar um die Kolloide durch die Membran zu zwingen. Nanofiltrationsanlagen erreichen bei mehrwertigen Anionen einen Abscheidegrad von 90 bis 99%, bei einwertigen Ionen 30 bis 40 % sowie bei gelösten organischen Stoffen ca. 90 %. Auch sie werden als Vorstufe der UO eingesetzt.

Bei der Umkehrosmose strömt das zu reinigende Wasser unter hohem Druck über eine semipermeable Membran, welche die gelösten Salze zurückhält. Ein osmotischer Fluss wird erzeugt, indem Salzwasser durch die halbdurchlässige Membran von reinem Wasser getrennt wird, so dass das System natürlicherweise einen Konzentrationsausgleich anstrebt, in dessen Verlauf Wassermoleküle durch die Membran in die Salzlösung diffundieren. Die Salzlösung gewinnt daher an Volumen. Nachdem sich ein osmotisches Gleichgewicht eingestellt hat, d.h. der osmotische Fluss gleich Null ist, wird auf der Seite der Salzlösung ein Überdruck von 20 bis 100 bar ausgeübt, der größer sein muss als der osmotische Druck, so dass Wassermoleküle aus der Salzlösung in das reine Wasser gepresst werden (umgekehrte Osmose). Im Verlauf dieses Prozesses verringert sich das Volumen der Salzlösung. Die Umkehrosmose dient also der Eindickung bzw. Entwässerung der Salzlösung. Umkehrosmoseanlagen werden kontinuierlich betrieben. Sie liefern am Ende des Reinigungsprozesses einen konstanten Reinstwasserstrom, der keine Bakterien, Feststoffe oder Kolloide mehr enthält, sondern lediglich die im Wasser gelösten Gase wie Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Eine Neutralisation der konzentrierten Salzlösung schließt sich als weiterer Schritt an.

In Filtrationsanlagen werden die Fluidströme i.d.R. im Kreuzstrom zur Membran geleitet, so dass diese tangential angeströmt wird (cross-flow). Am häufigsten verwendet werden Flach- oder Hohlfasermembran auf Celluloseacetat- oder Polyamidbasis.

Die verwendete Membran sollte eine möglichst hohe spezifische Filtratleistung, ein gutes Rückhaltevermögen, eine hohe Selektivität und mechanische Stabilität sowie eine gute Chemikalienresistenz aufweisen.

Membranverfahren können - je nach Porengröße der Membran und Membrantyp- Filtratleistungen zwischen 50 und 200 L/m²*h (UF) bzw. 20 bis 4000 L/m²*h (MF) erreichen. Allerdings erfordern sie periodische Rückspülungen zum Ausgleich der Anfangsdruckverluste sowie einen Austausch der Membrane in regelmäßigen Zeitabständen zur Gewährleistung der vollen Reinigungsleistung der Anlage. Da bei diesen Verfahren hohe Betriebs- bzw. Energiekosten anfallen und die Membrane verschmutzungsanfällig und meist nur von kurzer Lebensdauer sind, werden sie nur selten zur Grubenwasserreinigung eingesetzt.

6. Möglichkeiten der Verbesserung der Wasserqualität des austretenden Grubenwassers

6.1. Bemessung und Entwurf eines kombinierten Systems zur naturnahen Reinigung des austretenden Grubenwassers

Auf der Grundlage der in einem Zeitraum von drei Monaten erfolgten Untersuchung der wasserchemischen Beschaffenheit des Tagebauwassers wird ein System zur passiven Grubenwasserreinigung als kostengünstige und dauerhafte Alternative vorgeschlagen.

Tab.7 fasst die Mittelwerte der erhaltenen Ergebnisse an den Messpunkten MP 1 bis MP 5 vor der Installation der Verrieselungsanlage zusammen.

Tabelle 7 Mittelwerte der Ergebnisse (Messung September und Oktober)

Größe	Einheit	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5
T	°C	14,2	15,1	16,9	16,2	15,6
pH		3,84	3,25	3,32	3,2	2,92
Redox	mV	526	640	637	649	738
Lf	µS/cm	1686	1973	1871	1940	2106
TDS	ppm	1238	1464	1347	1435	1568
O ₂	mg/L	1,0	7,8	8,1	7,6	7,5
O ₂	%	12	80	88	85	79
k _B 8,2-Wert	mmol/L	5,54	4,72	4,89	4,85	4,58
k _B 4,3-Wert	mmol/L	0,22	2,36	1,81	1,72	2,38
Fe ²⁺ unfiltriert	mg/L	55	33	36	36	30
Fe _{Gesamt} unfiltriert	mg/L	65	57	57	57	35
NO ²⁻	mg/L	0,035	0,025	0,025	0,025	0,035
PO ₄	mg/L	0,205	0,095	0,070	0,065	0,090
NH ₄	mg/L	2,79	2,26	1,88	1,91	1,73
F ⁻	mg/L	0,62	0,63	0,65	0,66	0,66
Si	mg/L	42	40	43	44	43
NO ₃ ⁻	mg/L	3,75	4,45	5,50	4,20	3,55
Li ⁺	mg/L	0,19	0,18	0,15	0,18	0,19
Na ⁺	mg/L	26	27	26	25	25
K ⁺	mg/L	3,5	3,8	3,3	3,1	3,3
Ca ²⁺	mg/L	142	142	138	144	154
Mg ²⁺	mg/L	93	95	94	94	94
Cl ⁻	mg/L	36	32	33	33	31
SO ₄ ²⁻	mg/L	550	561	570	579	571

Sinnvoll wäre eine Kombination aus einer Belüftung (Kaskade), einem Absetzbecken, einem RAPS-System und einem konstruierten Feuchtgebiet. Als erster Schritt sollte eine Belüftungsanlage stehen, typischerweise eine Kaskade, in der dem Wasser Sauerstoff zugeführt wird und damit die Oxidation des Eisens verstärkt. Nach der Kaskade sollte das Wasser in ein Absetzbecken fließen, in dem sich die ausgefällten Eisenoxide absetzen können. Dieses Becken erfordert eine regelmäßige Beräumung. An das Absetzbecken schließt sich ein RAPS-System mit ein bis zwei Zellen an. Nach dem RAPS-System ist erneut eine Vorrichtung zur Belüftung nötig (Kaskade), da das Wasser nach dem Durchlaufen des RAPS nur noch wenig Sauerstoff enthält. An die Kaskade schließt sich dann das konstruierte Feuchtgebiet an.

Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden erläutert sowie deren erforderliche Größe berechnet. Für die folgenden Berechnungen wird eine Wassermenge von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ verwendet. Dieser Wert liegt im Rahmen des in der Umfeldstudie des Ingenieurbüros GEO-Dittmann angesetzten Wertes und dem Ergebnis der Durchflussmessungen vom 14.9.2004. Die mit dem Wasser transportierte Eisenmenge errechnet sich mit Gl. (33) zu $15,6 \text{ kg Fe /d}$. Dazu wurde der Mittelwert aller entlang der Fließstrecke gemessenen Eisengehalte verwendet.

$$M_f = Q * c * 24 \text{ h} = 10 * 65 * 24 \text{ h} = 15600 \text{ g/d} = 15,6 \text{ kg/d} \quad \text{Gl. 32}$$

mit:	M_f	Metallfracht (Fe, Mn, Acidität) [g/d]
	Q	Abflussmenge [m^3/h]
	c	Konzentration (Fe, Mn, Acidität) [mg/L]

Die in das Fließgewässer eingebrachte Säurefracht berechnet sich analog mit Gl. 34 aus den gemittelten Basekapazitäten zu $66,6 \text{ kg CaCO}_3/\text{d}$.

$$M_{\text{Aci}} = 5,54 \text{ mmol/L} * 10 \text{ m}^3/\text{h} * 24 \text{ h} = 1329,6 \text{ mol/d} \approx 66,6 \text{ kg CaCO}_3/\text{d} \quad \text{Gl. 33}$$

6.1.1. Planung des Auffangbeckens und des RAPS-Systems

Das Auffangbecken vor dem RAPS-System dient dazu, Schlämme und Partikel, die in das System eingetragen werden zurückzuhalten. Ausserdem werden im Absetzbecken Eisenhydroxide ausgefällt. Die Verweilzeit des zu reinigenden Wassers im Becken sollte mehrere Stunden betragen. Bei einer Größe von 120 m^3 ergibt sich eine Verweilzeit von 12 Stunden. Dazu ist eine Größe des Beckens von 60 m^2 erforderlich, die durch eine Länge von 10 m und eine Breite von 6 m, sowie eine Wasserhöhe von 2 m gegeben ist.

Das RAPS-System besteht aus einer Karbonatschicht, in welcher Kalkstein zersetzt und dadurch Alkalinität erzeugt wird. Darüber befindet sich eine Schicht aus organischem Material. Hierfür geeignete Materialien sind beispielsweise Pferdemist und Holzspäne. In dieser Schicht wird durch die reduzierenden Verhältnisse Sauerstoff verbraucht, was eine Reduktion des Eisens und dessen Ausfällung als Sulfide zur Folge hat. Da reduzierende Verhältnisse vorherrschen, wird eine oxidative Ausfällung des Eisens vermieden, so dass die Reaktionsflächen auf der Oberfläche der Kalksteine sich nicht zusetzen kann.

Der Einbau der Komponenten des RAPS-Systems kann entweder in Schichten erfolgen oder nach vorheriger Durchmischung. Bei der zweiten Methode ist zu beachten, dass um die Drainagerohre am Boden des Systems nur Kalkstein lagert, um einer Verstopfung der Rohre vorzubeugen.

Die Größe des RAPS hängt hauptsächlich von den folgenden Faktoren ab: der anfallenden Wassermenge und der mit ihr transportierten Säurefracht, sowie von den Eigenschaften des im RAPS verbauten Kalksteins. Für die folgenden Berechnungen wird die oben errechnete Säurefracht verwendet. Die Berechnung der Größe des RAPS erfolgt mit Hilfe der Gleichungen 34 bis 38. [35]

Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

1. Der verwendete Kalkstein hat

- einen CaCO_3 -Gehalt (ρ_K) von 90 %
- eine Lösungsrate (l_K) von 70 %
- eine Schüttdichte (ρ) von 1600 kg/m^3

2. Das geplante RAPS hat eine Lebensdauer von 20 Jahren (t). Nach dieser Zeit müssen der enthaltene Schlamm und das Substrat ausgetauscht werden.

Mit den Gleichungen 34 bis 38 ergibt sich damit eine benötigte Kalksteinmenge von 630 t und ein Volumen der Kalksteinschicht von 394 m^3 . Die Größe des RAPS-Systems beträgt damit ca. $35 \times 25 \text{ m}$ und die Dicke der Kalksteinschicht 1 m. Ausserdem muss ein Kompostvolumen von ebenfalls etwa 400 m^3 in das Becken eingebracht werden. Mit einer Breite und Länge von $25 \times 35 \text{ m}$ ist das RAPS-Becken ausreichend groß dimensioniert, dass sich eine Verweilzeit von mindestens 14 Stunden ergibt.

Desweiteren sollte eine Überstauung des Beckens mit mindestens 1 m Wasser erfolgen, um Pflanzenbewuchs im Becken zu vermeiden. Ein Freibord von 0,5 m bis 1 m ist sinnvoll, um bei einem eventuellen Verstopfen des Systems diesem genügend Ausweichraum zu lassen.

Im Folgenden sind die einzelnen Berechnungsschritte ausführlich dargestellt:

$$M_Y = Q \cdot c_{\text{Acid}} \cdot 5,2596 \cdot 10^{-4} = 168 \text{ L/min} \cdot 277,2 \text{ mg/L CaCO}_3 \cdot 5,2596 \cdot 10^{-4} = 24,5 \text{ t/a} \quad \text{Gl. 34}$$

$$M_S = t \cdot M_Y = 24,5 \cdot 20 = 490 \text{ t} \quad \text{Gl. 35}$$

$$M_K = M_S \cdot p_K^{-1} \cdot 100 \% = 490 \cdot 0,9 = 441 \text{ t} \quad \text{Gl. 36}$$

$$M_{Kt} = M_K \cdot l_K^{-1} \cdot 100 \% = 630 \text{ t} \quad \text{Gl. 37}$$

$$V = M_{Kt} \cdot \rho^{-1} = 394 \text{ m}^3 \quad \text{Gl. 38}$$

mit:	M_Y	jährliche Säuremenge [t/a]
	M_S	Säuremenge während der Betriebszeit des Systems [t]
	M_K	zur Säureneutralisation benötigte Kalksteinmenge [t]
	M_{Kt}	Kalksteinmenge unter Berücksichtigung des Karbonatverbrauches [t]
	Q	Durchfluß [L/min]
	c_{Acid}	Konzentration der Acidität [mg/L CaCO ₃]
	V	Volumen des Kalksteins [m ³]
	T	Lebensdauer des RAPS [a]
	p_K	CaCO ₃ -Gehalt des Kalksteins [%]
	l_K	Lösungsrate des Kalksteins [%]
	ρ	Schüttdichte des Kalksteins [kg/m ³]

An das RAPS-System schließt sich eine Belüftung an, da im RAPS Sauerstoff verbraucht wird, der anschließend dem Wasser wieder zugeführt werden muss. Als Belüftungsanlage ist eine Kaskade sinnvoll. Diese sollte drei bis 4 Stufen haben, über welche das Wasser fließt. Dabei wird das Wasser aufgewirbelt und mit Sauerstoff angereichert.

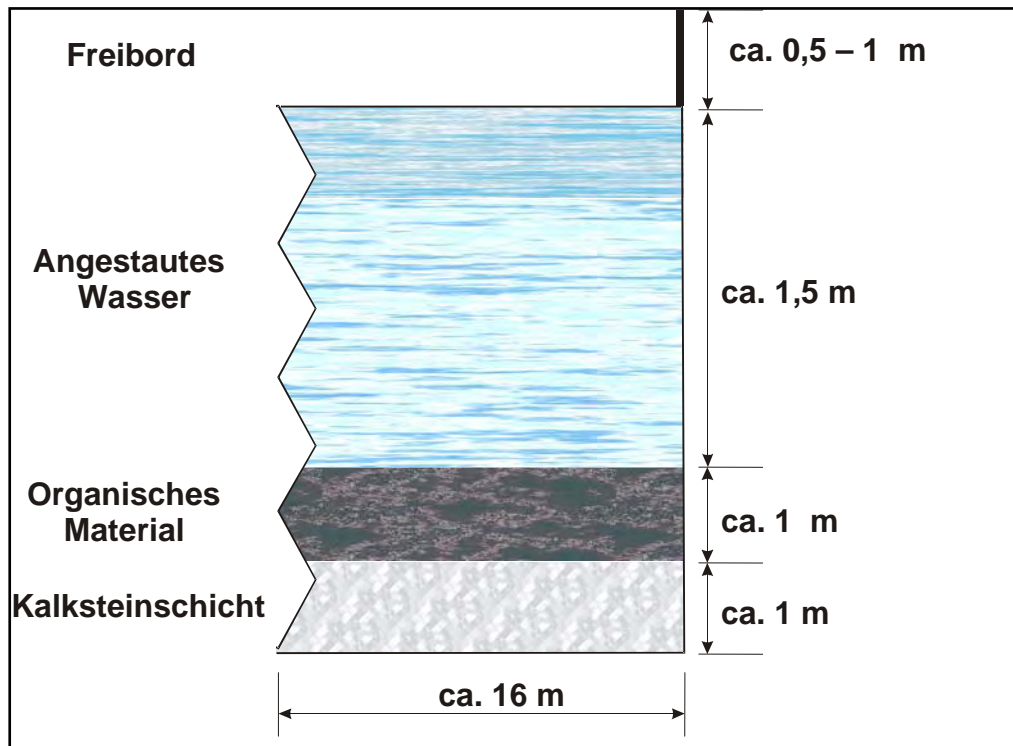


Abbildung 23 Schematischer Querschnitt durch das geplante RAPS-System

6.1.2. Anaerobes Feuchtgebiet

Die Berechnung des anaeroben Feuchtgebietes erfolgte nur zu Vergleichszwecken. Es ist nicht Bestandteil der geplanten passiven Reinigungsanlage, sondern soll nur verdeutlichen, dass oben beschriebenes RAPS aus Platzgründen die bessere Wahl ist.

Das anaerobe Feuchtgebiet ist ein Becken, in welches Boden und eine anoxische Schicht aus organischem Material gefüllt wird. Über dieser Schicht befinden sich Null bis 10 cm Wasser. Eine Bepflanzung mit Schilfrohr (*Phragmites*) und Rohrkolben (*Typha*) ist sinnvoll, da dies die ablaufenden Prozesse unterstützt. Da im Laufe der Zeit Eisenhydroxide ausfallen und sich am Boden ablagern werden, sollte nach oben ein genügend großer Freiraum von ca. 1 m gelassen werden.

Die Größe des anaeroben Feuchtgebietes berechnet sich mit Gl. 39

$$A = M_f / RR = 66553 / 3,5 \approx 19000 \text{ m}^2 \quad \text{Gl. 39}$$

$$A = 66553 / 7 \approx 9500 \text{ m}^2$$

mit M_f Säurefracht [$\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$]
 RR Reduktionsrate [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$]

Nach HEDIN et al. 1994 wurden zur Berechnung Abbauraten von $3,5 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ bzw. $7 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ für netto-acidisches Grubenwasser verwendet. Bei einer Abbaurate von $3,5 \text{ g Acidität m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ist eine Größe des anaeroben Feuchtgebietes von ca. 19000 m^2 erforderlich.

Bei einer Abbaurate von $7 \text{ g Acidität m}^{-2}\text{d}^{-1}$ muss das Feuchtgebiet eine Größe von 9500 m^2 aufweisen. Da der pH-Wert im Steinbruch Großthiemig aber sehr niedrig ist, wird von einer Reduktionsrate von $3,5 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ausgegangen.

Das anaerobe Feuchtgebiet sollte eine Größe von ca. 19000 m^2 haben, welche durch eine Beckengröße von $100 \times 190 \text{ m}$ gegeben ist.

Die Dicke der Kompostschicht sollte etwa $0,5 \text{ m}$ betragen, welche zudem in das System eingebracht werden muss. Geeignet sind hierbei vor allem Pferde- oder Rinderdung oder Stroh.

6.1.3. Planung des aeroben Feuchtgebietes

In das letzte Becken des passiven Reinigungssystems wird eine Schicht Boden gefüllt und das Becken mit Feuchtgebietspflanzen wie z.B. Rohrkolben (*Typha*) oder Schilfrohr (*Phragmites*) bepflanzt. Um einen Bewuchs durch andere Pflanzen zu vermeiden, sollte der Wasserstand des darüberliegenden Flachwassersystemes zwischen 15 und 25 cm betragen. Zusätzlich sollte als Überlaufschutz ein Freibord von etwa einem Meter eingeplant werden, da sich im Laufe der Zeit Metallhydroxide absetzen, die den Wasserstand im Becken anheben.

Die Größe des aeroben Feuchtgebietes berechnet sich mit Gl. 40

$$A = M_f / RR \quad \text{Gl. 40}$$

mit M_f Metallfracht [$\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$]
 RR Reduktionsrate [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]

Bei einer Abbaurate von $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ergibt sich eine benötigte Fläche von 1600 m^2 . Bei einer Abbaurate von $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ muss das aerobe Feuchtgebiet eine Größe von 800 m^2 aufweisen. Denkbar ist ein aerobes Feuchtgebiet von 1200 m^2 Fläche, welche durch eine Beckengröße von $30 \times 40 \text{ m}$ gegeben ist.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist Erarbeitung eines Projektentwurfes einer naturnahen und kostengünstigen Reinigung des aus dem Festgesteinstagebaus Großthiemig austretenden kontaminierten Wassers. Zu diesem Zweck wurde das Grubenwasser über einen Zeitraum von drei Monaten von Austrittspunkt des Wassers im Pumpensumpf bis zu dessen Einleitstelle in die örtliche Vorflut, die Pulsnitz, untersucht. Die Beprobung erfolgte an insgesamt fünf Meßpunkten auf physikochemische Parameter und Inhaltsstoffe der Wässer.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften des gehobenen Wassers zeigten zwar einige Schwankungen während der Messungen, dennoch konnten Tendenzen erkannt werden. So sinkt der pH-Wert im Verlauf der Messstrecke stetig ab. Auch die Gehalte an Fe^{2+} und $\text{Fe}_{\text{Gesamt}}$ sowie die Basenkapazitäten nehmen im Verlauf der Messstrecke ab. Leitfähigkeit, TDS-Gehalt und Redoxpotential steigen dagegen im Verlauf der Fließstrecke tendenziell an. Entlang der Fließstrecke findet ein Anstieg der Gehalte an Sulfat, Fluorid, Lithium, Calcium und Magnesium statt. Die Gehalte an Chlorid, Natrium und Kalium sinken dagegen im Verlauf der Messstrecke ab.

Da die in die Vorflut eingetragene Eisenkonzentration die Auflagen des Umweltamtes Brandenburg übersteigt, ist eine Reinigung des Wassers erforderlich. Auf der Grundlage der Untersuchung der Wasserbeschaffenheit ist eine Wasserreinigung mit Hilfe einer passiven Grubenwasserreinigung zu empfehlen. Diese Lösung ist auch aus ökonomischen Gründen empfehlenswert.

Für die Behandlung des aus dem Festgesteinstagebaus Großthiemig gehobenen Wassers wird der Bau einer Kaskade mit drei bis vier Stufen, eines Auffangsbeckens von ca. 60 m² und eines sich anschließenden ca. 875 m² großem RAPS vorgeschlagen. Aus dem RAPS wird das Wasser über eine weitere Kaskade in ein ca. 1200 m² aerobes Feuchtgebiet geleitet und von dort aus in die Vorflut eingeleitet. Der entscheidende Schritt in dieser Anlage ist die Alkalinitäts erzeugung im RAPS. Diese Anlage reduziert den Gesamteisen-Gehalt auf 5 mg/L bzw. 2 mg/L.

Eine Senkung der Leitfähigkeit auf 1000 µS/cm, wie von der Unteren Wasserbehörde vorgeschlagen, kann damit nicht erreicht werden. Dazu wäre eine Umkehrosmose- oder Ionenaustauschanlage zur Entsalzung des Wassers erforderlich.

Zur genaueren Bemessung der Anlage sind weitere Wasseruntersuchungen empfehlenswert. Zudem sollte probeweise statt der gebauten Verrieselungsanlage eine Kaskade errichtet werden, die vergleichbare Ergebnisse liefert und ein Pilotsystem installiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C. (1996): Schadstoffe in der Umwelt - Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. – Heidelberg; Berlin; Oxford: Spektrum
- [2] APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (1999): Geochemistry: groundwater and pollution. – 4. überarbeitete Aufl. – Rotterdam: Balkema
- [3] BROWN, M., BARLEY, B., WOOD, H. (2002): Minewater treatment – Technology, application and policy. – London; IWA Publishing
- [4] BRANICKI, O. (1963): Das Klima von Potsdam. – Reimer
- [5] EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control. – Boca Raton: CRC Press
- [6] GISI, U. (1997): Bodenökologie.- 2. neu bearb. und erw. Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme
- [7] HEDIN, R.S., NAIRN, R. W., KLEINMANN, R. L. P. (1994): Passive treatment of cool mine drainage. – Bureau of Mines Circular No. 9389
- [8] HANCKE, K. (2000): Wasseraufbereitung - Chemie und chemische Verfahrenstechnik. – Berlin; u.a.: Springer
- [9] HARTINGER, L. (1995): Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. - 2. Aufl. des 2 bändigen Werkes "Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie". - München; Wien: Hanser, 1991, Nachdruck 1995, Hanser
- [10] HÖLL, K. (2002): Wasser: Nutzung im Kreislauf - Hygiene, Analyse und Bewertung. – 8. völlig neu bearbeitete Aufl. – Berlin; New York: de Gruyter
- [11] HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie - Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. – 5. erweit. und überarb. Aufl. - Stuttgart: Enke

- [12] JACOBSHAGEN, V. (2000): Einführung in die geologischen Wissenschaften.- Stuttgart: Ulmer
- [13] KUMMERT, R., STUMM, W. (1992): Gewässer als Ökosysteme: Grundlagen des Gewässerschutzes. – 3. Aufl. – Zürich: Verl. der Fachvereine
- [14] KUTTLER, W. (1995): Handbuch zur Ökologie. – 2., revidierte Aufl. – Berlin: Analytica
- [15] MATTHESS, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. –3. überarb. Aufl. des 2 bändigen Werkes "Lehrbuch der Hydrogeologie". – Berlin; Stuttgart: Borntraeger
- [16] NEUMANN, C. (1999): Zur Pedogenese pyrit- und kohlehaltiger Kippsubstrate im Lausitzer Braunkohlerevier.- Band 8 der Reihe Cottbuser Schriften zu Bodenschutz und Rekultivierung. - Cottbus: Brandenburgische Techn. Univ.
- [17] OTTO, M. (1995): Analytische Chemie. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH
- [18] o.V. (2004a): http://www.hirschfeld-im-schraden.de/der_schraden/schrad_01.html - Stand 10.12. 2004
- [19] o.V.(2004b):http://www.tu-berlin.de/fb7/ile/fg_wasserkult/Fachgebiet/PJ/Altenau/Seiten/kap33.html - Stand 10.12. 2004
- [20] PFEIFFER, L., KURZE, M., MATHÉ, G. (1981): Einführung in die Petrologie. – Berlin: Akademie
- [21] RICHLY, W. (1992): Meß- und Analyseverfahren für feste Abfallstoffe, für Schadstoffe in Abwasser und Abgasen. – 1.Aufl. – Würzburg: Vogel
- [22] ROHDE, K. (2005): Veränderung des Landschaftsraumes durch den Steinbruchbetrieb am Beispiel des Hartgesteinstagebaues Großthiemig. (unveröff.)
- [23] SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis.– Stuttgart; New York: Thieme
- [24] SCHWEDT, G. (1995): Mobile Umweltanalytik: Schnelltestverfahren und Vor-Ort-Meßtechnik. - 1. Aufl. – Würzburg: Vogel

- [25] SCHWEDT, G. (1996): Taschenatlas der Analytik. - 2., überarbeitete und erweiterte Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme
- [26] SCHWEDT, G. SCHNEPEL, F.-M. (1981): Analytisch-chemisches Umweltpraktikum – Anleitungen zur Untersuchung von Luft, Wasser und Boden. – Stuttgart; New York: Thieme
- [27] SCHWOERBEL, J. (1999): Einführung in die Limnologie. - 8. Aufl. – Stuttgart; Jena; Lübeck; Ulm: Fischer
- [28] SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie – Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. – Zürich; Stuttgart: Verlag der Fachvereine und Teubner
- [29] SIMON, J. (2003): Konzipierung einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage im Hagental bei Gernrode/Harz. – TU Bergakademie Freiberg (Diplomarbeit)
- [30] TAMME, S. (2002): Naturnahe Reinigung kontaminierter Bergwerkswässer – Bemessung und Entwurf eines konstruierten Feuchtgebietes bei Gernrode/Harz. – TU Bergakademie Freiberg (Diplomarbeit)
- [31] UHLMANN, D., HORN, W. (2001): Hydrobiologie der Binnengewässer: Ein Grundriss für Ingenieure und Naturwissenschaftler. – Stuttgart: Ulmer
- [32] WABAG (1996): Handbuch Wasser. – 8.Aufl. – Essen: Vulkan
- [33] WILDEMAN, T., BRODY, G., GUSEK, J. (1993): Wetland design for mining operations. – Richmond: BiTech Publ.
- [34] WOHLRAB, B., EHLERS, M., GÜNEWIG, D., SÖHNGEN, H.-H. (1995): - Oberflächennahe Rohstoffe. – Jena: Fischer
- [35] YOUNGER, P., BANWART, S., HEDIN, R.S. (2002): Mine water: hydrology, pollution, remediation. – Dordrecht: Kluwer
- [36] GROSZ (1995): Gutachtliche Stellungnahme zu Aspekten der hydrogeologischen und hydrodynamischen Standortverhältnisse im Bereich der Hartgesteinslagerstätte Grauwacke Großthiemig“.
- [37] Ingenieurbüro GEO-Dittmann (2004): Umfeldstudie Grauwacketagebau Großthiemig

Kartenwerke und Karten

- [a] Anlagen von Rahmenbetriebsplan und Landschaftspflegerischem Begleitplan des Hartgesteinstagebaus Großthiemig (unveröffentlicht)
- [b] Deutschland politisch, Georg Westermann Verlag GmbH, Braunschweig
- [c] Geologische Übersichtskarte des Freistaates Sachsen 1:400.000 1992
- [d] Geologische Übersichtskarte des Freistaates Sachsen 1: 200.000 CC 4742 Riesa, Hannover 2002
- [e] Karte der potentiellen natürlichen Vegetation des Freistaates Sachsen 1:200.000, Hrsg. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden 2001
- [f] Marco Polo Generalkarte Deutschland Blatt 10, 1999
- [g] Topographische Karte Blatt 4647 NO-Hirschfeld 1:10.000
- [h] Übersichtskarte der Böden des Freistaates Sachsen, Maßstab 1:400.000, Hrsg. Landesvermessungsamt Dresden 1993 (BÜK400)

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ALD	Anoxic Limestone Drain
AMD	Acid Mine Drainage
LF	Leitfähigkeit
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP	Inductively Coupled Plasma
ISE	Ionenselektive Elektrode
K _B	Basenkapazität
K _S	Säurekapazität
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
MF	Mikrofiltration
MP	Meßpunkt
MS	Massenspektrometer
OLD	Open Limestone Drain
RAPS	Reducing and Alkalinity Producing Sytems
RBP	Rahmenbetriebsplan
Tab.	Tabelle
TISAB	Total Ionic Strength Ajustment Buffer
TDS	Total Dissolved Solids
UO	Umkehrosmose

Abbildungsverzeichnis

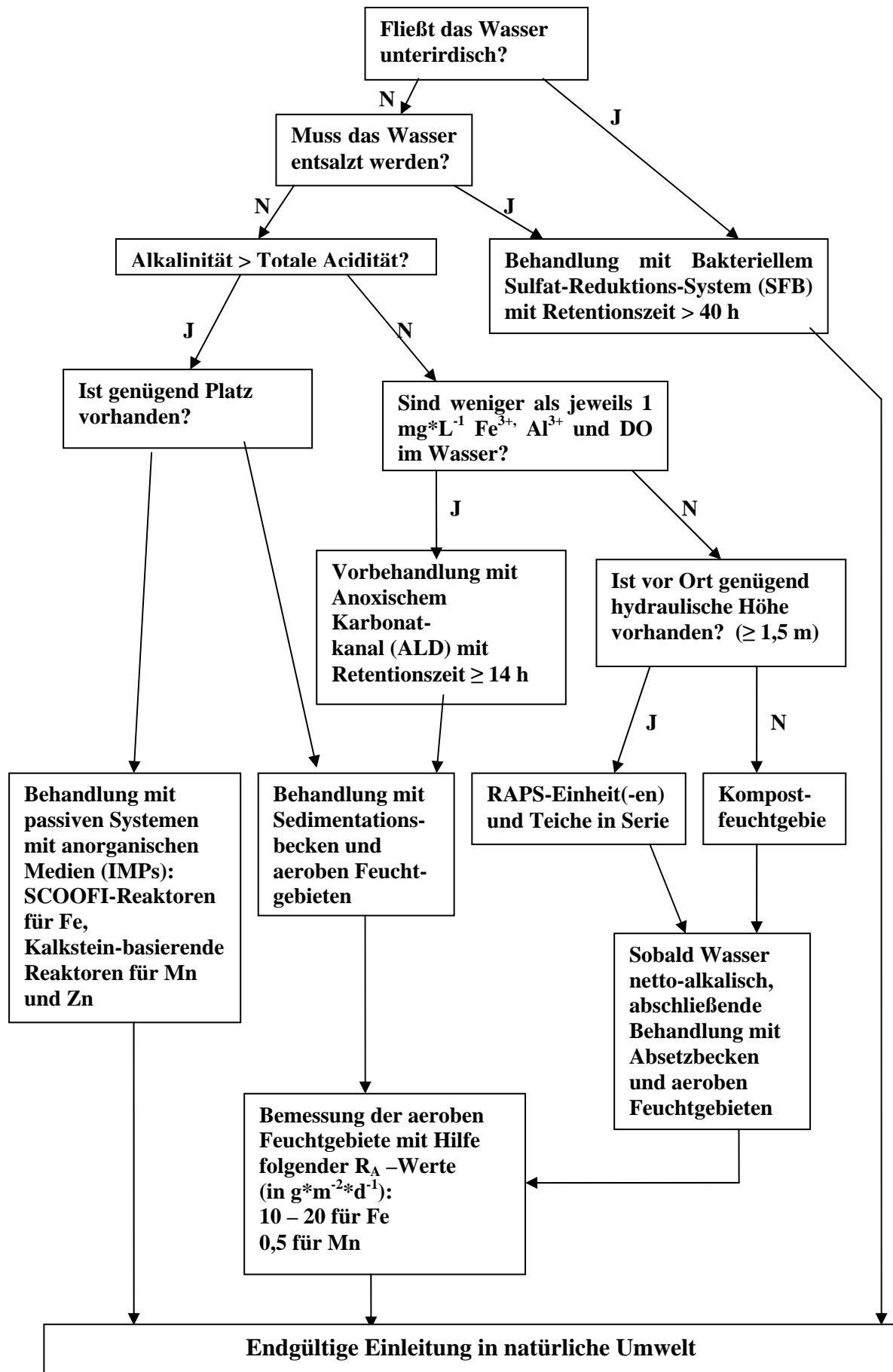
Abbildung 1 und 2	Lage des Untersuchungsgebietes Hartgesteinstagebau Großthiemig, Übersichtskarte und Ausschnitt	3
Abbildung 3	MP 1	8
Abbildung 4	Aufbau eines Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen	19
Abbildung 5	Temperaturverlauf	20
Abbildung 6	Verlauf des pH-Wertes	22
Abbildung 7	Verlauf Redoxpotential	22
Abbildung 8	Verlauf Sauerstoffgehalt	24
Abbildung 9	Verlauf Sauerstoffsättigung	24
Abbildung 10	Verlauf der Leitfähigkeit	25
Abbildung 11	Verlauf des TDS-Gehaltes	25
Abbildung 12	Verlauf der gemittelten Basekapazität, $c(\text{CO}_2)$, pH-Wert	27
Abbildung 13	Verlauf der Eisengehalte	28
Abbildung 14	Verlauf der Fluoridkonzentration	29
Abbildung 15	Verlauf der Haptionen entlang der Fließstrecke, September, Oktober	30
Abbildung 16	Verlauf der Haptionen entlang der Fließstrecke, November	31
Abbildung 17	Dosis-Wirkungs-Kurve essentieller und nicht essentieller Stoffe	37
Abbildung 18	Verdüungsanlage	40
Abbildung 19	Venturibelüftung	41
Abbildung 20	Prinzipieller Aufbau eines aeroben Feuchtgebietes	46
Abbildung 21	Prinzipieller Aufbau eines anaeroben Feuchtgebietes	48
Abbildung 22	Schematischer Aufbau eines RAPS	49
Abbildung 23	Schematischer Querschnitt durch das geplante RAPS-System	57

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Standardbodenprofil im Untersuchungsgebiet nach RBP	6
Tabelle 2	Spezifische elektrische Leitfähigkeiten.....	14
Tabelle 3	Vergleich der Untersuchungsergebnisse des Grubenwassers mit den Prüfwerten	33
Tabelle 4	Chemikalien zur Neutralisation sauren Grubenwassers	42
Tabelle 5	Eisenentfernungsraten für Fe, Mn und Zn in aeroben Feuchtgebieten.....	48
Tabelle 6	Membranverfahren und ihre Anwendbarkeit	51
Tabelle 7	Mittelwerte der Ergebnisse.....	53

Anlagenverzeichnis

Anlage 1	Übersichtskarte
Anlage 2	Entscheidungshilfe für passive Grubenwasserreinigungsanlagen (verändert nach [35])
Anlage 3	Passive Grubenwasserreinigungsanlagen in Großbritannien (verändert nach [3])



Name	Fertigstellung	Passives System	typischer Zufluß [mg/L]	typischer Abfluß [mg/L]
Wheal Jane (Cornwall) (Zinn und Zink)	Dez. 1994	3 große Pilotsysteme (aerobe Feuchtgebiete gefolgt von geschlossenen anaeroben Schichten und aeroben Steinfiltern mit 3 Variationen der Vorbehandlung, ALD oder Kalkverstreuerung) (HEDIN et. al 1997)	Fe 141 Zn 79 Cu 0,4 Mn 24 As 2,7 pH 4,0	Fe 19 Zn 45 Cu 0,2 Mn 20 As 0,01 pH 3,6
Pelenna I (South Wales)	Okt. 1995	oberflächlich durchflossenes Kompostfeuchtgebiet (EDWARDS et al. 1997)	Fe 20 pH 6,5	Fe 5 pH 7,3
Pelenna II	Aug. 1999	aerobe Zellen, RAPS, aerobe Zellen, RAPS, aerobe Zellen in Serien	Fe 35 pH 5,5	Fe 1,5 pH 6,5
Pelenna III	Apr. 1998	2 parallele Durchläufe von RAPS gefolgt von aeroben Feuchtgebieten (EDWARDS et al. 1997, YOUNGER 1998)	Fe 69 Zn 0,034 Acid. 125 pH 5,0	Fe 4,2 Zn 0,004 Acid. 8,9 pH 7,2
Nailstone (Leicestershire)	Sep. 1997	schmales oberflächlich durchflossenes Kompostfeuchtgebiet und ein aerobes Feuchtgebiet	Fe 46 Al 47 pH 4,9	Fe 14,6 Al 9 pH 5,6
Bowden Close (West Durham)	Sep. 1999	Pilotanlage eines RAPS mit anschließendem kleinen aeroben Feuchtgebiet	Fe 20 Al 8 pH 5,0 Alk. 4	Fe 3 Al 0,1 pH 7,2 Alk. 225
Quaking Houses (Northwest Durham)	Pilot: Feb. 1995 full scale: Sep. 1997	oberflächlich durchflossenes Kompostfeuchtgebiet (YOUNGER et al. 1997, JARVIS & YOUNGER 1999, KEMP & GRIFFITHS 1999)	Fe 10 Al 53 pH 4,5	Fe 1 Al < 0,5 pH 6,5
Oatland (West Cumbria)	Sep. 1998	aerobes Feuchtgebiet (WARNER 1997)	Fe 85 pH 4,0	Fe 25 pH 3,0
Shilbottle (Northumberland)	1995	aerobes Feuchtgebiet (reaktive Barriere wird gebaut)	Fe 100 pH 3,5	Fe 25 pH 3,0
Craigenbay (Galloway, Scotland)	Aug. 1998	4 aerobe Zellen, 2 mit RAPS zur Vorbehandlung (NORTON et al. 1998)	pH 3,5	pH 5,5
Dalquarran (Ayrshire, Scotland)	Sep. 1994	aerobes Feuchtgebiet (MARSDEN et al. 1997)	Fe 200	Fe 50

