

Geowissenschaften + Umwelt

Reihenherausgeber: Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Thomas Wippermann (Hrsg.)

Bergbau und Umwelt

Langfristige geochemische Einflüsse

Mit 85 Abbildungen und 39 Tabellen



Springer

Herausgeber:

Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften (GUG)
in der Deutschen Geologischen Gesellschaft (DGG)
GUG im Internet: <http://www.gug.org>

Bandherausgeber:

Dr. Thomas Wippermann
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2
30655 Hannover
E-mail: t.wippermann@bgr.de

Schriftleitung:

Monika Huch
Lindenring 6
29352 Adelheidsdorf

Umschlagabbildung:

rechts: Tagebau Goitzsche (1995); links: Merseburg Ost, Baufeld 1b (Blick aus Nordost) (1996); (Fotos: W. Kantor)

ISBN 978-3-540-66341-6

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Bergbau und Umwelt: langfristige geochemische Einflüsse / Ed.: Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften. Hrg.: Thomas Wippermann. - Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Singapur; Tokio: Springer 2000
(Geowissenschaften und Umwelt)

ISBN 978-3-540-66341-6 ISBN 978-3-642-57228-9 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-57228-9

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Ver-vielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zu widerhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk be-rechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jeder-mann benutzt werden dürften.

Bertelsmann ist ein Unternehmen der Fachverlagsgruppe BertelsmannSpringer.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000

Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin Heidelberg in 2000

Umschlaggestaltung: E. Kirchner, Heidelberg

Satz: Reproduktionsfertige Vorlage der Schriftleitung

SPIN: 10741585 30/3136xz - 5 4 3 2 1 0

GUG-Schriftenreihe „Geowissenschaften + Umwelt“

Mit der Schriftenreihe „Geowissenschaften + Umwelt“ schafft die GUG ein Diskussionsforum für Umweltfragestellungen mit geowissenschaftlichem Bezug, um zukunftsfähige Lösungen für bestehende und zukünftige Umweltprobleme aufzuzeigen.

Bisher erschienen:

Umweltqualitätsziele. Schritte zur Umsetzung.

Bandherausgeberin: GUG. Schriftleitung: Monika Huch und Heide Geldmacher. 161 S., 19 Abb., broschiert. 1997. ISBN 3-540-61212-2

Dieser Band enthält die wegweisende Arbeit von P. Lehnes und J.W. Härtling zum logischen Aufbau von Umweltzielsystemen sowie die Rio-Deklaration im Wortlaut.

GIS in Geowissenschaften und Umwelt

Bandherausgeberin: Kristine Asch.

173 S., 69 Abb., davon 41 in Farbe, 11 Tab., broschiert. 1999. ISBN 3-540-61211-4.

Dieser Band enthält Arbeiten zur Anwendung von Geographischen und Fach-Informationssystemen aus allen Praxisbereichen.

Ressourcen-Umwelt-Management. Wasser. Boden. Sedimente.

Bandherausgeberin: GUG. Schriftleitung: Monika Huch und Heide Geldmacher. 243 S., 64 Abb., 34 Tab., broschiert. 1999. ISBN 3-540-64523-3.

Dieser Band enthält je vier Beiträge zum Wassermanagement, zur Belastung sowie zur Verwertung von Boden und Fluss-Sedimenten.

Rekultivierung in Bergbaufolgelandschaften.

Bodenorganismen, bodenökologische Prozesse und Standortentwicklung

Bandherausgeber/innen: Gabriele Broll, Wolfram Dunger, Beate Keplin, Werner Topp. 306 S., 75 Abb., 4 Tafeln, davon 2 in Farbe, 71 Tab., broschiert. 1999.

ISBN 3-540-65727-4

Dieser Band enthält Beiträge aus der Praxis zur land- und forstwirtschaftlichen Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften sowie zu angewandten bodenbiologischen Methoden.

In Vorbereitung:

Umwelt-Geochemie. Geogener Hintergrund – Anthropogene Einflüsse

Bandherausgeberin: GUG. Schriftleitung: Monika Huch und Heide Geldmacher. ca. 160 S., broschiert. ISBN 3-540-

Die Beiträge dieses Bandes zeigen die Bandbreite geochemischer Prozesse auf, die in Böden, Gewässern, Pflanzen und in der Luft stattfinden, deren Kenntnisse für umweltrelevante Entscheidungsfndungen nützlich sein können.

Geowissenschaften + Umwelt

Vorwort

Die Geowissenschaften befassen sich mit dem System Erde. Dazu gehören neben den Vorgängen im Erdinnern vor allem auch jene Vorgänge, die an der Erdoberfläche, der Schnittstelle von Atmo-, Hydro-, Pedo-, Litho- und Biosphäre auftreten. Alle Sphären sind nur sehr vordergründig betrachtet singuläre und damit klar voneinander abgrenzbare Einheiten. Sowohl die chemische Zusammensetzung in einem Systemkompartiment als auch die Transport- und Reaktionsvorgänge darin sind abhängig von den jeweiligen Wechselwirkungen mit den benachbarten Kompartimenten und deren Strukturen. Zusätzlich sind wir mit sehr hoch variablen zeitlichen Dimensionen konfrontiert. Von gebirgsbildenden Prozessen im Maßstab von Jahrmillionen über die Genese von Böden innerhalb von Jahrhunderten und Jahrtausenden bis hin zu Wechselwirkungen zwischen Sickerwasser und Bodenkrume oder Molekülen in der Troposphäre innerhalb von Nanosekunden treffen nahezu beliebige Raum-Zeit-Dimensionen aufeinander. Für Wissensdurstige erwächst daraus zwangsläufig die Notwendigkeit, sich dieser gegebenen Vieldimensionalität anzupassen – kein einfacher Anspruch.

Nicht weniger anspruchsvoll ist es, die Wechselwirkungen zwischen dieses Sphären und dem Wirken des Menschen zu erfassen und qualitativ wie quantitativ zu bewerten. Parallel zur Abkehr vom mechanistischen Weltbild in den Biowissenschaften wird auch in den Erdwissenschaften zunehmend erkannt, daß es hierzu der eingehenden Systembetrachtung bedarf. Dazu gehören neben den Naturwissenschaften oft auch Erkenntnisse der Ökonomie, der Soziologie und anderer Geisteswissenschaften. Obwohl sich diese Erkenntnis zumindest verbal durchgesetzt hat, sind wir von einer Umsetzung und einem Systemverständnis in den meisten Fällen noch weit entfernt. Es ist nicht einmal trivial, eine sinnvolle Verknüpfung zu finden zwischen den klassischen Herangehens- und Betrachtungsweisen der Geowissenschaften und den Fragen, die aus der Umweltproblematik resultieren.

Dabei haben die Geowissenschaften einen potentiellen Erkenntnisvorsprung, den es für die Umweltforschung und -diskussion zu nutzen gilt: ihr spezifisches Raum- und Zeitverständnis. Aufgaben und Ziele der Umweltgeowissenschaften ergeben sich daraus zwangsläufig. Die diversen Belastungen der Sphären durch anthropogene

Eingriffe sind aufzuzeigen und Ansätze zur Problemlösung zur Diskussion zu stellen oder bereitzuhalten. Sowohl die direkten Auswirkungen als auch längerfristige Folgewirkungen menschlicher Eingriffe müssen qualitativ und quantitativ erfaßt werden, um negative – oder gar katastrophale – Entwicklungen zu verhindern, bereits eingetretene Schäden zu beseitigen und künftige Störungen zu vermeiden. Die von den unterschiedlichen Teildisziplinen erarbeiteten Erkenntnisse sollten durch die Umweltgeowissenschaften zu einer Synthese gebracht werden.

Vor diesem Hintergrund wurde die Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften (GUG) in der Deutschen Geologischen Gesellschaft gegründet. Als Diskussionsforum für die genannten Zielsetzungen gibt die GUG die Schriftenreihe „Geowissenschaften + Umwelt“ heraus. Dieses Forum wird von der Gesellschaft selbst zur Aufarbeitung eigens durchgeföhrter Fachveranstaltungen bzw. zur Herausgabe eigener Ausarbeitungen in Arbeitskreisen genutzt. Darüber hinaus ist die Reihe offen für Arbeiten, die sich den Leitgedanken der Umweltgeowissenschaften verbunden fühlen. Unter der Herausgeberschaft der GUG und jeweiligen Verantwortlichen des Einzelbandes können nach einer fachlichen Begutachtung in sich geschlossene umweltrelevante Fragestellungen als Reihenband veröffentlicht werden. Dabei sollten eine möglichst umfassende Darstellung von Umweltfragestellungen und die Darbietung von Lösungsmöglichkeiten durch umweltwissenschaftlich arbeitende Fachdisziplinen im Vordergrund stehen. Ziel ist es, möglichst viele umweltrelevant arbeitende Fachdisziplinen in diese Diskussion einzubinden. Die GUG sieht es als vordringliches Ziel an, möglichst alles Fachwissen aus den unterschiedlichsten Teildisziplinen zusammenzutragen und gemeinsam mit diesen Fachdisziplinen für die Lösung von Umweltproblemen beizutragen.

Wir freuen uns über die gute Akzeptanz dieser Schriftenreihe und wünschen Ihnen gute Anregungen und hilfreiche Informationen aus diesem und den folgenden Bänden.

Heidelberg, im Juni 1999

Jörg Matschullat
Vorsitzender der GUG

Joachim Härtling
Stellv. Vorsitzender der GUG

Geowissenschaften + Umwelt

Zu diesem Buch

Die Sanierung der Betriebsflächen in den Braunkohlerevieren ist mehr „als Planierung und Wiederbepflanzung devastierter Flächen. Es geht um die Regionalentwicklung in der Lausitz und in Mitteldeutschland und damit um die Zukunft bedeutender Regionen in Deutschland“ (Töpfer 1994). Diese Feststellung, speziell mit Blick auf die gravierenden Umweltprobleme in den ostdeutschen Braunkohlerevieren gemacht, lässt sich gut auf andere Flächen, die durch die Gewinnung und Verarbeitung von Energie-, mineralischen oder nichtmineralischen Rohstoffen belastet sind, übertragen.

Die Bearbeitung von Problemen aus dem Umwelt(schutz)sektor ist in der Regel dadurch gekennzeichnet, dass sich hinter dem Begriff „Umwelt“ eine komplexe, nur schwer überschaubare Vielzahl von Einzelkomponenten und -systemen verbirgt, die miteinander in Beziehung stehen und sich gegenseitig beeinflussen. Dementsprechend umfangreich sind die Datenmengen, die bei einer Problembearbeitung erhoben und berücksichtigt werden müssen. Neben der Aufgabe, die Reaktions- und Verhaltensweisen von Umweltsystemen zu untersuchen und zu bewerten, steht als weitere wichtige Aufgabe, die hierbei gewonnenen Erkenntnisse und Handlungsvorschläge einer breiten Öffentlichkeit allgemeinverständlich zu vermitteln.

Im vorliegenden Band wurden sechzehn Beiträge zum Themenbereich „Bergbau und Umwelt“ zusammengestellt, in denen speziell geochemische Aspekte abgehandelt werden. Da die Beiträge von Praktikern verfasst worden sind, spiegeln sie den für solche geochemischen Untersuchungen erforderlichen Aufwand gut wider.

Hannover, im Sommer 1999

Thomas Wippermann

Töpfer K (1994) Braunkohlesanierung Ost, Vorwort. Informationsbroschüre Herausg. Bundesumweltministerium, S. 3

Danksagung

Die im Mai 1998 in Hannover in der BGR durchgeführte „Tagung junger Geochemiker“ war der Auslöser, den vorliegenden Band mit einer Auswahl der damals vorgestellten Beiträge zusammenzustellen. Aus der Vielzahl der Beiträge konnte hier nur ein kleiner Teil berücksichtigt werden.

Ich danke allen Autoren für ihre Bereitschaft, ihren jeweiligen Tagungsbeitrag vorzustellen und später in „Buchform“ zu bringen; ich danke aber auch den vielen, namentlich nicht erwähnten Reviewern, die mit ihren intensiven und genauen Begutachtungen und Kommentierungen der Beiträge sowohl den Autoren als auch mir bei der Überarbeitung der Beiträge geholfen haben.

Frau Monika Huch gilt mein besonderer Dank für ihre unermüdliche Hilfe bei der Bearbeitung der Beiträge und der Fertigstellung des Buches.

Mein ganz besonderer Dank gilt – last but not least – den BGR-Mitarbeitern, die sich engagiert und wirkungsvoll um den reibungslosen Ablauf der Tagung und eine angenehme Atmosphäre bemüht haben.

Hannover, im Sommer 1999

Thomas Wippermann

Die Autoren des Buches

Delf Baacke

bearbeitet als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Hochschule Bergakademie Freiberg im Institut für Mineralogie u.a. geochemische und phasenanalytische Themen.

Anschrift: Dipl.-Min. Delf Baacke, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg

Andreas Becker

ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Geologische Wissenschaften der Martin - Luther - Universität Halle -Wittenberg. Er beschäftigt sich im Rahmen einer Dissertation mit der Schwermetallbelastung von Bach- und Seesedimenten im Mansfelder Kupferschieferbergbaurevier.

Anschrift: Dipl.-Geol. Andreas Becker, Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Domstr. 5, 06108 Halle (Saale)

Peter Beuge

ist Professor für Geochemie am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg. Er koordiniert und bearbeitet Projekte zur naturnahen Schadstoffmobilsierung mittels geochemischer Barrieren sowie zur Geochemie von Fließgewässersystemen und Auelandschaften.

Anschrift: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Beuge, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg

Petra Blumenroth

ist Mikrobiologin und als wissenschaftliche Angestellte an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover tätig. Im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit Rumänien entwickelt sie ein biotechnologisches Verfahren zur Reinigung cyanidhaltiger Abwässer aus der Goldgewinnung.

Anschrift: Dipl.-Biol. Dr. Petra Blumenroth, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Ref. Geomikrobiologie, Stilleweg 2, 30655 Hannover

XIV Autoren

Klaus Bosecker

ist Mikrobiologe und Leiter des Referates Geomikrobiologie an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Arbeitsschwerpunkte sind umweltschonende Ressourcennutzung (Bioleaching, Biosorption, Microbial Enhanced Oil Recovery) und Geo-Umweltforschung (Bergbaufolgelasten, mikrobielle Laugeung schwermetallbelasteter Industriestandorte, Biodegradation von Kohlenwasserstoffen).

Anschrift: Dipl.-Biol. Dr. Klaus Bosecker, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover

Ellen Clauß

promoviert, nach dem Studium der Technischen Mineralogie an der TH Darmstadt, an der Universität Heidelberg und arbeitet im Forschungszentrum Karlsruhe. Die Promotionsarbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung, der Beurteilung der Umweltgefährdung und der potentiellen Wiederverwertbarkeit von Reststoffen (Deponien) aus der Schwefelsäureproduktion.

Anschrift: Dipl. Ing. Ellen Clauß, Institut für Technische Chemie, Wasser- und Geotechnologie, Technische Mineralogie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Bernd Cyffka

arbeitet als wissenschaftlicher Assistent am Geographischen Institut der Universität Göttingen. Dort beschäftigt er sich mit Fragen der Landschaftsökologie in Verbindung mit dauerhaft-umweltgerechter Entwicklung, Hydro- und Vegetationsgeographie sowie Geoinformatik.

Anschrift: Dr. Bernd Cyffka, Geographisches Institut der Universität Göttingen, Abteilung Physische Geographie, Goldschmidtstraße 5, 37077 Göttingen

Thomas Degner

ist Diplom-Mineraloge und promoviert über naturnahe Verfahren zur Flussanierung. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Ermittlung geochemischer Einflüsse bei der Neu-Nutzung von Berwerkstollensystemen im Freiberger Revier.

Anschrift: Dipl.-Min. Thomas Degner, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg

Lorenz Dobler

studierte Geographie in Regensburg und Innsbruck und beschäftigte sich in seiner Diplomarbeit intensiv mit bodenmineralogischen und bodenchemischen Fragestellungen. Der vorliegende Beitrag ist Teil einer Promotion am Institut für Geographie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (vorr. Abschluß: Juli 1999). Zur Zeit ist er selbständig auf dem Gebiet der Erhebung und Auswertung geowissenschaftlicher Daten tätig.

Anschrift: Dipl.-Geogr. Lorenz Dobler, Gütchenstr. 20b, 06108 Halle/S.

Uwe Fankhänel

studierte in Freiberg und Leipzig in der Zeit von 1983 bis 1988 Chemie; sein Arbeitsgebiet ist Umweltchemie und -analytik; zur Zeit betreibt er Projektakquisition

Anschrift: Uwe Fankhänel, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Zeunerstr.12, 09596 Freiberg

Steffen Giese

war Angestellter im Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg in der Abteilung Ingenieurgeologie und Deponien. Sein Aufgabenschwerpunkt lag in der Durchführung des Grundwassermanagements zur Überwachung von Altbergbausanierungen. Heute ist er wissenschaftlicher Angestellter in der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und beschäftigt sich mit Fragestellungen des Grundwasserschutzes bei der Sanierung des Uranerzbergbaus der ehemaligen SDAG Wismut.

Anschrift: Dipl.-Geol. Steffen Giese, Thüringische Landesanstalt für Umwelt, Referat 54, Prüssingstr. 25, 07745 Jena,

Frank Haubrich

studierte an der TU Bergakademie Freiberg Mineralogie und Geochemie. Er arbeitet seit 1994 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg und beschäftigt sich im Rahmen seiner Dissertation mit dem Einsatz von Schwefel- und Sauerstoffisotopie als natürliche Tracer in der Umweltgeochemie.

Anschrift: Dipl.-Min. Frank Haubrich, Karl-Günzel-Straße 32, 09599 Freiberg

Hartmut Heinrichs

ist apl. Professor am Geochemischen Institut der Universität Göttingen mit den Arbeitsschwerpunkten instrumentelle Spurenanalytik und Umweltgeochemie.

Anschrift: Prof. Dr. Hartmut Heinrichs, Geochemisches Institut der Georg-August-Universität, Goldschmidtstraße 1, 37077 Göttingen

Andreas Kindermann

studierte an der TU Bergakademie Freiberg und beschäftigt sich mit Veränderungen des Stoffbestandes vertikal durch Erzgänge fließender bzw. migrierender Wässer innerhalb einer Studienarbeit.

Anschrift: Andreas Kindermann, Andreas Hofer Straße 1, 09648 Mittweida

Michael Kittsteiner

hat am Geowissenschaftlichen Fachbereich der Universität Göttingen Mineralogie studiert und am Geochemischen Institut Göttingen im Bereich Umwelt-Geochemie gearbeitet. Heute ist er als Berater mit Schwerpunkt Entsorgungslogistik in einem Consulting-Unternehmen tätig.

Anschrift: Dipl.-Min. Michael Kittsteiner, SYCOR GmbH, Heinrich-von-Stephan-Straße 1, 37073 Göttingen

XVI Autoren

Wolfgang Klöck

ist Dozent am Institut für Geologische Wissenschaften, Arbeitsgruppe Mineralogie und Geochemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Er beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Geochemie und Umweltgeochemie der Bergbau-reststoffe des Mansfelder Landes.

Anschrift: PD Dr. Wolfgang Klöck, Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Domstrasse 5, 06108 Halle/Saale

Andreas Kluge

beschäftigt sich mit dem Einsatz von mathematischer Statistik, Datenbanken und Geoinformationssystemen in der Umweltgeochemie. Er arbeitete von 1991 bis 1999 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg. Seit 1. März 1999 leitet er das Universitätsrechenzentrum der TU Bergakademie Freiberg.

Anschrift: Dr. Andreas Kluge, TU Bergakademie Freiberg, Universitätsrechenzentrum, Bernhard-von-Cotta-Straße 1, 09596 Freiberg

Jörg Matschullat

ist Professor für Geoökologie und Direktor des Interdisziplinären Ökologischen Zentrums (IÖZ) der TU Bergakademie Freiberg. Seine Arbeitsschwerpunkte liegen auf geochemischen Stoffbilanzen v.a. von Spurenelementen und vernetzten Studien, die versuchen, dem Anspruch der Interdisziplinarität gerecht zu werden.

Anschrift: Prof. Dr. Jörg Matschullat, Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum, Abteilung Geoökologie, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg

Ingo Müller

ist Dezernent im Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen und beschäftigt sich mit Fragen zu den Themen Bodenschutz und Wirkung von Bodenbelastungen. Schwerpunkte seiner Tätigkeit liegen auf der Erfassung und Bewertung stofflicher Bodenbelastungen von Kulturböden, sowie der Entwicklung und Beurteilung von Sanierungs- und Sicherungsmaßnahmen zu deren Abwehr.

Anschrift: Dipl.-Ing. agr. Ingo Müller, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Wallneyerstr. 7, 45133 Essen

Ralf Ottenstein

ist Diplom-Chemiker und arbeitet am Institut für Umwelt-Geochemie der Universität Heidelberg. In seiner Diplomarbeit befasste er sich v.a. mit Qualitätskriterien für Sedimente und deren statistischer Verifikation.

Anschrift: Dipl.-Chem. Ralf Ottenstein, Institut für Umwelt-Geochemie, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 236, D-69120 Heidelberg

Oliver Pastéka

bearbeitete Fachaufgaben der angewandten Geologie im Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg. Er ist heute als Ingenieurgeologe in einer Firma des Erd- und Verkehrswegebau tätig.

Anschrift: Dipl.-Geol. Oliver Pastéka, Weißekreuzstr. 19, 30161 Hannover

Horst Pentinghaus

ist Professor für Kristallographie an der Universität Heidelberg und leitete bis 1997 die Abteilung Technische Mineralogie des Instituts für Technische Chemie am Forschungszentrum Karlsruhe. Sein aktuelles Arbeitsgebiet ist die Mineralogie in der Umwelt.

Anschrift: Prof. Dr. Horst Pentinghaus, Institut für Mineralogie, Im Neuenheimer Feld 236, 69121 Heidelberg

Alexander Pleßow

promovierte 1999 in Göttingen über den Einfluß der Pyritoxidation auf das Lösungsverhalten von Spurenelementen in Sicker-, Poren- und Grundwässern im Umfeld von Tagebauen.

Anschrift: Dr. Alexander Pleßow, Geochemisches Institut der Georg-August-Universität, Goldschmidtstraße 1, 37077 Göttingen

Erich Pluquet

beschäftigt sich beim Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung, Bodentechnologisches Institut Bremen mit Schadstoffen im System Boden – Wasser – Pflanze, Bodenanalytik und Fragen zum Bodenschutz und zur Kreislaufwirtschaft.

Anschrift: Dipl.-Ing. agr. Dr. Erich Pluquet, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Bodentechnologisches Institut Bremen, Friedrich-Mißler-Str. 46-50, 28211 Bremen

Thomas Pohl

studierte an der TU Bergakademie Freiberg Geologie und wurde 1998 promoviert. Seine Arbeitsgebiete sind die geologische Fernerkundung und Spektralanalyse; zur Zeit betreibt er Projektakquisition.

Anschrift: Dr. Thomas Pohl, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Zeunerstr.12, 09596 Freiberg

Clemens Reimann

arbeitet als Geochemiker für den Geologischen Dienst von Norwegen in Trondheim. Er hat das internationale Forschungsprojekt „Ecogeochemistry Kola“ geleitet, das 1998 mit der Publikation eines geochemischen Atlas abgeschlossen wurde. Derzeit leitet er zwei weitere internationale geochemische Kartierungsprojekte, die jeweils ein Gebiet von über 1.000.000 km² bedecken.

Anschrift: Dr. Clemens Reimann, Norwegian Geological Survey (NGU), Leiv Erikssons vei 39, N-7040 Trondheim

XVIII Autoren

Peter Schreck

ist Dipl.-Min. und bearbeitet am Umweltforschungszentrum in Halle Problemstellungen in Altbergaugebieten unter hydrogeologischen und geochemischen Gesichtspunkten.

Anschrift: Dr. Peter Schreck, UFZ Umweltforschungszentrum, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Str. 4, 06120 Halle/Saale

Anja Seeliger

studierte an der TU Bergakademie Freiberg im Zeitraum 1992 bis 1998 Geologie. Zur Zeit ist sie als Geologin bei der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Abt. Gassspeicherung tätig.

Anschrift: Dipl.-Geol. Anja Seeliger, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Zeunerstr.12, 09596 Freiberg

Georg Wieber

arbeitet als Referent bei der Bezirksregierung Koblenz und leitet dort den Fachbereich Bodenschutz-Altlasten. Außerdem ist er Lehrbeauftragter am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Universität Gießen.

Anschrift: Dr. Georg Wieber, Institut für Angewandte Geowissenschaften der Justus-Liebig-Universität Gießen, Diezstraße 15, 35390 Gießen

Ute Wiegand

ist, nach dem Studium der Geologie an der TU Clausthal, seit 1997 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle als wissenschaftliche Mitarbeiterin angestellt. Ihr Arbeitsschwerpunkt liegt auf dem Gebiet der Bergaufgelandschaften.

Anschrift: Dipl.-Geol. Ute Wiegand, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Theodor-Lieser-Str. 4, 06120 Halle

Norbert Will

ist wissenschaftlicher Angestellter am Geographischen Institut der Universität Göttingen. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Hydrogeographie und der Bioindikation.

Anschrift: Dipl.-Geogr. Norbert Will, Geographisches Institut der Universität Göttingen, Abteilung Physische Geographie, Goldschmidtstraße 5, 37077 Göttingen

Claudia Winkler

hat an der TU Bergakademie Freiberg Geologie (Spezialisierungsrichtung: Hydro- und Umweltgeologie) studiert und bekommt seit Januar 1999 ein Graduiertenstipendium der DFG. Sie beschäftigt sich am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg mit Kluftgrundwasserleitern. Ziel ist die Promotion.

Anschrift: Dipl.-Geol. Claudia Winkler, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg

Michael Zierdt

ist Leiter des Physisch-Geographischen/Geoökologischen Labors am Institut für Geographie der Universität Halle/Wittenberg. Wissenschaftlich beschäftigt er sich mit Fragen der Geoökologie, hauptsächlich mit dem Problem der Interpretierbarkeit geochemischer Daten. In neuerer Zeit beschäftigen ihn Fragen der Wahrnehmung und Schaffung geographischer Räume durch den Menschen.

Anschrift: Dr. Michael Zierdt, MLU Halle/Wittenberg, Institut für Geographie, Domstraße 5, 06108 Halle/Saale

Inhaltsverzeichnis

Geochemischer Hintergrund

Geochemischer Hintergrund – berechenbar? J. Matschullat, R. Ottenstein und C. Reimann	1
--	---

Einfluss der Pyritverwitterung

Pyrithaltige Sedimente aus dem Braunkohletagebau Zwenkau/Sachsen als Reservoir von Spurenelementen und deren verwitterungsbedingte Freisetzung M. Kittsteiner, A. Pleßow und H. Heinrichs	25
--	----

Einfluß der Pyritoxidation auf das Lösungsverhalten von Spurenelementen in Sicker-, Poren- und Grundwässern einer Abraumhalde (Zwenkau/Sachsen) A. Pleßow und H. Heinrichs	41
---	----

Sulfidverwitterung in aufgefahrenen Erzgängen. Ein Feld komplexer geochemisch-mineralogischer Forschung F. Haubrich, D. Baacke, A. Kluge, A. Kindermann und C. Winkler	57
---	----

Stoffausträge – Hydrogeochemie

Schwermetalltiefengradienten in Auensedimenten der Selke als Ausdruck der historischen Montanwirtschaft im Osthartz L. Dobler	67
--	----

XXII Inhaltsverzeichnis

Bergbaufolgelandschaften: Buntmetallanreicherungen und Stoffausträge am Beispiel ehemaliger Blei-Zink-Erzbergwerke an der unteren Lahn, Rheinisches Schiefergebirge G. Wieber	87
Untersuchungen zu immissionsbedingten Waldschäden auf der Halbinsel Kola mit Hilfe eines aktiven Biomonitorings (<i>Picea abies</i>) N. Will, M. Zierdt und B. Cyffka	107
Schwermetallführung und Mineralbestand von Bachsedimenten im Mansfelder Land als Indikatoren geogener und anthropogener Schadstoffquellen A. Becker, P. Schreck und W. Klöck	121
Untersuchungen zu hydro- und geochemischen Prozessen im Bereich von Braunkohleabbaukuppen in Mitteldeutschland U. Wiegand	137
Geochemische und hydrogeologische Untersuchungen im Ausbißbereich eines Erzganges im Hinblick auf die Elementmigration – Eine interdisziplinäre Aufgabenstellung C. Winkler, D. Baacke, A. Kluge und P. Beuge	151
Hydrogeochemie, Wärmehaushalt und Strömung des Flutungswassers einer untertägigen Erzgrube D. Baacke und Th. Degner	163
Isotopengeochemische Betrachtungen an Wässern des Standortes IAA Bielatal U. Fankhänel, T. Pohl und A. Seeliger	175
Mikrobieller Abbau von Cyanid in Prozeßwässern der Goldgewinnung P. Blumenroth und K. Bosecker	183
Nutzung industrieller Reststoffe	
Zum Einsatz von Fe-haltigen Reststoffen als Bodenzusatz zur Sicherung schwermetallbelasteter Standorte im Harzvorland I. Müller und E. Pluquet	199

Inhaltsverzeichnis XXIII

Schadstofffreisetzung aus Schwefelkiesabbränden am Standort Kelheim/Bayern E. Clauß und H. Pentinghaus	209
Umweltverträgliche Bergbausanierung mit Braunkohlenfilter- aschen – Überwachung der freigesetzten Sulfatkonzentration mit Hilfe einer numerischen Modellierung S. Giese und O. Pastéka	223
Stichwortverzeichnis	237

Geochemischer Hintergrund – berechenbar?

Jörg Matschullat, Ralf Ottenstein und Clemens Reimann

Kurzfassung

Ausgehend von der derzeit unbefriedigenden (Nicht-)Definition des geochemischen bzw. natürlichen Hintergrundes werden die Ansprüche an den Begriff diskutiert und eine Definition vorgeschlagen. Zur Ermittlung eines sinnvollen und robusten Hintergrundes werden verschiedene statistische Verfahren auf größere Datensätze ($n = 50$) aus Atmo-, Peda- und Biosphäre angewendet. Verglichen mit dem Original-Datensatz führen sowohl eine berechnete Verteilung, basierend auf den unteren 50% der Werte als auch eine 2σ -Anpassung des normierten Datensatzes zu realistischen Werten. Die Verfahren eignen sich zur schnellen und sicheren Ermittlung von Annäherungswerten an die Obergrenze eines Hintergrundes. Dennoch kann auch dieser Weg nicht zu zweifelsfreien Ergebnissen führen. Die echte Quantifizierung eines wahren geochemischen bzw. natürlichen Hintergrundes bedarf weiterhin hohen Aufwandes und der Anwendung von Expertenwissen.

Einleitung

Der Begriff des geochemischen Hintergrundes ist mit steigendem Umweltbewußtsein und mit der Zunahme von Schadstoffuntersuchungen in den Umweltmedien Luft, Wasser, Boden und Sediment eine wichtige Referenzgröße geworden. Praktische Bedeutung hat der Begriff in relativer Abgrenzung einer Stoffkonzentration, die auf natürliche Weise in Umweltmedien festzustellen ist gegenüber Konzentrationen desselben Analyten, die im Sinne einer Anreicherung durch anthropogene Prozesse eingetragen wurden. Dabei wird stets davon ausgegangen, daß die Gesprächspartner sich der Bedeutung des Begriffes und ggf. auch seiner Darstellbarkeit in Zahlen im klaren sind. Eine Literaturrecherche mit den Stichwörtern „background“, „Hintergrund“, liefert in kurzer Zeit eine nahezu unübersehbare Fülle von Arbeiten. Daraus läßt sich zumindest ableiten, daß es einen Bedarf an Bezugsgrößen wie der des natürlichen Hintergrundes gibt. Eine eingehendere Begutachtung zur Nutzung der Begriffe zeigt, daß es keine Einigkeit hinsichtlich ihrer Bedeutung

zu geben scheint. In den meisten Fällen wird jedoch ein solches Einverständnis vorausgesetzt und die Begriffe entsprechend unpräzis, oft im Sinne eines Grenzwertes verwendet. Da die Bedeutung eines „geochemischen Hintergrundes“ jedoch von herausragender Bedeutung ist, wenn es darum geht, natürliche (geogene) von nicht natürlichen (anthropogenen) Einflüssen zu trennen, scheint der Aufwand gerechtfertigt, sich ausführlicher mit dem Thema zu befassen.

Die folgenden Zitate zeigen, wie unpräzis die Definition eines geochemischen Hintergrundes zu sein scheint und erklären damit zumindest teilweise die Mißverständnisse, die aus einer nicht klar definierten Nutzung resultieren:

- „Hintergrundkonzentration eines Schadstoffes. Wenn die Atmosphäre in einer bestimmten Gegend durch eine Substanz aus einer bestimmten lokalen Quelle verschmutzt wird, dann entspricht die Hintergrundkonzentrationen derjenigen Stoffkonzentration, die man bei Abwesenheit dieser lokalen Quelle feststellen würde..... Manchmal wird das Wort Hintergrund in dem Sinn genutzt, daß eine Konzentration damit gemeint ist, die in gewisser Distanz von einer Quelle auftritt und deshalb nicht mehr nachweisbar von dieser Quelle beeinflußt ist“ nach Porteous (1996).
- „Hintergrundkonzentration: die natürliche Grundbelastung“ nach Pfannkuch (1990).

Aus geochemischer Sicht ist das Wort „Hintergrund“ in erster Linie gleichbedeutend mit der Abwesenheit einer Anomalie. Der Begriff wurde von der Explorationsgeochemie geprägt, um eine Unterscheidung zwischen der Stoffkonzentration in einer Gesteinsmatrix ohne Anreicherungen und jenen Gesteinspartien zu ermöglichen, in denen das gesuchte Element höher konzentriert auftritt. Damit sind Hintergrundkonzentrationen nicht per se gleichbedeutend mit niedrigen Konzentrationen. In jedem Fall müssen sie quantifiziert werden, um als Vergleichsmaßstab dienen zu können. Das erfordert eine aufwendige und kritische Qualitätskontrolle der Daten. Wie wichtig dies ist, zeigt ein Blick in die Literatur: Bowen (1979) kompilierte weltweit Daten für wesentliche Umweltkompartimente, die bis heute als Referenz dienen. Vergleicht man diese Daten, v.a. im Hinblick auf Spurenelementkonzentrationen in Wässern und in der Atmosphäre, zum Teil aber auch in Böden und Sedimenten, mit Ergebnissen jüngerer Arbeiten, so wird deutlich, daß heute oft viel niedrigere Konzentrationsangaben publiziert werden (z.B. Bruland 1983; Reimann u. Caritat 1998; Salbu u. Steinnes 1995). Dieser vermeintliche Rückgang von Hintergrundkonzentrationen ist nahezu ausschließlich auf eine größere Umsicht von der Probennahme bis zur Analytik zurückzuführen – in der Vergangenheit wurde Kontaminationsproblemen und Artefakten oft zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt (z.B. Gasparon 1998; Naumann 1996; Patterson u. Settle 1976; Zhang et al. 1995).

Zugleich gilt es, den Aspekt der Variabilität eines Analyten in beliebiger Matrix unter dem Aspekt der Migration chemischer Komponenten und Elemente - innerhalb und zwischen den einzelnen Kompartimenten zu beachten. Halten wir uns die Variablen vor Augen (Elementvorkommen in Mineralen, Migration, geochemische Flüsse und Gradienten, geochemische Barrieren, etc.), wird deutlich, daß es zwar einigermaßen zuverlässige Daten geringer Varianz für bestimmte Lithologien

geben kann und gibt, doch daß die Idee eines „globalen, d.h. allgemein gültigen“ geochemischen Hintergrundes z.B. für Böden oder Sedimente eine Chimäre sein muß (z.B. Steiger et al. 1996). Dies wird inzwischen zunehmend erkannt – obwohl es bis heute keine befriedigende Definition gibt. Vor einer Definition muß Einigkeit darüber bestehen, daß es einen grundsätzlichen Unterschied gibt zwischen dem erwähnten Hintergrund für Lithologien und jenem für kleinräumige geologische Körper wie Böden und Sedimente, einschließlich Wässern aller Art und auch der Zusammensetzung der Atmosphäre im Hinblick auf Spuren- und Ultraspurenkomponenten. Die Definition folgt damit in erster Linie nutzungsbezogenen Kriterien.

Definition

Der geochemische oder natürliche Hintergrund ist ein relatives Maß zur Abgrenzung natürlicher Stoffkonzentrationen von anthropogen beeinflußten Stoffkonzentrationen in realen Probenkollektiven. Bei dieser Abgrenzung geht es in erster Linie um eine eindeutige Charakterisierung/Quantifizierung der Konzentrationsspanne eines Analyten in anthropogen unbelasteten Proben. Eine entsprechende Differenzierung ist nur sinnvoll bei Proben mit erhöhten Konzentrationen, die allein oder mit weiteren Inhaltsstoffen eine Einschränkung der Nutzungsmöglichkeit des untersuchten Mediums für Mensch, Tier oder Pflanze im Sinne gesundheitlicher Beeinträchtigung vermuten lassen.

Annahmen:

- Die Bestimmung des geochemischen Hintergrundes setzt die Sicherheit voraus, das zu untersuchende Medium kontaminations- und verlustfrei zu beproben, zu bearbeiten und die Analyte quantitativ bestimmen zu können.
- Ein geochemischer Hintergrund kann aufgrund der extremen Variabilität der Analyte innerhalb der einzelnen Sphären bzw. Umweltkompartimente nur auf lokaler bzw. regionaler Ebene ermittelt werden. Vorausgesetzt wird der Nachweis der relativen Homogenität und damit Vergleichbarkeit der jeweiligen Matrix im Beobachtungsraum. Dies ist gleichbedeutend mit einer gewissen Homogenität vor allem klimatischer und lithologischer bzw. pedologischer Vorgaben.
- Natürliche und anthropogen induzierte Prozesse führen nicht nur zu einer Verbreiterung des Datenkollektivs (größere Standardabweichungen), sondern zu multimodalen Verteilungen. Im Idealfall entspricht jeder Modus mit der darum liegenden Normalverteilung einem einflußnehmenden Prozeß. Da der anthropogene Einfluß per definitionem nur als Kontamination, also Positiv anomalie auftritt, reduziert sich die Suche nach dem geochemischen Hintergrund im wesentlichen auf die Erkennung des relevanten Teilkollektivs und dessen quantitativer Beschreibung.

- Die Angabe von Einzelwerten ist weder zur Charakterisierung des natürlichen Hintergrundes noch für eine anthropogene Belastung sinnvoll, da Einzelwerte über die reale Variabilität im Sinne der natürlichen Streuung keine Aussage erlauben und damit eine differenzierte Interpretation eines Befundes verhindern. Möglich scheint hingegen die Angabe von Obergrenzen bei definierter statistischer Wahrscheinlichkeit.

Dieser Beitrag versucht, die Thematik konzeptionell zu diskutieren. Ziel ist es, einerseits das Bewußtsein der Notwendigkeit einer eineindeutigen Definition zu wecken und andererseits am Beispiel realer Datensätze die Problematik der Abtrennung von natürlichen gegenüber anthropogenen beeinflußten Elementkonzentrationen aufzuzeigen. Die Autoren gehen davon aus, daß es grundsätzlich nahezu unmöglich ist, einen wahren Hintergrund zweifelsfrei zu quantifizieren. Möglich erscheint allenfalls eine plausible Annäherung.

Verfahren zur Ermittlung des Hintergrundes

Generell läßt sich zwischen geochemischen und statistischen Verfahren unterscheiden. Zu ersteren gehört z.B. der globale „Tongesteinsstandard“ nach Turekian und Wedepohl (1961) sowie alle Arbeiten, die mit präzivilisatorischen Ablagerungen und Bildungen auf lokaler und regionaler Ebene arbeiten (limnische und marine Sedimente, Auen- und Flußsedimente, Höhlensinter etc.). Generell können die Verfahren als Versuch bezeichnet werden, einzelne Proben bzw. Bohrprofile, z.T. unter Hinzuziehung weiterer Parameter (pH-Wert, C-, S-Gehalt, Altersbestimmung, etc.) zu interpretieren und eine für das betrachtete Gebiet repräsentative Probenauswahl zu treffen. Aus diesen wird der geogene Hintergrund, zumeist als fester Wert (Mittel- oder Medianwert), bestimmt. Hierzu sind genaue Kenntnisse des geochemischen Verhaltens verschiedener Elemente unter den jeweiligen Bedingungen (ggf. einschließlich der Paläo-Bedingungen) nötig. Zur Verteilungsfunktion der Spurenelemente werden keine Annahmen benötigt. Die ermittelten Gehalte stellen somit (hypothetische) Ausgangskonzentrationen im betrachteten Gebiet, ohne Berücksichtigung der durch natürliche Prozesse (sowohl im Ausgangsmaterial, als auch im betrachteten Endprodukt) bedingten Varianz dar. Die Verfahren können als empirisch klassifiziert werden. Sie sind von Expertenwissen abhängig und nicht frei von subjektiven Beurteilungskriterien. Dieser Ansatz wird hier nicht weiter verfolgt.

Auf der anderen Seite stehen statistische Verfahren. Hierzu muß angemerkt werden, daß diese oft nicht exakt den Ansprüchen einer streng parametrischen Statistik genügen, sondern wie in der medizinischen und biologischen Statistik einer Bearbeitung des Datensatzes mit nicht-parametrischen Verfahren bedürfen. Dazu scheint die oben gestellte Vorgabe im Widerspruch zu stehen, daß die natürliche Elementverteilung durch eine Normalverteilung bzw. lognormale Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Gelöst wird dieser scheinbare Widerspruch durch die Annahme, daß jeder einflußgebende Prozeß in sich zu quasi normalverteilten Daten führt und sich eine Zahl „n“ dieser Prozesse im Datensatz überlagern.

Im Sinne der obigen Definition gilt es, positive Anomalien im Datensatz im Sinne von Abweichungen von diesen Verteilungsfunktionen zu erkennen und zu eliminieren. Diese Abweichungen können als anthropogene Einflüsse interpretiert werden, welche die natürliche Verteilungsfunktion (zumeist durch einseitige Anreicherungen) überlagern. Die Verfahren beschränken sich darauf, Ausreißer zu eliminieren, und somit den Originaldatensatz auf ein bereinigtes Datenkollektiv zu reduzieren. Aus diesem reduzierten, als anthropogen ungestört angenommenen Datensatz lassen sich nun die wesentlichen statistischen Parameter bestimmen. Dabei ist die alleinige Angabe des Mittelwertes ohne Standardabweichung (σ) wenig sinnvoll, und nur als Vergleich zu den geochemischen Verfahren brauchbar. Statistisch sinnvoll sind nur die Angaben von Schwankungsbereichen (z.B. „Normalbereich einer Probe“: $MW \pm 2\sigma$; d.h. ca. 95% der Proben fallen in diesen Bereich) oder Obergrenzen (threshold-level; z.B. $MW + 2\sigma$, d.h. ca. 97% der Proben liegen unterhalb dieses Wertes). Nur diese Angaben enthalten die wichtige Information über die natürliche (und durch die Versuchsbedingungen erzeugte) Streuung des Hintergrundes. Auch hier läßt sich eine Beurteilung der Ergebnisse im Sinne von Expertenwissen nicht grundsätzlich ausschließen, da v.a. der Einfluß natürlicher Prozesse realistisch abgeschätzt werden muß. Die folgenden Beispiele für die getesteten Verfahren sind an einem identischen Datensatz durchgeführt worden (Bohrkerne von Auesedimenten der Havel). Nicht berücksichtigt wurden Verfahren, die sich der Problematik synsedimentärer, aber granulometrisch unterschiedlicher Fazies widmen (z.B. Hanson et al. 1993).

Summenhäufigkeit nach Lepeltier

Lepeltier (1969) schlug ein Verfahren vor, in dem Summenhäufigkeiten in doppelt logarithmischer Darstellung graphisch ausgewertet werden (Abb. 1). Dieses ursprünglich zur Erzprospektion entwickelte Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des geogenen Hintergrundes, da es das Ziel von Prospektionen ist, geochemische Anomalien zu entdecken. Dazu ist es notwendig, den durchschnittlichen Gehalt (Hintergrund = Clarke-Wert) zu kennen. Ausgangspunkt von Lepeltiers Überlegungen ist die Annahme, daß die Spurenelemente lognormalverteilt sind. Durch Aufzeichnen der prozentualen Summenhäufigkeitskurven im logarithmischen Maßstab („Summe rückwärts“) ist eine Abweichung durch ein Abknicken der Geraden zu erkennen. Der Hintergrund ist gegeben durch den Mittelwert der ungestörten Verteilungsfunktion und dem aus ihr berechneten „threshold-level“ (= $MW + 2\sigma$). Dieses Vorgehen wird in leicht modifizierter Form in Abbildung 1 gezeigt. Durch die Knickstelle (Pfeil, deutliche Änderung der Steigung) wird der Datensatz zweigeteilt. Aus dem Datenkollektiv bei kleineren Summenhäufigkeiten können die statistischen Kennwerte nun grafisch (wie von Lepeltier), oder rechnerisch ermittelt werden, während das andere Datenkollektiv (wertfrei) als Anomalie angesehen und nicht berücksichtigt wird. Es wird deutlich, daß dieses Verfahren auf kleine Datenkollektive kaum anwendbar ist, da zu wenige Werte zur Verfügung stehen, um eine Knickstelle sinnvoll zu erkennen.

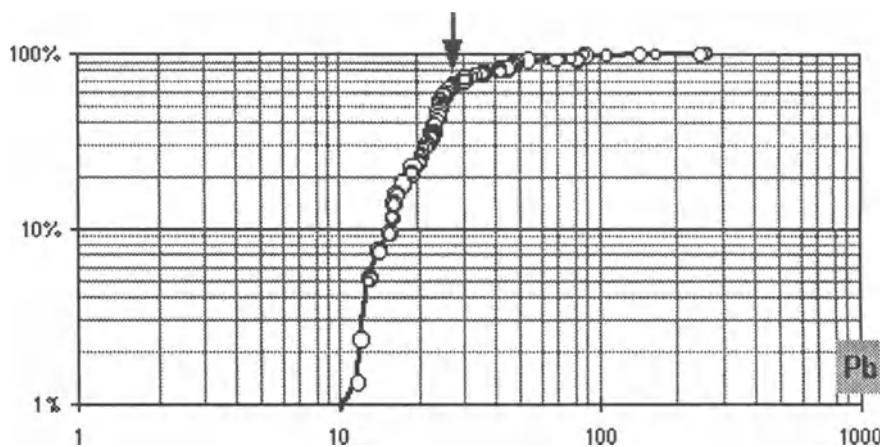


Abb. 1. Beispiel zum Lepeltier-Verfahren. Konzentration [mg kg^{-1}] gegen die prozentualen Summenhäufigkeiten

Prozentuale Summenhäufigkeitskurven

In Anlehnung an das Lepeltier-Verfahren werden die prozentualen Summenhäufigkeitskurven der einzelnen Elemente aller Proben linear aufgetragen (Abb. 2). Bauer und Bor (1993, 1995) und Bauer et al. (1992) definieren den ersten Knickpunkt einer Summenhäufigkeitskurve als Obergrenze des Hintergrundkollektivs. Eine Knickstelle im Bereich hoher Summenprozentwerte dient zur Abgrenzung „anthropogen unbeeinflußter“ Proben (vergleichsweise niedrige Gehalte, geringe Streuung) von „anthropogen beeinflußten“ Proben (hohe Gehalte, große Streuung). Bei diesem Verfahren sind keine Annahmen zur Verteilungsfunktion notwendig. Das Beispiel in Abbildung 2 zeigt, daß die Knickstelle oft noch schwieriger festzustellen ist, als beim Lepeltier-Verfahren (Pfeile). Dies ist einerseits maßstabsbedingt (Achsen sind im Vergleich zur logarithmischen Skalierung gedehnt), zum anderen kann dies auch ein Vorteil bei der weiteren Interpretation der Daten sein. Mehrere (scheinbare) Knickpunkte können ein Hinweis auf einen ungeeigneten Datensatz bzw. auf eine Vielzahl sich gegenseitig beeinflussender Prozesse sein.

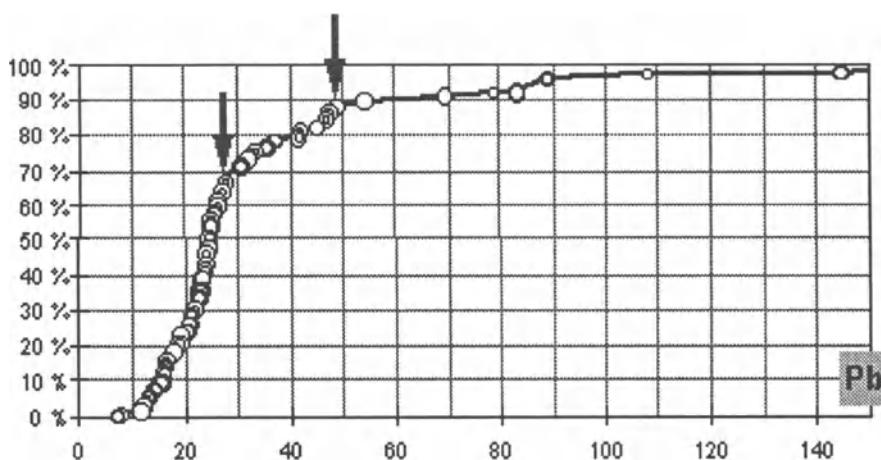


Abb. 2. Beispiel für prozentuale Summenhäufigkeitskurven

Normalbereich einer Probe

Ebenfalls mit dem Lepeltier-Verfahren verwandt ist der Ansatz von Hindel und Fleige (1991), bei dem die 97,5-Perzentile von anthropogen unbelasteten Proben als Obergrenze des Hintergrundes definiert wird. Dieser Ansatz erscheint problematisch, da es kein Kriterium gibt, was erlaubt, a priori anthropogen belastete von unbelasteten Proben zu trennen. Die Definition des Hintergrundes als „Normalbereich einer Probe“ ($= \text{MW} \pm 2\sigma$) erfolgt unter Annahme einer lognormalen Verteilungsfunktion. Hierzu werden jedoch nur „anthropogen unbeeinflußte“ Proben verwendet. Im vorliegenden Fall der Bodenuntersuchung wurde die Unterscheidung wie folgt getroffen (vereinfacht): Die Elementgehalte der Fraktion $> 2 \text{ mm}$ wurden mit denen der Fraktion $< 2 \text{ mm}$ verglichen. Sofern der Quotient nahe oder unter eins lag, wurde die Probe als „anthropogen unbeeinflußt“ angenommen (gültig für Böden aus Festgesteinverwitterung und Deckschichten). Die Bestimmung der Obergrenze des geogenen Hintergrundes ($= \text{MW} + 2\sigma$) wird entweder graphisch gelöst (Auftragen der prozentualen Summenhäufigkeiten im logarithmischen Maßstab, „Summe rückwärts“, und Ablesen der Obergrenze an der 97,5-Perzentile) oder auf rechnerischem Weg (Berechnung der Standardabweichung aus den logarithmierten Daten).

Regressions-Verfahren (Bauer un Bor 1993, 1995; Bauer et al. 1992)

Die gemessenen Metallgehalte werden an einem oder mehreren, als durch anthropogene Aktivitäten unbeeinflußt angenommenen Element(en) (z.B. Al, Zr, etc.) „gefittet“. Dies geschieht durch „lineare Regression“, so daß im Grunde der „Hintergrund“ für jeden beliebigen Punkt (der den Regressionsbedingungen genügt) berechnet werden kann. Proben, die außerhalb des Vertrauensintervalls (95%) liegen, werden als „anthropogen beeinflußt“ angesehen.

Modal-Analyse (Graf und Henning 1952; Abb. 3)

Ziel der Modalanalyse ist es, multimodale Verteilungsfunktionen in mehrere Normalverteilungen zu unterteilen, deren jeweiliger Mittelwert den (relativen) Modalwerten der ursprünglichen Verteilungsfunktionen entspricht (Carral et al. 1995). Im vorliegenden Fall werden die Originaldaten zunächst am Al-Gehalt der jeweiligen Probe normalisiert und anschließend einer Modalanalyse unterworfen. Aus der Normalverteilung mit dem niedrigsten Mittelwert wird der Hintergrund als Obergrenze des 95%-Vertrauensintervalls des Mittelwertes bestimmt. In modifizierter Form (es wurde keine Normalisierung an anderen Elementen vorgenommen) ist das Ergebnis einer solchen Modalanalyse in Abbildung 3 dargestellt. Die Pfeile zeigen den Modalwert der gefundenen Subkollektive an. Die Breite der jeweiligen Verteilungsfunktionen steigt von [1] nach [4] stark an.

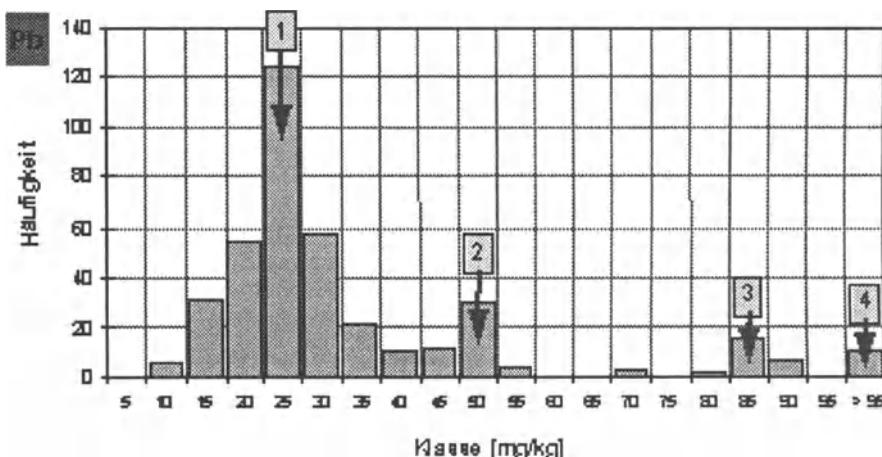


Abb. 3. Beispiel für die Modal-Analyse

4 σ -Ausreißertest (Abb. 4)

Unter der Annahme einer Normalverteilung der Spurenelementgehalte der betrachteten Proben kann bei geeignetem Probenumfang ($4 < n < 1000$), ein Ausreißertest nach dem 4 σ -Kriterium durchgeführt werden. Hierzu werden die ausreißerverdächtigen Werte (z.B. aus den prozentualen Summenhäufigkeitskurven ermittelt) aus dem Datensatz entfernt und aus dem bereinigten Datensatz das arithmetische Mittel, sowie die Standardabweichung berechnet. Sofern mehr als zehn Meßwerte vorliegen, gilt ein Wert überschlägig als erwiesener Ausreißer, wenn er mehr als 4σ vom Mittelwert entfernt liegt. „Gefühlsmäßig“ als Ausreißer definierte Werte werden durch dieses Verfahren objektiv klassifiziert. Der so von Ausreißern (die als „anthropogen beeinflußte“ Proben bzw. „Anomalien“ interpretiert werden können) befreite Datensatz wird als geogen bedingt definiert. Der aus ihm berechnete $MW \pm 2\sigma$ wird als „Normalbereich des geogenen Hintergrundes“ betrachtet.

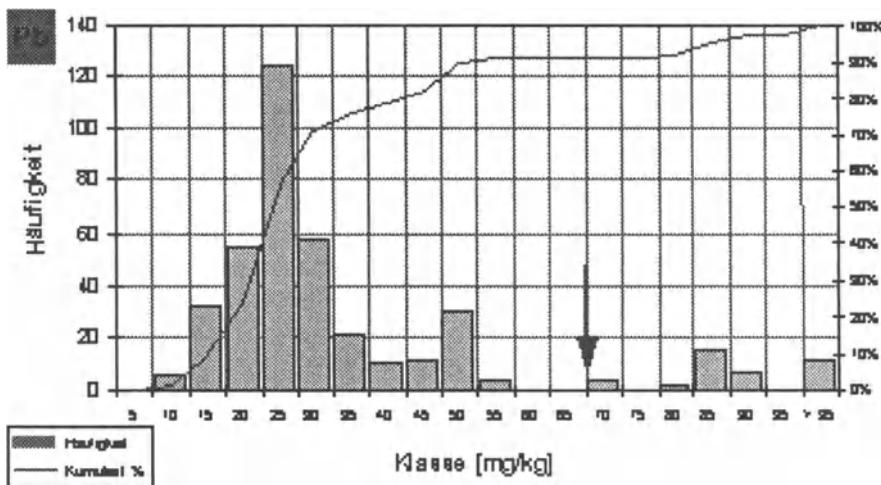
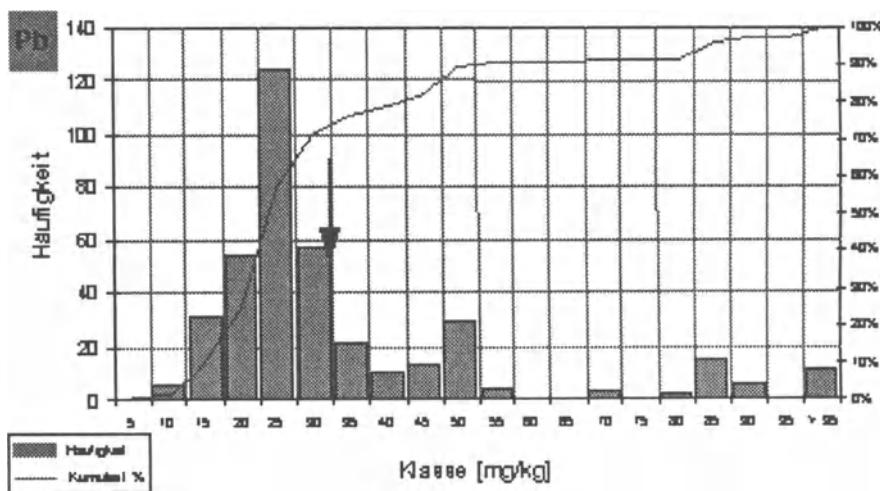


Abb. 4. Ausreißertest nach 4σ -Kriterium

In Abbildung 4 ist die durch diesen Ausreißertest ermittelte Obergrenze des 2σ -Bereiches dargestellt (Pfeil). Der Medianwert der zugehörigen Verteilung fällt in die Klasse mit der größten Häufigkeit.

Iteratives 2σ -Verfahren (Abb. 5)

Vergleichbar dem oben dargestellten Ausreißertest, jedoch radikaler (und auf mathematisch dünnerem Eis), versucht dieses Verfahren, einen Normalbereich festzulegen und als geogenen Hintergrund zu definieren (Erhardt et al. 1998). Hierzu werden aus dem Originaldatensatz der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Alle Werte die außerhalb des Intervalls $MW \pm 2\sigma$ liegen, werden verworfen. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis alle Werte innerhalb dieses Intervalls liegen. Der aus dem so erhaltenen Datensatz berechnete $MW \pm 2\sigma$ wird als Normalbereich des geogenen Hintergrundes betrachtet. Dieses Verfahren konstruiert eine (angenäherte) Normalverteilung um das Häufigkeitsmaximum der Originalverteilung (Achtung: Das Ergebnis ist nicht notwendigerweise identisch mit dem der Modalanalyse, da es sich dort um den niedrigsten (relativen) Modalwert handelt, während sich dieses Verfahren an den Modalwert der Originalverteilung anlehnt). Die Obergrenze des 2σ -Bereiches für den Datensatz der vorangegangenen Beispiele ist in Abbildung 5 dargestellt (Pfeil). Der Mittelwert (Medianwert) der zugehörigen Verteilung fällt wiederum in die Klasse mit der größten Häufigkeit. Da dieses Verfahren die anderen (hypothetischen) Verteilungsfunktionen (bei höheren Werten) weniger berücksichtigt als der Ausreißertest nach dem 4σ -Kriterium, liegt die Obergrenze signifikant niedriger als dort.

Abb. 5. Iteratives 2σ -Verfahren

Berechnete Verteilungsfunktion (Abb. 6 und 7)

Bei natürlichen Prozessen halten sich An- und Abreicherungen die Waage, d.h. jede Anreicherung in einer Schicht bewirkt eine entsprechende Abreicherung in einer anderen Schicht. Anthropogene Einflüsse haben zumeist eine Anreicherung einzelner Bereiche zur Folge, d.h. die Verteilungsfunktion wird einseitig (zu höheren Werten) gestört. Die niedrigen Werte der Verteilungsfunktion sollten daher von anthropogenen Einflüssen weitestgehend frei sein, d.h. hier ist die Verteilungsfunktion (im wesentlichen) durch natürliche Prozesse bestimmt. Der Datensatz vom Minimum bis zum Medianwert (welcher als Maß für die zentrale Tendenz des Datensatzes relativ unempfindlich gegenüber Ausreißern ist) sollte somit die durch natürliche Prozesse abgereicherten Proben, sowie die (hypothetische) Ausgangskonzentration repräsentieren (= gekappter Datensatz). Unter diesen Voraussetzungen ist nun die ursprüngliche, von anthropogenen Einflüssen bereinigte, Verteilungsfunktion konstruierbar. Dazu wird dem gekappten Datensatz, jeder abgereicherten Probe eine um den gleichen Betrag (relativ zum Medianwert) angereicherte Probe hinzugefügt (= „berechnete Verteilungsfunktion“; Dies entspricht einer Spiegelung des gekappten Datensatzes am Medianwert). Aus dieser „berechneten Verteilungsfunktion“ lassen sich die wesentlichen statistischen Größen bestimmen, wobei wiederum der $MW \pm 2\sigma$ als „Normalbereich des geogenen Hintergrundes“ betrachtet wird. Die Ergebnisse für den in den bisherigen Beispielen verwendeten Datensatz sind in den Abbildungen 6 und 7 dargestellt. Obergrenze: $MW + 2\sigma$ (Pfeil).

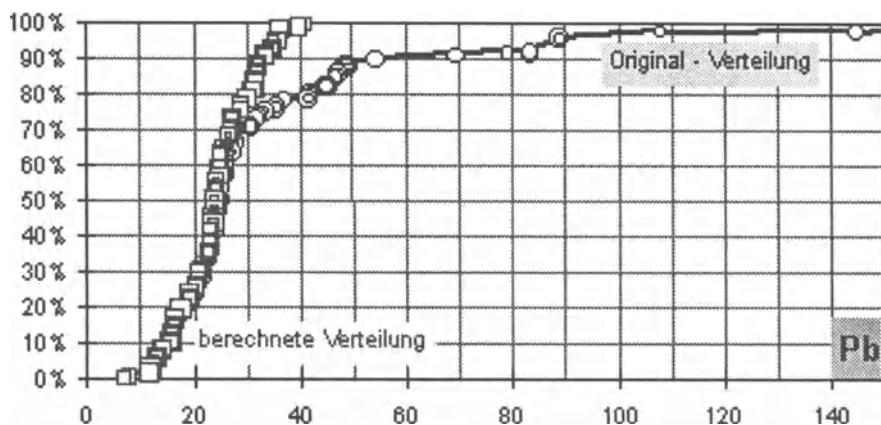
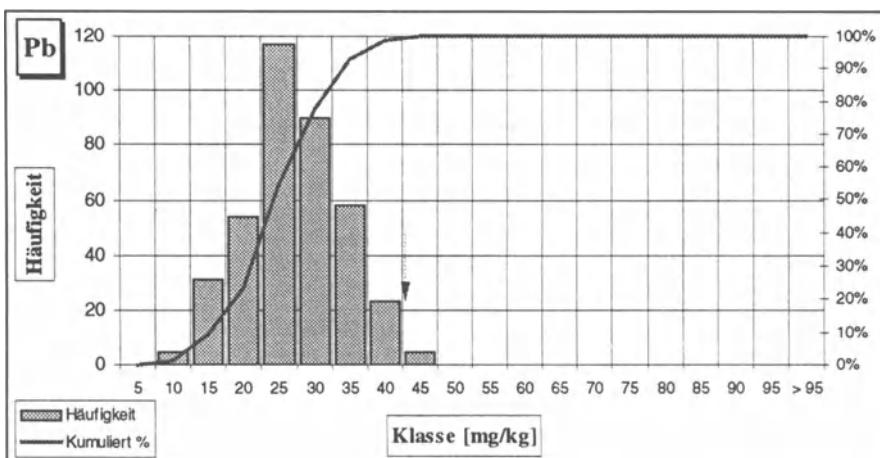


Abb. 6. Berechnete Verteilungsfunktion

Abb. 7. Häufigkeitsverteilung der berechneten Verteilungsfunktion mit Obergrenze: MW + 2 σ (Pfeil)

Eine wesentliche Forderung an jede statistische Methode zur Ermittlung eines geogenen Hintergrundes muß neben der Robustheit auch die breite Anwendbarkeit sein, d.h. der gewählte Algorithmus soll an beliebigen Datensätzen beliebiger Medien mit gleicher Zuverlässigkeit anwendbar sein. Um diese Forderung zu testen, werden im folgenden drei der vorgestellten Verfahren, das iterative 2 σ -Verfahren, der 4 σ -Ausreißertest und die berechnete Verteilung an verschiedenen Datensätzen getestet.

Anwendungsbeispiele

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf Datensätze, die zum Teil deutlich von anthropogenen Einflüssen geprägt sind (trockene Deposition, Flechten, Moose und Humus) sowie andere, die eher von natürlichen Stoffdispersions- und -akkumulationsprozessen beeinflußt sind (B- und C-Horizont). Die Auswahl der Elemente zeigt jedoch in allen Fällen Beispiele für überwiegend natürliche bzw. umgekehrt für dominant anthropogene Signaturen im Kollektiv. Allen Datensätzen ist gemeinsam, daß sie einer Qualitätskontrolle unterworfen wurden und vollständig sind. Die Daten sind als solche publiziert und interpretiert worden (Reimann et al. 1998). Es soll getestet werden, welches statistische Verfahren die Berechnung eines plausiblen geogenen Hintergrundes ermöglicht. Die Tabellen sind alle identisch aufgebaut und zeigen jeweils die Mittel- und Medianwerte des Originaldatensatzes, die Ergebnisse der gefitteten Verteilung (2σ), des 4σ -Ausreißertest und der berechneten Verteilung. Angegeben sind zusätzlich die prozentuale Standardabweichung (σ), die Anzahl n von Einzeldaten im Kollektiv und der relative Verlust von Datenpunkten nach der jeweiligen Anpassung. Dies ist bei der berechneten Verteilung nicht dargestellt. Schließlich wird die errechnete Obergrenze ($MW + 2\sigma$; gerundet) eines natürlichen Hintergrundes angegeben. Die Abbildung 8 fasst die Ergebnisse (Berechnung einer Obergrenze des postulierten Hintergrundes zusammen) für die Datenkollektive von der Kola-Halbinsel zusammen.

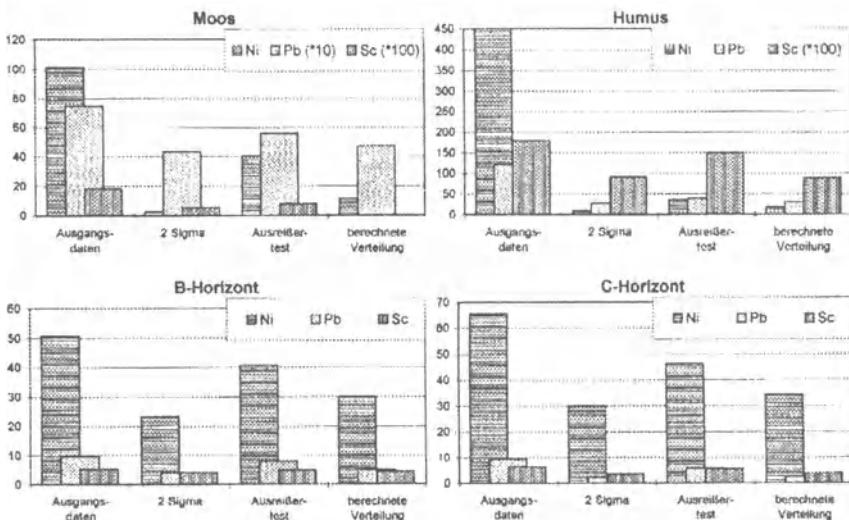


Abb. 8. Vergleich der Ergebnisse der drei statistischen Testverfahren zur Ermittlung eines natürlichen Hintergrundes

Trockene Deposition im Osterzgebirge (Kritzer 1995; Matschullat und Kritzer 1997)

Die Daten basieren auf Proben von zwei Depositionsmeßstationen im Osterzgebirge, an denen die trockene Deposition von Mai 1992 bis April 1994 mit Kleinfiltergeräten gesammelt wurde. Die Analytik wurde direkt am Filter mit PIXE und Neutronenaktivierung und mit GF-AAS nach Aufschluß durchgeführt. Die Elemente wurden für diesen Raum als Vertreter einer stark anthropogen beeinflußten (Pb), einer weniger anthropogen geprägten (Ni) und einer dominant geogenen (K) Komponente ausgewählt (Tabelle 1).

Der Ausgangsdatensatz zeigt für alle Komponenten eine schiefe Verteilung mit deutlicher Abweichung von Mittel- und Medianwert. Die Verfahren führen bei allen Elementen zu einer Annäherung dieser Werte (Ausnahme 4σ -Ausreißertest). Die geringsten Standardabweichungen treten bei der berechneten Verteilung und beim 2σ -Verfahren auf. Beim 4σ -Ausreißertest wird die Varianz gegenüber dem Originaldatensatz deutlich homogenisiert. Dies ist besonders für das Element Nickel auffallend. Der 4σ -Ausreißertest eliminiert die wenigsten Proben, während bei der Anwendung des 2σ -Verfahrens etwa 68% der Werte genutzt werden können. Die Berechnung der Obergrenze eines postulierten natürlichen Hintergrundes im Sinne einer positiven 2σ -Varianz führt bei Ni in allen Fällen zu einer deutlichen Verringerung des Wertes gegenüber dem Originaldatensatz. Für Pb und K gilt dies nur bedingt; nur das 2σ -Verfahren und die berechnete Verteilung liefern signifikant geringere Werte.

Die geogene Variation des Elementes K ist sehr hoch, ein wesentlicher anthropogener Einfluß konnte bislang nur indirekt, im Sinne z.B. höherer K-Deposition in agrarischen Räumen nachgewiesen werden, wo die Bodenkrume durch die Landnutzung stärker aufgewirbelt und K entsprechend verfrachtet wird (Kritzer 1995). Eine höhere Bedeutung anthropogener Prozesse wird für die Ni-Konzentrationen nahegelegt. Reimann und Caritat (1998) geben die Luftkonzentration in abgelegenen Gebieten mit maximal $3,2 \text{ ng m}^{-3}$ an. Dies ähnelt dem Ergebnis des 2σ -Verfahrens, während die beiden anderen Verfahren deutlich höhere Werten liefern. Für Pb zitieren Reimann und Caritat (1998) eine Obergrenze von 21 ng m^{-3} - unter den Ergebnissen des 2σ -Verfahrens und der berechneten Verteilung. Legt man einen „Sicherheitsfaktor“ von 2 zugrunde, so können jedoch auch die Ergebnisse dieser getesteten Verfahren als gute Annäherung an einen Hintergrund betrachtet werden.

Flechten als retrospektive Depositionsmonitore (Matschullat et al. 1998)

Im Sommer 1996 wurden in der Rhein-Neckar-Region an 25 Lokalitäten Einzel- und Mischproben epilithischer Flechten gesammelt. Die meisten Flechten ernähren sich nahezu ausschließlich über luftgetragene Stoffe und eignen sich daher als Biomonitor der Luftqualität (z.B. Kirschbaum und Wirth 1997). Die Proben wurden nach Aufschluß mit ICP-MS und AAS-Techniken untersucht. Aus dem breiten Elementspektrum wurden die Elemente Cr, Pb und Rb ausgewählt (Tabelle 2). Rb steht für ein anthropogen eher weniger relevantes Element, Pb für ein domi-

Tabelle 1. Statistische Kenngrößen für Aerosole [ng m^{-3}] aus dem Osterzgebirge und deren Veränderung durch drei Testverfahren zur Ermittlung eines natürlichen Hintergrundes

	K	Ni	Pb
Mittelwert	306	7,2	35,7
Median	242	3,0	22,7
σ [%]	76	315	92
Anzahl	111	111	111
Obergrenze 2σ	770	50	100

Ausgangsdatensatz

	K	Ni	Pb
Mittelwert	197	1,8	17,5
Median	191	1,5	16,3
σ [%]	40	58	46
Anzahl	80	70	77
Verlust [%]	28	37	31
Obergrenze 2σ	350	4	34

2 σ -Verfahren

	K	Ni	Pb
Mittelwert	286	3,8	35,7
Median	240	3,0	22,7
σ [%]	60	91	92
Anzahl	109	107	111
Verlust [%]	2	4	0
Obergrenze 2σ	630	11	100

4 σ -Ausreißertest

	K	Ni	Pb
Mittelwert	242	3,0	22,7
Median	242	3,0	22,7
σ [%]	41	58	47
Obergrenze 2σ	440	6,5	44

berechnete Verteilung

Tabelle 2. Statistische Kenngrößen für epilithische Flechten [mg kg^{-1}] aus dem Rhein-Neckar-Raum und deren Veränderung durch drei Testverfahren zur Ermittlung eines natürlichen Hintergrundes

	Cr	Pb	Rb
Mittelwert	20,4	88,6	26,5
Median	19,8	76,3	24,1
σ [%]	35	59	46
Anzahl	50	50	50
Obergrenze 2σ	35	190	50

Ausgangsdatensatz

	Cr	Pb	Rb
Mittelwert	19,6	71,7	24,5
Median	19,7	71,7	23,4
σ [%]	33	19	30
Anzahl	48	44	48
Verlust [%]	4	12	4
Obergrenze 2σ	33	200	40

2 σ -Verfahren

	Cr	Pb	Rb
Mittelwert	20,4	71,7	24,5
Median	19,8	71,7	23,4
σ [%]	35	19	30
Anzahl	50	44	48
Verlust [%]	0	12	4
Obergrenze 2σ	35	100	40

4 σ -Ausreißertest

	Cr	Pb	Rb
Mittelwert	19,8	76,3	24,1
Median	19,8	76,3	24,1
σ [%]	32	23	28
Obergrenze 2σ	33	110	38

berechnete Verteilung

nant anthropogen freigesetztes Element, während Cr diesbezüglich eine intermediaire Position einnimmt.

Der Datensatz für epilithische Flechten aus dem Rhein-Neckar-Raum ist relativ klein. Insofern kann er als stellvertretend für eine große Zahl von Datensätzen betrachtet werden, die bei beliebigen Umweltuntersuchungen erhoben werden und wo allein aus Kostengründen nur eine Stichprobennahme durchgeführt werden kann. Im Vergleich zu Literaturwerten – hier Maximalkonzentrationen für terre-

strische Moose in abgelegenen Gebieten Norwegens (zitiert in Reimann und Caritat 1998) sind die ermittelten Hintergrundwerte ähnlich. Für Moos werden 30 mg kg^{-1} Cr, 79 mg kg^{-1} Pb und 62 mg kg^{-1} Rb angegeben. Matschullat et al. (1998) geben für Deutschland bei derselben Flechtenart (*Lecanora muralis*) einen empirischen Hintergrundwert von 16 mg kg^{-1} Cr, 18 mg kg^{-1} Pb und $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ Rb an. Dem stehen berechnete Obergrenzen des Hintergrundes im Flechten-Datensatz für Cr von ca. 33, für Pb von ca. 100 und für Rb von ca. 40 mg kg^{-1} gegenüber. Der Unterschied zwischen Ausgangsdatensatz und Testverfahren ist nur bei Pb signifikant, während die Cr- und Rb-Konzentrationen sich nicht oder nur unwesentlich unterscheiden. Auch wenn sich Schwermetallkonzentrationen in Flechten und Moosen nur bedingt miteinander vergleichen lassen (es fehlt unabhängiges Datenmaterial zu den epilithischen Flechten), erscheinen die ermittelten Werte zumindest als Anhaltspunkt sinnvoll. In allen Fällen führen die Testverfahren zu einer deutlichen Unterscheidung des postulierten Hintergrundes im Verhältnis zum Originaldatensatz (Deutschland) und dessen Maximalwerten: Cr 167, Pb 1860 und Rb 94 mg kg^{-1} . Dies entspräche unter Nutzung der hier ermittelten Hintergrund-Obergrenze einem anthropogenen Anteil von 80% Cr, 95% Pb und 60% Rb. Diese Anteile sind für Cr und Pb realistisch (Matschullat 1997), für Rb dagegen erscheinen sie auf den ersten Blick zu hoch. Da dieses Phänomen beim Rb auch von anderen Autoren beobachtet wurde (Jayasekera u. Rossbach 1998), liegt nahe, hinsichtlich der Rolle des Alkalielementes Rb zusätzliche Untersuchungen durchzuführen.

Moose und Humus als retrospektive Depositionsmonitore (Reimann et al. 1998)

Auf der Kola-Halbinsel wurden im Sommer 1995 knapp 600 terrestrische Moosproben (*Hylocomium splendens* und *Pleurozium schreberi*) und 617 Humusproben im Beobachtungsraum des Projektes Ecogeochemistry gesammelt und nach HNO_3 -Aufschluß mit ICP-MS untersucht. Nickel ist in diesem Gebiet durch Punktemissionen gekennzeichnet – die Industriezentren von Monchegorsk, Nikel und Zapoljarnij gehören zu den größten Punktquellen der Welt. Dagegen wird Pb diffuser und in dieser Gegend in geringerem Umfang verteilt. Das Element Sc tritt in nur geringen bis sehr geringen Konzentrationen auf, geogene Quellen dominieren. Im Moos liegt der Großteil der Sc-Werte unter der Bestimmungsgrenze.

Bei den Moosproben ist ein Vergleich mit Moosen aus anderen Regionen nicht unproblematisch. Obwohl sich viele Moosarten ähnlich der Flechten nahezu ausschließlich aus dem atmosphärischen Stoffeintrag ernähren, mangelt es derzeit an Erfahrungen, um einen stabilen Hintergrund angeben zu können. Die von Reimann u. Caritat (1998) zitierten Maximalwerte aus Deutschland von Ni 16, Pb 144 und Sc $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ unterscheiden sich z.T. deutlich von den hier berechneten Obergrenzen des Hintergrundes. Für Sc ist eine Berechnung wegen der vielen Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze sinnlos. Die berechneten Ni-Hintergrund-Konzentrationen im Moos werden vom 2σ -Verfahren sehr niedrig geschätzt. Der

Tabelle 3. Statistische Kenngrößen des Originaldatensatzes von Moosen und Humusauflage der Halbinsel Kola [mg kg⁻¹], und deren Veränderung durch drei Testverfahren zur Ermittlung eines natürlichen Hintergrundes

Moos			Humus			
	Ni	Pb	Sc	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	19,5	3,3	0,06	51,0	24,1	0,69
Median	5,4	3,0	0,05	9,2	18,8	0,50
σ [%]	209	62	98	391	202	80
Anzahl	598	598	598	617	617	617
Obergrenze 2σ	100	7,4	0,18	450	120	1,8

	Ni	Pb	Sc	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	1,9	2,8	0,05	5,6	17,3	0,48
Median	1,8	2,7	0,05	5,5	17,0	0,50
σ [%]	21	28	0	38	28	44
Anzahl	187	498	543	322	481	498
Verlust [%]	69	17	9	48	22	19
Obergrenze 2σ	2,7	4,4	0,05	10	30	0,90

	Ni	Pb	Sc	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	11,5	3,2	0,05	12,4	21,0	0,65
Median	4,9	3,0	0,05	7,9	18,7	0,50
σ [%]	127	39	23	92	42	66
Anzahl	564	588	580	535	612	606
Verlust [%]	6	2	3	13	1	2
Obergrenze 2σ	41	5,7	0,07	35	39	1,5

	Ni	Pb	Sc	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	5,4	3,0		9,2	18,8	0,50
Median	5,4	3,0		9,2	18,8	0,50
σ [%]	56	29	-	47	29	39
Anzahl	598	598		618	618	618
Obergrenze 2σ	11,5	4,7	-	18	30	0,9

*Ausgangsdatensatz**2 σ -Verfahren**4 σ -Ausreißertest**Berechnete Verteilung*

Wert von $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$ setzt sich deutlich von den zwei anderen Verfahren ab und scheint unrealistisch niedrig zu sein. Die berechneten Obergrenzen für Pb sind dagegen nahezu homogen. Die oben zitierten Pb-Werte aus der Literatur liegen sicherlich sehr hoch – in Deutschland ist die Pb-Belastung erheblich viel höher als auf der Kola-Halbinsel. Gegenüber einem Maximalwert von $29,4 \text{ mg kg}^{-1}$ auf der Kola-Halbinsel können Werte um 5 mg kg^{-1} zumindest als realistisch angesehen werden. Diese Aussage unterstreicht die postulierte Bedeutung der Ermittlung eines lokalen bzw. regionalen Hintergrundes. Die lokal bedeutsame Ni-Belastung (v.a. durch Erzverhüttung) tritt ebenso hervor wie die relativ geringe anthropogene Belastung des Gebietes mit Pb.

Von Reimann und Caritat (1998) zitierte Stoffkonzentrationen in Humusproben aus Waldgebieten in Norwegen weisen Medianwerte von $3,2 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni, $32,8 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb und $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ Sc aus. Mit deutlich höheren Ni-Konzentrationen, niedrigeren Pb-Konzentrationen, aber nahezu identischem Sc-Wert unterschieden sich die Kola-Daten deutlich von diesem Vergleichskollektiv. Nach der Umrechnung der Datensätze stimmen die publizierten Werte relativ gut mit den hier berechneten Grenzen des natürlichen Hintergrundes überein. Nicht plausibel sind v.a. die Ergebnisse des 4σ -Ausreißertests für Ni und Sc. Die Ergebnisse der Ni- und Pb-Hintergrundberechnung mittels 2σ -Verfahren und berechneter Verteilung setzen sich dagegen deutlich von denen des Ausgangsdatensatzes ab; diese Daten wirken realistisch.

B- und C-Horizont von subarktischen Böden (Reimann et al. 1998)

Im Sommer 1995 wurden auf der Kola-Halbinsel 578 Proben aus dem B-Horizont und 605 Proben aus dem C-Horizont im Beobachtungsraum des Projektes Eco-geochemistry entnommen und nach Königswasser-Extraktion mit ICP-OES untersucht. Dabei sind sich die Autoren der Kola-Studie der Grenzen dieser Methode bewußt, wenn es um die Quantifizierung absoluter Gesamtgehalte in einer Matrix geht. Die Königswasser-Extraktion führt potentiell zu Minderbefunden und schlechter reproduzierbaren Ergebnissen. Dies ist für die hier geführte statistische Betrachtung jedoch ohne Belang.

Es ist eine gute Übereinstimmung der Elementkonzentrationen in B- und C-Horizont festzustellen. Die berechneten Obergrenzen des Hintergrundes unterscheiden sich vor allem nach dem 2σ -Verfahren und der berechneten Verteilung von denen des Ausgangsdatensatzes. Von Reimann und Caritat (1998) werden B-Horizonte in Waldböden Norwegens mit Medianwerten von $8,5 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni; $13,4 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb und $3,3 \text{ mg kg}^{-1}$ Sc zitiert. Dies liegt für Ni deutlich unter den berechneten Werten des Kola-Kollektivs. Die Pb-Werte aus dem Kola-Projekt dagegen sind erheblich viel geringer, während die Sc-Werte relativ gut mit den norwegischen Daten übereinstimmen. Diese Ergebnisse reflektieren v.a. die unterschiedliche Lithologie der Regionen und können als realistisch und plausibel angesehen werden.

Tabelle 4. Statistische Kenngrößen für Bodenproben (B- und C-Horizont) der Kola-Halbinsel und deren Veränderung durch drei Testverfahren zur Ermittlung eines geogenen Hintergrundes [mg kg⁻¹]

B-Horizont

	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	19,5	3,9	2,74
Median	16,1	3,0	2,60
σ [%]	81	73	46
Anzahl	578	578	578
Obergrenze 2σ	50	9,6	5,3

C-Horizont

	Ni	Pb	Sc
23,4	2,7	2,82	
18,6	1,6	2,30	<i>Ausgangsdatensatz</i>
90	121	64	
605	604	605	
66	9,2	6,4	

	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	12,9	2,6	2,46
Median	12,5	2,5	2,50
σ [%]	40	28	34
Anzahl	424	406	520
Verlust [%]	27	30	10
Obergrenze 2σ	23	4	4,1

	Ni	Pb	Sc
16,2	1,4	2,06	
15,4	1,4	2,10	<i>2σ-Verfahren</i>
43	30	36	
478	428	472	
21	29	22	
30	2,2	3,5	

	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	18,3	3,6	2,69
Median	16,0	3,0	2,60
σ [%]	61	58	41
Anzahl	571	566	574
Verlust [%]	1	2	1
Obergrenze 2σ	41	7,8	4,9

	Ni	Pb	Sc
21,2	2,3	2,66	
17,9	1,6	2,30	<i>4σ-Ausreißertest</i>
59	76	54	
592	581	593	
2	4	2	
46	5,8	5,5	

	Ni	Pb	Sc
Mittelwert	16,1	3,0	2,6
Median	16,1	3,0	2,6
σ [%]	43	32	36
Obergrenze 2σ	30	4,9	4,5

	Ni	Pb	Sc
18,6	1,6	2,3	
18,6	1,6	2,3	<i>Berechnete Verteilung</i>
42	31	60	
34,2	2,6	5,1	

Im C-Horizont in Norwegen werden von Reimann u. Caritat (1998) Medianwerte von $19,1 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni; 13 mg kg^{-1} Pb und $4,7 \text{ mg kg}^{-1}$ Sc angegeben. Auch hier liegen die Ni-Werte der Kola-Halbinsel deutlich darüber, die Pb-Werte ebenso deutlich darunter und die Sc-Werte sind einigermaßen gleich. Dies entspricht der Beobachtung aus dem B-Horizont und kann als plausibel und realistisch betrachtet werden. Bei allen Testverfahren werden die Obergrenzen deutlich gegenüber dem Ausgangsdatensatz reduziert. Besonders deutlich ist dies wiederum beim 2σ -Verfahren und dem berechneten Datensatz.

Zusammenfassung

Das Quantifizieren eines geochemischen Hintergrundes v.a. für Spurenelemente ist notwendig für viele angewandte und theoretische (bio)geochemische Fragestellungen und Modelle. Es ist wenig sinnvoll, globale Hintergrunddaten – so wichtig sie z.B. für globale Modelle sind – zur Beantwortung regionaler oder gar lokaler Fragen einzusetzen. Deshalb muß der natürliche Hintergrund direkt und für die jeweilige Fragestellung angepaßt ermittelt werden. Mit einer Definition für den geochemischen Hintergrund werden die daraus resultierenden Anforderungen an seine Ermittlung formuliert.

Unter Berücksichtigung der Forderung nach möglichst einfachen und robusten statistischen Testverfahren zeigen sich das 2σ -Verfahren und eine berechnete Verteilung als geeignet, bei unterschiedlichen Datenkollektiven realistische Werte für den gesuchten geochemischen Hintergrund zu errechnen. Alle Verfahren führen zu einer Annäherung von Mittel- und Medianwert, wobei der Medianwert des Ausgangsdatensatzes in Abhängigkeit vom gewählten Verfahren stark modifiziert werden kann. Dies trifft v.a. auf das 2σ -Verfahren zu. Alle Verfahren verwerfen einzelne Werte des Originaldatensatzes; der 4σ -Ausreißertest weist dabei die geringsten „Verluste“ auf. Die Addition der doppelten, jeweils neu ermittelten, Standardabweichung des angepaßten Datensatzes auf deren neuen Mittelwert führt zu einer postulierten Obergrenze eines Hintergrund-Bereiches. In den meisten Fällen sind die erhaltenen Werte realistisch und plausibel (vgl. Abb. 8). Damit kann jedoch nicht der Anspruch erhoben werden, wahre oder richtige Werte für einen solchen anthropogen nicht beeinflußten Variationsbereich quantifizieren zu können.

Diese Einschränkung erscheint wesentlich und muß in der Praxis berücksichtigt werden. Solange eine Ermittlung eines natürlichen Hintergrundes allein über die Quantifizierung eines Analyten aus einem Datenkollektiv ermittelt wird, bleibt der Ansatz selbstreferentiell. Eine Annäherung im Sinne von hoher Wahrscheinlichkeit des Ergebnisses ist möglich, ein robuster Beweis ist dies in keinem Fall, da zahlreiche Variablen des natürlichen Systems außer Acht gelassen werden. Da der Aufwand für derartige Untersuchungen (z.B. Quantifizierung von Paläo-Stoffflüssen, Isotopen-, „fingerprinting“ etc.) in den meisten Fällen viel zu groß ist, wird die getestete Vorgehensweise für die schnelle und robuste Bearbeitung beliebiger Datenkollektive empfohlen, bei denen es um die Abgrenzung natürlicher von

anthropogenen induzierten Stoffkonzentrationen geht. Ebenfalls einschränkend muß bemerkt werden, daß Alkalien und Erdalkalien sowie Halogenide sich mit diesen Verfahren nicht sinnvoll bearbeiten lassen.

Danksagungen

Wir danken dem Norwegischen Geologischen Dienst in Trondheim für die großzügige Überlassung von drei Datensätzen (Ni, Pb, Sc) in den Medien Moos, Humusaufklage, B- und C-Horizont von Böden auf der Kola-Halbinsel. Diese Daten entstammen dem Ecogeochemistry Project. Nähere Informationen – auch ein Bestellformular für den Atlanten – sind unter <http://www.ngu.no/Kola> zu erhalten. Prof. Dr. Willy Maenhaut ist herzlich für die großzügige Bearbeitung der Aerosol-Filter aus dem Erzgebirge zu danken. Prof. Dr. German Müller und Dr. Alfred Yahya, beide Heidelberg, gebührt Dank für die freundliche Überlassung der Datensätze aus Havel und Spree. Diese Daten stammen aus dem vom BMBF geförderten Verbundprojekt „Elbe 2000“. Wir danken Prof. Dr. Michael Kersten, Mainz, für seine konstruktive Kritik am vorliegenden Beitrag.

Literaturverzeichnis

- Bauer I, Bor J (1993) Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Böden – Kennzeichnung der Empfindlichkeit der Böden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenem Grundgehalt, pedogener An- und Abreicherung sowie anthropogener Zusatzbelastung, Teil 2. Umweltbundesamt (Hrsg) Texte 56
- Bauer I, Bor J (1995) Lithogene, geogene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lößböden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd. Mainzer Geowiss Mitt 24: 47-70
- Bauer I, Sprenger M, Bor J (1992) Die Berechnung lithogener und geogener Schwermetallgehalte von Lößböden am Beispiel von Cu, Zn und Pb. Mainzer Geowiss Mitt 21: 7-34
- Bowen HJM (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London, 333 S.
- Bruland KW (1983) Trace elements in sea water. Chem Oceanogr 8: 157-220
- Carral E, Puente X, Villares R, Carballera A (1995) Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (NW Spain) as determined by modal analysis. Sci Total Environ 172: 175-188
- Erhardt W, Höpker KA, Fischer I (1998) Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. V: Auswertung und Darstellung von Meßergebnissen aus Bioindikationsverfahren. Z Umweltchem Ökotox 8, 4: 237-240
- Gasparon M (1998) Trace metals in water samples: minimising contamination during handling and storage. Environ Geol 34, 3/4: 207-214
- Graf U, Henning HJ (1952) Zum Ausreißerproblem. Mitteilungsbl math Statistik 4: o.S. (zitiert nach Doerffel 1990: Statistik in der analytischen Chemie)

- Hanson PJ, Evans DW, Colby DR (1993) Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Mar Environ Res* 36: 237-266
- Hindel R, Fleige H (1991) Schwermetalle in Böden der Bundesrepublik Deutschland – geogene und anthropogene Anteile. Umweltbundesamt (Hrsg) *Texte* 10: 137 S.
- Jayasekera R, Rossbach M (1998) The lichen *Usnea* spp. as a bioindicator for global air pollution monitoring. *Atmos Environ* (submitted)
- Kirschbaum U, Wirth V (1997) Flechten erkennen – Luftgüte bestimmen. 2. Aufl., Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 128 S.
- Kritzer P (1995) Untersuchung von Aerosolen aus dem Osterzgebirge. Heidelberger Beitr Umwelt-Geochemie 1: 106 S.
- Lepeltier C (1969) A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ Geol* 64, 5: 538-550
- Matschullat J (1997) Trace element fluxes to the Baltic Sea: problems of input budgets. *Ambio* 27, 6: 363-368
- Matschullat J, Kritzer P (1997) Atmosphärische Deposition von Spurenelementen in „Reinluftgebieten“. In: Matschullat J, Tobschall HJ, Voigt HJ (Hrsg) *Geochemie und Umwelt*. Springer Verlag, Heidelberg Berlin New York: 3-23
- Matschullat J, Scharnweber T, Garbe-Schönberg D, Walther A, Wirth V (1998) Epilithic lichens – atmospheric deposition monitors of trace elements and organohalogens? In: Legge AH, Jones LL (Hrsg) *Emerging air issues for the 21st century: the need for multi-disciplinary management*. Proc Internat Spec Conf, Calgary, Alberta, Canada, Sep 22-24, 1997: 412-427
- Naumann U (1996) Schwermetalluntersuchungen an der Filtrat- und Schwebstoffphase des Wassers der Schwarzen Elster. Dissertation, Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der TU Dresden, 131 S.
- Patterson CC, Settle DM (1976) The reduction of orders of magnitude errors in lead analyses of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collection, handling, and analysis. *Nat Bureau Standards Spec Publ* 422: 321-351
- Pfannkuch HO (1990) *Elsevier's dictionary of environmental hydrogeology*. Elsevier, Amsterdam Oxford, 332 S.
- Porteous A. (1996) *Dictionary of environmental science and technology*. John Wiley & Sons, Chichester New York, 2. Aufl.: 635 S.
- Reimann C, Caritat P de (1998) *Chemical elements in the environment*. Springer Verlag, Heidelberg Berlin New York: 398 S.
- Reimann C, Åyräs M, Chekushin V, Bogatyrev I, Boyd R, Caritat P de, Dutter R, Finne TE, Halleraker JH, Jæger Ø, Kashulina G, Lehto O, Niskavaara H, Pavlov V, Räisinen ML, Strand T, Volden T (1998) *Environmental geochemical atlas of the central Barents region*. Geological Survey of Norway, Trondheim. 745 S.
- Salbu B, Steinnes E (Hrsg; 1995) *Trace elements in natural waters*. CRC Press, Boca Raton Ann Arbor London, 302 S.
- Steiger B von, Webster R, Schulin R, Lehmann R (1996) Mapping heavy metals in polluted soil by disjunctive Kriging. *Environ Pollut* 94, 2: 205-215

- Turekian KK, Wedepohl KH (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull Geol Soc Am* 72: 175-192
- Zhang C, Selinus O, Kjellström G (1998) Discrimination between natural background and anthropogenic pollution in environmental geochemistry – exemplified in an area of southeastern Sweden. *Vorabdruck Sci Total Environ*
- Zhang J, Yan J, Zhang ZF (1995) Nationwide river chemistry trends in China: Huanghe and Changjiang. *Ambio* 24, 5: 275-27

Pyrithaltige Sedimente aus dem Braunkohletagebau Zwenkau/Sachsen als Reservoir von Spurenelementen und deren verwitterungsbedingte Freisetzung

Michael Kittsteiner, Alexander Pleßow und Hartmut Heinrichs

Zusammenfassung

Drei Sedimente aus dem unverwitterten Anstehenden wurden beprobt. Im geologischen Profil entsprechen sie den drei mächtigsten Schichten, aus denen sich das Haldenmaterial im wesentlichen zusammensetzt. Die Proben wurden nach Korngrößen getrennt und anschließend sowohl mineralogisch als auch geochemisch untersucht. Die Sedimente stellen insgesamt kein besonderes Spurenmetallreservoir dar. Nur wenige Neben- und Spurenbestandteile wie S, Mo, C, As, Cd und Sb sind im Vergleich zum natürlichen Hintergrund signifikant angereichert. Die Pyritgehalte liegen im Mittel zwischen 2,8 und 7,9 % FeS₂. Die Oxidation von Pyrit führt zur Bildung von Schwefelsäure, welche vor allem mit den basischen Oxiden der Alumosilikate reagiert. Ein Maß für diese Reaktion ist die Säureneutralisationskapazität. Ausgehend von der Annahme, daß 20 % des Kippenmaterials oxidiert, und dabei das gesamte Aciditätspotential der Eisendisulfide umgesetzt wird, lassen sich auf der Grundlage von Elementmassenbilanzen die freiwerdenden Spurenelementmengen ermitteln. Gegenüber unbelasteten Grundwässern entsprechen diese Werte Anreicherungsfaktoren von AF = 3.000-10.000 für Mo > As, AF = 1.000-2.000 für Sb > Co, Pb, AF = 100-1.000 für Cu > Cr > Ni und AF = 10-100 für V > Cd > Zn > Rb > Ba. Die berechneten Konzentrationen unterscheiden sich indessen für die meisten Elemente von den Analysenwerten oberflächennaher Sickerwässer, mit denen man analog folgende Anreicherungsfaktoren erhält: AF = 1.000-3.500 für V > Co, Cr, AF = 100-1.000 für As > Sr, Li, Ni > Pb > Zn und AF = 10-100 für Cd > Cu > Mn > Sb. Die Anreicherungen von Spurenelementen in Sickerwässern sind nicht allein mit der Pyritauflösung zu erklären, sondern ganz wesentlich auch die Folge von Freisetzungen aluminosilikatisch gebundener Spurenelemente.

Einleitung und Problemstellung

Durch die großtechnische Rohstoffgewinnung in Tagebauen kommt es in vielen Fällen zur Schadstoffbelastung von Grund- und Oberflächenwässern. Große Mengen von Protonen werden bei der Verwitterung von Disulfiden im Abraum freigesetzt: $\text{FeS}_2 + 3,75 \text{ O}_2 + 3,5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (z.B. Wisotzky 1994). Daneben sind in Sickerwässern und Porenlösungen auch stark erhöhte Spurenelementkonzentrationen zu beobachten, sofern nicht bereits Fällungen eingesetzt haben (Pleßow 1999). Einige Elemente, insbesondere Mo, Mn, As und Sb, sind im Pyrit angereichert (diese Arbeit; Koch 1993; Pleßow et al. 1997), doch ist dessen Auflösung nicht die einzige Ursache dieser Spurenelementbelastungen. Um die Herkunft der in den Wässern angereicherten Elemente aufzuklären zu können, wurden Mineralphasenbestimmungen der anstehenden Sedimente vorgenommen und die Spurenelementkonzentrationen sowohl im Gesamtsediment als auch in einzelnen Mineralphasen analysiert. Anhand der Ergebnisse lassen sich für unterschiedliche Verwitterungsstadien des Haldenmaterials die resultierenden Elementfreisetzungen extrapoliieren und zu den Sickerwasseranalysen in Beziehung setzen.

Probennahme und Methoden

Probennahme

Im Braunkohletagebau Zwenkau südlich von Leipzig (Sachsen) wurden jeweils drei Sedimentproben aus dem unverwitterten Anstehenden genommen, die im geologischen Profil den drei mächtigsten Schichten mit den Bezeichnungen Grauer Sand, Glaukonitschluff und Brauner Sand zuzuordnen sind (Bellmann und Starke 1990). Das Haldenmaterial setzt sich im wesentlichen aus diesen Sedimenten zusammen. Bis zur Untersuchung wurden die Proben tiefgekühlt in einer Inertgasatmosphäre gelagert.

Qualitative Mineralphasenanalyse

Zur vollständigen mineralogischen Charakterisierung wurden die Lockersedimente nach Korngrößen getrennt und anschließend die Mineralphasen mittels Auflichtmikroskopie von Streupräparaten (Fraktionen $> 63 \mu\text{m}$ und $20-63 \mu\text{m}$), Röntgendiffraktometrie (Philips, PW 1130/3710) nach der Filter-Membrane-Peel-Technik (Drever 1973) und Schmierpräparat-Technik (Fraktionen $2-20 \mu\text{m}$ und $< 2 \mu\text{m}$) sowie Infrarotspektroskopie mit Fourier-Transformation (Perkin Elmer 1600 Series FTIR) an Preßtabletten qualitativ bestimmt (Flehmig und Kurze 1973; Wilson 1987). Die Eisendisulfidphasenseparation erfolgte mittels Dichtetrennung mit Diiodmethan nach vorgesetzter Trockensiebung (Heydemann 1995; Kittsteiner 1998). Die Mineralphasen Zirkon, Rutil, Anatas, Titanit und Apatit sind optisch

bzw. röntgendiffraktometrisch und/oder mit der Elektronenstrahlmikrosonde (Joel, Superprobe) identifiziert worden (Kittsteiner 1998).

Chemische Analyse

Zur Analyse von Säureaufschlußlösungen (HF/HClO₄/HNO₃, HF/H₂SO₄, alle destillativ gereinigt) wurden atomabsorptions-, atomemissions- und massenspektrometrische Verfahren eingesetzt (F-AAS, F-AES: Unicam PU 9200X bzw. Unicam PU 9200X; ET-AAS: Unicam 939 Solar System mit GF90 Graphitofen; ICP-OES: ARL 35000C ICP bzw. Perkin Elmer Optima 3300 DV; ICP-MS: VG Plasma Quad 2 Plus). Ausführliche Beschreibungen der Analysemethoden finden sich bei Potts (1987), Heinrichs u. Herrmann (1990), Boss u. Fredeen (1997). Zur Kalibration wurden Maßlösungen und Mehrelementstandardlösungen der Bernd Kraft GmbH (Duisburg-Neumühl) sowie von Merck (Darmstadt) verwendet. Die Sedimentproben wurden zusätzlich mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer (RFA, Philips PW 1480/X40) analysiert (Hartmann 1994). Die Schwerefraktion ließ sich in einem sequentiellen Aufschluß mit HF und HClO₄/HNO₃ in Lösung bringen (Kittsteiner 1998).

Kohlenstoff und Schwefel von Feststoffen wurden nach Erhitzen der Proben im Sauerstoffstrom infrarotspektrometrisch ermittelt (Eltra Metalyt CS 100/100 RF). Die Sulfidschwefelkonzentrationen konnten in Anlehnung an das Verfahren von Brumsack (1981) bei einer Ofentemperatur von 800°C ebenfalls infrarotspektrometrisch (Eltra CS 500) bestimmt werden. Die Kalibrationen erfolgten unter Verwendung von Graphit (Merck Darmstadt), Calciumcarbonat (p.a.; Merck Darmstadt), Schwefel (gefällt; Merck Darmstadt), Natriumsulfat (p.a., wasserfrei; Merck Darmstadt) und Cadmiumsulfid (ultrapure; Alfa/Johnson Matthey GmbH Karlsruhe), zum Teil als Verdünnungen mit Quarz (p.a.; Merck Darmstadt).

Quantitative Mineralphasenanalyse

Ausgehend von den chemischen Analysendaten und den Ergebnissen der qualitativen Mineralphasenbestimmung wurden mit PetMix auf der Grundlage des Verfahrens von Le Maître (1979) Phasenberechnungen durchgeführt. Hierzu wird ein lineares Gleichungssystem aufgestellt und mittels eines Gauß-Jordan-Algorithmus (Ferguson 1988) gelöst. Eisen wurde als Pyrit herausgerechnet. Dem bei der Berechnung eingesetzten Illit liegt eine durchschnittliche Zusammensetzung nach Jasmund und Lagaly (1993) zugrunde, für Chlorit und Glaukonit wurden Angaben von Deer et al. (1965a) verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Mineralbestand der Sedimentproben

In der Abbildung 1 sind die Ergebnisse der quantitativen Mineralphasenbestimmung für die Sedimentproben aus Zwenkau dargestellt. Akzessorisch vorkommende Minerale (<1 %) wurden nicht berücksichtigt. Die Sedimentproben Grauer Sand und Brauner Sand sind mit 74 % und 70 % gegenüber der Sedimentprobe Glaukonitschluff mit 32 % vom Quarz dominiert. Das macht sich auch in der Korngrößenverteilung bemerkbar. Die Proben Grauer Sand und Brauner Sand haben im Korngrößenbereich des Sandes Anteile von 63 und 66 %, während der Glaukonitschluff nur 19 % aufweist. Auch beim Vergleich der anderen Mineralgehalte der beiden ersten Proben fällt auf, daß es weitgehende Übereinstimmungen gibt. So sind die fast gleichen Summen der Schichtsilikatanteile mit 19 % (Glaukonit (10 %) > Illit (5 %) > Kaolinit (4 %) und 18 % (Kaolinit (8 %) > Illit (7 %) > Chlorit (3 %)) hervorzuheben (vgl. Abb. 1). Der Braune Sand und der Glaukonitschluff (Illit (23 %) > Kaolinit (12 %) = Chlorit (12 %)) haben qualitativ den gleichen Mineralbestand, und auch ihre Pyritgehalte von 7,9 % und 6,7 % sind gegenüber dem sehr viel geringeren Pyritanteil des Grauen Sandes von 2,8 % ähnlich hoch. Im Gegensatz zu den beiden Proben mit den hohen Quarzanteilen machen im Glaukonitschluff die Schichtsilikate mit einem Massenanteil von zusammen 47 % fast die Hälfte des Mineralbestands aus. Bemerkenswert ist, daß der Glaukonitschluff nachweisbar keinen Glaukonit enthält. Statt dessen wurde Glaukonit durch FTIR-Spektrometrie im Grauen Sand nachgewiesen. Die Albit- und Kalifeldspatgehalte liegen in der Summe im Glaukonitschluff mit 14 % deutlich höher als im Grauen Sand mit 5 % und Brauner Sand mit 4 %.

Chemische Zusammensetzung der Sedimentproben

Für die drei Sedimentproben Grauer Sand, Brauner Sand und Glaukonitschluff sind in der Abbildung 2 die Anreicherungsfaktoren (AF) der Haupt-, Neben- und Spurenelemente gegenüber der mittleren kontinentalen Oberkruste (nach Wedepohl 1995, ergänzt nach Taylor und McLennan 1985) dargestellt. Nur wenige Neben- und Spurenbestandteile wie S, Mo, C, As, Cd und Sb sind signifikant angereichert. Die Sedimente stellen insgesamt kein besonderes Spurenelementreservoir dar. An den leicht löslichen Haupt- und Nebenbestandteilen Na, Ca, Mn und Mg sind die Sedimentproben verarmt. Die Ursachen liegen in der fortgeschrittenen Verwitterung aber auch in den hohen Verdünnungen durch Quarz, vor allem bei den Proben Grauer Sand und Brauner Sand.

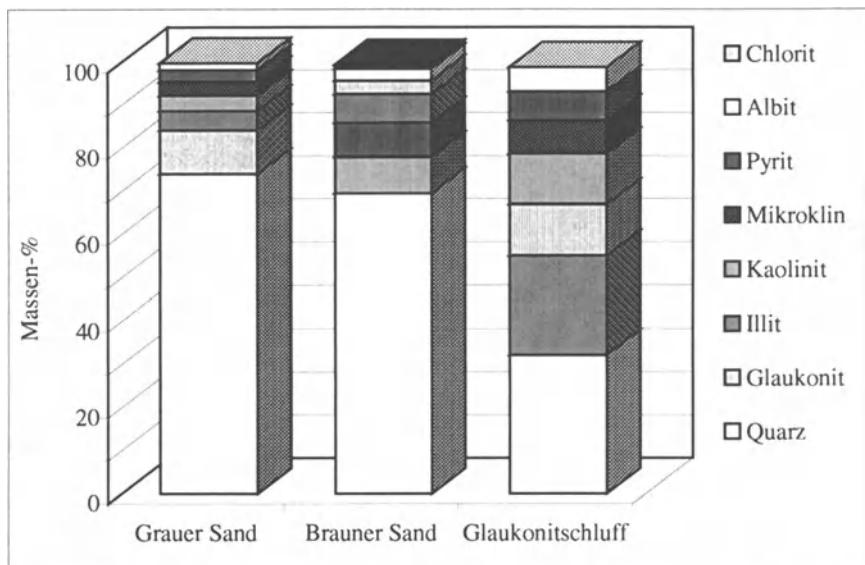


Abb. 1. Mineralphasesbestand der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau

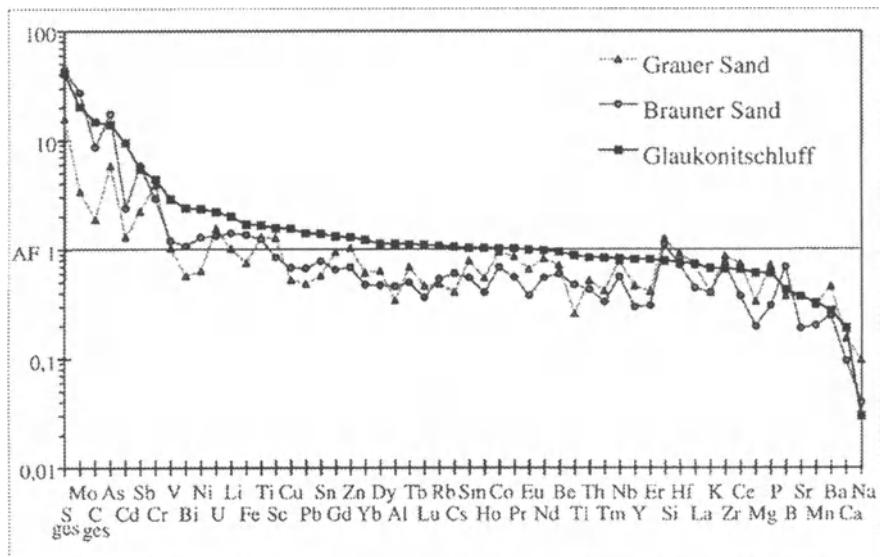


Abb. 2. Elementenreicherungsfaktoren (AF) der Sedimente aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau bezogen auf die mittlere Zusammensetzung der kontinentalen Oberkruste

Säureneutralisationskapazität der Haldensedimente

Die Oxidation von Pyrit, Markasit oder anderen Sulfiden führt zur Freisetzung von Protonen, welche durch Reaktionen mit den basischen Oxiden der Sedimente neutralisiert werden können. Dabei sind neben dem begrenzten Lösungsaustausch zwischen Mikro- und Makroporen im Sediment die Konzentrationsverhältnisse der möglichen Reaktanden von entscheidender Bedeutung für den Ablauf dieser Prozesse. Mit Hilfe daraus berechneter Säureneutralisationskapazitäten (SNK; Van Breemen et al. 1984) läßt sich das Ausmaß einer drohenden Versauerung abschätzen. Im vorliegenden Fall sind Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 und MnO aufgrund geringer Löslichkeiten oder Konzentrationen zu vernachlässigen, so daß sich die Berechnung der SNK in $\text{mol}(\text{aq})\text{kg}^{-1}$ zu $\text{SNK} = 2 [\text{MgO}] + 2 [\text{CaO}] + 2 [\text{Na}_2\text{O}] + 2 [\text{K}_2\text{O}] + 2 [\text{FeO}] - 2 [\text{P}_2\text{O}_5] - 2 [\text{SO}_3] - 3 [\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{Sulfid}}] - 3 [\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{Silikat}}]$ vereinfacht, wobei die Sulfidschwefelkonzentration als $[\text{SO}_3]$ eingeht. Das aus den verwitterten Sulfiden und Silikaten durch Oxidation gebildete Fe^{3+} setzt durch Reaktion mit Wasser Protonen frei, wenn es nicht in anderen Mineralphasen zwischengespeichert wird, wie z.B. in vielzähligen pyritgebundenen Sulfaten. (z.B. Alpers et al. 1994; Wisotzky 1994; Cesnovar und Pentinghaus 1997). Aufgrund unterschiedlicher Verwitterungsgeschwindigkeiten ist es zweckmäßig, in der oben genannten Gleichung zwischen $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{Sulfid}}$ und $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{Silikat}}$ zu differenzieren. Je nach Verwitterungsgrad ergeben sich entsprechend andere SNK-Werte. Zum Vergleich wurde die Säureneutralisationskapazität auch für drei Sande aus Garzweiler mit den Bezeichnungen GZW 0.25, GZW 0.45 und GZW 1.00 und für die mittlere kontinentale Oberkruste (KOK) nach Wedepohl (1995) durchgeführt. Da der Schwefelgehalt elementar ohne Differenzierung in Sulfid- und Sulfatschwefel bei Wedepohl (1995) angegeben wird, ist er für die Berechnung der Säureneutralisationskapazität als Eisendisulfidphase angenommen worden. Die drei Sande aus Garzweiler stammen alle aus dem mittelmiozänen Neurather Sand (6D), der mit bis zu 41,6 m im Bereich des Braunkohleangebotes Garzweiler die größte Mächtigkeit besitzt (Wisotzky 1994). Die drei Sande haben in der oben gezeigten Reihenfolge folgende Pyritgehalte: 0,4 %, 0,6 % und 1,6 %. Weitere Informationen zur Mineralogie und Geochemie enthalten die Arbeiten von Wisotzky (1994), Kittsteiner (1998) und Pleßow (1999). Im folgenden sollen vier Fälle diskutiert werden:

- Fall 1: Die Hälfte der Eisendisulfide ist verwittert.
Unter den in beiden Braunkohlegebäuden herrschenden Bedingungen wird in relativ kurzer Zeit die Hälfte der Eisendisulfide des Kippenmaterials oxidiert sein. Das Versauerungspotential des durch Oxidation entstandenen dreiwertigen Eisens aus der Pyritverwitterung bleibt noch unberücksichtigt.
- Fall 2: Die gesamten Eisendisulfide sind verwittert.
Auch in diesem angenommenen Fall spielt das Eisen noch keine Rolle. Das oxidierte Eisen wird z.B. in sekundären Mineralphasen festgelegt.
- Fall 3: Das gesamte Aciditätspotential der Eisendisulfide wird umgesetzt.
Unter der Voraussetzung, daß die heutigen Milieubedingungen über einen langen geologischen Zeitraum in den Abraumhalden der Lokalitäten konstant bleiben, wird die gesamte Eisendisulfidmenge oxidiert. Diese Situation stellt

den ungünstigsten Fall der Eisendisulfid-Verwitterung dar, da das gesamte aus den Eisendisulfiden stammende zweiwertige Eisen oxidiert wird und durch Reaktionen mit Wasser Protonen freisetzt.

- Fall 4: Zusätzlich zum Eisendisulfid wird das zweiwertige silikatische Eisen oxidiert.

In einem Endstadium wird angenommen, daß das gesamte aus Alumosilikaten und vielzähligen pyritgebundenen sekundären Phasen stammende Eisen als dreiwertiges Eisen mit Wasser reagiert. Eine Flutung der Tagebaurestlöcher und wechselnde Wasserstände könnten diesen Prozeß beschleunigen.

Wie die Abbildung 3 zeigt, nehmen die Säureneutralisationskapazitäten der untersuchten Sedimente mit dem Grad der Verwitterung ab. Bei einer zu 50 % abgeschlossenen Oxidation der Eisendisulfide (Fall 1) ergeben sich für den Grauen Sand und den Glaukonitschluff Säureneutralisationskapazitäten von 1,26 mol(äq)/kg und 1,88 mol(äq)/kg sowie mit 0,43 bis 0,61 mol(äq)/kg deutlich geringere Werte für die Sedimente aus Garzweiler. Der Braune Sand weist hingegen ein Versauerungspotential (negative SNK) von -0,20 mol(äq)/kg auf. Ausgehend von einer vollständigen Sulfidverwitterung (Fall 2) betragen die Säureneutralisationskapazitäten des Grauen Sandes und des Glaukonitschluffs 0,79 mol(äq)/kg beziehungsweise 0,76 mol(äq)/kg. Der Braune Sand wirkt mit -1,51 mol(äq)/kg

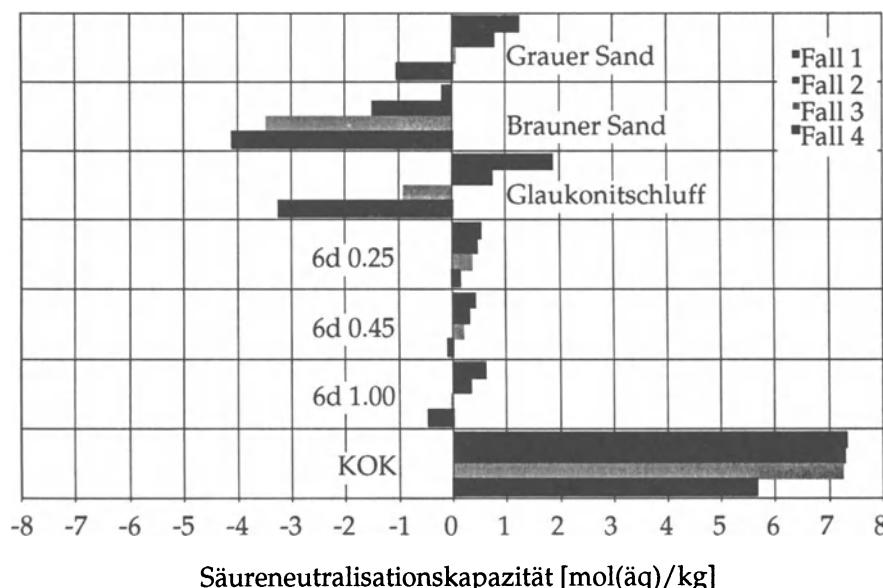


Abb. 3. Säureneutralisationskapazitäten der Sedimente aus den Braunkohlentagebauen Zwenkau und Garzweiler im Vergleich zur Säureneutralisationskapazität der mittleren kontinentalen Oberkruste (KOK) in vier Fallstudien (siehe Text)

bereits deutlich versauernd. Im Vergleich dazu nehmen die Säureneutralisationskapazitäten mit 0,33 mol(aq)/kg bis 0,48 mol(aq)/kg in den Sedimentproben aus Garzweiler nur geringfügig ab. Wird darüber hinaus auch das aus den Sulfiden freiwerdende zweiwertige Eisen oxidiert (Fall 3), gehen die Säureneutralisationskapazitäten des Grauen Sandes und der Sedimente aus Garzweiler auf Werte im Bereich von -0,04 mol(aq)/kg bis 0,39 mol(aq)/kg zurück. Neben dem Braunen Sand mit -3,47 mol(aq)/kg wirkt dann auch der Glaukonitschluff mit -0,93 mol(aq)/kg versauernd. Eine vollständige Oxidation, bei der das Versauerungspotential des zweiwertigen Eisens aus eisenhaltigen Alumosilikaten und pyritgebundenen, sekundär gebildeten Mineralphasen zum Tragen kommt (Fall 4), hat für alle untersuchten Sedimente bis auf GZW 0,25 mit 0,13 mol(aq)/kg negative Säureneutralisationskapazitäten zur Folge. Die Versauerungspotentiale sind für die anderen beiden Proben aus Garzweiler mit -0,09 mol(aq)/kg bis -0,46 mol(aq)/kg relativ gering, während sie für die Proben aus Zwenkau mit -1,02 mol(aq)/kg bis -4,10 mol(aq)/kg erheblich höhere Beträge annehmen. Zum Vergleich sind in der Abbildung 3 die Säureneutralisationskapazitäten für die mittlere Zusammensetzung der kontinentalen Oberkruste unter gleichen Bedingungen aufgetragen. Es wird deutlich, daß letztere mit 5,65 mol(aq)/kg bis 7,34 mol(aq)/kg in jedem Fall eine weitaus höhere Säureneutralisationskapazität auszeichnet. Demgegenüber können die Werte für die Sedimente in Garzweiler als nahe null charakterisiert werden. Bemerkenswert ist, daß die Sedimente aus dem Braunkohletagebau Zwenkau im Zustand fortgeschritten Verwitterung das stärkste Versauerungspotential aufweisen. Allerdings besitzen sie bei nur geringer Oxidation höhere Säureneutralisationskapazitäten als jene in Garzweiler (vgl. Abb. 3). Unter der Annahme, daß der ungünstigste Fall 4 nicht eintritt, also nur die Eisendisulfide oxidieren (Fall 2) und das möglicherweise gebildete dreiwertige Eisen in sekundären Mineralphasen festgelegt wird, beträgt die mittlere Säureneutralisationskapazität für das Haldenmaterial in Zwenkau als eine Mischung der drei Sedimente 0,04 mol(aq)/kg. Nimmt man aber langfristig eine vollständige Oxidation auch des zweiwertigen sulfidischen Eisens an (Fall 3), dann beträgt die mittlere Säureneutralisationskapazität des Abraummaterials -1,44 mol(aq)/kg.

Ausgehend von einem Abraum/Kohle-Verhältnis von 2,65 : 1 im Tagebau Zwenkau und $565 \cdot 10^6$ t geförderter Rohbraunkohle seit Beginn des Abbaus (MIBRAG 1996) ergibt das bei gleich großen Anteilen der drei Sedimente am Abraummaterial ein Versauerungspotential, das etwa $2,2 \cdot 10^{12}$ mol Wasserstoffionen entspricht. In der Realität ist mit einer relativ schnellen, aber nur oberflächennah stattfindenden Pyritoxidation zu rechnen, die einen Bruchteil des genannten Versauerungspotentials mobilisiert. Für eine Abschätzung wird die Verwitterung von 20 % des Abraummaterials angenommen, was einem Versauerungspotential von $4,3 \cdot 10^{11}$ mol Wasserstoffionen entspricht. Aus der in Zwenkau insgesamt geförderten Rohbraunkohlenmenge läßt sich ein Gesamtrestlochvolumen von etwa $0,5 \cdot 10^9$ m³ ableiten. Aus dem Verhältnis von Restlochinhalt zu Grundwasserdefizit von 1 : 2,24 (Durchschnittswert für Mitteldeutsches Revier; Umweltbundesamt 1997) ergibt für letzteres ein Volumen von ungefähr $1,1 \cdot 10^9$ m³. Gegenüber einer vollständigen Auffüllung beträgt das Gesamtwasserdefizit für den Tagebau Zwen-

kau demnach maximal $1,6 \cdot 10^9$ m³. Bezogen auf dieses Volumen errechnet sich aus der genannten Wasserstoffionenmenge ein pH-Wert im Bereich von 0,7.

Dagegen bleibt auch bei vollständiger Oxidation des zweiwertigen sulfidischen Eisens (Fall 3) des Haldenmaterials im Braunkohletagebau Garzweiler die Säureneutralisationskapazität im Mittel mit 0,18 mol(äq)/kg positiv. Erst mit der Oxidation des zweiwertigen silikatischen Eisens (Fall 4) zeigt ein zu gleichen Teilen aus den Sedimentproben zusammengesetztes Material mit -0,14 mol(äq)/kg eine negative Säureneutralisationskapazität, also ein geringes Versauerungspotential. Dennoch weisen auch die Sickerwässer der Abraumhalden im Rheinischen Braunkohlenrevier niedrige pH-Werte auf (Obermann et al. 1993; Wisotzky 1994). Dies ist auf die unterschiedliche Kinetik der beteiligten Reaktionen zurückzuführen. Wahrscheinlich setzt die Versauerung durch die Pyritoxidation zunächst nur oberflächennah ein, so daß sich die stärkere Verwitterung anderer Phasen und damit die neutralisierende Wirkung des Materials verzögert auswirkt. Daneben kann infolge einer inhomogenen Verwitterung des Pyrits lokal begrenzt schon die Eisenacidität zum Tragen kommen, während die Pyritverwitterung auf das gesamte Haldenmaterial bezogen nur wenig vorangeschritten ist.

Elementmassenbilanz Grauer Sand

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse der Elementmassenbilanzierung für den Grauen Sand dargestellt. Auffallend ist, daß einige Elemente zu einem unerwartet hohen Anteil aus der Pyrit-Fraktion kommen, wenn man berücksichtigt, daß der Pyrit selbst nur einen Massenanteil von 2,8 % der Sedimentprobe ausmacht. Zu nennen sind hier Mo, As, Y, Th, Mn und Sb, die mit einem maximalen Massenanteil von 68,0 % bis zu 33,3 % aus der Pyrit-Fraktion stammen können. Demgegenüber stehen die Elemente Ba, V, Sc, Li und Cs, die mit einem Anteil von unter 1,0 % in der Pyrit-Fraktion lokalisiert sind. Dazwischen liegen mit einem Massenanteil von 1 % – 5 % die Elemente Sr, Rb, Bi, Ti, Hf, Cd und Zr, während die Anteile von Co, Ni, Cr, Zn, Pb, Ag, U und Cu zwischen 5,8 % und 22,7 % ausmachen. Bei der Genese von Pyrit werden viele Spurenelemente eingebaut. Anhand von Mikrosondenanalysen konnte Koch (1993) zeigen, daß die Co-, Ni- und As-Gehalte (0,08-0,018 % Co, 0,04-0,09 % Ni, 0,01-0,46 % As) in framboidalen Pyriten höher sind als die der Pyritkristalle. Bei den Kupfergehalten (0,1-0,2 %) traten diese Unterschiede nicht auf. Nach Koch (1993) zeigten Pyrite in Form von Erzlinealen bzw. -linsen auffallend hohe Cu- und Ni-Gehalte. Einige Pyrit-Aggregate, die an Calcit-Gänge gebunden waren, ließen Ni-, Co-, As- und Cu-Gehalte von zum Teil mehreren Prozent erkennen. Raiswell und Plant (1980) konnten verdeutlichen, daß nur geringe Anteile der primären Spurenmetalle As, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb und Zn der Ausgangseisenoxide im Pyrit auftreten. Mn, Co, Ni und Zn werden in Konzentrationen gefunden, die denen der korrespondierenden Eisenoxide entsprechen. Dagegen müssen As, Mo und Cu aus externen Quellen stammen. Huerta-Diaz und Morse (1992) berechneten Verteilungskoeffizienten der Spurenmetalle zwischen Pyrit und den korrespondierenden Fe- und Mn-Oxiden bzw. Oxihydroxiden und Ton. As, Hg und Mo werden bevorzugt in Pyrit eingebaut. Co, Cu, Mn

und Ni verteilen sich gleichermaßen auf Pyrit und andere relevante Phasen im Sediment. Cr, Pb, Zn und Cd werden in geringerem Maß in Pyrit eingebaut; Zn bevorzugt eigene Phasen; Cd folgt weitgehend dem Zn.

Analysen von Pyriten verdeutlichen das Gefährdungspotential an Spurenmetallen für das Sicker- und Grundwasser (Pleßow et al. 1997). Es ist bekannt, daß die Metallgehalte gerade im Pyrit durch unterschiedliche Bildungsbedingungen sehr stark variieren können. Nach Schröcke und Weiner (1981) trifft dies besonders auf Ag, As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V und Zn zu. Die für die Pyrit-Fraktion vorliegenden Daten stimmen in bezug auf die höher konzentrierten Metalle, ausgenommen Y, Th und U, mit den zitierten Literaturangaben weitgehend überein. Möglicherweise ist die Verunreinigung mit kleinsten Mengen an Schwermineralphasen wie Zirkon, Rutil beziehungsweise Anatas anzunehmen, zumal diese in der Fraktion [$> 63 \mu\text{m} / > 3,1 \text{ g/cm}^3$] röntgendiffraktometrisch nachgewiesen wurden. Ausgehend von dieser Vermutung lassen sich nach Deer et al. (1982) die Elemente Hf, Th, Ti, U, Y und natürlich Zr dem Zirkon zuordnen. Rutil und Anatas können neben dem Hauptelement Ti Spuren von Fe, Mg, Nb, Si, Sn und Ta, die hier nicht relevant sind, aber auch Cr und V enthalten (Deer et al. 1965b). Betrachtet man jedoch für die Sedimentproben die absoluten Konzentrationen von Y mit denen des Zr, so ist festzustellen, daß die Konzentration des Y die des Zr um ein mehrfaches übersteigt. Unwahrscheinlich hoch erscheinen auch die Absolutwerte von Th und U im Verhältnis zu denen des Zr. Es ist anzunehmen, daß neben Zirkon, Rutil und Anatas noch eine weitere Mineralphase auftritt, die auch nach der Probenaufbereitung noch in extrem geringen Anteilen in den Pyrit-Fraktionen enthalten ist. Möglicherweise handelt es sich um Xenotim, Monazit oder akzessorische Minerale aus der Uranpecherz-Gruppe, die unter anderem Th, U und Y als Hauptelemente enthalten (Schröcke u. Weiner 1981) und deren Vorkommen in den Sedimenten geologisch durchaus aufgrund der Nähe zum Erzgebirge zu erklären wäre.

Elementmassenbilanz Brauner Sand

Die Abbildung 5 zeigt die Elementmassenbilanz für den Brauenen Sand. Wie beim Grauen Sand sind, bis auf das Th, auch hier Mn, Mo, As, Sb und Y diejenigen Elemente, die mit einem hohen Anteil von 56,6 % bis 31,6 % aus der Pyrit-Fraktion stammen. Die Pyritphase hat dabei einen Massenanteil von 7,9 % an der Gesamtprobe. Mit Anteilen zwischen 19,8 % und 5,2 % sind die Elemente Co, Ni, Cd, Th, Pb, Cu, Zn, Bi, U, Ag aus der Pyrit-Fraktion in der Sedimentprobe vertreten. Die Anteile von Sc, Sr, Rb, Cr, Cs und Ba liegen zwischen 4,9 % und 2,0 %. Die geringsten Anteile mit unter 1 % an der Sedimentprobe hat die Pyrit-Fraktion mit den Elementen V, Ti, Zr, Hf und Li. Die Ergebnisse sind weitgehend mit denen der vorangegangenen Probe vergleichbar. Ähnlich verhält es sich auch mit der Erklärung für das Auftreten von Hf, Th, Ti, U, Y und Zr in der Pyrit-Fraktion. Zirkon und Rutil beziehungsweise Anatas wurden qualitativ in der Fraktion [$> 63 \mu\text{m} / > 3,1 \text{ g/cm}^3$] des Brauenen Sandes nachgewiesen, so daß kleinere Verunreinigungen durch akzessorische Mineralphasen nicht auszuschließen sind.

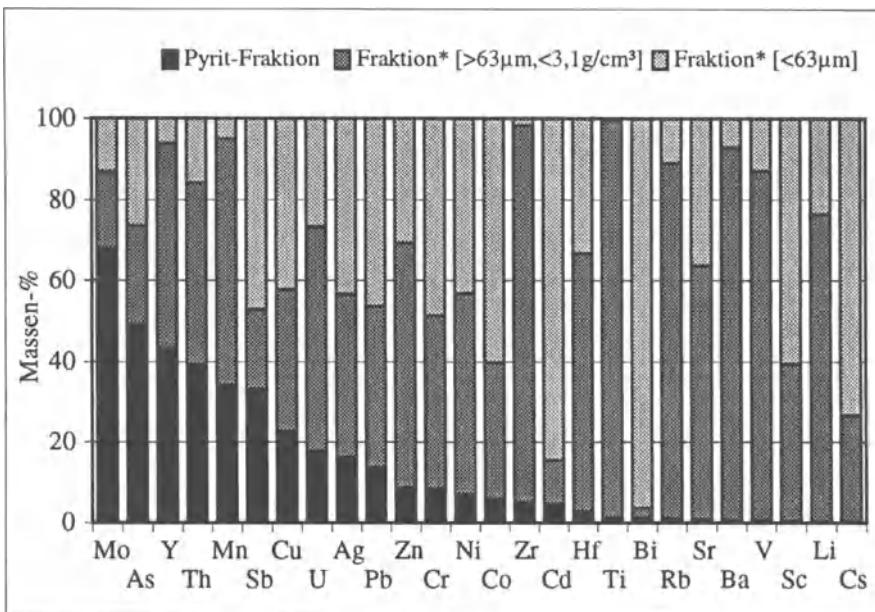


Abb. 4. Elementmassenbilanzierung für den Grauen Sand, Braunkohlentagebau Zwenkau (* ohne Pyrit)

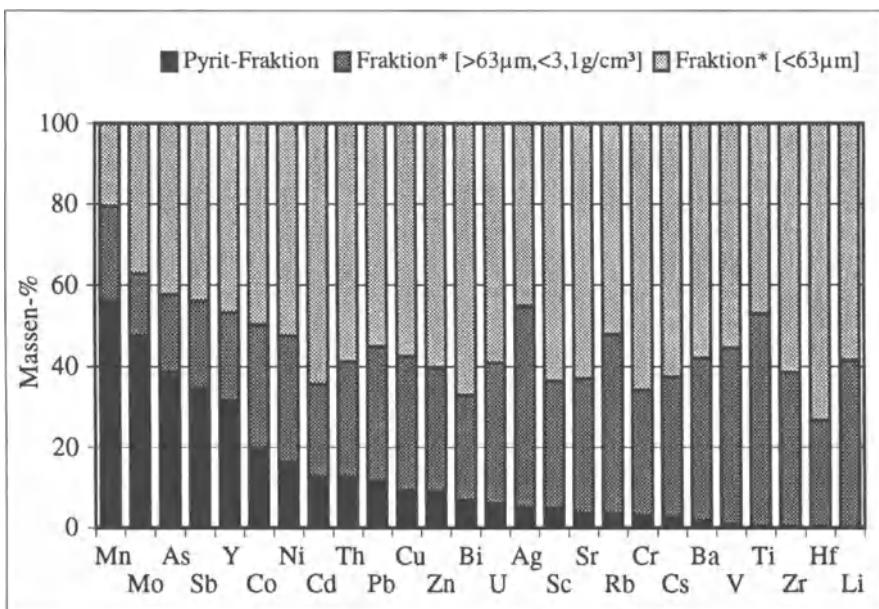


Abb. 5. Elementmassenbilanzierung für den Braunen Sand, Braunkohlentagebau Zwenkau (* ohne Pyrit)

Elementmassenbilanz Glaukonitschluff

Die Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Elementmassenbilanzierung für den Glaukonitschluff. Im Vergleich zu den beiden anderen Proben aus Zwenkau, sind hier nur die vier Elemente Mo, Sb, As und Mn mit Anteilen von > 30 % vertreten. Y und Th kommen bei dieser Probe zu einem viel geringeren Prozentsatz aus der Pyrit-Fraktion, was auf eine höhere Reinheit der Pyritfraktion hindeutet. Zumindest konnte weder bei der röntgendiffraktometrischen noch bei der lichtoptischen Analyse Zirkon, Rutil oder Anatas nachgewiesen werden. Im Bereich von 22,4 % bis 5,1 % finden sich mit Cu, Co, Pb, Ni, Bi, Cd und Zn Elemente, wie sie für Pyrit typisch sind. Zwischen 4,4 % und 1,2 % liegen die Elemente Ag, Th, Y, Rb und U. Im Bereich darunter sind Sc, Sr, Cr, Ba, Ti, Cs, Zr, V, Hf und Li mit < 1 % anzutreffen.

Spurenelementfreisetzungen aus Pyrit

Aus der seit 1924 in Zwenkau geförderten Rohbraunkohle ($565 \cdot 10^6$ t) lässt sich die Pyritmenge in den Haldensedimenten für eine mittlere Zusammensetzung abschätzen. Ausgehend von der Annahme, daß 20 % des Materials im Bereich der Kippenoberflächen oxidiert, und dabei das gesamte Aciditätspotential der Eisendisulfide umgesetzt wird (Fall 3), können auf der Grundlage der vorgestellten Elementmassenbilanzen die freiwerdenden Spurenelementmengen ermittelt werden. Bei deren Auflösung in einem Wasservolumen von $1,6 \cdot 10^9$ m³, welches dem oben abgeschätzten Gesamtwasserdefizit in Zwenkau entspricht, ergäben sich daraus für eine ganze Reihe von Elementen trotz der großen Verdünnung deutlich erhöhte Konzentrationen (Abb. 7). Gegenüber unbelasteten Grundwässern (Referenzwässer, Abb. 7, nach Pleßow et al. 1997) entsprechen diese Werte Anreicherungsfaktoren von AF = 3.000-10.000 für Mo > As, AF = 1.000-2.000 für Sb > Co, Pb, AF = 100-1.000 für Cu > Cr > Ni und AF = 10-100 für V > Cd > Zn > Rb > Ba.

Diese Ergebnisse zeigen, welche Folgen die Pyritauflösung nach sich ziehen kann, obwohl die Elementanreicherungen im Pyrit selbst insgesamt eher gering sind. Entscheidend sind hierbei auch die relativ hohen Pyritkonzentrationen im Abraum. Die berechneten Konzentrationen unterscheiden sich indessen für die meisten Elemente von Analysenwerten oberflächennaher Sickerwässer (Pleßow 1999), die zum Vergleich ebenfalls in der Abbildung 7 aufgetragen sind: AF = 1.000 - 3.500 für V > Co, Cr, AF = 100 - 1.000 für As > Sr, Li, Ni > Pb > Zn und AF = 10 - 100 für Cd > Cu > Mn > Sb. Der mittlere pH-Wert in diesen Sickerwässern ist mit 3,5 allerdings um einiges höher, als für die angenommene Verwitterung von 20 % des pyrithaltigen Sedimentes prognostiziert. Um über die Sulfidoxidation pH = 3,5 zu erreichen, würde auf der Grundlage der SNK-Berechnungen bereits die Oxidation von 0,02 % des Haldenmaterials ausreichen, sofern keine Neutralisation durch Verwitterung auftritt. Die sich mit der dabei aus dem Pyrit freigesetzten Menge an Spurenelementen ergebenden Konzentrationen liegen außer für Mo deutlich unter denen der untersuchten Sickerwässer (vgl. Abb. 7). Letztere streuen über einen

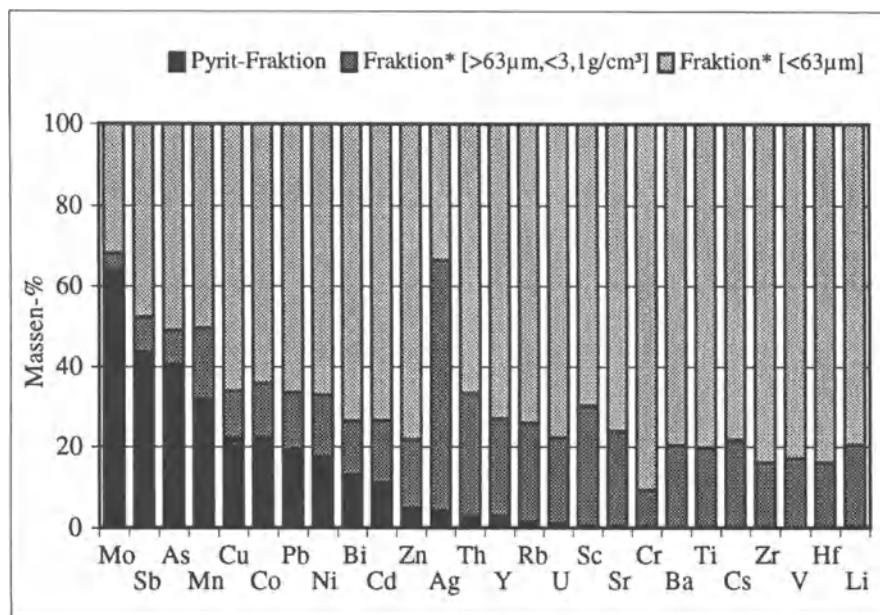


Abb. 6. Elementmassenbilanzierung für den Glaukonitschluff, Braunkohlentagebau Zwenkau (* ohne Pyrit)

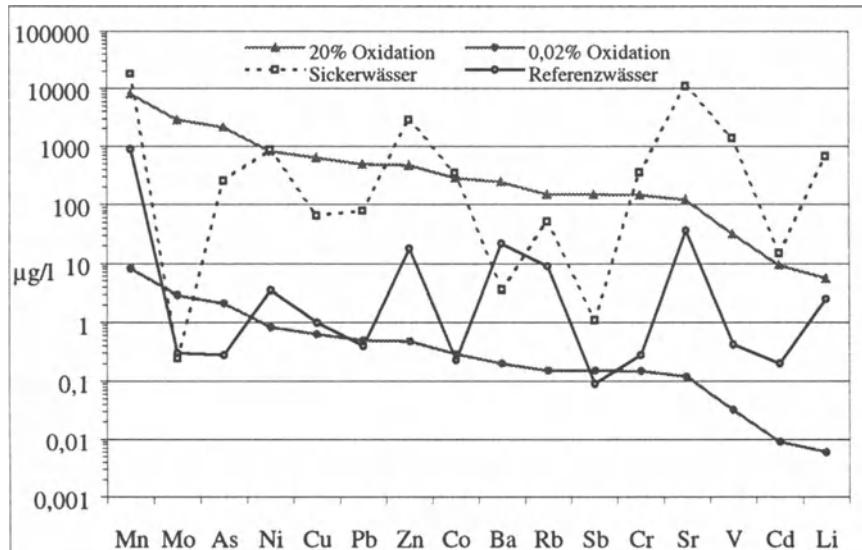


Abb. 7. Berechnete Elementkonzentrationen in Sickerwässern aus dem Tagebau Zwenkau bei Verwitterung des gesamten Pyrits in 0,02 % beziehungsweise 20 % des Abraummateri- als (siehe Text) sowie gemessene Elementkonzentrationen in Sickerwässern aus dem Hal- denbereich des Tagebaus und Referenzwässern (Pleßow et al. 1999)

weiten Bereich und liegen stellenweise im Konzentrationsbereich unbelasteter Grundwässer (Referenzwässer).

Insgesamt läßt sich daraus ableiten, daß Anreicherungen von Spurenmetallen nicht ausschließlich mit der Pyritauflösung zu erklären sind. Vielmehr ist davon auszugehen, daß infolge der Versauerung die beschleunigte Verwitterung des Abraummaterials auch zur verstärkten Freisetzung der aluminosilikatisch gebundenen Spurenelemente führt. Dieser beschleunigte Verwitterungsprozess wird durch wechselnde Wasserstände noch verstärkt und ist nur schwer zu quantifizieren. Doch anhand der Elementmassenbilanzen wird deutlich, daß in den aluminosilikatischen Anteilen ein nicht zu vernachlässigendes Spurenelementpotential enthalten ist (Abb. 4 bis 6). Andererseits treten in den Abraumhalden vielzählige Mineralneubildungen auf (Alpers et al. 1994; Murad et al. 1994; Bigham et al. 1996; Cesnovar und Pestinghaus 1997). Vor allem die pyritgebundenen Sekundärminerale können das Elementanreicherungsmuster der Sickerwässer durch selektive Festlegung einzelner Spurenelemente stark verändern.

Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse zeigen, daß im Bereich des Braunkohletagebaus Zwenkau/Sachsen aufgrund des enormen Aciditätspotentials trotz einer gewissen Säureneutralisationskapazität der anstehenden Sedimente mit einer Versauerung des Grund- und Oberflächenwassers zu rechnen ist. Infolge der Versauerung kommt es zu erheblichen Freisetzungen von Spurenelementen aus sulfidischen wie aluminosilikatischen Festphasen. Das Lösungsverhalten der Spurenelemente unter dem Einfluß des Grundwasseranstiegs und der damit einhergehenden Milieuveränderungen ist nur schwer abschätzbar. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird aber das gesamte Inventar der pyritgebundenen, leicht löslichen Sekundärminerale, die einen Zwischen Speicher für viele während der Pyrit- und Aluminosilikatverwitterung freigesetzten Spurenelemente bilden, bei Flutung der Tagebaurestlöcher ins Grundwasser gelangen.

Danksagung

Die Arbeiten zu dieser Veröffentlichung wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflußten Sickerwasser und Grundwasser“ gefördert (Publikationsnummer 45). Die Autoren bedanken sich ferner bei den Mitarbeitern des UFZ Bad Lauchstädt, der RU Bochum, der MIBRAG und der Rheinbraun AG für das zur Verfügung gestellte Probenmaterial, sowie bei Frau Dr. A. Heydemann und Herrn Dr. K. Hanke, Mineralogie Göttingen, für die Unterstützung bei der Mineralphasenbestimmung. Den Gutachtern möchten wir für die vielen Anregungen unseren Dank aussprechen.

Literatur

- Alpers CN, Blowes DW, Nordstrom DK, Jambor JL (1994) Secondary Minerals and Acid Mine-water Chemistry. In: Jambor JL, Blowes DW (eds) Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes. Mineralogical Association of Canada, Waterloo Ontario, 22: 247-270
- Bellmann HJ, Starke R (1990) Ausbildung und Lithogenese des marinen Oligozäns der Leipziger Bucht. *Nachr D Geol Ges* 43: 14-15
- Bigham JM, Schwertmann U, Pfaff G (1996) Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Appl Geochem* 11: 845-849
- Boss CB, Fredeen KJ (1997) Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT., 101 pp
- Brumsack H-J (1981) A simple method for the determination of sulfide- and sulfate-sulfur in geological materials by using different temperatures of decomposition. *Fresenius Z Anal Chem* 307: 206-207
- Cesnovar R, Pentinghaus H (1997) Anthropogener und geogener Einfluß auf die regionale Hydrogeochemie durch Öffnung der Braunkohlelagerstätten: Mineralogische Signatur des Abraums in Cospuden. *Beiheft Eur J Mineral* 9: 71
- Deer WA, Howie RA, Zussman J (1965a) Rock-forming Minerals, 3 – Sheet Silicates. Longmans, London, 270 pp
- Deer WA, Howie RA, Zussman J (1965b) Rock-forming Minerals, 5 – Non-Silicates. Longmans, London: 371 pp
- Deer WA, Howie RA, Zussman J (1982) Rock-forming Minerals, 1A – Orthosilicates. Longman Group, London, 919 pp
- Drever JL (1973) The preparation of oriented clay mineral specimens for x-ray diffraction analysis by a filter-membrane peel technique. *Am Mineral* 58: 553-554
- Ferguson J (1988) Mathematics in Geology. Allen & Unwin, London, 299 pp
- Flehmig W, Kurze R (1973) Die quantitative infrarotspektroskopische Phasenanalyse von Mineralmengen. *N Jb Mineral Abh* 119: 101-112
- Hartmann G (1994) Late-medieval glass manufacture in the Eichsfeld region (Thuringia, Germany). *Chem Erde* 54: 103-128
- Heinrichs H, Herrmann AG (1990) Praktikum der Analytischen Geochemie. Springer, Berlin, 669 S.
- Heydemann A (1995) Unveröffentlichtes Skript zum Sedimentpetrographischen Praktikum Teil 2. Geochemisches Institut, Universität Göttingen
- Huerta-Diaz MA, Morse JM (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 56: 2681-2702
- Jasmund K, Lagaly G (Hrsg; 1993) Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopf, Darmstadt, 490 S.
- Kittsteiner M (1998) Mineralogisch-geochemische Charakterisierung und Elementmassenbilanzierung pyrithaltiger Sedimente aus den Braunkohlentagebauen Zwenkau und Garzweiler. Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Göttingen, 70 S.

- Koch H-P (1993) Sulfidgenese in Sedimenten des Rheinischen Schiefergebirges. Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Göttingen, 76 S.
- LE Maître RW (1979) A new generalised petrological mixing model. *Contrib Mineral Petrol* 71: 133-137
- MIBRAG (Hrsg, 1996) Mitteldeutsche Braunkohlengesellschaft mbH GÖ Öffentlichkeitsarbeit : Tagebau Zwenkau. Faltbroschüre, 12 S.
- Murad E, Schwertmann U, Bigham JM, Carlson L (1994) Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulphate waters. In: Alpers CN, Blowes DW (eds) Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. Am Chem Soc Symp Series 550: 190-200
- Obermann P, Van Berg W, Wisotzky F (1993) Endbericht über die Untersuchungen zu den Auswirkungen der Abraumkippen im Rheinischen Revier auf die Grundwasserbeschaffenheit. Unveröffentl. Bericht, Ruhruniversität Bochum, 181 S.
- Pleßow A (1999) Verfahren zur Bestimmung der Migrationsformen von Spurenelementen in Sickerwässern und Porenlösungen sulfidhaltiger Abraumhalden. Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Göttingen. VWF Verlag für Wissenschaft und Forschung, Berlin, 158 S.
- Pleßow A, Bielert U, Heinrichs H, Steiner I (1997) Problematik der Grundwasserversauerung und das Lösungsverhalten von Spurenstoffen. In: Matschullat J, Tobschall HJ, Voigt H-J (Hrsg) Geochemie und Umwelt – Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre. Springer, Berlin, S. 395-408
- Potts PJ (1987) A Handbook of Silicate Rock Analysis. Blackie & Son Ltd, Glasgow, 622 pp
- Raiswell R, Plant J (1980) The incorporation of trace elements into pyrite during diagenesis of black shales. *Econ Geol* 75: 684-699
- Schröcke H, Weiner KL (1981) Mineralogie. De Gruyter, Berlin, 952 S.
- Taylor SR, McLennan SM (1985) The Continental crust – it's Composition and Evolution. Blackwell Scientific, Oxford, 312 pp
- UMWELTBUNDESAMT (1997) Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland. Schmidt-Verlag, Berlin, 570 S.
- Van Breemen N, Driscoll CT, Mulder J (1984) Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307: 599-604.
- Wedepohl K-H (1995) The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 1217-1232
- Wilson MJ (ed; 1987) A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie & Son Ltd, Glasgow, 308 pp
- Wisotzky F (1994) Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch 58, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 153 S.

Einfluß der Pyritoxidation auf das Lösungsverhalten von Spurenelementen in Sicker-, Poren- und Grundwässern einer Abraumhalde (Zwenkau/Sachsen)

Alexander Pleßow und Hartmut Heinrichs

Zusammenfassung

Die Oxidation von Sulfidmineralen in Abraumhalden des Bergbaus ist die Ursache der dort auftretenden Versauerung und Sulfatbelastung von Sicker- und Grundwässern. Durch die niedrigen pH-Werte werden die Verwitterungsprozesse in den Sedimenten stark beschleunigt. Analysen oberflächennaher Sickerwässer der Abraumkippe Cospuden zeigen deutlich erhöhte Konzentrationen der Hauptkationen und zahlreicher Spurenelemente wie Tl, Mn, Co, Zn, der Lanthanoide, U, Al, V, Ni, Be, Cd, Pb und As. Bezogen auf unbelastete Grundwässer ergeben sich für die meisten Spurenmetalle Elementanreicherungsfaktoren um 100. Vergleichbare Werte fanden sich auch in Proben aus einem Multilevelbrunnen auf der Abraumkippe in Cospuden. In Porenlösungen aus Bohrkernproben wurden für Sulfat, Mn, Ni, Zn, Mo, Co, Ti, V, Cr, As, U, Cd, Pb, Th, Sc, Cu, Y und Zr vielfach ebenfalls deutlich erhöhte Gehalte festgestellt. Mit Ausnahme von Ti, V, As, U und insbesondere Mo liegen die Konzentrationen jedoch überwiegend unter denen im oberflächennahen Sickerwasser. Aussagen über das Transportverhalten der gelösten Stoffe und die weitere Entwicklung im Sicker- und Grundwasser setzen jeweils detaillierte Kenntnisse über das Lösungsverhalten unter sich ändernden Milieubedingungen voraus. Mit einer Kombination geeigneter Separationsverfahren und anschließenden Spurelementanalysen der erhaltenen Fraktionen werden dazu die Gruppen verschiedener Migrationsformen bestimmt. Die Spurenelemente liegen offenbar zu großen Teilen komplexiert vor, wobei jedoch Kolloide kaum beteiligt sind. Mögliche Liganden sind Sulfatanionen aber auch niedermolekulare, das heißt nicht kolloidale, organische Verbindungen.

Einleitung und Problemstellung

Die vielerorts beobachtete Belastung des Grund- und Oberflächenwassers durch schwefelsaure Sickerwässer aus Abraumhalden und Sedimenten des Braunkohletagebaus, Erzbergbaus und Steinkohlenbergbaus sind die Folgen der Sulfidoxidation.

tion (z.B. Matthess 1961, Nordstrom 1982, Gutt und Reichel 1991, Hähne 1992, Kölling und Schulz 1993, Wisotzky 1994, Alpers und Blowes 1994, Jambor und Blowes 1994).

In den Sedimenten des untersuchten Braunkohlentagebaues Zwenkau/Cospuden bei Leipzig wurden durchschnittliche Sulfidschwefelkonzentrationen von 15-42 g/kg festgestellt. Die am weitesten verbreiteten Sulfide im Abraum der Braunkohlentagebaue sind Pyrite. Die Reaktionsmechanismen der Pyritverwitterung sind kompliziert und bis heute nicht vollständig geklärt (Singer und Stumm 1970, Davis und Ritchie 1986, Moses et al. 1987, Williamson u. Rimstidt 1994, Nicholson 1994, Eggleston et al. 1996). Auf die einzelnen Teilreaktionen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; ausführliche Darstellungen finden sich zum Beispiel bei Wisotzky (1994) und Peiffer (1997).

Zusammenfassend lassen sich die Oxidationsreaktionen formulieren als: $\text{FeS}_2 + 3,75 \text{ O}_2 + 3,5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Durch Pyritoxidation unter stark sauren Bedingungen wird ein Teil der Säurekapazität in teilweise oxidiertem Eisen in Form von Eisensulfatmineralen festgelegt (Nordstrom 1982, Alpers et al. 1994, Murad et al. 1994, Bigham et al. 1996). Viele aus dem Pyrit hervorgegangene sekundäre Mineralphasen haben wichtige Funktionen bei der Steuerung des weiteren Ablaufs der Pyritverwitterung und der Sickerwasserzusammensetzung (Crovotta 1994).

Unter dem Einfluß des Mikromilieus im Porenraum (pH, Eh, T, Leitfähigkeit, Ionenstärke, Zusammensetzung der korrespondierenden Alumosilikatminerale etc.), insbesondere des gelösten O_2 -Gehaltes und $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verhältnisses bilden sich eine Vielzahl von leichtlöslichen Eisensulfathydraten, Eisen-(aluminium)hydroxosulfate und Eisen(aluminium)oxihydroxide unterschiedlicher Löslichkeit sowie Gips als Zementationsmittel. Einige Reaktionsprodukte akkumulieren in den Halden und können bei starken Niederschlagsereignissen oder dem Anstieg des Grundwasserspiegels bei Flutung rasch aufgelöst und ausgewaschen werden. Möglicherweise gelangt das gesamte im Bereich der Tagebauoberflächen entstandene Inventar der pyritgebundenen Sekundärmineralisation vollständig gelöst ins Kippengrundwasser und belastet später auch das Oberflächenwasser der Restseen und Fließgewässer.

Von den Abraumhalden kann daher ein großes Gefährdungspotential mit erheblicher Langzeitwirkung ausgehen. Die weiteren Entwicklungen, insbesondere die Auswirkungen auf das Grundwasser, werden ganz entscheidend vom Lösungsverhalten der durch Verwitterungsprozesse freigesetzten Stoffe abhängen. Eine direkte Umkehrung der Lösungsvorgänge, also eine zumindest teilweise Fällung der Elektrolyte bei einem Ansteigen des pH-Wertes oder Änderungen der Redoxverhältnisse, ist nur bei wenigen Elementen wie Al, Mn, Fe zu erwarten. Adsorption und Mitfällung weiterer gelöster Elemente würden nicht ausbleiben, doch ist das Lösungsverhalten unter dem Einfluß sich verändernder Milieubedingungen insgesamt nur schwer zu beurteilen. Unter anderem sind dazu detaillierte Kenntnisse der jeweiligen Migrationsformen unerlässlich. Rechenmodelle auf der Grundlage thermodynamischer Konstanten (Garrels u. Christ 1965, Turner et al. 1981, Brookins 1988, Al et al. 1997) sind dabei nur bedingt von Nutzen, da sie

kinetische Effekte unberücksichtigt lassen und zudem nicht alle Parameter der komplexen natürlichen Systeme einbeziehen (Florence u. Batley 1980, Florence et al. 1992). Aus diesem Grund werden zahlreiche Verfahren zur analytischen Speziesbestimmung eingesetzt (Buffle 1981, Morrison 1987, Schwedt 1997).

Probennahme und Methoden

Probennahme

Beprobungen der unverwitterten Lockersedimente im aktiven Tagebau Zwenkau wurden am 07.02.1996 von Mitarbeitern der Sektion Hydrogeologie des Umweltforschungszentrums Halle-Leipzig GmbH in Zusammenarbeit mit der MIBRAG durchgeführt. Drei Proben aus unterschiedlichen Schichten wurden unter Inertgasatmosphäre tiefgekühlt transportiert und gelagert, um die Oxidation des sulfidhaltigen Materials zu verhindern. Weitere Probennahmen im Bereich des Tagebaus Zwenkau/Cospuden erfolgten in 5 Kampagnen über einen Zeitraum von Januar 1996 bis Juni 1998. Dabei wurden 11 oberflächennahe Sedimente, das Seewasser, 7 austretende Sickerwässer sowie Sicker- und Grundwässer aus einem Multilevelbrunnen auf der Abraumhalde in Cospuden beprobt. Der Multilevelbrunnen verfügt über vier (SGM 4) Entnahmetiefen bei 24,5 m, 30,5 m, 42,5 m und 48,5 m, jeweils ab Geländeoberkante. Wasserproben wurden in jedem Fall dunkel und gekühlt gelagert, sowie darüber hinaus mit destillierter Salpetersäure stabilisiert, sofern dies im Hinblick auf die vorgesehenen Analysen möglich war.

Bohrkernmaterial aus den mit RCO 4, RCO 10, RCO 13 und RCO 16 bezeichneten Bohrungen im Bereich des Restsees Cospuden wurde vom UFZ zur Verfügung gestellt. RCO 4 ist eine Position auf der Abraumkippe; RCO 10 und RCO 13 liegen im nördlichen beziehungsweise westlichen, zum Abbau vorbereiteten Tagebauvorfeld; RCO 16 befindet sich am östlichen Tagebaurand auf einer landwirtschaftlich genutzten Fläche. Die Bohrungen wurden im November 1995 bis auf maximal 60 m abgeteuft. Das Kernmaterial eines Meters bildete jeweils eine Probe. Auch diese Proben wurden unter Inertgasatmosphäre tiefgekühlt transportiert und gelagert. Bevorzugt bearbeitet wurden die oberen 15 m der erbohrten Sedimente, aus den tieferen Horizonten dagegen nur einzelne, in größeren Intervallen ausgewählte Proben.

Aus insgesamt 33 gepreßten Sedimentproben, die überwiegend aus der Bohrung RCO 4 stammten, konnten 17 Porenlösungen von jeweils 100 ml gewonnen werden. Als Grundwasserreferenzproben dienen neben Literaturwerten (Pleßow et al. 1997) zwei Rohmischwässer aus Naunhof (Wasserwerk Naunhof 1) und Belgershain, südöstlich von Leipzig, die von den Kommunalen Wasserwerken Leipzig GmbH zur Verfügung gestellt wurden. Diese Wässer werden zu Trinkwasser aufbereitet. Die Probennahmen erfolgten am 09.12.1996 und am 19.06.1998.

Chemische Analyse

Zur Analyse der Sicker-, Poren- und Grundwässern wurden atomabsorptions-, atomemissions- und massenspektrometrische Verfahren eingesetzt (F-AAS, F-AES: Unicam PU 9200X bzw. Unicam PU 9200X; ET-AAS: Unicam 939 Solar System mit GF90 Graphitofen; ICP-OES: ARL 35000C ICP bzw. Perkin Elmer Optima 3300 DV; ICP-MS: VG Plasma Quad 2 Plus). Ausführliche Beschreibungen der Analysemethoden finden sich bei Potts (1987), Heinrichs und Herrmann (1990), Boss und Fredeen (1997). Zur Kalibration wurden Maßlösungen und Mehrelementstandardlösungen der Bernd Kraft GmbH (Duisburg-Neumühl) sowie von Merck (Darmstadt) verwendet.

Gewinnung von Porenlösungen

An die Probenteilung, das Auftauen der gefrorenen Teilstücke und die Siebung unter Luftabschluß schließt sich das kontaminationsfreie Abpressen der Porenlösungen mit der Porenwasserpresse an. Die Gewinnung von Porenlösungen durch Pressen wird im Geochemischen Institut bereits seit Jahren erfolgreich praktiziert. Einzelheiten dieser Methode wurden von Heinrichs et al. (1996) und Böttcher et al. (1997) ausführlich beschrieben. Einer der Vorteile gegenüber alternativen Verfahren ist die hohe Effizienz. Dies gilt insbesondere auch für die Bearbeitung von feinkörnigen, tonigen Proben, wie Vergleiche gezeigt haben. So lassen sich mit Hilfe der Presse auch aus solchen Proben noch Lösungen gewinnen, die beim Ultrazentrifugieren infolge starker Adsorption kein Wasser abgeben. Sedimente mit großen Tonmineralanteilen stellen allerdings in jedem Fall eine besondere Herausforderung dar, weil sie das Wasser stark adsorptiv binden. Die Konsequenzen sind eine relativ lange Pressdauer und eher geringe Ausbeuten. So haben die Sedimentproben aus dem Bereich Zwenkau/Cospuden einen Wassergehalt von etwa 20 %, wovon ungefähr die Hälfte abgepresst werden kann. Ein Pressvorgang mit 250 ml Sediment dauert etwa 2 bis 6 Stunden. Der Presskopf muß anschließend jedesmal zerlegt und gereinigt werden. Bei Drücken bis 130 MPa ist das Material des Presskopfes, insbesondere während längerer Pressvorgänge, starken Belastungen ausgesetzt und schnell verschlissen. Speziell für die Bearbeitung ungesättigter toniger Proben waren daher einige konstruktive Veränderungen an der Presse erforderlich, um der Fließneigung einiger Bauteile entgegenzuwirken. Wesentlich ist auch die Auswahl der verwendeten Materialien, vor allem der Kunststoffe. Verschiedene hochwertige Produkte wurden erfolgreich eingesetzt, doch ist kein Kunststoff universell geeignet. Vielmehr ist es ratsam, je nach Beschaffenheit der Proben, Formteile aus verschiedenen Kunststoffen zu verwenden (Pleßow 1999).

Bestimmung von Migrationsformen

Im Hinblick auf die Zielsetzung ist es nicht unbedingt erforderlich, einzelne Verbindungen exakt zu charakterisieren. Vielmehr genügt es zur Untersuchung von Lösungsverhalten und Transportprozessen, bestimmte Gruppen unterschiedlich komplexierter, hydrolysierender und einfach hydratisierter Ionen zu quantifizieren. Bedingt durch die komplexe Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben und der, gemessen an den Möglichkeiten der meisten nicht invasiven Methoden, geringen Konzentrationen, scheiden direkte Bestimmungsverfahren aus. Es werden statt dessen nachweisstarke Analysetechniken wie ICP-MS, ET-AAS und ICP-OES zur Messung der Elementkonzentrationen eingesetzt, die jedoch keine Differenzierung unterschiedlicher Spezies ermöglichen, so daß der eigentlichen Analyse geeignete Separationsschritte voran zu stellen sind.

In zahlreichen Publikationen werden unterschiedliche Trennverfahren und Kombinationen für dieses indirekte Vorgehen bei der Spurenelementspeziation vorgeschlagen und beschrieben (z.B. Sauer 1990, Sauer und Lieser 1994). Diese Speziationsschemata sind in der Regel sehr umfangreich und konnten schon wegen der dazu benötigten Probenmengen für die im Rahmen dieses Projektes zu untersuchenden Lösungen nicht übernommen werden. Daher wurde ein im Umfang reduziertes Trennschema erstellt (Abb. 1): Im Anschluß an die Gewinnung der Porenlösungen mit der oben genannten Sedimentpresse wird zur Abtrennung kolloidaler Lösungskomponenten einschließlich daran gebundener Spurenelemente in einer Druckfiltrations-Rührzelle (Abb. 2) eine 1 kd-Ultrafiltration durchgeführt; parallel dazu werden mittels Kationen- und Anionenaustausch alle ionischen Migrationsformen erfaßt. Analysen der einzelnen Fraktionen schließen sich an; auf die oben genannten Verfahren soll hier nicht näher eingegangen werden (siehe Pleßow 1999). Die Probenpräparation muß möglichst schnell erfolgen, um Gleichge-

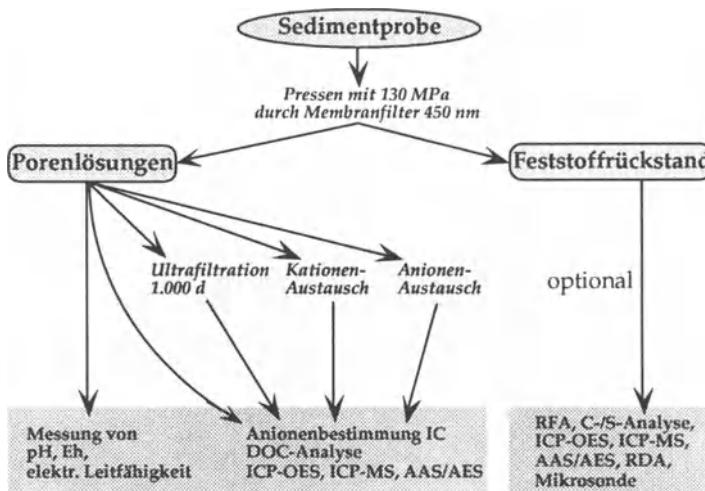


Abb. 1. Speziationsschema zur Untersuchung von Porenlösungen.

wichtsänderungen während der Trennungen weitgehend zu vermeiden. Außerdem müssen Veränderungen der Probenlösungen, insbesondere der pH-Werte, bis zur erfolgten Fraktionierung unterbleiben, um die Resultate nicht zu verfälschen.

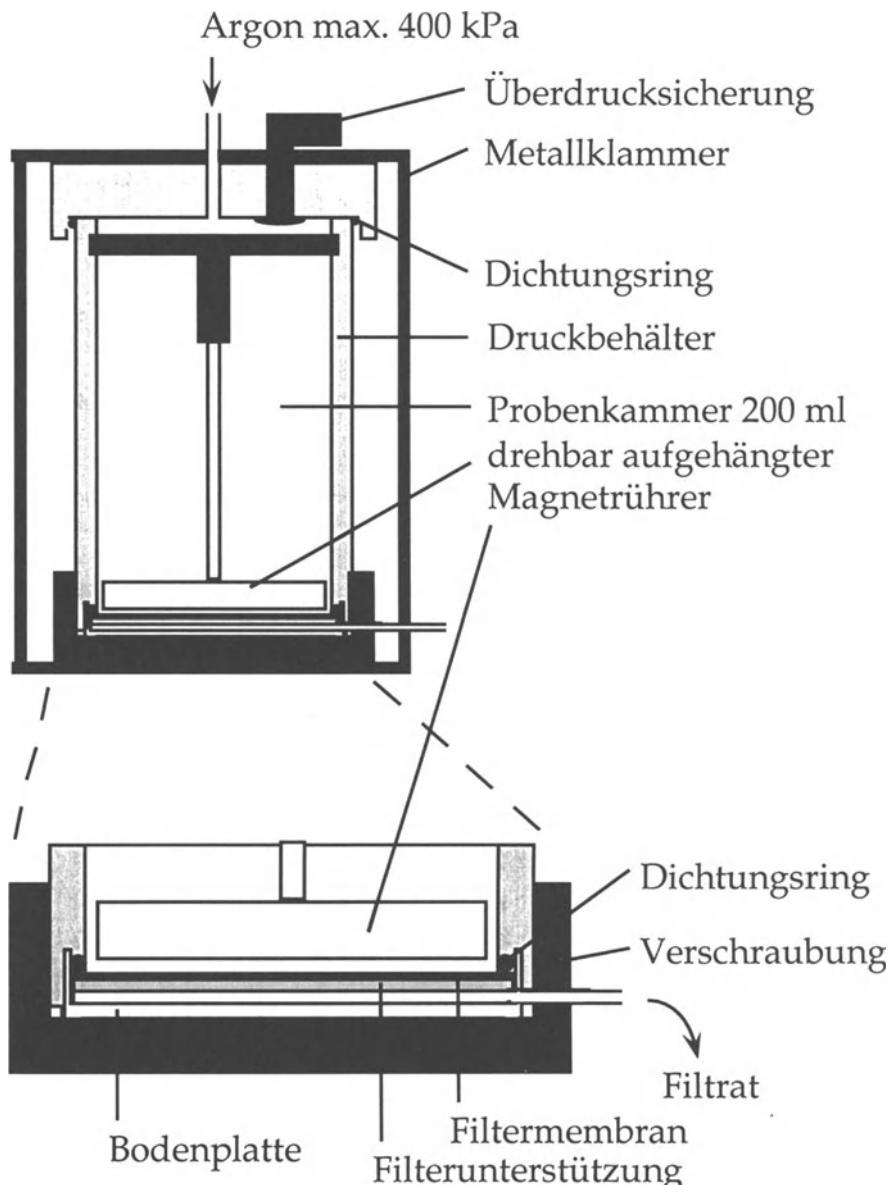


Abb. 2. Druckfiltrationsrührzelle zur Ultrafiltration (Querschnitt, schematisch)

Ergebnisse und Diskussion

Belastung des Sicker- und Grundwassers

Analysen oberflächennaher Sickerwässer der Abraumkippe Cospuden zeigen signifikant erhöhte Konzentrationen zahlreicher Spurenmetalle wie Tl, Mn, Co, Zn, Lanthanoide, U, Al, V, Ni, Be, Cd, Pb und As (Abb. 3). Dies wird besonders deutlich bei der Berechnung von Elementanreicherungsfaktoren gegenüber Konzentrationen in unbelasteten Wässern. Als Referenzdaten wurden Medianwerte von 300 Grundwässern im pH-Bereich von 4,0-9,8 aus Niedersachsen und Hessen (Pleßow et al. 1997) und die Mittelwerte zweier von den örtlichen Wasserwerken zur Trinkwasseraufbereitung genutzter Rohwässer aus Naunhof und Belgershain im Südosten von Leipzig herangezogen.

Bis auf wenige Ausnahmen (Zr, Rb, Th, Ti) ergeben sich gegenüber dem Leipziger Wasser geringere Anreicherungsfaktoren, weil die mittleren Konzentrationen in diesen Proben höher sind als in den Referenzwässern aus Niedersachsen und Hessen (vgl. Abb. 3). Relativ zu letzteren ergeben sich für eine ganze Reihe von Spurenelementen Elementanreicherungsfaktoren um 100. Vergleichbare Werte fanden sich auch in 4 Proben aus der Sicker- und Grundwassermeßeinrichtung auf der Abraumkippe in Cospuden. Dagegen fielen die Elementanreicherungen in einer Probe oberflächennahen Seewassers aus dem Tagebaurestloch erwartungs

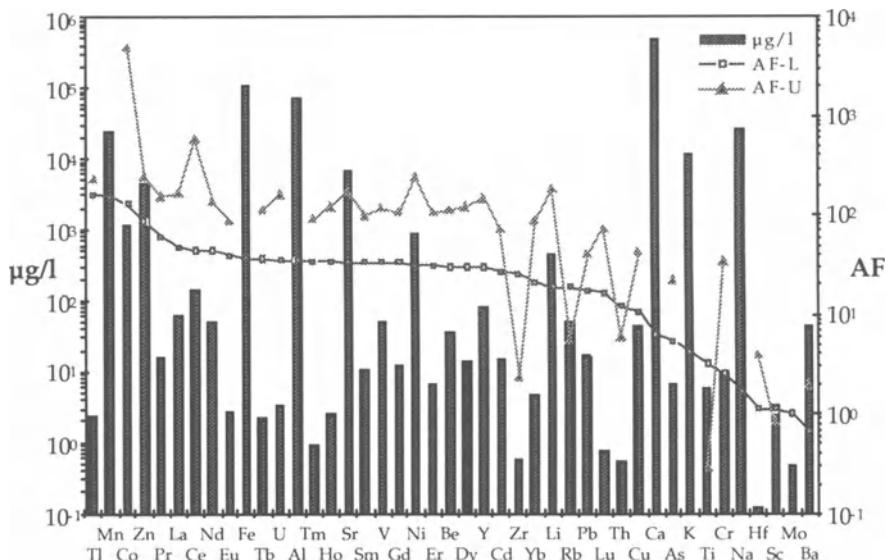


Abb. 3. Sickerwasser der Abraumkippe im Tagebau Zwenkau/Cospuden - Elementkonzentrationen und Anreicherungsfaktoren gegenüber Leipziger Grundwasser (AF-L) und Referenzdaten für unbelastete Grundwässer aus Hessen und Niedersachsen (AF-U, Pleßow et al. 1997)

gemäß geringer aus. Letzteres weist für fast alle untersuchten Elemente geringere Anreicherungen auf, als die sich nur wenig voneinander unterscheidenden Brunnenwässer (Abb. 4).

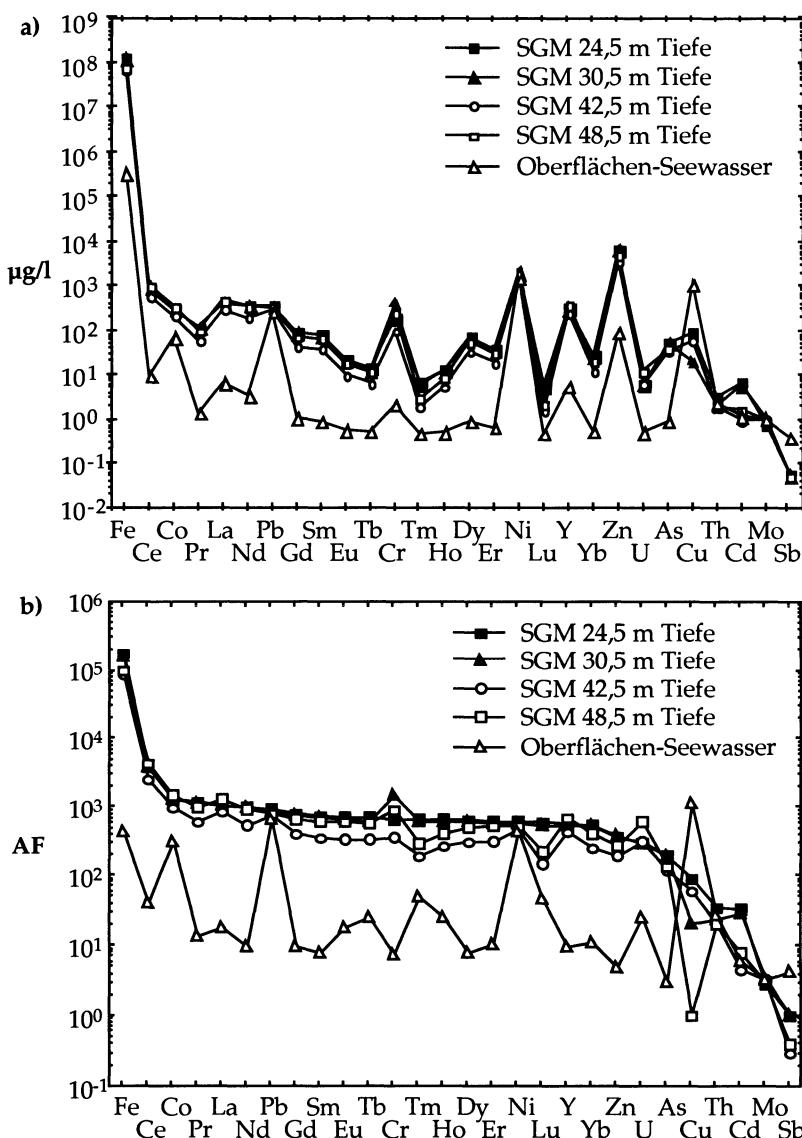


Abb. 4. a) Konzentrationen und b) Anreicherungsfaktoren (AF) von Spurenelementen in Wasserproben aus einem Multilevel-Brunnen (SGM) auf der Abraumkippe und aus dem Restsee im Tagebau Zwenkau/Cospuden gegenüber Referenzdaten für unbelastete Grundwässer (Pleßow et al. 1997)

Spurenelementspezies in Porenwässern

Sedimentmaterial aus Bohrungen im Umfeld des Tagebaurestsees Cospuden wurde nach den beschriebenen Verfahren aufbereitet. Die pH-Werte der Porenlösungen aus den Bohrkernen liegen zwischen 6,1 und 7,1, die elektrischen Leitfähigkeiten betragen zwischen 1,6 mS/cm und 5,1 mS/cm. Aluminium und Eisen kommen nur in Spuren von < 0,1 mg/l vor. Diese Werte unterscheiden sich deutlich von denen der letztgenannten Probe mit einem pH-Wert von 3,5 und 8,1 mg Al/l sowie 2,1 mg Fe/l bei einer Leitfähigkeit von 1,7 mS/cm. Die Gesamtschwefelkonzentrationen, umgerechnet in Sulfat, betragen 0,5-4 g SO₄²⁻/l; die DOC-Werte liegen zwischen 7 und 50 mg/l.

Im Vergleich zu den Analysendaten zuvor untersuchter Wasserproben aus dem Kippenbereich (Abb. 3 und 4) sind die pH-Werte insgesamt unerwartet hoch und die Elementkonzentrationen dementsprechend geringer. Offenbar schreiten die Sulfidoxidation wie auch die damit einhergehende Verwitterung in dem trockenen Haldenmaterial nur sehr langsam voran. Die freigesetzten Verwitterungsprodukte sind bereits mit dem Sickerwasser und Grundwasser abgeführt oder ausgefällt beziehungsweise mitgefällt worden. Gleichwohl sind die gemessenen Konzentrationen in Relation zu mittleren Spurenelementgehalten unbelasteter Grundwässer (Pleßow et al. 1997) noch deutlich erhöht. Lediglich die Gehalte von B, Ga, Ge, Se, Nb, den Platinmetallen und Edelmetallen, In, Sn, Sb, Te, den Lanthanoiden, Hf, Ta, W, Hg, Tl und Bi liegen in allen Fällen im Bereich der Bestimmungsgrenzen oder darunter und lassen deshalb keine weitergehenden Untersuchungen zu. Insgesamt ist unter den gegebenen Bedingungen mit Hydrolysereaktionen und Komplexbildungen unter Beteiligung von Sulfat anionen sowie organischen Verbindungen zu rechnen.

Sulfat

In den Porenlösungen wurden mit 0,5-4 g SO₄²⁻/l deutlich erhöhte Konzentrationen gemessen. Nach den Vorversuchen war mit einer Sulfatretention bei der Ultrafiltration zu rechnen. Diese ist jedoch nur bei wenigen Proben festzustellen, während in der Regel der gelöste Schwefel die Membran ungehindert passiert hat. Ebenso unerwartet ist der Befund, daß in einigen Fällen die Abtrennung durch den Anionenaustauscher nicht quantitativ erfolgt ist, während andererseits eine geringe aber signifikante Konzentrationsabnahme nach dem Kationenaustausch zu beobachten war. Diese Ergebnisse könnten mit der Bildung kationischer Sulfatkomplexe oder aber mit dem Vorkommen schwefelhaltiger organischer Verbindungen erklärt werden. Sowohl Sulfat als auch organische Verbindungen sind als mögliche Liganden von großer Bedeutung.

Alkalimetalle

Die Alkalielemente liegen in wässrigen Lösungen ausschließlich als einfach hydratisierte Kationen vor. Eine Speziesanalytik erübrigt sich insofern. Erwartungsgemäß werden die Konzentrationen der Alkalimetalle (Li < 0,4 mg/l; Na 30-150 mg/l; K 13-93 mg/l; Rb < 50 µg/l; Cs < 0,1 µg/l) weder durch Ultrafiltration noch durch Anionenaustausch beeinflußt. Der Kationenaustausch bleibt aufgrund der

relativ niedrigen Ladungsdichten mit < 50 % Abtrennung wie in den Vorversuchen unvollständig.

Erdalkalimetalle

Auch die Erdalkalimetalle verhalten sich erwartungsgemäß. Wie bei den Alkalimetallen werden die Konzentrationen durch Ultrafiltration und Anionenaustausch nicht verändert. Der Kationenaustauscher trennt Mg niemals vollständig ab. Die Austauschrate wird jedoch mit zunehmender Masse größer. So wird Ba überwiegend vollständig an den Austauscher gebunden. Die Konzentrationen betragen: Be < 0,1 µg/l; Mg 50-200 mg/l; Ca > 200 mg/l; Sr 3-20 mg/l; Ba 50-130 µg/l.

Aluminium

Die Aluminiumkonzentrationen betragen < 100 µg Al/l und liegen vielfach im Bereich der Bestimmungsgrenze. Der Grund hierfür sind die hohen pH-Werte von > 6. In der einzigen Probe mit einem niedrigerem pH-Wert von 3,5 wurden 8,1 mg Al/l gemessen, die als Al³⁺ oder AlSO₄⁺ quantitativ mittels Kationenaustausch abgetrennt werden. Bei der Ultrafiltration wie auch beim Anionenaustausch sind keine Aluminiumverluste festzustellen. Sofern beim Anionenaustausch jedoch gegen Hydroxidgruppen ausgetauscht wird, kommt es infolge der pH-Verschiebung zur vollständigen Aluminiumabscheidung.

Mangan

Die Mangankonzentrationen sind deutlich erhöht. Sie liegen zwischen 0,2 mg Mn/l und 13 mg Mn/l; die Probe mit pH = 3,5 enthält 310 mg Mn/l. Eine Abnahme der Konzentrationen durch die Ultrafiltration ist in keinem Fall festzustellen. Die Abtrennung durch den Kationenaustausch ist selten vollständig. Der Anionenaustausch zeigt gelegentlich einen geringen Einfluß, jedoch führt die pH-Verschiebung beim Austausch gegen Hydroxidionen auch hier zur quantitativen Abscheidung. Mangan liegt demnach fast ausschließlich als Mn²⁺ vor.

Eisen

Mit dem Eisen verhält es sich ähnlich wie mit dem Aluminium. Konzentrationen < 100 µg Fe/l lassen weitere Untersuchungen nicht zu. Offensichtlich ist unter den herrschenden Bedingungen das Eisen bereits weitgehend als Hydroxid gefällt worden. Die Probe mit pH = 3,5 und 2,1 mg Fe/l zeigt bei der Ultrafiltration eine deutliche Konzentrationsabnahme. Die Abscheidung mit dem Kationenaustauscher bleibt mit etwa 84 % unvollständig. Möglicherweise liegen hier neben Fe²⁺-Ionen Komplexe oder Eigenkolloide vor.

Übergangsmetalle Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu und Zn

Die Konzentrationen dieser 3d-Übergangsmetalle betragen: Ti, V, Cr 1-50 µg/l; Co 1-70 µg/l; Ni 20-800 µg/l; Sc, Cu 1-10 µg/l; Zn 20-110 µg/l. Mit Ausnahme von Sc sowie der höheren Werte für Ti und V liegen die Gehalte damit unter denen in oberflächennahen sauren Sickerwässern aus dem Tagebaubereich (vgl. Abb. 3). Der Vergleich mit Medianwerten von etwa 300 unbelasteten Referenzwässern aus Hessen und Niedersachsen (Pleßow et al. 1997: Sc 4,0 µg/l; Ti 20 µg/l; V 0,42

$\mu\text{g/l}$; Cr 0,28 $\mu\text{g/l}$; Co 0,23 $\mu\text{g/l}$; Ni 3,5 $\mu\text{g/l}$; Cu 1,0 $\mu\text{g/l}$; Zn 18 $\mu\text{g/l}$) zeigt allerdings, daß es sich hierbei teilweise dennoch um beträchtliche Anreicherungen handelt. Bemerkenswert sind insbesondere die gegenüber maximal 43 $\mu\text{g/l}$ in den Referenzwässern auffällig hohen Nickelkonzentrationen von bis zu 800 $\mu\text{g/l}$ in den Porenlösungen.

Die Ultrafiltration führt bei den genannten Elementen insgesamt nicht zu signifikanten Konzentrationsabnahmen. Dagegen finden sich die genannten Metalle im Durchlauf des Anionenaustauschers in deutlich verminderten Konzentrationen. Teilweise ist die Abscheidung durch den Anionenaustauscher effektiver als die durch den Kationenaustauscher, bei welchem die Austauschrate in einzelnen Fällen bis auf etwa 50 % zurückgeht. Für V und Cr ist dies leicht mit anionischen Hydrolyseprodukten wie HVO_4^{2-} oder HCrO_4^- zu erklären, die, je nach pH-Wert, neben kationischen Spezies wie VO_2^+ und Cr^{3+} auftreten. Erstaunlich ist aber, daß auch Ti, Co, Ni, Cu und Zn diese Tendenz zeigen. Möglicherweise liegt hier eine Komplexierung durch niedermolekulare ionische Gruppen vor, die entweder sowohl positive als auch negative Ladungen tragen, oder aber anionisch und labil sind, so daß sie beim Kationenaustausch die Zentralatome freisetzen. Auch Sulfat-Komplexe wie etwa $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ sind denkbar.

Übrige Elemente As, Y, Zr, Mo, Cd, Pb, Th und U

In den Porenwässern liegen diese Elemente (As 2-30 $\mu\text{g/l}$; Y, Zr 0,1-1 $\mu\text{g/l}$; Cd, Pb, Th 0,1-10 $\mu\text{g/l}$; Mo 5-70 $\mu\text{g/l}$; U 1-30 $\mu\text{g/l}$) verglichen mit den oberflächennahen sauren Sickerwässern (Abb. 1) überwiegend in geringeren Konzentrationen vor. Auffällig sind die weit über den Gehalten der oberflächennahen Kippen-Sickerwässer (0,3 $\mu\text{g Mo/l}$; Abb. 3) liegenden Molybdänkonzentrationen in den Porenlösungen, die jedoch mit starken Molybdänanreicherungen in den Sedimenten im Einklang stehen. Gegenüber Konzentrationen in Referenzwässern von As 0,28 $\mu\text{g/l}$; Y 0,57 $\mu\text{g/l}$; Zr 0,24 $\mu\text{g/l}$; Mo 0,3 $\mu\text{g/l}$; Cd 0,20 $\mu\text{g/l}$; Pb 0,40 $\mu\text{g/l}$; Th 0,09 $\mu\text{g/l}$; U 0,02 $\mu\text{g/l}$ (Medianwerte, Pleßow et al. 1997) sind auch für die hier genannten Elemente in den Porenlösungen deutliche Anreicherungen festzustellen. Ein signifikanter Konzentrationsrückgang im Filtrat der Ultrafiltration ist bei keinem der Elemente festzustellen. Die in wässriger Lösung vorwiegend in anionischen Spezies auftretenden Elemente As und Mo (H_2AsO_4^- bzw. HMO_4^-) werden durch den Kationenaustauscher in geringem Umfang, durch den Anionenaustauscher dagegen vollständig abgetrennt. Letzteres gilt auch für Y, Zr, Cd, Pb, Th und U, obgleich diese Elemente gewöhnlich als Kationen gelöst sind. Dieser Umstand deutet auf die Existenz von entsprechenden Sulfat-Komplexen wie zum Beispiel $\text{Y}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ oder $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ hin.

Organische Verbindungen (DOC)

Die in natürlichen Wässern gelösten organischen Verbindungen sind zu 40 - 75 % Huminstoffe und zu 10-20 % einfache Zucker, Aminosäuren, Fettsäuren und weitere Carbonsäuren. Speziell in Grundwässern bilden die hydrophilen Säuren mit etwa 50 % die größte DOC-Fraktion. Die in der Biosphäre am meisten synthetisierte organische Stoffgruppe bilden die Kohlenhydrate, die in Wässern allerdings nur 1-5 % des DOC ausmachen. Die Gehalte an Kohlenwasserstoffen, Aminen,

Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Pigmenten, Pestiziden und halogenhaltigen Verbindungen betragen jeweils unter 1 % (Thurman 1985, Drever 1988). DOC-Komponenten sind aufgrund zahlreicher funktioneller Gruppen wasserlöslich. Diese funktionellen Gruppen sind mehr oder minder polar, sie können anionischen aber auch kationischen Charakter haben. Dementsprechend können DOC-Komponenten bei ausreichender Ladungsdichte sowohl an Anionen- als auch an Kationenaustauscher gebunden werden. Aus den untersuchten Porenlösungen ließen sich mittels Ionenaustausch bis zu 70 % der DOC-Fracht abtrennen. Im Mittel lagen die austauschbaren Anteile zwischen 20 % (Kationenaustausch) und 30 % (Anionenaustausch). Ultrafiltrierbare Stoffe sind dabei kaum vertreten. Die gelösten organischen Verbindungen fanden sich überwiegend in der subkolloidalen Fraktion (< 1 kd).

Schlußfolgerungen

Die in den Porenlösungen gemessenen Konzentrationen von Sulfat, Mn, Ni, Zn, Mo, Co, Ti, V, Cr, As, U, Cd, Pb, Th, Sc, Cu, Y und Zr sind gemessen an Referenzwerten vielfach deutlich erhöht. Mit Ausnahme von Ti, V, As, U und insbesondere Mo liegen die Gehalte dieser Elemente jedoch überwiegend unter denen im oberflächennahen Sickerwasser (vgl. Abb. 3), was mit verminderter Sauerstoffzufuhr in größeren Tiefen des Kippenkörpers zu erklären ist. Erstaunlich ist dabei, daß sich die Wasserproben aus unterschiedlichen Tiefen des Multilevelbrunnens voneinander nicht signifikant unterscheiden und sich auch von den Oberflächenwässern nur wenig abheben. Offenbar gelangt über die Bohrung Sauerstoff oder sauerstoffreiches Wasser in die Kippe.

Nach den bislang vorliegenden Ergebnissen liegen die Übergangsmetalle offenbar weitgehend komplexiert vor. Mögliche Liganden sind Sulfatanionen aber auch niedermolekulare, das heißt nicht kolloidale, DOC-Bestandteile. Kolloidale Stoffe (> 1 kd) sind in den untersuchten Proben insgesamt von untergeordneter Bedeutung. So ergaben die Ultrafiltrationen keine signifikanten Anteile kolloidal gelöster beziehungsweise gebundener Elemente in den Lösungen. Genaue Untersuchungen der DOC-Komponente und die Ergebnisse weiterer, methodischer Untersuchungen werden genauere Aussagen über die vorherrschenden Migrationsformen ermöglichen. Dabei wird auch zu prüfen sein, ob die Abtrennung einiger Übergangsmetalle durch den Anionenaustausch auf Reaktionen mit dem Trägermaterial zurückzuführen ist. Das Verhalten derselben Elemente beim Kationenaustausch spricht allerdings gegen diese Möglichkeit.

Danksagungen.

Die Arbeiten zu dieser Veröffentlichung wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflußten Sickerwasser und Grund-

wasser" gefördert (Publikationsnummer 35). Die Autoren bedanken sich ferner bei Herrn H. Dohrmann, UFZ Bad Lauchstädt, für die Unterstützung bei der Probennahme und die Überlassung von Bohrkernmaterial sowie bei Frau Riebe, Kommunale Wasserwerke Leipzig, für die zur Verfügung gestellten Referenzproben. Den beiden unbekannten Gutachtern gilt unser Dank für die konstruktive Kritik.

Literatur

- AI TA, Blowes DW, Martin CJ, Cabri LJ, Jambor JL (1997) Aqueous geochemistry and analysis of pyrit surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 2353-2366
- Alpers CN, Blowes DW (1994) Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium, Washington, DC. Series 550
- Alpers CN, Blowes DW, Nordstrom DK, Jambor JL (1994) Secondary Minerals and Acid Mine-water Chemistry. In: Jambor JL, Blowes DW (eds) Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes. Mineralogical Association of Canada, Waterloo Ontario, 22: 247-270
- Bigham JM, Schwertmann U, Pfab G (1996) Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Appl Geochem* 11: 845-849
- Boss CB, Fredeen KJ (1997) Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT., 101 pp
- Böttcher G, Brumsack H-J, Heinrichs H, Pohlmann M (1997) A new high-pressure squeezing technique for pore fluid extraction from terrestrial soils. *Water Air Soil Poll* 94: 289-296
- Brookins DG (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin etc., 176 S.
- Buffle J (1981) Speciation of trace elements in natural waters. *Trends Anal Chem* 1: 90-95
- Cravotta III CA (1994) Secondary Iron-Sulfate Minerals as Sources of Sulfate and Acidity: Geochemical Evolution of Acidic Ground Water at a Reclaimed Surface Coal Mine in Pennsylvania. chpt 23 pp 345-364. In: Alpers CN, Blowes DW (1994) Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium, Washington, DC. Series 550
- Davis GB, Ritchie AIM (1986) A model of oxidation in pyritic mine wastes. I. Equations and approximate solution. *Appl. Math. Modelling* 10: 314-322
- Drever JI (1988) The Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall, 2nd ed, Englewood Cliffs/New Jersey, 437 S
- Eggleston CM, Ehrhardt J-J, Stumm W (1996) Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study. *American Mineralogist* 81: 1036-1056
- Florence TM, Morrison GM, Stauber JL (1992) Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. *Sci Tot Environ* 125: 1-13
- Florence TM, Batley GE (1980) Chemical speciation in natural waters. *Crit Rev Anal Chem* 9: 219-296

- Garrels RM, Christ CL (1965) *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper & Row Publishers, New York, 450 S.
- Gutt B, Reichel F (1991) Der Rohstoff Grundwasser und seine Nutzung im Lausitzer Braunkohlenrevier. In: G. Fleischer (Hrsg) *Vermeidung und Verwertung von Abfällen 2*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, 235-244
- Hähne R (1992) Kontamination von Grund- und Oberflächenwässern im Ronneburger Uranbergbaubereich. *WLB Wasser, Luft und Boden* 36, 24-26
- Heinrichs H, Böttcher G, Brumsack H-J, Pohlmann M (1996) Squeezed soil-pore solutes - a comparison to lysimeter samples and percolation experiments. *Water Air Soil Poll* 89: 189-204
- Heinrichs H, Herrmann AG (1990) *Praktikum der Analytischen Geochemie*. Springer, Berlin, 669 S.
- Jambor JL, Blowes DW (1994) *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo Ontario. Vol 22
- Kölling M, Schulz HD (1993) Pyritverwitterung und saure Grubenwässer in Halden des Braunkohle-Tagebaus. *Umweltgeologie heute* 1, 41-47
- Matthess G (1961) Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser. *Abh Hess L-Amt Bodenforschung* 35, 85 S.
- Morrison GMP (1987) Approaches to metal speciation analysis in natural waters. In: Bhat-tacharji S, Friedman GM, Neugebauer HJ, Seilacher A (eds), *Lecture Notes in Earth Sciences* 11: 55-73
- Moses CO, Nordstrom DK, Herman JS, Mills AA (1987) Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 1561-1571
- Murad E, Schwertmann U, Bigham JM, Carlson L (1994) Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulphate waters. In: Alpers CN, Blowes DW (eds) *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Am Chem Soc Symp Series 550: 190-200
- Nordstrom DK (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: JA Kittrick (ed) *Acid Sulfate Weathering*. *Soil Sci Soc Am Special Publ* 10: 37-57
- Nicholson RV (1994) Iron-sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies. In: *Short Course Handbook on the Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes* (Eds. JL Jambor & DW Blowes) Mineralogical Association of Canada, Waterloo Ontario. Vol 22: 163-183
- Peiffer S (1997) Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten. *Bayreuther Forum Ökologie* 47, 104 S, ISSN 0944 - 4122
- Pleßow A (1999) Verfahren zur Bestimmung der Migrationsformen von Spuren elementen in Sickerwässern und Porenlösungen sulfidhaltiger Abraumhalden. Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Göttingen. VWF Verlag für Wissenschaft und Forschung, Berlin, 158 S.
- Pleßow A, Bielert U, Heinrichs H, Steiner I (1997) Problematik der Grundwasserversauerung und das Lösungsverhalten von Spurenstoffen. In: *Geochemie und Umwelt - Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre*. Matschullat J, Tobschall HJ, Voigt HJ (Hrsg), Springer-Verlag, Berlin etc, 395-408

- Potts PJ (1987) A Handbook of Silicate Rock Analysis. Blackie & Son Ltd, Glasgow, 622 pp
- Sauer C (1990) Chemische Form (Speziation) von Metallen in natürlichen Wässern, Dissertation im Fachbereich Chemie TH Darmstadt, 186 S.
- Sauer C, Lieser KH (1994) Methoden der Speziation und Entwicklung eines erweiterten Speziationsschemas für die Bestimmung von etwa 20 Spurenelementen in Wasser. Vom Wasser 83: 23-41
- Schwedt G (1997) Elementspeziesanalytik. Ch i u Z 31: 183-189
- Singer PC, Stumm W (1970) Acidic mine drainage: The rate-determining step. Science 167: 1121-1123
- Thurman EM (1985) Organic Geochemistry of Natural Waters. Martinus Nijhoff/DR W Junk Publishers, Dordrecht etc., 497 S.
- Turner DR, Whitfield M, Dickson AG (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and sea water at 25 °C and 1 atmosphere pressure. Geochim Cosmochim Acta 45: 855-881
- Williamson M, Rimstidt JD (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim Cosmochim Acta 58: 5443-5454
- Wisotzky F (1994) Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch 58, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 153 S.

Sulfidverwitterung in aufgefahrenen Erzgängen. Ein Feld komplexer geochemisch-mineralogischer Forschung

Frank Haubrich, Delf Baacke, Andreas Kluge, Andreas Kindermann und Claudia Winkler

Vorbemerkungen

Ein Umweltproblem des sächsischen Erzgebirges sind die Auswirkungen sowohl in jüngster Zeit stillgelegter Bergbaubetriebe als auch in der Vergangenheit geschlossener Erzgruben. Ursache sind die in den abgeworfenen Grubenbauen verbleibenden, nicht bauwürdigen Schwermetallsulfide. Infolge der Zufuhr und Durchströmung der Lagerstätte entlang der Grubenbaue und der damit in Gang gehaltenen Sulfidoxidation kommt es zu einem langanhaltenden Austrag von sauren und schwermetallhaltigen Grubenwässern.

Die Aufklärung der dabei ablaufenden Lösungs- und kristallchemischen Prozesse, sowie die Aufklärung der Rolle und der Bedeutung beteiligter Mikroorganismen bilden eine Voraussetzung für die gezielte Einflußnahme zur Verringerung der Schwermetallbelastung des Gewässersystems durch auslaufende Stollnwässer.

Mit dem Erzgang "Schwarzer Hirsch Stehender" im nördlichen Teil Lehrgrube der TU Bergakademie Freiberg steht ein einzigartiges Modellobjekt zum Studium dieser Prozesse zur Verfügung. Der Erzgang gehört zur kiesig-blendigen Bleierzformation (Baumann, 1958). Seine Haupterzminerale sind Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit, Arsenopyrit, untergeordnet Chalkopyrit. Der Erzgang fällt mit durchschnittlich 28° ein und streicht annähernd Nord-Süd. Er war vor allem im Zeitraum 1850 bis 1896 Gegenstand des Abbaus. Ein möglicher tagesnaher Abbau in früheren Zeiten ist nicht urkundlich belegt. Der Gangausbiß des untersuchten nördlichen Teiles des Erzganges liegt unter einer im Untersuchungszeitraum als Brachland genutzten landwirtschaftlichen Nutzfläche.

Untertage existiert ein auf 3 Teufenniveaus ständig beprobarer, vollständig im Schwarzen Hirsch verlaufender Grubenwasserstrom.

Die geringe Relevanz des Stoffeintrages aus dem Boden und dem Niederschlag sowie die hydro- und pedogeochimischen Verhältnissen im Boden, im Sicker- und Grundwasser der Gangausbißzone werden in Winkler et. al (1999, in diesem Band) zusammenfassend dargestellt.

Vertikale Veränderung des Stofftransports in Abhängigkeit von einsetzenden geochemischen Prozessen

Zur Charakterisierung der vertikalen Fließwege wurden zunächst Tracerversuche durchgeführt (Aufgabe übersättigter NaCl-Lösungen mit manueller bzw. automatischer Detektion der Leitfähigkeitspeaks). Neben dem Nachweis der vermuteten Fließwege wurden dabei die Fließzeiten für die Hauptströmung ermittelt (Tabelle 1). Die Durchflußzeiten sind unerwartet kurz. Die beobachteten Wasserströme passieren die Abbaubereiche wahrscheinlich weitestgehend freifließend, nur an wenigen Stellen durch Eng- oder Sickerstellen behindert.

Zur sicheren Quantifizierung des auf geochemische Reaktionen in den durchflossenen Abbaublöcken zurückzuführenden Stoffaustretages wurden zu 8 Monitoringterminen (etwa gleichmäßig über den gesamten Beprobungszeitraum verteilt) Input und Output der wichtigen vertikalen Fließstreckenabschnitte beprobt. Aus den Ergebnissen wurden Ober- und Untergrenzen von Jahresfrachten bzw. jährlich ausgetragenen Stoffmengen berechnet. Tabelle 2 zeigt ausgewählte Ergebnisse dieser Berechnungen am Beispiel des Fließabschnittes mit der gravierendsten Konzentrationserhöhung für die entsprechenden Elemente.

Die Ergebnisse zeigen, daß die direkt (Fe, S als SO_4^{2-} , Zn, Pb, Cd, Cu) und indirekt (Al^{3+} , Mg^{2+} als Verwitterungsprodukte von Biotit und Muskovit des Nebengesteins bzw. der Letten) durch die Sulfidverwitterung betroffenen Elemente in erheblichem Maße aus dem Abbaublock ausgetragen werden. Die ebenfalls involvierten Elemente K und As bilden eine Ausnahme. Während As wahrscheinlich ebenso mobilisiert, aber längs des Fließweges an Eisenhydroxidpräzipitaten wieder weitestgehend fixiert wird, wird Kalium bei der Bildung von Jarosit ($\text{KFe}_3[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$) festgelegt. Das Verhältnis der ausgetragenen Cd- und Zn-Mengen spiegelt das normale Cd/Zn-Verhältnis in der Schwarzen Zinkblende der Freiberger Lagerstätte von etwa 1 : 100 wider. Zink und Cadmium als sehr mobile und gut lösliche Schwermetalle werden am stärksten ausgetragen. Die Betrachtung der Stoffmengendifferenzen ermöglicht folgende Schlußfolgerungen:

- Die mobilisierte Sulfatmenge zeigt das Gesamtpotential der Sulfidverwitterung, wobei eine gewisse, schwer quantifizierbarer Anteil im Reaktionsraum bzw. an Tropfstellen als Gips festgelegt wird bzw. in den Letten als Jarosit und untergeordnet Anglesit (PbSO_4) verbleibt.
- Es ergibt sich ein deutliches Defizit zwischen ausgetragener Sulfatmenge und der Summe dazugehöriger Schwermetallstoffmengen. Dieses Defizit ist vor allem auf den geringen Eisenaustrag zurückzuführen. Da sich aus historischen Vorratsberechnungen (Akten des Bergarchiv Freiberg) für den Erzgang Schwarzer Hirsch Sth. ein Verhältnis der vorhandenen Stoffmengen von Sphalerit (ZnS) zu Pyrit (FeS_2) von ca. 1 : 1,25 abschätzen lässt, fehlen in der jährlichen Bilanz (ohne Berücksichtigung des im Sphalerit gebundenen Eisens) ca. 2 bis 3 kmol/a Eisen. Ergänzt man diesen, wahrscheinlich in Präzipitaten gebundenen Fehlbetrag, ist die Bilanz zwischen Sulfataustrag und Schwermetallgesamtaustrag nahezu völlig ausgeglichen (bis auf 15 bis 40

- mol/a). Diese Bilanz spricht dafür, daß das aus der Verwitterung des Sphalerits stammende Zink nahezu vollständig ausgetragen wird.
- Auf der Basis der oben zitierten Vorratsberechnungen kann man also abschätzen, daß Zink und Cadmium zu fast 100 %, Eisen nur zu 7% und Blei nur zu 2 %, der bei der Sulfidoxidation freigesetzten Stoffmenge im untersuchten Grubewasser aus dem Abbaublock heraus transportiert werden. Arsen wird nicht ausgetragen.

Tabelle 1. Ergebnisse der Tracerversuche – Messungen auf dem Hauptfließweg im Vergleich zum völlig ungehinderten Fließen in einem Schrägschacht (Stufenüberhaun)

	Teufen-differenz	Länge des Fließweges	mittlere Fließzeit	Fließgeschwin-digkeit
Stollnsohle -> 1. Sohle	44,75 m	>110 m	49 min	ca. 2,2 m/min
1. Sohle -> 1/23. Sohle	42,15 m	ca. 95 m	38 min	ca. 2,5 m/min
1. Sohle -> 1/23. Sohle (im Stufenüberhaun)	41,59 m	107 m	15 min	ca. 7 m/min

Tabelle 2. Minima und Maxima jährlicher Frachtdifferenzen ausgewählter Wasserinhaltsstoffe (Anteile <450 nm) zwischen Probenahmepunkt SHSt23 auf der 1/23. Sohle und SHSt14 auf der 1. Sohle in kg/a bzw. mol/a. Bei Al, As und den Schwermetallen ist von einem kolloidal gebundenen Anteil auszugehen

	Mg ²⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a	kg/a
Minimal	31,2	-5,9	555	21,2	0,0	1,2	2,7	7,8	8,4	2,9	106
Maximal	48,5	-9,1	864	33,0	0,0	1,8	4,1	12,2	13,1	4,5	165
	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a	mol/a
Minimal	1280	-150	5780	780	0	10	40	140	150	10	1620
Maximal	2000	-230	9000	1220	0	20	70	220	240	20	2530

pH-Wertabsenkung (Mittelwerte) von 4,0 auf 3,4

Durchflußspannweite bei n=8 Messungen: 14,6 bis 71 l/min, Mw= 28,9 l/min

Mittlerer Abfluß: 44,9 l/min (4,7 bis 160 l/min, n=27 Messungen)

Charakterisierung des Angriffs fließenden Grubenwassers auf Erzminerale durch Korrosionsversuche

Zur Charakterisierung des Angriffs fließenden Grubenwassers auf die sulfidischen Erzminerale wurden Korrosionsversuche durchgeführt. Dazu wurden aus dem Erzgang Schwarzer Hirsch frische Erzproben entnommen. Diese Proben wurden in Kollektionen gruppiert (je ein Einkristall von Pyrit, Sphalerit, Galenit, Arsenopyrit sowie ein Mischerz, etwa 5 mm Durchmesser, mit Bruch- und Kristallflächen). Die Proben wurden gruppiert, photographisch und rasterelektronenmikroskopisch (ausgewählte Kristall- und Bruchflächen) dokumentiert. In Nylongaze verpackt wurden diese Probenkollektionen dem fließenden Grubenwasser an 4 Probenahmestellen im Schwarzen Hirsch ausgesetzt. Die Expositionsorte wurden so ausgesucht, daß eine ständige Wasserbedeckung gewährleistet war. Nach 3 bzw. 6 monatiger Exposition erbrachten diese Korrosionsversuche folgende Ergebnisse:

- Alle Erzmineralproben mit Ausnahme der Proben auf der Stollnsohle (pH hier immer über 5,5) wiesen eine Umkrustung mit sehr dünnen Eisenoxidhydroxidhäutchen auf (Abb. 1).
- Nach vorsichtigem mechanischem Entfernen dieser Kruste wurden bei den bisher untersuchten Arsenopyrit-, Sphalerit- und Galenitproben deutliche Korrosionsspuren sichtbar, wobei Arsenopyrit im gleichen Zeitraum am stärksten angegriffen wurde.
- Selbst bei einem pH-Wert von 3,3 wurde der Pyrit nicht angegriffen, wies aber die gleiche Umkrustung wie die anderen Mineralaggregate auf.
- Unter den Eisenoxidhydroxidhäutchen wurden auf dem Sphalerit einzelne, neugebildete, bis 25 µm große Schwefelkristalle und auf Galenit Anglesitkristalle entdeckt.

Insbesondere die deutlichen Unterschiede im Korrosionsverhalten von Pyrit zu den anderen untersuchten Erzmineralen bei den im Expositionszeitraum herrschenden Milieubedingungen weisen auf spezifische Unterschiede in den Sulfidoxidationsmechanismen der einzelnen Minerale hin. Moses und Herman (1991) beschreiben den Pyritoxidationsmechanismus wie folgt:

An der Mineraloberfläche absorbiertes Fe(III) nimmt sehr schnell Elektronen vom im Pyritgitter gebundenen Fe(II) auf und übergibt sie an den im Wasser gelösten Sauerstoff. Die absorbierten Fe-Ionen werden dabei zyklisch oxidiert und reduziert und dienen als Leiter für den Elektronenübergang vom Pyrit zum gelöst. O₂. Anschließend wird der reduzierte Sauerstoff schrittweise an den Pyritschwefel gebunden. Daraus folgt, daß die Oxidation des Pyrits wesentlich von der Verfügbarkeit gelöster Fe³⁺-Ionen auf der Mineraloberfläche bestimmt wird.

Nach Wisotzky (1996) wird bei pH-Werten oberhalb von pH 4 die Eisenkonzentration der wässrigen Phase bereits durch Ausfällung von Eisenhydroxid sehr stark limitiert, da Fe(III) nicht mehr für den Oxidationsprozeß bereit steht.

Die für die Korrosionsversuche benutzten Wässer liegen bereits deutlich außerhalb des Prädominanzfeldes für Fe³⁺-Ionen im System Fe-S-O-H, die Konzentration gelöster Fe³⁺-Ionen reicht nicht mehr für eine effektive Pyritoxidation aus. Die



SHSt15V	Q	Lf	pH	E _{H(Feld)}	Eh	O ₂	O ₂	T _w
	[l/min]	[µS/cm]	Feld	[mV]	[mV]	[mg/l]	[%]	[°C]
n	9	9	8	9	8	8	8	9
Min	13,33	523	3,24	516	733	8,97	84	10,80
Max	30	843	3,39	537	754	10,23	100	11,20
Mittelwert	22	774	3,33	523	739	9,78	92	10,96
Std. Abw.	5,61	91	0,06	6,83	7,28	0,45	5,09	0,14

Abb. 1: Korrosionserscheinungen an einem Sphaleritkorn nach 3-monatiger Exposition im Grubenwasser (s. Tabelle)

mengenmäßig wichtigste Sulfidoxidationsreaktion, die des Pyrits, kann also keinesfalls durch die Einwirkung fließenden Grubenwassers entlang der Hauptfließwege ablaufen. Nach thermodynamischen Modellierungen von Wisotzky (1996) sowie Untersuchungen von Bergmann (1993) und Kölling (1990) an Sickersäulen stellen sich bei der Pyritoxidation in ungepufferten Systemen pH-Werte < 1 ein. Durch die Pufferung infolge der Verwitterung von Silikaten in natürlichen Systemen steigt der pH-Wert auf 2-3 an. Ein Reaktionsraum mit ähnlichem Milieu, der mit dem fließenden Grubenwasserstrom über Sickerwässer kommuniziert, muß im Abbaublock ebenfalls vorhanden sein. Bei der Oxidation des Sphalerits wirkt nach Moses et al. (1987) ein anderer Reaktionsmechanismus. Während der diamagnetische Pyrit nicht direkt mit dem paramagnetischen gelösten Sauerstoff an der Oberfläche reagieren kann und das durch Wassermoleküle komplexierte Fe^{3+} -Ion ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) als Vermittler benötigt, besitzt die schwarze Zinkblende durch Verunreinigungen (isomorpher Einbau von FeS) paramagnetische Eigenschaften und kann damit direkt vom gelösten Sauerstoff angegriffen werden (Abb. 1). Für die anderen untersuchten Sulfidminerale muß ein ähnlicher Mechanismus angenommen werden. Die Oxidation des Schwefels der Zinkblende ist nicht immer vollständig (Bildung von S^0)

Gelöste Pb^{2+} -Ionen werden teilweise in unmittelbarer Nähe des verwitternden Galenitagggregates als PbSO_4 bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes wieder ausgefällt.

Identifizierung und Charakterisierung des Reaktionsraumes: geochemisches Milieu, mineralspezifische Oxidationsspuren, Reaktionsprodukte

Die im Hangenden und im Liegenden von Erzgängen befindlichen Gneisbereiche sind im allgemeinen hydrothermal (primär) alteriert. Dabei wurden die Feldspäte und Glimmer durch die eindringenden hydrothermalen Lösungen zu Tonmineralen (Illit, Wechsellagerungsminerale) und zu Sericit (feinschuppigem Muskovit) umgebildet. Diese Bereiche sind, soweit es sich um gut vererzte Klüfte handelt, mit häufig gut kristallisierten Sulfiderzmineralen imprägniert. Derartige Lettenbildungen treten im Grubengebäude auch in nicht vererzten Klüften auf, neben der typischen fahl-flaschengrünen Färbung treten dann auch hämatitreiche, braungefärbte Partien auf. In den Erzgängen, vor allem auch im Schwarzen Hirsch Stehenden, verblieben diese Lettenbildungen nach der Beendigung des Abbaus im Versatz und sind in diesen wasserwegsamen und belüfteten Bereichen der Verwitterung gut zugänglich.

Da diese Verwitterung mit einer Volumenzunahme verbunden ist (Jarositbildung, Quellen der Wechsellagerungstonminerale), werden Anteile der verwitterten Letten aus den Abbauen und den Salbändern des Erzganges langsam in die Gangstrecken hereingedrückt.

Eine Besonderheit dieser Letten besteht darin, daß sie zusätzlich sekundär alteriert sind. Dafür sprechen die sehr hohen Jarositgehalte sowie die Anwesenheit sekundärer Bleisulfate (Anglesit) sowie die deutliche Gelbfärbung einiger Proben.

An ausgewählten Lettenproben wurden einzelne Mineralaggregate herauspräpariert. Neben röntgenphasenanalytischen Methoden kam die Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse zum Einsatz. In der bei den untersuchten Proben aus Tonmineralen (Illit, Illit-Montmorillonit-Wechsellegerungsminerale), relikтивem Quarz und (Haupt-) Sekundärbildung (Jarosit, bei einer Probe Skorodit) bestehenden Matrix wurden neben reliktischen Sulfidmineralen (Pyrit, Galenit, Arsenopyrit, Sphalerit, Chalkopyrit) weitere Sekundärminerale gefunden (Anglesit, gediegen Schwefel, Skorodit, Zykait, Gips sowie weitere, nicht näher bestimmte Eisenarsenate und -sulfate).

An den herauspräparierten reliktischen Sulfidmineralen konnten für die Sulfidverwitterung typische Korrosionserscheinungen und Reaktionsprodukte in räumlichen Zusammenhang beobachtet werden:

- **Pyrit:** Neben völlig durchlöcherten, schwammähnlich aussehenden Aggregaten wurden Kristalle mit eindeutig strukturbestimmten Korrosionsspuren gefunden. Dabei treten auf den [100]-Kristallflächen rhombenförmige Ätzgruben, auf [111]-Flächen sechseckige Löcher auf (Abb. 2).
- **Sphalerit:** Auf unspezifischen, schaligen Ätzfiguren auf schwarzer Zinkblende wurden Bildungen von gediegen Schwefel gefunden, die einen mikrobiellen Bildungsmechanismus nahelegen. (Abb. 3). Außerdem wurden sehr kleine, polykristalline Aggregate oranger Zinkblende identifiziert. Durch ihre Eisenarmut und die damit verbundenen guten diamagnetischen Eigenschaften sind diese Aggregate gegenüber dem oben geschilderten Oxidationsmechanismus stabiler. Es ist nicht geklärt, ob es sich um reliktische oder neugebildete Aggregate handelt.
- **Anglesit:** Die gefundenen Galenitkristalle sind häufig mit neugebildeten, idiomorphen Anglesitkristallen überwachsen (Abb. 4). Es wurden aber auch unspezifisch korrodierte Aggregate ohne Anglesitkristalle gefunden.
- **Arsenopyrit** wurde sehr selten gefunden und zeigte dann immer sehr starke Korrosionserscheinungen. In Vertiefungen wurden idiomorphe neugebildete Schwefelkristalle gefunden.

Letten treten in unterschiedlicher Stellung zu den Wasserwegsamkeiten auf. Zum Teil dichten sie offensichtlich die Salbandbereiche des Erzganges gut ab (Volumenzunahme bei Verwitterung) und unterliegen nur dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit und des Luftsauerstoffs in den Gangstrecken. An anderen Stellen werden die Letten durch Kluft- und Sickerwässer gut durchfeuchtet. Unterhalb solcher Partien wurden rotgefärbte Standwässer beobachtet (Tabelle 3). Aus entsprechenden Lettenbildungen im Erzgang Schwarzer Hirsch Stehender konnten durch Zentrifugieren ähnliche, orange, rot bis rotbraun gefärbte Porenlösungen extrahiert werden.

Die typische rote Färbung bleibt auch nach der Filtration der Probe erhalten und ist daher auf gelöste Bestandteile oder zumindest sehr feine kolloidale Partikel zurückzuführen. Es wird vermutet, daß die rote Färbung auf polymerisierte Formen von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Komplexen (Jander, Blasius 1987) zurückzuführen ist.

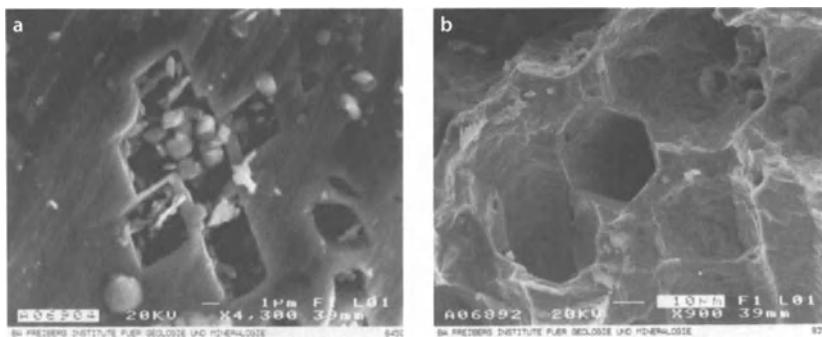


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von strukturbestimmten Korrosionsspuren auf Pyritkristallen aus einer Lettenprobe des Schwarzen Hirsch Stehenden, die linke Aufnahme zeigt eine [100]-Kristallfläche, die rechte (wahrscheinlich) eine [111]-Fläche. Die Kristallaggregat in den rhombenförmigen Löchern der linken Abbildung könnten neu gebildete Jarositkristalle sein.

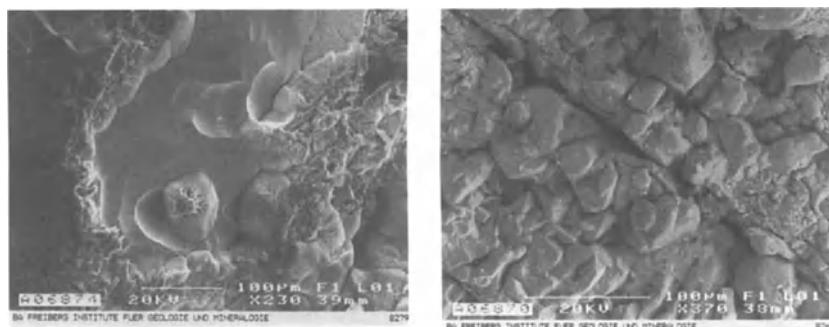


Abb. 3: Sphaleritkorn aus einer Lettenprobe (Schwarzer Hirsch Stehender). Auf schaligen Korrosionsspuren sind Schwefelaggregat aufgewachsen.

Abb. 4: Völlig mit Anglesitkristallen überwachsenes Galenitkorn aus einer Lettenprobe des Schwarzen Hirsch Stehenden.

pH	E_H	Ca^{2+}	Mg^{2+}
[pH]	[mV]	[mg/l]	[mg/l]
2,59	680	26,5	1878
Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0,71	0,1	50	32800
Fe	Mn	Pb	Zn
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
5030	1250	4,61	5830
Al	As	Cd	Cu
[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1460	559	32,1	96,1

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung eines typischen roten Lettenporenwassers, das durch Austropfen wassergesättigter sekundär alterierter Letten entstanden ist.

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen an den Letten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die teilweise am Salband anstehenden bzw. im Versatz reichlich vorhandenen Letten nehmen eine Schlüsselstellung bei der Sulfidoxidation ein. In den Poren dieser, mit sulfidischen Erzmineralen imprägnierten Letten bilden sich extrem stark mineralisierte, rotgefärbte Lösungen mit pH-Werten zwischen 0,7 und 2,5 aus, die im Gleichgewicht mit Zwischenprodukten der Sulfidoxidation wie Jarosit und Skorodit stehen. Diese sehr sauren Porenlösungen mit ihrem hohen Redoxpotential (E_H teilweise > 750 mV) liegen im Stabilitätsfeld gelöster Fe^{3+} -Ionen (vgl. Abb. 6) und bilden daher ein geochemisches Milieu, in dem auch die Oxidation des Pyrits effektiv ablaufen kann.
- Durch Korrosionsversuche an Pyrit mit einem analogen Standwasser konnte diese Vermutung bewiesen werden. Nach einer Expositionszeit von 3 Monaten zeigten die Pyritkristalle in den Lettenporenlösungen auf den [100]-Flächen deutliche, rhombenförmige Korrosionsspuren.
- Die Verwitterung der in den Letten enthaltenen teilweise fein verteilten Sulfidminerale wird durch Sauerstoffzutritt und Luftfeuchtigkeit in aufgefahrenen Gangbereichen ausgelöst. Die sich in den Poren bildenden Lösungen nehmen einen Teil der Reaktionsprodukte der Sulfidoxidation auf. Sie bilden infolge der Konzentrationserhöhung hygroskopische Eigenschaften aus, was neben nachdrückenden Kluftwässern zu einem Austropfen der Lösungen führt. Diese ausgetropften Lösungen werden zum größten Teil von fließenden Grubenwässern erfaßt und verdünnt. Infolge der dabei eintretenden pH-Wert-Erhöhung kommt es zur Abscheidung von Eisenpräzipitaten, die das gelöste Arsen nahezu vollständig fixieren. Das Sulfat und die anderen gelösten Schwermetalle werden mit dem fließenden Grubenwasser ausgetragen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung geochemischer Prozesse bei der Sulfidverwitterung in einem abgebauten Erzgang der Polymetallsulfid-Lagerstätte Freiberg erbrachte folgende wesentliche Erkenntnisse:

- Die in den Letten enthaltenen, feinverteilten Sulfidkristalle besitzen für die Quantität der Schwermetallmobilisierung besondere Bedeutung.
- Die Sulfidoxidation führt an den verschiedenen Sulfidmineralen zu unterschiedlichen, in den Letten teilweise gut konservierten Zwischenprodukten.
- Natürliche und im Laborversuch erzeugte Korrosionsspuren sind z.T. direkt mit dem Kristallgitteraufbau in Verbindung zu bringen.
- Es zeigen sich mineral- und milieubhängige Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfidoxidation, die sich mit spezifischen oberflächenchemischen Effekten erklären lassen.
- Die Verfolgung des Wassertransports vom Niederschlag bis zum Grubenwasser auf dem tiefsten zugänglichen Niveau zeigte, daß der Einfluß des anthro-

pogenen Schwermetalleintrages an diesem Standort gegenüber dem Eintrag aus der Sulfidverwitterung weit zurücktritt.

Danksagung

Die Arbeiten zu dieser Veröffentlichung wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflußten Sickerwasser und Grundwasser“ gefördert (Publikations-Nr. 47).

Literatur

- Baumann L (1958) Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg (Zentralteil). Freiberger Forschungsheft C46, Akademie-Verlag, Berlin
- Bergmann A (1993) Chemische und mikrobiologische Ansätze zur Verminderung der Pyritoxidation in Laborversuchen. Unveröffentl. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 151 S. Zit. in: Wisotzky, F (1996)
- Evangelou (1975) Pyriteoxidation and Its Control. CRC Press.-Boca Raton New York London Tokio
- Jander G, Blasius E (1987) Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. S. Hirzel Verlag, Leipzig
- Kölling M (1990) Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 8, 135 S. Zit. in: Wisotzky, F. (1996)
- Moses SO, Nordstrom DK, Herman JS, Mills A (1987) Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 54, p. 395.
- Moses CO, Herman JS (1991) Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim Cosmochim Acta* 55, 471-482
- Winkler C, Baacke D, Kluge A, Beuge P (1999) Geochemische und Hydrogeologische Untersuchungen im Ausbißbereich eines Erzganges im Hinblick auf die Elementmigration – eine interdisziplinäre Aufgabenstellung. In: Wippermann T (Hrsg.) Bergbau und Umwelt. Langfristige geochemische Effekte. Geowissenschaften und Umwelt. Springer Berlin, S. 151-161
- Wisotzky F (1996) Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohlentagebaukippen. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 3-4/96.- S. 129-136

Schwermetalltiefengradienten in Auensedimenten der Selke als Ausdruck der historischen Montanwirtschaft im Osthartz

Lorenz Dobler

Einleitung

In Flussystemen sind die geomorphologisch-sedimentologischen Verhältnisse der Täler das Ergebnis eines dynamischen Gleichgewichts zwischen externen (Klima, Nutzung) Verhältnissen im Einzugsgebiet und internen (hydraulischen) Prozessen im jeweiligen Flussbett bzw. Flussabschnitt. In vielen Mittelgebirgen ist im Zusammenhang mit der montanwirtschaftlichen Erschließung seit dem Hochmittelalter bis zum Ende des 20. Jahrhunderts mit besonders gravierenden Eingriffen bzw. Störungen des natürlichen Stoffhaushaltes der Landschaft zu rechnen. Die verstärkte Ablagerung von Auensedimenten in den Flussläufen ist dabei Ausdruck verstärkter fluviatiler Massenbewegungen. In historischen Buntmetall-Bergbaugebieten wurden gleichzeitig große Mengen potentiell toxischer Metalle aus ihrer ursprünglichen Lagerung und chemischen Bindung freigesetzt. Nach Schätzungen sind heute zwischen 29 und 44 Prozent der Metalle, die in der Vergangenheit direkt oder indirekt in das fluviatile System gelangten, in den unmittelbar angrenzenden flussabwärtigen Auensedimenten gespeichert (Macklin et al. 1997).

Neben der potentiellen Gefahr, die Schwermetalle in Auen für aquatische und terrestrische Ökosysteme darstellen, können die Schwermetall-Tiefengradienten in Auenprofilen aber auch als „stratigraphische (Zeit-)Marker“ genutzt werden, wenn man davon ausgeht, daß in Blütephasen des Bergbaus mehr Schwermetalle in die Umwelt freigesetzt wurden als in Phasen mit verminderter bzw. ruhender Montanaktivitäten. Damit können indirekt Aussagen zum Alter bestimmter Sedimentschichten und zur Bergbau- und Landschaftsgeschichte gemacht werden (Davies und Lewin 1974, Wolfenden und Lewin 1977, Macklin et al. 1985, Niehoff et al. 1992, Taylor und Lewin 1996, Matschullat et al. 1997). Dies setzt voraus, daß in den Tälern seit Beginn des Bergbaus Akkumulationsbedingungen vorherrschten und Erosion bzw. nachträgliche Sedimentumlagerungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Problemstellung und Zielsetzung

Zahlreiche Untersuchungen aus dem Westharz belegen, daß stromabwärts der historischen Erzbergaugebiete rezente Fließgewässer und Auen(ober-)böden extrem mit Schwermetallen kontaminiert sein können und nur noch mit Einschränkungen für die Trinkwassergewinnung bzw. landwirtschaftliche Nutzung zur Verfügung stehen (Baumann et al. 1977, Baumann 1984, Fytianos 1982; Knolle 1989, Matschullat et al. 1991, Dittmer 1994, Eggers und Wolf 1996). Besonders betroffen sind die Flüsse Oker und Innerste (Merkel und Köster 1980). In einigen Auenprofilen konnten anhand von Schwermetallanreicherungen und Datierungen Hinweise auf bislang unbekannte Bergbauperioden gefunden werden (Matschullat et al. 1997, Niehoff et al. 1992).

Obwohl der Ostharter Bergbau in seiner Bedeutung immer im Schatten des Westharzes stand, ist auch hier aufgrund der langen Bergbautradition im lokalen Zentrum des Buntmetallbergbaus (Straßberg/Harzgerode) mit einer relativ starken Anreicherung von Schwermetallen in Auensedimenten der Selke zu rechnen. Trotzdem fehlen hier bislang geoökologische bzw. sedimentologisch-umweltgeschichtliche Untersuchungen – vergleichbar denen im Westharz – weitgehend.

Ziel der Arbeit war es, anhand von sedimentologisch-geochemischen Untersuchungen sowie ^{14}C -Datierungen die Auensedimente der Selke/Harz unter Berücksichtigung der Montangeschichte chronostratigraphisch einzuordnen und Rückschlüsse auf die montan- und umweltgeschichtliche Entwicklung im Einzugsgebiet zu ziehen.

Das Untersuchungsgebiet

Geologie und Geomorphologie

Das Einzugsgebiet der Selke umfaßt innerhalb des Ostharseres ca. 190 km² und gehört dem übergeordneten Einzugsgebiet der Bode an, in die sie im nördlichen Harzvorland einmündet. Geologisch ist das Einzugsgebiet v.a. durch karbonische und devonische Sedimentgesteine (Olistostrome, Grauwacken) geprägt.

Die wellige Hochfläche des Ostharseres ist der Rest einer tertiären Landoberfläche, die aufgrund jüngerer tektonischer Bewegungen von Nordwesten nach Südosten einfällt und durch Härtlinge (Diabas) und tief eingeschnittene Täler gegliedert wird. Im Einzugsgebiet der Selke erreicht die Hochfläche 450 bis 200 m ü. NN, wobei der Ramberg (Granit, 582 m ü. NN) und der Auerberg (Porphy, 580 m ü. NN) die höchsten Erhebungen darstellen. Während der Elstereiszeit reichte das Vorlandeis östlich bis zur Linie zwischen Ramberg und Auerberg. In der letzten Eiszeit herrschten im gesamten Untersuchungsgebiet dagegen periglaziäre Bedingungen mit Lößaufwehung vor (Frühauf 1991). Das Substrat der Bodenbildung bilden fast ausschließlich Lößschutt und Berglöß. Am nördlichen Harzrand nehmen Löß und Sandlöß größere Flächen ein, während der Anteil an Lößschutt zurückgeht.

Die Flußtäler des nördlichen Ostharser (Bode, Selke, Wipper, Eine) entstanden weitgehend im Plio-Pleistozän durch rückschreitende Erosion und weisen eine typische Talasymmetrie mit steilen West- und flacheren Osthängen auf. Sie orientieren sich in ihrem Verlauf vorwiegend an der Abdachung der Harzhochfläche (NW - SO). Die Ablenkung nach Nordosten ist auf ältere (saxonische) tektonische Linien und nicht auf petrographische Unterschiede zurückzuführen (Mücke 1966). Die pleistozänen Schotter der Niederterrassen sind im Harz relativ geringmächtig und ältere Schotterterrassen nur in wenigen Resten erhalten. Im Längsverlauf weisen die Flüsse charakteristische Gefällsknicke auf. In bezug auf die Stratigraphie holozäner Talsedimente des Ostharser liegen bislang nur für die Wipper detailliertere Ergebnisse vor (Will 1957).

Lagerstätten und regionaler geochemischer Hintergrund

In Zusammenhang mit der Intrusion des Ramberg-Plutons im Oberkarbon bildeten sich im Osthars zahlreiche pneumatholytisch-hydrothermale Ganglagerstätten, wovon ein Großteil im Einzugsgebiet der Selke liegt. Die größten und wichtigsten Erzüge sind dabei die parallel zum Oberlauf der Selke verlaufenden Biwender und Straßberg-Neudorfer Gangzüge zwischen Güntersberge und Neudorf/Königerode. Die wirtschaftlich wichtigsten Erze darin waren silberhaltiger Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit, Arsenkies, Fahlerz, Wolframit, Flußspat und Eisenkies (Mohr 1993).

Um die Schwermetallgehalte in Sedimenten richtig beurteilen zu können, ist es notwendig, die natürlichen Elementgehalte und deren Schwankungsbreiten zu kennen. Mit Einschränkungen können für das Untersuchungsgebiet die „Regionalen Hintergrundwerte“ von Rentzsch et al. 1984 herangezogen werden (Tabelle 1). Diese wurden anhand von mehr als 2000 Sedimentproben aus Bächen erster und zweiter Ordnung für die Kornfraktion bis 0,2 Millimeter ermittelt. Da es sich um rezente Sedimente handelt, ist in diesen Werten auch schon eine gewisse anthropogene Zusatzbelastung (äolische Deposition, Landwirtschaft) enthalten. Unter Ausschluß labormethodischer Unterschiede und unter Berücksichtigung des eventuell vorhandenen Korngrößeneffekts können diese Werte näherungsweise als *Obergrenze* der regionalen, natürlichen Schwermetallgehalte innerhalb der Fraktion bis zwei Millimeter betrachtet werden. Im Vergleich zum Tonschieferstandard nach Turekian und Wedepohl (1961) sind Mediane und Modi der Elemente Blei, Zink, Mangan und Silber deutlich erhöht, während die Arsengehalte nahezu identisch und die Kupfergehalte sogar etwas niedriger sind.

Die zahlreichen Erzgänge zwischen Ramberg und Auerberg bewirken in der Umgebung von Straßberg/Harzgerode flächenhafte, natürliche Schwermetall- und Arsenanomalien. An ehemals bebauten Gängen werden diese durch anthropogene Einflüsse verstärkt und können weit über das 10fache des „lokalen geochemischen Hintergrundes“ erreichen. Nicht durch primäre Erzreicherungen, d.h. lithologisch und milieubedingte geochemische Anomalien sind dagegen nur kleinräumig von Bedeutung (Rentzsch et al. 1984, Zentrales Geologisches Institut 1985).

Tabelle 1. Hintergrundgehalte (Modus) der analysierten Elemente im Osthartz (Rentzsch et al. 1984) im Vergleich zu mittleren Gehalten ausgewählter Sedimentite (nach Turekian u. Wedepohl 1961; alle Angaben in mg/kg; *aus: Seim und Tischendorf, 1990, Anlage 12)

Element	Osthartz (rezente Bachsedimente < 0,2 mm)					nach Turekian & Wedepohl 1961*		
	n	Mittel	Modus	Median	Std.-Abw.	Sandsteine	Grauwacken	Tonschiefer
Pb	2710	101	61	72	2,6	7	n.b.	20
Zn	2455	247	140	190	4,9	16	60	95
Cu	2710	61	34	39	3,1	<10	45	45
As	2464	24	10	9,9	2,4	1	n.b.	10
Ag	2710	0,8	0,5	0,5	0,1	<0,1	n.b.	0,07
Mn	2387	2384	565	1640	58	<100	750	850

Lokale Bergbaugeschichte

Der Beginn der bergbaulichen Aktivitäten in der Umgebung von Straßberg/Harzgerode liegt im Dunklen. Es gibt jedoch Vermutungen, wonach hier schon im 8. Jahrhundert Bergbau umgegangen sein soll (Hartmann 1957). Die erste urkundliche Erwähnung von Erzabbau in der näheren Umgebung stammt aus dem Jahre 1300. Zwischen 1450 und 1550 entwickelte sich die Umgebung von Straßberg und Harzgerode zum lokalen Zentrum der Silbergewinnung im Unterharz (Bartels und Lorenz 1993). Nach der europaweiten Bergbaukrise Ende des 16. Jahrhunderts und dem 30jährigen Krieg erlebte der osthärzer Silberbergbau in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts eine kurze Blütezeit. Aufgrund unterschiedlicher territorialer Zugehörigkeit (Grafschaft Stolberg-Stolberg/Fürstentum Anhalt-Bernburg) entstanden im Einzugsgebiet der Selke zwei konkurrierende Reviere mit teilweise abweichender Entwicklung (Oelcke 1973, 1978).

Mitte des 18. Jahrhunderts und Anfang des 19. Jahrhunderts können nach Niedergang des Stolbergisch-Straßberger Silberbergbaus (Gesamtförderung: 1700-1763 ca. 11,5 t Silber) im benachbarten anhaltischen Revier neue Silber- und Eisenerzmittel nutzbar gemacht werden. Die Gruben Pfaffenberge und Meiseberg bei Neudorf waren zu dieser Zeit die wichtigsten Erzbergwerke im Unterharz. Im 19. Jahrhundert bis Anfang des 20. Jahrhunderts wurden vorwiegend Eisenerze und Flußspat abgebaut. Insgesamt wurden im anhaltinischen Harz in der Zeit nach dem 30jährigen Krieg bis ca. 1920 knapp eine Million Tonnen Blei-Silbererze, 38.000 Tonnen Kupfererze und knapp 60.000 Tonnen Eisenerze (inkl. Tilkendorfer Revier im Einzugsgebiet der Eine) abgebaut (Oelcke 1973). Da nicht für alle Gruben Angaben über die Abbaumengen vorliegen, sind diese Werte als Mindestmengen zu verstehen. Aufbereitung und Verhüttung erfolgen seit dem 18. Jahrhundert größtenteils im (anhaltischen) Selkepochwerk (1695 - 1903) zwischen Straßberg und Silberhütte bzw. in Mägdesprung (1646 - 1695 und 1742 - 1875) sowie in Silberhütte (seit 1692). Im Gegensatz dazu konzentrieren sich in Straßberg sämtliche Montanbetriebe auf engstem Raum. Nach Entdeckung bedeutender Flußspatvorkommen nördlich von Straßberg werden hier bis 1991 insgesamt noch 1 Million Tonnen Flußspat abgebaut (Oelcke 1973).

Zahlreiche teilweise noch heute genutzte Röschen, Gräben und Teiche sind Zeugen der intensiv betriebenen Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet, wobei auch Wasser aus benachbarten Einzugsgebieten zugeführt wurde (Krause 1967).

Untersuchungsmethoden

Aus vorliegenden historisch-geographischen und montanarchäologischen Ergebnissen wurden für das Untersuchungsgebiet zunächst „umweltrelevante“ Bergbauepochen aus gegliedert, um festzustellen wo und zu welchen Zeiten mit relativ erhöhter Schwermetallfreisetzung aus dem Bergbau zu rechnen ist.

Anhand des Gefälles des Talbodens der Selke/Harz, der geologischen Verhältnisse, der Lage wichtiger Montanbetriebe und sedimentologischen Geländebefunden (Bohrungen, Schurfe) wurde das Einzugsgebiet der Selke zunächst in Teileinzugsgebiete gegliedert. Anschließend wurden in jedem Abschnitt mehrere repräsentative Auenprofile aufgenommen und lückenlos beprobt. Die Profile befanden sich ausschließlich im Uferabbruchbereich, da hier die größte Mächtigkeit und eine deutliche Gliederung der Sedimente auftrat. Die eigentliche Probenentnahme orientierte sich dabei in erster Linie an sedimentologischen (Struktur, Korngröße) und in zweiter Linie an pedologischen (Grundwassereinfluß) Unterschieden im Tiefenverlauf. Die Mächtigkeit der einzelnen Proben lag in der Regel bei 10 cm und schwankte in Ausnahmefällen zwischen 5 und 20 cm. In Anlehnung an die „Bodenkundliche Kartieranleitung“ (AG Boden 1994) wurden aufeinander folgende Sedimentschichten von oben nach unten durch römische Ziffern und zusätzlich durch nachfolgende Kleinbuchstaben gekennzeichnet (I[a/b/c], II[a/b/c]), wenn anhand der Korngrößenanalysen deutliche Veränderungen des Grobsand-Feinsand-Quotienten zu erkennen waren. Die nachfolgende Horizontsymbole beziehen sich auf die pedologische Einordnung der jeweiligen Schicht. Dabei bedeutet:

- aGo-M/aM-Go Humoses, lockeres Sediment (erodierter Oberboden aus dem Einzugsgebiet) im Grundwasserschwankungsbereich mit schwacher bzw. mittlerer Rostfleckung. In den obersten 10 cm ist meist ein humusreicher Ah-Horizont bzw. Graswurzelzilz ausgebildet
- aGo Sediment im Grundwasserschwankungsbereich mit starker Rostfleckung und ohne erkennbare Humusanreicherung
- aG(h)r Meist graues bis dunkelgraues (dann „h“ für Humusanreicherung) Sediment unterhalb des Grundwasserschwankungsbereiches (ständig reduzierendes Milieu)
- aPS Laminare Pochsandlagen in Kombination mit o.g. Horizontsymbolen (Wechsellagerung)

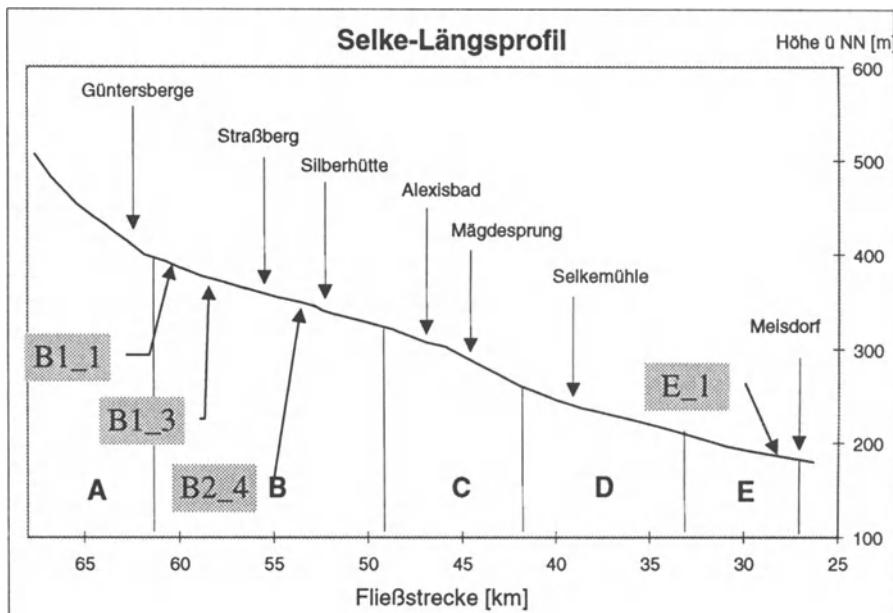


Abb. 1. Längsprofil (Wasserspiegelhöhe) mit Flußabschnitten der Selke im Harz und Lage der Profile

Im Labor wurden die Proben bei 40°C luftgetrocknet, im Porzellanmörser homogenisiert und mit Kunststoffsieben auf 2 mm abgesiebt. Die weiteren Analysen erfolgte ausschließlich an der Fraktion < 2 mm. Die Korngrößenverteilung wurde mittels Laserbeugung, Glühverlust sowie Gehalte der Elemente Eisen, Mangan, Blei, Kupfer, Zink, Cadmium und Silber im Königswasseraufschluß ermittelt.

Für die geochemisch-stratigraphische Interpretation von Schwermetalltiefengradienten in Auensedimenten können nur solche Elemente herangezogen werden, für die – bei den herrschenden geochemischen Bedingungen (pH, Eh) – eine postsedimentäre Verlagerung bzw. ein nachträglicher Eintrag durch Grund- und/oder Sickerwasser weitgehend ausgeschlossen werden kann. Am besten hat sich dabei das Element Blei als „Schichtzeiger“ auch in anderen ähnlichen Untersuchungen bewährt (Macklin et al. 1985).

Die Radiokarbondatierungen wurden am Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg durchgeführt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Mittelwerte.

Ergebnisse und Diskussion

Lokale Bergbaugeschichte und umweltrelevante Perioden des Osthärzer Bergbaus

Der Harz kann heute auf eine mindestens 1000jährige Bergbautradition zurückblicken. Insbesondere im Ober- und Mittelharz sind seit dem 9. Jahrhundert Bergbau- und Siedlungsgeschichte eng miteinander verknüpft. Im Unterharz sind die Zusammenhänge nicht so eindeutig, da hier auch die bäuerliche Kolonisation seit dem 8. Jahrhundert eine größere Rolle spielte.

Die Ausgliederung „umweltrelevanter“ Bergbauepochen soll eine zeitliche Einordnung von Schwermetalltiefengradienten in Auenprofilen erleichtern. Die Periodisierung erfolgte in Anlehnung an entsprechende Ergebnisse aus dem Oberharz (Denecke 1978, Bartels 1995, 1996). Die Abgrenzung der älteren Epochen (vor 1700 AD) orientierte sich v. a. an überregionalen Entwicklungstendenzen (Kroker u. Westermann 1984, Steuer u. Zimmermann 1993), die jüngeren (ab 1700 AD) verstärkt an der lokalen Bergbaugeschichte.

In Tabelle 2 ist die Chronologie des osthärzer Bergbaus in vier Hauptperioden (I, II, III, IV) gegliedert, die weiter unterteilt sind (a-d) und jeweils mit einer deutlichen Zäsur der Montanaktivitäten abschließen. Neben besonderen Ereignissen in der Entwicklung der lokalen Bergbaugeschichte sind auch überregionale technikgeschichtliche Aspekte des mitteleuropäischen Bergbaus berücksichtigt, da diese Einfluß auf Sedimentationsverhältnisse und die Schwermetallfreisetzung bzw. -verbreitung haben. Als besonders prägnante Blütezeit des lokalen Bergbaus und Zeit der maximalen Schwermetallfreisetzung in die Umwelt ist dabei die Phase IVa anzusehen. Aus der Zeit vor 1650 AD liegen keine Informationen über Abbaumengen vor, so daß hier die Phasen mit verminderter Montanaktivitäten ([Ic], IIc, IIIb, IVd) für die Interpretation von Schwermetalltiefengradienten in Auensedimenten von Bedeutung sind.

Schwermetalltiefengradienten in ausgewählten Auenprofilen der Selke/Harz

Im Folgenden sollen anhand von vier charakteristischen Profilen aus unterschiedlichen Flußabschnitten der Selke die Schwermetalltiefengradienten dargestellt und die Möglichkeiten ihrer stratigraphischen Einordnung unter Berücksichtigung der Bergbaugeschichte diskutiert werden.

Die ausgewählten Profile stammen zum einen aus dem Flußabschnitt B1 vor Straßberg mit geringer bis mäßiger Montanaktivität (B1_1, B1_3) und zum anderen aus dem Flußabschnitt B2 mit sehr starker (B2_4) historischer Montanaktivität. Das Profil E_1 liegt am Harzrand bei Meisdorf ca. acht Kilometer flußabwärts und repräsentiert einen Standort im Abstrombereich bzw. im Dispersionshof des historischen Bergbaus (Flußabschnitt D+E, vgl. Abb. 1).

Tabelle 2. Chronologische Übersicht der Bergbaupochen im Osthartz

	Zeit	Epoche	Allg. Bergbaugeschichte (Harz)	Montantechnik
Ia	4000-2600 -1000	Kupferzeit Bronzezeit	Lokale Kulturen mit Kupferverarbeitung Überregional bedeutende Aunjetitzer Kultur in Mitteldeutschland (Bergbau im West- und Mittelharz?, Mansfelder Land?)	Tagebau auf oberflächennahe hochkonzentrierte Reicherz-zonen, bzw. Raseneisenerze
	1000-0 BC	Eisenzeit	Bedeutende Keltische Siedlung bei Meisdorf (Metallgewinnung im Selketal?)	
Ib	0 - 4. Jahrh.	Römische Kaiserzeit /Germanen	Deutliche Steigerung der Eisenproduktion in Norddeutschland Erzabbau im Oberharz, Verhüttung am Gebirgsrand (Düna/Osterode, Gittelde)	Primitive Aufbereitung (Klauben) und Verhüttung (Rennöfen) in Lagerstättennähe
Ic	4. - 6. Jahrh..	Völker- wanderung	Kontinuierliche Verhüttung in Düna (Westharz) archäologisch belegt	
IIa	7. - 9. Jahrh.	Frühes Mittelalter	Umfangreiche saisonale Abbau- und Verhüttungsaktivitäten (Mittel-, Westharz) Indirekte Hinweise auf Bergbau um Straßberg Harzwälder kaum degradiert	
IIb	9. Jahrh. - ca. 1350	Hohes Mittelalter	9./10. Jahrh.: Planmäßige Bergbau- und Siedlungsaktivitäten im Harz (Ottonen, Salier) Kupfer- und Eisenverhüttung im Mittelharz (Brunnenbachtal, Elbingerode, Altenbrak) 11. Jahrh.: Kupfer- und Silberverhüttung im Unterharz (Hasselfelde, Stiege), Münzstätten (Harzgerode, Hasselfelde) 13./14. Jahrh.: Sprunghafter Anstieg des Metallbedarfs in Mitteleuropa Ab 14. Jahrh.: Zisterzienser führend im Harzer Bergbau (seit 1300 mit Privilegien im oberen Selketal)	Übergang zu Tiefbau (Lösungsstollen) ab 12./13. Jahrh.: Zunehmende Nutzung der Wasserkraft und Strukturwandel (Verlegung der Hütten/Stücköfen in Täler) => „Technische Revolution des Mittelalters“

Fortsetzung Tabelle 2. Chronologische Übersicht der Bergbaupochen im Osthartz

	Zeit	Epoche	Allg. Bergbaugeschichte (Harz)	Montantechnik
IIc	1350-1450	Spätes Mittelalter	1. allgemeine Rezession (Erschöpfung der Reicherze, Probleme bei Wasserlösung, Pest, politische Wirren, sehr ausgeprägte hygrische Klimaschwankungen) Im Hochmittelalter degradierte Waldbestände im Westharz erholen sich wieder	15. Jahrh.: Saigertechnik bei Kupfer-Silbergewinnung (Eisleben, Nürnberg)
IIIa	1451-1618		1. neuzeitliche Blütephase Silbererzabbau und -verhüttung im oberen Selketal; umfangreicher Eisenerzabbau und -verhüttung im Harzeinzugsgebiet der Bode Zunehmende Konkurrenz bei Silber durch europäische bzw. südamerikanische Bergbauzentren und technische Probleme	Wasserfälle und planmäßige Wassergewirtschaft Einführung der Hochofentechnik bei der Eisengewinnung Einführung von Naßpochwerken (seit 1539 im (West-)Harz) Zunehmende Förderung von Massenerzen und Einsatz von Sprengstoffen im Untertagebetrieb
IIIb	1618-1648	Frühe Neuzeit	2. allgemeine Rezession (endgültige Erschöpfung der Reicherze/30jähriger Krieg)	
IVa	1649-1762		2. allgemeine Blütephase mit maximaler Produktion im Ostharter Buntmetallbergbau zwischen 1720 und 1740	Deutliche Verbesserung der Aufbereitungsverfahren
IVb	1763-1903	Frühindustr. Bergbau	Niedergang des (stolbergischen) Silberbergbaus nach 7jährigem Krieg Zunehmende Konkurrenz bei Eisenproduktion (Ruhrgebiet/England) und verstärkt Eisenverarbeitung im Osthartz Fortsetzung und Verstärkung des Eisen- und ab 1856 bzw. 1888 auch des Flußspatbergbaus im anhaltischen Harz	Einsatz fossiler Energieträger Strukturwandel und Ende des „hölzernen Zeitalters“ bzw. der „Solarenergie-Gesellschaft“
IVc	>1900 - 1990	Industrieller Bergbau	Umfangreicher Flußspatbergbau im Straßberger Revier bis 1990	Flotationstechnik anstelle von gravimetrischer Aufbereitung
IVd	1990		Einstellung des Flußspatbergbaus bei Straßberg	

Im Oberlauf der Selke (Flußabschnitt A, B1) sind nur wenige Standorte historischer Montanaktivitäten bekannt. Obwohl an beiden Talflanken die größten und wichtigsten Erzgänge anstehen, sind geochemische Anomalien nur mäßig ausgebildet und in der Fläche kaum von Bedeutung. Nur am Oberlauf des Katzsohlbaches (Flußabschnitt A) machen sich vererzungsbedingte Anomalien durch stark verockerte Bachsedimente bemerkbar.

Die Profile B1_1 und B1_3 liegen ca. zweieinhalb Kilometer voneinander entfernt und bestehen aus dunkel-graubraunen, lockeren, sandig-schluffigen (Su2-Su4) humosen Auensedimenten (aGo-M-Horizonte) über lehmigeren (Slu-SI3), stark rostfleckigen und relativ dichten Talsedimenten mit hell-graubrauner bis grauer Matrix (aGo-Horizonte). Bei letzteren handelt es sich um umgelagerte Derivate tertiärer, saprolithischer Graulehme, die v. a. in Quellmulden der benachbarten Hochflächen und in Talrandlagen der Selke anstehen (Mücke 1966).

Im **Profil B1_1** (Abb. 2) sind die Schwermetallgehalte insgesamt sehr niedrig, d. h. die Anreicherung im Vergleich zum jeweiligen regionalen Hintergrund erreicht maximal Faktor zwei. In den hangenden, humosen Auensedimenten sind die Zink-, Kupfer- und Cadmiumgehalte (Schicht I, \varnothing Zn/Cu/Cd: 195/44/1,4 mg/kg) etwas höher als in der unteren Profilhälfte (Schicht IIa+b, \varnothing Zn/Cu/Cd: 100/35/1,0 mg/kg). Die Bleikonzentrationen sind dagegen auch in Schicht IIa (\varnothing 68 mg/kg) leicht erhöht und gehen erst in Schicht IIb (\varnothing 29 mg/kg) deutlich zurück. Die Kupfergehalte steigen zur Profilbasis wieder leicht an (Schicht IIa/IIb: \varnothing 31/39 mg/kg).

Da keine Zusammenhänge zum Gehalt an organischer Substanz (Glühverlust) oder bestimmten Kornfraktionen bestehen, sind die Schwermetalltiefengradienten trotz der schwachen Ausprägung überwiegend auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Bei den humosen Auensedimenten handelt es sich um korrelate Sedimente der Oberbodenerosion im Einzugsgebiet, so daß die allgemeine Elementanreicherung in Zusammenhang mit atmogener Deposition und/oder dem Einfluß der (modernen) Landwirtschaft (Düngung, Pestizide) im oberen Einzugsgebiet der Selke erklärt werden können. Als weitere Ursachen kommen noch die Einleitung weitgehend ungeklärter kommunaler Abwässer sowie kleinräumiger neuzeitlicher Flusspatabbau (19. Jahrh.) in der Umgebung von Güntersberge in Frage.

Die erhöhten Bleigehalte in Schicht IIa sowie die ansteigenden Kupfergehalte an der Profilbasis (Schicht IIb) weisen eventuell auf frühe Emissionen aus historischen Verhüttungsanlagen hin. Dabei könnte die überwiegende Verarbeitung von Kupfererzen im Mittelalter und der spätere Wechsel der Rohstoffbasis auf silberhaltige Bleierze die abweichenden Tiefengradienten beider Elemente bewirkt haben.

Im **Profil B1_3** (vgl. Abb.2) sind die Schwermetallkonzentrationen mit Ausnahme von Eisen bzw. Mangan im gesamten Tiefenbereich deutlich höher als in Profil B1_1 und weisen außerdem einen stark ausgeprägten Tiefengradienten auf. Im Gegensatz zum Profil B1_1 zeigen alle untersuchten Buntmetalle über die gesamte Profiltiefe den gleichen Trend. Auffallend ist die abrupte Zunahme der Schwermetallgehalte zwischen 70 und 135 Zentimeter Tiefe (Schicht IIIb-V), wo die Bleikonzentration im Durchschnitt (1668 mg/kg, Maximum: 2268 mg/kg) um fast das dreißigfache über dem regionalen Hintergrund liegt und auch die durch-

schnittliche Konzentration in den hangenden Sedimentschichten (Schicht I-IIa: 304 mg/kg) um mehr als das fünffache übertrifft. An der Profilbasis treten wieder relativ niedrige Gehalte auf, die bei Blei (24 mg/kg) und Kupfer (25 mg/kg) sogar den regionalen Hintergrundwert unterschreiten.

Obwohl gleichzeitig der Anteil feinerer Kornfraktionen zunimmt, können die extrem erhöhten Blei-, Cadmium- und Silbergehalte in Profil B1_3 nach jetzigem Stand der Erkenntnisse nicht mit lithologischer Anreicherung, sondern nur mit der Einmündung der „Agezucht“ interpretiert werden. Am Oberlauf der „Agezucht“, einem kleinen Seitenbach, der von Süden in die Selke mündet, wurden zwischen 1760 und 1795 Buntmetalle abgebaut und in einem Pochwerk aufbereitet. Da die

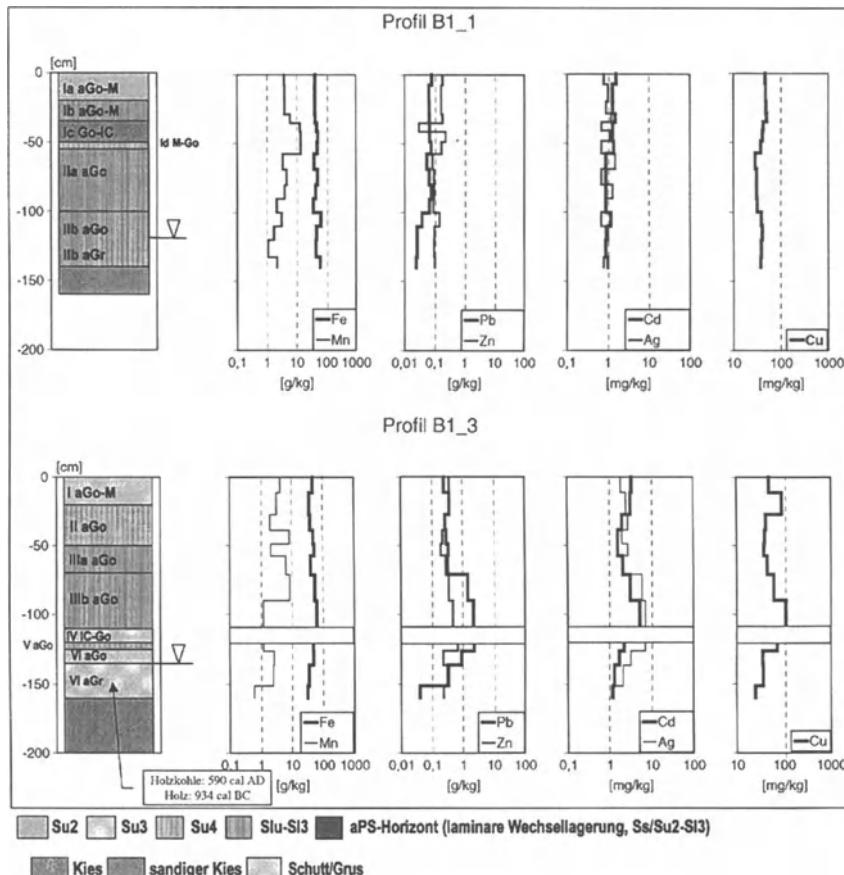


Abb. 2. Profilaufbau und Tiefengradienten der Schwermetalle in ausgewählten Profilen des Flussabschnittes B1

zu dieser Zeit üblichen Naßpochwerke zu einem erheblichen Eintrag an schwermetallreichen Sedimenten in die Fließgewässer führten (s. u.) und keine zusätzlichen anthropogenen Schwermetallquellen in Frage kommen, muß die Ablagerungszeit der Schicht mit den maximalen Schwermetallkonzentrationen (70-135 cm) in etwa mit dieser Betriebszeit übereinstimmen. Die hangenden, mäßig mit Schwermetallen angereicherten Sedimente sind demnach nicht älter als ca. 200 Jahre. Das Alter der oberflächennahen, humosen Auensedimente ist nochmals deutlich jünger einzustufen. Die Radiokarbondatierung an Holzkohlen aus dem unbelasteten, basalen Sedimenten (Gr-Horizont) zeigen, daß der lokale geogene Hintergrund hier trotz der umliegenden Lagerstätten niedrig ist und eine deutliche Schwermetallfreisetzung in Zusammenhang mit historischem Bergbau frühestens im 7. Jahrhundert begonnen haben kann.

Im Flussabschnitt B2 zwischen Straßberg und Alexisbad ist aufgrund zahlreicher Standorte historischer Abbau-, Aufbereitungs- und Verhüttungsanlagen sowie umfangreichen wasserwirtschaftlichen Einrichtungen (Krause 1967) und großflächigen und z. T. stark ausgeprägten geochemischen Anomalien (Rentzsch et al. 1984) einerseits mit starken Veränderungen der natürlichen Abfluß- und Sedimentationsverhältnisse und andererseits mit einer erheblichen historischen Schwermetallbelastung in Auensedimenten der Selke zu rechnen. Aus sedimentologischer Hinsicht ist für diesen Flussabschnitt in ufernahen Bereichen das Auftreten von bis zu einem Meter mächtigen laminaren Wechsellagerungen aus hellem, sandig-lehmigem Schluff mit dunklen Pochsandlagen (aPS-Horizonte) im Liegenden der jungen, humosen Auensedimente typisch. Es handelt sich dabei um schwermetallreiche Rückstände aus der historischen Erzaufbereitung in Naßpochwerken. Nach Schätzungen gehen dabei anfangs (Mitte 16. Jahrh.) aufgrund mangelhafter Techniken bis zu 75 Prozent und zu Beginn des 19. Jahrhunderts noch ca. 25 Prozent des aufzubereitenden Erzes bereits vor der Verhüttung verloren und gelangen direkt in die entsprechenden Vorfluter (Bartels 1996). An der Innerste bewirken derartige Ablagerungen schon im 17. und 18. Jahrhundert enorme ökologische Schäden an Flora und Fauna im Gerinnebett sowie in umliegenden Überschwemmungsbereichen (Meyer 1822).

Das Profil B2_4 (Abb. 3) ist sowohl im Hinblick auf den Profilaufbau als auch der der Schwermetallgehalte deutlich gegliedert. Wie in Profil B1_3 zeigen alle Elemente dabei einen annähernd gleichen Tiefenverlauf, wobei die Konzentrationen jedoch erneut deutlich höher sind.

In den humosen Auensedimenten (Schicht I) übertreffen die Schwermetallgehalte von Profil B2_4 die maximalen Konzentrationen in Profil B1_3 um mindestens das Doppelte und steigen beim Übergang zu den Pochsandlagen nochmals deutlich an (Schicht II, ØPb/Zn/Cu/Cd/Ag: 7907/3906/377/18/25 mg/kg). Unterhalb der Pochsandlagen gehen die Schwermetallgehalte in Schicht III abrupt zurück, liegen aber mit Ausnahme von Blei immer noch im Bereich der maximalen Gehalte von Profil B1_3 bzw. leicht darüber. Im Gegensatz zu den anderen Elementen steigen an der Profilbasis die Blei und Silbergehalte wieder deutlich an.

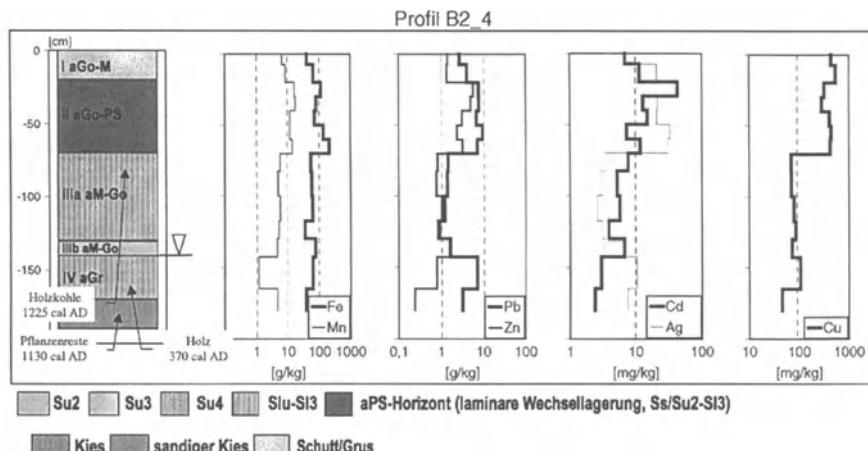


Abb. 3. Profilaufbau und Tiefengradienten der Schwermetalle im Flußabschnitt B2

Die Ablagerungszeit der Pochsandlagen kann in etwa mit den Betriebszeiten des anhaltischen Pochwerkes (1695-1903) und/oder der Aufbereitungsanlagen in Straßberg in Verbindung gebracht werden (bis Ende 18. Jahrh.). Wie bereits für Profil B1_3 festgestellt, sind die hangenden humosen Auensedimente nicht älter als 250 Jahre alt und wahrscheinlich sogar jünger als 100 Jahre. Die Radiokarbonatdaten an Holzkohlen deuten auf späthochmittelalterliche Ablagerungszeit der Schicht III hin. Die Datierung von Holzresten an der Profilbasis zeigt, daß die feinklastischen Talsedimente nicht älter als frühmittelalterlich sein können. Die ^{14}C -Daten der basalen Schotter weisen auf ein höchstens bronzezeitliches Alter hin.

Hier wird ein prinzipielles Problem bei der Interpretation von Radiokarbondatierungen in Sedimenten deutlich, da mit ^{14}C -Daten nur indirekt auf das Höchstalters des jeweiligen Sedimentkörpers geschlossen werden kann. Erfahrungen mit Radiokarbondatierungen aus anderen Sedimentprofilen der Bode und Selke zeigen, daß die Daten von Pflanzen- und Holzresten stark schwanken und oft ein höheres Alter aufweisen als Holzkohlen der gleichen Schicht. Unter Berücksichtigung der Schwermetalltiefengradienten sind hier zwei Alternativen der chronostratigraphischen Interpretation möglich.

Mit Ausnahme von Kupfer, dessen maximale Gehalte in der jüngsten Sedimentschicht liegen, zeigen alle untersuchten Schwermetalle einen fast identischen Tiefengradienten. Die Kupferanreicherung in den jüngsten Auensedimenten treten auch in anderen Profilen der Selke auf. Sie können mit Einleitungen durch die Chemische Fabrik Fluor (Herstellung von Fluorchemikalien bis 1927) und/oder kupferreichen Lösungswässern über den Wiesenbach, der auf gleicher Höhe in die Selke mündet, erklärt werden. Während der Betriebszeit des modernen Flußspatbergbaus wurden hier in Bachsedimenten ($< 0,2 \text{ mm}$) Gehalte von über 2.000 mg/kg ermittelt (Rentzsch et al. 1984).

In Anbetracht der Tatsache, daß die Pochsandlagen frühestens im 18. Jahrhundert abgelagert wurden, könnten die ansteigenden Schwermetallgehalte an der Profilbasis mit dem urkundlich belegten Bergbau im Spätmittelalter und der frühen Neuzeit (Phase IIIa, vgl. Tabelle 2) in Zusammenhang stehen. Die Abreicherung der Schwermetallgehalte in Schicht III müßte demnach der allgemeinen Zäsur zu Ende des 16. und in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts (Phase IIIb, vgl. Tabelle 2) zugeordnet werden. Die Radiokarbonwerte täuschen in diesem Falle ein zu hohes Alter der Sedimente vor.

Wenn die Radiokarbondaten das tatsächliche Alter der Sedimente in Schicht III ungefähr wiedergeben, müßten sie dagegen der spätmittelalterlichen Wüstungssphase (Phase IIc, vgl. Tabelle 2) zugeordnet werden. Dies würde bedeuten, daß zu den hangenden Pochsandlagen eine ca. 350jährige Sedimentationslücke besteht, die auf Erosion und/oder fehlende Sedimentation zwischen dem 14. und 17. Jahrhundert hinweist. Die basale Schwermetallanreicherung wäre demnach zumindest hochmittelalterlich (Phase IIb, vgl. Tabelle 2) oder sogar noch älter. Der urkundlich belegte Bergbau des 15. und 16. Jahrhunderts ist anhand dieser Alternative nicht nachzuweisen.

Da unterhalb der Pochsande keine Anzeichen für einen fossilen Oberboden auftreten (z.B. durch Humusanreicherung im oberen Abschnitt von Schicht III) und der Übergang von Schicht III zu Schicht II sehr scharf ist, kann zwar von einer zwischenzeitlichen Erosionsphase vor Ablagerung der Pochsande ausgegangen werden. Der schlechte Erhaltungszustand der datierten Holzkohlepartikel spricht allerdings für sekundäre Verlagerung (der Holzkohle) und damit für ein zu hohes Alter der indirekten Datierung der Sedimente.

Das Profil E1 (Abb. 4) liegt kurz vor Meisdorf am nördlichen Harzrand und ist ein Beispiel für einen Standort im Abstrombereich, der weitgehend frei von historischen Montanbetrieben und geochemischen Anomalien ist. Erhöhte Metallgehalte in den Auensedimenten sind daher ausschließlich auf Verlagerung aus dem ungefähr acht Kilometer entfernten Bergbauzentrum um Straßberg/Harzgerode zu erklären.

Die Tiefengradienten der Schwermetalle sind, wie in den beiden vorherigen Profilen B1_3 und B2_4, sehr ausgeprägt und weisen keine elementspezifischen Unterschiede auf. Im Gegensatz zu Profil B2_4 treten die schwermetallreichen Pochsandlagen (Schicht Ib) hier aufgrund sekundärer Verlagerung nicht als eigenständige Schicht, sondern innerhalb der jungen, humosen Auensedimente auf. Sie sind im Gelände nicht so deutlich zu erkennen wie im Flußabschnitt B2, heben sich jedoch durch abrupt ansteigende Konzentrationen von Blei, Zink, Cadmium und Kupfer von den hangenden und liegenden Sedimenten ab. Unterhalb der Pochsandlagen gehen mit Ausnahme von Eisen die Gehalte schrittweise zurück und steigen im Liegenden der Kiesschicht (Schicht II) wieder leicht an.

Das Auftreten von blauen Silikatschlacken aus der Eisenverhüttung in Mägdesprung (Beginn 1646 AD) in den humosen jüngeren Auensedimenten (Schicht I) und der Kiesschicht (Schicht II) spricht dafür, daß die Sedimente bis 90 Zentimeter Tiefe jünger als 350 Jahre alt sind. Die sekundären Pochsandlagen (Schicht Ib)

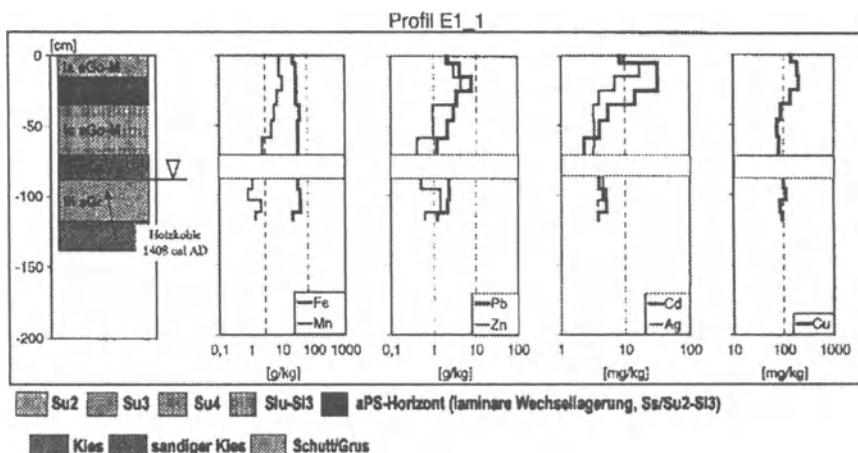


Abb. 4: Profilaufbau und Tiefengradienten der Schwermetalle im Flußabschnitt E

stammen frühestens aus der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts und sind aufgrund des postulierten Alters der humosen Auensedimente (vgl. Profil B2_4) sehr wahrscheinlich nicht älter als 100 Jahre. Der Sedimentationszeitraum von Schicht II und Ic beginnt demnach frühestens 1646 AD und endet spätestens zu Beginn des 20. Jahrhunderts.

Fehlende Silikatschlacken, die Radiokarbondaten an Holzkohlen und der Anstieg der Schwermetallgehalte sprechen für eine Zuordnung der Sedimente unterhalb der Kiesschicht (Schicht III) zur spätmittelalterlich-frühneuzeitlichen Bergbauphase (Phase IIIa, vgl. Tabelle 2).

Die vorliegenden Ergebnisse decken sich hier mit Aussagen von Lewin u. Macklin (1987), wonach mit zunehmender Entfernung von historischen Bergbaugebieten die maximalen Schwermetallkonzentrationen bei Ufersedimenten in immer jüngeren Schichten auftreten.

Montan- und umweltgeschichtliche Interpretation

Aus umweltgeschichtlicher Hinsicht kann festgestellt werden, daß der Buntmetallbergbau frühestens im 7. Jahrhundert zu erhöhten Schwermetallkonzentrationen in fluvialen Sedimenten der Selke geführt haben kann und daß zu Beginn vorwiegend ältere Talsedimente (Graulehmderivate) umgelagert und mit Schwermetallen angereichert wurden.

Da auch in Sedimenten aus der Zeit vor der lokalen Blütephase des Bergbaus deutlich erhöhte Schwermetallgehalte in Sedimenten auftreten, sind ältere Bergbauaktivitäten vor 1700 AD zumindest aus umweltgeschichtlicher Hinsicht von Bedeutung. Die hohen Schwermetallkonzentrationen in alten Sedimenten sind

dabei zum Teil auf mangelhafte Technik bei Aufbereitung und Verhüttung zurückzuführen und lassen keine Rückschlüsse auf den Umfang der Aktivitäten zu.

Im 18. Jahrhundert führten umfangreiche wasserbauliche Maßnahmen und der Eintrag großer Mengen schwermetallreicher Sedimente zu erheblichen Veränderungen des Abfluß- und Sedimentationsregimes der Selke. In Folge dessen kam es v. a. im Flussabschnitt B2 zwischen Straßberg und Alexisbad zur flächenhaften Ablagerung schwermetallreicher Pochsande.

Die Oberbodenerosion im Einzugsgebiet der Selke setzte erst zu Berginn des 20. Jahrhunderts, d. h. im Zuge der intensivierten Landwirtschaft nach Einstellung des Blei-Silber-Eisenerzbergbaus, ein. Die hohen Schwermetallgehalte der jungen, humosen Auensedimente sind dabei auf sekundäre Durchmischung mit älteren Sedimenten während des fluviyalen Transportes und nicht auf atmogene Deposition zurückzuführen.

Zusammenfassung

Für typische Sedimentprofile aus verschiedenen Flussabschnitten der Selke wurden an der Fraktion < 2 mm u.a. Korngrößenverteilung (Laserbeugung), Glühverlust und pH-Werte sowie die Gehalte der Elemente Eisen, Mangan, Blei, Zink, Kupfer, Cadmium und Silber im Königswasseraufschluß bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Untersuchungsgebiet durch die Kombination montanhistorisch bzw. -archäologischer Befunde mit geowissenschaftlichen Untersuchungsmethoden und indirekten Datierungsverfahren Sedimente teilweise gut gegliedert und chronostratigraphisch eingeordnet werden können. Aufgrund der geringen Mobilität ist für chronostratigraphische Aussagen der Tiefengradient der Bleikonzentration von entscheidender Bedeutung.

Die Sedimente und die Schwermetallgehalte bzw. -tiefengradienten ändern sich im Flusslängsverlauf zwischen den Flussabschnitten deutlich, wobei ein klarer Zusammenhang zur historischen Montanwirtschaft besteht. Die höchsten Konzentrationen mit deutlich über 20.000 mg/kg Blei treten in fluviyal verlagerten Relikten der Erzaufbereitung (laminaren Pochsandlagen) zwischen Straßberg und Mägdesprung auf. Am Harzrand gehen die Gehalte wieder deutlich zurück, wobei das Maximum in sekundär verlagerten Pochsandlagen der jüngeren Ufersedimenten zu finden ist.

Die Relikte der Erzaufbereitung eignen sich wegen der extremen Schwermetallgehalte und der besonderen Sedimentstruktur besonders als Marker für die zeitliche Einordnung von Sedimenten, während Radiokarbonataten oft ein zu hohes Alter vortäuschen können. Flussabwärts von Mägdesprung liefern zusätzlich Silikatschlacken aus der Eisenverhüttung in Hochöfen wertvolle Hinweise auf das Höchstalter der Sedimente.

Anhand der ¹⁴C-Datierungen und sedimentologisch-geochemischen Befunde ist festzustellen, daß bereits weit vor der regionalen Blütephase des Bergbaus erhebliche Mengen an Schwermetallen in die Umwelt freigesetzt wurden. Eine genaue Zuordnung von erhöhten Schwermetallgehalten in tieferen Profilabschnitten zu

spätmittelalterlich-frühneuzeitlichen Bergbauphase bzw. zu bislang nicht bekannten frühmittelalterlichem Bergbau ist jedoch nicht möglich.

Literatur

- AG Boden (1994) Bodenkundliche Kartieranleitung. Hannover
- Bartels C (1992) Vom frühneuzeitlichen Montangewerbe zur Bergbauindustrie. Erzbergbau im Oberharz 1635-1866. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum 54
- Bartels C (1995) Umschwünge in der Entwicklung des Oberharzer Bergbaureviers um 1630, 1760 und 1820 im Vergleich. Vierteljahresschrift für Sozial- und Wirtschaftsgeschichte, Beiheft 115: 151-176
- Bartels C (1996) Krisen und Innovation im Erzbergbau des Harzes zwischen ausgehendem Mittelalter und beginnender Neuzeit. Technikgeschichte 63: 1-19
- Bartels C, Lorenz E (1993) Die Grube Glasebach – ein Denkmal des Erz- und Flouritbergbaus im Osthartz. Der Anschnitt 45(4)
- Baumann A (1984) Extreme heavy metal concentrations in sediments of the Oker – a river draining an old mining and smelting area in the Harz Mountains, Germany. In: J. O. Nriagu (ed.): Environmental impact of smelters. Advances in Environmental Science and Technology, New York 14: 579-591
- Baumann A, Best G, Kaufmann R (1977) Hohe Schwermetall-Gehalte in Hochflutsedimenten der Oker (Niedersachsen). Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 21: 113-117
- BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (ehemals Zentrales Geologisches Institut der DDR) (1985): Geologisches Kartenwerk der DDR – Regionalgeologische Karten Harz 1:100 000, Karte der Lagerstätten und Lagerstättenanzeichen. (Berlin)
- BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (ehemals Zentrales Geologisches Institut der DDR) (1985): Geologisches Kartenwerk der DDR – Regionalgeologische Karten Harz 1:100 000, Karte der geochemischen Anomalien (Bachsedimente). (Berlin)
- Davies BE, Lewin J (1974) Chronosequences in alluvial soils with special reference to historic lead pollution in Cardiganshire, Wales. Environmental Pollution 6: 49-77
- Denecke D (1978) Erzgewinnung und Hüttenbetriebe des Mittelalters im Oberharz und im Harzvorland. Archäologisches Korrespondenzblatt 8: 78-85
- Dittmer E (1994) Sedimentpetrographische Arbeiten im Bereich der Oker und Innerste. Unveröff. Gutachten, Inst. f. Geowissenschaften, TU Braunschweig
- Eggers B, Wolf J (1996) Schwermetallbelastung von Schwebstoffen und Sedimenten an Oker und Innerste. Arbeitgemeinschaft zur Reinhaltung der Weser 4
- Frühauf M (1991) Neue Befunde zur Lithologie, Gliederung und Genese der periglazialen Lockermaterialdecken im Harz: Erfassung und Bewertung postalleroditzeitlicher decksedimentbildender Prozesse. Petermanns Geographische Mitteilungen 1: 49-60
- Fytianos K (1982) Schwermetalle in den Fließgewässern und Flussedimenten des West-Harzes. GWF-Wasser/Abwasser 123: 194-198
- Hartmann P (1957) Der Bergbau bei Straßberg im Harz. Zeitschrift für Angewandte Geologie 11/12: 548-557

- Knolle F (1989) Harzbürige Schwermetallkontaminationen in den Flussgebieten von Oker, Innerste und Aller. *Beitr. zur Naturkunde Niedersachsens* 42: 53-60
- Krause KH (1967) Anthropogene Veränderungen der hydrographischen Verhältnisse des östlichen Harzes, dargestellt an Beispielen. Dissertation, MLU Halle-Wittenberg (Math.-Nat. Fak.)
- Kroker W, Westermann E (Hrsg.) (1984) Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 12. bis 17. Jahrhundert. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum 30
- Macklin MG, Bradley SB, Hunt CO (1985) Early mining in Britain: the stratigraphic implications of heavy metals in alluvial sediments. In: N. R. Fieller; D. D. Gilbertson; N. G. A. Ralph: Palaeoenvironmental investigations: Research design, methods and data analysis. Symposium number 5(i) of the Association for Environmental Archaeology. British Archaeological Reports International Series, Oxford: 45-57
- Macklin MG, Hudson-Edwards KA, Dawson EJ (1997) The significance of pollution from historic metal mining in the Pennine orefield on river sediment contaminant fluxes to the North Sea. *The Science of the Total Environment* 194/195: 391-397
- Matschullat J, Niehoff N, Pörtge KH (1991) Zur Element-Dispersion der Oker (Niedersachsen); röntgenfluoreszenz-spektrometrische Untersuchungen. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* 142: 339-349
- Matschullat J, Ellmer F, Agdemir N, Cramer S, Niehoff N (1997) Overbank sediment profiles – evidence of early mining and smelting activities in the Harz mountains, Germany. *Applied Geochemistry* 12: 105-114
- Merkel D, Köster W (1980) Schwermetallkonzentrationen von Grünlandböden in der Oker- und Alleraue. *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft* 37: 556-563
- Meyer CFW (1822) Beiträge zur chorographischen Kenntnis des Flussgebietes der Innerste in den Fürstentümern Grubenhagen und Hildesheim mit besonderer Rücksicht auf die Veränderung, die durch diesen Strom in der Beschaffenheit des Bodens und in der Vegetation bewirkt worden sind. Erste Anlage zur Flora des Königreichs Hannover. (Herbst)
- Mohr K (1993) Geologie und Lagerstätten des Harzes. Stuttgart. 496 S
- Mücke E (1966) Zur Großformung der Hochfläche des östlichen Harzes. *Hercynia* 3(3):221-244
- Niehoff N, Matschullat J, Pörtge KH (1992) Bronzezeitlicher Bergbau im Harz?. *Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen* 1: 12-14
- Oelcke E (1973) Der Bergbau im ehemals anhaltinischem Harz. *Hercynia*, N.F. 10: 77-95
- Oelcke E (1978) Die Silbergewinnung im ehemals stolbergischen Harz. *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften* 3: 57-79
- Rentzsch J et al. (1984) Regionale geochemische Prospektion Harz, Teil 1 und 2. Abschlußbericht. BGR, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (ehemals ZGI: Zentrales Geologisches Institut der DDR) [Hrsg.]; Berlin
- Seim R, Tischendorf G (1990) Grundlagen der Geochemie. Leipzig, 632 S.
- Steuer H, Zimmermann U (HRSG.) (1993) Alter Bergbau in Deutschland. Archäologie in Deutschland, Sonderheft der Zeitschrift Archäologie in Deutschland
- Taylor MP, Lewin J (1996) River behaviour and holocene alluviation: The River Severn at Welshpool, mid-Wales, U.K.. *Earth Surface Processes and Landforms* 21: 77-91

Wolfenden PJ, Lewin J (1977) Distribution of metal pollutants in floodplain sediments. *Catena* 4: 309-317

Will KH (1957) Untersuchung über die Entstehung des Auenlehms im Gebiet der Harz-Wipper. Diss. Univ. Halle/S.

Zentrales Geologisches Institut (1985) Geologisches Kartenwerk der DDR – Regionalgeologische Karten Harz 1:100 000, Karte der geochemischen Anomalien (Bachsedimente), Karte der Lagerstätten und Lagerstättenanzeichen. Berlin

Bergbaufolgelandschaften: Buntmetallanreicherungen und Stoffausträge am Beispiel ehemaliger Blei-Zink-Erzbergwerke an der unteren Lahn, Rheinisches Schiefergebirge

Georg Wieber

Zusammenfassung

Im ehemaligen Erzrevier an der unteren Lahn wurden über Jahrhunderte Blei-Zinkerze abgebaut und aufbereitet. Die letzte Aufbereitungsanlage stellte im Jahre 1965 den Betrieb ein. Zeugnisse der Erzgewinnung sind nur teilweise rekultivierte Halden und Betriebsgelände. Durch die Aufbereitung wurden nach heutigen Gesichtspunkten nur unzureichend gereinigte Prozesswässer in die Vorfluter geleitet. Nicht abgedeckte Halden emittieren noch heute diffus buntmetallbelastete Aufbereitungsrückstände über den Luft- und Wasserpfad. Dies hat zu massiven Buntmetallanreicherungen in den Sedimenten kleinerer Gewässer geführt. Selbst in der Lahn sind die Buntmetalleinträge messtechnisch nachweisbar. Zur Sanierung der Halden ist eine Abdeckung und Rekultivierung notwendig.

Einleitung

Die Bundesrepublik Deutschland verfügte über Buntmetallerzlagerstätten, die bis in die 1990er Jahre ausgebeutet wurden. Mit Schließung der Gruben Bad Grund (Harz) und Meggen (Sauerland) kam der NE-Erzbergbau mit der damit einhergehenden Aufbereitung zum Erliegen. Zurück geblieben sind nach Einstellung des Bergbaus häufig Industrieruinen mit ehemaligen Schlammtichen und nur unzureichend rekultivierten Halden.

Die Entwicklung der Bergbau- und Aufbereitungstechnik reichte vom primitiven Kleinbergbau bis hin zum industriellen Großbetrieb. Dies spiegelt sich auch in der Größe der Halden wider. Während der vorindustrielle Bergbau Halden in der Größe von einigen hundert m³ hinterließ, die heute nur noch durch den Fachmann erkennbar sind, entstanden mit Einführung der Flotationsaufbereitung landschaftsprägende Deponien und Schlammtiche mit einem Volumen von mehreren hunderttausend m³. Häufig sind an einem Standort nebeneinander Zeugnisse der unterschiedlichen Epochen der Abbau- und Aufbereitungstechnik überliefert.

Im Bereich von NE-Erzlagerstätten kommt es zu natürlichen und bergbaubedingten Buntmetallanreicherungen. Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung des ehe-

maligen Bergbaus auf Blei-Zinkerze im unteren Lahn-Revier, westliches Rheinisches Schiefergebirge, mit der damit einhergehenden Aufbereitung sowie Erfassung der Buntmetallgehalte in natürlichen Böden, Kippsubstraten, Haldensickerwässern, Bachsedimenten und -wässern. Ausgewählte Untersuchungen zu den Stoffausträgen und den daraus resultierenden Buntmetallsenken werden vorgestellt, geochemisch interpretiert und mit den Hintergrundwerten belasteter/unbelasteter Gebiete der Region verglichen.

Vorkommen, Abbau und Aufbereitung der Buntmetallerze

In den devonischen Sedimentgesteinen des westlichen Rheinischen Schiefergebirges wurden an einzelnen Lokalitäten steil einfallende NE-Erzgänge gebildet. Bauwürdig waren vor allem Galenit, Sphalerit und Kupfererze. Aber auch die Cobalterze des Siegerlandes waren Gegenstand eines bescheidenen Bergbaus. Daneben wurden Quecksilber-, Nickel-, Wismut-, Antimon- und Arsenerze, allerdings in nicht bauwürdigen Mengen, angetroffen. Gangart waren Quarz und Siderit sowie untergeordnet andere Carbonate.

Im Siegerland, unteren Lahn-Revier und im Taunus fügen sich die Gänge zu Gangzügen zusammen. In der Eifel sind hingegen Einzelvorkommen verbreitet. Krahn (1988) führt die Bildung der Lagerstätten auf überregionale Ursachen zurück. Unter hohem litho- und hydrostatischen Druck kam es zur Mobilisierung der Metalle aus den paläozoischen Sedimentgesteinen. Durch tangentiale Einengung während der Faltung stiegen die metallhaltigen Lösungen auf und wurden durch Abkühlung, Abnahme der komplexbildenden Liganden und Zunahme der S^{2-} -Konzentrationen gefällt. Die Bildungstemperatur gibt Krahn (1988) mit 250 bis 380°C an. Auf der Grundlage von Bleiisotopenuntersuchungen vermutet Brauns (1995), dass die Buntmetallerzlagerstättenbildung auf zahlreiche kleinere Hydrothermen zurückzuführen ist.

Bereits Wenckenbach (1865) fasste die Buntmetallvererzungen des unteren Lahn-Reviers zu sieben Gangzügen zusammen. Nicht hinzugezählt wurde der nordwestlich des Emser Gangzuges verlaufende Mühlenbacher Gangzug. Im einzelnen handelt es sich um (Abb. 1):

- den Mühlenbacher Gangzug mit der Grube Mühlenbach,
- den Emser Gangzug mit den Gruben Schöne Aussicht, Hohe Buche, Silberkauta, Kellersberg, Mercur, Bergmannstrost, Friedrichssegen und Rosenberg,
- den Mahlberger Gangzug mit der Grube Mahlberg,
- den Hönberg-Dausenauer Gangzug mit den Gruben Kaltenbach, Kaltenbach II und III, Oberberg und Nonnengrube,
- den Windener Gangzug mit den Gruben Gossengraben, Anna und Pauline,
- den Weinähr-Ehrentaler Gangzug mit den Gruben Steinriss, Bernshahn, Hohelay und Kux,
- den Holzappeler Gangzug mit den Gruben Holzappel, Leopoldine - Louise, Peter und Wilhelm,
- den Oranier-Gangzug mit der Grube Oranien.



Abb. 1. Übersichtskarte der Gangzüge des Unteren Lahn Reviers (Wenckenbach 1865)

Der Emser und der Holzappeler Gangzug stellten mit Abstand die bedeutendsten Lagerstätten dar. Hier wurde Bergbau und Aufbereitung bis zur Mitte dieses Jahrhunderts betrieben. Die Gruben der übrigen Gangzüge stellten zumeist um die

Jahrhundertwende den Betrieb ein. In Abbildung 1 ist der Verlauf der Gangzüge dargestellt.

Der Abbau der Gänge geschah ab dem 17. Jahrhundert meist mittels Firstenbau. Dabei wurden von einer Richtstrecke aus Querschläge bis zum Liegenden des Erzganges angelegt, die zu einer Abbaustrecke verbunden wurden. Von hieraus wurde der Erzgang über Kopf abgebaut. Mit fortschreitendem Abbau verfüllte der Bergmann den entstandenen Abbauhohlraum mit Bergematerial.

Nach Förderung der Roherze wurden sie der Aufbereitung zu Konzentraten zugeführt. Zunächst wurden die Buntmetalle durch Handlese sowie Zerkleinern, Sieben und Schlämmen angereichert. Beim Schlämmen sammeln sich die schweren Erze am Boden, während die leichte Gangart fortgeschwemmt wird.

Gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurden Setzmaschinen entwickelt, die die erzeugten Produkte selbständig auswarfen. Die Verarbeitung der auf Sandkorngröße zerkleinerten Roherze erfolgte auf Schlammgräben und verschiedenen Herden. Die Schlammrundherde wiesen Durchmesser von mehreren Metern auf und bestanden aus einer Steinplatte mit Abrause- und Läuterungsvorrichtungen. Die gewässerten Roherze wurden in einem Trübestrom in Rinnen über die Herde transportiert. Durch unterschiedliche Geschwindigkeiten des Trübestromes in verschiedenen Höhenlagen stellte sich eine Dichtetrennung ein. Nach Absetzen der Berge in Schlammteichen wurde das „gereinigte“ Prozeßwasser den Vorflutern zugeführt.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurde in Deutschland in einigen Aufbereitungsanlagen die Flotationsaufbereitung eingeführt. Hierbei wurden die Erze von den Bergen durch deren unterschiedliche Benetzbarkeit in wässriger Suspension voneinander getrennt. Zunächst stellte die Flotation eine Ergänzung zur naßmechanischen Aufbereitung dar. Sie machte jedoch mit Einführung der Allflotation alle übrigen Aufbereitungsschritte – abgesehen von der Zerkleinerung auf Schluff- bis Feinsandkorngröße – überflüssig. Mit Einführung der Flotation war es in einzelnen Betrieben möglich, ältere Halden nochmals aufzubereiten. Im unteren Lahn-Revier wurden folgende Flotationsanlagen betrieben:

- Flotationsaufbereitung Laurenburg bei Laurenburg (1928 - 1953),
- Flotationsaufbereitung Insel Silberau bei Bad Ems (1926 - 1959),
- Flotationsaufbereitung Königsstiel bei Braubach (1959 - 1963),
- Flotationsaufbereitung Friedrichssegen (1913 - 1914; 1948 - 1956),
- Flotationsaufbereitung Grube Rosenberg bei Braubach (1926 - 1928),
- Flotationsaufbereitung Grube Mühlenbach bei Koblenz (1958 - 1960).

Bergwirtschaft

Entsprechend der Entwicklung der Abbau- und Aufbereitungstechnik lassen sich fünf Haldentypen unterscheiden.

1. Halden aus der „Uraltaufbereitung“: Sie sind durch hohes Alter, geringes Volumen und Metallgehalte bis in den zweistelligen Prozentbereich (Tabelle 1) gekennzeichnet. Sie wurden meist in unmittelbarer Nähe der Förderstollen-

bzw. -schäfte aufgeschüttet und sind weitgehend durch Bewuchs in die Landschaft integriert.

2. Grobbergehalden: Hierunter werden Halden von Bergen in Steinkorngröße verstanden. Vermutlich wurden sie – abgesehen von der Handlerei – keiner weitergehenden Aufbereitung zugeführt, da der Buntmetallgehalt gering war. Manche Stücke weisen an den Kluftflächen Erzmineralbeläge auf, andere sind von dünnen Erzschnüren durchzogen.
3. Gemischte Halden aus der naßmechanischen und naßmagnetischen Aufbereitung: Hierbei handelt es sich um oft großflächige Aufschüttungen und Aufhaldungen mit gelegentlich mehreren 100.000 m³ Volumen. Manche dieser Halden zeigen sehr uneinheitliche Wechsellagerungen verschiedener Korngrößen. Das Korngrößenspektrum reicht von Ton- bis Kieskorngröße. Die Halden sind auch häufig überbaut und abgedeckt. Freiliegende Rückstände weisen eine charakteristische Haldenvegetation mit Wuchsstörungen neben völlig unbewachsenen Teilstücken auf (Wieber 1994). Teilweise wurden die Rückstände nochmals aufgearbeitet oder als Wirtschaftsgut im Wasserbau oder als Wegebaumaterial verwertet.
4. Schlammteiche: In den Schlammteichen wurden die Abgänge aus der Schlammwäsche sedimentiert. Die Korngröße der Rückstände umfaßt den Sand-Schluff-Tonbereich. Gröbere Lagen sind zwischengeschaltet. Der Inhalt der Schlammteiche wurde nach der Entwässerung gemeinsam mit den Rückständen der naßmechanischen und naßmagnetischen Aufbereitung auf Halden verkippt. Einige Schlammteiche sind noch als verlandende Biotope erhalten. Der überwiegende Teil ist aber bereits verlandet oder wurde überschüttet und ist daher nicht mehr als Schlammteich erkennbar. In den Rückständen finden sich mittlere Buntmetallkonzentrationen von 0,96 % Blei und 1,5 % Zink (Tabelle 1), da insbesondere bei der Schlammwäsche die Erzausbringung nicht oder nur unzureichend gelang. Die Abgänge der Flotationsaufbereitung wurden z.T. auch zunächst in Schlammteiche geleitet, von denen aus die Trübe auf Halden gepumpt wurde.
5. Flotationssandhalden: Die flotierten Berge verließen die Flotationsaufbereitung als ein Wasser-Feststoffgemisch mit einem Feststoffgehalt von 150 bis 300 g/l (Herbst 1962). Bei der Ablagerung kam es darauf an, das Überschüßwasser möglichst schnell abzuleiten, um die Standsicherheit der Halden nicht zu gefährden. Der Schlamm wurde hinter einen Damm gespült, der mit der sich schnell absetzenden Grobfraktion (Fein- bis Mittelsand) laufend erhöht wurde. Die Entwässerung geschah über den Damm sowie über im hinteren Bereich angeordnete Mönche, die meist in durch die Halde überschüttete verrohrte Bäche entwässerten. Die großen Flotationshalden wurden zur Verbesserung der Standsicherheit auf Grobbergehalten (Setzberge) aufgesetzt. Das Volumen beträgt bei den großen Aufbereitungsanlagen bis über 1 Million m³.

Während die Ablagerung der Kippsubstrate der historischen Aufbereitung durch einfaches Abkippen in meist unmittelbarer Nähe der Aufbereitungsanlagen erfolgte, wurde mit Einführung der Flotation eine geregelte Deponierung der Abgänge notwendig, um die Standsicherheit der Halden nicht zu gefährden.

Tabelle 1. Hydrochemische Zusammensetzung der in Schlammteichen und Flotationshalden der Blei-Zink-Erzaufbereitung im unteren Lahn-Revier eingestaunten Sickerwässer (Datengrundlage: Krombach, 1993 und eigene Untersuchungen; Angaben in mg/l)

Parameter	n	Variationsbreite	Median	Mittelwert	Stdabw.
pH-Wert	27	5,5 - 7,2	6,4	6,4	0,42
Temperatur [°C]	27	5,9 - 17,5	11,3	12,4	2,73
Elektr. Lf. [µS/cm]	26	1530 - 2930	1876	1911	340
Calcium	4	110 - 302	255	231	85,8
Magnesium	4	62 - 120	79	85	26,9
Natrium	4	7,2 - 15	14,1	12,6	3,69
Kalium	4	3,1 - 7,7	5,1	5,25	2,02
Chlorid	4	7,0 - 18	11	11,8	4,57
Hydrogencarbonat	4	Spuren - 500	23,5	137	244
Sulfat	4	886 - 1580	1406	1320	304
Eisen	3	0,11 - 99	1,46	33,6	56,8
Mangan	3	5,19 - 266	27,3	99,5	145
Zink	34	12 - 544	300	254	163
Blei	34	0,007 - 4,89	0,78	1,06	1,10
Cadmium	34	0,015 - 0,93	0,26	0,29	0,17
Kupfer	34	<0,05 - 1,81	0,059	0,18	0,42
Nickel	4	0,26 - 1,50	0,37	0,63	0,59

n: Anzahl der Proben

In der Abbildung 2 sind ausgewählte Kornverteilungskurven von Flotationsrückständen und gemischten Bergablagerungen des Unteren Lahn Reviers dargestellt. Gemäß der „bodenkundlichen Kartieranleitung“ der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und der Geologischen Landesämter (1996) werden die unterschiedlichen Rückstände der Erzaufbereitung als Kippsubstrate zusammengefasst.

Die Kornverteilungskurven der Rückstände aus der Flotationsaufbereitung zeigen jeweils eine eng gestufte Kornverteilung im Schluff- bis Mittelsandbereich. Die Sandfraktion sedimentierte in unmittelbarer Nähe der Einleitstellen der Flotationsabgänge (Dammbereich), während sich die Feinfaktion im dammfernen Bereich absetzte. Die gemischten Ablagerungen weisen hingegen eine weit gestufte Kornverteilungslinie vom Schluff bis Grobkiekskorngroße auf.

Altstandorte und Altablagerungen des Blei-Zinkerzbergbaus

Nach Einstellung von Abbau und Aufbereitung blieben häufig nur unzureichend rekultivierte Haldenablagerungen und Industrieruinen zurück. In Abbildung 3 ist

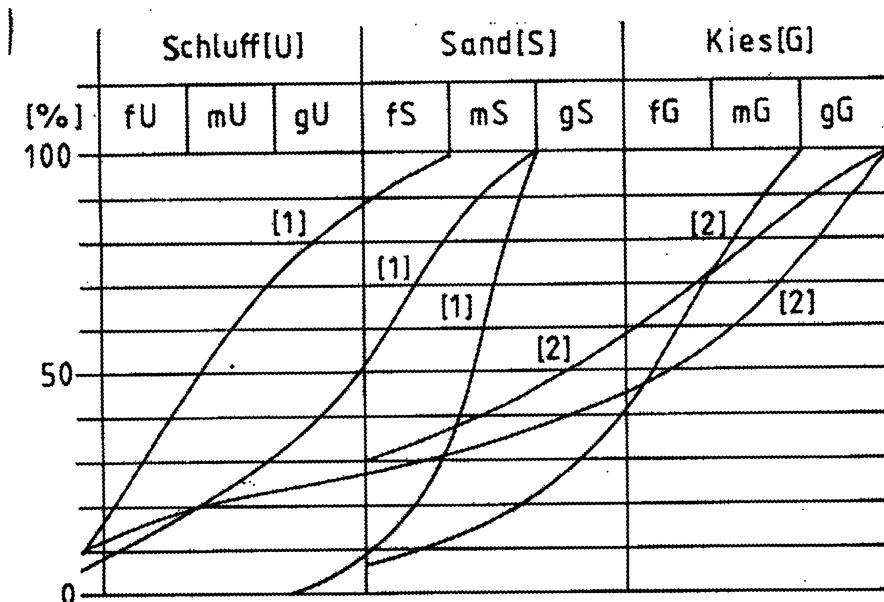


Abb.2. Kornverteilung (DIN 4022) der Kippsubstrate aus der Blei-Zinkerzaufbereitung des unteren Lahn-Reviers; Erläuterungen: 1 Flotationsrückstände; 2 gemischte Ablagerungen (Wieber 1994)

die Aufnahme des Altstandortes der Blei-Zink-Erzaufbereitung Hüttenal, unteres Lahn-Revier dargestellt. Bis zur Stilllegung am Anfang dieses Jahrhunderts wurden drei Gänge gebaut. Die Gänge fallen mit 70-80° nach Südosten ein und streichen im allgemeinen Nordnordwest-Südsüdost. Durch ein Nordost-Südwest streichendes Störungssystem sind die Gänge in 19 Mittel zerlegt. Ihre Mächtigkeit schwankt zwischen wenigen Zentimetern und bis zu 20 Metern (Isert 1968). Die Haupterze waren Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies und etwas Pyrit. Die Gangart bestand aus Quarz und Siderit.

Aufgeschlossen wurde die Lagerstätte über sieben Stollen und mehrere Schächte. Der Tiefbau ist bis 700 m unter Tage umgegangen. Die Aufbereitungsanlagen zogen sich über das gesamte Tal (vgl. Abb. 2). Im östlichen Bereich befanden sich der sogenannte Tagschacht mit Wohnanlagen und zwei Stollenmundlöchern. Westlich folgten der Hauptförderstollen mit Werkstätten, der Hauptaufbereitung und Scheidehaus sowie verschiedenen Verwaltungsbüros und Wohngebäuden. Weiter talabwärts folgten weitere Aufbereitungsanlagen (Schlammwäsche, Schlammweiher, Rundherde, elektromagnetische Aufbereitung u.a.m.), wobei die Aufbereitungsanlagen jeweils über einen Wasservorratsweiher oberstromig der Anlage und ein Sedimentationsbecken im Auslauf der Anlage verfügten. In die Schlammteiche hinter der Aufbereitung wurden die bergebeladenen Abwässer geleitet. 1912 wurde der Bergbau eingestellt.

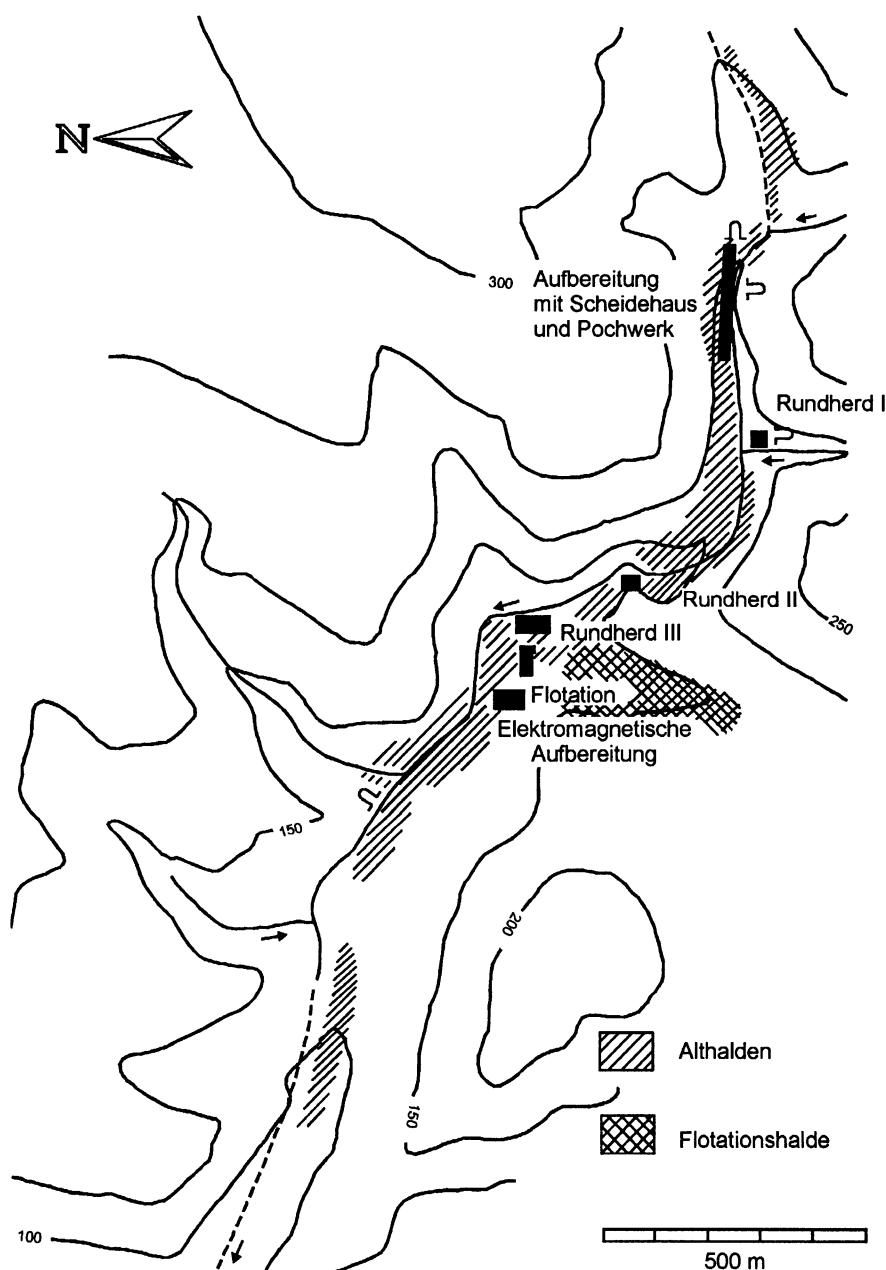


Abb. 3. Übersichtskarte mit Darstellung der historischen NE-Erzaufbereitung Hüttenal, unteres Lahn-Revier

Von 1952 bis 1958 wurden die alten Halden weitgehend nochmals abgegraben und einer neu errichteten Flotationsaufbereitung zugeführt. In einem Seitental wurde eine Flotationsschlammhalde angelegt (vgl. Abb. 3). Auf der Halde wurden mehrere hunderttausend m³ Flotationssande abgelagert. Unter der Halde verläuft ein verrohrter Bach, in den die vorgereinigten Flotationsabwässer über einen Mönch eingeleitet wurden. Eine Abdeckung und Bepflanzung erfolgte in den letzten Jahren nur in Teilbereichen.

Ebenso wurden die weitgehend abgegrabenen Halden (Obere und Untere Halde) nach Einstellung der Abgrabungen nicht abgedeckt und rekultiviert. Die gemischten Bergeablagerungen in Ton- bis Kieskorngroße treten hier frei zutage. Geprägt ist das Tal heute durch verlandende, schilfbestandene Schlamalteiche sowie nur unzureichend abgedeckte Halden mit sehr steilen, nur spärlich bewachsenen Böschungen im Grenzbereich der Standsicherheit. Im unteren Talbereich wurden die Kippsubstrate abdeckt und sind weitgehend überbaut.

Probennahme und Analytik

Hydro- und geochemisch untersucht wurden Kippsubstrate, Haldensickerwässer, Bachsedimente und Bachwässer.

Erzinger (1992) führte chemische Untersuchungen der Bachsedimente und Bachwässer des Hüttenales durch. Die Schwermetalle der Feststoffe brachte er durch Schmelzaufschlüsse in Lösung und ermittelte die Konzentrationen von Kupfer und Zink mittels kolorimetrischer Feldmethoden. Die Bleigehalte wurden quantitativ mittels Atomadsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. In den Wässern wurden die pH-Werte (DIN 38404 C5) und die Zinkgehalte (AAS) analysiert.

Krombach (1993) untersuchte die Buntmetallgehalte von Rückstände aus der Erzaufbereitung. Die Gesamtgehalte von Blei, Zink und Kupfer wurden mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt. Außerdem wurden bei ausgewählten Proben in Anlehnung an die Extraktionssequenzen (L 1 bis L 5) von Förstner (1981) die Bindungsformäquivalente bestimmt:

1. Austauschbare Kationen (NH₄Ac-Aufschluss),
2. Carbonatische Bindungsformen (NaAc-Aufschluss),
3. Leicht reduzierbare Phase (v.a. pedogene Oxide, NH₂OH-Aufschluss),
4. Mäßig reduzierbare Phase (an Fe-, Al-, Mn-Oxide gebunden, NH₄Ox-Aufschluss),
5. Organische Bindungsformen und Sulfide ((H₂O₂-Aufschluss)).

Die hydrochemische Beschaffenheit der Sickerwässer einer Flotationshalde bei Laurenburg/Lahn untersuchte Krombach (1993). Die Probennahme erfolgte aus 1 ¼ Zoll Pegeln nach einmaligem Wasseraustausch. Er bestimmte die Vor-Ort-Parameter Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redox-Potential und Sauerstoffgehalt unmittelbar bei der Probennahme. Die entnommenen Wasserproben wurden gefiltert (0,45 µm), angesäuert und bis zur Laboranalytik gekühlt gelagert. Die Untersuchungen der Blei-, Kupfer- und Cadmiumgehalte erfolgten mittels AAS, die Zinkkonzentrationen wurden mittels ICP-AES bestimmt.

Ergänzend wurden durch den Bearbeiter Proben von Haldensickerwässern entsprechend den Vorschriften der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1993) entnommen. Die chemische Analytik der Hauptkationen und -anionen sowie der Spurenelementgehalte erfolgte entsprechend der einschlägigen DIN- und DEV-Vorschriften in privaten chemischen Laboratorien¹.

Geogene und anthropogene Anreicherungen

Geogene und pedogene Anreicherungen

Im Bereich ausbeißender Erzgänge kommt es geogen zu Buntmetallanomalien. Von Wieber und Knoblich (1996b) wurden in Böden des ehemaligen Erzreviers an der unteren Lahn folgende Hintergrund- und Anomaliekonzentrationen vorgefunden (Tabelle 2).

Zur Bestimmung des geogenen Background wurden geochemische Analysenergebnisse des C-Horizontes (Unterboden) herangezogen. Anthropogene Veränderungen und pedogene An- oder Abreicherungen sind hier zu vernachlässigen. Durch Prozesse der Bodenbildung sowie anthropogene Immissionen kommt es hingegen im Oberboden zu Veränderungen. Diese veränderten Buntmetallgehalte werden als Hintergrundkonzentrationen (im Gegensatz zum geogenen Background) bezeichnet. Zur Auswertung wurden von Wieber und Knoblich (1996b) Analysenergebnisse von insgesamt 663 Bodenproben aus fünf Untersuchungsgebieten des Unteren Lahn Gebietes herangezogen.

Buntmetallgehalte der Aufbereitungsrückstände

Die buntmetallbelasteten Kippsubstrate wurden auf Halden und in Schlammtiechen abgelagert. Hinsichtlich der Spurenelementkonzentrationen und Mobilität in den Kippsubstraten bestehen erhebliche Unterschiede, die in erster Linie auf die Art und Weise der Aufbereitung zurückzuführen sind.

Die Rückstände aus der „Uraltaufbereitung“ (Schriegl 1955) weisen sehr hohe Restmetallgehalte auf. Mit den zunehmend moderneren Aufbereitungstechniken nahmen die Buntmetallgehalte weiter ab (Tabelle 3). Allerdings bestanden Schwierigkeiten bei den feinkörnigen Rückständen. Dies zeigt sich in den hohen Restgehalten der tonig-schluffigen Rückständen der Schlammwäsche. In der Tabelle 2 ist eine Auswahl von Analysenergebnissen zusammengestellt.

Krombach (1993) stellte ebenfalls deutliche Unterschiede bei den Buntmetallgehalten der Kippsubstraten fest (Abb. 4), die den jeweiligen Stand der Aufbereitungstechnik widerspiegeln.

Milieubedingt bestehen z.T. erhebliche Differenzen hinsichtlich der Mobilität. Die Proben T (1/6, 2/4, 6/1 und 7/1 nach Krombach 1993) sind schluffige Tone und stammen aus wassergefüllten ehemaligen Trübeteichen. Die Sauerstoffgehalte

Tabelle 2. Buntmetallgehalte in Böden an der Unteren Lahn (Angaben in mg/kg)

	Oberboden		Unterboden		Erzgänge
	regionaler Hintergrund	Anomaliebereich	geogener Hintergrund	Anomaliebereich	Dispersionshöfe
Blei	60-110	>190	20-100	>300	bis 3,5 g/kg
Zink	120-180	>250	20-70	>200	bis 1,7 g/kg
Kupfer	10-15	>25	10-15	>70	bis 334 mg/kg

Tabelle 3. Mittlere Buntmetallgehalte von Bergematerial der Blei-Zink-Erzaufbereitung (Angaben in Gewichts %; k.A.: keine Angabe)

Quelle	Art der Aufbereitung	Korngröße DIN 4022	Blei	Zink	Kupfer
Schriel 1955	Handscheidung	X, G, u	3,0-26	2,6-13	k.A.
Isert 1968	naßmechan. A	G, s, u	0,21	3,69	k.A.
Wieber 1994	naßmechan. A	G, s, u	0,55	0,77	0,035
Wieber 1994	Schlammwäsche	U - T, s	0,96	1,5	0,10
Hamann 1955	Flotation	fS - U	0,10	0,25	0,04
Götte und Stieler 1936	Flotation	fS - U	0,80	k.A.	0,16
Wieber 1994	Flotation	fS - U	0,62	0,67	0,08

der eingestaunten Wässer sind gering (Minimum: 1,7 mg/l). Das hydrochemische Milieu ist (bedingt) anaerob. Die übrigen Proben wurden oberhalb des Grundwasserspiegels entnommen und stammen damit aus einem bedingt aeroben Milieu.

Bei den drei untersuchten Buntmetallen fallen zunächst die deutlich geringeren Konzentrationen in den Flotationsrückständen (F1, F2, F3) auf.

Im anaeroben Milieu der eingestaunten Schlammteiche ist die Verwitterungintensität bei Zink und Kupfer gering. Diese Tendenz ist beim Blei nicht festzustellen. Im aeroben Milieu weist hingegen Zink im Vergleich zum Blei einen höheren Anteil mobilerer Bindungsformen auf (vgl. Abb. 4).

Bachsedimente

Durch die Ableitung von nur unzureichend gereinigten Abwässern der Erzaufbereitung während der Betriebsperiode kam es zu erheblichen Buntmetallanreicherungen in den Bachwässern und -sedimenten.

Die Buntmetallbelastung der Bachsedimente im Hüttental wurde von Erzinger (1992) untersucht. Da die Erzaufbereitung auf Wasser angewiesen war und nur wenig Wasser im Hüttental zur Verfügung stand, wurde der gesamte Bach in die Aufbereitungsanlagen integriert. Vor den einzelnen Anlagen wurden Vorratswei-

her errichtet. Die Abgänge der Aufbereitung wurden in Sedimentations- oder Schlammbecken geleitet. Geochemische Analysen zur Belastung der Bachsedimente sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

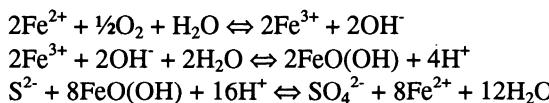
Haldensickerwässer

Neben der direkten Verfrachtung der buntmetallbelasteten Aufbereitungsrückstände als Partikel kommt es über den Sickerwasserpfad ebenfalls zur Mobilisierung und Verlagerung.

Durch den Abbau, die Aufbereitung mit der damit einhergehenden Zerkleinerung und Ablagerung auf Halden wurden die durch die Aufbereitung nicht gewinnbaren Erze einer intensiven Verwitterung ausgesetzt. Die Buntmetallsulfide werden zunächst entsprechend ihrer Löslichkeit dissoziiert:



Durch Oxidation des Sulfidions entsteht ein Ungleichgewicht und weitere Metallsulfide werden gelöst. Durch diese Vorgänge können – trotz niedriger Löslichkeitsprodukte – große Mengen an Metallionen freigesetzt werden. Die direkte Sulfidionen-Oxidation verläuft sehr langsam. Sie kann jedoch bei Anwesenheit von Eisen und Mangan erheblich beschleunigt werden:



Reaktionsprodukte bei der Buntmetallsulfid-Oxidation stellen Metallionen, Sulfat und Protonen dar. Die Säure wird jedoch durch Carbonate gepuffert:

Tabelle 4. Buntmetallbelastung der Bachsedimente im Hüttental (1) und in seitlichen Zuflüssen (2), (Datengrundlage: Erzinger 1992; Angaben in mg/kg)

	Zink (1)	Kupfer (1)	Blei (1)	Zink (2)	Kupfer (2)	Blei (2)
Probenanzahl	12	12	12	8	8	8
Minimum	21	31	179	n.n.	10	63
Maximum	44800	6670	12800	42	42	296
Mittelwert	10600	1260	5820	25	26	111
Median	3330	519	4160	21	26	75
Standard- abweichung.	13800	1790	4250	14	12	73

n.n.: nicht nachweisbar

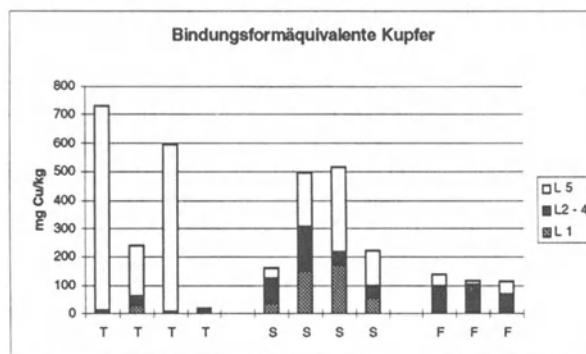
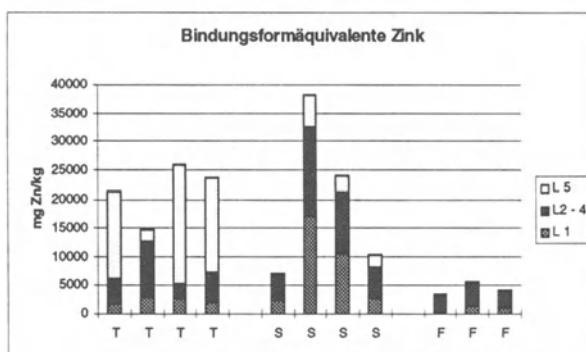
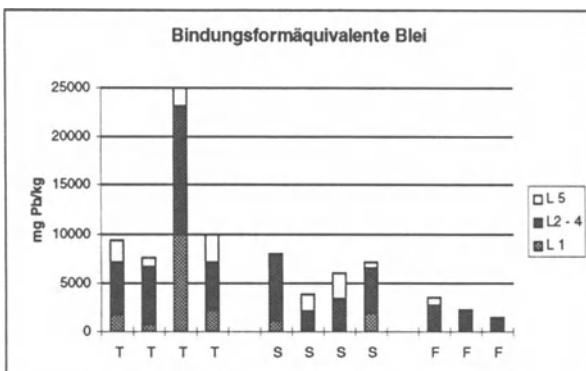
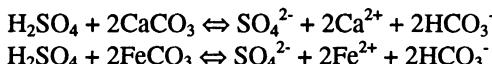
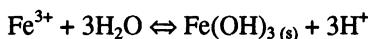


Abb. 4. Bindungsformäquivalente von Blei, Zink und Kupfer in den Rückständen der Erzaufbereitung (nach Krombach 1993; T: Ton, S: Sand, F: Flotationssande, L 1 - L 5: Extraktionssequenzen)



Innerhalb des Bearbeitungsgebietes kommen Carbonate sowohl fein verteilt in den devonischen Sedimentgesteinen als auch in der Gangart als Siderit, untergeordnet als Calcit und Dolomit - Ankerit, vor.

Bei der Oxidation der Fe^{2+} -Ionen und Fällung als amorphes Eisen(III)hydroxid entstehen weitere Hydronium - Ionen:



Darüber hinaus beschreiben Kelly und Tuovien (1988) die große Bedeutung der durch Bakterien bedingten Oxidation von ZnS , CuS , NiS und CoS .

In Tabelle 1 sind hydrochemische Haldensickerwasseranalysen zusammengefaßt. Charakterisiert sind die Wässer insbesondere durch eine deutliche Aufsalzung, Sauerstoffdefizite, meist schwach saure pH-Werte sowie massiv erhöhte Sulfat- und Zinkkonzentrationen. Daneben weisen die Wässer erhöhte Gehalte an weiteren Buntmetallen, Eisen und Mangan sowie z.T. erhöhte Temperaturen auf. Deutlich erhöhte Temperaturen wurden in eingestaunten ehemaligen Schlammtichen mit Basis- und Seitenabdichtungen festgestellt und sind ebenfalls auf exotherme Sulfidoxidationen zurückzuführen.

Diskussion

Zu anthropogenen Anreicherungen im Rahmen des Erzabbaus und der Aufbereitung kam es durch

- die Ablagerung der Rückstände aus der Erzaufbereitung auf Halden und in Schlammtichen,
- „Verwertung“ als Wegebaumaterial sowie im Rahmen des Wasserbaus,
- Ableitung von Waschabgängen und anderen Aufbereitungsabwässern,
- Staubemissionen bei der Verhüttung,
- Unfälle (z.B. Dammbrüche von Schlammtichen).

Nach Einstellung der Erzaufbereitung fanden/finden weitere Emissionen von Buntmetallen statt durch

- Verwehung und Deposition von feinkörnigen Kippsubstraten von unzureichend abgedeckten Halden,
- Erosion und Verfrachtung durch Oberflächenwässer,
- Bildung kontaminiierter Haldensickerwässer,
- Bildung und gezielte Ableitung von Grubenwässern.

Bei abgedeckten und rekultivierten Halden kommt es aktuell zu keinen Austrägen über die Emissionspfade Erosion durch Wind und Oberflächenwässer. Bei nicht abgedeckten Halden werden Art und Ausmaß zunächst durch die Korngröße der Erzaufbereitungsrückstände bestimmt. Bei grobkörnigen Kippsubstraten besitzen diese Emissionspfade keine Relevanz. Aber insbesondere bei freiliegenden Rück-

ständen in Grobschluff- bis Feinsandkorngröße (Flotationssande) zeigen sich Erosionen mit einhergehenden Verfrachtungen durch Kleindünen und Erosionsrinnen. Rippeln, Kleindünen und Auskolkungen sind insbesondere im Dammbereich nicht abgedeckter Flotationssandhalden verbreitet. Ebenso kommt es hier auch zur Ausbildung z.T. mehrere Meter breiter und tief eingeschnittener Rillenerosionen. Bei geringerer Hangneigung hingegen flächige Abträge vor. Tiefe Erosionsrinnen sind hier nicht mehr ausgebildet. Neben der Korngröße der Kippsubstrate bestimmen der Bewuchs, die Hangneigung und die kleinklimatischen Verhältnisse Art und Ausmaß der Verfrachtung. Die erodierten Rückstände werden entweder in der Nähe der Halden sedimentiert oder über Oberflächengewässer weiter transportiert. Bei Hochwasserereignissen kann es auch zur Sedimentation und Anreicherung in Überschwemmungsgebieten kommen.

Die Intensität der beschriebenen hydrochemischen Reaktionen und die Beschaffenheit der Haldensickerwässer ist maßgeblich von folgenden Faktoren abhängig (Wieber 1994):

1. Der Metallsulfidgehalt der Ablagerungen bestimmt das Ausmaß, in welchem die Reaktionen stattfinden können;
2. Wasserzutritt und Permeabilität der Halden: Wasser ist Reaktionspartner, Reaktionsmedium und Transportmittel;
3. Sauerstoff ist Reaktionspartner und wird von den Bakterien benötigt;
4. die Korngröße der Rückstände und damit deren Oberfläche bestimmen die Anzahl der Reaktionspartner;
5. die Permeabilität bestimmt die Mächtigkeit der Oxidationszone;
6. die Mächtigkeit bestimmt Intensität und Dauer der geochemischen Prozesse;
7. der Carbonatgehalt bestimmt das Puffervermögen der Kippsubstrate;
8. außerdem beeinflussen Größe, Mächtigkeit, Relief, Abdeckung und Bewuchs, klimatische Verhältnisse u.a.m. die Intensität und Geschwindigkeit der Verwitterungsprozesse.

Bedingt durch die intensive Zerkleinerung auf Schluff-Feinsand-Korngröße mit der damit einhergehenden großen Oberfläche und dem erheblichen Volumen von mehreren 100.000 m³ zeigen die Sickerwässer von Flotationshalden die deutlichsten Veränderungen gegenüber unbelasteten Grundwässern. Allerdings ist bei den Flotationshalden ein oberflächennah in der Auflockerungszone zirkulierender Sickerwasserstrom von einem die Halde durchsickernden Strom zu unterscheiden. In der oberflächennahen Oxidationszone sind die sulfidischen Erze und Eisen- und Manganverbindungen weitgehend oxidiert, ausgewaschen oder durch Coatings immobilisiert (Wieber und Knoblich 1997). Die Aufsalzung und Buntmetallfracht der Sickerwässer ist daher gegenüber den die Halden durchströmenden Wässern reduziert. Mit zunehmender Korngröße und Alter sowie abnehmendem Haldenvolumen und Mächtigkeit zeigen die Halden der primitiveren Aufbereitungsmethoden nochmals geringer mineralisierte Sickerwässer. Ausnahmen stellen dabei ehemalige Schlammtische dar, die mit den Flotationshalden vergleichbare Sickerwässer aufweisen. Daneben hat der Erzmineralbestand ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf den pH-Wert und weitere physiko-chemische Eigenschaften der Hal-

densickerwässer. Im unteren Lahn-Revier wurden bisher keine extrem sauren pH-Werte festgestellt.

Der Vergleich der Buntmetallgehalte der Bachsedimente (Tabelle 4) mit den Konzentrationen in den Kippsubstraten (Tabelle 3) zeigt, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen. Das Gewässer ist über ca. 1,6 km im gesamten Bereich der ehemaligen Aufbereitungsanlagen massiv durch die Sedimentation der Aufbereitungsabgänge kontaminiert. Neben dem direkten Eintrag von Kippsubstraten kommt es beim Zutritt von Haldensickerwässern zur Fällung von Carbonaten (Wieber 1994).

Demgegenüber zeigen die dem Hüttenal seitlich zutretenden kleinere Bäche Buntmetallgehalte der Bachsedimente (Tabelle 5) in vergleichbarer Größenordnung wie der Untere-Lahn-Standard (Wieber und Knoblich 1996a). Die mittleren Zinkkonzentrationen liegen mit 25 mg/kg deutlich unterhalb der Hintergrundbelastung der TK 5611, 5612 und 5613.

Schalich et al. (1986) stellten bei Untersuchungen der Bachsedimente im Bereich der Bleierzlagerstätte Mechernich Bleigehalte von generell oberhalb 10 g/kg fest. Auch außerhalb der Lagerstätte wurden von ihnen der Einfluß der Aufbereitungsabgänge durch erhöhte Bleikonzentrationen nachgewiesen. Vergleichbare Kontaminationen der Bach- und Auesedimente im Bereich bedeutenderer Aufbereitungsanlagen wurden im Oberharz (Matschullat et al. 1991), im Schwarzwald (Foellmer 1994) sowie in weiteren Bereichen des westlichen Schiefergebirges (z.B. Lenz 1986) festgestellt. Die nur unzureichende Reinigung der Aufbereitungswässer führte zwangsläufig zu massiven Buntmetallanreicherungen in den Bach- und Auesedimenten bis weit außerhalb des eigentlichen Bergbaugebietes. Ramezani (1993) hat die Ausflockung von Flotationsreagenzien einer Kupfererzaufbereitung in Bachsedimenten des Po-Yang-Gebietes (China) bis 40 km abstromig der Aufbereitungsanlage nachgewiesen.

Tabelle 5. Buntmetallgehalte der Bachsedimente der TK 5611 bis 5613 (Wieber und Knoblich 1996; Angaben in mg/kg)

	Zink	Kupfer	Blei
Probenanzahl	112	112	112
Minimum	40	5	15
Maximum	785	356	610
Mittelwert	93	23	118
Median	160	15	75
Standardabweichung	125	37	117

Schlußfolgerungen

Durch den Jahrzehnte zurückliegenden Buntmetallerzbergbau wurden Bergbaufolgelandschaften hinterlassen, die selbst heute noch erhebliche Mengen an Buntmetallen emittieren. Bei rekultivierten Halden werden hoch mineralisierte, schwach saure Wässer über den Sickerwasser- und Grundwasserpfad ausgetragen. Nicht vollständig abgedeckte Halden und Betriebsgelände weisen infolge von hohen pflanzentoxischen Spurenelementgehalten (vor allem Zink), mangelnden Nährstoffen (z. B. Phosphat, Nitrat), hoher Erosionsempfindlichkeit und ungünstigen Wasserverhältnissen nur spärlichen Pflanzenwuchs auf. Daher kommt es zu zusätzlichen Erosionen und Verlagerungen durch Oberflächenwässer und durch Verwehungen.

Dies führt zu weiteren Anreicherungen von Blei und Zink in Böden und Bachsedimenten. Die Bachsedimente kleinerer Bäche weisen im Bereich der ehemaligen größeren Aufbereitungsanlagen Buntmetallgehalte auf, die in vergleichbarer Größenordnung mit den auf Halden abgelagerten Kippsubstraten liegen. Selbst die Sedimente größerer Gewässer wie der Lahn zeigen nach Untersuchungen von Wieber und Knoblich (1996a) deutliche, auf den ehemaligen Erzbergbau mit der damit einhergegangenen Aufbereitung zurückzuführende Buntmetallanreicherungen.



Abb. 5. Flotationssandhalde der ehemaligen Grube Holzappel bei Laurenburg, unteres Lahn-Revier

Zur Verhinderung der diffusen Verfrachtung sandiger Kippsubstrate sowie aus Gründen des vorbeugenden Gesundheitsschutzes erscheint die Abdeckung und Rekultivierung der Flotationssandhalden dringend geboten. Nach der Abdeckung und Bepflanzung der Halden werden zwar weiter Haldensickerwässer gebildet, allerdings wird die Sickerwasserneubildung erheblich reduziert. Für die in Abbildung 5 dargestellte Flotationssandhalde wird zur Zeit eine Sanierungsplanung erstellt. Vorgesehen ist eine Abdeckung mit unbelastetem Erdaushub und Bepflanzung. Die Rekultivierungsarbeiten werden im Laufe des Jahres 2000 abgeschlossen werden.

Anmerkung

1 Analytik der Elemente nach DIN bzw. DEV:

Element:	Analysenmethoden:	Element:	Analysenmethoden:
Calcium	DIN 38406 E 3-1	Eisen	DIN 38406 E 22
Magnesium	DIN 38406 E 22	Mangan	DIN 38406 E 22
Natrium	DIN 38406 E 27	Zink	DIN 38406 E 22
Kalium	DIN 38406 E 27	Blei	DIN 38406 E 6-1
Chlorid	DIN 38405 D 19	Cadmium	DIN 38406 E 22
Hydrogencarbonat	DIN 38409 T 7	Kupfer	DIN 38406 E 22
Sulfat	DIN 38405 D 19	Nickel	DIN 38406 E 22

Literatur

- Brauns C (1995) Isotopenuntersuchungen an Erzen des Siegerlandes. Diss. Univ. Gießen, 144 S., Gießen
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Geologische Landesämter (1996) Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Aufl., 392 S., 33 Abb., 91 Tab., Hannover
- Erzinger J (1992) Geochemischer Prospektionskurs 1992 in das ehemalige Blei-Zinkerzrevier Bad Ems. 81 S., Gießen (unveröff.)
- Foellmer A (1993) Historischer Erzbergbau im Schwarzwald und Schwermetalle in Böden der Staufener Bucht. Heidelb. Geowiss. Abh., 67: S. 42-43, Heidelberg
- Förstner U (1981) Umweltchemische Analyse und Bewertung von metallkontaminierten Schlammten. Chemiker Zeitung, 6: S. 165-174, 6 Abb., 7 Tab., Heidelberg
- Götte A, Stieler A (1936) Die Blei-Haldenerz-Flotation „Neue Hoffnung“ zu Bleialf in der Eifel. Metall und Erz, Bd. 33, H. 12: S.320-324, 4 Tab., 1 Abb., Halle a.d.S.
- Hamann J (1955) Haldenerzaufbereitung Laurenburg (Lahn) der Stolberger Zink A.G. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Aachen, in Laurenburg. Metall und Erz, XIX, 8: S.142-152, 4 Abb., Clausthal
- Herbst F (1962) Aufhaltung von Flotationsbergen 1. Teil. Erzmetall, Bd. XV, H. 4: S. 189-199, 11 Abb., Stuttgart

- Iser F (1968) Beschreibung rheinland-pfälzischer Bergamtsbezirke. Bd.2, Bergamtsbezirk Diez, 282 S., 1 Karte, Koblenz
- Krahn L (1988) Buntmetall-Vererzung und Blei-Isotopie im linksrheinischen Schiefergebirge und angrenzenden Gebieten. Diss. TH Aachen, 199 S., 72 Abb., 24 Tab., Aachen
- Krombach K (1993) Untersuchung zu Gehalt und Bindungsform der Schwermetalle Zn, Pb, Cu und Cd in Böden und Wässern einer Halde der Erzaufbereitungsanlage Laurenburg. 89 S., 8 Tab., 7 Bild., 7 Abb., Gießen (Dipl.-Arb., unveröff.)
- Lenz W (1986) Untersuchungen zur Schwermetallbelastung und -mobilität im ehemaligen Blei-Zink-Revier Bad Ems/Holzappel. Gieß. Geol. Schr., 40, 130 S., Gießen
- Matschullat J, Niehoff N, Pörtge KH (1991) Zur Element-Dispersion an Flußsedimenten der Oker (Niedersachsen). Z. dt. Geol. Ges., 142: S. 339-349, Hannover
- Ramezani N (1993) Umweltgeochemische Auswirkungen im Minenbereich des aquatischen Systems der Jiang Xi Province/China. Heidelb. Geowiss. Abh., 67: S. 122-123, Heidelberg
- Schalich J, Schneider FK, Stadler G (1986) Die Bleierzlagerstätte Mechernich – Grundlage des Wohlstands, Belastung für den Boden. Sonderdruck aus Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 34, 91 S., 25 Abb., 4 Tab., 1 Karte, Krefeld
- Schriehl W (1955) Der „Briloner Galmeidistrik“ im Sauerland. Erzmetall, VII: S.367-369, Stuttgart
- Slotta R (1983) Der Metallerzbergbau. Technische Baudenkmäler in der Bundesrepublik Deutschland. Bd. 4, Teil II, S. 855-1227, Bochum
- Wenkenbach F (1865) Beschreibung der im Herzogthum Nassau an der Lahn und dem Rhein aufsetzenden Erzgängen. Nass. naturwiss. Jb., 16: S. 226-303, 3 Taf., Nassau
- Wieber G (1994) Das ehemalige Erzrevier an der Unteren Lahn: Hydro- und geochemische sowie umweltgeologische Verhältnisse unter Berücksichtigung der Rückstände aus der Erzaufbereitung. Gieß. Geol. Schr., 52: 284 S., Gießen
- Wieber G, Knoblich K (1996a): Die Schwermetallbelastung der Unteren Lahn. Oberhess. Naturwiss. Zeitschr., 58: S. 89-102, 4 Abb., 7 Tab., Gießen
- Wieber G, Knoblich K (1996) Ableitung lokaler und regionaler Hintergrundwerte für Blei, Zink, Kupfer und Nickel in Böden über vererzten und nicht vererzten Gesteinen. Mainzer geowiss. Mitt., 25: S. 205-222, 5 Abb., 14 Tab., Mainz
- Wieber G, Knoblich K (1997) Verwitterung von Kippsubstraten aus der Aufbereitung sulfidischer Blei-, Zink-, Kupfer- und Quecksilbererze. Mainzer geowiss. Mitt., 26: S. 99-130, 2 Abb., 13 Tab., Mainz

Untersuchungen zu immissionsbedingten Waldschäden auf der Halbinsel Kola mit Hilfe eines aktiven Biomonitorings (*Picea abies*)

Norbert Will, Michael Zierdt und Bernd Cyffka

Zusammenfassung

In Russisch-Lappland, auf der Halbinsel Kola, befinden sich große Industrieanlagen zur Buntmetallverhüttung, die mit ihren Schwefeldioxid- und Schwermetallimmissionen auf die Vegetation und den Boden einwirken. Besonders in der Industrieregion Montschgorsk haben die schwefelhaltigen Kupfer- und Nickelerze zu einer starken Landschaftsbelastung geführt, mit der Folge eines Waldsterbens ungeheuren Ausmaßes. Mit Hilfe eines aktiven Monitorings ist sich dieser Problematik genähert worden. Aus diesem Grunde wurden an sieben Standorten im Raum Montschgorsk dreijährige Fichten (*Picea abies*), insgesamt 42 Exemplare, ausgesetzt. Parallel ist in einem Gewächshausversuch ermittelt worden, wie sich entsprechende Fichten unter immissionsfreien Bedingungen entwickeln und, wie die Pfade der Schwermetallaufnahme zu beurteilen sind.

Grundsätzlich konnte festgestellt werden, daß die Konzentration an Kupfer und Nickel mit zunehmender Entfernung zum Emittenten sinken. Die ermittelten Schwermetallgehalte der Nadeln zeigten einen klaren Einfluß der Schwermetallimmissionen und somit die lokale chemische Wirkung der Buntmetallverhüttung auf die Landschaft.

Einleitung

Seit dem Umbruch in der ehemaligen Sowjetunion ist die Halbinsel Kola in den letzten Jahren verstärkt in den umweltgeowissenschaftlichen Blickpunkt gerückt (vgl. Rees und Kapitsa 1994, Luzin et al. 1994, Moissenko 1994, Zierdt und Cyffka 1995, Venzke 1996, Reimann et al. 1997). Nicht nur die Probleme der russischen atomar betriebenen U-Bootflotte sondern auch die durch die Buntmetallverhüttung (besonders im Raum Nikel und Montschgorsk) entstandenen Umweltprobleme fanden verstärkt Beachtung in der westlichen Öffentlichkeit. Die durch den jahrzehntelangen Eintrag von Immissionen bedingten Waldschäden in der borealen Nadelwaldzone sind Gegenstand dieser Untersuchung.

Mit Hilfe der Bioindikation soll die immissionsbedingte geochemische Belastungssituation dieser Landschaft beurteilt werden. Im Rahmen eines DFG-Projektes¹ wurden hierfür Fichten (*Picea abies*), die auf der Halbinsel Kola im dort vorherrschenden borealen Nadelwald am weitesten verbreitete Baumart, im Raum Montschengorsk exponiert. Dieses aktive Monitoring mittels *Picea abies* diente zum Erkennen der Verteilungsmuster von Schwermetallen, vorwiegend Kupfer und Nickel als Haupteintragselemente. Dahinter verbarg sich die Frage, ob die Fichten überhaupt in der Lage sind, bei der derzeitigen Immissionssituation einen längeren Zeitraum zu überleben. Deshalb wurde zum einen parallel dazu im Gewächshaus untersucht, wie sich die Fichten unter immissionsfreien Bedingungen entwickeln, und zum anderen, wie die Pfade der Schwermetallaufnahme zu beurteilen sind. Dafür wurden für das Untersuchungsgebiet typische Podsolböden (belastete und unbelastete) auf der Kola-Halbinsel horizontweise abgetragen und im Gewächshaus wieder aufgebaut. Analog zu den exponierten Fichten in Rußland wurden auch hier Fichten ausgepflanzt. Mit diesem Gewächshausversuch sollte untersucht werden, ob die Fichten auf den kontaminierten Böden nach Einstellung der Buntmetallverhüttung in Montschengorsk wieder Fuß fassen können.

Vorstellung und naturräumliche Ausstattung des Untersuchungsgebietes

Fast im zentralen Bereich der Halbinsel Kola liegt die Stadt Montschengorsk (Abb. 1). Kupfer- und Nickelerze werden hier seit 1938 abgebaut und an Ort und Stelle, im Kombinat „Seweronikel“, verhüttet (Pozniakov 1993). Seit 1971/72 wurden vorwiegend Erze aus Norilsk (Sibirien) zur Verhüttung antransportiert (Reimann et al. 1997). Diese Erze weisen nach Alexeyev (1993) einen bis zu dreimal so hohen Schwefelgehalt auf und haben somit nicht unerheblich zu einer starken Zunahme der Schwefeldioxidemissionen beigetragen, was letztlich zu einer starken Landschaftsbelastung führte. In den letzten Jahren, in Folge der Umstrukturierung der ehemals sowjetischen Staatswirtschaft, soll wieder verstärkt auf einheimisches (sprich auf der Halbinsel) vorkommendes Erz zurückgegriffen worden sein². Das Verfahren der Erzaufbereitung im Werk „Seweronikel“ ist die Röstung, bei der das sulfidisch gebundene Metall reduziert und das Sulfid zu SO₂ oxidiert wird (Zierdt und Cyffka 1995).

Die jährlichen Emissionen und die damit verbundenen Depositionsraten an Schwefeldioxid und Schwermetallen lassen sich für die letzten Jahre nur schwer abschätzen, da es nach dem Zusammenbruch der Sowjetunion zu einer rückläufigen Produktion und damit zu einem geringeren Schadstoffausstoß kam. Die Emissionen betrugen nach Angaben des "Murmansk Regional Committee for Ecology and Natural Resources" (MRCENR 1995 in: Reimann et al. 1997) im Jahre 1994 für den Raum Montschengorsk ca. 97,7 t/a Schwefeldioxid, 934 t/a Kupfer und 1619 t/a Nickel. Nach Venzke (1996) kommt es somit in 6-10 km Entfernung vom Emittenten zu einem jährlichen Fallout von 6-6,5 t/km² an Schwermetallen (Ni, Cu, Mn, Zn) und von 2030 t/km² Schwefeldioxid.



Abb. 1. Übersichtskarte der Halbinsel Kola mit Lage des Untersuchungsgebietes

Geologisch gesehen bilden ultrabasische Magmen der Montsche-Tundra, die an Schwächezonen in den baltischen Schild intrudierten, den geologischen Untergrund des Untersuchungsgebietes. Diese stellen zugleich durch die in ihr vorkommende Buntmetall-Sulfide die Grundlage der Montanindustrie in Montschegorsk dar (Dalheimer et al. 1988).

Aus dem Moränenmaterial des Pleistozäns hat sich als zonaler Bodentypus der Podsol entwickelt. Einzig die Profiltiefe unterscheidet ihn von Podsolböden in Mitteleuropa. Die russischen Böden weisen aufgrund der extremeren Klimabedingungen ein stark gedrängtes Profil mit verkürzten Horizonten auf, deren Gesamtstärke selten mehr als 40 cm beträgt.

Das heutige Vegetationsbild der Region Montschegorsk ist folglich mit der industriellen Tätigkeit der vergangenen 60 Jahre zu erklären. Die Vegetationsdichte und -beschaffenheit spiegelt die Nähe zum Emittenten wider, und zeigt somit einen deutlichen Gradienten aufgrund der Schwefeldioxid- und Schwermetallimmissionen. Unter diesen besonderen Bedingungen sind die Probenahmepunkte entlang der Hauptwindrichtung „Nord“ nach Süden hin angeordnet (Abb. 2). Insgesamt werden sieben Probenahmeflächen in einem Transect von etwa 400 km^2 besprochen.

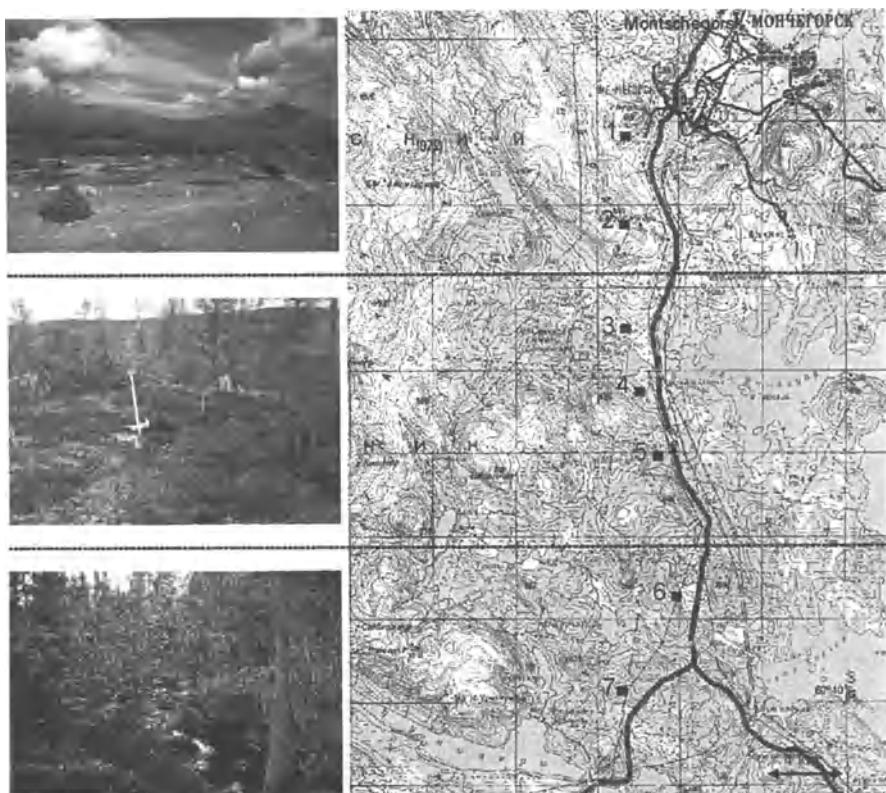


Abb. 2. Lage der Untersuchungsstandorte mit Darstellung der Schadklassen (nach Zierdt und Cyffka 1995) in Rußland.

Durch die Bewertung der Vegetationschäden kann eine Einteilung der Landschaft in drei Schadklassen (vgl. Abb. 2) vorgenommen werden (Zierdt und Cyffka 1995). In einer Zone direkt um das Kombinat „Seweronikel“ ist der boreale Nadelwald gänzlich zerstört. In geringer Anzahl treten stark geschädigte Birken (*Betula tortuosa*) und Fichten (*Picea abies*) lediglich in der Strauchschicht auf. Der Deckungsgrad liegt zwischen 3-5%. In der Feldschicht, immerhin mit einem Deckungsgrad von bis zu 30%, dominieren *Vaccinium vitis-idaea*, *Vaccinium myrtillus* und *Empetrum hermaphroditum*. Flechten und Moose fehlen vollständig. Venzke (1996) bezeichnet diese Zone als „Technogene Wüste“. In der Schadklasse 2 sind noch deutlich sichtbar Vegetationschäden zu erkennen. Vereinzelt treten hier wieder Bäume auf (*Picea abies* und *Betula tortuosa*), diese sind jedoch durch Vergilbungen stark geschädigt. In der Strauchschicht, die einen Deckungsgrad bis zu 10% erreicht, ist überwiegend *Betula tortuosa* zu finden. Die Feldschicht ist fast zu 100% ausgebildet. Sie besteht nahezu ausschließlich aus *Vaccinium spp.* In der dritten Zone (Schadklasse 3), ca. 30 km südlich des Werkes in Montschegorsk,

treten keine visuell wahrnehmbaren Schäden mehr auf. Die Baumschicht, gebildet überwiegend aus *Picea abies*, erreicht eine Deckungsgrad bis zu 15%, die Strauchschicht bis zu 95%. Hier ist eine Mooschicht deutlich vorhanden. Hervorzuheben ist der starke Bewuchs mit *Cladonia rangiferina*, die in den anderen beiden Zonen nicht auszumachen ist. Diese Zone unterscheidet sich in ihrer Artenzusammensetzung nicht von anderen unbelasteten Gebieten auf der Halbinsel Kola.

Material und Methoden

Im Sommer 1996 ist mit einem aktiven Monitoring mittels Bioindikation begonnen worden. An allen Standorten sind unter standardisierten Bedingungen sechs dreijährige *Picea abies* (vgl. Abb. 2) ausgepflanzt worden. Die Fichten, aus einem homogenen Saatjahrgang, sind von einer Baumschule angeschafft und in die Untersuchungsgebiete verbracht worden. Eine Verträglichkeit des Umsetzens konnte aufgrund des engen Zeitrahmens innerhalb des DFG-Projektes nicht geprüft werden. Auf Vergleichsuntersuchungsflächen in Finnisch-Lappland, die hier nicht näher diskutiert werden sollen, sind allerdings nach dem ersten Versuchsjahr noch 86% nach dem Zweiten noch 75% der Fichten vital vorgefunden worden. Vor dem Auspflanzen sind die Fichten aus den Aufzuchttöpfen genommen und die Wurzeln unter größter Sorgfalt mit H_2O dest. vom umgebenden Erdballen gereinigt worden. Das so unbeschädigte Wurzelsystem wurde zwischen die organische Auflage und dem Eluvialhorizont eingesetzt und befand sich somit in der Kontaktzone des nährstoffreichen Auflagehorizontes (O/A_h) und des Eluvialhorizontes (A_e/E).

Die Fichten sind im September 1996, 1997 und 1998, zum Ende der Vegetationsperiode, beprobt worden. Um für jede Fichte ein einheitliches Entnahmeverfahren zu garantieren, wurden von dem jüngsten Nadeljahrgang jeder Fichte drei Nadelzweigzweige abgetrennt. Die Proben sind in PE-Transporttaschen verpackt und in das geoökologisch/physiogeographische Labor in Halle mitgenommen worden. Die Nadelproben wurden dann nach Trocknung bei 60°C mittels Königswasser aufgeschlossen. Beim Königswasseraufschluß wurden 1g Nadeln mit einem Gemisch aus 12 ml Salzsäure und 4 ml Salpetersäure versetzt und anschließend nach 12 h Reaktionszeit 2 h unter Rückflußkühlung mit Absorptionsgefäß gekocht. Der Rückstand wurde mit 10 ml 0,5 M HNO_3 -Lösung aus dem Absorptionsgefäß versetzt und mit H_2O dest. auf 50 ml aufgefüllt und filtriert (DIN 38414, Teil 7). Die Elemente Kupfer und Nickel sind am AAS (Perkin Elmer 2100, Flammtechnik³) bei Acetylen/Luft-Flamme bestimmt worden. Dabei waren Blindwertmessungen und Dreifachbestimmungen je Probe, aus denen das arithmetische Mittel berechnet wurde, mit einbezogen. Die gefundenen Konzentrationen sind alle umgerechnet in mg pro kg TS dargestellt.

Um die Möglichkeiten einer Wiederaufforstung zu untersuchen und zur Abschätzung der Transportpfade der Schwermetalle im System Boden-Pflanze ist ein Gewächshausversuch durchgeführt worden. Aus diesem Grund wurden bei dem Forschungsaufenthalt im September 1996 für die Untersuchungsgebiete typische Podsolböden (12 Böden mittlerer Schwermetallbelastung, Standort 3, Schadklasse

2, sowie 6 Böden von unbelasteten Standorten, Standort 7, Schadklasse 3) horizontal abgetragen und in Göttingen in speziellen Behältern in einem Gewächshaus des Systematisch-Geobotanischen Institutes der Universität Göttingen horizontal wieder aufgebaut. Auf diesen Böden sind Fichten (entsprechend den ausgesetzten Fichten in den Untersuchungsgebieten) gepflanzt worden.

Untersucht werden sollte der Einfluß verschiedener sauren Niederschlages ohne und mit Schwermetallbelastung auf die Fichten und die Aufnahme der Schwermetalle durch die Fichten bzw. eine eventuelle Veränderung des Ernährungszustandes derselben. Die Kontamination der Fichten erfolgte nur durch die Zugabe mit dem Gießwasser. Die wöchentliche Gießmenge richtete sich nach dem mittleren Jahresniederschlag in Russisch-Lappland von 485 mm/a, das entsprach 18,5 l pro Topf/a. Bei der chemischen Zusammensetzung der Gießwässer ist auf vorhandene Daten der Niederschlagsinhaltstoffe im Untersuchungsgebiet ermittelt durch Cyffka u. Zierdt (1995) zurückgegriffen worden. Es wurden drei Varianten der chemischen Zusammensetzung des Gießwassers verwendet:

- Variante 1: „Saures“ Gießwasser (pH 3,5) unter Zugabe von Kupfer auf sechs belastete Böden, simuliert den derzeitigen Immissionszustand in Russisch-Lappland
- Variante 2: „Normales“ Gießwasser (pH 6,0) auf sechs belastete Böden, simuliert ein Abschalten des Werkes
- Variante 3: „Normales“ Gießwasser (pH 6,0) auf die unbelasteten Böden = „Nullvariante“ als Vergleich

Das „normale“ Gießwasser entspricht dabei einer Verdünnung der angesetzten Stammlösung. Das „saure“ Gießwasser wurde unter Zugabe von Kupfersulfat (Einwaage entspricht 0,54 g CuSO₄/a) mit dem Schwermetall Kupfer belastet und mit Hilfe von 1 M Schwefelsäure auf einen pH von 3,5 eingestellt. Folgende Tabelle zeigt die chemischen Daten der Gießwässer.

Die Fichten sind analog zu den in Rußland ausgesetzten Fichten im September 1997 und 1998 beprobt und analysiert worden. Zusätzlich zu den Schwermetallen Kupfer und Nickel sind die Nährelemente (Kalzium, Magnesium und Kalium) am AAS gemessen worden.

Tabelle 1. Chemische Daten der Gießwässer

Elemente in mg/l	Variante 1	Variante 2	Variante 3
Mg	0,8	0,8	0,8
Ca	5,8	5,8	5,8
SO ₄	4,3	4,3	4,3
Cl	2,5	2,5	2,5
NO ₃	1,4	1,4	1,4
Cu	0,5	<0,1	<0,1
pH	3,5	6,0	6,0

Vorstellung der Ergebnisse und Diskussion

Russisch-Lappland

Eine erste Bewertung des Monitorings kann durch morphologische und anatomische Reaktionen der Versuchsfichten vorgenommen werden. Das Einwirken hoher SO₂-Konzentrationen führt zu einer sichtbaren Schädigung der Bäume (Hartmann et al. 1995). Es kommt zu letalen Zellschäden (Nekrosen) und vorzeitigem Abfall der Nadeln. Die Fichten aus der Schadklasse 1 weisen nach dem ersten Versuchsjahr (1997) eine deutliche Vergilbung und einen Abfall der Nadeln auf, während die Fichten aus der Schadklasse 3 einen gut erkennbaren vitalen Eindruck hinterlassen. Nach dem zweiten Versuchsjahr (1998) ist ein völliges Absterben der Fichten am Standort 1 zu beobachten. Auch am Standort 2 haben nur zwei Versuchsexemplare überlebt.

Diese morphologischen Reaktionen der Fichten zeigen einen veränderten Metabolismus der Pflanzen an, bewirken also eine physiologische Reaktion der Fichten: Beim Auftreten von Schwefeldioxid assimilieren die Pflanzen das SO₂, welches innerhalb der Zellen zu einem Säureüberschuß führt. Die Säure greift das Chlorophyll an und beeinträchtigt somit die Photosyntheseleistung der Pflanzen (Zierdt 1997). Rak (1993) konnte für den Raum Montschegorsk nachweisen, daß zwar die Anzahl der Chloroplasten im Mesophyll konstant bleibt, daß sich aber mit der Entfernung zum Werk die Größe und die Oberflächenstruktur der Chloroplasten signifikant ändert. Sie führt das auf die enorme SO₂-Belastung im direkten Umfeld des Werkes zurück. D.h. je größer die SO₂-Belastung ist, desto verstärkter wird die Struktur und Funktion des Photosyntheseapparates von *Picea abies* in Mitleidenschaft gezogen. Die Folge sind Mängelerscheinungen, wie sie in der Schadklasse 1 durch Vergilbungen deutlich sichtbar sind.

Kryuchkov (1992) gibt für einen Radius von 15 km um „Seweronikel“ maximale SO₂-Konzentrationen zwischen 1000-1200 µg/m³ an. Sie liegen damit um ein Vielfaches höher als der von der IUFRO (1979) als maximal tolerierbare angegebene Wert⁴ für die SO₂-Belastung von Fichten in Hochlagen. Zudem können die Schließmechanismen der Stomata dauerhaft geschädigt werden, so daß ein verstärktes Leaching einsetzt (Otto 1994).

Die Situation bezüglich der Schwermetalle Kupfer und Nickel ist ähnlich. Grundsätzlich kann eine Schwermetallkontamination der Versuchsfichten festgestellt werden. Die Nickel- und Kupferkonzentrationen sinken, wie erwartet, mit zunehmender Entfernung zum Werk „Seweronikel“.

Auffällig ist die Höhe der Konzentrationen der Jahre 1996, 1997 und 1998 im Vergleich. Die deutliche Zunahme der Kupferkonzentrationen zwischen den Jahren 1996, also dem Jahr des Ausbringens der Fichten, und 1997 und 1998 ist besonders für die Standorte 1 bis 3 ausgeprägt. Für das Jahr 1998 ist nochmals ein deutlicher Sprung in der Höhe der Werte gegenüber 1997 zu sehen (Tabelle 2). Im Jahr 1997 nimmt der Mittelwert der Kupferkonzentrationen von 121,5 mg/kg

Tabelle 2. Kupfer- und Nickelkonzentrationen unter Angabe der Streuungs-, Mittelwerte und Anzahl der Versuchsfichten der Jahre 1996, 1997 und 1998

Schad- klasse	Standort / km vom Werk	Cu in mg/kg			Ni in mg/kg ^s	
		1996	1997	1998	1997	1998
1	1 / 4 km	13,3-18,7	91,4 -	-	261,9 -	-
		17,0 (6)	173,3		469,1	
			121,5 (4)		315,3 (4)	
	2 / 8 km	12,4-29,7	37,0 -	185,0 -	99,4 -	305,8 -
		18,3 (6)	106,6	271,7	240,8	322,1
		82,3 (6)	228,4 (2)		174,0 (6)	314,0 (2)
2	3 / 14 km	10,6-22,7	17,7-99,4	28,5-48,8	21,0 -	65,5-67,0
		15,7 (6)	42,3 (6)	39,4 (3)	209,3	66,3 (3)
					70,0 (6)	
	4 / 19 km	15,8-22,7	15,6-24,5	15,0-35,6	13,4 -21,2	53,3-79,5
		20,5 (6)	20,7 (6)	26,8 (5)	16,6 (6)	67,4 (5)
	5 / 24 km	14,3-23,1	10,2-18,7	13,9-31,8	21,2 -58,8	42,5-47,5
		16,8 (6)	13,0 (3)	20,6 (3)	34,2 (3)	45,5 (3)
3	6 / 26 km	12,7-23,3	12,6-13,7	9,0-22,4	9,1 -33,3	23,9-36,7
		16,9 (6)	13,9 (5)	14,8 (4)	21,5 (5)	31,7 (4)
	7 / 33 km	14,3-31,5	9,7-19,9	5,0-15,3	4,4 -44,4	22,7-31,1
		21,0 (6)	15,0 (6)	11,9 (5)	10,8 (6)	27,8 (5)

am Standort 1 bis auf 13,0 mg/kg bei Standort 5 ab. Auch die Standorte 6 und 7 liegen mit 13,9 bzw. 15,0 mg/kg in vergleichbaren Größenordnungen. 1998 liegen die Werte für Standort 2 im Mittel bei 228,4 mg/kg und sinken dann auf 20,6 mg/kg bei Standort 5. Bei Nickel ist die Abnahme 1997 von 315,3 mg/kg (Standort 1) auf 10,8 mg/kg (Standort 7) zu verzeichnen. 1998 bewegen sich die Werte zwischen 314,0 mg/kg (Standort 2) und 27,8 mg/kg (Standort 7). Die von Kryuchkov (1992) als letal angegebenen „upper critical levels“⁶ der Kupfer- und Nickelgehalte werden insbesondere in Emittentennähe, also an den Standorten 1 und 2, sehr weit überschritten (vgl. auch Boltneva et al. 1983, Kryuchkov 1992, Cyffka und Zierdt 1995).

Interessant erscheint der Vergleich mit vorhandenen Schwermetalldaten⁷ der Böden aus dem Untersuchungsgebiet. Für die Beziehung zwischen den pflanzenverfügbaren Anteilen von Kupfer und dem Kupfergehalt der Nadeln ergibt sich mit Ausnahme des Standortes 1 eine positive Korrelation ($r^2 = 0,98$, 1997 und 1998). Der Zusammenhang Boden-Pflanze ist allerdings nicht zwingend, da Hutschinson und Whitby schon 1974 darauf hinwiesen, daß Schwermetallpartikel auch über die Stomata eindringen können. Inzwischen gilt eine Aufnahme von Schwermetallen über die Blätter als gesichert (Marschner 1986, Bergmann 1988). Zudem kann es auch zu einer oberflächlichen Anreicherung auf den Nadeln kommen. So postulie-

ren Krivan und Schaldach (in: Kaupenjohann 1989) einen Anteil der Oberflächen-deposition an den Nadelgesamtgehalten von bis zu über 90%. Für die pflanzenver-fügbaren Kupfergehalte am Standort 1 geben Cyffka und Zierdt (1995) vergleich-bar geringe Werte an ($O/A_h = 0,75 \text{ mg/kg TS Cu}$; $E(A_e) = 0,23 \text{ mg/kg TS Cu}$; $B_i = 0,23 \text{ mg/kg TS Cu}$). Kupfer ist durch eine besonders hohe Komplexbindung an organische Substanz gebunden. Dies wird von zahlreichen Autoren betont (Harter 1979, Mayer 1981, Gruhn 1986, König et al. 1986). Die Böden am Standort 1 unterliegen aufgrund der fehlenden Vegetation (vgl. auch Abb. 2) einer deutlichen Degradierung. Der Auflagehorizont fehlt dort sowohl in seiner räumlichen Ver-breitung als auch in seiner Mächtigkeit fast vollständig. Damit ist die Festlegung des Kupfers an organische Substanz stark eingeschränkt und die dadurch zu erklä-rende Abnahme der Speicherkapazität für das Kupfer führt zu einer raschen Aus-waschung desselben. Dennoch ergibt sich bei den Schwermetallgehalten der Na-deln am Standort 1 ein Immissionsmaximum. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß der Haupteintrag über die trockene Deposition auf dem Luftpfad erfolgt und nicht durch die Aufnahme durch den Boden. Dieses Ergebnis sollte durch den Gewächshausversuch verifiziert werden, bei dem die Deposition über den Luftpfad ausgeschlossen worden ist.

Gewächshausversuch Göttingen

Kupfer und Nickel zeigen im Versuch ein unterschiedliches Verhalten. Beim Kup-fer ist zwischen den drei Varianten kaum ein Unterschied feststellbar (vgl. Tabelle 2). Die mittleren Kupferkonzentrationen bewegen sich sowohl 1997 als auch 1998 auf einem einheitlichen Niveau, mit 16,8 bzw. 6,3 mg/kg Cu auf den belasteten Böden (Variante 1) gegenüber 15,5 bzw. 6,3 mg/kg Cu auf den unbelasteten Bö-den (Variante 3). Die Werte liegen damit für 1997 in Größenordnungen wie sie auch an den Standorten 6 und 7 anzutreffen sind. Für 1998 läßt sich eine Abnahme der Werte verzeichnen. In den Nadeln findet also keine Kupferanreicherung statt, sondern im Gegenteil eine Kupferabnahme statt. Die Kupferabnahme läßt sich durch die Funktion des Kupfer als Mikronährelement erklären, seine physiologische Funktion in der Pflanze ist vor allen durch die Beteiligung an Oxydase-Reaktionen und an der Photosynthese bedingt (Raisch 1983). Der Aufbrauch an Kupfer scheint somit höher als die geringfügige Zugabe des Kupfers mit dem Gießwasser zu liegen.

Anders beim Nickel, hier steigen die Konzentrationen an. Sind die Werte für das Jahr 1997 noch teilweise unterhalb der Nachweigrenze so ist für 1998 ein signifi-kanter Anstieg bei den Varianten 1 und 2 festzuhalten (Tabelle 3). Dabei zeigen sich keine Unterschiede zwischen dem „sauren“ Gießwasser (Variante 1) und dem „normalen“ Gießwasser (Variante 2): Die mittleren Werte bewegen sich um 48 mg/kg Ni. Ein deutlicher Abfall der Konzentrationen ist zu den Fichten auf den unbelasteten Böden zu sehen (im Mittel nur noch 17,3 mg/kg Ni). Es findet also eine Nickelanreicherung in den Nadeln statt, unabhängig von dem pH-Regime des Gießwassers.

Im Vergleich der Aufnahme der beiden Schwermetalle durch die Fichte kommt es zu einer Selektion: Nickel wird gegenüber Kupfer bevorzugt. Für Kupfer vermutet Trüby (1994) denn auch, daß die Aufnahme über die Nadeln gegenüber den Boden dominiert. Dies ließe sich mit den vorliegenden Ergebnissen in Einklang bringen, da ja vermuten lassen, daß die Aufnahme über den Boden nur im geringen Umfang stattfindet. Die hohen Konzentrationen der Fichtennadeln in Rußland (vgl. Tabelle 2) sind daher eher über die direkte Aufnahme durch die Nadeln zu erklären. Anders beim Nickel, obwohl für die Pflanze physiologisch von keinerlei Bedeutung, findet eine verstärkte Aufnahme durch den Boden statt.

Die Magnesiumkonzentrationen liegen 1997 im Mittel zwischen 551,3 mg/kg und 715,6 mg/kg Mg (Tabelle 4). Verschiedene Autoren sehen unterhalb von 700 mg/kg Mg einen Mangel im Ernährungszustand (vgl. Literaturübersicht in Hüttle 1991). 1998 steigen die Werte auf über 1900 mg/kg MG in allen drei Varianten an, so daß von einem optimalen Ernährungszustand zu sprechen ist (ebenda). Die Magnesiumwerte fallen sowohl 1997 als auch 1998 zur Variante 1 hin ab. Hier scheint es unter anhaltenden Säurestreß (Variante 1) zu einer verringerten Aufnahme des Magnesiums zu kommen (vgl. Tabelle 4).

Auch beim Kalzium ist eine Abnahme zur Variante 1 (unter Säure- und Schwermetallzugabe) zu beobachten. Gegenüber dem Kalium wirkt das Kalzium antagonistisch, d.h. unter anhaltenden Streß wird bei gleichbleibenden Angebot im Verhältnis mehr Kalium gegenüber dem Kalzium aufgenommen. Gleichfalls ist hier eine bessere Versorgung mit Kalzium bei den Varianten 2 und 3 zu erkennen, also eine verminderte Aufnahme unter Säure und Schwermetallzugabe. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß bei den Nährelementen eine Konkurrenz bei der Aufnahme gegenüber den Schwermetallen als auch untereinander zu bestehen scheint.

Schlußfolgerungen und Ausblick

Die Waldschäden im Untersuchungsgebiet lassen visuell eine Einteilung in Klassen unterschiedlichen Schädigungsgrades zu. Die Schadstoffimmissionen bestehen hauptsächlich aus Schwefeldioxid und Schwermetallen (insbesondere Kupfer und Nickel). Dabei korreliert das räumliche Verteilungsmuster der Schwermetall- und Schwefeldioxidbelastungen mit der Entfernung zum Kombinat. Bereits an Standort 1, ca. 4 km von der Emissionsquelle entfernt, herrscht das Immissionsmaximum. Ein „Auskämmefekt“ der Immissionen durch die Vegetation ist nicht mehr zu verzeichnen, da ansonsten die vom Werk weiter entfernt gelegenen Standorte 4 und 5 mit einer wieder deutlich ausgeprägten Baumschicht höhere Kupfer- und Nickelkonzentrationen aufweisen müßten. Die Standorte 6 und 7 lassen mit ihren Schwermetallwerten vermuten, daß sie wieder auf dem Niveau des Geochemischen Hintergrundes liegen.

Die hohen SO₂-Konzentrationen scheinen sich in kürzester Zeit auf die Versuchspflanzen auszuwirken. Deutlich zu sehen sind die morphologischen und

Tabelle 3. Kupfer- und Nickelkonzentrationen der Versuchsfichten im Gewächshaus der Jahre 1997 und 1998, u.N. = unterhalb der Nachweisgrenze

Variante	Fichte	Cu in mg/kg		Ni in mg/kg	
		1997	1998	1997	1998
Variante 1:	1	15,5	8,5	u.N.	74,3
	2	24,4	4,9	0,8	34,1
	3	13,0	5,6	u.N.	42,9
	4	14,8	8,1	u.N.	60,5
	5	18,6	5,8	22,8	48,6
	6	14,5	5,0	2,4	29,7
	Mittelwert	16,8	6,3	4,3	48,4
Variante 2:	1	23,9	5,7	u.N.	54,7
	2	17,9	5,7	u.N.	42,1
	3	15,7	6,6	u.N.	53,6
	4	9,3	6,3	24,2	42,6
	5	18,5	7,4	10,2	44,5
	6	16,4	7,4	7,5	50,1
	Mittelwert	16,9	6,5	7,0	47,9
Variante 3:	1	16,8	6,6	24,1	13,6
	2	18,7	5,7	43,0	15,8
	3	13,0	6,4	u.N.	14,6
	4	11,5	5,8	u.N.	14,1
	5	18,5	5,9	u.N.	23,4
	6	14,3	7,1	u.N.	22,3
	Mittelwert	15,5	6,3	11,2	17,3

Variante 1: „Saures“ Gießwasser mit Cu auf belastete Böden

Variante 2: „Normales“ Gießwasser auf belastete Böden

Variante 3: „Normales“ Gießwasser auf unbelastete Böden

Tabelle 4. Magnesium-, Kalzium- und Kaliumkonzentrationen der Versuchsfichten im Gewächshaus der Jahre 1997 und 1998

	Mg in mg/kg		Ca in mg/kg		K in mg/kg	
	1997	1998	1997	1998	1997	1998
Variante 1	551,3	1974,0	2526,9	3291,5	5539,6	3116,0
Variante 2	676,6	2480,3	2886,3	4246,9	6069,7	2401,1
Variante 3	715,6	2406,6	2313,6	5853,9	5475,5	2045,6

anatomischen Reaktionen der Versuchsfichten. Zu vermuten bleibt, daß die hohe SO₂-Belastung und die Schwermetallbelastung additiv oder synergistisch wirkt. Unter der derzeitigen Immissionssituation erweist sich die Fichte an den Standorten 1 und 2 als nicht überlebensfähig. Sie ist den extremen Stress nicht gewachsen.

Bei einem Ausschalten der hohen SO₂-Konzentrationen und der Schwermetallzufuhr über den Luftpfad im Gewächshausversuch zeigten sich Nährlementverlu-

ste durch Ionenkonkurrenzen. Eine Aufnahme von Schwermetallen konnte nur für Nickel nachgewiesen werden.

Anmerkungen

- 1 Cyffak und Zierdt (1996-1999) Die Entwicklung eines Umweltinformationssystems als Unterstützung zur Nutzungstransformation von Landchaften, dargestellt ma Beispiel Finnisch- und Russisch-Lapplands.
- 2 Freundliche mündliche Mitteilung Vladimir Dauvalter, 1998, Akademie der Wissenschaften, Apatity.
- 3 Bezieht sich auf alle angegebenen AAS-Analysen.
- 4 25 µg/m³ als maximaler Durchschnittswert während der Vegetationsperiode.
- 5 Für 1996 liegen keine Nickelkonzentrationen vor.
- 6 Cu: 10-20 mg/kg, Ni: 30-40 mg/kg
- 7 Daten aus dem DFG-Projekt Cyffka und Zierdt (1995) Die Auswirkung anthropogener Stoffbelastung auf Böden, Moore und Oberflächengewässer im Raum Kirowsk-Montschegorsk (Halbinsel Kola/Rußland).

Literatur

- Bergmann W (1988) Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Gustav Fischer, 614 S
- Boltneva LI, Ignat'ev AA, Karaban RT, Nazarov IM, Rudneva IA, Sisigina TI(1983) Effect of dust and gas emissions of industrial works on northern Taiga pine forests. Soviet Journal of Ecology 13 (4), 246-251
- Cyffka B, Zierdt M (1996) Die Auswirkungen anthropogener Stoffbelastung auf die Böden, Moore und Oberflächengewässer im Raum Kirowsk-Montschegorsk (Halbinsel Kola/Rußland). Abschlußbericht DFG-Bericht. Halle/Göttingen. unveröff. 66 S
- Dalheimer M, Kruszona M, Schmidt H (1988) Rohstoffwirtschaftliche Länderberichte. XXXII UdSSR Kola – Halbinsel. Hannover. 62 S.
- Deutsches Institut für Normung (1983) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen. DIN 38414, Teil 7
- Gruhn A (1986) Änderung der Stoff-Flüsse, insbesondere der Schwermetall-Mobilität, unter dem Einfluß „sauren“ Regens in der Wasserungesättigten Zone eines Podsolstandortes. Ber. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel 14, 169S
- Harter RD (1979) Adsorption of copper and lead by Ap and B₂ horizons of several northeastern U.S. soils. Soil Sci. Soc. Am. 43, 679-683
- Hartmann G, Nienhaus F, Butin H (1995) Farbatlas Waldschäden: Diagnose von Baumkrankheiten. Ulmer, 288S
- Hüttele RF (1991) Die Nährlementeversorgung geschädigter Wälder in Europa und Nordamerika. Freiburger Bodenkundl. Abh. 28, 440S
- Hutchinson TC, Whitby LM (1974) Heavy metal pollution in the Sudbury Mining and smelting region of Canada. Environmental Conservation 2, 123-132

- König N, Baccini P, Ulrich B (1986) Der Einfluß der natürlichen organischen Substanz auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. *Zeitschr. Pflanzenernähr. Bodenkunde* 149, 69-82
- IUFRO (1979) Fachgruppe Luftverunreinigungen: Resolution über maximale Immissionswerte zum Schutz der Wälder. IUFRO News, 25
- Jaffe D, Cerundolo B, Rickers J, Stolzberg R, Baklanov AA (1995) Deposition of sulphate and heavy metals on the Kola Peninsula. *Sci. Total Environ.* 160/161, 127-134
- Kaupenjohann M (1989) Chemischer Bodenzustand und Nährstoffversorgung immissionsbelasteter Fichtenbestände in Nordost-Bayern. *Bayreuther Bodenkundl. Ber.* 11, 202 S
- Kryuchkov VV (1992) Maximal anthropogenic loading and condition of northern ecosystems. *Soviet Journal of Ecology* 23, 155-162.
- Luzin P, Pretes M, Vasiliev V (1994) The Kola Peninsula: Geography, History and Resources. *Artic* 47, 1-15
- Marschner H (1986) Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press, London, 674S
- Mayer R (1981) Natürliche und anthropogene Komponenten des Schwermetallhaushalts von Waldökosystemen. *Göttinger Bodenkundl. Ber.* 70, 292S
- Moissenko T (1994) Acidification and critical loads in surface waters: Kola, Northern Russia. *Ambio* 23 (7)418-424
- Otto HJ (1994) Waldökologie. Ulmer, 391S
- Pak LD (1993) Impact of aerial pollution of „Severonikel“ smelter complex on the assimilatory system of *Picea abies*. In: Kozlov, M.V., Haukioja, E. & V.T. Yarmishko (Editors) (1993): Aerial Pollution in Kola Peninsula. Proceedings. 259-262
- Raisch W (1983) Bioelementverteilung in Fichtenökosystemen der Bärhalde (Südschwarzwald). *Freiburger Bodenkundl. Abh.* 11, 239S
- Rees WG, Kapitsa AP (1994) Industrial pollution in the Kol'skiy Poluostrov, Russia. *Polar Record* 30 (174), 181-188
- Reimann C, Äyräs M, Chekushin V, Bogatyrew I, Boyd R, Caritat P de, Dutter R, Finne TH, Halleraker JH, Finne TE, Jæger Ø, Kashulina G, Letho O, Niskavaara H, Pavlov V, Räisänen ML, Strand T, Volden T (1997) Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. 745S
- Trüby P (1994) Zum Schwermetallhaushalt von Waldbäumen. *Freiburger Bodenkundl. Abh.* 33, 286S
- Venzke J (1996) Geschichte und heutige Umweltsituation auf der Halbinsel Kola. *Geographische Rundschau*. 48(5), 275-279
- Zierdt M, Cyffka B (1995) Auswirkungen von Landschaftsschäden durch Sulfidröstung auf die diagnostischen Horizonte von Podsolböden, dargestellt an einem Beispiel auf der Halbinsel Kola. *Hallesches Jahrb. Geowiss.*, R. A. 17, 65-73
- Zierdt M (1997) Umweltmonitoring mit natürlichen Indikatoren. Springer. 215 S

Schwermetallführung und Mineralbestand von Bachsedimenten im Mansfelder Land als Indikatoren geogener und anthropogener Schadstoffquellen

Andreas Becker, Peter Schreck und Wolfgang Klöck

Zusammenfassung

Die Bach- und Seesedimente im Mansfelder Bergbaurevier weisen vielerorts hohe Schwermetallgehalte auf. Als Verursacher hierfür werden das anstehende Kupferschiefererz (geogen) und auch Haldenmaterial und Rückstände der Erzverhüttung (anthropogen) angesehen. Die Herkunft der Metallbelastung in den Bach- und Seesedimenten ist wegen des ähnlichen Elementspektrums der Ausgangsmaterialien oft nicht eindeutig zu klären. Gezielte Maßnahmen zur Verringerung der Metallemissionen an der Quelle setzen jedoch Kenntnisse zur Verbreitung und Herkunft der Metalle voraus. Es wird gezeigt, daß es mit geochemischen und mineralogischen Methoden möglich ist, geogene und anthropogene Schadstoffquellen zu unterscheiden, die für die Belastung von Bach- und Seesedimenten im Mansfelder Bergbaurevier verantwortlich sind.

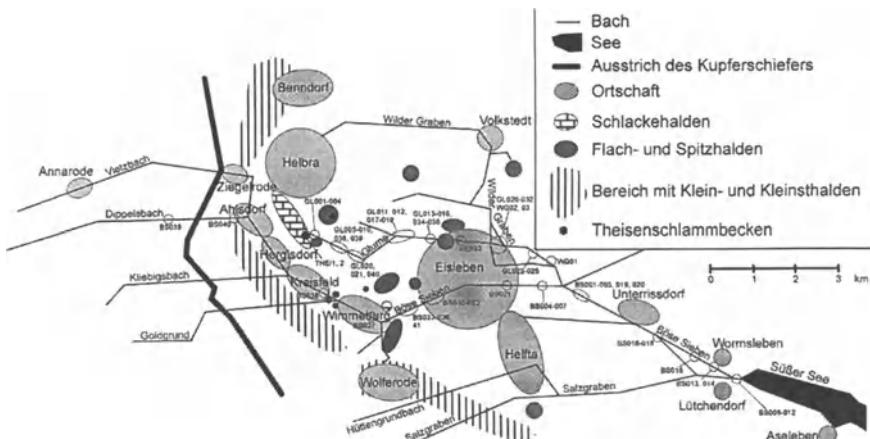
In den Sedimenten des Süßen Sees am Rande des Bergbaudistrikts finden sich erhebliche Mengen an Zn und Pb. Diese Belastungen röhren in erster Linie von schwermetallreichen Verhüttungsrückständen, insbesondere Flugstäuben (Theisenschlamm), her. Die Flugstäube entstanden bei der Verhüttung des Kupferschiefers. Nach Einstellung der Metallgewinnung wurden sie in offenen Becken gelagert und unterlagen hier der Verwitterung. Flugstäube, Bach- und Seesedimente wurden geochemisch charakterisiert und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei zeigt sich, daß die Spurenelementverteilungen in Theisenschlamm und Kupferschiefer deutlich voneinander abweichen. Die schwermetallbelasteten Bach- und Seesedimente des Mansfelder Landes ähneln in ihrer Zusammensetzung dem Theisenschlamm. Mikrochemisch unterscheiden sich Zinksulfidkörner in Bachsedimenten deutlich von jenen aus Kupferschiefer. Dies weist auf eine Herkunft der Zinksulfide aus dem Theisenschlamm hin. Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Kombination von geochemischen und mineralogischen Methoden eine klare Identifizierung des Theisenschlammes als anthropogene Schwermetallquelle der belasteten Bach- und Seesedimente des Mansfelder Landes möglich ist.

Einleitung

Über mehr als 100 Jahre hinweg wurde bis zu ihrer Stilllegung im Jahre 1990 in der Rohhütte Helbra Kupferschiefererz aus dem Mansfelder und dem Sangerhäuser Revier verarbeitet, ab 1960 auch Fremderze verschiedenster Herkunft. Dabei fielen eine Reihe von Zwischenprodukten und Verhüttungsrückständen an: Schlacke, Rohstein (sulfidische Schmelze des Kupfers und der Edelmetalle), „Eisensau“ (siderophile Elemente wie Nickel, Kobalt und Molybdän) und Theisenschlamm, der aus dem Gichtgas suspendierte Sekundärflugstaub mit hohen Zink- und Blei-gehalten. Rohstein und Theisenschlamm wurden in Hettstedt auf ihren Metallinhalt weiterverarbeitet, die Schlacke verblieb in Helbra. Ab 1976 konnte Theisen-schlamm wegen Stilllegung der Bleihütte nicht mehr verhüttet werden und wurde in Helbra in Teichen auf den Haldenkörpern zwischengelagert (Lorenz 1994).

Auch nach Einstellung der Kupferschieferverhüttung werden aus den Verhüttungsrückständen große Mengen an Schwermetallen (Blei, Kupfer, Zink, Zinn und Cadmium) und an anderen Stoffen (Metalloide: Arsen, Antimon; Radionuklide: radioaktives Blei und Organika: PAK, Dioxine) freigesetzt und über das Sickerwasser und den Oberflächenwasserabfluß der Vorflut und damit dem Naherholungsgebiet Süßer See zugeführt (Schreck 1997).

Eine Sickerwasserreinigungsanlage wurde in Helbra erst 1990 installiert, so daß davon auszugehen ist, daß in den fast 80 Betriebsjahren der Gaswäsche größere Mengen an Theisenschlamm und schwermetallbelasteten Sickerwässern über die Glume abtransportiert wurden. Bei Hochwasser oder Havarien am Hüttenstandort wurde suspendierter Theisenschlamm in überschwemmten Bereichen abgelagert



und unterliegt hier auch heute noch der natürlichen Auslaugung und Abschwemmung.

Das beprobte Vorflutsystem Glume/Wilder Graben/Bösen Sieben liegt im Mansfelder Land am Südostrand des Unterharzes (Abb. 1). Glume und Wilder Graben sind Quellbäche der Bösen Sieben, die insgesamt über ein Einzugsgebiet von ca. 150 km² verfügt (Schmidt 1997). Das Quellgebiet der Glume liegt am östlichen Fuß der Schlackenhalde zwischen Hergisdorf und Helbra. Am Ostrand des Ortes Eisleben mündet die Glume in den von Norden kommenden Wilden Graben. Dieser mündet nach ca. 2 Kilometern in die Bösen Sieben. Die Gewässer der Bösen Sieben fließen letztendlich in den Süßen See.

Der Verlauf der Glume und Bösen Sieben bis zum Süßen See liegt mit Ausnahme eines kleinen Bereiches tertiärer Sedimente um Eisleben im unteren Buntsandstein. Die Gesteine des unteren Buntsandsteines sind fast vollständig von Lößböden bedeckt.

Das Untersuchungsgebiet ist von intensiven bergbaulichen Tätigkeiten geprägt. Zum einen ist im Quellbereich der Glume eine Schlackenhalde mit Becken für Theisenschlämme angelegt worden und zum anderen durchfließt die Glume, in Rohre gefaßt, im Ort Eisleben eine Abraumhalde. Im Verlauf der Bösen Sieben von Ahlsdorf bis Eisleben sind die umliegenden Bergbauabraumhalden die dominierenden Sedimentlieferanten.

Methodik

Es wurden Bachsedimentproben aus der Glume, dem Dippelsbach, der Bösen Sieben, und dem Wilden Graben entnommen (vgl. Abb. 1). Außerdem wurden im Bereich des Theisenschlamm-Überlaufbeckens und an der Straßenböschung nahe der Schlackenhalde Proben genommen. An einigen Punkten wurden im Bachbett unterschiedliche Horizonte von Sedimenten beprobt. In einigen Fällen wurden darüber hinaus Proben seitlich des Baches (Deiche, Aufschüttungen, Böden) analysiert. Soweit möglich, wurde jeweils eine Menge von 1-2 kg Sediment entnommen. Zusätzlich wurden Seesedimentproben aus dem Einlaufbereich der Bösen Sieben in den Süßen See in das Analyseprogramm mit aufgenommen.

Das Material wurde durch Naß-Siebung in folgende Korngrößenklassen fraktionsiert: <63 µm, 63-125 µm, 125-250 µm, 250-500 µm, 500-1000 µm, 1000-2000 µm und >2000 µm. Sofort nach dem Sieben wurde die feste Fraktion vom Wasser durch Zentrifugieren getrennt. Die Fraktion <63 µm wurde für die Röntgenfluoreszenzanalysen herangezogen. Das Spurenelementmuster ausgewählter Bach- und Seesedimentproben wurden zusätzlich mit Neutronenaktivierung ermittelt (Schreck et al. 1998).

Tonige Proben und Theisenschlamm wurden nicht gesiebt, sondern als Gesamtproben gemessen, nachdem sie bei 100 °C getrocknet und in einem Achateinsatz in einer Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen wurden. Dies trifft auf die Proben THEI1, THEI2, GL001-003, 006-009-015, 027, 028, 034, 038-40, BS007, 014, 017, 018, 020, 035, 037 und 041 zu.

An zwei repräsentativen Proben sollte die korngrößenabhängige Verteilung der Schwermetalle studiert werden. Es wurden die Proben GL021 und BS011 ausgewählt (vgl. Abb. 1). In diesen zwei Proben wurden die Kornfraktionen $>63\text{ }\mu\text{m}$ mit einem Wolframcarbideinsatz der Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen.

Das analysenfeine Probenpulver sämtlicher Proben wurde mit Epoxydharz (ca. 0,65 g Epoxydharz auf 10 g Probe) zu Pulvertabletten verpreßt und anschließend in einem SRS 3000 Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma Siemens analysiert. Dafür wurde eine Eichung erstellt, die auf 40 gut bestimmten Geostandards basiert. Bei Proben, die von der normalen Sedimentzusammensetzung abweichen, kam das standardlose Fundamentalparameterprogramm Semiquant zur Anwendung. Die Fehler bei der quantitativen Analyse liegen bei Hauptelementen im Bereich von 2-5 % (relativ), bei Spurenelementen zwischen 5 und 30 % (relativ). Die Fehler bei der standardlosen Analyse liegen in ähnlichen Bereichen. Die Nachweisgrenze der standardlosen Methode liegt bei ungefähr 50 ppm, während die Nachweisgrenze der quantitativen Analyse, im allgemeinen zwischen 5 und 10 ppm liegt.

Ergebnisse und Diskussion

Schwermetallgehalte der Bachsedimente

Die Schwermetallgehalte der meisten Bachsedimente sind außerordentlich hoch. Daher macht es wenig Sinn, sie mit „normalen“ Sedimenten zu vergleichen. Da manche Wasserläufe regelmäßig ausgebaggert werden und die Bachsedimente bzw. deren Inhaltsstoffe nahe landwirtschaftlich genutzter Flächen gelagert werden, ist ein Vergleich mit Klärschlamm angebracht (Tabelle 1).

In gewöhnlichen Fluß- und Bachsedimenten sind die Schwermetalle zum größten Teil in der Feinkornfraktion ($<63\text{ }\mu\text{m}$) zu finden. In den analysierten Bachsedimenten scheint sich dieser Trend nicht zu bestätigen, wie die zwei Beispiele der

Tabelle 1. Durchschnittliche, maximale und minimalen Gehalte (RFA) einiger relevanter Schwermetalle in den Sedimenten (arithmetisches Mittel/RFA), sowie Grenzwerte der Klärschlammverordnung (Barkowski et al. 1993)

	Glume Bachsediment Durchschnitt (n)	Glume Bachsediment Max	Glume Bachsediment Min	Klärschlamm- verordnung
Cu (mg/kg)	1000 (22)	4110	250	800
Zn (mg/kg)	9420 (22)	37700	2580	2500
Pb (mg/kg)	2380 (22)	158000	930	900
As (mg/kg)	660 (20)	6640	190	100*

n=Probenanzahl; *dieser Wert gilt als Obergrenze für landwirtschaftlich genutzte Böden

Proben GL021 und BS011 zeigen. Die Gehalte einiger Schwermetalle unterschiedlicher Kornfraktionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es fällt auf, daß vor allem bei der Probe GL021 vom Oberlauf der Glume nur ein Teil der Gesamtmenge der Schwermetalle (ca. 23 % nach RFA-Analyse) in der Feinkornfraktion (<63 µm) vorhanden ist und ansonsten gleichmäßig über die Kornfraktionen verteilt vorliegt. Dies deutet daraufhin, daß ein Teil der Schwermetalle in Form von größeren Mineralkörnern oder Agglomeraten vorhanden sein muß. Adsorptiv an Tonminerale gebundene Schwermetalle können nur einen geringen Teil der Gesamtschwermetallfracht ausmachen.

Dagegen zeigt Probe BS011 in der feinsten Kornfraktion die höchsten Gehalte an Schwermetallen, mit Ausnahme von Kupfer. Sie wurde einem Spülfeld westlich des Süßen Sees entnommen, in das ausgebaggerter Seebodenschlamm eingespült wurde, und entspricht in ihrer Zusammensetzung daher letztlich dem Seesediment. In zwei Fällen war es möglich, im Bachbett zeitlich aufeinander folgende Ablagerungereignisse zu beproben. Die Proben wurden jeweils aus drei übereinander liegenden Horizonten von Bachsediment genommen. Optisch waren die ca. 5 cm mächtigen Lagen an ihrer unterschiedlichen Beschaffenheit klar zu trennen. Ein Probennahmepunkt lag im Wilden Graben hinter dem Zufluß der Glume (GL023, GL024, GL025) und der andere Beprobungspunkt in der Bösen Sieben (BS004, BS005, BS006). Es zeigt sich deutlich, daß die größeren Sedimente, d.h. die Starkflutereignisse, mehr Schwermetalle mitbringen als die feineren Ablagerungen. Tab. 3 zeigt die Zink-Gehalte der <63 µm Fraktion und die prozentualen Anteile der <63 µm Fraktion in den verschiedenen Ablagerungen.

Tabelle 2. Prozentualer Anteil der Schwermetalle in verschiedenen Kornfraktionen der Proben GL021 (Glume) und BS 011 (Böse Sieben)

Probe GL021

	<63 µm	>63 µm	>125 µm	>250 µm	>1000 µm	>2000 µm
Cu	26,1 %	13,2 %	16,8 %	20,0 %	16,6 %	7,3 %
Zn	24,0 %	13,6 %	17,9 %	17,3 %	15,9 %	11,3 %
As	19,7 %	10,9 %	21,2 %	22,7 %	14,5 %	11,0 %
Pb	22,1 %	12,3 %	22,1 %	23,7 %	10,2 %	9,8 %

Probe BS011

	<63 µm	>63 µm	>125 µm	>250 µm	>500 µm
Cu	25,3 %	13,5 %	10,8 %	17,1 %	32,8 %
Zn	45,3 %	11,0 %	10,1 %	12,5 %	21,1 %
As	>27,2 %	<18,2 %	<18,2 %	<18,2 %	18,2 %
Pb	53,7 %	12,2 %	9,8 %	12,2 %	12,2 %

Tabelle 3. Zink-Gehalte und Feinkornanteil in Vertikalprofilen von Sedimenten des Wilden Grabens und der Bösen Sieben (RFA)

Stellung im Profil	Nummer	Zinkgehalte (mg/kg)	Anteil (%) < 63 µm
Oben	GL025	1160	51 %
Mitte	GL023	1060	74 %
Unten	GL024	4000	32 %
Oben	BS006	5100	4 %
Mitte	BS005	1960	79 %
Unten	BS004	2700	53 %

Bei den Bachsedimenten der Glume fällt auf, daß einige Proben sehr hoch belastet sind (z.B. GL021, GL020, GL016 und GL036; Abb. 2). Die hohen Gehalte sind hauptsächlich im Bereich von Bachaufstauungen zu finden. Die Proben mit den geringsten Gehalten (GL018 und GL019) wurden dagegen an Stellen im Bachlauf entnommen, die deutliche Anzeichen starker Erosion erkennen lassen. Hier muß von einer Verdünnung der sonst hohen Schwermetallkonzentrationen durch das eingetragene Substrat (Löß, Ackerboden) ausgegangen werden.

Wie Abbildung 3 zeigt, liegen die Schwermetallgehalte in den Sedimenten des Wilden Grabens im Durchschnitt unter denen der Glumesedimente. Die niedrigen Werte sind durch den Verdünnungseffekt der weniger belasteten Sedimentfracht des Wilden Grabens zu erklären. Hohe Metallgehalte (Proben WG01 a-c) in grobkörnigen Sedimenten sind eventuell auf Partikel erodierter Haldenmaterials zurückzuführen. Sie entstammen derselben Probenahmestelle im Bach, an der drei Aliquots genommen wurden. Es zeigt sich, daß die Gehalte an einer Lokalität recht gut reproduzierbar sind. Einige der Proben führen zwar die Bezeichnung GLxxx, aber sie stammen dennoch aus dem Wilden Graben.

Die Proben aus Dippelsbach und Böser Sieben sind in Abbildung 4 von links nach rechts bachabwärts geordnet. Die Probe BS039 ist oberhalb des Kupferschiefers genommen, und sollte deshalb mehr oder weniger den „geogenen Hintergrund“ der Schwermetallgehalte repräsentieren. Probe BS040 beinhaltet bereits Einflüsse des Kupferschiefers, aber noch keine Schwermetallanreicherungen durch die Verhüttungsprozesse.

BS035 stellt die Probe einer dunklen Schicht dar, die wahrscheinlich hohe Anteile an Theisenschlamm enthält. Die Spitzenwerte der Proben BS006, BS016, BS015 und BS013 sind vermutlich durch Hochwasserablagerungen, verbunden mit Erosion alter schwermetallhaltiger Sedimente zu erklären. Die Anreicherung der Schwermetalle im Boden des Süßen Sees (BS011) kann durch Ansammlung feiner Partikel aufgrund der Verringerung der Fließgeschwindigkeit im Einlaufbereich des Süßen Sees erklärt werden. BS010, BS011 und BS012 sind alte Seesediment-

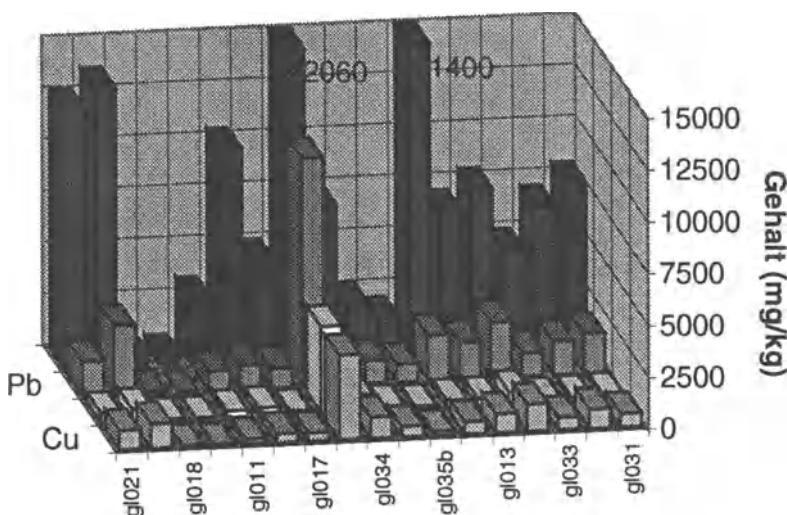


Abb. 2. Elementgehalte (RFA) der Glume-Sedimente

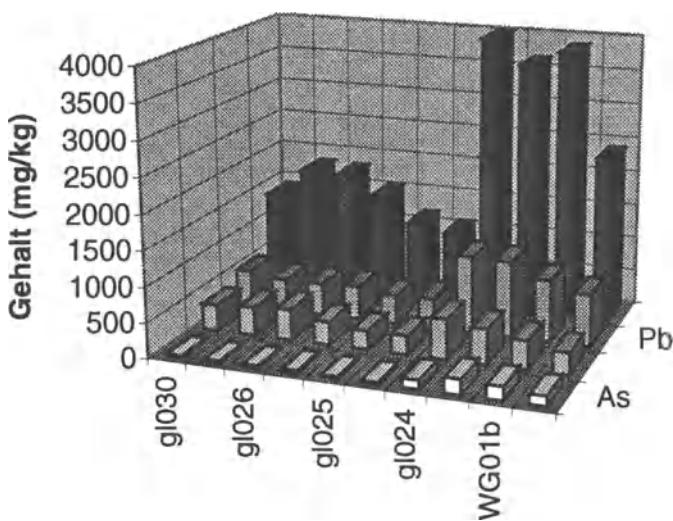


Abb. 3. Elementgehalte (RFA) der Sedimente des Wilden Grabens

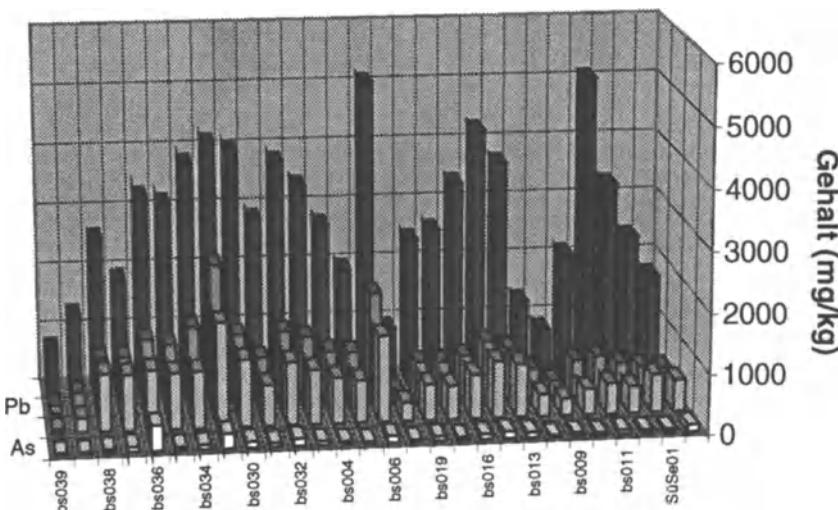


Abb. 4. Elementgehalte (RFA) der Sedimente des Dippelsbaches, der Bösen Sieben und des Süßen Sees

proben, die 1995 aus dem See gebaggert wurden. BS008 ist eine Probe aus dem Lauf der Bösen Sieben kurz vor dem Einlauf in den Süßen See. BS009 wurde in 1-2 m Entfernung vom Ufer genommen und repräsentiert eine Mischung von Seesediment und erodiertem Hangmaterial.

Generell zeigen die Kupfer- und Blei-Werte einen abnehmenden Trend von Hergisdorf bis zum Süßen See, die Zn-Gehalte variieren in stärkerem Maße, aber sie nehmen im Mittel ebenfalls ab.

Die Auensedimente und Ackerböden enthalten, abgesehen von einer Ausnahme, weniger als 800 ppm Zink und durchschnittlich ca. 200 ppm Pb und Cu. Die Probe mit dem Spitzenwert von 1640 ppm Zink wurde in der Nähe der Stelle genommen, an der eine schwarze, schwermetallhaltige Schicht (GL005) im Bachbett angetroffen wurde.

Zusammensetzung des Theisenschlamms

Die Zusammensetzung des Theisenschlamms kann stark variieren (Abb. 5). Aufgrund unterschiedlicher Ablagerungsbedingungen in der Glumeniederung und im Bachbett der Glume haben die mit Theisenschlamm vermischten Bachsedimentproben unterschiedliche Oxidations- und Lösungsprozesse erfahren. In den meisten Fällen ist das leicht lösliche Zink weitgehend verloren gegangen. Deutlich höhere Zn-Gehalte (ca. 20 %) weisen die Proben aus den Theisenschlammteichen

(THEI1 und THEI2) auf. Sie sind nahezu identisch mit der Ausgangszusammensetzung des frischen Theisenschlamms (Weiss et al. 1997).

Sowohl Bachsedimente als auch Seesedimente zeigen Spurenelementverhältnisse, die in einigen Fällen mit den Elementverhältnissen des Theisenschlamms übereinstimmen (Schreck et al. 1998, Tabelle 4). So sind z.B. Zn/As Verhältnisse von 20, wie sie in den Bach- und Seesedimenten zu finden sind, auch typisch für die Zusammensetzung des Theisenschlamms. Die Pb/Cu Verhältnisse von Bach- und Seesedimenten von ca. 0,9 unterscheiden sich dagegen deutlich von denen des Theisenschlamms, der typischerweise Werte um 6,4 aufweist (Weßling 1993, Schreck 1997). Allerdings ist zu prüfen, ob es Prozesse bei der Alteration des Theisenschlamms gibt, in deren Verlauf Elementverhältnisse, wie das Pb/Cu Verhältnis, grundlegend verändert werden können.

Abb. 5. Elementgehalte (RFA) im Theisenschlamm

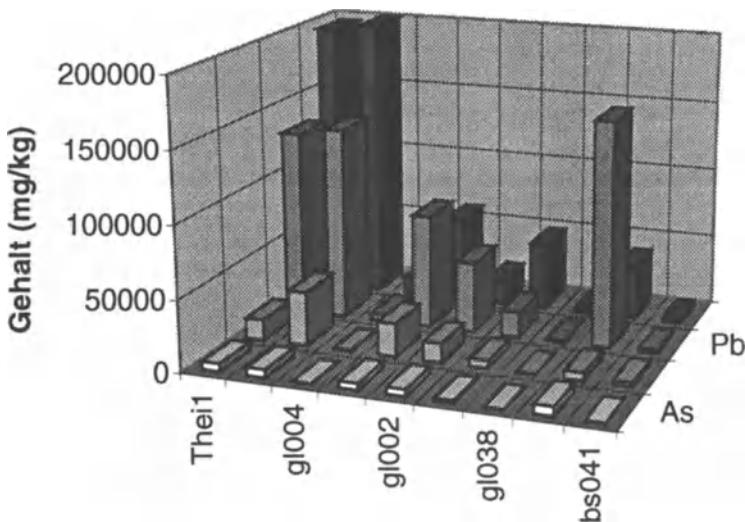


Tabelle 4. Typische Elementverhältnisse in Kupferschiefer, Theisenschlamm sowie in Bach- und Seesedimenten

	Cu/Cd	Cu/As	Re/Sb	Zn/Cu	Zn/As	Pb/Cu
Kupferschiefer*	700	70,0	1,00	0,7	44	0,37
Theisenschlamm**	30	1,8	0,02	15,0	20	6,40
Bachsedimente	37	1,5	0,02	8,5	20	0,90
Seesediment Süßer See	50	3,4	0,04	5,0	20	0,90

* Jung et al. (1974); **Lorenz (1994)

Das durchschnittliche Zn/As Verhältnis der Böden im Untersuchungsgebiet beträgt 22 ± 8 und das durchschnittliche Pb/Cu Verhältnis liegt bei $1,3 \pm 0,6$. Diese Verhältnisse sind ganz ähnlich den Verhältnissen der gleichen Elemente in Bach- und Seesedimenten. Dies könnte darauf hinweisen, daß die Elementmuster der Schwermetalleinträge durch die diffusen Einträge aus den Oberflächensedimenten beeinflußt werden (TÜV Bayern/LUB 1991), die ihrerseits durch Schadstoffemission der Metallhütten belastet wurden. Allerdings liegen die Absolutgehalte an Schwermetallen in zahlreichen Bachsedimenten weit über den Schwermetallgehalten der Ackerböden.

Spurenelementmuster von Bachsedimenten, Seesedimenten und Theisenschlamm

In Abbildung 6 werden Spurenelementmuster von Theisenschlamm, Bachsediment, Seesediment und Kupferschiefer miteinander verglichen. Die Gehalte wurden auf Bodenwerte normiert dargestellt (Barkowski et al. 1993). Es fällt auf, daß in den Bach- und Seesedimenten sowie im Theisenschlamm Sb und Zn relativ hoch angereichert ist, während Mo im Vergleich dazu immer niedrigere normierte Gehalte aufweist. Der Kupferschiefer zeigt dagegen ein anderes Bild. Neben einer deutlichen Anreicherung von Cu weist er besonders hohe Werte für Re auf. Sb und Zn sind dagegen vergleichsweise schwach vertreten.

Generell zeigen die drei Spurenelementmuster von Bachsediment, Seesediment und Theisenschlamm eine Ähnlichkeit, die durch Beimischungen von Theisenschlamm in den Bachsedimenten und Seesedimenten erklärt werden kann. Der prozentuale Anteil von Theisenschlamm in den am stärksten kontaminierten Seesedimenten liegt zwischen 10 und 15 %. Dieser Wert errechnet sich aus den absoluten Seltenerdgehalten der kontaminierten Horizonte im Vergleich zu einer anthropogen nicht belasteten Probe aus 5 m Tiefe. Die Seltenerdgehalte der stark belasteten Sedimente betragen im Schnitt nur 85-90 % der Seltenerdgehalte der unbelasteten Sedimente. Der Kupferschiefer scheint dagegen auf das Spurenelementspektrum der gezeigten Bach- und Seesedimente keinen nennenswerten Einfluß zu haben. Dies ist vor allem an der unbelasteten Seesedimentprobe ersichtlich.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen können helfen, die Frage nach den Trägern der Schwermetalle zu beantworten.

Die Bleigehalte des Theisenschlammes sind hauptsächlich in PbS und PbSO₄ gebunden; ZnS ist einer der Träger von Zn im Theisenschlamm (Weiss et al. 1997). Deshalb wäre zu erwarten, Spuren dieser Mineralphasen in den Bachsedimenten zu finden, vorausgesetzt, Theisenschlamm ist für den Schwermetalleintrag

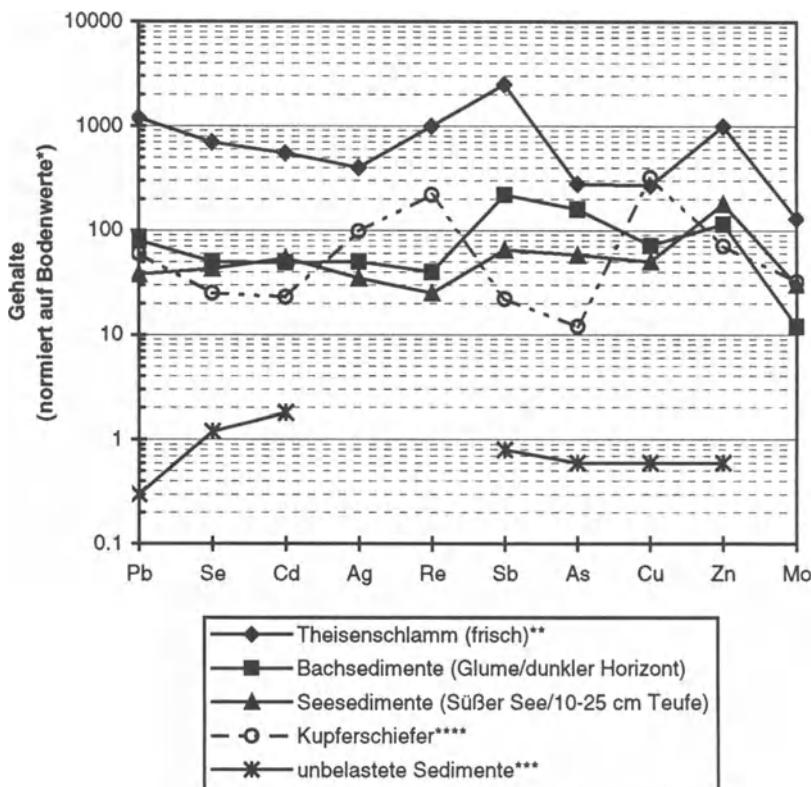


Abb. 6. Spurenelementmuster von Bachsedimenten, Seesedimenten, Theisenschlamm und Kupferschiefer (*BW I-Wert Eikmann/Kloke-Liste (1991) bzw. A-Wert Holland-Liste (1988); aus Barkowski et al. (1993); **Lorenz (1994); ***Seesedimente Süßer See aus 5 m Teufe; Cd-Wert gewonnen aus Bachsedimenten des Harzes aus Reimann & De Caritat (1998); ****Jung et al. (1974))

verantwortlich. Ein weiteres Indiz für eine Beimischung von Theisenschlamm ist der Zinngehalt der Sedimente, zurückzuführen auf 1,7 Gew.% Zinn in Theisenschlamm (Morency et al. 1998).

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden zwei Proben ausgewählt: Zum einen ein Bachsediment mit einem Zn-Gehalt von ungefähr 2 % in der Fraktion < 63 µm (Probe GL016), zum anderen eine Probe aus dem Einlaufbereich der Bösen Sieben in den Süßen See (BS008). Von Probe GL016 wurde

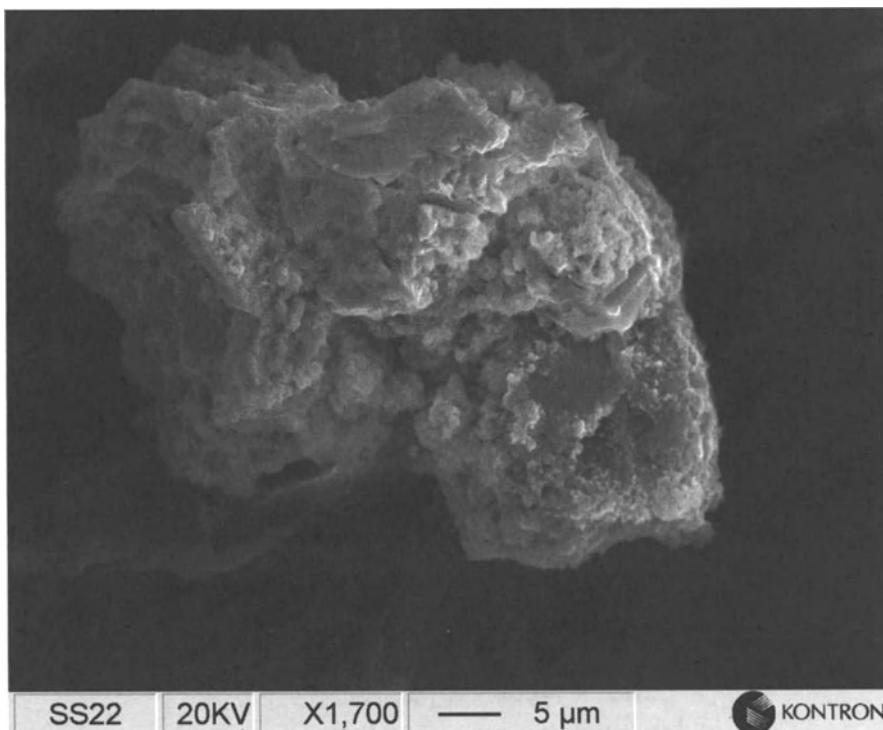


Abb. 7. Schwermetallführendes Sedimentpartikel aus Probe BS008

die Fraktion $<250 \mu\text{m}$ einer Schweretrennung (Dichte $> 3,2 \text{ g/cm}^3$) unterzogen und anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es konnten zahlreiche Zinksulfid-Körnchen gefunden werden, die deutliche Bleianteile aufweisen. Zwar ist auch im Kupferschiefer Zinksulfid anzutreffen, dieses weist aber keine mit SEM-EDS messbaren Bleianteile auf. Daher kann angenommen werden, daß das Zinksulfid in der Bachsedimentprobe aus dem Theisenschlamm stammt.

Ein ähnliches Bild zeigt Probe BS008. Von dieser Probe wurde die Fraktion $<32 \mu\text{m}$ einer Schweretrennung ($> 3,2 \text{ g/cm}^3$) unterzogen. In der Feinstfraktion fanden sich zahlreiche feinkörnige Aggregate (Abb. 7), deren chemische Zusammensetzung identisch mit der feinkörnigen Matrix des Theisenschlammes ist. Darauf weisen sowohl der Zn-, Pb- und Sn-Gehalt hin. Abbildung 8 zeigt die Gesamtzusammensetzung des Teilchens von Abbildung 7.

Untersuchungen dieser Art müßten vertieft werden, um z.B. die Trägerphase des Bleis in den Bachsedimenten eindeutig zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde in dem Aliquot der Probe GL016 kein Bleisulfat entdeckt. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die mechanische Zerkleinerung der recht fragilen Bleisulfat-Kristalle von der Quelle (Glumeniederschlag) bis zur Lokation der Probe

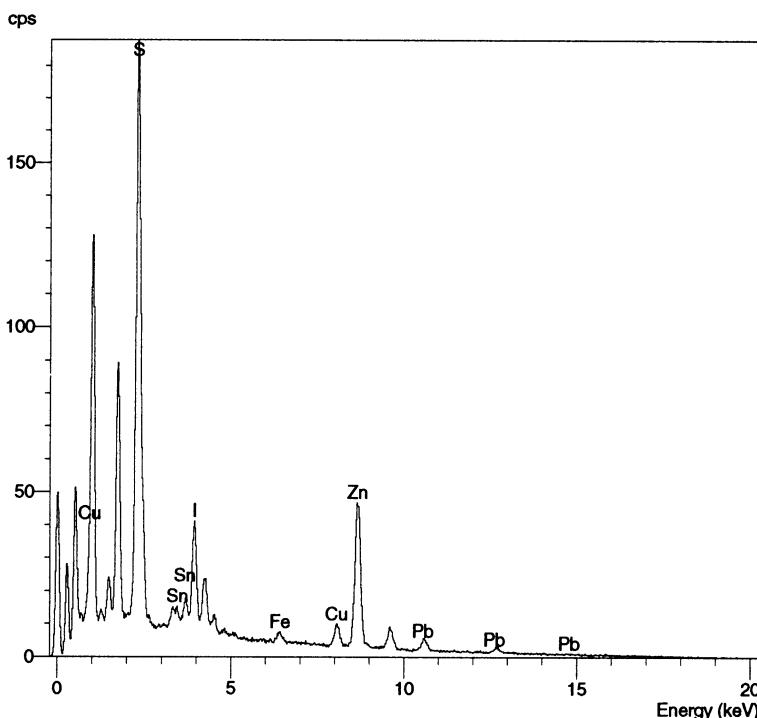


Abb. 8. EDS-Spektrum des Teilchens in Abb. 7

GL016, in Eisleben. Eine relative Anreicherung der Pb-Gehalte in der feinsten Sedimentfraktion gegenüber der gröberen Fraktionen von der Quelle bis zum Süßen See würde ebenfalls für einen derartigen Vorgang sprechen. Es paßt in dieses Bild, daß die feinste Fraktion der Probe BS011 prozentual einen deutlich höheren Pb-Gehalt aufweist im Vergleich zur Probe GL021, deren Probenahmestelle näher an der Glumequelle (Theisenschlammtal) liegt. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für das Fehlen von Bleisulfat ist die leichte Löslichkeit von PbSO_4 im Vergleich zu Zinksulfid.

Zusammenfassende Betrachtung

Es läßt sich feststellen, daß die auf Bodenwerte normierten Spurenelementmuster von Theisenschlamm und Kupferschiefer deutlich voneinander abweichen. Während der Kupferschiefer deutliche Anreicherungen von Cu und Re aufweist, zeichnet sich der Theisenschlamm in erster Linie durch relative Anreicherungen von Sb und Zn aus. Die schwermetallbelasteten Bach- und Seesedimente des Mansfelder Landes ähneln in ihren chemischen Signaturen dem Theisenschlamm. Der Mine-

ralchemismus der Zinksulfide in den Bachsedimenten weist auf eine Herkunft der Sulfide aus dem Theisenschlamm hin. Den Pb-haltigen Zn-Sulfiden sowohl im Theisenschlamm, als auch in den Bachsedimenten stehen Pb-freie Zn-Sulfide im Kupferschiefer gegenüber. Auch die Sn-Gehalte in Partikeln der feinsten Fraktion der Bach- und Seesedimente belegen eine Beteiligung von Theisenschlamm an der Schwermetallbelastung.

Die gewonnenen Daten erlauben die klare Identifizierung des Theisenschlammes als anthropogene Schwermetallkomponente in Bachsedimenten und Seesedimenten des Mansfelder Landes.

Literatur

- Barkowski D, Günther P, Hinz E, Röchert R (1993) Altlasten; Handbuch zur Ermittlung und Abwehr von Gefahren durch kontaminierte Standorte. Alternative Konzepte 56, 4. Aufl. 456 S., Schriftenreihe der Stiftung Ökologie und Landbau, Verlag C. F. Müller, Karlsruhe
- Jung W, Knitschke G, Gerlach R (1974) Zur geochemischen Stoffbilanz des Kupferschiefers im Südostharzvorland. Zeitschrift für angewandte Geologie, Bd. 20, 248-256
- Lorenz R (1994) Erfahrungen, Versuche und Projekte zur Verwertung des Theisenschlamms. In Sanierungsverbund e.V. Mansfeld (Hrsg.) Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium Theisenschlamm, 45 S., Mansfeld
- Morency M, Weiss H, Freyer K, Bourne J, Fontaine D, Mineau R, Möder M, Morgenstern P, Popp P, Preda M, Treutler HC, Wennrich R (1998) Oxidation treatment of a sulphide-bearing scrubber dust from the Mansfeld Region, Germany: Organic and inorganic phase changes between liquid and solid phases. The Science of the Total Environment 223, 87-97
- Reimann C, De Caritat P (1998) Chemical Elements in the Environment. 1. Aufl., 397 S., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Schmidt G (1997) Umweltbelastung durch Bergbau – Der Einfluß von Halden des Mansfelder Kupferschieferbergbaus auf die Schwermetallführung der Böden und Gewässer im Einzugsgebiet Süßer See. Diss., Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, Halle
- Schreck P (1997) Schadstoffausträge aus den Halden der Kupferschieferverhüttung. In P. Schreck und W. Gläßer (Hrsg.): Reststoffe der Kupferschieferverhüttung, UFZ-Bericht 23/1997, 9-15, Leipzig
- Schreck P, Klöck W, Spettel B (1998) Zur Herkunft der Schwermetalle in Bach-sedimenten im Mansfelder Bergbaurevier: Geochemische und mineralogische Signaturen zur Differenzierung geogener und anthropogener Stoffeinträge. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral. Vol. 10, 1998, No. 1, S. 263, Schweizerbart, Stuttgart
- TÜV Bayern / LUB (1991) Abschlußbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Umweltsanierung des Großraumes Mansfeld“, 1403 S., Eisleben
- Weiss H, Morency H, Freyer K, Bourne J, Fontaine D, Ghaleb B, Mineau R, Möder M, Morgenstern P, Popp P, Preda M, Treutler HC, Wennrich R (1997) Physical and chemi-

cal characterization of a complexly contaminated scrubber dust – a by-product of copper smelting in Sachsen-Anhalt, Germany. The Science of the Total Environment 203, 65-78
Weßling GmbH (1993) Projekt Süßer See. Gutachten im Auftrag des STAU Halle, 43 S.,
Halle

Untersuchungen zu hydro- und geochemischen Prozessen im Bereich von Braunkohlentagebaukippen in Mitteldeutschland

Ute Wiegand

Zusammenfassung

Aus dem Braunkohlentagebau Zwenkau, südlich von Leipzig, wurden Wasser- und Sedimentproben des Abraumes untersucht, um die für eine Nachnutzung der Tagebaue des Mitteldeutschen Gebietes nach Aufgabe des Bergbaus wichtigen Aussagen über hydrochemische und mineralogische Veränderungen des Kippgutes treffen zu können. Die Ergebnisse sollen zur Erkennung und zeitlichen Skalierung der Mechanismen, Reaktionen und Vorgänge führen, die die chemischen, petrographischen und gefügemaßigen Veränderungen des Kippenmaterials auslösen. Aufgrund der stark sauren pH-Werte im Bodenwasser kommt es zu einer Mobilisierung von Schwermetallen aus dem Sediment, die sich im Kippenwasser zwischen den Schüttrippen sammeln. Im Hinblick auf zukünftige Rekultivierungsmaßnahmen werden die Parameter CO_2 , O_2 , H_2S und CH_4 der Bodenluft gemessen. Für die Untersuchungen erschwerend wirkt sich die extreme Heterogenität der geschütteten Sedimentkörper aus.

Einleitung und Zielsetzung

Das Vorhaben ist Bestandteil des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Luft- und bodengestützte spektrometrische Untersuchungen zur Differenzierung reaktiv veränderter Braunkohlentagebaubiete in Mitteldeutschland“ zwischen dem GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ), dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), der Gesellschaft für Angewandte Fernerkundung (GAF) und dem Umweltforschungszentrum (UFZ).

In Mitteldeutschland und in der Lausitz fanden bis 1989 durch den Braunkohlenbergbau, als wichtigstem Energielieferant, folgenschwere und nachhaltig verändernde Eingriffe in die Landschaft statt. Bei solch großdimensionalen Eingriffen in die Natur kommt es nicht nur zur Veränderung der topographischen, sondern auch der hydrologisch und geologischen Situation. (Mills 1985, Johnson und Thornton 1987, Caruccio et. al. 1989)

Eine Vielzahl der vorhandenen Braunkohlentagebaue sind bereits stillgelegt bzw. laufen in den nächsten Jahren aus. Hieraus ergibt sich ein hoher Rekultivierungsbedarf.

Im Rahmen des Projektes kommt ein hyperspektraler Sensor (DAIS 7915) zum Einsatz, der die stoffliche Zusammensetzung der Geländeoberfläche des Tagebaus Zwenkau sowie Temperaturanomalien, ausgelöst durch exotherme chemische Prozesse, wie z. B. die Pyritoxidation, aus der Luft erfassen soll. Goetz (1991) beschreibt das Potential der hyperspektralen Daten für atmosphärische, hydrologische, vegetative und geologische Anwendungen.

Parallel zur Fernerkundung ist eine Oberflächenkartierung des Kippengeländes zur Erfassung des Ist-Zustandes notwendig, deren Ergebnisse zur Erkennung der spezifischen Mechanismen, Reaktionen und Vorgänge führen sollen, welche für die chemischen, petrographischen und gefügemäßigen Veränderungen des Kippenmaterials verantwortlich sind. Im Rahmen dieser Oberflächenkartierung werden Sedimentproben an verschiedenen Schüttungsgrippen im Tagebau sowohl von der Oberfläche als auch aus 1m Tiefe gewonnen und analysiert. Ebenso werden von den teilweise ganzjährig vorhandenen Kippenseen und dem Kippengrundwasser Proben entnommen. Schließlich wird die Bodenluft in 1m Tiefe analysiert. In dieser Arbeit sollen nun die ersten Ergebnisse dieser Oberflächenuntersuchungen präsentiert werden.

Es wird angestrebt, die hyperspektralen Fernerkundungsdaten anhand der konventionellen petrographischen, mineralogischen und geochemischen Analytik der Daten der Oberflächenkartierung zu kalibrieren. Zu diesem Zweck soll versucht werden, die erhaltenen Analysen der Fernerkundung mit den im Gelände gewonnenen Daten unter Einbeziehung möglichst aller bekannten Parameter zu vergleichen, um so eine konkrete Aussage über die Verhältnisse der überflogenen Oberfläche aus den Fernerkundungsdaten treffen zu können. Dabei ist es wichtig, möglichst konstante Bedingungen für die Fernerkundung zu gewährleisten. Eventuelle Nebeneffekte, wie etwa nasse Oberflächen, unterschiedliche Vegetationen und Klimaverhältnisse können zu einer Verfälschung der Meßdaten führen.

Mit den durch Oberflächenkartierung ergänzten Fernerkundungsdaten soll der braunkohlefördernden Industrie ein wirkungsvolles und zugleich kostengünstiges Werkzeug geboten werden, mit dem es möglich sein wird, die flächenmäßig stark ausgedehnten Kippenareale des Braunkohlenbergbaus mit geringem zeitlichen und personellen Aufwand aussagesicher zu klassifizieren und so besser einer geeigneten Nutzung zuzuführen.

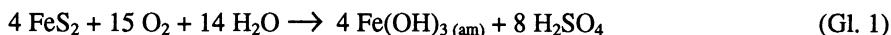
Geologie

Der tiefere Untergrund Mitteldeutschlands (ca. 100m) wurde während der Variszischen Orogenese (vor ca. 300 Mio. Jahren) gebildet. Während des Rotliegenden fanden vulkanische und bruchtektonische Deformationen statt (Glässer 1997). Durch alpine Veränderungen der Kruste infolge der alpidischen Orogenese kam es zur epikontinentalen Absenkung in Nord- und Ostdeutschland. Das Norddeutsche

Tertiärbecken bildete sich, und es wurden fluviatile, limnisch-brackische und marine Sedimente abgelagert. Die braunkohleführenden Schichten Mitteldeutschlands entstanden am südlichen Rand des Beckens. Dabei handelt es sich um großflächig ausgedehnte Lager mit verschiedenen kohleführenden Flözen. Im Pleistozän entstanden drei präglaziale Flussterrassen (Eissmann u. Litt 1994). Im Zuge der Elster- und der Saalevereisung kam es zur Sedimentation von äolischen Sedimenten (Löß), Flusschottern, glazifluviatilen Sanden, Bändertonen und Geschiebemergeln. Schließlich bildeten sich während des Holozän Auensedimente in rezenten Flussauen.

Hauptarbeitsgebiet ist der Tagebau Zwenkau (noch bis Ende 1999 aktiv) im Südraum von Leipzig, der, geologisch gesehen, im Weißensterbecken liegt. Bei der zu fördernden Kohle handelt es sich um eine typische Zweiflözlagerstätte (siehe Abb. 1) mit einem Alter von 35 bis 30 Mill. Jahren (obereozän bis mitteloligozän). Das Kippenmaterial besteht hauptsächlich aus der Abfolge der Böhlener Schichten, aufgebaut aus marinen Feinsanden (Grauer Sand und Muschelsand) und Schluffen (Brauner Schluff, Bänderschluff, Glaukonitschluff und Muschelschluff), deren Sedimente besonders sulfidreich (1-5 %) sind.

Durch den Einfluß von Luftsauerstoff findet nach der Verkippung eine Oxidation des Pyrits entsprechend der Reaktionsgleichung (1) statt:



Dabei wird die Schwefelsäure aus dem Kippenmaterial ausgewaschen und gelangt so in kleinere Seen zwischen den Rippen. Es kommt zur Zerstörung von Mineralen (Karbonate, Tonminerale) und zur Neubildung metastabiler Speicherminerale (Jarosit, Alunit). Eine dadurch bedingte Veränderung des Gefüges und der Bindigkeit des Kippenmaterials könnte zu Setzungerscheinungen und Hang-rutschungen führen. Die Untersuchungsarbeiten sollen deshalb vorbeugend gegen unvorhergesehene Ereignisse dienen.

Material und Methoden

Wasser

Im Tagebau Zwenkau treten zwei verschiedene Arten von Wasser auf. Einerseits gibt es das natürliche Kippengrundwasser, welches zur Trockenhaltung des Tagebaus abgepumpt werden muß. Andererseits tritt Kippenwasser auf, das sich aufgrund des hohen Anteils der Schluff- und Tonfraktion zwischen den geschütteten Rippen sammelt. Diese ehemaligen Regenwässer waschen im Kontakt mit den Kippensedimenten Schwefelsäure aus und lösen Ionen. Dadurch weisen sie einen sehr geringen pH-Wert (2-3) auf.

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte in Intervallen von etwa 3 Monaten als Schöpfprobe in einem Kunststoffeimer (Inhalt 1 l). Direkt vor Ort wurden pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit, Salinität und Sauerstoffgehalt bestimmt. Im

Labor wurden die Hauptelemente der Wässer ionenchromatographisch und die Spurenelemente mittels ICP-AES analysiert.

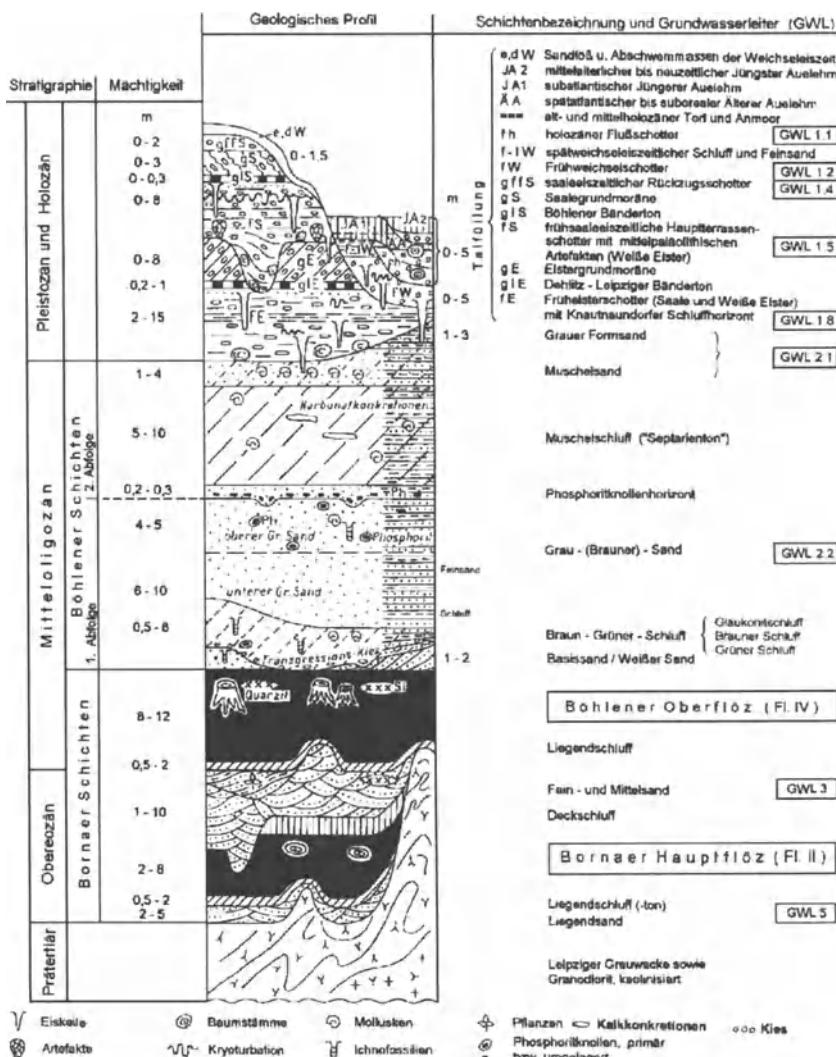


Abb. 1. Geologisches Profil des Tagebaus Zwenkau (aus Eissmann und Litt 1994)

Sedimente

Bis 1995 wurden die Abraumschichten der Braunkohlenförderung bei ihrer Schüttung nicht selektiert, d.h., die tertiären und quartären Deckschichten wurden während der Verkippung vermischt. Erst seit 1995 findet eine Trennung der Schichten statt, so daß nur noch tertiäre Sedimente auf die Abraumförderbrücke-kippe (AFB) geschüttet werden. Die AFB ist also eine inhomogene Mischung einer großen Vielzahl von Mineralien. Grundsätzlich nimmt das Schüttungsalter von Nordosten nach Süden ab, da der Kohlenabbau fächerförmig in südlicher Richtung vorangeht.

Im Gelände wurden Meßpunkte in verschiedenen Förderbrückenkuppenmaterialien, und damit auch verschiedenen Alters, mittels des Global Positioning Systems (GPS) festgelegt (mittlere Abweichung ± 5 m), die gleichzeitig zur Entnahme von Bodenproben jeweils von der Oberfläche und aus 1 m Tiefe dienten.

Die gewonnenen Kippensedimente wurden dann durch klassische Verfahren der Bodenuntersuchung, wie beispielsweise Bestimmung der pH-Werte, der Leitfähigkeiten und der Korngrößen, untersucht. Weiterhin fand eine geochemische Analyse der Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (Haupt-, Neben- und Spurenelemente), thermoanalytisch (Kohlenstoff, Schwefel und Karbonatgehalt) sowie eine mineralogische Analyse durch Röntgendiffraktionsanalyse (RDA) statt. Zur Bestimmung der wasserlöslichen Mobilität der einzelnen Elemente wurden die Sedimentproben mit bidestilliertem Wasser eluiert (DIN 38414 Teil 4) und anschließend die Kationen, Anionen und Spurenelemente analysiert.

Luft

In der Bodenluft des Untersuchungsgebietes wurden auftretende Gasmengen an Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff mittels eines tragbaren Deponiegasmonitors bestimmt. Dabei wurde ein Stahlrohr mit einem Durchmesser von 10 mm in den Boden eingeschlagen. Das Rohr besitzt eine auswechselbare Spitze, in die vor dem Eintreiben in den Boden ein Niet eingesetzt worden ist, wodurch Verstopfungen des Entnahmekanals verhindert werden sollen. Nach Erreichen der Probenahmetiefe (1 m unter Geländeoberkante) wurde der Verschlußniet aus der Sondenspitze durch Zurückziehen der Sonde um einige Zentimeter entfernt.

Mit Hilfe einer Pumpe gelangte dann die Bodenluft über einen Filter in die Meßküvette. Methan und Kohlendioxid wurden durch eine Infrarot - Meßmethode, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff mit einer elektrochemischen Zelle bestimmt.

Zwischenergebnisse

Wasser

Nach der Einteilung von Furtak und Langguth (aus DVWK-Schriften 89, 1990) handelt es sich bei den untersuchten Wässern um erdalkalische Wässer, die überwiegend sulfatisch sind. Die mittels Ionenchromatographie ermittelten Konzentrationen der Hauptelemente sind in Abbildung 2 zur besseren Übersicht in einem Piper-Diagramm dargestellt. Gut erkennbar ist eine deutliche Abgrenzung zwischen den Kippen- und Kippengrundwässern in der Anionen-Konzentration. Während bei den Kippenwässern der extrem hohe Sulfatgehalt die Konzentrationen des Chlorids und Karbonats dominiert, ist dieses Verhältnis im Kippengrundwasser zugunsten des Chlorids und Karbonats verschoben. Die Kationen-Konzentrationen der Kippenwässer streuen bei vernachlässigbarem Natrium- und Kaliumgehalt nahezu über die gesamten Bereiche der möglichen Magnesium- und Kalziumkonzentrationen, während das Kippengrundwasser lokale stabile Konzentrationen aufweist.

Typisch für Kippengrundwässer ist eine deutlich erhöhte Gesamtmineralisation gegenüber normalen Grundwässern. Im Tagebau Zwenkau schwankt die Gesamtmineralisation zwischen 1300 und 1800 mg/l, was auf die hohen Sulfatgehalte (700-1100 mg/l) zurückzuführen ist. Die hohen Sulfatkonzentrationen resultieren aus der Pyritoxidation (Toran 1987).

In den Kippenwässern dagegen tritt eine Gesamtmineralisation von 2400-38000 mg/l auf, wobei der Sulfatgehalt 1800-31000 mg/l ausmacht. Diese extremen Konzentrationen können durch die Pyritoxidation aber auch durch eine Aufkonzentrierung durch Verdunstung erklärt werden. Abbildung 3 stellt die Sulfatkonzentration der Kippenwasser-Proben gegenüber der Leitfähigkeit [mS/cm] dar. Für Konzentrationen größer als 3000 mg/l ist eine annähernd lineare Abhängigkeit erkennbar. Offensichtlich wird in diesem Bereich die Leitfähigkeit fast ausschließlich durch die Sulfatkonzentration bestimmt, während bei geringerem Sulfatgehalt die Leitfähigkeit aus der Summe aller Ionen resultiert, was aus dem nichtlinearen Verlauf der Funktion ersichtlich ist.

Trotz der relativ hohen Säurebelastung liegen die gemessenen pH-Werte des Kippengrundwassers (pH 6-6,5) im schwach sauren bis neutralen Bereich. Wahrscheinlich tritt hier eine Pufferung des pH-Wertes durch Hydrogenkarbonat auf, welches ebenfalls in nicht zu vernachlässigbaren Konzentrationen im Kippengrundwasser zu finden ist.

Im Kippenwasser dagegen sind die pH-Werte stark bis extrem sauer (pH 2,0-2,9), was auf eine bereits abgeschlossene Karbonat - Pufferung hindeutet, da das in den Kippensedimenten vorhandene Karbonat vollständig gelöst wurde.

Bei einem pH-Wert von ca. 4 setzt nach Prenzel (1985) durch eine Protonisierung der OH-Gruppen das Aluminiumpuffersystem



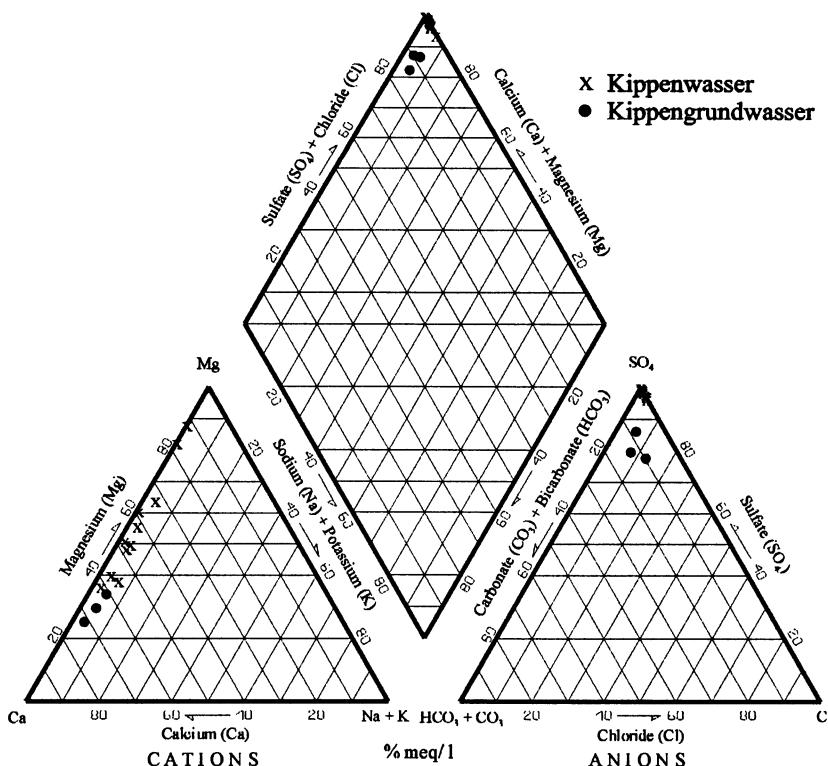


Abb. 2. Zusammensetzung der Wässer der untersuchten Proben in einem PIPER-Diagramm; Angabe in meq %, (Elemente ohne Angabe der Ladung)

ein, so daß mit fallendem pH-Wert zunehmend Aluminium aus dem Boden mobilisiert wird (Böttcher und Streb 1988) und in Lösung gelangt. Abbildung 4 zeigt die Zunahme des Aluminiumgehaltes mit fallendem pH-Wert im Arbeitsgebiet. Nach Hölscher et al. (1993) erfolgt ein merkbarer Anstieg der Aluminiumgehalte unterhalb eines pH-Wertes von 6,5.

Ein Kurvenverlauf, wie in Abbildung 4 dargestellt, läßt sich neben Aluminium auch für Mangan und Eisen beobachten. So setzt das Eisenpuffersystem



nach Prenzel (1985) ab einem pH-Wert $\leq 2,5$ ein. Hydrochemische Berechnungen mit Hilfe des Computerprogramms PHREEQC (Parkhurst 1995) zeigen, daß Eisen im Kippengrundwasser hauptsächlich in zweiwertiger Form vorliegt. Dagegen fand im Kippenwasser teilweise eine Oxidation zu dreiwertigem Eisen statt (durch den Kontakt zur Atmosphäre).

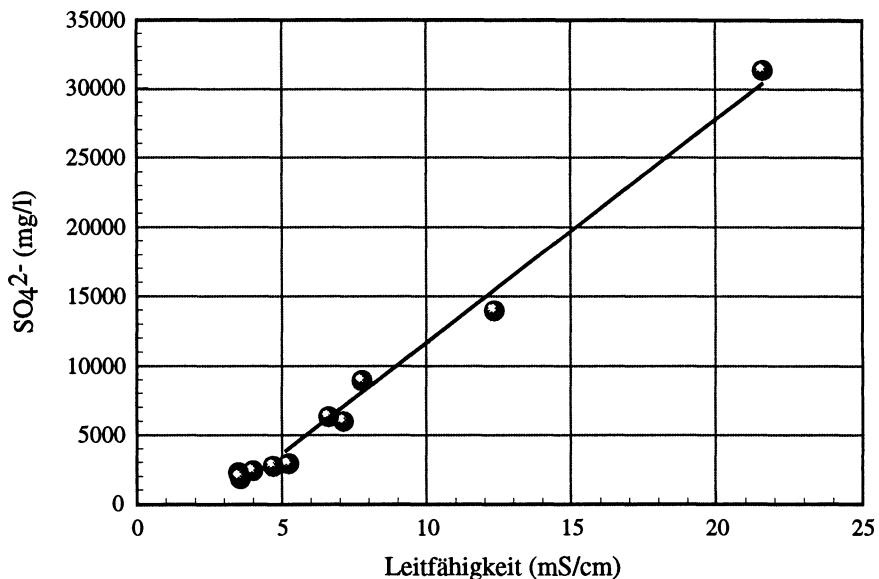


Abb. 3. Leitfähigkeit des Kippenwassers [mS/cm] in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration [mg/l]

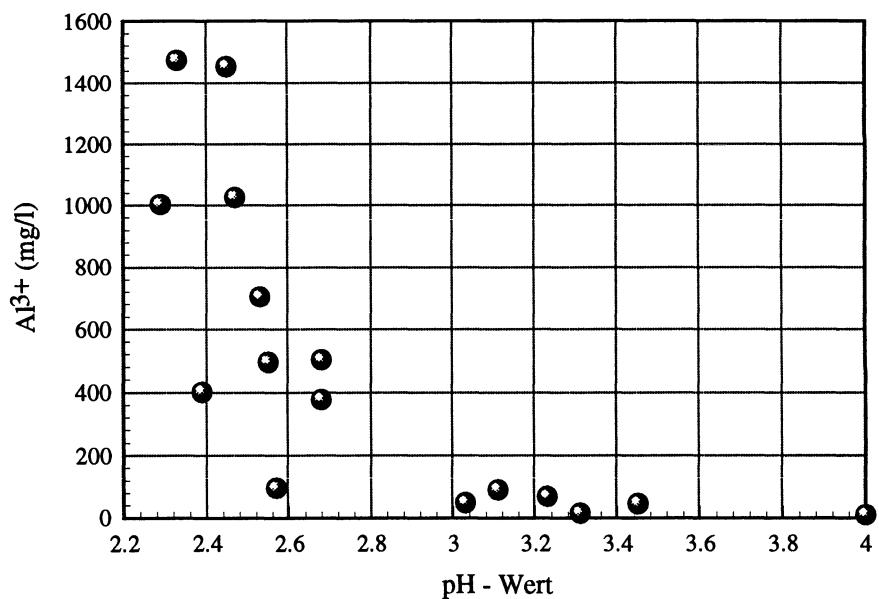


Abb. 4. Aluminiumkonzentration im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert, Kippen- und Kippengrundwässer verschiedener Probenahmestellen

Der niedrige pH-Wert in den Kippenwässern führt zur Lösung von Ionen und Schwermetallen aus den Kippensedimenten. Gegenüber dem beprobten Kippengrundwasser weist das Kippenwasser eine zum Teil sehr starke Anreicherung der Elemente Br, Mg, Fe, Mn, Al, Cr, Co, Cu, Li, Ni, Si, V, Zn und der Verbindung SO_4 sowie gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) auf und zeigt eine Abreicherung von HCO_3 (im Kippenwasser nicht mehr vorhanden) und gelöstem anorganischen Kohlenstoff (DIC).

Eine Berechnung des Sättigungsindexes mit PHREEQC (Parkhurst 1995) zeigte, daß gelöste Verbindungen, die im Kippengrundwasser untersättigt vorliegen, wie beispielsweise Chalcedon, Gips, Cölestin (SrSO_4) und SiO_2 , im Kippenwasser im Gleichgewicht bzw. übersättigt zu finden sind.

Sedimente

Im Tagebau Zwenkau wurde eine Testrippe ausgewählt, um genauere Aussagen über die Eigenschaften der Sedimente in Abhängigkeit von ihrer Lage auf oder in den Rippen treffen zu können. Typisch für eine Schüttungsrippe im Tagebau ist der unsymmetrische Aufbau, wie ihn Abbildung 5 zeigt. An den durch Ziffern markierten Punkten wurden jeweils von der Oberfläche und aus 1m Tiefe Proben entnommen. Bei deren Untersuchung stellte sich heraus, daß die Sedimente der Schwemmmflächen durch Kippenwässer ausgelaugt wurden, so daß die Leitfähigkeit am Top am höchsten ist. Diese Feststellung gilt sowohl für die Sedimente an der Oberfläche als auch für die aus 1m Tiefe. Der pH - Wert der Sedimente ist an der nach Norden gerichteten Seite an der Oberfläche am niedrigsten und in 1m Tiefe am höchsten. In den Schwemmmflächen sammelt sich die feinere Kornfraktion, die teilweise durch Wasser weitertransportiert wird. Durch die Auswaschung der feinkörnigen Partikel kommt es an den Rippenflanken zu einer Zunahme der Permeabilität für Sickerwasser, was wiederum zu Senkungs- und Hangrutschungsscheinungen führt. Für eine repräsentative Probenahme wurden daher die Sedimente nur vom Top (Oberfläche und 1m Tiefe) einer Rippe gewonnen.

Die pH-Werte der Kippenböden im Tagebau Zwenkau sind sehr sauer bis extrem sauer. In Abbildung 6 ist erkennbar, daß es, beginnend bei den jüngeren Kippen, zu einem starken Abfall des pH-Wertes kommt. Nach dem Abklingen des Abfalls scheint keine weitere Änderung stattzufinden. Jedoch ist die Streuung der Meßwerte nicht unerheblich, was auch hier durch die lokal sehr unterschiedlich verlaufende Pyritverwitterung erklärt werden kann. Es kann somit kein repräsentativer mittlerer pH-Wert angegeben werden.

Bei der Untersuchung der Proben ließ sich allgemein feststellen, daß Sedimente mit einer helleren Färbung einen höheren pH-Wert ($> 2,5$) besitzen als Sedimente mit dunklerer Färbung. In den helleren Sedimenten ist der Anteil an quartären Schichten vergleichsweise sehr viel höher als in den dunkleren Sedimenten, in denen der tertiäre Anteil dominiert. Da in den quartären Sedimenten kein Pyrit vorhanden ist, können in den Sedimentmischungen mit einem hohen quartären

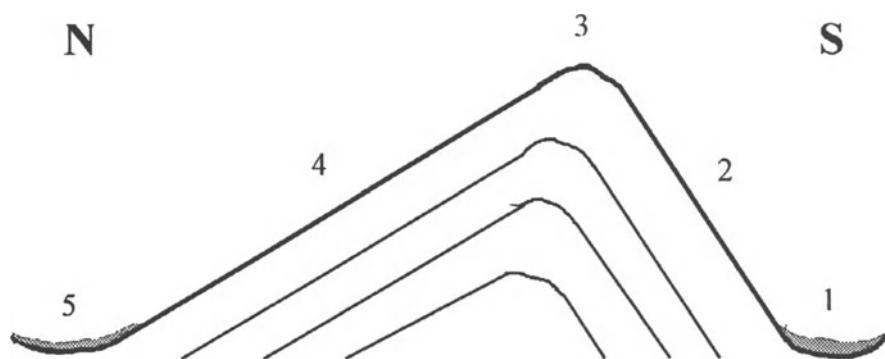


Abb. 5. Aufbau einer Schüttungsrippe; Zahlen = Probenentnahmestand, 1 und 5 sind Schwemmlächen, 2 und 4 sind Hanglächen und 3 ist Top; dünne Linie = Schichtung, Skizze nicht maßstabsgerecht

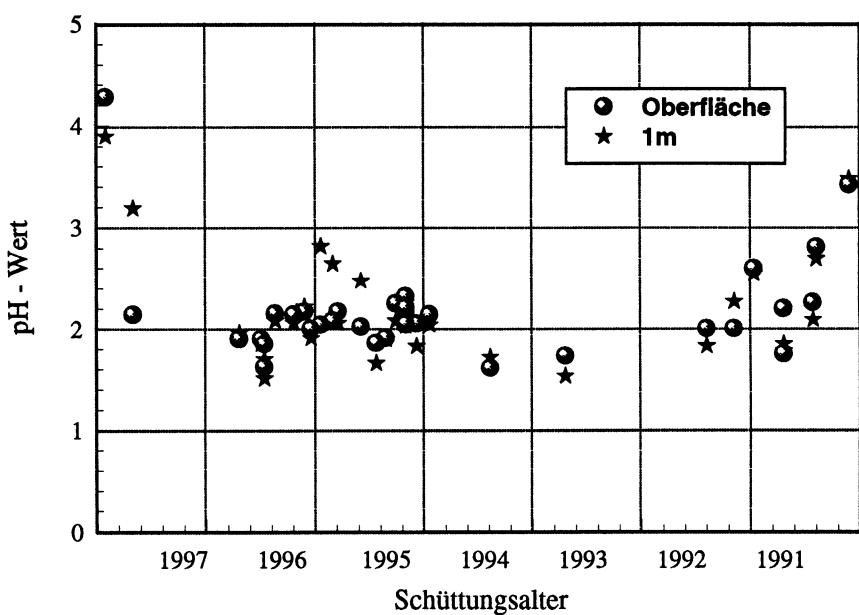


Abb. 6. pH-Wert der Kippensedimente abhängig vom Schüttungsalter

Anteil die entsprechenden Vorgänge der Versauerung (Pyritverwitterung) nicht in dem Maß stattfinden, was zu deutlich höheren pH-Werten führt.

Bei der Untersuchung der Korngrößen bestätigten sich die Feldbeobachtungen. Während der Verkipfung findet eine starke Vermischung der Sedimente statt, so daß sie sehr heterogen zusammengesetzt sind. Auch gibt es Unterschiede zwischen

dem Material des Kerns und der Oberfläche einer Rippe. Zudem ist jede Rippe aus einer anderen Materialmischung aufgebaut.

Abbildung 7 zeigt die Kornsummenkurven einiger untersuchter Proben. Wie in der Darstellung zu sehen ist, lassen sich kaum Unterscheidungen zwischen den an der Oberfläche und den aus 1m Tiefe gewonnenen Proben treffen. Hauptsächlich handelt es sich um stark tonige Sande bis schluffige Tone. Die Sedimente sind, bedingt durch die sehr unterschiedlichen Materialmischungen, selbst in einer Kippe sehr ungleichförmig. Berechnungen des Ungleichförmigkeitsfaktors (d_{60}/d_{10}) variieren zwischen 20 und 650. Dieser Ungleichförmigkeitsgrad ist typisch für das Kippengelände. Teilweise treten auch Unterschiede in der Lagerungsdichte auf.

In RDA-Voruntersuchungen konnte ermittelt werden, daß in den Sedimenten hauptsächlich Quarz und untergeordnet Glimmer, Kaolinit, Illit, Orthoklas und z. T. auch Albit auftreten. In den jüngeren Sedimenten des Tagebaus (ca. 2 Jahre) konnte Pyrit nachgewiesen werden, während er in den älteren Sedimenten bereits oxidiert ist. In älteren Kippensedimenten kam es zur Neubildung von Gips, Alunit und Jarosit (sicher nachweisbar ab einem Schüttungsalter von ca. 4 Jahren). Diese Ergebnisse bestätigen die Berechnungen des Sättigungsindexes. In allen analysierten Proben ist kein Karbonat mehr enthalten. Es wurde vermutlich aufgrund der hohen Säurebelastung der Kippensedimente sehr schnell gelöst. Eine Untersuchung der Pufferkapazität der Sedimente zeigte, daß, mit Ausnahme der 1997 geschütteten Sedimente, die Pufferkapazität der Kippen schon überschritten ist.

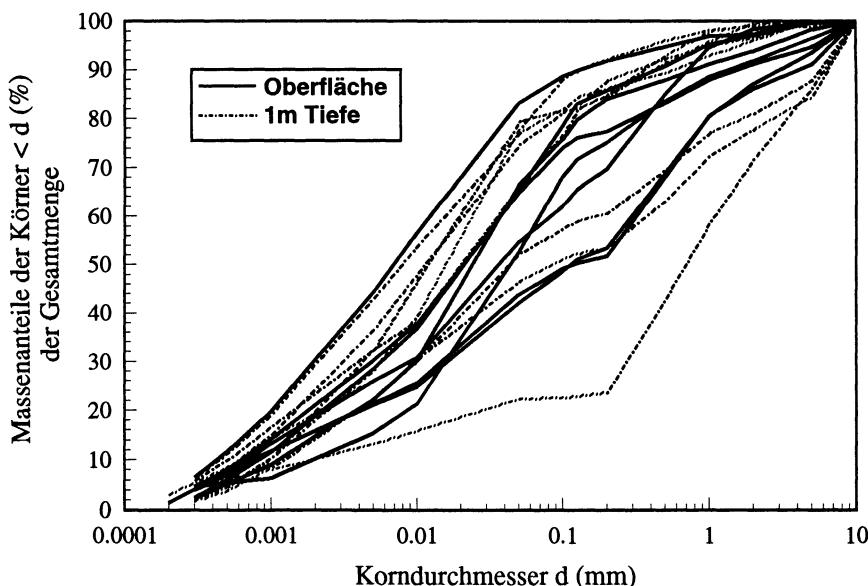


Abb. 7. Kornsummenkurven einiger Proben; durchgezogene Linien = Proben der Oberfläche; gestrichelte Linien = Proben aus 1m Tiefe

Weiterhin wurde in RFA-Voruntersuchungen festgestellt, daß sich die Elementsignaturen in Proben aus 1m Tiefe von denen der Oberfläche scheinbar unterscheiden (siehe Abb. 8).

Zur Differenzierung und Klärung dieser Abhängigkeiten sind weitere Untersuchungen nötig. Mit Ausnahme weniger Elemente und Verbindungen ist keine Abhängigkeit der Konzentrationen vom Schüttungsalter feststellbar.

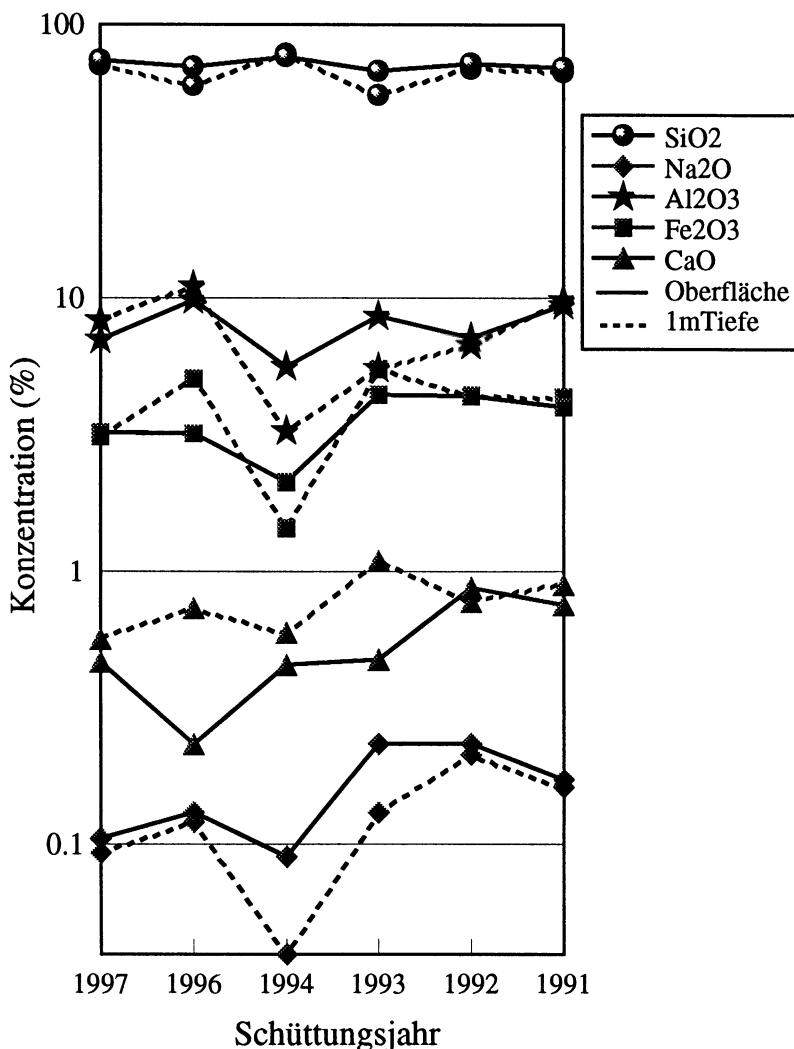


Abb. 8. Logarithmische Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Elementverbindungen in Abhängigkeit des Schüttungsalters und der Tiefe der Probenahme

Um Aussagen über die mobile Fraktion der Ionen, besonders der Schwermetalle, treffen zu können, wurden Sedimentproben eluiert, d.h., es wurde Probenmaterial in einem bestimmten Verhältnis mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Allgemein ist beobachtbar, daß mit zunehmender Färbung des Eluats seine Leitfähigkeit zunimmt, also mehr Ionen gelöst sind. Dabei ist die Färbung der Lösung auf eine erhöhte Eisenkonzentration zurückzuführen. Rot bis rotbraun gefärbte Eluaten weisen Leitfähigkeiten von 3-5 mS/cm auf. Allgemein ist in diesen Eluaten die Konzentration aller Elemente deutlich erhöht. Einige Stunden nach dem Abfiltrieren kommt es in den farbigen Eluatlösungen zu Ausfällungserscheinungen.

Die in 1m Tiefe gemessene Leitfähigkeit ist höher als die an der Oberfläche gemessene. Es ist anzunehmen, daß die mobile Fraktion an der Oberfläche durch Witterungseinflüsse (Regen) teilweise schon in die Schwemmmflächen bzw. in die Kippenwässer gespült wurde. So weisen die Kippenwässer und die Eluatproben ähnliche Elementverteilungen auf. Auch bei den Eluatproben ist eine exponentielle Abhängigkeit der Konzentrationen vom pH-Wert, wie in den Kippenwässern (vgl. Abb. 4), beobachtbar. Es wurde keine Altersabhängigkeit der Eluatproben festgestellt.

Ebenfalls konnte durch die Untersuchung der Eluate nachgewiesen werden, daß in den Kippensedimenten Freisetzung von Schwermetallen, bedingt durch den niedrigen pH- Wert, auftreten.

Luft

Der Gasfluß im Boden ist stark vom Wassergehalt abhängig. So kommt es durch auftretendes Wasser zu einer Versiegelung des Bodens, die eine Erhöhung der Gaskonzentration im Boden zur Folge hat (Worm 1986). Daher wurde versucht, die Luftmessungen nur nach einer längeren Trockenperiode durchzuführen.

Die Bodenluft in den Sedimentkippen enthält gegenüber der atmosphärischen Luft bedeutend mehr CO₂. Der Normalwert für CO₂ in der Atmosphäre liegt bei ca. 0,03%. In den Kippen dagegen wurde eine CO₂-Konzentration von bis zu 6% gemessen. Dies läßt auf eine bakterielle Tätigkeit schließen, welche bei der Oxidation der Kohle CO₂ freisetzt.

Da auf den Kippen relativ selten Pflanzen auftreten, kann es auch kaum zum Verbrauch von Sauerstoff durch Pflanzenwurzeln kommen, so daß im Boden teilweise Sauerstoffgehalte gemessen wurden, die annähernd den Konzentrationen in der Atmosphäre (ca. 20,9%) entsprechen.

In älteren Sedimentkippen (etwa ab einem Alter von 5 Jahren) wurde H₂S-Gas im Boden gemessen. Die Konzentration schwankt zwischen 10 und 20 ppm.

Allgemein konnte festgestellt werden, daß der Sauerstoffgehalt in den Schwemmmflächen (vgl. auch Abb. 5) gegenüber dem im Top niedriger ist, während es bei der CO₂-Konzentration umgekehrt ist. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß es durch die im Vergleich zur atmosphärischen Luft erhöhte Konzentration an CO₂ innerhalb der Rippe zu einer Diffusion dieses Gases an die Oberfläche kommt. In gleicher Weise wird O₂ in die Rippe eindiffundieren, um das vorhande-

ne Konzentrationsgefälle an O₂ auszugleichen. In den Schwemmmflächen dagegen wird eine Diffusion weitgehend durch den hohen Anteil an tonigen Sedimenten unterbunden, was zu deutlichen höheren Konzentrationsgefällen für CO₂ und O₂ zur atmosphärischen Luft führt.

Literatur

- Böttcher J, Strelbel O (1988) Spatial variability of groundwater solute concentrations at the water table under arable land and coniferous forest. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 151, 185-203
- Caruccio FT, Hossner LR, Geidel G (1988) Pyritic materials: acidic drainage, soil acidity, and liming. In Hossner LR (Ed.) *Reclamation of Surface-Mined Lands*, 159-189; Boca Raton (CRC Press)
- DVWK (Hrsg.) (1989) Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten. DVWK Schriften, 89, 216 S.; Hamburg, Berlin (Parey)
- Eissmann L, Litt T (Hrsg.) (1994) Das Quartär Mitteldeutschlands. Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen, H. 7., 458 S
- Glässer W (1997) Geologische und hydrologische Verhältnisse des Südraumes Leipzig und deren Veränderungen durch den Braunkohlenbergbau. In Ring, I (Hrsg.) *Nachhaltige Entwicklung in Industrie- und Bergbauregionen – Eine Chance für den Südraum Leipzig?*, 280 S.; Stuttgart, Leipzig (Teubner)
- Goetz AFH (1991) Imagine spectrometry for studying earth, air, fire and water. *EARSel Advances in Remote Sensing*, Vol. 1/1, 3-15
- Hölscher J, Gertsmeier A, Rost J (1993) Wirkungen des Eintrages von Säurebildnern aus der Atmosphäre auf Gewässer in Niedersachsen. *Braunschweiger Grundwasserkolloquium*, 203-220
- Johnson CA, Thornton I (1987) Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn, and As in a river system contaminated by acid mine drainage. *Water Res.* 21, 359-365
- Mills AL (1985) Acid mine waste drainage: microbial impact on the recovery of soil and water ecosystems. In Tate, R.L. & Klein, D.A. (Ed.) *Soil reclamation processes*. 35-80; New York (Marcel Dekker)
- Parkhurst DL (1995) User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. 143 p. Lakewood, Colorado (U.S. Geological Survey)
- Penzel J (1985) Verlauf und Ursachen der Bodenversauerung. *Z. dt. Geol. Ges.* 136, 293-302
- Torann L (1987) Sulfate contamination in groundwater from a carbonat-hosted mine. *J. Contam. Hydrol.* 2, 1-29
- Wisotzky F, Obermann P (1995) Hydrochemie der Pyritoxidation am Beispiel des Rheinischen Braunkohlenreviers. *GBL Gemeinschaftsvorhaben*, H.1, 167-183
- Worm R (1986) Das gaskinetische Verhalten von Radon unter dem Einfluß von Bodenwasser in Lockergesteinen über verdeckten Uranvorkommen. *Diss. TU Berlin*: 199 S., Berlin

Geochemische und hydrogeologische Untersuchungen im Ausbißbereich eines Erzganges im Hinblick auf die Elementmigration

– Eine interdisziplinäre Aufgabenstellung

Claudia Winkler, Delf Baacke, Andreas Kluge, Peter Beuge

Einleitung

Erzbergaugebiete und Metallhüttenstandorte sind durch Schwermetallbelastungen aus offenen Grubenräumen, Halden und kontaminierten Böden gekennzeichnet. Die Schwermetallmobilisierung über Sicker-, Grund-, Gruben- und Oberflächenwasser wird im wesentlichen durch die geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse bestimmt.

Im Bereich von Erzgängen spielt die geogene Komponente (Gangverwitterung) mit zunehmender Tiefe eine immer größere Rolle und überdeckt zunehmend den anthropogenen Einfluß (Hüttenstäube), der sich im wesentlichen in den oberen Bodenbereichen widerspiegelt.

Zur Differenzierung und Quantifizierung des Metalleintrages in das Grubenwasser sowie zur Charakterisierung des Metallaustretens aus dem Boden wurde ein interdisziplinäres Untersuchungsprogramm konzipiert und bearbeitet:

- Ermittlung der Ausbißzone eines Erzganges mittels geophysikalischer und ingenieurgeologischer Untersuchungen;
- Beprobung des Bodens über dem Gangausbiß (bodenkundliche Arbeiten);
- physikochemische und hydrogeologische Untersuchungen der Bodenproben;
- Gewinnung von Sickerwasser mittels einer Saugkerzenanlage;
- Entnahme von Grubenwasserproben auf verschiedenen Sohlen des aufgefahreneren Erzganges;
- Analyse der Wässer und Ermittlung des säurelöslichen Anteils an Schwermetallen des beprobten Bodens (Königswasseraufschluß);
- Modellierung des Bodenwasserhaushaltes mit dem Modell BOWAM-T2 (Dunger 1996).

Wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchungen sind:

- ⇒ Die vertikale Elementmigration entlang der mineralisierten Gangzone des Schwarzen Hirsch Sth. des Freiberger Lagerstättenbezirkes konnte detaillierter verfolgt werden.
- ⇒ Die Größenordnung des anthropogenen Schadstoffeintrages von übertage wurde quantifiziert.

- ⇒ Die im Einzugsgebiet des Erzganges zur Verfügung stehende Sickerwassermenge konnte abgeschätzt werden.
- ⇒ Die Größenordnung der Verweilzeit des Sickerwassers konnte aus einem Bodenwasserhaushaltmodell abgeschätzt werden.

Ergebnisse

Die Abbildung 1 gibt einen schematischen Überblick über die Lage der geophysikalischen Profile, die Probenahmepunkte und die Erstreckung des Ausbißbereiches des Erzganges.

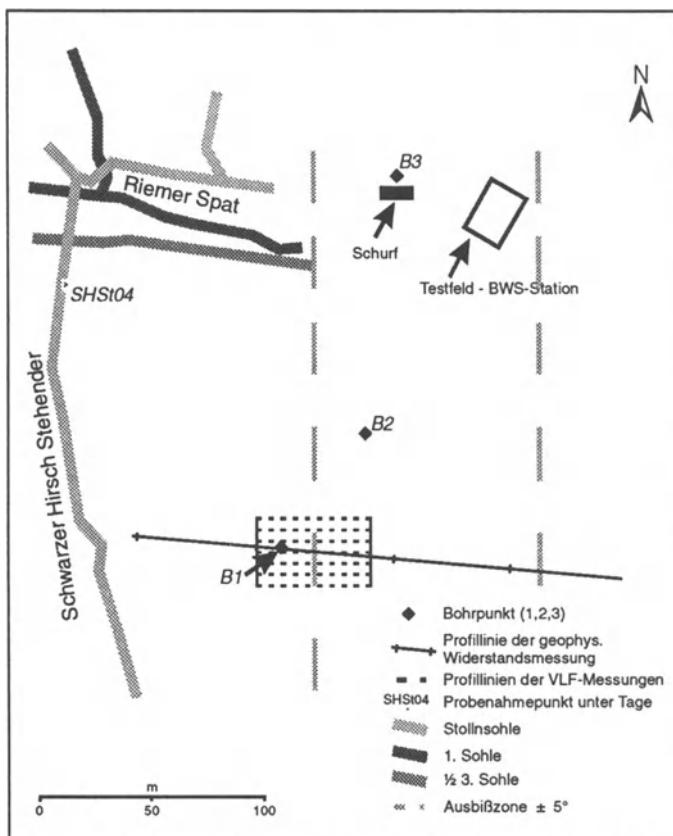


Abb. 1. Überblick über die Probenahmepunkte

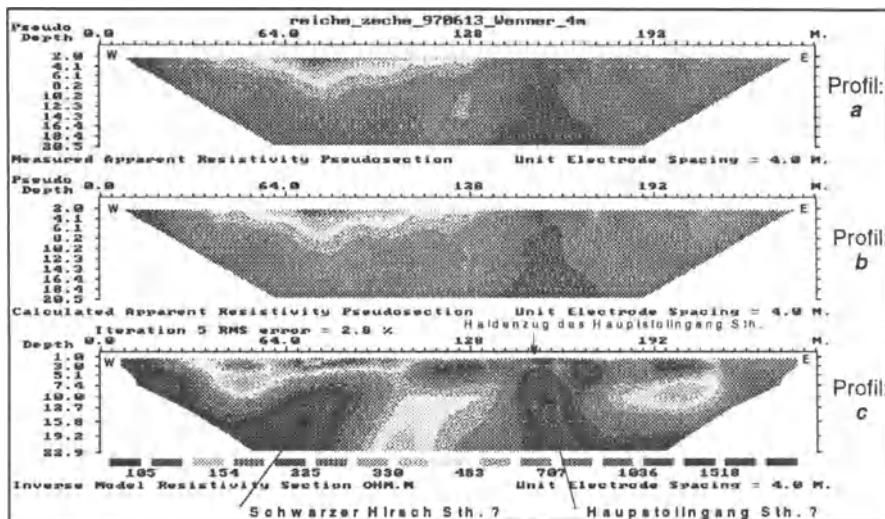


Abb. 2. Ergebnisse der Multielektrodenmethode

Geoelektrische Messungen

Für die Gangprospektion wurden zwei geoelektrische Verfahren (Very Low Frequenz-Methode, VLF, und Multielektrodenmethode) angewendet. Die VLF-Methode lieferte in diesem Fall keine brauchbaren Ergebnisse. Die Ergebnisse der Multielektrodenmethode zeigt Abbildung 2.

In Profil *a* sind die Meßdaten graphisch dargestellt. Profil *c* zeigt das aus den Meßwerten berechnete Widerstandsmodell (Inversionsverfahren von Loke und Barker 1995, 1996).

Festlegung der Probenahmepunkte und Bodenansprache

Anhand des Profiles *c* wurde eine Bohrung B1 (Endteufe: 6,80 m uGOK) bei Profilmeter 78 m abgeteuft, die jedoch keine Hinweise für eine Gangausbißzone lieferte. Mit der Bohrung B2 wurde Grundwasser angetroffen, welches später durchschnittlich aus einer Tiefe von 5,5 m u GOK beprobt wurde. In Bohrung B3 wurden Anzeichen für eine Ausbißzone (rotgefärbtes Material ab einer Teufe von 3,65 m uGOK) gefunden. Die Gesamtböhrteufe lag bei Bohrung B3 bei 7,60 m uGOK. Die Beprobung des Gneiszersatzes erfolgte durch Rammkernsondierung mit Inlinern bis 5,00 m uGOK.

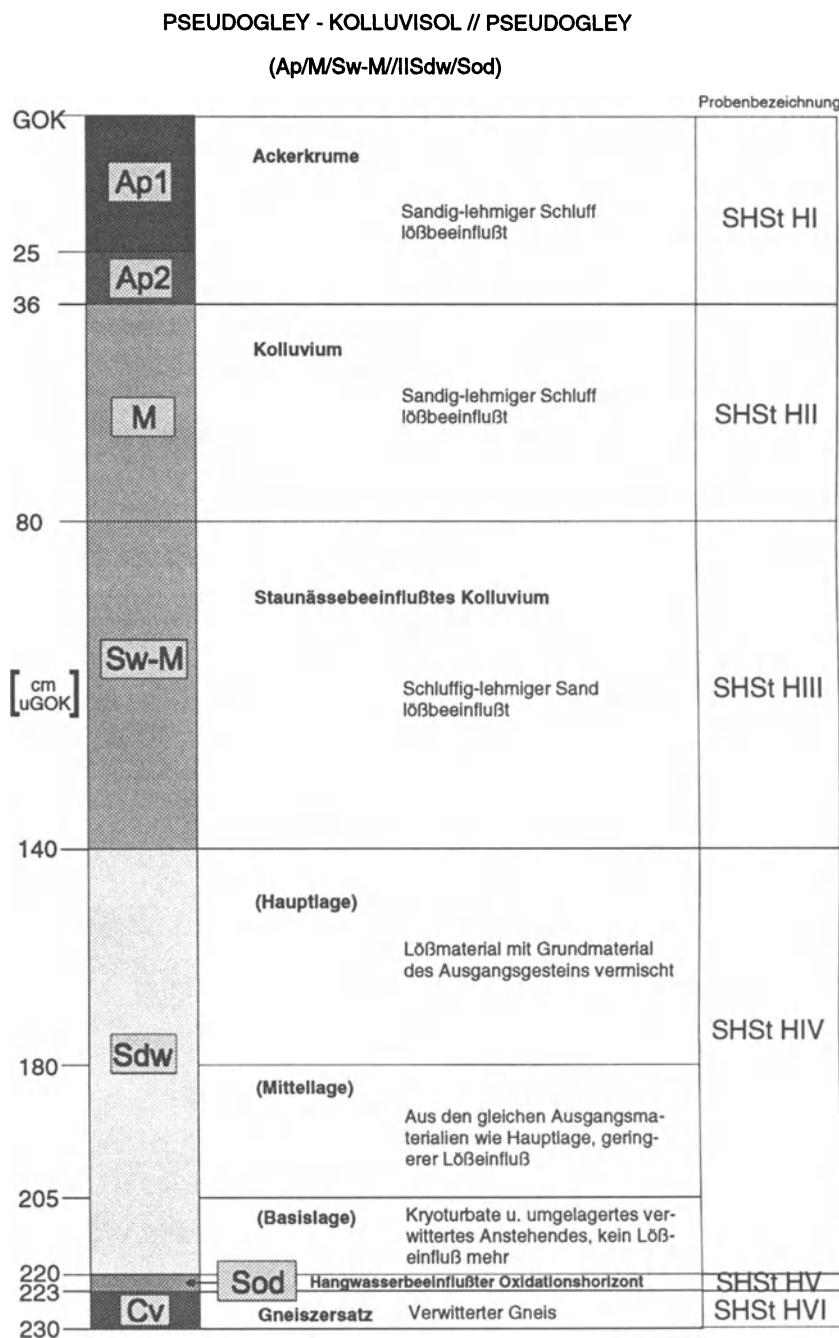


Abb. 3. Bodenprofil

Neben Bohrung B3 wurde eine Schürfgrube angelegt. Abbildung 3 zeigt das aufgenommene Bodenprofil. Der im Untersuchungsgebiet ausgeprägte Bodentyp ist als Pseudogley-Kolluvisol anzusprechen.

Im Liegenden des dargestellten Profils schließt sich eine ca. 3 m mächtige Gneiszersatzzone (Proben SHSt I1 bis SHSt I4) an, die in Abbildung 3 nicht mit abgebildet wurde.

Durchlässigkeitsbeiwert (k_f -Wert)

Es wurden Bodenproben (Stechzylinder- und Schlitzproben) am E-Stoß der Schürfgrube entnommen. An den Stechzylinderproben wurde der k_f -Wert bestimmt und die pF-Kurve (Wasserspannungs-Wassergehalts-Beziehung) ermittelt. Aus den mit Inlinern beprobten Gneiszersatz wurden jeweils drei Proben aus dem lehmigen und drei aus dem grusigen Gneiszersatz herausgesägt. Diese Proben wurden in Triaxialzellen eingebaut und zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes durchströmt.

Bis zu einer Teufe von 2,2 m uGOK konnten pro Horizont sechs Stechzylinderproben entnommen werden. Aus diesen sechs k_f -Werten wurde jeweils der robuste Medianwert berechnet. Für den 3 cm mächtigen Horizont (2,2 - 2,23 m uGOK) wurde der k_f -Wert über die Korngrößenverteilung berechnet. Bei den Gneiszersatzproben (ab 2,23 m uGOK) lagen pro Horizont nur zwei bzw. drei Meßwerte vor. Eine Angabe des Medianwertes erschien als nicht sinnvoll.

Bodenwasserhaushalt

Mit Hilfe der bodenphysikalischen Daten wurde die Modellierung des Bodenwasserhaushaltes durchgeführt. Dazu wurde das Modell BOWAM-T2 (Dunger 1996)

Tabelle 1. Durchlässigkeiten der untersuchten Bodenproben und des Gneiszersatzes (auf Vergleichstemperatur von 10°C umgerechnet)

Tiefe	k_f -Wert in m/s		
[m uGOK]	Minimum	Maximum	Medianwert
0 - 0,36	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$
0,36 - 0,8	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
0,8 - 1,4	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
1,4 - 2,2	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
2,2 - 2,23	-	-	$2,4 \cdot 10^{-8}$
2,23 - 3,6	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	-
3,6 - 5,0	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-

verwendet, bei dem mit monatlichen meteorologischen Daten der Bodenwasserhaushalt modelliert wird. Aus den Berechnungen ergab sich eine Sickerwassermenge von ca. 200 mm/a. Bezieht man diesen Wert auf das oberirdische Einzugsgebiet (238 700 m²), ergibt sich eine durchschnittliche, zur Verfügung stehende Sickerwassermenge von 91 l/min. Diese kann zwar die gemessene, durchschnittliche Durchflußmenge der untertägigen Wasserzuläufe (64 l/min) des Erzganges decken. Jedoch reicht sie nicht für die Bereitstellung der maximalen Durchflußmenge (196 l/min) aus. Da ein Teil des Sickerwassers sicher auch über Klüfte weggeführt wird, erscheint die Sickerwassermenge zu gering, um allein die untertägigen Wasserzuläufe zu speisen. Es müssen demzufolge weitere Quellen vorhanden sein. Als eine zusätzliche Quelle könnte das erbohrte Grundwasser (Bohrung B2) in Frage kommen. Dieses wird möglicherweise über Sickerwässer einer Halde gespeist. Damit ließen sich auch die gegenüber dem Sickerwasser deutlich höheren Metallkonzentrationen erklären.

Metallgehalte im Boden

An den Bodenproben (Schlitzproben, E-Stoß der Schürfgrube) wurden pedochemische Untersuchungen durchgeführt. So wurde an der Fraktion < 63 µm der königswasserlösliche Anteil an Schwermetallen sowie Al und As bestimmt. Die Abbildungen 4 bis 7 zeigen das Verhalten von Fe, As sowie Cd mit der Tiefe.

Der As- und der Cd-Gehalt spiegeln die anthropogene Beeinflussung der oberen Bodenbereiche durch die Emissionen der Freiberger Hüttenindustrie (Hauptpeak im Ap-Horizont) deutlich wider. Der Bodenhorizont SHSt HV stellt eine geochemische Barriere dar, die eine Anreicherung einiger Schwermetalle zur Folge hat. Der erhöhte Blei- und Zinkgehalt des Gneiszersatzes (188 mg/kg Pb und 136 mg/kg Zn) spricht dafür, daß sich das untersuchte Bodenprofil im Bereich des Dispersionshofes des untersuchten Erzganges befindet.

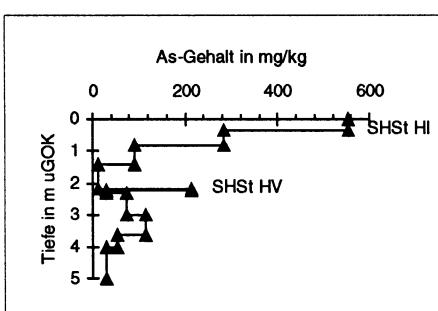


Abb. 4. As-Gehalt im Boden Fraktion < 63 µm

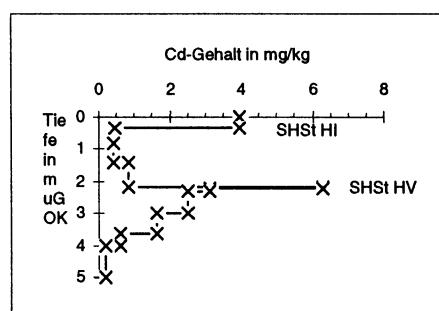


Abb. 5. Cd-Gehalt im Boden (Fraktion < 63 µm)

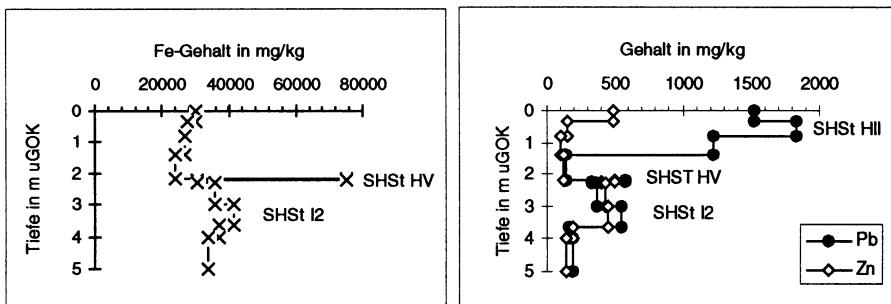


Abb. 6. Fe-Gehalt im Boden (Fraktion < 63 µm)

Abb. 7. Pb- und Zn-Gehalte des Bodens (Fraktion < 63 µm)

Elementgehalte des Sickerwasser

Um abschätzen zu können, ob die über den Luftweg in den Boden eingetragenen Metalle in erhöhten Konzentrationen aus dem Boden wieder ausgetragen werden, wurden Sickerwasserproben entnommen. Dazu wurden drei Saugkerzen (> 90 % Al_2O_3) in drei verschiedene Tiefen (0,5 m, 1,0 m und 1,5 m uGOK) in den Boden eingebracht. Es konnten insgesamt fünf Probenahmen durchgeführt werden. Die Tabelle 2 zeigt die Medianwerte der Metallgehalte in den Sickerwässern. Bei dem überwiegenden Teil der Metalle (Al, Cd, Fe, Mn, Pb und Zn) steigen die Gehalte in den Sickerwässern mit der Tiefe an. Der pH-Wert nimmt mit der Tiefe ab. Dies könnte die zunehmende Mobilität der oben genannten Metalle verursachen. Arsen zeigt demgegenüber ein deutlich anderes Verhalten. Es wird anscheinend aus den oberen beiden Bodenhorizonten mobilisiert, wo es auch in erhöhter Konzentration im Boden vorliegt.

Da der As-Gehalt bereits im Sickerwasser aus 1,0 m Tiefe um eine Größenordnung niedriger liegt, muß das Arsen zwischen 0,5 und 1,0 m Tiefe im Boden wieder fixiert werden. Die Bleikonzentration im Sickerwasser aus 1,5 m Tiefe (> 1,5 mg/l) ist stark erhöht und wird nicht einmal im Grubenwasser der halben 3. Sohle erreicht. Ob das Blei in stark erhöhter Konzentration im Boden vorliegt, oder ob es in diesem Bereich verstärkt mobilisiert wird, konnte nicht geklärt werden. Allgemein kann gesagt werden, daß die Metalle im Boden relativ gut fixiert sind und nicht in erhöhten Konzentrationen aus dem Boden ausgetragen werden.

Komplexinterpretation

Neben den Sickerwässern wurden noch Niederschlags-, Grund- und Grubenwasserproben entnommen. In Abbildung 8 (Schematische Darstellung der vertikalen Elementmigration) sind wesentliche Meßergebnisse als vertikale Abfolge dargestellt.

Tabelle 2. Metallgehalte (Median, n = 5) in den Sickerwässern

Metall	0,5 m Tiefe Gehalt [µg/l]	1,0 m Tiefe Gehalt [µg/l]	1,5 m Tiefe Gehalt [µg/l]	Nachweis- grenze [µg/l]
Al	26	37	135	10
As	33	4	2	1
Cd	1	2	5	0,5
Cu	34	13	24	0,5
Fe	22	32	43	0,5
Mn	9	44	50	0,5
Ni	4	4	4	0,5
Pb	7	11	1520	0,5
Zn	55	167	201	0,5
U	nn	nn	nn	5
pH	6,8	6,0	5,5	-

Das untersuchte Grundwasser und das Grubenwasser der Stollnsohle ähneln sich sehr stark in ihren Elementgehalten. Das Sickerwasser besitzt demgegenüber im allgemeinen geringere Gehalte. Der Wasserzulauf der Stollnsohle dürfte hauptsächlich durch das erbohrte Grundwasser (lokale Struktur, da nur mit B2 angetroffen) gespeist werden, da zum einen die Elementgehalte sehr ähnlich sind und zum anderen die Sickerwassermenge nach den Modellierungsergebnissen zur Speisung der untertägigen Wasserzuläufe zu gering erscheint.

Der Einfluß der Sulfidoxidation kommt erst ab der Stollnsohle verstärkt zum Tragen. Zwischen der Stollnsohle und der 1. Sohle steigen die Schwermetallkonzentrationen sprunghaft an. Der pH-Wert nimmt mit der Tiefe ab und führt somit zur verstärkten Mobilisation der Metalle.

Nach den Modellierungsergebnissen ergibt sich für das Sickerwasser eine durchschnittliche Verweilzeit von ca. 6 Jahren. Die Elementgehalte des beprobenen Sickerwassers sind demnach nicht direkt, sondern nur in ihrer Größenordnung mit dem Grubenwasser vergleichbar (Zeitfaktor).

Zusammenfassung

Die vertikale Elementmigration entlang der mineralisierten Gangzone des Schwarzen Hirsch Sth. konnte durch die Ergebnisse der verschiedenen geowissenschaftlichen Methoden näher charakterisiert werden.

Von den angewendeten geophysikalischen Verfahren erwies sich die Multielektrodenmethode als geeignet. Mit Hilfe feldgeologischer Arbeiten wurden die geoelektrischen Ergebnisse überprüft. Mit der ersten Bohrung wurde die Ausbißzone jedoch noch nicht erreicht. Mit den beiden folgenden Bohrungen wurde die Aus-

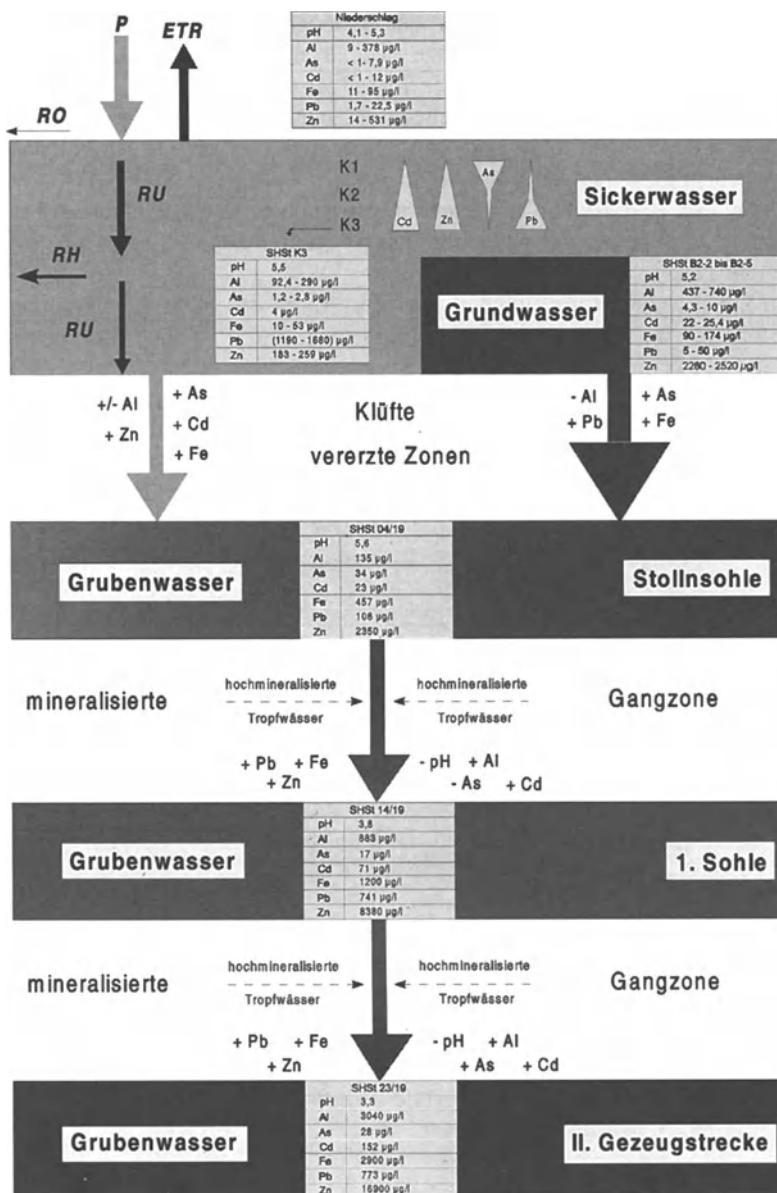


Abb. 8. Schematische Darstellung der vertikalen Elementmigration (P: Niederschlag; ETR: reale Evapotranspiration; RO: oberirdischer Abfluß; RU: unterirdischer Abfluß; RH: Zwischenabfluß (Interflow); K1: Saugkerze in 0,5 m Tiefe; K2: Saugkerze in 1,0 m Tiefe; K3: Saugkerze in 1,5 m Tiefe; SHSt: Schwarzer Hirsch Sth. (untersuchter Erzgang)

bißzone aufgefunden und zum einen der Bodenprobenahmepunkt im Bereich der Ausbißzone und zum anderen die Lage einer Grundwassermeßstelle festgelegt.

Die erhöhten königswasserlöslichen Metallgehalte des A_p -Horizonts weisen auf einen anthropogenen Eintrag durch die Hüttenindustrie hin. Im Bereich des Gneissztersatzes treten erhöhte Blei- und Zinkgehalte auf, die auf eine Ausbißzone eines Erzganges hindeuten. Der 3 cm mächtige Bodenhorizont SHSt HV stellt eine geochemische Barriere dar. Er besitzt neben erhöhten Eisengehalten auch erhöhte Arsengehalte, was auf eine Fixierung von Arsen an die auftretenden Eisenoxidhydrate hinweist.

Die Sickerwasserproben zeigten, daß der Anteil des anthropogenen Eintrages von untertage im Grubenwasser als gering einzustufen ist. Die Metalle sind im Boden gut fixiert. Die Metallgehalte der Sickerwässer liegen im allgemeinen in den für Böden typischen Bereichen. Die beprobtte Grundwasserströmung weist höhere Metallkonzentrationen als das Sickerwasser auf. Es ist anzunehmen, daß sie durch Sickerwässer einer Halde gespeist wird.

Die Elementgehalte der Wässer untertage deuten darauf hin, daß der Einfluß der Sulfidoxidation erst ab der Stollnsohle verstärkt zum Tragen kommt, da ab dieser Teufe ein sprunghafter Anstieg bei verschiedenen Metallgehalten zu verzeichnen ist.

Die Modellierung des Bodenwasserhaushaltes ergab eine Verweilzeit des Sickerwassers von durchschnittlich 6 Jahren. Die Grundwassererneubildung liegt bei ca. 20 %. Diese reicht für die Speisung der untertägigen Wasserzuflüsse sehr wahrscheinlich nicht aus, da ein Teil des Sickerwassers im Einzugsgebiet über Klüfte weggeführt wird und die Differenz zur durchschnittlichen untertägigen Abflußmenge zu gering ist. Ausgeglichen wird diese Differenz wahrscheinlich durch den bereits erwähnten Grundwasserstrom, der durch Sickerwässer aus dem Bereich einer Halde gespeist wird.

Danksagung

Die hier ausschnittsweise vorgestellten Forschungsarbeiten wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflußten Sickerwasser und Grundwasser“ gefördert (Publikations-Nr. 48).

Literatur

- Donner F (1997) Einsatz moderner Meß- und Auswerteverfahren in der Widerstandsgleichstrom-Metalluntersuchung. Zeitschrift für angewandte Geologie, Heft 43/3
- Dunger V (1996) Dokumentation des Modells BOWAM-T2 zur Simulation des Bodenwasser- und Tritiumhaushaltes für monatliche Zeitintervalle. Version 03/1996, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie

- Loke MH, Barker RD (1995) Least-squares deconvolution of apparent resistivity pseudo-sections. *Geophysics* 60, 6, 1682-1690
- Loke MH, Barker RD (1996) Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudo-sections by a quasi-Newton method. *Geophysical Prospecting*, 44, 131-152
- Ossenkopf P, Paelchen W, Barth H, Rank G, Kardel K (1993) Geogene Belastung der Böden im Raum Freiberg mit Schwermetallen und Arsen. Präzisierung 1993, Sächs. Landesamt für Umwelt und Geologie, Freiberg
- Winkler C (1998) Verfolgung der vertikalen Elementmigration und Bilanzierung ausgewählter Elemente entlang der mineralisierten Gangzone des Schwarzen Hirsch Sth. unveröff. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie

Hydrogeochemie, Wärmehaushalt und Strömung des Flutungswassers einer untertägigen Erzgrube

Delf Baacke und Thomas Degner

Einleitung

Die Erzgänge der Polymetallsulfidlagerstätte Freiberg (Sachsen) wurden seit dem 12. Jahrhundert abgebaut. Das Hauptinteresse galt zunächst dem Silber aus dem Galenit, später hauptsächlich dem Blei und Zink. In der letzten Betriebsperiode drang der Bergbau in der „Freiberger Himmelfahrt Fundgrube“ bis in 700 m Tiefe vor. Er hinterließ zum Zeitpunkt seiner Flutung um 1970 ein Hohlraumvolumen von ca. 2,6 Mio. m³ bis zum tiefsten wasserabführenden Hauptstolln (Rothschönberger Stolln) in ca. 220 m Tiefe. Seit dem Überlauf des Grubenreviers haben sich die hydrogeochemischen Eigenschaften des Flutungswassers stark geändert. Aus der Zusammenfassung historischer Daten und der Auswertung neuer Ergebnisse wird Bilanz über die Entwicklung des Flutungsraumes gezogen. Es lassen sich Ursachen geochemischer Signaturen, eine Modellvorstellung von der Entwicklung des Strömungs- und Temperaturregimes und damit neue Aspekte für die Bewertung bzw. Nutzung von Flutungsräumen ableiten.

Geochemische Entwicklung und Bedeutung des Flutungsraumes

Die entscheidenden Elementfrachten, die aus dem Hauptstolln (Rothschönberger Stolln) des Lagerstättenbezirks Freiberg zunächst in den Fluß Triebisch und bei Meißen in die Elbe gelangen, entstammen dem Flutungsraum der Freiberger Grube „Himmelfahrt Fundgrube“. Sie liefert 12-16% der Gesamtwassermenge dieses Stollns (Baacke et al. 1996). Durch weitere Zuläufe von gering mineralisierten Kluftwässern in den Stolln werden die Konzentrationen lediglich verdünnt (Degner 1996). Anhand stichprobenartiger Datenerfassung wird geschätzt, daß bis zu 20% der Zn- und Cd-Fracht der Elbe aus der Freiberger Grube stammen (Martin et al. 1994, Baacke 1995, Degner 1996).

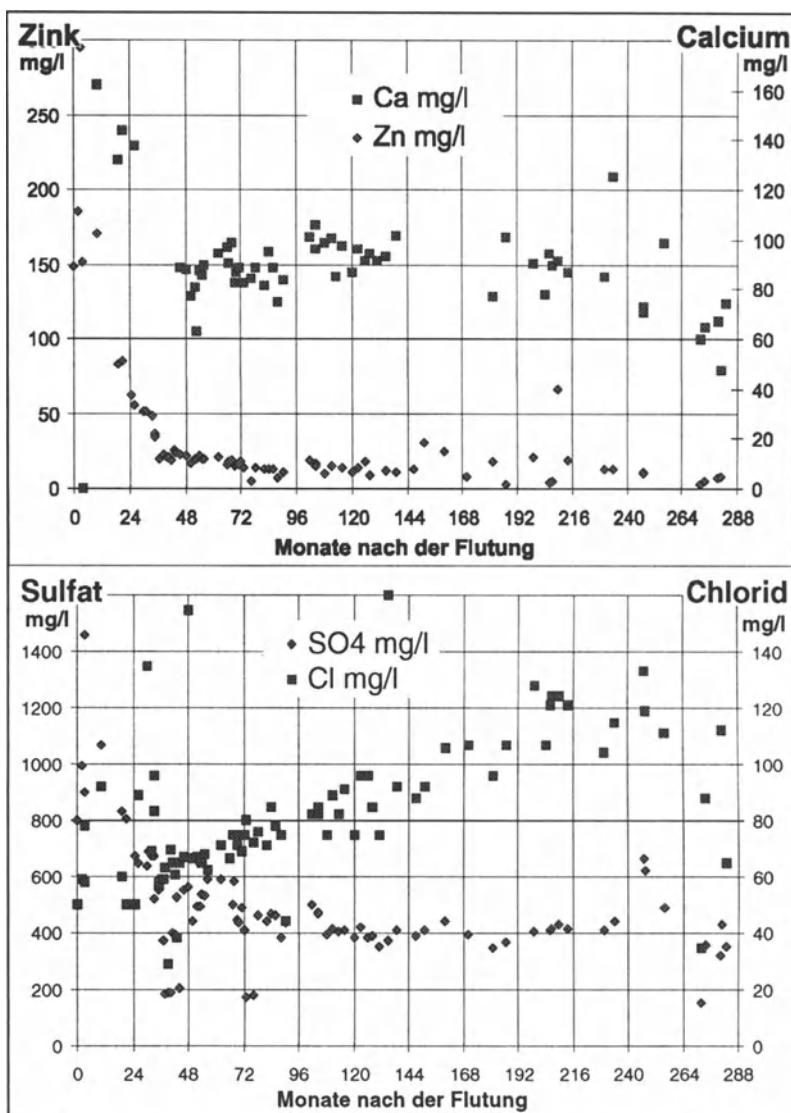


Abb. 1a (oben). Entwicklung der Ca- und Zn-Konzentration am Mundloch des Hauptstolln nach der Flutung der Freiberger Grube 1971

Abb. 1b (unten). Entwicklung der Anionenkonzentration am Mundloch des Hauptstolln nach der Flutung der Freiberger Grube 1971

Die Veränderungen des Wasserchemismus im Flutungsraum seit der Flutung lassen sich durch die Entwicklung der Stoffkonzentrationen im Wassers des Stollns abschätzen (Abb. 1a, 1b) (Milde 1973, Sacher 1995).

Zwei Monate nach dem Überlauf des Flutungsraumes (März 1971) erreichte die Mineralisation am Stollnmundloch ihr Maximum (Zn, Cd, SO₄, Fe, Mn) und der pH-Wert mit 3,7 sein Minimum. Die Ursache ist in der Auswaschung von verwitterten Gangarten und wasserlöslicher Sulfaten, die sich während der oxidierenden Verhältnisse zu Zeiten der Betriebsperiode aus den Sulfiden (Pyrit, Galenit, Arsenopyrit, Zinkblende) gebildet hatten, zu suchen. Nach ca. vier Jahren konnte eine weitestgehend gleichmäßige Entwicklung beobachtet werden. Die Konzentrationen lagerstättentypischer Elemente (SO₄, Fe, Zn, Pb, As, Cd) sinkt immer langsamer ab. Sie liegen heute z.B. für SO₄ bei ca. 30% und für Zn bei nur 0,03% der Maximalkonzentrationen nach der Flutung. Der pH-Wert ist von 3,7 auf über 7 gestiegen. Die Cl-Konzentration stieg seit der Flutung annähernd linear auf fast das Doppelte an, der Na-Gehalt stieg seit 1982 (wahrscheinlich sprunghaft) auf ein Vielfaches an. Die Ca-Konzentration blieb lange Zeit annähernd stabil, bis sie seit den achtziger Jahren kontinuierlich nachließ.

Die genannten Entwicklungen sind dem Einfluß des Flutungsraumes der Grube Freiberg zuzuordnen, da sich andere Einflüsse nicht bzw. nur saisonal änderten. Der Flutungsraum unterlag in dieser Zeit wahrscheinlich einem Zufluß neutralisierender Grundwässer, ebenso wurde die Sulfidoxidation durch die geringe Zufuhr freien Sauerstoffs in das geflutete Grubengebäude weiter eingeschränkt. Die langfristige Abnahme der Schwermetalle und des Sulfats resultiert aus dem limitierten Angebot löslicher sekundärer Mineralphasen im ehemals luftefüllten Grubenraum sowie der Umwälzung bzw. des Austauschs der höher mineralisierten Flutungswässer mit nachströmendem, geringer mineralisiertem Wasser.

Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen im Tiefenprofil

Die Beprobungen des Flutungswassers am Überlauf (Richtschacht) im Tiefenprofil von 1982 (Peter 1983) und eigene Untersuchungen 1997 zeigen, daß sich der Flutungsraum nach der Tiefe und am Überlauf verändert. Die K- und Na-Konzentrationen stiegen auf den tieferen Sohlen an, die Na-Konzentration am Überlauf um das Fünffache. Die Konzentrationen aller anderen, vor allem gelösten Inhaltsstoffe gehen zurück. Lediglich die Mg-Konzentration änderte sich nicht. Es ist möglich, daß anthropogene Einträge, z.B. der Einsatz Mg-Cl-haltigen Streusalzes (Winterdienst), den natürlichen Konzentrationsrückgang kompensieren. Während 1982 die Konzentrationen von lagerstättenrelevanten oder lithogenen Inhaltsstoffen (Zn, Cd, Ca) in den Teufen anstieg, in denen die größten Abbauvolumen aufgefahrene wurden (7.-13. Sohle) (Bergarchiv), sind die Werte heute über die gesamte Tiefe fast gleich (7.-15. Sohle). Die Elemente Pb, Zn und Fe werden im Bereich der oberen zwei gefluteten Sohlen angereichert, während andere Inhaltsstoffe an gleicher Stelle verdünnt werden.

Aktuelle Hydrochemische Charakteristik des Flutungsraumes

Das Jahresmonitoring 1997 erwies sich für die Feststellung der aktuellen Mittelwerte und Schwankungsbreite hydrochemischer Parameter des Flutungswassers (Tabelle 1) sowie die Abhängigkeit von Niederschlag und Frostperioden als sinnvoll. Bezüglich der Abflußmenge können nur Tendenzen, keine eindeutigen Korrelationen festgestellt werden.

Am Mundloch des Hauptstollns macht sich dagegen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Mineralisation und Wassermenge bemerkbar, was die verdünnende Wirkung anderer Zuläufe anzeigt. Die Leitfähigkeit und der pH-Wert sinken bei erhöhtem Abfluß. Die Konzentrationen von SO_4 , Na , HCO_3 werden geringer, die NO_3 -Konzentration steigt an. Als Ursache für dieses Verhalten wird die Schwankung des Grubenwasserzulaufs bei gleichzeitig relativ stabilem Grundwasserzu-strom angesehen.

Nach einsetzendem Tauwetter wurde ein Abflußmaxima nach ca. einem Monat registriert, nach einem Starkregenereignis (13% des Jahresniederschlags) schon

Tabelle 1. Mittlere Konzentrationen, Minima und Maxima von gelösten Wasserinhaltsstoffen am Überlauf des Flutungsraumes im Jahr 1997

[mg/l]	Mittelwert	Min.	Fracht [t/a]
		Max.	
Lf [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	2667	2570	0,95
		2840	
PH	6,07	5,52	0,006
		6,26	
T _w [°C]	18,4	17,8	0,13
		19,2	
Schweb	5,7	2,0	0,081
		12,7	
Ca	290	273	2,4
		305	
Na	244	196	22
		284	
HCO ₃	101	82	0,11
		111	
Cl	210	177	0,047
		242	
SO ₄	1200	1032	28
		1440	

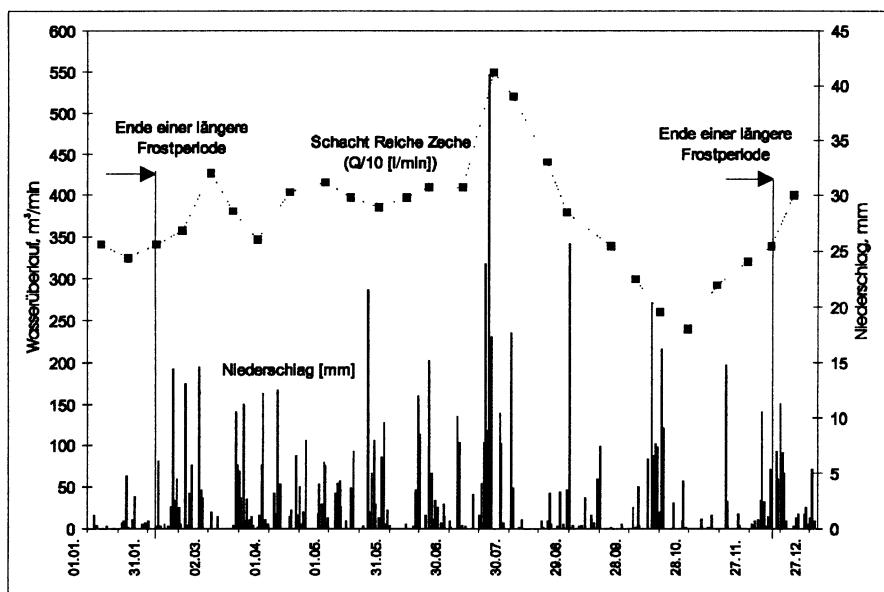


Abb. 2. Wassermengen am Überlauf des Flutungsraumes und Niederschlag 1997 in Freiberg

nach wenigen Tagen (Abb. 2). Im Spätsommer (Ende September) wurden bei niedrigster Wasserführung die höchste Temperatur mit 19,2°C ermittelt.

Einen entscheidenden Einfluß hat die Fließgeschwindigkeit (Wassermenge) auf den Austrag von partikulärem Material. Über 10 mg/l Schweb wurden bei hohem Abfluß im Frühjahr gegenüber 2 mg/l im November/Dezember gemessen.

Die Flockung des gelösten Eisens als hydratisiertes Eisenhydroxid setzt sich aufgrund der Sauerstoffzufuhr direkt nach dem Überlauf des Flutungsraumes in den Hauptstolln fort. Die dabei stattfindende Adsorptions- und Kopräzipitationsvorgänge steuern die Konzentration an gelösten Schwermetallen und As im Mischwasser aus dem Flutungswasser und dem Stollnwasser. Bei hohen gelösten Eisengehalten im Überlaufwasser wird mehr Eisenhydroxid gebildet. Somit stehen mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung, an die auch gelöstes As und Pb sowie Cu aus dem Stollnwasser angelagert werden. Dies führt zu einer Verarmung des Mischwassers an diesen Elementen (Tabelle 2b). Die Erhöhung der Adsorptionskapazitäten durch die Zunahme an Eisenhydroxiden kann nur tendenziell beurteilt werden, da durch die Filtration gleichzeitig wachsende Artifakte durch Glogging und Kondensationspolymerisation auf der Filteroberfläche zu erwarten sind.

Die von Sorptionsprozessen an Eisenhydroxide weniger beeinflußten Elemente Cd und Zn werden im Mischwasser dagegen stets angereichert. Die Haupelemente erhöhen die Gesamtmineralisation des Stollnwassers signifikant (Anreicherung im Stolln: Tabelle 2a).

Tabelle 2a (links). Anreicherungsfaktoren für gelöste Wasserinhaltsstoffe im Stollnmischwasser nach dem Zustrom des Flutungswassers der Grube Freiberg

Tabelle 2b (rechts). Anreicherungs-/Verarmungsfaktoren für As, Cd, Cu, Pb und Zn im Stollnmischwasser nach dem Zustrom des Flutungswassers mit hoher bzw. geringer Fracht Fe(gelöst)

	Faktor (3 Bepro- bungen)
Lf	1,8
Cl ⁻	3,2
SO ₄ ²⁻	2,1
K ⁺	1,9
Na ⁺	5,4

	Faktor bei Fe(_{<450})=0,3 mg/l	Faktor bei Fe(_{<450})=0,05 mg/l
As	0,2	2,0
Cd	1,4	2,0
Cu	0,6	1,5
Pb	0,3	2,0
Zn	1,5	2,4

Modellvorstellung über das Strömungs- und Temperaturregime

Aus den Eigenschaften des Flutungsraumes ergeben sich wichtige theoretische Konsequenzen und rechnerische Modellansätze.

Freie horizontale Strecken sind bestimmd für die Anbindung der Sohlen an sohlenübergreifende Schächte, Hauptförderrollen und Überhaun. Die Abbaue stehen aufgrund ihrer saigeren bis tonnenlängigen Stellung und ihrer flächenhaften Ausdehnung (Abbauvolumen siehe Abb. 5, links) dem Grundwasseranstrom aus dem Kluftwasseraquifer Gneis als „Grundwasserkollektoren“ entgegen. Vertikale Rollen und Überhaun dienen der Anbindung der Abbaue sowie der Zuflüsse des freien Grubenwassers an das horizontale Streckennetz.

Aufgrund der geringen Öffnungsbreite der Klüfte im Verhältnis zu Abbauen und Strecken sind die Strömungswiderstände (Druckverluste) im Kluftsystem sehr viel größer als in offenen Auffahrungen. Das Grundwasser im Kluftgrundwasserleiter Gneis wird schon bei wenigen Metern unter der Erdoberfläche (bei ca. 400 m NN) angetroffen (Berrios 1995). Der Überlauf in den Hauptstollen markiert den (tiefsten) Wasserstand im Flutungsraum bei ca. 200 m NN. Es wird von einer stationären Strömung und damit von einem weitestgehenden Gleichgewicht zwischen treibenden Druckkräften und hemmenden Reibungskräften (Strömungswiderstand) zwischen den hydraulischen Systemen Kluftwasseraquifer, ungesättigter Grubenbereich und Flutungsraum ausgegangen.

Motor der gerichteten Strömung vom Kluftwasseraquifer zum Flutungsraum sowie im Flutungsraum ist die erzwungene Konvektion verursacht durch nachströmendes freies Grubenwasser und Grundwasser. Treibende Kraft ist der Druckgradient (hydraulische Gradient) im durchströmten Raum bzw. die Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausgangsquerschnitt (Merker 1987). Überlagert wird die erzwungene Konvektion von freier Konvektion (Merker 1987), die durch Reakti-

onswärme exothermer Reaktionen und durch den geothermischen Gradienten verursacht wird.

Eigenschaften des Flutungsraumes

Eine wichtige Basis für die Diskussion der Ergebnisse des jahrzehntelang andauernden Monitorings am Mundloch, des Jahresmonitorings oder der tiefendifferenzierten Beprobung eines Flutungsraumes ist eine genaue Vorstellung über die geometrische Beschaffenheit des Flutungsraumes (Abb. 3). Sie gründet auf der Auswertung umfangreicher historischer Daten über die Entwicklung des Bergbaus (Bergarchiv) sowie auf Ergebnissen aktueller Untersuchungen der Grube. Für eine Vorstellung des gefluteten Hohlraums sind bergbauliche und hydrogeologische Randbedingungen entscheidend.

Geometrie des Flutungsraumes

Das Volumen des Flutungsraumes beträgt ca. 2,5 Mio. m^3 (Abb. 4). Davon entfallen ca. 70% auf Abbae, 20% auf horizontale und 10% auf vertikale Auffahrungen. Die Ausdehnung beträgt ca. $7 \text{ bis } 10 \text{ km}^2$ (Grundriß) * 2 km^2 * 1 km^2 bei einer Tiefe von ca. 460 m. Die abgebaute Gangfläche beträgt ca. $2,8 \text{ km}^2$. Der Hohlraumanteil „Flutungsraum“ im Freiberger Gneis beträgt 0,01 bis 0,02 %. 3 von 12 gefluteten Sohlen sind aufgrund ihres geringen Streckenumfanges oder der hydraulischen Isolation vom Überlaufschacht von untergeordneter Bedeutung für die Strömung (Abb. 4, links). Die 15. Sohle markiert das tiefste Niveau bei ca. -260 m NN.

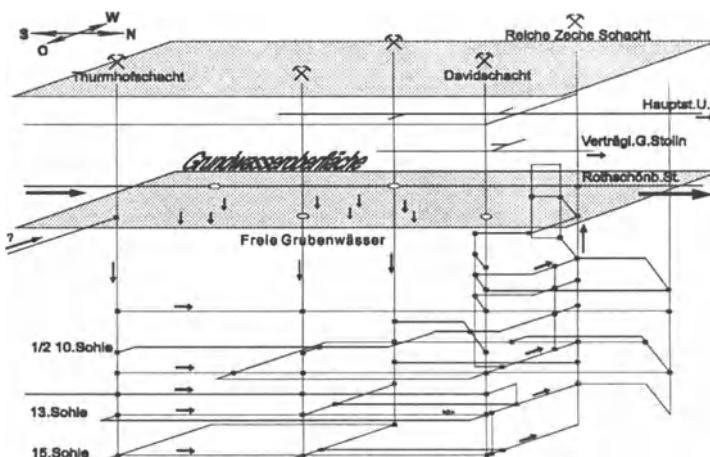


Abb. 3. Schematische Darstellung wichtiger Strecken mit großem Querschnitt im Flutungsraum

Hydrogeologie im Lagerstättenbereich

Der jährliche Niederschlag im Freiberger Raum beträgt ca. 800 mm (1997 ca. 760 mm), die Grundwasserneubildung ca. 13 %. Die Transmissivität des Gneises ist mit der Teufe abnehmend ca. 10^{-4} (Oberfläche) bis $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (460 m unter Tage) (Kolitsch 1996). Im Jahresmittel 1997 wurde ein Abfluß von $3,8 \text{ m}^3/\text{min}$ gemessen. Er kann auf 5 bis $8 \text{ m}^3/\text{min}$ ansteigen. Als Einzugsgebiet für freies (oberhalb der Stollnsohle anfallendes) Grubenwasser kann eine Fläche von 15 bis 20 km^2 angegeben werden. Die geothermische Tiefenstufe beträgt 31 m ($0,03 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$) (Schössler und Schwarzlose 1959); die spezifische Wärmekapazität des Wassers ist mit $4,4 \text{ J/K}^* \text{mol}$ etwa fünfmal höher als die des Gneises.

Tiefenlotungen im Richtschacht und Messungen am Überlauf des Flutungswassers ergaben seit den achtziger Jahren ein Absinken der Temperatur von $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $19 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie einen Rückgang des Temperaturgradienten mit der Teufe von über $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf fast $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abb. 5). Daß heißt, daß heute eine homogene Temperatur über das gesamte vertikale Profil zu beobachten ist, welche sich aus der Mischung von Grundwasser und freiem Grubenwasser errechnen läßt.

Mit einem einfachen Modell kann die Entwicklung der absoluten Temperaturen am Überlauf und im Profil nachvollzogen werden. Als Eckparameter wurden ein hoher Abfluß ($5,5 \text{ m}^3/\text{min}$) sowie die Verteilung des Grundwassereinflusses und des Beitrags des freien Grubenwassers zu etwa gleichen Teilen gewählt. Die Teilanströme wurden hinsichtlich der Transmissivität des Gneises und der Abbaugrößen normiert (Abb. 6).

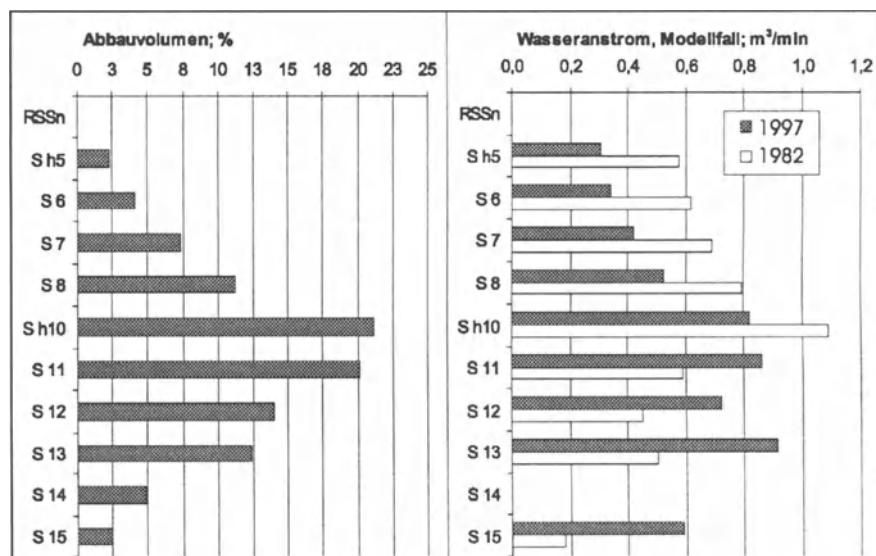


Abb. 4. Abbauvolumen im Flutungsräum und summarischer Wasseranstrom je Sohle, Modellfall „1982“ und „1997“

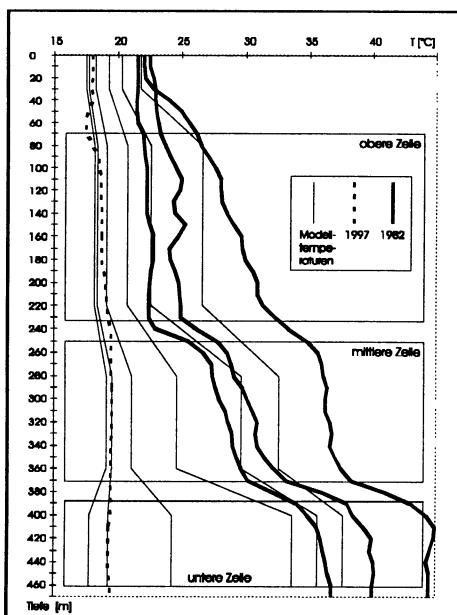


Abb. 5. Temperaturprofile im Schacht für 1982 (Peter 1983) und 1997 sowie berechnete Temperaturen im Modell

Die Grundwassertemperatur je Sohle lehnt sich an den geothermischen Gradienten an. Als zeitlich veränderliche Parameter wurden eine linear abnehmende „zusätzliche Wärme“ und ein *veränderliches Strömungsregime* in die Berechnung eingeschlossen. Die „zusätzliche Wärme“ ist für die höhere Temperatur am Überlauf und in der Tiefe (1982) (Peter 1983) notwendig. Sie könnte aus der Reaktionswärme hergeleitet werden, die während der Betriebszeit in abgeworfenen Grubenbauen aus den exothermen Reaktionen der Sulfidoxidation gespeichert wurde (sowie untergeordnet aus einem Zustrom warmer Tiefenwässer). Sie geht mit der Umwälzung des Flutungsraumes (bzw. mit der Abnahme der Depression der Grundwasseroberfläche nach der Flutung) verloren; der Flutungsraum wird abgekühlt.

Das *veränderliche Strömungsregime* ist Ursache für die Homogenisierung des Flutungsraumes. Das freie, 13°C warme Grubenwasser neigt dazu, in den Flutungsraum „einzusinken“ und wird dabei vom umgebenden Gestein erwärmt und auf den oberen Sohlen an den entlastenden Schacht abgeleitet. Nachströmendes Wasser kühlt das Gestein weiter ab und wird erst später, d.h. in tieferen Bereichen des Flutungsraumes erwärmt und abgeleitet. Somit dringt das freie Wasser zwar kontinuierlich in das hydraulische System ein, jedoch verzögert sich, hervorgerufen durch die Dynamik des Wärmeübergangs an der Systemgrenze, das Eindringen der Kalttemperaturfront (Abb. 6).

Da die Temperaturunterschiede verhältnismäßig gering sind und vertikale Fließwege über 80% des Flutungsraumes einnehmen, nimmt der Prozeß mehrere Jahre in Anspruch. Das freie Grubenwasser „erobert“ auf diese Weise Sohle für Sohle als Strömungsraum und Abflußmöglichkeit zum Schacht.

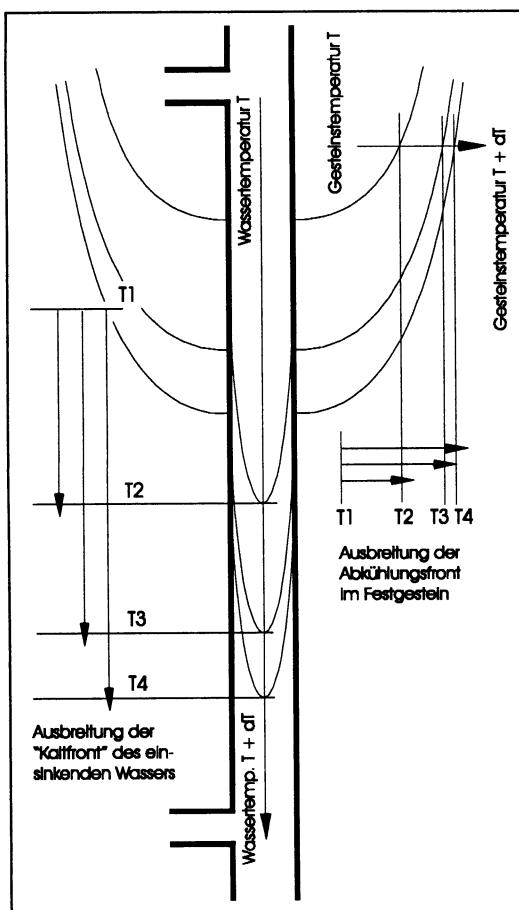


Abb. 6. Modellvorstellung zur Ausbreitung von Temperaturfronten im Flutungsraum

Konvektionszelle. Die hydrochemische Homogenität im Tiefenprofil bestätigt die Modellvorstellungen. Veränderungen im Wasser der 6. und $\frac{1}{2}$ 5 Sohle zeigen die Sonderstellung dieser Bereiche an. Die Abbaue, die an diese Sohlen angeschlossen sind, sind auf ein geringes Volumen in Schachtnähe beschränkt. Daher werden chalkogene Elemente angereichert, anthropogene und lithogene Elemente dagegen verdünnt. Eine weitere Abkühlung der tiefsten Wässer (und damit eine erneute Schichtung bzw. weitere Veränderung des Strömungsregimes) ist nicht ausgeschlossen. Ein bedeutender Zustrom geothermalen Wässer wird ausgeschlossen.

Mit diesem Ansatz können die historischen und aktuellen Temperaturverläufe im Tiefenprofil des Richtschachtes in ein Entwicklungsszenario eingepaßt werden. Der ursprüngliche Temperaturverlauf deutet auf die Existenz einer Schichtung des Flutungswassers oder der Existenz von drei offenen Konvektionszellen bzw. Schichten bei freien Grundwasserverhältnissen hin.

Die plötzliche Abnahme der Ca^{2+} -Konzentration in den achtziger Jahren sowie die Änderung der Na^+ -Konzentration weist zuerst auf eine Stabilität der Konvektionszellen und später auf ein „Umkippen“ der Strömung und die Auswaschung erhöhter Konzentrationen aufgrund zunehmenden Wasseraustauschs hin. Die mittlere Schicht war zusätzlich durch hydrochemische Besonderheiten (erhöhte Mineralisation in Wässern der Abbaue) gekennzeichnet.

Derzeit ist der Flutungsraum gut homogenisiert. Es existiert im Wesentlichen eine große

Schlußfolgerungen

Vier Jahre nach der Flutung gingen die extrem hohen Frachten von Schwermetallen und Sulfat aus dem Flutungsraum der Grube Freiberg auf ein vergleichsweise geringes Maß zurück. Ursachen sind die Auswaschung wasserlöslicher Sulfate, der neutralisierende Zufluß von Grundwasser und die geringe Zufuhr freien Sauerstoffs in den Flutungsraum. Der darauf folgende, langsame Rückgang ist durch die allmähliche Umwälzung des Wassers im Flutungsraum determiniert. Eine ehemalige Schichtung des Wassers bzw. Existenz übereinanderliegender Konvektionszellen wird für sehr wahrscheinlich gehalten. Sie war 1982 anhand von Temperatur- und hydrochemischen Profilen im Richtschacht nachweisbar (Peter 1983). Heute ist der Flutungsraum weitestgehend homogenisiert, obwohl einzelne Grubenteile aufgrund hydraulischer (geometrischer) Besonderheiten spezielle hydrochemische Eigenschaften aufweisen. Erzwungene Konvektion bestimmt das Strömungsregime.

Partikuläre Schwebstoffe (Fe-, Al-Hydroxide und Hydroxosulfate) reagieren besonders empfindlich auf witterungsabhängige Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten. Die Herkunft der Na-Fracht kann nur zum Teil aus allgemeinen anthropogenen Quellen geklärt werden, auf welche z.B. die Erhöhung der Cl^- - und Mg^{2+} -Konzentrationen zurückzuführen ist. Auch heute noch entströmen dem Flutungsraum der Grube Freiberg die höchsten Elementfrachten der gesamten Lagerstätte. Ursache der lagerstättentypischen Schwermetallkonzentrationen in den Wässern sind Mobilisationen aus Erzen und hohe Gleichgewichtskonzentrationen aus wasserhaltiger Sekundärmineralmatrix (z.B. Gips, Aluminit, Jarosite, Scorodit) im wasserfreien und -erfüllten Grubenbereich.

Konsequenzen aus einer solchen Entwicklung kann man z.B. für die Verwahrung einer Grube vor ihrer Flutung sowie für immer wieder angedachte Nutzungen als Wärmespeicher oder Sedimentationsfalle für Wasserinhaltsstoffe ziehen.

Danksagung

Die Arbeiten zu dieser Veröffentlichung wurden von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflußten Sicker- und Grundwasser“ gefördert (Publikationsnr. 46)

Literatur

- Baacke D (1995) Geochemie untertägiger Stoffflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. Nat.-wiss. Dipl.-Arbeit, TU BA Freiberg, unveröff.
- Baacke D, Kluge A, Martin M, Beuge P (1996) Geochemische Prozesse beim Stofftransport in Stollensystemen der Grube Freiberg. In: Merkel B., Dietrich P. G., Struckmeier W., Löhnert E. P. (eds.) (1996)

- Bergarchiv: Chronik der Grube Freiberg. Sohlengrundrisse 1:5000 bzw. Transparente Gangaufnahmen der Grube Freiberg. Acc.Nr.: 1/95, Zg.Nr.: 14186 bzw. 14188, Rißrolle 197 bzw. 199, Bergarchiv Freiberg
- Berrios D (1995) Hydrologisch-hydrogeologischer Überblick über die Stadt Freiberg. Nat.-wiss. Dipl.-Arbeit, TU BA Freiberg, unveröff.
- Degner Th (1996) Der Schwermetalltransport im Rothschönberger Stolln Nat.-wiss. Dipl.-Arbeit, TU BA Freiberg, unveröff.
- Kolitsch S (1996) Hydrogeologische Untersuchungen in der Himmelfahrt Fundgrube. Nat.-wiss. Dipl.-Arbeit, TU BA Freiberg
- Martin M, Beuge P, Kluge A, Hoppe T (1994) Grubenwässer des Erzgebirges – Quelle von Schwermetallen in der Elbe, Spektr. Wiss. 5/94, 102-107
- Merkel B, Dietrich PG, Struckmeier W, Löhnert EP (eds.) (1996) GeoCongress 2, Grundwasser und Rohstoffgewinnung, Verl. Sven von Loga, Köln
- Merker GP (1987) Konvektive Wärmeübertragung. Springer Verl. Berlin Heidelberg
- Milde G (1973) Gutachterliche Stellungnahme zur Qualität der Wässer des Rothschönberger Stollns und sich andeutenden Tendenzen. Gutachten, TU BA Freiberg
- Peter G (1983) Untersuchungen zu Dynamik, Chemismus und Temperaturregime von Wässern erstoffener Grubenbaue. Nat.-wiss. Stud.-Arbeit, TU BA Freiberg, unveröff.
- Sacher G (1995) Daten der Untersuchungen der Saxonia GmbH i.L., persönliche Auskünfte
- Schössler K, Schwarzlose J (1959) Geophysikalische Wärmeflußmessungen. Grundlagen und Ergebnisse. Freiberger Forschungsheft C75, Akademie-Verlag Berlin

Isotopengeochemische Betrachtungen an Wässern des Standortes IAA Bielatal

Uwe Fankhänel, Thomas Pohl und Anja Seeliger

Aufgabenstellung

Im Rahmen laufender Untersuchungen (Wennrich 1997) zur Mobilisierung, dem Transportverhalten und der Speziation von Arsen infolge von Arsenopyritverwitterung in Bergmassen wird eine Absetzanlage beprobt. Abbildung 1 zeigt diese industrielle Absetzanlage des Zinnerzbergbaus Altenberg (Sachsen, Osterzgebirge; im folgenden IAA Bielatal genannt). Von 1967 bis zur Einstellung der Produktion 1991 wurden ca. 10 Mio. m³ Flotationsrückstände aus der Zinnerzaufbereitung abgelagert. Die IAA Bielatal entwässert natürlich im Bereich des Hauptdammes. Im austretenden Sickerwasser werden Arsengehalte von durchschnittlich 1-2 mg Arsen/l bei einer Schüttung von etwa 25 l/s festgestellt. Parallel zu den chemisch-analytischen Arbeiten werden Abfluß- und Wasserstandsmessungen durchgeführt. Zusammengeführt werden diese Daten in einem digitalen Geländemodell des Wassereinzugsgebietes der IAA Bielatal. Zur Unterstützung der hydrogeologischen Untersuchungen werden geophysikalische Feldmessungen (Geoelektrik und VLF) vorgenommen.

DGM und Luftbildinterpretation

Zur Quantifizierung und 3-D-Visualisierung des Gebietes, für die Anpassung des geringen historischen Kartenmaterials an die aktuellen Gegebenheiten und für die möglichst vollständige Erfassung des Wassereinzugsgebietes wurden zwei digitale Geländemodelle erstellt (Programmpaket EASI/PACE), die das Tal der Kleinen Biela vor und nach der Einstreuung des Bergmaterials zeigen sowie eine Colorinfrarot-Bildkarte (Orthofoto) des Tailings. Die Ausgangsdaten beziehen sich auf digitalisierte Höhenlinien aus topographischen Detailkarten. Diese beiden Höhenmodelle und die Bildkarte stellen die Grundlage dar für:

- die Berechnung des eingespülten Volumens,
- die Darstellung und Berechnung des Wassereinzugsgebietes sowie der zugehörigen Wasserscheiden

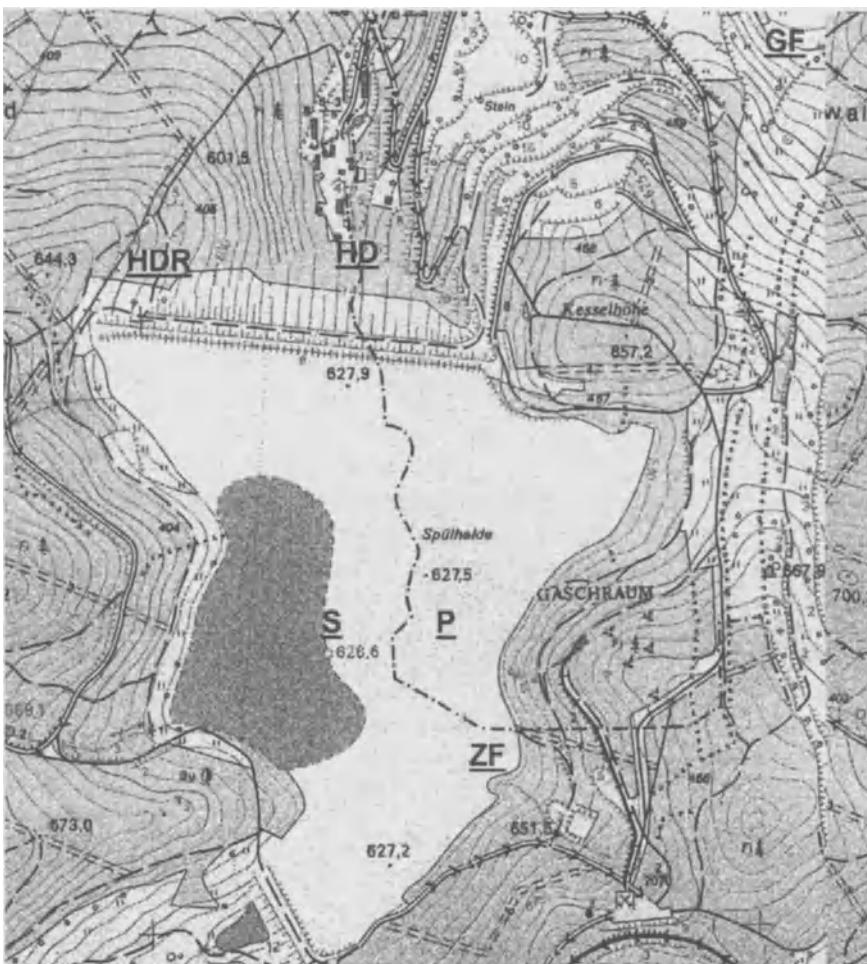


Abb. 1. Probennahmepunkte

- morphologische Interpretation des Gebietes (z.B. bevorzugte Talrichtungen), hinsichtlich geologischer Strukturen (Hauptkluftrichtungen, Störungen).

Aus digitalen CIR-Luftbildern (1:10'000; Aufnahme 1992) wurde ein Orthofotomosaik (Abb. 2) errechnet. Ein Orthofoto stellt ein geographisch orientiertes und geometrisch korrigiertes „Luftbild“ dar. Damit besitzt es sowohl die Aussagefähigkeit und Detailreichtum eines Luftbildes als auch die geometrische Genauigkeit und Darstellung einer Karte. Mittels Paßpunkten, den exakten Kamerakalibrierungsparametern und dem erstellten Geländemodell wurde jedes einzelne Bild zu einem Orthofoto umgerechnet. Anschließend mußten alle Orthofotos für das Orthofotomosaik mittels digitaler Bildverarbeitung aufeinander abgestimmt und

angepaßt werden. Hinsichtlich der Verteilung der Wasserflächen bis hin zu durchfeuchten Bereichen, und die damit verbundene Anlage der Vegetation



Abb. 2. Orthophotomosaik der industriellen Absetzanlage Bielatal; kontrastreiche Darstellung der Durchfeuchtung

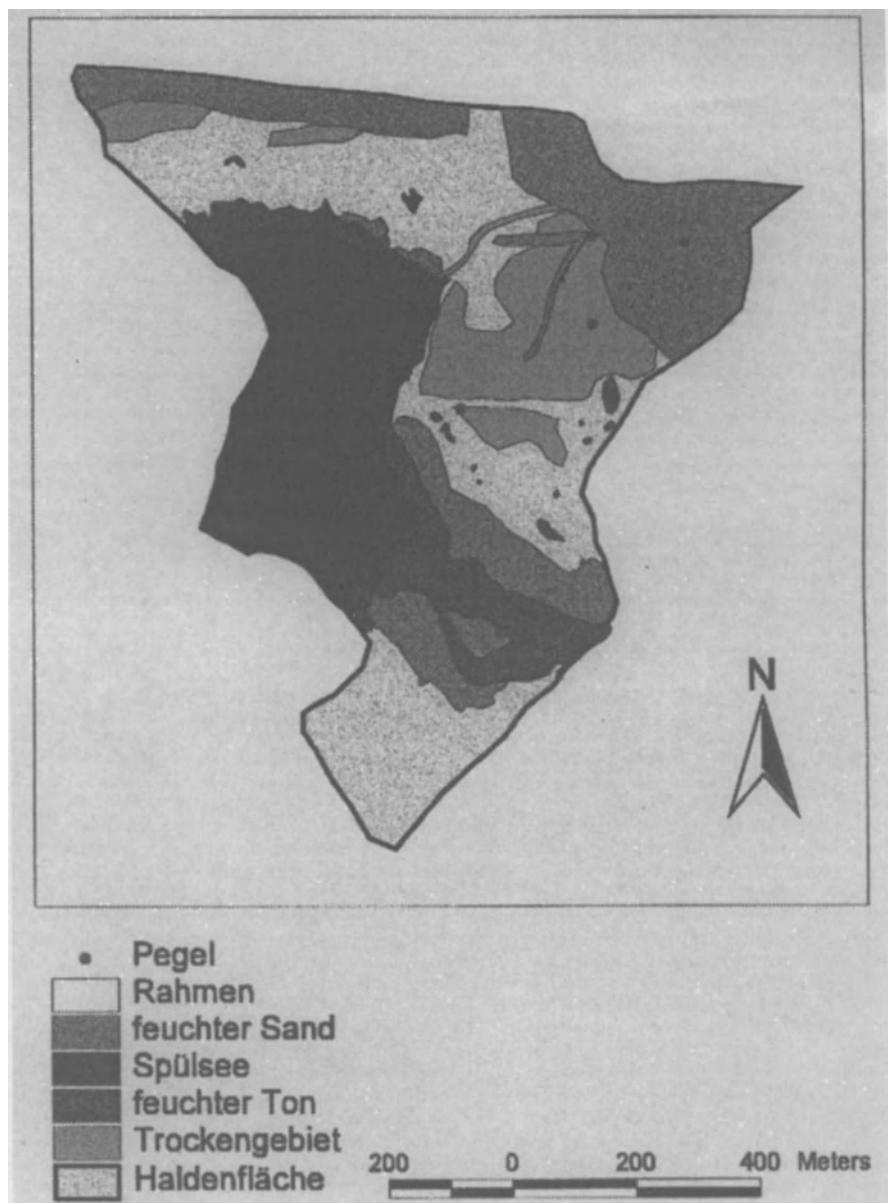


Abb. 3. Oberfläche Durchfeuchtung der Halde; eine Interpretation aus dem Orthophotomosaik.

wurde ein optimiertes Bildmosaik für die visuell gestützte Interpretation angefertigt und interpretiert (Abb. 2 und 3). Weiterhin werden diese Luftbilder hinsicht-

lich Strukturen im Untergrund, Störungen (Photolineationen), geologische Kontakte, Feuchtstellen zur Erkennung von Dichtkluftzonen sowie der Vegetationsverteilung und Durchfeuchtung der Haldenoberfläche interpretiert. Die saisonalen Abhängigkeiten sind unbedingt zu berücksichtigen. Allerdings stand nur eine Befliegung zur Verfügung.

Isotopen

Um Information über das Mischungsverhältnis der verschiedenen Wässer und den Grad der Sulfidumsetzung zu erhalten, wurden Wasserproben genommen, chemisch analysiert und auf Isotopen (^3H , ^{18}O , ^{34}S) untersucht. Außerdem wurden vor Ort Leitfähigkeit, pH- und Eh-Wert, Sauerstoffgehalt und Temperatur gemessen. Besonders interessant ist das Ergebnis der Schwefelisotope. Es wurden 4 Probenahmestellen ausgewählt: HD - Sickerwasser am Hauptdamm, ZF - östlicher Zufluß zum Spülsee, GF - Grubenfeldentwässerungsstollen (ca. 500 m nördlich der Absetzanlage), S-Spülsee (vgl. Abb. 1).

Die Isotopenfraktionierung in den Wässern östlicher Zufluß und Spülsee beträgt durchschnittlich 9 bzw. 8,8 %. Das entspricht den typischen Werten für ein Mischwasser aus Regen, Oberflächenwasser und Verdunstungseinfluß. Am Hauptdamm wurden jedoch 47 % gemessen. Der atmosphärische Schwefeleintrag im Untersuchungsgebiet wird stark von den Abgasen aus den benachbarten Kraftwerksstandorten (Lausitz und Tschechien) beeinflußt und ist allgemein rückläufig, so daß die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Niederschlag weite Streuungen annehmen können (bis ca. 15 %, Pearson u. Rigmire 1980). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte an den Probenahmepunkten östlicher Zufluß und Spülsee können den infiltrierten Niederschlägen zugeordnet werden. Der hohe Wert am Hauptdamm ist wahrscheinlich auf eine ^{34}S -Anreicherung durch bakterielle Sulfatreduktionen zurückzuführen, wie sie auch z.B. im Bereich Gittersee zu beobachten ist (Helling et al. 1996). Die zum Vergleich beprobten älteren Halden (Produktionsrückstände 1940-60) zeigen diese erhöhten Werte nicht (mehr). Gestützt wird diese Annahme durch ebenfalls hohe positive Fraktionierungen in den Grundwasserbeobachtungsrohren auf der IAA-Gelände (22 %, in 10-20 m Tiefe) sowie dem Grubenfeld (37 %). Relativiert wird die Interpretation der Schwefelsignaturen durch den Einsatz von Schwefelsäure unterschiedlicher Herkunft im Aufbereitungsprozeß während der Nutzungsdauer der IAA Bielatal. Nach möglichen hydraulischen Verbindungen zwischen Haldenkörper und Umgebung (z.B. im Bereich der Grubenfeldentwässerung-Stollen östlich des Bielatales) wird mit geophysikalischen Verfahren (VLF) gesucht.

Wasserhaushalt

Um den Wasserhaushalt des Gebietes beschreiben zu können, wurden Durchflußmessungen durchgeführt, Daten über Schürfe, Bohrungen, den Einspülvorgang und

das Klima ausgewertet, Pegelstände gemessen, k_f -Werte bestimmt, Wassergehalte und Feldkapazitäten ermittelt sowie der Bewuchs der Halde dokumentiert.

Eine exemplarisch mit BOWAHALD, auf der Grundlage von Daten der benachbarten meteorologischen Station Zinnwald (Dunger 1994), durchgeführte Wasserbilanzberechnung ergab folgende Jahresmittelwerte:

Niederschlag: 1.060 mm

Reale Verdunstung: 400 mm

Hypodermischer Abfluß: 690 mm

Sickerwasserabfluß: 22 mm

Unter Annahme veränderter hydrologischer und meteorologischer Randbedingungen infolge einer natürlichen Sukzession der Haldenoberfläche (Bewaldung) sind die sich mittelfristig einstellenden Veränderungen durch Wasserbilanzmodellierungen abzuschätzen.

In der Bielatalhalde wurden die feinsandigen bis tonigen Rückstände der Zinnerzflotation eingespült. An den Dämmen und an der Ostseite befindet sich bedingt durch den Einspülprozeß vorrangig gröberes Material in Wechsellagerung mit dünnen tonigen Schichten. Im Zentrum und im Westen hat sich die feinkörnige Fraktion abgelagert, was auch das Vorhandensein des Spülsees erklärt. Im Spülsee befinden sich Schrote, die direkt in einen Stollen entwässern (Hochwasserschutz). Auf der gesamten Fläche existiert ein geringes Gefälle in Richtung Spülsee, so daß ein großer Teil des Niederschlages direkt in den Spülsee fließt und sofort über die Schrote abfließt. Die inhomogene mineralische Abdeckung und deren unterschiedliche Verdichtung führte oberflächig zu Bereichen mit Staunässe (Pfützen bis 100 m²) und sehr durchlässigen Arealen. Durch die freie Exposition (Wind und Sonne) muß real von einer höheren Verdunstungsrate ausgegangen werden. Die am Haldenfuß austretenden Sickerwässer zeichnen sich durch eine relativ konstante Schüttung von 20-30 l/s aus. Auf der Halde wurden vier Grundwasserbeobachtungsmeßstellen installiert. Die Wasserstandsschwankungen sind im Umfang und zeitlichen Verlauf relativ ähnlich und zeigen alle einen deutlichen jahreszeitlichen Gang. Berechnungen auf der Basis von ³H-Messungen ergaben mittlere Verweilzeiten im Haldenkörper von 10 Jahren, was sich mit den mittleren k_f -Werten von 10⁻⁶ bis 10⁻⁷ m/s deckt.

Wasser

Durch den Aufbereitungs- und Flotationsprozeß liegt ein feinkörniger Rückstand vor, der sich mineralogisch aus Quarz, Topas, Biotit, Orthoklas, Plagioklas, Hämatit und untergeordnet aus sulfidischen Bildungen zusammensetzt. Durchströmt wird der Haldenkörper von versickernden sauren Niederschlägen und ebenfalls schwach mineralisierten, pH-neutralen Oberflächenwässern. In tieferen Schichten wird ein reduzierendes anoxisches Milieu angenommen. Eine direkte Probenahme ist hier nicht möglich (Ausbau der GWBM max. 20 m). Die Interpretation der

Sickerwassergehalte wird durch Mischungsprozesse im Haldenuntergrund (echtes vertikales Sickerwasser und infiltrierte Hangwässer) erschwert. Infolge nur geringer Gehalte an sulfidischem Material kommt es zu keiner Versauerung und hohen Mineralisation. Innerhalb der humiden Verwitterung der silikatischen Massen wird die Arsenfreisetzung vermutlich über das Redoxpotential in tieferen Schichten (geochemische Barriere) und die Adsorption an aktiven Mineraloberflächen (primärer Hämatit und sekundäre FeO(OH)-phasen bzw. Fe-Mn-kolloiden kontrolliert. Tabelle 1 illustriert den allgemeinen Wasserchemismus.

Fortgesetzt werden die Arbeiten mit Untersuchungen zur Isotopengeochemie, analytischen Arbeiten zur Arsenspeziation und geochemischen Modellrechnungen.

Tabelle 1. Übersicht über analysierte Wasserinhaltsstoffe (Gehalte in mg/l)

Parameter	HDR	HD	GWBM	ZE	Spülsee
Wassertemperatur (°C)	7,8	8,3	10,0	8,8	13,1
Leitfähigkeit (µS/cm)	359,3	353,3	446,6	326,9	441,4
pH	6,8	6,6	7,3	7,7	7,9
Eh (mV)	370,2	244,6	170,2	402,9	360,1
pO₂ (mg/l)	8,8	3,1	1,7	10,1	9,0
O₂-Sättigung (%)	79,6	27,1	19,6	94,3	92,8
Chlorid	5,6	14,7	19,4	17,6	22,8
Fluorid	7,9	11,0	19,2	1,0	1,4
Nitrat	1,9	0,2	1,0	7,9	7,7
Sulfat	126,4	50,1	38,5	93,0	70,3
As	0,1	1,1	1,0	0,1	0,1
Fe	0,2	6,5	3,7	0,1	0,4
Na	9,2	17,2	20,7	15,3	17,8
K	6,2	8,3	32,4	3,7	8,7
Ca	37,1	35,2	40,7	42,9	56,6
Mg	5,1	6,3	6,2	14,9	11,2
DOC	6,9	9,6	4,6	8,5	11,3

Literatur

Dunger V (1994) Dokumentation des Programms BOWAHALD zur Simulation des Bodenwasser- und Tritiumhaushaltes der Aerationszone TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie

Helling C, Nitzsche O, Hebert D, Merkel B (1996) Hydrogeologische Untersuchungen an einem müllüberlagerten Tailing der Uranerzaufbereitung, in: B. Merkel, P.G. Dietrich, W. Struckmeier, E.P. Löhnert Grundwasser und Rohstoffgewinnung, Verlag Sven von Loga, Köln

Pearson FJ, Righmire CT (1980) Sulphur and Oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds, in: P. Fritz, J.Ch. Fontes, *Handbook of environmental isotope geochemistry* (Vol.1), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York

Wennrich R, Mattusch J, Stärk HJ, Schlegel D, Morgenstern P, Fankhänel U (1997) Bestimmung von Arsenspezies im Abfluß eines Zinnerzaufbereitungs-Tailings, *Vom Wasser* 88, 1

Mikrobieller Abbau von Cyanid in Prozeßwässern der Goldgewinnung

Petra Blumenroth und Klaus Bosecker

Zusammenfassung

Aus Wasser- und Sedimentproben eines Bergeteiches in Baia Mare, Rumänien, wurden zahlreiche Bakterien isoliert, die zum Abbau von Cyaniden befähigt sind. Ein Teil der Isolate wurde charakterisiert und identifiziert. Mit den Stämmen, die mit Cyanid als einziger Stickstoffquelle im Kulturmedium am schnellsten wuchsen, wurde der Einfluß von pH-Wert, Temperatur und Cyanidkonzentration auf die Abbaukinetik untersucht und der Bedarf an Zusatzstoffen (Kohlenstoffquelle, Phosphat) ermittelt. Die Versuche wurden in synthetischem Medium und in Prozeßwässern aus Baia Mare durchgeführt. In einem Kleinf发扬ter wurde in kontinuierlicher Kultur die Abbauleistung eines Isolates über mehrere Wochen unter veränderten Bedingungen getestet.

Einleitung

Cyanidhaltige industrielle Abwässer, z.B. aus der Erzlaugung, werden in der Regel vor der Einleitung in einen Vorfluter einer Oxidation, z.B. mit alkalischer Hypochloritlösung, unterzogen (Smith u. Mudder 1995). Diese Entgiftung ist notwendig, da besonders aquatische Organismen bereits in geringen Konzentrationen von der toxischen Wirkung des freien Cyanids betroffen sind (akute Fischtoxizität: Tolerance $L_{\text{limit median}} < 1 - 10 \text{ mg/l}$; Algen: EC₃ 0,03 mg/l; Daphnien EC₅₀ 0,53 mg/l) (WaBOLU 1996). In einem Verbundprojekt mit dem Mining Research and Design Institute (S.C. I.C.P.M.-S.A.) in Baia Mare, Rumänien, soll die abiotisch-chemische Reinigung der Abwässer durch ein biotechnologisches Verfahren mit cyanidabbauenden Mikroorganismen ersetzt werden. Die bislang einzige großtechnische Anlage dieser Art behandelt Abwässer der Homestake Mine, USA (Whitlock u. Mudder 1986, Whitlock 1990). Die für Baia Mare zunächst im m³-Maßstab vorgesehene Pilotanlage muß auf die lokalen Bedingungen abgestimmt werden. Eine generelle Übersicht über die Vorgehensweise bei der Behandlung cyanidhaltiger Abwässer geben Smith and Mudder (Smith u. Mudder 1991).

In diesem Beitrag werden erste Ergebnisse zur Kinetik des Cyanidabbaus durch bakterielle Isolate unter verschiedenen Bedingungen vorgestellt.

Material und Methoden

Probennahme und Analytik

Wasser- und Sedimentproben wurden aus dem sogenannten Bozinta-Damm und aus nachgeschalteten Oxidationsbecken in Baia Mare, Rumänien, entnommen (Abwasser A). Für die Analyse der Schwermetalle wurden die Proben gefiltert (0,45 µm) und durch Zugabe konzentrierter Salpetersäure stabilisiert (< pH 1). Die Stabilisierung der Cyanide erfolgte durch Erhöhung des pH-Wertes auf 11 und Zugabe von Ascorbinsäure. Sediment- und Wasserproben für die Isolierung von Mikroorganismen blieben unbehandelt. Weitere Wasserproben wurden aus der Cyanidlauge entnommen (Abwasser B).

Nach dem Transport wurden alle Proben auf Schwermetalle und Cyanide, Anionen (Chlorid, Nitrat, Phosphat, Sulfat) und Lebendzellzahl untersucht. Schwermetalle wurden mittels ICP-OES bestimmt (JY 166 Ultra, Simultanmessung; Wellenlänge(n) λ Ca: 317,933; Cu: 324,754; Fe: 259,94 und 271,441; Zn: 213,856). Der Cyanidgehalt wurde photometrisch nach der Barbitursäure/Pyridin-Methode ermittelt (DIN 38405-D14) (NAW 1988). Anionen außer Phosphat wurden ionenchromatographisch quantifiziert (Dionex DX 500; Säule AS 12). Phosphat wurde photometrisch nach der Vanadat-Molybdat-Methode (Spectroquant, Merck) bestimmt. Der Nachweis von Bakterien und die Quantifizierung der vermehrungsfähigen Keime (KBE/ml) erfolgte durch Plattieren von Verdünnungen der unbehandelten Wasserproben auf abgereichertem FP-Agar oder R2A-Agar (siehe unten) und Auszählung der Kolonien nach Inkubation.

Isolate und Medien

Cyanid-abbauende Bakterien wurden a) durch Plattieren von Aliquots der Wasser- und Sedimentproben direkt auf Selektivagar isoliert oder b) durch Anreicherungskulturen selektiert und nachfolgend isoliert. Für die Anreicherung wurde Minimalmedium M9 (s.u.) mit 1/10 Volumen Sediment oder Abwasser versetzt und steril filtriertes Kaliumcyanid (KCN) als einzige Stickstoffquelle in einer Konzentration von 0,5 bis 2 mmol/l, Spurenelemente (2,5 ml der Stammlösung pro Liter M9-Medium; s.u.) sowie Glucose (Endkonzentration 0,4%) zugefügt. Nach Inkubation bei 30°C und Trübungszunahme (Wachstum) wurde ein Aliquot (1/10) entnommen und erneut in frisches Medium überführt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt.

- *M9-Medium* (modifiziert nach (Sambrook et al. 1989)): Na₂HPO₄ 7,0 g; KH₂PO₄ 3,0 g; NaCl 0,5 g; mit H₂O_{dest} auf 1 l auffüllen, pH 7,0 - 7,2.

- *Spurenelementelösung* (Sambrook et al. 1989): 25 ml einer 1 M MgSO₄-Lösung + 25 ml einer 36 mM sterilfiltrierten FeSO₄ x 7H₂O-Lösung + 50 ml einer Stammlösung bestehend aus MgCl₂ 10,75 g; CaCO₃ 2,0 g; FeSO₄ x 7H₂O 4,5 g; ZnSO₄ x 7H₂O 1,44 g; MnSO₄ x 4H₂O 1,12 g; CuSO₄ x 5H₂O 0,25 g; CoSO₄ x 7H₂O 0,28 g; H₃BO₃ x 7H₂O 0,06 g; HCl conc. 51,3 ml (auf 1000 ml mit H₂O_{dest.} auffüllen).

Einzelkolonien und Reinkulturen wurden durch wiederholtes Ausstreichen oder Plattierungen von Verdünnungen der Anreicherungskulturen auf M9-Agar gewonnen (M9-Medium plus 18 g/l Agar). KCN wurde über sterile Filterplättchen appliziert (ca. 200 µl einer 250 mmol/l KCN-Lösung), die in den Deckel der Petrischalen gelegt wurden. Die Platten wurden mit Parafilm™ verschlossen und „kopfüber“ in einer verschließbaren Glaskammer bei 30°C inkubiert. Alle 3 bis 4 Tage wurde frisches KCN zugeführt, bis Kolonien sichtbar wurden. Kultivierung der Isolate erfolgte in M9-Medium mit Zusätzen wie oben beschrieben. Für nicht-selektive Bedingungen wurde KCN durch NH₄Cl (1 g/l M9-Medium) ersetzt. Die Lebendzellzahl im Abwasser wurde nach Plattieren auf abgereichertem FP-Agar und auf R2A-Agar (Reasoner, Geldreich, 1985) und Inkubation bestimmt. Routinemäßig wurde FP-Agar zur Reinheitskontrolle der Kulturen verwendet.

- *FP-Agar*: Caseinpepton 2 g; Fleischpepton 8 g; Hefeextrakt 0,5 g; NaCl 2 g; Agar 18 g; 1 l H₂O_{dest.}; pH 7; Zugabe von 4 g Glucose (sterilfiltriert) nach dem Autoklavieren. Für die Herstellung von abgereichertem FP-Agar wurde von allen Zutaten, außer von Agar, ein Zehntel verwendet.

Die besten Cyanidverwerter wurden mittels Fettsäureprofil, partieller 16SrDNA-Sequenzierung und physiologischer Tests von der DSMZ, Braunschweig identifiziert (siehe Tabelle 2 Ergebnisteil).

Bestimmung der Metalltoleranz von Bakterienisolaten

Die Ermittlung der Metalltoleranz von Bakterienisolaten durch photometrische Messung des Bakterienwachstums (Zunahme der optischen Dichte) in metallhaltigem Medium konnte nicht durchgeführt werden, da infolge der Fällung von Metallhydroxiden zusätzliche Trübung auftrat.

Als indirekte Methode zur Bestimmung der Metalltoleranz wurde die Wachstumsfähigkeit Cyanid-abbauender Organismen in unterschiedlichen Verdünnungen des Prozeßwassers B im Vergleich mit Mineralmedium M9 getestet. Nach mehrtägiger Inkubation wurden Verdünnungsstufen plattiert und die Kolonien nach erneuter Inkubation gezählt. Die Verdünnungsstufe des Prozeßwassers, bei der in etwa die gleiche Koloniezahl wie im metallfreien Medium erzielt wurde, wurde als maximal tolerierbare Konzentrationsstufe festgelegt.

Versuche zur Abbaukinetik von Cyanid

Kinetische Untersuchungen zum Abbau von Cyanid im *batch-Verfahren* wurden durchgeführt in

- a) synthetischer Lösung Minimalmedium M9 mit unterschiedlichen KCN-Konzentrationen (1-50 mmol/l),
- b) b) Abwasser A unter Zugabe von KCN (1-5 mmol/l) und
- c) c) unterschiedlich verdünntem Abwasser B (siehe Zusammensetzung der Prozeßwässer).

Zellen der verschiedenen Isolate wurden in der späten logarithmischen Phase geerntet, zweimal mit 0,9 % NaCl gewaschen („resting cells“) und zu einer OD von ca. 0,8 bis 1,0 in der entsprechenden Versuchslösung (a bis c) resuspendiert. Die Bakteriensuspensionen wurden in Steilbrustflaschen überführt und diese mit Siliconstopfen luftdicht verschlossen, um Ausgasen von Blausäure zu vermeiden. Die Ansätze wurden bei 30°C auf einem Rundschüttler inkubiert und in zeitlichen Abständen mit Hilfe einer sterilen Spritze beprobt. Kontrollansätze ohne Bakterien dienten der Überprüfung abiotischen Cyanidabbaus.

Abbaukinetiken in *kontinuierlicher Kultur* wurden in einem Kleinfermenter (Biostat B, B. Braun Biotech International) durchgeführt. Als Nährlösung diente M9-Medium, welches mit Glucose (0,4%) und Cyanid versetzt wurde (2 mmol/l, entsprechend 52 mg/l); Inokulum war das Isolat 597-05-1, identifiziert als *Burkholderia cepacia*. Nach ca. 24 Stunden Inkubation bei 30°C und pH 7 als statische Kultur wurde auf den kontinuierlichen Modus gewechselt. Dabei wurde die Zuflussrate auf 1,8 ml/min M9-Medium (0,4% Glucose, 52 mg/l Cyanid) eingestellt. Das Füllvolumen betrug 1,5 l, die Rührgeschwindigkeit 400 Upm. Die Fermenterkultur wurde mit ca. 3 l/h Luft durchströmt. Die Abluft wurde durch zwei Waschflaschen geführt, die mit 1 N NaOH gefüllt waren (Cyanidabsorption). Nachdem sich eine stabile Kultur eingestellt hatte (gleichbleibende Trübung und OD), wurden nachfolgende Parameteränderungen vorgenommen:

- Versuche zum Parameter pH-Wert: pH 6, 7, 8 und 9
- Versuche zum Parameter Temperatur: 10, 15, 20, 25 und 30°C
- Versuche zum Parameter Cyanidkonzentration: 2, 5, 7,5 und 10 mmol/l

Ergebnisse und Diskussion

Zusammensetzung der Prozeßabwässer

In Tabelle 1 sind einige Abwasserdaten der beiden Probenahmestellen in Baia Mare zusammengestellt. Da der Cyanidgehalt in Abwasser A recht gering und nicht sehr stabil war, wurde in entsprechenden Versuchen ein bestimmter, konstanter Wert durch Zugabe von KCN eingestellt, um reproduzierbare Ausgangskonzentrationen zu erhalten.

Tabelle 1. Durchschnittliche Zusammensetzung der Wasserproben aus dem Bozinta-Bergeteich (Abwasser A) und der Cyanidlauge (Abwasser B)

Parameter (alle [mg/l] außer pH und Zellzahl)	Abwasser A	Abwasser B
pH-Wert	7,2	11,6
Cyanid, total	7,4	1160
Chlorid	8,9	36,8
Nitrat	4,4	6,1
Sulfat	846	280
Phosphat	0,24	< 0,1
Kupfer	5,0	209
Eisen	< 0,1	1,3
Zink	2,5	269
Kalzium	310	218
KBE*/ml (Medium R2A/FP)	$1,4 \cdot 10^4/3,8 \cdot 10^4$	0/0

- Koloniebildende Einheiten

Tabelle 2. Liste der identifizierten Isolate mit Ursprung und Isolierungsbedingungen

Stamm Nr.	Identifizierung	Ursprung	Isolierung
594-1	Pseudomonas spec.	Oxid.becken 1, Wasser	direkt (30°C)
594-05-1	(Rhizobium/ Phyllobacterium- Gruppe)	Oxid.becken 1, Wasser	Anreicherung (30°C)
595-2-1	Burkholderia cepacia	Oxid. becken 3, Wasser	Anreicherung (30°C)
596-3	Brachybacterium conglomeratum	Bozinta-Damm, Sediment	direkt (30°C)
596-8	Burkholderia cepacia	Bozinta-Damm, Sediment	direkt (30°C)
597-05-1	Burkholderia cepacia	Oxid.becken 1, Sediment	Anreicherung (30°C)
597-05-4	Pseudomonas stutzeri/agarici	Oxid.becken 1, Sediment	Anreicherung (30°C)
597-1-3	Pseudomonas synxantha	Oxid.becken 1, Sediment	Anreicherung (15°C)
598-05-2	Pseudomonas spec.	Oxid.becken 3, Sediment	Anreicherung (15°C)
598-2-1	Pseudomonas spec.	Oxid.becken 3, Sediment	Anreicherung (15°C)

Tabelle 3. Verdünnungsfaktoren des Prozeßwassers # 614 und entsprechende Metall- und Cyanidkonzentrationen, die von den jeweiligen Isolaten toleriert wurden

Isolat	Verd.faktor	Zink [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Cyanid [mg/l]
597-05-1	5	54	42	296
597-05-4	10	27	21	148
596-8	20	13,5	10,5	74
594-1	40	7	5	37

Isolate

Bei den Isolaten handelt es sich vorwiegend um Vertreter der Gattungen *Pseudomonas* und *Burkholderia*, beides häufig vorkommende Wasserorganismen (vgl. Tabelle 2).

Metalltoleranz

Für den Test waren vier Isolate ausgesucht worden. Es gab eindeutige Unterschiede hinsichtlich der Metalltoleranz, wie Tabelle 3 zeigt.

Die Isolate 597-05-1 und 597-05-4 können anhand der vorliegenden Daten als die metalltolerantesten Stämme bezeichnet werden. Die Angaben zeigen nur einen ungefähren Toleranzbereich auf, da nicht bestimmt werden kann, in welcher Form die Metalle und das Cyanid zum Versuchszeitpunkt vorlagen. Die erwähnten Metalle liegen infolge der Anwesenheit von Cyanid sehr wahrscheinlich nicht nur ionisch, sondern auch komplexiert vor und wären dann in ihrer Toxizität stark herabgesetzt.

Cyanidabbau

Synthetisches Medium – batch-Experimente

Die Isolate wurden bezüglich ihrer Fähigkeit untersucht, Cyanid als alleinige N-Quelle im Kulturmedium zu verwerten. Zwei Isolate der Art *Burkholderia cepacia*, Nr. 597-05-1 und Nr. 596-8, erwiesen sich als sehr gute Abbauer. Abbaukinetiken wurden mit unterschiedlichen (Kalium-)Cyanidkonzentrationen sowie bei 30°C bzw. 15°C erstellt. Die vollständige Abnahme erfolgte innerhalb von einer bis acht Stunde(n) (Abb. 1); bei 30°C war sie schneller als bei 15°C. Die maximal tolerier- und abbaubare Cyanidkonzentration lag zwischen 20 und 30 mmol/l CN⁻, wobei 20 mmol/l noch vollständig, 30 mmol/l dagegen nur noch zur Hälfte abbaubar waren. Konzentrationen von 40 und 50 mmol/l wurden bakteriell nicht mehr angegriffen.

In Abbildung 2 ist die Kinetik des Abbaus mit den jeweiligen Halbwertszeiten dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung sind die Geraden grafisch dargestellt, die die Änderung der Cyanidkonzentration über die Zeit beschreiben ($\Delta \lg [\text{Cyanidkonzentration}] / \Delta t$). Es ist zu sehen, daß bis zu einer Ausgangskonzentration von 5 mmol/l der Abbau etwa gleich schnell erfolgt, während sich die Halbwertszeiten bei höheren Konzentrationen verlängern. Hier scheint der toxische Effekt des Cyanids zum Tragen zu kommen. Chapatwala et al. (1985) stellten einen ähnlichen Effekt fest. Sie testeten das Wachstum von *Ps. putida* mit unterschiedlichen Cyanidkonzentrationen. Über 6 mmol/l war die lag-Phase deutlich verlängert und die erreichbare Zelldichte geringer.

Ammonium trat während des Abbaus als Metabolit auf und wurde in Anwesenheit von Glucose assimiliert. Wachstum (Zunahme der bakteriellen Dichte) erfolgte dabei erst nach fast vollständiger Umsetzung von Cyanid zu Ammonium. In der Literatur sind für unterschiedliche Organismen oxidative und hydrolytische Enzyme beschrieben, die über Metabolite wie Cyanat, Formiat oder Formamid letztendlich den Cyanidabbau zu Kohlendioxid und Ammonium katalysieren (Dubreu u. Holmes 1995, Raybuck 1992, Kunz et al. 1994, Ingvorsen et al. 1991, Basheer et al. 1998). Die stöchiometrische Bildung von Ammonium aus Cyanid und die Assimilation bei Zugabe von Glucose sind u.a. bei White und Schnabel (1998) und Kang und Kim (1993) beschrieben. Spezielle Untersuchungen zur Aufklärung des Cyanidstoffwechsels und der beteiligten Enzyme wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Wir vermuten jedoch, auch anhand von Sauerstoffverbrauchsmessungen, daß es sich z.B. bei Isolat 597-05-1 um einen oxidativen Abbauweg mit direkter Bildung von Ammonium ohne Zwischenstufen handelt.

Synthetisches Medium - Kontinuierliche Kultur

Einfluß der Temperatur

Der Abbau von Cyanid war im Bereich von 10°C bis 30°C proportional zur Temperatur. Bei 30°C war die Cyanidkonzentration im Ablauf am geringsten; die Abbaurate betrug 99%. Der beste Abbau bezogen auf g Trockengewicht wurde bei 15°C erreicht. Der niedrigste Ammoniumgehalt (0,012 mg/l) im Ablauf wurde bei 20°C detektiert (Abb. 3). Bei 30°C wurde starke Schleimbildung festgestellt. Ingvorsen et al. (Ingvorsen et al. 1991) und Basheer et al. (1992) beschreiben Temperaturoptima zwischen 35 und 40°C für gewaschene *Alcaligenes*-Zellen bzw. für extrahierte Cyanidase, einem Cyanid-hydrolysierenden Enzym.

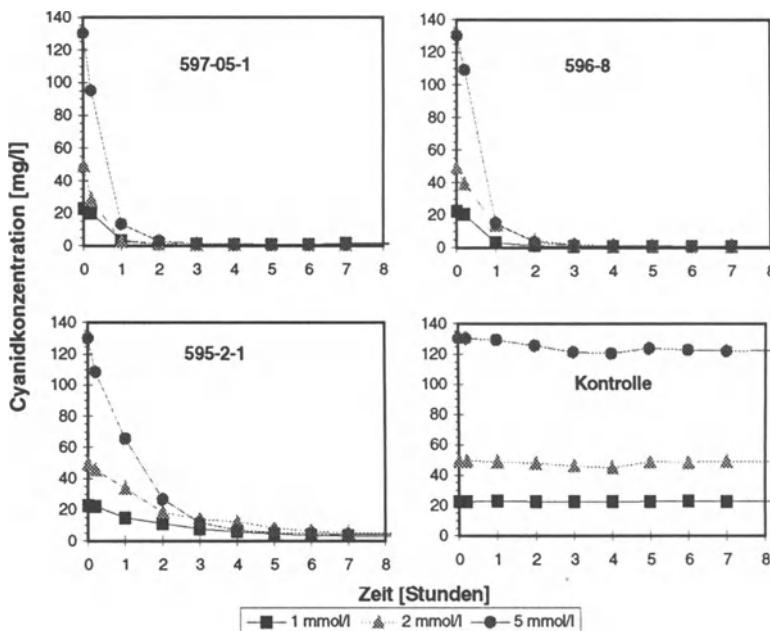


Abb. 1. Abbau von Cyanid bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen bei 30°C in synthetischem Medium (Stammanauswahl)

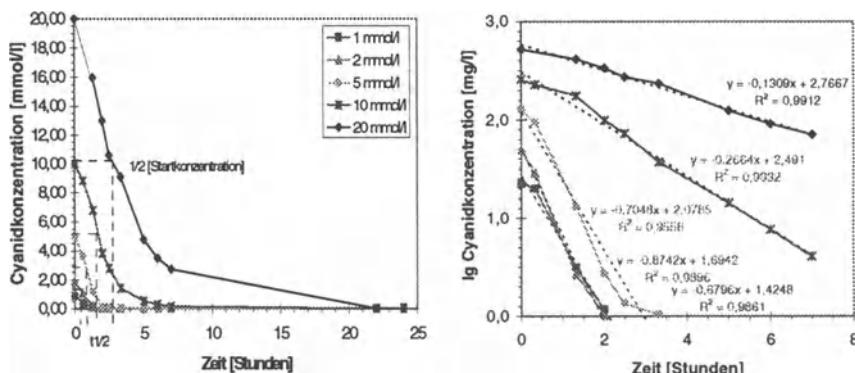


Abb. 2. Abbau verschiedener Cyanidkonzentrationen mit entsprechenden Halbwertszeiten; Abbildung rechts zeigt die Steigungen der Abbaugeraden mit Korrelationskoeffizient (Legende wie Abbildung links)

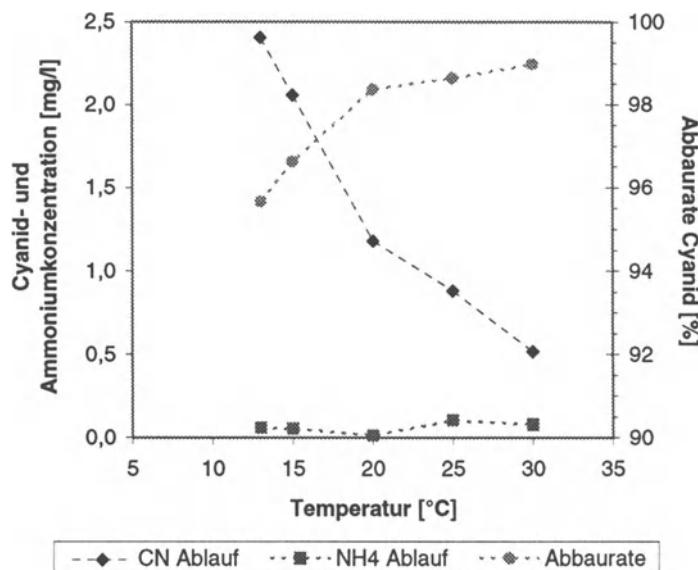


Abb. 3. Konzentrationen von CN^- und NH_4^+ im Ablauf sowie Abbaurate Cyanid in Abhängigkeit von der Temperatur

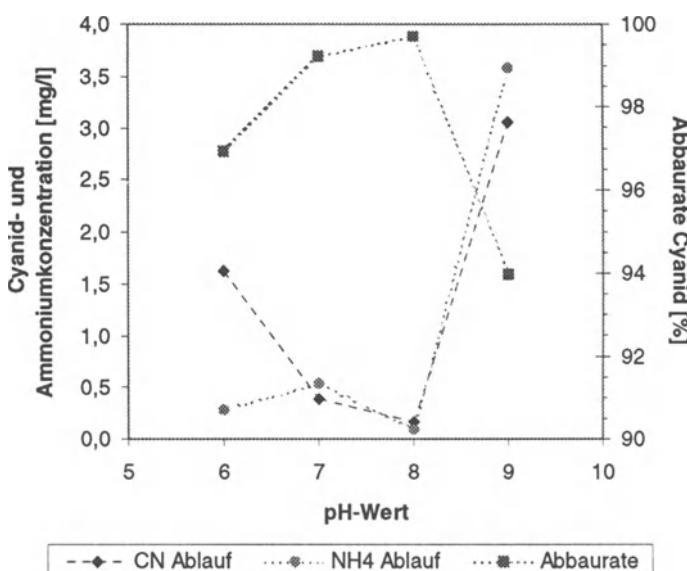


Abb. 4. Abbaurate Cyanid und Ablaufkonzentrationen von Cyanid und Ammonium in Abhängigkeit vom pH-Wert

Einfluß des pH-Werts

Die niedrigsten Cyanid- und Ammoniumkonzentrationen im Ablauf wurden bei pH 8 gemessen (Abbauleistung 91,7 mg/l/Tag) (Abb. 4). In der Literatur (Ingvorsen et al. 1991, Kang u. Kim 1993) sind entsprechende Maxima beschrieben (pH 7,5 - 8,2). Bei pH 6 und 7 wurde die meiste Biomasse gebildet (1 g/l Trockengewicht). Bei pH 7 wurde Schleimbildung beobachtet.

Einfluß der Cyanidkonzentration

Der Einfluß der Cyanidkonzentration (2, 5, 7,5 und 10 mmol/l) wurde bei pH 8 und 25°C untersucht. Der Abbau von Cyanid war zur Ausgangskonzentration proportional, d.h. je mehr Cyanid angeboten wurde, desto mehr wurde abgebaut (bei 10 mmol/l z.B. 475 mg/l/Tag). Prozentual ausgedrückt lagen die Abbauraten zwischen 99,75 und 99,92%. Die geringsten Cyanid- und Ammoniumgehalte (0,120 mg/l und 0,008 mg/l) im Ablauf wurden bei der niedrigsten Ausgangskonzentration gefunden. Die Ablaufkonzentrationen von Cyanid bzw. Ammonium bei Vorgabe von 10 mmol/l Cyanid lagen bei 0,210 und 0,553 mg/l. Limitierend könnte im letzteren Fall die Durchflußrate und/oder die Glucosekonzentration gewirkt haben. Glucose konnte bei 10 mmol/l Zulaufkonzentration Cyanid nicht mehr detektiert werden; der Zellzuwachs im Vergleich zu niedrigeren Zulaufkonzentrationen war nicht mehr linear. Da bei kontinuierlicher Fermentation mit niedriger Verdünnungsrate die Kohlenstoffquelle eher für die Erhaltung als für das Zellwachstum verwendet wird (Crueger und Crueger 1983), stünde dadurch weniger Biomasse zur Verfügung, was wiederum den Cyanidabbau reduzieren würde.

Cyanidabbau in Abwasser

Abwasser A

Die im Abwasser aus dem Bergeteich vorhandenen, autochthonen Bakterien trugen nicht zum Cyanidabbau bei: Es wurden keine Unterschiede in der Cyanidkonzentration festgestellt, unabhängig davon, ob sterilfiltriertes oder unbehandeltes Abwasser A verwendet wurde. Alle Folgeversuche wurden mit unbehandeltem Abwasser durchgeführt. Für den bakteriellen Abbau von Cyanid war Phosphat als Nährstoff zwingend notwendig. Die Geschwindigkeit des Abbaus hing dabei von der angebotenen Phosphatmenge ab (Abb. 5).

Abwasser B

In Abbauversuchen mit unterschiedlich verdünntem Prozeßwasser B wurde Cyanid in allen Fällen abgebaut; allerdings blieb je nach Ausgangskonzentration ein entsprechender "Rest" an Cyanid oder cyanidhaltigen Verbindungen übrig (vgl. Abb. 6). Der abgebaute Cyanidanteil betrug 73, 83 und 94% (Verdünnungsfaktor VF 5,

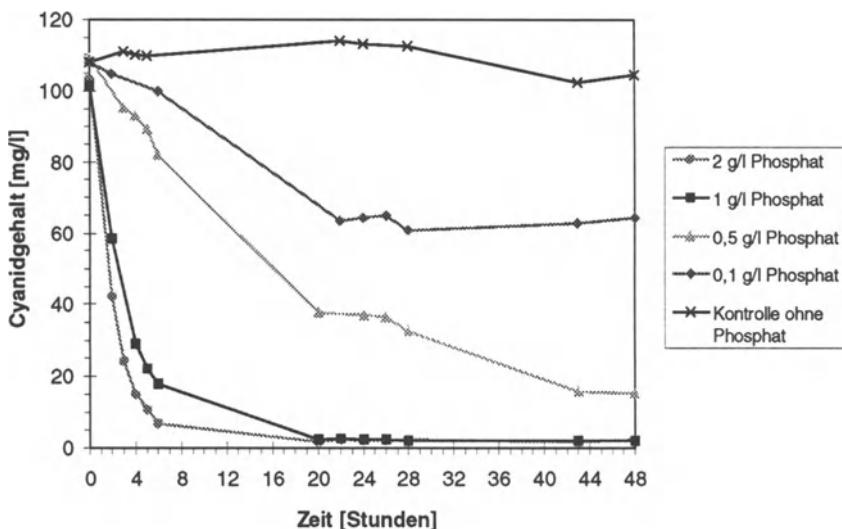


Abb. 5. Abbaukinetik von Cyanid in Abwasser A in Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration

10 und 20), d.h. in der am stärksten verdünnten Lösung wurde prozentual am meisten abgebaut. Berechnet man die Steigung der Gerade für das Verhältnis: Abnahme der Konzentration über die Zeit ($\Delta \lg [\text{Konz.}] / \Delta t$), so erhält man mit steigendem Verdünnungsfaktor steilere Geraden (Steigung: -0,0082, -0,0090 bzw. -0,0140). Das bedeutet eine schnellere Cyanidabnahme in verdünnteren Lösungen. Eine Erklärung könnte sein, daß mit zunehmender Verdünnung des Abwassers mehr Cyanid aus schwachen Metallkomplexen dissoziiert, und somit für die Zellen verfügbar und abbaubar wird.

Bei den je nach Anfangskonzentration unterschiedlich großen Cyanidresten handelt es sich vermutlich um starke Metall-Cyanidkomplexe und/oder Thiocyanat; Substanzen, die zumindest im Versuchszeitraum von sieben Tagen nicht abbaubar waren. Versuche zur Quantifizierung von Metall-Cyanid-Komplexen und deren mikrobiologischer Abbaubarkeit stehen noch aus.

Einfluß von Glucose

Bei Zugabe von Glucose zu Versuchsaufzügen mit Abwasser nahm die nachweisbare Cyanidkonzentration auch ohne biologische Einwirkung stetig ab. In Kontrollen ohne Glucose wurden keine Verluste verzeichnet. Das gleiche Phänomen wurde auch in synthetischem Medium beobachtet, allerdings signifikant nur

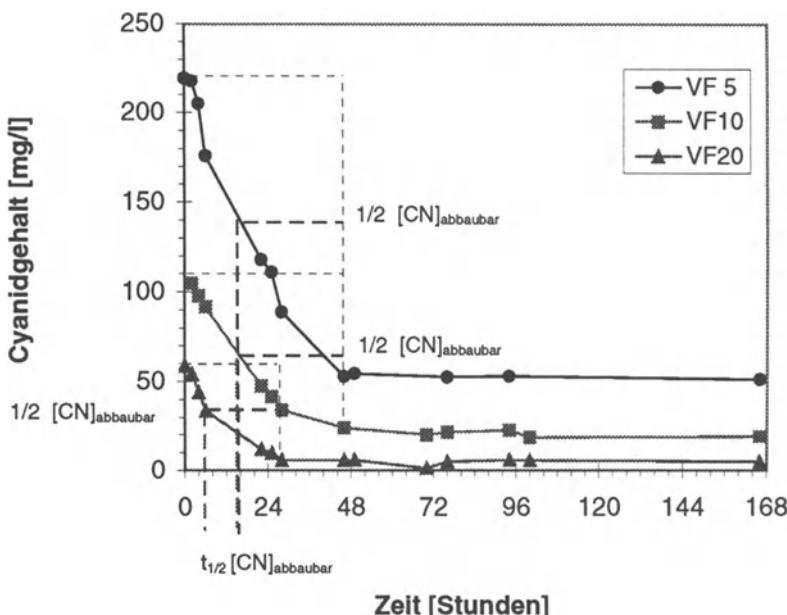


Abb. 6. Abbau von Cyanid in unterschiedlich konzentriertem Abwasser B und Angabe der jeweiligen Halbwertszeit (VF = Verdünnungsfaktor)

bei hohen Cyanid- ($> 10 \text{ mmol/l}$) und Glucosekonzentrationen ($> 8 \text{ g/l}$). Die abiotische Abnahme der Cyanidmenge war konzentrationsabhängig, wobei eine höhere Ausgangskonzentration an Cyanid stärker zur Abnahme beitrug als eine erhöhte Glucosekonzentration (Abb. 7).

Begründen lässt sich diese Abnahme mit der Bildung von Glucocyanhydrin (Additionsreaktion an z.B. Aldehyde, Aldosen) (Figueira et al. 1996, Knowles u. Wyatt 1992). Ein direkter Nachweis erfolgte nicht. Ein Zerfallsprodukt dieser Verbindung ist Ammonium. In Abbildung 8 sind am Beispiel zweier Ansätze mit 20 mmol/l CN^- (mit und ohne Glucose) die Unterschiede zwischen unbeimpften Kontrollen und beimpften Prüflösungen dargestellt. Nur in der unbeimpften Kontrolle ohne Glucose trat keine Cyanidabnahme oder Ammoniumbildung auf. Ansonsten entsprach die Ammoniumzunahme annähernd stöchiometrisch der jeweiligen Cyanidabnahme (biotisch: vollständiger Cyanidabbau; abiotisch: ca. 6-9 mmol/l „Umsatz“).

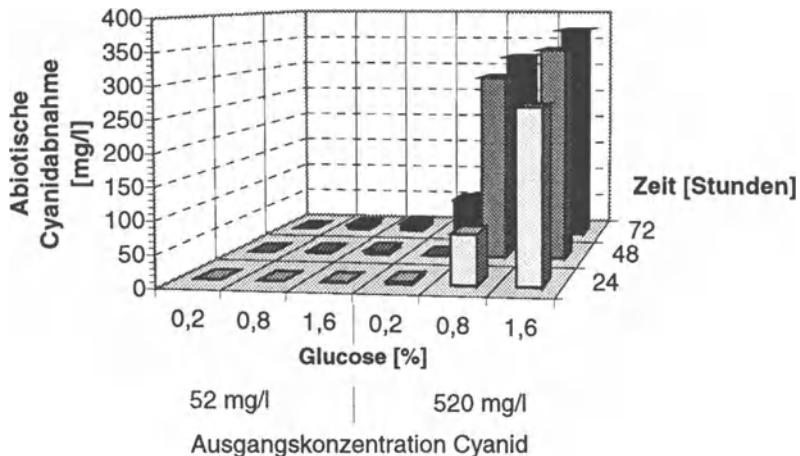


Abb. 7. Abiotischer Cyanidverlust bei 30°C in Abhängigkeit von der Glucose- und der Cyanidkonzentration

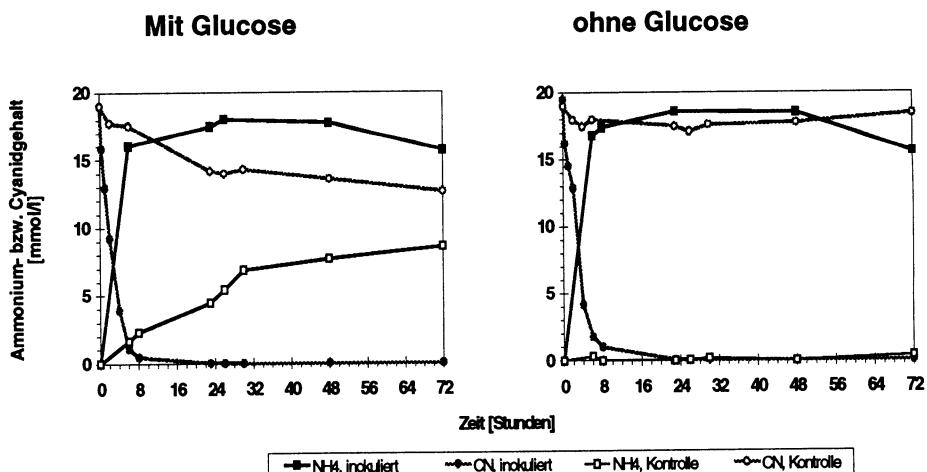


Abb. 8. Bildung von Ammonium als Zwischenprodukt des Cyanidabbaus und der Einfluß von Glucose

Weiteres Vorgehen

Der Cyanidabbau in stark belastetem Prozeßwasser aus der Laugerei soll weiter optimiert werden. Dabei werden auch Cyano-Metall-Komplexe, hauptsächlich mit Kupfer und Zink, berücksichtigt und auf ihre Abbaubarkeit getestet.

Weitere Versuche zum Cyanidabbau mit immobilisierten Organismen folgen. Dazu wird die Biofilmbildung auf unterschiedlichen Trägermaterialien vorab untersucht. Anschließend werden längerfristige Abbauversuche in stark belastetem Abwasser in Festbettreaktoren (Säulen) durchgeführt.

Danksagung

Das Projekt wird im Rahmen der wissenschaftlich-technischen Zusammenarbeit vom BMBF gefördert. Unser Dank gilt Frau I. Stapelfeldt und Herrn D. Spier für die hervorragende technische Unterstützung.

Literatur

- Basheer S, Kut ÖM, Prenosil JE, Bourne JR (1992) Kinetics of enzymatic degradation of cyanide. *Biotechnol. Bioeng.* 39: 629-634
- Chapatwala KD, Babu GRV, Vijaya OK, Kumar KP, Wolfram JH, (1998) Biodegradation of cyanides, cyanates and thiocyanates to ammonia and carbon dioxide by immobilized cells of *Pseudomonas putida*. *J. Ind. Microbiol. & Biotechnol.* 20: 28-33
- Crueger W, Crueger A (1983) Lehrbuch der angewandten Mikrobiologie. Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden
- Dubey SK, Holmes DS (1995) Biological cyanide destruction mediated by microorganisms. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 11: 257-265
- Figueira MM, Ciminelli VST, de Andrade MC, Linardi VR (1996) Cyanide degradation by an *Escherichia coli* strain. *Can. J. Microbiol.* 42: 519-523
- Kang SM, Kim DJ (1993) Degradation of cyanide by a bacterial mixture composed of new types of cyanide-degrading bacteria. *Biotechnol. Lett.* 15: 201-206
- Knowles CJ, Wyatt JW (1992) The degradation of cyanide and nitriles. *Proc. 48th Symp. of the Soc. for Gen. Microbiol.* (Eds.) Fry, J.C.; Gadd, G.M.; Horbery, R.A.; Jones, C.W. and Watson-Craik, I.A.; 113-127
- Kunz DA, Wang CS, Chen JL (1994) Alternative routes of enzymic cyanide metabolism in *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11764. *Microbiology* 140: 1705-1712
- Ingvorsen K, Højer-Pedersen B, Godtfredsen SE (1991) Novel cyanide-hydrolyzing enzyme from *Alcaligenes xylosoxidans* subsp. *denitrificans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 1783-1789
- NAW (1988) Bestimmung von Cyaniden in Trinkwasser, gering belastetem Grund- und Oberflächenwasser. Deutsche Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und

- Schlammuntersuchung; Anionen, Gruppe D; DIN 38405-D13 und -D14. Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- Raybuck SA (1992) Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation. Biodegradation 3: 3-18 Smith, A. and Mudder, T.; 1991: Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes. Mining Journal Books Ltd., London, England
- Reasoner DJ, Geldreich EE (1985) A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. *Appl. Environ. Microbiol.* 49(1): 1-7
- Sambrook/Fritsch/Maniatis (1989) Molecular cloning – A laboratory manual. 2. Edition, Cold Spring Harbor Laboratory Press, USA
- Smith A, Mudder T (1995) Cyanide dispelling the myths. *Mining Environmental Management*, June 1995, 4-16
- WaBoL (1996) Dokumentation wassergefährdender Stoffe – Datenblattsammlung, Stand 1996. Hrsg. Umweltbundesamt WaBoLu. Hirzel Verlagsgesellschaft Stuttgart
- White DM, Schnabel W (1998) Treatment of cyanide waste in a sequencing batch biofilm reactor. *Wat. Res.* 32(1): 254-257
- Whitlock JL (1990) Biological detoxification of precious metal processing wastewaters. *Geomicrobiol. J.* 8: 241-249
- Whitlock JL, Mudder TI (1986) The Homestake wastewater treatment process: Biological removal of toxic parameters from cyanidation wastewaters and bioassay effluent evaluation. In: Lawrence, R.W.; Branion, R.M.R. and Ebner, H.G. (eds.): *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*, pp 327-339; Elsevier, Amsterdam; *Proceedings 6th Internat. Symp. Biohydrometallurgy*, Vancouver (1985)

Zum Einsatz von Fe-haltigen Reststoffen als Bodenzusatz zur Sicherung schwermetall- belasteter Standorte im Harzvorland

Ingo Müller und Erich Pluquet

Einleitung

In einem Gefäßversuch wurde seit 1994 die Möglichkeit einer Sicherung oder „sanften Sanierung“ schwermetallbelasteter Böden über eine Festlegung der Schwermetalle durch Zugabe Fe-(Oxid)-haltiger Materialien untersucht. Aufgrund der praktischen Ausrichtung des Vorhabens wurden insbesondere Fe-haltige Reststoffe in den Versuch einbezogen.

Die pedogenen Oxide haben einen bedeutenden Einfluß auf die Puffer- und Filtereigenschaften von Böden gegenüber Schwermetallen (Blume und Brümmer 1991). Diese Oxide weisen äußerst aktive Oberflächen auf, die in der Lage sind Schwermetalle stark zu adsorbieren (Jenne 1968). Als wesentlicher Mechanismus der Bindung an Fe-Oxide wird die spezifische Adsorption der Schwermetalle in Form von Hydroxokomplexen angesehen (Benjamin und Leckie 1981). Neben der reinen Adsorption können die Schwermetalle durch Weiterwachsen der Oxidkristalle okkludiert werden (Grimme 1968).

Untersuchungen zur Sorptionskinetik von Schwermetallen an Fe-Oxide in wässrigen Lösungen zeigen, daß der Großteil der Schwermetalle relativ rasch adsorbiert wird. Mit der Zeit nimmt der adsorbierte Anteil langsam weiter zu. Diese Zunahme wird durch eine Diffusion der Schwermetalle in das Partikelinnere erklärt, da auch bei anschließenden Desorptionsversuchen mit starken Säuren stets ein Rest an die Oxide gebunden bleibt (Barrow 1986, Brümmer et al. 1988). Untersuchungen mit der Mikrostrahlsonde zeigten in belasteten Böden, daß Schwermetalle an Oxidpartikeln stark angereichert werden und zu einem großen Anteil auch in Innern der Partikel zu finden sind (Hiller und Brümmer 1995). Aufgrund dieses besonderen Bindungsvermögens von Fe-Oxiden für Schwermetalle erscheint eine Festlegung von Schwermetallen in belasteten Böden durch Zufuhr von Fe-Oxiden erfolgversprechend.

Bei der Behandlung schwermetallbelasteter Böden sollte zunächst dem pH-Wert besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Durch eine Anhebung des pH-Wertes in den Neutralbereich wird die Schwermetallmobilität und die Pflanzenaufnahme durch die Erhöhung der bodeneigenen Sorption gesenkt (Kuntze et al. 1984). Daher zeigt z.B. eine Kalkgabe in sauren, kontaminierten Böden einen

großen Erfolg bei der Festlegung der Schwermetalle (Pluquet 1983, Chlopecka und Adriano 1995). Weiterhin können zur Bindung der Schwermetalle dem Boden verschiedene sorptionsstarke Materialien zugeführt werden. Zur Zeit sind u.a. Versuche mit teilweise modifizierten Tonmineralen (Wessolek und Fahrenhorst 1994, Clijsters und Vangronsveld 1994) oder organischen Substanzen wie Kompost, Rindenmulch oder Braunkohle (Stölzer et al. 1994, Marschner et al. 1995) veröffentlicht.

Erste Erfahrungen über die Wirkung von Fe-Oxidgaben in kontaminierten Böden zeigen, daß ein Einbringen von Fe-Oxiden in belastete Böden zur Verringerung der Mobilität von Schwermetallen beitragen kann (Didier et al. 1993, Förster et al. 1983, Mench et al. 1994). Der Einsatz von Fe-Oxiden oder anderen Sorptionsträgern zur Verringerung der Mobilität der Schwermetalle sollte dabei nicht als Konkurrenz zur Kalkung gesehen werden, sondern als Ergänzung in Fällen, in denen eine Optimierung des pH-Wertes nicht ausreicht.

Material und Methoden

Ein belasteter Auenboden wurde für Gefäßversuche am Rande des Harzes in der Okeraue bei Schladen entnommen. Bedingt durch die Ablagerung stark schwermetallhaltiger Sedimente der Oker durch Hochwasserereignisse ist er durch hohe Cd-, Zn-, Pb-, und Cu-Anreicherungen gekennzeichnet (Tabelle 1). Die Anreicherung der Sedimente mit Schwermetallen ist auf die Jahrhunderte andauernde Bergbautätigkeit im Harz zurückzuführen. Als Gegenmaßnahme wird in den Auenböden dieser Region die Bodenreaktion schon seit langem mit Kalk am Neutralpunkt gehalten, um die Schwermetallverfügbarkeit für die Pflanzen auf diesem Ackerstandort zu senken.

Mit dem belasteten Boden wurden in 7 l-Kick-Brauckmann-Gefäßen folgende Varianten in 8-facher Wiederholung angelegt:

- KO Kontrolle (ohne Zusätze)

Zusatz von 1 % rein Fe je kg Bodentrockenmasse durch:

- RS Rotschlamm (21 % Fe, 980 mg/kg Cr) aus der Aluminium-Produktion
- WW Wasserwerksschlamm (35 % Fe, 57 mg/kg As), Fe-Fällungsschlamm (Trinkwasseraufbereitung)
- SAE Strahlmittelabfall (78 % Fe, 3800 mg/kg Zn, 800 mg/kg Cu, 534 Ni, 840 mg/kg Cr) aus der Entzunderung von gewalzten Stahlblechen

Je 4 Gefäße wurden mit Grasbewuchs und je 4 als „Fruchtfolge“ u.a. mit Spinat und Weizen bewirtschaftet, dabei wurden Bewässerung, Düngung und Pflanzenschutz konstant gehalten. Als Kriterien für den Einfluß der Fe-(Oxid-)haltigen Materialien auf die Schwermetallverfügbarkeit wurden Bodenextrakte (DTPA nach Lindsay und Norvell 1978, NH₄NO₃ nach DIN 19730) und die Konzentration-

Tabelle 1. Bodenkundliche Kenndaten und Schwermetallgehalte des Versuchsbodens

Bodenart	KAK mmol IAE/100g	pH CaCl ₂	CaCO ₃ %	C _{org} %
Ut4	20,9	7,6	1,55	2,2
Cd mg/kg [#]		Pb mg/kg [#]	Zn mg/kg [#]	Cu mg/kg [#]
7,58		4003	2736	400

[#] Königswasserextraktion

nen in den Versuchspflanzen herangezogen. Die auftretenden Unterschiede in den Schwermetallgehalten der Versuchspflanzen und Bodenextrakte zwischen den Varianten wurden mit Hilfe der Varianzanalyse und anschließendem LSD-Test geprüft und ab $p<0,05$ als statistisch signifikant angenommen.

Ergebnisse

Ergebnisse der Bodenextrakte

Die bei pH 7,3 gepufferte DTPA-Lösung nimmt, was die Extraktionsausbeute betrifft, eine Zwischenstellung zwischen dem Königswasserextrakt und dem NH₄NO₃-Extrakt ein. Die mittels DTPA extrahierbaren Schwermetalle sind nicht vollständig pflanzenverfügbar, sondern können als lösliche plus mäßig nachlieferbare Fraktion bezeichnet werden und kennzeichnen somit die längerfristige ökologische Belastungssituation.

Die Schwermetallgehalte des Bodens Schladen wurden durch die Bodenzusätze um 3-5% verdünnt (Königswasserextraktion). Der Rückgang der DTPA-löslichen Schwermetallgehalte gegenüber der Kontrolle (KO) durch die Fe-oxidhaltigen Bodenzusätze Wasserwerksschlamm (WW) und Rotschlamm (RS) lag für Cd, Zn und Pb deutlich über der Verdünnung durch die Zusätze (Tabelle 2). So gingen die DTPA-löslichen Cd-Gehalte durch Zusatz von Wasserwerksschlamm um 25% und durch Rotschlamm um 20% zurück. Für das Element Zn wurde ein Rückgang von 15% und für Pb von 10% bei beiden Varianten beobachtet. Beim Zusatz von Strahlmittelabfall (SAE) wurde lediglich der DTPA-lösliche Cd-Gehalt etwas vermindert. Die DTPA-löslichen Cu-Gehalte wurden durch die Eisenoxidzusätze zum Boden allgemein kaum verändert.

Die mobilen Schwermetallgehalte des Bodens lassen sich durch die Extraktion mit 1 M NH₄NO₃-Lösung erfassen (Pruess 1992). Der Einfluß der Fe-oxidhaltigen Bodenzusätze auf die mobilen Schwermetallgehalte war weitaus größer als auf die DTPA-löslichen Gehalte (Tabelle 3). Die mobilen Cd-Gehalte wurden durch den Zusatz von Wasserwerksschlamm um 67% und durch Zusatz von Rotschlamm um

Tabelle 2. Einfluß der Bodenzusätze auf die DTPA-löslichen Schwermetallgehalte

	Cd	Zn	Pb	Cu
	mg/kg			
KO	3,37±0,16	215±22	990±51	96,9±5,9
RS	2,60±0,16 *	172±17 *	911±44 *	88,1±5,5
WW	2,43±0,18 *	178±10 *	878±49 *	82,9±7,0
SAE	3,12±0,09 *	221±15	974±64	95,0±6,6

* signifikanter Unterschied zur Kontrolle (KO)

Tabelle 3. Einfluß der Bodenzusätze auf die mobilen (NH_4NO_3 -lösli.) Schwermetallgehalte

	Cd	Zn	Pb	Cu
KO	0,057±0,004	1,55±0,30	0,263±0,083	2,43±0,50
RS	0,031±0,004 *	0,95±0,16 *	0,161±0,058 *	2,60±0,38
WW	0,019±0,002 *	0,73±0,14 *	0,097±0,039 *	1,68±0,42
SAE	0,052±0,003 *	1,52±0,14	0,231±0,069	2,19±0,50

* signifikanter Unterschied zur Kontrolle (KO)

46% vermindert und damit deutlich unter den Prüfwert der E BBodSchV (1998) von 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ abgesenkt. Auch die mobilen Zn- und Pb-Gehalte wurden durch den Zusatz von Wasserwerksschlamm und Rotschlamm um 40-60% vermindert.

Der Zusatz von Strahlmittelabfall zeigte hingegen kaum eine Veränderung der mobilen Schwermetallgehalte. Ein signifikanter Einfluß der Eisenoxidzusätze auf die mobilen Cu-Gehalte im Boden Schladen konnte für keine Variante nachgewiesen werden.

Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen

Durch die eisenoxidhaltigen Bodenzusätze wurden auch die Schwermetallgehalte in den Versuchspflanzen spürbar vermindert. Die festlegende Wirkung der Zusätze auf die Schwermetalle und die darauf beruhende Senkung der Schwermetallaufnahme durch die Pflanzen war aber wie in den Bodenextrakten nicht für alle Materialien und alle vier Problemelemente des Bodens (Cd, Zn, Pb, Cu) gleich stark ausgeprägt. Auch bei der Verminderung der Schwermetallaufnahme durch die Versuchspflanzen zeigten die Varianten mit Zusatz von Rotschlamm und Wasserwerksschlamm bessere Resultate als mit Zusatz von Strahlmittelabfall (Abb. 1). Ebenso wie in den Bodenextrakten wurden auch in den Versuchspflanzen die Cu-Gehalte durch die Bodenzusätze kaum verändert. Auffällig ist auch die nur schwache Verminderung der Zn-Aufnahme durch die Pflanzen von 10-35% durch den Zusatz von Rotschlamm bzw. Wasserwerksschlamm im Vergleich zur wesentlich deutlicheren Verminderung der mobilen Zn-Gehalte im Boden. Die Cd- und Pb-

Gehalte in den Versuchspflanzen wurden durch diese beiden Bodenzusätze um 35-60% gesenkt.

Der Cd-Gehalt im Grasaufwuchs wurde dabei durch die Bodenzusätze unter den Grenzwert der Futtermittel-VO (1992) gesenkt, für den Weizen ist selbst durch die wirksamsten Varianten eine Verminderung der Cd-Gehalte unter den doppelten Lebensmittelrichtwert (BgVV 1995) nicht eingetreten. Für die Elemente Zn, Pb und Cu wurden die bestehenden Richt- oder Grenzwerte stets auch von den Pflanzen der Kontrollvariante eingehalten.

Signifikante Beziehungen zwischen den Bodenextrakten und den Pflanzengehalten wurden nur für die Elemente Cd und Pb gefunden (Tabelle 4). Aber auch hier wurde nicht immer für beide Extraktionsmittel ein signifikanter Zusammenhang mit den jeweiligen Pflanzengehalten gefunden.

Tabelle 4. Beziehungen zwischen Cd und Pb in Bodenextrakten und in den Pflanzen (R^2)

	Cd		Pb	
	NH_4NO_3	DTPA	NH_4NO_3	DTPA
Spinat	0,59*	0,74*	0,74*	n.s.
Weizen	0,81**	0,66*	0,58*	n.s.
Gras	n.s.	0,85**	n.s.	0,59*

n.s. nicht signifikant, * signifikant auf 95%-Niveau, ** signifikant auf 99%-Niveau

Schlußbetrachtung

Fe-oxihaltige Materialien, insbesondere Rotschlamm und Fe-Fällungsschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung (Wasserwerksschlamm) sind als Bodenzusätze in einem kontaminierten Auenboden in der Lage vorhandene Schwermetalle wirksam festzulegen. Dabei läßt sich sowohl eine Verminderung der extrahierbaren Schwermetallanteile im Boden als auch ein Rückgang der Pflanzenaufnahme nachweisen.

Die immobilisierende Wirkung der Bodenzusätze beruht auf den darin enthaltenen Fe-Oxiden. Die Untersuchungen der Bindungsformen zeigten jedoch, daß die Wirkung keiner speziellen Fe-Oxidform zugeordnet werden konnte. Während der eingesetzte Wasserwerksschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung fast ausschließlich aus oxalatlöslichem Ferrihydrit mit hoher spezifischer Oberfläche (BET- N_2) besteht, liegt das Eisen im Rotschlamm als oxalatunlöslicher, hochkristalliner Hämatit mit weitaus geringerer Oberfläche vor (Müller et al. 1997). Vergleichbar bei beiden Materialien ist die Verteilung im Boden. Feines und feinstes Materialpulver (<0,1 mm) füllt Aggregatzwischenräume und umhüllt ganze Bodenaggregate, so daß in den Hauptwurzelbereichen die Schwermetalldiffusion aus den Bodenaggregaten zur Wurzel erschwert wird. Untersuchungen zur Kationen-

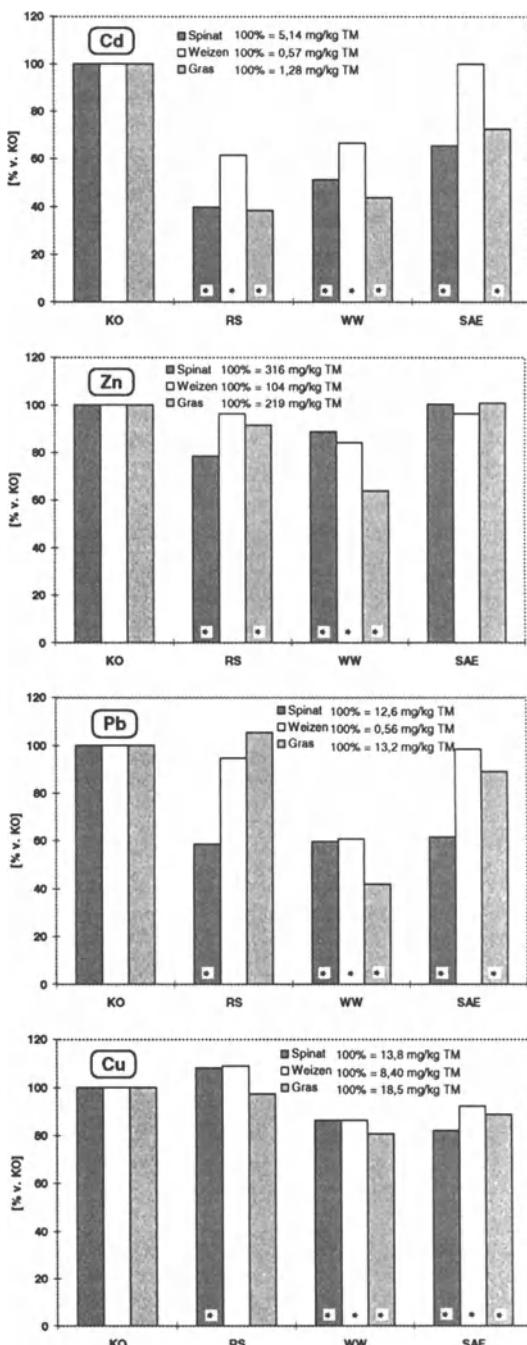


Abb. 1. Schwermetallkonzentrationen in Versuchspflanzen der Behandlungsvarianten des Bodens Schladen (* signifikanter Unterschied zur Kontrollvariante KO)

austauschkapazität KAK zeigten aber nur eine geringe Erhöhung der KAK_{pot} durch die Zugabe von Wasserwerksschlamm, während durch die übrigen Varianten kaum eine Veränderung der Austauschkapazität mit dieser Methodik nachgewiesen werden konnte. Bei Versuchen zur Cd-Adsorption nach Schlichting et al. (1995) von Bodenproben mit und ohne Bodenzusätzen zeigten sich nach einer Auswertung über FREUNDLICH-Isothermen deutliche Unterschiede zwischen den Varianten. Die Isothermen der Varianten mit Zusatz von Wasserwerksschlamm bzw. Rotschlamm wiesen eine deutliche Parallelverschiebung gegenüber der unbehandelten Kontrolle auf. Dabei wurde der Adsorptionsparameter FREUNDLICH K von 158 mg^{1-N} l^N kg⁻¹ durch Wasserwerksschlamm und Rotschlamm um mehr als 60% angehoben. Bei anschließenden Desorptionsversuchen zeigte sich, daß die im Vergleich zur Kontrolle größere adsorbierte Cd-Menge in den mit Wasserwerksschlamm und Rotschlamm behandelten Böden zudem wesentlich fester gebunden wurde (Pluquet und Müller 1997).

Auch die Ergebnisse aus Gefäßversuchen mit zwei weiteren belasteten Böden, sowie erste Daten aus Feldversuchen auf kontaminierten Standorten (Pluquet und Müller 1998) bestätigen eine intensive und anhaltende Festlegung der Schwermetalle durch Zusatz von Fe-Fällungsschlamm (Wasserwerksschlamm) und Rotschlamm.

Da bei einem praktischen Einsatz neben der festlegenden Wirkung im Boden auch die eigenen Schwermetallgehalte der Fe-(Oxid-)haltigen Materialien von Bedeutung sind, sollte von einem Einsatz von Rotschlamm u.a. wegen seines hohen Cr-Gehaltes (bis 1000 mg/kg) und des Gehaltes an freien Al³⁺-Ionen abgesehen werden. Ein schadstoffkontrollierter, insbesondere As-armer Fe-Fällungsschlamm aus der Trinkwasseraufbereitung kann hingegen für eine Sicherung bzw. „sanfte Sanierung“ schwermetallbelasteter Böden wirksam eingesetzt werden.

Danksagung

Das zugrunde liegende Forschungsvorhaben ist Teil einer deutsch-französischen Kooperation und wurde mit Mitteln des BMBF (Kennz.: 0339601) gefördert.

Literatur

- Barrow NJ (1986) Testing a mechanistic model. II. The effects of time and temperature on the reaction of zinc with a soil; *J. Soil Sci.* 37, S. 277-286
- Benjamin MM, LECKIE JO (1981) Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide; *J. Colloid Interface Sci.* 79, S. 209-221
- BgVV (1995) Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin: Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln; *Bundesgesundhbl.* 5/95, S. 204-206
- Blume HP, Brümmer G (1991) Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests; *Ecotoxicology and Environmental Safety* 22, S. 164-174

- Brümmer GW, Gerth J, Tiller KG (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals; *J. Soil Sci.*, 39, S. 37-52
- Chlopecka A, Adriano DC (1995) Immobilization of Zn, Cd and Pb in contaminated soil using lime and other ameliorants; Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, France, Proceedings
- Clijsters H, Vangronsveld J (1994) Reclamation of contaminated soils by in situ immobilization of heavy metals; Workshop 1992, soil remediation, Scientific meeting, Institut National Agronomique, Paris, France, S. 57-62. Avril, C./Impens, R., Gembloux, Belgium (Hrsg.)
- Didier V, Mench M, Gomez A, Manceau A, Tinet D, Juste C (1993) Réhabilitation de sols pollués par le cadmium: évaluation de l'efficacité d'amendements minéraux pour diminuer la biodisponibilité du Cd; *C. R. Acad. Sci. Paris*; t. 316, Série III, S. 83-88
- DIN 19730 (1997) Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung. Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag
- E BBODSCHV (1998) Ressortabgestimmte fachliche Inhalte einer Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung) in der Fassung vom 06.02.1998
- Förster C, Kuntze H, Pluquet E (1983) Influence of iron in soils on the Cd-uptake of plants. Proc. 3rd. Int. Sympos. on sewage sludge; Brighton, Reidel Publ. Comp. 426-430
- Futtermittel-VO (1992) Futtermittelverordnung; Bundesgesetzbl., Teil 1, S. 1898-1919
- Grimme H (1968) Die Adsorption von Mn, Co, Cu, und Zn durch Goethit aus verdünnten Lösungen; *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 121, S. 58-65
- Hiller DA, Brümmer GW (1995) Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit Schwermetallen belasteten Böden. 1. Methodische Grundlagen und Elementanalysen an pedogenen Oxiden; *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 158, S. 147-156
- Jenne EA (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soil and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides; *Adv. Chem. Ser.* 73, S. 337-387
- Kuntze H, Herms U, Pluquet E (1984) Schwermetalle in Böden- Bewertung und Gegenmaßnahmen; *Geol. Jb. A* 75, S. 715-736
- Lindsay WL, Norvell WA (1978) Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper; *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, S. 421-428
- Marschner B, Henke U, Wessolek G (1995) Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm; *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 158, S. 9-14
- Mench M, Didier V, Löffler M, Gomez A, Masson P (1994) A mimicked In-Situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead; *J. Environ. Qual.* 23, 58-63
- Müller I, Felix-Henningsen P, Pluquet E (1997) Mikromorphologische Verteilung und Umsetzung von Fe-(Oxid-)haltigen Bodenzusätzen zur Bindung mobiler Schwermetalle; *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* 85, Bd. III, S. 1541-1544

- Pluquet E (1983) Die Bedeutung des Tongehaltes und des pH-Wertes für die Schwermetallaufnahme einiger Kulturpflanzen aus kontaminierten Böden; Forschungsbericht 103 01 210, UBA FB 82-035; UBA Texte 40/83
- Pluquet E, Müller I (1997) Influence of iron oxides on plant uptake and mobility of cadmium in a contaminated alluvial soil. Beitr. z. Internat. Workshop „Plant impact on contaminated sites“, 1.-2. Dec. 1997, Fraunhofer Inst. Schmallenberg, 11 S. (Tagungsband in Vorbereitung)
- Pluquet E, üller I (1998) Verringerung der Bioverfügbarkeit von Schwermetallen in kontaminierten Böden durch Zugabe von Eisenoxiden. Abschlußbericht NLfB, Archiv-Nr. 113517, BMBF Förderkennz.:0339601. (unveröffentlicht)
- Prüss A (1992) Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente im Boden; Diss. Univ. Karlsruhe
- Schlichting E, Blume HP, Stahr K (1995) Bodenkundliches Praktikum: Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und Geowissenschaftler; Pareys Studientexte 81, Berlin-Oxford; Blackwell Wiss. Verlag ISBN 3-8263-3042-0
- Stölzer S, Fleckenstein J, Grabbe K (1994) Die Immobilisierung der Schwermetalle Blei und Cadmium durch Komposte; Müll und Abfall, 9, S. 551-560
- Wessolek G, Fahrenhorst C (1994) Immobilization of heavy metals in a polluted soil of a sewage farm by application of a modified alumino-silicate: a laboratory and numerical displacement study; Soil Technology 7, S. 221-232

Schadstofffreisetzung aus Schwefelkiesabbränden am Standort Kelheim/Bayern

Ellen Clauß und Horst Pentinghaus

Zusammenfassung

Schwefelkiesabbrände aus der Pyritröstung enthalten ca. 2-5 Gew. % mobilisierbare, ökotoxische Elemente. Zur Lokalisierung der Schadstoffquellen in Kiessabbränden und zur Beurteilung des von ihnen bei freier Lagerung ausgehenden Gefährdungspotentials ist die Kenntnis der mineralogischen Phasenzusammensetzung und des Gefüges notwendig. Hauptbestandteile sind Hämatit, Quarz und Gips.

Der Hauptanteil der ökotoxischen Elemente ist in Nebengemengteilen enthalten, deren Anreicherung und Abtrennung eine Wiedergewinnung erlauben würde. Magnet-, Schwere- oder Siebtrennung gelingen aber nur unvollständig. Verantwortlich dafür ist die hohe spezifische Oberfläche der Abbrände, die auf die kleinen Korngrößen und die meist schwammartige Ausbildung der Hämatitpartikel zurückzuführen ist. Daher wird an Trennverfahren gearbeitet, die vor der Sortierung eine Partikelseparation erlauben. Insbesondere der Eintrag von Ultraschallenergie wird z.Z. erprobt; die erzielten Ergebnisse sind aber noch nicht befriedigend.

Über das Elutionsverhalten der Röstrückstände können Rückschlüsse auf die Schadstoffquellen gezogen werden. Gelöst werden hauptsächlich Gips und verschiedene Zink-, Eisen- und Aluminiumsulfate. Hohe Anteile an Mn, Cu, Mg, Ni, Co, Pb und geringe Anteile an Cd, Cr und As wurden ebenfalls mobilisiert. Als Quellen für diese Schwermetalle kommen hauptsächlich hydrolysierende Sulfate in Frage. Das für die Freisetzung der Schadstoffe abzuleitende Modell soll auf verschiedene Standorte übertragen werden.

Situation

In Kelheim bilden Kiesabbrandhalden eine Altlast. Sie fielen während der letzten 100 Jahre als Abfall bei der Gewinnung von SO₂ aus Pyrit zur Schwefelsäureherstellung an. Die Rückstände wurden zwischen-, endgelagert oder als Schüttmaterial für z.B. Bahndämme benutzt. Die als Monodeponien oder gemischt mit anderen vor Ort anfallenden Reststoffen gelagerten Abbrände könnten einen erheblichen

Schadstoffeintrag in das Grundwasser und in die Donau bewirken. Zudem ist freie Schwefelsäure vorhanden, die sich aus dem nach dem Röstprozeß nicht vollständig entfernten SO₂ gebildet hat und die außerdem aus der Oxidation von noch vorhandenem Restpyrit gebildet wird. Bei Ausspülung durch Regenwasser wirkt sie korrosiv auf die karbonatischen Kiese des Untergrunds (Seiler 2), wird aber gleichzeitig durch den Karbonatpuffer verbraucht und bildet Gipsbänke am Ort des pH-Wertumschlags.

Die lokale Belastung des Grundwassers und damit auch der Donau sowie der Sedimente im Untergrund des Industriegebietes und des Flußbettes wird am Institut für Hydrologie der GSF München seit mehreren Jahren untersucht. Es wurden Kontaminationsfahnen gefunden, die zum einen von organischen Reststoffen aus der Zellulosegewinnung und von Gerbereien, zum anderen aus Schwermetall-Arsen/Selenkonzentraten der Pyritröstung stammen (Seiler 1, 2). Die Produktion von Schwefelsäure in Kelheim wurde 1993 eingestellt. Eine potentielle Gefahr für das Grundwasser geht also von den vorhandenen Halden und dem anderweitig lokal verteilten Material aus (Bahndämme, Mischdeponien mit Kohleschlacken, Reststoffen aus Gerbereien und der Zellstoffindustrie). Solange spezielle Minerale nicht als Quellen der Schadstoffe identifiziert sind, kann kein abschließendes Urteil über das Freisetzungspotential und die Freisetzungsgeschwindigkeit der Schadstoffe gegeben werden.

Abschätzung des Gefährdungspotentials

Die Produktion von Schwefelsäure aus Pyrit wird in Deutschland seit 1993 nur noch zeitweilig durchgeführt (Sachtleben Chemie GmbH). International ging die Zahl der Pyritröstereien zwar zurück, doch besteht weiterhin Interesse, den anfallenden Abbrand sinnvoll und vor allem gewinnbringend weiterzuverwerten. Die Kostenfrage ist dabei in den meisten Ländern, wie Spanien, den ehemaligen Ländern der Sowjetunion und Jugoslawiens, Japan, China, Südafrika etc, ausschlaggebend und nicht etwa die Umweltgefährdung. Im Rahmen der europäischen Eingang und der Umweltdiskussion allgemein werden diese Fragestellungen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Veröffentlichungen bezüglich der Rückgewinnung der NE-Metalle aus Abbränden zeigen das Interesse der Firmen an diesem Thema (Colak et al. 1993, Diaz et al. 1995, Fedorov et al. 1992, Heering und Krüger 1989, Rao et al. 1995, Yoshinaga et al. 1985). Die meisten Verfahren sind aber aus Umweltschutzgründen und/oder wegen hoher Kosten durch geringe Standzeiten der Anlagen unwirtschaftlich und so wird der Abbrand meist teuer deponiert.

In erster Näherung fallen beim Rösten von einer Tonne Pyrit 0,7 Tonnen Abbrand und ca. 0,92 Tonnen 100 %-ige Schwefelsäure an. Allein Spanien, Ex-Yugoslawien, Ex-Sowjetunion und Südafrika produzierten 1990 zusammen knapp 26 Mio. t Schwefelsäure aus Pyrit (British Sulfur 1989). Das ergab eine Menge von fast 20 Mio. t Kiesabbrand. 1996 wurden in diesen Staaten noch ca. 18,5 Mio. Tonnen Schwefelsäure bzw. 13 Mio. t Abbrand produziert. Für Kelheim besteht,

Tabelle 1. RFA-Gesamtgehalte in frischem Abbrand (Mittelwert aus 5 Proben) und in 40 Jahre abgelagertem Abbrand ("40a", Mittelwert aus 2 Proben), Kelheim, Probennahme 1993

		Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
"frisch"	kg/t	13.1	33.2	29.3	9.8	0.1	2.5	567
"40a"	kg/t	19.9	89	25.4	13.5	0.1	0.4	457
		Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Se
"frisch"	kg/t	0,5	0,2	2,9	6,2	2,4	0,4	0,09
"40a"	kg/t	0,2	-	5,6	9,2	11,2	1,0	-

ausgehend von der mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemessenen chemischen Zusammensetzung eine potentielle Gefährdung durch die in Tabelle 1 aufgeführten Inventare.

In frischem Kelheimer Abbrand liegt der Gehalt an freier Schwefelsäure bei ca. 0,2 kg pro Tonne. Hochgerechnet auf die in den oben genannten Staaten angefallene Menge von ca. 20 Mio t Röstrückstand im Jahr 1990 und unter der Annahme einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung entspricht dies folgenden, potentiell ökotoxischen Inventaren oder extrahierbaren Rohstoffen:

2 000 t Chrom	10 000 t Kobalt	58 000 t Kupfer
8 000 t Arsen	48 000 t Blei	50 000 t Mangan
4 000 t Nickel	1 800 t Selen	586 000 t S davon
124 000 t Zink	12 Mio t Eisen	60 000 t Schwefelsäure

Dieses Gefährdungspotential wird bei der Freisetzung zu einer beträchtlichen regionalen Belastung von Wasser und Boden führen. Die Art der kristallchemischen Fixierung und die Ablagerungsbedingungen vor Ort bestimmen dabei die Mobilisierbarkeit.

Charakterisierung des Probenmaterials

Probenmaterial wurde oberflächennah von verschiedenen alten Halden (10, 40 und 60 Jahre) genommen bzw. stammt aus dem Prozeß (1993) und wurde nie auf Halle gelagert („frisch“). Das aus Haldenfüßen bzw. Deponieresten stammende 10 und 60 Jahre abgelagerte Material weist deutliche Unterschiede in Elementgehalt, Korngrößenverteilung, Farbe und Phasengehalt zu frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbränden auf (Abb. 1). Untersuchungen zeigten, daß diese Proben mit Fremdmaterial (glasige, röntgenamorphe Kessel/Kohleschlacke) vermischt sind und nur geringe Mengen Hämatit und Verwitterungsprodukte des Abbrands, wie Jarosit und Alunit enthalten. Die röntgenographisch identifizierten Hauptphasen in frischem bzw. 40 Jahre abgelagertem Material sind Hämatit, Quarz, Gips und in geringen Mengen Magnetit, Jarosit, Alunit, Rutil, Restpyrit und Feldspat (Tabelle

2). Darüber hinaus konnten röntgenographisch keine weiteren Schwermetalle oder andere Schadstoffe enthaltende Phasen identifiziert werden.

Die Art der Einbindung und der Verbleib ökotoxischer Inventare bei Elution wurde durch Untersuchungen am Raster- und Transmissionselektronenmikroskop (REM, TEM) jeweils mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), ICP/AAS und am Polarisationsmikroskop verfolgt. Dafür wurden verschiedene Trennverfahren angewendet. Die Resultate waren allerdings bisher nicht befriedigend. Die Partikel des Abbrands haften stark aneinander und lassen sich durch Magnettrennung, Schweretrennung oder Sieben nur unvollständig separieren. Auch ein Energieeintrag durch Ultraschall führte zu keiner deutlich

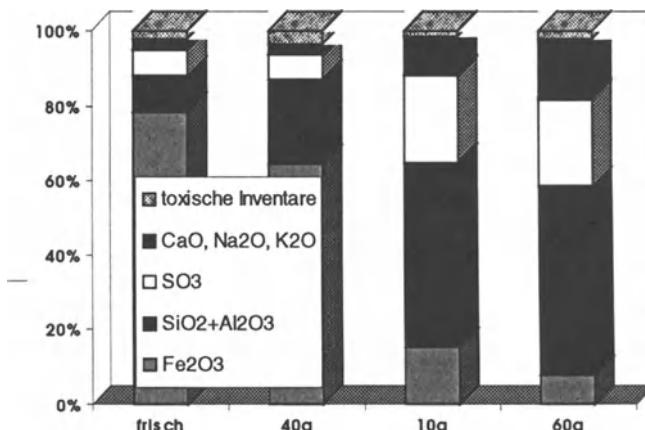


Abb. 1. Chemische Zusammensetzung des frischen Abbrands und des unterschiedlich lang abgelagerten Haldenmaterials mit deutlichen Unterschieden zwischen frisch-40a gegenüber 10a-60a

Tabelle 2. Phasenbestand von frischem Abbrand und unterschiedlich lang abgelagertem Haldenmaterial

Probe	Hauptphasen	Nebenphasen Gehalt < 5 Gew. %
“frisch”	Hämatit, Quarz, Gips	Feldspat, Magnetit, Alunit, Jarosit, Rutil, Pyrit
“10a”	Quarz, Feldspat, Gips, glasige Kesselschlacke	Hämatit, Alunit, Pyrit, Jarosit, Glimmer
“40a”	Hämatit, Quarz, Gips	Feldspat, Magnetit, Jarosit, Rutil, Glimmer
“60a”	Quarz, Feldspat, Gips, glasige Kesselschlacke	Hämatit, Alunit, Jarosit, Rutil, Pyroxen, Pyrit, Alunit

besseren Trennung der Phasen. Verantwortlich dafür ist die große spezifische Oberfläche der Abbrände von mindestens $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$ (aus BET), die auf kleine Korngrößen und meist schwammartige Ausbildungen der Hämatitpartikel zurückzuführen ist (Abb. 2, Tabelle 3). Auch sind z.B. Quarz- oder Feldspatpartikel mit schwammartig-porösen Schichten von Hämatit umgeben.

Die Kornverteilungskurve des frischen und 40 Jahre abgelagerten Materials wurde neben Trockensiebanalysen mit Lasergranulometrie (Lg) und die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Siebverteilungskurve nicht die Kornverteilung homogener Körner widerspiegelt, sondern, wie nach dem Gefüge zu erwarten, die Verteilung verbackener Aggregate. Die Aggregate sind aus einzelnen, viel kleineren Partikeln zusammengesetzt. Ihre spezifische Oberfläche ist viel größer als die aus der Siebanalyse errechnete.

Neben den schwammartigen Hämatitpartikeln wurde in frischem Abbrand Magnetit in Form von nahezu ideal geformten Kugeln und Hohlkugeln von ca. 0.15 mm Durchmesser mit dentritischen Oberflächenstrukturen nachgewiesen. Die Morphologie deutet auf ein partielles Aufschmelzen der Pyrite während des Wirbelschicht-Röstvorgangs hin. Ein Aufschmelzen kann dabei evtl. durch örtlich zu hohe Temperaturen (über 940°C , Eutektische Schmelze von Eisenoxid und -sulfid) und/oder Schmelzpunktneriedrigung durch Verunreinigungen z.B. mit Cu verursacht worden sein. In beiden Fe-Oxidphasen konnten mit EDX-Analysen keine Schadstoffgehalte nachgewiesen werden. Gips, Restpyrit und z.B. Rutil bilden relativ grobe, gut kristallisierte Partikel mit glatten Oberflächen. Sie enthalten ebenfalls keine mit EDX-Analyse nachweisbaren Schadstoffe. Toxische Inventare wie Mn, Cu, Zn, Pb und As konnten in verschiedenen Partikeln mit sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (aber immer Si und/oder S, Fe, K-haltig) gefunden und bisher noch keiner Phase eindeutig zugeordnet werden. Das 40 Jahre abgelagerte Material zeigt bezüglich der Eisenoxide ein sehr ähnliches Gefüge wie frischer Abbrand. Feldspat, Quarz und andere silikatische und/oder schwefelhaltige Partikel sind dagegen stark verwittert. Sie sind zerfurcht, zerbrochen, mit anderen Phasen verwachsen und besitzen z.T. aufgewachsene Reaktionsschichten.

Elutionsverhalten

Aus dem Elutionsverhalten können zum einen Rückschlüsse auf die Schadstoffquellen gezogen werden, zum anderen ermöglichen sie eine Quantifizierung des im wässrigen Milieu mobilisierbaren Inventars einschließlich der ökotoxischen Elemente. Verschiedene Elutionsverfahren sollten dabei die Bandbreite möglicher Szenarien in der Umwelt aufzeigen. Zur ersten Orientierung in Bezug auf das Elutionsverhalten von frischem Kiesabbrand wurde der sogenannte DEV S4-Test angewandt (DEV). Der Vergleich der Ergebnisse mit den Grenzwerten der Deponieklassen I und II (TASi) zeigte Überschreitungen für Nickel, Kupfer und Zink für die Deponiekasse I und für Kupfer und Zink auch für Deponiekasse II.

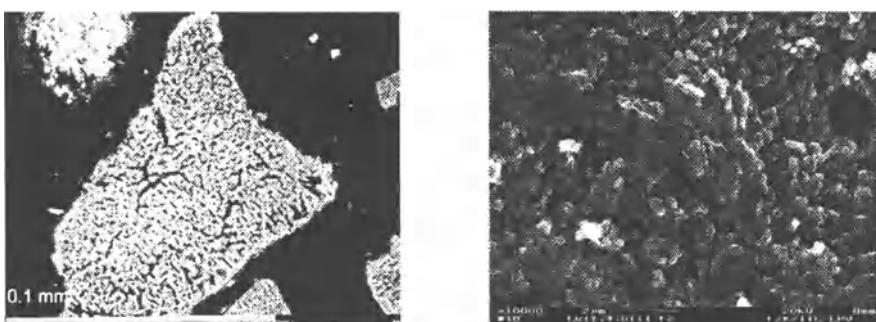


Abb. 2. SE-REM-Aufnahmen des Gefüges der Hämatitpartikel des frischen Abbrands

Tabelle 3. Spezifische Oberfläche von „frisch“ und „„40a““, bestimmt nach verschiedenen Methoden

	Trockensiebanalyse	Lasergranulometrie	BET
„frisch“	ca. $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{g}$	2,8 m^2/g	3,2 m^2/g
„40a“	ca. $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{g}$	1,7 m^2/g	/

Tabelle 4. Ergebnisse des DEV S4-Tests in [mg/l], Lk.: elektr. Leitfähigkeit in mS/cm; TM: Trockenmasse der eingedampften Eluate; fett: Grenzwert überschritten, normal: Grenzwert eingehalten, kursiv: Grenzwert nach Toleranzabzug eingehalten

	mg/l Lsg.	Abzug der Toleranz 50 %	Grenzwerte Deponiek. I	Deponiek. II	Trinkwasser- Verordnung
Na	0.71	0.36			150
Mg	62.82	31.41			50 mg/l
Al	113.4	56.7			0.2 mg/l
P	1.08	0.54			6.7 mg/l
S	929.8	464.9			240 Sulfat mg/l
K	0	0			12 mg/l
Ca	553.6	276.8			400 mg/l
Cr	0.034	0.017	< 0.05 mg/l	< 0.5 mg/l	0.05 mg/l
Mn	108.9	54.45			0.05 mg/l
Fe	3.73	1.87			0.2 mg/l
Co	7.92	3.96			
Ni	1.3	0.65	< 0.2 mg/l	< 1 mg/l	0.05 mg/l
Cu	115.8	57.9	< 1 mg/l	< 5 mg/l	
Zn	91.52	45.76	< 2 mg/l	< 5 mg/l	5 mg/l
As	0.09	0.04	< 0.2 mg/l	< 0.5 mg/l	0.01 mg/l
Pb	0.02	0.01	< 0.2 mg/l	< 1 mg/l	0.04 mg/l
Cd	0.07	0.04	< 0.05 mg/l	< 0.1 mg/l	0.005 mg/l
pH	3.67	4.17	5.5 bis 13		
Lk.	3.18	2.86	< 10mS/cm		
Tm	4.8 Gew.%		< 3 Gew.%	< 6 Gew.%	

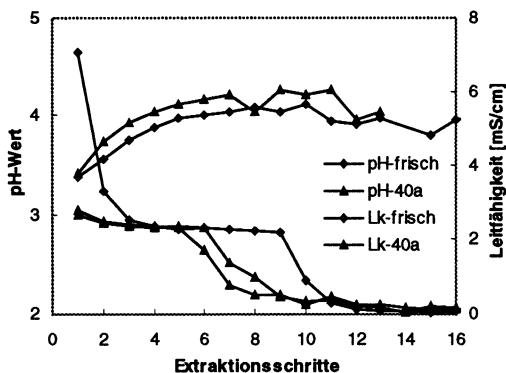


Abb. 3. Entwicklung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes während der Elution von 40 Jahre abgelagertem Material im Vergleich zu frischem Abbrand

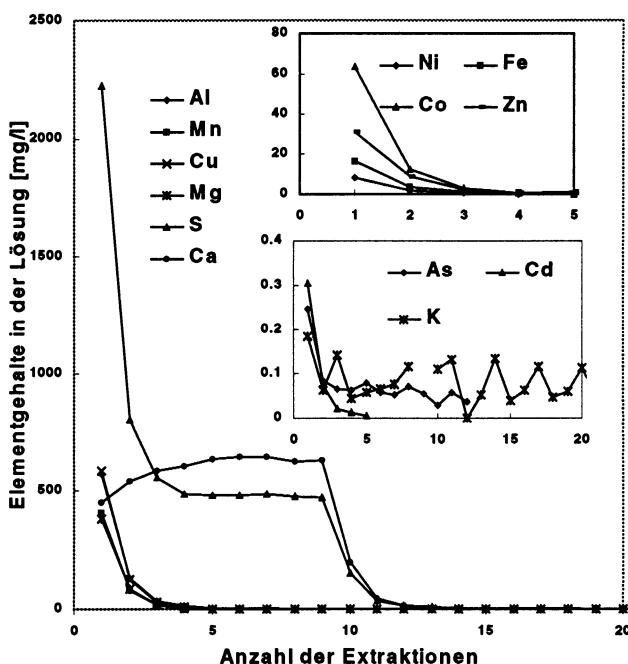


Abb. 4. Entwicklung der Eluatgehalte mit zunehmenden Elutionsschritten

Der pH-Wert des Eluats liegt mit ca. 3 auch stark unter den Grenzwerten. Die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung werden für Aluminium, Sulfat, Mangan, Eisen, Nickel, Zink, Arsen und Cadmium überschritten und nur für Chrom und Blei eingehalten (Tabelle 4).

In einer sequentiellen Extraktion bzw. Elution mit deionisiertem Wasser wurde das in wässriger Lösung maximal mobilisierbare Inventar von jeweils 100g frischem bzw. 40 Jahre abgelagertem Abbrand bestimmt. Dabei wurden die Proben jeweils mit 200 ml Wasser (Oberfläche Feststoff/Volumen Flüssigkeit (O/V) = 10^5 m⁻¹) 30 min in einer geschlossenen PE-Flasche überkopf geschüttelt, die überstehende Lösung dekantiert und filtriert. Die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert, das Inventar des Eluats, die Masse des Trockenrückstands und sein Phasenbestand wurden bestimmt (Ney 1986).

Der pH-Wert entwickelte sich während der Elutionen des frischen Abbrands von einem Anfangswert von ca. 3,5, bedingt durch die freie Schwefelsäure, in den ersten 5 Schritten auf ca. 4,5 und bleibt dann konstant bis zum letzten Elutionsschritt (Abb. 3).

Die Eluatgehalte zeigen eine starke Auslaugung des Abbrands im ersten Elutionsschritt, die bis zum 5. Bis 8. Schritt rapide abnimmt (Abb. 4). Dabei werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung nach der 3.bis5. Elution unterschritten (Ausnahmen: bei Mangan erst nach der 20., bei Schwefel und Kalzium nach der 10. Elution).

Ein abweichendes Freisetzungerverhalten zeigen die Elemente Ca, S, Si und K. Die Gehalte an Ca und S in den Elutionslösungen folgen der Kurve von elektrischer Leitfähigkeit und Trockenrückstand (Abb. 5). Zwischen dem 5. und 10. Elutionsschritt, dem Leitfähigkeitsplateau, ist die Lösung an Gips gesättigt, die Entwicklung sowohl der Leitfähigkeit als auch der Masse des Trockenrückstands ist von der Auflösung des Gipes bestimmt. Ab dem 12. Elutionsschritt ist der Gehalt an Gips im Feststoff so gering, daß die Löslichkeit unterschritten wird. Dabei wird in diesem Elutionsschritt mehr S freigesetzt, als allein durch die Auflösung des Gipes möglich wäre. Das bedeutet, andere Sulfate werden mobilisiert. Die S-Freisetzung nimmt ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit bei weiterer Elution bis zum Erreichen der elektrischen Leitfähigkeit von deionisiertem Wasser ab. Der Wert der Leitfähigkeit liegt ab dem 10. Elutionsschritt im Bereich von Leitungswasser (ca. 1 mS/cm).

Der Anstieg der Ca-Gehalte z.T. über die Sättigungskonzentration von Gips von ca. 690 mg/l in den Eluaten während des 2. bis 5. Schrittes deutet auf zusätzliche Freisetzung aus einer anderen, leicht löslichen, S-freien Ca-Quelle hin (S-Gehalte zeigen keinen solchen Anstieg).

Aus dem ähnlichen, kontinuierlichen Verlauf der Freisetzung des Si und K könnte auf die kongruente Lösung des Feldspats geschlossen werden. Hierzu sind aber noch Berechnungen bezüglich der Auflösungskinetik der Feldspäte in wässrigen Lösungen bei den vorherrschenden pH-Werten von ca. 4 nötig. Nach 38 Elutionsschritten sind röntgenographisch noch geringe Mengen Feldspat nachweisbar. Ionenaustauschvorgänge des K mit Hydroniumionen sind aber ebenfalls möglich.

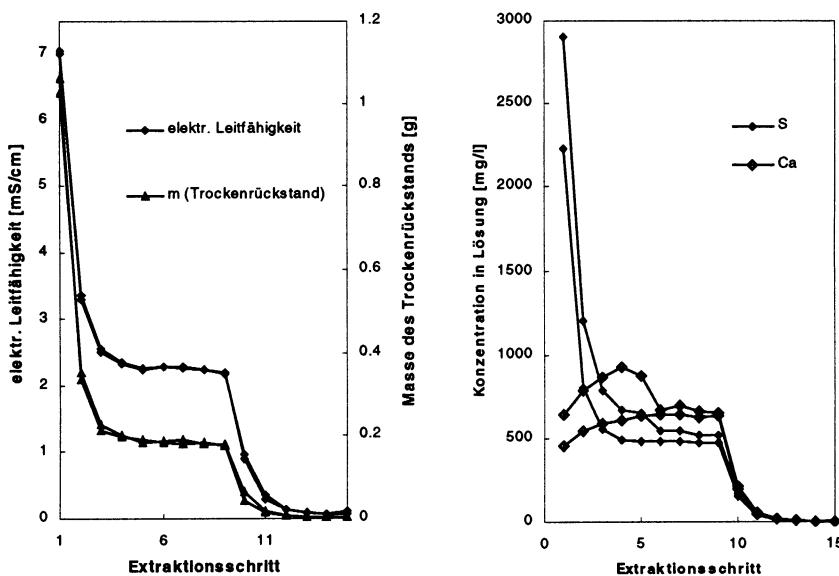


Abb. 5. Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit, der Masse des Trockenrückstands und der Eluatgehalte an Ca und S mit zunehmenden Elutionsschritten (frischer Abbrand)

Die Untersuchung des Trockenrückstands bestätigt die oben genannten Ergebnisse. Es konnten neben den Hauptphasen Gips, bzw. anderen Ca-Sulfathydraten auch Mangan-, Aluminium und Zinksulfate röntgenographisch nachgewiesen werden. In EDX-Analysen am REM wurden neben Mn, Al, Zn und S die Elemente Si, Cu, As, Fe nachgewiesen.

Die Phasen bildeten dabei nach den ersten Elutionsschritten eine nicht kristalline Matrix (schwefelsäurehaltig) zwischen den gut kristallisierten Gipsnadeln und später kleine, kristalline oder amorphe Agglomerate.

Beim Vergleich der Konzentrationen der Lösungen aus ICP-Messungen und der sich aus der Differenz der Analyse des Feststoffs vor und nach der Elution ergebenden Freisetzung fällt auf, daß die Werte der Lösungen wesentlich geringere Freisetzung ergeben. Die Tendenzen sind allerdings gleich, d.h. es werden vor allem Ca, S, Mg, Mn, Co, Cu und Zn freigesetzt. Starke Abweichungen ergaben sich bei Al, K, Cr und As. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen liegt in der kontinuierlichen Abtrennung des Feinstanteils während der Elutionen. Er sammelt sich als Schwebstoff in den Lösungen und wird mit jeder Elution an den Filter „verloren“.

Die Massenabnahme während der 38 Elutionsschritte beträgt ca. 2.5 g von 100 g Einwaage, bestimmt aus den Massenunterschieden der Filter vor und nach der Filtration. Der Feinstanteil von < 20 µm der Trockensiebanalyse lag für frischen Abbrand bei ca. 2,9 Gew. % und entsprach ungefähr dem Austrag während der

Elutionen. Auch konnte die Anreicherung bestimmter, in Tabelle 5 **fett** markierter Elemente in dieser Fraktion beobachtet werden. Sie stimmen z.T. mit denen überein, die die größten Unterschiede in ICP und RFA Ergebnissen haben, wie z. B. Zn, Mn, As, Co, K. Adsorption an der großen Oberfläche des Feinanteils kann ebenfalls bewirken, daß ein Teil der Inventare mit diesem ausgetragen wurde.

Die gleiche Elution wurde auch mit 40 Jahre abgelagertem Material durchgeführt und zeigte ähnliche Kurvenverläufe. Die Ausgangsgehalte sind allerdings unterschiedlich. An- bzw. Abreicherungen im Ausgangsmaterial „frisch“ und „40a“ sind in Abbildung 6 dargestellt.

Tabelle 5. Vergleich der Elementgehalte in der Ausgangsprobe „frisch“, im Rückstand nach 38 Elutionsschritten in [Gew.%] und in den Eluaten in [gelöstem Anteil am Originalgehalt, %]

	Ausgangsmaterial Frisch [Gew. %]	Rückstand nach Elution [Gew. %]	an/ab- gerei- (+/-)	gelöster Anteil im Rückstand [%]	Eluate [%]
O	31.9	33.6	(+)	-5.33	-
Na	0.3048	0.38	(+)	-25.33	0.09
Mg	0.2554	0.14	(-)	46.36	16.00
Al	1.3056	1.57	(+)	-20.25	12.50
Si	3.322	4.14	(+)	-24.62	0.10
P	0.10152	0.13	(+)	-24.11	< NWG
S	2.928	1.27	(-)	56.63	28.00
K	0.2946	0.28	(-)	4.28	0.04
Ca	0.9816	0.10	(-)	90.00	89.00
Ti	0.1292	0.13	(+)	-3.72	< NWG
Cr	0.012	0.01	(+)	-5.83	2.00
Mn	0.25	0.12	(-)	54.08	23.00
Fe	56.72	57.7	(+)	-1.73	0.00
Co	0.05228	< 0.004	(-)		12.50
Cu	0.2896	0.20	(-)	-32.67	37.00
Zn	0.6186	0.19	(-)	-69.12	9.00
As	0.03538	0.02	(-)	-35.84	0.80
Se	0.01	0.01	(+)	152.73	< NWG
Pb	0.2385	0.04	(-)	-84.49	-
Ni	0.0171	< 0.004	(-)		16.00
Cd	< 0.007	0			1.20

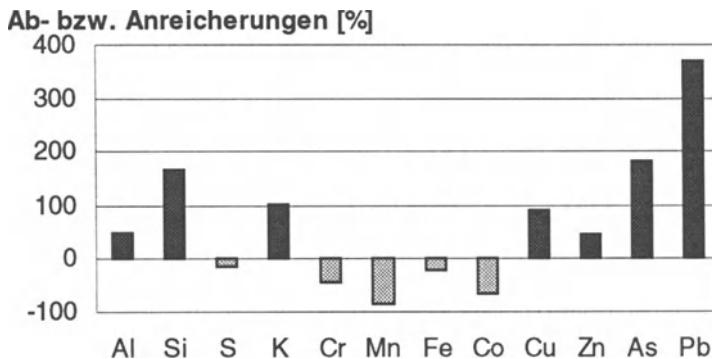


Abb. 6. An- bzw. Abreicherung der Elemente in 40 Jahre abgelagertem Material im Vergleich zu frischem Abbrand (Absolute Gehalte vgl. Tab. 1)

Allgemein entsprechen die Gehalte der Lösung des ersten Elutionsschrittes ungefähr den Lösungsinventaren der 5. Elution des frischen Abbrands ungeachtet einer An- bzw. Abreicherung des jeweiligen Elements in 40a. Zum Beispiel entsprechen die Konzentrationen im ersten Elutionsschritt für Zn und Cu etwa den Inventaren der 4. Elution von frischem Abbrand, obwohl die Gehalte in 40a um ca. 50 % höher sind, als im frischen Abbrand. Im Fall des As sind die Gehalte in „40a“ um ca. 150% erhöht. Die Konzentration im 1. Eluat beträgt aber nur 1/10 der Konzentration im 1. Eluat des frischen Abbrands bzw. entspricht dem 11. Schritt. Ausnahmen bilden Si, Ca, Na und K, wobei die Anfangsgehalte für Ca die gleichen sind, wie bei frischem Abbrand. Die Gehalte an Si, Na und K in 40 a sind um mehr als 100 % gegenüber „frisch“ erhöht und auch die Inventare der ersten Elutionslösung enthalten um ein mehrfaches erhöhte Mengen an diesen Elementen.

Die Leitfähigkeitskurve zeigt den, wie auch bei frischem Abbrand beobachteten, charakteristischen Verlauf, startet aber bei einem niedrigeren Wert als die bei frischem Abbrand. Der Bereich, in dem die Leitfähigkeit durch die Löslichkeit des Gipeses kontrolliert wird, beginnt bereits im 2. Schritt und ist nach dem 5., also wesentlich schneller beendet, liegt aber auf dem gleichen Leitfähigkeitsniveau (vgl. Abb. 3, 7). Schon nach ca. 8 Elutionsschritten sind alle leicht löslichen Spezies freigesetzt und nur noch geringe Konzentrationen im Eluat messbar. Der pH-Wert des ersten Eluats liegt leicht über dem des 1. Eluats von frischem Abbrand und steigert sich bis zum 5. Schritt auf einen Wert von ca. 4,2. Danach bleibt er wie bei der Elution des frischen Abbrands bis zur letzten Elution konstant (vgl. Abb. 3).

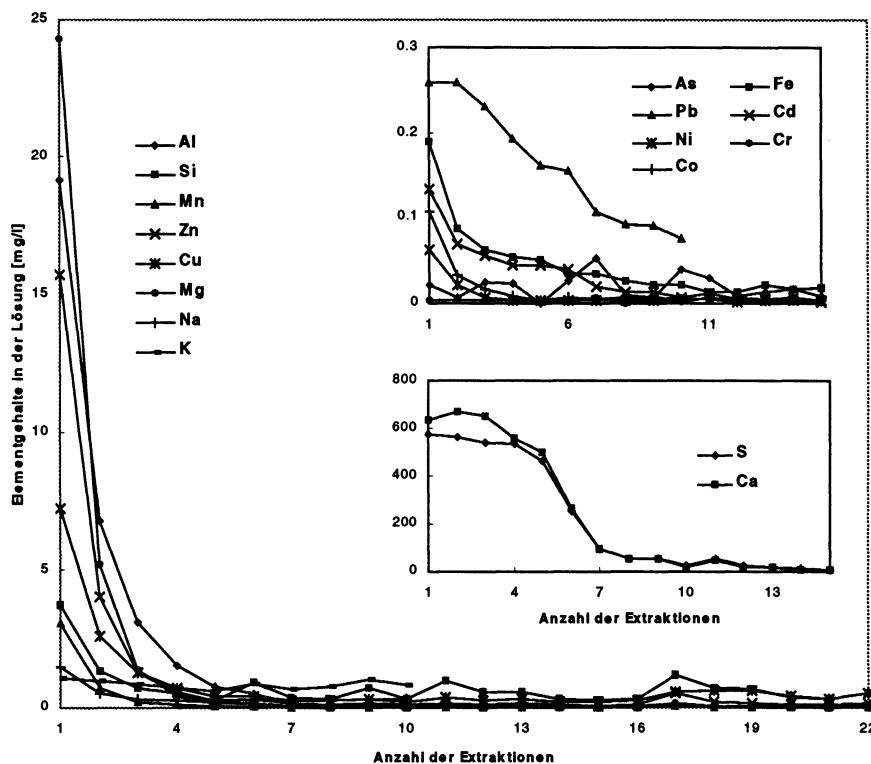


Abb. 7. Entwicklung der Eluatgehalte während der Elution von „40a“

Fazit

Kiesabbrand ist ein besonders überwachungsbedürftiger Abfall, da die Grenzwerte der TASi im DEV S4-Test überschritten werden.

Elutionen zeigen, daß Schadstoffe im 40 Jahre abgelagerten Material zu einem größeren Anteil in wasserunlöslichen Phasen fixiert sind, als in frischem Abbrand (ca. 50%, daher mindestens zwei Bindungsformen), es gibt kaum verfügbare, oberflächlich gebundene Inventare mehr. Phasenneubildungen fixieren Inventare in schwer löslichen Formen.

Das Gefüge des Abbrands bleibt auch nach 40 Jahren Ablagerung erhalten, keine Verwitterung durch Brechen von Körnern und Aufschluß neuer Oberflächen.

Gips beeinflußt Gefüge der Körner nicht, Auflösung und Neubildung bewirkt keine Gefügeänderung.

Literatur

- British Sulfur (1989) The British Sulphur Corporation Limited, „World sulphur and sulphuric acid atlas and plant list”, 5th Edition
- Colak S, Kayadeniz I, Ceyhun I, Bayramoglu M (1993) Optimization of sulfur removal and copper and cobalt extraction from Turkish Kure pyrite cinder by aqueous chlorination, *Chim. Acta Turc.*, 21 (1), 7-16
- DEV (1984) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Deutsche Norm, Schlamm und Sedimente, DIN 38 414, Teil 4 und 5, Normenausschuß Wasserwesen, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- Diaz G, San Lorenzo DM, Gallego CL (1995) Zinc recycling through the modified Zincex process, *JOM*, 47(10), 22-3
- Fedorov NF, Akhetov AI, Fedorova GF, Oralov TA (1992) Effect of phase composition of pyrite cinders on the properties of iron phosphate binder compositions, *Zh. Prikl. Khimii*, 65(8), 1786-1791
- Heering J, Krüger J (1989) Beitrag zur Aufbereitung von Meggener Kiesabbrand, *Erzmetall*, 42, Nr. 7-8, pp. 311-317, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Ney P (1986) Gesteinsaufbereitung im Labor, Enke, Stuttgart
- Rao LS, Barnwal JP, Govindarajan B, Prasad SD, Rao TC (1995) Studies of beneficiation of pyrite cinder from Amjhore, Bihar, *Trans. Indian Inst. Met.*, 48(2), 129-132
- Seiler KP 1, Arsen und Blei aus der Pyritröstung und Cadmium im Boden und ihre Auswirkungen auf Grundwasser in Kiesen, 2. Expertengespräch „Gefährdungspotentiale im Bodenschutz“, DECHEMA-FAL, 10.10.1991
- Seiler KP 2, Umweltrelevanz des Stoffaustretens von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim, 2. Zwischenbericht, ADC-Nr. 66790, GSF-Institut für Hydrologie
- TASi (1993) Technische Anleitung Siedlungsabfall, Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz.
- Yoshinaga M, Ishizuka T, Ashyia R, Yasuoka E (1985) Tec-Kowa Pelletizing Chlorination Process – Its establishment and development, Complex Sulfides, *Proc. Symp. 1985*, 221-38, Editor(s): Zunkel, A.E., Publisher: Metall. Soc., Warrendale, Pa.

Umweltverträgliche Bergbausanierung mit Braunkohlenfilteraschen – Überwachung der freigesetzten Sulfatkonzentration mit Hilfe einer numerischen Modellierung

Steffen Giese und Oliver Pastéka

Einleitung

Die rasche industrielle Entwicklung in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts in Deutschland erforderte die Erschließung lokaler und kostengünstiger Energiequellen. Diese Energiequellen lagen in Brandenburg/Preußen in Form von Braunkohlen vor. Die bergmännische Erschließung der Braunkohlenflöze erfolgte überwiegend im Tiefbau. Die Vorrichtungs- und auch größere Förderstrecken wurden nach Ende des Kohleabbaues nicht zu Bruch gebracht. Der Einsturz dieser untertägigen Grubengebäude führt heute zu Tagesbrüchen an der Erdoberfläche und stellt damit ein erhebliches Risiko für die öffentliche Sicherheit dar.

Seit 1970 wurden in der damaligen DDR Braunkohlenfilteraschen (BFA) aus Kraftwerken zur Altbergbausanierung eingesetzt. Die Anforderungen an die stoffliche Verwertung von industriellen Reststoffen sind seitdem durch den Gesetzgeber verschärft worden. Durch diese neuen gesetzlichen Bedingungen wurden unabhängige Langzeituntersuchungen des Versatzmaterials notwendig. Im Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg (LGRB) werden seit 1994 diese Untersuchungen durchgeführt. Grundlage sind die „Technischen Regeln für den Einsatz von bergaufremden Abfällen als Versatz“ des Länderausschusses Bergbau. Die dort festgelegten Grenzwerte für den Stoffeintrag ins Grundwasser werden aufgrund der chemisch-mineralogischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials nur für Sulfat und den pH-Wert überschritten. Schwermetalle und organische Stoffe sind nur in sehr geringen Konzentrationen in der BFA vorhanden und sind im Grundwasser nur in geringen Konzentrationen nachweisbar. Trotz dieser generell umweltverträglichen Eigenschaften der BFA wird der Stoffeintrag ins Grundwasser durch das LGRB in einem Langzeitmonitoring überwacht. Die Ergebnisse werden analysiert und in einer Datenbank erfaßt. Nach einer Versatzmaßnahme im Bruchfeld „Georg“ bei Brieskow-Finkenheerd wurde mit dem Programm Processing Modflow (PM) die Wechselwirkung BFA/Grundwasser untersucht. Zur Modellierung der Auswirkungen der Verfüllung wurde das Ion Sulfat ausgewählt, welches im Abstrom des BFA-Versatzes in erhöhten Konzentrationen vorgefunden wurde.

Die Braunkohlelagerstätten

Der Braunkohlenbergbau in Brandenburg konzentrierte sich auf die mittelmiozänen 1. und 2. Lausitzer Flözhorizonte, wobei in jüngerer Vergangenheit nur noch der 2. miozäne Flözhorizont abgebaut wurde.

Die prätertiäre Festgesteinsoberfläche mit den ihr auflagernden tertiären Schichten taucht ziemlich rasch nach Norden ab. Bereits in den zentralen Teilen Brandenburgs liegt das Tertiär unter einer mehr als 100 m mächtigen Lockersedimentbedeckung, so daß ein Braunkohlenabbau unwirtschaftlich ist. Der Abbau der Braunkohlenflöze – besonders in den nördlichen Teilen Mittelbrandenburgs – war daher nicht ohne weiteres möglich. Er ist zumeist an strukturelle Hochlagen des Tertiärs gebunden, teilweise auch an extrem glazigen gestauchte Bereiche.

Die aus Nordosten vorstoßenden Gletscher des Inlandseises brachten die kohleführenden Horizonte örtlich in eine oberflächennahe Position und ermöglichte so ihre Gewinnung.

Abbautechnologie der Braunkohlen

Zum Abbau der Braunkohlen wurden Schächte in das Flöz abgeteuft, von denen ausgehend das Flöz durch ein Geflecht kleiner Stollen mit ca. 4 m² Ausbruchsquerschnitt, den sogenannten Vorrichtungsstrecken, erschlossen wurden. Die Vorrichtungsstrecken bildeten dabei Verschneidungen, Gabelungen und Schrägstrecken, die verschiedene Ebenen miteinander verbanden. Der eigentliche Abbau begann im schachtfernsten Bereich, indem Flözsegmente mit etwa 5 x 5 m Grundfläche und maximal 4 m Höhe abgebaut wurden. Die Stützung des Hangenden erfolgte durch Holzausbau und zugleich durch die Kohle selbst, die in Pfeilern zwischen den Abbaukammern stehengelassen wurde.

Nach abgeschlossenem Kohleabbau wurde das Holz wiedergewonnen, so daß die Kammern zeitverzögert oder spontan zusammenbrachen. Auf diese Weise überließ man den Bruchprozeß mit seinen nachteiligen Auswirkungen auf die Geländeoberfläche keiner ungewissen Zukunft. Vorrichtungs- und auch die größten Förderstrecken wurden im allgemeinen nicht zu Bruch gebracht. Diese Art der untertägigen Braunkohlengewinnung war bis in die 20er Jahre in Brandenburg weit verbreitet. Sie wurde nach dem ersten Weltkrieg infolge technischer Entwicklungssprünge der Tagebautechnik weitestgehend eingestellt (Tiedemann und. Kopp 1995). Der Bergbau hinterließ große Hohlräume, die heute eine beträchtliche Gefährdung der öffentlichen Sicherheit durch Tagesbrüche und Geländeabsenkungen darstellen. Gegenwärtig sind in Brandenburg mehr als 260 derartige Bergbauobjekte bekannt. Da das Grundwasser, das die Gruben in diesem Niveau gewöhnlich geflutet hat, konservierend auf den überwiegend hölzernen Grubenausbau wirkt, brechen die Hohlräume gewöhnlich erst lange nach der Grubenschließung ein. Die meisten von solchen Gruben ausgehenden Tagesbrüche treten nach Fenk (1981) im Zeitraum zwischen 60 und 80 Jahren nach Grubenschließung auf, ein erheblicher Anteil erst nach 100 bis 120 Jahren oder später. Zur Beseitigung bzw.

Eingrenzung dieser Gefahren werden in Brandenburg die Hohlräume des Altbergbaus mit Braunkohlenfilteraschen (BFA) verfüllt.

Braunkohlenfilteraschen (BFA)

Tiedemann und Kopp (1995) untersuchten sehr detailliert die geotechnischen, physikochemischen und petrographischen Eigenschaften von BFA. Die folgende Zusammenfassung aus dieser Arbeit soll einen Überblick des zur Verfüllung im Bruchfeld „Georg“ eingesetzten Versatzmaterials geben. Bei der Energiegewinnung aus Braunkohlen werden in Deutschland jährlich mehrere Millionen Tonnen Braunkohlenfilteraschen produziert. Sie fallen bei der Entstaubung der Rauchgase an den Elektrofiltern der Großkraftwerke als trockene, feindisperse Pulver an. BFA weisen aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften einen hohen Grad an Verwendungsmöglichkeiten auf. Sie werden als Bodenverbesserer in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt, dienen als Zuschlagstoff in der Bau- und Zementindustrie oder werden als Versatzmaterial zur Verfüllung untertägiger Grubenbaue eingebracht.

Die Eigenschaften der BFA hängen im wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

- Verbrennungsregime;
- Qualität der eingesetzten Braunkohle;
- Grad der Zerkleinerung und Vermahlung;
- Wechselwirkung zwischen Asche und Brenngasen (Kohlenoxide, Wasserdampf, Luft, Schwefeloxide);
- Abkühlgeschwindigkeit;
- Art und Weise der Abscheidung an den Elektrofiltern und Sammlung der Mischasche.

Beim Vermischen mit Wasser binden BFA im Zeitraum von einigen Tagen bis zu ca. 30 Tagen ab und erhärten zum „BFA-Beton“ (Tiedemann und Kopp 1995).

Hydrogeologische Situation

Die hydrogeologische Situation wird durch die Lage des Modellgebiets innerhalb des Berliner Urstromtales bestimmt, wobei das modellierte Gebiet etwa 1 km südlich der Lebuser Platte liegt.

Oberflächig stehen unterhalb anthropogener Aufschüttungen mittel- bis feinsandige Talsande mit einer Mächtigkeit von etwa 6 bis 9 m an. Diese Sande bilden den *oberen unbedeckten Grundwasserleiter*. Die Talsande werden durch saalekaltzeitliche Geschiebemergel unterlagert, in die schollenartig miozäne Braunkohlen-schliffe und Braunkohlenflöze eingelagert sind. Die Position der kohligen Sedimente innerhalb dieses geringleitenden Pakets ist unterschiedlich, so daß mit vereinfachenden Modellannahmen gearbeitet werden mußte. Im vorliegenden Fall wurde entschieden, die Position der Kohlen, aus denen dann die mit BFA verfüllten Hohlräume resultieren, sehr tief anzutragen. Die glazigen deformierten Ge-

schiebemergel und kohligen Sedimente bilden einen *Grundwassergeringleiter*, welcher Mächtigkeiten von etwa 13 m aufweist. In einigen Bereichen wurde dieser Geringleiter durch glazialtektonische oder erosive Prozesse überformt und fehlt stellenweise. Unterhalb der geringleitenden Geschiebemergel und kohligen Schichten lagern hauptsächlich mittel- bis grobsandige saalekaltzeitliche Bildungen mit Mächtigkeiten bis zu etwa 18 m. Diese Sande bilden den *bedeckten zweiten Grundwasserleiter*. Die Sande des zweiten Grundwasserleiters werden im Liegenden durch miozäne Braunkohlenflöze und -schliffe (Untere Briesker Schichten) begrenzt (Hotzan 1998).

Im oberen Grundwasserleiter ist keine durchgehende Grundwasserführung zu verzeichnen, Grundwasser ist hier nur saisonal vorhanden. Im Gegensatz dazu ist im unteren Grundwasserleiter eine ständige Wasserführung zu verzeichnen. Das Grundwasser im unteren Grundwasserleiter ist je nach dem Verlauf der Schichten gespannt oder ungespannt. Beiden Grundwasserleitern gemein ist das West-Ost gerichtete Gefälle, welches auf die östlich gelegene Oder zurückzuführen ist (Hotzan 1998).

Grundwassermanagement

Zur Beobachtung der Grundwasserdynamik und -beschaffenheit wurden zwei Grundwassermeßstellen (GWM) genutzt. Eine Grundwassermeßstelle (P3A/91) befindet sich im seitlichen Abstrom des verfüllten bergbaulichen Hohlraums. Sie war Bestandteil des Grundwassermanagementsystems der Deponie Brieskow-Finkenheerd und als einzige einer Vielzahl von Meßstellen noch zu verwenden. Im direkten Abstrom des bergbaulichen Hohlraums wurde im Juni 1997 eine neue Grundwassermeßstelle (PA5/97) abgeteuft. Die Filterstrecken beider Meßstellen liegen im zweiten bedeckten Grundwasserleiter. Aus Kostengründen konnte keine Anstrommeßstelle errichtet werden. Im April und Mai 1997 wurden in der Meßstelle P3A/91 Grundwasserproben gewonnen und analysiert, um einen Einblick über die Grundwasserbeschaffenheit vor der Versatzmaßnahme zu bekommen. Nach der Verfüllung des bergbaulichen Hohlraums mit 30 Tonnen Jänschwalder Braunkohlenfilterrasche am 26.05.1997 wurden weitere Grundwasserbeprobungen durchgeführt, um die Auswirkungen des Versatzes auf die Grundwasserbeschaffenheit zu dokumentieren (Tabelle 1).

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse ergab, daß die geogenen Gehalte an Sulfat wahrscheinlich ihren Ursprung in den im Sediment eingelagerten Braunkohlen gen Deponie ist nicht auszuschließen. Drei Monate nach dem Verfüllen des Hohlraums wird die aus dem Versatz herausgelöste Sulfatwolke deutlich. Um die Prozesse der Verdünnung und des Transports der Sulfatwolke besser zu verdeutlichen, wurde eine numerische Modellierung zu Hilfe genommen.

Tabelle 1. Analyseergebnisse des GW-Monitorings und der Eluatanalyse (BFA) [mg/l]

GWM	Datum	pH	Na	K	Ca	Mg	SO ₄	Cl	HCO ₃
P3A/91	09.04.97	7,0	35,1	8,7	212,0	14,0	350,0	43,3	328,0
	14.05.97	6,9	30,9	9,1	218,0	14,8	356,0	37,3	316,0
	26.05.97	7,0	31,3	8,9	202,0	14,2	325,0	36,5	316,0
	09.09.97	7,1	31,0	6,4	278,0	16,4	445,0	49,3	317,0
	08.12.97	7,1	32,4	8,4	232,0	19,3	391,0	39,0	309,0
	09.09.97	6,8	39,3	10,6	242,0	30,5	432,0	69,4	325,0
P5A/97	08.12.97	6,7	40,3	11,0	216,0	33,7	414,0	62,0	290,0
	20.05.97	12,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1290	26,0	n.b.
Eluat (BFA)									

Modellierung der Grundwasserströmung und der Sulfat-Ausbreitung

Allgemeines

Die Modellierung der Grundwasserströmungsverhältnisse und der SO₄-Ausbreitung im Grundwasserleiter wurde mittels des Programm pakets Processing Modflow (PM) in Kombination mit dem Transportmodell MT3D vorgenommen (Chiang u. Kinzelbach 1997). Ziel der Modellierung war, eine qualitative Vorstellung über die SO₄-Ausbreitung im unteren Grundwasserleiter zu erhalten. Außerdem sollte durch die Modellierung die Belastung in einem fiktiven Entnahmestollen ermittelt werden.

Im vorliegenden Fall wurde entschieden, die Modellierung der Strömung für stationäre Verhältnisse durchzuführen, da zeitliche Einflüsse der Strömung zur Charakterisierung der SO₄-Ausbreitung als unbedeutend anzusehen sind. Die Modellierung der Sulfatausbreitung wurde jedoch instationär durchgeführt, indem für verschiedene Zeiträume unterschiedliche SO₄-Freisetzungsraten vorgegeben wurden.

Modellannahmen

Zur Modellierung des Strömungsfeldes und der SO₄-Ausbreitung wurden einige Modellannahmen getroffen. Dies war nötig, um Datenlücken mit Hilfe plausibler Werte schließen zu können. Für folgende Parameter mußten einige Annahmen getroffen werden:

- Grundwasserstände des unteren Grundwasserleiters;
- Vereinfachung des geologischen Modells auf Basis der vorhandenen Informationen zum Untergrundauflauf;
- Hydraulische Kennwerte (k_f , p^*) des Stauerkomplexes;
- Freisetzungsraten von SO₄ im Verfüllungskörper.

Modellaufbau

Horizontale Modellerstreckung und -diskretisierung

Zur Modellierung wurde ein rechteckiges Modellgebiet mit den Abmessungen 200 m (W-O-Erstreckung) x 100 m (N-S-Erstreckung) erstellt, so daß ein Gebiet mit einer Fläche von 0,02 km² modelliert wurde. Diese Fläche wurde in quadratische Elemente aufgelöst, welche in der Horizontalen Kantenlängen von jeweils 5 m x 5 m aufwiesen. Je Modellschicht wurden somit 800 Elemente erhalten.

Vertikale Modellerstreckung und -diskretisierung

In der Vertikalen wurden entsprechend der angetroffenen Geologie (s. o.) insgesamt 3 Schichten ausgewiesen, die mit folgenden Mächtigkeiten in die Modellierung einbezogen wurden:

- Der obere, unbedeckte Grundwasserleiter => 10 m mächtig;
- Ein Stauerkomplex => 13 m mächtig;
- Der untere, gespannte Grundwasserleiter => 18 m mächtig.

Im Modell wurde davon ausgegangen, daß jede dieser 3 Schichten schwach geneigt von Westen nach Osten einfällt. Die Höhendifferenz betrug zwischen dem West- und dem Ostrand des Modellgebiets 3,0 m, so daß bei einer horizontalen Modellerstreckung von 200 m ein Gefälle der Schichten von 1,5 % resultiert. In der folgenden Abbildung 1 ist ein Überblick über den Modellaufbau gegeben.

Das West-Ost gerichtete Einfallen der Modellschichten wurde jeweils durch die Vergabe eines Höhenwertes für den West- und den Ost-Rand des Modellgebiets gelöst. Es wurden für die Schichtoberkanten (OK) folgende Werte festgelegt:

	OK West [mNN]	OK Ost [mNN]
Schicht 1	36,5	33,5
Schicht 2	26,5	23,5
Schicht 3	13,5	10,5
(Unterkante Schicht 3	-4,5	-7,5)

Zwischen diesen Werten wurde jeweils linear interpoliert.

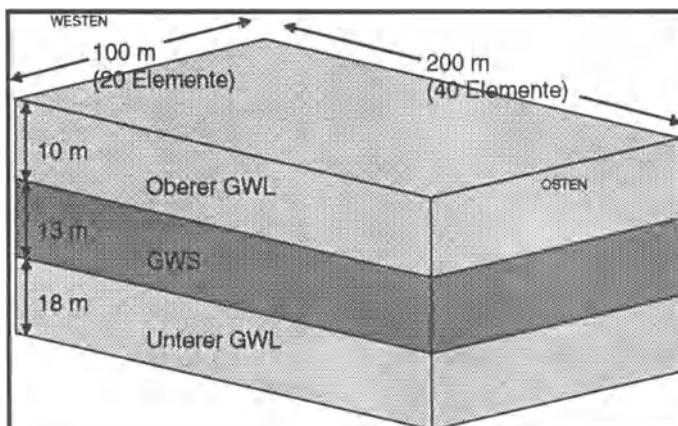


Abb. 1. Schematische Darstellung der Modellgeometrie

Strömungsmodellierung

Hydraulische Kennwerte der Modellschichten

Die drei unterschiedenen Modellschichten wurden mit folgenden hydraulischen Kennwerten belegt:

Schicht	k_f [m/s]	p^* [%]
Oberer GWL	5E-04	20
GWS	5E-07	10
Unterer GWL	1E-03	22

Grundwasserstände / Anfangsbedingungen

Dem oberen und dem unteren Grundwasserleiter wurden für den West- bzw. den Ost-Rand folgende Grundwasserstände am Start der Modellierung zugewiesen:

	GW-Stand Westen [mNN]	GW-Stand Osten [mNN]
Oberer GWL (frei)	29,5	28,0
Unterer GWL (gespannt)	20,0	18,5

Zwischen diesen Werten wurde in der West-Ost-Erstreckung des Modellgebietes jeweils linear interpoliert. Die in der Auflistung dargestellten Werte werden in Modflow bei stationären Berechnungen als Anfangswerte für den iterativen Gleichungslöser verwendet.

Randbedingungen

Im Westen und im Osten des Modellgebietes wurden für den oberen und den unteren Grundwasserleiter konstante Wasserstände vorgegeben. Dies bedeutet, daß die Grundwasserstände, die als Anfangsbedingungen festgelegt wurden, über den gesamten Modellierungszeitraum beibehalten werden. Zwischen den Randbedingungen im Westen und Osten des Modellgebiets wurde dann das Strömungsfeld berechnet.

Grundwasserentnahmen

Um eine Grundwasserentnahme zu simulieren, wurde in den unteren Grundwasserleiter ein Brunnen mit einer über den gesamten Modellierungszeitraum konstanten Entnahmerate von $0,010 \text{ m}^3/\text{s}$ eingearbeitet. Der Brunnen wurde ca. 90 m vom Westrand des Gebietes angelegt. Die Lage des Brunnens ist anhand der Abb. 2 zu ersehen. Der Brunnen ist in dieser Darstellung als blau unterlegtes Element im Modellinneren gekennzeichnet.

Zeitliche Diskretisierung

Die Modellierung der Strömungsverhältnisse wurde als stationäre Berechnung durchgeführt, da zeitliche Veränderungen der hydraulischen Verhältnissen nicht beachtet wurden.

Die Bestimmung der SO_4 -Ausbreitung mußte den Aushärtevorgang der BFA und den damit zusammenhängenden Freisetzungskarakter von SO_4 aus den BFA mit einer ausreichenden zeitlichen Diskretisierung berücksichtigen. Da der Aushärte-

mechanismus in einem Zeitraum von ca. 40-50 Tagen abläuft, wurde entschieden, den zu modellierenden Zeitraum mit dem Doppelten des Aushärtezeitraums anzusetzen. Zur Modellierung der Stoffausbreitung wurden daher folgende Vorgaben getroffen:

Anzahl an „stress periods“	
(Modellierungsschritten):	15
Dauer der „stress periods“:	1. stress period: 86.400 s, 2.-13. stress period: jeweils 432.000 s 14. und 15. stress period: jeweils 864.000 s

Die Gesamtdauer der Simulation wurde somit auf 6.998.400 s bzw. 81 d festgelegt. In PM werden für jede der „stress periods“ Datensätze erzeugt (Wasserstände, Konzentrationen u. a.), die der weiteren Auswertung zur Verfügung stehen. Die 15 „stress periods“ wurden jeweils in 2 Zeitschritte („time steps“) weiter unterteilt, so daß Zeitschrittängen zwischen 43.200 s (0,5 d) und 432.000 s (5 d) erzeugt wurden.

Transportmodellierung

Bestimmung von SO_4 -Freisetzungsraten

Die Modellierung der SO_4 -Freisetzung wurde mittels eines fiktiven Schluckbrunnens (modellhaft der BFA-Versatz) im Westen des Modellgebietes vorgenommen, der über den gesamten Modellierungszeitraum konstant $0,001 \text{ m}^3/\text{s}$ Wasser in den unteren Grundwasserleiter infiltriert. Der fiktive Schluckbrunnen wurde mit den Elementkoordinaten 2/10 am westlichen Modellrand eingerichtet. Die vorgegebene Infiltrationsrate beeinflußt die Strömungsverhältnisse nur sehr geringfügig, so daß diese Vorgehensweise als gerechtfertigt erscheint. Das infiltrierende Wasser wurde in der Modellierung folgendermaßen mit Sulfat beaufschlagt:

Zeitraum	Konzentration
0 - 30 d	$1.000 \text{ g/m}^3 = 1.000 \text{ mg/l}$
31 - 40 d	$500 \text{ g/m}^3 = 500 \text{ mg/l}$
41 - 81 d	$0 \text{ g/m}^3 = 0 \text{ mg/l}$

Aus der Infiltrationsrate von $0,001 \text{ m}^3/\text{s}$ und den obigen Konzentrationen ergeben sich für die drei Zeiträume folgende Masseneinträge in den unteren Grundwasserleiter je Sekunde:

Zeitraum	Masseneintrag / Sekunde
0 - 30 d	$0,001 \text{ m}^3/\text{s} \times 1.000 \text{ g/m}^3 = 1,0 \text{ g/s} = 1.000 \text{ mg/s}$
31 - 40 d	$0,001 \text{ m}^3/\text{s} \times 500 \text{ g/m}^3 = 0,5 \text{ g/s} = 500 \text{ mg/s}$
41 - 81 d	$0,001 \text{ m}^3/\text{s} \times 0 \text{ g/m}^3 = 0 \text{ g/s} = 0 \text{ mg/s}$

Diese Masseneinträge wurden über ein einzelnes Element im Westen des Gebietes dem unteren Grundwasserleiter zugeführt. Nach der Zufuhr in den Untergrund wurde der eingetragene Stoff dann im Grundwasserleiter abtransportiert.

Stoffliche Anfangs- und Randbedingungen

Um möglichst große Kontraste zu erzeugen, wurde davon abgesehen, einen natürlichen SO_4 -Gehalt in den Grundwasserleitern zu berücksichtigen. Es wurde davon ausgegangen, daß in den natürlicherweise vorliegenden Grundwässern die SO_4 -Konzentration 0,0 mg/l beträgt. Die Auswirkung des Stoffeintrags aus den BFA wird so anhand isolierter Konzentrations-Peaks verdeutlicht.

Als Anfangsbedingung der Transportmodellierung wurde für beide Grundwasserleiter und das gesamte Modellierungsgebiet eine SO_4 -Konzentration von 0,0 mg/l festgelegt.

Am Westrand des Modellgebiets wurde eine zeitlich unveränderliche Konzentration von 0,0 mg/l als stoffliche Randbedingung vorgegeben. Die übrigen Ränder wurden als offene Ränder modelliert.

Dispersion

In der Modellierung wurde davon ausgegangen, daß die Ausbreitung des Sulfats durch advektive und disperse Prozesse bestimmt wird. Prozesse wie Abbau, Zerfall und chemische Reaktionen sind aufgrund des modellierten Stoffes nicht berücksichtigt worden. Zur Transportmodellierung wurde das Charakteristiken-Verfahren verwendet, welches den Transport von Teilchen durch eine Kombination von Advektion und Dispersion modelliert (Kinzelbach u. Rausch 1995). Zur Modellierung der hydrodynamischen Dispersion wurden folgende Parameter angenommen:

	longitudinale Dispersivität	transversale Dispersivität
oberer GWL	0,5 m	0,1 m
unterer GWL	1,0 m	0,1 m

Durch die Wirkung der hydrodynamischen Dispersion aufgrund von unterschiedlichen Durchlässigkeitsbereichen im Gestein wird im allgemeinen eine Schadstofffahne „verwischt“ und über eine größere Fläche ausgebreitet, wobei an den Rändern der Fahne die Stoff-Konzentrationen absinken.

Ergebnisse

Grundwasserströmung

Die stationäre Modellierung der Grundwasserströmung für den unteren Grundwasserleiter ergab das in der Abb. 2 dargestellte Strömungsbild. Anhand dieser Darstellung ist deutlich der von Westen nach Osten gerichtete Grundwasserabstrom zu erkennen. Von Westen nach Osten fällt der Grundwasserspiegel entsprechend den vorgegebenen Randbedingungen von 20 mNN auf 18,5 mNN ab. In der Abbildung 2 sind neben den Isohypsen zusätzlich Strombahnen aus dem Particle Tracking dargestellt (rot gekennzeichnet), wobei das Programm PMPATH 98 genutzt wurde Chiang und Kinzelbach (1998). Es wurden am westlichen Modellrand Partikel im

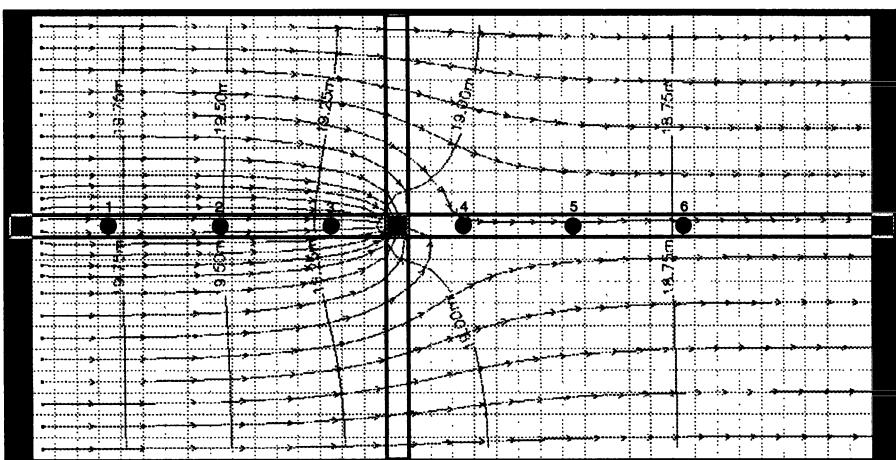


Abb. 2. Strömungsbild des unteren Grundwasserleiters

Modell freigesetzt, die advektiv mit dem Grundwasser abtransportiert wurden. In der Abbildung 2 werden entlang der Strombahnen von Pfeilspitze zu Pfeilspitze jeweils 2,5 Tage Fließzeit benötigt. Anhand dieser Darstellung lässt sich für den Westrand des Modellgebiets eine Abstandsgeschwindigkeit von ca. 4 m/d ablesen. Die Abstandsgeschwindigkeit verringert sich im östlichen Modellgebiet auf einen Wert von ca. 2-3 m/d. Der Retardationsfaktor wurde beim Particle Tracking mit 1,0 festgelegt, eine Stoffrückhaltung aufgrund von Sorptionsprozessen wurde also nicht betrachtet.

In der Abbildung 2 sind zusätzlich sechs numerierte Punkte eingetragen. An diesen Punkten wurde während der Modellierung der zeitliche Verlauf der SO_4 -Konzentrationen beobachtet. Die Ergebnisse dieser Modellbeobachtungen werden im nächsten Abschnitt erläutert.

Transportmodellierung

In der Abbildung 3 sind für die sechs im Modell befindlichen Beobachtungspunkte die zeitlichen Konzentrationsverläufe dargestellt. Die Lage dieser Beobachtungspunkte ist aus der Abbildung 2 zu ersehen. Die in der Abbildung 3 verzeichneten Werte wurden jeweils am Ende eines Modellierungsschrittes („stress period“, s. o.) ermittelt, und stellen somit nur die zeitliche Konzentrationsentwicklung für 15 Zeitpunkte an jeweils 6 räumlichen Punkten dar. Im Vergleich zu den Konzentrationslinien ergibt sich daher eine gewisse Diskrepanz in der Höhe der Maximalkonzentrationen. Anhand der Abbildung 3 ist erkennbar, daß die höchsten Konzentrationen am Punkt 1 verzeichnet werden, welcher am nächsten zum Eintragspunkt liegt. Die maximale SO_4 -Konzentration beträgt nach rund 20 Tagen am Punkt 1 ca. 450 mg/l. Mit einem zeitlichen Versatz von einigen Tagen erreicht die

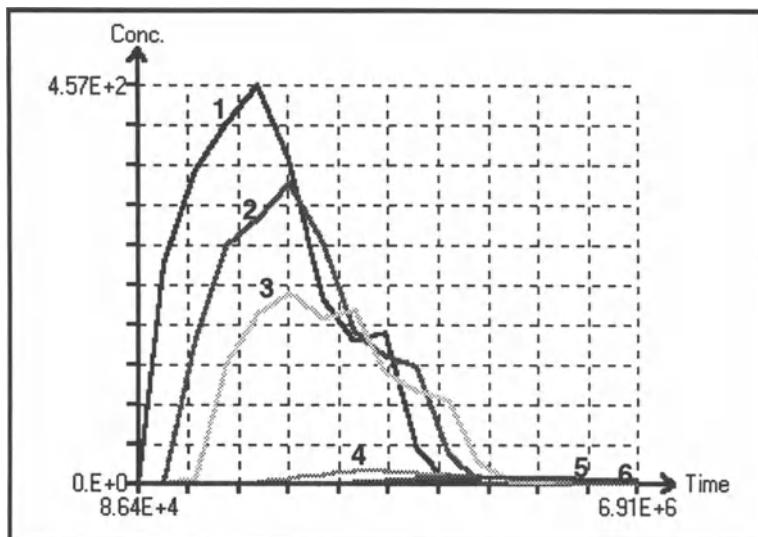


Abb. 3. Zeitliche Konzentrationsentwicklung

Konzentrationsspitze zunächst den Beobachtungspunkt 2 und 3. Die an diesen Punkten maximal erreichten Konzentrationen liegen am Punkt 2 bei ca. 350 mg/l und am Punkt 3 bei ca. 250 mg/l. Die Verringerung der Maximalkonzentrationen bei diesen beiden Punkten sind zum einen auf Dispersions- und Vermischungseffekte zurückzuführen, die mit zunehmendem Abstand von der BFA-Verfüllung an Bedeutung gewinnen. Zum anderen ist am Punkt 3 der Einfluß des benachbarten Brunnens zu verzeichnen, der zur Beschleunigung der Grundwasserfließgeschwindigkeit und zu einer Verringerung der SO_4 -Konzentration beiträgt.

In den Punkten 4, 5 und 6, die östlich des Entnahmehunnens liegen, werden durchgehend nur noch sehr niedrige SO_4 -Konzentrationen erreicht. Dies ist auf die hydraulische Barriewirkung des Entnahmehunnens zurückzuführen, der eine weitere Verbreitung der SO_4 -Fahne in östliche Richtung verhindert.

Anhand der folgenden wird die räumliche Entwicklung der SO_4 -Konzentration verdeutlicht. Es ist erkennbar, daß die Vorgabe einer SO_4 -Freisetzung im Zeitraum 0-40 d zur Ausbildung einer Konzentrationsfahne führt. Diese Konzentrationsfahne löst sich nach Beendigung der SO_4 -Freisetzung vom Kontaminationsherd und wird als Wolke im Grundwasserleiter abtransportiert. Weiterhin ist zu erkennen, daß der im Modell befindliche Brunnen eine Barriere für die SO_4 -Fahne darstellt. Östlich des Brunnens werden nur noch SO_4 -Konzentrationen < 10 mg/l erreicht.

Als Ergebnis der Transportmodellierung ergibt sich für einen genutzten Brunnen in der hier geschilderten Konfiguration eine zeitweilige Erhöhung der Sulfatbelastung um ca. 300 mg/l. Die Dauer der Belastung ist abhängig von der Dauer des Abbindeprozesses der BFA sowie von den Sulfat-Freisetzungsraten.

Im Vergleich zu den tatsächlichen Meßwerten (Tabelle 1), die eine zeitweilige Erhöhung der natürlichen SULFAT-Konzentration um einige 100 mg/l in Folge der BFA-Verfüllung belegen, erscheinen die Modellierungsergebnisse plausibel. Es bildet sich in Abhängigkeit von der eingetragenen Sulfatmasse / Zeiteinheit eine Schadstofffahne aus, die sich nach Beendigung der Freisetzung löst und im Grundwasserleiter abtransportiert wird.

Zusammenfassung

Werden untertägig industrielle Reststoffe verbracht, so müssen Gefahren für die Umwelt ausgeschlossen werden. Im vorliegenden Fall wurde eine Sicherungsmaßnahme zum Abwenden von durch bergbauliche Hohlräume ausgehende Gefahren beschrieben. Der zum Verfüllen dieser Hohlräume eingesetzte Stoff ist ein Ver-

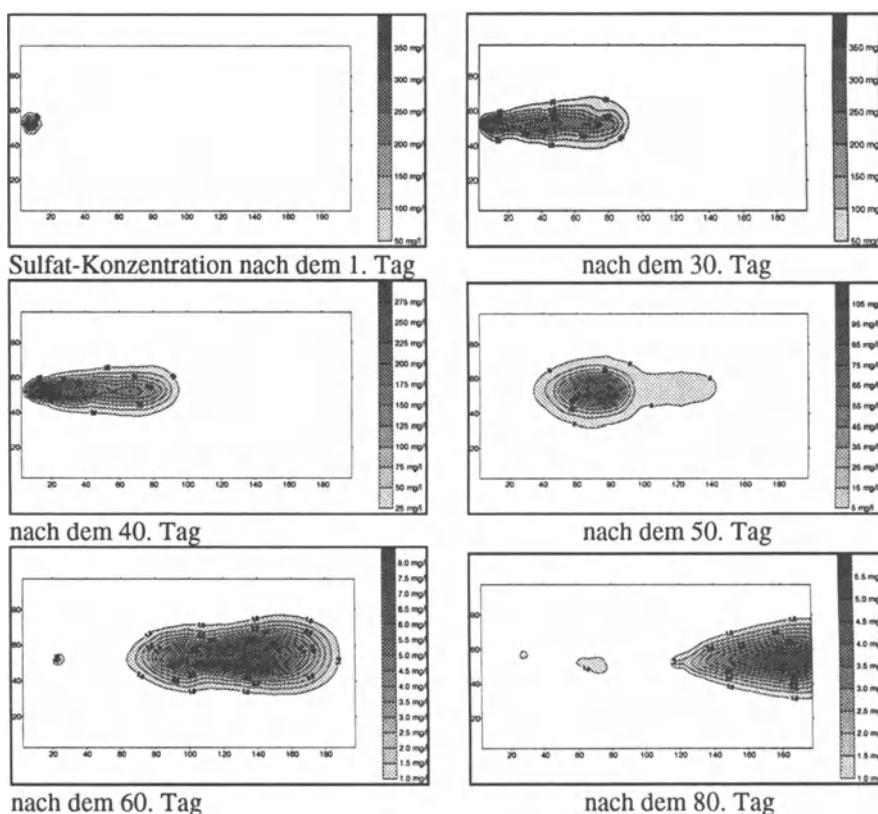


Abb. 4. Sulfatkonzentrationsisolinien für verschiedene Zeitpunkte

brennungsrückstand aus Braunkohlekraftwerken, die Braunkohlenfilterasche. Beim Einbringen dieser Aschen werden aufgrund ihrer Zusammensetzung große Mengen Sulfat ins Grundwasser abgegeben. Eine Überwachung der Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit zum Ausschluß einer Gefährdung von Trinkwassergewinnungsanlagen kann aus Kostengründen nicht immer umfassend gewährleistet werden. Das hier beschriebene Beispiel zeigt eine gute und plausible Übereinstimmung der im Gelände ermittelten Parameter und ihre modellhafte Berechnung. Mit Hilfe einer numerischen Modellierung kann also die aus verschiedenen Gründen nicht immer ausreichende Grundwasserüberwachung wirkungsvoll ergänzt werden.

Literatur

- Chiang WH, Kinzelbach W (1997) Processing Modflow for Windows, Version 4.1.- Educational Release. http://ourworld.compuserve.com/homepages/W_H_Chiang/
- Chiang WH, Kinzelbach W (1998) PMPATH 98, Particle Tracking Postprocessor für Modflow, Version 3.0.15. http://ourworld.compuserve.com/homepages/W_H_Chiang/
- Fenk J (1993) Eine Theorie zur Entstehung von Tagesbrüchen über Hohlräumen im Lokergebirge. Freiberger Forschungshefte A 639, 138 S., Leipzig
- Hotzan G (1998) Stellungnahme zur geologisch-hydrogeologischen Standortsituation sowie den Möglichkeiten einer Beeinflussung der Grundwasserqualität durch das Einbringen von Braunkohlenfilteraschen als Versatzmassen in offene bergbauliche Hohlräume im Bereich des Feuerwehrgebäudes in Brieskow-Finkenheerd. Unveröffentlichte Stellungnahme des LGRB Brandenburg, Außenstelle Frankfurt an der Oder, 5 S
- Kinzelbach W, Rausch R (1995) Grundwassermodellierung. 283 S., Gebrüder Borntraeger Verlag, Berlin / Stuttgart
- Tiedemann J, Kopp J (1995) Untergrundsanierung im Bereich ehemaliger Braunkohlen-schachtanlagen in Brandenburg. Brandenburgische Geowiss. Beitr. 2 (1995), 1, 113-129; Kleinmachnow

Stichwortverzeichnis

2σ-Verfahren 9

4σ-Ausreißertest 8

A

Abfall 220

Abraumhalde 33, 41, 42

Auenböden 200

Auenprofil 67, 71, 73

Auensediment 67, 68, 73, 76

Schwermetallbelastung 78

Aufbereitungstechnik 90

B

Bachsediment 121, 123, 124

Background, geogener 96

Bakterien 184, 192

Bergbaufolgelandschaft 87

Bergbaugeschichte 70

Bergbausanierung 223

Bergeteich 183, 192

BFA 223

Bioindikation 108, 111

Biomonitoring 107

Boden

belasteter 199

-bildung 68

-extrakt 201

kontaminiert 151

Bodenluft 141, 149

Bodenverbesserer 225

Bodenwasserhaushalt 155

Bodenzusatz 199, 203

Braunkohlefilterasche 223, 225

Braunkohletagebau 137

Braunkohletagebau 25, 26

C

Cyanid 183

Cyanidabbau 183, 186

D

Deponie 87

Deposition, trockene 13

Depositionsmonitor 13

Flechten 13

Humus 16

Moose 16

E

Elementmassenbilanz 34, 36

Elementmigration 151

Elutionsverhalten 213

F

Feldmessungen

geophysikalische 175

Fernerkundung 138

Flotationsaufbereitung 90

Flotationsprozeß 180

Flotationssandhalden 91

Flotationsschlammhalde 95

Flutungsraum 163, 166, 169

Flutungswasser 163, 166

Freisetzungsverhalten 216

G

Gangverwitterung 151

Geoelektrik 175

Geoelektrische Verfahren 153

Goldgewinnung 183

Grubenraum 151

Grubenwasser 57, 60, 170

Grundwasser 34, 36, 41, 72, 170, 210
Grundwassermanagementsystem 226

H

Halden 87, 90
Haldenmaterial 33, 49, 121
Haldenoberfläche 179
Hintergrund
geochemischer 2, 3, 69
geogener 4, 8, 10
natürlicher 3
Normalbereich 7
regionaler 69
Hintergrundkonzentration 2
Hüttenstaub 151

I

Isotopenfraktionierung 179
Isotopengeochemie 175

K

Kiesabbrandhalden 209
Kippen
Braunkohletagebau- 137
-böden 145
-grundwasser 142
-material 139
-wasser 142, 145
-sediment 141
Kippsubstrat 88, 91, 95
Korrasion 60, 63
Kupferschiefer 121

L

Letten 58, 63
Luftbilder 175, 178

M

Metabolit 189
Migrationsform 45
Mikroben 183
Modalanalyse 8
Modellierung
Grundwasserströmung 227
Transport- 230, 232
Montanwirtschaft 67

O

Orthofotomosaik 176

P

Pflanzenuntersuchungen 202

Pochsand 79, 80
Pochwerk, Nass- 78
Porenlösung 44, 52
Pyrit 30, 209
-oxidation 32, 41, 60, 62, 138, 139
-röstung 209, 210
-verwitterung 30, 42

R

Radiokarbondaten 79
Rasterelektronenmikroskopie 63,
121, 130, 212
Restsee 42
Reststoffe 199

S

Säureneutralisationskapazität 30, 32
Schadstoffimmission 116
Schlackenhalde 123
Schlammteich 87, 91, 97
Schwefeldioxid 113
Schwefeldioxidemission 108
Schwefeldioxidimmission 109
Schwefelkiesabbrände 209
Schwefelsäure 210
Schwermetalltiefengradient 73
Seesediment 121
Sickerwasser 36, 41, 72, 157
Halden- 88, 95, 98
Silikatschlacken 80
Sulfidoxidation 158, 165
Sulfidverwitterung 57, 58, 65
Summenhäufigkeit 5

T

Tagebau 26, 145
Theienschlamm 121, 128
Threshold-level 5
Tiefengradient 76
Tracerversuche 58
Trinkwassergewinnung 68

V

Vegetationsschäden 110
Verhüttungsrückstand 122
Versauerungspotential 32
Verteilungsfunktion 10
Verwitterung 26, 98

W

Waldschäden 107, 116

Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften

in der
Deutschen
Geologischen
Gesellschaft
(DGG)



Die GUG
ist eine gemeinnützige
wissenschaftliche Gesellschaft.
Sie sieht ihre Hauptaufgabe darin,
eine fachübergreifende Plattform zur
Bündelung umwelt-relevanten Fachwissens
im geowissenschaftlichen Bereich
zu schaffen.

Die Mitglieder der GUG
kommen aus allen Bereichen
der umwelt-relevanten Geowissenschaften,
z.B. aus der Geochemie,
der Hydrogeologie, der Bodenkunde,
aber natürlich auch aus
den „klassischen“ Geowissenschaften.

Die GUG
ist eine deutschsprachige Gründung.
Da Umweltprobleme aber nicht
an Sprachgrenzen aufhören,
ist sie offen für
internationale Kooperationen
und für Mitglieder
aus allen Teilen der Welt.

Die GUG
ist eine der ersten
geowissenschaftlichen Gesellschaften
in Deutschland, die das Internet
als wichtigen Informationsträger
erkannt und genutzt hat.
Bereits im November 1995
war die GUG mit einer
eigenen Homepage
im Internet vertreten.

GUG im Internet:
<http://www.gug.org>

Zur Verbesserung
des Informationsflusses innerhalb
der Umwelt-Geowissenschaften
hat die GUG einen
multimedialen Informationsservice
eingerichtet:

- das GUG-Online-Info
- das GUG-Info als Informationsforum
der GUG-Mitglieder
- die GUG-Schriftenreihe
„Geowissenschaften + Umwelt“

Weiterhin bietet die GUG ihren Mitgliedern

- die Mitgliederliste als Basis des
GUG-Netzwerks
- den Bezug von Zeitschriften
zu Sonderkonditionen
- den Besuch von Tagungen und
Workshops zu ermäßigten Gebühren

Fordern Sie detaillierte Informationen an:

- allgemein zur GUG
- zum GUG-Informationsservice
- zur GUG-Schriftenreihe
„Geowissenschaften + Umwelt“
- zu GUG + Environmental Geology
- zu Wissenschaftlichem Arbeiten
in der GUG

GUG-Referentin für Öffentlichkeitsarbeit:
Claudia Helling
DGFZ e.V.
Meraner Straße 10
01217 Dresden
0351 405 06 71 (T)
0351 405 06 79 (F)
e-mail: helling@dgfz.de