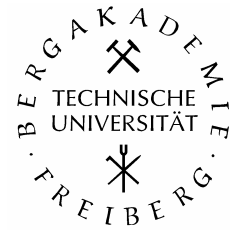


Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau  
Institut für Geologie



# **Diplomarbeit**

## Hydrochemische Untersuchungen an Sicker- und Grubenwässern des Freiburger Bergbaureviers und ihre ökologische Bewertung

vorgelegt von  
cand.-geol. Elena Yefimochkina

betreut von  
Prof. Dr. Broder Merkel  
und  
PD Dr. Peter Dietrich

TU Bergakademie Freiberg  
Institut für Geologie  
Lehrstuhl für Hydrogeologie



Freiberg, August 2004

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Aufgabenstellung</b>	<b>4</b>
<b>2 Wissensstand</b>	<b>7</b>
<b>3 Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>4 Der Freiburger Bergbau</b>	<b>9</b>
<b>5 Das Grubenfeld Freiberg</b>	<b>9</b>
<b>6 Geologische und hydrogeologische Verhältnisse der Freiburger Lagerstätte</b>	<b>11</b>
<b>6.1 Geologie und Mineralogie</b>	<b>11</b>
6.1.1 Gesteine	12
6.1.2 Tektonik	13
6.1.3 Mineralisation	15
<b>6.2 Hydrologie und Hydrogeologie</b>	<b>16</b>
<b>7 Untersuchungsablauf</b>	<b>19</b>
<b>7.1 Auswahl und Beschreibung der Probenahmepunkte</b>	<b>19</b>
<b>7.2 Probenahme</b>	<b>21</b>
<b>7.3 Analytik</b>	<b>22</b>
7.3.1 Physikochemische Vorortparameter der Wässer	22
7.3.2 Wasserinhaltsstoffe	23
7.3.2.1 Haupt- und Nebenkompontenten	23
7.3.2.2 Spurenelemente	24
7.3.2.3 Gelöster organischer (DOC) und gesamter anorganischer (TIC) Kohlenstoff	24

7.3.2.4	Leichtflüchtige Organika.....	25
<b>8</b>	<b>Darstellung der Meßergebnisse.....</b>	<b>26</b>
<b>8.1</b>	<b>Niederschlagsereignisse in der Meßperiode.....</b>	<b>26</b>
<b>8.2</b>	<b>Hydrogeochemie der Wässer in der Meßperiode.....</b>	<b>27</b>
8.2.1	pH-Wert.....	27
8.2.2	Redoxpotential.....	30
8.2.3	Leitfähigkeit.....	32
8.2.4	Sauerstoffgehalte.....	34
8.2.5	Temperatur.....	37
8.2.6	Hauptkomponenten ionar gelöster Wasserinhaltsstoffe.....	39
8.2.6.1	Natrium.....	39
8.2.6.2	Kalium.....	41
8.2.6.3	Calcium.....	43
8.2.6.4	Magnesium.....	45
8.2.6.5	Sulfat.....	46
8.2.6.6	Chlorid.....	49
8.2.6.7	Hydrogenkarbonat.....	51
8.2.7	Nebenkomponten.....	53
8.2.7.1	Stickstoffverbindungen (Nitrat, Nitrit, Ammonium).....	53
8.2.7.2	Fluorid.....	58
8.2.7.3	Phosphat.....	60
8.2.7.4	Kieselsäure.....	61
8.2.8	Spurenelemente.....	63
8.2.9	DOC und organische Einzelkomponenten.....	66
<b>9</b>	<b>Interpretation der Wasseranalysen.....</b>	<b>70</b>
<b>9.1</b>	<b>Hydrogeochemische Modellierung mit dem Programm PhreeqC.....</b>	<b>70</b>
<b>9.2</b>	<b>Clusteranalyse mit statischer Prüfung durch Kruskal-Wallis-Test.....</b>	<b>89</b>

<b>9.3</b>	<b>Abschätzung des Schwankungsbereiches für die DOC- und Vorortparameterwerte im Hauptstolln Umbruch.....</b>	<b>91</b>
<b>9.4</b>	<b>Ergebnisse der Tiefenbeprobung im Schacht Reiche Zeche.....</b>	<b>94</b>
<b>10</b>	<b>Ergebnisse aus den Analysen.....</b>	<b>99</b>
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>112</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>114</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>118</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>122</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>123</b>
	<b>Anlagenverzeichnis.....</b>	<b>126</b>
	<b>Anlagen</b>	

## 1 Aufgabenstellung

Basierend auf bisherigen Untersuchungen (Kolitsch 1997, Schwengfelder 2002) sollen zusätzlich ausgewählte Wässer (Grubenwässer, Oberflächenwässer) in Grubenwässern des Freiburger und Morgensterner Reviers beprobt und auf anorganische und organische Komponenten analysiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Aussagen zu treffen:

- zur Konzentration v.a. organischer Komponenten in Grubenwässern
- zu Quellen sowohl anorganischer als auch organischer Komponenten
- zur zeitlichen Variabilität ausgewählter Parameter an ausgewählten Punkten
- zu teufenabhängigen und zeitabhängigen Änderungen anorganischer und organischer Komponenten im gefluteten Grubenraum

Folgende Arbeitsschnitte waren zu bewerkstelligen:

### 1) Datenrecherche zu bisherigen Untersuchungen bezüglich Anorganika/Organika im Freiburger und Morgensterner Grubenrevier

Ziel: Überblick über Ziele und Kenntnisstand der bisherigen Untersuchungen zu Organika im Freiburger/Morgensterner Grubenrevier.

### 2) Beprobung und Analyse ausgewählter Wässer im Freiburger und Morgensterner Revier

#### 2.1) fünfmalige Beprobung vorher festgelegter Punkte

Ziel: Überblick über den Zustand der ausgewählten Grubenwässer, mögliche Verunreinigungen durch Sickerwasser von der Erdoberfläche: Oberflächenwasser (versickertes Niederschlagswasser) und von vermutlich undichten Rohrleitungen mit Abwässern (Anzüchte). Bestimmung von Konzentrationen und Quellen anorganischer und organischer Komponenten in ausgewählten Gruben- und Oberflächenwässern.

Es werden beprobt (monatlich (insgesamt 5 Mal)):

- Oberflächenwasser:
  - 1) Schlüsselteich
- Einzelzuflüsse in die Grube:
  - 2) Wiesenschacht
  - 3) Steyer Verspünden
  - 4) Firstentropfwasser im Bereich Georgen Spat
  - 5) Hoffnungsschacht
- Summe mehrerer Zuflüsse:
  - 5) Schacht Überlauf (Reiche Zeche Schacht)
  - 6) Rothschnberger Stolln,
  - 7) Hauptstolln Umbruch
  - 8) Glücksilberstern Stolln (Morgensterner Grubenrevier)

*zu bestimmende Parameter:*  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Schwermetalle, Kohlensäurespezies, DOC, TIC, leichtflüchtige Organika .

## 2.2) Beprobung ausgewählter Punkte (übertage) im zweitägigen Abstand

Ziel: Im Verlauf von einem Monaten ist systematisch (alle zwei Tage) das Mundloch des Hauptstolln Umbruchs zu beproben. Vorortparameter und DOC sind dabei zu bestimmen, damit ein Vertrauensbereich für die Schwankungen dieser Werte abgeschätzt werden kann.

*zu bestimmende Parameter:* pH-Wert,  $E_H$ -Wert, Lf,  $\text{O}_2$  (% und absolut), T; DOC

## 2.3) Tiefenbeprobung im Schacht Reiche Zeche

Ziel: Beantwortung folgender Fragestellungen:

- Gibt es teufenabhängige Änderungen anorganischer/organischer Komponenten?
- Gibt es Korrelationen zwischen den Parametern?
- Welche zeitlichen Änderungen sind zu beobachten? Dazu: Vergleich der Daten mit Daten früherer Beprobungen.

*Probenahmepunkte:* Probenahmeteufen in Anlehnung an Daten von Schwengfelder (2002) (da ebenfalls Organika bestimmt: TOC, AOX)

zu bestimmende Parameter:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Schwermetalle, Kohlensäurespezies, DOC, TIC, leichtflüchtige Organika .

### **3) Interpretation der Ergebnisse**

3.1) Modellierung mit PHREEQC.

3.2) Clusteranalyse mit Kruskal-Wallis-Test.

## 2 Wissensstand

Seit vielen Jahren werden in der Freiburger Grube verschiedenartige Untersuchungen durchgeführt. In dieser Zeit wurde die Freiburger Grube eingehend erforscht. Im Jahre 1969 wurde der Bergbau eingestellt, und der Grubenbereich bis zur Rothschönberger Stollensohle wurde geflutet. Seit dieser Zeit (auch von 1913 bis 1937) wird die „Himmelfahrt Fundgrube“ als Lehrbergwerk der TU Bergakademie Freiberg genutzt. Viele Studien-, Diplom- und Doktorarbeiten sind den Untersuchungen in der Grube gewidmet.

Während der letzten Betriebsperiode (1952 bis 1969) des Bergbaus erfolgten systematische Untersuchungen der Wasserverhältnisse im ganzen Grubengebäude. Sie wurden danach als „Chronik der Grube Freiberg“ (Autorenkollektiv) gesammelt und dargestellt.

Die erheblichen Wasserbeschaffenheitsänderungen nach der Stilllegung des Freiburger Bergbaus (1969) und der sich anschließenden Flutung wurden von Milde (1973) erforscht.

Geochemische und geophysikalische (geothermische) Untersuchungen zur Wassersäule im Schacht Reiche Zeche führten Katzwedel (1982), Oelsner (1983) und Peter (1984) durch.

Von Kluge u.a. (1997) wurden umfangreiche Messungen zur Hydrogeochemie der Grubenwässer durchgeführt. Die Hydrogeochemie der Grubenwässer ist auch in den Diplomarbeiten von Winkler (1998) und Schwengfelder (2002) dargestellt. Hydrologisch-hydrogeologische Verhältnisse sind Gegenstand der Untersuchungen in der Arbeit von Berrios (1995).

Die umfangreichen hydrogeochemisch/hydrogeologischen Messungen wurden von Baacke (1995, 2000), Kolitsch (1997) durchgeführt.

Darüber hinaus stehen viele Forschungsarbeiten und –projekte in bezug auf das Lehrbergwerk zur Verfügung.



### 3 Einleitung

Die Grundwasserbeschaffenheit wird durch eine Vielzahl von verschiedenen Faktoren bestimmt. Die gelösten natürlichen Inhaltsstoffe des Grundwassers sind nicht nur von den durchflossenen Medien, sondern auch von der chemischen Beschaffenheit der Niederschlags- und Oberflächenwässer abhängig. Neben den anorganischen Wasserinhaltsstoffen sind immer organische Substanzen im Wasser zu berücksichtigen. Sie können nicht nur das Aussehen, den Geschmack und den Geruch des Wassers verschlechtern, sondern auch in bestimmten Mengen gefährlich für Menschen, Tiere und Pflanzen sein. Damit kann die Nutzbarkeit und die Bewirtschaftung des Wassers eingeschränkt werden. Außerdem ist die natürliche Zusammensetzung des Grundwassers häufig durch anthropogene Einflüsse verändert.

Die dichter werdende Besiedlung und damit zunehmend industriell und gewerblich genutzte Flächen, Deponien, Abwasserkanäle sowie die land- und forstwirtschaftliche Produktion stellen eine erhöhte Gefahr für die Grundwasserqualität dar.

Der untertägige Erzbergbau, als einer der anthropogenen Faktoren, wirkt sich ebenfalls auf die Beschaffenheit des Grundwassers aus und kann diese wesentlich beeinflussen.

Der Bergbau in Freiberg hat eine lange Geschichte. Seit dem Beginn um 1168 bis zur Einstellung 1969 wurden zahlreiche Erzgänge mit verschiedensten Metallen abgebaut. Die geschaffenen bergmännischen Hohlräume dienten neben Spalten und Klüften des Freiburger Gneises als neue Wegsamkeiten für das Grubenwasser. Zugleich wurden die hydraulischen Verhältnisse in den Gruben stark verändert. Durch die weitreichende Absenkung des Grundwasserspiegels vergrößerte sich die Oxidationszone der Lagerstätte, was die Verwitterung von sulfidischen Mineralen und damit eine verbundene Erhöhung der Mobilität von Schwermetallen im Wasser verursachte. Dabei konnten die von verschiedenen Entwässerungstollen abgeleiteten Grubenwässer so stark von Schwermetallen belastet sein, dass sie als eine Kontaminationsquelle für die Vorflut zu betrachten waren. Außerdem wurden auch Sedimentablagerungen in Stollen stark mit Metallen und Arsen belastet.

Ihrerseits bieten durch den Bergbau gebildete Hohlräume eine gute Möglichkeit zu verschiedenartigen Untersuchungen von Grubenwässern.

## 4 Der Freiburger Bergbau



**Abb.4.1** *Der Schacht Reiche Zeche.*

Zinkblende, Arsenkies, Kupfer- und Schwefelkies sowie Silbererze. Sie füllten mehr oder weniger mächtige Spalten des Freiburger Gneises auf. Daher stellt die Polysulfidzerlagerstätte Freiberg eine typische Gangerzagerstätte dar.

Der Grundstein für die Entwicklung des Bergbaues in Freiberg wurde nach der Entdeckung eines Silbererzvorkommens im Jahre 1168 gelegt. Seit dieser Zeit und bis zur endgültigen Stilllegung 1969 waren die Grubenbaue mit Unterbrechungen in Betrieb. Bergmännisch wurden rund 1100 Erz- und Mineralgänge verschiedener Orientierung bis in 700 m Tiefe aufgeschlossen (Kolitsch u.a. 2003). Die wichtigsten Erze waren Bleiglanz,

## 5 Das Grubenfeld Freiberg

Die Polysulfidzerlagerstätte Freiberg befindet sich in Mittelsachsen und gehört zu den größten Gangerzagerstätten Europas. Als Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit tritt das Freiburger Grubenfeld (23,7 km<sup>2</sup>) mit seinem Teilrevier Morgenstern (7,7 km<sup>2</sup>) auf, das im Zentrum der Lagerstätte liegt (Kolitsch u.a. 2001; s. Abb. 5.1). Der Betriebsbereich der Lehrgrube beträgt davon ca. 3,5 km<sup>2</sup>. Ca. 15 km der Gesamtlänge der aufgefahrenen horizontalen Strecken (rund 100 km) sind befahrbar (Baacke u.a. 1996).

Im März 1969 begann die Flutung der Gruben, die im April 1970 abgeschlossen war (Milde 1973). Die unter der Rothschnberger Stollnsohle (225 m Tiefe nach Kolitsch u.a. 2001) liegenden Bergbauräume (nach Milde 1973 insgesamt ca.  $5,2 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>, davon nach Kolitsch u.a. 2001  $2,6 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> im Freiburger Grubenfeld) wurden mit Grundwasser wieder aufgefüllt. Das Flutungswasser strömt zum Schacht Reiche Zeche und steigt bis zur Rothschnberger Stollnsohle auf. Der Rothschnberger Stolln führt das Überlaufwasser aus dem gefluteten Grubenraum über die Triebisch in die Elbe ab.

Das Sicker- und Grundwasser oberhalb des Flutungsraums wird vom „Königliche Verträgliche Gesellschaft Stolln“ und von Hauptstolln Umbruch in die Mulde abgeleitet (s. Anlage I (nach Baacke 2000)).

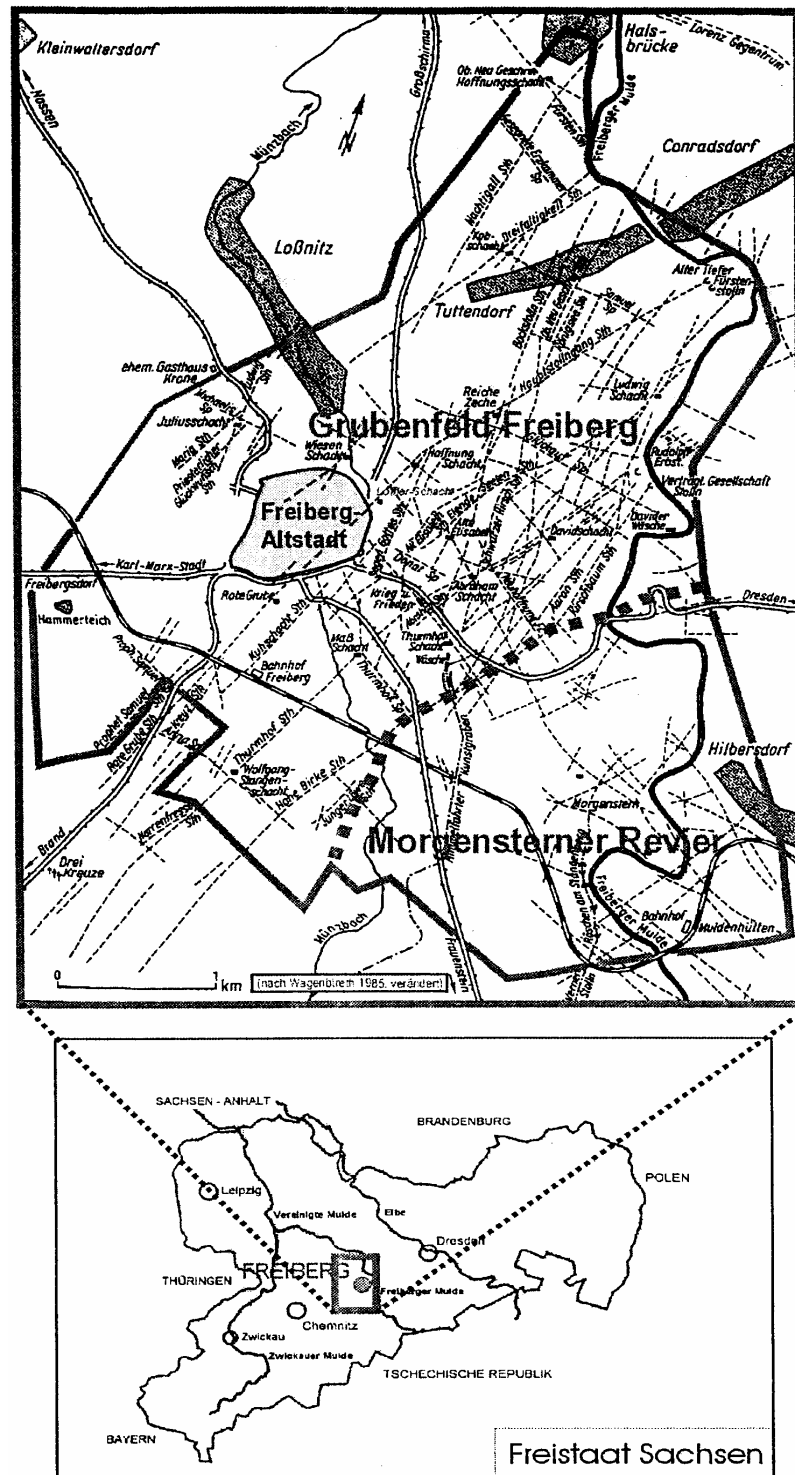
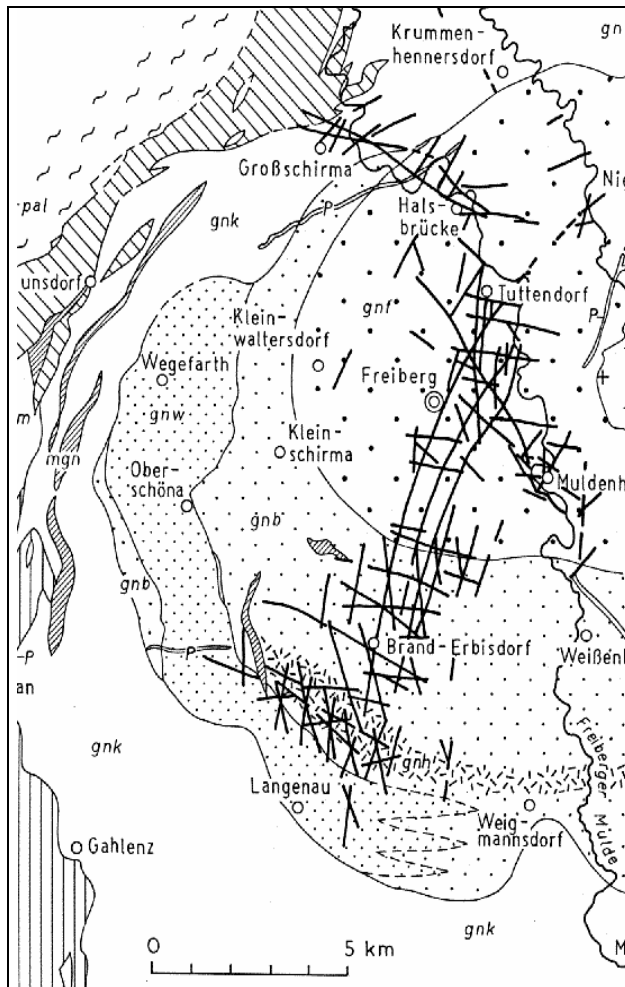



Abb.5.1 Das Grubenfeld Freiberg mit der Grube Morgenstern (aus KOLITSCH u.a. 2001).

## 6 Geologische und hydrogeologische Verhältnisse der Freiburger Lagerstätte

### 6.1 Geologie und Mineralogie



Untere Gneisstufe							
<b>gnf</b>	Freiberger Gneis	<b>gnk</b>	Marienberger Gneis (Obere Gneisstufe)		Quarzit	<b>p.</b>	Qarzarter Porphyr
<b>gnb</b>	Brander Gneis	<b>gns</b>	Schiefergneise	<b>m</b>	Glimmerschiefer	<b>L</b>	Lamprophyr
<b>gnh</b>	Himmelsfürster Gneis	<b>mgn</b>	Varietäten des Roten Gneis	<b>ppal</b>	Phyllit Altpaläozoikum		
<b>gnw</b>	Wegefärther Gneis	<b>gl</b>	Granitglimmerschiefer	<b>G</b>	Granit		

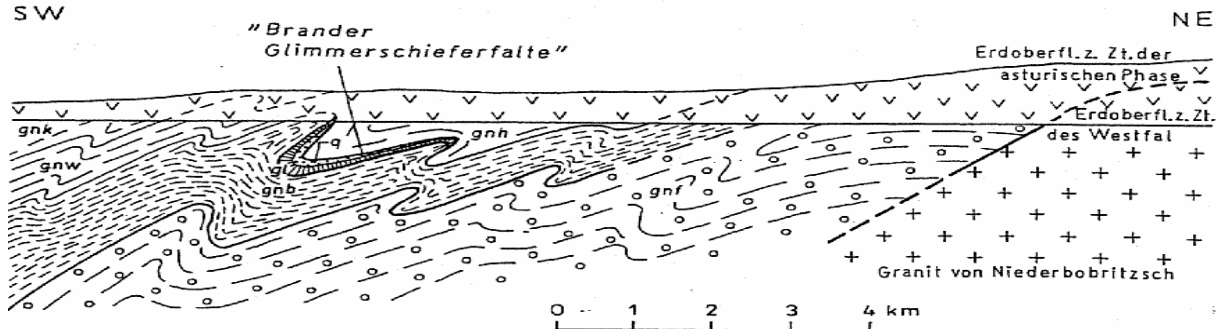


Abb.6.1 Geologische Übersichtskarte des zentralen Freiburger Lagerstättenbezirkes (oben) und Profilskizze durch die Freiburger Gneiskuppel (unten) (nach BAUMANN 1958).

### 6.1.1 Gesteine

Petrographisch besteht der Freiburger Lagerstättenbezirk im wesentlichen aus den metamorphen Gesteinen der „Freiberger Gneiskuppel“ (Untere und Obere Graugneisstufe) mit ihren epizonal-metamorphen Umhüllungsgesteinen (Glimmerschiefer und Phyllite des Kambro-Ordoviz) sowie eingeschalteten „Rotgneisen“ (kambroordovizische Orthogneise), Quarzitschiefern, Amphiboliten und Kalk-Dolomitgesteinen (Baumann 2000) (Abb.6.2).



**Abb.6.2** Geologisches Profil durch den Freiburger Lagerstädtendistrikt (mit den wichtigsten Nebengesteinen der Grubenreviere) (nach BAUMANN 1994c).

Legende: 1- Graugneise, Glimmerschiefer, Phyllit, 2- Quarzite, Metagrauwacken, 3- Metabasite, Hornblendeschiefer, Granatglimmerschiefer, 4- „Rotgneise“ (Orthogneise), 5- Karbonatgesteine, 6- Schwarzschiefer, Metasapropelite, 7- Stratiforme Mineralisationen, 8- Aufschlußniveau der Erzgänge in den drei Grubenrevieren (Zentral-Freiberg, Brand-Erbisdorf, Halsbrücke).

Die Gneise bilden eine Antiklinalstruktur. Im Freiburger und Brand-Erbisdorfer Raum ist der Gneis der Unteren Gneisstufe als Kerngneis bzw. Innerer Graugneis verbreitet. Randliche Texturvarietäten werden Brander, Wegefahrtter und Himmelsfürster Gneis genannt. Die Obere

Gneisstufe, die die Freiburger Gneiskuppel umgibt, bilden der Äußere Graugneis, der Marienberger und Annaberger Gneis (Baacke 2000).

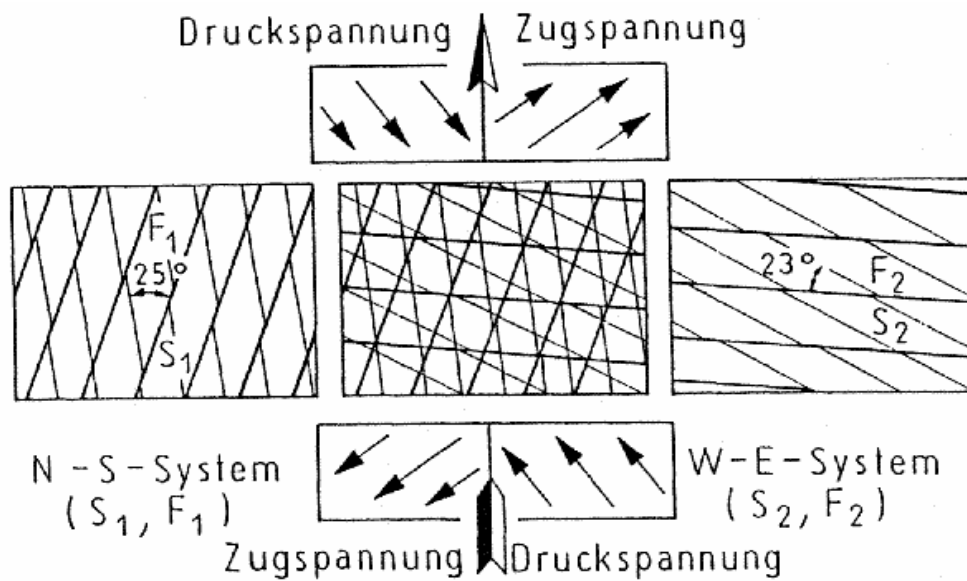
Zusammen mit diesen metamorphen Gesteinen treten noch jüngere Magmatite in Erscheinung, die teils während der variszischen Tektogenese entstanden sind (Granite, Lamprophyre, Porphyre), teils sich im Zeitraum der postvariszischen (alpidischen) Aktivierungsetappen gebildet haben (Nephelinbasalte). Ein Beispiel dafür findet sich im Füllortbereich des Schachtes Reiche Zeche in Form eines 14 m mächtigen Quarzporphyrganges (Baumann 1985).

### 6.1.2 Tektonik

Geotektonisch wurde der Freiburger Lagerstättenbezirk als Teil des Erzgebirges wesentlich von der „variszischen Tektogenese“ Mitteleuropas geformt. Er bildet innerhalb des variszischen Orogengürtels einen Teilbereich der Saxothuringischen Zone. Tektonisch sind hier drei Gesteinsstockwerke zu unterscheiden:

- prävariszisches Grundgebirgsstockwerk mit präkambrischen bis altpaläozoischen Gesteinsformationen (Biotitgneise, Glimmerschiefer);
- variszisches „Orogen“ – Stockwerk mit epimetamorphen jungpaläozoischen Gesteinen (Phyllite, Tonschiefer, Kalke); die zu dieser Zeit sich herausbildende Antiklinale wird noch von granitischen Gesteinen unterlagert;
- postvariszisches Tafelstockwerk mit intensiver Bruchtektonik; z.T. bereits prävariszisch und variszisch angelegte und postvariszisch reaktivierte Störungszonen (NE, N, NW) (Baumann 2000).

Aus der parakristallinen Gesteinsklüftung entwickelte sich im Rahmen spätvariszischer Beanspruchungen das „Freiberger Erzgangssystem“. Dieses System ist durch zwei ausgedehnte und annähernd senkrecht zueinander verlaufende Spaltenrichtungen gekennzeichnet (NE bis N, WNW bis W). Es handelt sich um zwei „Schersysteme“ ( $S_1$  und  $S_2$ ), bei denen eine bestimmte Äquidistanz in den Spaltenbeständen (ca. 400 bis 700 m) besteht, deren Ursache in einem regional weitgehend konstanten Beanspruchungsplan liegt. Den beiden Schersystemen ist entsprechend ein „Fiederspalt“-System ( $F_1$  bzw.  $F_2$ ) zugeordnet. Die Fiederspalt haben den tektonischen Charakter von Zugspalten und einen annähernd gleichwinkligen diagonalen Verlauf zu den entsprechenden Scherspalt ( $S_1/F_1 = 25^\circ$ ;  $S_2/F_2 = 23^\circ$ ; Baumann 2000; s. Abb. 6.3).



**Abb.6.3** Das Freiburger Gangsystem (nach BAUMANN 2000).

Die Scherspaltens wurden tektonisch stärker beansprucht als die jeweiligen Fiederspaltens.

Die zum Schersystem  $S_1$  gehörenden Fiederspaltens  $F_1$  zeigen ein Einfallen von  $35-60^\circ$  und ein Streichen von etwa N-S beziehungsweise bei  $S_2/F_2$  – ein Einfallen von  $60-70^\circ$  SW und ein Streichen von NW-SE.

Nach ihrem Streichen wurden die Freiburger Erzgänge von den alten Bergleuten folgendermaßen bezeichnet:

Sth.=Stehende Gänge ( $0-45^\circ$ )

Sp.=Spatgänge ( $90-135^\circ$ )

Mg.=Morgengänge ( $45-90^\circ$ )

Fl.=Flache Gänge ( $135-180^\circ$ )

Die Scherspaltens zeigen ein steiles Einfallen. Sie haben weite Erstreckungen bis 16 km. Im Gegensatz zu den Scherspaltens weisen die Freiburger Fiederspaltens eine geringere streichende Erstreckung bis 2 km und ein flacheres Einfallen auf.

Die Mächtigkeiten der Scherspaltens betragen mehrere Meter. Sie sind auf Grund ihrer großen räumlichen Erstreckung die wichtigsten Zufuhrwege der Hydrothermallösungen gewesen. Die Mächtigkeiten der Fiederspaltens betragen dagegen zwischen 5 und 40 cm und dienten als Erzverteilungsstrukturen.

Beide Struktursysteme ( $S_{1,2}$  und  $F_{1,2}$ ) bilden das bekannte „Freiburger Gangnetz“ (Baumann 2000).

### 6.1.3 Mineralisation

Die Freiburger Spaltensysteme waren auch Zirkulationswege für die aufsteigenden Hydrothermallösungen sowie die Ausscheidungsräume für die Mineralisationen. Die Vererzung folgte ausschließlich dem tektonischen Spaltensystem. Es gibt sowohl eine Teufenabhängigkeit als auch eine Streichrichtungsabhängigkeit für die Mineralisation in den Erzgängen.

Für den Freiburger Lagerstättenbezirk werden ein (spät)variszischer Mineralisationszyklus (Oberkarbon-Perm) und ein postvariszischer Mineralisationszyklus (Trias-Kreide, Tertiär) unterschieden:

#### 1 Spätvariszischer Mineralisationszyklus

##### (1) Zinn-Wolfram-Assoziation (Sn-W)

tritt im Freiburger Lagerstättenbezirk nur sporadisch auf.

##### (2) Quarz-Polymetall-Assoziation (alte Freiburger Bergmannbezeichnung –

kiesig-blendige Bleierzformation = „kb-Formation“) ist vor allem im Zentralteil des Freiburger Lagerstättenbezirks entwickelt.

Minerale: Quarz, Arsenopyrit, Pyrit, Galenit, Sphalerit.

##### (3) Uran-Quarz-Karbonat Assoziation („uqk-Formation“)

tritt in Freiberg selten auf.

Minerale : Quarz-Hornstein, Fluorit, Calcit, Chalkopyrit, Hämatit und Uranpechblende.

##### (4) Karbonatische Silber-Sulfid-Assoziation („Edle Braunspat Formation“)

tritt vor allem im südlichen Freiburger Lagerstättenbereich auf.

Minerale: Siderit, Ankerit, Dolomit, Freibergit, Sphalerit, Calcit, ged.Silber.

##### (5) Fluorit-Quarz-Assoziation („flq-Formation“) mit Quarz-Chalzedon (z.T. als Achat),

ist in Freiberg nur selten verbreitet.

Minerale : Fluorit, Baryt, Hämatit, keine Sulfide.

#### 2 Postvariszischer Mineralisationszyklus

##### (6) Eisen-Baryt-Assoziation („eba-Formation“)

ist im Freiburger Lagerstättenbezirk nur wenig verbreitet.

Eisenoxiyd-Baryt-Mineralisationen mit Quarz und Hornstein



(7) **Fluorbarytische Bleierz-Assoziation** („fba-Formation“)

„Hartes Turm“ – Quarz und Chalzedon, Baryt, Fluorit, Galenit, Sphalerit, Pyrit.

„Weiches Turm“ – Fluorit, Baryt, Galenit, Sphalerit und weniger Quarz.

(8) **Wismut-Kobalt-Nickel-Silber-Assoziation** („BiCoNiAg-Formation“)

sind regional im gesamten Freiburger Lagerstättenbezirk entwickelt.

-Arsenidische Paragenese: Quarz, Chalzedon.

-Silber-Sulfid Paragenese: Calcit, Pyrit, Tetraedrit, Sphalerit, Galenit.

(9) **Quarzige Fe-Mn-Assoziation** („Fe-Mn-Formation“)

Minerale: Quarz-Hornstein, Fluorit, Baryt.

(10) **Oxidations- und Zementationsbildungen**

Hauptbedingungen für die Oxidations- und Zementationsbildungen sind Verwitterungsprozesse in den oberflächennahen Bereichen der Erzgänge, wobei sich die primären Sulfide in entsprechende Sulfate und Oxide umbildeten (Baumann 2000).

## 6.2 Hydrologie und Hydrogeologie

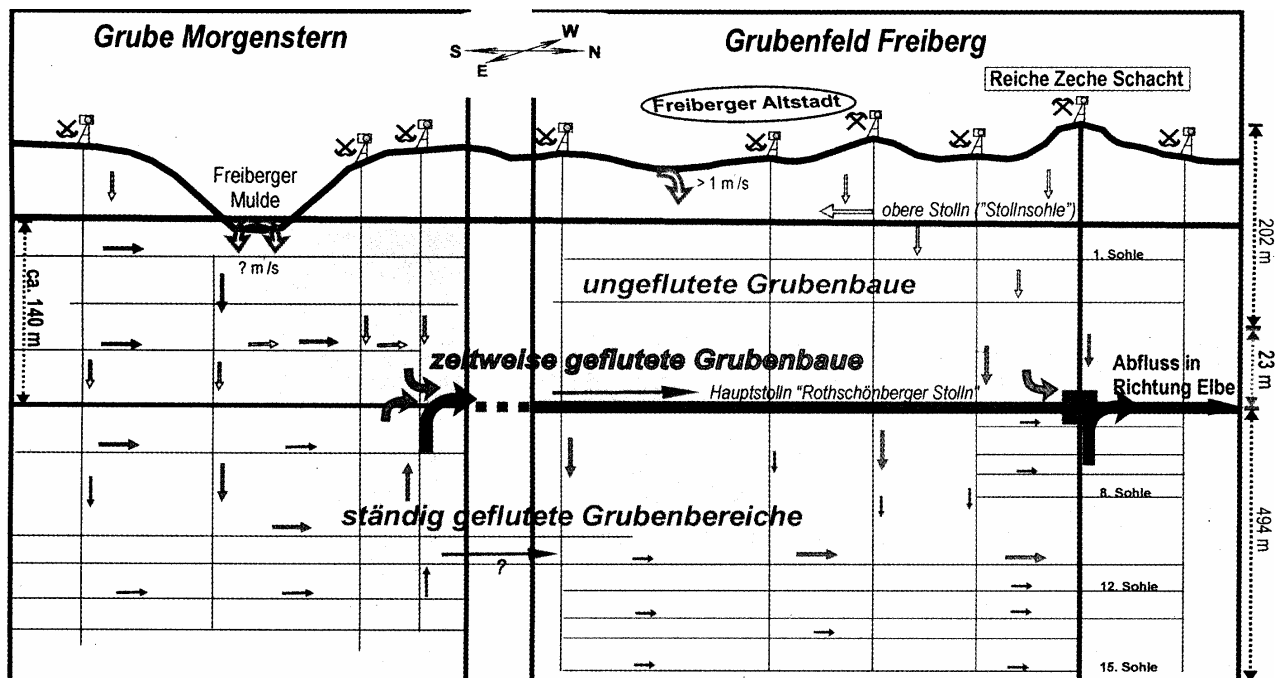
Der Freiburger Lagerstättenbezirk befindet sich im Mittelgebirgsvorland und hat ein gemäßigtes Klima. Die mittlere jährliche Lufttemperatur beträgt ca. +7,9 °C. Die durchschnittliche Niederschlagshöhe liegt bei ca. 841 mm. Die mittlere Abflußmenge beträgt 270 mm, wobei mit einer potentiellen Verdunstung von ca. 570 mm gerechnet werden kann (Berrios 1995, N.A.U.-Atlas der ehem. DDR). Die Grundwasserneubildungsrate beträgt nach Berrios (1995) 3,5 l/s\*km<sup>2</sup>.

Die Grundwasseroberfläche befindet sich nach Rösner (1987, zit. in Baacke 2000) in ca. 1 bis >6 m Tiefe. Aufgrund des Bergbaus wurden die Wasserverhältnisse in Grubennähe stark verändert (s. Abb.6.4).

Das oberirdische Grundwassereinzugsgebiet für die Freiburger Lagerstätte liegt zwischen der Wasserscheide Freiburger Mulde und der Bobritzsch und der Wasserscheide Striegis und Kleinwalterdorfer Bach. Mit dem Morgensterner Revier beträgt es ca. 34,3 km<sup>2</sup> (Kolitsch u.a. 2001). Die Freiburger Mulde, der Münzbach und der Kleinwalterdorfer Bach spielen als Entwässerungssystem des flachwelligen bis hügeligen Geländes eine große Rolle.

Der Freiburger Gneis wird von Rösner (1987) als „klüftungsfreundlich“ bezeichnet. Von seinen hydrogeologischen Eigenschaften werden die Durchlässigkeit des Untergrundes und damit die Menge und die Qualität des dem Freiburger Grubenfeld zusitzenden Wassers bestimmt. Aufgrund der Abwesenheit eigentlicher grundwasserführender Horizonte im Gneis bewegen sich die Wässer hauptsächlich auf Spalten, Klüften und bergmännisch angelegten Hohlräumen. Die bis zur Tagesoberfläche abgebauten Gangbereiche weisen eine besonders starke Wasserführung auf (Kolitsch 1997).

Das den Grubenbauen zusitzende Wasser wird, wie oben erwähnt ist, in zwei Stollnniveaus abgeführt. Das bis zu sog. Stollnsohle (338 m NN) anfallende Wasser fließt aus der Grube durch den Hauptstolln Umbruch und durch den Verträgliche Gesellschaft Stolln in die Mulde ab. Das Wasser aus der gefluteten Zone strömt dem Schacht Reiche Zeche zu und steigt bis zur Rothschnberger Stollnsohle (198 m NN) im Schacht auf (s. Anlage I (nach Baacke 2000)). Es wird vom Rothschnberger Stolln zusammen mit den Sickerwässern aus darüberliegenden Sohlen in die Triebisch abgeleitet (s. Abb.6.4).



**Abb.6.4** Schematische Darstellung des grundwassererfüllten Hohlraums des Grubenfeldes Freiberg (nach KOLITSCH u.a. 2003).

Das ins geflutete Grubengebäude zufließende Wasser (ca. 4 m<sup>3</sup>/min) besteht zu ungefähr gleichen Teilen aus gering mineralisiertem Grundwasser des geklüfteten Gneises und aus Sickerwässern aus allen Grubenbauen, die vorwiegend hoch mineralisiert (Gesamtmineralisation 500-1000 mg/L und >) sind (Kolitsch u.a. 2001).

Nach der Genese werden alle untersuchten Wässer im Rahmen dieser Arbeit folgendermaßen unterschieden:

- **Niederschlagswasser** (Synonym – „Regenwasser“) – aus der Lufthülle während Niederschlagsereignissen kondensiertes Wasser, das je nach Temperaturverhältnisse als Regen oder Schnee zur Erdoberfläche gelangt (wurde nicht analysiert, nur Niederschlagsmenge für die Meßperiode ist bekannt).
- **Oberflächenwässer** – Fließgewässer der Triebisch und der Mulde oder stehende Gewässer des Schlüsselteiches; aus dem Niederschlag gespeist.
- **Sickerwasser** (Synonym – „Tropfwasser“) – versickertes Niederschlagswasser aus der Sickerzone der Grube, das als Tropfen im Bereich der Stollensohle austritt (Tropfwasser aus dem Alten Tiefen Fürstentolln).
- **Kluftgrundwasser** – Grundwasser, das aus den Grundwassermeßstellen auf dem hydrogeologischen Versuchsfeld am Institut für Geologie entnommen wurde (DA Heinze 2002).
- **Grubenwässer** (unbekannte Herkunft) – Wässer, die nach ihrem Eintritt in der Grube auf dem Niveau der Stollensohle genommen wurden (Wiesenschacht, Hoffnungsschacht, Steyer Verspünden).
- **Stollenwässer** – Mischwässer verschiedener Zuflüsse, die auf dem Niveau der sog. Stollensohle (338 m NN) und des Rothschnberger Stollns (198 m NN) gesammelt werden und von HU, VGS und RSS aus der Grube abgeführt werden. Diese Wässer wurden übertage bei ihrem Austritt an den jeweiligen Mundlöchern genommen.
- **Flutungswässer** (Synonym – „tiefe Wässer“) – Wässer aus dem gefluteten Grubenbereich (geflutete Grubenbaue des Schachts Reiche Zeche).
- **Abwasser** – häusliche Abwässer, die eine Anzucht (Obere Kesselgasse) führt.

## 7 Untersuchungsablauf

### 7.1 Auswahl und Beschreibung der Probenahmepunkte

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde von Oktober 2003 bis März 2004 eine fünfmalige Beprobung an festgelegten Punkten im Freiburger/Morgensterner Grubenrevier durchgeführt. Die Wasserproben wurden nicht nur untertage, sondern auch an den Mundlöchern sowie aus den Oberflächengewässern (Schlüsselteich) und aus einer Anzucht (einmalige Beprobung) gewonnen. Außerdem fand am 15.04.2004 eine Tiefenprobenahme im Schacht „Reiche Zeche“ statt.

Die Festlegung der Probenahmepunkte in den Stolln im Freiburger Grubenrevier erfolgte aufgrund schon vor einigen Jahren durchgeführter Untersuchungen von Kolitsch (1997) und Schwengfelder (2002) (s. Tabelle 7.1) und sollte diese Untersuchungen fortsetzen (Zeitreihe).

Das aus der Grube abgeführte Sicker-, Gruben und Flutungswasser wurde an den Mundlöchern des Rothschönberger Stollns, des Hauptstolln Umbruchs und des Glücksilberstern Stollns (Morgensterner Revier) genommen. Auf die Beprobung des Verträgliche Gesellschaft Stollns wurde verzichtet, da zur Zeit warmes Kühlwasser von der Firma **Wacker Siltronic AG** in den Stollen eingeleitet wird.



**Abb.7.1** Mundloch des Rothschönberger Stollns.

Bei der Tiefenbeprobung im Schacht „Reiche Zeche“ wurde das Flutungswasser in festgelegten Tiefen (abgestimmt mit Schwengfelder 2002) genommen.

Die Liste aller Meßstellen mit jeweiligen Bezeichnungen bzw. Probenahmedaten sind in der Tabelle 7.1 dargestellt und in der Anlage II (Meßstellen in der Grube Freiberg) eingezeichnet.

Tabelle 7.1 Probenahmepunkte (s. dazu auch Anlage II).

<b>Meßstelle/Probenbezeichnung</b>	<b>Kurzbeschreibung / Datum</b>
<b><u>Grubenwasser</u></b>	
<b>Wiesenschacht</b>	Stollnsohle (Schwengfelder 2002)
<b>MP1</b>	01.10.2003
<b>MP8</b>	05.11.2003
<b>MP16</b>	04.12.2003
<b>MP28</b>	30.01.2004
<b>MP32</b>	05.03.2004
<b><u>Steyer Verspünden</u></b>	
<b>MP2</b>	01.10.2003
<b>MP12</b>	05.11.2003
<b>MP18</b>	04.12.2003
<b>MP29</b>	30.01.2004
<b>MP33</b>	05.03.2004
<b><u>Hoffnungsschacht</u></b>	
	Niveau Eselstolln (evtl. U18 von DA Kolitsch 1997)
<b>MP3</b>	01.10.2003
<b>MP9</b>	05.11.2003
<b>MP17</b>	04.12.2003
<b>MP26</b>	30.01.2004
<b>MP34</b>	05.03.2004
<b><u>Flutungswasser</u></b>	
<b>Reiche Zeche Überlauf</b>	Reiche Zeche Schacht, aufsteigendes Flutungswasser
<b>MP7</b>	01.10.2003
<b>MP10</b>	05.11.2003
<b>MP20</b>	04.12.2003
<b>MP27</b>	30.01.2004
<b>MP36</b>	05.03.2004
<b><u>Tropfwasser</u></b>	
<b>Stollnsohle Alter Tiefer Fürstenstolln</b>	Stollnsohle Alter Tiefer Fürstenstolln zwischen Löffler Schacht und Kreuz ATF/George Spat, ca. 10 m südlich Gitter (U3 von DA Kolitsch 1997)
<b>MP35</b>	05.03.2004
<b><u>Stollenwasser</u></b>	
<b>Hauptstolln Umbruch</b>	Mundloch des Hauptstolln Umbruch
<b>HU</b>	11.11.2003
<b>MP13</b>	29.11.2003
<b>MP19</b>	06.01.2004
<b>MP31</b>	08.02.2004
<b>MP38</b>	07.03.2004
<b><u>Glücksilberstern Stolln</u></b>	
	Morgensterner Grubenrevier (Mundloch direkt rechtsseitig der Mulde)
<b>MP6</b>	16.10.2003
<b>GSS</b>	08.11.2003
<b>MP15</b>	30.11.2003
<b>MP24</b>	18.01.2004
<b>MP30</b>	22.02.2004
<b><u>Rothschönberger Stolln</u></b>	
	Mundloch des Rothschönberger Stollns im Triebischtal bei Rothschönberger
<b>RSS</b>	02.11.2003
<b>MP21</b>	14.12.2003
<b>MP22</b>	11.01.2004
<b>MP25</b>	15.02.2004
<b>MP37</b>	07.03.2004

**Fortsetzung:**

<b><u>Oberflächenwasser</u></b>	
<b>Schlüsselteich</b>	Auslauf
<b>MP4</b>	16.10.2003
<b>MP11</b>	06.11.2003
<b>MP14</b>	30.11.2003
<b>MP23</b>	17.01.2004
<b>MP39</b>	15.03.2004
<b><u>Tiefenwasser</u></b>	
<b>Tiefenbeprobung im Schacht "Reiche Zeche"</b>	15.04.2004
<b>P1 (P10)</b>	Reiche Zeche Überlauf – 198,4 m über NN
<b>P2 (P9)</b>	Reiche Zeche Schacht – 118,4 m über NN
<b>P3</b>	Reiche Zeche Schacht – 78,4 m über NN
<b>P4</b>	Reiche Zeche Schacht – 38,4 m über NN
<b>P5</b>	Reiche Zeche Schacht – 1,6 m unter NN
<b>P6</b>	Reiche Zeche Schacht – 61,6 m unter NN
<b>P7</b>	Reiche Zeche Schacht – 121,6 m unter NN

Zusätzlich bestand die Gelegenheit, einmalig (27.10.2003) eine Anzucht – der oberen Kesselgasse zu beproben (Probe MP 5).

## 7.2 Probenahme

Direkt an jedem Probenahmepunkt wurden physikochemische Parameter (pH,  $E_H$ , Lf,  $O_2$  und T) gemessen und ein kompletter Satz von Flaschen aufgefüllt. Für verschiedene



Wasseranalysen wurden jeweilig verschiedenartige Flaschen verwendet:

für LCKW – 1 L Glasflasche

für Spurenelemente – 100 mL Plastikflasche

für Haupt- und Nebenionen – 500 mL Plastikflasche

für Säure- und Basenkapazität – je 100 Plastikflasche

für TIC – 100 mL Glasflasche

für DOC – 100 mL Glasflasche

**Abb.7.2** Probenahme an der Meßstelle Steyer Verspünden.

Vor der Probenahme wurde jede Flasche mit dem Probenwasser konditioniert und danach randvoll gefüllt. Das Wasser für die DOC- und Spurenelement-Bestimmung wurde zusätzlich

vor Ort filtriert (Porenweite 0,45 µm), wobei die Proben für die SM-Analysen außerdem mit 5 Tropfen HNO<sub>3</sub> angesäuert wurden. Dies ermöglichte die Schwebstoffe, große Kolloide sowie Bakterien (s. Anlage IV), die unerwünschte Redoxreaktionen verursachen können, aus dem Probenwasser zu eliminieren und die Metalle mobil bleiben zu lassen.

Aufgrund des geringen Zuflusses des Tropfwassers im Meßzeitraum wurde die Probe im Alter Tiefer Fürstenstolln seit der letzten Probenahme in einem Plastikeimer gesammelt. Die letzte Wasserbeprobung am Mundloch des Glücksilberstern Stollns war unrepräsentativ, da das Wasser am Meßort aus der Mulde zufließt (s. Anlage III).

Nach der Probenahme wurden die Flaschen ins Labor des Lehrstuhls Hydrogeologie transportiert und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

## 7.3 Analytik

### 7.3.1 Physikochemische Vorortparameter der Wässer

Alle physikochemischen Parameter wurden gleichzeitig zu jeder Probenahme elektrometrisch gemessen. Es wurden pH-Wert, E<sub>H</sub>-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt (in % und mg/L) sowie Temperatur des Wassers mittels der Meßgeräte der Firma **WTW** (s. Anlage Vb(e)), Weilheim bestimmt:



pH-Meßgerät: pH 320 mit Elektrode SenTix 41

E<sub>H</sub>-Meßgerät: pH 320 mit Elektrode ORP

Sauerstoffmeßgerät: Oxi 320 mit Elektrode  
CellOx 325.

Leitfähigkeitsmeßgerät: LF 320 mit Elektrode  
TetraCon® 325

**Abb.7.3** Die verwendeten Meßgeräte beim Einsatz untertage.

Wenn es möglich war, wurden die Messungen aller Parameter unmittelbar an der Austrittsstelle durchgeführt (Wiesenschacht, Steyer Verspünden). Andernfalls (Reiche Zeche Überlauf erste Probenahme) wurde ein Meßbecher zur Wassersammlung verwendet. Der sich einstellende konstante Meßwert wurde am Meßgerät abgelesen.

Der gemessene  $E_H$ -Wert des Wassers wurde auf das Potential der Wasserstoffelektrode korrigiert. Die Umrechnung für die Silber/Silberchlorid-Elektrode mit KCl-Lösung (3 mol/L) erfolgte folgendermaßen. Nach der Gleichung  $E_{0(25^\circ\text{C})} = E_t - 0,198(T-25) \text{ mV}$  wird das temperaturkorrigierte Redoxpotential ermittelt, wo  $E_t$  – gemessener  $E_H$ -Wert und  $T$  – Wassertemperatur sind. Zu dem muß noch die Bezugsspannung der Ag/AgCl – Elektrode bei gemessener Temperatur addiert werden (Tabelle 14 bei Hölting 1996):

$$E_H = E_{0(25^\circ\text{C})} + E_B \quad (\text{Hölting 1996}).$$

Bei der Sauerstoffmessung wurde der Sauerstoffgehalt des Wassers absolut (in mg/L) ermittelt, und dazu wurde auch das Sättigungsdefizit (prozentuale Abweichung des gemessenen Sauerstoffgehalt vom maximal möglichen für das beprobte Wasser) angegeben.

### 7.3.2 Wasserinhaltsstoffe

Nach jeder Probenahme in der Grube, aus den Oberflächengewässern oder Mundlöchern wurden zahlreiche Untersuchungen zur Bestimmung verschiedener Wasserinhaltsstoffe durchgeführt. Größtenteils wurden die Analysen im wasserchemischen Labor des Lehrstuhls für Hydrogeologie, Meißer Bau, durchgeführt. Neben der Bestimmung der Konzentrationen anorganischer Wasserinhaltsstoffe wurden die Wässer auf Anwesenheit organischer Substanzen (DOC, leichtflüchtige Organika) analysiert.

#### 7.3.2.1 Haupt- und NebenkompONENTEN

Die Analysen wurden im Labor des Lehrstuhls für Hydrogeologie durchgeführt. Bestimmt wurden folgende Wasserinhaltsstoffe:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Alle Haptionen wurden mittels der Ionenchromatographie (IC) qualitativ bestimmt (s. Anlage Vb(d)).

Die Durchführung der Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ , und  $\text{NO}_2^-$  erfolgte photometrisch mit Hilfe des Gerätes **DR/200** (direct reading spectrophotometer) (s. Anlage Vb(c)). Die Proben wurden vor Ort unfiltriert ausgewählt und nur unmittelbar vor jeder Analyse durch  $0,45\mu\text{m}$  Filteransätze hindurchgelassen. Die Ergebnisse wurden in mg/L angegeben.

Die Fluorid-Konzentration wurde mittels der ionensensitiven Elektrode mit Ionenstärke-Puffer (F 500 der Firma WTW) bestimmt (s. Anlage Vb(c)). Am mit der Elektrode verbundenen Meßgerät wurde die Spannung in mV abgelesen und dann mittels Kalibriergeraden in mg/L umgerechnet.



Die Bestimmung von Kohlensäurespezies ( $\text{CO}_2_{\text{gelöst}}$  und  $\text{HCO}_3^-$ ) erfolgte mittels des Gerätes **Digital Titrator** der Firma **HACH** (s. Anlage Vb(c)). Die Analysen wurden durch Titration mit Salzsäure (0,1 n HCl) und Natronlauge (0,1 n NaOH) durchgeführt, wobei die pH-Änderungen mittels Einstabmesskette festgestellt wurden. Der pH-Wert aller Wasserproben liegt zwischen 4,3 und 8,2. Deshalb ist der Anteil an  $\text{CO}_3^{2-}$  vernachlässigbar, so dass  $Q_c = c\text{CO}_2_{\text{gelöst}} + c\text{HCO}_3^-$  ist.

### 7.3.2.2 Spurenelemente

Die Spurenelemente wurden nur für die erste Probenahme aus der Grube bzw. aus den Mundlöchern sowie für die Tiefenbeprobung im Schacht „Reiche Zeche“ bestimmt. Das Probenwasser aus der Grube wurde nach Kanada geschickt und dort im **ACTLAB** mittels **ICP-MS** untersucht. Die Analysen der Spurenelemente des Wassers von der Tiefenprobenahme wurden im Labor des Instituts für Mineralogie mittels **ICP-AES** durchgeführt.

### 7.3.2.3 Gelöster organischer (DOC) und gesamter anorganischer (TIC) Kohlenstoff

Die Bestimmung von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) und des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) wurde im Labor des Lehrstuhls Hydrogeologie mittels des Gerätesystems „liqui TOC“ von der Firma „Elementar Analysensysteme GmbH“ durchgeführt (s. Anlage Va(a)).

Grundlage der TIC-Bestimmung ist die Verdrängungsreaktion von  $\text{CO}_2_{\text{gelöst}}$  oder Hydrogencarbonaten bzw. Carbonaten mittels einer starken Säure. Bei der vorhandenen Apparatur wurde Phosphorsäure (1,75 Molar) verwendet. Das gebildete (vordrängte)  $\text{CO}_2$  wurde mit dem gleichen IR-Detektor gemessen. Als Kalibrierungssubstanz diente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wasserfrei.

Bei der Analyse des DOC wurden die organischen Verbindungen (hauptsächlich Huminsäure) in der Lösung zu Kohlendioxid oxidiert. Die Oxidation wurde nasschemisch durch geeignete Oxidationsmittel und durch UV-Bestrahlung durchgeführt. Die Probe wurde bei ca. 65° C mit Natriumperoxodisulfat-Lösung (1,5 Molar) versetzt. Zur Unterstützung des Zersetzungsprozesses wurde die Lösung zusätzlich mit einer UV-Lampe bestrahlt. Das gebildete  $\text{CO}_2$  wurde mittels des Trägergases (Sauerstoff) ausgetrieben und in einem IR-Detektor gemessen. Es erfolgte eine Abschwächung des IR-Signals, welches elektrometrisch registriert wurde. Über eine Kalibrierung konnte man den Gehalt an  $\text{CO}_2$  und somit den

DOC-Gehalt bestimmen. Als Kalibrierungssubstanz wurde Kaliumhydrogenphthalat verwendet.

#### 7.3.2.4 Leichtflüchtige Organika

Die Bestimmung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (LKW) bzw. Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) wurde mittels der Gaschromatographie und eines Massenselektiven Detektors (EM 640) der Firma **Bruker Daltonik** im Labor des Lehrstuhls für Hydrogeologie durchgeführt (s. Anlage Va(b)).

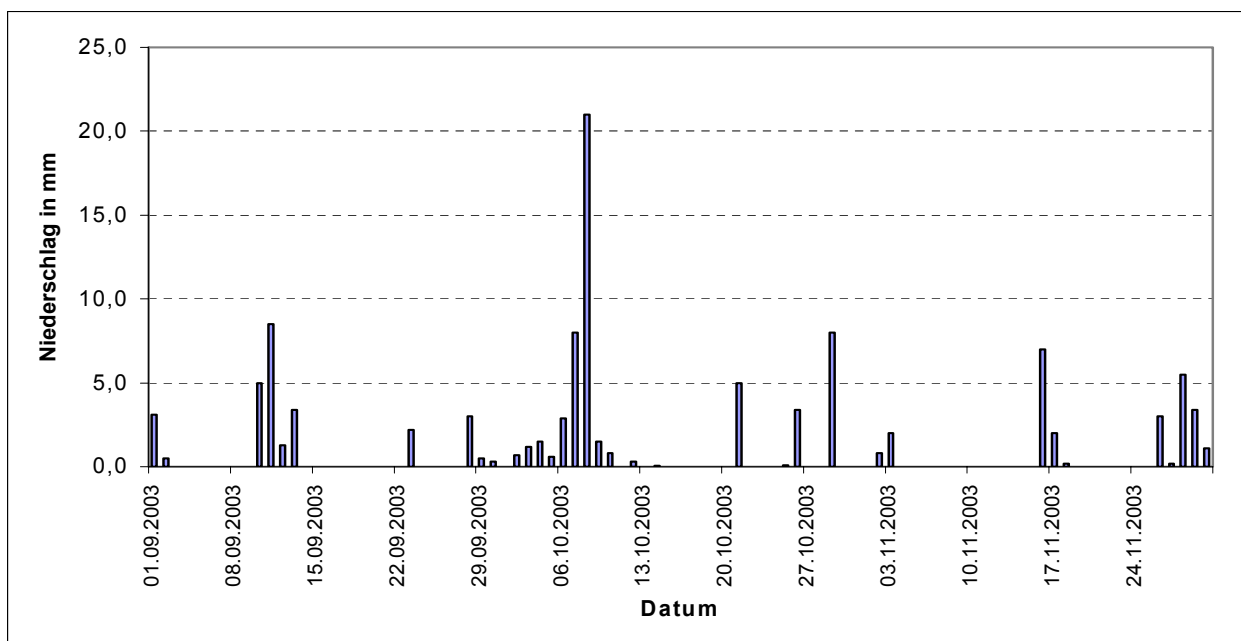
Die Gaschromatographie ist eine Methode zur Auftrennung von Stoffgemischen, wobei das Trennprinzip auf der Verteilung der Probesubstanzen zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruht (Weber 1992).

Die leichtflüchtigen organischen Substanzen werden in einer Desorptionskammer durch die erhöhte Temperatur verdampft und mittels des Trägergasstromes auf die Trennsäule transportiert. Die Auftrennung erfolgt durch die obengenannte Verteilung, und die Einzelsubstanzen eluieren entsprechend ihrer Retentionszeiten. Mit einem Massenselektiven Detektor werden die Substanzpeaks identifiziert.

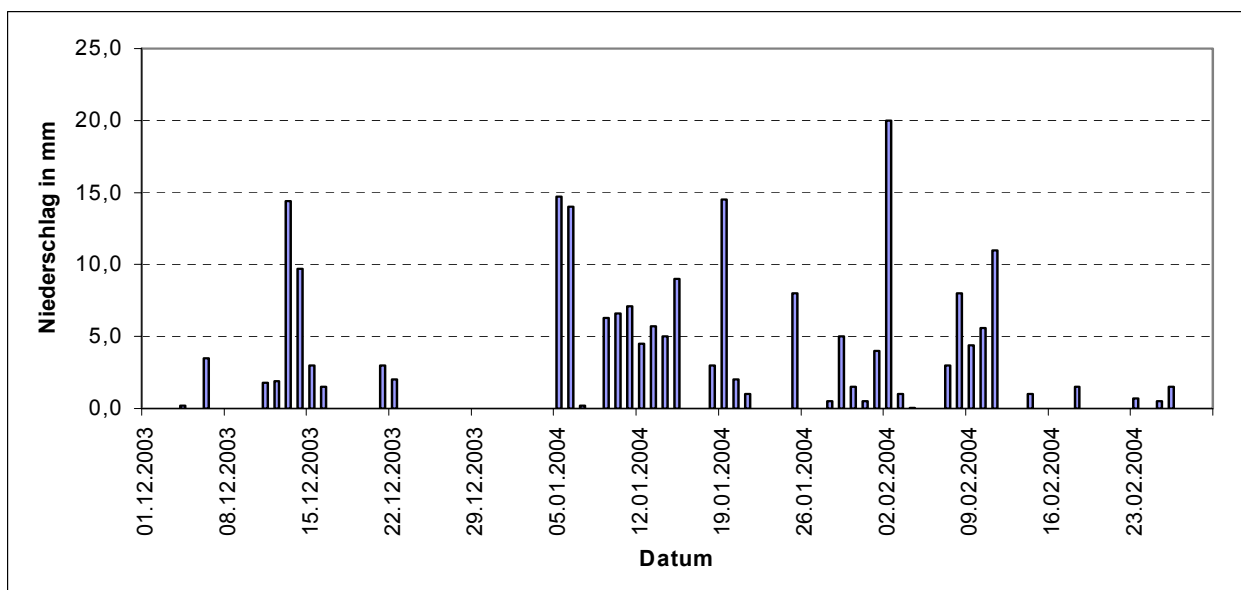
## 8 Darstellung der Meßergebnisse

### 8.1 Niederschlagsereignisse für Meßperiode

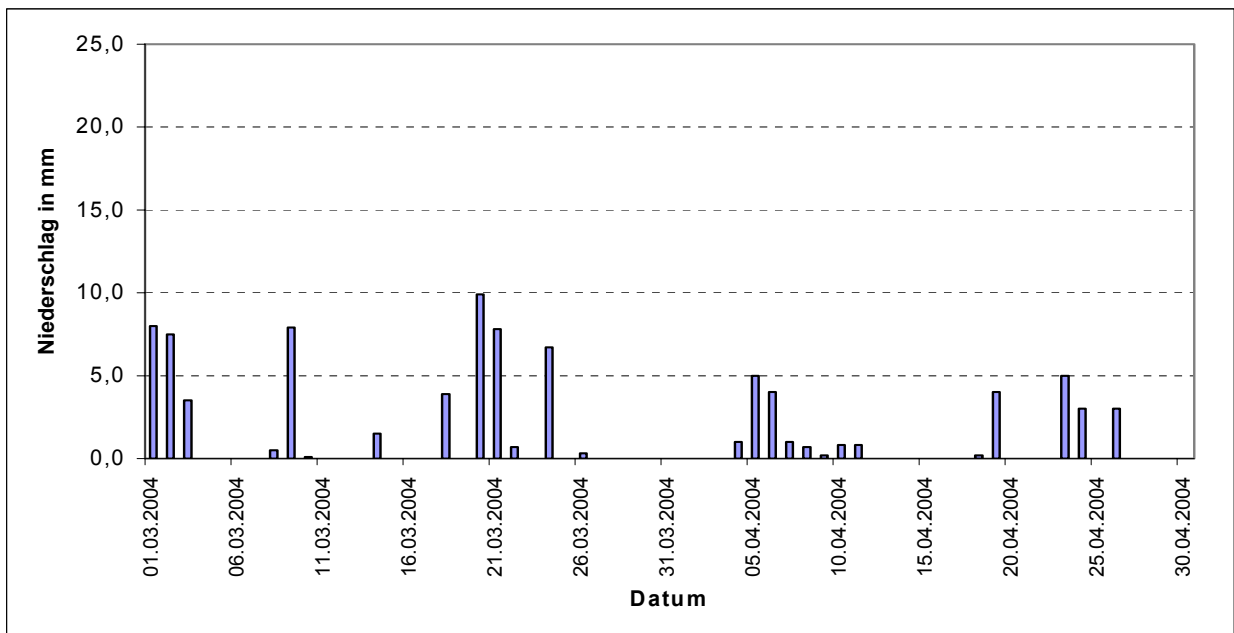
Die Daten von Niederschlagsereignissen für die Meßperiode (genommen von **IÖZ** (Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum)) sind in der Abb.8.1 (a, b, c) dargestellt. Die Meßstation befindet sich auf dem Dach eines Gebäudes des Lehrbergwerkes Reiche Zeche.



**Abb.8.1a** Niederschlagsereignisse im Zeitraum September-November (Tageswerte).



**Abb.8.1b** Niederschlagsereignisse im Zeitraum Dezember-Februar (Tageswerte).



**Abb.8.1c** Niederschlagsereignisse im Zeitraum März-April (Tageswerte).

## 8.2 Hydrogeochemie der Wässer

Der Untersuchungsablauf und die Analysenverfahren zur Ermittlung von verschiedenen Wasserinhaltsstoffen sind in Abschnitt 7.3 dargestellt. Sämtliche Meßdaten sind im Anlage III beigelegt.

### 8.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert stellt einen der wichtigsten Parameter des Wassers dar. Unter dem pH-Wert wäßriger Lösungen wird der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität verstanden ( $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ). Der pH-Wert des neutralen Wassers liegt bei 7. In sauren Lösungen nimmt er ab ( $\text{pH} < 7$ ). In basischen Lösungen liegt der pH-Wert über 7.

Vom pH-Wert hängt vor allem die Löslichkeit verschiedener Stoffe ab, z. B. werden die meisten Metallionen im sauren Milieu besser gelöst. In basischen Lösungen fallen sie dagegen aus. Im Gegensatz dazu hat der pH-Wert für die Löslichkeit der Ionen wie  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  keine Bedeutung.

Eine große Rolle spielt der pH-Wert für das Gleichgewicht von Kohlensäurespezies in der Lösung. Während zwischen  $\text{pH}=7$  und  $\text{pH}=10$  fast nur  $\text{HCO}_3^-$  vorliegt, sind  $\text{CO}_3^{2-}$  bei  $\text{pH}>11$  und  $\text{CO}_2$  bei  $\text{pH}<4$  vorwiegend vorhanden.

In unbelasteten Gebieten liegt der pH-Wert vom Regenwasser um 5,5 bis 6,5 (Rösler, Meier 1983, zit. in Baacke 1995). Die pH-Werte des normalen Grundwassers in der Freiburger Graugneiszone liegen um 6,5 (Rösner 1987).

Eine Übersicht zu pH-Entwicklungen der beprobten Wässer aus verschiedenen Meßstellen ist in Abb.8.2-8.4 gegeben.

Die pH-Werte der meisten untersuchten **Grubenwässer** liegen zwischen 6,29 (Wiesenschacht) und 7,46 (Hoffnungsschacht) (s. Abb.8.2). Der pH-Wert des **Flutungswassers** (Reiche Zeche Überlauf) bewegt sich im Bereich 6,08 bis 6,42. Das **Sickerwasser** aus dem Alten Tiefen Fürstenstolln ist mit dem pH-Wert 4,78 das sauerste. Dazu kommt es höchstwahrscheinlich aufgrund der Verwitterung von sulfidischen Mineralen. Die beprobten **Stollenwässer** unterscheiden sich gering im pH-Wert. Die Schwankungsbreite beträgt 6,79 bis 7,79 (Hauptstolln Umbruch). Im Glücksilberstern Stolln (Morgensterner Revier) wurden die niedrigsten pH-Werte festgestellt. Sie liegen zwischen 5,35 und 5,89 pH-Einheiten (s. Abb.8.3).

Das Wasser des Schlüsselteichs (**Oberflächenwasser**) weist während der Meßperiode keine starken pH-Änderungen auf. Die Werte bewegen sich in diesem Zeitraum zwischen 7,04 und 7,54. Nach dem Schmelzen der Eisdecke Anfang März kam es zu einer geringfügigen Absenkung des pH-Werts auf 6,79 (Abb.8.3).

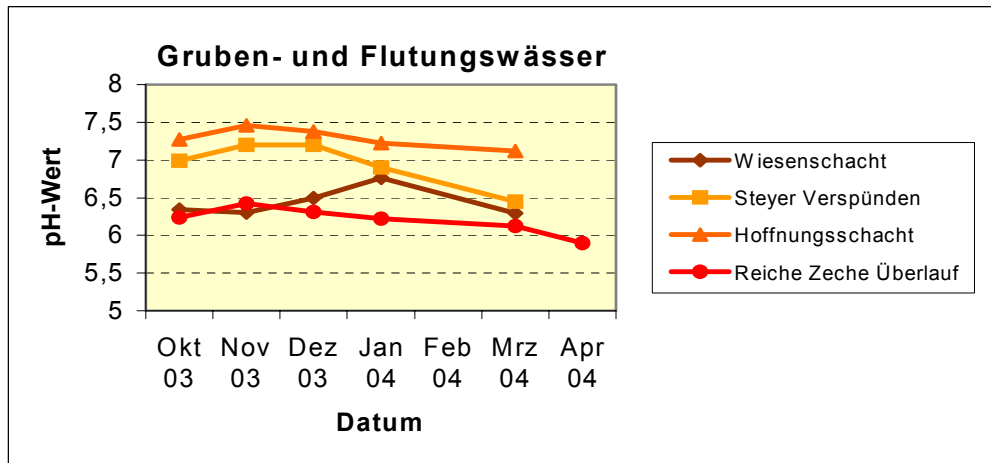


Abb.8.2 pH-Werte der untersuchten Gruben- und Flutungswässer.

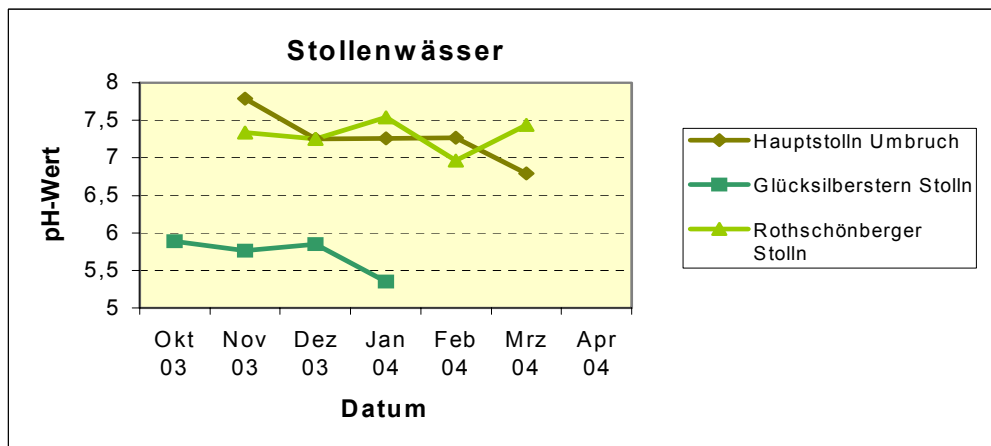


Abb.8.3 pH-Werte der untersuchten Stollenwässer.

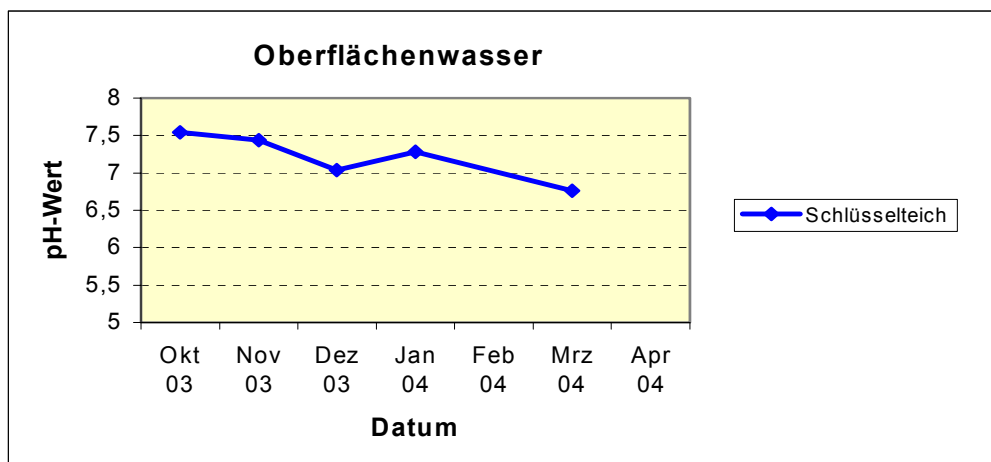


Abb.8.3 pH-Werte des Wassers vom Schlüsselteich.

### 8.2.2 Redoxpotential

Das Redoxpotential, oder  $E_H$ -Wert, ist ein Maß, um das Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen der wäßrigen Lösungen zu beschreiben. Es wird als die sich aus Redoxreaktionen im Wasser einstellende Spannungsdifferenz [mV] gegenüber einer Elektrode (Wasserstoffelektrode) definiert.

Das Redoxpotential ist von Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffgehalt sowie von im Wasser vorhandenen Redoxpaaren abhängig. Es kann durch die NERNST'sche Gleichung ermittelt werden (Worch 1997):

$$E_H = E_H^0 + (2,3 \cdot R \cdot T / nF) \cdot \lg(c_{\text{ox}} / c_{\text{red}}),$$

wo  $E_H^0$  – Standardredoxpotential, V;

T – Temperatur, K;

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

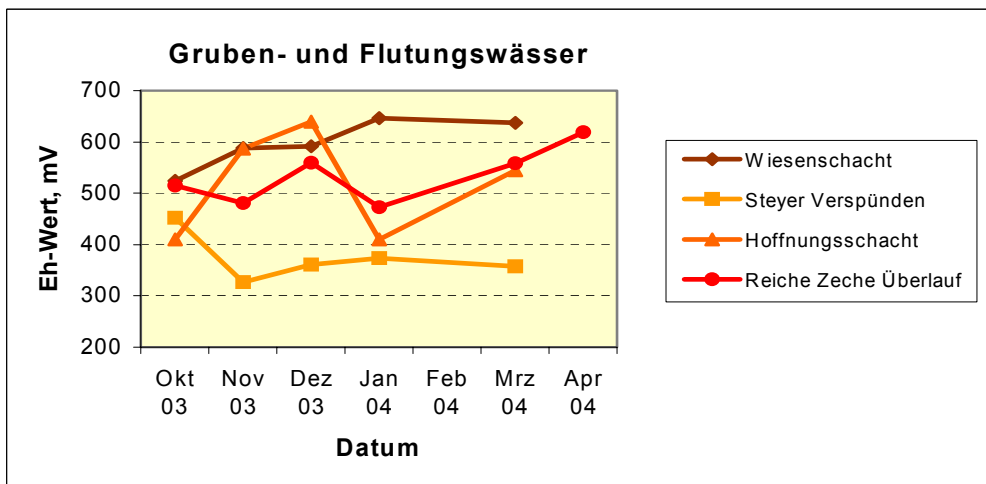
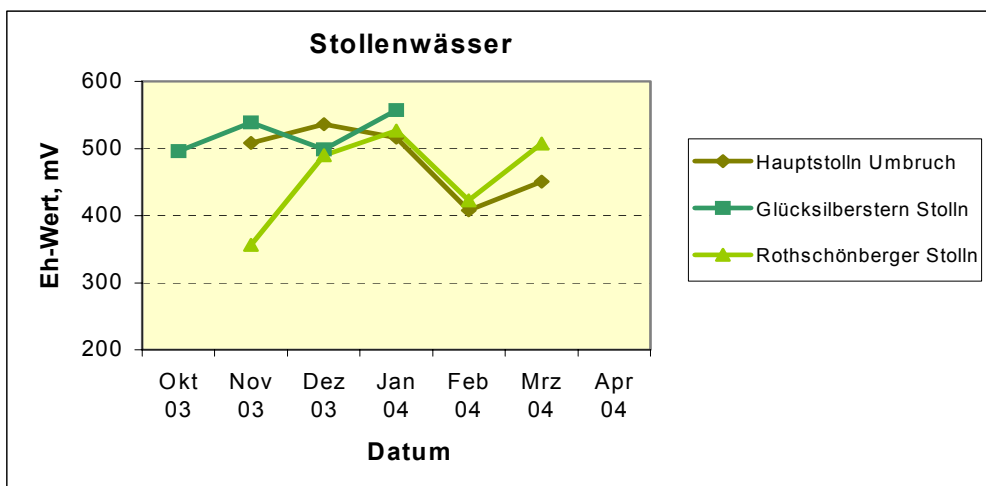
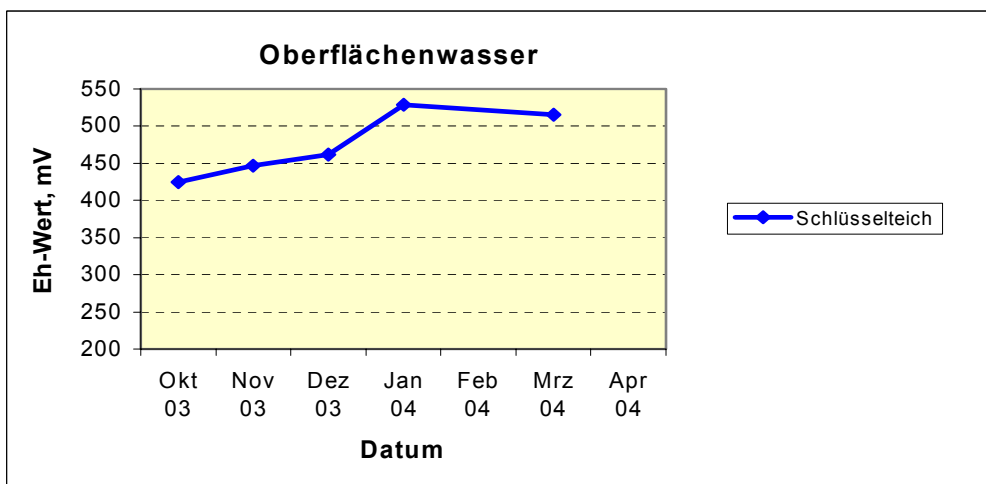
n – Zahl der ausgetauschten Elektronen;

F – Faraday-Konstante ( $96490 \text{ C mol}^{-1}$ )

Darüber hinaus wird die Wasserlöslichkeit von verschiedenen Metallen außer vom pH-Wert auch vom  $E_H$ -Wert beeinflusst.

Im Wasser sind reduzierende Bedingungen vorhanden, wenn dessen  $E_H$ -Wert im Bereich 0 bis –400 mV liegt. Teilreduzierende Verhältnisse herrschen im Wasser mit  $E_H$ -Werten zwischen 0 und 400 mV. Alle Werte > 400 mV weisen auf die oxidierenden Bedingungen im Wasser hin.

Auf das Redoxpotential übt vor allem der Sauerstoffgehalt des Wassers einen Einfluß aus. Dieser Zusammenhang zwischen beiden Parametern ist in den untersuchten Gruben- und Flutungswässern aber nur annähernd zu finden (s. Abb.8.4 und Anlage IIIa). Das Redoxpotential des **Flutungswassers** vom Überlauf im Schacht Reiche Zeche verhält sich umgekehrt zu der Sauerstoffgehaltentwicklung. Die  $E_H$ -Werte betragen hier 472 bis 619 mV. In beprobten **Grubenwässern** wurden die  $E_H$ -Werte zwischen 327 (Steyer Verspünden) und 647 mV (Wiesenschacht) ermittelt. Das weist darauf hin, daß die Wässer, außer Steyer Verspünden mit teilreduzierenden Verhältnissen, oxidierend wirken. Das **Tropfwasser** vom Alter Tiefer Fürsten Stolln weist mit 745 mV ein extrem hohes Redoxpotential im Vergleich zu anderen Grubenwässern auf.

Abb.8.4  $E_H$ -Werte der ausgewählten Gruben- und Flutungswässer.Abb.8.5  $E_H$ -Werte der ausgewählten Stollenwässer.Abb.8.6  $E_H$ -Werte des Wassers vom Schlüsselteich.



Das Redoxpotential der **Stollenwässer** zeichnet sich auch durch relative Unbeständigkeit aus (s. Abb.8.5). Während die  $E_H$ -Werte des Wassers vom Glücksilberstern Stolln im Bereich 496 bis 557 mV liegen, bewegen sie sich in Wässern von Hauptstolln Umbruch und Rothschnberger Stolln zwischen 356 (Rothschönberger Stolln) und 536 mV (Hauptstolln Umbruch).

Die  $E_H$ -Werte des **Oberflächenwassers** schwanken von 425 bis 529 mV (s. Abb.8.6), womit sie zu den oxidierend wirkenden Wässern zählen.

Im Wasser der **Anzucht** wurde bei der einmaligen Beprobung der  $E_H$ -Wert von 364 mV ermittelt.

### 8.2.3 Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wäßriger Proben spiegelt die Gesamtkonzentration der im Wasser gelösten dissoziierten Inhaltsstoffe (Ionen) wider und erlaubt damit eine schnelle Abschätzung der Mineralisation eines Wassers im Gelände anzustellen ( $1 \mu\text{S}/\text{cm} \approx 0,7 \text{ mg/L}$ ). Sie ist von Temperatur, Art und Konzentration der Ionen abhängig. Üblicherweise wird die elektrische Leitfähigkeit bei einer Bezugstemperatur von  $25^\circ \text{C}$  angegeben (Kölle 2001).

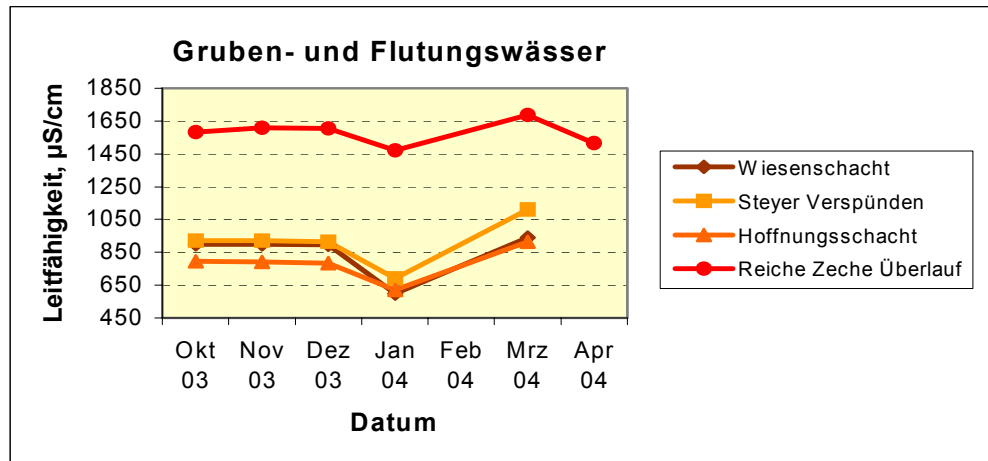
Einige der Leitfähigkeitsmeßwerte in unterschiedlichen flüssigen Medien werden nach Mattheß (1990) dargestellt:

$4,2 \cdot 10^{-2} \mu\text{S}/\text{cm}$	reinstes Wasser
$0,5 - 5 \mu\text{S}/\text{cm}$	destilliertes Wasser
$5 - 30 \mu\text{S}/\text{cm}$	Regenwasser
$30 - 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$	Grundwasser
$45000 - 55000 \mu\text{S}/\text{cm}$	Meerwasser
$>100000 \mu\text{S}/\text{cm}$	Ölfeldwasser

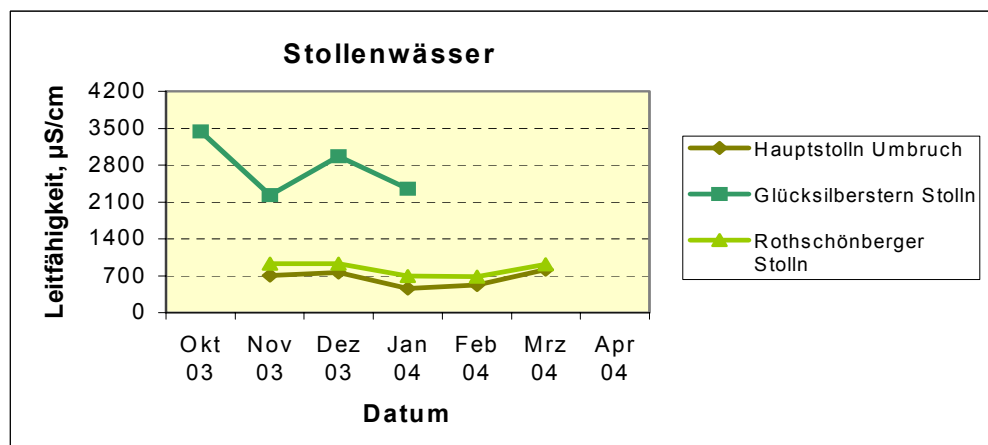
Nach der Trinkwasserverordnung vom 05.12.1990 wird der Grenzwert für die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  bei  $25^\circ \text{C}$  festgelegt (Kölle 2001).

Die beprobten **Grubenwässer** weisen im allgemeinen relativ hohe Leitfähigkeitswerte auf. Im Meßzeitraum schwanken sie zwischen ca. 800 und  $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$  (s. Abb.8.7)

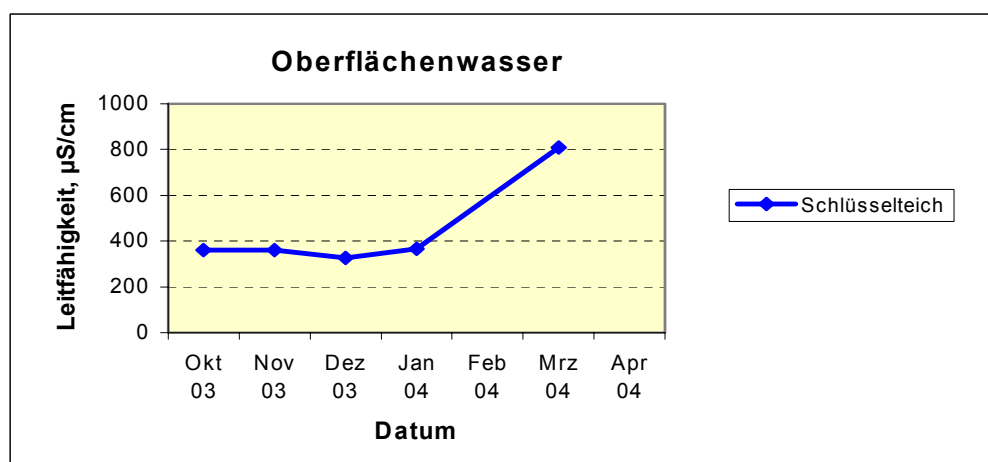
Die Leitfähigkeit **des Wassers aus gefluteten Grubenbauen** (Reiche Zeche Überlauf) ist deutlich höher. Die Schwankungsbreite beträgt 1471 bis  $1686 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Mit  $1284 \mu\text{S}/\text{cm}$  ist das **Sickerwasser** im Alter Tiefer Fürstenstolln (nur einmalige Beprobung) auch hoch mineralisiert.



**Abb.8.7** Gang der Leitfähigkeit in den Gruben- und Flutungswässern.



**Abb.8.8** Gang der Leitfähigkeit in den Stollnwässern.



**Abb.8.9** Gang der Leitfähigkeit im Schlüsseiteich.

In der Entwicklung aller Kurven ist eine gemeinsame Tendenz festzustellen. Von Oktober bis Dezember 2003 bleiben die Werte ungefähr konstant. Im Januar 2004 erfolgt eine Absenkung der Leitfähigkeit und danach im März ihr Anstieg. In diesem Zeitraum liegen auch das Minimum und das Maximum der in der Meßperiode ermittelten Werte. Diese Schwankungen könnten mit Niederschlagsereignissen (s. Abb.8.1) verbunden sein (Verringerung der Gesamtmineralisation aufgrund des sog. Verdünnungseffektes wegen der von der Erdoberfläche versickerten gering mineralisierten Niederschlagswässer).

In allgemeinen Zügen sollten **die von den Stollen abgeführten Wässer** die Beschaffenheit der Grubenwässer widerspiegeln. Wie die Abb.8.8 zeigt, beträgt die Schwankungsbreite der Leitfähigkeitswerte in Stollnwässern 464 (Hauptstolln Umbruch) bis 934  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Rothschönberger Stolln). Der Kurvenverlauf ist dabei auch dem Gang der Leitfähigkeit in den Grubenwässern ähnlich.

Im Mundloch des Glücksilberstern Stollns (Morgensterner Revier), der sich nicht weit von der Hütte befindet, wurden Werte im Bereich 2230 bis 3440  $\mu\text{S}/\text{cm}$  festgestellt. Wie durch Analysen bestimmt wurde, ist dieses Wasser stark von Sulfationen belastet, und die Konzentrationen der übrigen Hauptkomponenten sind im Vergleich zu anderen Grubenwässern sehr erhöht.

Die Leitfähigkeit im **Schlüsselteich** schwankt im Meßzeitraum in engen Grenzen und beträgt 325 bis 365  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Der im März gemessene Wert mit 809  $\mu\text{S}/\text{cm}$  kann als eine Ausnahme betrachtet werden (s. Abb.8.9).

Das Wasser aus der **Anzucht** weist, wie zu erwarten war, mit 1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eine relativ hohe Leitfähigkeit auf.

#### 8.2.4 Sauerstoffgehalte

Die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff spielt eine wichtige Rolle zur Charakterisierung des chemischen Zustandes des Wassers. Der Sauerstoffgehalt bestimmt das Vorhandensein der oxidierenden bzw. reduzierenden Lösungsbestandteile und beeinflußt damit das Redoxpotential des Wassers (Jordan 1995).

In Gewässern, die sich an der Erdoberfläche befinden bzw. unmittelbar im Kontakt mit der Atmosphäre (Oberflächengewässer) stehen, sind überwiegend oxidierende Bedingungen vorhanden.

Als potentielle Sauerstoffzehrer treten vor allem organische Wasserinhaltsstoffe wie Huminsäure, Erdöl-Kohlenwasserstoffe, abgestorbene organische Substanz, Torf usw. auf. Auch durch die Oxidation anorganischer Stoffe (z. B. Eisensulfide) wird der Sauerstoffgehalt

des Wassers zu verringert (Kölle 2001). Außerdem weisen deponiebeeinflusste Grundwässer meist sehr geringe Sauerstoffgehalte und reduzierende Verhältnisse auf (Voigt, Wippermann 1998).

Infolge einer guten Bewetterung der Stollen weisen die meisten **Grubenwässer** eine Sauerstoffsättigung im Bereich von 80 bis 100 % auf, was einem Sauerstoffgehalt von ca. 8 bis 10 mg/L entspricht (s. Abb.8.10). Das **Flutungswasser** aus dem Schacht Reiche Zeche, das mit einem Sauerstoffgehalt zwischen 3,56 und 0,23 mg/L bzw. 38,0 bis 2,3 % Sättigung deutlich ungesättigt ist, zählt nicht dazu. Sauerstoffzehrung wird durch Redoxprozesse verursacht. Vor allem kommt die Oxidation von Pyrit oder anderen Sulfiden in Frage.

Das **Tropfwasser** des Alten Tiefen Fürstenstollns weist einen hohen Sauerstoffgehalt auf. Mit 10,8 mg/L O<sub>2</sub> bzw. 92,6 % ist es mit Sauerstoff annähernd gesättigt.

Die Sauerstoffgehalte der **Stollenwässer** liegen knapp niedriger als die der Grubenwässer (s. Abb.8.11). Im Wasser am Mundloch des Rothschnöberger Stollns betragen sie 6,93 bis 8,75 mg/L O<sub>2</sub>, d.h. es ist 66,7 bis 90 % gesättigt. Im Hauptstolln Umbruch schwanken die Sauerstoffgehalte zwischen 9,18 (88,4 % der Sättigung) und 10,45 mg/L O<sub>2</sub> (93,4 %). Das Wasser aus dem Glücksilberstern Stolln (Morgensterner Revier) hat die geringsten Sauerstoffgehalte der Stollenwässer (4,97 bis 6,23 mg/L) und ist an O<sub>2</sub> ungesättigt. Die dort ermittelten Werte weisen nur 43,6 bis 57 % Sauerstoffsättigung im Wasser auf.

Im **Oberflächenwasser** treten in der Regel hohe Sauerstoffgehalte (bis 12 mg/L) (Merkel & Sperling 1996) auf. Im Wasser des Schlüsselteiches wurden die Sauerstoffgehalte im Bereich 7,8 (65,5 % der Sättigung) bis 10,1 mg/L O<sub>2</sub> (90,6 %) gemessen (s. Abb.8.12). Dabei wurde im Dezember und Januar ein Minimum ermittelt, als der Teich ganz mit einer Eisschicht bedeckt war, die die normale Sauerstoffzirkulation im üblich offenen System Wasser-Luft verhindert hat.

Das Wasser der **Anzucht** weist mit 5,3 mg/L O<sub>2</sub> einen niedrigen Sauerstoffgehalt auf und ist klar ungesättigt (52 % Sauerstoffsättigung).

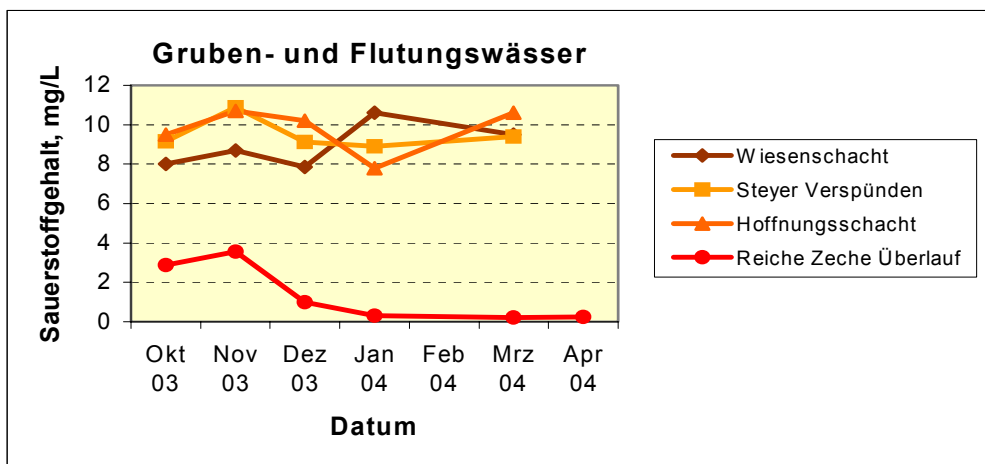


Abb.8.10 Sauerstoffgehalt der beprobten Gruben- und Flutungswässer.

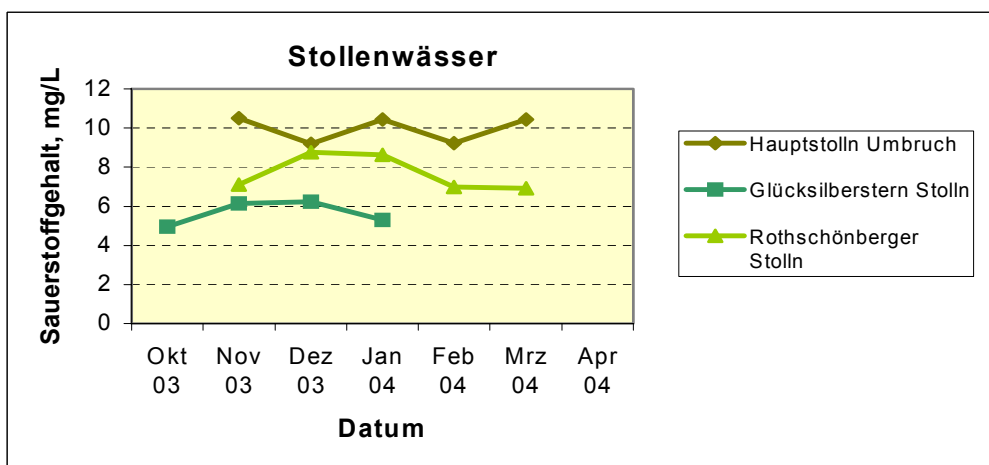


Abb.8.11 Sauerstoffgehalt der beprobten Stollenwässer.

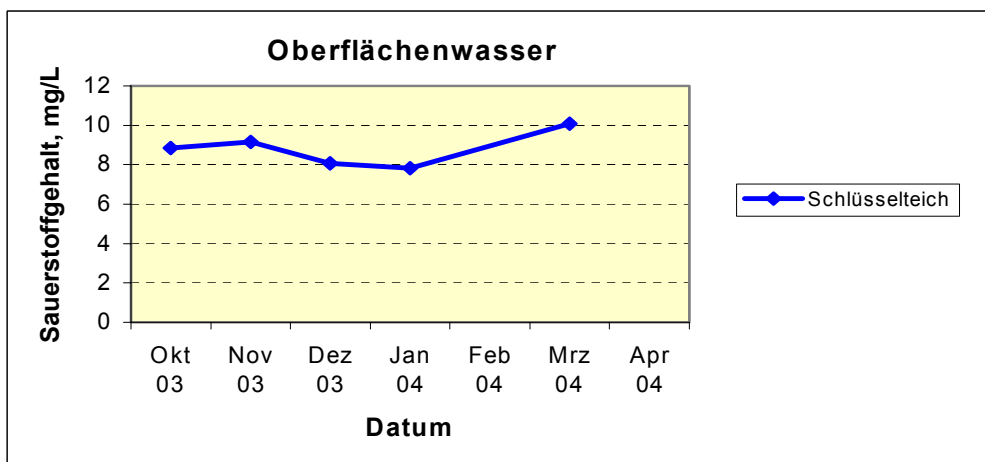


Abb.8.12 Sauerstoffgehalte des Oberflächenwassers (Schlüsselteich).

### 8.2.5 Temperatur

Wie andere physiko-chemische Parameter beeinflusst die Temperatur die Löslichkeit bzw. Mobilität verschiedener Inhaltsstoffe im Wasser. Vor allem spielt die Wassertemperatur als Bezugsgröße für Calcit- und Sauerstoffsättigung eine wichtige Rolle (Kölle 2001).

Die Temperaturen der Grundwässer aus geringen bis mittleren Tiefen werden vom Jahresmittel der Lufttemperatur bestimmt und schwanken in Mitteleuropa um 10° C (Kölle 2001) und können praktisch konstant sein (Mattheß 1990). Tiefe Grundwässer weisen üblicherweise höhere Temperaturen auf, die mit einer geothermischen Tiefenstufe zu errechnen sind.

Als anthropogene Einflußmöglichkeiten sowohl für Grund- als auch für Oberflächengewässer können Kühl- oder erwärmte Abwässer auftreten (Kölle 2001).

Die untersuchten **Grubenwässer** weisen in der Meßperiode fast konstante Temperaturen auf (s. Abb.8.13). Die maximale Differenz betrug 1 K beim **Wasser aus dem gefluteten Teil der Grube** und nur 0,2 K in Wässern der oberhalb befindlichen Stollen.

Die Temperaturen der Wässer von Wiesenschacht, Steyer Verspünden und Hoffnungsschacht liegen immer um ca. 10° C. Eine solche Unveränderlichkeit der Temperatur könnte auf eine langsame Migration der Wässer von der Oberfläche während der Niederschlagsereignisse und auf ihre lange Verweilzeit im Grubengebäude vor dem Austritt zurückzuführen sein.

Die im Schacht Reiche Zeche aufsteigenden tiefen Wässer weisen eine deutlich höhere Temperatur auf. Diese schwankt zwischen 17,9 und 18,9° C.

Die Entwicklung der Temperatur von **Stollenwässern** ist nicht nur von der Temperatur des Grubenwassers, sondern auch von der Lufttemperatur außerhalb der Grube abhängig (s. Abb.8.14).

Die Temperaturkurven des Wassers aus dem Hauptstolln Umbruch und dem Rothschnberger Stolln sind im Meßzeitraum fast ähnlich. Die Schwankungsbreite der Wassertemperatur im Hauptstolln Umbruch beträgt 4,6 bis 8,8° C. Die Werte aus dem Rothschnberger Stolln für die gleiche Periode liegen zwischen 11,6 und 13,4° C. Da von Rothschnberger Stolln die Ableitung der erwärmten Wässer aus dem Flutungsbereich der Grube erfolgt, sind die hier gemessenen Werte im Vergleich zur Temperatur des von Hauptstolln Umbruch abgeführten Wassers immer um 5 – 6 K höher.

Die Wassertemperaturen am Mundloch vom Glücksilberstern Stolln (Morgensterner Revier) weisen keine starken Schwankungen auf. Sie liegen im Bereich von 6,6 bis 8,4° C.

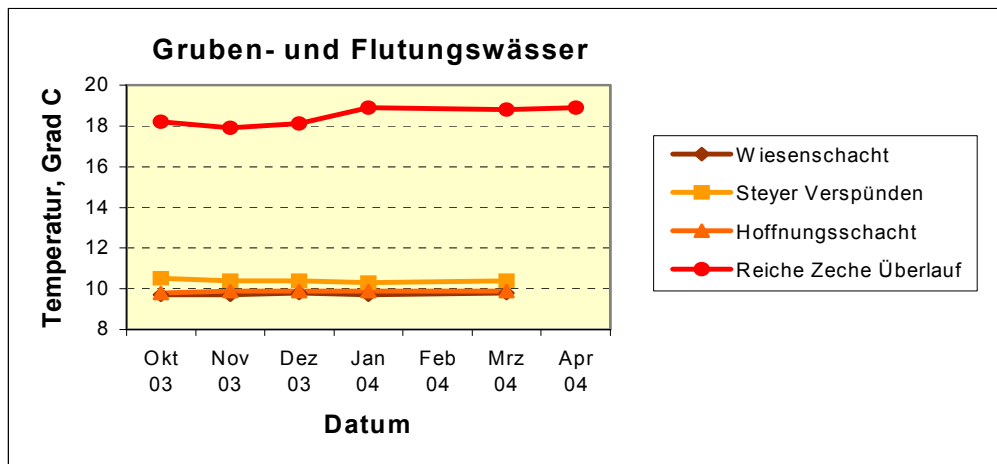


Abb.8.13 Gang der Temperatur von ausgewählten Gruben- und Flutungswässern.

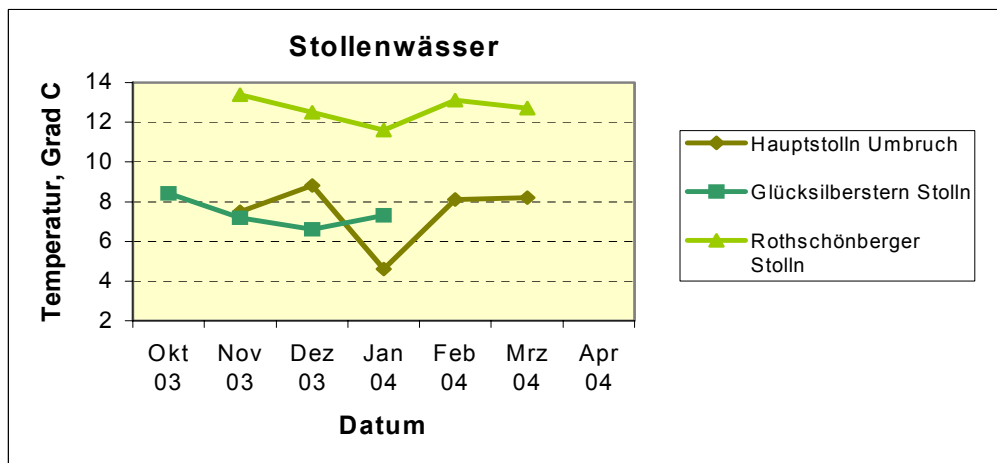


Abb.8.14 Gang der Temperatur von ausgewählten Stollenwässern.

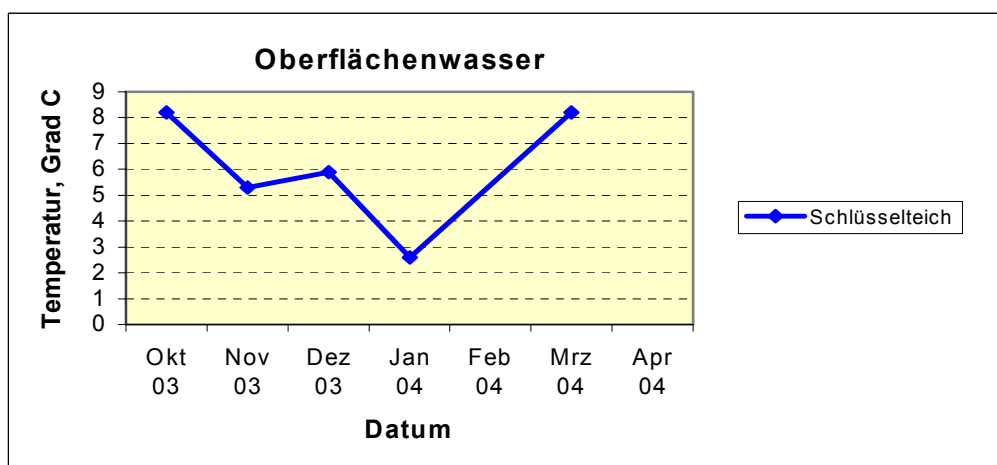


Abb.8.15 Gang der Temperatur von ausgewählten Grubenwässern.

Wenn kein anthropogener Außeneinfluß vorhanden ist, ist die Temperatur der **Oberflächengewässer** typischerweise von der Jahreszeit abhängig, (s. Abb.8.15). Die im Schlüsselteich gemessene Temperatur führt dies ebenfalls vor. Sie beträgt im Meßzeitraum 2,6 bis 8,2° C mit dem Minimum im Januar, als auch die Lufttemperatur den niedrigsten Wert aufwies.

## 8.2.6 Hauptkomponenten ionar gelöster Wasserinhaltsstoffe

### 8.2.6.1 Natrium

Natrium zählt zu den häufigsten Elementen der Erdkruste. Wegen der guten Löslichkeit von Natriumsalzen und der nur geringen sorptiven Bindung der Natriumionen an Tonminerale und andere Bodenbestandteile ist Natrium eines der wichtigsten Kationen der natürlichen Wässer, wo es in großen Mengen vorhanden ist (Mattheß 1990).

Natriumionen können durch Löse- bzw. Verwitterungsprozesse aus silicatischen Mineralen und auch aus Salzlagerstätten (z. B. NaCl) freigesetzt werden (Worch 1997). Danach bleibt Natrium als freies Ion im wesentlichen in der Lösung (Merkel & Sperling 1996).

In Wässern der humiden Gebiete beträgt der Natriumgehalt, abgesehen von salzführenden Schichten, 1 bis 50 mg/L (Albrecht u.a. 1979). In Oberflächengewässern liegt die Natriumkonzentration meist über 10 mg/L (Worch 1997).

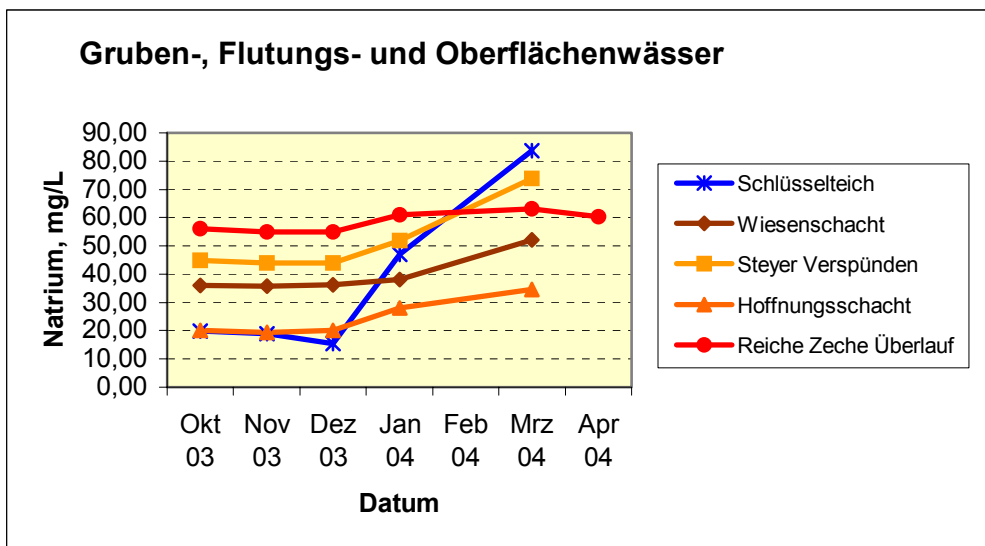
Anthropogen gelangt es in den Boden bzw. ins Grundwasser in der Regel durch den umfangreichen Einsatz von NaCl als Auftaumittel auf den Verkehrsflächen. In der Landwirtschaft findet Natrium seine Verwendung als Düngesalz (Natronsalpeter). Außerdem werden Natriumsulfat und Natriumcarbonat weitgehend in der Waschmittelindustrie und bei der Glasfabrikation eingesetzt (Merkel & Sperling 1996).

Der Grenzwert wird in der TrinkwV mit 200 mg Na/L festgelegt (salziger Geschmack und die mögliche Beeinträchtigung des Herz-Kreislauf-Systems).

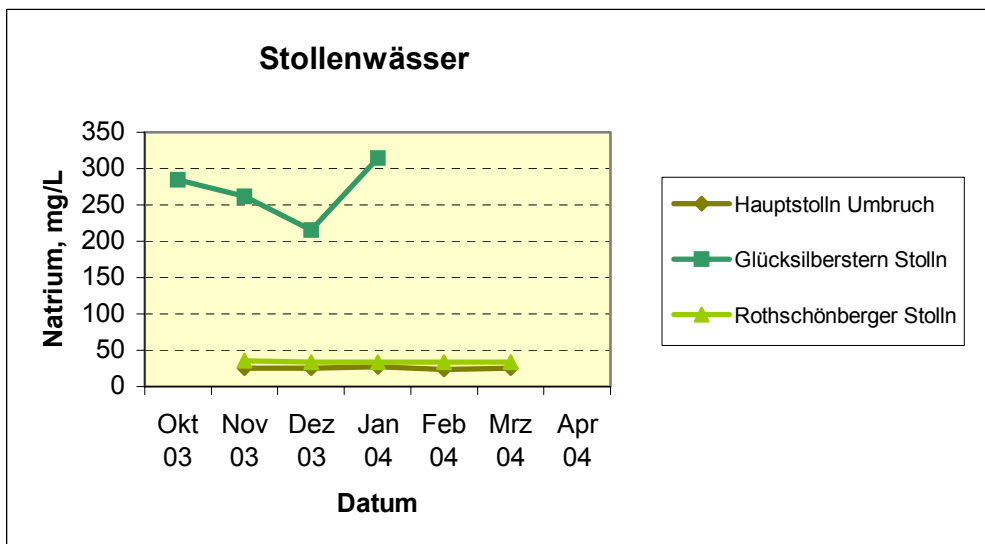
Der Natriumgehalt der **Grubenwässer** beträgt 19,5 (Hoffnungsschacht) bis 73,8 mg/L Na (Steyer Verspünden). Die Natriumkonzentration des **Oberflächenwassers** liegt beinahe in diesem Bereich und schwankt zwischen 15,5 und 83,8 mg/L. Im **Flutungswasser** bewegen sich die Na-Gehalte 55 bis 63,2 mg/L. Das „normale“ Freiberger Gneis-Grundwasser enthält ca. 16,5 mg/L Na (Heinze 2002).



Es ist ein deutlicher Zusammenhang in der Entwicklung des Na-Konzentrationen aller Kurven in Abb. 8.16 erkennbar. Der gemeinsame Anstieg vom Januar bis März kann auf einen Einfluß von versickertem Oberflächenwasser zurückgeführt werden. Das überall im Winter weitgehend verwendete NaCl-Salz könnte in Verbindung mit starken Niederschlagsereignissen diesen Effekt hervorgerufen haben (s. auch die Cl-Gehalt-Entwicklungen).



**Abb.8.16** Natriumgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.17** Natriumgehalte in den Stollenwässern.

Die Schwankungsbreite des Na-Gehalts in **Stollenwässern** beträgt 24 (Hauptstolln Umbruch) bis 35,5 mg/L (Rothschöberger Stolln). Im Wasser des Glücksilberstern Stollns wurden

wesentlich höhere Na-Konzentrationen ermittelt. Sie bewegen sich von 215 bis 315 mg/L Na und geben die Änderungen des Natriumgehalts in der Meßperiode in Gruben- und Oberflächenwässern wieder (s. Abb.8.17). Mit so erhöhter Na-Konzentration ist dieses Wasser sehr stark anthropogen beeinflusst.

#### 8.2.6.2 Kalium

Die Konzentration von Kaliumionen in Wässern beträgt in der Regel nur rund 10% der Natriumionenkonzentration, obwohl Kalium ebenfalls zu den Hauptbestandteilen der Erdkruste gehört, und die Kaliumsalze gut wasserlöslich sind (Albrecht u.a. 1979). Der Grund dafür ist das hohe Adsorptionsvermögen des Bodens und der Gesteine (besonders Tonminerale) gegenüber  $K^+$  und der selektive Einbau in sekundäre Mineralneubildungen (Worch 1997). Außerdem nimmt Kalium als ein wichtiger Pflanzennährstoff am biologischen Kreislauf teil (Mattheß 1990).

$K^+$  wird ebenso wie  $Na^+$  bei der Verwitterung der Silikate (des Kalifeldspates und anderer Kalisilikate) freigesetzt, wobei Kieselsäure und Gibbsit oder Kieselsäure und Tonminerale, z.B. Kaolinit, entstehen können:



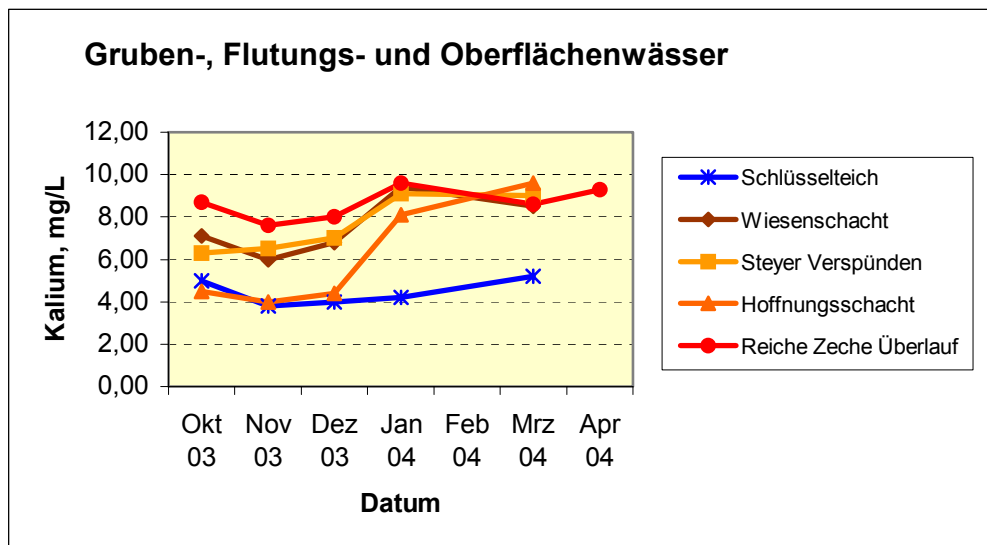
Als anthropogene Quelle ist die flächenhafte landwirtschaftliche Nutzung von Kalidüngemitteln zu nennen, was im Grundwasser unter gedüngten Böden deutlich erhöhte Kaliumgehalte verursachen kann. Kalium wird auch zur Herstellung von Seifen, Farbstoffen und Kaliumgläsern verwendet (Merkel & Sperling 1996).

Nach der Trinkwasserverordnung (2001) ist kein Grenzwert für K gegeben.

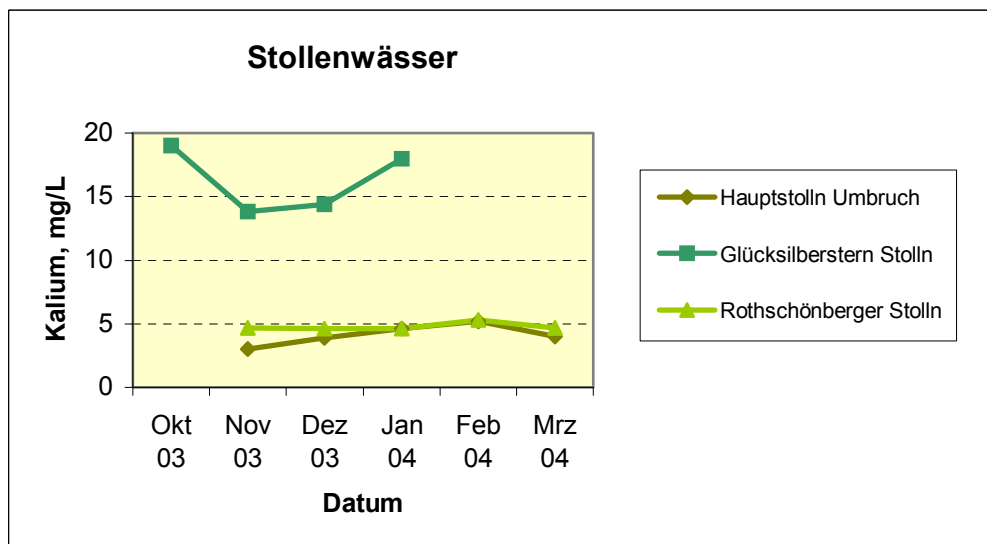
Die untersuchten **Grubenwässer** enthalten 4,0 (Hoffnungsschacht) bis 9,6 mg/L K (Hoffnungsschacht). Im Wasser aus dem gefluteten Bereich der Grube kommt Kalium in Gehalten 7,6 bis 9,6 mg/L vor. Die natürlichen K-Gehalte der Freiburger Grundwässer betragen von 1,3 bis 9,5 mg/L (Heinze 2002). Die K-Konzentration des **Oberflächenwassers** reicht von 3,8 bis 5,2 mg/L (s. Abb.8.18), wobei sie durchschnittlich im Flußwasser bei 6,5 mg/L K liegt (Merkel & Sperling 1996).

In den **Wässern** des Hauptstolln Umbruch und Rothschnberger **Stollns** wurden die K-Gehalte zwischen 3,0 (Hauptstolln Umbruch) und 5,3 (Rothschönerberger Stolln) mg/L K

nachgewiesen. Das Wasser des Glücksilberstern Stollns ist relativ reich an Kalium, was ebenfalls auf anthropogene Belastung hinweisen könnte. Die Schwankungsbreite dieses Elementes beträgt hier 13,8 bis 19 mg/L (s. Abb.8.19).



**Abb.8.18** Kaliumgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.

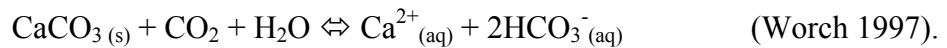


**Abb.8.19** Kaliumgehalte in den Stollenwässern.

### 8.2.6.3 Calcium

Die Calciumionen gehören zu den häufigsten Kationen natürlicher Gewässer. Konzentrationen um 100 mg/L im Grundwasser sind normal (Albrecht u.a. 1979).

Der Calciumgehalt des Grundwassers wird meist vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt

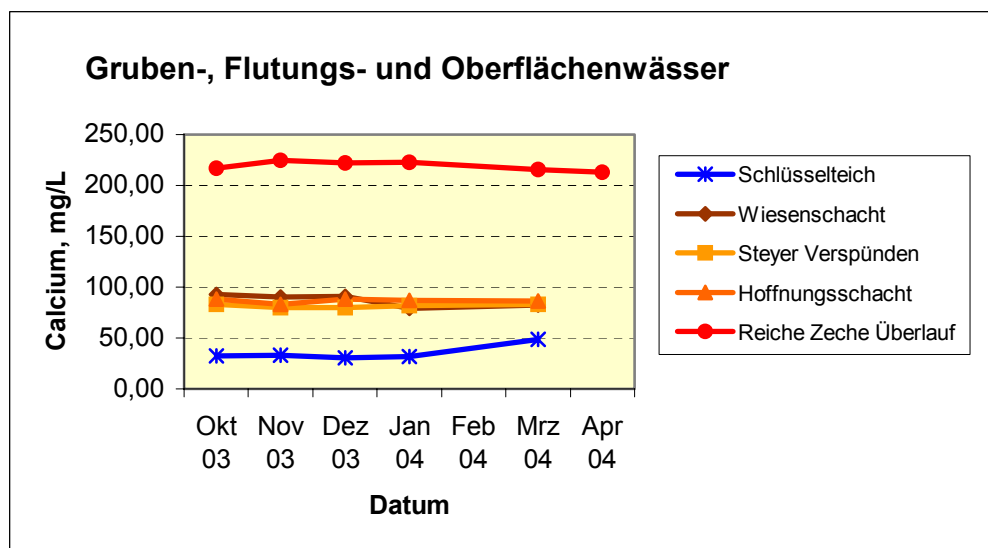


Calcium kommt als Bestandteil vieler gesteinsbildender Minerale vor. In magmatischen Gesteinen tritt es in Plagioklasen, Pyroxenen und Amphibolen auf. Im wesentlichen wird Calcium aber aus carbonathaltigen Sedimentgesteinen freigesetzt (Kalkstein, Dolomit, Marmor). Außerdem spielen bei der Anreicherung von Calciumionen im Grundwasser die Lösung von Sulfaten (Anhydrit, Gips), Oxiden, Hydroxiden und Fluoriden eine wichtige Rolle (Merkel & Sperling 1996).

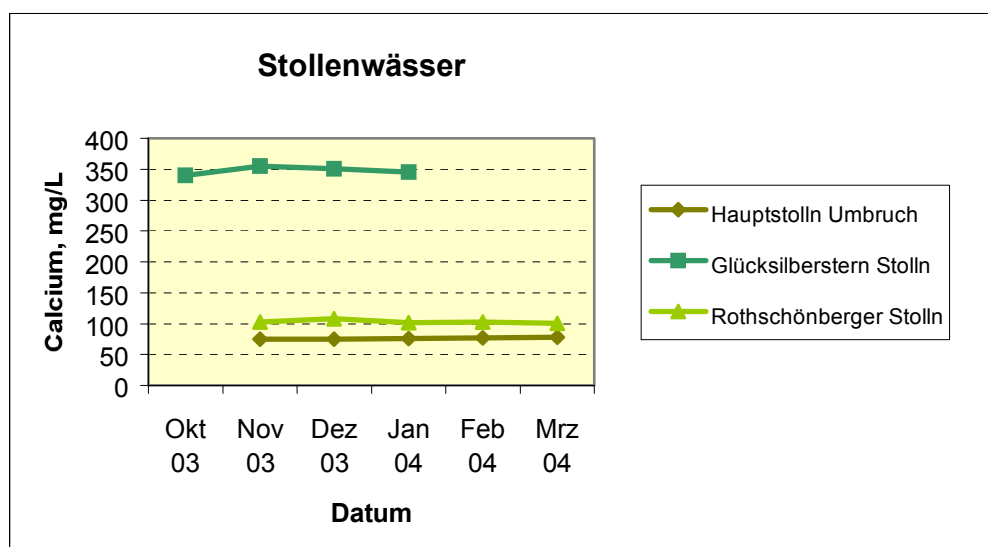
Anthropogene Einträge vom Calcium erfolgen meist durch den Einsatz kalkhaltiger Düngemittel und Mittel zur Verbesserung der Bodenstruktur (Mattheß 1990). Daneben wird Calcit umfangreich zu Löschkalk ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Glas (Alkalicalciumsilikat), Calciumcarbid ( $\text{CaC}_2$ ), und Zement (Calciumaluminiumsilikat) verarbeitet. Calcium kann bei der Verarbeitung der Rohstoffe dabei in Form von Staubpartikeln freigesetzt werden (Merkel & Sperling 1996).

Calcium ist ein wichtiger Bestandteil der Knochen von Mensch und Tier (Worch 1997). Der tägliche Bedarf für den Menschen beträgt ca. 800 mg/d Ca. Ein Grenzwert für Calcium existiert in der TrinkwV nicht. Es ist aber wegen der Härte des Wassers zu berücksichtigen.

Der in den **Gruben-, Flutungs-, Stollen-** sowie **Oberflächenwässern** ermittelte Calciumgehalte weisen im Meßzeitraum fast keine Schwankungen auf (s. Abb.8.20 und 8.21). In den Wässern aus Wiesenschacht, Hoffnungsschacht und Steyer Verspünden betragen die Calciumkonzentrationen 79 bis 93 mg/L. Im **Flutungswasser** des Reichen Zeche Überlaufs wurde Calcium im Bereich von 213,3 bis 225 mg/L festgestellt. Erhöhte Calciumgehalte treten ebenfalls im Wasser des Glücksilberstern Stollns auf. Sie betragen 340 bis 355 mg/L. Im Hauptstolln Umbruch und Rothschnberger Stolln bewegen sich die Ca-Gehalte zwischen 75 (Hauptstolln Umbruch) und 107,8 (Rothschönerberger Stolln) mg/L. Die niedrigste Calciumkonzentration von ca. 32 mg/L wurde im Oberflächenwasser gemessen. Die Ca-Gehalte in Freiburger Grundwässern liegen von 30 bis 80 mg/L (Heinze 2002).



**Abb.8.20** Calciumgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.21** Calciumgehalte in den Stollenwässern.

#### 8.2.6.4 Magnesium

Trotz der höheren Löslichkeit von Mg-Verbindungen ist der Mg-Gehalt im Grundwasser meist niedriger als der des Calciums, was aus der geringeren geochemischen Häufigkeit des Magnesiums resultiert (Albrecht u.a. 1979).

In Grundwässern liegen die Mg-Konzentrationen in der Regel unter 40 mg/L. Höhere Gehalte können bei magnesiumreichen Gesteinen oder allgemein bei höherem Salzgehalt auftreten (Jordan & Weder 1995).

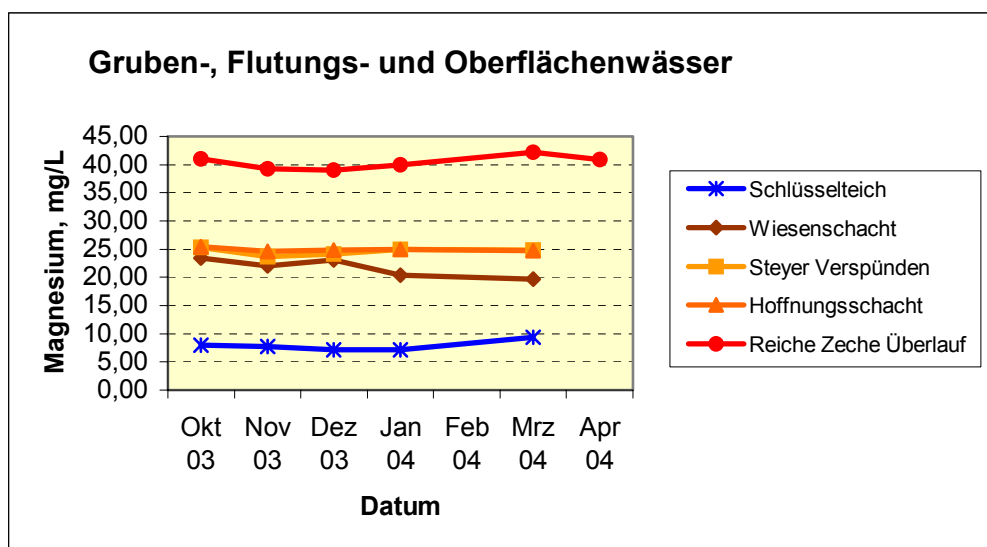
Als geogene Quellen für Mg sind hauptsächlich die Karbonatgesteine (Dolomit  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , Magnesit  $\text{MgCO}_3$ ), die Evaporite bzw. die Minerale der Salzlagerstätten (Sulfate, Chloride) marinen Ursprungs zu nennen. Es wird auch wie Calcium durch die silikatische Verwitterung kristalliner Gesteine freigesetzt (Mattheß 1990).

In Oberflächenwässern können erhöhte Magnesiumgehalte durch Abwässer der Kaliindustrie verursacht werden (Worch 1997).

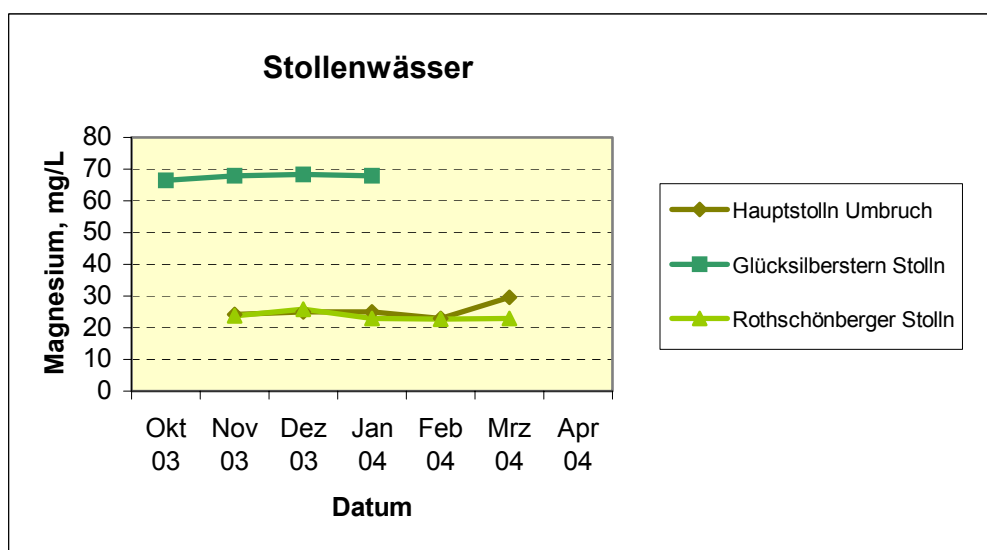
Andere anthropogene Quellen für Magnesium sind Dünger (Magnesiumphosphat und Dolomit), die in der Land- und Forstwirtschaft zum Einsatz kommen. Im Zusammenwirken mit Chlorid- und Sulfationen geben Magnesiumionen in hoher Konzentration dem Wasser einen bitteren Geschmack. Andererseits kann Magnesiummangel Herzrhythmusstörungen hervorrufen (Worch 1997).

In der TrinkwV (1996) galt ein Grenzwert für Magnesium von 50 mg/L. Mit der TrinkwV (2001), die ab 01.01.2003 in kraft getreten ist, wurde der Parameter Magnesium gestrichen.

Der niedrigste Magnesiumgehalt mit ca. 8 mg/L wurde im Freiburger **Oberflächenwasser** festgestellt. Die Mg-Konzentrationen der beprobten **Gruben-** und **Stollenwässer** weisen wesentlich höhere Werte auf (s. Abb.8.22 und 8.23). In Wässern vom Wiesenschacht, Hoffnungsschacht und Steyer Verspünden kommt Magnesium in Gehalten von 19,7 bis 25,4 mg/L vor. Deutlich erhöht ist der Mg-Gehalt des im Schacht Reiche Zeche aufsteigenden Wassers (des **Flutungswassers**). Hier schwankt er zwischen 39 und 42,2 mg/L Mg. Im „normalen“ Gneis-Grundwasser liegt die Mg-Konzentration bei ca. 80 mg/L (Heinze 2002). Die Wässer aus Hauptstolln Umbruch und Rothschnberger Stolln unterscheiden sich nur gering im Mg-Gehalt. Er bewegt sich von 22,8 (Rothschönberger Stolln) bis 29,6 mg/L Mg (Hauptstolln Umbruch). Circa 68 mg/L Mg wurden im Wasser des Glücksilberstern Stollns nachgewiesen.



**Abb.8.22** *Magnesiumgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.*

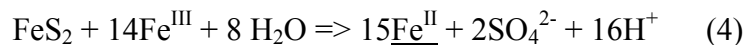
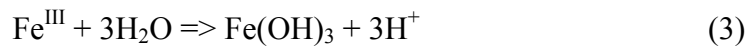
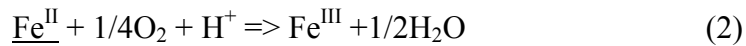
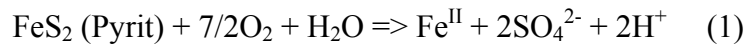


**Abb.8.23** *Magnesiumgehalte in den Stollenwässern.*

#### 8.2.6.5 Sulfat

Die Sulfatkonzentrationen in natürlichen Gewässern liegen meist zwischen 10 und 150 mg/L. Während die Sulfatgehalte in Oberflächenwässern häufig bis 100 mg/L betragen, können sie im Grundwasser von weniger als 30 mg/L bis 1300 mg/L (in Gipssteinen) und noch höheren Werten (bei Natrium- und Magnesiumsulfatwässern) variieren (Albrecht u.a.1979).

Zu hohen Sulfatgehalten (einige g/L) und niedrigen pH-Werten kann ebenfalls die oxidative Verwitterung von Sulfiden (Pyrit,  $\text{FeS}_2$ ) führen:



Eine weitere Sulfat-Zufuhr ins Grundwasser kann durch den Niederschlag erfolgen. Bei der Verbrennung fossiler Energieträger in beträchtlichen Mengen entstehendes Schwefeldioxid wird unter atmosphärischen Bedingungen zu Schwefelsäure umgewandelt (Worch 1997).

Darüber hinaus können erhöhte Gehalte an Sulfationen auf anthropogene Quellen, wie industrielle Abwassereinleitungen, Auswaschung der Düngung von landwirtschaftlich genutzten Flächen, Bauschutt und Deponien, Verwendung von Schwefel in der Lebensmittelindustrie (zum Abtöten von Keimen), hinweisen (Merkel & Sperling 1996).

In der Trinkwasserverordnung sind als Sulfatgrenzwert 240 mg/L angegeben.

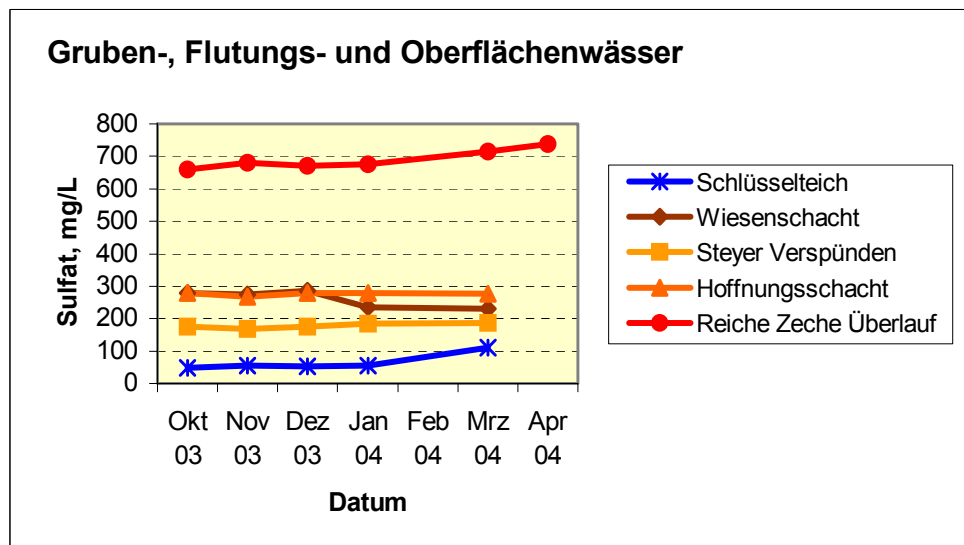
Die Wässer mit höherer Sulfatkonzentration besitzen nicht nur unangenehmen Geschmack, sondern rufen auch Magen- und Darmstörungen hervor (Albrecht u.a. 1979). Daneben können hohe Sulfatgehalte im Wasser Schäden an Betonbauten verursachen (Worch 1997).

Für die **Grubenwässer** des Freiburger Reviers tritt als Hauptquelle für hohe Sulfatgehalte vor allem die oxidative Verwitterung von sulfidischen Mineralen der zahlreichen Erzgänge auf. Die Sulfatgehalte der meisten liegen zwischen 169 und 285 mg/L (s. Abb.8.24). Die Sulfatkonzentration des **Flutungswassers** ist bedeutend höher. Sie beträgt ca. 690 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ . Zwischen 218 und 300 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  schwanken die Sulfatgehalte in **Wässern aus** Hauptstolln Umbruch und Rothschnberger **Stolln** (s. Abb.8.25). In Glücksilberstern Stolln wurden mit ca. 1175 mg/L im Vergleich zu anderen Wässern extrem hohe Sulfatgehalte nachgewiesen. Sulfatgehalte der Freiburger Grundwässer sind meist < 100 mg/L (Heinze 2002).

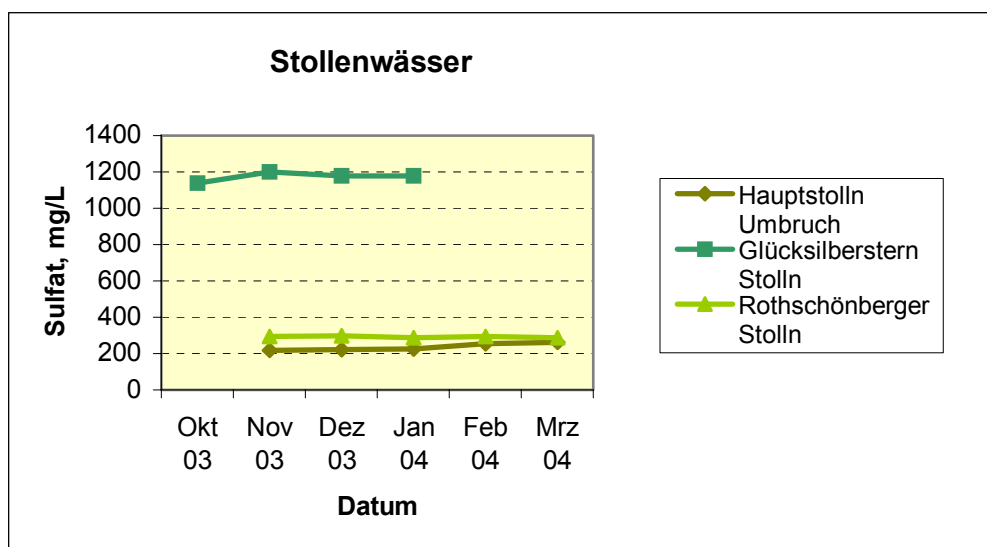
Das **Oberflächenwasser** zeichnet sich durch geringe Sulfatkonzentrationen (ca. 53 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ; das Maximum im März ca. 110 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ) aus.

Der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt des Wassers der **Anzucht** beträgt 210 mg/L.





**Abb.8.24** Sulfatgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.25** Sulfatgehalte in den Stollenwässern.

#### 8.2.6.6 Chlorid

Aufgrund ihrer guten Löslichkeit sind Chloridionen in nahezu allen Wässern nachweisbar. Im allgemeinen enthalten unbelastete Grundwässer 10 bis 30 mg/L  $\text{Cl}^-$  (Albrecht u.a. 1979). Höhere Werte können häufig auf beigemischte mineralisierte Wässer oder Verunreinigungen hinweisen. In Oberflächengewässern deuten die Konzentrationen von über 30 mg/L  $\text{Cl}^-$  auf anthropogene Einträge hin (Worch 1997).

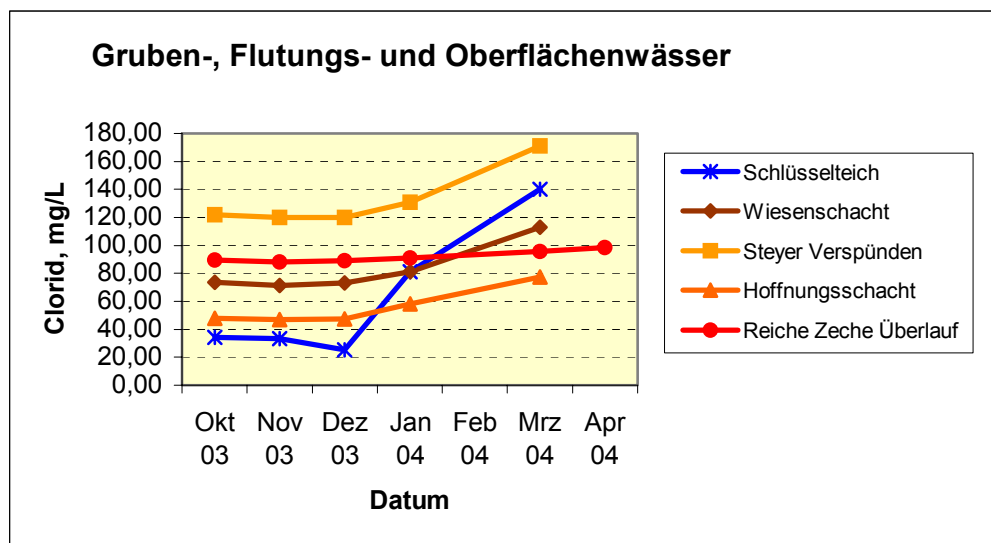
Chloridionen sind nur in den schlecht durchlässigen Tongesteinen als NaCl-Kristalle oder als NaCl-Lösungen enthalten. In den durchlässigen Gesteinen werden sie in der Regel nicht zurückgehalten (Mattheß 1990), was die Anreicherung von  $\text{Cl}^-$  im Grundwasser begünstigt. Der  $\text{Cl}^-$  - Gehalt des Wassers ändert sich auch bei der Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung nicht (Worch 1997).

Das weitgehend als Auftaumittel verwendete Streusalz kann deutlich die  $\text{Cl}^-$  - Konzentration der Grundwässer erhöhen (in Freiberg kommt nur NaCl als Auftaumittel auf den Straßen zum Einsatz (Straßenmeisterei Freiberg 2001 in Schwengfelder 2002)).

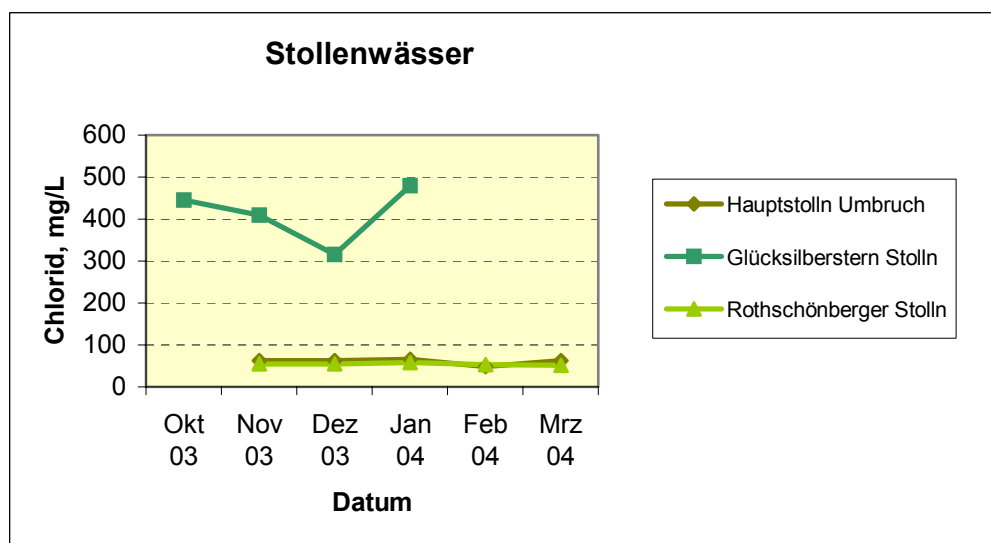
Als Geschmacksschwellenwert für Chlorid gilt nach der TrinkwV eine Konzentration von 250 mg/L.

In den beprobten Freiburger **Grubenwässern** wurde Chlorid im Bereich von 47 (Hoffnungsschacht) bis 171 mg/L (Steyer Verspünden) nachgewiesen. Die Chloridkonzentration des **Flutungswassers** beträgt 88 bis 98,5 mg/L. Der Chloridgehalt im „normalen“ Gneis-Grundwasser liegt bei ca. 70 mg/L (Heinze 2002). Im **Oberflächenwasser** schwankt der Cl-Gehalt zwischen 25,3 und 140,1 mg/L, wobei der Anstieg der Konzentration in der Meßperiode gleichzeitig mit der Zunahme der Natriumkonzentrationen vorliegt (s. Abb.8.26). Die  $\text{Cl}^-$  - Konzentration von **Stollenwässern** liegt bei ca. 60 mg/L (s. Abb.8.27). Das Wasser aus dem Glücksilberstern Stolln weist äußerst hohe  $\text{Cl}^-$  - Konzentrationen auf. Sie betragen 334 bis 511 mg/L  $\text{Cl}^-$ . Dies korreliert mit den Na-Gehalten.

In der **Anzucht** wurde ein  $\text{Cl}^-$  - Gehalt von 320 mg/L festgestellt.



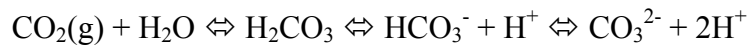
**Abb.8.26** Chloridgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.27** Chloridgehalte in den Stollenwässern.

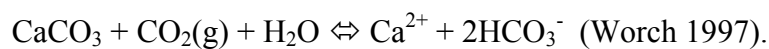
### 8.2.6.7 Hydrogencarbonat

Die Hydrogencarbonationen treten als die häufigsten Anionen in natürlichen Wässern auf. Für ihre Anwesenheit ist das System



von Bedeutung (Mattheß 1990).

Eine entscheidende Rolle für die Anreicherung des  $\text{HCO}_3^-$  im Wasser spielt ebenfalls das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht:



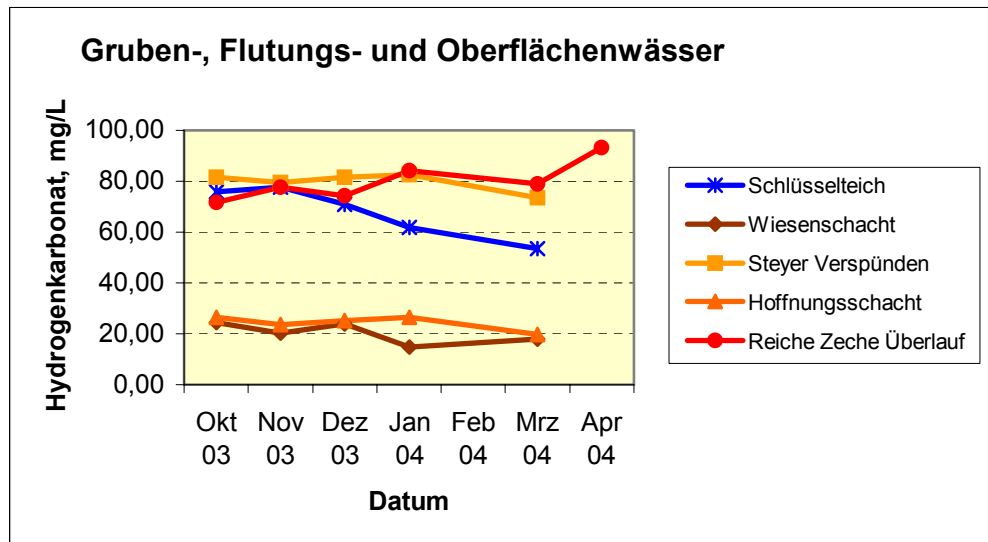
Die Erhöhung der  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen kann durch starke Kontaminationen in Grundwässern, z.B. durch den Abstrom von Hausmülldeponien, verursacht werden (Merkel & Sperling 1996).

Das Puffervermögen natürlicher Wässer wird zum großen Teil durch Hydrogencarbonationen bestimmt (Worch 1997).

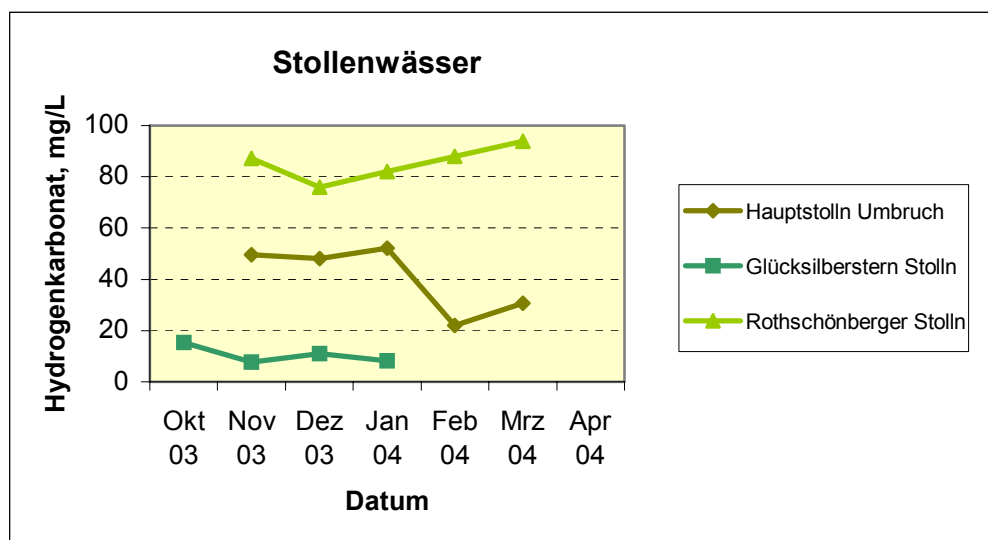
Es gibt keinen Grenzwert für  $\text{HCO}_3^-$  in der Trinkwasserverordnung, da keine gesundheitsschädigenden Wirkungen bekannt sind. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, an dem  $\text{HCO}_3^-$  beteiligt ist, ist jedoch zu berücksichtigen (Worch 1997).

In sämtlichen untersuchten Wässern sind hinsichtlich Hydrogencarbonat drei verschiedene Gruppen auszuhalten: mit hohem, mittlerem und niedrigem  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt (s. Abb.8.28 und 8.29). Zur ersten zählen die Wässer aus Schlüsselteich, Steyer Verspünden, Reiche Zeche Überlauf, Rothschnöberger Stolln sowie der Anzucht. Die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen liegen hier bei ca. 80 mg/L, lediglich in der Anzucht beträgt der Wert 120 mg/L. Mittlere  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte wurden im Wiesenschacht (ca. 20 mg/L), Hoffnungsschacht (ca. 25 mg/L) und Hauptstolln Umbruch (22 bis 52 mg/L) nachgewiesen.

Zur dritten Gruppe gehört nur das Wasser aus dem Glücksilberstern Stolln. Hier wurden  $\text{HCO}_3^-$  - Konzentrationen von rund 10 mg/L ermittelt.



**Abb.8.28**  $\text{HCO}_3$  - Gehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.29**  $\text{HCO}_3$  - Gehalte in den Stollenwässern.

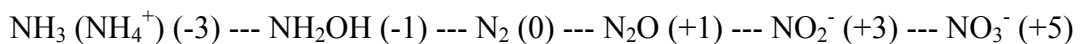
## 8.2.7 NebenkompONENTEN

### 8.2.7.1 Stickstoffverbindungen (Nitrat, Nitrit, Ammonium)

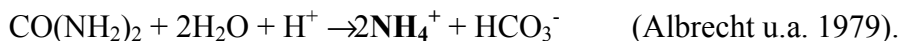
Obwohl Nitrat zu den Hauptinhaltsstoffen des Wassers zählt, wird es als Stickstoffverbindung in diesem Abschnitt behandelt.

Die Konzentrationen der Stickstoffverbindungen sind im wesentlichen von den Redoxbedingungen und vom pH-Wert des Wassers abhängig. In Gegenwart von Sauerstoff entsteht Nitrat durch Mineralisierung organischer Materie sowie durch die Oxidation von  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und schließlich zu  $\text{NO}_3^-$ . Dieser Vorgang ist umkehrbar. Manche Organismen reduzieren Nitrat zu Ammonium oder zu elementarem Stickstoff (Mattheß 1990). Nitrat ist die dominierende anorganische Stickstoffverbindung, wenn das Wasser ausreichend mit Sauerstoff versorgt ist (Worch 1997).

Oxidationsvorgang für Stickstoff (in Klammern – die Oxidationsstufe) (nach Kümmel, Papp 1988):



**Ammonium**ionen  $\text{NH}_4^+$  sind primäre Abbauprodukte organischer Stickstoffverbindungen, z.B. des Harnstoffs, einem Endprodukt des tierischen und menschlichen Stoffwechsels, und treten im allgemeinen nur unter reduzierenden Bedingungen auf:

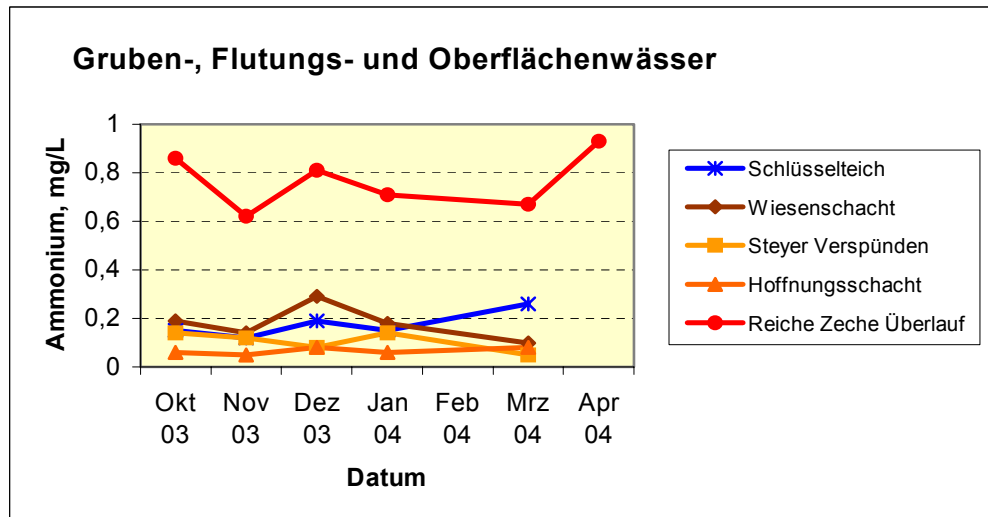


Anthropogene Ammoniumquellen können häufig Industrieabwässer, Fäkalien und Düngemittel sein (Merkel & Sperling 1996).  $\text{NH}_4$  unterliegt aber entweder der Oxidation zu  $\text{NO}_3^-$  (oxidierende Bedingungen) oder der Sorption (reduzierende Bedingungen) und tritt natürlich im Grundwasser meistens nur in kleinen Mengen auf (ca. 0,1 mg/L). Höhere Ammoniumgehalte sind in der Regel auf anthropogene Verunreinigungen zurückzuführen.

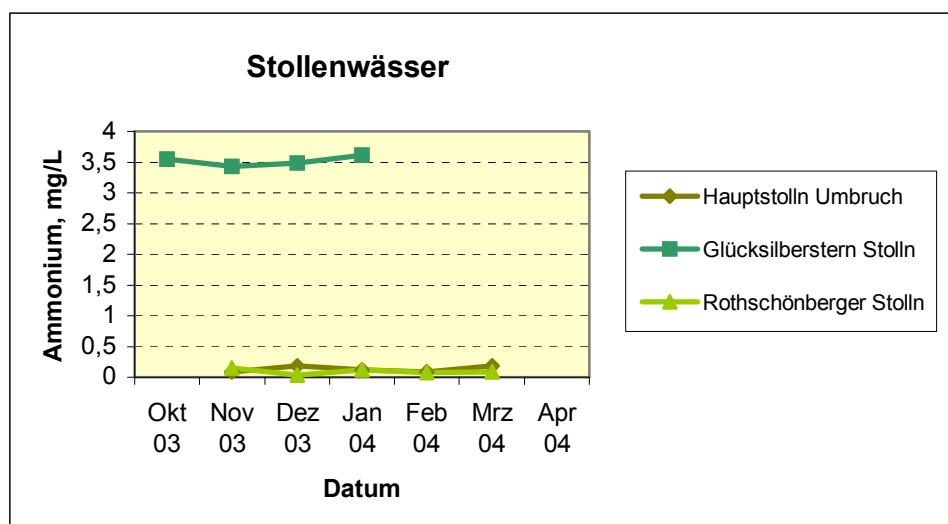
In der TrinkwV ist als Grenzwert 0,5 mg/L  $\text{NH}_4^+$  angegeben.

In den meisten analysierten **Grubenwässern** liegt Ammonium in Konzentrationen von 0,05 (Steyer Verspünden, Hoffnungsschacht) bis 0,29 (Wiesenschacht) mg/L vor. Im **Flutungswasser** sind die  $\text{NH}_4^+$  - Gehalte wesentlich höher und schwanken von 0,62 bis 0,93 mg/L (s. Abb.8.30). Im **Oberflächenwasser** wurden Ammoniumgehalte im Bereich von 0,12 bis 0,26 mg/L nachgewiesen. Die **Stollenwässer** enthalten ca. 11 mg/L Ammonium (s. Abb.8.31).

Eine sehr hohe Ammoniumkonzentration von 3,55 mg/L weist Abwasser aus der **Anzucht** auf.

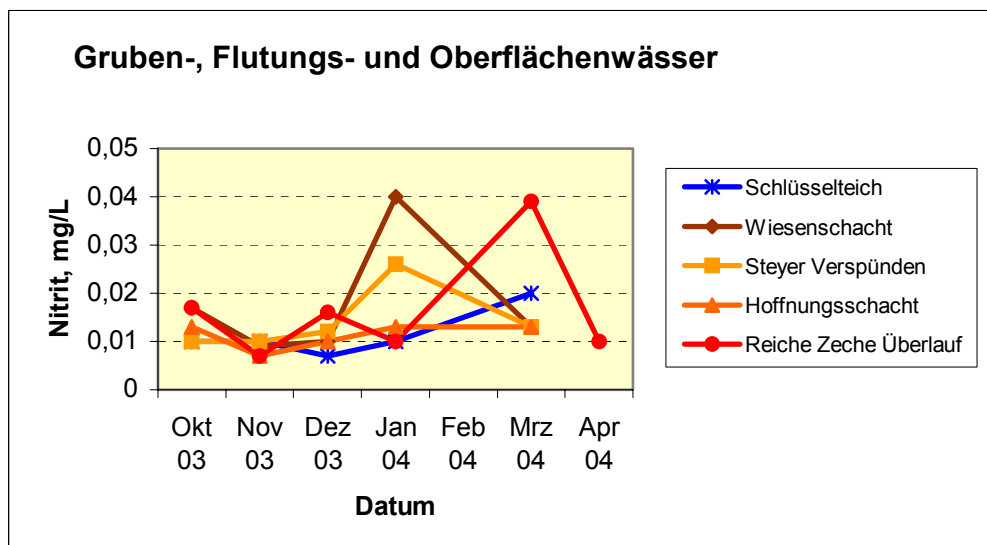


**Abb.8.30** Ammoniumgehalte in den untersuchten Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.

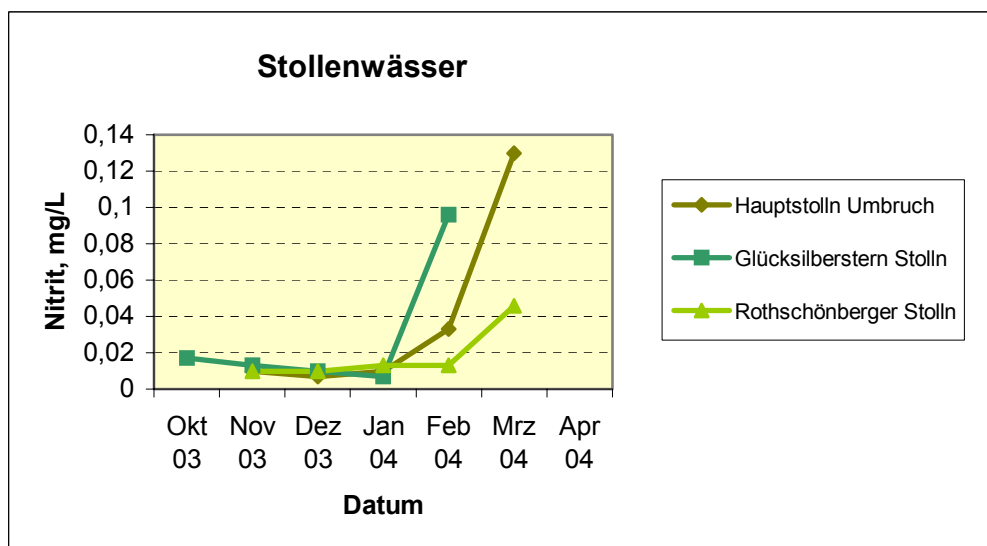


**Abb.8.31** Ammoniumgehalte in den Stollenwässern.

**Nitrit** kommt nur als Zwischenprodukt bei der Nitrifikation vor oder bei der Nitratammonifikation (Nitrat kann zu Nitrit reduziert werden). Nitrit ist nur selten und in geringen Mengen (<1 mg/L) im Grundwasser nachweisbar (Albrecht u.a. 1979). Höhere Konzentrationen weisen in der Regel auf anthropogene Belastungen hin. Nitritverbindungen kommen häufig als Korrosionshemmer in industriellem Prozeßwasser und Kühlsystemen sowie in der Nahrungsmittelindustrie als Konservierungsmittel zum Einsatz (Merkel & Sperling 1996). Nach der TrinkwV gilt ein Grenzwert von 0,1 mg/L  $\text{NO}_2^-$ .



**Abb.8.32** Nitritgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.33** Nitritgehalte in den Stollenwässern

In sämtlichen untersuchten Wässern (außer der Anzucht) liegen die Nitritkonzentrationen deutlich unter 1 mg/L und generell überschreiten sie den TrinkwV-Grenzwert nicht. In den beprobten **Wässern in der Grube** schwanken die Konzentrationen von 0,01 bis 0,04 mg/L  $\text{NO}_2^-$ . Die höchsten davon wurden in den Wässern des Wiesenschachtes und des Reichen Zeche Überlaufs (das **Flutungswasser**) festgestellt (s. Abb.8.32). In **Stollenwässern** wurden  $\text{NO}_2^-$  - Gehalte zwischen 0,07 und 0,13 mg/L gemessen (s. Abb.8.33), wobei ein rascher Anstieg im Februar und im März nachgewiesen wurde. Das **Oberflächenwasser** enthält



ca. 0,01 mg/L  $\text{NO}_2^-$ . Eine deutlich erhöhte  $\text{NO}_2^-$  - Konzentration von 1,09 mg/L wurde im **Anzuchtwasser** ermittelt.

Die **Nitrat**konzentration im unbelasteten Grundwasser liegt meist unter 20 mg/L (Albrecht u.a. 1979). Nitrat ist auch in fast allen natürlichen Wässern nachweisbar. Als Nitratquellen sind nicht nur die Zersetzung organischer Materie zu nennen, sondern auch die heute ständig zunehmende landwirtschaftliche Düngung, Massentierhaltung und Verbrennung fossiler Brennstoffe (Mattheß 1990). Da Nitratdüngemittel eine gute Löslichkeit aufweisen, sind sie besonders leicht auswaschbar (Worch 1997). Deshalb können unter stark gedüngten und güllebeeinflussten Flächen hohe Nitratgehalte auftreten. Diese Tatsache hat besondere Bedeutung für die Freiburger Umgebung. Wegen des aktiven Einsatzes von stickstoffhaltigen Düngemitteln in den 70iger Jahren wurde der Boden stark kontaminiert, was hohe Nitratgehalte in den Grundwässern hervorgerufen hat (Baacke 1995).

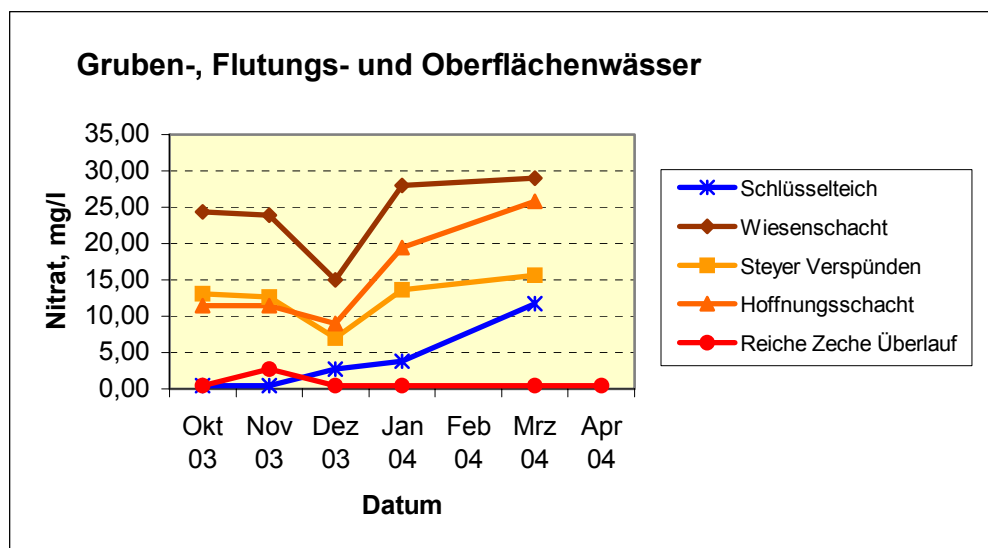
Nitrat selbst hat keine direkte gesundheitsschädigende Wirkung (nur bei sehr hohen Konzentrationen sind Magen- und Darmreizungen zu finden (Worch, 1997)). Die indirekten Wirkungen sind aber für den Organismus von Säuglingen sehr gefährlich (im Verdauungstrakt kann aus Nitrat reduziertes Nitrit Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren). Für Erwachsene sind krebserregende Nitrat-/Nitritwirkungen bekannt.

Wegen dieser Gesundheitsgefährdungen ist ein Grenzwert für Nitrat in der TrinkwV von 50 mg/L festgelegt.

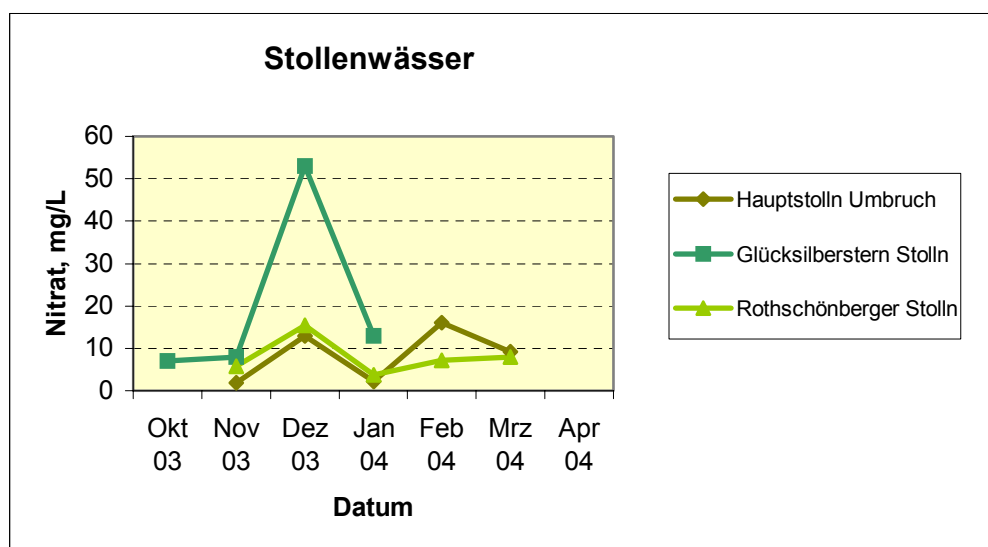
In den meisten untersuchten **Grubenwässern** treten Nitratkonzentrationen von 7 (Steyer Verspünden) bis 28 mg/L (Wiesenschacht) auf. Relativ niedrige  $\text{NO}_3^-$  - Gehalte wurden im **Wasser des Reiche Zeche Überlaufs** ermittelt, wo Nitrat vorwiegend zu Ammonium und teilweise zu Nitrit reduziert wird (s. Abb.8.34).

Die  $\text{NO}_3^-$  -Konzentration des **Tropfwassers** vom Alten Tiefen Fürstenstolln beträgt ca. 5 mg/L. Die **Stollenwässer** weisen Nitratgehalte von ca. 2 bis 16 mg/L (Hauptstolln Umbruch, Rothsönberger Stolln) auf. Im Wasser am Mundloch des Glücksilberstern Stollns kommt Nitrat mit einem Gehalt von 7 bis 53 mg/L vor (s. Abb.8.35). Das **Oberflächenwasser** enthält relativ wenig Nitrat. Die  $\text{NO}_3^-$  - Konzentration liegt bei ca. 2 mg/L.

Der Nitrat-Gehalt des Wassers aus der **Anzucht** beträgt 1,1 mg/L.



**Abb.8.34** Nitratgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.35** Nitratgehalte in den Stollenwässern.

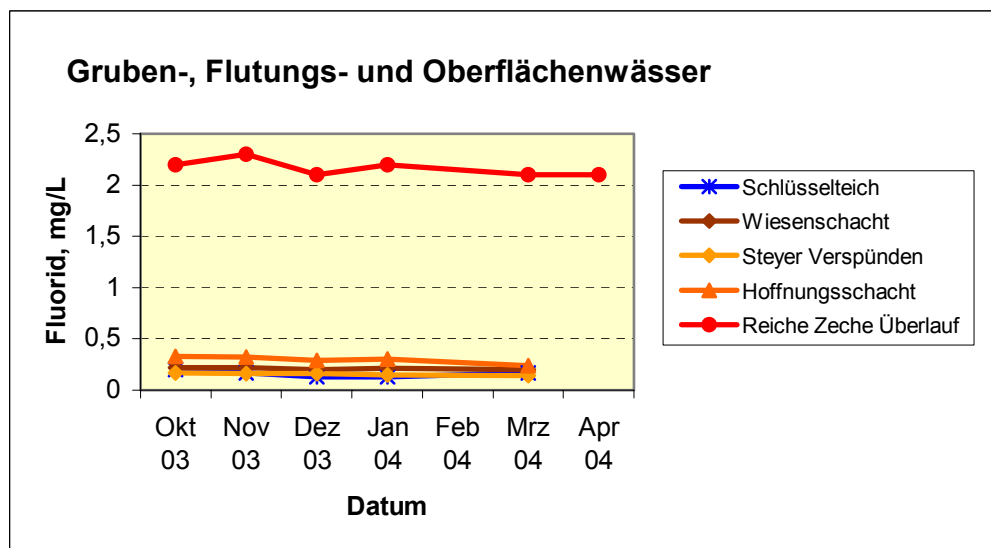
### 8.2.7.3 Fluorid

Die Fluoridkonzentrationen der meisten Wässer liegen in der Regel unter 1 mg/L. Die Tiefen- und Mineralwässer haben höhere Fluoridgehalte (Albrecht u.a. 1979). Fluor ist als Bestandteil von Knochen und Zähnen ein biologisch wichtiges Element. Einerseits vermindert fluoriertes Trinkwasser Zahnkaries, andererseits rufen erhöhte Fluoridgehalte Fluorose (Zahnkrankheit) hervor. Der tägliche Bedarf des Menschen zum Skelettaufbau und zur Kariesverhinderung beträgt etwa 1,5...2,5 mg F<sup>-</sup>. Als Bestandteil des Kristallgitters tritt Fluor in Silikaten, Phosphaten, Karbonaten, Halogeniden (ca. 150 Minerale) auf (Merkel 1996, Strunz 1970). Das wichtigste Fluorsalz, Fluorit (CaF<sub>2</sub>), wird weitgehend bei verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt (in der Metallurgie als Flußmittel). Einen besonders starken Schaden der Ozonschicht der Atmosphäre verursacht die FCKW- Herstellung (künstliche organische Verbindungen der Fluorchlorkohlenwasserstoffe) für Kühl- und Treibmittel in Spraydosen (Merkel & Sperling 1996).

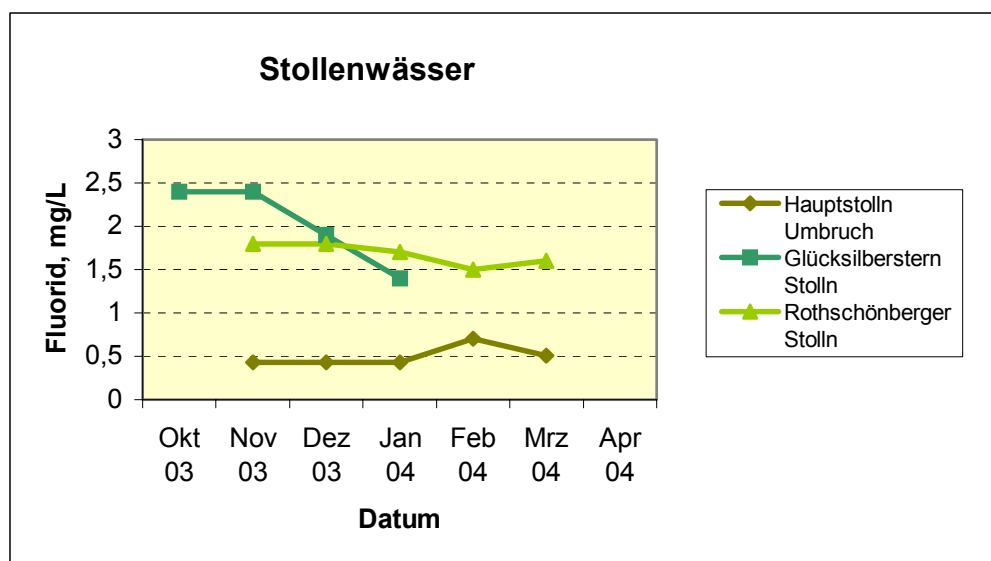
Als Fluoridgrenzwert gilt nach der Trinkwasserverordnung eine Konzentration von 1,5 mg/L.

Der Fluoridgehalt der meisten beprobten **Grubenwässer** liegt zwischen 0,14 (Steyer Verspünden) und 0,33 mg/L (Hoffnungsschacht). Mit ca. 0,16 mg/L F<sup>-</sup> liegt das Wasser aus dem **Schlüsselteich** in diesem Bereich (s. Abb.8.36). Das im Schacht Reiche Zeche aufsteigende **Flutungswasser** und die **Stollenwässer** an den Mundlöchern des Rothsönberger und des Glücksilberstern Stolln weisen höhere Gehalte an Fluorid auf (s. Abb.8.36 und 8.37). Sie liegen bei ca. 1,7 – 2,2 mg/L F<sup>-</sup>. Eine Konzentration von 1,5 mg/L F<sup>-</sup> wurde im **Tropfenwasser** aus dem Alter Tiefer Fürstenstolln nachgewiesen.

Das Wasser aus der **Anzucht** enthält Fluorid von 0,29 mg/L.



**Abb.8.36** Fluoridgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.37** Fluoridgehalte in den Stollenwässern.

#### 8.2.7.4 **Phosphat**

Phosphor ist ein wichtiger Bestandteil der Lithosphäre, der vor allem im Apatit vorkommt. Apatit und Phosphorit werden sehr häufig in verschiedenen Bereichen der Landwirtschaft und Industrie verwendet (Merkel & Sperling 1996). Da bei der Verwitterung freigesetztes Phosphat zum großen Teil von Tonmineralen und Metallhydroxiden, vor allem Eisenhydroxid, adsorbiert wird, liegt dessen Konzentration im Grundwasser in der Regel im Bereich von zehntel bis hundertstel mg/L. Höhere Phosphatgehalte sind meist auf Verunreinigungen durch kommunale- und Deponieabwässer sowie anorganische und organische Phosphatdünger zurückzuführen (Albrecht u.a. 1979). Phosphor spielt eine große Rolle im biochemischen Stoffwechsel und findet sich daher auch in Ausscheidungen (Mattheß 1990). Außerdem wird Phosphor weitgehend durch den Einsatz in der Nahrungsmittelindustrie (Phosphorsäure), aus Waschmitteln sowie aus Futter- und Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft freigesetzt (Merkel & Sperling 1996).

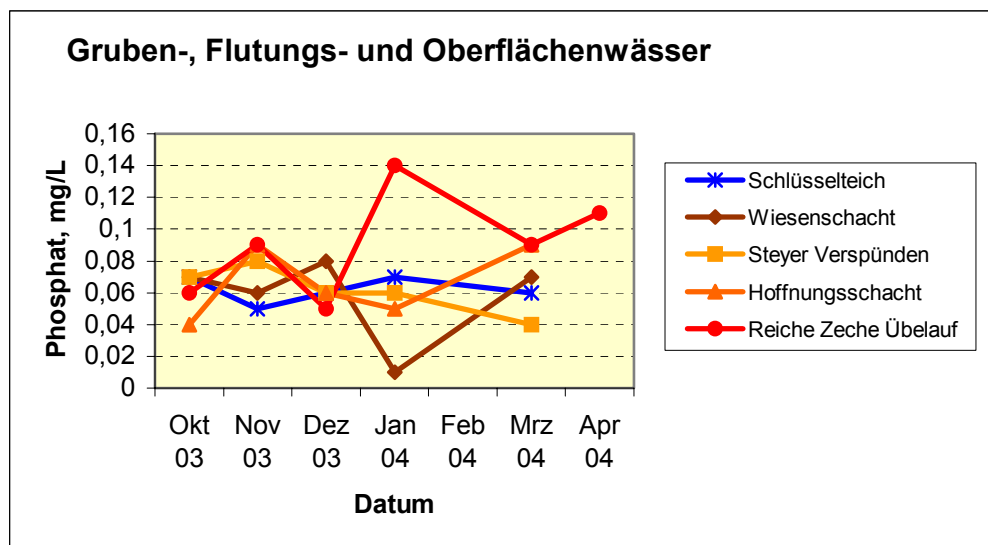
Bei erhöhten Phosphoreinträgen in Oberflächenwässer entwickelt sich starkes Algenwachstum (Eutrophierung der Wässer) in den obersten Wasserschichten.

In unbeeinflussten Fließgewässern sind die Phosphatkonzentrationen sehr gering ( $<50 \mu\text{g/L}$ ) (Worch 1997).

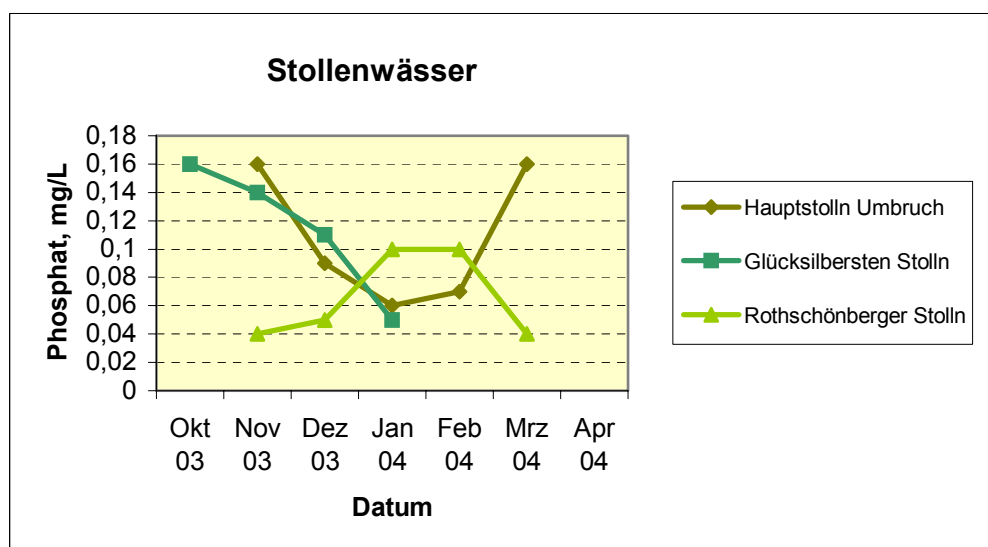
Im allgemeinen stellen überschüssige Phosphate kein Problem für den menschlichen Organismus dar, weil sie von ihm wieder ausgeschieden werden (Worch 1997). Der Grenzwert für  $\text{PO}_4^{3-}$  wird in der Trinkwasserverordnung mit  $6,7 \text{ mg/L}$  (bzw. für  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit  $5 \text{ mg/L}$ ) festgelegt.

Die Phosphat-Konzentration in den untersuchten **Grubenwässern** reicht von  $0,01$  (Wiesenschacht) bis  $0,09 \text{ mg/L}$  (im **Flutungswasser** bis  $0,14 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$ ) und schwankt fortwährend im Zeitraum der Messungen (s. Abb.8.38). Eine ähnliche Situation bezüglich der Phosphatgehalte ist in den **Stollenwässern** zu erkennen. Phosphat kommt hier in Konzentration von  $0,04$  (Rothschönberger Stolln) bis  $0,16 \text{ mg/L}$  (Hauptstolln Umbruch sowie Rothschönberger Stolln) vor (s. Abb.8.39). Im **Schlüsselteich** wurde die Phosphatkonzentration von ca.  $0,06 \text{ mg/L}$  nachgewiesen.

Ein deutlich erhöhter  $\text{PO}_4^{3-}$  - Gehalt wurde im Wasser aus der **Anzucht** festgestellt. Er beträgt  $1,27 \text{ mg/L PO}_4^{3-}$ .



**Abb.8.38** Phosphatgehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.39** Phosphatgehalte in den Stollenwässern.

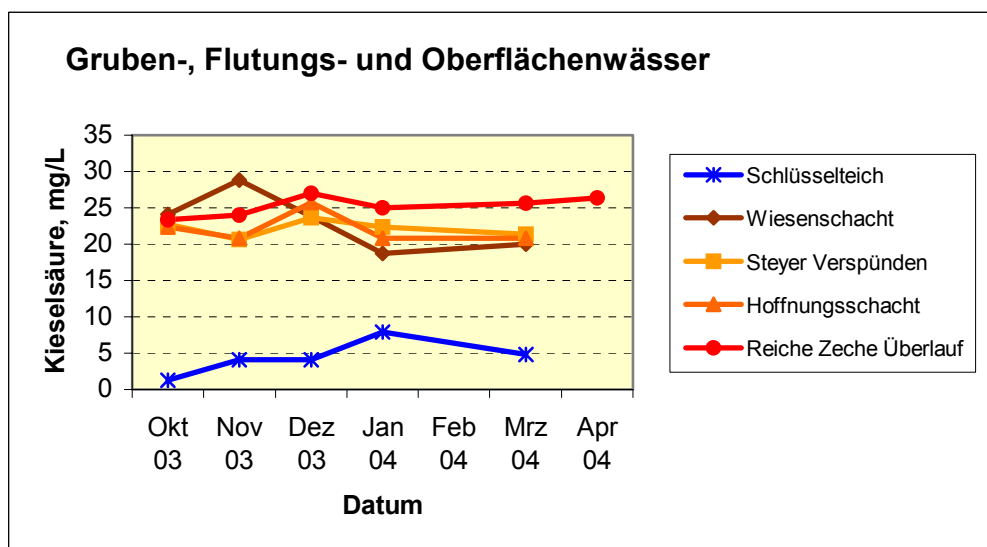
#### 8.2.7.5 Kieselsäure

Silizium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. In der Natur tritt es in Form von Quarz (reines Siliziumdioxid) oder als Bestandteil von Silikaten auf. Da Quarz als Anhydrid der Kieselsäure kaum löslich ist, stammt die Kieselsäure im Grundwasser hauptsächlich aus der Verwitterung von silikatischen Mineralen und ist in Form von  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  gelöst. Die Silikatgehalte in natürlichen Wässern betragen in der Regel 1 (in Fließgewässern) bis 30 mg/L. Sie können höher sein, wenn der pH-Wert des Wassers über 9 liegt (Mattheß

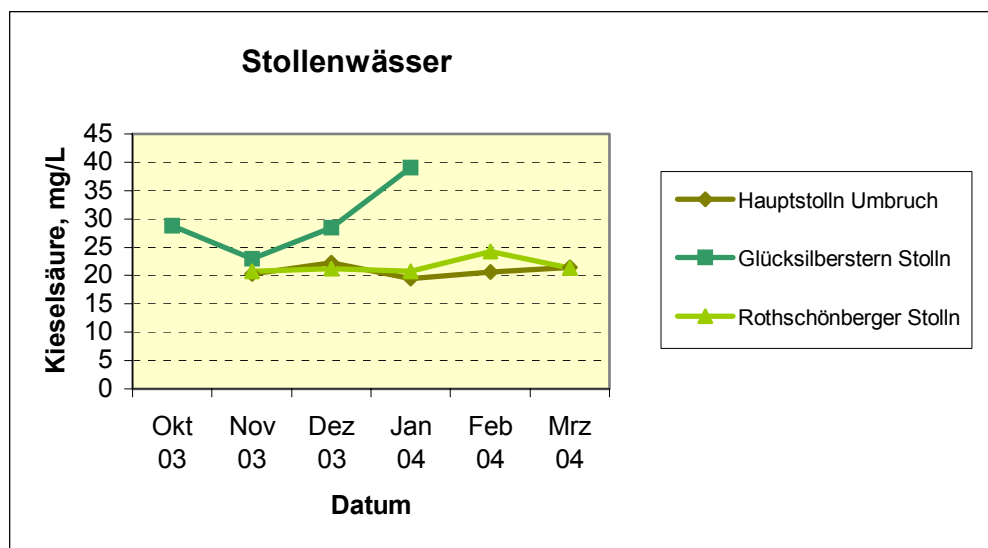
1990). Silizium kann auch aus anthropogenen Quellen freigesetzt werden, z.B. bei der Bearbeitung von verschiedenen Baustoffen wie Glas, Zement, Keramik sowie bei hohen Si-Emissionen im Bergbau (Stäube) (Merkel & Sperling 1996). In der Trinkwasserverordnung gibt es keinen Grenzwert für Kieselsäure bzw. Silikate.

Eine Übersicht über die Konzentrationsentwicklung gelöster Kieselsäure in Gruben-, Flutungs-, Stollen- und Oberflächenwässern geben die Abbildungen 8.40 und 8.41. Die niedrigsten davon wurden im **Oberflächenwasser** nachgewiesen. Sie liegen zwischen 1,3 und 7,9 mg/L. Die **Gruben-, Flutungs- und Stollenwässer** zeichnen sich durch höhere Gehalte an gelöster Kieselsäure aus. Sie schwanken im Bereich von 18,7 bis 28,8 mg/L (Wiesenschacht). Im Wasser aus Glücksilberstern Stolln wurden Gehalte von 23 bis 39 mg/L nachgewiesen. Die Konzentration an gelöster Kieselsäure im **Tropfenwasser** Alter Tiefer Fürstenstolln liegt noch höher und beträgt 42,9 mg/L (bei der einmaligen Beprobung).

Im Wasser aus der **Anzucht** kommt gelöste Kieselsäure mit einem Gehalt von 21,4 mg/L vor.



**Abb.8.40**  $\text{SiO}_2$  – Gehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



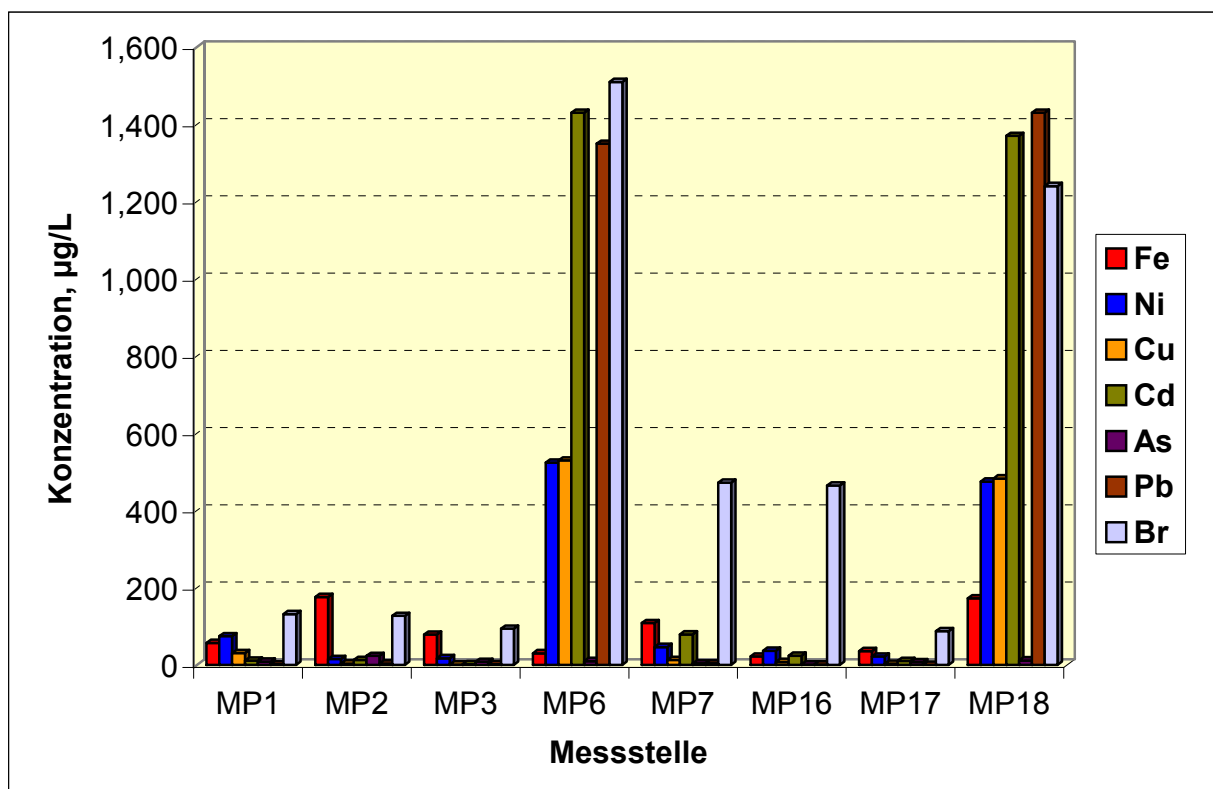
**Abb.8.41**  $\text{SiO}_2$  – Gehalte in den Stollenwässern.

### 8.2.8 Spurenelemente

Aufgrund der Oxidation verschiedener Erzminerale (hauptsächlich sulfidischen) des Freiburger Lagerstättenbereichs werden zahlreiche Spurenelemente (SM, Arsen, Aluminium, Brom) ins Grubenwasser freigesetzt. Vor allem sind Pyrit, Markasit, Arsenkies, Kupferkies, Zinnkies, Bleiglanz, Zinkblende sowie Braunspat und Manganspat als wichtigste Quellen zu nennen (Milde 1973). Durch die Umwandlung dieser Minerale bei der Einwirkung von sauerstoffhaltigen Wässern erfolgt die Anreicherung der Grubenwässer in erster Linie an Eisen, Zink und Mangan. Außerdem kommen in relativ hohen Gehalten Cadmium, Blei, Kupfer, Nickel, Brom sowie Arsen vor (s. Anlage VI).

Eine Übersicht der in den Gruben-, Flutungs- und Stollenwässern vorkommenden Spurenelemente geben die Abbildungen 8.42 und 8.43. Es ist deutlich zu sehen, dass das Wasser vom MP 6 und MP18 (beide sind Proben vom Glücksilberstern Stolln) im Vergleich zu Wässern aus anderen Meßstellen besonders belastet sind. In diesem Wasser wurden extrem hohe Gehalte an Cadmium (1370 – 1430  $\mu\text{g/L}$ ), Blei (1350 – 1430  $\mu\text{g/L}$ ), Zink (32000 – 32500  $\mu\text{g/L}$ ), Mangan (11900 – 14000  $\mu\text{g/L}$ ) sowie Nickel (475 – 524  $\mu\text{g/L}$ ) und Brom (1240 – 1510  $\mu\text{g/L}$ ) festgestellt.





**Abb.8.42** Metall- und Arsengehalte in den Gruben-, Flutungs- und Stollenwässern.

Die **Mangankonzentrationen** für alle untersuchten Probenahmepunkte liegen über den Grenzwert der TrinkwV (0,05 mg/L) und schwanken zwischen 966 (Rothschönberger Stolln) und 14000 µg/L (Glücksilberstern Stolln). Außer dem Wasser vom Hoffnungsschacht mit 1,8 µg/L überschreiten ebenfalls die ermittelten **Cadmiumgehalte** aller analysierter Wässer den TrinkwV-Grenzwert (5 µg/L). Sie betragen 10 (Hauptstolln Umbruch) bis 1430 (Glücksilberstern Stolln) µg/L Cd. Auch der **Nickelgehalt** des Wassers vom Wiesenschacht (74,2 µg/L) weist höhere als in der TrinkwV festgelegte Werte (50 µg/L) auf. Im allgemeinen bewegen sie sich in den Gruben-, Flutungs- und Stollenwässern von 15,1 (Steyer Verspünden) bis 524 µg/L Ni (Glücksilberstern Stolln).

Die **Kupferkonzentrationen** untersuchter Wässer schwanken im Bereich von 1,1 (Hoffnungsschacht) bis 529,5 µg/L (Glücksilberstern Stolln). **Arsen** kommt in den Wässern mit Gehalten von 1,06 (Rothschönberger Stolln) bis 23,39 µg/L (Steyer Verspünden) vor. Die **Bleigehalte** der meisten analysierten Proben (außer dem Glücksilberstern Stolln) unterscheiden sich nicht so stark und liegen zwischen ca. 1 und 3 µg/L Pb.

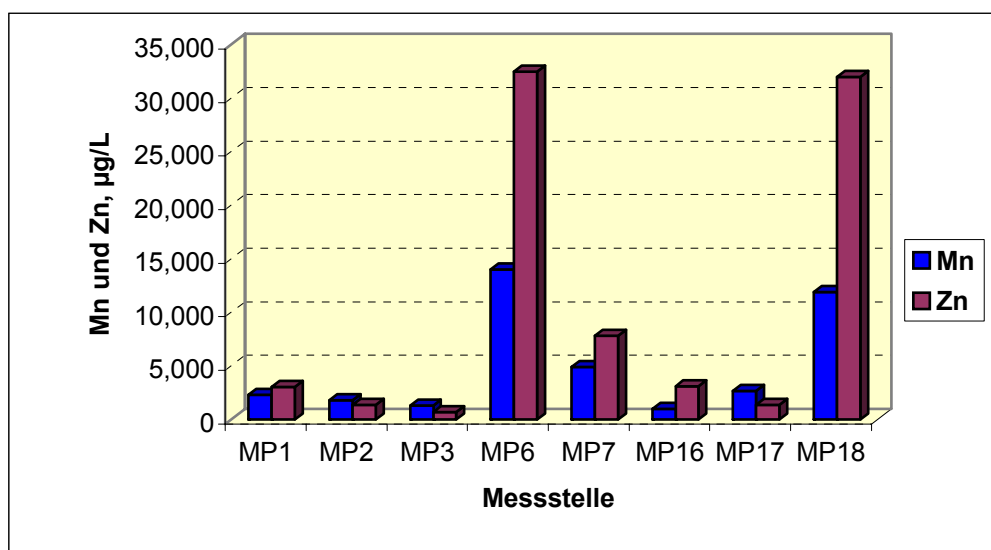
In großen Mengen wurde auch **Zink** in Gruben-, Flutungs- und Stollenwässern festgestellt. Die Schwankungsbreite des Zn-Gehaltes (ausgenommen das Wasser aus dem

Glücksilberstern Stolln) beträgt 651 (Hoffnungsschacht) bis 7790 µg/L (Reiche Zeche Überlauf) (s. Abb.8.43).

Die **Eisengehalte** wurden in den analysierten Wässern im Bereich von 0,022 (Rothschönberger Stolln) bis 0,4 mg/L (Reiche Zeche Überlauf) ermittelt.

**Brom** tritt in den meisten beprobten Wässern in Konzentrationen von 87 (Hauptstolln Umbruch) bis 472 µg/L (Reiche Zeche Überlauf) auf, wobei es schon bei 10 – 20 µg/L fischtoxisch ist.

Es ist zu bemerken, daß das vom Rothschönberger Stolln abgeführte Wasser viel geringere Konzentrationen der Spurenelemente als im Schacht Reiche Zeche aufsteigendes Flutungswasser hat. Dies kann aufgrund von Fällungs- und Mitfällungsprozessen der Fall sein, welche in Wässern mit Sauerstoffsättigung und einer damit verbundenen Oxidation der nur im reduzierenden Milieu mobilen Substanzen auftreten. Manche Elemente unterliegen der Adsorption entlang des langen Fließweges im Stolln.



**Abb.8.43** Mangan- und Zinkgehalte in Gruben-, Flutungs- und Stollenwässern.

### 8.2.9 DOC und organische Einzelkomponenten

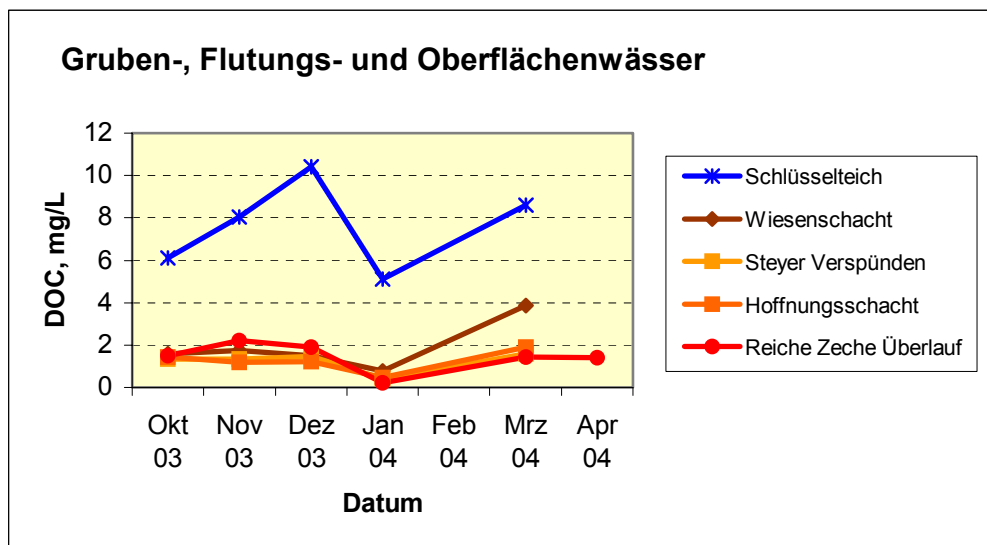
**DOC** (Dissolved Organic Carbon/gelöster organischer Kohlenstoff) ist ein Maß für die Summe des Kohlenstoffs in allen gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen im Wasser. Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) bildet mit dem partikulär organischen Kohlenstoff (POC) den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC). Dieser ist seinerseits ein Bestandteil des gesamten (anorganisch und organisch) Kohlenstoffs (TC) in wäßrigen Lösungen.

Als DOC-Quellen sind vor allem kommunale Abwässer und Abwässer aus Lebensmittelbetrieben, der mikrobielle Abbau organischer Partikel sowie die Exkretion der Organismen zu nennen. In Mooreinzugsgebieten treten ebenfalls erhöhte Gehalte an DOC auf. Typische DOC-Werte betragen für Grundwasser ca. 0,7 mg/L, für Flüsse 2-10 mg/L sowie für Sümpfe und Moore 10 bis 60 mg/L. Die können nicht nur von den geographischen Bedingungen, sondern auch von der Jahres- und sogar der Tageszeit abhängen.

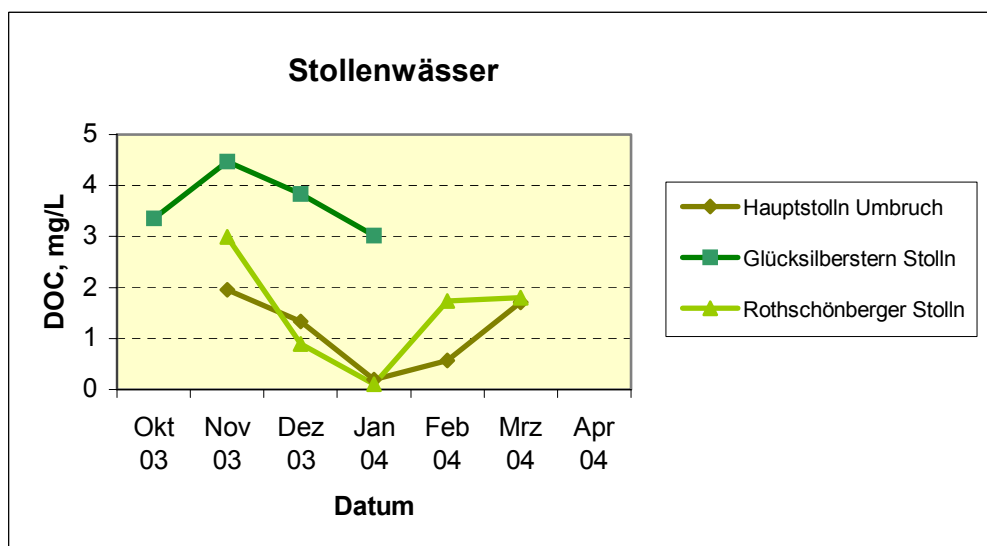
In Konzentrationen ab ca. 15-20 mg C/L gibt DOC dem Wasser eine gelbliche Färbung.

Für die untersuchten **Grubenwässer** betragen die DOC-Gehalte 0,4 bis 3,87 mg/L (im **Flutungswasser** 0,23 bis 2,22 mg/L) und weisen keine starken Schwankungen im Meßzeitraum auf (s. Abb.8.44). Das **Oberflächenwasser** ist mit DOC deutlich höher belastet. Die Konzentrationen liegen im Bereich von 5,12 bis 10,4 mg/L DOC. Im Wasser aus dem Rothschnberger Stolln und dem Hauptstolln Umbruch kommt DOC in Gehalten von 0,1 bis 2,99 mg/L vor. Das Wasser des Glücksilberstern Stollns weist neben anderen erhöhten Inhaltsstoffkonzentrationen relativ hohe DOC-Gehalte auf, was ebenfalls mit anthropogener Belastung verbunden sein kann. Die DOC-Schwankungsbreite beträgt in diesem Wasser 3,02 bis 4,47 mg/L (s. Abb.8.45).

Im Wasser aus der **Anzucht** tritt DOC mit einer erhöhten DOC-Konzentration auf. Diese liegt bei 7,82 mg/L DOC.



**Abb.8.44** DOC-Gehalte in den Gruben-, Flutungs- und Oberflächenwässern.



**Abb.8.45** DOC-Gehalte in den Stollenwässern.

### Organische Einzelkomponenten

Als Bestandteile des Erdöls können aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe vor allem bei der Erdölverarbeitung sowie bei nicht sorgfältigem Umgang mit den Erdölprodukten in die Umwelt gelangen. Außerdem werden sie durch industrielle Abwassereinleitungen oder infolge der Tankhavarien in die Atmosphäre/ins Wasser freigesetzt. Eine besondere Gefahr für das Wasser stellen halogenierte Kohlenwasserstoffe dar, also Verbindungen, die von der chemischen Industrie durch Ersatz von H-Ionen durch Cl,

F, Br oder I hergestellt werden. Insbesondere diese wurden exemplarisch gesucht und quantifiziert.

Der Eintritt der organischen Substanzen in die Oberflächen- oder Grundwässern bedroht nicht nur derer Qualität, sondern verschlechtert auch die Lebensbedingungen verschiedener Organismen (z.B. in Oberflächenwässern).

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden nur chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe quantitativ bestimmt. Aliphatische KW wurden nachgewiesen, jedoch aufgrund der Abwesenheit reiner Substanzen nicht genau ermittelt.

Im allgemeinen treten die **organischen Einzelkomponenten** nur in geringen Mengen oder in Spuren in untersuchten Wässern auf (s. Anlage VII).

Die halogenorganischen Verbindungen wurden nahezu in allen beprobten Wässern (außer Firstentropfwasser) nachgewiesen. Dies ist vor allem Tetra- und Trichlorethylen.

Wie aus der Abbildung 8.46 ersichtlich, kommt Tetrachlorethylen in untersuchten Wässern generell in Gehalten weniger 1 µg/L. Nur bei den ersten Probenahmen wurden im Schlüsselteich und im Hoffnungsschacht (extrem hohe) erhöhte Konzentrationen festgestellt. Daneben waren Gehalte der organischen Komponenten im Januar und im März im Wasser am Steyer Verspünden besonders hoch.

Bezüglich Trichlorethylen-Gehalte ist auffällig, daß extrem hohe von ihnen im Wasser am Mundloch des Glücksilberstern Stollns und am Steyer Verspünden nachgewiesen wurden.

Darüber hinaus wurden aus halogenorganischen Verbindungen ebenfalls Methylenchlorid (Hoffnungsschacht, Wiesenschacht, Steyer Verspünden, Rothschnberger Stolln sowie Schlüsselteich und Anzucht), Chloroform (Reche Zeche Überlauf, Schlüsselteich sowie Anzucht) und Tribrommethan (in allen Wässern außer Rothschnberger und Glücksilberstern Stolln) ermittelt.

Trinkwasser sollte eigentlich frei von organischen Substanzen sein, nach der Trinkwasserverordnung gilt jedoch ein summarischer Grenzwert (für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen/ethylen, Tetrachlorethen/ethylen) von 0,01 mg/L (TrinkwV 2001).

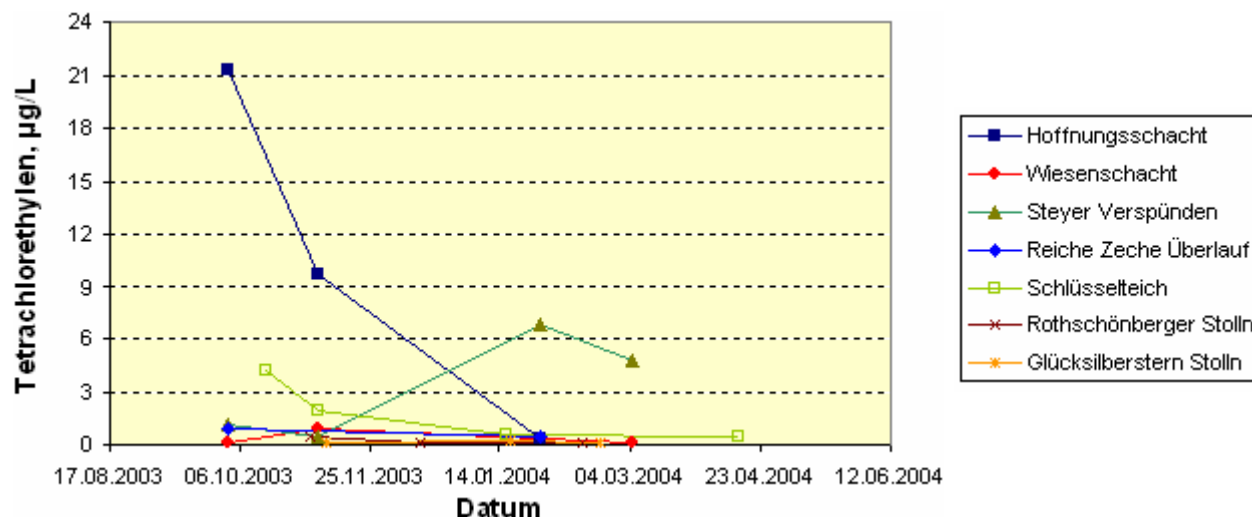


Abb. 8.46 Tetrachlorethylen-Entwicklung in den untersuchten Wässern.

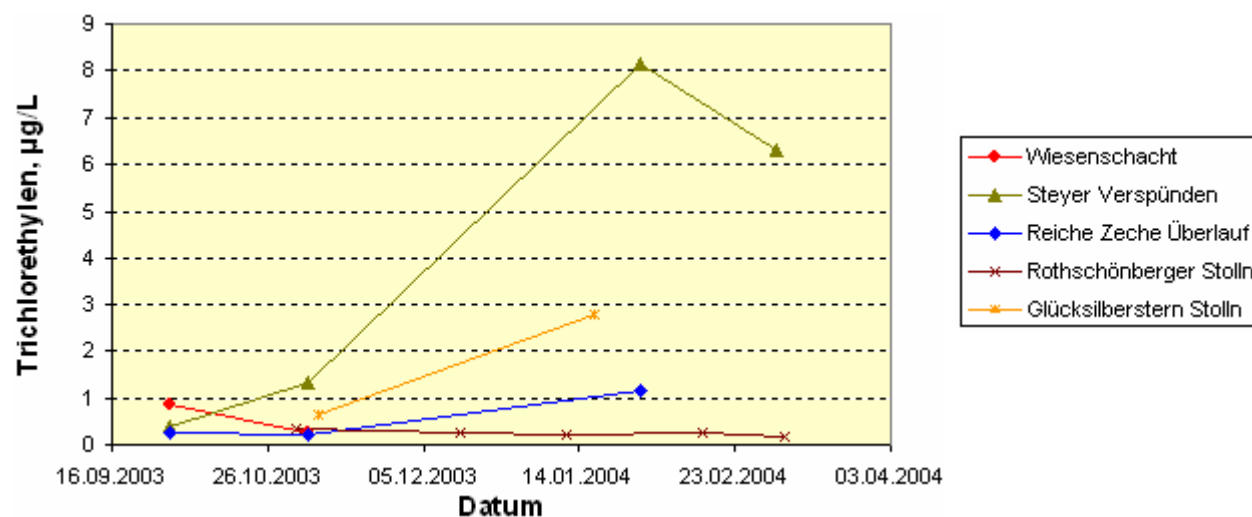


Abb. 8.46 Trichlorethylen-Entwicklung in den untersuchten Wässern.

Die Chlorbenzole, dessen Gehalte sich meist im Spurenbereich bewegen, wurden in Wässern des Hoffnungsschachtes, des Reichen Zeche Überlaufs sowie vom Schlüsselteich und von Anzucht nachgewiesen.

Die Substanzen der sog. BTXE-Gruppe (Aromaten: Benzol, Toluol, Xylol (im Rahmen dieser Arbeit nur p-Xylol zu bestimmen) und Ethylbenzol) wurden nur in geringen Mengen ( $< 1 \mu\text{g/L}$ ) in fast allen Wässern (Ausnahme – Hauptsolln Umbruch) ermittelt.

Im allgemein fällt auf, daß die Wässer des Hoffnungsschachtes, des Reichen Zeche Überlaufs sowie aus dem Schlüsselteich und aus der Anzucht mit organischen Komponenten belastet sind.

## 9 Interpretation der Wasseranalysen

### 9.1 Hydrogeochemische Modellierung mit dem Programm PHREEQC

Die Anwendung des Programms **PHREEQC** ermöglicht eine schnelle und verschiedenartige Interpretation der wasserchemischen Analysen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mittels des Programms **PHREEQC** die Berechnung von Sättigungsindizes und Speziesverteilungen für das Wasser der Meßpunkte **1** (Wiesenschacht), **2** (Steyer Verspünden), **3** (Hoffnungsschacht), **6** und **GSS** (Glücksilberstern Stolln), **7** (Reiche Zeche Überlauf) sowie **RSS** (Rothschönberger Stolln) und **HU** (Hauptstolln Umbruch) durchgeführt. In allen Fällen wurde die Datenbank **WATEQ4F** verwendet.

Neben der Ermittlung von Spezies und Sättigungsindizes wurden aus den errechneten Daten auch die Ionenstärke für die Beurteilung der Gesamtmineralisation des Wassers sowie das Ladungsgleichgewicht und der Fehler der Ionenbilanz ermittelt. Hinsichtlich der Fehlerberechnung ist zu berücksichtigen, daß die vom Programm benutzte Formel folgendermaßen aussieht

$$| \sum_{eq}(\text{Kationen}) - \sum_{eq}(\text{Anionen}) | \cdot 100 / \{ \sum_{eq}(\text{Kationen}) + \sum_{eq}(\text{Anionen}) \},$$

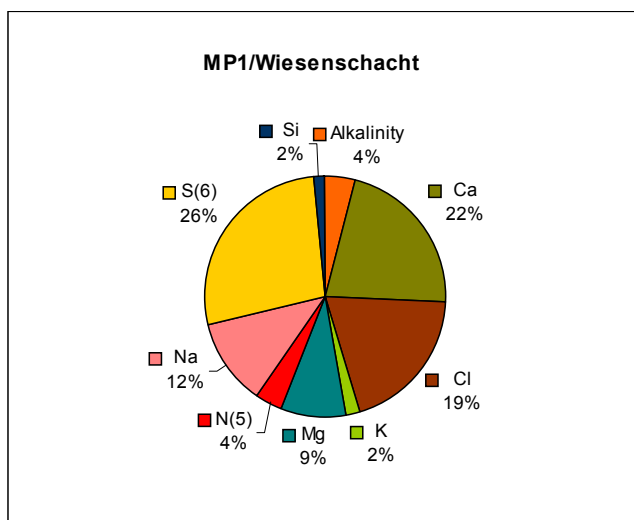
während die Formel nach DVWK (1990) doppelt so große Werte ergibt. Die durch das Programm berechneten Werte wurden auf die DVWK-Formel umgerechnet. Nach DVWK (Heft 111) sind folgende relative Fehler zulässig: 5 % bei Konzentrationen bis 2 mmol<sub>eq</sub>/L und 2 % bei Konzentrationen über 2 mmol<sub>eq</sub>/L (Hölting 1996).

#### MP 1 / Wiesenschacht

Das untersuchte Wasser vom Wiesenschacht (beprobt am 1.10.2003) ist verhältnismäßig stark mineralisiert. Die durch das Programm berechnete Ionenstärke beträgt 12,7 mmol/L. Es handelt sich um Wasser vom Ca – SO<sub>4</sub> - Typ (Ca 2,307 mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2,916 mmol/L).

Die Analysengenauigkeit wird durch das Ladungsgleichgewicht und den Analysenfehler überprüft. Für diese Probe ist die Electrical balance (eq) gleich  $-6,5 \cdot 10^{-4}$  und der Percent error liegt bei -8,78 %, was die zulässige Fehlergrenze überschreitet.

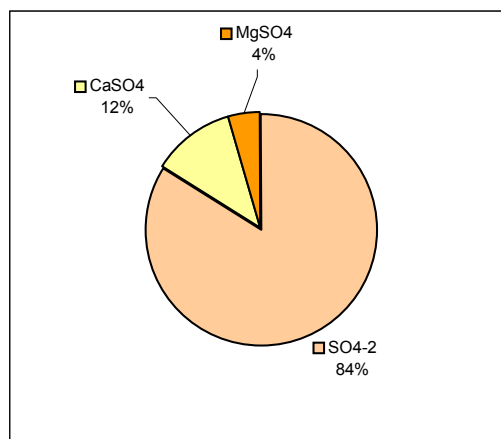
Eine Übersicht der Gesamtkonzentration für jedes Element des untersuchten Wassers gibt die Abb.9.1. Im Tortendiagramm sind nur die Inhaltsstoffe mit Gehalten von mehr als 1 % dargestellt.



**Abb.9.1** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (MP1/Wiesenschacht).

Dabei ist es wichtig, die Speziesverteilung jedes Elementes zu interpretieren.

Schwefel mit der Oxidationszahl 6 tritt im Wasser vom Hoffnungsschacht mit 26 % als Hauption auf und liegt vor allem in Form vom  $\text{SO}_4^{2-}$  - Ion (84 %) vor. Zu einem geringeren Anteil reagiert es mit Calcium (12 %) und Magnesium (4 %) zu einem jeweils nicht geladenen Komplex. Als ein Beispiel zeigt Abb.9.2 die Speziesverteilung für S(6).



**Abb.9.2** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (MP1/Wiesenschacht).

Chlorid liegt fast ausschließlich als freies Ion vor (nahezu 100 %  $\text{Cl}^-$ ) und reagiert kaum mit anderen Wasserinhaltsstoffen.



Ähnlich verhält sich der fünfwertige Stickstoff im untersuchten Wasser. Es kommt 100 % als  $\text{NO}_3^-$ -Ion vor.

Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff tritt überwiegend als  $\text{CO}_2$  (54 %) sowie als  $\text{HCO}_3^-$ -Ion (45 %) auf, bildet aber auch Komplexe mit Magnesium und Calcium sowie in sehr geringen Mengen mit Zink und Mangan.

Die Hauptkationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium liegen im Wasser mit Anteilen zwischen 85 und 99 % prädominant in Form von freien Ionen vor. Außerdem bilden sich mit 1 – 15 % Komplexe mit Sulfationen. Darüber hinaus binden Calcium, Magnesium und Natrium Hydrogencarbonationen.

Die Ergebnisse der Speziesverteilung von redoxsensitiven Elementen sind sehr wichtig bei der Beurteilung von deren Löslichkeits-, Mobilitäts- und, z.B. im Fall von Arsen, auch Toxizitätsunterschieden (Merkel & Planer-Friedrich 2002).

Bei den Eisen-Spezies dominiert deutlich Fe(3) im untersuchten Wasser. Das Verhältnis Fe(2):Fe(3) beträgt 1:50. Dabei liegt Fe(2) prädominant als freies Ion  $\text{Fe}^{2+}$  (86 %) sowie auch in Form von Komplexen  $\text{FeSO}_4^0$  (11 %) und  $\text{FeHCO}_3^+$  (2 %) vor. Fe(3) tritt hauptsächlich als  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (89 %) sowie in Form des nullwertigen Komplexes  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  (11%) auf. Fe(2) ist im reduzierenden Milieu und bei niedrigen pH-Werten im Vergleich zu Fe(3) löslicher und damit mobiler. Der große Unterschied (1:50) ist auf die Pyritverwitterung zurückzuführen, wobei Fe(2) der Oxidation zu Fe(3) unterliegt, und Fe(3) als Hauptoxidationsmittel auftritt.

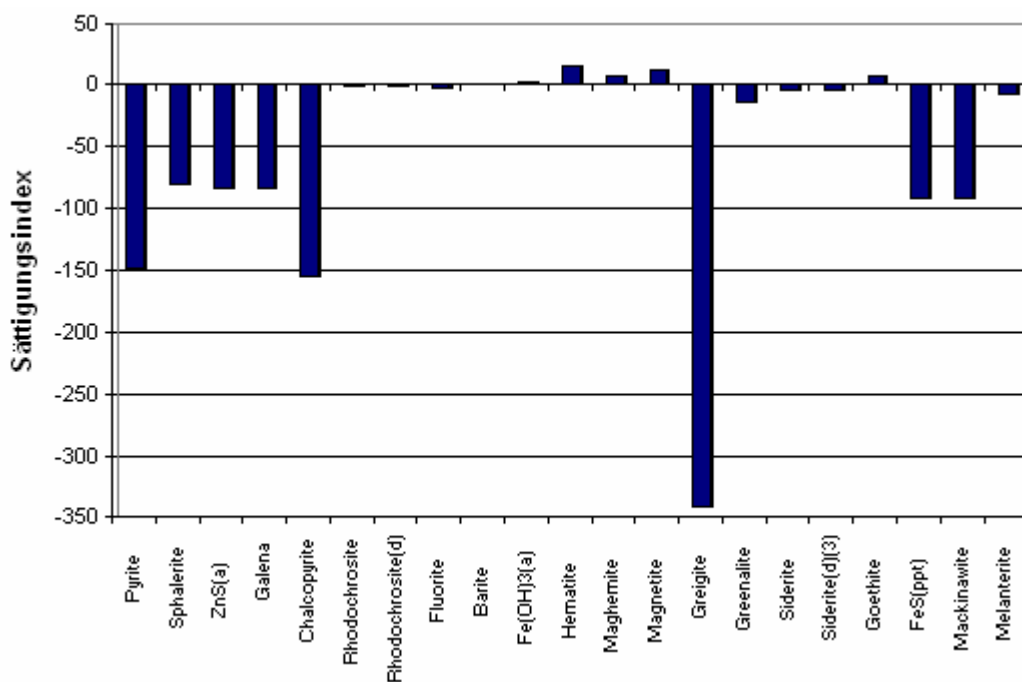
Umgekehrt verhält sich die Löslichkeit/Mobilität bei den Uran-Spezies. Mit der höchsten Oxidationsstufe ist U(6) im Gegensatz zu U(4) viel löslicher bzw. mobiler. Wenn U(4) mit 99,8 % als nullwertiger Komplex  $\text{U}(\text{OH})_4$  vorkommt, liegt U(6) mit Anteilen von 54 und 40 % in Form von  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{UO}_2\text{CO}_3^{2-}$  vor. Bei dieser Wasserprobe dominiert mobiles U(6) mit großem Übergewicht.

Bei der Betrachtung der Arsen-Spezies ist deren Toxizität zu berücksichtigen. As(3) ist wesentlich toxischer als As(5). Im untersuchten Wasser dominiert bedeutend As(5), das in Form von Komplexen  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (67 %) und  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (33 %) vorliegt. As(3) tritt zu nahezu 100 % als  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  auf.

Es fällt auf, daß die betrachteten redoxsensitiven Elemente in der höheren Oxidationsstufe dominant sind, was deutlich auf oxidierende Bedingungen im untersuchten Wasser hinweist. Als Ausnahme davon tritt nur Mangan auf. Mn(2) herrscht im untersuchten Wasser vor. Es liegt prädominant in Form  $\text{Mn}^{2+}$  (86 %) vor und zu einem geringen Anteil reagiert es mit  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{MnSO}_4^0$  11 %),  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{MnHCO}_3^+$  2 %) sowie  $\text{Cl}^-$  ( $\text{MnCl}^+$  0,5 %). Das darauf beruhen,

daß das Oxidationsvermögen des Wassers unzureichend ist, um Mangan zur höchsten Oxidationsstufe zu oxidieren.

In der Abbildung 9.3 sind die unter- und übersättigten Phasen verschiedener Minerale, die im Freiburger Lagerstättengebiet von Bedeutung sind, dargestellt. Vor allem spielen die Sättigungsverhältnisse von Eisen-, Mangan- und Zinkmineralen eine wichtige Rolle, da sie eine Hauptquelle für die Mineralisierung des Grubenwassers darstellen. Unter sulfidischen Mineralen dominieren Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Zinkblende/Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ) sowie Bleiglanz/Galenit ( $\text{PbS}$ ) (Milde 1973). Außerdem kommen im Freiburger Lagerstättenbereich Kupferkies/Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), Manganspat/Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ), Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) und Flussspat/Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) vor, deren Sättigungsverhältnisse ebenfalls zu betrachten sind. Darüber hinaus sind weitere über- und untersättigte eisenhaltige Mineralphasen im Säulendiagramm abgebildet.



**Abb.9.3** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (MPI/Wiesenschacht).

In der Abbildung 9.3 sind die übersättigten Mineralphasen nach oben, die untersättigten nach unten dargestellt.

Es ist deutlich zu sehen, daß die meisten der betrachteten Mineralphasen negative Sättigungsindizes besitzen, also untersättigt sind. Starke Untersättigungen zeigen die Hauptminerale Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz sowie Kupferkies, die bei der Berührung mit

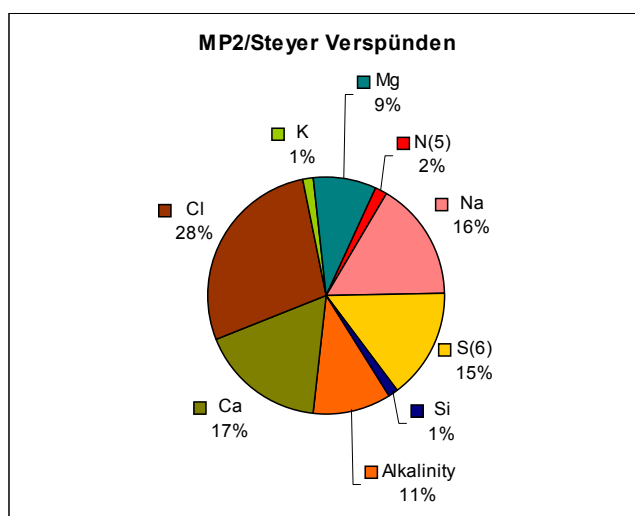
sauerstoffhaltigen Grubenwässern der Oxidation und weiterer Lösung unterliegen. Baryt befindet sich mit  $SI=0,0$  im Gleichgewicht. Fluorid und Manganspat zeigen negative SI von -2,29 bzw. -1,13. Nur Hämatit, Maghemit, Magnetit sowie Goethit und amorphes Eisenhydroxid sind mit SI 1,7 bis 15,96 übersättigt. Zu beachten ist, daß Minerale mit positivem Sättigungsindex ausfallen können, aber nicht müssen, weil die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten über lange Zeiträume zu Ungleichgewichten führen können (Merkel & Planer-Friedrich 2002). Im Fall der eisenhaltigen Mineralphasen ist zu berücksichtigen, daß Hämatit, Magnetit und Goethit nicht direkt ausfallen, sondern sich durch Umwandlungsreaktionen aus amorphem Eisenhydroxid bilden, obwohl es den niedrigsten SI (1,7) hat. Daneben kann aufgrund geringer Eisenkonzentration (0,06 mg/L) angenommen werden, dass nicht alle Ausfällungsreaktionen mit Eisen ablaufen werden (Merkel & Planer-Friedrich 2002).

### **MP 2 / Steyer Verspünden**

Bei dieser Probe (genommen am 1.10.2003) handelt sich ebenfalls um mittelmäßig stark mineralisiertes Wasser vom Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-Typ (Ca 2,072 mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1,833 mmol/L, Cl 3,443 mmol/L) mit einer Ionenstärke von 12,25 mmol/L.

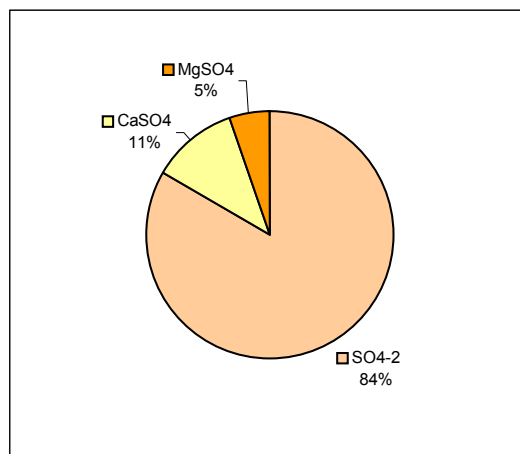
Die Analysengenauigkeit mit einem Fehler von -1,98 %, der im zulässigen Bereich liegt, ist gut. Das Ladungsgleichgewicht beträgt  $-1,5 \cdot 10^{-4}$ .

In der Abbildung 9.4 ist die Zusammensetzung des untersuchten Wassers dargestellt. Die Wasserinhaltsstoffe mit dem Gehalt < 1 % werden nicht in Betracht gezogen.



**Abb.9.4** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (MP2/Steyer Verspünden).

Die Abbildung 9.5 gibt eine Übersicht über die Speziesverteilung von Schwefel mit der Oxidationszahl 6. Mit einem Anteil von 15 % unter allen Wasserinhaltsstoffen liegt es im Wasser hauptsächlich in Form vom  $\text{SO}_4^{2-}$  (84 %) vor. Außerdem bildet es Komplexe mit Calcium (11 %) und Magnesium (5 %) aus.



**Abb.9.5** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (MP2/Steyer Verspünden).

Chlorid, dessen Anteil unter den anderen Ionen des analysierten Wassers 28 % beträgt, tritt zu nahezu 100 % als freies Ion auf. Mit anderen Wasserinhaltsstoffen reagiert es fast nicht.

Der fünfwertige Stickstoff liegt ebenfalls ausschließlich in Form eines freien Ions vor.

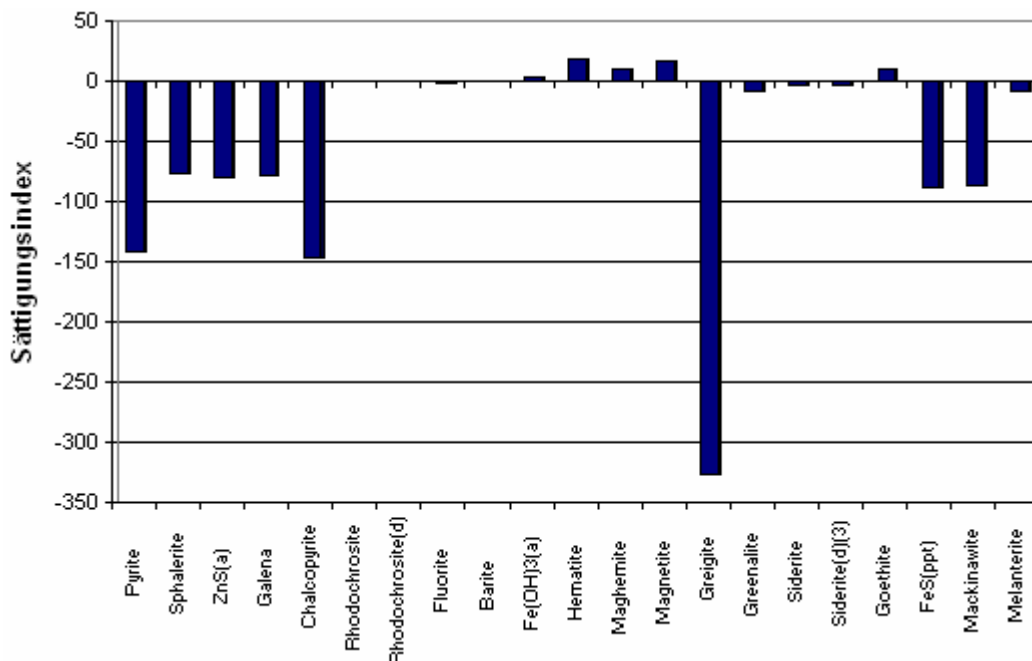
Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff ist in der Wasserprobe zu 77,6 % als  $\text{HCO}_3^-$  und von 20 % zu  $\text{CO}_2$  vorhanden. Zu einem sehr geringen Anteil bildet es auch  $\text{HCO}_3^-$ -Komplexe mit Calcium, Magnesium, Mangan sowie Zink und Natrium.

Die Kationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium liegen in diesem Wasser überwiegend (89 bis 99 %) in Form von freien Ionen vor. Mit wesentlich geringerem Anteil machen sie die Komplexe mit Sulfat- und Hydrogencarbonationen aus.

Eisen kommt in diesem Grubenwasser auch prädominant in dreiwertiger Form vor. Das Verhältnis  $\text{Fe}(2)$  zu  $\text{Fe}(3)$  beträgt ca. 1:100.  $\text{Fe}(2)$  liegt hauptsächlich als freies Ion (85 %) vor und tritt zu geringeren Teilen als nullwertiger Sulfatkomplex (7,2 %), Hydrogenkarbonatkomplex (6,9 %), nullwertiger Karbonatkomplex (0,5 %) sowie in Form von  $\text{FeCl}^+$  (0,3 %) und von  $\text{FeOH}^+$ -Ionen (0,1 %) auf.  $\text{Fe}(3)$  liegt mit einem Anteil von 63 % in Form des  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Iones vor. Mit 37 % tritt es als nullwertiger Hydroxidkomplex auf.

Weitere wichtige redoxsensitive Elemente (mit Ausnahme von Mangan (s.o.)) liegen ebenfalls in der höchsten Oxidationsstufe vor, was deutlich auf oxidierende Bedingungen im untersuchten Grubenwasser hinweist.

Eine Übersicht zur Speziesverteilung des Wassers vom MP Steyer Verspünden gibt die Abbildung 9.6.



**Abb.9.6** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (MP2/Steyer Verspünden).

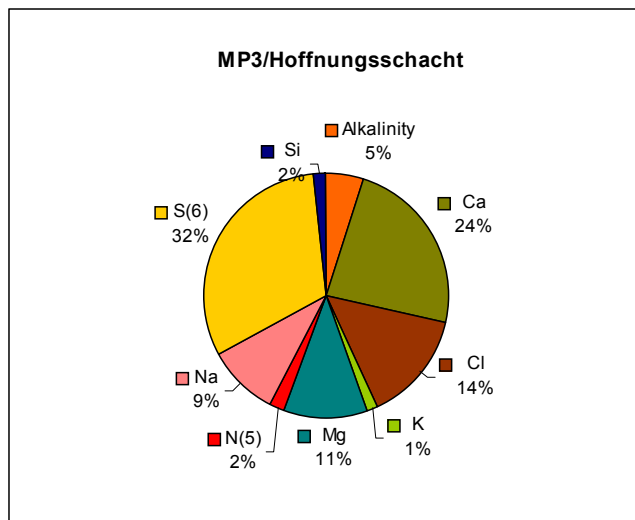
Im Prinzip sind die Sättigungsverhältnisse der verschiedenen Mineralphasen ähnlich der Wasserprobe vom MP 1. Starke Untersättigung zeigen Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies. Fluorit besitzt auch negative Sättigungsindizes von -2,36 im analysierten Wasser. Baryt und Manganspat befinden sich im Gleichgewicht. Die meisten der weiteren (eisenhaltigen) Minerale sind untersättigt (besonders Greigit), und nur Goethit, Maghemit, Magnetit, Hämatit und amorphes Eisenhydroxid zeigen übersättigte Verhältnisse (s. auch o.) im betrachteten Wasser.

### **MP 3 / Hoffnungsschacht**

Bei der Wasserprobe vom Hoffnungsschacht (genommen am 1.10.2003) handelt sich um Wasser vom Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-Typ, das mit einer Ionenstärke von 11,93 mmol/L (Ca 2,197 mmol/L, Mg 1,045 mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2,916 mmol/L) eine relativ hohe Gesamtmineralisation aufweist.

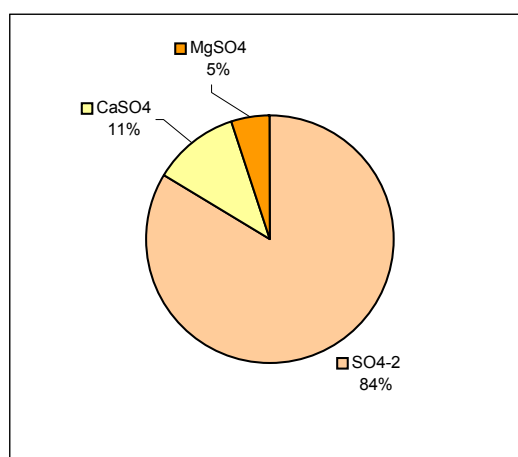
Für diese Wasserprobe beträgt das Ladungsgleichgewicht  $-2,9 \cdot 10^{-4}$ , und der Analysenfehler mit 4,32 % liegt knapp außerhalb des zulässigen Fehlerbereiches.

In der Abbildung 9.7 wird die Zusammensetzung der Wasseranalyse vom MP Hoffnungsschacht mittels Tortendiagramms dargestellt, wobei nur die Inhaltsstoffe mit den Konzentrationen > 1 % betrachtet werden.



**Abb.9.7** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (MP3/Hoffnungsschacht).

Schwefel mit der Oxidationszahl 6 kommt in diesem Wasser als Hauption vor und tritt zum größten Teil in Form vom  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen (84 %) auf (s. Abb.9.8). In geringerem Maße reagiert es mit Calcium (11 %) und Magnesium (5 %).



**Abb.9.8** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (MP3/Hoffnungsschacht).

Zu nahezu 100 % liegt Chlorid im untersuchten Wasser als freies Ion vor und reagiert kaum mit anderen Inhaltsstoffen.

Der fünfwertige Stickstoff verhält sich in gleicher Weise und ist ausschließlich in Form von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen im Wasser vorhanden.

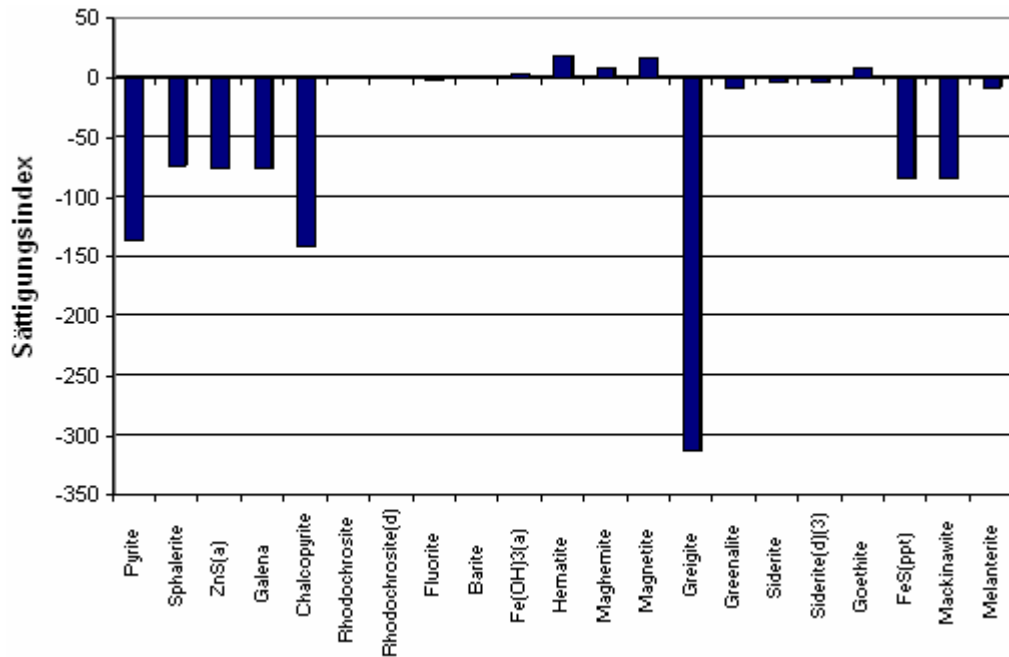
Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff liegt prädominant als  $\text{HCO}_3^-$ -Ion (86 %) vor. Mit einem Anteil von 12 % tritt es in Form von  $\text{CO}_2$  auf. Außerdem bildet C(4) in geringerem Maße  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexe mit Calcium, Magnesium, Mangan und Zink aus.

Die Hauptkationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium liegen überwiegend mit Anteilen zwischen 85 und 99 % als freie Ionen im Wasser vor. 1-15 % bilden außerdem Kation-Sulfat-Komplexe und reagieren ebenfalls mit  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{F}^-$ -Ionen im analysierten Wasser.

Das Verhältnis  $\text{Fe(2):Fe(3)}$  in diesem Wasser beträgt 1:100. Dabei tritt Fe(2) hauptsächlich als freies Ion (85 %) und untergeordnet in Form der nullwertigen Komplexe  $\text{FeSO}_4^0$  (12 %) und  $\text{FeCO}_3^0$  (0,5 %) sowie als  $\text{FeHCO}_3^+$ -Ion (2,5 %) auf.

Weitere redoxsensitive Elemente (ausgenommen Mangan (s. o.)) liegen aufgrund des oxidierenden Milieus im untersuchten Wasser auch prädominant in der höchsten Oxidationsstufe vor.

Bezüglich der Sättigungsverhältnisse von verschiedenen Mineralen fällt auf, dass sie sich im allgemeinen wiederholen. Ebenfalls besitzen sulfidische Minerale negative SI und sind stark untersättigt. Dazu zählen auch Manganspat und Fluorit mit Sättigungsindizes von -0,43 bzw. -1,76. Baryt befindet sich im Gleichgewicht. Mit Ausnahme von Hämatit, Maghemit, Magnetit sowie Goethit und amorphem Eisenhydroxid zeigen die eisenhaltigen Minerale untersättigte Verhältnisse. Greigit, wie im MP 1 und MP 2, ist besonders stark untersättigt ( $\text{SI} = -313,25$ ) (s. Abb.9.9).



**Abb.9.9** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (MP3/Hoffnungsschacht).

### **MP 7 / Reiche Zeche Überlauf**

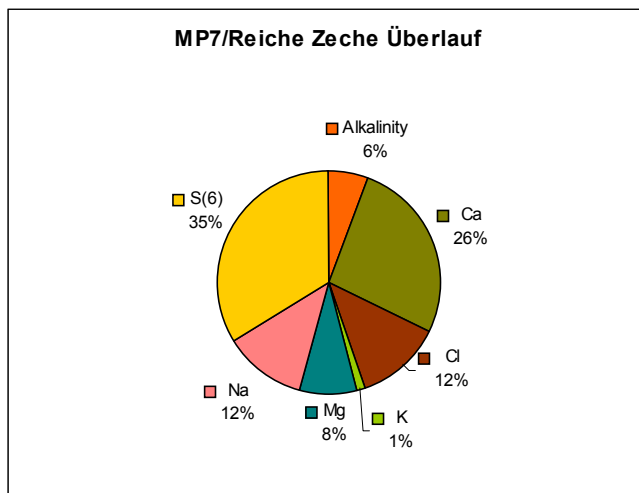
Das Wasser vom Reiche Zeche Überlauf (beprobte am 1.10 2003) zeigt mit einer Ionenstärke von 24,61 mmol/L eine relativ hohe Gesamtmineralisation. Bei dieser Probe handelt es sich um Wasser vom Ca-SO<sub>4</sub>-Typ (Ca 5,371 mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 6,878 mmol/L).

Die Analysengenauigkeit wird mit einem Ladungsgleichgewicht von  $-3,1 \cdot 10^{-4}$  und mit einem Analysenfehler von 2,22 % bestimmt.

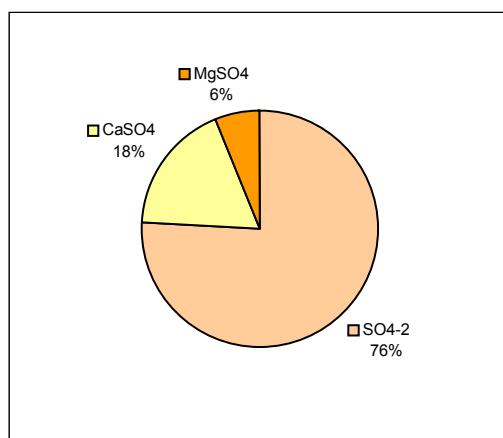
In der Abbildung 9.10 sind die Wasserbestandteile des Wassers vom Reiche Zeche Überlauf mittels Tortendiagramm dargestellt. Die Inhaltsstoffe, die in der Zusammensetzung des untersuchten Wassers Werte < 1 % annahmen, sind in dieser Abbildung nicht angegeben.

Schwefel mit der Oxidationszahl 6 kommt hauptsächlich in Form von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion (76 %) vor und nur in geringen Anteilen als Komplex mit Calcium (18 %) bzw. Magnesium (6 %) vor (s. Abb.9.11).





**Abb.9.10** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (MP7/Reiche Zeche Überlauf).



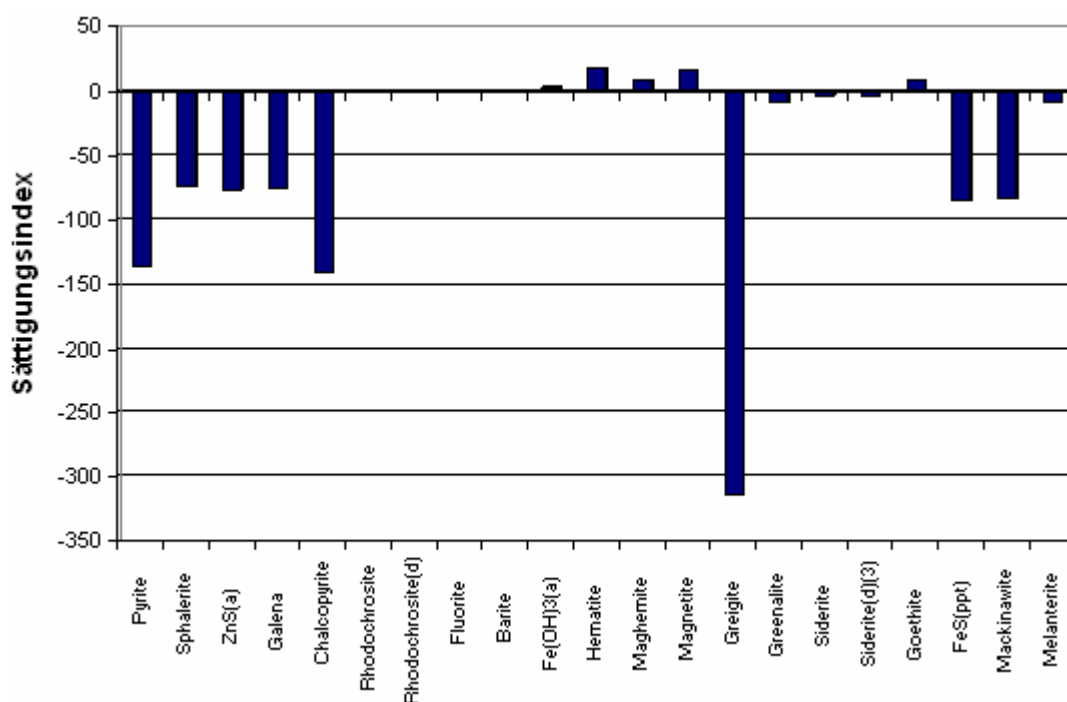
**Abb.9.11** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (MP7/Reiche Zeche Überlauf).

Chlorid tritt hauptsächlich in Form eines freien Iones auf und bildet kaum Komplexe mit anderen Wasserinhaltsstoffen. Eine ähnliche Situation der Speziesverteilung zeigt auch bei dem fünfwertigen Stickstoff. N(5) kommt hauptsächlich als NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion (zu nahezu 100 %) im Wasser vor. Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff liegt prädominant in Form des HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions (44 %) sowie als CO<sub>2</sub> (54 %) vor und bildet in wesentlich geringerem Maße HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Komplexe mit Calcium, Magnesium, Zink und Mangan.

Die Hauptkationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium treten überwiegend (75-99 %) in Form von ihren freien Ionen auf. Zu einem geringeren Anteil (1-24 %) bilden sie Sulfatkomplexe aus. Darüber hinaus kommen Calcium und Magnesium als CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>- und MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen vor.

Im allgemeinen liegen alle redoxsensitiven Elemente (mit Ausnahme von Mangan (s.o.)) prädominant in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor und weisen auf ein oxidierendes Milieu im analysierten Wasser hin. Das Verhältnis Fe(2) zu Fe(3) beträgt 1:50. Fe(2) liegt im untersuchten Wasser hauptsächlich als freies Ion (76 %) vor. Daneben bildet es Sulfat- (19 %) und Hydrogencarbonatkomplexe (5 %). Fe(3) tritt prädominant in Form  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (87,3 %) auf. Die Anteile von  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  und  $\text{FeOH}^{2+}$  betragen 12,4 bzw. 0,3 %.

Die Sättigungsverhältnisse im Wasser vom Reiche Zeche Überlauf sind im Vergleich zu anderen Meßpunkten in der Freiburger Grube sehr ähnlich. Stark untersättigt sind sulfidische Minerale. Manganspat und Fluorit zeigen auch in diesem Wasser eine Untersättigung. Baryt befindet sich mit  $\text{SI}=0,03$  im Gleichgewicht. Darüber hinaus sind Hämatit, Maghemit, Goethit sowie Magnetit und amorphes Eisenhydroxid im Gegensatz zu weiteren eisenhaltigen Mineralphasen übersättigt (s. Abb.9.12).



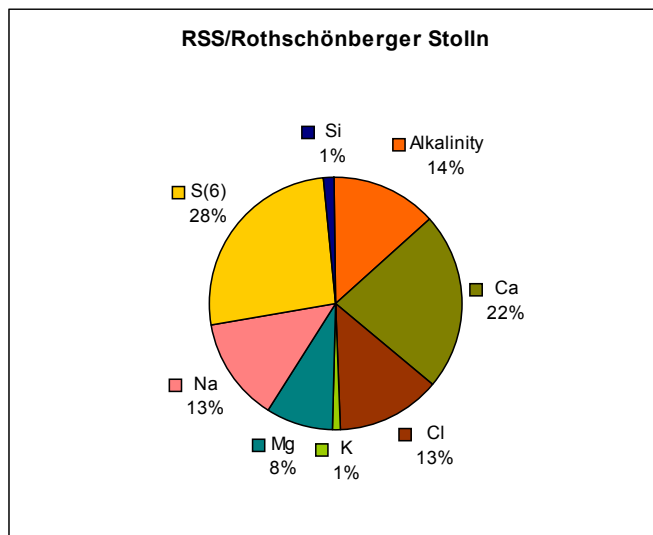
**Abb.9.12** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (MP7/Reiche Zeche Überlauf).

#### MP RSS / Rothschnberger Stolln

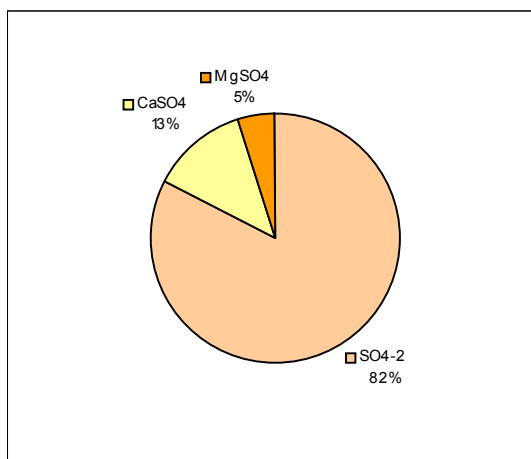
Bei dem Wasser vom Mundloch des Rothschnberger Stollns (beprobte am 1.10.2003) handelt es sich um Wasser vom Ca-SO<sub>4</sub>-Typ (2,567 mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3,062 mmol/L). Dieses Wasser mit einer Ionenstärke von 13,54 mmol/L ist mittelmäßig hoch mineralisiert.

Für diese Wasserprobe gilt ein Analysenfehler von 6,24 %, der die zulässige Fehlergrenze überschreitet, und ein Ladungsgleichgewicht von  $-4,9 \cdot 10^{-4}$ .

Die Zusammensetzung der Wasseranalyse ist in der Abbildung 9.13 dargestellt. Dabei wurden die Inhaltsstoffkonzentrationen  $< 1 \%$  nicht betrachtet.



**Abb.9.13** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (RSS/Rothschönberger Stolln).



**Abb.9.14** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (RSS/Rothschönberger Stolln).

Schwefel mit der Oxidationszahl 6 liegt prädominant in Form von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion (82 %) vor. In geringerem Maße kommt es als Sulfatkomplex mit Calcium (13 %) und Magnesium (5 %) vor (s. Abb.9.14). In dieser Wasserprobe liegt Chlorid ausschließlich als freies Ion vor. Der fünfwertige Stickstoff tritt gleicher Weise zu nahezu 100 % in Form von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen auf.

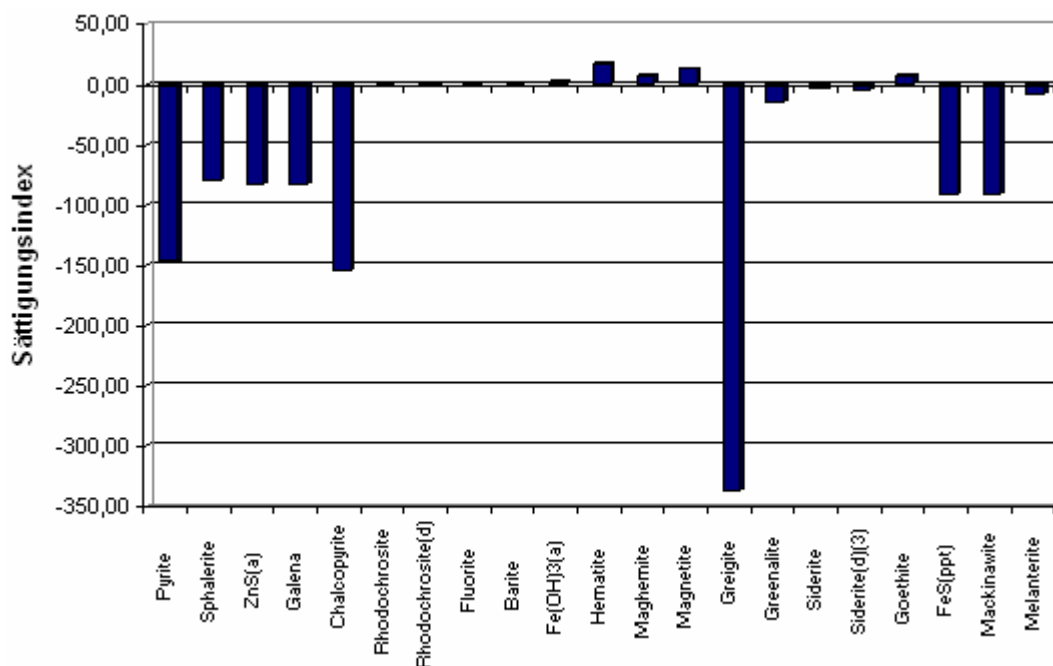
Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff kommt überwiegend als  $\text{HCO}_3^-$ -Ion (87 %) vor. Es tritt außerdem mit einem Anteil von 10 % in Form von  $\text{CO}_2$  auf. Es bildet ebenfalls  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexe mit Calcium, Magnesium, Uran, Zink sowie Mangan und Natrium.

Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium, die Hauptkationen des untersuchten Wassers, liegen prädominant (84 - 99 %) in Form von ihren freien Ionen vor. Daneben bilden sie auch Sulfatkomplexe (1 - 15 %) aus. Außer Natrium bilden sie ebenfalls zu einem geringeren Anteil Hydrogencarbonatkomplexe.

Bei dieser Probe sind die Verhältnisse der Spezies der redoxsensitiven Elemente mit anderen Meßstellen vergleichbar. Außer Mangan (s. o.) besitzen sie alle die höchste Oxidationsstufe.

Das Verhältnis  $\text{Fe}(2):\text{Fe}(3)$  beträgt 1:25.  $\text{Fe}(2)$  liegt hauptsächlich in Form eines freien Iones (80 %) vor und bildet in geringerem Maße  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexe, während  $\text{Fe}(3)$  als nullwertiger Komplex  $\text{FeOH}_3^0$  (59 %) und als  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Ion (40 %) auftritt.

Die sulfidischen Minerale sind, wie auch in den vorhergehenden Meßstellen, stark untersättigt (s. Abb.9.15). Untersättigung zeigt ebenfalls Fluorit. Manganspat ist leicht übersättigt. Baryt befindet sich im Gleichgewicht. Unter weiteren (eisenhaltigen) Mineralphasen sind nur Maghemit, Magnetit, Hämatit sowie Goethit und amorphes Eisenhydroxid übersättigt, alle andere (besonders Greigit) zeigen untersättigte Verhältnisse.



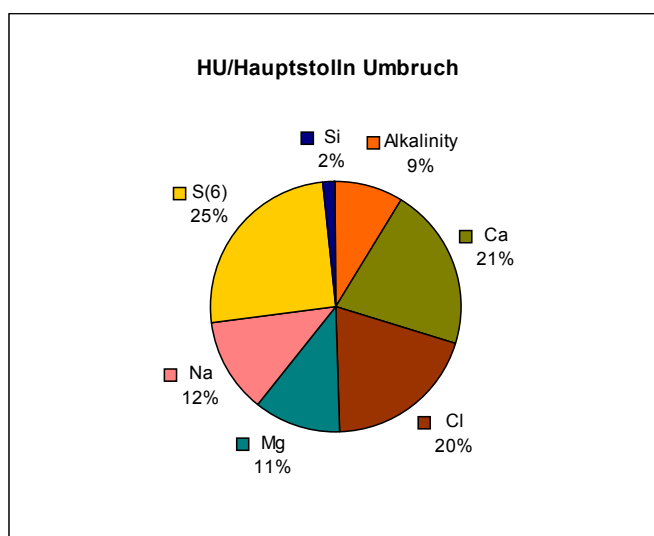
**Abb.9.15** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (RSS/Rothschönberger Stolln).

**MP HU / Hauptstolln Umbruch**

Das am Mundloch Hauptstolln Umbruch beprobte Wasser zeigt mit einer Ionenstärke von 10,84 mmol/L eine geringe bis mittelmäßig hohe Gesamtmineralisation. Bei dieser Probe handelt es sich um Wasser vom Ca – Mg - SO<sub>4</sub> – Typ (Ca 1,872 mmol/L, Mg 0,996 mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2,270 mmol/L).

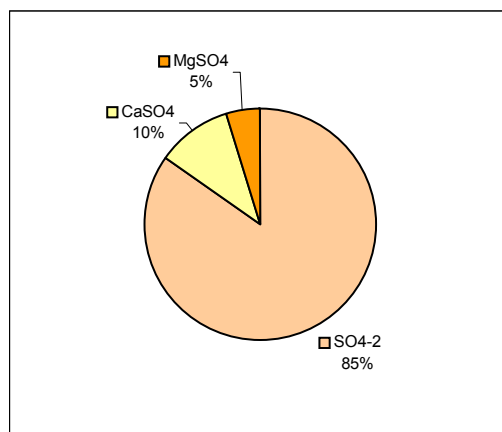
Die Analysengenauigkeit ist mit einem Fehler von 0,98 % und einem Ladungsgleichgewicht von  $-6,3 \cdot 10^{-5}$  ausreichend.

In der Abbildung 9.16 sind die Inhaltsstoffe, die mehr als 1 % in der Zusammensetzung des analysierten Wassers ausmachen, mittels Tortendiagramms dargestellt.



**Abb.9.16** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (HU/Hauptstolln Umbruch).

Die Speziesverteilung von Schwefel mit der Oxidationszahl 6 sieht folgendermaßen aus: zum größten Teil (85 %) liegt es in Form von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -Ion vor. Außerdem bildet es Sulfatkomplexe mit Calcium (10 %) und Magnesium (5 %) (s. Abb.9.17).



**Abb.9.17** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (HU/Hauptstolln Umbruch).

Chlorid kommt zu nahezu 100 % in Form freier Ionen vor und bildet kaum weitere Komplexe mit anderen Wasserinhaltsstoffen. In gleicher Weise tritt der fünfwertige Stickstoff im untersuchten Wasser ausschließlich als  $\text{NO}_3^-$  -Ion auf. Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff liegt überwiegend in Form von  $\text{HCO}_3^-$  -Ionen (92 %) vor. Daneben tritt es als  $\text{CO}_2$  (4 %) sowie in Form von  $\text{HCO}_3^-$  - und  $\text{CO}_3^{2-}$  -Komplexen mit Calcium, Magnesium, Mangan, Zink und Uran auf.

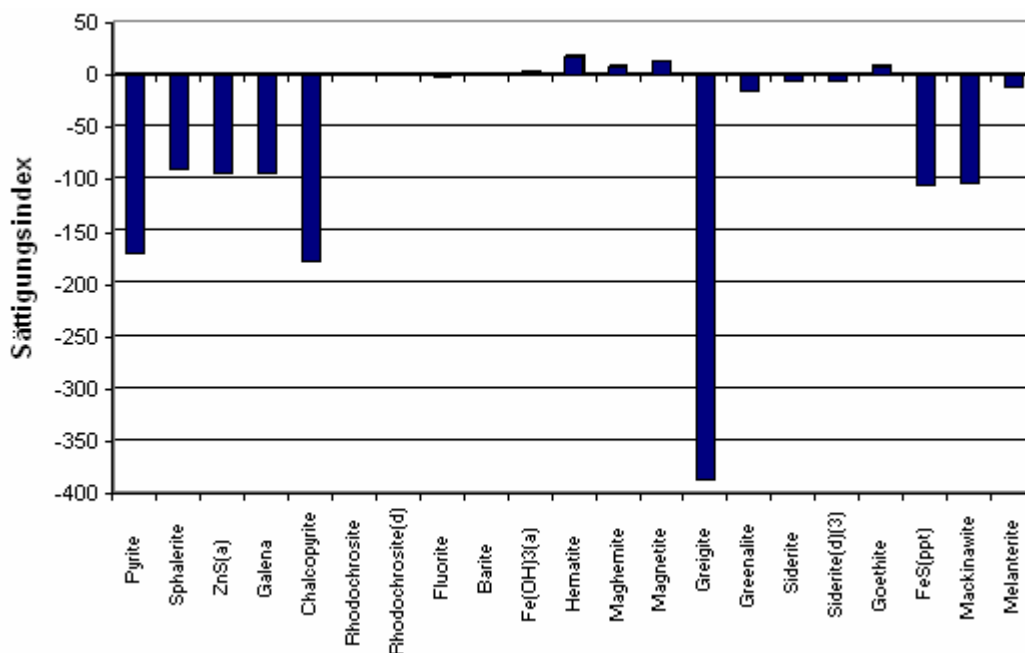
Die Hauptkationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium kommen prädominant (87 – 99 %) in Form ihrer freien Ionen vor. Darüber hinaus bilden sie (1 – 12 %) Sulfatkomplexe. Außerdem liegen Calcium und Magnesium als Carbonat- und Hydrogencarbonatkomplexe vor. In geringerem Maße tritt ebenfalls Magnesium als  $\text{MgF}^+$  -Ion auf.

Die Verhältnisse der redoxsensitiven Elemente sind im Vergleich zu den vorherigen Messstellen gleich geblieben – außer Mangan (s. o.), sind sie prädominant in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorhanden und weisen darauf hin, daß oxidierende Bedingungen im analysierten Wasser vorherrschen.

Fe(2) liegt überwiegend in Form freier Ionen (85 %) vor, während Fe(3) hauptsächlich als nullwertiger Komplex  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  (75 %) im Wasser auftritt. Außerdem bildet Fe(2) Sulfat-, Karbonat- und Hydrogencarbonatkomplexe. Fe(3) kommt auch als  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  - (23 %) sowie als  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  -Ionen (2 %) vor.

Die Sättigungsverhältnisse verschiedener Minerale sind ähnlich wie in den vorhergehenden analysierten Meßpunkten. Sulfidische Minerale sind stark untersättigt (s. Abb.9.18). Kaum untersättigt ist auch Fluorit. Baryt befindet sich im Gleichgewicht. Übersättigungen zeigen Manganspat und folgende eisenhaltige Minerale: Hämatit, Maghemit, Goethit, Magnetit

sowie amorphes Eisenhydroxid. Weitere eisenhaltige Mineralphasen (besonders stark Greigit) sind untersättigt.



**Abb.9.18** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (HU/Hauptstolln Umbruch).

### **MP 6 / Glücksilberstern Stolln**

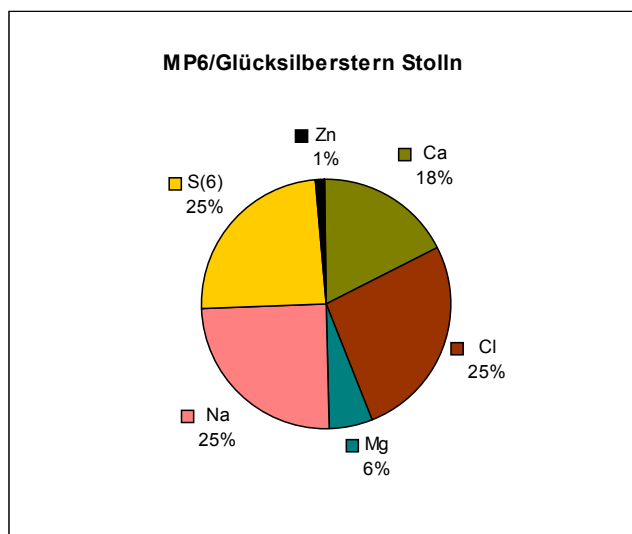
Das Wasser vom Mundloch des Glücksilberstern Stollns zeichnet sich durch eine sehr hohe Gesamtmineralisation aus. Die vom PhreeqC berechnete Ionenstärke liegt bei 48,20 mmol/L.

Die errechnete Analysengenauigkeit zeigt sehr gute Ergebnisse. Der Analysenfehler beträgt 0,0 %, und das Ladungsgleichgewicht ist gleich  $-2,8 \cdot 10^{-6}$ .

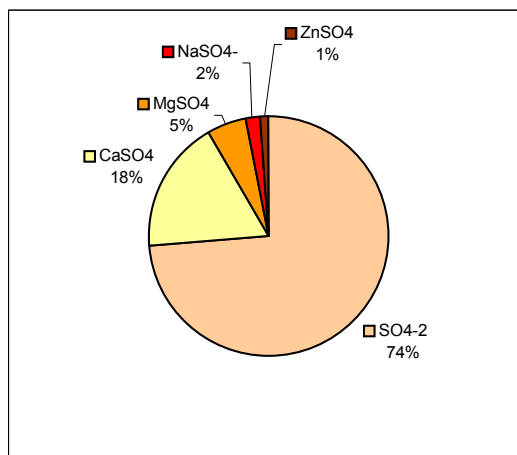
Die Abbildung 9.19 gibt eine Übersicht der Zusammensetzung des untersuchten Wassers. Die Inhaltsstoffkonzentrationen  $< 1$  % sind nicht betrachtet.

Bei dieser Probe handelt es sich um Wasser vom Ca-Na-SO<sub>4</sub>-Cl-Typ (Ca 8,503 mmol/L, Na 11,79 mmol/L, SO<sub>4</sub> 11,90 mmol/L, Cl 12,50 mmol/L).

In der Abbildung 9.20 ist die Speziesverteilung für Schwefel mit der Oxidationszahl 6 dargestellt, wobei die Spezies mit einem Gehalt von  $< 1$  % nicht berücksichtigt sind. S(6) liegt zum größten Teil (74 %) als SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion vor. Außerdem tritt es in Form der SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Komplexe mit Calcium (18 %), Magnesium (5 %), Natrium (2 %) und Zink (1 %) auf.



**Abb.9.19** Darstellung der Gesamtkonzentrationen von Wasserinhaltsstoffen (MP6/Glücksilberstern Stolln).



**Abb.9.20** Darstellung der Speziesverteilung von S(6) (MP6/Glücksilberstern Stolln).

Chlorid ist fast ausschließlich (99,9 %) als freies Ion im Wasser vorhanden und reagiert kaum mit anderen Wasserbestandteilen. Ähnlich verhält sich der fünfwertige Stickstoff im analysierten Wasser. Es kommt zu nahezu 100 % in Form von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen vor. Der anorganische, vierwertige Kohlenstoff liegt prädominant in Form von  $\text{CO}_2$  (75 %) und  $\text{HCO}_3^-$  (23 %) im Wasser vor. Daneben bildet es  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexe mit Calcium, Zink, Magnesium sowie Mangan und Natrium.

Die Hauptkationen Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium kommen überwiegend (75 – 98 %) in Form von ihren freien Ionen vor. Außerdem machen sie zu einem geringeren Anteil

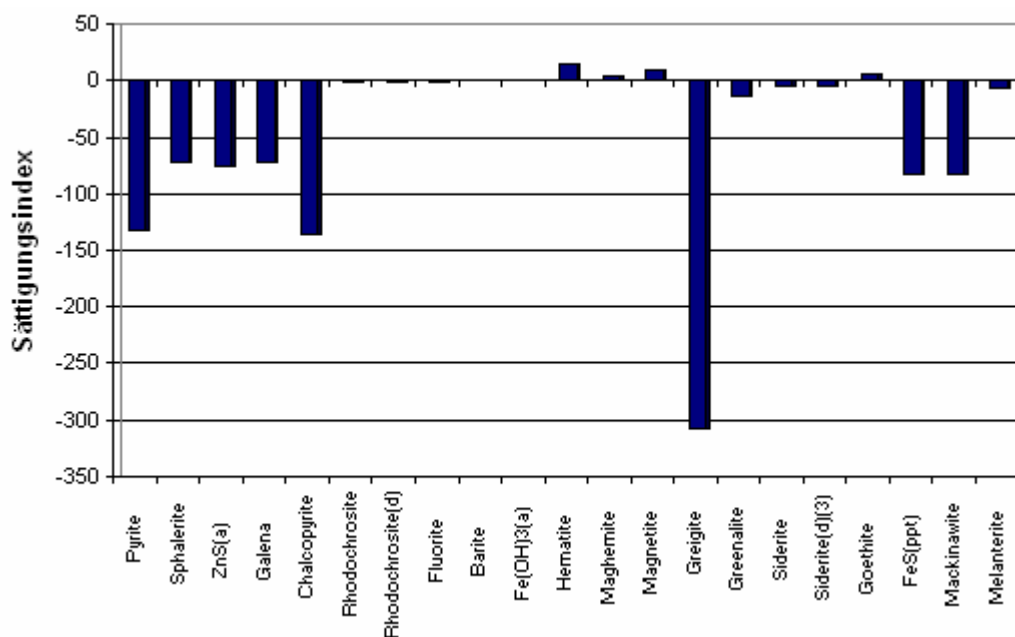


(2 – 25 %) die Sulfatkomplexe aus. Darüber hinaus bilden Calcium und Magnesium in geringfügigem Maße Hydrogencarbonatkomplexe.

Es fällt auf, dass Fe(2) und Fe(3) in diesem Wasser fast im gleichen Maße vorhanden sind. Das Verhältnis Fe(2) zu Fe(3) beträgt nahezu 1:1, wobei Fe(2) hauptsächlich in Form freier Ionen  $\text{Fe}^{2+}$  (79 %) und des nullwertigen Sulfatkomplexes (20 %) auftritt, Fe (3) aber überwiegend als  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (95 %) vorliegt.

Bei weiteren redoxsensitiven Elementen (mit Ausnahme von Mangan(s. o.)) dominiert die höchste Oxidationsstufe.

Die Sättigungsverhältnisse verschiedener Minerale sind bei dieser Wasserprobe wie bei vorherigen Analysen gleich geblieben. Die sulfidischen Minerale sind stark untersättigt. Manganspat und Fluorit zeigen ebenfalls negative Sättigungsindizes. Barit befindet sich im Gleichgewicht. Weitere (eisenhaltige) Mineralphasen sind außer Hämatit, Magnetit, Maghemit sowie Goethit und amorphes Eisenhydroxid untersättigt (s. Abb.9.21).



**Abb.9.21** Darstellung der unter- und übersättigten Mineralphasen (MP6/Glücksilberstern Stolln).

## 9.2 Clusteranalyse mit statischer Prüfung durch Kruskal-Wallis-Test

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ermittelten Analysenergebnisse einer hierarchischen **Clusteranalyse** mit dem Programm **SPSS** unterzogen. Zur Prüfung der Signifikanz der Klassifizierung wurde der **Kruskal-Wallis-Test** (als statistische Hypothesenprüfung) verwendet.

Das Prinzip der Clusteranalyse beruht darauf, dass die derselben Gruppe (Cluster) zugeordneten Objekte möglichst höhere Ähnlichkeit als die Objekte unterschiedlicher Gruppen aufweisen. Diese Ähnlichkeit der untersuchten Objekte wird in jedem Fall auf verschiedene Weise bestimmt.

Bei der hierarchischen Clusterbildung wird zuerst jeder einzelne Fall als ein Cluster betrachtet. Zu einem Cluster werden solche Fälle zusammengefaßt, die die geringste Distanz voneinander aufweisen (Voß 1997). Als Distanz wird ein Maß für die Ähnlichkeit bzw. für die Unähnlichkeit bezeichnet. Üblicherweise wird bei der hierarchischen Clusteranalyse die quadrierte Euklidische Distanz verwendet, deren Berechnung auf dem Lehrsatz des Pythagoras über die Länge der Hypotenuse rechtwinkliger Dreiecke beruht (Summe der quadrierten Differenzen zwischen den Koordinaten eines Wertepaares) ([http://www.psychologie.tu-bs.de/studium/manuale/spss/28\\_Clusteranalyse.pdf](http://www.psychologie.tu-bs.de/studium/manuale/spss/28_Clusteranalyse.pdf)).

Als Cluster-Methode wurde die Ward-Methode verwendet. Bei dieser Methode werden zunächst für jeden Cluster die Variablenmittelwerte berechnet. Dann werden die Distanzen der Fälle eines Clusters zum Clustermittelwert bestimmt und aufsummiert. Anschließend werden die beiden Objekte (Cluster) zu einem neuen Cluster zusammengefaßt, wodurch die Gesamtsumme aus den Distanzen am wenigsten ansteigt (Voß 1997).

Die Interpretation erfolgt aufgrund des sog. Dendrogramms (s. Anlage VIII), wo der Ablauf der Clusterbildung von der ersten bis zur letzten Stufe grafisch dargestellt wird. Mittels des Dendrogramms werden nicht nur die einzelnen Stufen der Clusterbildung, sondern auch durch die Länge der Linien die Distanz (Unähnlichkeit) zwischen den zusammengefaßten Clustern gezeigt ([http://www.psychologie.tu-bs.de/studium/manuale/spss/28\\_Clusteranalyse.pdf](http://www.psychologie.tu-bs.de/studium/manuale/spss/28_Clusteranalyse.pdf)).

In der Anlage VIIIA wird ein Dendrogramm angegeben, das die 42 untersuchten Wasserproben umfaßt. Die Nummer jedes Falles („Case“) ist in der Tabelle (s. Anlage VIIIB) der entsprechenden Wasserprobe zugeordnet (für die Interpretation ist auch Anlage III empfehlenswert).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, bildet das Programm zwei Hauptcluster. Zum ersten zählen die Fälle 1-5, 11-30 sowie 32-36. Alle diese Wasserproben gehören zu den

Grubenwässern und den Wässern, die durch die Mundlöcher aus der Grube abgeführt werden. Auf ein zweites Hauptcluster beziehen sich die Wässer von Steyer Verspünden (die Grube), Schlüsselteich (die Oberflächenwässer) sowie Anzucht. Der Fall 31 (Oberflächenwasser der Mulde; s. dazu auch Kapitel 4.2) zählt ebenfalls zu dieser Gruppe. Es ist festzustellen, dass die Proben, die zum ersten Hauptcluster gehören, die Grubenwässer mit dem typisch erhöhten Sulfatgehalt sind. Das untersuchte Wasser vom Steyer Verspünden, obwohl sich diese Meßstelle in der Grube befindet, weist wesentlich niedrigere Sulfatkonzentrationen (vermutlich erhöhten Oberflächeneinfluß) auf und zählt damit zum zweiten Hauptcluster. Die Unähnlichkeit dieser zwei Cluster sind mit einer maximal möglichen Distanz von 25 (auf einer Skala von 0 bis 25 („Rescaled Distance Cluster Combine“)) angegeben.

Weiterhin sind sog. „Unter-Cluster“ zu erkennen. Das erste Hauptcluster wird mit SPSS in 3 Gruppen unterteilt. Diese 3 Untercluster sind die Wässer von Mundlöchern (32 ... 23), Wässer aus der Grube (4 ... 26) sowie dem sich durch eine starke Belastung auszeichnenden Wasser vom Mundloch des Glücksilberstern Stollns. Die Distanz zwischen den drei vereinten Unterclustern beträgt (auf einer Skala von 0 bis 25) ca. 1,5.

Ein zweites Hauptcluster wird in zwei Untercluster mit einer Distanz (auf einer Skala von 0 bis 25) von ca. 7 eingeordnet. Die Fälle 37-39 gehören zu den ersten drei Wasserproben vom Schlüsselteich. Im Vergleich zu ihnen weisen die zwei letzten erhöhte Natrium-, Chlorid- und Sulfatgehalte auf, womit sie von der Clusteranalyse zur zweiten Gruppe zugeordnet wurden. Zu ihr zählt außerdem die Wasserprobe von der Anzucht. Mit einer Distanz von ca. 4 (auf einer Skala von 0 bis 25) unterscheiden sich davon die Proben vom Steyer Verspünden (die Fälle 6-10), die alle vom Programm ebenfalls zu einer Gruppe sortiert werden.

Die Tabelle 9.1 gibt eine Übersicht bezüglich der Signifikanz der analysierten Proben. Mittels des Kruskal-Wallis-Tests berechnete Werte („Asymp. Sig“ = 0,01) zeigen, dass alle Variablen außer Nitrat „Asymp. Sig“ weniger als 0,01 betragen und signifikant sind.

**Tabelle 9.1** Ergebnisse aus dem Kruskal-Wallis-Test.

Test Statistics <sup>a,b</sup>								
	Cl -	NO3 -	SO4 2-	HCO3 -	Na +	K +	Ca 2+	Mg 2+
Chi-Square	29,306	11,042	27,531	22,926	24,237	20,247	20,068	18,822
df	6	6	6	6	6	6	6	6
Asymp. Sig.	,000	,087	,000	,001	,000	,003	,003	,004

a. Kruskal Wallis Test

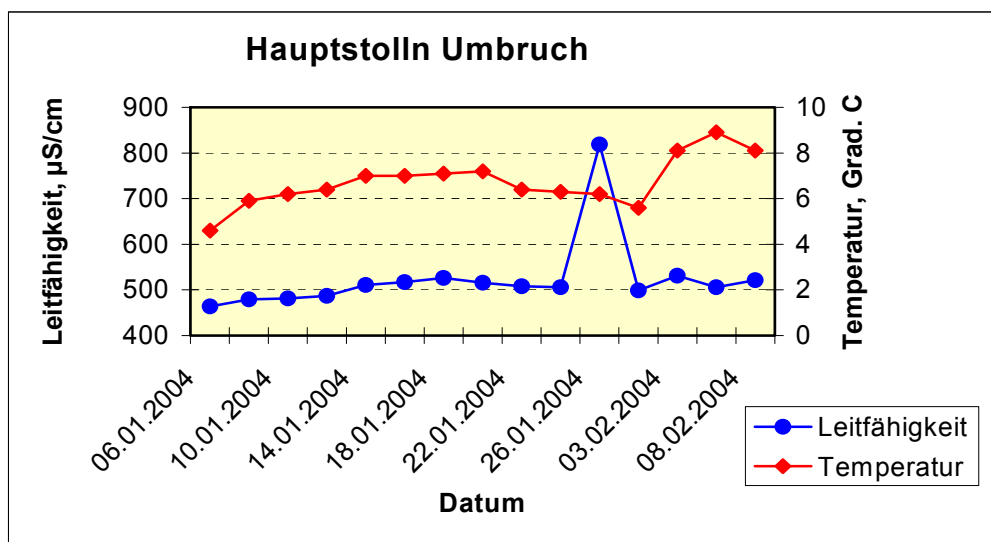
b. Grouping Variable: VAR00002

### 9.3 Abschätzung des Schwankungsbereiches für die DOC- und Vorortparameterwerte im Hauptstolln Umbruch

Im Verlauf von einem Monat wurde das Austrittswasser im Hauptstolln Umbruch systematisch beprobt. Dabei wurden vom 06.01.2004 bis zum 08.02.2004 alle zwei Tage **Vorortparameter** gemessen und Wasserproben für **DOC-Bestimmungen** genommen (s. Anlage IX). Nach den ermittelten Werten war der Schwankungsbereich für o. g. Wasserparameter abzuschätzen.

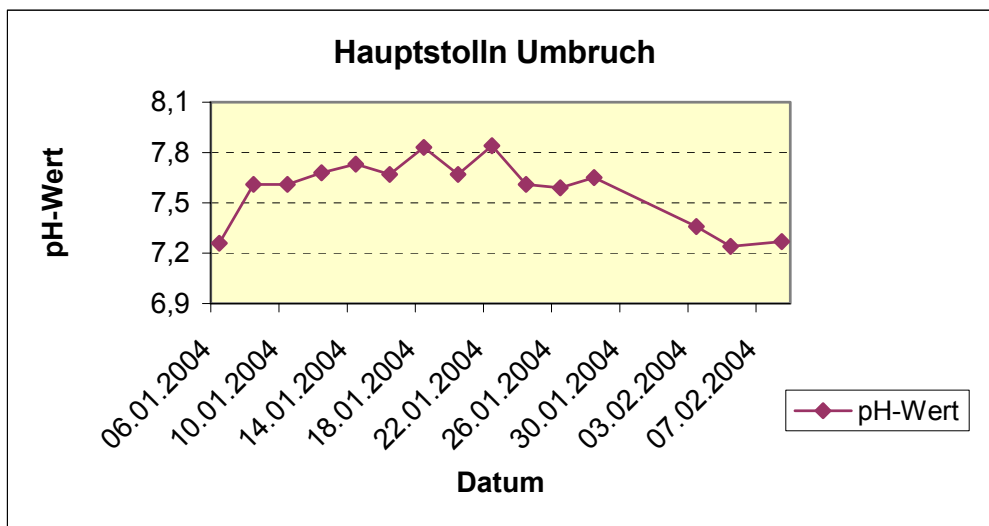
Eine Übersicht zur Entwicklung von Vorortparametern und gelöstem organischem Kohlenstoff am Mundloch geben die Abbildungen 9.22-9.26 mit den jeweiligen Beschreibungen.

Die festgestellten **Leitfähigkeitswerte** weisen im allgemeinen keine starken Schwankungen auf. Die Schwankungsbreite beträgt 464 bis 531  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Außerhalb dieses Bereiches liegt der Wert vom 26.01.2004 mit 819  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , was als Meßfehler angenommen werden kann. Eine direkte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der **Wassertemperatur**, die sich entsprechend der Lufttemperatur änderte, ist deutlich in Abbildung 9.22 zu sehen.

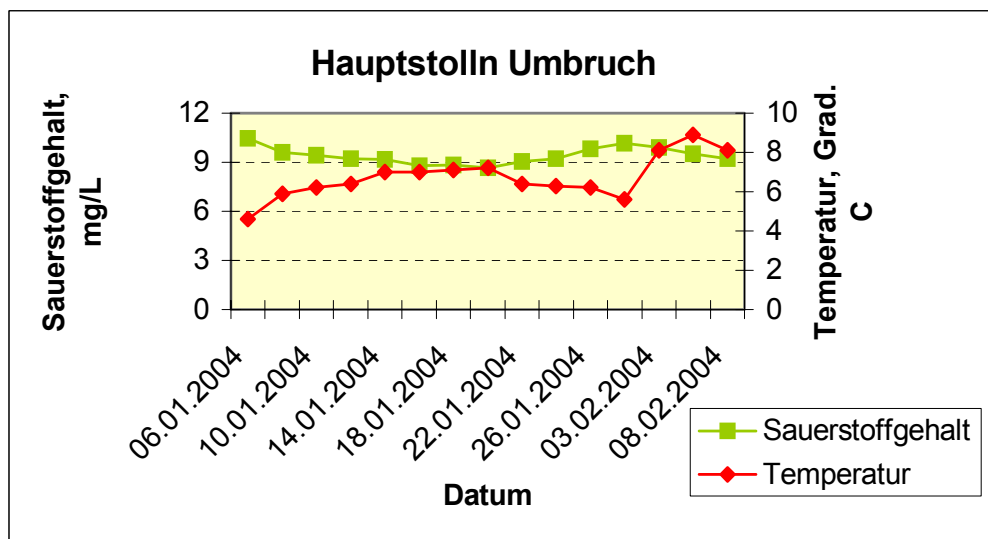


**Abb.9.22** Leitfähigkeits- und Temperaturenverlauf am Mundloch Hauptstolln Umbruch.

Innerhalb der Reihenmessungen sind leicht basische **pH-Werte** am Mundloch zu erkennen. Sie liegen zwischen 7,24 und 7,84 (s. Abb.9.23) und weisen keine große Variabilität auf. Der höchste Unterschied zwischen benachbarten Werten beträgt 0,35 pH-Wert-Einheiten.

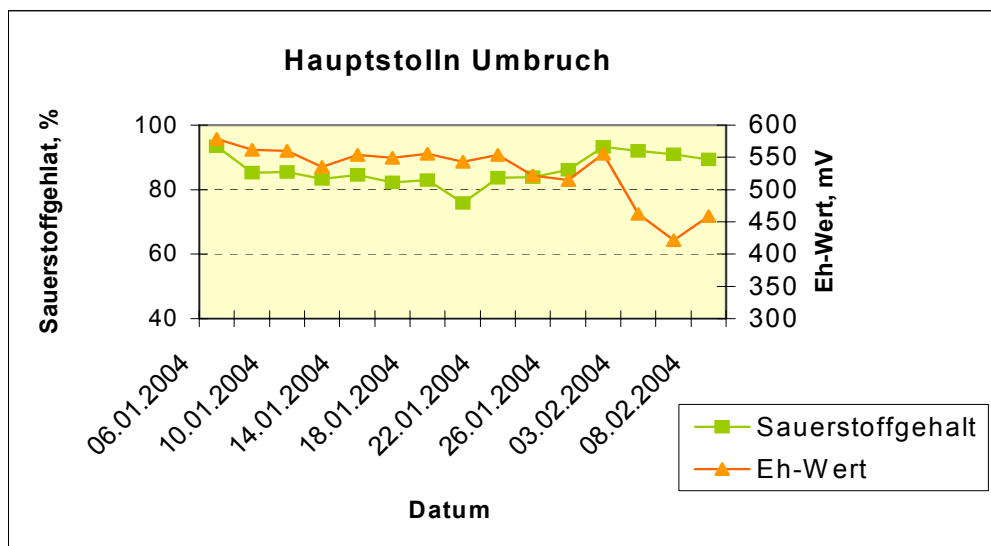


**Abb.9.23** pH-Wert – Verlauf am Mundloch Hauptstolln Umbruch.



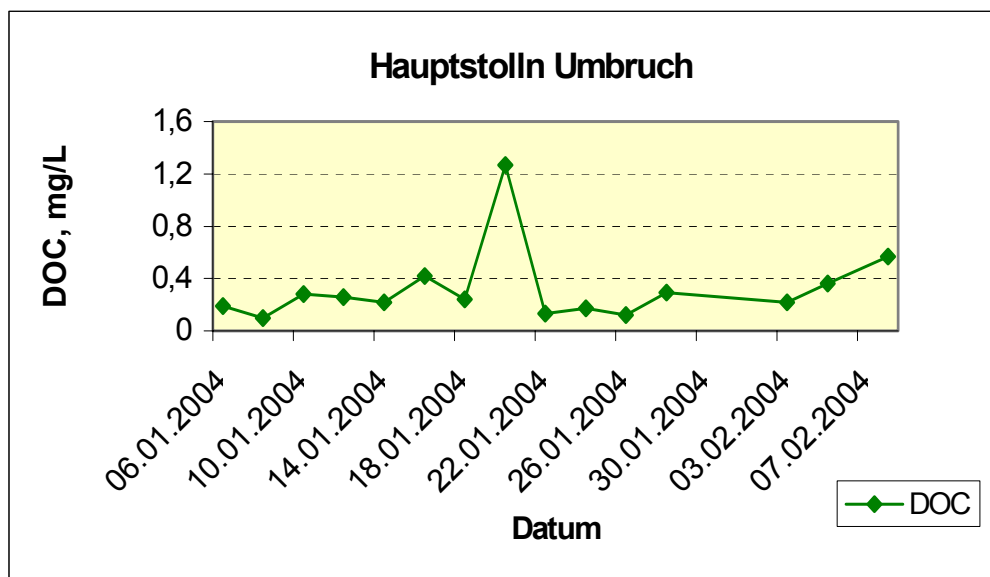
**Abb.9.24** Der Sauerstoffgehaltverlauf in Abhängigkeit von Temperatur am Mundloch Hauptstolln Umbruch.

Die Sauerstoffkonzentration des analysierten Wassers bewegt sich von 8,64 mg/L (75,8 % Sättigung) bis 10,45 mg/L (93,4 %) und sinkt mit steigender Temperatur bzw. erhöht sich bei Temperaturerniedrigung (s. Abb.9.24). Der Sauerstoffgehalt beeinflusst das Oxidationsvermögen des Wassers. Die Abbildung 9.25 gibt eine Übersicht über den Verlauf der Sauerstoffkonzentration und des Redoxpotentials vom untersuchten Wasser an. Es ist eine gemeinsame Tendenz der Entwicklung beider Parameter festzustellen.



**Abb.9.25** Die Entwicklung vom Sauerstoffgehalt und  $E_H$ -Wert am Mundloch Hauptstolln Umbruch.

Der Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffs (DOC) lag in der beschriebenen Meßperiode im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,57 mg/L (s. Abb.9.26). Der einzige höchste Wert von 1,27 mg/L (vom 20.01.2004) ist dabei als Meßfehler anzusehen. Eine erhöhte Wassermenge, was den hohen DOC-Gehalt verursachen könnte, war in diesem Tag nicht zu verzeichnen.



**Abb.9.26** Der DOC-Gehalt des am Mundloch beprobten Wassers.

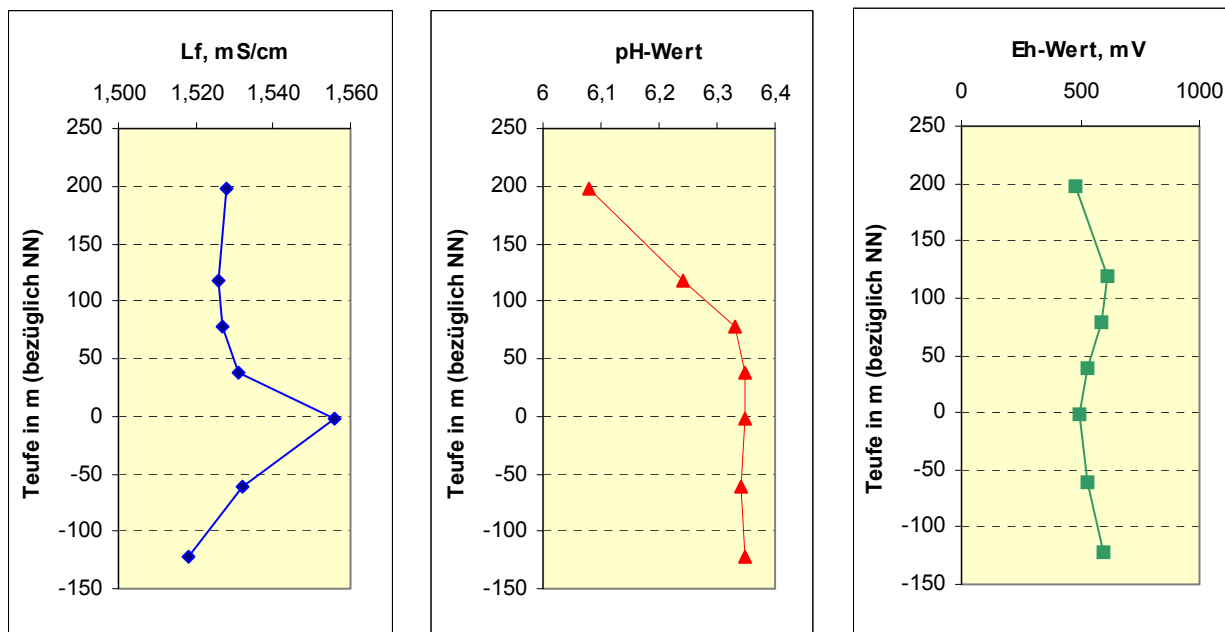
#### 9.4 Ergebnisse der Tiefenbeprobung im Schacht Reiche Zeche

Die Tiefenprobenahme fand am 15.04.2004 statt. Die geplante Beprobung am 6.04.2004 war aus technischen Gründen gescheitert. Daher gibt es außer der kompletten Probenreihe vom 15.04.2004 noch zusätzliche Wasserproben P1 und P2 vom 6.04.2004 (s. Anlage X). Die beprobten Tiefen sind in der Tabelle 7.1 („Untersuchungsablauf“) dargestellt.

Im untersuchten Grubenrevier läßt nur der Schacht Reiche Zeche die Tiefenmessungen zu. Das Grundwasser und das Sickerwasser, das aus Tages- und Gangwässern besteht (Kolitsch u.a. 2001), werden nach ihrem Eintritt in dem gefluteten Grubengebäude gemischt. Die sog. Flutungswässer strömen dem Schacht zu, steigen dort auf und fließen nach dem Überlauf entlang des Rothschnberger Stollns ( $>30 \text{ m}^3/\text{min}$  (Kolitsch u. a. 2003)) (s. Abb.6.4 („Geologische und hydrogeologische Verhältnisse der Freiburger Lagerstätte“)) in die Vorflut.

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln auffällig war, zeichnet sich das Wasser vom Reichen Zeche Überlauf durch eine relativ hohe Gesamtmineralisation bzw. im Vergleich zu den anderen Wasserproben in der Grube durch erhöhte Konzentrationen an den meisten Wasserinhaltsstoffen aus (s. Anlage III).

Die Abbildungen 9.27-9.33 geben eine Übersicht der Wasservorortparameter- und Wasserinhaltsstoffe in verschiedenen Tiefen im Schacht Reiche Zeche. Zum Vergleich wurden ebenfalls die vor einigen Jahren von Baacke (**1997**) (die Daten wurden aus Kolitsch u.a. 2004 entnommen) und Schwengfelder (**2000**) ermittelten Werte in der Abbildungen 9.28-9.31 gezeigt.



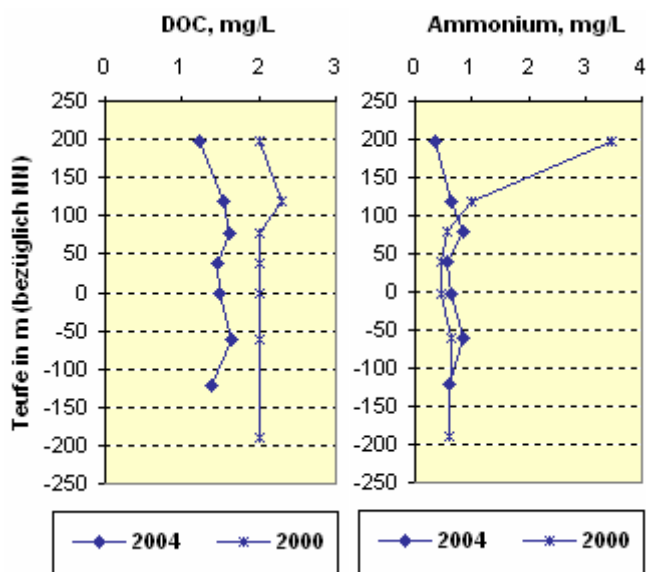
**Abb.9.27** Teufenabhängige Änderungen der Leitfähigkeit, des pH-Wertes und des Redoxpotentials im Schachtprofil.

Generell wurden keine starken Schwankungen der ermittelten Werte des Wassermilieus in dem Teufenprofil des Schachtes Reiche Zeche bei der Beprobung festgestellt. Die Leitfähigkeit schwankt zwischen 1518 und 1556 (ca. NN)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Der pH-Wert liegt im leicht sauren Bereich und nach dem Sprung von 6,08 (am Überlauf gemessener Wert) auf 6,33 (ca. 80 m ü. NN) ändert er sich fast nicht mehr. Der  $E_H$ -Wert bewegt sich unbedeutend um 500 mV.

Wie aus den Abbildungen 9.28-9.31 ersichtlich, kann man im allgemeinen von einer signifikanten Verringerung der Wasserinhaltsstoffkonzentrationen in den letzten Jahren sprechen. Schwankungen sind nach den Untersuchungen von 1997 auf einigen Tiefen noch erkennbar (kann auf unterschiedlich mineralisierte Zuflüsse hinweisen), so lagen sie im Jahr 2000 fast auf einer Linie. Diese Tendenz ist ebenfalls bei der Beprobung im Rahmen dieser Arbeit (2004) festzustellen. Die ermittelte Verringerung der Gehalte kann darauf zurückzuführen sein, daß ein vermutlicher Eintrag aus Abwässern oder anderen



Kontaminationsquellen (z. B. Zufluß der hochmineralisierten Wasser vom Glücksilberstern Stolln) in dieser Zeit wesentlich abgenommen oder ganz versiegt ist.

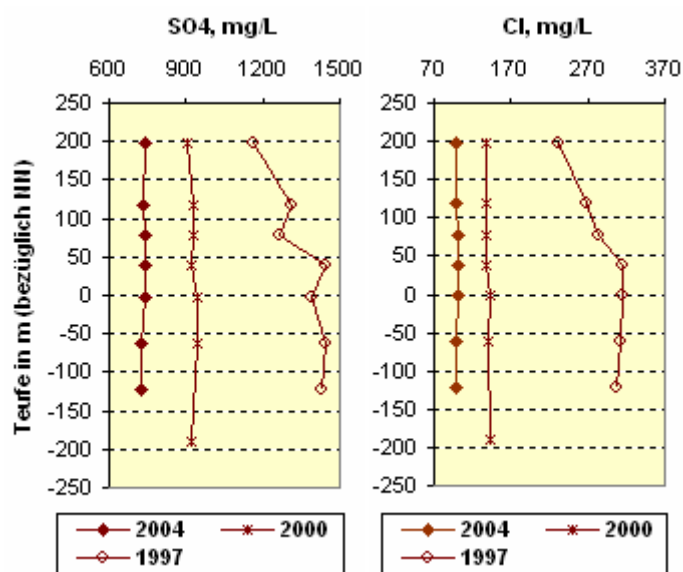


In der Abbildung 9.28 fällt auf, daß die DOC- und Ammoniumentwicklungen im Schachtprofil einander sehr ähnlich sind. Dies könnte durch den Zustrom der anthropogen beeinflussten Wasser mit erhöhtem Gehalt organischer Substanzen verursacht werden. Während die DOC-Konzentration der untersuchten Wasser seit 2000 sank, wird ein geringfügiger Anstieg in bezug auf Ammonium im Schacht (außer Überlauf) nachgewiesen.

**Abb.9.28** DOC- und  $\text{NH}_4$ -Verlauf im Schachtprofil.

Bei den Hauptionen ist eine deutliche Konzentrationsabnahme seit 1997 in den Abbildungen 9.29-9.30 zu sehen. Ihre Gehalte sind entlang des ganzen Schachtprofils heute ausgeglichen. Dies ist auf eine gute Mischung der Wasser im gefluteten Grubenraum oder/und auf die Abwesenheit zufließender Abwässer zurückzuführen.

Jedoch nehmen die Konzentrationen aller Hauptkomponenten im Bereich 0 m NN im Schachtwasser etwas zu und sinken dann wieder auf Anfangsniveau wieder.



**Abb.9.29** Sulfat- und Chloridverlauf im Schachtprofil.

Bei den Metallen ist nur eine wesentliche Verringerung der Mn- und Fe-Gehalte im Schachtwasser festzustellen.

Zn-Konzentrationen weisen heute, nach dem Anstieg im Jahr 2000, generell die niedrigsten Werte (im Vergleich zu 1997 und 2000) entlang des Tiefenprofils auf. Sr-, Al- und Cd-Gehalte sind unverändert.

Die meisten von Metallen weisen gering erhöhte Gehalte ebenfalls (s. Hauptkomponente) im Bereich 0 m NN auf. Hier werden die anthropogen beeinflussten Zuflüsse vermutet.

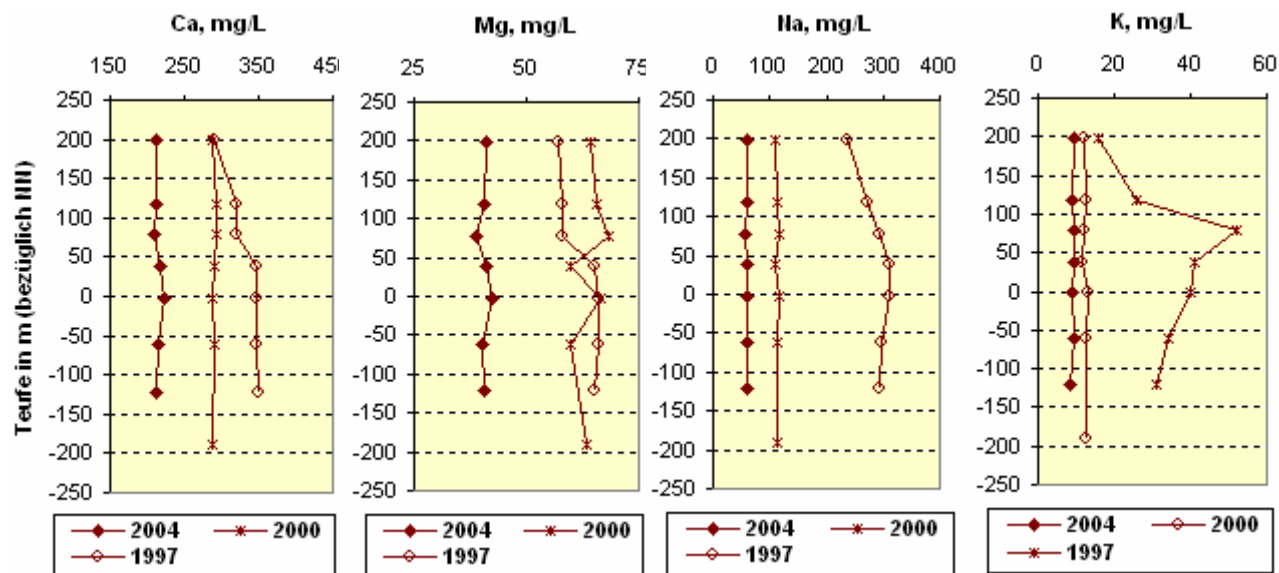


Abb.9.30 Entwicklung der Hauptkationen im Schachtprofil.

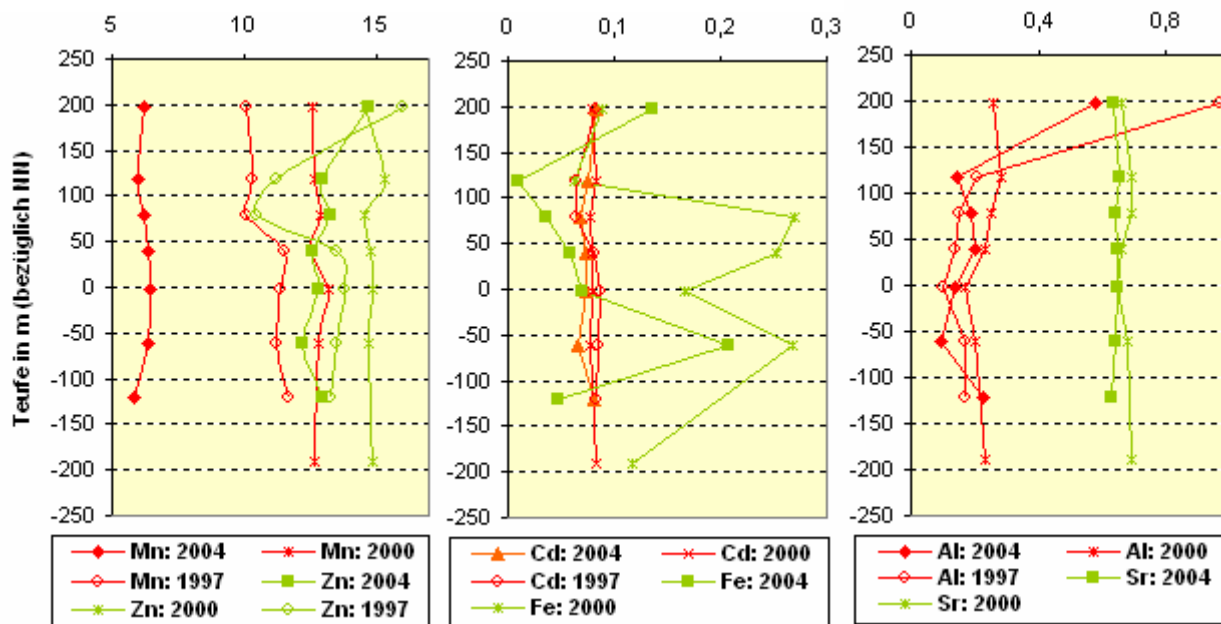
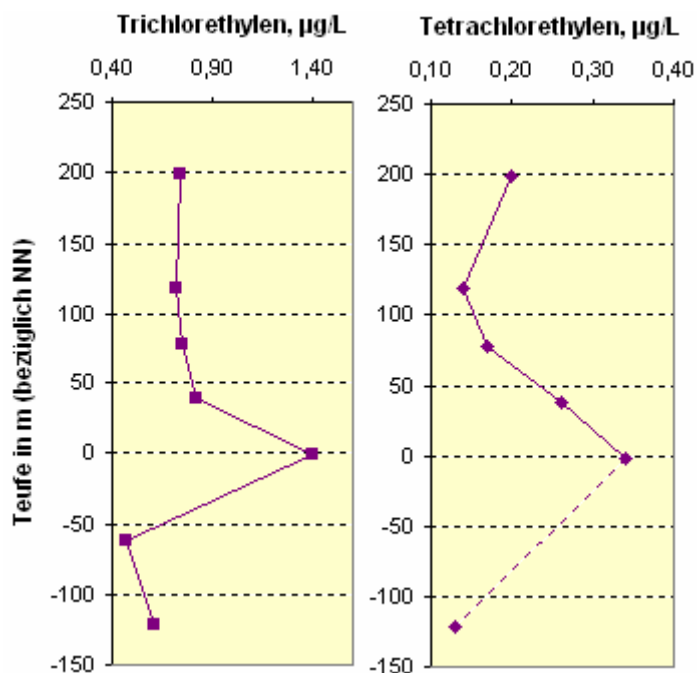


Abb.9.31 Entwicklung der Metallkonzentrationen im Schachtprofil.



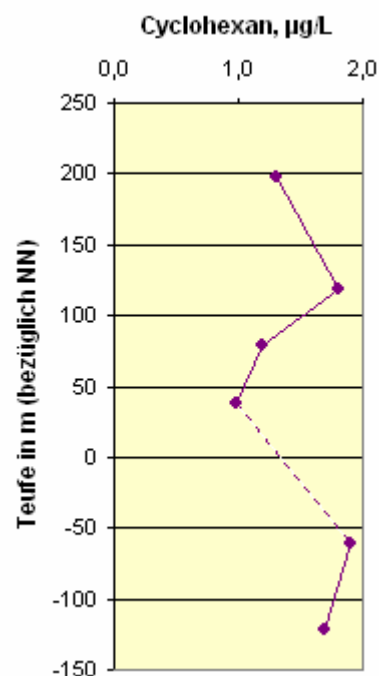
Bei der Bestimmung von leichtflüchtigen KW wurden Tri-, Tetrachlorethylen und Cyclohexan im ganzen Schachtprofil festgestellt. Alle anderen nachgewiesenen organischen Substanzen (Ethylbenzol, p-Xylol, Benzaldehyd) sind in Spuren nur in einzelnen Tiefen vorhanden (s. Anlage VIIb).

Wie aus der Abbildung 9.32 ersichtlich, besteht eine Ähnlichkeit in der Entwicklung der halogenorganischen Verbindungen

**Abb. 9.32** Tri- und Tetrachlorethylen-Entwicklung im Schachtprofil.

(Trichlorethylen und Tetrachlorethylen). Nach der geringfügigen Verringerung der Konzentration bei ca. 100 m NN steigt der Gehalt beider Substanzen bei 0 m NN an.

In der Entwicklung der Cyclohexan-Konzentration im Schachtprofil wurden bei ca. 120 m ü. NN und bei ca. 60 m u. NN die maximalen Werte nachgewiesen (s. Abb. 9.33). Bei 0 m NN wurde keine Substanz ermittelt.



**Abb. 9.33** Cyclohexan-Entwicklung im Schachtprofil.

## 10 Ergebnisse aus den Analysen

In den meisten der untersuchten Wässer treten als dominierende Ionen Sulfat und Calcium auf. Daher sind die Wässer nach der Klassifikation, welche auf dem Prinzip  $>25 \text{ meq\%}$  beruht, hauptsächlich  $\text{Ca-SO}_4$ -,  $\text{Ca-Mg-SO}_4$ -Typen (s. Anlage XI), wobei die exakten Konzentrationen ganz unterschiedlich sind. Die pH-Werte der beprobten Wässer liegen im neutralen bis leicht sauren Bereich. Die Redoxpotentiale weisen auf teilreduzierende, zum größten Teil oxidierende Bedingungen in untersuchten Wässern hin, was seinerseits die Löslichkeit und Mobilität von verschiedenen Wasserinhaltsstoffen bestimmt. Nachfolgend werden die einzelnen beprobten Meßstellen kurz beschrieben.

Unter den analysierten Grubenwässern weisen die Proben von **Wiesenschacht** und **Hoffnungsschacht** ähnliche Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen auf. Die Probenahmestelle am Wiesenschacht liegt auf der Stollnsohle (Alter Tiefer Fürstestolln) der Grube bei ca. 340 m über Normalnull (ca. 35 m unter EO). Die Meßstelle am Hoffnungsschacht befindet sich etwa 20 m über den Stolln an einem Zufluß aus einer Strecke, die aus Westen zum Schacht hin verläuft (ca. 45 m unter EO). Die Übertagesituation sieht folgendermaßen aus: der Probenahmepunkt am Wiesenschacht liegt im Münzbachtal, etwa 300 m nordwestlich des Kreuzungsbereiches Meißner Ring und der Halsbrücker Straße. Die Meßstelle am Hoffnungsschacht befindet sich zwischen der Altstadt von Freiberg und der Reichen Zeche am Tuttendorfer Weg. In bezug auf den Hoffnungsschacht wird nach Kolitsch (1997) eine gute hydraulische Verbindung zur Erdoberfläche vermutet.

Die Milieubedingungen der beprobten Wässer unterscheiden sich geringfügig. Der pH-Wert des Wassers vom Wiesenschacht beträgt 6,4, und der  $E_H$ -Wert liegt bei ca. 600 mV. Die Leitfähigkeit schwankt im Bereich zwischen ca. 600 und 940  $\mu\text{S/cm}$ . Im Wasser des Hoffnungsschachtes sind oxidierende Bedingungen ( $E_H$ -Wert) mit einem pH-Wert von 7,3 vorhanden. Die Schwankungsbreite der Leitfähigkeit beträgt 619 bis 913  $\mu\text{S/cm}$ .

Außer den Sulfatgehalten überschreiten die Konzentrationen der übrigen Hauptelemente die in der TrinkwV festgelegten Grenzwerte nicht. Die Cl-Gehalte dieser Wasserproben sind jedoch wesentlich höher als in unbelasteten Wässern. Dies kann auf anthropogene Verunreinigungen zurückgeführt werden, z.B. auf die Auswaschung von in Wintermonaten weitgehend verwendetem Streusalz NaCl (darauf weist ebenfalls der rasche Anstieg an Na- bzw. Cl-Konzentrationen bei den letzten Probenahmen hin). Die Ursache der relativ hohen

Sulfatgehalte sind typische Oxidations- und Lösungsprozesse von sulfidischen Mineralen der Freiburger Erzlagerstätte. Die NebenkompONENTEN in diesen Wässern liegen auch niedriger als die festgelegten Grenzwerte und sind meistens in für die Grundwässer üblichen Konzentrationen vorhanden. Während im Wasser des Hoffnungsschachts nur der Mangangehalt höher als der TrinkwV-Grenzwert liegt, wurden in der Wasserprobe des Wiesenschachts außerdem erhöhte Cadmium- und Nickelgehalte nachgewiesen.



**Abb.10.1** Die Meßstelle am Hoffnungsschacht.

Um die Änderungen von ermittelten Werten in den letzten Jahren zu verfolgen, wurden die Ergebnisse für die jeweiligen Meßpunkte den Diplomarbeiten von Kolitsch (1997) und Schwengfelder (2002) entnommen.

**Tabelle 10.1** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Hoffnungsschacht.

	Lf, $\mu\text{S}/\text{cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	E <sub>H</sub> , mV	O <sub>2</sub> in % (mg/L)	DOC, mg/L
<b>07.1996*</b>	740 - 884	9,6 – 13,4	5,5 – 6,82	13 - 390	71 – 129 (7,9 – 17,4)	2,6 – 3,7
<b>10.2003-03.2004</b>	619 - 913	9,8 – 9,9	7,12 – 7,46	410 - 640	80 – 96 (7,8 – 10,7)	0,47 – 1,91

\* nach Kolitsch (1997)

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	NO <sub>3</sub> , mg/L	SO <sub>4</sub> , mg/L	PO <sub>4</sub> , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
ca. 0,35	ca. 23	ca. 40	ca. 330	0,02	ca. 17	ca. 14	ca. 105
ca. 0,3	47 - 77	ca. 15	ca. 280	ca. 0,07	20 - 35	ca. 6	ca. 86

Wie bei dieser Tabelle auffällt, sind keine wesentlichen Änderungen der Milieubedingungen vorhanden. Der pH-Wert stieg an und liegt jetzt vorwiegend im neutralen Bereich. Bei den Konzentrationen von Wasserinhaltsstoffen sieht dies ganz anders aus. Während die meisten davon auf gleichem Niveau blieben oder sanken, ist der rasche Anstieg für Chlorid- und Natriumgehalte festzustellen. Dies kann entweder mit dem unterschiedlichen Meßzeitraum (im Winter wird NaCl-Salz als Auftaumittel weitgehend verwendet) verbunden sein oder auf in den letzten Jahren zunehmende anthropogenen Einfluß hinweisen.

Als ein Maß der organischen Belastung der Wässer ist der DOC-Gehalt etwas erhöht. Er sank aber nahezu zweifach seit 1996.

**Tabelle 10.2** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Wiesenschacht.

	Lf, $\mu\text{S/cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	E <sub>H</sub> , mV	O <sub>2</sub> in % (mg/L)	DOC, mg/L
<b>2000*</b>	697	9,5	6,15	560	98 (10,88)	<4
<b>10.2003-03.2004</b>	597 - 942	9,7	6,4	600	73,6 – 104 (7,86 – 10,6)	0,78 – 3,87

\* nach Schwengfelder (2002)

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	NO <sub>3</sub> , mg/L	SO <sub>4</sub> , mg/L	PO <sub>4</sub> , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
0,06	68,40	36,00	188	0,04	29,56	8,22	71,6
0,21	71,3 – 112,9	ca. 24	ca. 260	ca. 0,05	35,8 – 52,2	ca. 7,6	ca. 87

**Fortsetzung:**

Mg, mg/L	NH <sub>4</sub> , mg/L	Zn, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Pb, mg/L	Ni, mg/L	Mn, mg/L
17,90	0,19	2,55	0,11	0,012	0,015	0,039	0,47
ca. 22	ca. 0,18	3	0,008	0,011	0,001	0,074	2,3

Während sich die Milieubedingungen nahezu nicht änderten, stiegen die meisten Konzentrationen von Haupt- und NebenkompONENTEN seit 2000 an. Dies betrifft besonders die Chlorid-, Sulfat- sowie Natriumgehalte. Bezüglich der Metalle und Arsen ist ersichtlich, daß sie außer Mangan und Nickel, deren Konzentrationen sich erhöhten, und Blei, dessen Gehalt sich bedeutend verringerte, auf annähernd gleichem Niveau blieben.

Die Meßstelle am **Steyer Verspünden** befindet sich auf gleichem Niveau mit dem Wiesenschacht bei ca. 340 m über Normalnull (45 m unter EO). Übertage entspricht diesem Probenahmepunkt der Bereich der Freiburger Altstadt (Untermarkt, Parkplatz in der Nähe der Gerberpassage).

Das Wasser besitzt einen neutralen pH-Wert von 6,9 und das Redoxpotential weist mit ca. 380 mV auf teilreduzierende Bedingungen in der untersuchten Wasserprobe hin. Die Leitfähigkeit liegt in der Meßperiode zwischen 693 und 1112  $\mu\text{S/cm}$ .

Die Konzentrationen aller Hauptionen übersteigen die Werte in der Trinkwasserverordnung nicht. Trotzdem sind die Chloridgehalte im Vergleich zu normalen Cl-Gehalten in Grundwässern deutlich erhöht und betragen ca. 125 mg/L. Die Gehalte von Nebenelementen

überschreiten ebenfalls die jeweiligen TrinkwV-Grenzwerte nicht und liegen im für die Grubenwässer zulässigen Bereich.

Die relativ niedrigen Sulfatgehalte von ca. 180 mg/L und die erhöhten Hydrogenkarbonatkonzentrationen sprechen in bestimmtem Maße für den Einfluß des Oberflächenwassers auf dieses Wasser. Diese Probe wurde auch dem Cluster, welches Oberflächenwasser und Proben mit Oberflächenwassereinfluß beinhaltet, zugeordnet (s. Kapitel 9.3).

Wie bei den Wasserproben vom Wiesenschacht und vom Hoffnungsschacht wurde hier der rasche Anstieg von Na- und Cl-Konzentrationen bei den letzten Beprobungen beobachtet. Der Einsatz von Tausalz wird in diesem Wasser ebenfalls als Ursache vermutet.

Bezüglich der Metallgehalte ist auffällig, daß sie außer Mangan und Cadmium sämtlich niedriger liegen, als die in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte.

**Tabelle 10.3** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Steyer Verspünden.

	Lf, $\mu\text{S/cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	E <sub>H</sub> , mV	O <sub>2</sub> in % (mg/L)	DOC, mg/L
<b>2000*</b>	1077	10,0	6,5	432	96,1 (10,4)	<4,0
<b>10.2003-03.2004</b>	643 - 1112	10,4	6,9	374	85,8 – 92,9 (8,9 – 10,9)	0,4 – 1,6

\* nach Schwengfelder (2002)

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	NO <sub>3</sub> , mg/L	SO <sub>4</sub> , mg/L	PO <sub>4</sub> , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
nn <sup>o</sup>	174,0	21,3	185	0,02	68,3	9,53	87,0
0,16	120,0 – 170,9	ca. 12,4	ca. 180	0,06	44,0 - 73,8	ca. 7,50	ca. 81,8

<sup>o</sup>nn – kleiner Nachweisgrenze

**Fortsetzung:**

Mg, mg/L	NH <sub>4</sub> , mg/L	Zn, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Pb, mg/L	Ni, mg/L	Mn, mg/L
27,6	0,35	2,28	0,120	0,027	0,071	0,028	1,80
ca. 24,6	ca. 0,11	1,32	0,023	0,013	0,003	0,015	1,77

Das Hochwasser, das sich im Jahr 2002 ereignete (s. Abb.10.2), hatte Änderungen in der Beschaffenheit der Grubenwässer zur Folge. Nach der obigen Tabelle ist es zu erkennen, daß die Milieubedingungen und die meisten Wasserbestandteilen sehr ähnliche Werte aufweisen. Die Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen sind jedoch seit 2000 gesunken. Für die Metalle und Arsen wurde ebenfalls die Absenkung ihrer Gehalte nachgewiesen. Besonders stark sanken die Konzentrationen für Arsen und Blei im Wasser.

Im Vergleich zu anderen Wässern, die in der Grube genommen wurden, zeichnet sich die Wasserprobe vom **Reichen Zeche Überlauf** vor allem durch

- erhöhte Sulfatgehalte (ca. 710 mg/L), die deutlich die TrinkwV-Grenzwerte überschreiten
- hohe Chloridgehalte (ca. 90 mg/L)
- hohe Natriumgehalte (ca. 60 mg/L)
- hohe Magnesiumgehalte (ca. 40 mg/L)
- relativ hohe Calciumgehalte (doppelte Menge der übrigen Konzentrationen)
- sehr niedrige Nitratgehalte (ca. 1 mg/L)
- die TWV-Grenzwerte überschreitende Ammonium- (ca. 0,75 mg/L) und Fluoridgehalte (ca. 2,2 mg/L)

aus.

Der pH-Wert beträgt hier 6,3. Der  $E_H$ -Wert liegt bei ca. 511 mV, wobei die Sauerstoffgehalte wesentlich niedriger als die der anderen beprobten Grubenwässer sind (3 bis 0,3 mg/L). Die Leitfähigkeit schwankt im Meßzeitraum zwischen 1471 und 1686  $\mu\text{S/cm}$ .

Die Metallgehalte außer Mangan und Cadmium liegen in den zulässigen Grenzen. Trotzdem sind sie deutlich höher als die an anderen Meßstellen ermittelten Metallkonzentrationen. Nach Baacke & Degner (1999, in Baacke 2000) entstammen die entscheidenden Frachten von umweltrelevanten Elementen dem Flutungsraum der Grube. Das wirkt ebenfalls auf die Qualität der vom Rothschönberger Stolln abgeführten Wässer aus, die weiterhin in die Vorflut (Triebisch/Elbe) gelangen. Es fällt auf, daß die Arsen- und die meisten Metallgehalte nach dem Fließweg im Stolln geringer sind. Dies kann auf die Fällung von gelöstem Fe und die weitere Sorption einiger lagerstättentypischer Elemente an den ausgefällten Eisenhydroxiden zurückgeführt werden.

**Tabelle 10.4** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Reichen Zeche Überlauf.

	Lf, $\mu\text{S/cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	$E_H$ , mV	O <sub>2</sub> in % (mg/L)	DOC, mg/L
<u>1997</u> *	2667	18,4	6,07	351	9,4 (0,90)	n. b.°
<u>02.2000</u> **	2110	19,0	6,11	451	0,5 (0,05)	<4,00
<u>10.2002</u> ***	1890	16,0	6,00	494	0,5 ( - )	n. b.
<u>10.2003-03.2004</u>	1471 - 1686	17,9 – 18,9	ca. 6,23	ca. 512	2,3 – 38,0 (0,23 – 3,56)	0,23 – 2,22

\* nach Baacke (2000)

\*\* nach Schwengfelder (2002)

\*\*\* nach Kolitsch u.a. (2004)



**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	NO <sub>3</sub> , mg/L	SO <sub>4</sub> , mg/L	PO <sub>4</sub> , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
n. b.	210	n. b.	1222	n. b.	240,0	16,0	296,0
1,8	136	nn <sup>oo</sup>	859	<0,01	110,3	13,4	293,4
n. b.	108	0,3	788	n. b.	69,0	11,0	253
ca. 2,2	ca. 93	ca. 0,8	660 - 775	0,01 – 0,14	ca. 58,0	ca. 8,6	ca. 215,0

<sup>o</sup>n. b. – nicht bestimmt

<sup>oo</sup>nn – kleiner Nachweisgrenze

**Fortsetzung:**

Mg, mg/L	NH <sub>4</sub> , mg/L	Zn, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Pb, mg/L	Ni, mg/L	Mn, mg/L
57,0	n. b.	14,4	0,003	0,067	n. b.	0,058	11,10
56,3	2,04	9,07	0,001	0,053	0,007	0,098	8,51
47,0	n. b.	18,0	0,005	0,123	0,010	n. b.	10,0
ca. 40,0	0,34 – 0,86	7,79	0,004	0,079	0,004	0,047	4,87



Die Vergleichswerte fürs Flutungswasser wurden für die Jahre 1997 (nach Baacke 2000), 2000 (nach Schwengfelder 2002) und 2002 (die Daten, die 2 Monaten später des Hochwassers 2002 (s. Abb.10.2) ermittelt wurden) ausgewählt.

Im allgemeinen gingen die Konzentrationen von den meisten Wasserinhaltsstoffen seit 1997 zurück, worauf ebenfalls die

**Abb.10.2** Die Hochwassermarkierung neben der Mulde.

Verringerung der Leitfähigkeit hinweist, oder bleiben annähernd konstant. Nach dem Hochwasser führte das Wasser vom gefluteten Bereich der Grube erhöhte Metall- (vor allem Zink-, Cadmium-, Blei- und Mangangehalte), Al- und As-Frachten. Nach Kolitsch u.a. (2003) ein Rückgang der Schadstoffkonzentrationen und Normalisierung der vom Hochwasser geänderten Hydraulik in den Flutungsgebäuden werden von einigen Monaten bis Jahren erwartet. Wie nach den Ergebnissen der in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des Flutungswassers auffällig ist, sind die meisten Konzentrationen in diesen

Jahren wesentlich gesunken und heute annähernd auf dem Normalniveau. Die Auswirkungen des Hochwassers z. B. auf die Leitfähigkeit und den pH-Wert hielt nur wenige Tage nach dem Hochwasser an. Heute weist nur die Leitfähigkeit relativ niedrigere Werte auf, und das Redoxpotential hat sich in dieser Zeit etwas erhöht.

Das **Tropfwasser vom Alter Tiefer Fürstenstolln** (Meßstelle - zwischen Löffler Schacht und Kreuz ATF/George Spat, übertage – Parkplatz vor dem Kreiskrankenhaus) zeichnet sich vor allem durch einen relativ hohen Sulfatgehalt (481 mg/L) aus, der genau doppelt so groß ist, wie der von der TrinkwV festgelegte Grenzwert. Daneben weist der Cl-Gehalt mit 108 mg/L deutlich auf anthropogene Verunreinigungen des Grundwassers hin, was auf die o. g. Auswaschung von Auftausalz (möglicherweise auch Düngemittel) zurückzuführen ist. Alle anderen Wasserhauptbestandteile übersteigen die typischen Grundwasserkonzentrationen nicht. Von den Nebenkomponten liegen die Ammonium- (0,63 mg/L) und Fluoridgehalte (1,6 mg/L) höher als die TrinkwV-Werte. Der Kieselsäuregehalt ist ebenfalls relativ erhöht (43 mg/L).

Der  $E_H$ -Wert von 745 mV und der zu den übrigen Meßstellen im Vergleich niedrigste pH-Wert von 4,78 spiegeln einigermaßen die Folgen der Oxidationsprozesse im Grubengebäude wider. Bei der einmaligen Beprobung betrug die Leitfähigkeit 1284  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Tabelle 10.5** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt „Alter Tiefer Fürstenstolln“.

	Lf, $\mu\text{S}/\text{cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	$E_H$ , mV	$\text{O}_2$ in % (mg/L)	DOC, mg/L
<b>11.1994*</b>	979	10,2	6,72	n. b.	n. b. <sup>o</sup>	n. b.
<b>1996**</b>	898 - 1005	10,5 – 13,2	5,44 – 6,75	-30 - +341	61 – 128 (10,1 – 14,5)	2,50 – 3,80
<b>03.2004</b>	1284	9,6	4,78	745	92,6 (10,5)	1,82

\* nach Baacke (1996)

\*\* nach Kolitsch (1997)

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	$\text{NO}_3$ , mg/L	$\text{SO}_4$ , mg/L	$\text{PO}_4$ , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L	Mg, mg/L
n. b.	80,80	64,0	430	n. b.	32,4	7,7	109,8	34,5
ca. 0,36	ca. 84,00	ca. 36,0	ca. 320	ca. 0,15	ca. 36,0	ca. 7,5	ca. 116,0	n. b.
1,50	108,40	5,1	481	0,06	52,1	6,4	122,5	32,8

<sup>o</sup>n. b. – nicht bestimmt

Außer dem Anstieg der Cl- und Na-Gehalte, der verschiedene Gründe (s. o. bei der Meßstelle „Hoffnungsschacht“) haben kann, erhöhte sich ebenfalls die Sulfatkonzentration im

untersuchten Wasser. Im Gegensatz dazu verringerte sich bedeutend der Nitratgehalt. Dabei wurde eine höhere Leitfähigkeit der Wasserprobe ermittelt. Der pH-Wert fiel auf ca. 4,8 wobei der  $E_H$ -Wert wesentlich anstieg. Bezüglich der organischen Verunreinigungen des Wassers ist aus der Tabelle ersichtlich, daß das analysierte Wasser heute damit weniger belastet ist.

Nach Baacke (1995) wird die Stollnsohle der Grube vom **Hauptstolln Umbruch** mit ca. 1,7 m<sup>3</sup>/min entwässert. Der größte Teil der zufließenden Wässer wird aus der Richtung der Roten Grube zugeführt.

Der pH-Wert des untersuchten Wassers schwankt im neutralen pH-Bereich (6,8 bis 7,8). Die  $E_H$ -Werte liegen zwischen 400 und 540 mV. Die Schwankungsbreite der Leitfähigkeit beträgt in der Meßperiode 464 bis 818  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .



Bezüglich der ermittelten Werte von Haupt- und Nebenelementen ist auffällig, daß sie sämtlich unter den TrinkwV-Grenzwerten liegen. Die Sulfatgehalte überschreiten jedoch bei den letzten Probenahmen die Grenzwerte der TrinkwV (mit ca. 260 mg/L). Die Cl-Konzentrationen, obwohl sie sich in zulässigem Bereich befinden, sind immerhin höher als geogen vorkommende. Daher sind anthropogene Verunreinigungen in diesem Wasser zu vermuten. Von den Metallionen übersteigen nur Cadmium- (10,2  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) und Mangan (2,65 mg/L) die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung.

**Abb.10.3** Mundloch Hauptstolln Umbruch.

Als Sedimentationsraum für verschiedene Elemente kann der Stolln, wo die Gehalte einiger von ihnen durch Fällungsprozesse und Adsorption verringert werden, auftreten.

**Tabelle 10.6** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Mundloch Hauptstolln Umbruch.

	Lf, µS/cm	T, °C	pH	E <sub>H</sub> , mV	O <sub>2</sub> in % (mg/L)	DOC, mg/L
<u>12.1994</u> *	780	9,4	7,26	180	93 (9,6)	n. b.
<u>2001</u> **	737	9,5	6,98	362	n. b.°	n. b.
<u>10.2003-03.2004</u>	464 - 818	4,6 – 8,8	6,80 – 7,80	ca. 480	88,4 – 93,4 (9,2 – 10,5)	0,19 – 1,95

\* nach Baacke (1996)

\*\* nach Heinze (2002)

°n. b. – nicht bestimmt

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	NO <sub>3</sub> , mg/L	SO <sub>4</sub> , mg/L	PO <sub>4</sub> , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
n. b.	41,0	23,0	286	n. b.	21,5	5,1	76,2
n. b.	46,0	15,0	270	n. b.	21,0	4,0	85,0
ca. 0,5	ca. 60,0	1,9 – 16,1	ca. 240	ca. 0,1	ca. 25,0	ca. 4,0	ca. 76,0

**Fortsetzung:**

Mg, mg/L	NH <sub>4</sub> , mg/L	Zn, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Pb, mg/L	Ni, mg/L	Mn, mg/L
35,5	n. b.	4,00	0,004	0,032	n. n.°°	n. b.	3,50
26,0	n. b.	5,72	0,008	0,068	0,0410	0,043	3,13
ca. 25,0	ca. 0,13	1,35	0,007	0,010	0,0002	0,022	2,65

°°nn – kleiner Nachweisgrenze

In der Entwicklung der Milieuparameter sowie der Wasserbestandteilen dieses Probenahmepunktes sind nur geringfügige Änderungen seit 1994 zu erkennen. Neben den erhöhten Chlorid- und etwas erniedrigten Sulfatgehalten bleiben die Konzentrationen von nachgewiesenen Haupt- und NebenkompONENTEN annähernd auf gleichem Niveau. Hinsichtlich der Metalle ist die Verringerung der meisten festzustellen. Die Arsenkonzentration änderte sich unwesentlich.

Im Vergleich zum am Mundloch Hauptstolln Umbruch untersuchten Wasser weist die Probe vom Mundloch des **Rothschönberger Stollns** merklich erhöhte Sulfatgehalte (ca. 300 mg/L) auf. Der Grund kann darin bestehen, daß ein Teil (nach Baacke 1996 16 %) des vom Rothschönberger Stolln abgeführte Wasser (ca. 500 l/s) aus dem Flutungsgebäude der Grube stammt. Dessen SO<sub>4</sub>-Gehalte sind höher als die übrigen in der Grube beprobten Wässer. Außerdem wurden hier für die Grundwässer relativ hohe Chloridkonzentrationen (ca. 55 mg/L) nachgewiesen. Dies könnte auch durch hohe Cl-Gehalte des Wassers aus gefluteten

Grubenraum hervorgerufen worden sein, in denen sie seinerseits auf anthropogene Verunreinigungen oder auf beigemischte mineralisierte Wässer hinweisen können. Die Konzentrationen aller anderen Wasserbestandteile liegen in zulässigen und für Grundwässer typischen Grenzen. Als Ausnahme tritt nur Fluorid auf, dessen relativ hohe Konzentration (1,7 mg/L) ebenfalls von hohen F-Gehalten des Flutungswassers verursacht werden kann.

Die Leitfähigkeit des am Mundloch Rothschnberger Stollns beprobten Wassers schwankt im Meßzeitraum zwischen 682 und 934  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Der pH-Wert beträgt 7,3. Das Redoxpotential weist mit 460 mV auf oxidierende Bedingungen im untersuchten Wasser hin.

Die meisten Schwermetallkonzentrationen sind im Vergleich zu den Wasseranalysen des Reichen Zeche Überlaufs wesentlich niedriger. Wie im Fall vom Hauptstolln Umbruch kann der Fließweg im Stolln positiv auf die Qualität des abgeführten Wassers wirken, und der Stolln selbst kann als Sedimentationsraum für einige Elemente auftreten. Trotzdem überschreiten die Mangan- (0,966 mg/L) und Cadmiumgehalte (23,8  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) die TrinkwV-Grenzwerte.

Der Zulauf des Stollenwassers in die Vorflut (Triebisch/Elbe) bedroht stark deren Wasserqualität. Nach Beuge u. a. (2001) trägt der Stolln insgesamt ca. 80 t Zn, 36 t Mn und 500 kg Cd im Jahr in die Vorflut (mit Ausnahme in Hochwasserfällen) ein. Wenn die gelösten Konzentrationen von Fe, Al, As und Pb durch den Zufluß sinken, wird dabei ein starker Anstieg der Zink-, Mangan- und Cadmiumgehalte festgestellt. Es fällt auf, daß die Triebischwässer selbst vor dem Zustrom des Stollenwassers nicht ganz unbelastet sind. Zum Beispiel weisen sie erhöhte Konzentrationen an gelöstem Cadmium- (0,6  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), Mangan- (86  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) sowie Nickel (5  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) auf. Nach dem Zulauf steigen sie bedeutend an. Außerdem werden die Calcium- und Sulfatgehalte infolge des Einflusses des Stollenwassers in der Triebisch erhöht (Beuge u. a. 2001).

**Tabelle 10.7** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Mundloch des Rothschnberger Stollns .

	Lf, $\mu\text{S}/\text{cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	E <sub>H</sub> , mV	O <sub>2</sub> in % (mg/L)	DOC, mg/L
<b>02.1995*</b>	620	13,4	7,26	174	90 (9,0)	n. b.°
<b>03.1999**</b>	800	13,8	6,80	n. b.	96 (9,7)	n. b.
<b>10.2003-03.2004</b>	682 - 984	11,6 – 13,4	6,96 – 7,54	356 - 527	66,7 – 90,0 (6,9 – 8,9)	0,10– 2,99

\* nach Baacke (1996)

\*\* nach Beuge u.a. (2001)

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	NO <sub>3</sub> , mg/L	SO <sub>4</sub> , mg/L	PO <sub>4</sub> , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
n. b.	35,0	n. b.	155	n. b.	73,7	7,6	100,2
n. b.	53,0	10,0	313	n. b.	39,0	6,0	112,0
ca. 1,7	ca. 54,0	3,7 – 15,5	ca. 296	ca. 0,07	ca. 34,2	ca. 4,8	ca. 103,0

°n. b. – nicht bestimmt

**Fortsetzung:**

Mg, mg/L	NH <sub>4</sub> , mg/L	Zn, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Pb, mg/L	Ni, mg/L	Mn, mg/L
29	n. b.	4,852	0,0015	0,030	0,040	0,043	2,015
40,4	n. b.	1,700	0,0030	0,009	0,010	n. b.	0,8
ca. 23,6	0,03 – 0,15	3,070	0,0010	0,024	0,002	0,037	0,966

Mit Ausnahme des E<sub>H</sub>-Wertes, der sich seit 1995 ziemlich erhöhte, änderte sich das Milieu des Wassers vom Mundloch des Rothschnöberger Stollns unbedeutend. Unter den Haupt- und Nebenwasserinhaltsstoffen fällt auf, daß ihre Gehalte im Vergleich zu 1999 nur gering verändert wurden. Dabei ist der Anstieg von Chlorid- und Sulfatgehalten und die Verringerung von Natrium- und Kaliumkonzentrationen seit 1999 zu erkennen. In bezug auf Metalle und Arsen ist ersichtlich, daß Zink-, Arsen- und Cadmiumgehalte vor dem Hintergrund der sinkenden Blei-, Nickel- und Mangankonzentrationen stets schwanken. Jetzt liegen sie auf annähernd gleichem Niveau wie im Jahr 1995.

Der deutliche anthropogene Einfluß wurde im untersuchten Wasser vom **Glücksilberstern Stolln** nachgewiesen. Die Konzentrationen der meisten Hauptelemente überschreiten wesentlich die in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerte, wobei diese bei Chlorid (430 mg/L) und Natrium (270 mg/L) nahezu das Doppelte und bei Sulfat (1175 mg/L) das Fünffache der TrinkwV-Werte betragen. Der Kaliumgehalt liegt bei ca. 16 mg/L. Die Magnesiumkonzentration beträgt ca. 65 mg/L. Calcium weist ebenfalls ungewöhnlich hohe (ca. 340 mg/L) Gehalte für Grundwässer auf. Unter Nebenkompenten zeichnen sich Fluorid (ca. 2 mg/L) und Ammonium (ca. 3,5 mg/L) durch bedeutend erhöhte Konzentrationen aus. Eine so hohe Ammoniumkonzentration konnte nicht nur durch den direkten Eintritt von Ammonium z. B. mit Abwässern ins Wasser, sondern auch aufgrund des niedrigen Sauerstoffgehalts (ca. 5 mg/L) durch Denitrifikation verursacht worden sein.

Der pH-Wert dieser Wasserprobe ist relativ niedrig und schwankt zwischen 5,3 und 5,8. Der E<sub>H</sub>-Wert liegt bei ca. 520 mV. Die Schwankungsbreite für die Leitfähigkeit beträgt 2230 bis

3440  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Dies sind die höchsten nachgewiesenen Leitfähigkeitswerte von allen beprobten Wässern.

Diese Wasserprobe ist besonders stark mit Schwermetallen belastet. Hier wurden extrem hohe Mn- (14 mg/L), Ni- (524  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), Zn- (32,5 mg/L), Cd- (1,43 mg/L), Pb-Gehalte (1,35 mg/L) festgestellt.

Die vermuteten Zuflüsse vom Morgensterner Revier sind aufgrund o. g. Umstände als mögliche Ursache für die in den Grubenwässern ermittelten Verunreinigungen zu nennen.

Die Wasserproben vom **Schlüsselteich** (Oberflächenwasser) weisen ganz unterschiedliche Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen in der Meßperiode auf. Bei den drei ersten Beprobungen (Oktober, November, Dezember) überschreiten sie die für Oberflächenwässer normalen Konzentrationen nicht und liegen nach der TrinkwV in zulässigen Grenzen. Bei den letzten Probenahmen (besonders im Februar) stiegen die Chlorid-, Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumgehalte vielfach an. Wenn die Sulfatkonzentrationen in den Oberflächenwässern um 100 mg/L normal sind und keine Besorgnis erregen, weist der rasche Anstieg der Chlorid- (140 mg/L), Nitrat- (12 mg/L) und Ammoniumgehalte (0,3 mg/L) auf anthropogen beeinflusste Zuflüsse hin. Die Schwankungen der Leitfähigkeit spiegeln die Zunahme der Gehalte von Wasserinhaltsstoffen wider. Der pH-Wert liegt im neutralen Bereich. Der  $E_H$ -Wert beträgt ca. 480 mV.

**Tabelle 10.8** Die Vergleichswerte für den Meßpunkt am Schlüsselteich.

	Lf, $\mu\text{S}/\text{cm}$	T, $^{\circ}\text{C}$	pH	$E_H$ , mV	$\text{O}_2$ in % (mg/L)	DOC, mg/L
<b>01.2000*</b>	730	0,4	7,42	450	88 (12,3)	n. b. <sup>o</sup>
<b>10.2003-03.2004</b>	325 - 809	2,6 – 8,2	6,79 – 7,54	425 - 529	65,5 – 90,6 (7,83 – 10,09)	5,12 – 10,4

\* nach Schwengfelder (2002)

**Fortsetzung:**

F, mg/L	Cl, mg/L	$\text{NO}_3$ , mg/L	$\text{SO}_4$ , mg/L	$\text{PO}_4$ , mg/L	Na, mg/L	K, mg/L	Ca, mg/L
0,12	123,0	14,7	88,7	0,02	75,1	5,61	39,08
ca. 0,16	25,3 – 140,1	0,5 – 11,7	48,5 – 109,8	ca. 0,06	15,5 – 83,8	ca. 4,5	30,2 – 48,5

<sup>o</sup>n. b. – nicht bestimmt

**Fortsetzung:**

Mg, mg/L	$\text{NH}_4$ , mg/L	Zn, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Pb, mg/L	Ni, mg/L	Mn, mg/L
9,73	0,56	0,76	0,004	0,0017	0,003	0,008	0,37
7,2 – 9,4	ca. 0,17	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

Zieht man die Konzentrationschwankungen der Wasserbestandteile in der Meßperiode in Betracht, sind keine starken Änderungen seit 2000 festzustellen. Nur der Ammoniumgehalt sank beträchtlich in dieser Zeit.

Aufgrund der möglichen Verunreinigungen in Grubenwässern durch Sickerwasser (hauptsächlich Abwässer) von vermutlich undichten Rohrleitungen wurde das Wasser von der **Anzucht** (Obere Kesselgasse (s. Anlage IIb)) analysiert. Von den Anzuchten werden vor allem die tiefen Keller von Grund- und Schichtwasser entwässert. Die Anzuchte wurden aber nicht zur Abführung von fäkalischem Abwasser errichtet. Dazu kann es jedoch unterhalb defekter abwasserführender Steinzeugrohre kommen (wie z.B. in der Kesselgasse der Fall). Wegen technologischer Notwendigkeit oder anderer Gründe wurden die Abwässer des Anzuchtssystemes Kesselgasse in den Bergbau geleitet (z.B. im Bereich des Reichtroster Gangzuges). Daneben sind auch diffuse Versickerungen über Gangzonen und Klüfte aus den Anzuchten im tagesnahen Altbergbau nicht ausgeschlossen (Kaiser 2004).

Bei der einmaligen Beprobung dieses Meßpunktes (schwer zugänglich) wurden folgende Beschaffenheiten vom Anzuchtswasser festgestellt. Der pH-Wert mit 7,06 weist auf neutrales Milieu im Wasser hin. Der  $E_H$ -Wert beträgt 364  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Der Sauerstoffgehalt ist niedrig (5,3 mg/L), was mit den hohen Nitrit- (1,09 mg/L) und Ammoniumgehalte (3,55 mg/L) und den niedrigen Nitratkonzentration (1,1 mg/L) zusammenpaßt. Sehr typisch für Abwassereintrag in Wässern ist der hohe Kaliumgehalt. Er liegt in diesem Wasser bei 49 mg/L (!). Außerdem sind die Chlorid- (320 mg/L) und Natriumkonzentrationen (167 mg/L) hier sehr erhöht.



## 11 Zusammenfassung

Zur hydrochemischen Charakterisierung der untersuchten Grubenwässer der Freiburger und Morgensterner Revier wurden Wasserproben im Verlauf von Oktober 2003 bis März 2004 an verschiedenen Meßstellen unter- und übertage genommen. Als mögliche Verunreinigungen für Grubenwässer wurden im Rahmen dieser Arbeit die Sickerwässer (Oberflächenwässer, Abwässer von wahrscheinlich undichten Anzuchten) untersucht. Andererseits werden die Grubenwässer selbst als Kontaminationsquellen für die Vorflut (Mulde, Triebisch/Elbe) betrachtet. Die Hauptfrage steht bezüglich der Belastung der Grubenwässer von Metallen, Arsen und wesentlich erhöhten Sulfatgehalten, die von sulfidischen Erzen (z.B. Pyrit, Kupferkies (Chalkopyrit), Zinkblende (Sphalerit), Bleiglanz (Galenit)) aufgrund der Verwitterungs- und Lösungsprozessen mobilisiert werden. Zum Vergleich der ermittelten Daten wurde eine Literaturrecherche durchgeführt.

Die Spuren der anthropogenen Verunreinigungen, die verschiedenartigen Ursprungs besitzen können, und der lagerstättentypischen Sulfidverwitterung (erhöhte Metall-, As- und  $\text{SO}_4$ -Gehalte) wurden mehr oder weniger an allen Meßorten untertage nachgewiesen. Besonders wird dadurch das Wasser aus dem Flutungsgebäude geprägt. Außerdem wurde nicht nur an Probenahmepunkten in der Grube, sondern auch übertage das Element Gadolinium, als sehr guter Klärwasserindikator (Knappe 2000 in Schwengfelder 2002), festgestellt. Das Flutungswasser und das Wasser vom Mundloch des Glücksilberstern Stollns sind besonders von ihm belastet. Darüber hinaus müssen die wesentlich höheren im Vergleich zu unbeeinflussten Wässern Chloridgehalte erwähnt werden. Ihr starker Anstieg gemeinsam mit zunehmendem Na-Gehalt in der Zeit bei Schneefällen kann an Meßstellen unter dem Stadtgebiet höchstwahrscheinlich auf die Auswaschung des NaCl-Salzes von Straßen zurückgeführt werden. Zusammen damit ist ein Einfluß der Abwässer, Düngemittel der Gartenanlagen sowie übriger Kontaminationsquellen (z. B. stark belastete Wässer des Glücksilberstern Stollns) nicht ausgeschlossen. Es ist zu erwähnen, daß sich die Chloridgehalte in den letzten Jahrzehnten im Grundwasser kontinuierlich erhöhten (Hussel 1990 in Kolitsch 1997).

Da die meisten Metalle nur in saurem Milieu löslich und mobil sind, kann die Anhebung des pH-Wertes auf neutrales Niveau (z. B. bei der Mischung mit karbonatischen Substanzen oder mit den Wässern, deren pH-Wert wesentlich höher liegt) ihre Fällung verursachen. Als natürliche Barriere für verschiedene umweltgefährdende Wasserinhaltsstoffe (vor allem Metalle und Arsen) sind die Stollengebäude der Grube (z. B. HU und RSS), wo einige

Elemente bei einem langsamen Fließweg ausfallen oder auf Schwebstoffen (z. B. Eisen- oder Aluminiumhydroxide) sorbiert werden, zu nennen. Die wirksamen Barrieren (Baacke 1996) setzen sich nicht nur aus den geochemischen, sondern auch aus den mechanischen Barrieren zusammen.

**Literaturverzeichnis**

**Albrecht, Ilse; Löffler, Horst; Zierath, Reinhard** (1979): Hydrogeologie. Hydrochemie. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

**Autorenkollektiv** (1960): Freiburger Forschungshefte: Vorträge der Fachsektion Erzbergbau am 5. Februar 1960 in Freiberg. – Akademie-Verlag, Berlin.

**Autorenkollektiv** (1972): Chronik der Grube Freiberg.- Technische Dokumentation.- VEB Berg- und Hüttenkombinat "Albert Funk" Freiberg.

**Baacke, Delf** (1995): Geochemie untertägiger Stoffflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. – Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie.

**Baacke, Delf** (2000): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube Freiberg/Sachsen. – Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie.

**Baacke, D.; Kluge, A.; Martin, M.; Beuge, P.** (1996): Geochemische Prozesse beim Stofftransport in Stollnsystemen gefluteter Grubenbaue. – Institut für Mineralogie der TU BAF, Freiberg. – veröff. in: Merkel, B.; Dietrich, P. G.; Struckmeier, W. u. Löhnert, E. P.: GeoCongress2: Grundwasser und Rohstoffgewinnung (S. 1-6). – Verlag Sven von Loga, Köln.

**Baumann, Ludwig** (1958): Freiburger Forschungshefte: Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg (Zentralteil).- Akademie-Verlag, Berlin.

**Baumann, Ludwig** (1965): Freiburger Forschungshefte: Die Erzlagerstätten der Freiburger Randgebiete. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

**Beuge, P.; Degner, Th.; Kluge, A.** (2001): Prognose geochemischer Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau Stollnsysteme. - Abschlußbericht über ein Forschungsprojekt gefördert unter dem Az: 15339 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. - unveröff. TU BAF, Institut für Mineralogie, Freiberg.

**Heinze, Uwe** (2002): Hydrochemische Untersuchungen im Freiburger Grubenrevier. – Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie.

**Hölting, Bernward** (1996): Hydrogeologie, Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, Auflage 5. – Enke Verlag, Stuttgart.

**Jordan, H.; Weder H-J.** (1988): Hydrogeologie. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

**Jordan, H.; Weder H-J.** (1995): Hydrogeologie. Grundlagen und Methoden. Regionale Hydrogeologie: Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Berlin, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen. Auflage 2. – Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

**Junghans, Manuela** (2004): persönliche Mitteilungen.

**Kaiser, Rene** (2004): persönliche Mitteilungen.

**Kindermann, Andreas** (2004): persönliche Mitteilungen.

**Kluge, A.; Martin, M.; Baacke, D.; Hoppe, Th.** (1995): Das Lehrbergwerk "Himmelfahrt Fundgrube" der TU Bergakademie Freiberg - ein Naturlabor für hydrogeologische und umweltgeochemische Forschungen. - TU Bergakademie Freiberg.

**Kolitsch, Sebastian** (1997): Hydrogeologische Untersuchungen in der Himmelfahrt Fundgrube. – Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie.

**Kolitsch S.; Junghans M.; Klemm W.** (2003): Die Auswirkungen des Flutereignisses 2002 auf die Grubenwässer der Erzlagstätte Freiberg. – Wasser & Boden. Blackwell Verlag, Berlin.

**Kolitsch, S.; Junghans, M.; Klemm, W.; Degner, T.; Baacke, D.** (2004): Hydrochemical monitoring (1970-2003), depth profile measurements and flow measurements in partly flooded underground workings of the central polymetallic vein ore deposit of Freiberg/Germany. – Zeitschrift für geologische Wissenschaften (in Druck).

- Kolitsch S.; Junghans M.; Klemm W.; Tichomirowa M.** (2001): Der Flutungsraum des Grubenfeldes Freiberg: Hydrochemie, Isotopengeochemie und Hydraulik. – Geo-Umweltkolloquium: Kontaminationen aus der Nutzung von Ressourcen, Freiberg.
- Kölle, W.** (2001): Wasseranalysen – richtig beurteilt: Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserversorgung und EU-Trinkwasserrichtlinie. – WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- Kümmel, R.; Papp, S.** (1988): Umweltchemie – Eine Einführung. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Mattheß, Georg** (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Borntraeger; Berlin, Stuttgart.
- Merkel, B.J & Planer-Friedrich, B.** (2002): Grundwasserchemie. – Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York.
- Merkel & Planer-Friedrich** (2004): Übung „Hydrogeochemische Modellierung“ zur Vorlesung „Grundwasserbeschaffenheit“.
- Merkel, Broder & Sperling, Barbara** (1996): DVWK Schriften, Hydrogeochemische Stoffsysteme. Teil I – Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser, Bonn.
- Milde, G.** (1973): Gutachterliche Stellungnahme zur Qualität der Wässer des Rothschönberger Stollns und sich andeutenden Tendenzen. - unveröff. Gutachten.- Freiberg.
- Murglat, P.** (1994): Die Auflösung diffuser Kontaminationsquellen in einem konkreten Flußabschnitt der Mulde. – Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, unveröff.
- Pförr, H.; Schützel, H.; Baumann, L.** (1985): Exkursionführer Lehrgrube „Alte Elisabeth“: Geologie und Bergbaulicher Aufschluss der Freiburger Erzlagerstätte. – Heft 2/3, Wissenschaftliches Informationszentrum der TU Bergakademie Freiberg.
- Rösler, H. J.; Meier, U.** (1983): Zur Geochemie Freiburger Grubenwässer. – Forschungsbericht, TU Bergakademie Freiberg, unveröff.

**Rösner, G.** (1987): Übersichtsgutachten: Hydrogeologie, Kreis Freiberg. – Gutachten, Landesamt für Umwelt und Geologie (LfUG), unveröff.

**Schlömann, Michael** (2004): persönliche Mitteilungen.

**Schwengfelder, Ulrike** (2002): Die Suche nach anthropogenen geochemischen Indikatoren in den Grubenwässern und Sintern der Polysulfiderzgrube Freiberg/Sachs. – Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.

**Sigg, L.; Stumm, W.** (1994): Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. – Verlag der Fachvereine Zürich; B. G. Teubner Verlag Stuttgart.

**Voigt, H.-J.; Wippermann, Th.** (1998): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 6. Geochemie. – Springer-Verlag, Berlin.

**Voß, Werner** (1997): Praktische Statistik mit SPSS. – Carl Hanser Verlag, München.

**Weber, E.; Weber, R.** (1992): Buch der Umweltanalytik, Band 4: Methodik und Applikationen in der Kapillargaschromatographie. – GIT Verlag GmbH, Darmstadt.

**Worch, Eckhard** (1997): Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Eine Einführung in die Hydrochemie. – B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig.

#### **Internetadressen:**

**<http://enius.de/schadstoffe.html>**

**<http://www.mineral.tu-freiberg.de/geochemie/bergbau/grg/>**

**[http://www.psychologie.tu-bs.de/studium/manuale/spss/28\\_Clusteranalyse.pdf](http://www.psychologie.tu-bs.de/studium/manuale/spss/28_Clusteranalyse.pdf)**

**<http://www.wasser-wissen.de>**