

Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Indikator für Herkunft und Mischungsprozesse in der Grube Himmelfahrt (Freiberg)

M. Tichomirowa, F. Haubrich, M. Junghans, S. Pelkner

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg/Sachsen;
E-mail: tichomir@mineral.tu-freiberg.de

In der Polysulfiderzlagerstätte Freiberg wurde über acht Jahrhunderte Bergbau betrieben, ehe 1968 die endgültige Stilllegung und Flutung der Gruben erfolgte. Das Grubengebäude kann seither in einen ca. 500m tiefen gefluteten Bereich (bis zum Niveau des Rothschröner Stollns) und einen ca. 200m mächtigen ungefluteten Bereich unterteilt werden. Die mit dem Abbau verbundene Absenkung des Grundwasserspiegels ermöglicht die Oxidation von Sulfiden, was zur Bildung saurer Grubenwässer mit hohen Sulfat- und Schwermetallfrachten führt. Die Stollnwässer der Freiburger Grube gelten als Haupteinträger für Schwermetalle in die Elbe (MARTIN et al., 1994).

In den letzten Jahren liefen im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe von Prof. P. Beuge intensive Untersuchungen zum geochemischen Milieu der Freiburger Grubenwässer (u.a. BAACKE, 1995; DEGNER, 1996; WINKLER, 1998; BAACKE, 1999; HARZER, 1999). Wesentliche Erkenntnisse zur Mobilisation, Migration und Präzipitation der geochemisch relevanten Schwermetalle Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn im Grubenraum und deren Abhängigkeit vom pH-Wert der Grubenwässer hat BAACKE (1999) dargestellt. Danach werden Schwermetalle, As und Sulfat aus den sulfidischen (Rest-)Erzen (wie Pyrit, Sphalerit, Galenit, Arsenopyrit, Chalkopyrit) in stark sauren Verwitterungslösungen mobilisiert, Al aus den silikatischen Mineralen des Nebengesteins (Freiburger Gneis). Ein Teil der Schwermetalle wird jedoch in Sekundärmineralen (wie Jarosit, Anglesit, Scorodit, Alluminat, Illit, Gips, Hämatit) wieder gebunden.

HAUBRICH (2001) führte umfangreiche Untersuchungen der Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse in den Grubenwässern des **ungeflu-**

teten Bereichs der Freiburger Region durch. Er erkannte, dass die von den Bergleuten als Letten bezeichneten Bereiche der eigentliche Ort der Sulfidoxidation sind, in denen die stark sauren Verwitterungslösungen (von ihm als Lettenporenlösungen bezeichnet) gebildet werden. Die Schwefelisotopenverhältnisse dieser Porenlösungen sind mit denen der Primärsulfide (insbesondere Galenit, Sphalerit, Pyrit) identisch und dienen als Beweis für die Herkunft der Grubenwässersulfate durch Sulfidoxidation. Die bereits von KOLITSCH (1996) aufgezeigte Zunahme des Sulfatgehaltes in einigen Grubengängen mit steigender Tiefe konnte HAUBRICH (2001) am Beispiel des Schwarzen Hirsch Stehenden mehrfach überzeugend dokumentieren und gleichzeitig anhand der Veränderung der Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse den zunehmenden Einfluss der Porenwässer in den tieferen Grubenbauen nachweisen. Die Grubenwässer des ungefluteten Bereichs der Freiburger Grube stellen demnach eine Mischung aus 1) Sulfat des Grund- und Sickerwassers, welches von der Sulfidoxidation der (Rest-)Erze unbeeinflusst ist und 2) Sulfat aus der Sulfidoxidation der (Rest-)Erze dar (HAUBRICH, 2001; HAUBRICH & TICHOMIROWA, 2002). Anhand der Schwefelisotopenverhältnisse des Sulfates der Grubenwässer ist eine Abschätzung des Anteiles der beiden Sulfatquellen möglich. HAUBRICH (2001) und HAUBRICH & TICHOMIROWA (2002) konnten außerdem zeigen, dass in Perioden erhöhter Wasserführung, die in der Regel einige Tage nach größeren Niederschlagsereignissen folgen, die Sulfatkonzentration der Grubenwässer infolge Verdünnung sinkt, jedoch größere Sulfatfrachten ausgetragen werden.

Die detaillierte Untersuchung von zwei Lettenproben (PELKNER, 2000; TICHOMIROWA et al.,

2002) ergab starke Schwankungen der physikochemischen (z.B. Leitfähigkeit, Eh) und chemischen Parameter (Elementkonzentrationen) sowie der Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des gelösten Sulfates der Lettenporenlösung. Diese Heterogenität im cm-Bereich ist wahrscheinlich Folge der unterschiedlichen Zusammensetzung (Paragenese) der Primärerze und weist auf einen äußerst geringen Austausch der Porenwässer hin. Es ist daher möglich, dass unterschiedliche Reaktionsmechanismen der Sulfidoxidation auf kleinstem Raum ablaufen. TICHOMIROVA et al. (2002) nutzten Schwefelisotopenverhältnisse zusammen mit der geochemischen Zusammensetzung und röntgenographischen Untersuchungen des im wesentlichen Pb-haltigen Jarosits der Freiburger Grube als Argumentation für seine Bildung aus der Oxidation des Galenites. Im schwerlöslichen Jarosit wird ein großer Teil des Pb in der Freiburger Grube fixiert und zurückgehalten. Die geochemischen und isotopegeochemischen Untersuchungen der zwei Lettenproben (Jarosit-Lette und Skorodit-Lette) führten zu der Annahme, dass die Sulfidoxidation stufenweise abläuft, wobei zuerst Galenit und Arsenopyrit oxidiert werden (TICHOMIROVA et al., 2002). Aufgrund seiner geringeren Löslichkeit geht die Oxidation des Sphalerits langsamer von statten. Mehrere Anzeichen deuten darauf hin, dass die Pyritoxidation am wenigsten vorangeschritten ist.

Nach JUNGHANS et al. (2002) unterscheiden sich die Primärerze der spät- und postvariszischen Bildungsphase sehr deutlich in ihren Schwefelisotopensignaturen. Geochemisch ähnliche Oxidationsprodukte können daher anhand ihrer Schwefelisotopenverhältnisse dem entsprechenden Mineralisationszyklus zugeordnet werden.

Am Schacht „Reiche Zeche“ des Freiburger Grubenreviers sind Tiefenmessungen möglich, die Auskunft über den Zustand sowie zu zeitlichen Veränderungen des 500m mächtigen **gefluteten Bereichs** geben. Langjährige Messungen am Überlauf des „Reiche Zeche“ Schachtes zeugen von einer Abnahme der Mineralisation des Flutungswassers seit Flutungsende 1971 (z. B. MILDE, 1973; BAACKE, 1999), wobei auch zeitweise Erhöhungen bestimmter Konzentrationen zu verzeichnen waren (KOLITSCH et al., 2001). Die geringe Konzentration an gelöstem Sauerstoff im austretenden Flutungswasser am Überlauf des „Reiche Zeche“ Schachtes kann als Indiz für immer noch aktive Sulfidoxidationsprozesse im gefluteten Grubenraum gedeutet werden.

Isotopenuntersuchungen am Sulfat des Flutungswassers wurden durch HAUBRICH (2001) und JUNGHANS (in KOLITSCH et al., 2001) durchgeführt. Das Flutungswasser unterscheidet sich von den Grubenwässern des ungefluteten Bereichs durch höhere Sulfatkonzentrationen und liegt nicht auf der $\delta^{34}\text{S} - \delta^{18}\text{O}$ Mischungslinie der schwach mineralisierten Tageswässer (vgl. Abb. 5 in KOLITSCH et al., 2001). Die berechnete hypothetische Zusammensetzung des Flutungswassers aus 50 % Grundwasser, 45 % Tageswasser und 5 % Gangwasser offenbart deutlich den Überschuss an Sulfat, Na und Cl sowie höhere $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ -Werte, die auch durch einen höheren Sulfatanteil aus der Sulfidoxidation nicht erklärt werden können (KOLITSCH et al., 2001). Die Sauerstoffisotopenverhältnisse des Flutungswassers zeigen in den letzten Jahren nur noch geringe teufenabhängige Unterschiede und stützen somit die Aussage einer weitestgehenden Durchmischung der Grubenwässer, die anhand der ausgeglichenen Temperaturen und Stoffkonzentrationen über die gesamte Schachtsäule getroffen wurde (KOLITSCH et al., 2001). Demgegenüber zeigen die Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des Sulfates deutliche teufenabhängige Schwankungen, die auf mögliche Zuflüsse in den 8. und 11. Sohlen hinweisen können. Trotz einer guten chemischen Durchmischung liefern die Isotopenverhältnisse somit Hinweise auf evt. Eintrag von Wässern, deren isotopegeochemische Merkmale nicht nur von der Sulfidoxidation geprägt wurden und die aus anthropogenen Quellen stammen könnten. Aufgrund der S- und O-Isotopensignaturen und der Sulfatkonzentrationen vermuten KOLITSCH et al. (2001) einen Zufluss aus dem Morgensterner Revier. Die Abnahme der $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte des Flutungswassers am „Reiche Zeche“ Schacht von 1997 bis 2001 könnte als Abnahme des Zuflusses aus dem Morgensterner Revier gedeutet werden, die auf eine Stollnsanierung im Jahre 1997 zurückzuführen ist (KOLITSCH et al., 2001).

Die oben genannten Ergebnisse zeigen Möglichkeiten der Anwendung von S- und O-Isotopenuntersuchungen:

- bei der Identifizierung der S-Quellen:
 - aus Sulfidoxidation oder unbeeinflusstem Grund- und Sickerwasser
 - aus welchem Primärerz: spät- oder postvariszisch

- aus welchem Primärsulfid: z. B. Pb-haltiger Jarosit aus Galenit
- und bei der Identifizierung von Mischprozessen:
 - im Tages- und Gangwasser (Mischung von unbeeinflussten Grund- und Sickerwasser mit Porenlösungen)
 - im Schachtwasser: Zufluss von Wässern mit unterschiedlichen Isotopensignaturen.

LITERATUR

- BAACKE, D. (1995): Geochemie untertägiger Stoffflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. – Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- BAACKE, D. (1999): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube Freiberg/ Sachsen.- Unveröff. Dissertation TU Bergakademie Freiberg.
- DEGNER, T. (1996): Der Schwermetalltransport im Rothschönberger Stolln in Abhängigkeit von gegenwärtigen und zukünftigen Abflusssraten. – Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- HARZER, S. (1999): Mineralogisch – geochemische Charakterisierung des Minerals Jarosit als Zwischenprodukt der Sulfidverwitterung von Erzgängen der Himmelfahrt – Fundgrube. – Unveröff. Studienarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- HAUBRICH, F. (2001): Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Tracer für Wechselwirkungen zwischen Atmo-, Peto-, Hydrosphäre und der Sulfiderzlagerstätte in der Region Freiberg. – Wissenschaftliche Mitteilungen 17, Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg.
- HAUBRICH, F. & TICHOMIROWA, M. (2002): Sulfur and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage – the polymetallic sulfide deposit „Himmelfahrt Fundgrube“ in Freiberg (Germany). – Isotopes in Environmental and Health Studies (in print).
- JUNGHANS, M. et al. (2002): Veröffentlichung in Arbeit.
- KOLITSCH, S. (1996): Hydrogeologische Untersuchungen in der Himmelfahrt Fundgrube. – unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- KOLITSCH, S.; JUNGHANS, M.; KLEMM, W. & TICHOMIROWA, M. (2001): Der Flutungsraum des Grubenfeldes Freiberg: Hydrochemie, Isotopengeochemie und Hydraulik. Wissenschaftliche Mitteilungen 18, Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg, 14 – 26.
- MARTIN, M.; BEUGE, P.; KLUGE, A. & HOPPE, T. (1994): Grubenwässer des Erzgebirges – Quelle von Schwermetallen der Elbe. – Spektrum der Wissenschaften 5/94, 102 – 107.
- MILDE, G. (1973): Gutachterliche Stellungnahme zur Qualität der Wässer des Rothschönberger Stollns und sich andeutenden Tendenzen. – Unveröff. Gutachten, TU Bergakademie Freiberg.
- PELKNER, S. (2000): Untersuchungen von Sulfidoxidaionsprozessen in der Lehrgrube „Reiche Zeche“ der TU Bergakademie Freiberg am Beispiel von zwei in-situ Letten. Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- TICHOMIROWA, M.; PELKNER, S.; JUNGHANS, M. & HAUBRICH, F. (2002): Sulfide oxidation in acid mine drainage: relationship between precipitated and dissolved sulfates at the polymetallic sulfide deposit Freiberg (Germany) and consequences for mobilisation of heavy metals. Wiley (submitted).
- WINKLER, C. (1998): Verfolgung des vertikalen Migrationsweges und Bilanzierung ausgewählter Elemente entlang der mineralisierten Gangzone des „schwarzen Hirsch Stehenden“. – Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.