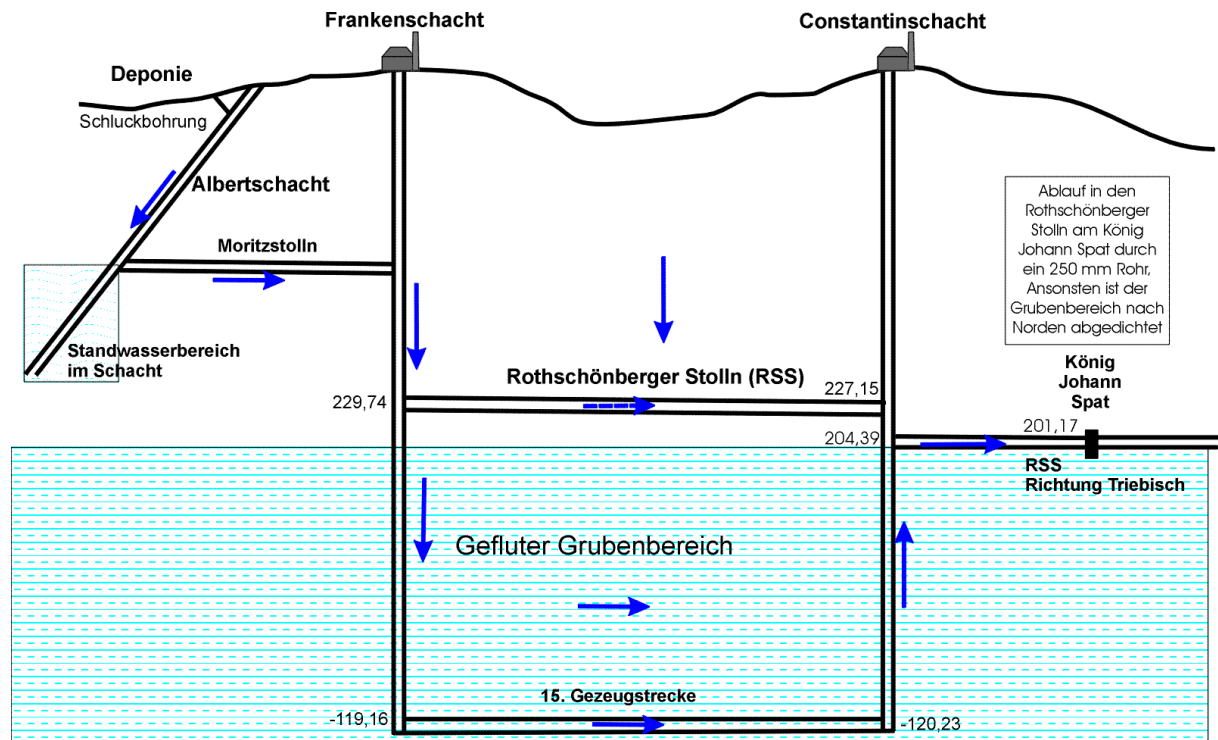




Thomas Degner

Prognose von geochemischen Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau-Stollen-Systeme am Beispiel des Freiburger Grubenreviers

Oktober 2003

**PROGNOSE VON GEOCHEMISCHEN AUSWIRKUNGEN DER
NACHNUTZUNG STILLGELEGTER BERGBAU–STOLLEN–SYSTEME
AM BEISPIEL DES FREIBERGER GRUBENREVIERS**

Der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Min. Thomas Degner

geboren am 16.12.1970 in Sondershausen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jörg Matschullat, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. Werner Klemm, Freiberg

Prof. Dr. Ing. Wolfgang Calmano, Hamburg

Tag der Verleihung: 26.06.2003

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	2
3	DAS STOLLENSYSTEM DES FREIBERGER REVIERS	3
3.1	Geschichtlicher Hintergrund	4
3.2	Hydrologische Verhältnisse	5
3.3	Geochemische Charakteristik der Stollenwässer	7
3.3.1	Probenahme und Analytik	9
3.3.2	Wasserparameter	11
3.3.3	Ionar gelöste Verbindungen	16
3.3.4	Schwermetalle, Aluminium und Arsen	21
4	EINLEITUNG VON OBERFLÄCHENWASSER	26
4.1	Mögliche Konsequenzen	27
4.2	Theoretische Vorbetrachtungen	29
4.2.1	pH-Wert	29
4.2.2	Oxidations- oder Reduktionsprozesse	32
4.2.3	Verdünnung oder Konzentrationserhöhung	35
4.2.4	Erhöhung der Abflußmenge	40
4.3	Lösungsansatz	43
4.4	Beispiel 1: Einleitung neutraler Oberflächenwässer in saure Grubenwässer	45
4.5	Beispiel 2: Einleitung von Regenwasser in schwach saure Stollenwässer	59
4.6	Beispiel 3: Einleitung von Regenwasser ins Grubengebäude	69
4.7	Zusammenfassung und Empfehlung für die Einleitung von Oberflächenwasser	73
4.8	Verifizierung der Prognose für Beispiel 1	74
5	UNTERIRDISCHES KRAFTWERK	83
5.1	Mögliche Konsequenzen	83
5.2	Lösungsansatz	84

5.3	Ergebnisse des Monitorings	85
5.3.1	Ergebnisse der Probenahme	85
5.3.2	Zusammenhang zwischen Stoffparametern und Abflußmenge	87
5.3.3	Ergebnisse der Testflutung	93
5.3.4	Vergleich Eintrag und Austrag	95
5.3.5	Qualitätsentwicklung beim Ablauf	97
5.3.6	Geochemische Modellierung	99
5.3.7	Strömungsmechanische Modellierung	101
5.3.8	Weitere Konsequenzen eines Anstaus:	103
5.4	Einfluß auf die Vorflut	104
5.4.1	Aktueller Belastungszustand	104
5.4.2	Frachtanteil Brander Revier	107
5.5	Zusammenfassung und Empfehlungen für die Kraftwerksnutzung	109
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
7	LITERATUR	113

1 Einleitung

In der Geschichte der Menschheit wurde bereits sehr früh mit Prognosen und Vorhersagen begonnen. Am Anfang stand die Sicherung des täglichen Bedarfs an Lebensmitteln und somit die Vorhersage des Erscheinens von Jagdtieren im Blickpunkt des Interesses, wobei sich die Kenntnis der Gewohnheiten der Tiere als Grundlage bewährte.

Mit der Entwicklung von Ackerbau und Viehzucht standen zunehmend Wettervorhersagen im Mittelpunkt der Prognosetätigkeit. Bekanntestes Beispiel ist sicherlich die Vorhersage des Beginns des Nil-Hochwassers aus dem Erscheinen des Sirius am Himmel, auch wenn zwischen beiden Phänomenen kein ursächlicher Zusammenhang besteht. Die Astronomie und untergeordnet auch die Astrologie waren trotz dieses Mankos lange Zeit Grundlage für Entscheidungen, da sich Naturerscheinungen mit langen Perioden (Jahres- oder Halbjahresabstand) wie z. B. der Monsun oder eben das Nil-Hochwasser mit der Periodizität der Veränderung des Sternhimmels korrelieren ließen. Kurzfristige und chaotische Ereignisse wie Stürme und extreme Regenereignisse konnten hingegen nicht vorhergesagt werden.

Die Erforschung von Ursachen für bestimmte Phänomene begann im großen Maßstab mit dem Beginn der Aufklärung und der industriellen Revolution. Der Umfang an zu prognostizierenden Ereignissen wurden größer und blieb nicht nur auf Naturphänomene wie Wetter, Lagerstätten oder Ernteerträge begrenzt, sondern auch politische bzw. menschliche Phänomene wurden einbezogen. Mit der Erweiterung des Kenntnisstandes und der Verbesserung der Meßmethodik konnten Gesetzmäßigkeiten in den bisher unerklärbaren Naturerscheinungen gefunden werden. Diese dienten deterministischen Vorhersagen. Durch die intensivierte Aufzeichnung von Naturereignissen stand eine breite Datengrundlage für Prognosen auf der Grundlage von Wahrscheinlichkeiten zur Verfügung. Ein Beispiel ist der sogenannte „Hundertjährige Kalender“, welcher langjährige Wetterbeobachtungen und den darin deutlich werdenden Einfluß der Periodizität der Sonnenaktivität auf das Wetter für Vorhersagen nutzt. Da diese Vorhersagen nicht auf exakten Messung von Parametern beruhen, sondern auf dem Vergleich von Phänomenen, wurden und werden keine exakten Ergebnisse erzielt.

Durch die intensive Einflußnahme des Menschen auf die Natur sind bestehende Gleichgewichte empfindlich gestört worden. Hier öffnet sich ein weites Feld für Prognosen, die den Zustand nach Beendigung der Beeinflussung vorhersagen sollen. Im Rahmen von Genehmigungsverfahren für Bergbaubetriebe ist z.T. schon ein Sanierungskonzept für die Zeit nach dem aktiven Bergbau notwendig. Dabei steht vor allem die Beantwortung der Fragen nach der Intensität und der Zeitdauer der wahrscheinlichsten Belastungen im Vordergrund. Ebenfalls weitverbreitet sind Prognosen zur Wirksamkeit von Sanierungsverfahren.

Ein neues Konzept in der Behandlung von Umweltschäden oder Altlasten ist die „*Sanierung durch Nutzung*“, welches in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden soll. Dabei steht die Möglichkeit der Verbesserung der Wasserqualität von Grubenwässern durch verschiedene Nutzungsmöglichkeiten im Zentrum der Betrachtungen.

2 Aufgabenstellung

Durch langjährige Untersuchungsreihen ist die Grube Freiberg bezüglich ihres Umweltgefährdungspotentials sehr gut dokumentiert. Bereits im 19. Jahrhundert wurden am Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ Untersuchungen zur Wasserqualität durchgeführt (BERGARCHIV 1996). Die in der Grube stattfindenden Prozesse der Mobilisierung von umweltrelevanten Metallen aus den Sulfiden der Lagerstätte, ihres Transports und z.T. ihrer Fixierung wurden vor allem durch BAACKE (2000) und HAUBRICH (2000) beschrieben. Der Ist-Zustand der Umweltbeeinflussung durch die Grubenwässer wurde in BAACKE (1995), DEGNER (1996), KLUGE (1998), BAACKE & DEGNER (1999) sowie in MARTIN U. A. (1994) an ausgewählten Beispielen beschrieben. Umfassende Arbeiten zu den hydrologischen und hydrogeologischen Verhältnissen liegen von BERRIOS (1995) und KOLITSCH (1996) vor.

Seit 1997 gibt es Bestrebungen, das Stollensystem der Gruben zusätzlich zu ihrer Funktion der Grubenwasserableitung auch für andere Zwecke zu nutzen. Dazu muß geklärt werden, in wie weit die beabsichtigte Nutzung Veränderungen der Wasserqualität und des Elementaustrages hervorrufen. Konkret sollten Prognosen für zwei verschiedene Nutzungsformen erarbeitet werden:

- Ableitung zusätzlicher neutraler Oberflächenwässer, bzw. saurer Niederschlagswässer
- Nutzung eines Teils des Grubengebäudes als Staureservoir für den Betrieb eines unterirdischen Kraftwerkes und die Ableitung des Betriebswassers

Entscheidend für eine Genehmigung der Nutzung durch die zuständigen Umweltbehörden ist die Beantwortung folgender Fragen:

- Wie verändern sich die gelösten Elementkonzentrationen bzw. -frachten im Stollenwasser, welches in die Vorflut abgeleitet wird?
- Finden Mobilisationsprozesse in den anzustauenden Grubenteilen oder Mobilisations- bzw. Resuspensionsprozesse des Stollensedimentes statt?
- Wie lange bleibt der veränderte Zustand erhalten?
- Können die Auswirkungen auf die Wasserqualität der Vorflut abgeschätzt werden?

Für die Lösung der Probleme mußte auf der vorhandenen soliden Datengrundlage aufgebaut und diese erweitert werden. Mit Hilfe eines möglichst breiten und sinnvoll anwendbaren Methodenspektrums, sollen die Prozesse, die von der Nutzung beeinflußt werden, charakterisiert und die sich ergebenden Veränderungen prognostiziert werden. Wenn möglich, sind die erarbeiteten Prognosen bei der erfolgten Nutzung zu verifizieren.

3 Das Stollensystem des Freiburger Reviers

In diesem Kapitel werden die drei Hauptstollen des Freiburger Reviers charakterisiert. Dabei wird im Folgenden generell die Schreibweise „Stollen“ verwendet, im Gegensatz zu der in Freiberg historisch gewachsenen Bezeichnung „Stolln“, um Irritationen zu vermeiden. Bei Eigennamen wie „Rothschönberger Stolln“ wird die historische Schreibweise beibehalten.

Das Freiburger Bergbaurevier umfaßt von Norden nach Süden die drei Teilreviere Halsbrücke, Freiberg und Brand Erbsdorf. In Abbildung 1 ist die Lage der drei Teilreviere sowie die der in der Arbeit betrachteten Stollen skizziert. Die Stollen „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ und „Hauptstolln Umbruch“ führen nur das Wasser des Freiburger Reviers ab, der „Rothschönberger Stolln“ hingegen das Wasser aller Teilreviere.

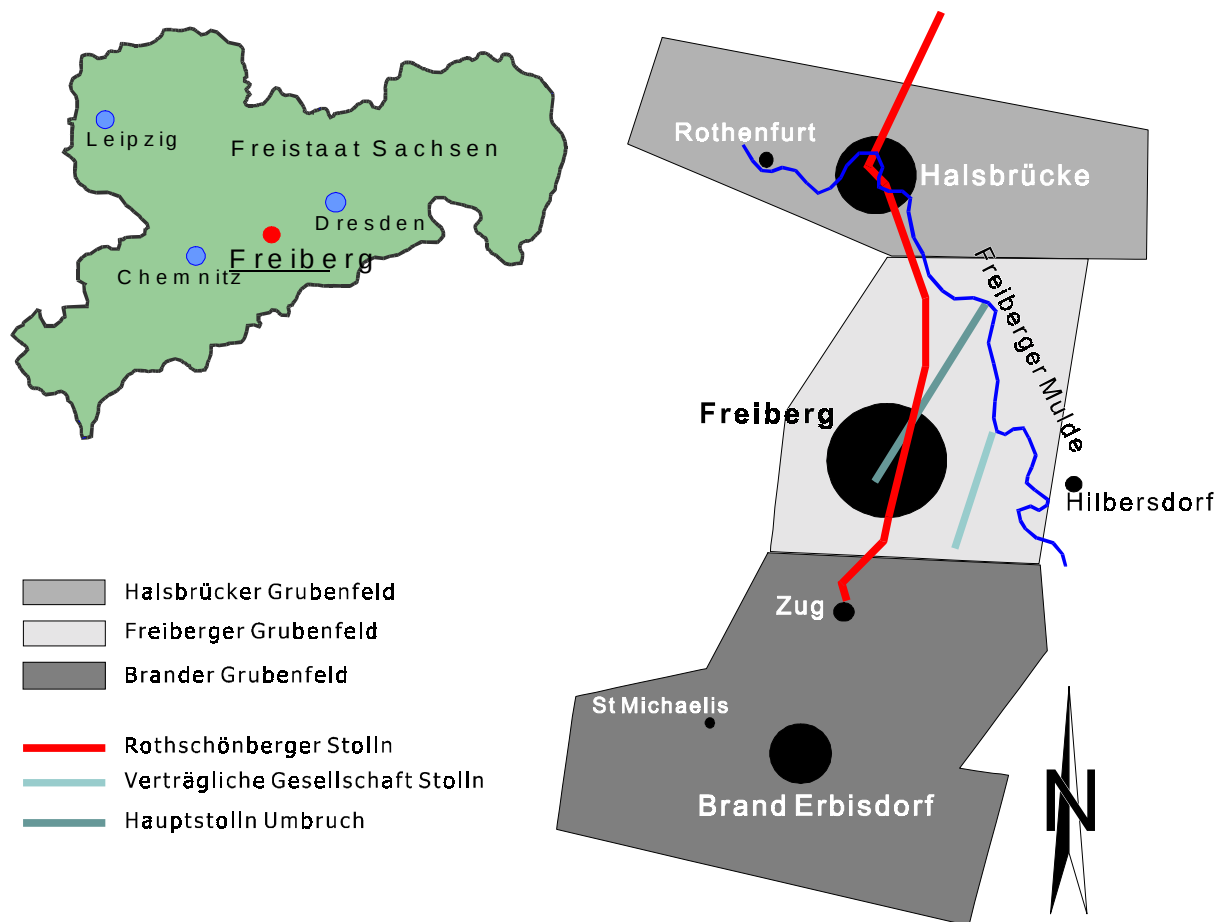


Abbildung 1: Lage der drei Teilreviere des Freiburger Bergbaureviers (nicht maßstäblich)

3.1 Geschichtlicher Hintergrund

Seit Beginn des Bergbaus ist Wasser im Grubengebäude eines der größten Probleme. Erst mit der Nutzung von Wasserkünsten für Förderung und Fahrung wurde Wasser auch zum Freund des Bergmanns. Für den Betrieb der Wasserkünste waren umfangreiche Maßnahmen zur Wasserheranführung und zur Wasserableitung notwendig. So entstand im Lauf der Jahrhunderte ein System von Kunstgräben, -teichen, Röschen und Stollen, die diesem Zwecke dienten. Die Grundlagen für das heutige System wurden bereits im 16. Jahrhundert von Martin Planer gelegt, der umfangreiche wasserradgetriebene Kunstgezeuge in Freiburger Grubenrevier einführt und somit gezwungen war, die Versorgung mit dem benötigten Aufschlagwasser zu sichern. Im Laufe der Jahrhunderte wurde das Graben- und Teichsystem immer weiter ins Gebirge hinauf erweitert.

Die Kunstgräben sind mit geringem Gefälle künstlich angelegte Wasserläufe, die meist in einem Teich oder einem Flußlauf beginnen und die hydraulische Anbindung der Gruben an das oberirdische Fließsystem herstellen. Das Freiburger Grubenrevier wurde zuletzt mit Wasser aus dem Einzugsgebiet der Freiburger Mulde und der Flöha versorgt. Die Wässer aus den Gräben werden teilweise unterirdisch geführt, die hierzu aufgefahrenen Strecken werden Röschen genannt. Dieses oberirdische System des Freiburger Reviers hat eine Gesamtlänge von 163,4 km, von denen 29 km auf Röschen entfallen (Zahlen nach WAGENBRETH & WÄCHTLER 1986, 70). Der maximale Höhenunterschied beträgt dabei insgesamt 345 m. Das gesamte System der Gräben und Röschen weist ein Einzugsgebiet von 78,4 km² auf (SCHIRNER 1996).

Zur Wasserspeicherung wurden Kunstteiche angelegt. Das Stauvolumen aller in die Versorgung der Freiburger Gruben eingebundenen Teiche beträgt 5,7 Mio. m³ (WAGENBRETH & WÄCHTLER 1986).

Als erster Stollen wird der „Alte tiefe Fürstenstolln“ 1387 urkundlich erwähnt, es gibt aber auch ältere. Unter Stollen versteht man bergmännisch aufgefahrene Hohlräume, die mit flachen Anstiegen meist von Tälern in den Berg hinein verlaufen. Sie dienten anfänglich nicht ausschließlich der Wasserableitung, sondern auch der Fahrung und Förderung. Erst später wurde dazu übergegangen, Stollen nur für die Wasserableitung aufzufahren. Typischstes Beispiel dafür ist der „Rothschönberger Stolln“. Das System von Stollen im Freiburger Revier umfaßt einschließlich aller Nebestrecken und Nebenorte eine Gesamtlänge von 94 km, wobei 51 km (nach WAGENBRETH & WÄCHTLER 1986, 47ff.) allein auf den „Rothschönberger Stolln“ entfallen.

Im Zuge der Verwahrungsarbeiten nach der Stilllegung des Freiburger Bergbaus wurden 9 Stollenmundlöcher vermauert (JOBST U. A. 1994). Heute entlassen nur noch die Stollen „Königlich Verträglich Gesellschaft Stolln“ (VGS), „Hauptstolln Umbruch“ (HSU) und „Rothschönberger Stolln“ (RSS) nennenswerte Wassermengen aus dem Freiburger Grubengebäude.

3.2 Hydrologische Verhältnisse

Abbildung 2 zeigt schematisch die Höhenverhältnisse sowie die Lage der drei Hauptstollen im Freiburger Grubenrevier. Die Höhendifferenz zwischen dem „Hauptstolln Umbruch“ (am Schacht Reiche Zeche bei 321,5 m ü. NN aufgefahren) und dem „Rothschönberger Stolln“ (198,4 m ü. NN) beträgt 123,1 m. Der „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ ist niveaugleich mit dem „Hauptstolln Umbruch“ im östlichen Teil des Grubenrevieres aufgefahren.

Eine Sonderstellung unter den Stollen nimmt der „Rothschönberger Stolln“ ein. Als tiefster Stollen im Grubenrevier entlastet er die angeschlossenen Bergbaureviere Brand Erbsdorf, Freiberg und Halsbrücke zwischen 201,2 m ü. NN (in Brand Erbsdorf) und 191,5 m ü. NN (am Mundloch). Bei einer Länge von ca. 23 km zwischen Brand Erbsdorf und dem Mundloch beträgt sein Gefälle nur 0,042 %. Damit stellt er für die Auffahrungszeit (1844–1877) ein gewaltige wasserbauliche und vor allem markscheiderische Leistung dar.

Seit 1970 leitet der „Rothschönberger Stolln“ die Flutungswässer der drei angeschlossenen Gruben in die Triebisch und stellt damit das Flutungsniveau der Gruben dar. Die abgeführten Flutungswässer stellen Mischwässer aus dem vermuteten Grundwasseranstrom und den, durch die Lösung von Sulfidoxidaionsprodukte mehr oder weniger mineralisierten, Grubenwässern dar. Auf Grund der hohen Wassermengen wird ein Zustrom in der Tiefe aus Richtung Erzgebirgskamm angenommen, da mit den natürlichen Einzugsgebieten die Wassermengen nicht erklärbar sind (DEGNER 1996). Weitere Wasserquellen werden in undichten Kunstteichen (Versickerung in alte Grubenbaue) sowie in Störungszonen in Begleitung von Porphyrgängen im Einzugsgebiet der Mulde vermutet (GOTTE & RICHTER 1960).

Generell ist die Abschätzung von oberirdischen Einzugsgebieten für die Grubenreviere schwierig, da z.T. durch die Auffahrungen natürliche Wasserscheiden unterfahren werden. Ebenfalls ist die Ausweitung von Störungszonen durch die bergbaulich bedingte Auflockerung des Gesteins, und damit verbunden auch eine höhere hydraulische Durchlässigkeit, ein nicht zu unterschätzender Einflußfaktor auf die Wasserführung im Grubengebäude.

Im Gegensatz zum „Rothschönberger Stolln“ tragen die Stollen „Hauptstolln Umbruch“ und „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stollen“ überwiegend Wasser aus der ungesättigten Zone (bergbaubeeinflusster Bereich oberhalb des Flutungsniveaus) in die Vorflut (nach BAACKE 2000). Genetisch sind diese Wässer als Niederschlagswässer anzusprechen, die bei der Versickerung in Halden und Erzgängen durch die Lösung von Sulfidoxidaionsprodukten stark mineralisiert werden. Gleichzeitig sorgen sie für den Sauerstoffeintrag in das Grubengebäude, der die Oxidation der noch vorhandenen Sulfide fördert.

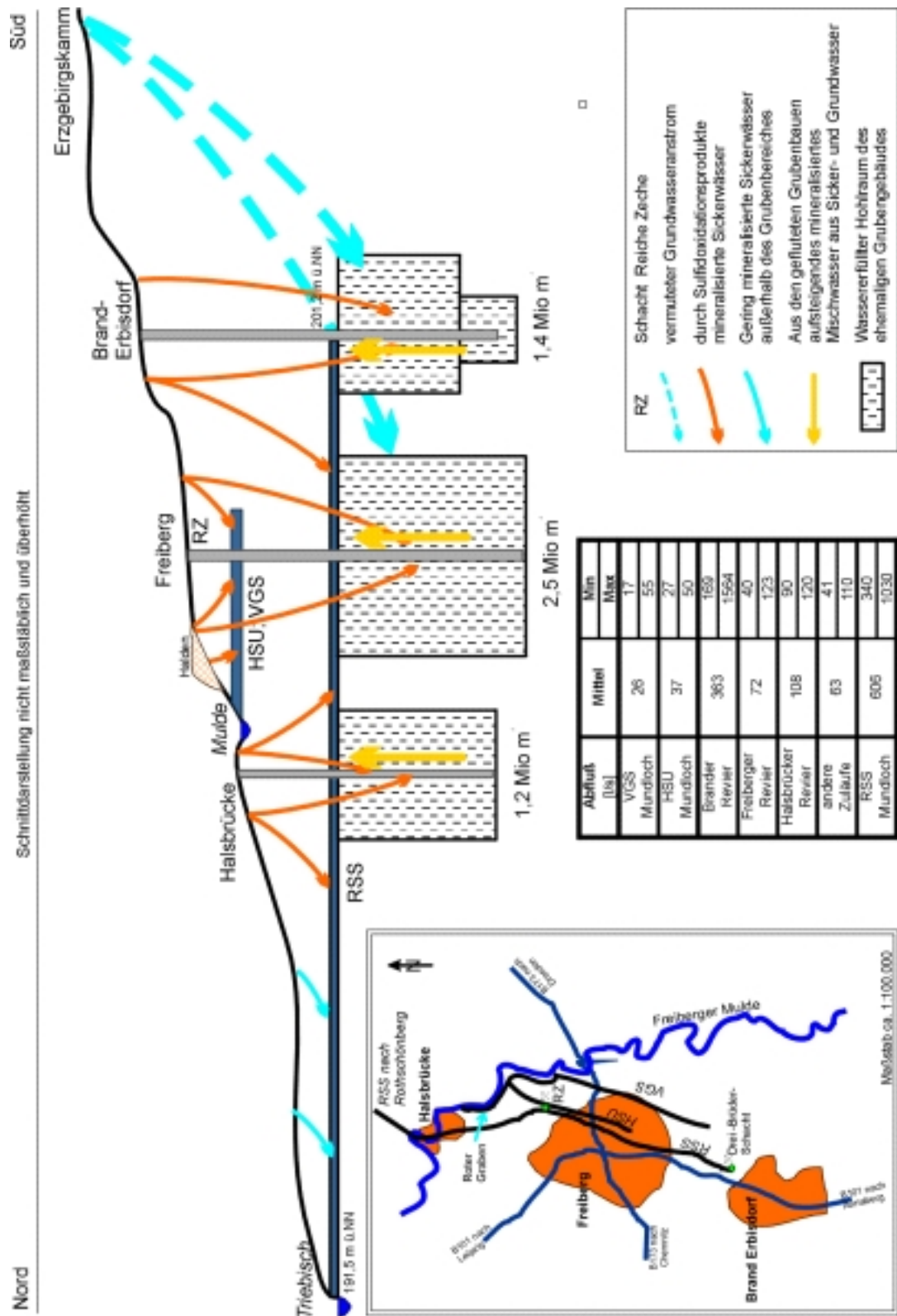


Abbildung 2: Lage der Stolln und schematischer N–S–Schnitt durch das Freiburger Grubenrevier (nach BAACKE 2000 und MILDE 1973)

3.3 Geochemische Charakteristik der Stollenwässer

Im Folgenden wird der aktuelle Zustand der Belastung der Stollenwässer sowie deren geochemische Charakteristik vorgestellt. Die Ergebnisse stellen die Datengrundlage für die Prognosen in Kapitel 4 und 5 dar.

Die Freiburger Stollenwässer leiten nach KOLITSCH (1996) zwei Arten von Wasser aus dem Grubengebäude ab. Er unterscheidet Tageswässer und Grundwasser. Tageswässer sitzen dem Grubengebäude durch die Versickerung im unmittelbaren Einzugsgebiet der Grube und die Migration über Klüfte und Auffahrungen zu. Sie entstehen durch die Wechselwirkung mit Sulfidoxidationsprodukten während der vertikalen Migration des Wasser durch das Grubengebäude. Je nach Migrationsweg weisen sie schwach bis stark saure pH-Werte und hohe Sulfat-, Eisen-, Arsen- sowie Schwermetallkonzentrationen auf. Das aus dem Kluftgrundwasserleiter Gneis in die Hohlräume der Grube eindringende Wasser wird als Grundwasser bezeichnet. Sie sind nur gering mineralisiert und weisen neutrale pH-Werte auf.

In den Stollen findet sich ein Mischwasser aus den beiden Wasserarten, daß sowohl im Stollen selbst, als auch bereits in den Zuflüssen entsteht. Der Anteil an den beiden Wasserarten im Stollenwasser ist von der Anbindung der Grubenhohlräume an den Stollen und dem Niveau der Stollen abhängig.

Für die 3 Hauptstollen liegen bisher 163 Analysen vor, die sich wie in Tabelle 1 dargestellt verteilen. Hinzu kommen noch historische Analysen z.B. SACHER (1995) und MILDE (1973) zur Entwicklung der Wasserqualität am Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ im Zeitraum 1970 bis 1990 bzw. vor und nach der Flutung der Gruben.

Tabelle 1: Anzahl der Stollenwasseranalysen je Stollen

Stollen	Analysen	Quelle
„Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ (VGS)	66	MARTIN (2001); BAACKE (2000); Überl. Daten StUFA Chemnitz
„Hauptstolln Umbruch Mundloch“ (HSU)	42	MARTIN (2001); BAACKE (2000); Überl. Daten StUFA Chemnitz
„Rothschönberger Stolln“ am Mundloch (RSS MI)	20	BAACKE (1995); DEGNER (1996), DEGNER (2000)
„Rothschönberger Stolln“ aus dem Brander Revier (RSS RZ)	35	DEGNER (2000)

Die Datenmatrix ist lückenhaft, da je nach Zielstellung bei der Erhebung der Daten und den analytischen Möglichkeiten nicht alle relevanten Elemente und Verbindungen analysiert wurden. Sehr homogen ist die Datenmatrix, die im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes „Prognose geochemischer Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau–Stollen–Systeme“ (DEGNER 2000) entstanden ist, sowie die Daten des StUFA Chemnitz.

Um für die Modellierung belastbare Daten zu erhalten, wurden die vorhandenen Werte einer statistischen Analyse mit dem Programm SPSS 10.0.7 für Windows der Firma SPSS Inc. unterzogen. Da Extremereignisse vor allem für den „Rothschönberger Stolln“ beprobt wurden, konnte nicht von einer Normalverteilung der Daten ausgegangen werden. Eine weitere Einschränkung stellte die geringe Datendichte für das Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ dar. Für diesen Datensatz sind bei Berücksichtigung aller verfügbaren Parameter nur zwei vollständige Datensätze vorhanden. Vor allem die Daten für die Gesamtkonzentration, welche für die Modellierung von entscheidender Bedeutung sind, weisen viele Löcher (*missing values*) auf. Für die früheren Probenahmen erfolgte leider keine entsprechende Analyse. Da die Datendichte nicht hoch genug ist, konnten die fehlenden Werte auch nicht interpoliert bzw. geschätzt werden, Werte unter einer angegebenen Nachweisgrenze wurden mit halber Nachweisgrenze in die Berechnungen einbezogen. So wurden bei der statistischen Analyse dieser Datengruppe und den Daten für den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ kein listenweiser Fallausschluß bei den Berechnungen gewählt, sondern für jeden Parameter mit der entsprechenden Anzahl an gültigen Werten gerechnet.

Generell wurde der Median der einzelnen Parameter für Berechnungen und Modellierungen verwendet. Der Median bietet den Vorteil nicht von Ausreißern beeinflusst zu sein, und stellt nach NAGEL U. A. (1994) einen für die Daten charakteristischen mittleren Wert dar.

3.3.1 Probenahme und Analytik

Für den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ und den „Hauptstolln Umbruch“ wurde auf Wasserqualitätsanalysen aus BAACKE (1995), BAACKE (2000) und MARTIN (2001) sowie Analysen des Staatlichen Umweltfachamtes Chemnitz zurückgegriffen. Letztere wurden im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes: „Prognose der geochemischen Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau–Stollen–Systeme“ zur Verfügung gestellt.

Die Probenahme im „Rothschönberger Stolln“ erfolgte über 1 Jahr im Abstand von 14 Tagen, sowie zu ausgewählten Ereignissen ebenfalls im Rahmen des genannten Projektes. Beprobte wurde das Stollenwasser vor dem Zulauf des Wassers aus dem Freiburger Revier.

Generell wurden eine 2 L–Schöpfprobe mit einem PE–Schöpfer aus der Stollenmitte ca. 20 cm unter der Wasseroberfläche entnommen. Vor Ort wurde 1 L über bei 105 °C getrocknete und eingewogene Membranfilter (PorenØ = 0,45 µm) filtriert und bis zur Analyse in PE–Flaschen aufbewahrt. Eine unfiltrierte Probe wurde gleichfalls in PE–Flaschen aufbewahrt. Die Proben für die Spurenelementbestimmung wurden mit 0,5 ml HNO₃ (konz.)/100 ml konserviert und bis zur Analyse eingefroren. Durch Auswaage der wiederum bei 105°C getrockneten Membranfilter wurde die Schwebstoffmenge ermittelt.

Im fließenden Stollenwasser wurden die folgenden Vor–Ort–Parameter mit den aufgeführten Meßgeräten ermittelt:

Vor–Ort–Parameter:

pH–Wert;	WTW pH 340 mit SenTix 41
Redoxpotential	WTW pH 340 mit SenTix ORB
Elektrische Leitfähigkeit	WTW LF 340 mit TetraCon 325
Sauerstoffkonzentration und –sättigung	WTW Oxi 340 mit CellOxi 325
Wassertemperatur	WTW LF 340 mit TetraCon 325

Die im Feld gemessenen Redoxpotentiale wurden nach folgender Formel auf die Werte für die Standardwasserstoffelektrode (StWE) umgerechnet:

$$Eh_{StWE} = Eh_{Feld} + ((-0,6936 * T_{Feld}) + 224,32)$$

Alle Analysen wurden im Geochemisch–Analytischen-Labor des Institutes für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Analysiert wurden die folgenden Wasserinhaltsstoffe mit den benannten Methoden (ausführliche. Methodenbeschreibung siehe Anlage 2):

Hauptwasserinhaltsstoffe:

HCO ₃ [–]	Titration mit 0,1n HCl nach EN ISO9963-2, 1995
Cl [–] ; NO ₂ [–] ; NO ₃ [–] ; SO ₄ ^{2–}	Ionenchromatographie
Na ⁺ ; K ⁺	AAS- Flamme (Carl Zeiss)
Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ;	Titration
Fe filtriert und unfiltriert	ICP-MS (Perkin Elmer)

Spurenelemente:

Al, As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn filtriert und unfiltriert

ICP-MS, AES (As)

Für die Bewertung der Daten wurde die Standardabweichung für Schwermetall-, Aluminium- und Arsenbestimmung in Wässern durch die 10-fache Bestimmung einer Grubenwasserprobe aus dem „Rothschönberger Stolln“ ermittelt. In Tabelle 2 sind die Bestimmungsgrenzen sowie die relative Standardabweichung für die Schwermetall-, Aluminium- und Arsenbestimmung, in Tabelle 3 für die Ionenbestimmung dargestellt.

Tabelle 2: Bestimmungsgrenzen in $\mu\text{g/L}$ und relative Standardabweichung [%] für die Schwermetall-, Aluminium- und Arsenbestimmung in Wässern für die Verfahren ICP-MS, ICP-AES und AAS/FIAS ermittelt durch Mehrfachbestimmung ($n=10$) einer Grubenwasserprobe in Geochemisch-Analytischen-Labor des Instituts für Mineralogie.

Element	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Methode	ICP-MS	AES	ICP-MS	ICP-MS	ICP	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g/L}$]	2	1	2	2	5	2	2	2	20
RSD [%]	3,4	6,0	4,1	4,4	1,5	1,5	4,2	2,8	1,6

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen in $\mu\text{g/L}$ und relative Standardabweichung [%] für die Ionenbestimmung in Wässern für die Verfahren IC, AAS und Titration ermittelt durch Mehrfachbestimmung ($n=15$) einer Probe in Geochemisch-Analytischen-Labor des Instituts für Mineralogie.

Element	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
Methode	IC	IC	IC	IC	Tit.	Tit.	AAS	AAS
Bestimmungsgrenze [mg/L]	0,1	0,01	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
RSD [%]	3,8	15,0	4,6	3,9	0,3	1,2	2,1	0,7

Vor allem die Probenahme ist eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle, z.B. durch ungenügendes Ansäuern der Wasserproben für die Schwermetallbestimmung bzw. Filtrationsfehler, welche auf die z.T. ungünstigen Probenahmebedingungen im Grubengebäude zurückzuführen sind. Soweit möglich wurde die Probenahme selbst durchgeführt, um derartige Bearbeitungsfehler zu minimieren bzw. reproduzierbar zu gestalten.

Generell ist festzuhalten, daß die Wasserprobenahmen nur eine Momentaufnahme der Belastungssituation darstellen. Im Grubengebäude ist jedoch von einem relativ statischen System auszugehen, so daß die entnommenen Proben im Regelfalle als repräsentativ für den Tag bzw. auch für mehrere Tage angesehen werden können. Ausnahmen stellen Extremsituationen dar, welche z.T. höheraufgelöst beprobt wurden.

3.3.2 Wasserparameter

Die Stollenwässer sind oxidierende, sauerstoffreiche Mischwässer, die sich auf Grund der Herkunft der zufließenden Gruben- und Tageswässer vor allem in der Wassertemperatur und den Abflusssmengen unterscheiden. Die unterschiedliche Lage der Stollen bedingt unterschiedliche geochemische Milieubedingungen für die Wässer am Mundloch. In Tabelle 4 sind die gemessenen Minima und Maxima sowie die Medianwerte für die milieubestimmenden Parameter der Stollenwässer an den jeweiligen Mundlöchern und für den „Rothschönberger Stolln“ zusätzlich am Meßpunkt vor der Reichen Zeche dargestellt.

Tabelle 4: Medianwerte, sowie Minima und Maxima der gemessenen milieubestimmenden Parameter der Freiburger Stollenwässer

Stollen	Abfluß		pH-Wert		Eh-Wert		Leitfähigkeit (25°)	
	[L/s]				[mV]		[µS/cm]	
	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max
VGS MI	22	17 55	4,5	4,1 5,5	595	345 619	1.495	799 1832
HSU MI	33	27 50	6,8	5,8 8,7	425	388 433	759	505 857
RSS MI	562	340 1030	7,0	5,1 7,8	424	257 524	1.134	720 1368
RSS RZ	291	169 1564	6,7	6,3 7,7	430	373 532	681	608 719

Stollen	Sauerstoffkonzentration		Wassertemperatur		Schwebstoffkonzentration	
	[mg/L]		[°C]		[mg/L]	
	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max
VGS MI	10,5	8,0 12,2	9,3	8,1 14,3	10,7	7 2300
HSU MI	10,2	8,4 14,4	9,6	8,4 11,2	6,6	1 72
RSS MI	9,3	7,1 9,8	14,0	6,1 15,0	3,6	3 30
RSS RZ	9,7	9,0 13,2	13,0	12,1 13,7	1,9	0 7

Auffällig ist der niedrige pH-Wert im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“. BAACKE U. A. (1996) führen dies auf die Migration der zufließenden Wässer durch überlagernde Halden zurück, die sich über den anderen Stollen so nicht finden. Abbildung 3 zeigt das Eh–pH-Diagramm der untersuchten Stollenwässer. Wie bereits erwähnt fällt der „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch höhere Eh– und niedrigere pH-Werte auf. Ursache für die hohen Eh–Werte ist die, auf Grund der niedrigen pH-Werte, veränderte Aktivität der Eisenionen und die Verschiebung der Eisenspeziation zum Fe(II). Damit erhöht sich die Elektronenaktivität und der Eh–Wert steigt. Optisch wird dies auch durch eine schwächere Verockerung (Ausfällungen von meist amorphen Eisenoxid-Hydraten) der Stollenstöße des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ sichtbar.

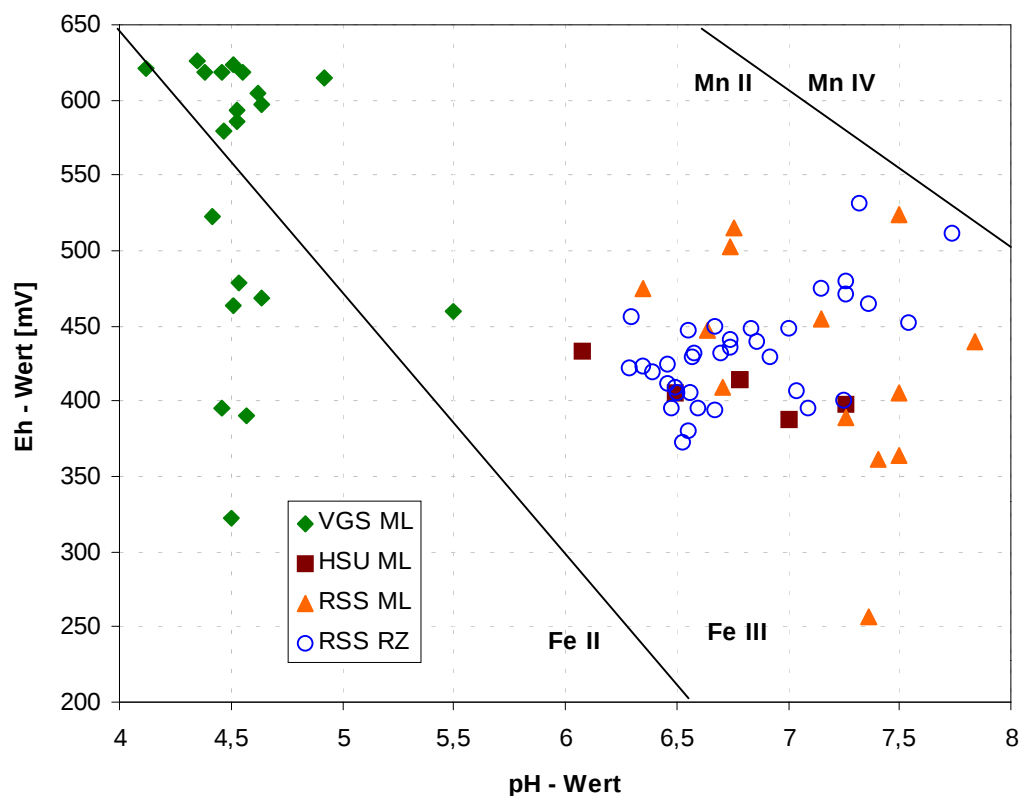


Abbildung 3: Eh–pH-Diagramm der Freiburger Stollenwässer mit den Stabilitätsfeldgrenzen für Mn(II)/Mn(IV) und Fe(II)/Fe(III) (nach BROOKINS 1988)

Mit Ausnahme von Ausreißern können die einzelnen Stollen im in Abbildung 4 dargestellten Temperatur–Leitfähigkeits-Diagramm gut getrennt werden. Der tiefe „Rothschönberger Stolln“ weist höhere Temperaturen auf, die Leitfähigkeit des Wassers scheint auf ein Mischungsverhältnis von Gruben– und Tageswasser hinzuweisen, welches dem „Hauptstolln Umbruch“ ähnlich ist. Dabei kann eine zeitliche Verschiebung innerhalb der letzten 10 Jahre zu niedrigeren Leitfähigkeiten im Wasser am Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ festgestellt werden. Im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ werden im Vergleich mit dem „Hauptstolln Umbruch“ bei ähnlichen Temperaturen deutlich höhere Leitfähigkeiten gemessen, was auf die bereits erwähnte stärkere Mineralisation der Zuläufe zurückzuführen ist. Ausschlaggebend für die Temperaturunterschiede ist ebenfalls die Genese

der Stollenwässer. Über den „Rothschönberger Stolln“ werden überwiegend die Wässer der gefluteten Grubenbaue abgeführt, die z.B. im Freiberger Revier eine Temperatur von 19 °C aufweisen (BAACKE & DEGNER 1999). Die Wässer der oberen Stollen dagegen stehen im Temperaturgleichgewicht mit der Grubenluft, deren Temperatur jahreszeitlich zwischen 10 und 14 °C schwankt.

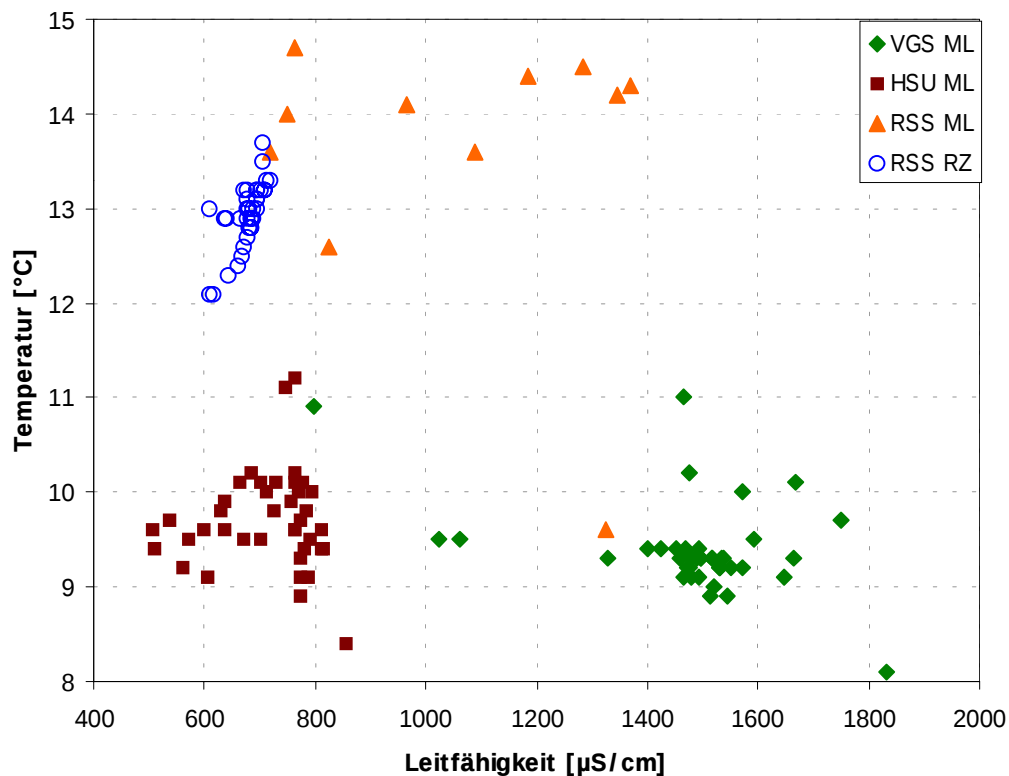


Abbildung 4: Temperatur–Leitfähigkeits–Diagramm der Freiberger Stollenwässer

Als Maß für die Mineralisation der Stollenwässer kann die Leitfähigkeit als einfach zu messender und leicht zu automatisierender Meßparameter genutzt werden. Nach MCNEIL & COX (2000) kann die Summe der An- und Kationen als „Total Dissolved Ions“ gegen die Leitfähigkeit dargestellt werden. Für die Ermittlung des Zusammenhangs wurden nur die Proben im Datenkollektiv belassen, für die alle Meßwerte vorlagen. Für den niedrigen Leitfähigkeits- und TDI-Bereich wurden drei Flusswasserproben in das Datenkollektiv aufgenommen. Sie charakterisieren das Wasser der Freiberger Mulde im Quellgebiet (BEUGE U. A. 1999), und sollen als lokaler Hintergrundwert verwendet werden.

Es zeigte sich, daß ein Gesamtzusammenhang, wie er in Abbildung 5 gezeigt wird, nur bedingt anzuwenden ist, da die ermittelten TDI–Leitfähigkeits–Verhältnisse eine linkssteile und angedeutet bimodale Häufigkeitsverteilung (Abb. 6) zeigen. Das Einzugsgebiet und die Elementquellen sind jedoch sehr ähnlich und die bimodale Verteilung ist auf Extremverhältnisse vor allem am Mundloch des „Königlich Verträglichke Gesellschaft Stolln“ und des „Rothschönberger Stolln“ zurückzuführen. Somit kann der ermittelte Zusammenhang als statistisch gesichert angenommen werden.

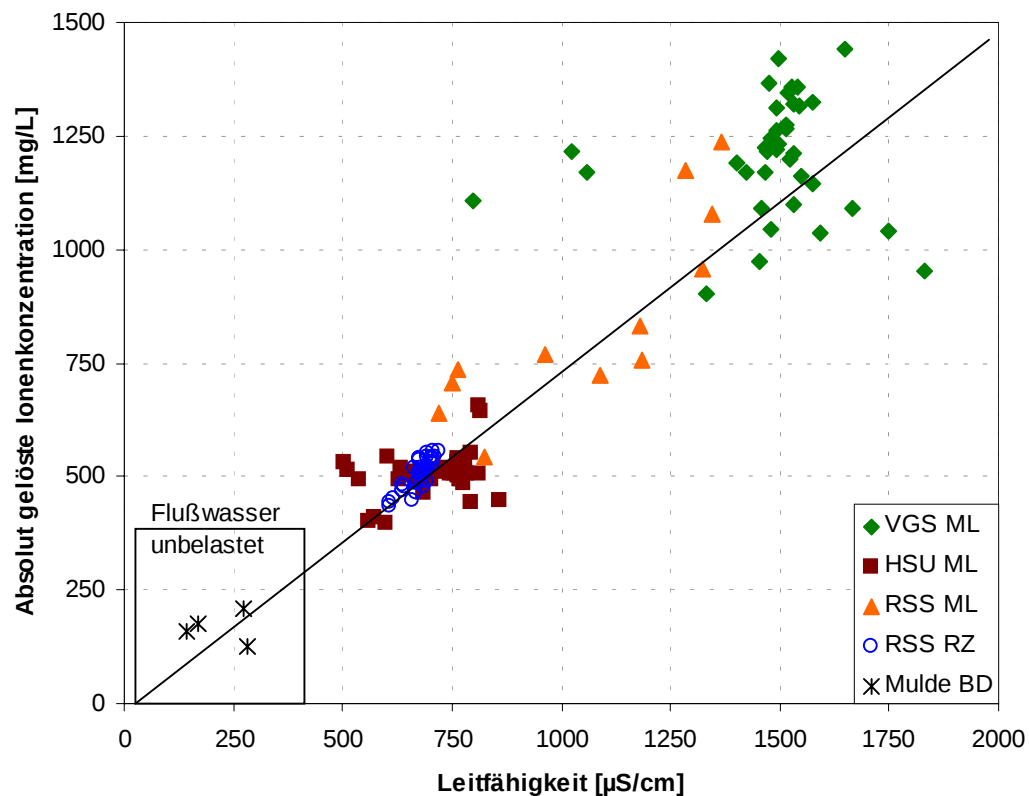


Abbildung 5: Zusammenhang zwischen absolut gelöster Ionenkonzentration und der Leitfähigkeit der Stollenwässer sowie von Flußwasser der Freiburger Mulde (BEUGE U. A. 1999)

Nicht berücksichtigt wurde von MCNEIL & COX (2000) der mögliche Einfluß von gelösten Spurenelementen wie Aluminium, Eisen, Mangan oder Zink, die in den Grubenwässern auf Grund ihrer Konzentrationen im mg/L-Bereich jedoch wesentlich zur Leitfähigkeit beitragen können. Um die Unterschiede zu ermitteln, wurde ein weiterer Faktor aus $\text{TDI} + \text{Al} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Zn}$ (gelöste Konzentration) ermittelt. Auch hierbei wurden wiederum alle unvollständigen Datensätze ausgeschlossen. Die Ergebnisse der statistischen Analyse sowie der Regressionsrechnung zwischen TDI und Leitfähigkeit zeigt Tabelle 5.

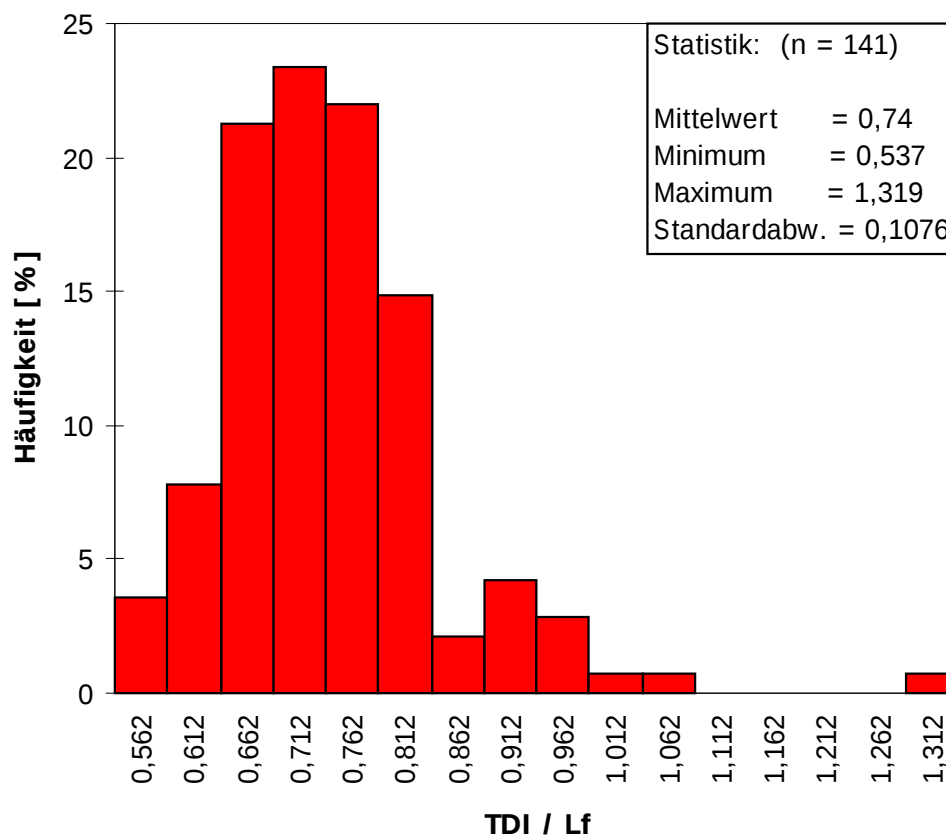


Abbildung 6: Histogramm für die ermittelten TDI–Leitfähigkeits–Verhältnisse in den Freiburger Stollenwässern, sowie die zugehörigen statistischen Angaben

Tabelle 5: Ergebnisse der statistischen Analyse und der Regressionsrechnung für das TDI– bzw. TDI+Spurenelemente–Leitfähigkeits–Verhältnis in den Freiburger Stollenwässern

Parameter	TDI / Leitf.	TDI + Spurenelemente / Leitf.
Anzahl	141	130
Minimum	0,537	0,558
Maximum	1,320	1,163
Mittelwert	0,740	0,761
Median	0,728	0,744
Standardabweichung	0,107	0,099
Regressionsformel	$y = 0,75 * x$	$y = 0,79 * x$
R ²	0,897	0,926

Die Regressionsgerade verläuft für den erweiterten TDI etwas steiler mit besserer Anpassung an das Datenkollektiv. Das in der Literatur (ebenda) angegebene Verhältnis von 0,59 bis 0,72 wird von beiden Quotienten deutlich überschritten, vermutlich weil in den Grubenwässern das Sulfat die Dimension der Leitfähigkeit bestimmt und nicht Chlorid bzw. Hydrogenkarbonat wie in den untersuchten Wässern Australiens.

3.3.3 Ionar gelöste Verbindungen

Unter ionar gelösten Verbindungen sollen im Folgenden die Anionen HCO_3^- ; Cl^- ; NO_3^- ; SO_4^{2-} und die Kationen Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} verstanden werden. Tabellen 6 und 7 zeigen die gemessenen Werte als Übersicht von Median-, Minimal- und Maximalwerten.

Tabelle 6: Medianwerte sowie Minima und Maxima der gemessenen Konzentrationen an gelösten Anionen der Freiburger Stollenwässer

Stollen	Cl^-		SO_4^{2+}		NO_3^-		HCO_3^-	
	[mg/L]		[mg/L]		[mg/L]		[mg/L]	
	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max
VGS ML	88	61 127	768	552 1009	22	11 37	6	0 39
HSU ML	54	33 80	267	187 367	10	2 27	31	7 65
RSS ML	66	20 133	354	155 662	9	0,9 21	105	41 159
RSS RZ	33	29 39	233	185 252	10	6 28	99	57 119

Tabelle 7: Medianwerte sowie Minima und Maxima der gemessenen Konzentrationen an gelösten Kationen der Freiburger Stollenwässer

Stollen	Ca		Mg		Na		K	
	[mg/L]		[mg/L]		[mg/L]		[mg/L]	
	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max
VGS ML	144	80 162	62	54 106	49	33 61	7	5 11
HSU ML	80	58 113	28	22 39	24	17 30	5	4 9
RSS ML	116	31 209	30	11 43	54	17 106	7	3 12
RSS RZ	82	64 88	26	21 30	20	18 21	4	4 5

Das Piperdiagramm in Abbildung 7 weist die untersuchen Wässer als sulfat- und calciumreich sowie relativ karbonat- und natriumarm aus. Alle Wässer lassen sich in den Bereich 70–100% $\text{SO}_4 + \text{Cl}$; 75–90% $\text{Ca} + \text{Mg}$; 0–30% HCO_3 und 10–25% $\text{Na} + \text{K}$

einordnen. Ausnahmen bilden zwei Analysen vom „Rothschönberger Stolln“ Mundloch von 1992, welche deutlich höhere Na- Konzentrationen aufweisen. Ursache ist wahrscheinlich der Zulauf des Flutungswassers aus dem Freiburger Revier, in welchem anormal hohe Na-Konzentrationen gemessen wurden, die nicht durch eine kongruente Lösung von NaCl erklärbar sind (BAACKE 2000).

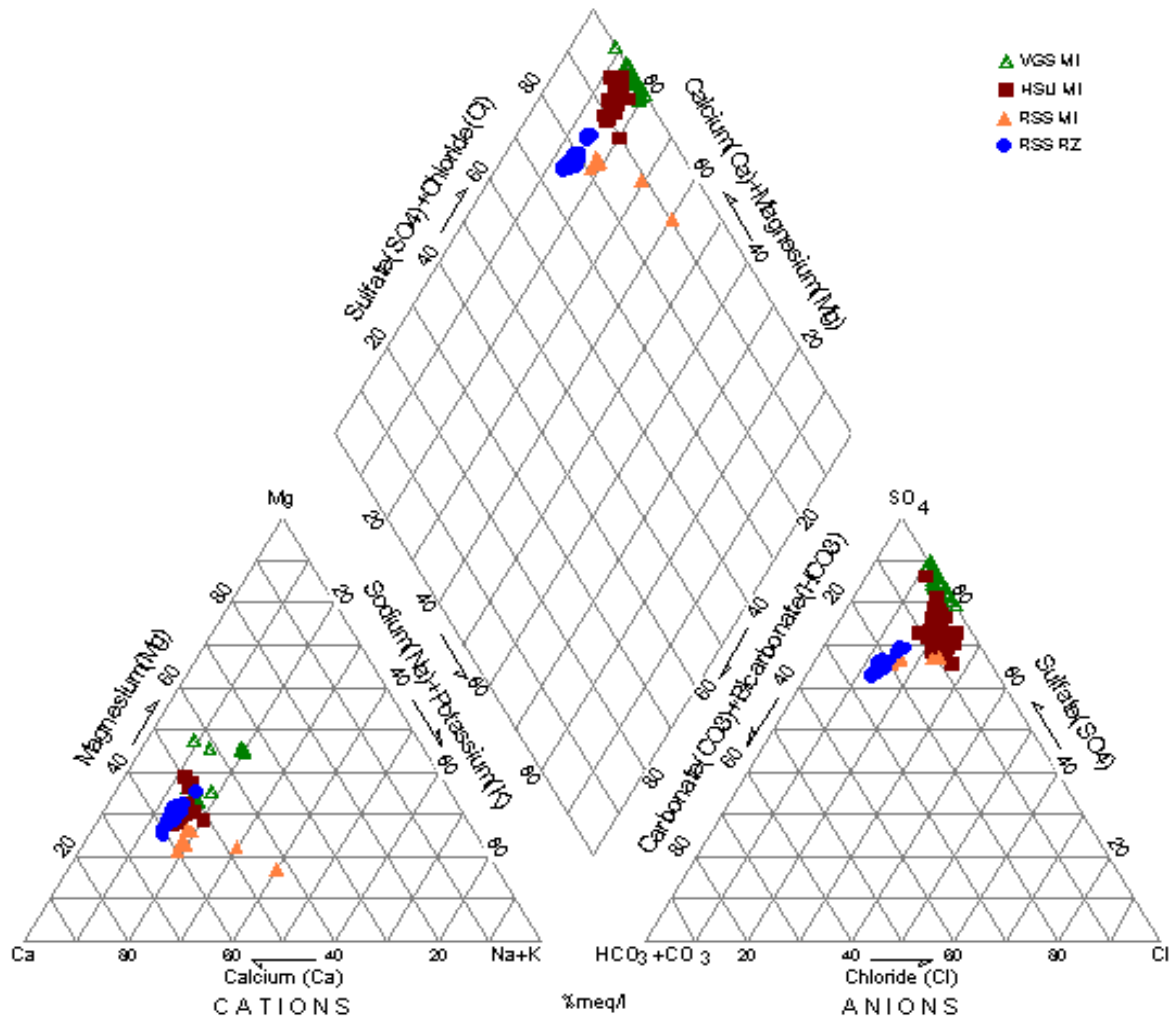


Abbildung 7: Piperdiagramm für alle vorliegenden Analysen der Freiburger Stollenwässer

Im Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“ wird z.T. kein Hydrogenkarbonat auf Grund des niedrigen pH-Wertes festgestellt. Auch das Wasser des „Hauptstolln Umbruch“ ist weniger gut gepuffert, als es die gemessenen pH-Werte (Tabelle 4) vermuten lassen.

Auffällig ist eine ca. 5:1 Korrelation von Sulfat zu Chlorid vor allem für das Stollenwasser aus Brand Erbsdorf (RSS RZ), welche in Abbildung 8 dargestellt ist. Am Mundloch hat sich dieses Verhältnis auf ca. 2:1 verschoben, d.h. die weiteren Zuläufe bringen höhere Chloridkonzentrationen. Die beiden anderen Stollen zeigen keine einheitliche Tendenz. Dieser Zusammenhang wurde für den „Rothschönberger Stolln“ bisher noch nicht beschrieben, und ist auch anderweitig nicht bekannt, da davon ausgegangen wird, daß Sulfat über die

Sulfidverwitterung in das Wasser eingetragen wird, Chlorid hingegen anthropogenen Ursprungs (Streusalz, kommunale Abwässer) ist.

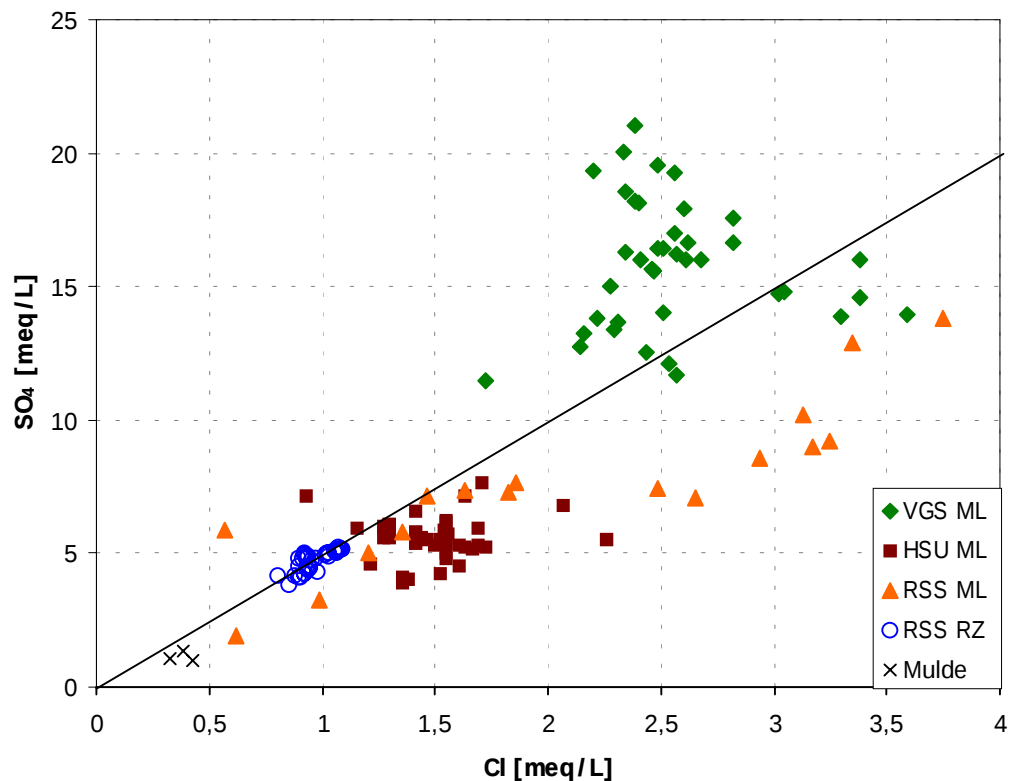


Abbildung 8: SO_4 -Cl-Diagramm der Freiburger Stollenwässer, die Linie markiert ein Verhältnis von 5:1

Eine Erklärung ist nicht eindeutig möglich, doch wird ein verstärkter Austrag von Sulfat während der Schneeschmelze angenommen. Während dieser Zeit kann auch das versickernde Wasser höhere Chloridkonzentrationen durch den Einsatz von Streusalz aufweisen. Auffällig sind die hohe Chloridkonzentrationen im Wasser des „Königlich Verträgliches Gesellschaft Stolln“, welche keinen einheitlichen Zusammenhang mit der Sulfatkonzentration aufweisen. Die Herkunft des Chlorid ist hier unbekannt, vermutet wird jedoch ein Eintrag aus industriellen Absatzanlagen oder den überlagernden Halden.

Die bereits erwähnte Herkunft des Chlorids aus Streusalz sollte sich an einem 1:1 Verhältnis Na/Cl nachweisen lassen. Abbildung 9 zeigt hingegen deutlich, daß eine weitere Chloridquelle für den „Hauptstolln Umbruch“ und den „Rothschönberger Stolln“ existieren muß. Denkbar wäre aber auch eine Fixierung von Natrium im Na-Jarosit. Am Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ ist ein deutliches Übergewicht an Natrium festzustellen, welches sich zeitlich zwischen 1983 und 1995 einordnen läßt. Wahrscheinlichste Ursache dafür ist, wie bereits erwähnt, das Wasser aus dem Freiburger Flutungsraum. Hier wird ein Eintrag aus dem Teilrevier Muldenhütten vermutet (BAACKE 2000). Sowohl im Flutungswasser als auch im Wasser am Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ werden zur Zeit Na/Cl Verhältnisse nahe eins gemessen. Es muß davon ausgegangen werden, daß die zusätzliche Natriumquelle nicht mehr aktiv ist.

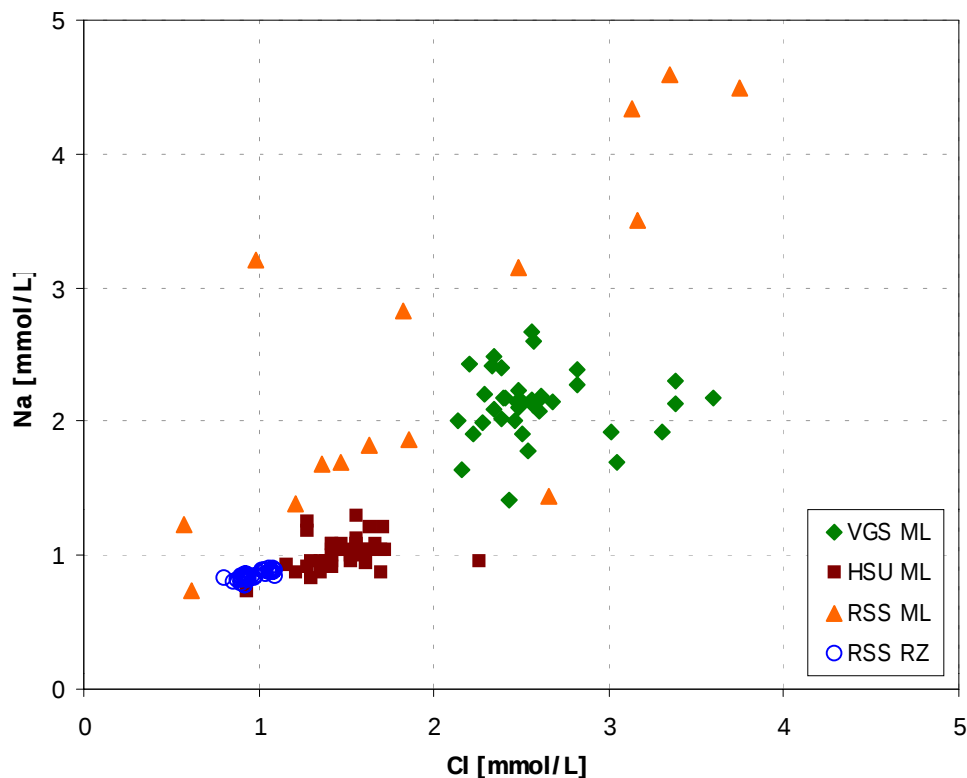


Abbildung 9: Na–Cl–Diagramm der Freiburger Stollenwässer

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für den Vergleich der Alkali- mit den Erdalkali-Elementen in den Stollenwässern. Wie Abbildung 10 zeigt, beträgt das Verhältnis $\text{Na} + \text{K} / \text{Ca} + \text{Mg}$ etwa 5:1. Ausreißer bilden wieder die früheren Werte für das Mundloch des „Rothschönberger Stolln“, die höhere $\text{Na} + \text{K}$ -Werte aufweisen. Auch hier wurde wiederum das Muldewasser mit dargestellt, in dem ein ca. 2:1 Verhältnis festgestellt wird.

Die Erdalkalien werden im Wasser während der Passage des Grubengebäudes angereichert, wo sie durch Lösung von Gangarten (Kalcit, Rhodochrosit, Dolomit, Fluorit) freigesetzt werden. Für die Alkalien sind hingegen Fixierungsprozesse durch die Bildung von K- bzw. Na-Jarosit sowie die Einlagerung in Tonminerale möglich, welche sich aus den verwitternden Feldspäten bildend. Eine Fixierungsmöglichkeit für Calcium ist die nachgewiesene Gipsbildung (BAACKE 2000). Die bereits erwähnte Abnahme der Natriumkonzentration im Wasser am Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ zeigt sich auch in dieser Darstellung.

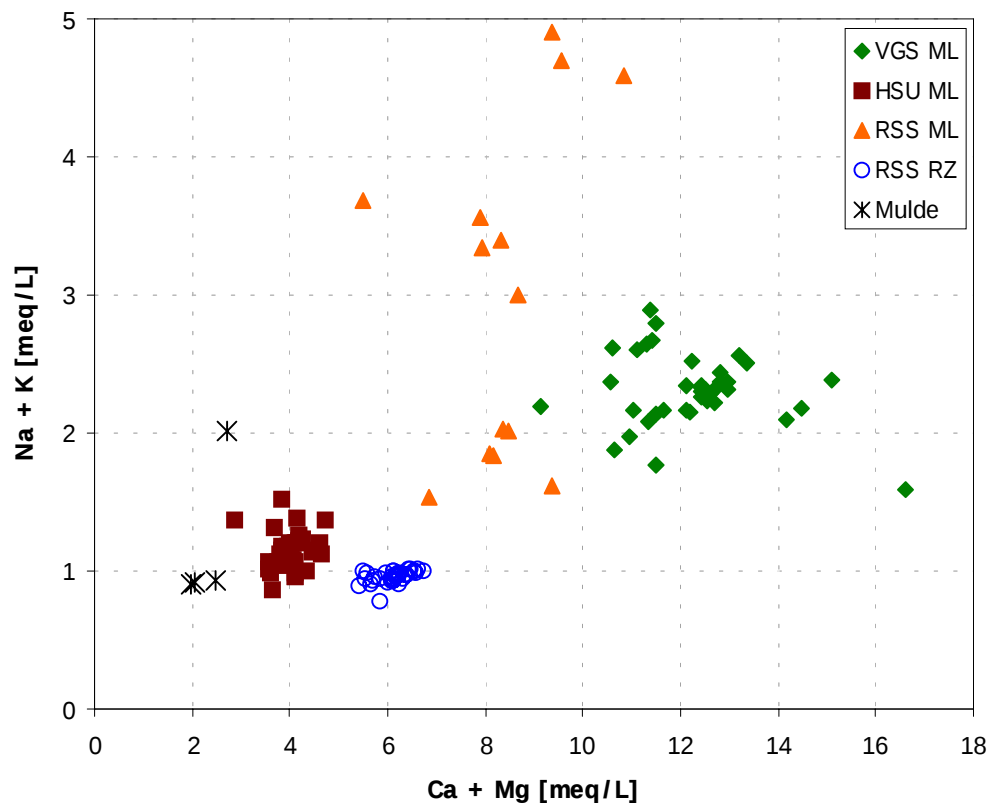


Abbildung 10:Verhältnis Alkali- zu Erdalkali-Elemente in den Freiburger Stollenwässern

Je nach Herkunft der Wässer unterscheiden sich also die Stollenwässer vor allem in der Sulfatkonzentration. Der direkte Zusammenhang der Mineralisation der Stollenwässer mit ihrer Genese wird auch anhand der Natrium-; Chlorid- und Calciumkonzentration deutlich.

3.3.4 Schwermetalle, Aluminium und Arsen

Die von den Stollenwässern ausgehende Umweltbelastung beruht überwiegend auf ihrer Schwermetall- und Arsenkonzentration. Für das Erzgebirge typische Prioritätskontaminanten (BAACKE 2000) wie Cd, Ni, Pb, Mn sowie untergeordnet auch As, Cu, Zn, Al, Fe werden durch die Stollenwässer in die Vorflut, speziell in die Mulde und die Triebisch eingetragen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Medianwerte, sowie Minima und Maxima der gemessenen gelösten Konzentration an Schwermetallen, Aluminium und Arsen der Freiburger Stollenwässer

Stollen	Al		Fe		Mn		Zn	
	[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]	
	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max
VGS ML	16.100	6.800 25.900	419	140 4.080	15.400	12.100 19.400	42.600	28.700 62.100
HSU ML	60	5 1.250	50	5 2.930	4.910	617 7.600	6.755	1.938 13.200
RSS ML	46	5 156	112	9 14.200	2.125	800 7.600	5.015	600 10.100
RSS RZ	21	5 88	70	21 180	817	400 1.040	4.034	2.240 5.940

Stollen	As		Cd		Cu		Ni		Pb	
	[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]		[µg/L]	
	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max	Median	Min Max
VGS ML	4	1 30	427	264 626	687	476 1.030	120	99 231	19	6 386
HSU ML	4	1 14	41	15 100	28	6 140	44	13 61	2	1 97
RSS ML	2	1 13	35	4 800	26	7 98	62	39 82	15	2 77
RSS RZ	3	1 4	23	14 30	11	4 49	16	11 28	2	1 10

Durch die Ermittlung der Medianwerte aus allen vorliegenden Analysen, welche zum Teil unvollständig sind, ergeben sich z.T. höhere gelöste Median- als Gesamt-Mediankonzentrationen. Vor allem bei den älteren Analysen fehlen die Daten für die Gesamtkonzentrationen, was sich in den höheren gelösten Maximalkonzentrationen für Zn, Mn, Fe, Cd im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 9 zeigt.

Tabelle 9: Medianwerte, sowie Minima und Maxima der gemessenen Gesamt-Konzentration an Schwermetallen, Aluminium und Arsen der Freiburger Stollenwässer

Stollen	Al [µg/L]		Fe [µg/L]		Mn [µg/L]		Zn [µg/L]	
VGS ML	18.900	14.000	2460	330	14.990	12.100	46.900	25.500
		22.400		4.080		16.700		57.000
HSU ML	1.040	138	2570	5	5.220	700	6.350	2.850
		2.600		4.400		7.600		13.200
RSS ML	240	190	790	610	2.180	1.846	4.990	4.430
		750		8.460		2.420		5.170
RSS RZ	80	25	600	449	850	560	4.130	3.380
		300		2.029		1.106		5.960

Stollen	As [µg/L]		Cd [µg/L]		Cu [µg/L]		Ni [µg/L]		Pb [µg/L]	
VGS ML	50	10	450	260	710	480	115	110	67	32
		94		630		970		120		400
HSU ML	26	1	39	17	77	17	48	15	26	2
		61		110		160		79		97
RSS ML	13	6	31	24	37	18	45	43	36	22
		100		37		130		45		93
RSS RZ	10	5	23	19	17	10	16	9	17	9
		30		54		70		27		42

Je nach Stollen erfolgt der Eintrag in die Vorflut vorrangig partikulär gebunden oder überwiegend echt gelöst. Fixierungsprozesse, wie sie BAACKE (2000) beschreibt, verringern vor allem die Konzentration an As, Fe, Pb sowie untergeordnet an Al und Cu, jedoch kaum die Konzentration an Cd, Mn und Zn. Letztere werden auf Grund ihrer hohen Mobilität und geringen Reaktionsfreudigkeit bei den geochemischen Milieubedingungen in den Stollenwässer überwiegend als zweiwertige Ionen transportiert. Sie stellen die Hauptbelastung der Vorflut dar.

Problematisch, weil optisch gut auszumachen und somit als „Belastung“ zu erkennen, sind die Ablagerungen von Eisen- und Aluminiumoxidhydraten in den Stollen und Flußbetten. Die bei den aktuellen Milieubedingungen stabilen Oxidhydrate adsorbieren jedoch bis zu 90 % des bei der Sulfidoxidation freigesetzten Arsens (nach BAACKE 2000) sowie Blei und Kupfer. Mit der mechanischen Immobilisierung der aus dem Stollenwasser ausgefallenen Oxidhydratflocken an der Stollensohle, erfolgt auch die Fixierung der adsorbierten Elemente. Dieser Reinigungsmechanismus verringert die Belastung der Vorflut wesentlich, vor allem, da die Stollen auf Grund ihres geringen Gefälles und ihrer Länge gute Sedimentationsmöglichkeiten bieten.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige für die Stollenwässer charakteristische Beziehungen zwischen den Elementen auf. In Folge der fast vollständigen Adsorption des Arsens an die Eisenoxidhydrate findet sich eine gute Korrelation (Abb. 11) zwischen den Gesamtkonzentrationen der beiden Elemente. Gleiches gilt für die Elemente Aluminium und Kupfer (Abb. 12). Ursache dafür dürfte die Adsorption des Kupfers an Aluminiumhydroxide sein (BRADY 1994).

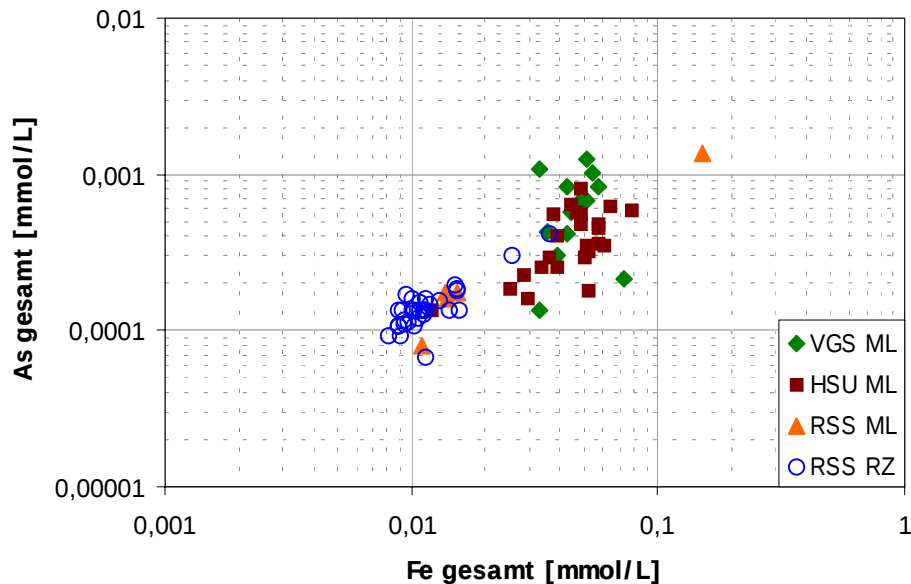


Abbildung 11: Fe–As–Diagramm in den Freiburger Stollenwässern.

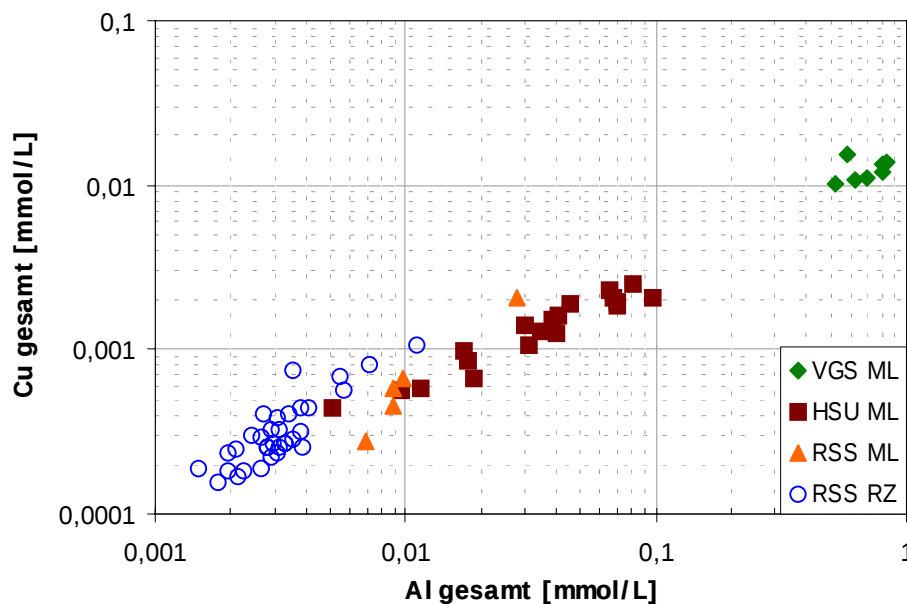


Abbildung 12: Al–Cu–Diagramm in den Freiburger Stollenwässern

Eine andere Ursache liegt der Korrelation zwischen Zink und Cadmium (Abb. 13) zugrunde. Beide Elemente werden bei der Sulfidoxidation aus dem Sphalerit (ZnS) freigesetzt,

in welchem Cadmium im Verhältnis $\text{Zn}/\text{Cd}=100:1$ im Gitter eingebaut vorkommt. Bei BAACKE (2000) findet sich ein Hinweis auf eine überproportionale Fixierung des Cadmiums in Zn reichen Sintern, welche ebenda als Ursache für die Zn/Cd Verhältnisse von ca. 170:1 in den meisten Grubenwässern des Freiburger Reviere angesehen wird.

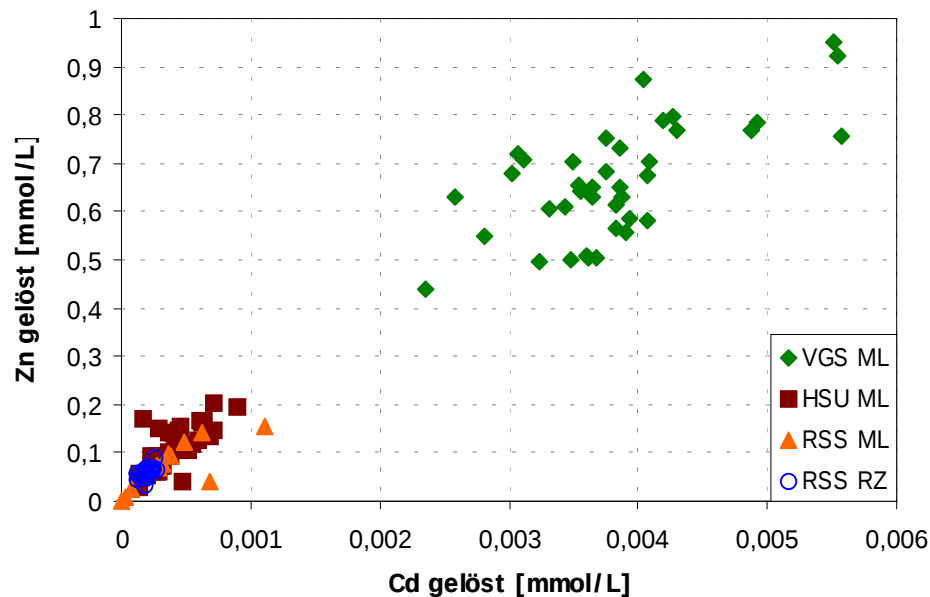


Abbildung 13: Zn–Cd–Diagramm der Freiburger Stollenwässer

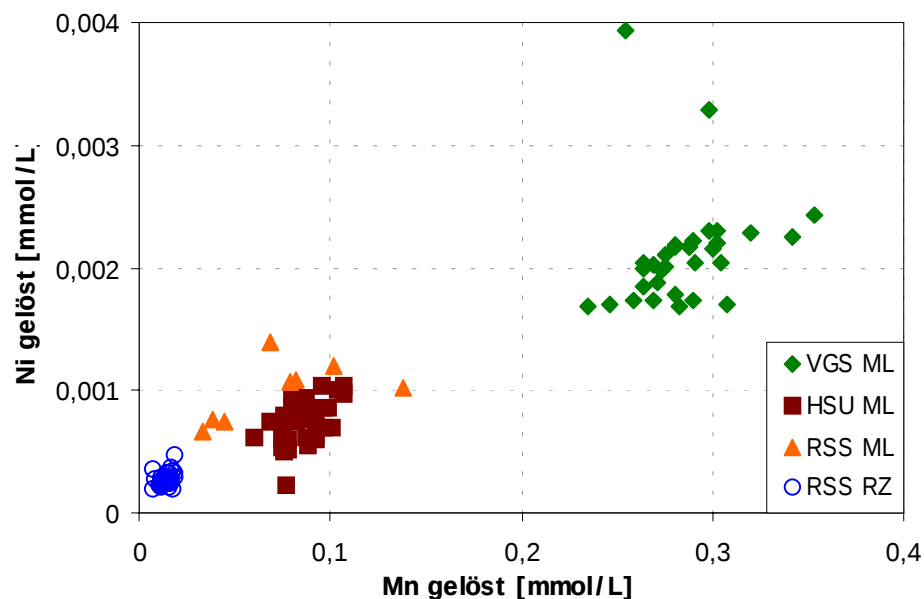


Abbildung 14: Mn–Ni–Diagramm der Freiburger Stollenwässer

Weitere Verschiebungen dieses relativ konstanten Verhältnisses werden vor allem durch eine Fixierung des Zinks hervorgerufen. Nach SWEDLUND & WEBSTER (2001) wird Zink in Anwesenheit von Sulfat als ternärer Sulfatkomplex an die sich bildenden Eisenoxid(sulfat)hydrate adsorbiert. Die Intensität der Adsorption ist abhängig vom Fe/Zn

Verhältnis. Ab pH 6,5 werden in Abhängigkeit von der Sulfat und Eisenkonzentration ca. 40 – 90 % des Zn an die Eisenhydroxide gebunden. Im Realfall ist sicherlich eine Konkurrenz mit Arsenat und anderen Schwermetallen zu berücksichtigen. Für Cadmium scheint eine Adsorption als Sulfatkomplex jedoch nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Unklar ist die Ursache für die Korrelation zwischen Nickel und Mangan (Abb. 14), da Ni sowohl geogen als auch anthropogen in die Stollenwässer eingetragen werden kann, Mangan hingegen überwiegend aus den Gangarten bzw. den Erzen gelöst wird. In BAACKE (1995) findet sich eine detaillierte Übersicht zu den Spurenelementen in den Erzen des Freiburger Grubenreviers. Danach setzen vor allem Pyrit (FeS_2), Arsenopyrit (FeAsS), Markasit (FeS) und Sphalerit (ZnS) sowohl Ni als auch Mn als Spurenelemente frei. Der lange vermutete Nickeleintrag aus anthropogenen Quellen (Hüttenbetrieb, Galvanikindustrie) scheint demnach nicht im angenommenen Maße stattzufinden und das transportierte Nickel muß als geogen angesehen werden.

Tabelle 10: Mittlerer Frachten der Freiburger Stollen in [g/min] (Abfluß in [m^3/min])

Frachten An- und Kationen									
Stollen	Abfluß	Cl	SO_4	NO_3	HCO_3	Ca	K	Mg	Na
VGS ML	1,3	250	2200	63	18	410	19	178	140
HSU ML	2	120	590	24	70	180	11	65	51
RSS ML	34	2180	11700	300	3500	3800	250	970	1780
RSS RZ	17,5	750	4900	260	2100	1700	99	560	430

Frachten Schwermetalle, Al und As gesamt									
Stollen	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
VGS ML	54	0,1	0,2	1,3	7,0	2,0	43	0,3	130
HSU ML	2,3	0,1	0,1	0,1	7,4	0,2	11	0,1	14
RSS ML	7,9	0,4	1,2	1,0	2,3	1,2	72	1,5	170
RSS RZ	1,7	0,2	0,4	0,5	1,7	0,4	19	0,3	90

Für die Abschätzung des Umwelteinflusses der Stollenwässer müssen die transportierten Elementfrachten betrachtet werden. Tabelle 10 zeigt die aus den Medianwerten für die Konzentration und dem Medianwert des Abflusses ermittelten Frachten für die vier Probenahmestellen. Aufgrund der hohen Abflußmengen entläßt der „Rothschönberger Stolln“ am Mundloch die höchsten Frachten aller Elemente, mit Ausnahme des Aluminiums, in die Vorflut. Eine Berechnung von MARTIN U. A. (1994) ergab, daß etwa 37 % der Gesamt-Zinkfracht in der Elbe aus dem Freiburger Revier stammen. Eine Frachtverringerng im Stollenwasser würde so zu einer deutlichen Entlastung der Elbe führen.

4 Einleitung von Oberflächenwasser

Drei Projekte zur Nutzung des Wasserableitpotentials der Freiburger Stollen sehen eine Direkteinleitung von Oberflächenwasser in den Stollen bzw. in das umliegende Grubengebäude vor. In den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ soll Kühlwasser einer Halbleiterfabrik eingeleitet werden. Das Wasser stammt aus dem Kunstgrabensystem und die Nutzung des Stollens als Abflußweg entspräche dem historisch „üblichen“ Weg der Wassernutzung. Dieses Projekt ist inzwischen verwirklicht und die bisher über die Wasserqualität des Stollens seit der Einleitung gewonnenen Daten können zur Verifizierung der Prognose herangezogen werden.

In einem zweiten Projekt ist die Einleitung des gesammelten Regenwassers vom Dach des Städtischen Krankenhauses in den „Hauptstolln Umbruch“ geplant. Gleichzeitig wird der Stollen als Wetterweg für die Klimaanlage des Krankenhauses genutzt. Dazu wird ein Schacht auf den Stollen abgeteuft, in welchen der Luftstrom aufsteigt und das gesammelte Regenwasser in den Stollen geleitet werden könnte.

Das dritte Projekt beinhaltet die Ableitung von Regenwasser aus der Rigole einer Deponie in den untertägigen Grubenbereich für den Fall eines Starkregenereignisses, welches die Kapazität der vorhandenen Wasserfassungsanlagen übersteigt. Hierbei erfolgte keine Direkteinleitung in den „Rothschönberger Stolln“, sondern das Wasser wird in das Grubengebäude verstürzt und gelangt dort auf nur rißlich nachzuvollziehenden Wegen in den Stollen.

Die Auswirkungen der jeweiligen Einleitungsart hängen demnach von der bereits vorhandenen Stollenwasserqualität, der Qualität des einzuleitenden Wassers und dem Einleiteweg ab.

4.1 Mögliche Konsequenzen

Bei einer Einleitung von neutralem bzw. schwach saurem Wasser in ein bestehendes Fließsystem kommt es zur Vermischung beider Wässer in einem Verhältnis, daß von der jeweiligen Abflußmenge bestimmt wird. In Abhängigkeit des jeweiligen geochemischen Milieus der beiden Kompartimente sind die folgenden Prozesse denkbar.

(1) Milieuverändernde Prozesse:

- pH-Wertveränderungen (Versauerung oder Neutralisation)
- Initiierung von Oxidations- oder Reduktionsprozessen
- Temperaturerhöhung oder -verringerung
- Änderung der Ionenstärke durch Verdünnung oder Konzentrationserhöhung

(2) Folgeprozesse

- Änderung der Speziation einzelner Elemente
- Überführung von partikulär gebundenen und/oder adsorbierten Elementen in die gelöste Phase
- Fällung von Wasserinhaltsstoffen durch Überschreiten der Sättigungsgrenzen
- Trübung oder Färbung des Wasser durch Fällungsprodukte
- Sedimentation von Fällungsprodukten, damit verbunden Fließquerschnittsverringering, und/oder Pegelanstieg

Die Folgeprozesse gehen ursächlich auf die milieuverändernden Prozesse zurück. So kann z.B. durch die Anhebung des pH-Wertes sich die Speziation bzw. der Sättigungsindex von Elementen ändern und infolge dessen Fällungsprozesse initiiert werden. Bei ungenügender Sedimentation können die Fällungsprodukte eine optische Trübung oder Färbung des Wassers hervorrufen. Gleichzeitig besteht bei einem Austrag der Fällungsprodukte bis in die Vorflut die Gefahr der Kontamination der Sedimente der Vorflut. Bei der Mischung des Wassers der Vorflut mit den veränderten Stollenwasser laufen ebenfalls milieuverändernde Prozesse ab.

Bei starker Sedimentation von Fällungsprodukten im Stollen können gleichzeitig auch die vorhandenen Fließquerschnitte verringert werden, bzw. erfolgt der weitere Abfluß auf einem höheren Niveau. Damit wächst die Gefahr der Sedimentverfrachtung bei möglichen Starkabflüssen, welche zu einer Stoßbelastung der Vorflut führen kann.

Wenn die eingeleiteten Wässer vor der Mischung mit dem Stollenwasser durch mehr oder weniger trockene Grubenbaue fließen, sind folgende Prozesse denkbar:

(3) Lösung von Sekundärmineralen (Sulfidoxidationsprodukte)

(4) Ausspülen von meist stark sauren Standwässern

(5) Desorption von Elementen aus hydroxidischen Materialien

(6) Mechanische Mobilisierung von bereits abgelagerten Schlämmen

Die Punkte (3) und (4) stellen die Hauptgefahr für die Veränderung der Wasserqualität dar und müssen bei den Prognosen vorrangig berücksichtigt werden. Die mechanische Mobilisierung oder besser Resuspension von bereits abgelagerten Schlämmen ist auch nach der Einleitung des Wassers in den Stollen selbst noch einmal zu betrachten, ebenso die Desorption von Elementen aus den hydroxidischen Schlämmen, die bereits im Stollen abgelagert sind.

Alle bisher aufgeführten Prozesse müssen betrachtet werden, um die folgenden Fragestellungen (siehe auch Kap. 2) zu beantworten:

- Wie verändern sich die gelösten und partikulären Elementkonzentrationen bzw. frachten im Stollenwasser durch die Einleitung?
- Finden Mobilisations- und/oder Resuspensionsprozesse des Stollensedimentes statt und wie verändert sich dadurch die Wasserqualität im Stollen?
- Wie lange bleibt der veränderte Zustand erhalten?
- Wie verändert sich die Wasserqualität der Vorflut?

Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Prozesse sowie die Lösungsansätze theoretisch vorgestellt. Im Anschluß wird die Beeinflussung durch die Nutzung anhand der praktischen Beispiele und auf Grundlage der vorgestellten Lösungsansätze prognostiziert. Dabei werden die an die milieuverändernden Prozesse gekoppelten Veränderungen der Wasserqualität im Zusammenhang betrachtet.

4.2 Theoretische Vorbetrachtungen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der in 4.1 angeführten milieuverändernden Prozesse bzw. der sie steuernden Parameter vorgestellt. Neben pH-Wert und Eh-Wert spielen Adsorption und Strömungsmechanik eine entscheidende Rolle für die Prognose von Wasserqualitätsveränderungen. Deshalb werden in den Vorbetrachtungen vorrangig diese Parameter betrachtet.

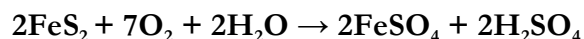
4.2.1 pH-Wert

Generell kann die Zusammensetzung natürlicher Gewässer auf die Wechselwirkung von Säuren und Basen zurückgeführt werden (SIGG & STUMM 1996). Bergbauwässer, wie sie in den Stollen vorliegen, können mit geringen Einschränkungen auch als natürliche Wässer (die Stollen als Gewässer) angesehen werden, da die Prozesse (Sulfidoxidation, Migrationsgeschwindigkeit), welche zu Qualitätsveränderungen führen, durch die Einflußnahme des Menschen nur beschleunigt bzw. initiiert wurden. Einschränkungen ergeben sich lediglich durch das Fehlen von Biota, sieht man von den wenigen nachgewiesenen Mikroorganismen (BAACKE 2000, 37) ab. Nach KUHNERT (frdl. mdl. Mitteilung) werden Stollen juristisch als Grundwässer definiert.

Der pH-Wert kann direkt in der Lösung unter Verwendung von verschiedenen Elektroden gemessen werden und ist definiert als:

$$\text{pH} = -\log \{H^+\}$$

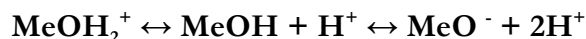
Im Folgenden wird der mit einer Ag/AgCl- Elektrode gemessene pH-Wert als gegeben angenommen, obwohl es auf Grund der unterschiedlichen Ionenstärken der Referenzlösungen und der untersuchten Wässer zu Verfälschungen kommen kann (SCHMITZ 1994). Regulationsprozeß für den pH-Wert ist vor allem das natürliche Puffersystem auf Basis des Karbonats. Dabei wird der pH-Wert in Abwesenheit starker Säuren wie H_2SO_4 oder HCl durch die Spezies HCO_3^- , CO_3^{2-} und CO_2 im Bereich zwischen 6 und 9 relativ konstant gehalten. Ein schwächeres Puffersystem ist das Silikatsystem, das auf den Spezies $SiO_2(OH)^{3-}$ und $SiO_2(OH)_2^{2-}$ und SiO_2 beruht. Durch die Bildung von Schwefelsäure während der Sulfidoxidation, z.B. durch die Pyritoxidation nach der Formel:



wird stark in das pH-Gleichgewicht der Wässer eingegriffen. Dabei werden im Extremfall negative pH-Werte erreicht (HAUBRICH 2000).

Durch die Abhängigkeit der Löslichkeit vieler Minerale vom pH-Wert, ist dieser Steuergröße für Lösungs- und Fällungsprozesse. Diese bestimmen die Konzentration an gelösten Elementen und Ionen im Wasser. Gleichzeitig steuert der pH-Wert die Speziation der Elemente und hat Einfluß auf die Komplexbildung sowie auf Oberflächenreaktionen, wie die Adsorption.

Die Besetzung der Oxid-Oberflächen mit Hydroxidionen bewirkt eine schwach saure Reaktion der Oxide. Ihre Oberflächenladung ergibt sich pH-wertabhängig durch den Protonenaustausch an der Oberfläche nach der folgenden Formel:



Ist die Oberflächenladung ausgeglichen, wird der entsprechende pH-Wert isoelektrischer Punkt (pH_{zpc} $\text{zpc} = \text{zero point of charge}$) genannt. Wendet man das Modell der Oberflächen-Komplexbindung auf die hydratisierten Oxide an, so sind die funktionellen Gruppen =MeOH als amphotere Komplexbildner zu betrachten. Die pH-Wert-Abhängigkeit der Adsorption ergibt sich dann aus der pH-Wert-Abhängigkeit der Aktivität der Liganden. Da die chemische Wechselwirkungsenergie größer als die Coulombsche Energie der Abstoßung ist, können auch höhergeladene Ionen adsorbiert werden. Eine Stabilisierung des Ligandenfeldes wird durch die Neuordnung der Hydratationshülle bei der Adsorption erreicht, was günstige Auswirkung auf die energetische Stabilität des Komplexes hat (STUMM U. A. 1976).

Zu unterscheiden ist eine Adsorption als sogenannter innersphärischer bzw. als außersphärischer Oberflächenkomplex. Eine innersphärische Bindung ist auf Grund der chemischen Bindung stabiler als die außersphärische, welche auf den Coulombschen Anziehungskräften beruht. Durch die Bildung von Hydrat- oder Sulfatkomplexen ist auch eine Bindung von Kationen an positiv geladenen Oberflächen möglich. Eine andere diskutierte Variante ist die Bildung von ternären Metall-Sulfat-Eisenhydroxidkomplexen, wie sie in SWEDLUND & WEBSTER (2001) für Zink und Kupfer bei der Adsorption in sehr sulfatreichen Wässern beschrieben wird.

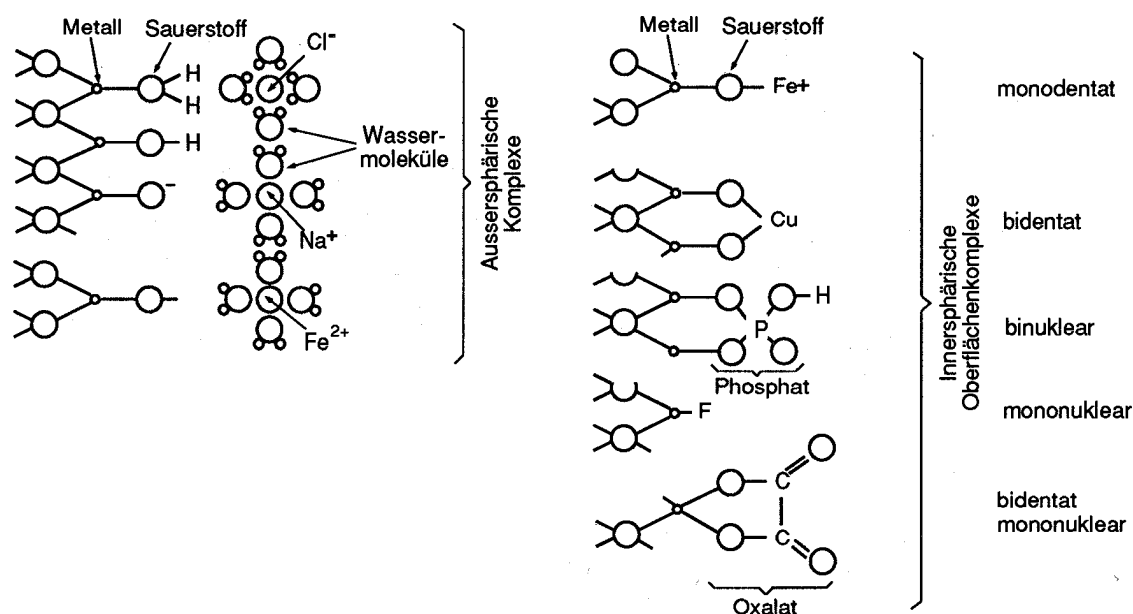


Abbildung 15: Schematische Darstellung der möglichen Oberflächenkomplexe von Kationen und Anionen an Hydroxidoberflächen (Aus SIGG & STUMM 1996, 375)

Eisenoxidhydrate bilden sich in den Grubenwässern durch die rasche Oxidation des bei der Sulfidverwitterung freigesetzten Fe(II) zum Fe(III), welches stabile Oxihydratkomplexe bildet.

Typische Phasen sind Ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), Schwertmannit ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12-9}(\text{SO}_4)_{2-3,5} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $n \sim 10$) sowie amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (nach WALTER 2000). Zu berücksichtigen ist, daß sich Schwertmannit vorrangig bei pH-Werten $< 4,5$ und hohen Sulfatkonzentrationen (1000 – 3000 mg/L, BIGHAM ET AL. 1994) bildet. Die genannten Eisenphasen weisen im allgemeinen pH_{zpc} -Werte zwischen 7 und 10 auf (ALLOWAY 1995) auf. Für die pH-Werte in den Stollenwässern ergibt sich somit eine überwiegend positiv geladene Oberfläche der Eisenoxidhydrate, was eine gute Anionenadsorption ermöglicht.

Die thermodynamisch begünstigte Form des Mn(IV) im Wasser ist nach HEM (1981) das $\beta\text{-MnOOH}$ (Feitknechtit) bzw. nach LIND ET AL. (1987) das $\gamma\text{-MnOOH}$ (Manganit). Diese Spezies weist nach MCKENZIE (1981) einen niedrigen pH-Wert für eine neutrale Oberflächenladung auf, welcher mit $\text{pH}_{\text{zpc}}=2,3$ angegeben wird. Andere Manganphasen werden im pH_{zpc} -Wertebereich von 1,5 bis 4 angegeben (ALLOWAY 1995). Daraus resultiert eine negative Oberflächenladung des Manganhydroxides bei den vorherrschenden pH-Werten im Wasser des „Rothschönberger Stolln“, was die Adsorption von kationisch vorkommenden Elementen direkt als innersphärische Komplexe ermöglichen sollte.

Aluminiumhydroxide kommen pH-Wertabhängig als $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und als Aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) vor. Als Adsorbenten steht vor allem $\text{Al}(\text{OH})_3$ und amorphe Aluminiumhydroxosulfate als Vorstufe zum Basaluminit zur Verfügung (BAACKE 2000, 104). Die pH_{zpc} -Werte werden bei ALLOWAY (1995) mit 8 – 9,4 angegeben. Es ist bei gleichen pH-Werten also noch stärker positiv geladen als die Eisenoxidhydrate.

Eine Prognose über die Auswirkungen der Nutzung von Stollen muß also vor allem Aussagen zur pH-Wert-Entwicklung des Wassers treffen und daraus die entsprechenden Konsequenzen ableiten.

4.2.2 Oxidations- oder Reduktionsprozesse

Ähnlich dem pH-Wert als Intensitätsfaktor für ein Säure/Basen-Gleichgewicht ist der pe-Wert als Intensitätsfaktor eines Redoxgleichgewichtes definiert (SIGG & STUMM 1996):

$$pe = -\log \{ e^- \}$$

Dabei bedeutet ein niedriger pe-Wert eine hohe relative Elektronenaktivität und damit reduzierende Bedingungen bzw. ein hoher pe-Wert eine kleine relative Elektronenaktivität und oxidierende Bedingungen (SIGG & STUMM (1996)). Ein wäßriges System befindet sich im Gleichgewichtszustand zwischen reduktiven (elektronenkonsumierenden) und oxidativen (elektronendonierenden) Prozessen, wobei für den Gesamtzustand maßgeblich die Redoxprozesse der Elemente C, N, S, Mn und Fe verantwortlich sind. Tabelle 11 zeigt die wichtigsten Redoxprozesse im wäßrigen System. Puffersystem existieren für Redoxprozesse vor allem in Anwesenheit von festen Phasen.

Der pe-Wert in natürlichen Systemen wird über ein Potentiometer mit einer Referenz- und einer elektronensensitiven Elektrode gemessen. Kommt als Referenzelektrode eine Standard-Wasserstoffelektrode zum Einsatz, wird der Begriff Redoxpotential bzw. Eh-Wert verwendet. Gemessene Eh-Werte in [V] können mit der untenstehenden Formel in pe-Einheiten umgerechnet werden:

$$pe = \frac{F}{2,3 * R * T} * Eh = \frac{1}{0,059} * Eh$$

wobei R der Gaskonstanten ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), F einem Faraday ($96490 \text{ Coulomb mol}^{-1}$) und T der Systemtemperatur (in K) entspricht. Adäquat entspricht $2,3 RT/F$ einer pH-Einheit. Um den Gleichgewichtszustand eines Systems zu veranschaulichen, hat sich die Darstellung in pe (Eh)–pH-Diagrammen bewährt.

In Grubenwässern spielen die Redoxprozesse des Mangans, des Schwefels und des Eisens die dominierende Rolle. Bei der Entstehung der sauren Grubenwässer ist vor allem die Oxidation des Sulfidschwefels (S^{2-}) bis zum Sulfatschwefel (S^{6+}) von entscheidender Bedeutung. Katalysiert wird dieser Vorgang durch Mikroorganismen. Die für die Freiburger Grube relevanten Sulfidoxidationsprozesse sowie deren Katalyse sind in BAACKE (2000) zusammengefaßt.

Ein effektiver Mechanismus zur Begrenzung der Schadstofffreisetzung ist die Oxidation des gelösten Fe(II) zum Fe(III). Durch das geringe Löslichkeitsprodukt der sich bildenden Fe(III)–Hydroxide ($10^{-37} - 10^{-44}$) erfolgt eine Ausfällung dieser Phasen aus dem Wasser. Zur Kinetik der Eisenoxidation existieren viele Arbeiten für verschiedene Rahmenbedingungen (z.B. DAVISON & SEED 1983, MILLERO ET AL. 1986).

Eine gute Zusammenfassung zur Kinetik der Eisenoxidation und der Bildung von Eisenhydroxiden ist in SEIBT (2000) zu finden. Danach erfolgt die Hydrolyse des dreiwertigen Eisens quasi unmittelbar und sehr schnell nach der Oxidation des Fe(II). Das Endprodukt der Hydrolyse ist amorphes „gelöstes“ $Fe(OH)_3$, welches durch Koagulation („Kristallwachstum“)

zu sedimentierbaren Partikeln aggregiert. Abhängig ist die Geschwindigkeit der Koagulation von der primären Eisenkonzentration und der Konzentration an An- und Kationen, welche eine Koagulation inhibieren können.

Tabelle 11: Wichtige Redoxprozesse im wässrigen System (aus SIGG & STUMM 1996)

	Reaktion	log K	$pe_{\text{pH}=7}^o$ ^{a)}
(1)	$\frac{1}{4} \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+20.75	+13.75
(2)	$\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{10} \text{N}_{2(\text{g})} + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	+21.05	+12.65
(3a)	$\frac{1}{2} \text{MnO}_{2(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{MnCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$	+20.9	+8.9 ^{b)}
(3b)	$\frac{1}{2} \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2 \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} (10^{-6}) + \text{H}_2\text{O}$	+20.8	9.8 ^{c)}
(4)	$\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+14.15	+7.15
(5)	$\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	+14.90	+6.15
(6)	$\frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	+15.14	+ 5.82
(7)	$\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{CH}_{4(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+9.88	+ 2.88
(8)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{4} \text{CH}_{4(\text{g})} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+6.94	-0.06
(9a)	$\text{FeOOH}_{(\text{s})} + \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}^+ + e^- = \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+14.2	-0.8 ^{b)}
(9b)	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3 \text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{2+} (10^{-6}) + \text{H}_2\text{O}$	+16.0	+1.0 ^{d)}
(10)	$\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	+3.99	-3.01
(11)	$\frac{1}{6} \text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{6} \text{S}_{(\text{s})} + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	+6.03	-3.30
(12)	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{8} \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+5.25	-3.50
(13)	$\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+4.25	-3.75
(14)	$\frac{1}{2} \text{S}_{(\text{s})} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	+2.89	-4.11
(15)	$\frac{1}{8} \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{8} \text{CH}_{4(\text{g})} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+2.87	-4.13
(16)	$\frac{1}{6} \text{N}_{2(\text{g})} + \frac{4}{3} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{3} \text{NH}_4^+$	+4.68	-4.68
(17)	$\frac{1}{2} (\text{NADP}^+) + \frac{1}{2} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} (\text{NADPH})$	-2.0	-5.5
(18)	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})}$	0.0	-7.00
(19)	oxidiertes Ferredoxin + e^- = reduziertes Ferredoxin	-7.1	-7.1
(20)	$\frac{1}{4} \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{24} (\text{Glucose}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-0.20	-7.20
(21)	$\frac{1}{2} \text{HCOO}^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+2.82	-7.68
(22)	$\frac{1}{4} \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	-1.20	-8.20
(23)	$\frac{1}{2} \text{CO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2} \text{HCOO}^-$	-4.83	-8.33

^{a)} Die Werte von $pe_{\text{pH}=7}^o$ entsprechen der Elektronenaktivität, wenn die reduzierenden und oxidierenden Verbindungen mit Aktivität = 1 vorliegen bei pH = 7.0 (25 °C)

^{b)} Diese Zahlen gelten für die Bedingung, dass $\{\text{HCO}_3^-\} = 10^{-3} \text{ M}$

^{c)} $\{\text{Mn}^{2+}\} = 10^{-6} \text{ M}$

^{d)} $\{\text{Fe}^{2+}\} = 10^{-6} \text{ M}$

In Böden erfolgt die Bildung von Goethit bei langsamer Oxidation bzw. geringen Fe(III) Angebot (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, 43 ff). Bei rascher Oxidation und hoher Konzentration an Fe(III) erfolgt hingegen durch die schnelle Überschreitung des

Löslichkeitsproduktes, die Bildung von Ferrihydrit. Adsorbierte An- oder Kationen können eine Rekristallisation zu Goethit wirksam unterbinden. Ebenfalls bei langsamer Oxidation bzw. geringem Fe(III)-Angebot bildet sich Lepidokrokit, in Abwesenheit bzw. bei geringer Konzentration von Karbonat.

Die Oxidation des mobilen Mn(II) sowie die Bildung von Mn-Hydroxidphasen ist Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, z.B. von WILSON (1980), SUNG & MORGAN (1981), HEM (1981), und GRAMM-OSIPOV (1997). Ist Sulfat die dominierende Anionenspezies im Wasser, wird nach LIND ET AL. (1987) aus der Lösung bei Sauerstoffüberschuß Manganit (γ -MnOOH) ausgefällt, Dieses wird als metastabil angesehen. In GRAMM-OSIPOV (1997) wird eine Folgereaktion zu einer Mischverbindung der Zusammensetzung $\gamma[(\text{MnO}_2)_{2n-3}(\text{MnOOH})_{4-2n}]$ ($2 \geq n \geq 1,5$) beschrieben. Diese wurde in Untersuchungen von BAACKE (2000) nachgewiesen. Die Oxidationsgeschwindigkeit des Mn(II) zu höheren Oxidationsstufen wird durch Oberflächenreaktionen z. B. nach SUNG & MORGAN (1981) durch Lepidokrokitoberflächen, oder nach LIND ET AL. (1987) auch durch die Eisenoxidation katalysiert. Eine Komplexbildung mit organischen Liganden würde eine Oxidation verhindern bzw. stark einschränken, sie kann in den Stollenwässern aber fast vollständig ausgeschlossen werden.

Neben den Aussagen zum pH-Wert sind bei Prognosen vor allem Informationen über die Entwicklung des Redoxpotentials wichtig. So können z.B. Einschränkungen bei der Oxidation des Fe(II) zum Fe(III) und der daran gekoppelten Hydrolyse und Präzipitation zu einem verstärkten Schadstoffaustrag aus dem Grubengebäude führen.

4.2.3 Verdünnung oder Konzentrationserhöhung

Die Gleichung für die konventionelle Ermittlung der Mischzusammensetzung (c_M) eines Inhaltsstoffes lautet:

$$c_M = (A_1 * c_1) + (A_2 * c_2) + \dots$$

wobei A_x für den Anteil der jeweiligen Lösung am Mischverhältnis und c_x für die Konzentration des Inhaltsstoffes in der jeweiligen Ausgangslösung steht.

Mit dieser Gleichung lassen sich jedoch nur ideale Lösungen bei gleichzeitigem Ausschluß von Fällungs- oder Adsorptionsreaktionen berechnen. Um die realen Verhältnisse in den Stollenwässern zu beschreiben, muß jedoch auch eine Konzentrationsverringerung vor allem durch die Fällung der pH- und redoxsensitiven Elemente Al, Fe und Mn berücksichtigt werden. Zur vollständigen Systembeschreibung wäre ebenfalls die Modellierung von Adsorptionsprozessen nötig.

Thermodynamische Modellierungsprogramme erlauben eine Berechnung der Konzentration an Wasserinhaltsstoffen bei gleichzeitiger Berücksichtigung einer Ausfällung von explizit anzugebenden Phasen. Dabei muß ein Konstrukt gefunden werden, welches entweder eine festgelegte Sättigungsgrenze verwendet bzw. die reale Übersättigung zum Ansatz bringt.

Die Modellierung von Adsorptionsprozessen ist stark abhängig von der Oberfläche des Adsorbens, der Oberflächenladung und der Art der Bindungsplätze. Aufgrund der Komplexität der Prozesse bei der Adsorption wird in folgenden zusammenfassend darauf eingegangen.

Theorie der Adsorption

Adsorption ist ein Naturvorgang, der an Grenzflächen stattfindet und durch die Eigenschaften der Grenzfläche und der sie bildenden Teilchen bestimmt wird (Def. nach KÜMMEL 1990). Grenzflächen werden als 2-dimensionale Gebilde an der Grenze koexistierender Phasen verstanden. Die Teilchen einer Grenzfläche sind energetisch diskriminiert. Die Wechselwirkung der Grenzflächenmoleküle mit den Molekülen im Inneren der Phase ist größer, als mit denen der angrenzenden Phase. Wäre dies nicht der Fall, würde durch Diffusion die Phasengrenze verschwinden. Energetisch charakterisiert wird die Grenzfläche durch die freie Grenzflächenenthalpie, welche der Arbeit entspricht, die nötig ist, um ein Teilchen aus dem Inneren an die Oberfläche zu bringen bzw. um die Oberfläche zu vergrößern.

An der Oberfläche befinden sich energiereiche, aktive Zentren, die eine Anlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen der benachbarten Phase ermöglichen, was zu einer Verringerung der freien Grenzflächenenergie führt. Die Differenz wird Oberflächendruck genannt.

Vereinfacht kann der Vorgang der Adsorption wie in Abbildung 16 dargestellt werden. Das typische Adsorbens ist porös und hat dadurch eine große, adsorptionsaktive Oberfläche.

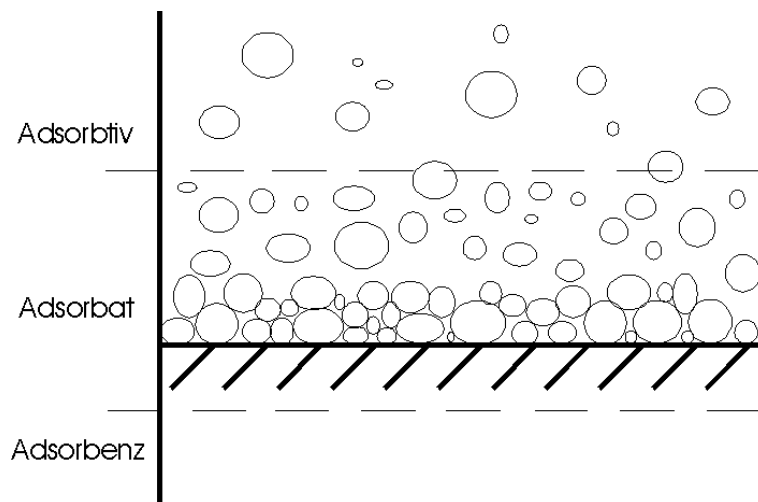


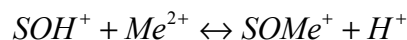
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses (nach KÜMMEL 1990)

Die Adsorption ist ein exothermer Vorgang, was ihre natürliche Häufigkeit begründet. Thermodynamisch lässt sich dies aus der folgenden Formel herleiten:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} < 0$$

ΔH_{ads} ist immer negativ, da die Oberflächenenergie des Adsorbenten verringert wird. Als Ausdruck für den Ordnungsgrad der adsorbierten Teilchen ist auch $T\Delta S_{ads}$ negativ, da sich die adsorbierten Teilchen geordnet an die Oberfläche anlagern. Aus den Größenverhältnissen der beiden Terme ($\Delta H_{ads} \gg T\Delta S_{ads}$) ergibt sich eine negative Adsorptionsenthalpie ΔG_{ads} (nach KÜMMEL 1990).

Die Vorstellungen zu den Mechanismen der Adsorption sind vielfältig und waren einer langen Entwicklung unterworfen, die kurz dargestellt werden soll. Nach SIGG & STUMM (1996) sind in der Natur zwei Mechanismen dominierend. Dies ist zum Einen die Bildung von koordinativ-chemischen Bindungen an Fest-Flüssig-Grenzflächen und zum Anderen die hydrophobe Adsorption. Bei der hydrophoben Adsorption handelt es sich um die Verdrängung von nichtpolaren Substanzen aus dem Wasser, die sich an nichtpolaren Oberflächen anlagern. Vor allem bei im Wasser nicht löslichen Verbindungen tritt dieser Mechanismus auf, da sie nicht in der Lage sind, die attraktiven Wechselwirkungen der Wassermoleküle zu überwinden. Die Bildung von koordinativ-chemischen Bindungen kann an deprotonisierten Oberflächen entweder durch kompetitive Komplexbildung, oder durch einen kompletten Austausch der Liganden erfolgen.



Ebenfalls bekannt ist die Einteilung in Physisorption, Chemisorption und Ionenaustausch (KÜMMEL 1990). Die Physisorption besteht wiederum aus drei Teilvorgängen. Der Erste ist das Eindringen des Adsorbates in das Adsorbenz als eine Art „Lösungsvorgang“, das Zweite ist die Anlagerung von Teilchen an die innere Oberfläche. Die Anlagerung an innere Oberflächen auf

Grund von van der Waal'scher Wechselwirkung in Verbindung mit Kapillarkondensation und bevorzugtem Einbau von Teilchen mit exakter Paßgröße ist die dritte Art der Physisorption. Unter Chemisorption wird die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen Adsorbat und Adsorbens verstanden, welche stärker und selektiver als die Physisorption wirkt. Der Austausch von Ionen zum Ausgleich von Fehlladungen im Gitter wird ebenfalls als Adsorptionsmechanismus angesehen und Ionenaustausch genannt. Die Unterscheidung zwischen Chemisorption und Physisorption kann auch nach dem Betrag der Adsorptionsenthalpie erfolgen (KÜMMEL 1990). Beträge < 50 KJ/mol sind typisch für Bindungen auf der Grundlage von van der Waals-Kräften und entsprechen der Physisorption. Oberflächenreaktionen weisen Enthalpiebeträge zwischen 60 und 450 KJ/mol auf, welche zur Chemisorption gerechnet werden.

Durch STUMM ET AL. (1980) werden fünf Adsorptionsmodelle beschrieben:

1. Modell der oberflächigen elektrischen Doppelschicht
 - nach Gouy, Chapman, Stern und Graham (siehe Abbildung 17)
2. Adsorptions-Hydrolyse-Modell
 - Vorhandensein von Hydratationshülle um Metallionen ist Bedingung für die Adsorption an dieselben
3. Ionen-Lösungsmittel-Wechselwirkungsmodell
 - Betrachtung von coulombscher Energie, Lösungsenergie und chemischer Energie bei der Annäherung von Ionen an Metalloberflächen
 - Verringerung der Ionen-Lösungsmittel-Wechselwirkung durch Verringerung der Ionenladung infolge von Hydrolyse und damit Verringerung der Barriere für die Annäherung mehrfach geladener Ionen
4. Ionenaustausch-Modell
 - Adsorption von Kationen an hydratisierte Oberflächen durch Protonenersatz
5. Oberflächen Komplexbindung- Modell
 - Betrachtung der -OH-Gruppen als Komplexbildner in Form amphoterer funktioneller Gruppen ($=\text{Me}-\text{OH}$; $=\text{Me}-\text{O}-\text{OH}$; $=\text{Me}-\text{OH}-\text{HO}$)

Vor allem Modell 4 und 5 werden in der jüngsten Literatur bevorzugt betrachtet, da sie durch die Kombination von chemischer Reaktion und elektrostatischer Wechselwirkung auch eine Erklärung für die Adsorption von Kationen an positiv geladene Oberflächen ermöglichen. Eine quantitative Beschreibung ist über die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten möglich. Einflußfaktoren sind vor allem der pH-Wert und die Wertigkeit der Ionen. Eine Zusammenstellung von Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption an hydratisierte Eisenoxide findet sich in DZOMBAK & MOREL (1990).

Einwertige Ionen zeigen bei der Adsorption eine direkte Abhängigkeit vom pH-Wert und damit von der Oberflächenladung des Adsorbens (siehe auch 4.2.1). Mehrwertige Kationen haben eine starke Neigung zur Anlagerung an feste Oberflächen; vor allem bei pH-Werten $> \text{pH}_{\text{zpc}}$ ist eine Zunahme der Adsorption festzustellen. Bei Übergangselementen kommt noch eine ausgeprägte Kationenselektivität hinzu. Letztere ist abhängig von der Art des

Oxides und des Me^{z+} -Ions und stellt ein Maß für die gegenseitige Affinität dar. Ursache hierfür ist die Strukturpaßfähigkeit, welche energetisch begünstigt ist. Als Vergleichsparameter kann der pH_{50} -Wert herangezogen werden. Der pH_{50} -Wert charakterisiert den pH-Wert bei welchem der Verteilungskoeffizient zwischen Ionen in der Lösung und adsorbierten Ionen gleich eins ist.

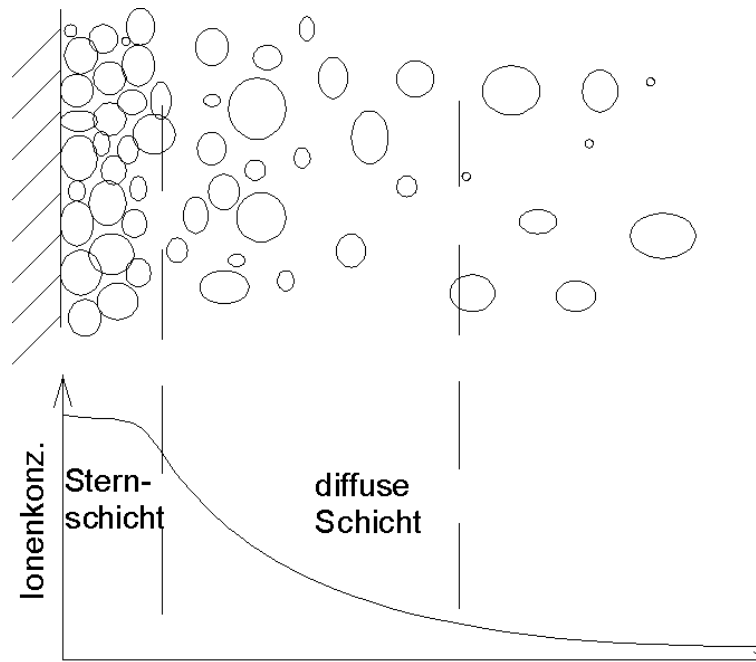


Abbildung 17: Modell der oberflächigen Doppelschicht (nach KÜMMEL 1990)

Von nicht unbedeutendem Einfluß auf die Kationenadsorption ist die Anionenadsorption, z.B. von PO_4^{3-} , MO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , unter Umständen auch von SO_4^{2-} und BO_3^- . Diese weisen eine starke Affinität zu Al- und Fe- Atomen auf, können in deren Koordinationshülle eindringen und dort OH oder OH_2 -Liganden verdrängen. Die Bindung an das Metallion erfolgt über die Ausbildung von Sauerstoffbrücken. Dadurch werden die Anionen Teil der Oberfläche und auf dieser ladungsbestimmend. Sie verschieben den pH_{zpc} zu niedrigeren Werten, d.h. sie verstärken die Kationenadsorption. Ähnliche Wirkung können metallorganische Komplexe zeigen, die durch ihre Bildung die Sorptionstendenz von Schwermetallen verringern können. Andererseits spielt auch hier der oben beschriebene Mechanismus der Anionenadsorption eine Rolle, so daß die Schwermetalle im Organokomplex an die Oberflächen gebunden werden. Diese Adsorption ist unspezifisch.

Ausschlaggebend für die Adsorptionskapazität von hydratisierten Metalloxiden ist der Grad ihrer Aggregation. Sie ist für frischgefällte Oxide am größten, während sie mit zunehmender Ausflockung und Zusammenballung sinkt. Ursache ist die immer schwerere Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze. Bei fortschreitender Alterung und Rekristallisation können die adsorbierten Kationen oder Anionen in das Gitter eingebaut und somit endgültig fixiert werden. Dieser Vorgang kann durch organometallische Komplexe verzögert oder sogar verhindert werden, da sie Wachstumsplätze besetzen und blockieren.

Durch die Integration der Adsorption in die Berechnungsmöglichkeiten der thermodynamischen Modellierungsprogramme können zusätzliche Informationen über die zu erwartenden Konzentrationsverläufe gewonnen werden. Große Unsicherheiten bestehen aber in der Festsetzung der Randbedingungen wie Oberfläche, Adsorptionsplätze und Menge an Adsorbens. Für Laborbedingungen wurden gute Übereinstimmungen zwischen Modell und Realität erzielt, für natürliche Ungleichgewichtssysteme liegen wenig Erfahrungen vor. Die Ergebnisse haben deshalb nur orientierenden Charakter.

4.2.4 Erhöhung der Abflußmenge

Die zusätzliche Einleitung von Wasser in die Stollen verändert nicht nur die chemischen Bedingungen in den Stollenwässern, sondern auch die mechanischen. Eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit, bzw. des Fließquerschnittes sind die wahrscheinlichsten Konsequenzen. Daran gekoppelt sind zum Einen eine Verringerung der Verweildauer des Wassers im Grubengebäude und damit die Verkürzung der Reaktionszeiten für Oxidation, Adsorption und Fällung, zum Anderen können bereits sedimentierte Partikel wieder aufgewirbelt werden.

Aussagen zu den Veränderungen im Strömungsregime können durch strömungsmechanische Modellierung gewonnen werden. Generell wird nicht von einer vollständigen Füllung der Stollen ausgegangen, so daß als Strömungssystem die sogenannte *offene Gerinneströmung* angesetzt werden muß. Um die Berechnungen zu vereinfachen, wird eine *gleichförmige Gerinneströmung* angenommen, d.h. es gilt

$$\frac{\delta v}{\delta s} = 0$$

KALDENHOFF (1999) empfiehlt zur Berechnung von gleichförmigen Gerinneströmungen die empirische Fließformel nach *Manning-Strickler*.

$$\begin{aligned} \text{Fließgeschwindigkeit } v &= K_m * R^{2/3} * J^{1/2} \left[\frac{m}{s} \right] \text{ mit} \\ \text{hydraulischer Radius } R &= \frac{\text{Fließquerschnitt } A}{\text{Benetzter Umfang } U} \\ \text{Gefälle } J &= \frac{\text{Höhendifferenz } (h_1 - h_2)}{\text{Weglänge } l} \end{aligned}$$

Das Gefälle wird hier als Sohlengefälle angenommen, da bei gleichförmiger Strömung das Energieliniengefälle und das Spiegelgefälle diesem entsprechen. Der Reibungsbeiwert K_m nach Manning-Strickler beträgt für Felskanäle mit sehr groben Ausbruch 15 bis 20 m^{1/3}/s. Für die Stollen muß der reale mittlere Reibungsbeiwert aus den Abflußmessungen ermittelt werden. Anhand eines mit realen Messungen kalibrierten Modells, können die Veränderung von Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit bei einer Erhöhung des Abflusses infolge einer Nutzung, berechnet werden. Ein weiterer wesentlicher Parameter für die Beantwortung der Frage nach einer möglichen Sedimentresuspension ist die sogenannte „Sohlschubspannung“. Sie stellt die Kraft, mit der die Wasserströmung auf einer definierten Sedimentfläche angreift dar bzw. die Spannung, die sich, verursacht durch die Bodenrauheit, an der Grenzfläche Wasser/Boden ausbildet (nach MALCHEREK 2001). Berechnet wird sie aus der Fließgeschwindigkeit (v) und einem Reibungsfaktor nach Darcy & Weisbach, der bei der Berechnung mit $f = 0,04$ angesetzt wurde:

$$\text{Sohlschubspannung } \tau_\eta \left[\frac{N}{m^2} \right] = \frac{f \left(\frac{\rho}{2} \right) * v^2}{4}$$

Um die Ergebnisse der Berechnungen einordnen zu können, kann das in Abbildung 18 dargestellte Schema aus WESTRICH (1988) verwendet werden, anhand dessen die kritischen Schubspannungen für Erosion und Sedimentation abgeschätzt werden können.

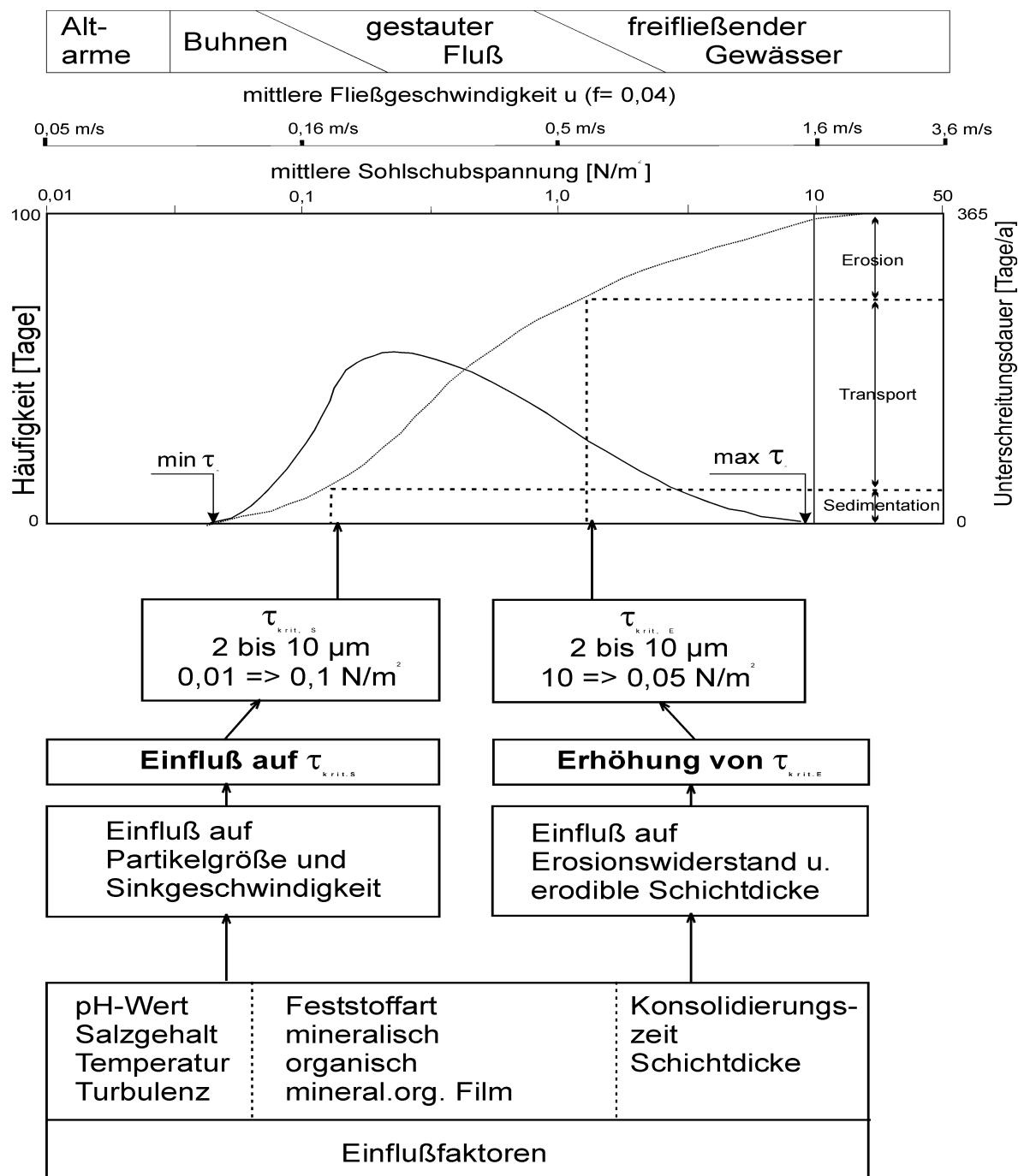


Abbildung 18:Einfluß von Kohäsion und Konsolidation von Feinstsedimenten auf das Transportverhalten im hydrologischen Zyklus (nach WESTRICH 1988)

Da die Partikelgrößen hier eine entscheidende Rolle spielen, wird auf einen Literaturwert von 0,15 bis 0,4 μm (TIPPING ET AL. 1981) für Eisenhydroxide zurückgegriffen. Es sind

allerdings auch Werte von bis zu 50 μm (eigene Messungen an frisch mit Kalkmilch gefällten Eisenhydroxiden) bekannt. Abbildung 18 ist nicht direkt auf die Verhältnisse im Stollen übertragbar, da nach eigenen Erfahrungen die kohäsiven Eigenschaften der eisenhydroxidischen Partikel höher sind, als die der in natürlichen Flüssen vorkommenden Partikel.

Somit werden bei theoretischen Berechnungen vermutlich geringere Werte für die kritische Erosionsschubspannungen ermittelt, als im natürlichen System wirklich zu einer Erosion führen. Trotz dieser Unsicherheiten können aber wertvolle Aussagen über die potentiellen Veränderungen im Strömungsregime der Stollen durch die Ableitung von zusätzlichem Wasser getroffen werden.

4.3 Lösungsansatz

Bei der Mischung von Wässern kann die Wasserqualität des Mischwassers bei bekannter Wasserqualität der beiden Ausgangswässer, wie ausgeführt, über Mischungsrechnungen ermittelt werden. Im natürlichen System verändern Prozesse wie Adsorption, Fällung und gegebenenfalls auch Lösung von Feststoffen die resultierende Wasserqualität. Die Ergebnisse einer konventionellen Mischungsrechnung beschreiben also einen Idealfall und können nur bedingt zur Prognose von Wasserqualitätsveränderungen herangezogen werden.

Geeigneter für eine realitätsnahe Prognose sind hydrochemisch/thermodynamische Modellierungen. Vor allem die Veränderung von Speziation und Sättigungsindizes kann mit thermodynamischen Modellierungsprogrammen wie „MINTEQA“ oder „PHREEQC“ berechnet werden. Damit lassen sich auch Aussagen zu Fällungsprozessen treffen. Diese Programme nutzen thermodynamische Datenbanken, die Löslichkeitsprodukte und Komplexbildungskonstanten für eine ausreichend große Anzahl von Reaktionen zur Verfügung stellen.

Die Umrechnung auf die, für die Berechnung relevanten, Aktivitäten aus den gemessenen Konzentrationen, erfolgt über die Davis-Gleichung (für $I < 0,5 \text{ mol/L}$):

$$\log(f_i) = -A * z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} * 0,3 * I \right)$$

bzw. die „WATEQ“-Debye-Hückel-Gleichung
($I < 1 \text{ mol/L}$) (PARKHURST & APPELO 1999).

f_i = Aktivitätskoeffizient
 A, B = temperaturabh. Parameter
 I = Ionenstärke
 z_i = Ionenladung der Spezies
 a_i, b_i = Ionenradiusspezifische Parameter

$$\log(f_i) = \frac{-A * z_i^2 * \sqrt{I}}{1 + B * a_i * \sqrt{I}} + b_i * I$$

bei $b_i = 0$ → erweiterte Debye-Hückel-Gleichung ($I < 0,1 \text{ mol/L}$)

Bei Ionenstärken in den Stollenwässern zwischen $0,01$ und $0,03 \text{ mol/L}$ ist die Gültigkeit dieser Modellansätze und der thermodynamischen Daten in den Datenbanken gegeben. Für Oberflächenreaktionen können eigene Datensätze, soweit vorhanden oder experimentell ermittelt, einfach in die Datenbanken integriert werden. Belastbare thermodynamische Daten liegen nur für die Adsorption an Eisenoxidhydrate vor (DZOMBAK & MOREL 1990) vor und sind bereits in die aktuellen Datenbanken der Modellierungsprogramme integriert. Eine Modellierung der Adsorption an Aluminiumhydroxide wird in BERGER ET AL. (2000) erwähnt. Die verwendete Datenmatrix ist allerdings nicht publiziert und konnte deswegen nicht in die thermodynamische Datenbank des verwendeten Modellierungsprogramms übernommen werden. Damit ergeben sich Einschränkungen für Aussagen zur realen Konzentrationsentwicklung. Eingeschränkt wird die Aussagefähigkeit für den Realfall auch durch die Berechnung von Gleichgewichten, die sich möglicherweise in den Stollen nicht vollständig einstellen. Auf diese Problematik wird später intensiver eingegangen.

Durch die Mischungsrechnungen mit den Modellierungsprogrammen können verschiedene Szenarien für unterschiedliche Mischungsanteile von Stollen und einzuleitendem Wasser

untersucht werden. Die Kopplung von Mischungs- und Speziesrechnung sowie die Ermittlung von Sättigungsindizes erlauben eine komplexe Betrachtung der möglichen geochemischen Konsequenzen von Wassereinleitungen in das Stollensystem. Verwendet wurde das Programm „PHREEQC for Windows“ in der Version 1.5.03, das auf der DOS Version PHREEQC-2 (2.3) aufbaut (PARKHURST & APPELO 1999).

Die Aussagen zu einer mechanischen Mobilisierung von Stollensedimenten bei höheren Abflüssen wurden über die beschriebene strömungsmechanische Modellierung getroffen. Mit ihr können die zu erwartenden Strömungsgeschwindigkeiten und die daraus resultierenden Schubspannungen auf das Sediment abgeschätzt werden. Problematisch ist jedoch die Beschaffung von korrekten Ausgangsdaten für Gefälle, Weglänge (Fehler bei der markscheiderischen Aufnahme) und Kanalbeschaffenheit.

4.4 Beispiel 1: Einleitung neutraler Oberflächenwässer in saure Grubenwässer

Bei der Mischung von sauren Grubenwässern und neutralen Oberflächenwässern ist der pH-Wert im Mischwasser, unabhängig vom Mischungsverhältnis, theoretisch immer höher als zuvor im Grubenwasser. Die Auswirkungen dieser pH-Wert-Erhöhung sind Gegenstand der folgenden Betrachtungen. Modellansätze und Untersuchungen in natürlichen Systemen existieren u.a. von KIMBALL ET AL. (1994) und BERGER ET AL. (2000).

Von entscheidender Bedeutung sind die Speziationsänderung der Elemente Aluminium, Mangan, Eisen, sowie des Arsens. Eisen und Aluminium haben, wie gezeigt, ein hohes Potential durch die Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden aus dem Wasser entfernt zu werden, und gleichzeitig durch die Adsorption von anderen Metallen an ihre relativ großen Oberflächen, diese ebenfalls in die partikuläre Form zu überführen. Untergeordnet treffen diese Aussagen auch auf das Mangan zu. Untersuchungen an Stollensedimenten des „Rothschönberger Stolln“ (DEGNER 1996) zeigen, das vorrangig Arsen, Blei und Kupfer sowie Zink auf diesem Wege der Wasserphase entzogen werden.

Nach eigenen Ergebnissen lagern sich an das Eisenhydroxid vor allem Blei und Arsen an, die Manganhydroxide adsorbieren hingegen vor allem das Zink. Die beiden Diagramme in Abbildung 19 zeigen die Korrelation der „sedimentbildenden“ Elemente Fe und Mn mit den vermutlich adsorbierten Elementen in den Sedimenten des „Rothschönberger Stolln“. Die Korrelation zwischen Mangan und Zink belegt die Theorie, daß das Manganhydroxid der Adsorbent für Zink ist. Hinweise für eine Adsorption von Cu, Cd, Ni und Zn an Mn-Hydroxide finden sich auch bei NICHOLSON & ELEY (1997) und PRETORIUS & LINDNER (2001), deren Untersuchungen aber keine Konkurrenzreaktionen mit anderen Adsorbenten berücksichtigen.

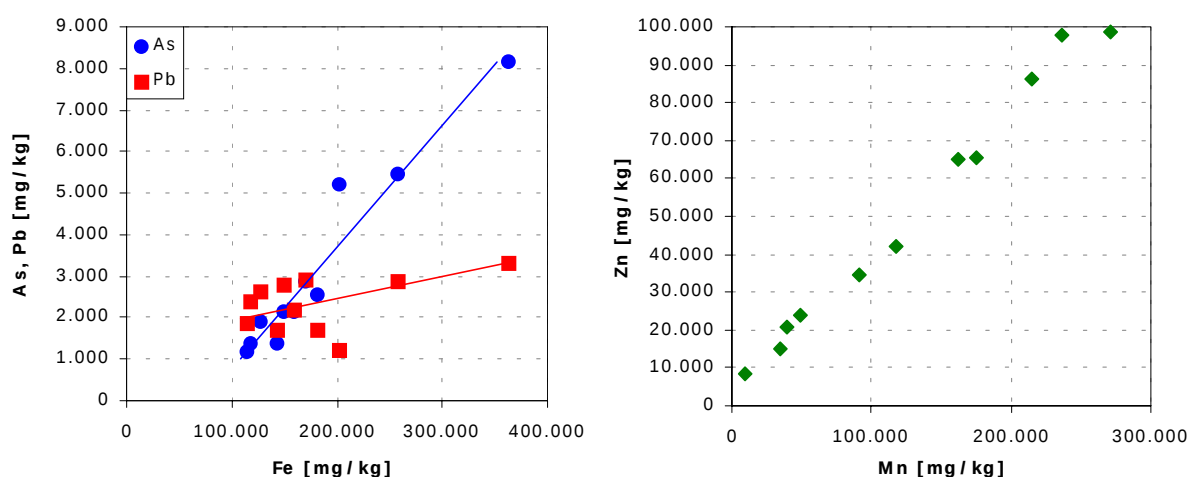


Abbildung 19: Verhältnis von „sedimentbildenden“ Elementen (Fe, Mn) zu potentiell adsorbierten Elementen in den Sedimenten des „Rothschönberger Stolln“

Der Einfluß einer pH-Wert-Erhöhung auf die Speziation der Aluminium-, Arsen-, Eisen- und Manganphasen im Stollenwasser wurde mit zwei unterschiedlichen Ansätzen modelliert. Ein Ansatz stellt die Titration mit NaOH zum Einstellen des gewünschten pH-Wertes dar. Im zweiten Fall erfolgt die Einstellung des pH-Wertes durch die Reaktion des Stollenwassers mit Kalk im Überschuß im Gleichgewicht mit dem CO₂ der Luft (Abb. 20 links). Verwendet wurde ein an die Fragestellung adaptierter Modellansatz aus PARKHURST & APPELO (1999, 111). Abbildung 20 zeigt Auszüge aus den PHREEQC-Inputfiles mit den wesentlichen Konstruktionen.

SOLUTION 1	SOLUTION 1
Definition der Lösung entsprechend	Definition der Lösung entsprechend
Tabellen 7,8,9	Tabelle 7, 8, 9
SELECTED_OUTPUT	SELECTED_OUTPUT
-file	-file
-molalities	-molalities
H3AsO4 H2AsO4- HAsO4-2 AsO4-3	H3AsO4 H2AsO4- HAsO4-2 AsO4-3
Mn+2 Mn+3 MnO4-2	Mn+2 Mn+3 MnO4-2
Fe+2 FeSO4 FeOH+ Fe(OH)2	Fe+2 FeSO4 FeOH+ Fe(OH)2
Fe(OH)3- Fe+3 Fe(OH)2+ FeOH+2	Fe(OH)3- Fe+3 Fe(OH)2+ FeOH+2
FeSO4+ Fe+3 Fe(SO4)2- Fe(OH)3	FeSO4+ Fe+3 Fe(SO4)2- Fe(OH)3
Fe3(OH)4+5 FeCl2+ Fe(OH)4- FeCl3	Fe3(OH)4+5 FeCl2+ Fe(OH)4- FeCl3
Al+3 AlSO4+ Al(SO4)2- AlOH+2	Al+3 AlSO4+ Al(SO4)2- AlOH+2
Al(OH)2+ Al(OH)3 Al(OH)4-	Al(OH)2+ Al(OH)3 Al(OH)4-
-saturation_indices	-saturation_indices
Goethite Ferrihydrite Boehmite Gypsum	Goethite Ferrihydrite Boehmite Gypsum
Al(OH)3(a) Manganite Pyrocroite Calcite	Al(OH)3(a) Manganite Pyrocroite Calcite
-pH	-pH
-temp	-temp
END	END
PHASES	PHASES
Fix_H+	Fix_H+
H+ = H+	H+ = H+
log_k 0.0	log_k 0.0
END	END
EQUILIBRIUM_PHASES	EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) 0.000316	Fix_H+ -4.5 NaOH 10.0
Fix_H+ -4.5 CaCO3 10.0	END
END	

Abbildung 20: Auszüge aus den PHREEQC-Inputfiles zur Modellierung der pH-abhängigen Speziationsänderung von Aluminium, Arsen, Eisen und Mangan im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“

Die Beschränkung auf die dargestellten Festphasen wurde nach den ersten Modellrechnungen vorgenommen, da alle weiteren möglichen Phasen nicht in relevanten Mengen vorkommen. Für die bessere Einordnung der Ergebnisse wurden zur Darstellung z.T. die modellierten Konzentrationen von mol/L in mg/L bzw. µg/L umgerechnet. Die Modellierung der Zugabe von CaCO₃ erreichte keinen pH-Wert über 8,6 im Gleichgewicht mit

dem Kohlendioxid der Luft, da ab diesem pH-Wert das Gleichgewicht zwischen maximaler Calcitlöslichkeit und Calcitübersättigung erreicht ist, und somit das System nicht weiter gepuffert werden kann.

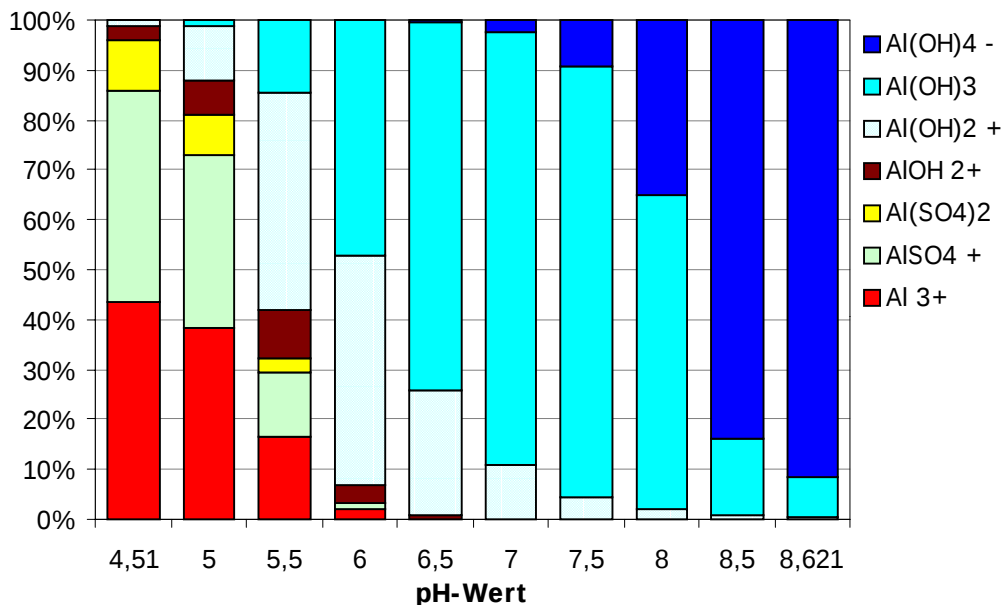


Abbildung 21: Änderung der Aluminiumspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von CaCO₃

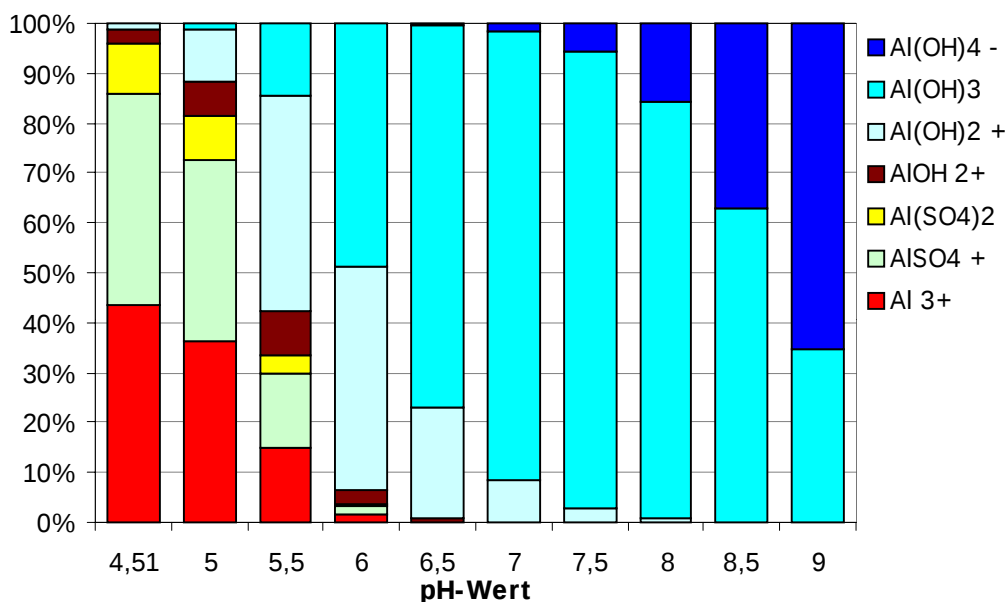


Abbildung 22: Änderung der Aluminiumspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von NaOH

Wie die Abbildungen 21 und 22 für die Aluminiumspeziation zeigen, dominieren ab pH 5,5 die hydroxidischen Spezies. Ab einem pH-Wert von 6,0 würde das Aluminium als $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus der Lösung ausfallen, diese Fällung erreicht bei pH 7 ihr Maximum. Die anderen hydroxidischen Spezies sind wasserlöslich und tragen daher nicht zur Verringerung des Aluminiumgehaltes bei. Das leichtlösliche Aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) ist die dominierende Spezies bei pH-Werten oberhalb 8,5 (Modellierung mit CaCO_3) bzw. pH 9 (Modellierung mit NaOH).

Nach NORDSTROM (1982) wird aus den Lösungen, welche den Grubenwässern entsprechen, eher Basaluminit ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ausgefällt, obwohl die Stabilitätsbereiche von Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Alunit ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) erreicht sind. Basaluminit findet sich als weißer, meist röntgenamorpher Niederschlag im Sediment. Bei sehr sauren pH-Werten wird ebenda die verstärkte Bildung von Jurbanit ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) beschrieben. Abbildung 23 zeigt die höheren Sättigungsindizes für Alunit und Basaluminit im Vergleich zum $\text{Al}(\text{OH})_3$ und dem Boehmit. Das Maximum der Sättigung für Alunit und Basaluminit liegt zwischen pH-Werten von 5,5 und 7. Bei einer pH-Wert-Erhöhung in diesem Bereich ist mit einer starken Ausfällung von Aluminiumhydroxosulfat-Phasen aus dem Stollenwasser zu rechnen.

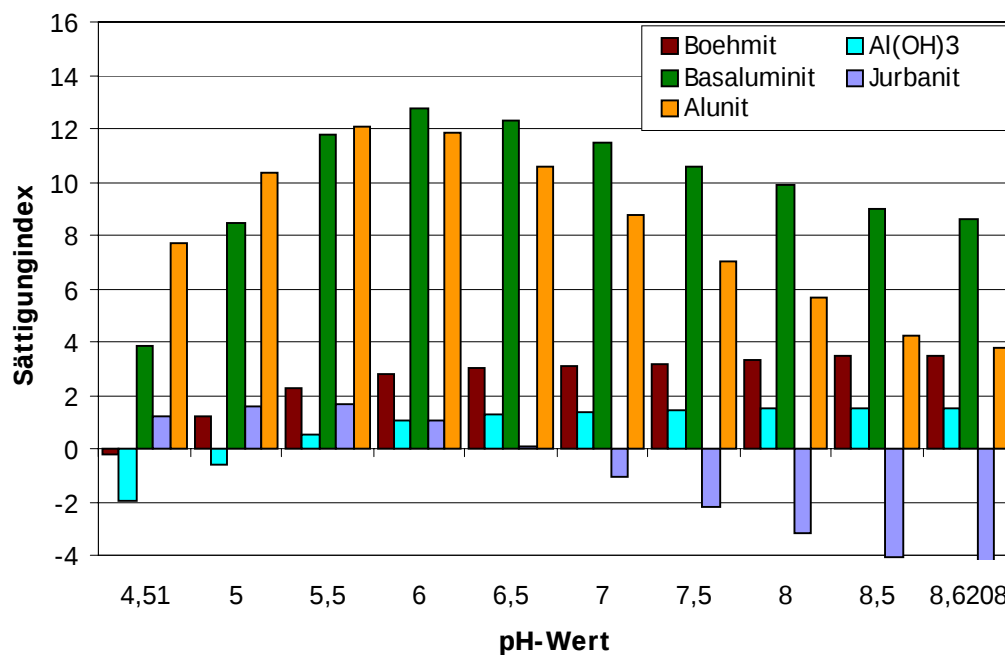


Abbildung 23: Änderung der Sättigungsindizes für verschiedene Aluminiumphasen bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliches Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von CaCO_3

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Veränderung der Eisen- und Manganspeziation (Abbildung 24 – 27). Dabei unterscheiden sich die Ergebnisse der beiden Modellierungsansätze vor allem für das Mangan voneinander. Ursache ist die Bildung eines MnHCO_3^+ Komplexes, welcher bei der Modellierung mit NaOH auf Grund des fehlenden HCO_3^- in der Ausgangslösung nicht stattfinden kann.

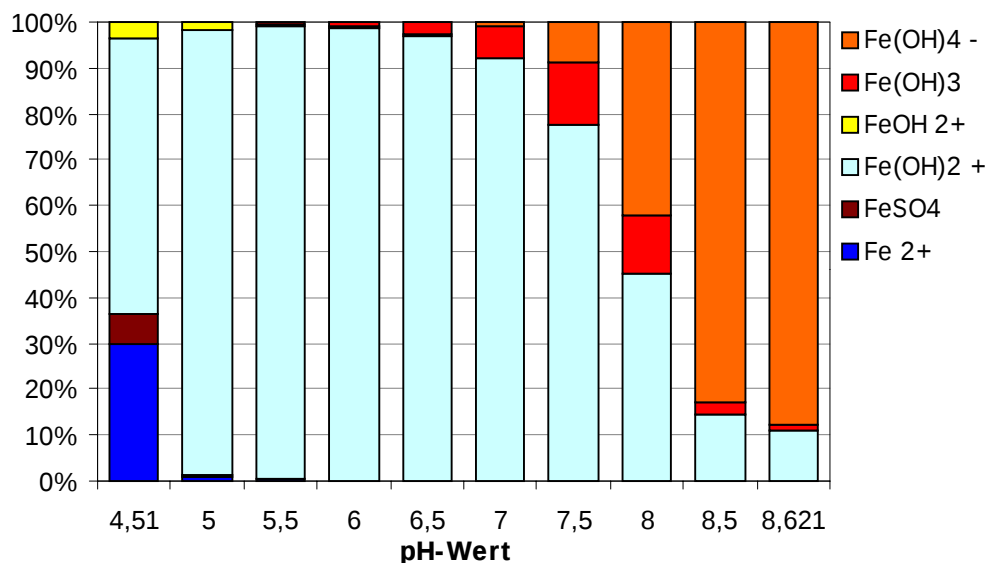


Abbildung 24: Änderung der Eisenspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von CaCO₃

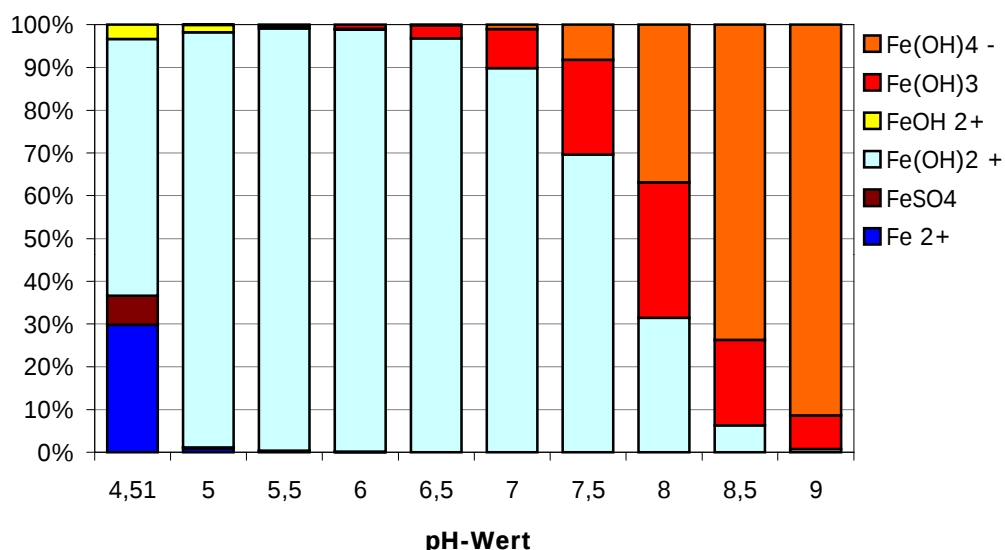


Abbildung 25: Änderung der Eisenspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von NaOH

Für das Eisen überwiegt ab pH 5 der Anteil der hydroxidischen Spezies, wobei deutliche Unterschiede im Anteil an unlöslichen Fe(OH)₃ für die beiden Modellierungsansätze festgestellt werden müssen. Ursache ist die durch die Calcitlösung deutlich veränderte Ionenstärke der Lösung (11,5 mol/l bei pH 8,6) im Gegensatz zur Modellierung mit NaOH als Reagens (I = 0,03 mol/l). Der Gültigkeitsbereich des Aktivitätsmodells wird bei der Modellierung mit Calcit bei Erreichen von pH 8 verlassen. Damit ist aber eine Aussage für den Problemfall möglich, da sich im natürlichen System ohne zusätzliche Maßnahmen keine pH-Werte > 8 einstellen.

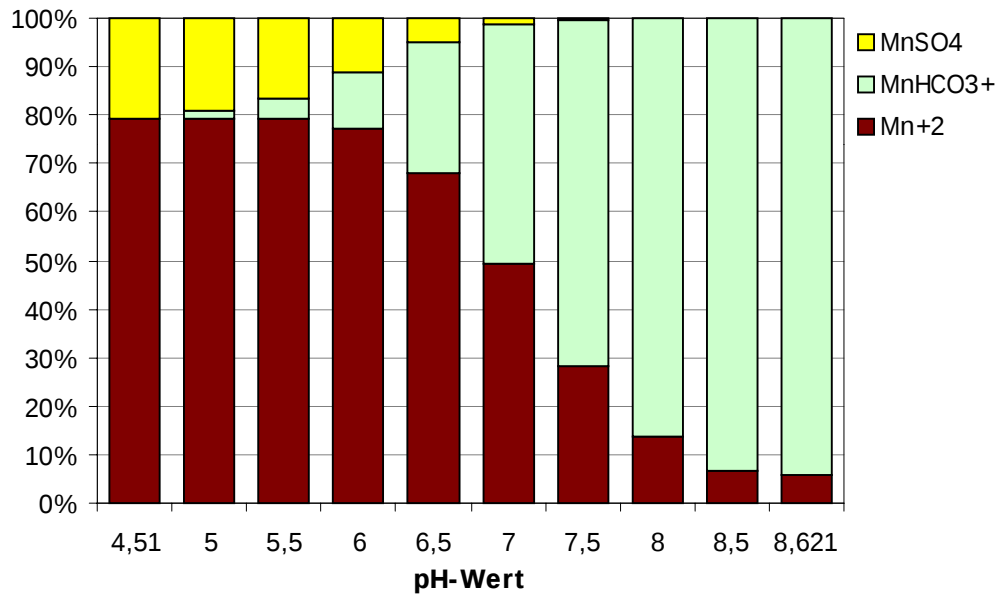


Abbildung 26: Änderung der Manganspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von CaCO_3

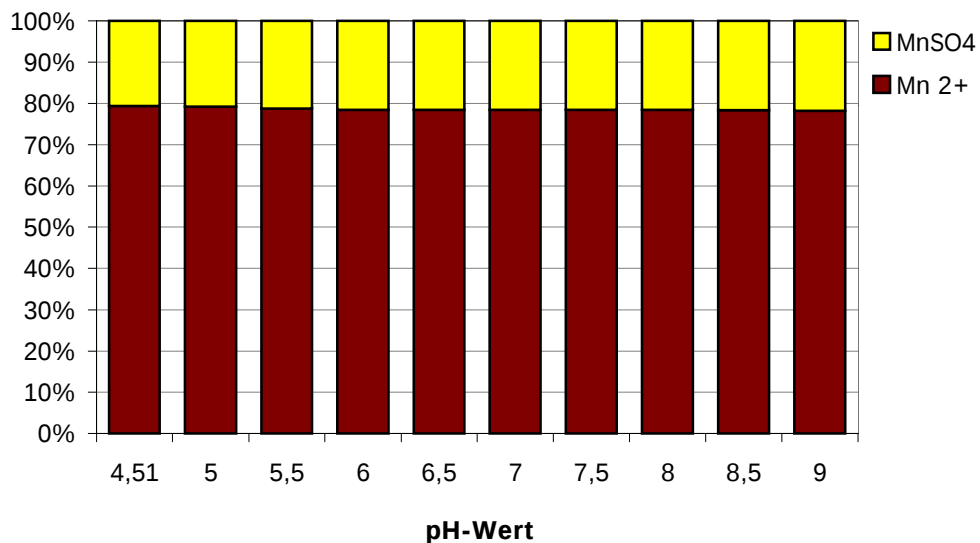


Abbildung 27: Änderung der Manganspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von NaOH

Eine Entfernung von Eisen und Mangan aus der Lösung durch die Fällung von schwerlöslichen Hydroxiden erfolgt nach den Berechnungen für Eisen ab pH-Wert 6,5 in deutlichen Anteilen, für Mangan wird keine hydroxidische Spezies berechnet. Abbildung 28 zeigt die Sättigungsindizes für ausgewählte Eisen- und Manganphasen, die belegen, daß

theoretisch entsprechende Sättigungsgrenzen überschritten werden, auch wenn sich dies nicht in den Ergebnissen für die Speziation widerspiegelt.

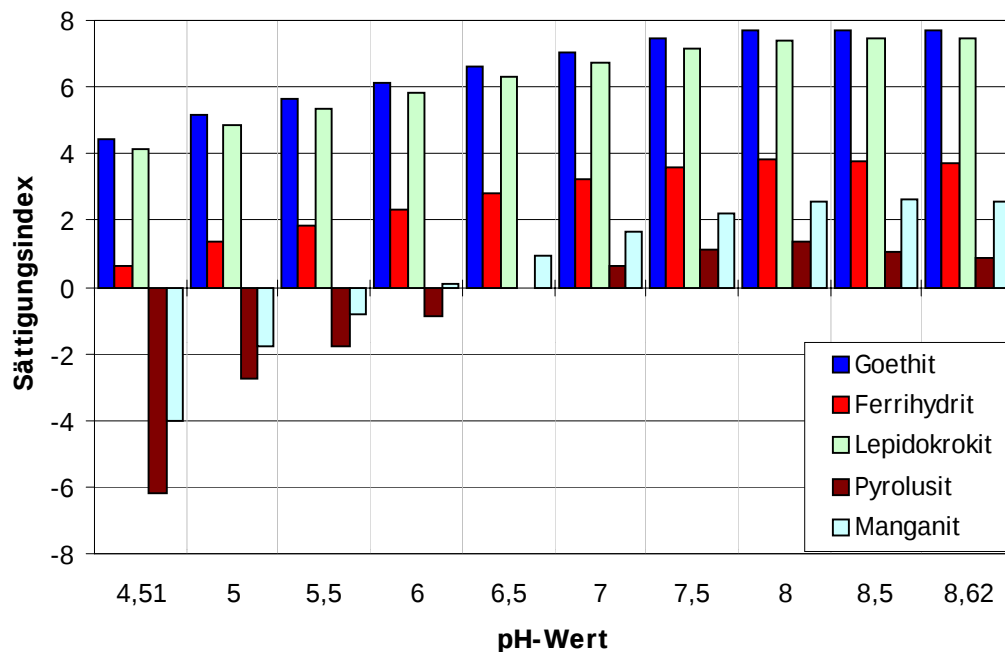


Abbildung 28: Änderung der Sättigungsindizes für ausgewählte Eisen- und Manganphasen bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliches Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von CaCO_3

Im Modell dominieren die FeOOH -Spezies Lepidokrokit und Goethit mit deutlich höheren Sättigungsindizes als der Ferrihydrit. Als Hauptfällungsprodukt in den Sedimenten und Sinter der Grube Freiberg wurde jedoch überwiegend Ferrihydrit röntgenographisch nachgewiesen (BAACKE 2000; DEGNER 1996; WALTER 2000). Die Wahrscheinlichkeit einer Goethitfällung ist demnach nicht sehr hoch, und kann nicht als gegeben angenommen werden. Die Kinetik der Eisenoxidation spielt hier die entscheidende Rolle. Es wird eine Ausfällung des Eisens als Ferrihydrit als am wahrscheinlichsten angesehen. Im Ergebnis der Modellierung wird ab pH 6 eine Übersättigung für Manganit errechnet, so daß von einer Fällung von Manganhydroxid ab diesem pH-Wert ausgegangen werden kann. Als Phasen wurden in den Sintern und Sedimenten des Grubengebäude vorrangig amorphe Schichtmanganate (wahrscheinlich Manganomelan, BAACKE 2000) nachgewiesen.

In Abbildung 29 und 30 ist die modellierte Arsenspeziesverteilung dargestellt. Die Zunahme des H_2AsO_4^- ab pH 8 für den Modellansatz mit CaCO_3 ist auf das Versagen des Aktivitätsmodells, wie bereits bei der Darstellung der Ergebnisse für die Eisenspeziation erwähnt, zurückzuführen. Die beiden dominierenden Spezies sind H_2AsO_4^- und HAsO_4^{2-} , dreiwertige Arsenspezies kommen nur in vernachlässigbaren Konzentrationen (10^{-19} mol/L) vor.

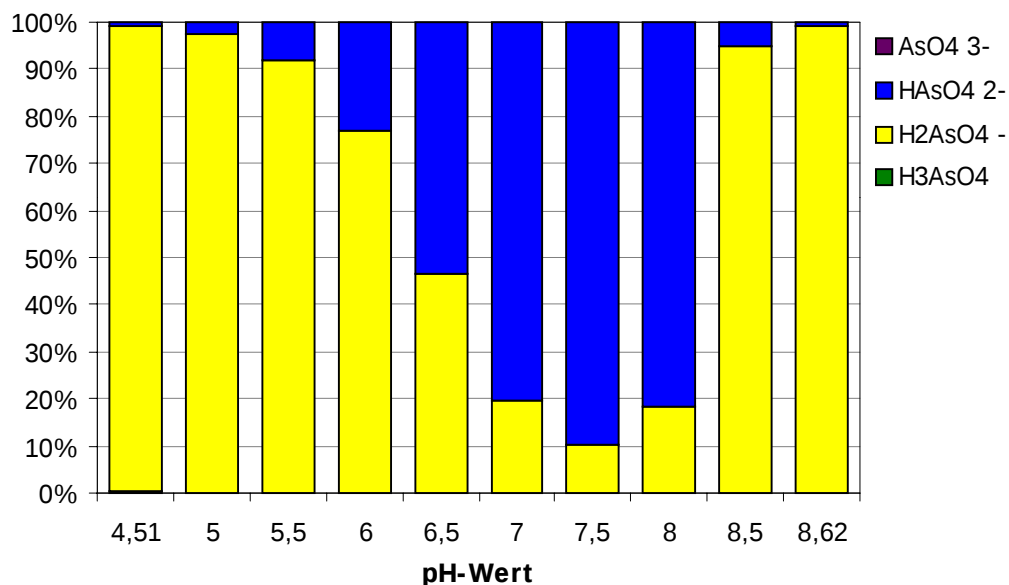


Abbildung 29: Änderung der Arsenspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von CaCO_3

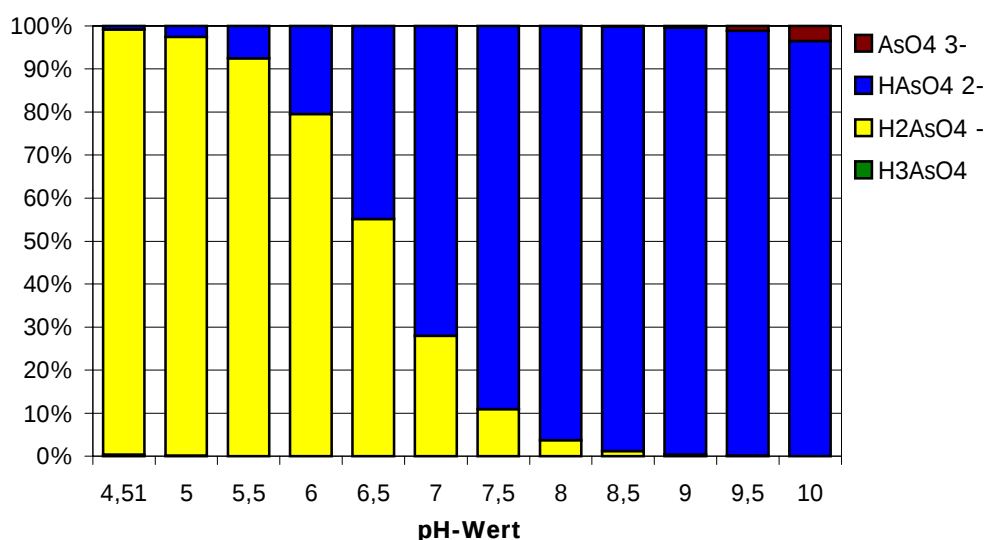


Abbildung 30: Änderung der Arsenspeziation bei Änderung des pH-Wertes im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ durch die modellierte Zugabe von NaOH

Um die Auswirkungen dieser Speziationsänderung auf die Adsorption an die Eisenhydroxide zu beurteilen, wurde eine Modellierung mit einer angenommenen Konzentration an Eisenhydroxid und der entsprechenden Konzentration an Bindungsplätzen durchgeführt. Verwendet wurden die von DZOMBAK & MOREL (1990) ermittelten thermodynamischen Daten für hydratisierte Eisenoxide mit einer Konzentration von $450 \mu\text{g}$ Adsorbens mit einer Oberfläche von $143 \text{ m}^2/\text{g}$ (ermittelt für Ferrihydrit von WALTER 2000) und einer angenommenen Menge von $0,001 \text{ mol}$ schwacher Bindungsplätze und $0,00001 \text{ mol}$ starker Bindungsplätze.

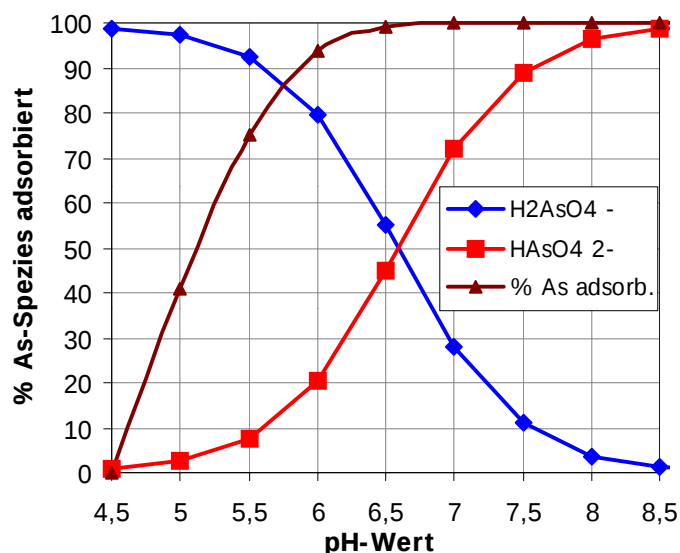


Abbildung 31: Modellierter As-Adsorption in Abhängigkeit von der As-Speziation und dem pH-Wert im Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“

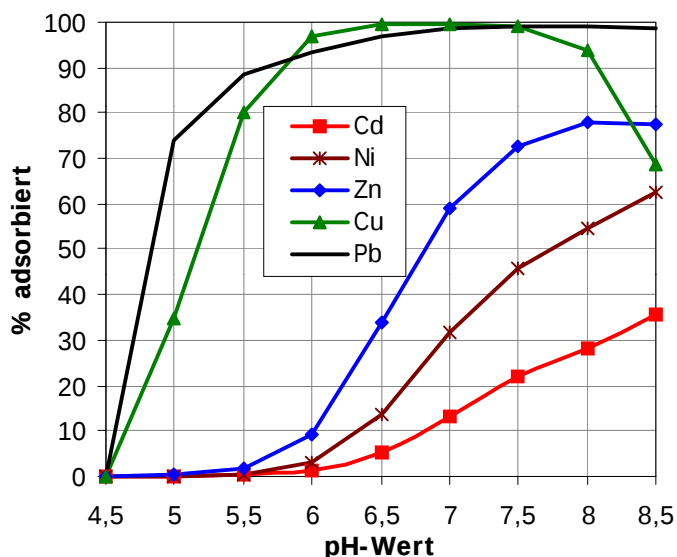


Abbildung 32: Modellierter Metalladsorption an hydratisiertes Eisenoxid vom pH-Wert im Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“

Der Arsengehalt sinkt in der Lösung mit der Zunahme des Anteils an HAsO_4^{2-} (Abbildung 31). Die pH-Wert-Erhöhung fördert somit die Adsorption des Arsens an die Eisenhydroxide, durch die Verschiebung der Speziation hin zu besser adsorbierbaren Arsenspezies. Anscheinend ist die Bildung eines bidentaten innersphärischen Oberflächenkomplexes, wie er in WAYCHUNAS ET AL. (1993) beschrieben wird, mit HAsO_4^{2-} thermodynamisch bevorzugt. Im Gleichgewicht bei pH-Werten um 6,5 ist somit nur noch 1% des ursprünglich gelösten Arsens in Lösung.

Gleichzeitig wurde auch die mögliche Adsorption anderer Schwermetalle bei den gleichen Bedingungen untersucht. Der ermittelte Anteil des jeweiligen adsorbierten Elementes ist in

Abbildung 32 dargestellt. Blei und Kupfer werden demzufolge im pH-Wert-Bereich von 5,5 bis 7,5 sehr gut adsorbiert, wobei für Kupfer ab pH 8 mit einer Verringerung der Adsorption infolge von Konkurrenzreaktionen gerechnet werden muß. Ab pH 6 wird auch Zink verstärkt aus der gelösten Phase entfernt, Nickel und Cadmium ab pH 6,5. Ursache ist die Veränderung der Oberflächenladung hin zu negativeren Werten. Bei den vermutlich im natürlichen System erreichbaren pH-Werten von 6 bis 6,5 kann mit einer deutlichen Verringerung der Arsen, Blei, Kupfer und etwas geringer auch der Zinkkonzentration durch die Adsorption gerechnet werden.

Weitere Aussagen zur Konzentrationsentwicklung wurden durch eine Mischungsrechnung gewonnen. Zuerst wurde eine konventionelle Mischrechnung durchgeführt bei welcher Mischungsverhältnisse im 10%-Abstand berechnet wurden. Als Kunstgrabenwasser wurde eine Wasseranalyse vom Konstantinteach vom 31.1.2000 zum Ansatz gebracht. Tabelle 12 zeigt die Konzentration in den Ausgangswässern und die Ergebnisse der Mischungsrechnung.

Tabelle 12: Ergebnisse der konventionellen Mischungsrechnung für die Einleitung von Kunstgrabenwasser in den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“

Parameter	Einheit	Ausgangswässer		Mischungen						
		Kunstgraben	VGS	10:90	20:80	40:60	50:50	60:40	80:20	90:10
pH-Wert		7,0	4,5	4,8	5,0	5,5	5,8	6,0	6,5	6,8
Leitf.	µS/cm	240,0	1.490	1370	1244	993	868	742	491	366
Temp.	mg/l	20,0	9	10	11	14	15	16	18	19
HCO ₃	mg/l	32	0	3	6	13	16	19	26	29
Ca	mg/l	23	140	132	120	96	84	72	47	35
Mg	mg/l	4	60	56	50	39	33	27	16	10
Na	mg/l	8	50	45	41	33	29	25	17	12
K	mg/l	2	7	6	6	5	4	4	3	3
Cl	mg/l	15	90	81	73	59	52	44	30	23
NO ₃	mg/l	25	22	22	23	23	23	24	24	25
SO ₄	mg/l	44	770	696	623	478	406	334	189	116
Al ges.	µg/l	140	18.900	17.024	15.148	11.396	9.521	7.645	3.893	2.017
As ges.	µg/l	2,4	50	45	40	31	26	21	12	7
Cd ges.	µg/l	1	450	408	363	272	227	182	91	46
Cu ges.	µg/l	2	710	639	568	427	356	285	144	73
Fe ges.	µg/l	155	2.460	2.227	1.997	1.536	1.306	1.076	615	385
Mn ges.	µg/l	39	15.000	13.495	12.000	9.010	7.515	6.019	3.029	1.534
Ni ges.	µg/l	2	115	104	92	70	59	47	25	13
Pb ges.	µg/l	2	67	61	54	41	35	28	15	9
Zn ges.	µg/l	84	46.900	42.218	37.537	28.174	23.492	18.810	9.447	4.766

Auf diese Weise können jedoch keine Fällungsreaktionen mit einbezogen werden, wie sie bei einer pH-Wert-Erhöhung prognostiziert wurden. Deshalb wurde die Mischungsrechnung ebenfalls mit PHREEQC vorgenommen. In einem weiteren Modellierungsschritt wurde das

Ausfällen der Phasen Basaluminit und Ferrihydrit in der anfallenden Menge erlaubt. Der vierte Modellierungsansatz sah zusätzlich zur Fällung eine Adsorption an den entstehenden Eisenhydroxidoberflächen vor. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 33 dargestellt, zum Vergleich ist die Konzentrationsentwicklung bei einfacher Mischung sowie die Ausgangskonzentrationen mit aufgetragen.

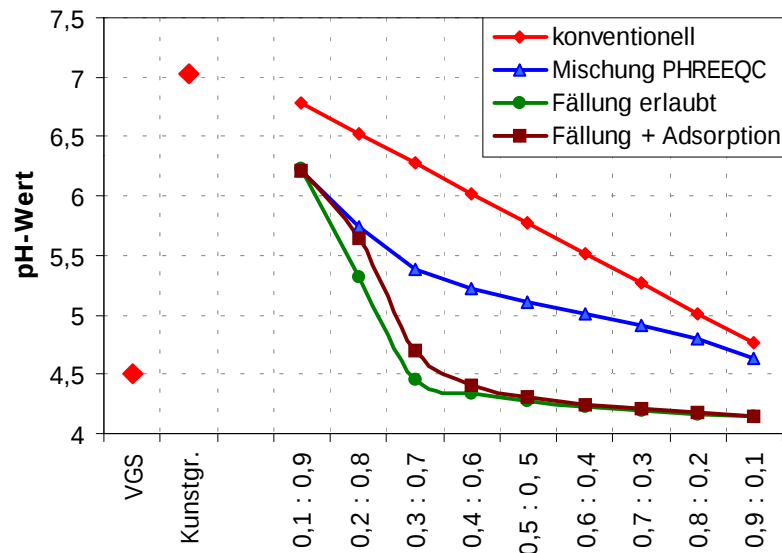


Abbildung 33: pH-Wert-Entwicklung bei der Mischung von Wasser aus einem Kunstgraben mit dem Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ für verschiedene Modellierungsbedingungen.

Die Abweichung des mit PHREEQC modellierten pH-Wertes für die einfache Mischung ist mit einem starken Anionenüberschuß im Kunstgrabenwasser zu erklären. PHREEQC korrigiert das Ladungsungleichgewicht durch Protonen und ermittelt so einen geringeren pH-Wert als den theoretisch errechneten. Da nur eine Analyse vorliegt, können hier keine Korrekturen vorgenommen werden. Der Einfluß des Ladungsungleichgewichtes nimmt jedoch mit zunehmendem Anteil an Wasser aus dem „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ ab. Durch die Pufferung an der Oberfläche des hydratisierten Eisenoxides bei der Modellierung mit Adsorption wird der pH-Wert im Vergleich zur Modellierung ohne Adsorption bis zu einem Mischungsverhältnis von 50 : 50 etwas erhöht. Durch die Ausfällung der Hydroxide werden Protonen freigesetzt, welche im Modell zu einer pH-Wert-Verringerung auf Werte unterhalb des Ausgangswertes führen. Hier spielen im natürlichen System kinetische Prozesse eine Rolle, die bei der Modellierung nicht berücksichtigt werden konnten.

Abbildungen 34 und 35 zeigt die mit PHREEQC modellierte Mischung von Kunstgrabenwasser und Wasser der mittleren Zusammensetzung aus dem „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“. Die Kurven für die Mischung entsprechen denen für die Berechnung der Mischkonzentrationen mit konventionellem Ansatz. Die Ausfällung von Ferrihydrit und Basaluminit führt zu einer Konzentrationsverringering im Mischwasser, welche durch die pH-Wert-Pufferung bei der Modellierung mit Adsorption etwas größer ist.

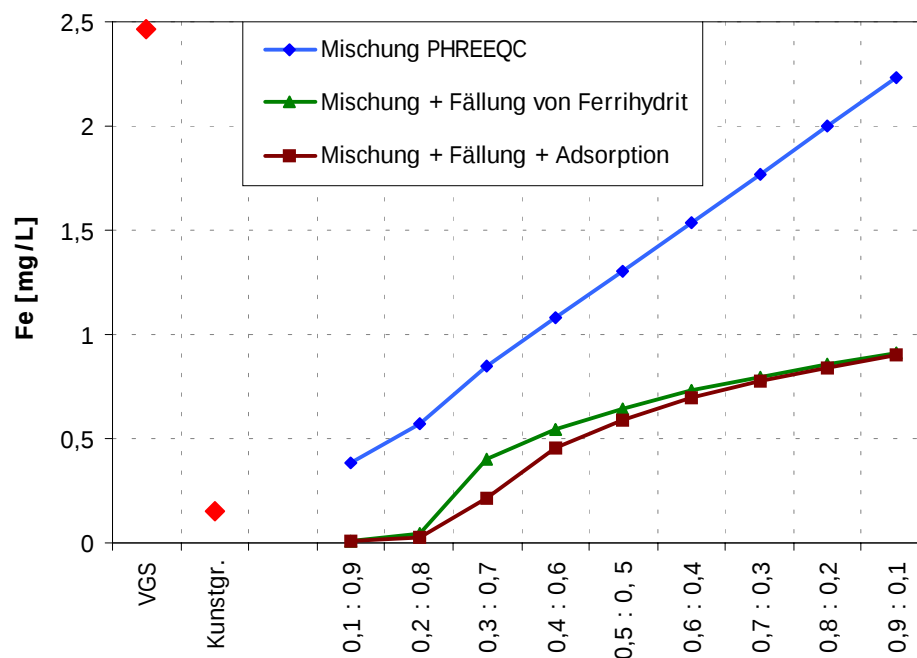


Abbildung 34: Modellierter Konzentration an Fe im Mischwasser aus Kunstgrabenwasser und Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenen Modellierungsarten.

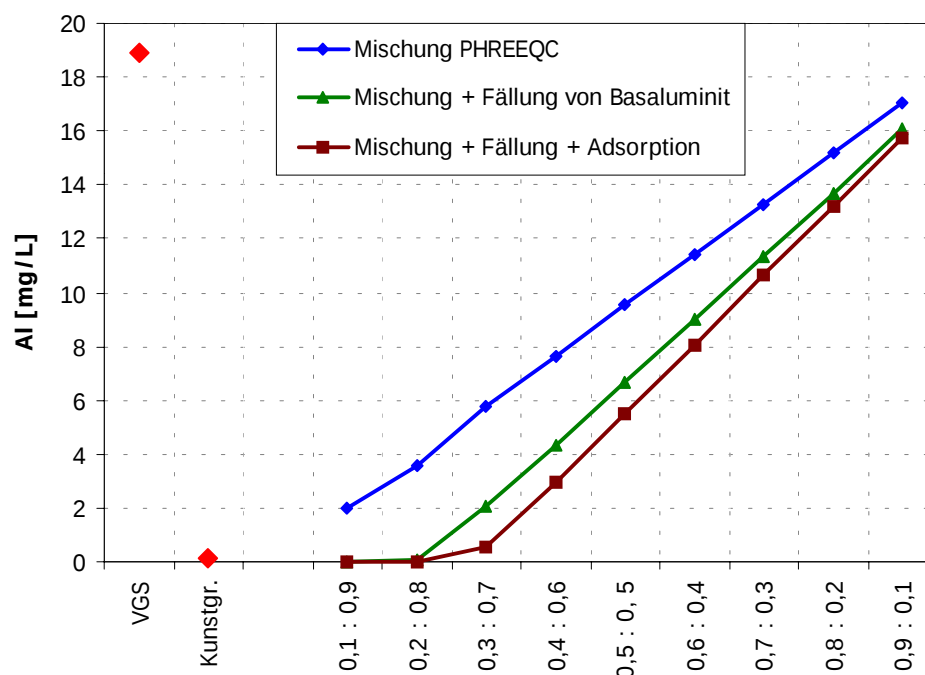


Abbildung 35: Modellierter Konzentration an Al im Mischwasser aus Kunstgrabenwasser und Wasser des „Königlich Verträge Gesellschaft Stolln“ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenen Modellierungsarten

Aufgrund der pH-Wert-Entwicklung bei der Modellierung konnte nur für ein Mischungsverhältnisse von 0,1 : 0,9 („Königlich Verträge Gesellschaft

Stolln“ : Kunstgraben) eine Verringerung der Konzentration der Elemente Cu, As und Pb auf 98 % der Ausgangskonzentration ermittelt werden. Aufgrund der Beobachtungen in den Grubenwässern wird jedoch von einer stärkeren Verringerung der Elementgehalte durch Adsorption auch bei geringeren Mischungsverhältnissen ausgegangen. Vor allem die Sedimentation der gefällten Hydroxidphasen und damit die Entfernung aus dem System kann mit der Gleichgewichtsmodellierung nicht nachvollzogen werden.

Es wird aber erwartet, daß eine Verbesserung der Wasserqualität erzielt wird. Als maximal einzuleitende Wassermenge sind 150 L/s von staatlichen Behörden festgelegt worden, die mittlere Stollenwassermenge beträgt 25 L/s, so daß von einem Mischungsverhältnis von 6 : 1 bzw. 0,84 zu 0,16 ausgegangen werden kann. Dafür ergibt sich die in Tabelle 13 angegebene theoretische Mischkonzentration als Obergrenze, wobei auf Grund der natürlichen Wasserqualitätsschwankungen die Konzentrationen nicht als absolut anzusehen sind.

Tabelle 13: Ausgangskonzentrationen und theoretische Mischkonzentrationen im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ bei einer Einleitung von 150 L/s Kunstgrabenwasser in 25 L/s Stollenwasser

Parameter	Einheit	Ausgangswässer		Mischung
		Kunstgraben	V G S	84 : 16
pH-Wert		7,0	4,5	6,63
Leitf.	µS/cm	240,0	1.490	441
Temp.	mg/l	20,0	9	18
HCO ₃	mg/l	32	0	27
Ca	mg/l	23	140	42
Mg	mg/l	4	60	14
Na	mg/l	8	50	15
K	mg/l	2	7	3
Cl	mg/l	15	90	27
NO ₃	mg/l	25	22	24
SO ₄	mg/l	44	770	160
Al ges.	µg/l	140	18.900	3142
As ges.	µg/l	2,4	50	10
Cd ges.	µg/l	1	450	73
Cu ges.	µg/l	2	710	115
Fe ges.	µg/l	155	2.460	523
Mn ges.	µg/l	39	15.000	2431
Ni ges.	µg/l	2	115	20
Pb ges.	µg/l	2	67	13
Zn ges.	µg/l	84	46.900	7574

Bei pH-Werten von 6,6 kann mit einer effektiven Entfernung von As, Cu und Pb durch Adsorption gerechnet werden, in geringerem Maße auch mit einer Adsorption des Zinks. Ausfällungen von Aluminium- und Eisenhydroxiden bzw. -hydroxosulfaten verringern die

Konzentration an diesen beiden Elementen weiter, eine Größenordnung kann jedoch nicht angegeben werden. Theoretisch ist ebenfalls eine Fällung von Manganhydroxidphasen möglich. Die Ausfällung der Hydroxide verringert den pH-Wert im Wasser durch die Festlegung von OH⁻-Ionen, so daß vermutlich nicht der theoretische Wert erreicht wird. Bei Verringerung der einzuleitenden Wassermenge nähert sich das System wieder seinem ursprünglichen Zustand an. Bei der Modellierung konnte keine Abnahme des pe-Wertes festgestellt werden. Demnach ist nicht mit einer Veränderung des Redoxpotentials im Stollenwasser zu rechnen. Die Gehalte an gelöster organischer Substanz im Kunstgrabenwasser liegen im Mittel bei 3,5 mg/L, die auch in Grubenwässern festgestellt wurden. Eine Adsorption von organischen Liganden an die Hydroxide ist nicht wahrscheinlich, bzw. fällt auf Grund des großen Angebotes an Adsorbenten nicht ins Gewicht. Damit ist auch die Gefahr einer Verlagerung von organischem Material in das Sediment nicht gegeben, und eine Rücklösung der sedimentierten Hydroxide durch eine Verringerung des Redoxpotentials im Sediment bei Sauerstoffabschluß kann somit weitestgehend ausgeschlossen werden.

Eine strömungsmechanische Modellierung ist für den Stollen nicht möglich, da kein kontinuierliches Gefälle vorliegt, sondern der Stollen durch die Art der Auffahrung in zwei verschiedene Niveaus mit einem Höhenunterschied von ca. 10 m geteilt ist. Zusätzlich existiert eine Art natürlicher Stauraum im Stollen, der durch Verbruchmassen am Straßenschacht hervorgerufen wird, und der zur Zeit als Sedimentationsraum fungiert. Die Kontinuitätsbedingungen für den beschriebenen Ansatz sind damit nicht mehr gegeben und würden eine deutlich aufwendigere und in der Endkonsequenz wahrscheinlich ungenaue Berechnung nötig machen. Zusätzlich fehlen Abflußmessungen und exakte Angaben zu Weglänge und Gefällebedingungen in den einzelnen Stollenabschnitten. Es wird jedoch von einer deutlichen Verkürzung der Verweilzeit um ca. 1/3 der aktuellen ausgegangen. Um die Sedimentation der sich verstärkt bildenden hydroxidischen Phasen zu ermöglichen, sollten zusätzliche Sedimentationsräume ähnlich dem schon Vorhandenem eingerichtet werden. Es kann außerdem davon ausgegangen werden, daß durch die schnelle Oxidation und die rasche Hydrolyse sedimentierbare Aggregate entstehen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die geplante Einleitung von Oberflächenwasser in den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ nach dem derzeitigen Kenntnisstand keine negativen Auswirkungen auf die Wasserqualität der Vorflut haben wird. Vor allem die Anhebung des pH-Wertes und die daran gekoppelten Fällungsreaktionen führen zu einer Konzentrationsverringerung im Stollenwasser, deren Größenordnung nicht exakt vorhergesagt werden kann. In Idealfällen ist jedoch mit einer bis zu 90%–igen Verringerung der Konzentration an gelösten Schwermetallen zu rechnen. Durch die einsetzenden Fällungsreaktionen wird mit einer „optischen“ Belastung des Wassers gerechnet. Hier können durch geeignete Maßnahmen, wie Stauwände, Sedimentationsräume geschaffen werden, welche die Fällungsprodukte fixieren und einen erneuten Austrag bei höheren Abflußmengen verhindern können.

4.5 Beispiel 2: Einleitung von Regenwasser in schwach saure Stollenwässer

Eine Direkteinleitung von Regenwasser vom Dach des städtischen Krankenhauses in den „Hauptstolln Umbruch“ unterliegt prinzipiell den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Einleitung von Oberflächenwasser in den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“. Somit können die gleichen Methoden, angepaßt an die lokalen Gegebenheiten, für eine Prognose verwendet werden.

Erste Abschätzungen über mögliche Entwicklungstrends lassen sich aus der Qualität des Niederschlagswassers ableiten. Die Niederschläge in Freiberg weisen schwach saure pH-Werte auf, die aus der Verschmutzung der Luft mit Stick- und Schwefeloxiden resultieren (HAUBRICH 2000). Tabelle 14 zeigt die Schwankungsbreite für die Parameter und die Konzentration an Inhaltsstoffen im Regenwasser der Region Freiberg. Im Stollenwasser überwiegen etwa neutrale pH-Werte, wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt. Es ist jedoch nur schlecht gepuffert ($\text{HCO}_3 \sim 30 \text{ mg/L}$), weswegen von einer Versauerung des Stollenwassers infolge der Einleitung des Niederschlagswassers ausgegangen werden muß.

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung von Freiburger Niederschlagswasser im Oktober 1997 (Medianwerte; n=6) (nach Daten aus HAUBRICH 2000)

Parameter	Median	Min Max	Parameter	Median	Min Max
pH- Wert	5,2	4,3 7	Al [$\mu\text{g/l}$]	14,95	9 31,5
Na [mg/l]	0,5	0,1 1,9	Cd [$\mu\text{g/l}$]	0,7	0,5 0,9
K [mg/l]	0,5	0,1 1,4	Cu [$\mu\text{g/l}$]	2,5	1,8 4,3
Ca [mg/l]	1,0	0,4 2,6	Fe [$\mu\text{g/l}$]	22,175	11 36,3
Mg [mg/l]	0,2	0,1 0,5	Mn [$\mu\text{g/l}$]	7,55	2,6 13,3
Cl [mg/l]	1,0	0,2 3,2	Ni [$\mu\text{g/l}$]	0,8	0,5 1,3
NO_3 [mg/l]	2,2	0,9 5,5	Pb [$\mu\text{g/l}$]	3	1,7 5,8
SO_4 [mg/l]	2,0	1,1 4,3	Zn [$\mu\text{g/l}$]	21	14 38

Da eine maximale Einleitmenge von 60 L/s Regenwasser angegeben und die maximal registrierte Abflußmenge des Stollens mit 50 L/s ermittelt wurde, können Mischungsverhältnisse zwischen 1:1 und 3:1 für den niedrigsten Abfluß im Stollen als „worst case“ berechnet werden. Um ein differenzierteres Bild der möglichen Auswirkungen der Einleitung zu erhalten, wurde eine erweiterte Modellierung der pH-Wert-Entwicklung im Stollenverlauf vorgenommen, da die Einleitung in den Stollen nicht am Mundloch erfolgt. Von BAACKE (2000) liegen für einen Tag Meßwerte für die Abflußmengen aller Zuläufe zum „Hauptstolln Umbruch“ sowie Analysen über die Entwicklung der Wasserqualität vor. Tabelle 15 zeigt diese am 13.12.1994 gemessenen Wassermengen sowie die jeweils gemessenen pH-Werte der einzelnen Zuläufe. Die Wassermenge im Stollen vor den Zuläufen betrug 1410 L/min.

Tabelle 15: pH-Wert und Wassermenge der Zuläufe zum „Hauptstolln Umbruch“ am 13.12.94 (Daten aus BAACKE (2000))

Lokalität des Zulaufs	Abfluß [L/min]	pH-Wert
Firstenzulauf aus dem „Silberner Bergmann Stehender“	20	5,6
Zulauf vom „Geharnischt Männer Spat“	80	5,7
Zulauf vom „Glückauf Spat“	30	3,8
Röschenwasser am Schacht „Reiche Zeche“	160	5,1

Eine konventionelle Mischungsrechnung ergab deutliche Differenzen zu den gemessenen pH-Werten, so daß die Modellierung ausschließlich mit PHREEQC durchgeführt wurde. Im Modell erfolgte die Anpassung der sich bei der Berechnung ergebenden pH-Werte und Eisenkonzentrationen an die real gemessenen, durch die Fällung von Ferrihydrit und einer angepaßten Gleichgewichtseinstellung mit dem CO₂ der Luft.

Dann wurde die Zugabe von 60, 20 und 6 L/s Regenwasser der angegebenen Zusammensetzung (Tabelle 14) modelliert, wobei die Wassermenge der Zuläufe als konstant angesetzt wurde. Diese Vereinfachung wurde getroffen, da die Direkteinleitung den Zeitraum der Reaktion des Grubengebäudes auf ein Niederschlagsereignis deutlich unterschreitet (Überbrückung der Versickerungsphase). Da für die Zuläufe auch keine detaillierten Daten vorlagen, mußte auf eine Modellierung der Veränderungen der zulaufenden Wassermenge und der dabei wahrscheinlich stattfindenden Konzentrationsveränderungen verzichtet werden. Auch die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit und damit die verkürzte Reaktionszeit mit der Gasphase (CO₂) konnte nicht berücksichtigt werden, da die Validierungsmöglichkeiten fehlten.

Bei der Interpretation der Ergebnisse für die Eisenkonzentration muß berücksichtigt werden, daß Gesamtkonzentrationen modelliert werden. Die Fällung von Ferrihydrit im natürlichen System entfernt lediglich den sedimentierbaren Anteil an Fe aus der Lösung, der schwebende Anteil bei einer Beprobung des Systems würde aber analytisch noch registriert werden. Für Aussagen zum Verhältnis des partikulär gebundenen zum gelöst transportierten Eisen wurde seine Speziation in den resultierenden Lösungen ermittelt. Dabei wurden die Spezies Fe²⁺, Fe^(II)SO₄, Fe^(II)OH⁺, Fe^(II)(OH)₂, Fe^(II)(OH)₃⁻, Fe^(III)(OH)²⁺, Fe^(III)(OH)₄⁻, Fe^(III)OH²⁺ und Fe³⁺ als gelöst betrachtet, der Anteil an Fe^(III)(OH)₃ als partikulär gebunden.

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse für die Modellierung und die real gemessenen pH-Werte. Wie vermutet, sinken die pH-Werte mit steigendem Anteil an eingeleitetem Regenwasser. Der maximal modellierte Unterschied ist eine Verringerung um 0,22 pH-Einheiten am Mundloch. Die Verringerung der Pufferkapazität durch die Einleitung des Regenwassers bewirkt eine ungenügende Pufferung der weiteren sauren Zuläufe. Eine Ausnahme bildet der erste Zulauf, für den, auf Grund der geringen Fließmengen und der damit verbundenen höheren Verdünnung im Stollenwasser, sogar eine pH-Wert-Erhöhung im Modell errechnet wird.

Tabelle 16: Ergebnisse der Modellierung der pH-Wert-Entwicklung im Stollenwasser des „Hauptstolln Umbruch“ bei Einleitung verschiedener Mengen an Niederschlagswasser im Vergleich zur gemessenen pH-Wert-Entwicklung am 13.12.1994

Verlauf im Stollen	Original	Modell Original	6 L/s Regen	20 L/s Regen	60 L/s Regen
vor Firstenzulauf					
„Silb. Bergmann Stehender“	6,99	6,99	6,98	6,95	6,87
vor Zulauf					
„Geharnischt Männer Spat“	6,65	6,65	6,70	6,80	6,74
vor Zulauf					
„Glück Auf Spat“	6,60	6,59	6,57	6,51	6,35
vor Zulauf					
Rösche „Reiche Zeche“	6,95	6,95	6,92	6,85	6,74
Mundloch	7,26	7,26	7,24	7,18	7,08

Tabelle 17: Ergebnisse der Modellierung der Eisen-Konzentrationsentwicklung im Stollenwasser des „Hauptstolln Umbruch“ Einleitung verschiedener Mengen an Niederschlagswasser im Vergleich zur gemessenen Entwicklung am 13.12.1994

Verlauf im Stollen	Original	Modell Original	6 L/s Regen	20 L/s Regen	60 L/s Regen
vor Firstenzulauf					
„Silb. Bergmann Stehender“	8,22	8,22	7,02	4,52	2,32
vor Zulauf					
„Geharnischt Männer Spat“	6,58	6,66	5,97	4,49	2,31
vor Zulauf					
„Glückauf Spat“	2,25	2,26	2,38	2,69	2,28
vor Zulauf					
„Rösche Reiche Zeche“	1,82	1,82	1,92	2,19	2,27
Mundloch	2,04	1,67	1,78	2,08	2,21

Deutlich Einschränkungen müssen für die Aussagekraft der modellierten Eisenspeziation im Stollenwasser gemacht werden. Wie Tabelle 18 zeigt, entspricht für das Stollenwasser vor dem Einleitepunkt die berechnete Fe(II)-Konzentration der gemessenen gelösten Eisenkonzentration. Berücksichtigt man jedoch die ebenfalls gelösten Fe(III)-Spezies, steigt

der Prozentsatz an gelöstem Eisen auf mehr als 90 % des Gesamteisens. Die abzuleitende Schlußfolgerung, nur die modellierten Fe(II) Konzentration als gelöst anzusetzen, wird durch die weitere Modellierung jedoch ad absurdum geführt. Auf diesem Weg sind demnach keine Aussagen zu den zu erwartenden Verhältnissen zwischen partikulär und gelöst transportiertem Eisen möglich.

Tabelle 18: Vergleich der *prozentualen* Anteile an gelöstem Eisen, im Stollenwasser gemessen (Original), mit den modellierten Anteilen der verschiedenen Eisenspezies

Original gemessen	Modelliert		
	Fe gelöst	Fe(II) gelöst	Fe(III) gelöst
0,75	0,71	90,1	90,8
3,28	0,00	95,5	95,5
3,20	0,00	96,0	96,0
5,60	0,00	91,5	91,5
0,25	0,00	84,4	84,4

Für die anderen Elementkonzentrationen konnte keine gute Übereinstimmung der modellierten Konzentrationen mit den gemessenen ermittelt werden. Selbst konservative Elemente wie Na (Tabelle 19), zeigen eine geringere modellierte Verdünnung durch die Zuläufe am „Glückauf Spat“ und an der Rösche, als im natürlichen System gemessen. Wahrscheinlich liegen hier Fehler bei der Abflußmessung oder bei der Konzentrationsbestimmung vor.

Tabelle 19: Ergebnisse der Modellierung der Natrium–Konzentrationsentwicklung im Stollenwasser des „Hauptstolln Umbruch“ Einleitung verschiedener Mengen an Niederschlagswasser im Vergleich zur am 13.12.1994 gemessenen

Verlauf im Stolln	Original	Modell Original	6 L/s Regen	20 L/s Regen	60 L/s Regen
vor Firstenzulauf					
„Silb. Bergmann Stehender“	26,3	26,3	22,5	14,7	7,8
vor Zulauf					
„Geharnischt Männer Spat“	25,7	26,2	22,5	14,7	7,8
vor Zulauf					
„Glück Auf Spat“	26,0	26,0	22,5	14,9	8,0
vor Zulauf					
„Rösche Reiche Zeche“	23,8	25,9	22,5	15,0	8,1
Mundloch	21,5	26,0	22,8	15,7	8,7

Ebenfalls nicht berücksichtigt wurde die Adsorption an die Hydroxide. Somit werden deutlich höhere Konzentrationen im Stollenwasser modelliert, als im natürlichen System registriert wurden, wie Abbildung 36 zeigt. Um zu einer realistischeren Aussage für die Konzentrationsentwicklung bei der Regenwassereinleitung zu gelangen, können

Korrekturfaktoren zwischen modellierter Konzentration und gemessener Konzentration ermittelt werden. Die Ergebnisse aus den Modellierungen der Mischung mit Regenwasser, könnten dann um diese korrigiert werden. Dieser Ansatz berücksichtigt jedoch weder die Veränderung der Adsorption durch die pH-Wert-Änderung noch die Veränderung der Ionenstärke des Stollenwassers bei der Einleitung.

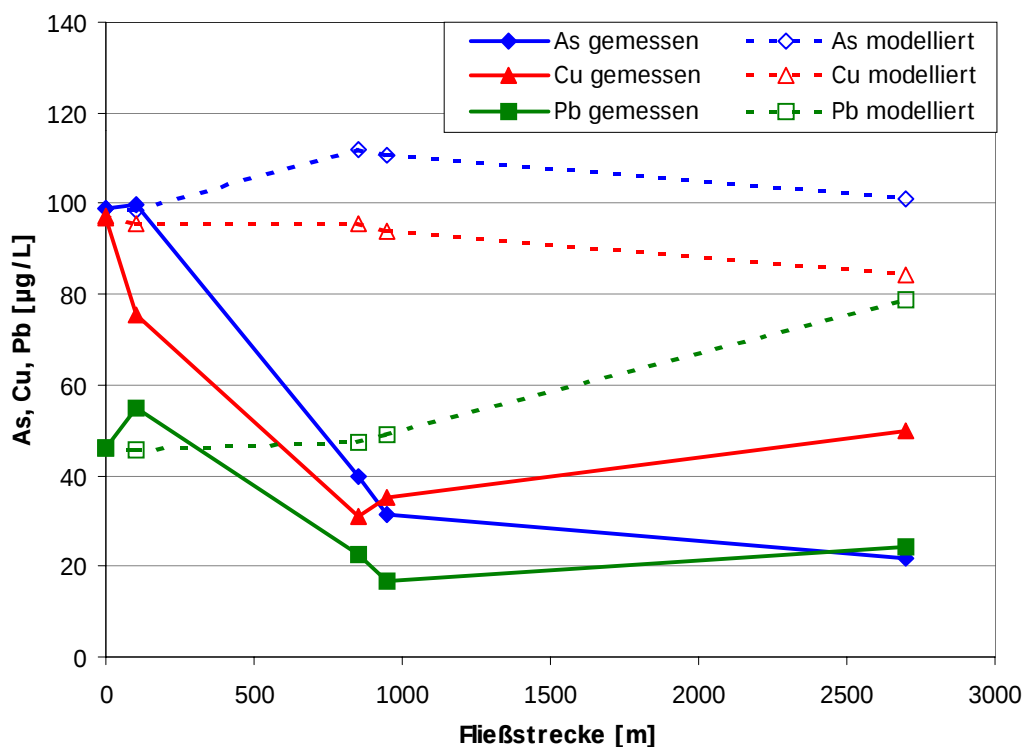


Abbildung 36: Verlauf der gemessenen und der modellierten Konzentration an As, Cd und Pb im Wasser des „Hauptstolln Umbruch“

Einen positiven Effekt der Einleitung von Regenwasser in den „Hauptstolln Umbruch“ belegen die ermittelten Konzentrationsveränderungen in Tabelle 20. Es wird angenommen, daß die Aussagen mit einem Korrekturfaktor zwischen 0,8 und 1,2 als sicher anzusehen sind, während vor allem für As, Cu, Pb und Fe sowie HCO_3 Unsicherheiten bestehen.

Tabelle 20: Gemessene, modellierte und korrigierte Schwermetall-, Arsen-, Sulfat- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen im Wasser des „Hauptstolln Umbruch“ am Mundloch bei Einleitung der angegebenen Mengen an Niederschlagswasser

Mundloch	As [mg/l]	Cd [mg/l]	Cu [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	HCO ₃ [mg/l]
Gemessen	0,022	0,033	0,050	2,04	3,54	0,024	4,17	286	12
Original modelliert	0,101	0,028	0,084	1,67	4,41	0,079	4,55	331	6
6 L/s modelliert	0,089	0,024	0,075	1,78	3,82	0,067	3,85	287	6
20 L/s modelliert	0,060	0,017	0,051	2,08	2,61	0,047	2,65	196	5
60 L/s modelliert	0,033	0,009	0,029	2,21	1,41	0,027	1,44	107	4
Korrekturfaktor									
Gemessen / Original modelliert	0,22	1,18	0,59	1,22	0,80	0,31	0,92	0,87	1,91
6 L/s korrigiert	0,019	0,028	0,044	2,18	3,07	0,021	3,54	248	11
20 L/s korrigiert	0,013	0,020	0,030	2,54	2,09	0,015	2,43	170	9
60 L/s korrigiert	0,007	0,011	0,017	2,70	1,13	0,008	1,32	92	7

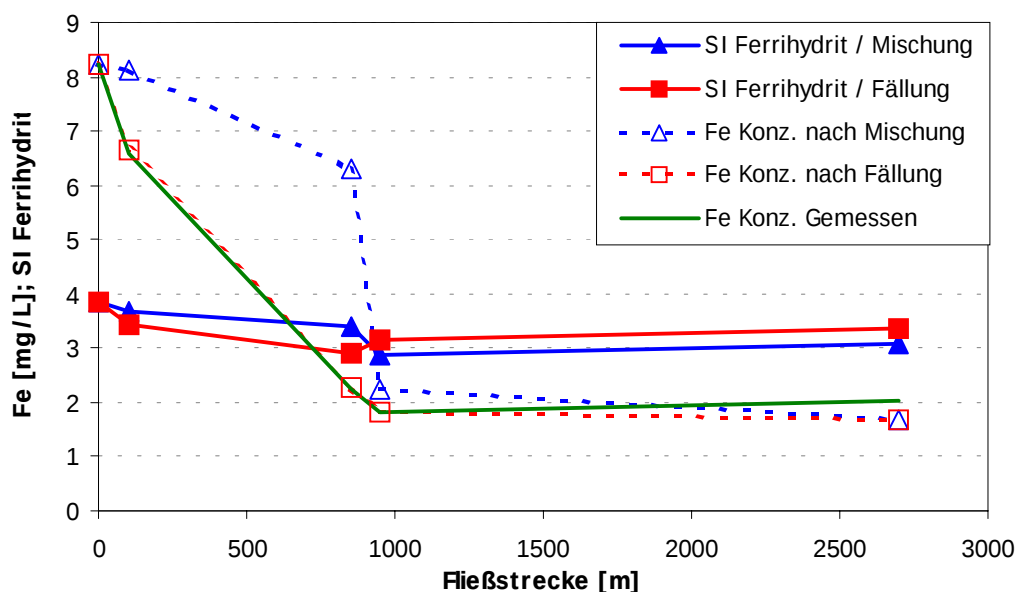


Abbildung 37: Modellerte Entwicklung der Gesamt-Eisen-Konzentration bei konventioneller Mischungsrechnung und Fällung von Ferrihydrit im Wasser des „Hauptstolln Umbruch“ ohne Einleitung von Niederschlagswasser

Schlußfolgernd aus den zu hoch berechneten Konzentrationen an As, Cu und Pb im modellierten „Original“-Stollenwasser kann von einer Verringerung der nicht korrigierten modellierten Konzentrationen bei der Verdünnung mit Regenwasser auf Grund von Adsorptionsprozessen ausgegangen werden. Ob die resultierenden Konzentrationen den

korrigierten entsprechen, kann nicht sicher prognostiziert werden, die Größenordnung ist jedoch als wahrscheinlich anzunehmen.

Die Problematik der Prognose der Eisenkonzentrationen ist oben bereits beschrieben worden. Durch die Berechnung der Gesamteisenkonzentration ergeben sich keine eindeutigen Aussagen. Modelliert wird ein Anstieg des Gesamteisens (2,04 auf 2,18 mg/L), welches sich am Mundloch noch in Lösung bzw. partikulär in Schwebel befindet. Ursache dieser Zunahme ist die feste Einstellung des Anteils an zu fällendem Ferrihydrit im Modellierungsansatz. Abbildung 37 zeigt den Konzentrationsverlauf sowie die Sättigungsindizes bei konventioneller Mischung und bei der Einstellung der gemessenen Eisenkonzentration durch die Fällung von Ferrihydrit im Stollenwasser ohne Regenwassereinleitung. Durch den Zulauf an der Rösche wird die Eisenkonzentration stark verdünnt, und der sich ergebende Sättigungsindex für Ferrihydrit ist geringer als der für die Einstellung der gemessenen Eisenkonzentration im Modell. Notwendig. Es wird bei der Berechnung bis ins Gleichgewicht also ein „Fällungsdruck“ erzeugt, der in der Natur eigentlich nicht vorliegt. Fehlerursache sind hier wahrscheinlich wiederum falsch gemessene Abflußmengen.

Trotz einiger Unzulänglichkeiten bei der Modellierung kann jedoch prinzipiell eine Verbesserung der Wasserqualität bezüglich der Schadstoffkonzentrationen durch die Einleitung von Regenwasser in den „Hauptstolln Umbruch“ festgestellt werden. Die Verringerung der Pufferkapazität des Wassers im Stollen durch die Einleitung von saurem Regenwasser hat zur Folge, daß die pH-Werte an der Einleitstelle in die Vorflut um wahrscheinlich max. 0,22 pH-Einheiten sinken. Dies liegt innerhalb des natürlichen Schwankungsbereiches des pH-Wertes des Stollenwassers und dürfte keine Konsequenzen haben.

Bedingt durch die Art der Einleitung des Niederschlagswasser, können größere Einträge von organischem Material in Form von Blättern, Pollen, Ästen oder Zweigen sowie Moos oder Gras, welches sich auf Dächern und in Regenrinnen sammelt, nicht ausgeschlossen werden. Durch mechanische Schutzmaßnahmen kann dieser Eintrag zwar stark vermindert werden, seine Auswirkungen sollen dennoch betrachtet werden.

In einem Fließsystem, welches der Stollen darstellt, kommt es nicht zu einer Erniedrigung des Redoxpotentials infolge des Abbaus von gelöster oder partikulärer organischer Substanz, da ein permanentes Sauerstoffangebot vorliegt. Nicht auszuschließen ist jedoch eine Verringerung des Redoxpotentials im Porenwasser des Sedimentes, wenn das entsprechende Angebot an organischer Substanz besteht und der Sauerstoffeintrag in das Sediment gehemmt wird. Konsequenzen wären vor allem eine Rücklösung von sedimentierten Mangan- und Eisenhydroxiden sowie die Desorption der an ihnen adsorbierten Elemente.

Um einen derartigen Effekt zu modellieren, wurde eine einfache organische Substanz ($\text{CH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{0,07}$) definiert (nach PARKHURST & APPELLO 1999). Sie weist ein Kohlenstoff zu Stickstoff Verhältnis von 15 : 1 auf. Als Porenlösung wurde das Mischwasser nach der Einleitung von 60 L/s Regenwasser angenommen, da nur bei großen Regenwassermengen (mechanische Spülwirkung) ein Eintrag von organischer Substanz wahrscheinlich ist. Ebenfalls angenommen wird, daß keine Diffusion in tiefere Sedimentbereiche und keine Anreicherung an Metallen im Porenwasser durch Lösung von Sedimentpartikeln stattfindet.

Zuerst wurde ermittelt, bei welchem Umsatz an organischer Substanz ein Umschlag des Redoxpotentials erfolgt. Im Ergebnis der Modellierung erfolgt ein rascher Abfall des Redoxpotentials im Porenwasser bei einem Umsatz von $> 7,5$ mg der definierten organischen Substanz, welcher theoretisch mit einer starken Untersättigung an Ferrihydrit und einem Überschreiten der Sättigungsgrenze für Pyrit einhergeht.

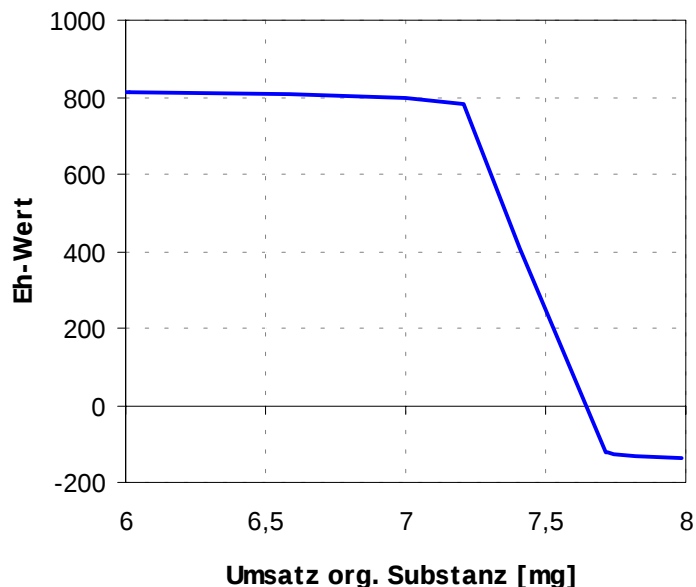
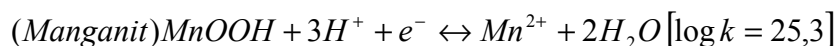
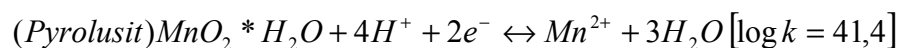
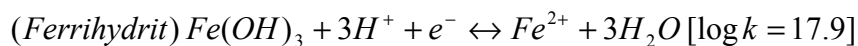


Abbildung 38: Entwicklung des Eh-Wertes beim modellierten Abbau organischer Substanz

Im Folgenden wurde die bei einem Umsatz von 8 mg organischer Substanz entstandene Lösung mit Ferrihydrit sowie Phasengemischen aus Ferrihydrit und Manganit bzw. Pyrolusit ins Gleichgewicht gesetzt, um die Menge an Hydroxiden zu ermitteln, welche potentiell rückgelöst werden könnte. Dabei wurde ein Verhältnis von Ferrihydrit zu Manganit (bzw. Pyrolusit) von 10 : 1 in den Sedimenten angenommen. Abbildung 39 zeigt die Entwicklung der Eisen- und Mangankonzentration im Wasser bei dem entsprechenden Angebot und Umsatz an Hydroxiden.

Die bei der Oxidation der organischen Substanz freigesetzte Elektronenmenge wird primär für die Reduktion des Mn(IV) bzw. Mn(III) zum Mn(II) verbraucht, bei überschüssigen Elektronen sekundär auch für die Reduktion des Fe(III) zum Fe(II). In PHREEQC werden folgende summarische Reaktionen verwendet:



Bis zu einem Umsatz von 0,2 mg Manganit bzw. 0,17 mg Pyrolusit wird auch das Angebot an Ferrihydrit vollständig durch die Reduktion des Eisens umgesetzt. In der Konsequenz steigt die Eisenkonzentration in der Lösung. Bei höherem Angebot und Umsatz an Manganhydroxiden reicht die verbleibende Elektronenmenge nicht mehr für einen 100%igen Umsatz des Ferrihydrites aus. Durch den „Verbrauch“ von 2 Elektronen bei der Reduktion des Pyrolusits wird bereits bei niedrigerem Angebot an Pyrolusit die Schwelle erreicht, bei der Ferrihydrit nicht mehr vollständig reduziert werden kann. Bei entsprechendem Umsatz an Manganhydroxid schlägt das System wieder um, und es kann Ferrihydrit aus der Lösung ausgefällt werden, was zu einer Wasserqualitätsverbesserung bezüglich des Eisens führt. Wird nur Ferrihydrit ins Gleichgewicht mit 1 L der reduzierenden Lösung gesetzt, können maximal 2,23 mg Ferrihydrit aufgelöst und das Fe(III) zu Fe(II) reduziert werden. An Manganphasen können maximal 2,2 mg Pyrolusit bzw. 4,4 mg Manganit umgesetzt werden. Nicht modelliert wurde die Freisetzung der adsorbierten Element und Verbindungen, sie wird aber als gegeben angenommen.

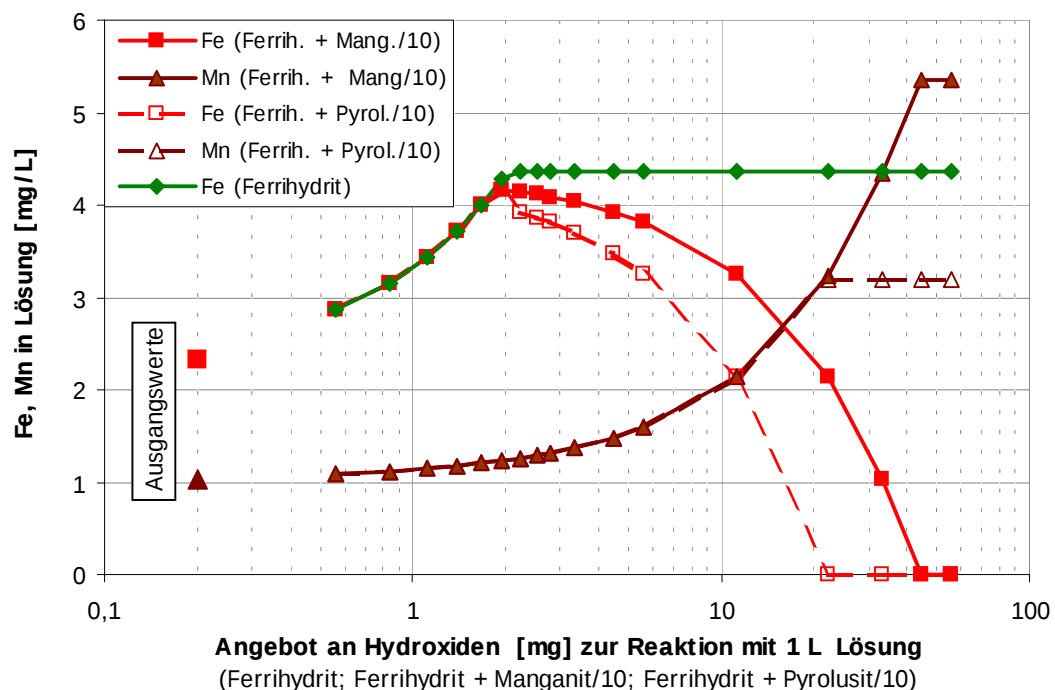


Abbildung 39: Entwicklung der Konzentration an Eisen und Mangan im („Poren“-)Mischwasser aus Stollenwasser des „Hauptstolln Umbruch“ und Regenwasser (60 L/s) bei einem Abbau von 8 mg org. Substanz und der anschließenden Gleichgewichtseinstellung mit den angebotenen Mengen an Ferrihydrit bzw. Ferrihydrit + Manganit (10:1) oder Ferrihydrit + Pyrolusit (10:1)

Ein Eintrag von organischem Material in das Stollensediment sollte den Berechnungen nach unbedingt vermieden werden, da für die hydroxidischen Eisen- und Manganphasen im Stollensediment hohe Rücklösungsgefahr besteht. Bereits ein Abbau von 8 mg/L organischer Substanz führt zu einem Umschlag des pe-Wertes und zu einer Rücklösung von bis zu 2 mg Ferrihydrit und bis zu max. 4 mg Manganit. Es wird allerdings davon ausgegangen, daß durch

die Fließbewegung bei Wasserständen von ca. 30 cm und die damit verbundene permanente Sauerstoffzufuhr bis an die Sedimentgrenze, die Sedimentation und den Abbau der organischen Substanz wirkungsvoll verhindern.

Für die strömungsmechanische Modellierung wurden aus den risslichen Unterlagen die in Tabelle 21 gezeigten Ausgangsparameter ermittelt. Die nötigen Reibungsbeiwerte wurden aus dem Wasserstand errechnet, als Funktion wurde ein für den „Rothschönberger Stolln“ ermittelter Zusammenhang zwischen Wasserstand und Reibungsbeiwert verwendet (siehe Abschnitt 5.4.4).

Tabelle 21: Ausgangsparameter für die strömungsmechanische Modellierung der Einleitung von Niederschlagswasser in den „Hauptstolln Umbruch“

Parameter	Einheit	Wert
Länge des Stollen	m	3.600
Niveau des Stollen am Beginn	mü.NN	322,1
Niveau des Stollen am Mundloch	mü.NN	321,5
Gefälle	%	0,017
Mittlere Breite	m	2
Mittlerer Wasserstand	m	0,3
Fließgeschwindigkeit	m/s	0,04
Abfluß	L/s	24

Bei einer Einleitung von 60 L/s Niederschlagswasser würde sich die Fließgeschwindigkeit um 0,05 m/s auf 0,09 m/s und die Sohlschubspannung auf 0,04 N/m² erhöhen. Die Gefahr einer verstärkten Sediment–Erosion ist damit nicht gegeben. Der Wasserstand steigt von 0,3 auf ca. 0,5 m an. Um Aufwirbelungen an der Einleitstelle zu vermeiden, sollte kein direktes Verstürzen des Regenwassers in den Stollen erfolgen, sondern ein Tosbecken oder ein anderes Beruhigungsbauwerk geschaffen werden, welches einen ruhigen Überlauf des Regenwassers mit geringer Fallhöhe in das Stollenwasser erlaubt.

Zusammenfassend kann auch für diese Art der Stollen–Nutzung ein positives Fazit gezogen werden. Vor allem bei der Einleitung von größeren Mengen an Niederschlagswasser kann durch die Verdünnung mit einer deutlichen Konzentrationsverringerung der Schwermetalle und des Arsens im Stollenwasser gerechnet werden. Die prognostizierte Verringerung des pH–Wertes liegt innerhalb des natürlichen Schwankungsbereiches, wobei in den Modellbetrachtungen von neutralen Bedingungen ausgegangen wird. Im Falle niedriger pH–Werte im Stollenwasser ist die Absenkung des pH–Wertes durch die Einleitung wahrscheinlich größer, es liegen jedoch zu wenig Daten zum Abfluß vor, um eine Abhängigkeit des pH–Wertes von diesem zu ermitteln. Über diesen Zusammenhang wären genauere Aussagen zu den Verhältnissen im Stollen bei hohen Abflüssen möglich, wie sie im System bei hohen Niederschlagsmengen vorliegen. Die Konsequenzen der Einleitung von großen Mengen an Niederschlagswasser wären so besser prognostizierbar. Nach dem bisherigen Kenntnisstand ist die Gefahr einer Sediment–Erosion nicht gegeben.

4.6 Beispiel 3: Einleitung von Regenwasser ins Grubengebäude

Die Auswirkungen einer Einleitung von Regenwasser in ein ungeflutetes Grubengebäude sind deutlich schwieriger zu prognostizieren. Geplant ist, das Ablaufwasser einer abgedeckten Mülldeponie im Falle eines Starkregenereignisses über eine Schluckbohrung nach Untertage in einen stillgelegten und verwahrten Schacht zu verstürzen. Ohne Kenntnis des Schachtzustandes und der umgebenden Wasserwegsamkeiten sowie des Fließweges, sind nur pauschale Aussagen zu angenommenen Szenarien möglich. Das für die geplante Einleitung relevante Grubengebäude ist nicht zugänglich. Da der Vererzungstyp und die Abbautechnologie jedoch denen des Lehr- und Besucherbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ entsprechen, können Analogiebetrachtungen angestellt werden.

Typische Folgeprodukte der Sulfidoxidation in den ungefluteten Bereichen des Grubengebäudes sind hydroxidische Fällungsprodukte von Eisen, Aluminium und Mangan mit variierenden Anteilen an adsorbierten bzw. kopräzipitierten Elementen. Des weiteren kommen Sekundärmineralbildungen in Form von Jarositen unterschiedlicher Zusammensetzung sowie weitere Sulfate, Arsenate (Pitticit) bzw. auch Karbonate vor (BAACKE 2000; HAUBRICH 2000). Eine weitere typische Bildung sind die sogenannten „Roten Standwässer“ mit pH-Werten von 1,5 bis 2,7 und Leitfähigkeiten im Bereich von 10 mS/cm. Mengenmäßig muß ihr Vorkommen jedoch als untergeordnet eingestuft werden, da sie sich nur bei Einschränkung der vertikalen Migrationswege durch die Abdichtung mit Tonmineralen (Letten) in Vertiefungen horizontaler Auffahrungen bilden. Ausführlichere Informationen zu den Standwässern und Lettenbildungen sind in BAACKE (2000) und HAUBRICH (2000) zu finden.

Als relevant für die Veränderung des pH-Wertes im eingeleiteten Wasser vor der Mischung mit dem Stollenwasser wird vor allem der Kontakt mit den Hydroxiden und den Sekundärmineralen erachtet. Da angenommen wird, daß sich die einzuleitenden Wässer auf den natürlich vorhandenen Fließwegen bewegen, kann ein Kontakt mit den „Roten Standwässern“ weitestgehend ausgeschlossen werden. Zu berücksichtigen ist ebenfalls, daß durch die diskontinuierliche Einleitung und die stark variierenden Wassermengen möglicherweise kein horizontaler Transport im Grubengebäude stattfindet.

Für eine Modellierung wurde ein theoretisches Phasengemenge mit der entsprechenden Wichtung angesetzt. Dabei wurde berücksichtigt, daß nach BAACKE (2000) die Eisenhydroxide mengenmäßig am stärksten vertreten sind, gefolgt von den Aluminiumhydroxiden, bzw. -hydroxosulfaten und dann mit deutlich geringeren Anteilen die Manganphasen und die Sekundärminerale. Tabelle 22 zeigt die Zusammensetzung des verwendeten Phasengemisches. Nicht berücksichtigt wurden kristalline Phasen wie Goethit, Boehmit und Pyrolusit. Während der Reaktion wurde die Gleichgewichtseinstellung mit den CO_2 der Luft ($p_{\text{CO}_2} = -3,0$) erlaubt.

Tabelle 23 zeigt die Umsätze an den einzelnen Phasen und die resultierenden Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen im abfließenden Wasser. Negative Umsätze bedeuten eine Ausfällung der entsprechenden Phase.

Tabelle 22: Zusammensetzung des theoretischen Phasengemenges für die Modellierung der Einleitung von Regenwasser ins Grubengebäude

Phase	Formel	Anteil	Molare Masse	angesetzte Menge
	verwendet. in PHREEQC	%	g/mol	mol
Ferrihydrit	Fe(OH) ₃	50	106,9	0,498
Amorphes Aluminiumhydroxid	Al(OH) ₃	25	78,0	0,341
Basaluminit	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	10	231,0	0,046
Alunit	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	5	414,2	0,013
Manganit	MnOOH	5	87,9	0,061
K - Jarosit	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	2,5	141,2	0,019
(H ₃ O) - Jarosit	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	2,5	121,1	0,022
Summe		100		1,0

Tabelle 23: Umsatz an Phasengemenge und die daraus resultierende Konzentration in der Wasserphase bei der modellierten Reaktion von Regenwasser mit dem Phasengemenge aus Tab. 22

Phase	Umsatz [%] an Phasen bei Angebot an Phasengemisch von				
	1 mol	0,1 mol	0,01 mol	0,001 mol	0,0001 mol
Ferrihydrit	-25	-25	-25	-25	-24
amorphes Al(OH) ₃	100	100	100	100	100
Basaluminit	-195	-199	-204	-206	-199
Alunit	46	67	92	100	100
Manganit	0,002	0,012	1	5	54
Jarosit K	100	100	100	100	100
Jarosit H	100	100	100	100	100
Gesamtumsatz Gemisch	18	18	18	18	22

Parameter	Konzentration im Wasser nach Reaktion entsprechend Angebot von				
	1 mol	0,1 mol	0,01 mol	0,001 mol	0,0001 mol
pH-Wert	8,90	7,86	6,68	5,70	5,47
SO ₄ [mg/L]	369	70,8	12,7	3,2	2,2
HCO ₃ [mg/L]	993	81,5	7,2	2,7	2,5
Fe [µg/L]	1,1	0,3	2,1	19	33
Al [µg/L]	2829	162	34	36	51
Mn [µg/L]	0,7	40	185	185	185

In Summe werden ca. 20% des Phasengemisches bei der Gleichgewichtseinstellung aufgelöst. Für Ferrihydrit und Basaluminit wird zwar eine Ausfällung errechnet, der Verlust an Phasengemenge durch die Lösung der anderen Phasen ist jedoch größer als die Zunahme an Masse durch die Ausfällung. Die Sulfate und das amorphe Aluminiumhydroxid werden generell

vollständig gelöst. Dabei freigesetzten Al-Ionen werden durch die Ausfällung von Basaluminat nur unvollständig wieder fixiert, was zu einem Anstieg der Al-Konzentration im Wasser führt. Durch die Auflösung der Hydroxide stellt sich ein basischer pH-Wert im Wasser ein, welcher zu den hohen HCO_3^- -Konzentrationen im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Luft führt. Dieser hohe pH-Wert ist auch die Ursache für den geringen Umsatz an Manganit trotz des hohen Angebots.

Bei der Einleitung von Regenwasser ins Grubengebäude und dem wahrscheinlichen Kontakt mit den abgelagerten Sekundärmineralen, ergibt sich durch den Überschuß an Festphasen eine Konzentrationserhöhung vor allem für Sulfat (entsprechende Mengen an löslichen Sulfaten vorausgesetzt) und Aluminium. Die sich real einstellenden Konzentrationen und die sich ausbildenden pH-Werte und HCO_3^- -Konzentrationen hängen eng mit der Kontaktzeit des Wassers mit den Festphasen zusammen. Im Ergebnis der Modellierung ermittelte Konzentrationen geben den „worst case“- Fall wieder, bei dem das Regenwasser sehr langsam durch die Abbaue fließt oder sogar zum Stillstand kommt.

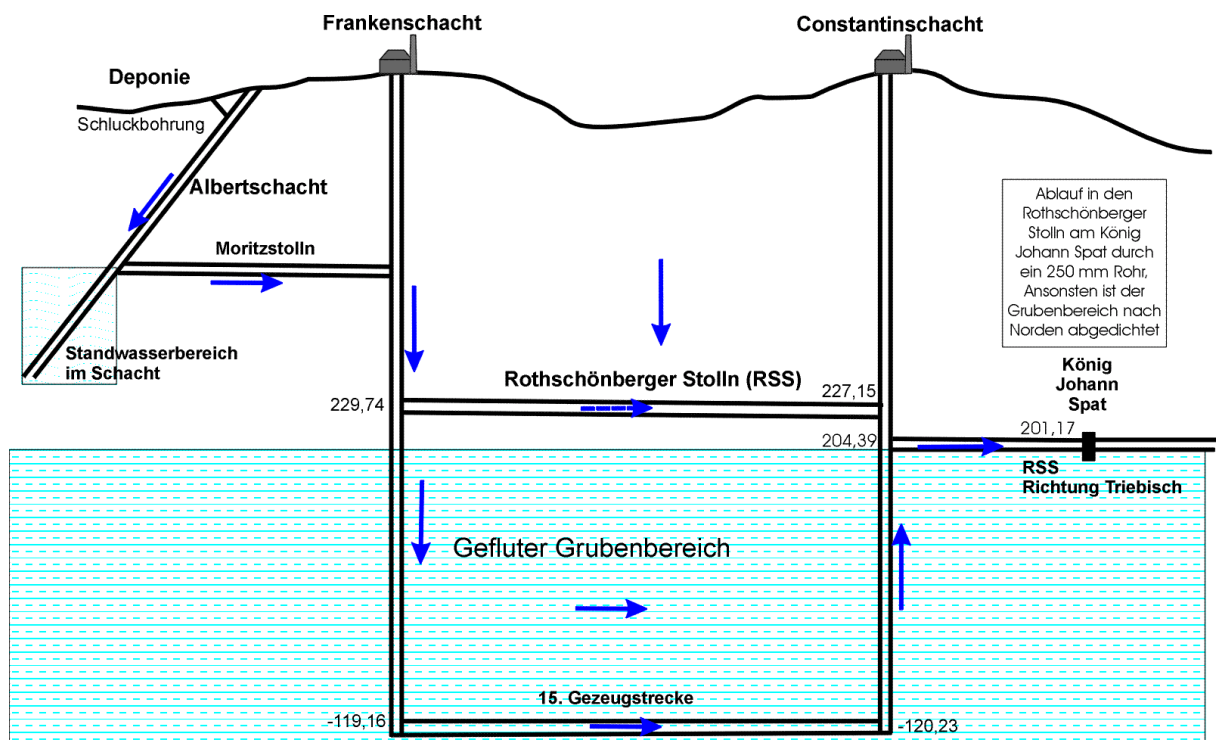


Abbildung 40: Schematische Darstellung des möglichen Fließweges des einzuleitenden Wassers in das Grubengebäude des Brand Erbsisdorfer Reviers

Ein weiteres mögliches Szenario ist das direkte oder indirekte Aufgehen der eingeleiteten Regenwässer im Flutungsraum der Grube. Durch die mittleren Abflußmengen aus dem Flutungsraum von 250 L/s und der angenommenen Einleitmenge von ca. 4 L/s sind Veränderungen der Wasserqualität schon auf Grund des Mischungsverhältnisses von 62,5 : 1 nicht wahrscheinlich. Auch eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit kann somit ausgeschlossen werden, bzw. liegt innerhalb des natürlichen Schwankungsbereiches. Die möglichen

Wasserwege von der Einleitestelle im Albert Schacht bis zum Übertritt in den „Rothschönberger Stolln“ zeigt Abbildung 40.

Modelliert wurde eine Mischung des Wassers nach der Gleichgewichtseinstellung mit den in den Fließwegen vorhandenen Sekundärmineralbildungen (1 mol/L Regenwasser), wie oben beschrieben, mit den Flutungswässern am Überlauf. Es wurde postuliert, daß die Wässer des Probenahmepunktes „RSS RZ“ dem Überlaufwasser aus dem Konstantin Schacht entsprechen, da sie auf dem Fließweg kaum Veränderungen durch Zuflüsse und Fällungsreaktionen erfahren. Die Fällung von übersättigten Phasen im Mischwasser wurde bei der Modellierung zugelassen.

Im Ergebnis der Modellierung wurden keine Erhöhungen der Schwermetallkonzentrationen festgestellt, wie Tabelle 24 zeigt. Die fällungssensitiven Elemente Al und Fe werden aus dem Mischwasser durch die Fällung von Ferrihydrit und Basaluminit entfernt, die Sättigungsgrenze für Manganphasen ist hingegen noch nicht überschritten. Keine Veränderungen zeigen die anderen Schwermetalle sowie Arsen, da keine De- und Adsorptionsreaktionen modelliert wurden.

Tabelle 24: Konzentrationsveränderungen bei der Mischung (62,5 : 1) von Überlaufwasser des Brander Reviere mit dem mineralisierten Regenwasser aus Tabelle 23 (1 mol)

Parameter	Rothschönberger Stolln	Mischwasser	Nach Fällung
pH-Wert	6,67	6,77	6,76
SO ₄	233	235	235
HCO ₃	99	113	113
Al	80	123	19
Fe	601	592	2
Mn	853	840	840
As	10	10	10
Cd	23	23	23
Cu	17	17	17
Ni	16	16	16
Pb	17	17	17
Zn	4132	4067	4067

Der Vollständigkeit halber soll noch ein Effekt der Direkteinleitung betrachtet werden. Durch die Umgehung der Bodenpassage und der weiteren Migration des Wassers durch das Grubengebäude bis zum Niveau des Flutungsraumes bzw. des „Rothschönberger Stolln“ wird z.B. die von WINKLER (1998) festgestellte Versauerung des Regenwassers bei der Migration durch einen Erzgang verhindert. Ebenso verhindert wird allerdings der oberflächliche Abfluß sowie die Verdunstung, so daß deutlich mehr Wasser als „normal“ in das Grubengebäude gelangt. Da die versiegelte Fläche, von der das Regenwasser eingeleitet würde, nach überschlägigen Rechnungen weniger als 0,5% der wahrscheinlichen Einzugsgebietsgröße des Grubengebäudes darstellt, ist der Gesamteffekt vernachlässigbar klein.

4.7 Zusammenfassung und Empfehlung für die Einleitung von Oberflächenwasser

Aufgrund der hohen Belastung der Stollenwässer mit Schwermetallen, Aluminium und Arsen, sowie ihrer hohen Konzentration an Sulfat und ihrem z.T. sehr niedrigen pH-Wert, wird durch eine Einleitung von unbelasteterem Wasser generell eine positive Wirkung durch die erfolgende Verdünnung erzielt. Deren Größenordnung kann über eine Mischungsrechnung relativ gut abgeschätzt werden. Eine Rücklösung von abgelagerten hydroxidischen bzw. hydroxosulfatischen Schlämmen und Sedimenten aus den Stollen kann durch die Gleichgewichtsrechnungen als unwahrscheinlich eingestuft werden, wobei ein starker Eintrag von organischem Material vermieden werden muß. Ein durch den Abbau von organischem Material hervorgerufener Rückgang des Redoxpotentials, würde zu einer massiven Freisetzung von Metallen aus den abgelagerten Schlämmen führen. Unsicherheiten bei der Prognose bestehen aus folgenden Gründen:

- Kinetisch beeinflusste Prozesse verhindern eine Vorhersage der Größenordnung von Fällungs- und Adsorptionsprozessen. Ohne speziell auf das Untersuchungsgebiet abgestimmte Laborexperimente zur Ermittlung kinetischer Faktoren können nur Ähnlichkeitsbetrachtungen angestellt werden.
- Daten zu Agglomerations- und Sedimentationsgeschwindigkeit sind nicht vorhanden, so daß keine Größenordnung der zu erwartenden Gesamtkonzentrationsänderung angegeben werden kann.
- Fehlende Messungen der Abflußmenge aus den Stollen verhindern Aussagen zur Frachtentwicklung, und damit die Bestimmung der effektiven Reinigungsleistung und die Entwicklung exakter und kalibrierbarer strömungsmechanischer Modelle für die Gefährdungsabschätzung einer mechanischen Mobilisierung von abgelagerten Schlämmen im Stollen.

Generell sollten Vorkehrungen getroffen werden, die zusätzliche Sedimentationsräume im Stollen schaffen, z.B. der Einbau von Stauwänden. Bei einem Absatz von frisch gefällten Hydroxiden bzw. Hydroxosulfaten begleitet von Adsorption, kann mit einer deutlichen Entlastung der Vorflut gerechnet werden.

Bei Einleitung von Regenwasser in ein trockenes Grubengebäude besteht die Gefahr der Rücklösung, vor allem von Sulfaten und Aluminium- sowie untergeordnet auch von Manganphasen und der an ihnen adsorbierten Elemente. Entscheidend ist die Kontaktzeit des Wassers mit den Sekundärmineralphasen. Durch das wahrscheinliche Verstärken des eingeleiteten Wassers im gefluteten Teil des Grubengebäudes, werden jedoch auf Grund der geringen Wassermengen keine negativen Veränderungen der Wasserqualität des Stollenwassers erwartet.

4.8 Verifizierung der Prognose für Beispiel 1

Seit dem Jahre 1998 erfolgt die Einleitung von Oberflächenwasser aus dem „Hohe Birker Kunstgraben“ nach der Nutzung als Kühlwasser in den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“. Die Daten des Monitoringprogrammes des einleitenden Betriebes und des StUFA Chemnitz eröffnen die Möglichkeit, die Prognosen aus Abschnitt 4.4 zu verifizieren. Tabelle 25 zeigt die Medianwerte für die geochemischen Wasserparameter und die Stoffkonzentrationen vor und *nach* der Einleitung. Deutlich zu erkennen, ist die Verbesserung der Wasserqualität bezüglich aller Stoffkonzentrationen um Faktor 0,3 bis 0,8 ($c_{\text{nach Einl.}} / c_{\text{vor Einl.}}$), mit Ausnahme des pH-Wertes und der Temperatur.

Tabelle 25: Vergleich der (gerundeten) Medianwerte der Wasserparameter und Elementkonzentrationen vor (n=42) und nach (n=24) der Einleitung von Kunstgrabenwasser in den „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“

Parameter / Element	Einheit	Vor der Einleitung	Nach der Einleitung	Faktor $c_{\text{nach}} / c_{\text{vor}}$
pH-Wert		4,5	5,0	
Leitfähigkeit	µS/cm	1500	630	0,4
Temperatur	°C	9,3	15,4	1,7
Schwebstoff	mg/L	11	8	0,8
Cl	mg/L	90	40	0,4
SO ₄	mg/L	770	220	0,3
NO ₃	mg/L	22	18	0,8
HCO ₃	mg/L	7	6	0,8
Ca	mg/L	144	57	0,4
Mg	mg/L	62	24	0,4
Na	mg/L	49	21	0,4
K	mg/L	7	4	0,6
Al gesamt	µg/L	18.900	5.400	0,3
As gesamt	µg/L	50	20	0,4
Cd gesamt	µg/L	453	140	0,3
Cu gesamt	µg/L	710	240	0,3
Fe gesamt	µg/L	2.500.000	1.100.000	0,4
Mn gesamt	µg/L	15.000	4.700	0,3
Ni gesamt	µg/L	120	50	0,4
Pb gesamt	µg/L	70	25	0,4
Zn gesamt	µg/L	46.900	13.600	0,3

Die Verschiebung der Anteile an der gelöst transportierten Elementfracht zeigt Tabelle 26. Prognostiziert war vor allem für Al, Fe und Mn eine Verringerung des gelöst transportierten Anteils, was sich für Al und Fe deutlich bestätigt. Für Mangan ist diese Tendenz nicht so ausgeprägt. Mit der verstärkten Al-Ausfällung geht auch eine Verringerung des gelösten Cu-Anteils einher, was prognostiziert worden war. Auffällig ist die Verschiebung des Ni-Transportes hin zu höheren partikulären Anteilen. Entgegen den Erwartungen, führt der höhere partikuläre Fe-Anteil nicht zu einer Verringerung der gelöst transportierten Anteile an As und Pb. Diese steigen im Gegenteil sogar noch an. Ursache ist möglicherweise die Verringerung der Ionenstärke durch die Verdünnung, welche zu geringeren Adsorptionsraten führen kann.

Tabelle 26: Prozentuale Verringerung der Gesamtkonzentrationen an Schwermetallen, Aluminium und Arsen im Wasser des „Königlich Verträgliches Gesellschaft Stolln“ bei Einleitung von Kunstgrabenwasser sowie die gelöst transportierten Anteile an der Gesamtkonzentration im Vergleich

Element	Konzentrationsverringierung	Gelöst transportiert	
		Vor Einleitung	Nach Einleitung
	%	%	%
Al	29	85	50
As	38	9	11
Cd	30	94	93
Cu	34	97	85
Fe	45	17	7
Mn	32	100	95
Ni	45	100	76
Pb	37	28	51
Zn	29	91	93

Bestätigt wurde auch die Prognose der errechneten Mischungskonzentrationen, auch wenn das angenommene Mischungsverhältnis anscheinend mit einem zu hohen Anteil an Kunstgrabenwasser angesetzt wurde. Tabelle 27 zeigt, daß sich fast alle gemessenen Konzentrationen mit einem Mischungsverhältnis Kunstgraben- zu Stollenwasser zwischen 84:16 (theoretisch angenommen) und 60:40 erklären lassen. Ausnahmen bilden der pH-Wert, HCO_3 , Fe und Ni.

Ursache für den geringeren pH-Wert und die geringere HCO_3 -Konzentration ist, wie berechnet, die notwendige stärkere Pufferung bei der Ausfällung der Hydroxide. Für die entsprechenden Mischungsverhältnisse war bei Ausfällung von Basaluminit und Ferrihydrit ein pH-Wert von 6,1 bzw. 5,1 prognostiziert worden; sowie HCO_3 -Konzentrationen zwischen 13 und 6 mg/L. Dies bestätigt sich im Realfall.

Tabelle 27: Vergleich der modellierten und gemessenen Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen für die wahrscheinlichsten Mischungsverhältnisse

Parameter	Einheit	Modellierte Mischung	Median gemessen	Modellierte Mischung
		84 : 16		60 : 40
pH-Wert		6,6	5,0	6,0
Elektrische Leitfähigkeit.	µS/cm	441	625	742
Temperatur	°C	18,3	15,4	15,72
HCO ₃	mg/L	27	6	19
Cl	mg/L	27	43	44
NO ₃	mg/L	24	18	24
SO ₄	mg/L	160	220	334
Ca	mg/L	42	60	72
Mg	mg/L	14	25	27
Na	mg/L	15	20	25
K	mg/L	3	4	4
Al ges.	µg/L	3.142	5.400	7.645
As ges.	µg/L	10	20	21
Cd ges.	µg/L	73	140	182
Cu ges.	µg/L	115	240	285
Fe ges.	µg/L	523	1.100.000	1.076
Mn ges.	µg/L	2.431	4.700	6.019
Ni ges.	µg/L	20	50	47
Pb ges.	µg/L	13	25	28
Zn ges.	µg/L	7.574	13.600	18.810

Um eine Reinigungswirkung in ihrem absoluten Effekt zu dokumentieren, müßten Frachtberechnungen vorgenommen werden. Leider wurden keine Abflüsse bestimmt und der Betrieb veröffentlicht keine Zahlen zu den eingeleiteten Wassermengen, so daß keine Frachtaussagen möglich sind. Dennoch könnten mit einem Hilfskonstrukt Aussagen zu einer Frachtverringerung möglich sein. Über einen fällungsunbeeinflussten Wasserparameter wie K, Na, und Cl könnten die Mischungsverhältnisse ermittelt werden. Um sicherere Aussagen zu erhalten, sollten die Konzentrationsunterschiede zwischen Stollenwasser und Kunstgrabenwasser möglichst groß sein, was vor allem für Na und Cl gegeben ist. Bei der Berechnung wurden die Medianwerte der Konzentration im Stollen vor der Einleitung und im Kunstgrabenwasser als gegeben angenommen und die Mischungsverhältnisse für die 3 ausgewählten Elemente ermittelt. Die Formel für die Berechnung wurde aus der Berechnungsformel für konventionelle Mischung hergeleitet. Als Bedingung wurde festgelegt, daß das Mischvolumen 1 L darstellt und kein dritter Zulauf existiert.

$$\begin{aligned}
c_{\text{Misch}} &= c_{\text{VGS}} * x + c_{\text{Kunstgr.}} * y \\
y &= (1 - x) \\
c_{\text{Misch}} &= c_{\text{VGS}} * x + c_{\text{Kunstgr.}} - c_{\text{Kunstgr.}} * x \\
c_{\text{Misch}} - c_{\text{Kunstgr.}} &= (c_{\text{VGS}} - c_{\text{Kunstgr.}}) * x \\
\frac{(c_{\text{Misch}} - c_{\text{Kunstgr.}})}{(c_{\text{VGS}} - c_{\text{Kunstgr.}})} &= x
\end{aligned}$$

Für die ausgewählten Elemente wurden für alle vorliegenden Werte die Mischungsverhältnisse berechnet. Dabei offenbarten sich die Grenzen des Verfahrens, da z.T. die gemessenen Konzentrationen keine Berechnung mit den Medianwerten der Ausgangskonzentrationen zuließen. Es wird angenommen, daß an diesen Tagen keine Einleitung in den Stollen stattfand, und es sich um natürliche Schwankungen im Stollenwasser handelt. Aus den Betrachtungen wurden diese Fälle herausgelöst. In Tabelle 28 sind die errechneten mittleren, minimalen und maximalen Mischungsverhältnisse für die drei Ionen bei erfolgter Einleitung dargestellt.

Tabelle 28: Schwankungsbreite der Mischungsverhältnisse berechnet aus den Cl–, Na– und K–Konzentrationen der einzelnen Analysen

	Na		Cl		K	
	Anteil an Wasser aus dem		Anteil an Wasser aus dem		Anteil an Wasser aus dem	
	Stollen	Kunstgraben	Stollen	Kunstgraben	Stollen	Kunstgraben
Medianwert	0,30	0,70	0,35	0,65	0,36	0,64
Maximale Einleitung	0,06	0,94	0,06	0,94	0,01	0,99
Minimale Einleitung	0,51	0,49	0,68	0,32	0,86	0,14

Mit den Medianwerten dieser Mischungsverhältnisse wurden dann theoretische Mischkonzentrationen errechnet und mit den Medianwerten der gemessenen verglichen (Tab. 29). Negative Differenzen in Tabelle 29 bedeuten dabei, daß eine geringere Konzentration errechnet als gemessen wurde und es in der Konsequenz also zu einem erhöhten Austrag an den entsprechenden Wasserinhaltsstoffen kommt. Trotz der Einschränkungen und der Unflexibilität des Modells durch die Annahme einer immer gleichen Ausgangskonzentration, wird deutlich, daß für die betrachteten Gesamtkonzentrationen ab Verhältnissen von ca. 1/3 : 2/3 Stollenwasser zu Kunstgrabenwasser, der Frachtverlust die Konzentrationsverringering durch die Verdünnung zu überwiegen scheint. Ohne exakte Abflußmessungen an der Einleitstelle und am Mundloch des Stollens sind aber keine eindeutigen Aussagen zu gewinnen.

Tabelle 29: Frachtverlust im Mischwasser des „Königlich Verträgliches Gesellschaft Stolln“ berechnet aus der Differenz der gemessenen Konzentration zu der aus den Medianwerten der Mischungsverhältnisse aus Tabelle 28 (Na, Cl) berechneten Mischkonzentration

Parameter	Einheit	Stollen vor Einleitung	Kunstgraben	Stollen nach Einleitung	Frachtverlust in [%] bei einem Mischungsverhältnis von	
					0,30:0,70	0,35:0,65
Cl	mg/L	88	15	43	-16	-6
SO ₄	mg/L	768	44	222	14	25
NO ₃	mg/L	22	25	18	25	24
HCO ₃	mg/L	7	32	6	76	74
Ca	mg/L	144	23	57	3	12
Mg	mg/L	62	4,3	23,5	-10	-4
Na	mg/L	49	8	21	-10	3
K	mg/L	7	2	4	-2	7
Al	µg/L	18.900	141	5.407	-31	-16
As	µg/L	50	2,4	19	5	18
Cd	µg/L	453	0,6	135	-15	-1
Cu	µg/L	710	3,0	240	-16	-1
Fe	µg/L	2.457	155	1.100	-0	14
Mn	µg/L	14.990	39	4.750	-13	3
Ni	µg/L	115	2,0	52	-6	9
Pb	µg/L	67	2,3	25	-45	-25
Zn	µg/L	46.900	84	13.619	3	16

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit geben grubenwasserspezifische Elementverhältnisse vor und nach der Einleitung. Die lineare Abnahme der Na/Cl Verhältnisse und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Mineralisation des Mischwassers, dargestellt in Abbildung 41 und 42, zeigen deutlich den verdünnenden Effekt der Kunstgrabenwassereinleitung. Der lineare Zusammenhang von Leitfähigkeit und Konzentration an gelösten Ionen (+ Spurenelementen) läßt nicht auf eine Konzentrationsverringerung durch Fällung oder Adsorption schließen. Zwei Werte nach der Einleitung in Abbildung 42 zeigen ähnliche Na/Cl-Verhältnisse wie vor der Einleitung. Hier wird davon ausgegangen, das keine Einleitung erfolgte, vor allem da die Messungen während der Frostperiode erfolgten. Das System kehrt hier, wie prognostiziert, in seinen Ausgangszustand zurück. Wie bereits erwähnt, stellt der einleitende Betrieb keine Wassermengen zur Verfügung, um diese Annahme zu bestätigen.

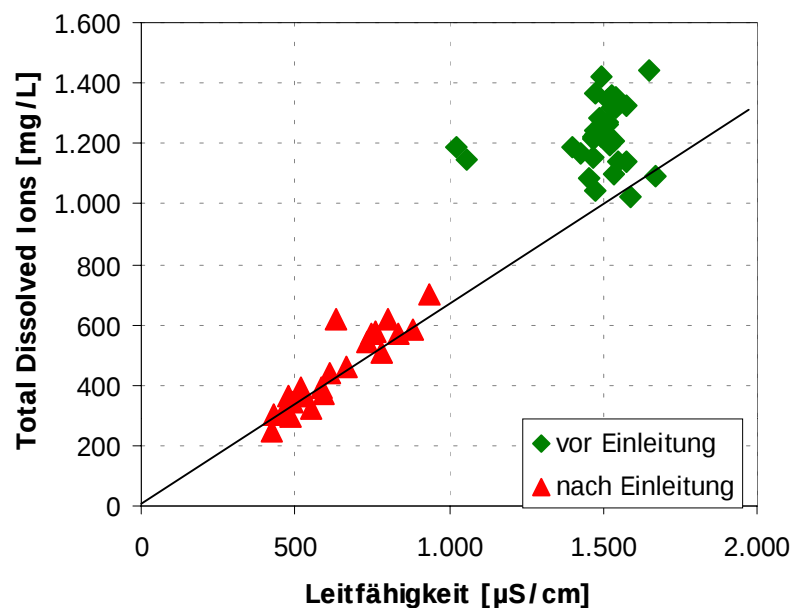


Abbildung 41: TDI/Leitfähigkeits-Verhältnisse im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ vor und nach der Einleitung des Kunstgrabenwassers

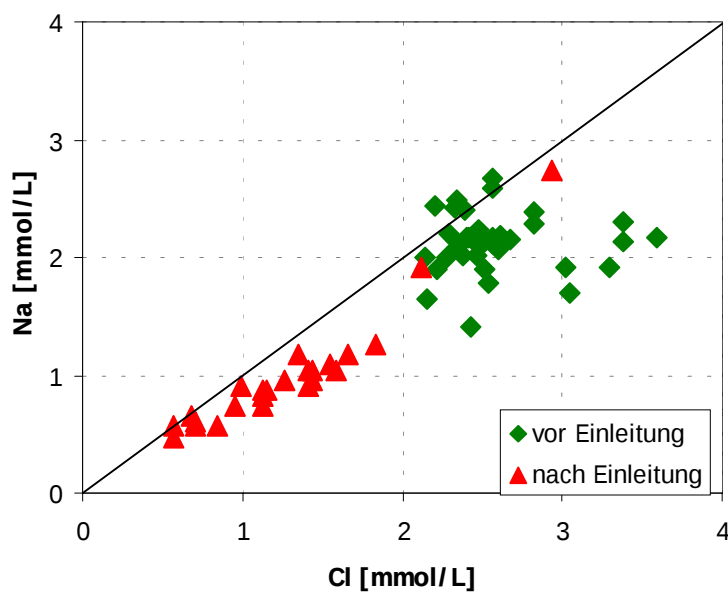


Abbildung 42: Na/Cl-Verhältnisse im Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ vor und nach der Einleitung des Kunstgrabenwassers

Betrachtet man die Verhältnisse von fällungssensitiven zu adsorptionsbeeinflussten Elementen wie Fe/As, Al/Cu, Mn/Ni sowie das Zn/Cd Verhältnis, sollten Aussagen zu Wasserqualitätsveränderungen infolge von Fällungs- und Adsorptionsprozessen möglich sein. In Abbildung 43 bestätigt sich die oben getroffene Feststellung, daß, wahrscheinlich auf Grund der veränderten Ionenstärke des Stollenmischwassers, die Arsenfixierung an die

Eisenhydroxide verringert ist. Es können zwei Trends ausgemacht werden. Einige Proben weisen bei niedrigeren Konzentrationen nach erfolgter Einleitung die gleichen Fe/As Verhältnisse wie vor der Einleitung auf, sie folgen dem dargestellten steileren Trend. Mit deutlich flacherem Anstieg ist ein zweiter Trend auszumachen, bei dem eine geringere Arsenfixierung erfolgt. Wegen der fehlenden Abflußmengen können keine weiteren Abhängigkeiten ermittelt werden.

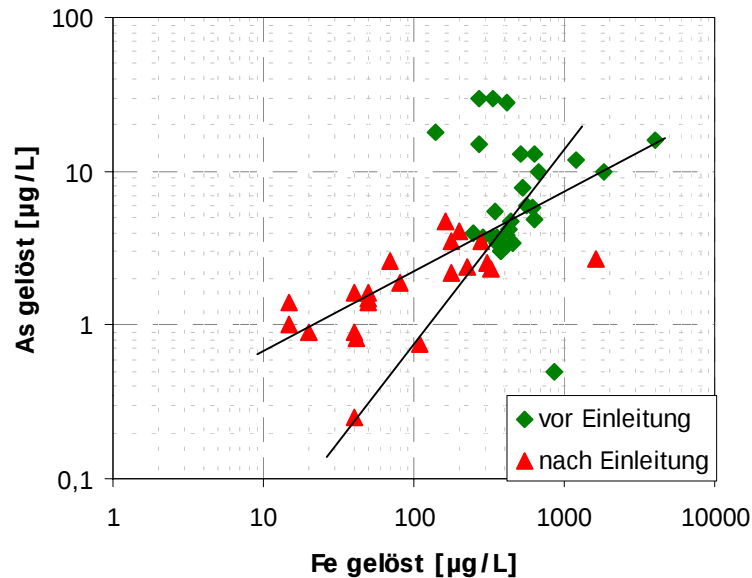


Abbildung 43: Fe/As-Diagramm für das Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ vor und nach der Einleitung von Kunstgrabenwasser

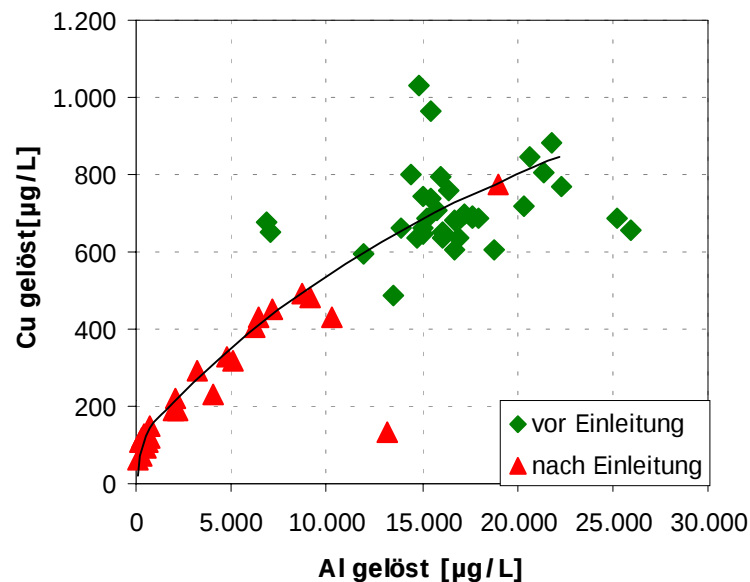


Abbildung 44: Al/Cu-Diagramm für das Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ vor und nach der Einleitung von Kunstgrabenwasser

Ein nichtlinearer Zusammenhang zeigt sich in Abbildung 44 für die gelöste Al- und Cu-Konzentration. Bei entsprechendem Verdünnungsgrad erfolgt eine Fällung von Al-Hydroxiden, die Cu-Konzentration wird hingegen nicht so stark beeinflusst, was auf eine nichtkongruente Adsorption des Cu an Al-Hydroxide bzw. Hydroxosulfate schließen läßt. Keine Veränderung zeigt auch das Zn/Cd Verhältnis, so daß hier keine Beeinflussung der Konzentrationen durch Adsorptions- oder Fällungsreaktionen festgestellt werden kann.

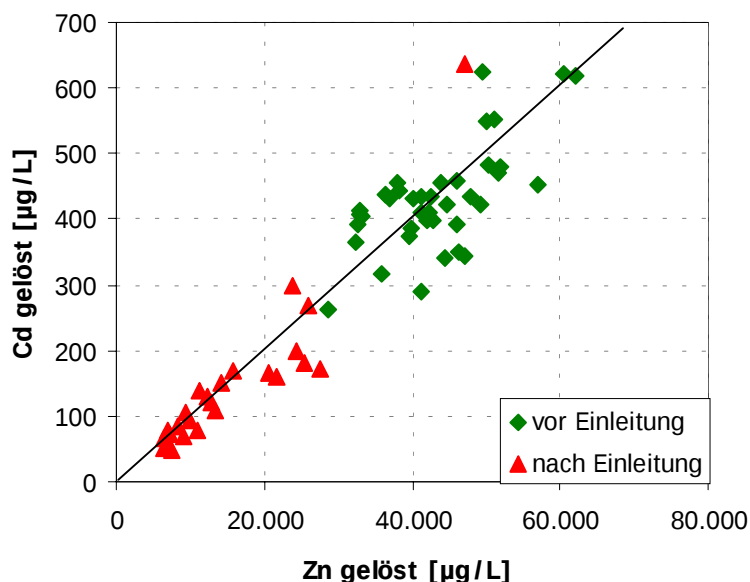


Abbildung 45: Zn/Cd-Diagramm für das Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ vor und nach der Einleitung von Kunstgrabenwasser

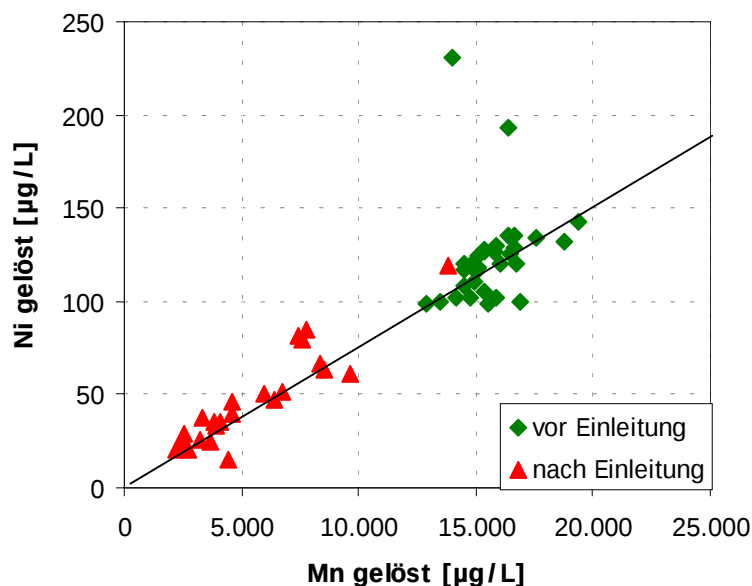


Abbildung 46: Mn/Ni-Diagramm für das Wasser des „Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“ vor und nach der Einleitung von Kunstgrabenwasser

Gleiches gilt für das Mn/Ni Verhältnis in Abbildung 46. Es bestätigt sich auch die schon für das Na/Cl-Verhältnis getroffene Annahme, daß das System bei Ausbleiben der Einleitung wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt, wie sich an einem Meßwert nach der Einleitung für alle dargestellten Elemente zeigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Prognose der Konzentrationserniedrigung durch Verdünnung bestätigt hat. Unklar ist hingegen, inwieweit sich ein wirklicher Reinigungseffekt durch Frachtverluste auf Grund von Elementfixierung im Sediment eingestellt hat. Elementspezifische Verhältnisse lassen den Schluß zu, daß vor allem Fe und Al verstärkt ausfallen. Der erhoffte Effekt einer gekoppelten Reinigung durch Adsorption kann nicht nachgewiesen werden, As und Pb werden im Gegenteil sogar verstärkt gelöst transportiert. Ursache ist wahrscheinlich die verringerte Adsorption infolge der sinkenden Ionenstärke im Stollenwasser.

5 Unterirdisches Kraftwerk

Von 1916 bis 1971 wurde im Brand Erbsisdorfer Revier ein sogenanntes Kavernenkraftwerk betrieben. Es nutzte die in einem unterirdischen Stauraum von 1,5 Mio. m³ aufgefangenen Grubenwässer und Wasser aus dem Kunstgrabensystem zur Energiegewinnung. Die Anlage bestand aus zwei unterirdischen Kraftwerken im Konstanin Schacht und im Drei Brüder Schacht und erbrachte in der letzten Ausbaustufe ca. 6 MW. Im Zuge der Umstellung der Energiegewinnung auf Braunkohle in der ehemaligen DDR, wurde das Kavernenkraftwerk im Drei Brüder Schacht im Jahre 1972 stillgelegt. Um eine mögliche Wiederinbetriebnahme oder eine museale Nutzung zu ermöglichen, wurde die Anlage im Drei Brüder Schacht konserviert. Erst nach 1989 waren jedoch die politischen Rahmenbedingungen für einen Versuch der Wiederinbetriebnahme gegeben. Seit dieser Zeit koordiniert ein Förderverein die Bestrebungen zur Reaktivierung des Kavernenkraftwerkes. Ausführlichere Informationen zur Anlage und zu den Reaktivierungskonzepten sind in FÖRDERVEREIN (2000) zu finden.

Dabei wird eine Betriebsvariante mit der vorrangigen Nutzung der im Stauraum faßbaren Grubenwässer favorisiert. Eine Zufuhr von Wasser aus dem Kunstgrabensystem ist auf Grund der damit verbundenen finanziellen Belastung wahrscheinlich nur bis zu einer maximalen Menge von 150 l/s wirtschaftlich möglich. Für den Betrieb ist eine umweltrechtliche Genehmigung notwendig, die vor allem Aussagen zur Entwicklung der Belastung der Vorflut (Triebisch) und, wenn möglich, ihrer Dauer enthalten muß. Als Bewertungsgrundlage ist dazu eine gesicherte Datenbasis des Ist-Zustandes zu schaffen.

5.1 Mögliche Konsequenzen

Die Nutzung eines bisher trockenen Grubengebäudes als Stauraum entspricht einer vollständigen Flutung des Grubengebäudes. Im Betrieb des Kraftwerkes alterniert dabei der Füllstand des Stauraumes. Um die Konsequenzen dieser Flutung abzuschätzen, müssen die folgenden Prozesse betrachtet werden:

- (1) Lösungsprozesse von Primär- und Sekundärmineralen
- (2) Mechanische Mobilisierung von Ablagerungen
- (3) Adsorptions- und Desorptionsprozesse an die bzw. aus den mobilisierten Ablagerungen
- (4) Abschluß des gefluteten Grubengebäudes vom Luftsauerstoff
- (5) Verkürzung der Migrationswege der versickernden Wässer

Die Entwicklung der Wasserqualität bei der Flutung der Freiburger Gruben im Jahre 1969 kann ebenfalls Hinweise auf die zu erwartenden Veränderungen geben.

5.2 Lösungsansatz

Durch die natürlichen Veränderungen des Abflusses im Grubengebäude werden unterschiedliche Anteile an Primär- und Sekundärmineralen mobilisiert. Anhand der daraus resultierenden Qualitätsschwankungen des Stollenwassers, sollte eine Hochrechnung auf den Anwendungsfall möglich sein. Um eine belastbare Datengrundlage zu schaffen, wurde ein 14-tägiges Monitoring konzipiert. Es sollte über den Zeitraum eines Jahres die natürliche Schwankungsbreite der Wasserqualität bei möglichst unterschiedlichen Abflüssen erfassen. Parallel dazu wurden automatische Meßstationen für die Parameter Leitfähigkeit, Temperatur und Wasserstand eingerichtet, programmiert und betrieben. Mit Abflußmessungen von Hand wurde die automatische Wasserstandsmessung kalibriert und eine Funktion für die direkte Umrechnung des Wasserstandes auf den Abfluß ermittelt. Durch die räumliche Entfernung der Meßstellen konnte eine Art „Frühwarnsystem“ für eine gezielte Beprobung von Extremereignissen (stark veränderte Mobilisations- und Fixierungsbedingungen) außerhalb des Monitorings geschaffen werden.

Ziel der online-Messungen war es, einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Wasserstand zu ermitteln. Über diesen könnten dann Aussagen zur Entwicklung der Sulfat- und gegebenenfalls auch der Schwermetallkonzentration bei variierenden Abflüssen getroffen werden. Ein nachgewiesener Zusammenhang würde Hinweise auf die Mobilisierung von Sulfidoxidationsprodukten geben.

Um eine mögliche Mobilisation, sowohl chemisch als auch mechanisch, in den trocken gefallen Grubenbauen zu simulieren, wurde ein verschlammter Streckenbereich unter Tage vermauert und geflutet. Die ein- und ausfließenden Wässer wurden charakterisiert. Beim Abfluß des Anstaus wurde außerdem die Wassertrübung beobachtet.

5.3 Ergebnisse des Monitorings

Grundanliegen eines Monitorings ist die Schaffung einer kontinuierlichen Datenreihe in möglichst gleichmäßigen Abstand über einen möglichst langen Zeitraum, um die für Trendbetrachtungen notwendige statistische Sicherheit zu erreichen. Die reguläre Probenahme während des Monitorings erfolgte alle 14 Tage. Die Vorgehensweise bei den Probenahmen war bis auf zwei Ausnahmen identisch. In diesen Fällen war der Wasserstand im Stollen so hoch, daß keine Probenahme an der üblichen Stelle erfolgen konnte, sowie der Wasserstand dort nicht gemessen wurde. Durch die redundante Auslegung der Wasserstandsmessung an drei Punkten (Meßwert der Sonde, direkt im Stollen mit einer Meßlatte und als Abstand der Wasseroberfläche zu einem definierten Punkt der Stollenwand) konnten die jeweiligen Wasserstände noch mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden.

Da der Zeitraum des Monitorings durch die Projektbearbeitung auf nur ein Jahr festgelegt war, wurden zusätzliche Probenahmen ereignisabhängig, vor allem bei hohen Abflüssen, vorgenommen. Damit ist die Kontinuität der Reihe zwar unterbrochen, es können jedoch wesentliche Aussagen zu unterschiedlichen Systemzuständen bereits nach einem Jahr getroffen werden. Hierzu wurde täglich zweimal die online erfaßten Werte von Wasserstand und Leitfähigkeit abgerufen und bei starken Veränderungen eine zusätzliche Probenahme durchgeführt.

5.3.1 Ergebnisse der Probenahme

Durch die ereignisgesteuerte Probenahme konnten vor allem Extremereignisse charakterisiert werden, die im normalen Raster des Monitorings untergegangen wären. Abbildung 47 zeigt die Abflußkurve im Probenahmezeitraum und die Probenahmetage. Nicht verzeichnet sind vier Probenahmen. Diese erfolgten, bevor die Meßstation in Betrieb genommen wurde.

Vor allem ein Zwischenhochwasser im Juli 1999 konnte hoch aufgelöst beprobt werden. Ebenfalls wurden die wichtigsten Eckpunkte von Maximal- und Minimalabfluß beprobt. Die Ergebnisse der Beprobungen wurden bereits in den Tabellen 4, 6, 8 und 9 in Kapitel 3 vorgestellt. Aussagen zu den unterschiedlichen Systemzuständen können auf Grund der gezeigten Beprobungsdichte mit ausreichender Sicherheit getroffen werden, auch die Extremereignisse werden als gut charakterisiert eingestuft.

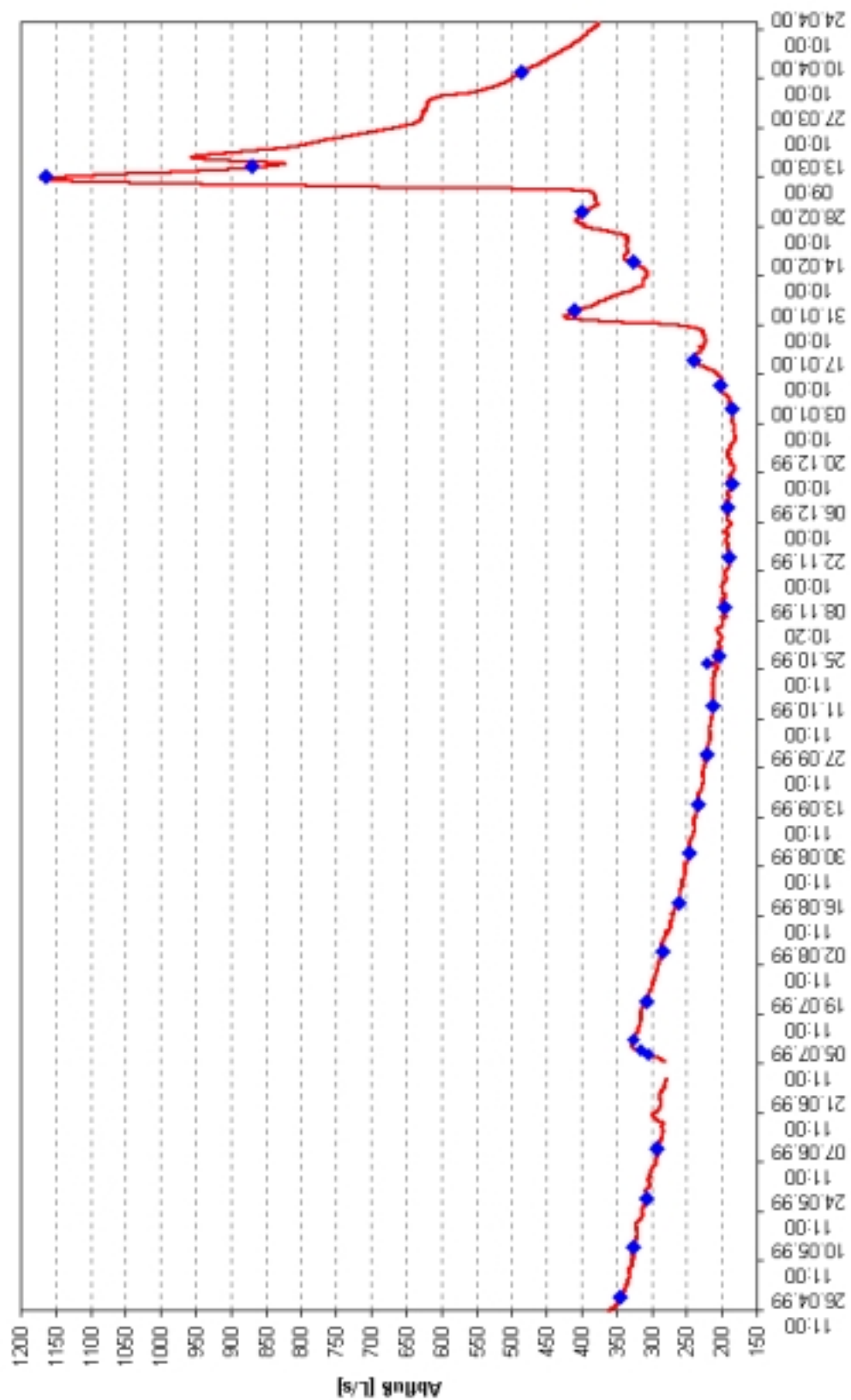


Abbildung 47: Abflußkurve des „Rothschönberger Stolln“ vor dem Zulauf der Reichen Zeche und Probenahmetage (Rhomben) im Monitoringzeitraum

5.3.2 Zusammenhang zwischen Stoffparametern und Abflußmenge

Wichtigstes Anliegen der Online-Meßwerterfassung war die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers und der Abflußmenge. Daraus sollten sich Rückschlüsse auf die Entwicklung der Mineralisation des Stollenwassers bei einem Anstau des Grubengebäudes ziehen lassen. Wie in Abbildung 48 dargestellt, existiert ein linearer Zusammenhang, der bei einer Verdünnung zu vermuten ist, nur in bestimmten Abflußbereichen. Die geringere maximale Abflußmenge für die Online-Messung im Vergleich zu den bei der Probenahme ermittelten, hängt mit der Inbetriebnahme der Meßstation nach dem beprobten Hochwasser 1999 zusammen. Abbildung 49 zeigt die Meßwerte der Probenahme.

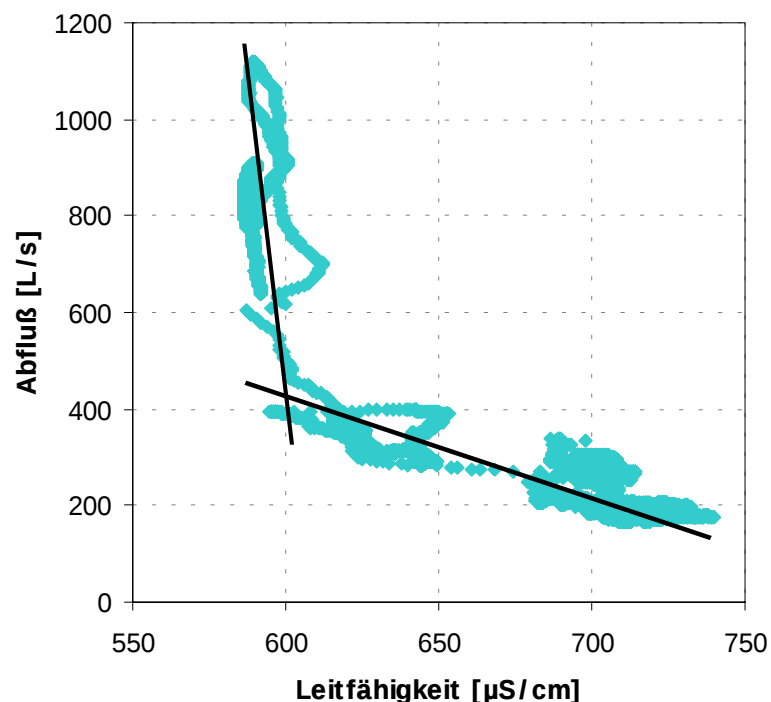


Abbildung 48: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit des Stollenwassers und der Abflußmenge im „Rothschönberger Stolln“

Über einen Leitfähigkeitsbereich von ca. 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (zwischen 600 und 740 $\mu\text{S}/\text{cm}$) deutet der lineare Trend auf eine Verdünnung der Grubenwässer mit steigender Abflußmenge hin. Es wird vermutet, daß der Anteil an hochmineralisierten Grubenwässern aus der ungefluteten Zone im Vergleich zum Grundwasseranstrom aus dem oberen Gebirge geringer wird. Denkbar wäre allerdings auch, daß bei höherem Wasserdurchsatz durch die Grube sich die Verweilzeiten verringern und die Mineralisation der Wässer dadurch sinkt. Dieser Zustand kann als „normal“ für das Grubengebäude angesehen werden und repräsentiert Abflüsse zwischen 150 und ca. 400 L/s. Zwischen 400 und 600 L/s ist eine Zunahme der Abflußmenge nicht zwingend mit einer weiteren Abnahme der Leitfähigkeit verbunden, bei noch höheren Abflüssen stagniert die Leitfähigkeit sogar. Bei Hochwasserereignissen erfolgt offensichtlich keine weitere Verdünnung

des Grubenwassers, sondern ein erhöhter Austrag an Wasserinhaltsstoffen, welche die Leitfähigkeit bestimmen. Es kommt im Grubengebäude also zu einer Mobilisierung von Elementen und Verbindungen, welche die Verdünnung kompensieren. Die Folge ist, daß die Leitfähigkeit nicht unter $580 \mu\text{S}/\text{cm}$ bzw. die Mineralisation nicht unter $440 \text{ mg}/\text{L}$ absinkt.

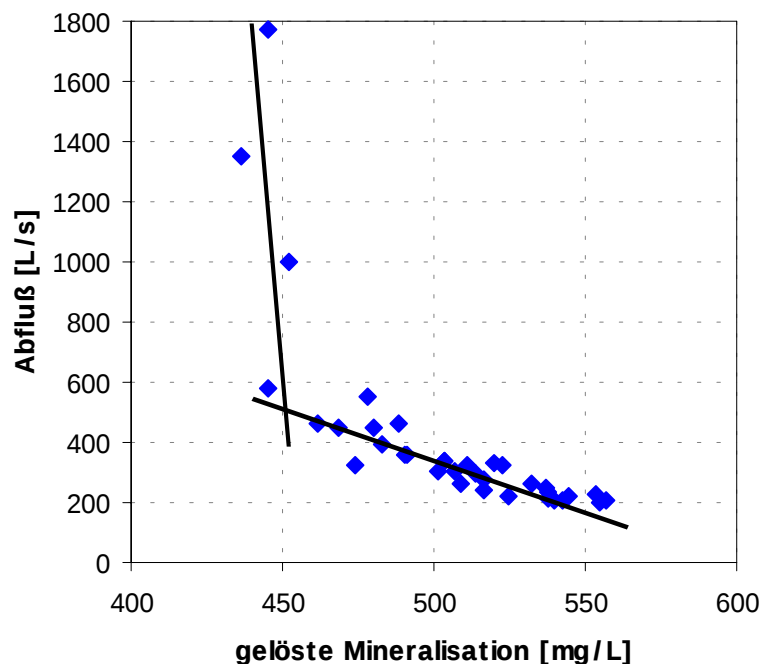


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen gelöster Mineralisation des Stollenwassers im „Rothschönberger Stolln“ und der Abflußmenge

Anhand der Entwicklung der Elementkonzentration mit dem Abfluß sollte sich diese Entwicklung nachvollziehen lassen. Die Abbildungen 50 und 51 zeigen den Zusammenhang zwischen der Nitrat- bzw. Sulfatkonzentration und dem Abfluß. Nitrat soll als Anzeiger für Oberflächenwasser, Sulfat als Anzeiger für einen erhöhten Einfluß von Grubenwasser dienen. Letzteres kann auch Hinweise auf eine Mobilisation von Sulfidoxidsprodukten im Grubengebäude liefern. Mit zunehmendem Abfluß wird eine steigende Nitratkonzentration registriert, was als erhöhter Eintrag von Oberflächenwasser bzw. nitratbeeinflusstem Grundwasser interpretiert wird. Als Nitratquelle wird die Auswaschung von Nährstoffen aus dem Boden angesehen, da im Grubengebäude keine Nitratquellen bekannt sind. Das Flutungswasser im Freiburger Revier zeigt Nitratkonzentration zwischen $0,1$ und $9 \text{ mg}/\text{L}$ (BAACKE & DEGNER 1999). Das Wasser aus dem Brand Erbsdorfer Revier ist also deutlich höher mit Nitrat belastet.

Bis ca. $600 \text{ L}/\text{s}$ ist ein linearer Trend zwischen der Zunahme der Nitratkonzentration und dem Abfluß festzustellen. Im gleichen Abflußbereich nimmt die Sulfatkonzentration ab, was die These stützt, daß sich die Mischungsanteile zwischen sulfidoxidsbeeinflusstem Grubenwasser und unbeeinflusstem Oberflächen- bzw. Grundwasser zugunsten des unbeeinflussten Wassers verschieben. Je nach Entwicklung der Abflußmenge (ansteigendes oder abschwelliges Hochwasser) werden im Bereich um $600 \text{ L}/\text{s}$ hohe bzw. niedrige

Sulfatkonzentrationen gemessen. Bei höheren Abflüssen steigt entweder der Anteil an sulfidoxidierten Wasser wieder an, oder es werden Sulfidoxidiationsprodukte auch vom unbeeinflussten Wasser mobilisiert. Die Entwicklung der Nitratkonzentration läßt den Schluß zu, daß beide Prozesse beteiligt sind, da die Konzentrationszunahme zwar noch erfolgt, aber geringer ausfällt als der „normale“ Trend vermuten lassen würde. Denkbar ist auch eine Konzentrationsverringering im Oberflächenwasser auf Grund der wahrscheinlich schnelleren Bodenpassage. Eine deutliche Limitierung der potentiell mobilisierbaren Sulfidoxidiationsprodukte läßt sich aus der Entwicklung der Sulfatkonzentration entnehmen. Trotz einer höheren Mobilisation erfolgt weiterhin eine Verdünnung, wenn auch nicht mehr ganz so stark. Die niedrigste Sulfat-Konzentration wird nach dem Durchgang der Hochwasserwelle gemessen, was ebenfalls auf ein limitiertes Angebot hindeutet.

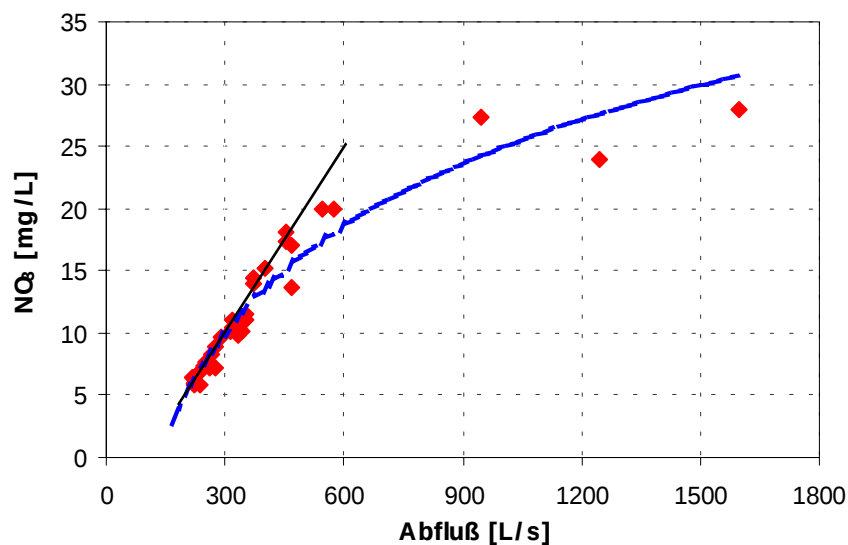


Abbildung 50: Zusammenhang zwischen der Nitratkonzentration und der Abflußmenge

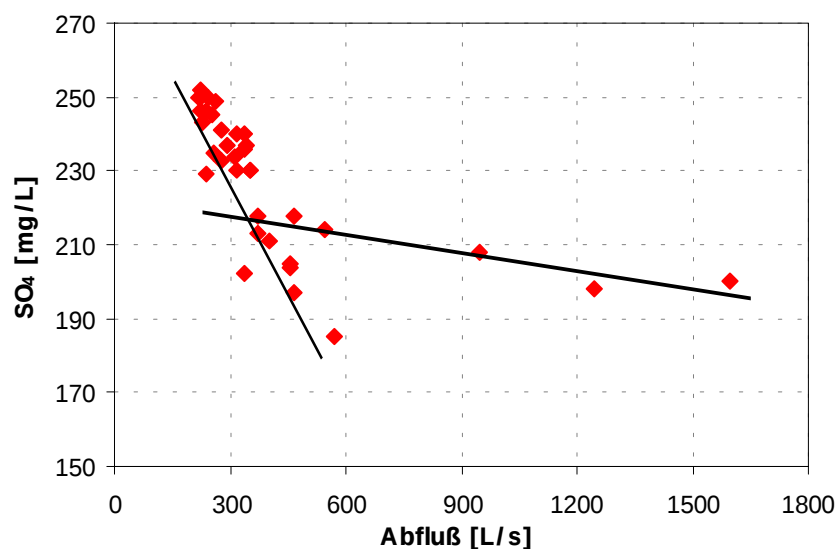


Abbildung 51: Zusammenhang zwischen der Sulfatkonzentration und der Abflußmenge

Hinweise auf die hydrologischen Verhältnisse im nicht zugänglichen Bereich des Brand Erbsdorfer Grubenfeldes ergeben sich vor allem bei Hochwasser. Die Entwicklung des Abflusses und die daraus resultierenden Veränderungen der Mineralisation während des Hochwassers im Frühjahr 2000, zeigt Abbildung 52.

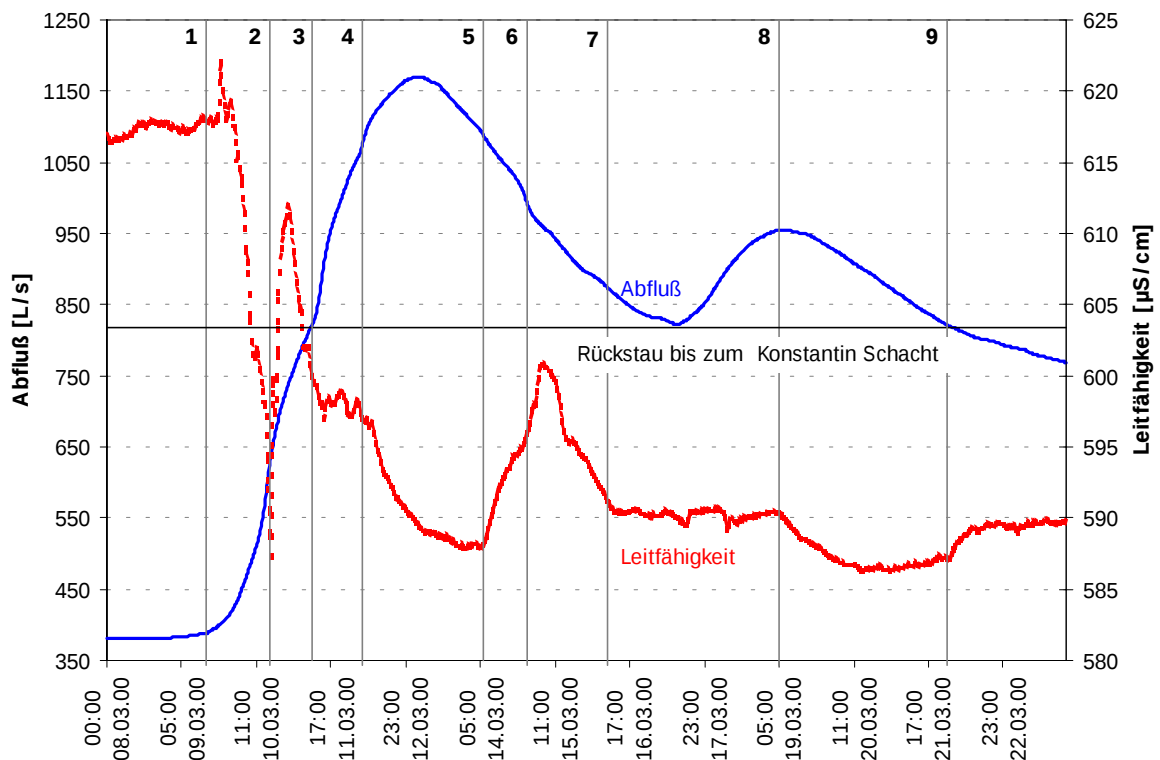


Abbildung 52: Entwicklung des Abflusses und der elektrischen Leitfähigkeit im Wasser des „Rothschönberger Stolln“ während des Frühjahrshochwassers 2000 mit markanten Punkten in der Parameterentwicklung (Erläuterungen siehe Text)

Der erste rasche Anstieg des Abflusses ab Punkt 1 führt zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Leitfähigkeit. Ursache ist vermutlich eine Ausspülung von stärker mineralisiertem Grubenwasser („Rotes Standwasser“) oder die Aufnahme von Porenwasser aus aufgewirbeltem Sediment. Bis Punkt 2 erfolgt eine starke Leitfähigkeitsabnahme bei rasch steigendem Abfluß. Das relativ „saubere“ Versickerungswasser verdünnt das im Konstantin Schacht aufsteigende Flutungswasser des Brand Erbsdorfer Reviers. Zwischen Punkt 2 und Punkt 3 flacht der Anstieg des Abflusses etwas ab und die Leitfähigkeit steigt wieder. Es wird angenommen, daß zu diesem Zeitpunkt der Anteil an Flutungswasser wieder steigt, da die Reaktion des gefluteten Grubengebäudes auf die höheren zulaufenden Wassermengen zeitverzögert erfolgt.

Ab Punkt 3 wird vermutet, daß durch den begrenzten Ablauf aus dem Revier in den Rothschönberger Stolln (Staumauer am König Johann Spat mit 250 mm Rohr als Grundablaß) ein Rückstau des Wassers bis zum Konstantin Schacht erfolgt. Die Anteile an Versickerungswasser und Flutungswasser bleiben dabei wahrscheinlich etwa gleich. Die Mineralisation des aufsteigenden Flutungswassers scheint sich auch zu verringern, wenn man die Entwicklung der Leitfähigkeit zwischen Punkt 2 und 3 betrachtet. Zwischen Punkt 4 und 5 ist vermutlich durch den Rückstau das Niveau des „Rothschönberger Stolln“ am

Konstantin Schacht erreicht, ca. 23 m über dem Niveau des Stollens am König Johann Spat (Abb. 40, S. 71). Die zulaufenden Wassermengen erreichen ihren Höchststand. Ab Punkt 6 ist der Rückstau wieder soweit zurückgegangen, daß das Flutungswasser wieder mit höheren Anteilen am Abfluß beteiligt ist. Dies äußert sich in der Erhöhung der Leitfähigkeit. Von Punkt 7 bis Punkt 8 herrschen etwa ähnliche Verhältnisse wie zwischen Punkt 3 und 4. Die Erhöhung des Abflusses wird als Reaktion des entfernteren Grubengebäudes bzw. als verstärkter Grundwasseranstrom interpretiert. Sie erfolgt deutlich später als die Reaktion des Grubengebäudes in der Nähe des Ablaufes. Ab Punkt 8 verringert sich die Leitfähigkeit noch einmal, was als Indiz für den Zustrom an geringer mineralisiertem Grundwasser gewertet wird. Mit Punkt 9 werden wieder „normale“ Verhältnisse erreicht, die Leitfähigkeit steigt umgekehrt proportional zum sich weiter verringernenden Abfluß. Diese Entwicklung konnte bei allen registrierten Hochwässern beobachtet werden.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß es im natürlichen Verlauf der Leitfähigkeitsschwankungen zu meßbaren Unterschieden von ca. 170 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kommt, wobei Werte von 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nicht überschritten werden. Die Entwicklung der Leitfähigkeit bei einem Hochwasser, läßt nicht auf eine Mobilisierung von Sulfidoxidationsprodukten im großen Maßstab schließen. Es ist dabei jedoch zu berücksichtigen, daß die vom Rückstau erreichten Gebiete wahrscheinlich ständig Wasser führen und deshalb dort keine starke Akkumulation von Sulfidoxidationsprodukten stattfinden kann.

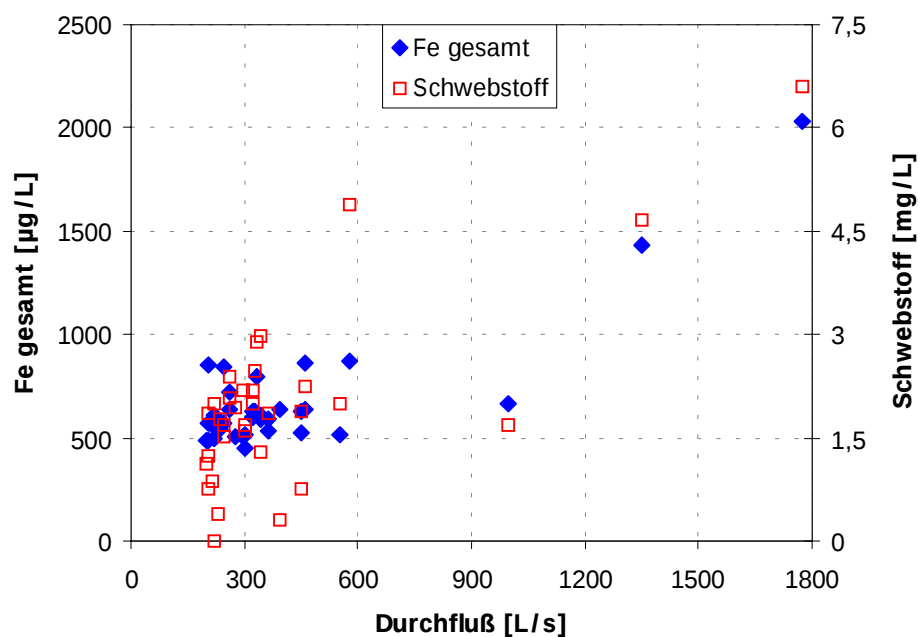


Abbildung 53: Zusammenhang zwischen der Eisen- bzw. Schwebstoffkonzentration und dem Durchfluß am Meßpunkt „Reiche Zeche“ im „Rothschönberger Stolln“

Im Stollen selbst wird eine Aufwirbelung des Stollensedimentes bei hohen Abflüssen registriert, die auf Grund der Dominanz der eisenhydroxidischen Phasen im Sediment auch zu einer deutlichen Erhöhung der Gesamteisen-Konzentration im Stollenwasser beiträgt. Abbildung 53 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Im Bereich des „Normal“-Abflusses kann

kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schwebstoff- bzw. Gesamteisenkonzentration und dem Abfluß festgestellt werden. Im Hochwasserfall hingegen, ist eine fast lineare Konzentrationszunahme mit dem Abfluß erkennbar. Dies wurde durch Beobachtungen am Mundloch bestätigt, wo eine Rotfärbung des Stollenwassers während des Hochwassers 1999 registriert wurde. Dabei bleibt festzuhalten, daß im Frühjahr 2000 bei etwa gleichen Abflußmengen kein Sedimentaustrag festgestellt werden konnte. Anscheinend hat das Hochwasser im Frühjahr 1999 alles potentiell mobilisierbare Sediment ausgetragen, welches während der abflussärmeren Jahren sedimentiert wurde. Eine mittlere Tagesabflussmenge von 1270 L/s wurde zuletzt 1988 erreicht, dazwischen betrug die maximale Abflußmenge 920 L/s (1994) bzw. 880 L/s (1995). Es wird davon ausgegangen, daß ein Sedimentationszeitraum von wenigstens 4 und maximal 11 Jahren zur Verfügung stand.

Dies führt zu wichtigen Einschränkungen bei einer späteren Einleitung, da 2001 nur geringe Abflußmengen (max. 650 L/s) gemessen wurden und somit die Gefahr einer erneuten mechanischen Remobilisation des sich zur Zeit absetzenden Stollensediments besteht. Als sicher wird eine maximale Abflußmenge von 1000 L/s angesehen. Bei Beginn der Einleitung sollte auf eine langsame Erhöhung der Abflußmenge geachtet werden, um Schwallspülungen zu vermeiden.

Intention der vorgestellten Untersuchungen war, die Grundlage für eine Hochrechnung zu schaffen, die den Flutungsfall betrachten sollte. Nur in Ausnahmefällen konnten eindeutige Abhängigkeiten der Stoffparameter vom Abfluß ausgemacht werden. Durch die gezeigte Verschiebung des Konzentration–Abfluß–Gleichgewichtes bei Abflüssen höher 600 L/s werden die Erfolgsaussichten für eine solche Hochrechnung als gering angesehen. Deshalb wurde eine Testflutung eines repräsentativen Grubenteils durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden.

5.3.3 Ergebnisse der Testflutung

Für die Testflutung wurde ein etwa 20 m langer Streckenabschnitt mit einem mittleren Querschnitt von 4 m^2 vermauert, was ein Flutungsvolumen von ca. 80 m^3 ergibt. Der Maßstab zum späteren Originalflutungsraum beträgt $1 : 18750$. Die Verweilzeit im späteren Stau bei einem mittleren Abfluß von 250 L/s beträgt 70 Tage. Im Testflutungsraum wurde bei mittleren Abflüssen von 1 L/s eine Verweilzeit von 22 Stunden berechnet. Leider gab es keine Möglichkeit, die einlaufende Wassermenge zu reduzieren, um ähnliche Verweilzeiten wie im späteren Stau einzustellen.

Den schematischen Aufbau des Testflutungsraumes zeigt Abbildung 54. Die Anordnung des Ein- und Auslaufes sollte eine gute Durchmischung des Wasservolumens gewährleisten und sicher stellen, daß nur die zulaufende Wassermenge auch wieder abfließt. Nach anfänglichen Wasserverlusten durch die Stauwände und durch Klüfte stellte sich dieser Zustand ein.

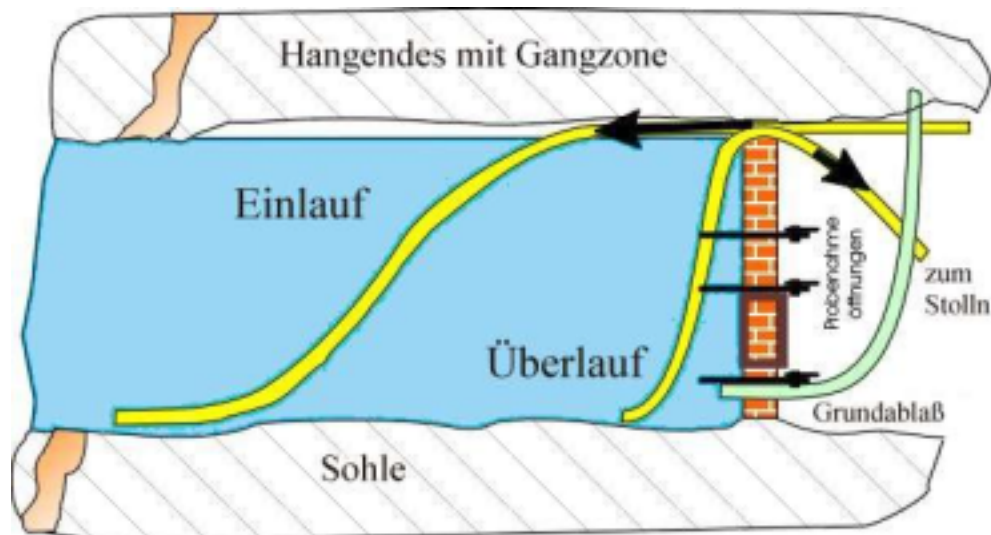


Abbildung 54: Schematischer Aufbau des Testflutungsraumes

Vor der Flutung wurden die Schlämme und Sekundärminerale in der Strecke beprobt und charakterisiert. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Königswasser-Auszug aus der Trockensubstanz (nach DIN 38 414/7) ermittelt, die Phasenanalytik wurde röntgen-diffraktometrisch mit Co-K_α -Strahlung im Röntgenlabor des Instituts für Mineralogie durchgeführt. Der Königswasser-Auszug wurde primär gewählt, um die Vergleichbarkeit mit früheren Analysen von Stollensedimenten zu gewährleisten. Ein Totalaufschluß ist nicht erforderlich, da keine silikatische Matrix vorliegt. Leicht verfestigte Schlämme auf der Streckensohle stellten mit einem geschätzten Volumen von 14 m^3 den größten Anteil an Sekundärmineralen dar. Sie zeigten eine Folge von drei Ablagerungsschichten, die in Tabelle 30 charakterisiert sind. Weitere Sekundärminerale waren als Sinter an den seitlichen Streckenwänden und der Streckendecke ausgebildet. Durch die, im Vergleich zu den

abgelagerten Schlämmen deutlich geringeren Volumina, wird ein Einfluß auf eine mögliche Konzentrationsveränderung im Wasser als gering angesehen und bei den Betrachtungen vernachlässigt.

Tabelle 30: Geochemische Charakteristik der im Testflutungsraum lagernden Schlämme

Schicht	Oben	Mitte	Unten
Mächtigkeit	0,5 - 1 cm	2 - 3 cm	30 cm
Farbe	weiß	rötlich	braun – schwarz
Phasen	amorphe Phasen (Hydroxide?)	Ferrihydrit, Goethit, Quarz	amorphe Phasen, Quarz, Gips
Al [mg/kg]	172.000	34.400	35.200
As [mg/kg]	516	13.600	3.360
Cd [mg/kg]	16	21	105
Cu [mg/kg]	3.150	953	1.000
Fe [mg/kg]	52.200	295.000	157.000
Mn [mg/kg]	3.050	10.000	48.400
Ni [mg/kg]	50	50	302
Pb [mg/kg]	1.320	4.530	5.350
Zn [mg/kg]	13.800	7.570	40.900
C [%]	0,596	1,56	4,11
N [%]	< 0,05	0,7	0,8
S [%]	2,36	2,08	1,67

Die oberste Schicht ist offensichtlich Al-reicher als die beiden unteren Schichten. Eine kristalline Phase konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Berücksichtigung des Schwefel-Gehaltes ist jedoch das Vorkommen von Basaluminit wahrscheinlich. Durch die zu erwartende pH-Wert-Absenkung infolge der Einleitung von saurem Grubenwasser, besteht für diese Schlammschicht die größte Remobilisationsgefahr. Sehr manganreich ist die ca. 30 cm mächtige unterste Schicht, die auch die höchsten Konzentrationen an Cd, Zn, Pb und Ni aufweist. Der hohe Kohlenstoff-Gehalt deutet auf mögliche karbonatische Phasen hin, diese konnten röntgenographisch jedoch nicht nachgewiesen werden. Auf Grund der Menge an Sediment und seiner Zusammensetzung muß von einer potentiell hohen Mobilisierbarkeit von Zn und Cd bei der Testflutung ausgegangen werden.

5.3.4 Vergleich Eintrag und Austrag

Es wurden zwei Testflutungen durchgeführt, eine über 30 Tage und eine weitere über 74 Tage. Das auslaufende Wasser wurde im ersten Falle wöchentlich, im zweiten Falle 14-tägig beprobt. Während des zweiten Flutungszykluses wurden die Leitfähigkeit und die Temperatur des auslaufenden Wassers zusätzlich online erfaßt. Erschwerend für die Interpretation der gewonnenen Daten ist jedoch die geringe Beprobungsdichte des einlaufenden Wassers, hier wurden bis auf wenige Ausnahmen nur die Vor-Ort-Parameter bestimmt.

Abbildung 55 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeits- und Temperaturentwicklung im auslaufenden Wasser des Stauraumes. Die z.T. starken Schwankungen der Leitfähigkeit (Tag 19 bis Tag 27) sind wahrscheinlich auf das Einleiten von Frischwasser durch Säuberungsarbeiten im „Einzugs“-gebiet der Wasserefassung und die Einleitung von gering mineralisiertem Leitungswasser aus der Stiefelwäsche zurückzuführen. Der Rückgang der Leitfähigkeit ab ca. Tag 70 wird als Reaktion des Grubengebäudes auf die Schneeschmelze interpretiert. Durch den erhöhten Wasserdurchsatz im Grubengebäude verringert sich die Kontaktzeit der Oberflächenwässer mit den Letten und den austretenden Porenwässern, was in Summe zu einer geringeren Mineralisation der Grubenwässer führt.

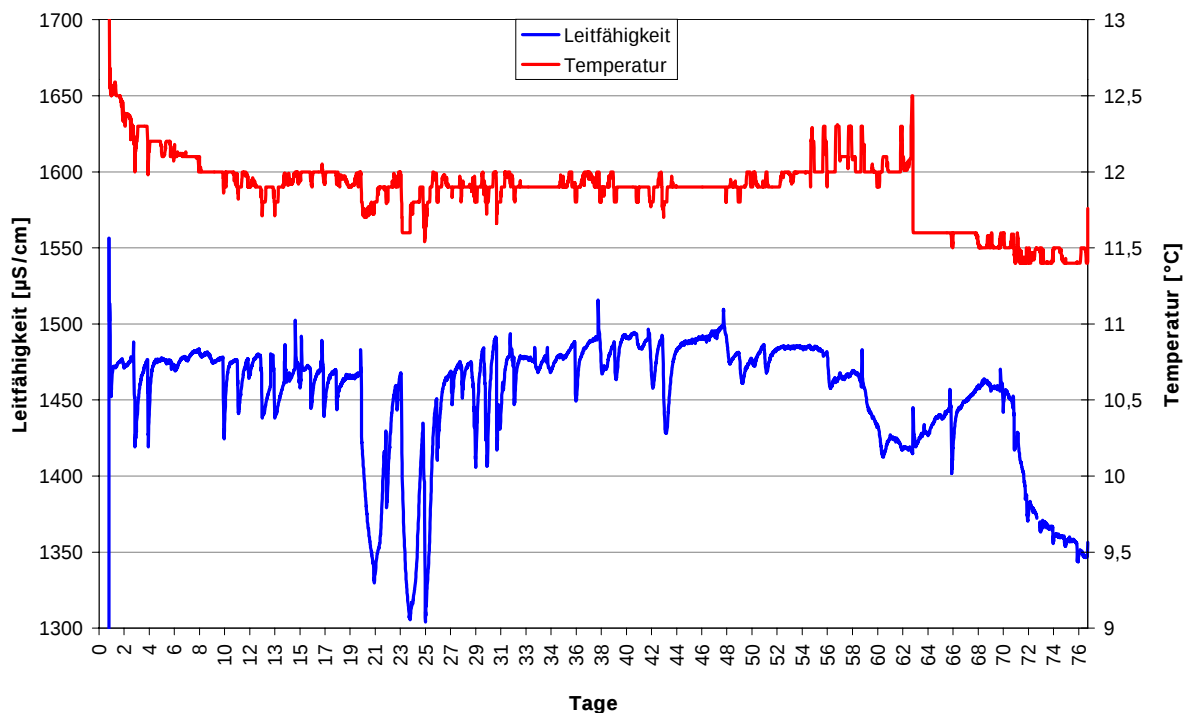


Abbildung 55: Online erfaßte Leitfähigkeit und Temperatur des auslaufenden Flutungswassers aus dem Testflutungsraum während des zweiten Anstaus im Zeitraum November 1999 bis Januar 2000

Einlaufendes und auslaufendes Wasser zeigen beim Vergleich der jeweiligen Leitfähigkeiten eine geringe Erhöhung im auslaufenden Wasser um ca. 30 – 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabelle 31). Die große

Abweichung nach 70 Tagen ist wahrscheinlich auf den Zeitunterschied von 22 Stunden zwischen Einlauf und Auslauf zurückzuführen. Das einlaufende Wasser wurde zum Zeitpunkt der Messung durch die Einleitung von Frischwasser aus der Stiefelwäsche beeinflusst. Diesem Ergebnis nach, kommt es zu keinem deutlich verstärkten Austrag aus dem Testflutungsraum.

Tabelle 31: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit (in $\mu\text{S}/\text{cm}$) des in den Testflutungsraum ein- und auslaufenden Wassers

Tag	Leitfähigkeit Einlauf	Leitfähigkeit Auslauf	Differenz Auslauf - Einlauf
0	1438	1472	34
14	1459	1494	35
28	1447	1446	-1
35	1471	1505	34
56	1430	1477	47
70	327	1370	1043
74	1332	1333	1

Tabelle 32: Vergleich der Konzentration an Wasserinhaltsstoffen des in den Testflutungsraum ein- und auslaufenden Wassers

Parameter	Einheit	Einlauf	Auslauf	Erhöhung [%]
Cl	mg/l	25	27	5,3
NO ₃	mg/l	5,9	5,8	-1,6
SO ₄	mg/l	903	937	3,7
Ca	mg/l	157	157	-0,1
Mg	mg/l	67	72	7,3
Al	$\mu\text{g}/\text{l}$	17.546	17.269	-1,6
As	$\mu\text{g}/\text{l}$	242	241	-0,3
Cd	$\mu\text{g}/\text{l}$	482	479	-0,6
Cu	$\mu\text{g}/\text{l}$	809	778	-3,9
Fe	$\mu\text{g}/\text{l}$	18.519	18.194	-1,8
Mn	$\mu\text{g}/\text{l}$	24.391	25.010	2,5
Ni	$\mu\text{g}/\text{l}$	174	186	6,7
Pb	$\mu\text{g}/\text{l}$	124	131	6,4
Zn	$\mu\text{g}/\text{l}$	66.760	67.026	0,4

Beim Vergleich der mittleren Konzentrationen von Ein- und Auslauf in Tabelle 32 ergibt sich für einige Element wie Ni, Pb, Mn und SO₄ eine Konzentrationserhöhung. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Einlauf nicht wöchentlich beprobt wurde. Somit wird die natürliche Konzentrationsschwankung nicht berücksichtigt. Das erschwert die Interpretation der gewonnen Daten beträchtlich und läßt keine sicheren Prognosen über eine spätere Konzentrationsentwicklung im Wasser aus dem angestauten Grubengebäude zu. Es existiert

nur ein Datensatz, bei welchem am selben Tag Einlauf und Auslauf beprobt wurden. Abbildung 55 zeigte deutliche Leitfähigkeitsschwankungen innerhalb von 24 Stunden, so dass durch die Verweilzeit im Flutungsraum von 22 Stunden, keine absolute Sicherheit der Aussage gegeben ist. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse ist jedoch mit einem leicht erhöhten Austrag zu rechnen.

5.3.5 Qualitätsentwicklung beim Ablass

Getestet wurde ebenfalls, ob ein betriebsbedingtes völliges Ablassen des Stauraumes zu einer erhöhten, mechanisch verursachten Verfrachtung von Sediment/Schlamm und zu einem stärkeren Austrag an Wasserinhaltsstoffen durch Mobilisierung aus den Sekundärmineralphasen führt. Dazu wurde der Grundablass des Testflutungsraumes mit einem Durchmesser von 250 mm vollständig geöffnet. Im Rohr wurde alle 3 Sekunden die Leitfähigkeit und die Temperatur automatisch erfasst, die Trübung konnte nur visuell überwacht werden. Die maximale Druckhöhe betrug 1,80 m, was zum späteren Stauraum mit einer Druckhöhe von 130 m in keinem angemessenen Verhältnis steht. Auf Grund der gegebenen Bedingungen war jedoch kein adäquates Modell realisierbar.

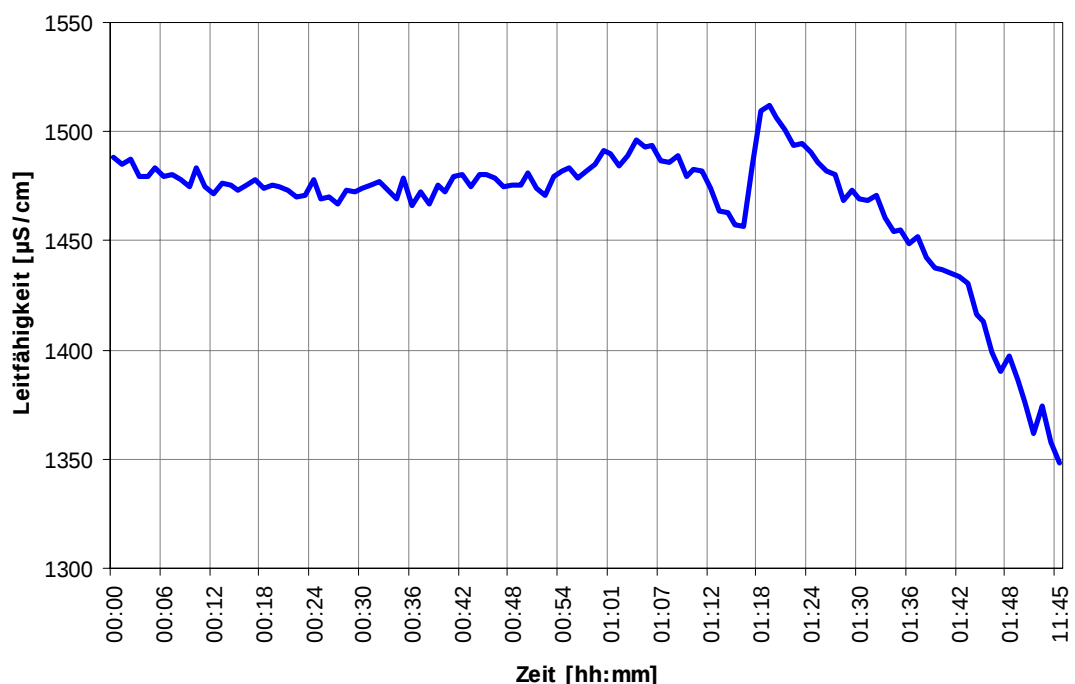


Abbildung 56: Entwicklung der Leitfähigkeit im Wasser aus dem Testflutungsraum während des Ablasses

Nach dem Absinken des Wasserstandes im Stauraum auf eine Höhe von ca. 15 cm setzte eine deutliche Rotfärbung des auslaufenden Wassers ein. Bei einer Befahrung des Testflutungsraumes nach Abschluß der Experimente wurde eine neugebildete rötliche Sedimentschicht festgestellt, welche die bereits vorhandenen Sedimente überlagerte. Es wird davon ausgegangen, daß ein Teil dieser neugebildeten Ablagerungen beim Ablass mechanisch

remobilisiert und ausgetragen wurde und die Rotfärbung verursacht. Die bereits vorhandenen Ablagerungen wurden mechanisch augenscheinlich nicht mobilisiert.

Abbildung 56 zeigt die Leitfähigkeitsentwicklung beim Abfluß. Deutlich zu erkennen ist ein kurzer Leitfähigkeitsanstieg nach ca. 1 Stunde und 18 Minuten, der mit dem Einsetzen der Rotfärbung registriert wurde. Das zu diesem Zeitpunkt ablaufende Wasser stand wahrscheinlich zuvor im Gleichgewicht mit den ausgefällten Hydroxiden, und wurde möglicherweise während der Stauphase nicht von der Strömung im Flutungsraum beeinflusst. Dadurch konnten sich höhere Konzentrationen einstellen. Ebenfalls denkbar wäre die Lösung von SO_4 -Phasen aus der oberen Al-reichen Schicht, da Sulfat das leitfähigkeitsbestimmende Ion im Grubenwasser ist

Aus den Ergebnissen des Anstauversuches ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- Je nach Qualität des anzustauenden Wassers erfolgt eine Fixierung von Aluminium, Eisen und Mangan im Stauraum durch die Bildung frischer Hydroxide bzw. Hydroxosulfate.
- Andere Elemente können in erhöhten Konzentrationen auftreten, wobei die Größenordnung nicht abgeschätzt werden kann, die Ergebnisse lassen jedoch *nicht* auf eine deutlich erhöhte Belastung schließen.
- Bei einem vollständigen Abfluß des Stauraumes werden vor allem die frisch präzipitierten Fällungsprodukte mechanisch remobilisiert und ausgetragen. Diese könnten auf Grund der Länge des sich anschließenden Stollens und der Verringerung der Fließgeschwindigkeit in den breiten Auffahrungen des letzten Stollenabschnittes erneut sedimentiert werden.

Ein deutlich erhöhtes Risiko der Wasserqualitätsverschlechterung konnte nicht festgestellt werden. Großmaßstäbliche Modelle sind bei den gegebenen Bedingungen im Lehr- und Besucherbergwerk derzeit nicht möglich, weshalb das Problem noch theoretisch untersucht werden soll.

5.3.6 Geochemische Modellierung

Um theoretisch das Remobilisierungspotential abzuschätzen, wurde eine Modellierung der Gleichgewichtseinstellung des Grubenwassers aus dem Brand Erbsdorfer Revier (RSSvRZ) mit den identifizierten Phasen aus dem Testflutungsraum durchgeführt. Neben den in Tabelle 31 vorgestellten Phasen wurden untergeordnet auch Jarosit, Skorodit und Gips zum Ansatz gebracht. Tabelle 33 zeigt das verwendete Phasengemisch mit den einzelnen Anteilen.

Schwierig abzuschätzen ist die Menge an Sekundärmineralen im späteren Stauraum. Das Stauvolumen beträgt 1,5 Mio. m³, welches sich vorrangig aus horizontalen und vertikalen Auffahrungen sowie aus Abbauen zusammensetzt. Nach BAACKE & DEGNER (1999), entfallen ca. 70 % des Hohlraumvolumens auf Abbaue, 20 % auf horizontale und 10 % auf vertikale Auffahrungen. Danach ergibt sich ein Hohlraumvolumen von 0,3 Mio. m³ für die horizontalen Auffahrungen. Das würde bei einem mittleren Querschnitt der Strecken von 5 m² eine Streckenlänge von 60 km ergeben, was realistisch erscheint. Mittlere Sedimentmächtigkeiten in horizontalen Fließstrecken betragen ca. 20 cm, die Streckenbreite wird mit 2 m angesetzt, so daß sich ein Sedimentvolumen von 24.000 m³ und ein Verhältnis von 62 m³ Wasser zu 1 m³ Sediment (1 mol : 0,016 mol) ergibt.

Tabelle 33: Phasengemisch für die Modellierung der Veränderung des Flutungswassers bei einem Anstau des Brand Erbsdorfer Grubenreviers

Phase	Phase (verwendet in PHREEQC)	Anteil %	Anteil mol
Ferrihydrit	Fe(OH) ₃	50	8,38E-03
amorphes	Al(OH) ₃	20	4,59E-03
Basaluminit	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	20	1,55E-03
Manganit	MnOOH	3,7	7,53E-04
Pyrolusit	MnO ₂	2,5	5,15E-04
Jarosit K	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	2,5	8,94E-05
Gips	CaSO ₄ *2H ₂ O	1	1,04E-04
Skorodit	FeAsO ₄ *2H ₂ O	0,3	2,33E-05
Summe		100	16,0E-03

Mit diesen Annahmen wurde die Modellierung zur Lösung von Sekundärmineralen durchgeführt, die Ergebnisse zeigt Tabelle 34. Vor allem aus dem leichtlöslichen Skorodit und aus den Aluminiumphasen werden Arsen und Aluminium freigesetzt, während Gips und Eisen- bzw. Manganhydroxiden ausgefällt werden. Der pH-Wert steigt von 6,8 auf 7,9. Grenzen dieses Modellierungsansatzes liegen vor allem in der unklaren quantitativen Zusammensetzung der real vorhandenen Sekundärphasen, sowie ihrer Menge im späteren Stauraum. Es wird mit einer mittleren Verweilzeit des Wassers im Stauraum von ca. 70 Tagen gerechnet, was wahrscheinlich keine Gleichgewichtseinstellung mit den Sekundärphasen zuläßt. Ebenfalls bei

der Modellierung nicht berücksichtigt wurden Phasen, die Cu, Pb, Cd und Zn enthalten, sowie Adsorptionsprozesse. Letztere können vor allem die überdimensionale Freisetzung des Arsens deutlich verringern.

Tabelle 34: Ergebnisse der Modellierung für eine Gleichgewichtseinstellung von 0,016 mol des in Tabelle 33 angegebenen Phasengemisches mit 1 mol Wasser des Brand Erbsdorfer Reviers

Ion / Element	Ausgangskonzentration	Endkonzentration
SO ₄	227	205
Al	89	684
As	11	7803
Fe	677	0,3
Mn	832	19

Für eine Abschätzung der zukünftigen Belastung des Stollenwassers können auch die bei der Flutung der Gruben gemessenen Werte herangezogen werden. MILDE (1973) stellte fest, daß die drei Teilreviere des Freiburger Bergbaureviers sehr unterschiedlich zur Mineralisation des Stollens beitragen. Von ihm ermittelte Werte im Überlaufwasser des Brand und Freiburger Reviers (maximale Konzentrationen) zeigt Tabelle 35, im Vergleich mit den mittleren aktuell ermittelten Konzentrationen.

Tabelle 35: Geochemische Charakteristik der Flutungswässer der Reviere Brand Erbsdorf und Freiberg im Vergleich während der Flutung (1970-1972) und aktuell (1999)

Parameter	Einheit	Brander Revier					Freiburger Revier	
		Mai 70	Jan 71	Jun 71	Jan 72	Aktuell	max. Konz.(71-72)	Aktuell
pH		6,6	7,5	6,4	7,4	6,67	3,6	6,07
Ca	mg/L	n.b.	n.b.	99	71	82	695	290
SO ₄	mg/L	350	306	359	216	233	4910	1200
Cl	mg/L	35	28	36	n.b.	33	142	210
Fe	mg/L	1,2	<0,05	n.n	0,05	0,60	590	1,2
Mn	mg/L	5	0,05	8,6	2	0,85	1750	11,1
Zn	mg/L	n.b.	n.b.	15	4,4	4,1	630	14,4

Es zeigt sich, daß bei der Flutung des Brand Erbsdorfer Reviers keine extremen Schwermetall- und Ionengehalte auftraten, und daß bereits nach ca. 1 Jahr die hohen Zn-Konzentrationen auf die heute festgestellte Größenordnung abgesunken waren. Auch wurde keine starke Versauerung des Flutungswassers festgestellt. Im Gegensatz dazu stehen die extremen Metall- und Sulfatkonzentrationen und der niedrige pH-Wert im Flutungswasser des Freiburger Reviers. Die Ursachen dieser unterschiedlichen Entwicklung sind unklar. Eventuell spielt der höhere Anteil an stehenden Gängen in der aufgeschlossenen Vererzung des Freiburger Reviers eine Rolle, da sie zumeist höhere Pyritanteile (kb-Formation) aufweisen.

Pyritoxidation wird als die Hautursache der Versauerung und der hohen Elementkonzentrationen der Grubenwässer angesehen (BAACKE 2000). Ebenfalls nicht auszuschließen, ist ein vergleichsweise höherer Anstrom von „sauberem“ Grundwasser und damit eine höhere Verdünnung der entstehenden Grubenwässer im Brand Erbsdorfer Revier.

Zwischen den von MILDE (1973) festgestellten Abflußmengen für die beiden Teilreviere und den heute ermittelten festgestellt besteht eine deutliche Diskrepanz. Tabelle 36 verdeutlicht den Unterschied zwischen den einzelnen Messungen, wobei nicht bekannt ist, in welcher Weise und wie exakt die Messungen 1973 durchgeführt wurden. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Tabelle 36: Aktuelle und historisch (MILDE 1973) ermittelte Abflußmengen aus dem Brand Erbsdorfer und Freiburger Revier

Abfluß in L/s	Brander Revier	Freiberger Revier
vor der Flutung	73	75
während der Flutung	55	52
nach der Flutung	33	38
aktuell	291	65

Das Verhältnis der Abflußmengen aus den beiden Teilrevieren beträgt aktuell 4,5 : 1. Bei Annahme, daß 1973 falsche Werte ermittelt wurden, könnten sich die niedrigen Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen im Wasser aus dem Brander Revier möglicherweise mit einer höheren Verdünnung der aus den Sekundärmineralen freigesetzten Elemente erklären lassen. Im gegenteiligen Falle erfolgt eine deutlich geringere Freisetzung von Schadstoffen im Brander Revier.

Trotz dieser Unsicherheit kann aus den vorgestellten Daten abgeleitet werden, daß sich bei der Flutung des Grubengebäudes für die Nutzung als Stauraum für ein Kraftwerk, nur leicht erhöhte Belastungen des Stollenwassers über ca. ein Jahr ergeben.

5.3.7 Strömungsmechanische Modellierung

Wie bereits in 5.3.2 erwähnt, erfolgte im Frühjahr 1999 eine natürliche „Stollenspülung“ mit einem verstärkten Austrag an resuspendierten Stollensedimenten. Um die Auswirkung eines Kraftwerksbetriebs mit wechselnden Abflußmengen abzuschätzen, erfolgte eine vereinfachende strömungsmechanische Modellierung des Stollens und die Hochrechnung auf die möglichen Systemzustände.

Es wurde der 5,8 km lange Stollenabschnitt vom Drei Brüder Schacht bis zur Reichen Zeche in das Modell umgesetzt. Dabei wurde angenommen, daß das Gefälle gleichmäßig verläuft, was in der Realität nicht der Fall ist. Aus dem markscheiderischen Rißwerk wurden die Endpunkte für die Gefälleberechnung mit 201,17 m ü NN (Drei Brüder Schacht) und mit 198,4 m ü. NN (Reiche Zeche) entnommen, was bei der angegebenen Stollenlänge einem

Gefälle von 0,5 ‰ entspricht. Ebenfalls idealisiert wurde die Stollenbreite mit 2,1 m und einem trapezförmigen Querschnitt über die komplette Länge angesetzt, um die Bedingungen am Meßpunkt nachzustellen. Die Modellierung wurde anhand der eigenen Messungen kalibriert.

Den Vereinfachungen geschuldet ist die Tatsache, daß für den Parameter der Wandreibung kein konstanter Wert angesetzt werden konnte. Es wurde eine Funktion in Abhängigkeit vom jeweiligen gemessenen Wasserstand am Meßpunkt entwickelt (DEGNER 2000). Aus den Abflüssen wurde die Sohlschubspannung berechnet, welche eine Abschätzung der Festigkeit der sedimentierten Fällungsprodukte im Stolln erlaubt. Tabelle 37 zeigt die gemessenen Wasserstände, die ermittelten Fließgeschwindigkeiten, die errechnete Sohlschubspannung sowie die berechneten und gemessenen Abflußmengen.

Tabelle 37: Ergebnisse der strömungsmechanischen Modellierung für den „Rothschönberger Stolln“

Wasserstand gemessen	Abfluß gemessen	Abfluß berechnet	Abfluß berechnet	Fließgeschwindigkeit berechnet	Sohlschubspannung berechnet
[m]	[m ³ /min]	m ³ /min	[m ³ /s]	[m/s]	N/m ²
0,71	Keine Mess.	7,20	0,120	0,081	0,03
0,80	10,23	10,23	0,171	0,102	0,05
0,83	11,82	11,82	0,197	0,114	0,07
1,05	22,12	22,12	0,369	0,167	0,14
1,13	30,65	30,65	0,511	0,216	0,23
1,45	Keine Mess.	60,57	1,010	0,334	0,56
1,69	Keine Mess.	96,31	1,605	0,452	1,02

Beim höchsten gemessenen Wasserstand erreichte die Sohlschubspannung Werte von ca. 1 N/m², die zu der beobachteten Resuspension der Stollensedimente führte. Eine ca. 50% geringere Sohlschubspannung wird für einen Abfluß von ca. 1000 L/s berechnet. Sie führt nach den Beobachtungen im natürlichen System nicht zu einer Erhöhung der Schwebstoffkonzentration infolge einer Resuspension. Als maximaler Abfluß während des Kraftwerksbetriebs sollte die permanente Ableitung von ca. 1000 L/s das abgelagerten Stollensediment nicht erodieren können. Zusätzliche Sicherheit bietet die Tatsache, daß 1999 bereits der größte Teil des erodierbaren Sediments ausgeräumt wurde.

Unberücksichtigt bleibt jedoch, daß die Fließgeschwindigkeit des Wassers durch den anstehenden Druck im Stauraum zumindest im oberen Stollenteil stark beeinflusst wird. Durch die quadratische Abhängigkeit der Sohlschubspannung von der Fließgeschwindigkeit werden so deutlich höhere Schubspannungen erreicht als im derzeitigen Zustand. Durch die sehr unregelmäßige Stollengeometrie und die scharfe Richtungsänderung am „Herzog August Neuschacht“ mit den anschließenden Weitungen des Stollenquerschnitts dürfte dieser Effekt jedoch auf den ersten Stollenkilometer beschränkt bleiben. Bei den Befahrungen wurde in diesem Bereich nur geringe Sedimentablagerungen registriert. Beobachtet wurde ebenfalls eine ca. 1-2 cm starke, deutlich verfestigte Sedimentkruste über weite Strecken des Stollens, die z.T. standfest ist. Sie sorgt für eine Art Sohlpanzerung, wie sie z.T. auch im Kanal bzw. Flußbau

eingesetzt wird, um eine Erosion der Flußbetten bei Hochwasser zu vermeiden (WESTRICH 1988).

In der Konsequenz der Berechnungen und Beobachtungen im Stollen selbst, kann festgestellt werden, daß eine Abflußmenge von 1000 L/s mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Sedimentresuspension hervorrufen wird. Die Resuspension durch Schwallspülung beim Betrieb in Stoßzeiten werden vermutlich auf den ersten Stollenkilometer beschränkt bleiben, welcher nur geringe, z.T. verfestigte Sedimentmächtigkeiten aufweist.

Vermieden werden muß jedoch ein Trockenfallen des Stollens beim Anstau, da sonst durch das Trockenfallen der Sedimente die kohäsiven und adhäsiven Bindungen zwischen den Sediementteilchen zerstört würden. Eine anschließende Schwallspülung dürfte zu einem extrem erhöhten Austrag an resuspendiertem Sediment führen. Ein Mindestabfluß von 150 L/s sollte gewährleistet sein. Das Anstauen ist somit effektiv nur im Frühjahr möglich, wenn genügend Wasser im Berg selbst anfällt.

5.3.8 Weitere Konsequenzen eines Anstaus:

In Folge des Anstaus großer Teile des Grubengebäudes sind weitere geochemische Konsequenzen denkbar. Das Grubengebäude wird auf einer Höhe zwischen 85 bis 135 m von der Sauerstoffzufuhr abgeschlossen. Konsequenz daraus könnte eine deutliche Verringerung der Sulfidoxidation und damit eine geringere Beeinflussung des Stauwassers durch Sulfidoxidaionsprodukte sein. Nach Erkenntnissen von BAACKE (2000) und WINKLER (1998) findet in den oberen ca. 90 m des Freiburger Grubengebäudes nur eine geringe Beeinflussung des Sickerwassers durch die Sulfidoxidation statt. Bei Übertragung auf das Brand Erbisdorfer Revier würden dem Stauraum dann deutlich geringer belastete Sickerwässer zusitzen, als wahrscheinlich dem aktuell gefluteten Bereich.

Beide Phänomene könnten zu einer Verringerung der Belastung des Wassers im Stauraum führen. Entscheidender Faktor für die Belastung dieses Wassers sind demzufolge die Rücklösungs- und/oder Desorptionsprozesse der vorhandenen Sulfidoxidaionsprodukte im späteren Stauraum.

5.4 Einfluß auf die Vorflut

Der „Rothschönberger Stolln“ endet im Triebischtal ca. 10 km vor der Mündung der Triebisch in die Elbe. Für eine Prognose der Auswirkungen des Kraftwerksbetriebes muß ebenfalls untersucht werden, ob die Veränderungen der Wasserqualität des Stollenwassers auch Konsequenzen für die Wasserqualität der Vorflut haben. Ausgangspunkt ist dafür die Ermittlung der aktuell verursachten Belastung.

5.4.1 Aktueller Belastungszustand

Dazu wurde die Gewässerqualität der Triebisch vor und nach dem Zulauf des Stollenwassers ermittelt, zeitgleich ebenfalls die Wasserqualität des Stollenwassers. Dabei wurden dankenswerterweise die Probenahmen in der Triebisch von der Staatlichen Umweltbetriebsgesellschaft Radebeul vorgenommen, und die Daten für die Auswertung zur Verfügung gestellt. Leider konnten nur 3 Probenahmen in dieser Art und Weise durchgeführt werden, was die Aussagekraft der Ergebnisse einschränkt.

Für die Bewertung der Belastung wurde das I_{geo} -Klassen Konzept von MÜLLER (1979) modifiziert, welches ursprünglich zur Bewertung von Gewässersedimenten entwickelt wurde. Danach berechnet sich der I_{geo} -Index nach der Formel:

$$I_{\text{geo}} = c_{\text{gem}} / 1,5 * c_{\text{bg}}$$

Die erhaltenen Werte werden *auf* ganze Einer gerundet und als Klassen bezeichnet. Werte < 0 entsprechen der Klasse 0. Die Bedeutung der Klassen ist in Tabelle 38 angegeben.

Tabelle 38: Bedeutung der I_{geo} -Klassen

I_{geo} -Klasse	Bedeutung der Klasse
0	Unbelastet
1	Unbelastet bis mäßig belastet
2	Mäßig belastet
3	Mäßig bis stark belastet
4	Stark belastet
5	Stark bis übermäßig belastet
6	Übermäßig belastet

Als Hintergrundwerte (c_{bg}) für die Berechnung von I_{geo} -Klassen wurden die Medianwerte der entsprechenden Konzentrationen im Wasser der Freiburger Mulde bei Holzhaus (BEUGE U. A. 1999) zum Ansatz gebracht, die als lokaler Background angesehen werden können. Bei Verwendung anderer Hintergrundwerte oder Zielvorgaben wie z.B. Trinkwassergrenzwerte lassen sich auch Aussagen zur Eignung des Gewässers für verschiedene Nutzungsformen geben. Durch die Einteilung in Klassen werden ebenfalls die pauschalen Urteile der Erfüllung

von Grenzwerten gemildert und sie können so zu einer besseren Bewertung des Handlungsbedarfes und der Gewässergüte beitragen.

In Tabelle 39 sind die berechneten I_{geo} -Klassen für die Schwermetalle, Aluminium und Arsen auf der Basis der Medianwerte der Gesamtkonzentrationen im Wasser der Freiburger Mulde bei Holzhau gegenübergestellt. Vor dem Zulauf des Stollens ist die Triebisch als unbelastet bzw. unbelastet bis mäßig belastet (As, Fe) einzustufen. Durch den Zulauf des Stollenwassers wird die Triebisch vor allem mit Zn, Mn und Cd stark bis übermäßig belastet. Auch alle anderen Element mit Ausnahme des Aluminiums zeigen eine Erhöhung der Belastung um mindestens eine Klasse.

Tabelle 39: Gesamt-Konzentration an Schwermetallen, Aluminium und Arsen im Wasser der Triebisch vor und nach dem Zulauf des „Rothschönberger Stolln“ als Mediankonzentration (n=6) sowie die Belastung der Triebisch und des Stollen als I_{geo} -Klassen

Element	Mediankonzentrationen				I_{geo} -Klassen	
	Triebisch vor Zulauf	Stollen	Triebisch nach Zulauf	Mulde Quellgebiet	Triebisch vor Zulauf	Triebisch nach Zulauf
Al	140	240	140	160	0	0
As	4	13	7	2	1	2
Cd	0,4	31	13	1	0	4
Cu	1	29	8	3	0	1
Fe	270	790	450	140	1	2
Mn	50	2200	1100	40	0	5
Ni	3	45	21	7	0	2
Pb	0	30	8	1	0	3
Zn	29	4600	2500	46	0	6

Um die Dimensionen der verursachten Belastung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 57 die Faktoren der Zunahme der Gesamtkonzentration und der gelösten Konzentration an Schwermetallen, Aluminium und Arsen im Wasser der Triebisch nach dem Zulauf des Stollenwassers dargestellt. Die stärksten Konzentrationszunahmen erfahren die Elemente Cd, Mn und Zn. Für Aluminium kann eine Verringerung der Konzentration festgestellt werden. Das vorrangig partikulär transportierte Element As zeigt eine Verringerung der gelösten Konzentration nach dem Zulauf des Stollenwassers. Keine Veränderung der gelösten Konzentration zeigen die Element Pb und Fe. Hier lagen die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze.

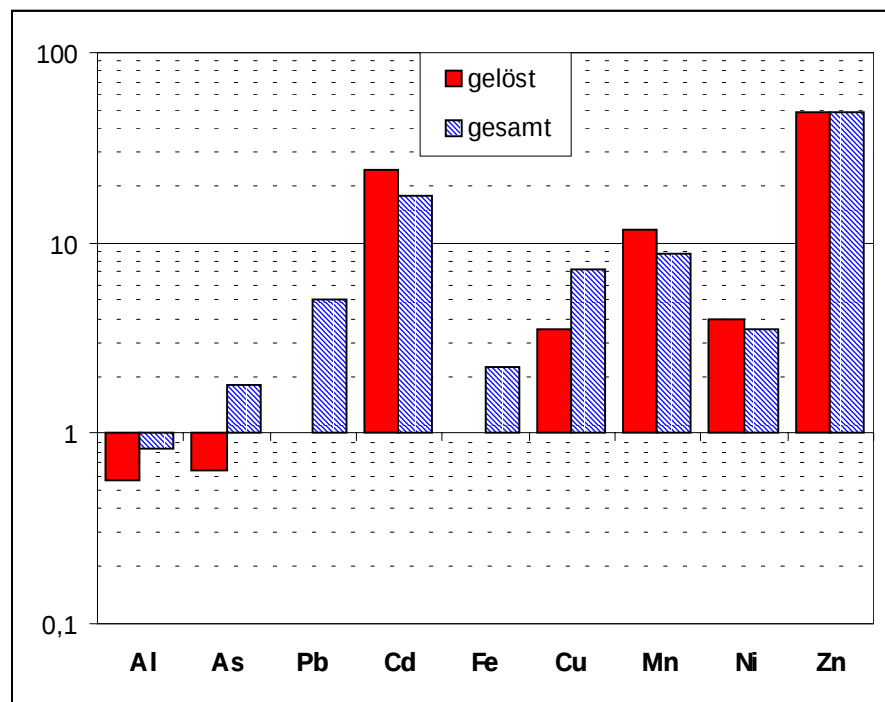


Abbildung 57: Faktor der Zunahme der Gesamt- und der gelösten Konzentration an Metallen im Wasser der Triebisch nach dem Zufluß des Wassers des „Rothschönberger Stolln“

Eine weitere Bewertungsmöglichkeit der aktuellen Gewässerqualität der Triebisch ist der Vergleich mit den Zielvorgaben des Bundes-/Länder Arbeitskreises „Gefährliche Stoffe – Qualitätsziele für oberirdische Gewässer“ für zwei Schutzgüter und denen des Landes Brandenburg, die in LAWA (1999) fixiert sind. In Tabelle 40 sind die Faktoren für die gemessenen Konzentrationen im Wasser der Triebisch dargestellt.

Tabelle 40: Faktor der Überschreitung für die Zielvorgaben verschiedener Schutzgüter („Aquatische Lebensgemeinschaften“ und „Trinkwasser“) und der Zielvorgaben des Landes Brandenburg für typische Fließgewässer (alle aus LAWA 1999) durch die Mediankonzentration an Metallen im Wasser der Triebisch vor und nach dem Zulauf des „Rothschönberger Stolln“

Element	Zielvorgaben für Aquatische Lebensgemeinschaften			Zielvorgaben für Trinkwasser			Brandenburg Zielvorgaben für typische Fließgewässer		
	ZV	Faktor	Faktor	ZV	Faktor	Faktor	ZV	Faktor	Faktor
	[µg/L]	vor RSS	nach RSS	[µg/L]	vor RSS	nach RSS	[µg/L]	vor RSS	nach RSS
Pb	3,4	0,9	4	50	0,1	0,3	20	0,2	0,7
Cd	0,072	10	209	1	0,7	15	1	0,7	15
Fe	k.A.			k.A.			2000	0,1	0,2
Cu	4	0,9	4	20	0,2	0,8	40	0,1	0,4
Ni	4,4	1,3	5	50	0,1	0,4	30	0,2	0,8
Zn	14	3,4	173	500	0,1	5	300	0,2	8

Die Werte für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“ werden auch vor Zulauf des Stollenwassers nicht erreicht und verschlechtern sich sehr stark vor allem für Zn und Cd durch den Zustrom des Stollenwassers. Auch die anderen Zielvorgaben werden von diesen beiden Elementen nicht erreicht. Da kein effektiver natürlicher Reinigungsmechanismus für Zn und Cd existiert, muß ein zusätzlicher Austrag an diesen Elementen bei einem Kraftwerksbetrieb verhindert werden.

5.4.2 Frachtanteil Brander Revier

Um den Einfluß einer Nutzung des Stollens durch den Betrieb des Kavernenkraftwerkes auf die Wasserqualität der Triebisch zu prognostizieren, muß ebenfalls der aktuelle Anteil des Brand Erbsdorfer Revier an der Gesamtfracht ermittelt werden. Dabei werden deutliche Schwankungen des Frachtanteils je nach Abflußsituation festgestellt. Tabelle 41 zeigt die ermittelten Frachtanteile für 1999.

Tabelle 41: Frachtanteil des Brand Erbsdorfer Reviers am Abfluß aus dem Mundloch des „Rothschönberger Stolln“ in verschiedenen Abflußsituationen 1999

Element	Niedrigwasser	Mittlerer Abfluß	Hochwasser
Cl-	30%	38%	100%
HCO ₃	49%	54%	100%
NO ₃	47%	63%	100%
SO ₄	35%	42%	100%
Ca	39%	41%	100%
Mg	42%	52%	100%
Na	25%	29%	85%
K	38%	42%	100%
Al	11%	16%	61%
As	32%	37%	47%
Cd	46%	45%	100%
Cu	35%	28%	79%
Fe	35%	31%	36%
Mn	20%	22%	72%
Ni	17%	21%	keine Angaben
Pb	31%	24%	60%
Zn	43%	50%	100%

Der höchste mittlere Frachtanteil für die Schwermetalle wird bei Zink mit 50 % festgestellt. Der Anteil des Wassers aus Brand Erbsdorf steigt bei Hochwasser an, die Ursache dafür ist in der Verringerung des Zustroms der anderen drei Reviere zu suchen. Der Anteil des Flutungswassers aus dem Freiburger Reviers z.B., geht stark zurück. Es kommt zu einem

Rückstau vom Stollen und vermutlich müssen die umliegenden Grubenbaue bis auf das ca. 0,5 m höhere Auslaufniveau geflutet werden. Belegt wird dies durch die Fließgeschwindigkeitsmessung im ablaufenden Schachtwasser der Reichen Zeche, durchgeführt vom Institut für Geophysik (frdl. mdl. Mitteil. von Herr Böhme, Institut für Geophysik, 2000), welche einen Geschwindigkeitsrückgang auf ca. 1/4 der normalen Fließgeschwindigkeit registrierte (Abbildung 58).

Bei einem Kraftwerksbetrieb ist nur in Stoßzeiten mit einer stark erhöhten Wasserführung zu rechnen. Da die entsprechende Druckhöhe im Stauraum realisiert werden muß, erfolgt im Normalfall kein vollständiger Abfluß des Stauraumes, so daß die Gefahr einer starken mechanischen Verfrachtung von Schlämmen oder Sedimenten aus dem Stauraum als gering angesehen wird. Der mittlere Abfluß kann bei einem Betrieb des Kraftwerkes ohne zusätzliche Wassereinleitung nur mit den im Berg zu Verfügung stehenden Wassermengen erfolgen. Somit sind keine deutlichen Veränderungen der Frachtanteile zu erwarten, wie sie bei lang andauernden natürlichen Hochwässern festgestellt wurden.

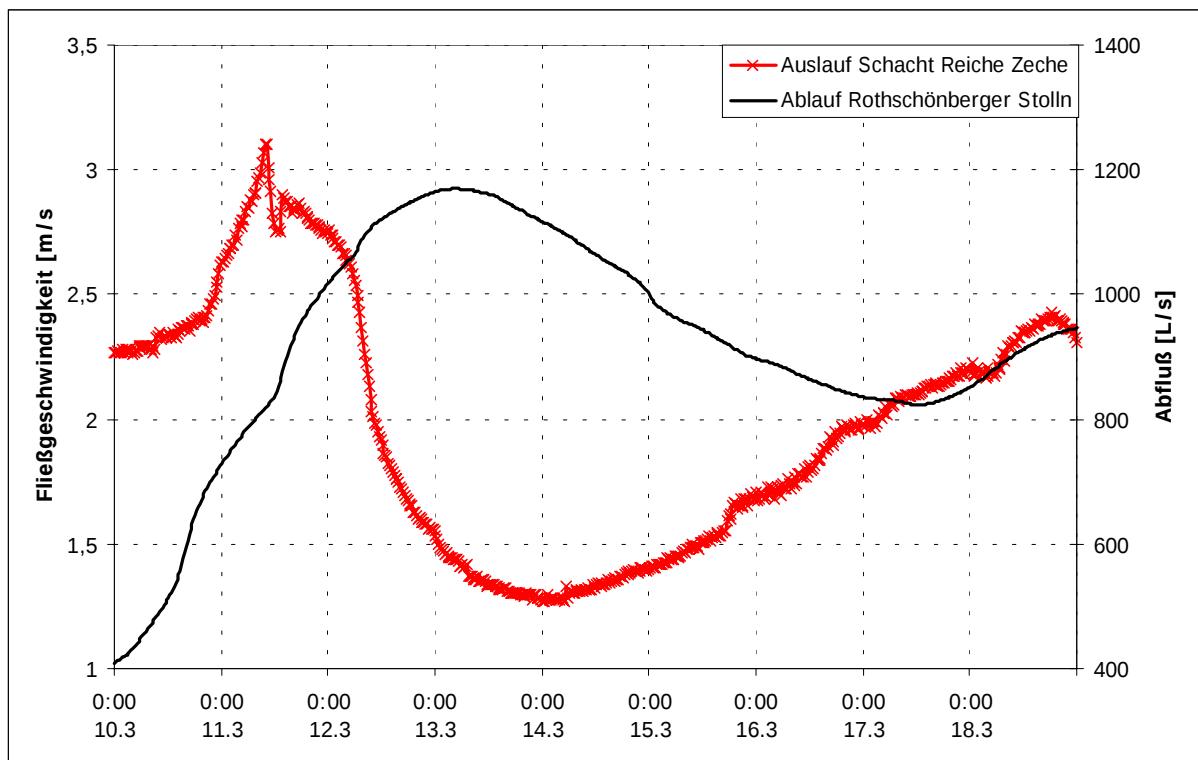


Abbildung 58: Entwicklung des Abflusses im „Rothschönberger Stolln“ und der Fließgeschwindigkeit des aus dem Schacht der „Reichen Zeche“ entströmenden Wassers während des Hochwassers im Frühjahr 2000

Eine Verschlechterung der Wasserqualität durch den Anstau infolge von Lösungsprozessen führt in jedem Falle zu einem erhöhten Austrag an Schadstoffen in die Vorflut. Als sensibel sind vor allem der Frachtanteil an Zn, Cd, Mg, NO₃ und SO₄ einzustufen.

5.5 Zusammenfassung und Empfehlungen für die Kraftwerksnutzung

Komplexe und z.T. widersprüchliche Untersuchungsergebnisse sowie unklare historische Daten erschweren die Prognose über die Entwicklung der Wasserqualität des „Rothschönberger Stolln“ bei der Nutzung für die Ableitung des Betriebswasser des Kavernenkraftwerkes im Drei Brüder Schacht. Unbeachtet aller Unklarheiten kann jedoch folgendes festgestellt werden:

- Eine Mobilisierung von Stollensediment kann bei entsprechender Gestaltung des Betriebs- und Anstauregimes und einer Begrenzung der Abflußmenge auf ca. 1000 L/s weitestgehend ausgeschlossen werden.
- Im Zeitraum eines Jahres nach der Flutung des Grubengebäudes wird die am Beginn auftretende erhöhte Belastung des Stollenwassers wieder zurückgegangen sein.
- Über die Intensität der auftretenden Belastung können keine konkreten Aussagen getroffen werden. Die historische Entwicklung der Konzentrationen im Flutungswasser des Brand Erbsidorfer Reviers läßt allerdings hoffen, daß keine extremen Belastungen auftreten werden.
- Problemelemente sind vor allem Cd und Zn, die keinem natürlichen „Reinigungsprozeß“ unterliegen.
- Durch den hohen Anteil des Brander Reviers mit dem zukünftigen Stauraum an der Gesamtfracht des Rothschönberger Stolln ist für das erste Jahr auch mit einer Verschlechterung der Wasserqualität der Vorflut zu rechnen. Das Ausmaß ist direkt abhängig von der sich ausbildenden Wasserqualität im Stauraum und kann nicht abgeschätzt werden.
- Positiv könnte sich die Vergleichmäßigung des Abflusses durch den Anstau erweisen, da die regelmäßig im Frühjahr stattfindenden Schwallspülungen des Stollens vermieden werden. Daß in der Konsequenz eine Verringerung des Fließquerschnittes durch die somit kontinuierlich mögliche Sedimentation von hydroxidischen bzw. hydroxosulfatischen Fällungsprodukten eintritt, wird als unwahrscheinlich angesehen.

Für einen effektiven Kraftwerksbetrieb ist die Einleitung von 150 L/s Frischwasser aus dem Kunstgrabensystem geplant. Dies wird als positiv angesehen, die Konsequenzen dürften denen entsprechen, die in Abschnitt 4.6 für den „Hauptstolln Umbruch“ beschrieben wurden. Die positiven Folgen einer Direkteinleitung von Kunstgrabenwasser auf die Stollenwasserqualität zeigt auch Abbildung 59. Für die Reparatur des Konstantin-Kunstteiches mußte dessen Wasserspiegel abgesenkt werden. Dies wurde durch die Öffnung der alten Aufschlagwasserleitung für die Turbinen des Oberwerkes im Konstantin Schacht realisiert.

Dabei verfiel das Wasser nach der Passage der Drainagerohre ($\varnothing$ 250 mm) der Betonplombe im Schacht frei im Schacht, und mischt sich direkt mit dem aus dem gefluteten Teil des Grubengebäudes aufsteigenden Wasser.

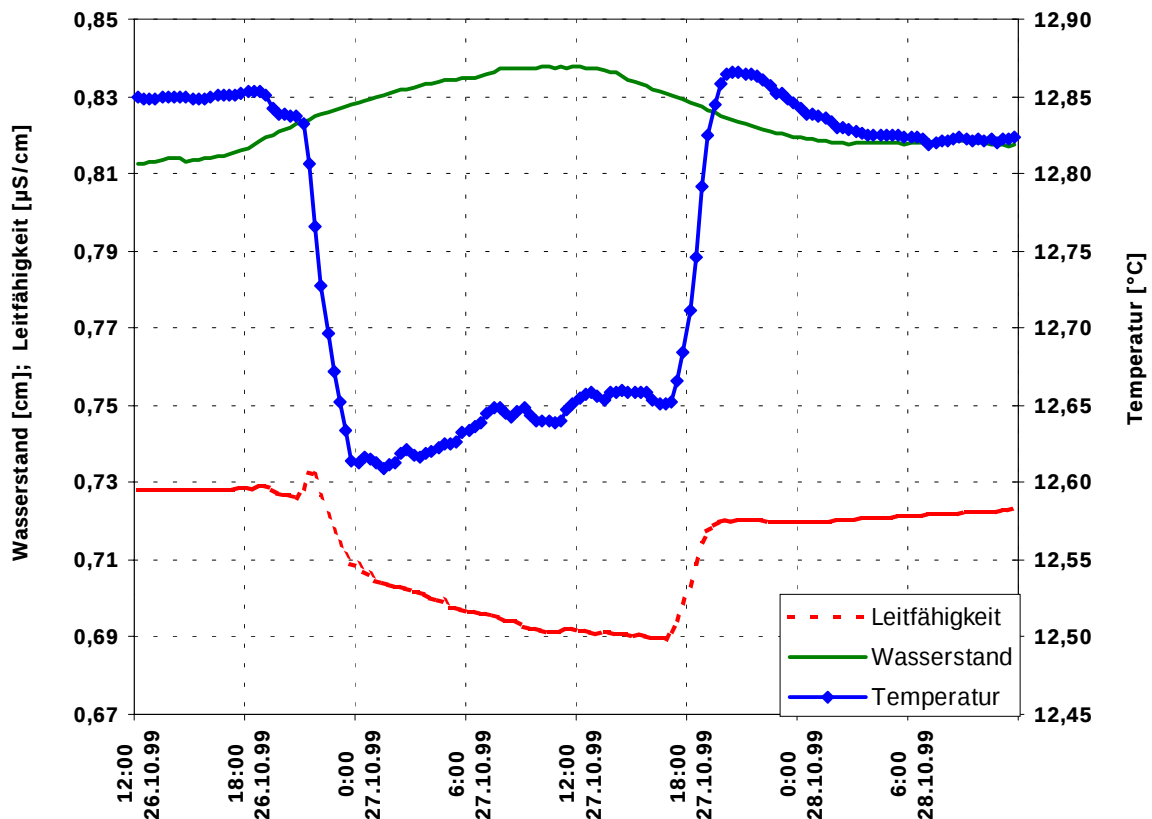


Abbildung 59: Entwicklung von Leitfähigkeit und Temperatur des Stollenwassers während der Einleitung von Wasser aus einem Kunstteich in den Konstantin Schacht infolge der Mischung des eingeleiteten Wassers mit dem Flutungswasser des Brand Erbisdorfer Reviers

Deutlich zu erkennen ist der Leitfähigkeits- und Temperaturabfall für die Zeit der Einleitung. Um diesen Effekt bei einem späteren Kraftwerksbetrieb zu nutzen, wäre eine direkte Beaufschlagung der Turbinen mit dem Frischwasser sinnvoll, um die Mischung mit Wasser aus dem Stau direkt nach den Turbinen zu vollziehen. Dadurch kann die maximale Verdünnung erreicht werden. Erfolgt die Einleitung des Frischwassers in den Stauraum, ist der Effekt entsprechend geringer. Eine Betriebsvariante mit Frischwasserzuleitung ist unter geochemischen und umweltpolitischen Gesichtspunkten somit zu favorisieren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Untersuchungen war die Erarbeitung von Prognosen über die Entwicklung der Wasserqualität von Bergwerks-Stollen bei verschiedenen Nutzungsformen. Es sollten Aussagen zu Höhe und Dauer der Veränderungen getroffen werden. Dazu war das Instrumentarium zu erarbeiten, und eine statistisch gesicherte Datengrundlage zu schaffen.

Vorliegende Messreihen der staatlichen Umweltfachämter sowie eigene Wasserqualitätsmonitoringprogramme bieten die Voraussetzung für auf Langzeitbeobachtungen basierende Prognosen. Die gezielte Beprobung von Extremereignissen außerhalb des regelmäßigen Monitorings trägt zur umfassenden Charakterisierung des Systems im Ausgangszustand bei. Gleichzeitig geben sie Hinweise auf die möglichen Konsequenzen einer Nutzung, die einen Zustand im Schwankungsbereich dieser Extremereignisse einnimmt.

Die Kombination von thermodynamischen Modellen mit strömungsmechanischer Modellierung und ereignisabhängiger Trendbetrachtung ergibt ein ausreichendes Instrumentarium zur Lösung von Prognoseproblemen bezüglich der Veränderung der Wasserqualität bei der Nutzung vom Bergbau beeinflusster Wasserhaltungssysteme. Mit Gleichgewichtsmodellen ohne kinetische Komponente können jedoch nur Tendenzen ermittelt werden, eine Berechnung von absoluten Größenordnungen ist nicht möglich.

Nachgewiesen werden konnte, daß durch die Nutzung von funktionsfähigen Bergbau-Stollen, welche auf Grund der in ihnen transportierten Schadstoffmengen als Umweltbelastungsquellen eingestuft werden müssen, positive Effekte erzielt werden können. Im konkreten Falle führt die Nutzung zu deutlichen Konzentrationsverringerungen an umwelttoxischen Elementen wie Cadmium und Arsen. Durch die Veränderung von strömungsmechanischen Randbedingungen mit verhältnismäßig geringem Aufwand sind auch effektive Frachtverringerungen möglich. In einem Falle konnte eine Prognose verifiziert werden. Sie zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen prognostizierter und sich einstellender Wasserqualität.

Diese kostengünstigen Möglichkeiten der „Sanierung durch Nutzung“ sollten verstärkt angewendet werden. Leider sind die Bedingungen dafür nicht überall so ideal wie im Freiburger Bergbaurevier. Das Wort „Sanierung“ ist in diesem Zusammenhang wahrscheinlich nicht richtig verwendet, da kein dauerhafter Effekt erzielt wird. Bei Einstellung der Nutzung kehrt das System in den Ausgangszustand zurück.

Die Situation im Freiburger Bergbaurevier ist einzigartig bezüglich der Datengrundlage, der langen Meßreihen und auch des bergbaulich–infrastrukturellen Hinterlandes. Eine Übertragung der Ergebnisse dieser Arbeit ist daher nur beschränkt auf andere Bergbauregionen möglich. Prinzipiell kann die verwendete Methodik von der Probenahme bis hin zur Modellierung jedoch für Prognosen von Entwicklungstendenzen überall genutzt werden. Kritisch ist jedoch eine Anwendung zu betrachten, welche auf Aussagen zu völlig neuen Systemzuständen zielt. So sind keine realen Größenordnung der zu erwartenden Belastung eines Flutungswassers beim erstmaligen Fluten eines Grubenreviers möglich. Je nach Vererzungstyp können u.U.

Vergleiche mit dem Freiburger Revier vorgenommen werden, inzwischen liegen jedoch auch deutlich dichtere und exaktere Meßreihen zur Wasserqualitätsentwicklung bei der Flutung von Bergwerken z.B. aus dem West-Erzgebirge (Ehrenfriedersdorf) vor. Vergleichende Betrachtungen könnten hier weitere wertvolle Aufschlüsse zur bearbeiteten Problematik erbringen. Vor allem ein Zusammenhang zwischen Vererzungstyp, Dauer des Bergbaus und damit Dauer des oxidativen Einflusses von Sickerwässern auf die Erze, abgebautes Hohlraumvolumen und dem sich einstellenden Strömungsregime könnten zu einer exakteren Abschätzung der zu erwartenden Wasserbelastung bei einer Grubenflutung führen.

Weiterführende Arbeiten sollten vor allem die Ermittlung von Frachten zum Ziel haben. Modellversuche zur Lösung von Sekundärmineralen, z.B. als Säulenversuche, auch unter kinetischen Aspekten, könnten die Prognosesicherheit weiter steigern. Ideen zur Nutzung von Wetlands zur Reinigung der Stollenwässer an den jeweiligen Mundlöchern sind auf Grund der hohen Volumenströme bzw. durch die gegebenen morphologischen Bedingungen nach Meinung des Autors nicht realisierbar.

7 Literatur

- ALLOWAY B.J. (1995) Soil processes and the behaviour of metals. B. Alloway (Eds.) Heavy Metals in Soils. Blackwell, Chapter 2.
- BAACKE D. (1995) Geochemie untertägiger Stoffflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. Nat.-wiss. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- BAACKE D., KLUGE A., MARTIN M., BEUGE P. (1996) Geochemische Prozesse beim Stofftransport in Stollnsystemen der Grube Freiberg. Merkel B., Hurst S., Löhnert E. P., Struckmeier W. (eds.) (1995): GeoCongress 2, Uranium-Mining and Hydrology, Verl. Sven von Loga, Köln.
- BAACKE D., DEGNER TH. (1999) Hydrogeochemie, Wärmehaushalt und Strömung des Flutungswassers einer untertägigen Erzgrube. GUG Schriftenreihe Geowissenschaften + Umwelt, Bd. 5: „Bergbau und Umwelt - langfristige geochemische Einflüsse“ / Ed.: Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften. Hrsg.: Thomas Wippermann. - Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Singapur; Tokio: Springer.
- BAACKE D. (2000) Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube „Himmelfahrt“ in Freiberg Sachsen. Nat.-wiss. Dissertation, TU BA Freiberg.
- BERGARCHIV (1996) Aktenzeichen der verwendeten Akten des Bergarchives Freiberg: LBA-RvA297-306, LBA-RvF 105-112, LBA-RvF 125, OdE^p 300, OdE/A 177, OdE/A 181-183, OdE/WA 105-110, OdE/WA 127-132, R.41(I, II), R.45a, R.45b, R.48, II.R.m.19a, II.R.m.29, II.R.m.31, II.R.m.33, II.R.q.2, R.wA 70, R.wA 118°7, R.wA 187, R.wA 564, R.wA 662, R.wA 706 & R.wA 972.
- BERGER C. A.; BETHKE C.M.; KRUMHANS L.J.L. (2000) A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. Applied Geochemistry 15, 655-666.
- BERRIOS D. (1995) Hydrologisch-hydrogeologischer Überblick über die Stadt Freiberg. Nat.-wiss. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- BEUGE P., GREIF A., HOPPE T., KLEMM W., KLUGE A., MOSLER U., STARKE R., ALFASRO J., HAURAND M., KNÖCHEL A., MEYER A. (1999) Die Schwermetallsituation im Muldesystem. Bd. 1-3. Abschlußbericht zum BMBF-geförderten Verbundvorhaben „Elbe-Nebenflüsse“, Eigenverlag der Universität Hamburg.
- BIGHAM J. M., CARLSON L., MURAD E. (1994) Schwertmannite, a new ironoxyhydroxysulfate from Pyhäsalmi, Finland and other localities. Min. Mag. 58, 641-648.
- BRADY P. V. (1994) Alumina surface chemistry at 25, 40, and 60°C. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.58, 1213-1217.

- BROOKINS D. G. (1988) Eh–pH Diagrams for Geochemistry - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- DAVISON W., SEED G. (1983) The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* 47, 67-79.
- DEGNER TH. (1996) Der Schwermetalltransport im Rothschnberger Stolln in Abhngigkeit von gegenwrtigen und zuknftigen Abflußraten. Nat.–wiss. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- DEGNER TH. (2000) Prognose geochemischer Auswirkung der Nachnutzung stillgelegter Bergbau–Stollen–Systeme. Abschlußbericht zum gleichnamigen Projekt an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Akz. 15339, TU Bergakademie Freiberg, Inst. f. Mineralogie.
- DZOMBAK D. A., MOREL F. M. (1990) Surface complexation modelling. John Wiley & Sons, New York, Chicester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- FÖRDERVEREIN (2000) Neue Energien braucht das Land. Moderne Technik im Kavernenkraftwerk Drei Brüder Schacht, Freiberg/Sachsen. Hrsg.: Förderverein Drei-Brüder-Schacht e.V. Freiberg/Zug, Druckspecht Offsetdruck & Service GmbH.
- GEOPHYSIK (2000) Daten und persönliche Auskünfte Herr Böhme, Institut für Geophysik, TU Bergakademie Freiberg.
- GOTTE W., RICHTER G. (1960) Geologische und bergmännische Probleme beim Anfahren einer wasserführenden Gangzone im Brander Revier. Freiburger Forschungsheft A176, Akademie Verl., Berlin.
- GRAMM-OSIPOV L. M. (1997) Formation of solid phases of manganese in oxygenated aquatic environment. In: Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of terrestrial and marine deposits. Nicholason, K.; Hein, J.R.; Bühn, B.; Dasgupta, S. (Eds.), Geological Society Special Publication, No. 119, pp. 301-308.
- HAUBRICH F. (2000) Schwefel- und Sauerstoffisotope als Tracer für Wechselwirkung zwischen Atmo-, Hydro-, Pedo- und Lithosphäre in der Region Freiberg. Nat.–wiss. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg.
- HEM J. D. (1981) Rates of manganese oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 45, 1369-1374.
- JOBST W., RENTSCH W. SCHUBERT W., TRACHBROD K. (1994) Bergwerke im Freiburger Land. 2. Aufl., Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg .
- KALDENHOFF H. (1999) Hydromechanik. Skript zur Vorlesung und Übung. Quelle: <http://www.uni-wuppertal.de/FB11/lehrgebiete/igaw/download/HydroSkript.pdf>.
- KIMBALL B. A.; BROSHEARS R. E.; MCKNIGHT D. M.; BENCALA K. E. (1994) Effects of instream pH modification on transport of sulphide oxidation products. In: Alpers, C. A. & Blowes, D. W. (Eds.) Environmental Geochemistry of Sulfur Oxidation. ACS symposium series 550, 224-243.

- KLUGE A. (1998) Schwermetalltransport, Mineralisation und Sorptionspotentiale im tektonischen Inventar und in bergmännischen Hohlräumen der sulfidischen Polymetall-Ganglagerstätte Freiberg/Sachsen. Bericht an die DFG im SFB „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser“.
- KOLITSCH S. (1996) Hydrogeologische Untersuchungen in der Himmelfahrt Fundgrube. Nat.-wiss. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- KÜMMEL R. (1990) Adsorption aus wäßrigen Lösungen. Dt. Verlag für Grundstoffind., Leipzig.
- LAWA (1999) Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der BRD. Chemischen Gewässergüteklassifikation. Kulturbuchverlag Berlin GmbH.
- LIND C. J.; HEM J. D., ROBERTSON CH. E. (1987) Reaction products of manganese-bearing waters. Chap16. In: Avarett, R.C. Mc Knight, D. M. (Eds.) Chemical quality of water and the hydrologic cycle. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.
- MALCHEREK A. (2001) Physik und Numerik von Oberflächenwässern. V4.4. Online-Veröffentlichung unter: <http://www.hamburg.baw.de/hnm/nummeth/nummeth.pdf>
- MARTIN M., BEUGE P., KLUGE A., HOPPE T. (1994) Grubenwässer des Erzgebirges - Quelle von Schwermetallen in der Elbe, Spektrum der Wissenschaften 5/94, 102-107.
- MCKENZIE R. M. (1981) The surface charge on manganese dioxides. In: Austr. J. Soil. Res. 19, 41-50.
- MCNEIL V. H., COX M.E. (2000) Relationship between conductivity and analysed composition in a large set of natural surface-water samples Queensland, Australia. Environmental Geology 39 (12), 1325-1333.
- MILDE G. (1973) Gutachterliche Stellungnahme zur Qualität der Wässer des Rothschröner Stolln und sich andeutende Tendenzen. Gutachten TU Bergakademie Freiberg, unveröffentlicht.
- MILLERO F. J., SOTOLONGO S., IZAGUIRRE M. (1986) The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 793-801.
- MÜLLER G. (1979) Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971. Umschau 79, 778-783.
- NAGEL M.; WERNECKE K.-D.; FLEISCHER W. (1994) Computergestützte Datenanalyse. Verlag Technik GmbH, München.
- NICHOLSON K.; ELEY M. (1997) Geochemistry of manganese oxides: metal adsorption in freshwater and marine environments. In: Nicholson, K.; Hein, J.R.; Bühn, B.; Dasgupta, S. (Eds.) Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geological Society Special Publication, No. 119, pp. 301-308

- NORDSTROM D. K. (1982) The effect of sulfate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 681-692, 1982.
- PARKHURST D.L., AND APPELO C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC – A computer program for speziation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report.
- PRETORIUS P.J.; LINDNER P. W. (2001) The adsorption characteristics of δ -manganese oxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} und Pb^{2+} . *Applied Geochemistry* 16, 1067-1082.
- SCHEFFER F.; SCHACHTSCHABEL P. (1992) *Lehrbuch der Bodenkunde*. 13. Durchgesehene Aufl., Stuttgart, Enke-Verlag.
- SCHIRNER T. (1996) *Ausgewählte Mineral- und Thermalwässer in Sachsen - Untersuchungen zur Geologie, Tektonik und Genese*. Nat.-wiss. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- SCHMITZ G. (1994) The uncertainty of pH. *Journal of Chemical Education* 71(2), 117-118.
- SEIBT A. (2000) Welche Faktoren können die Eisen(II)-Oxidation in Formationswässern beeinflussen? Scientific Technical Report STR00/23-3, GeoForschungsZentrum Potsdam, 51-70. (<http://www.gfz-potsdam.de/bib/pub/str0023/0023-3.pdf>)
- SIGG L.; STUMM W. (1996) *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und Gewässer/ Laura Sigg, Werner Stumm*. – 4. Durchges. Auflage. – Zürich, vdf, Hochschulverl. an der ETH Zürich; Stuttgart: Teubner.
- STUMM W., HOHL H., DALANG F. (1975) Interaction of metal ions with hydrous oxide surface. *Croat. Chem. Acta* 48, 491-504.
- STUMM W., KUMMERT R., SIGG L. (1980) A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat. Chem. Acta* 53, 291-312.
- SUNG W.; MORGAN J. J. (1981) Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocite) surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2777-2383.
- SWEDLUND, P. J.; WEBSTER, J. G. (2001) Cu and Zn ternary surface complex formation with SO_4 an ferrihydrit and schwertmannit. *Applied Geochemistry* 16, 503-511, 2001.
- TIPPING E.; WOOF C.; COOKE D. (1981) Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.45, 1411-1419.
- WAGENBRETH O. & WÄCHTLER E. (1986) *Der Freiburger Bergbau: Technische Denkmale und Geschichte*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1. Aufl.
- WALTER M. (2000) *Eisenhydroxide als geochemische Barrieren*. Nat.-wiss. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.

- WAYCHUNAS G. A.; Rea B. A.; Fulle C. C.; Davis J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251-2269.
- WESTRICH B. (1988) Fluvialer Feststofftransport - Auswirkungen auf die Morphologie und Bedeutung der Gewässergüte. Schriftenreihe gwf, Abwasser, Bd. 22, München, Wien, Oldenburg.
- WILSON D. E. (1980) Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1311-1317.
- WINKLER C. (1998) Verfolgung des vertikalen Migrationsweges und Bilanzierung ausgewählter Elemente entlang der mineralisierten Gangzone des „Schwarzen Hirsch Stehenden Nord“. Nat.-wiss. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie.

Anlage 1

Verwendete Wasseranalysen

Ort	Datum	Abfluß	Parameter						
			pH-Wert	Eh-Wert	pE-Wert	Lf (25°)	O ₂	Temperatur	Schweb
		l/s				µS/cm	mg/l	°C	mg/l
VGS MI	23.06.91	n.a.	4,1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	10,5	n.a.
VGS MI	20.10.91	n.a.	5,5	460	8,3	1.330	8,0	9,3	n.a.
VGS MI	10.11.92	20	4,6	420	7,6	1.495	10,3	9,3	13
VGS MI	24.11.92	21	4,9	397	7,2	1.475	8,6	10,2	10
VGS MI	11.12.92	21	4,7	575	10,4	1.495	10,4	9,3	11
VGS MI	22.12.92	22	4,4	606	11,0	1.529	10,9	9,2	10
VGS MI	08.01.93	22	4,3	587	10,6	1.531	11,0	9,2	12
VGS MI	15.01.93	22	4,4	599	10,9	1.539	10,6	9,3	11
VGS MI	22.01.93	22	4,5	517	9,4	1.533	10,4	9,3	11
VGS MI	01.02.93	22	4,1	620	11,3	1.545	12,2	8,9	10
VGS MI	05.02.93	21	4,5	690	12,5	1.521	10,9	9,0	11
VGS MI	12.02.93	21	4,5	478	8,7	1.532	10,5	9,2	10
VGS MI	19.02.93	22	4,5	464	8,4	1.516	9,5	9,3	9,6
VGS MI	05.03.93	22	4,5	623	11,3	1.514	10,9	8,9	9,7
VGS MI	12.03.93	23	4,5	618	11,2	1.573	10,6	9,2	9,8
VGS MI	19.03.93	53	4,1	621	11,3	1.465	11,3	9,1	9
VGS MI	26.03.93	25	4,4	626	11,4	1.493	11,2	9,1	10
VGS MI	02.04.93	26	4,4	618	11,2	1.476	10,8	9,2	10
VGS MI	08.04.93	22	4,5	579	10,5	1.478	10,8	9,1	11
VGS MI	16.04.93	22	4,5	n.a.	n.a.	1.472	10,9	9,2	10
VGS MI	23.04.93	22	4,4	n.a.	n.a.	1.518	10,6	9,3	10
VGS MI	29.04.93	21	4,5	322	5,8	1.478	10,5	9,3	11
VGS MI	07.05.93	20	4,5	396	7,2	1.457	10,8	9,3	12
VGS MI	21.05.93	21	4,6	468	8,5	1.401	10,4	9,4	9
VGS MI	28.05.93	29	4,6	390	7,1	1.469	10,2	9,4	11
VGS MI	04.06.93	21	4,5	586	10,6	1.493	10,4	9,4	11
VGS MI	13.08.93	21	4,6	n.a.	n.a.	1.425	9,8	9,4	13
VGS MI	29.03.94	50	4,6	619	11,2	1.647	9,8	9,1	7
VGS MI	17.05.94	n.a.	4,4	n.a.	n.a.	1.750	n.a.	9,7	n.a.
VGS MI	12.12.94	20	4,6	n.a.	n.a.	1.665	9,9	9,3	12
VGS MI	20.01.95	17	4,6	604	11,0	1.832	11,0	8,1	12
VGS MI	27.04.95	33	4,9	615	11,1	799	10,9	10,9	9
VGS MI	10.04.96		4,6	597	10,8	1.452	11,5	9,4	n.a.
VGS MI	27.02.97	55	4,5	593	10,7	1.573	n.a.	10,0	9
VGS MI	19.01.98	n.a.	4,7	n.a.	n.a.	1.550	9,1	9,2	7
VGS MI	16.02.98	n.a.	4,8	n.a.	n.a.	1.022	10,4	9,5	2.300
VGS MI	02.03.98	n.a.	4,5	n.a.	n.a.	1.491	10,4	9,3	23
VGS MI	30.03.98	n.a.	4,4	n.a.	n.a.	1.592	10,3	9,5	22

Ort	Datum	Abfluß l/s	Parameter						
			pH-Wert	Eh-Wert	pE-Wert	Lf (25°) µS/cm	O ₂ mg/l	Temperatur °C	Schweb mg/l
VGS MI	27.04.98	n.a.	4,8	n.a.	n.a.	1.060	9,8	9,5	28
VGS MI	11.05.98	n.a.	4,7	n.a.	n.a.	1.465	10,2	11,0	14
VGS MI	15.06.98	n.a.	6,0	n.a.	n.a.	583	8,9	18,7	15
VGS MI	06.07.98	n.a.	5,5	n.a.	n.a.	549	8,5	21,1	25
VGS MI	10.08.98	n.a.	4,8	n.a.	n.a.	526	8,6	21,2	23
VGS MI	21.09.98	n.a.	4,5	n.a.	n.a.	800	n.b.	15,6	12
VGS MI	19.10.98	n.a.	5,2	n.a.	n.a.	649	9,6	15,4	13
VGS MI	02.11.98	n.a.	4,5	n.a.	n.a.	1.244	9,6	12,3	54
VGS MI	30.11.98	n.a.	4,5	n.a.	n.a.	633	10,8	12,0	8
VGS MI	18.01.99	n.a.	4,7	n.a.	n.a.	735	10,3	9,9	6
VGS MI	15.02.99	n.a.	4,6	n.a.	n.a.	749	10,8	9,2	8
VGS MI	15.03.99	n.a.	4,6	n.a.	n.a.	761	10,5	10,3	3
VGS MI	19.04.99	n.a.	4,5	n.a.	n.a.	834	10,7	10,4	5
VGS MI	10.05.99	n.a.	4,9	n.a.	n.a.	778	9,6	13,3	7
VGS MI	01.06.99	n.a.	5,1	n.a.	n.a.	592	9,5	17,0	25
VGS MI	21.06.99	n.a.	4,8	n.a.	n.a.	881	8,5	15,5	6
VGS MI	12.07.99	n.a.	4,9	n.a.	n.a.	667	8,6	19,1	4
VGS MI	30.08.99	n.a.	6,0	n.a.	n.a.	468	8,8	17,8	12
VGS MI	27.09.99	n.a.	6,1	n.a.	n.a.	486	8,6	18,1	4
VGS MI	25.10.99	n.a.	5,7	n.a.	n.a.	480	9,5	13,6	9
VGS MI	22.11.99	n.a.	5,3	n.a.	n.a.	517	10,6	10,9	6
VGS MI	13.12.99	n.a.	5,7	n.a.	n.a.	492	10,2	10,5	15
VGS MI	23.02.00	n.a.	4,8	n.a.	n.a.	939	9,5	9,0	2
VGS MI	06.06.00	n.a.	5,5	n.a.	n.a.	431	8,0	18,1	5
VGS MI	10.07.00	n.a.	6,0	n.a.	n.a.	423	8,2	19,2	17
VGS MI	13.11.00	n.a.	6,3	n.a.	n.a.	616	9,6	15,4	7
VGS MI	04.06.96	n.a.	n.a.	345	6,2	1.610	9,9	14,3	n.a.
VGS MI	21.05.96	38	4,4	523	9,5	1.667	n.a.	10,1	11
HSU MI	21.05.96	50	6,8	414	7,5	762	n.a.	9,6	10
HSU MI	21.05.96	50	6,8	414	7,5	762	n.a.	9,6	10
HSU MI	85 bis 90	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	23.06.91	n.a.	6,8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	10,5	n.a.
HSU MI	20.10.91	n.a.	8,7	n.a.	n.a.	810	9,1	9,4	n.a.
HSU MI	10.11.92	n.a.	7,0	n.a.	n.a.	814	9,8	9,4	6
HSU MI	13.08.93	n.a.	6,6	n.a.	n.a.	810	9,7	9,6	7
HSU MI	17.05.94	n.a.	5,8	n.a.	n.a.	635	n.a.	9,6	n.a.
HSU MI	12.12.94	28	7,3	398	7,2	780	9,6	9,4	8
HSU MI	20.01.95	28	7,0	388	7,1	857	9,7	8,4	9
HSU MI	09.02.95	27	6,5	405	7,4	773	9,8	8,9	12

Ort	Datum	Abfluß	Parameter						
			pH-Wert	Eh-Wert	pE-Wert	Lf (25°)	O ₂	Temperatur	Schweb
		l/s				µS/cm	mg/l	°C	mg/l
HSU MI	27.04.95	37	6,1	433	7,9	774	9,7	9,1	15
HSU MI	19.01.98	n.a.	6,9	n.a.	n.a.	772	9,5	9,3	11
HSU MI	16.02.98	n.a.	7,0	n.a.	n.a.	505	10,4	9,6	1
HSU MI	02.03.98	n.a.	7,1	n.a.	n.a.	670	10,1	9,5	23
HSU MI	30.03.98	n.a.	6,0	n.a.	n.a.	792	8,8	9,5	26
HSU MI	27.04.98	n.a.	6,8	n.a.	n.a.	536	9,5	9,7	11
HSU MI	11.05.98	n.a.	6,9	n.a.	n.a.	746	9,9	11,1	22
HSU MI	15.06.98	n.a.	7,2	n.a.	n.a.	755	10,5	9,9	20
HSU MI	06.07.98	n.a.	6,9	n.a.	n.a.	770	10	10	6
HSU MI	10.08.98	n.a.	6,6	n.a.	n.a.	793	10,5	10	10
HSU MI	21.09.98	n.a.	6,5	n.a.	n.a.	664	n.a.	10,1	14
HSU MI	19.10.98	n.a.	6,9	n.a.	n.a.	686	9,9	10,2	3
HSU MI	02.11.98	n.a.	6,3	n.a.	n.a.	605	14,4	9,1	72
HSU MI	30.11.98	n.a.	6,7	n.a.	n.a.	510	10,8	9,4	3
HSU MI	18.01.99	n.a.	6,6	n.a.	n.a.	572	10,8	9,5	4
HSU MI	15.02.99	n.a.	6,6	n.a.	n.a.	561	10,2	9,2	10
HSU MI	15.03.99	n.a.	6,0	n.a.	n.a.	600	10,3	9,6	2
HSU MI	19.04.99	n.a.	6,2	n.a.	n.a.	786	10,1	9,1	1
HSU MI	10.05.99	n.a.	6,5	n.a.	n.a.	773	9,3	9,7	3
HSU MI	01.06.99	n.a.	6,8	n.a.	n.a.	762	10,4	10,1	6
HSU MI	21.06.99	n.a.	6,5	n.a.	n.a.	764	9,7	11,2	5
HSU MI	12.07.99	n.a.	6,4	n.a.	n.a.	763	10,4	10,2	8
HSU MI	30.08.99	n.a.	6,8	n.a.	n.a.	730	10,6	10,1	5
HSU MI	27.09.99	n.a.	6,8	n.a.	n.a.	783	10,8	9,8	1
HSU MI	25.10.99	n.a.	7,3	n.a.	n.a.	638	10,3	9,9	5
HSU MI	22.11.99	n.a.	7,4	n.a.	n.a.	631	10,6	9,8	2
HSU MI	13.12.99	n.a.	7,2	n.a.	n.a.	725	10,5	9,8	6
HSU MI	23.02.00	n.a.	6,5	n.a.	n.a.	701	10	9,5	1
HSU MI	06.06.00	n.a.	6,9	n.a.	n.a.	700	8,4	10,1	2
HSU MI	10.07.00	n.a.	7,0	n.a.	n.a.	778	10,4	10,1	8
HSU MI	13.11.00	n.a.	7,4	n.a.	n.a.	711	11,3	10,0	2
RSS MI	00.00.56	n.a.	5,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,1	n.a.
RSS MI	00.00.77	400	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.79	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.81	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.83	500	5,1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	12,0	n.a.
RSS MI	23.06.91	n.a.	6,8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	15,0	n.a.
RSS MI	20.10.91	n.a.	7,5	406	7,4	1.325	7,1	9,6	n.a.
RSS MI	10.11.92	n.a.	7,4	361	6,4	1.368	8,9	14,3	4

Ort	Datum	Abfluß	Parameter						
			pH-Wert	Eh-Wert	pE-Wert	Lf (25°)	O ₂	Temperatur	Schweb
		l/s				µS/cm	mg/l	°C	mg/l
RSS MI	24.11.92	n.a.	7,4	257	4,6	1.284	8,9	14,5	4
RSS MI	14.10.93	n.a.	7,5	364	6,5	1.347	9,1	14,2	4
RSS MI	09.02.95	583	7,3	389	7,0	n.a.	9,0	13,4	5
RSS MI	26.04.95	833	6,7	409	7,3	1.183	9,4	14,4	3
RSS MI	05.10.95	813	n.a.	386	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	07.11.95	809	7,2	454	n.a.	1.180	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	24.01.96	588	7,8	440	7,9	1.087	n.a.	13,6	4
RSS MI	04.03.99	1.030	6,6	447	8,0	826	9,6	12,6	30
RSS MI	14.04.99	540	6,4	475	8,5	720	9,8	13,6	3
RSS MI	19.07.99	430	6,8	515	9,2	749	n.a.	14,0	4
RSS MI	07.09.99	410	6,7	503	8,9	762	9,6	14,7	4
RSS MI	07.12.99	340	7,5	524	9,3	965	9,6	14,1	3
RSS RZ	05.03.99	1.564	6,4	419	7,5	608	9,7	13,0	7
RSS RZ	19.03.99	517	6,3	456	8,2	659	11,8	12,4	5
RSS RZ	01.04.99	422	6,4	423	7,6	666	9,7	12,5	2
RSS RZ	16.04.99	349	6,3	422	7,6	670	9,5	12,6	0
RSS RZ	30.04.99	332	6,5	396	7,1	679	9,5	12,7	1
RSS RZ	14.05.99	313	6,5	412	7,4	681	10,5	12,8	1
RSS RZ	28.05.99	293	6,5	405	7,3	684	9,8	12,8	2
RSS RZ	11.06.99	277	6,6	395	7,1	686	9,7	12,8	2
RSS RZ	25.06.99	271	6,5	409	7,3	689	9,8	12,9	2
RSS RZ	08.07.99	291	6,6	429	7,7	696	n.a.	13,1	2
RSS RZ	09.07.99	303	6,6	447	8,0	695	11,0	13,0	3
RSS RZ	12.07.99	312	6,5	425	7,6	684	12,0	12,9	3
RSS RZ	23.07.99	294	6,5	373	6,7	677	9,5	12,9	2
RSS RZ	06.08.99	269	6,6	380	6,8	678	9,7	13,0	2
RSS RZ	20.08.99	246	6,6	405	7,2	681	9,6	13,0	2
RSS RZ	03.09.99	230	6,6	432	7,7	689	10,9	13,0	2
RSS RZ	17.09.99	217	6,7	394	7,0	677	9,6	13,2	2
RSS RZ	01.10.99	205	6,7	449	8,0	678	9,5	13,1	2
RSS RZ	15.10.99	197	7,0	407	7,3	695	12,8	13,2	0
RSS RZ	27.10.99	204	6,9	440	7,9	665	12,8	12,9	2
RSS RZ	29.10.99	187	7,3	400	7,2	693	13,2	13,1	1
RSS RZ	12.11.99	178	7,5	452	8,1	703	12,9	13,2	1
RSS RZ	26.11.99	173	7,3	532	9,5	709	n.a.	13,2	2
RSS RZ	10.12.99	175	7,7	511	9,1	719	n.a.	13,3	1
RSS RZ	17.12.99	169	7,2	475	8,5	707	9,9	13,2	1
RSS RZ	07.01.00	169	7,4	465	8,3	713	9,5	13,3	1
RSS RZ	14.01.00	186	7,3	471	8,4	706	9,5	13,5	2

Ort	Datum	Parameter							
		Abfluß	pH-Wert	Eh-Wert	pE-Wert	Lf (25°)	O ₂	Temperatur	Schweb
		l/s				µS/cm	mg/l	°C	mg/l
RSS RZ	21.01.00	228	7,3	480	8,6	704	11,5	13,7	2
RSS RZ	04.02.00	402	7,0	448	8,0	671	10,4	13,2	2
RSS RZ	18.02.00	313	7,1	395	7,1	696	9,8	13,2	2
RSS RZ	29.02.00	389	6,8	448	8,0	636	9,2	12,9	2
RSS RZ	03.03.00	390	6,9	430	7,7	639	9,0	12,9	1
RSS RZ	13.03.00	1.253	6,7	432	7,8	609	9,4	12,1	5
RSS RZ	16.03.00	911	6,7	436	7,8	615	n.a.	12,1	2
RSS RZ	12.04.00	484	6,7	441	7,9	643	n.a.	12,3	2
Mulde	15.03.99	7.250	6,6	524	9,7	142,0	12,1	4,2	4
Mulde	05.10.99	730	7,0	323	5,8	168,0	10,8	10,0	2
Mulde	14.10.91	760	7,9	177	3,2	286,0	10,0	11,2	n.a.
Mulde	27.09.93	1.530	7,0	383	6,9	281,0	9,3	10,0	1
Mulde	05.05.92	2.890	7,7	422	7,6	275,0	12,4	10,9	9
Kunst- graben	31.01.00	n.a.	7,0	573	10,7	240,0	9,8	2,1	3

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Cl	SO ₄	SiO ₂	NO ₃	HCO ₃	Ca	Mg	Na	K
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
VGS MI	23.06.91	82	657	n.a.	22	0	133	n.a.	n.a.	6
VGS MI	20.10.91	61	552	n.a.	n.a.	39	139	63	n.a.	6
VGS MI	10.11.92	85	874	n.a.	16	20	80	63	47	6
VGS MI	24.11.92	83	961	n.a.	18	11	93	72	56	8
VGS MI	11.12.92	85	1.009	n.a.	22	22	98	76	55	8
VGS MI	22.12.92	78	927	n.a.	30	0	98	78	56	8
VGS MI	08.01.93	83	891	n.a.	37	0	100	78	57	7
VGS MI	15.01.93	91	926	n.a.	18	0	100	78	61	8
VGS MI	22.01.93	91	778	n.a.	22	23	101	79	60	8
VGS MI	01.02.93	92	860	n.a.	25	0	151	63	48	6
VGS MI	05.02.93	88	748	n.a.	17	0	155	64	49	7
VGS MI	12.02.93	81	642	n.a.	22	20	155	64	51	6
VGS MI	19.02.93	100	801	n.a.	27	18	154	62	52	6
VGS MI	05.03.93	93	800	n.a.	21	20	153	63	50	7
VGS MI	12.03.93	100	844	n.a.	22	0	158	65	55	7
VGS MI	19.03.93	86	768	n.a.	30	0	148	58	50	7
VGS MI	26.03.93	91	815	n.a.	26	0	152	60	50	6
VGS MI	02.04.93	83	784	n.a.	25	0	152	60	48	6
VGS MI	08.04.93	89	788	n.a.	25	0	154	60	49	6
VGS MI	16.04.93	88	788	n.a.	23	n.a.	150	60	48	6
VGS MI	23.04.93	85	872	n.a.	24	n.a.	153	62	50	6
VGS MI	29.04.93	76	614	n.a.	19	16	140	57	46	6
VGS MI	07.05.93	79	664	n.a.	23	n.a.	138	54	44	7
VGS MI	21.05.93	87	753	n.a.	30	18	147	58	46	6
VGS MI	28.05.93	93	770	n.a.	23	16	150	60	50	6
VGS MI	04.06.93	95	768	n.a.	26	17	150	60	50	6
VGS MI	13.08.93	81	722	n.a.	20	16	148	58	46	6
VGS MI	29.03.94	88	938	n.a.	29	9	162	64	51	11
VGS MI	17.05.94	77	635	n.a.	24	n.a.	134	58	38	5
VGS MI	12.12.94	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	144	89	46	7
VGS MI	20.01.95	91	560	n.a.	n.a.	n.a.	143	97	49	11
VGS MI	27.04.95	89	675	n.a.	14	n.a.	135	90	44	7
VGS MI	10.04.96	n.a.	675	n.a.	n.a.	n.a.	140	83	n.a.	n.a.
VGS MI	27.02.97	127	670	n.a.	26	n.a.	120	56	50	8
VGS MI	19.01.98	108	710	21	15	6	123	55	39	7
VGS MI	16.02.98	120	700	26	15	6	150	60	49	8
VGS MI	02.03.98	120	770	25	18	4	148	59	53	8
VGS MI	30.03.98	90	583	14	28	n.a.	129	55	41	8

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Cl	SO ₄	SiO ₂	NO ₃	HCO ₃	Ca	Mg	Na	K
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
VGS MI	27.04.98	117	667	22	18	4	132	54	44	10
VGS MI	11.05.98	107	708	20	17	7	136	57	44	9
VGS MI	15.06.98	35	205	7	20	10	51	20	21	3
VGS MI	06.07.98	48	159	8	13	9	38	15	27	2
VGS MI	10.08.98	24	224	10	12	5	46	20	15	3
VGS MI	21.09.98	50	395	19	19	2	77	27	21	5
VGS MI	19.10.98	41	208	14	18	10	64	28	20	4
VGS MI	02.11.98	104	945	18	19	3	12	42	63	12
VGS MI	30.11.98	55	355	16	24	2	76	32	25	6
VGS MI	18.01.99	65	262	16	23	5	84	33	29	6
VGS MI	15.02.99	59	281	16	27	4	86	35	27	5
VGS MI	15.03.99	51	286	16	25	4	97	39	24	5
VGS MI	19.04.99	50	305	15	24	0	104	31	24	5
VGS MI	10.05.99	45	277	13	23	7	78	31	22	4
VGS MI	01.06.99	34	200	11	20	5	55	22	17	3
VGS MI	21.06.99	56	340	14	17	5	68	31	24	4
VGS MI	12.07.99	40	265	10	18	5	59	24	20	4
VGS MI	30.08.99	25	170	9	13	13	48	19	14	3
VGS MI	27.09.99	25	165	8	9	16	41	14	13	2
VGS MI	25.10.99	40	193	9	10	10	52	19	19	4
VGS MI	22.11.99	40	220	10	11	7	54	20	17	3
VGS MI	13.12.99	30	195	11	13	9	55	16	13	3
VGS MI	23.02.00	75	370	16	27	5	91	37	44	7
VGS MI	06.06.00	20	175	9	13	8	40	16	13	3
VGS MI	10.07.00	20	140	9	9	12	33	12	11	3
VGS MI	13.11.00	51	220	8	5	26	70	23	22	5
VGS MI	04.06.96	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	21.05.96	86	602	n.a.	11	n.a.	159	106	33	7
HSU MI	21.05.96	46	294	n.a.	9	22	83	39	19	5
HSU MI	21.05.96	46	294	n.a.	9	22	83	39	19	5
HSU MI	85 bis 90	73	325	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	23.06.91	55	281	n.a.	15	n.a.	80	n.a.	n.a.	4
HSU MI	20.10.91	55	233	n.a.	n.a.	62	113	28	n.a.	6
HSU MI	10.11.92	61	367	n.a.	12	65	58	37	28	6
HSU MI	13.08.93	58	343	n.a.	14	63	95	33	28	6
HSU MI	17.05.94	55	275	n.a.	14	24	78	27	24	5
HSU MI	12.12.94	41	286	n.a.	23	12	76	36	21	5
HSU MI	20.01.95	57	219	n.a.	n.a.	20	82	36	22	5
HSU MI	09.02.95	60	285	n.a.	n.a.	7	87	36	20	5

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Cl	SO ₄	SiO ₂	NO ₃	HCO ₃	Ca	Mg	Na	K
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
HSU MI	27.04.95	45	290	n.a.	n.a.	n.a.	74	34	27	5
HSU MI	19.01.98	51	268	n.a.	9	31	79	28	24	5
HSU MI	16.02.98	50	280	n.a.	9	34	84	30	25	7
HSU MI	02.03.98	46	270	n.a.	13	28	75	26	22	4
HSU MI	30.03.98	43	221	n.a.	27	12	72	26	20	4
HSU MI	27.04.98	53	254	n.a.	11	26	80	28	24	5
HSU MI	11.05.98	52	264	n.a.	10	34	80	28	25	5
HSU MI	15.06.98	50	260	n.a.	8	38	83	29	25	5
HSU MI	06.07.98	54	265	n.a.	7	38	71	25	22	4
HSU MI	10.08.98	55	300	n.a.	9	31	84	30	25	5
HSU MI	21.09.98	45	285	n.a.	18	16	77	27	21	5
HSU MI	19.10.98	54	203	n.a.	11	30	93	30	23	5
HSU MI	02.11.98	33	342	n.a.	23	12	73	22	17	5
HSU MI	30.11.98	50	280	n.a.	17	18	78	28	23	5
HSU MI	18.01.99	49	193	n.a.	14	23	80	27	22	5
HSU MI	15.02.99	48	187	n.a.	19	17	80	28	22	5
HSU MI	15.03.99	48	197	n.a.	20	11	82	28	20	4
HSU MI	19.04.99	55	260	n.a.	11	29	92	32	25	5
HSU MI	10.05.99	58	252	n.a.	10	35	91	32	24	4
HSU MI	01.06.99	59	250	n.a.	10	32	82	29	25	5
HSU MI	21.06.99	55	295	n.a.	10	28	76	28	23	5
HSU MI	12.07.99	50	315	n.a.	13	18	82	28	22	5
HSU MI	30.08.99	55	265	n.a.	6	35	85	32	26	4
HSU MI	27.09.99	80	265	n.a.	4	40	75	25	22	4
HSU MI	25.10.99	57	255	n.a.	4	46	77	26	24	4
HSU MI	22.11.99	55	240	n.a.	6	45	77	26	30	9
HSU MI	13.12.99	60	255	n.a.	5	46	81	25	24	5
HSU MI	23.02.00	45	270	n.a.	20	17	83	30	29	5
HSU MI	06.06.00	50	270	n.a.	7	38	77	27	24	6
HSU MI	10.07.00	50	260	n.a.	4	42	71	24	21	4
HSU MI	13.11.00	61	251	n.a.	2	49	89	26	24	4
RSS MI	00.00.56	22	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	31	11	17	3
RSS MI	00.00.77	20	281	n.a.	1	n.a.	77	23	28	n.a.
RSS MI	00.00.79	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	75	30	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.81	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	127	27	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.83	94	339	n.a.	n.a.	41	132	34	33	7
RSS MI	23.06.91	104	412	n.a.	11	n.a.	142	n.a.	n.a.	8
RSS MI	20.10.91	115	441	n.a.	n.a.	130	209	39	n.a.	10
RSS MI	10.11.92	133	662	n.a.	9	149	121	42	103	8

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Cl	SO ₄	SiO ₂	NO ₃	HCO ₃	Ca	Mg	Na	K
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
RSS MI	24.11.92	119	621	n.a.	9	137	117	43	106	12
RSS MI	14.10.93	111	490	n.a.	11	159	164	32	100	10
RSS MI	09.02.95	35	155	n.a.	n.a.	67	100	40	74	8
RSS MI	26.04.95	88	357	n.a.	14	73	108	31	72	8
RSS MI	05.10.95	n.a.	320	n.a.	n.a.	49	112	28	78	7
RSS MI	07.11.95	112	431	n.a.	18	77	79	19	81	7
RSS MI	24.01.96	65	351	n.a.	9	71	124	30	65	7
RSS MI	04.03.99	43	240	n.a.	21	77	93	27	32	6
RSS MI	14.04.99	48	280	n.a.	12	105	115	29	39	6
RSS MI	19.07.99	52	342	n.a.	9	105	119	26	39	6
RSS MI	07.09.99	58	354	n.a.	7	110	120	29	42	8
RSS MI	07.12.99	66	369	n.a.	6	123	115	33	43	6
RSS RZ	05.03.99	31	200	n.a.	28	59	74	24	18	5
RSS RZ	19.03.99	30	185	n.a.	20	77	83	21	19	5
RSS RZ	01.04.99	32	197	n.a.	17	84	79	25	19	4
RSS RZ	16.04.99	33	211	n.a.	15	93	72	30	19	4
RSS RZ	30.04.99	33	213	n.a.	14	97	77	28	19	4
RSS RZ	14.05.99	32	230	n.a.	12	96	80	26	19	5
RSS RZ	28.05.99	29	202	n.a.	10	99	79	28	18	4
RSS RZ	11.06.99	32	230	n.a.	11	93	82	24	19	5
RSS RZ	25.06.99	33	234	n.a.	10	100	81	26	19	5
RSS RZ	08.07.99	33	240	n.a.	10	100	84	26	20	5
RSS RZ	09.07.99	33	237	n.a.	10	99	85	26	20	5
RSS RZ	12.07.99	33	230	n.a.	11	93	80	26	20	5
RSS RZ	23.07.99	33	236	n.a.	11	93	82	26	20	5
RSS RZ	06.08.99	37	240	n.a.	11	94	71	24	20	5
RSS RZ	20.08.99	36	237	n.a.	10	102	76	26	20	5
RSS RZ	03.09.99	36	241	n.a.	9	102	64	28	20	5
RSS RZ	17.09.99	38	249	n.a.	8	99	87	27	20	5
RSS RZ	01.10.99	38	245	n.a.	8	106	85	27	21	4
RSS RZ	15.10.99	39	250	n.a.	7	113	88	26	20	4
RSS RZ	27.10.99	37	235	n.a.	7	103	79	27	19	5
RSS RZ	29.10.99	38	246	n.a.	7	110	86	28	20	4
RSS RZ	12.11.99	38	243	n.a.	7	112	85	24	20	4
RSS RZ	26.11.99	38	246	n.a.	6	113	82	24	21	4
RSS RZ	10.12.99	38	252	n.a.	6	117	88	27	21	4
RSS RZ	17.12.99	39	250	n.a.	6	115	87	29	20	4
RSS RZ	07.01.00	38	250	n.a.	6	108	84	27	21	4
RSS RZ	14.01.00	34	229	n.a.	6	116	85	26	20	4

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Cl	SO ₄	SiO ₂	NO ₃	HCO ₃	Ca	Mg	Na	K
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
RSS RZ	21.01.00	34	233	n.a.	7	119	87	24	19	4
RSS RZ	04.02.00	32	218	n.a.	14	100	71	26	19	4
RSS RZ	18.02.00	34	218	n.a.	14	90	83	23	20	4
RSS RZ	29.02.00	33	205	n.a.	18	90	83	23	19	5
RSS RZ	03.03.00	33	204	n.a.	17	93	74	26	18	n.a.
RSS RZ	13.03.00	32	198	n.a.	24	62	69	24	18	5
RSS RZ	16.03.00	35	208	n.a.	27	57	71	24	19	4
RSS RZ	12.04.00	33	214	n.a.	20	80	76	23	19	4
Mulde	15.03.99	12	50	n.a.	28	25	27	4	8	2
Mulde	05.10.99	15	48	n.a.	22	47	22	6	11	3
Mulde	14.10.91	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	25	0	0	3
Mulde	27.09.93	n.a.	79	n.a.	n.a.	n.a.	24	8	10	4
Mulde	05.05.92	14	64	0,74	32	50	31	6	9	3
Kunst- graben	31.01.00	15	44		25	32	22	7	8	2

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
VGS MI	23.06.91	n.a.	n.a.	91	n.a.	705	610	15.180		46.000
VGS MI	20.10.91	n.a.	n.a.	76	264	476	330	12.840		28.700
VGS MI	10.11.92	16.100	4	10	364	636	424	15.400	127	32.400
VGS MI	24.11.92	16.700	4	6	434	684	419	16.700	120	42.500
VGS MI	11.12.92	16.100	4	9	438	650	354	15.400	128	36.500
VGS MI	22.12.92	17.200	5	10	460	697	435	17.600	134	45.900
VGS MI	08.01.93	15.300	4	8	405	689	419	14.200	102	33.300
VGS MI	15.01.93	15.100	3	8	399	663	394	16.400	193	42.100
VGS MI	22.01.93	14.700	4	6	410	636	394	16.500	126	41.300
VGS MI	01.02.93	17.600	3	12	457	686	384	15.800	127	38.100
VGS MI	05.02.93	13.900	3	8	373	663	352	15.500	99	39.600
VGS MI	12.02.93	16.000	4	19	457	797	422	16.900	100	44.000
VGS MI	19.02.93	16.900	4	6	431	635	293	15.900	102	37.000
VGS MI	05.03.93	15.000	4	9	422	644	338	16.600	129	44.600
VGS MI	12.03.93	17.600	3	10	443	692	380	15.900	130	38.200
VGS MI	19.03.93	18.000	5	15	398	685	635	15.100	124	42.700
VGS MI	26.03.93	14.400	6	18	406	798	609	14.500	120	33.000
VGS MI	02.04.93	16.370	3	8	413	761	454	14.500	108	32.900
VGS MI	08.04.93	15.000	8	19	409	745	532	15.800	127	42.400
VGS MI	16.04.93	15.500	4	20	391	740	428	14.500	117	32.600
VGS MI	23.04.93	25.200	n.a.	18	472	687	674	16.400	135	51.600
VGS MI	29.04.93	18.800	13	n.a.	422	603	630	15.000	116	49.100
VGS MI	07.05.93	16.700	13	n.a.	392	607	515	15.100	118	46.100
VGS MI	21.05.93	13.500	n.a.	22	316	486	595	12.900	99	35.900
VGS MI	28.05.93	6.800	n.a.	13	290	675	408	14.800	119	41.300
VGS MI	04.06.93	7.050	n.a.	10	340	653	309	14.800	102	44.400
VGS MI	13.08.93	25.900	n.a.	n.a.	345	658	710	15.400	105	47.000
VGS MI	29.03.94	15.500	12	49	454	963	1.200	15.400	n.a.	57.000
VGS MI	17.05.94	n.a.	16	32	434	878	4.080	16.700	n.a.	47.800
VGS MI	12.12.94	n.a.	10	43	483		670	15.500	n.a.	50.300
VGS MI	20.01.95	n.a.	3	45	573	521	374	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	27.04.95	n.a.	6	386	386		570	12.100	n.a.	39.800
VGS MI	10.04.96	17.000	10	52	435	689	1.860	14.300	n.a.	41.300
VGS MI	27.02.97	21.400	4	68	626	807	248	14.000	231	49.400
VGS MI	19.01.98	15.800	30	104	350	710	270	14.900	110	46.180
VGS MI	16.02.98	14.800	18	115	548	1.030	140	16.600	135	50.100
VGS MI	02.03.98	21.800	5	154	620	880	350	19.400	143	62.100
VGS MI	30.03.98	20.300	30	109	479	720	340	16.000	120	52.000

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
VGS MI	27.04.98	22.300	28	64	623	770	410	18.800	132	60.400
VGS MI	11.05.98	11.900	15	34	431	597	270	13.500	100	40.013
VGS MI	15.06.98	13.200	1	8	93	135	50	3.690	25	9.810
VGS MI	06.07.98	551	1	6	78	90	20	2.560	24	6.940
VGS MI	10.08.98	2.060	2	6	106	219	50	3.310	38	9.300
VGS MI	21.09.98	126	5	31	70	63	160	9.600	61	9.170
VGS MI	19.10.98	4.810	2	15	166	327	n.a.	6.400	47	20.600
VGS MI	02.11.98	19.000	18	139	636	774	n.a.	13.800	119	47.000
VGS MI	30.11.98	6.180	3	19	171	407	1.600	7.756	85	27.538
VGS MI	18.01.99	6.420	4	23	300	430	200	7.400	82	23.700
VGS MI	15.02.99	9.110	4	29	270	480	180	7.600	79	25.900
VGS MI	15.03.99	8.710	4	29	180	490	280	8.400	67	25.300
VGS MI	19.04.99	5.090	2	20	150	320	230	6.000	50	14.125
VGS MI	10.05.99	4.100	2	16	110	230	330	4.600	40	13.400
VGS MI	01.06.99	1.990	1	12	78	190	110	3.900	33	11.000
VGS MI	21.06.99	7.160	2	14	160	450	180	6.700	51	21.800
VGS MI	12.07.99	3.250	2	8	170	290	80	4.600	46	15.900
VGS MI	30.08.99	378	1	2	49	130	42	2.700	20	7.510
VGS MI	27.09.99	290	2	3	51	120	40	2.500	26	6.520
VGS MI	25.10.99	773	1	3	140	150	40	3.800	35	11.200
VGS MI	22.11.99	2.200	2	13	130	190	50	4.100	35	12.400
VGS MI	13.12.99	596	0	4	83	110	40	3.200	26	8.200
VGS MI	23.02.00	10.300	3	29	200	430	310	8.500	63	24.300
VGS MI	06.06.00	757	3	13	73	120	70	2.600	29	7.294
VGS MI	10.07.00	264	1	3	67	72	15	2.200	20	6.402
VGS MI	13.11.00	209	1	3	120	110	15	4.400	15	12.800
VGS MI	04.06.96	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	21.05.96	20.700	1	31	553	845	855	15.500	n.a.	51.200
HSU MI	21.05.96	64	1	1	49	23	92	5.720	n.a.	7.090
HSU MI	21.05.96	64	1	5	49	23	92	5.720	n.a.	7.090
HSU MI	85 bis 90	n.a.	n.a.	97	81	74	1.800	7.600	n.a.	13.200
HSU MI	23.06.91	n.a.	n.a.	20		30	120	5.590	n.a.	8.300
HSU MI	20.10.91	n.a.	n.a.	27	30	18	5	4.990	n.a.	3.900
HSU MI	10.11.92	n.a.	4	2	33	n.a.	n.a.	4.340	n.a.	4.670
HSU MI	13.08.93	n.a.	1	n.a.	51	40	302	5.210	n.a.	10.200
HSU MI	17.05.94	n.a.	14	35	61	17	2.930	6.500	n.a.	7.770
HSU MI	12.12.94	n.a.	4	1	32	n.a.	5	3.520	n.a.	4.010
HSU MI	20.01.95	n.a.	4	4	30	n.a.	5	2.807	n.a.	3.948
HSU MI	09.02.95	n.a.	4	18	53	n.a.	85	617	n.a.	2.700

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
HSU MI	27.04.95	n.a.	4	18	18	n.a.	50	5.630	n.a.	11.100
HSU MI	19.01.98	59	5	2	41	18	100	4.140	29	6.669
HSU MI	16.02.98	10	3	1	47	25	10	4.510	44	7.130
HSU MI	02.03.98	38	3	3	42	22	20	3.790	44	6.070
HSU MI	30.03.98	402	5	4	72	95	220	5.420	50	11.000
HSU MI	27.04.98	28	4	3	52	34	20	5.330	50	6.840
HSU MI	11.05.98	31	4	1	29	17	10	4.779	36	5.020
HSU MI	15.06.98	10	6	6	25	8	10	4.840	32	4.740
HSU MI	06.07.98	42	5	1	30	24	50	4.130	41	4.600
HSU MI	10.08.98	43	4	1	58	36	20	4.920	50	6.860
HSU MI	21.09.98	131	4	7	70	64	160	5.705	59	10.500
HSU MI	19.10.98	60	5	1	33	28	50	5.560	41	9.780
HSU MI	02.11.98	474	2	1	80	74	30	4.170	47	9.490
HSU MI	30.11.98	189	6	2	45	59	140	5.250	61	9.290
HSU MI	18.01.99	132	5	25	66	40	30	4.800	55	8.160
HSU MI	15.02.99	250	4	1	76	61	50	4.400	57	8.840
HSU MI	15.03.99	405	5	4	68	110	260	5.900	61	10.900
HSU MI	19.04.99	38	6	0	36	25	40	5.000	49	4.830
HSU MI	10.05.99	103	6	1	26	30	80	5.100	37	6.038
HSU MI	01.06.99	67	4	1	30	33	30	4.900	45	6.020
HSU MI	21.06.99	129	4	2	50	60	110	5.300	41	9.600
HSU MI	12.07.99	1.250	5	9	100	140	320	5.900	57	12.880
HSU MI	30.08.99	8	4	0	29	38	84	5.100	35	5.510
HSU MI	27.09.99	8	5	0	16	17	20	4.300	30	3.770
HSU MI	25.10.99	8	4	0	22	6	30	4.100	35	3.420
HSU MI	22.11.99	8	6	0	17	6	20	3.300	36	3.175
HSU MI	13.12.99	21	4	1	16	7	10	4.100	31	2.590
HSU MI	23.02.00	165	4	3	41	63	50	5.100	44	9.230
HSU MI	06.06.00	229	5	4	35	26	120	4.400	50	4.732
HSU MI	10.07.00	24	5	0	26	15	15	4.300	35	3.980
HSU MI	13.11.00	5	4	1	15	7	15	4.200	13	1.938
RSS MI	00.00.56	n.a.	n.a.	n.a.	4	50	1.600	800	n.a.	600
RSS MI	00.00.77	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2.100	n.a.	n.a.	9.640
RSS MI	00.00.79	n.a.	n.a.	60	800	90	6.800	5.600	70	7.300
RSS MI	00.00.81	n.a.	n.a.	37	125	77	10.600	4.500	64	10.100
RSS MI	00.00.83	n.a.	n.a.	n.a.	70	<0,01	14.200	7.600	60	9.400
RSS MI	23.06.91	n.a.	n.a.	15	n.a.	24	80	3.790	82	7.466
RSS MI	20.10.91	n.a.	n.a.	31	55	28	140	4.340	63	7.940
RSS MI	10.11.92	n.a.	1	n.a.	41	16	n.a.	3.390	n.a.	6.340

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RSS MI	24.11.92	n.a.	2	4	42	16	n.a.	2.930	n.a.	6.170
RSS MI	14.10.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	09.02.95	n.a.	3	10	9	40	65	835	n.a.	1.690
RSS MI	26.04.95	n.a.	2	77	77	98	190	1.440	n.a.	2.700
RSS MI	05.10.95	n.a.	n.a.	n.b.	22	16	83	936	n.a.	3.950
RSS MI	07.11.95	156	13	12	24	26	235	2.020	n.a.	4.650
RSS MI	24.01.96	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	04.03.99	53	2	n.a.	31	27	9	1.760	n.a.	4.660
RSS MI	14.04.99	5	1	n.a.	30	25	11	1.950	n.a.	4.850
RSS MI	19.07.99	39	n.a.	36	36	18	29	2.460	44	5.180
RSS MI	07.09.99	56	2	3	33	11	13	2.125	45	4.560
RSS MI	07.12.99	26	1	2	21	7	39	1.851	39	4.460
RSS RZ	05.03.99	69	n.a.	3	30	49	76	929	22	4.261
RSS RZ	19.03.99	54	n.a.	4	23	31	177	1.009	17	4.034
RSS RZ	01.04.99	54	n.a.	1	19	25	180	980	20	3.895
RSS RZ	16.04.99	88	n.a.	5	19	21	25	866	19	3.598
RSS RZ	30.04.99	5	n.a.	10	25	14	147	1.040	28	4.260
RSS RZ	14.05.99	77	n.a.	4	26	14	81	961	11	4.220
RSS RZ	28.05.99	5	n.a.	4	26	11	121	916	16	4.110
RSS RZ	11.06.99	5	n.a.	1	26	10	56	891	14	4.260
RSS RZ	25.06.99	5	n.a.	3	26	13	114	852	14	4.110
RSS RZ	08.07.99	5	n.a.	3	28	4	68	879	12	4.280
RSS RZ	09.07.99	30	n.a.	2	25	14	98	895	17	4.440
RSS RZ	12.07.99	20	n.a.	2	26	14	80	839	16	4.100
RSS RZ	23.07.99	41	n.a.	3	26	14	70	891	15	4.220
RSS RZ	06.08.99	21	2	3	23	12	55	817	19	4.440
RSS RZ	20.08.99	31	4	2	23	11	54	791	16	4.310
RSS RZ	03.09.99	17	n.a.	2	23	8	38	808	16	3.160
RSS RZ	17.09.99	25	n.a.	3	23	10	61	817	16	3.750
RSS RZ	01.10.99	30	2	2	14	10	72	638	12	2.890
RSS RZ	15.10.99	16	3	1	22	8	65	830	16	4.470
RSS RZ	27.10.99	18	3	1	21	8	74	731	15	3.750
RSS RZ	29.10.99	21	3	1	20	9	93	795	17	4.150
RSS RZ	12.11.99	14	3	1	19	6	34	696	15	3.800
RSS RZ	26.11.99	19	4	7	21	10	124	723	16	3.910
RSS RZ	10.12.99	15	3	1	17	4	65	624	13	3.570
RSS RZ	17.12.99	5	1	n.a.	14	4	21	400	21	3.730
RSS RZ	07.01.00	5	1	n.a.	14	4	21	400	11	3.730
RSS RZ	14.01.00	16	3	5	20	9	37	605	17	3.880

Ort	Datum	Gelöste Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RSS RZ	21.01.00	21	2	2	19	10	45	551	14	3.310
RSS RZ	04.02.00	23	3	2	26	9	62	607	16	3.890
RSS RZ	18.02.00	24	2	2	20	15	99	611	15	3.310
RSS RZ	29.02.00	30	1	2	24	20	58	650	14	3.740
RSS RZ	03.03.00	25	2	2	20	18	44	450	16	2.240
RSS RZ	13.03.00	38	4	3	28	35	70	759	17	4.360
RSS RZ	16.03.00	40	3	5	27	31	89	857	18	4.590
RSS RZ	12.04.00	27	3	3	30	26	83	1.000	19	5.940
Mulde	15.03.99	55	1	1	1	3	1	22	2	27
Mulde	05.10.99	19	2	1	1	2	64	10	1	26
Mulde	14.10.91	n.b.	2	4	n.b.	3	34	13	1	14
Mulde	27.09.93	18	11	1	0	2	27	12	7	17
Mulde	05.05.92	260	2	2	0	7	210	22	5	40
Kunst- graben	31.01.00	70	2	1	1	3	59	32	7	37

Ort	Datum	Gesamt-Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
VGS MI	23.06.91	n.a.	n.a.	91		705	610	15.180		46.000
VGS MI	20.10.91	n.a.	n.a.	76	264	476	330	12.840		28.700
VGS MI	10.11.92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	24.11.92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	11.12.92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	22.12.92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	08.01.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	15.01.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	22.01.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	01.02.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	05.02.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	12.02.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	19.02.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	05.03.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	12.03.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	19.03.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	26.03.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	02.04.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	08.04.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	16.04.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	23.04.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	29.04.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	07.05.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	21.05.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	28.05.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	04.06.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	13.08.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	29.03.94	15.794	42	67	454	973	2.457	15.407	n.a.	57.018
VGS MI	17.05.94	n.a.	16	32	434	878	4.080	16.700	n.a.	47.800
VGS MI	12.12.94	n.a.	50	60	484	n.a.	2.690	15.509	n.a.	50.370
VGS MI	20.01.95	n.a.	31	66	574	553	2.372	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	27.04.95	n.a.	32	399	386	n.a.	1.992	12.111	n.a.	39.850
VGS MI	10.04.96	17.000	10	52	435	689	1.860	14.300	n.a.	41.300
VGS MI	27.02.97	21.774	76	92	627	846	3.028	14.126	n.a.	49.442
VGS MI	19.01.98	18.900	62	132	452	710	2.400	14.800	110	49.020
VGS MI	16.02.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	02.03.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	30.03.98	21.900	94	110	479	753	2.890	16.500	121	25.500

Ort	Datum	Gesamt-Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
VGS MI	27.04.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	11.05.98	14.000	51	55	444	645	2.890	13.500	115	40.013
VGS MI	15.06.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	06.07.98	3.213	22	21	95	150	2.200	3.063	43	7.838
VGS MI	10.08.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	21.09.98	12.750	82	56	264	530	1.850	9.600	94	28.750
VGS MI	19.10.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	02.11.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	30.11.98	7.950	26	31	175	493	n.a.	7.760	108	27.540
VGS MI	18.01.99	11.800	32	36	310	470	1.800	8.600	110	27.625
VGS MI	15.02.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	15.03.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	19.04.99	7.050	19	34	160	350	1.100	6.200	53	15.100
VGS MI	10.05.99	6.650	19	21	130	290	1.400	5.100	70	14.300
VGS MI	01.06.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	21.06.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	12.07.99	5.963	23	21	170	310	1.200	4.800	49	15.900
VGS MI	30.08.99	3.275	13	29	49	170	850	2.700	50	7.500
VGS MI	27.09.99	3.125	15	15	56	190	660	2.600	28	6.963
VGS MI	25.10.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	22.11.99	4.850	14	18	140	190	780	4.100	61	12.400
VGS MI	13.12.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	23.02.00	11.200	24	54	200	440	1.300	8.900	67	24.350
VGS MI	06.06.00	3.083	15	19	73	130	700	2.600	30	7.294
VGS MI	10.07.00	2.217	9	13	70	100	750	2.200	20	6.402
VGS MI	13.11.00	4.400	9	30	60	170	1.060	4.700	18	12.938
VGS MI	04.06.96	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
VGS MI	21.05.96	22.380	62	49	553	868	3.215	15.506	n.a.	51.240
HSU MI	21.05.96	937	27	39	n.a.	83	2.850	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	21.05.96	1.039	34	52	50	96	3.232	5.751	n.a.	7.238
HSU MI	85 bis 90	n.a.	n.a.	97	81	74	1.800	7.600	n.a.	13.200
HSU MI	23.06.91	n.a.	n.a.	20	n.a.	30	120	5.590	n.a.	8.300
HSU MI	20.10.91	n.a.	n.a.	27	30	18	5	4.990	n.a.	3.900
HSU MI	10.11.92	n.a.	4	2	33	n.a.	0	4.340	n.a.	4.670
HSU MI	13.08.93	n.a.	1	n.a.	51	40	302	5.210	n.a.	10.200
HSU MI	17.05.94	n.a.	14	35	61	17	2.930	6.500	n.a.	7.770
HSU MI	12.12.94	n.a.	22	24	33	n.a.	2.035	3.540	n.a.	4.174
HSU MI	20.01.95	n.a.	41	29	31	n.a.	2.085	2.832	n.a.	4.147
HSU MI	09.02.95	n.a.	61	84	54	n.a.	2.705	699	n.a.	2.849

Ort	Datum	Gesamt-Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
HSU MI	27.04.95	n.a.	46	62	19	n.a.	3.570	5.734	n.a.	11.230
HSU MI	19.01.98	1.080	36	48	66	80	2.710	4.150	30	6.863
HSU MI	16.02.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	02.03.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	30.03.98	1.900	43	31	82	116	2.630	5.420	53	11.200
HSU MI	27.04.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	11.05.98	1.095	44	30	36	101	4.400	4.779	39	5.020
HSU MI	15.06.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	06.07.98	508	14	7	39	43	1.400	5.225	50	6.000
HSU MI	10.08.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	21.09.98	1.875	48	38	76	124	2.500	5.763	73	10.725
HSU MI	19.10.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	02.11.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	30.11.98	1.750	27	15	48	146	3.200	5.480	79	9.525
HSU MI	18.01.99	2.600	36	34	71	130	3.200	5.500	72	9.325
HSU MI	15.02.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	15.03.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	19.04.99	1.226	26	22	41	120	3.400	5.100	52	5.125
HSU MI	10.05.99	803	24	12	34	89	2.900	5.400	48	6.690
HSU MI	01.06.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	21.06.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	12.07.99	2.190	30	25	110	160	2.200	5.900	62	13.000
HSU MI	30.08.99	464	17	13	29	62	1.600	5.400	37	5.900
HSU MI	27.09.99	138	10	3	17	28	680	4.300	35	4.050
HSU MI	25.10.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	22.11.99	311	19	16	18	37	2.200	3.300	39	3.175
HSU MI	13.12.99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HSU MI	23.02.00	1.830	42	34	49	130	2.700	5.900	45	10.400
HSU MI	06.06.00	839	19	18	35	67	1.900	4.400	50	4.732
HSU MI	10.07.00	477	22	14	27	55	2.820	4.400	46	3.980
HSU MI	13.11.00	261	12	14	19	36	1.670	4.500	15	3.160
RSS MI	00.00.56	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.77	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.79	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.81	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	00.00.83	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	23.06.91	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	20.10.91	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	10.11.92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Ort	Datum	Gesamt-Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RSS MI	24.11.92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	14.10.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	09.02.95	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	26.04.95	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	05.10.95	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	07.11.95	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	24.01.96	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
RSS MI	04.03.99	747	101	93	31	131	8.460	2.340	n.a.	4.990
RSS MI	14.04.99	240	6	n.a.	33	37	613	2.180	n.a.	5.160
RSS MI	19.07.99	262	13	40	37	42	766	2.420	45	5.170
RSS MI	07.09.99	239	12	32	31	29	787	2.162	45	4.560
RSS MI	07.12.99	185	13	22	24	18	853	1.846	43	4.430
RSS RZ	05.03.99	300	31	37	29	68	2.029	1.106	17	4.408
RSS RZ	19.03.99	153	10	24	25	36	869	1.003	17	3.988
RSS RZ	01.04.99	111	10	17	21	28	641	951	18	3.729
RSS RZ	16.04.99	93	5	15	21	26	635	907	15	3.621
RSS RZ	30.04.99	80	n.a.	15	24	17	591	1.050	11	4.190
RSS RZ	14.05.99	84	n.a.	17	26	16	605	982	9	4.200
RSS RZ	28.05.99	83	n.a.	19	26	15	631	943	15	4.130
RSS RZ	11.06.99	71	10	14	23	12	513	921	19	4.300
RSS RZ	25.06.99	75	n.a.	18	27	16	509	889	13	4.060
RSS RZ	08.07.99	104	10	42	54	16	601	902	27	4.300
RSS RZ	09.07.99	103	10	28	25	20	796	931	16	4.530
RSS RZ	12.07.99	85	9	23	26	21	590	832	16	4.030
RSS RZ	23.07.99	96	10	24	26	18	629	899	18	4.190
RSS RZ	06.08.99	65	7	12	19	19	449	669	15	3.710
RSS RZ	20.08.99	89	7	15	22	17	504	824	17	4.440
RSS RZ	03.09.99	78	12	17	24	14	640	853	17	4.200
RSS RZ	17.09.99	75	10	17	23	16	573	868	18	4.290
RSS RZ	01.10.99	58	9	10	21	11	544	806	15	4.170
RSS RZ	15.10.99	57	10	10	20	16	558	778	17	4.340
RSS RZ	27.10.99	89	15	23	22	17	842	893	15	4.910
RSS RZ	29.10.99	53	10	9	22	15	494	809	17	4.230
RSS RZ	12.11.99	71	12	11	23	19	564	883	22	3.970
RSS RZ	26.11.99	52	14	10	22	12	854	762	17	3.940
RSS RZ	10.12.99	40	8	13	21	12	574	726	14	3.670
RSS RZ	17.12.99	25	8	15	22	12	491	705	13	3.810
RSS RZ	07.01.00	25	8	10	22	12	491	705	13	3.810
RSS RZ	14.01.00	49	11	10	20	10	610	592	13	3.850

Ort	Datum	Gesamt-Konzentrationen								
		Al	As	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RSS RZ	21.01.00	61	12	11	21	12	722	563	15	3.580
RSS RZ	04.02.00	96	13	18	26	47	864	634	16	3.790
RSS RZ	18.02.00	79	13	14	19	21	532	623	13	3.380
RSS RZ	29.02.00	82	10	17	23	25	626	643	15	3.640
RSS RZ	03.03.00	73	9	15	24	26	521	709	16	4.980
RSS RZ	13.03.00	192	23	35	25	51	1.430	794	17	4.080
RSS RZ	16.03.00	149	11	27	31	43	664	938	15	5.720
RSS RZ	12.04.00	103	8	17	29	28	519	1.040	17	5.960
Mulde	15.03.99	114	1	2	1	1	1	26	1	22
Mulde	05.10.99	47	2	3	1	2	113	14	1	21
Mulde	14.10.91	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mulde	27.09.93	18	11	1	0	2	88	12	7	17
Mulde	05.05.92	260	2	2	0	7	538	22	5	40
Kunst- graben	31.01.00	141	2	2	1	2	155	39	2	84

Anlage 2

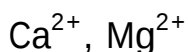
Analyseverfahren



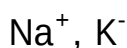
Die Bestimmung erfolgt titrimetrisch gegen den pH- Wert nach EN ISO9963-2, 1995.



Diese Anionen werden gemeinsam mittels Ionenchromatographie bestimmt. Dabei kommt als Eluent 2 mmol Phtalsäure mit 2 % Acedonitril zum Einsatz. Als Trennsäule wird eine Säule aus Polymethacrylat mit quarternären Ammoniumgruppen (Super-Sep) verwendet. Die Stollenwässer wurden 1:5 bis 1:10 verdünnt.



Beide Kationen wurden in den Stollenwässern titrimetrisch mittels m/20 K III (Komplexon) bestimmt. Dazu wird in beiden Fällen Triethanolaminhydrochlorid und Hydroxylaminchlorid zur Maskierung von Eisen und Mangan zugegeben. Für die Calciumbestimmung werden 25 ml Probelösung mit den genannten Verbindungen sowie KOH im Überschuß versetzt, als Indikator kommt eine Mischung aus Fluorexon und Thymolphthalein zur Anwendung. Bei Magnesium werden statt KOH Ammoniumchlorid und Calcein- Indikator verwendet. In Wasserproben mit extrem hohen Eisen und Mangankonzentrationen wurden Ca und Mg mittels AAS gemessen.



Die einwertigen Kationen wurden mittels Emissions-Flammen-Photometrie ohne Zusatz von Puffern bestimmt. Die gemessenen Emissionslinien liegen für Natrium bei 589,3 nm und für Kalium bei 768,2 nm. Die Messungen wurden durch Standardlösungen kalibriert und durch Wiederholungsmessungen kontrolliert. Proben außerhalb des Kalibrierbereichs wurden entsprechend verdünnt.

Schwermetalle, Arsen und Aluminium

Die Elemente Al, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn wurden in den Wässern mit Hilfe eines Perkin-Elmer- ICP-MS analysiert. Arsen wurde mit AAS -Hydridtechnik bestimmt, da die Nachweisgrenze mit der ICP-MS zu hoch liegen. Für sehr hochkonzentrierte Wässer („Königlich Verträgliche Gesellschaft Stolln“) wurde zur Analyse ein ICP-Gerät Perkin Elmer „Plasma 1000“ verwendet.