

DFG – SCHWERPUNKTPROGRAMM 546

*Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten
Sickerwasser und Grundwasser*

Abschlussbericht

Thema des Projektes:

*Schwermetalltransport, Mineralisation und Sorptionspotentiale im tektonischen
Inventar und in bergmännischen Hohlräumen der sulfidischen Polymetall-
Ganglagerstätte Freiberg/Sachsen*

DFG-Geschäftszeichen: II C 6 – Be 1840/1

Berichtszeitraum: 01.10.2000 bis 30.11.2002

Förderungszeitraum insgesamt: 01.10.1995 bis 30.11.2002

Antragsteller:

Prof. Dr. P. Beuge (†)
Prof. Dr. D. Wolf

Freiberg,

15. Dezember 2002

TU Bergakademie Freiberg

Institut für Mineralogie

Bereich Geochemie

Brennhausgasse 14

09596 Freiberg/ Sachsen

Projektleiter:

Prof. Dr. P. Beuge (†)
Prof. Dr. W. Klemm

Bearbeiter:

S. Kolitsch
M. Junghans

Arbeits- und Ergebnisbericht

Inhaltsverzeichnis

1	ZIELSETZUNG	2
1.1	GESAMTZIELSTELLUNG	2
1.2	ZIELE DES LETZTEN PROJEKTABSCHNITTES (01.10.2000 BIS 31.08.2002).....	3
2	ARBEITSGÄNGE, MODIFIKATIONEN DES ARBEITSPLANES IM LETZTEN PROJEKTABSCHNITT	3
3	ERGEBNISSE DES LETZTEN PROJEKTABSCHNITTES	4
3.1	HYDROGEOLOGIE DES GRUBENFELDES	4
3.2	TYPISIERUNG, MENGE UND QUALITÄT DER WÄSSER DER SICKERWASSERZONE	5
3.3	GEOCHEMIE UND HYDRAULIK DES FLUTUNGSRAUMES.....	6
3.3.1	<i>Monitoring des Flutungswassers am Überlauf.....</i>	6
3.3.2	<i>Untersuchungen im Schachtprofil.....</i>	6
3.3.3	<i>Modellvorstellung des Flutungsraumes der Grube Freiberg.....</i>	7
3.4	EINTRAG ANTHROPOGEN BEEINFLUSSTER WÄSSER IN DAS GRUBENWASSER	7
3.5	SELTENE ERDEN (SE) IN GRUBENWÄSSERN UND -SEDIMENTEN.....	8
3.6	DIE AUSWIRKUNGEN DES NIEDERSCHLAGS- UND HOCHWASSEREREIGNISSES VOM AUGUST 2002 AUF DIE GRUBENWÄSSER	9
4	GESAMTEINSCHÄTZUNG DES PROJEKTES, KOOPERATIONEN, QUALIFIKATIONEN.....	9
4.1	HAUPTERGEBNISSE DES PROJEKTES	9
4.2	WIRTSCHAFTLICHE UND WISSENSCHAFTLICHE VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE.....	12
4.3	FAZIT UND FOLGEUNTERSUCHUNGEN	14
4.4	PROJEKTMITARBEITER/INNEN	15
4.5	KOOPERATIONSPARTNER	15
4.6	QUALIFIKATIONEN WISSENSCHAFTLICHEN NACHWUCHSES	16
4.7	DANKSAGUNG.....	17

1 Zielsetzung

1.1 Gesamtzielstellung

Das Forschungsprojekt zielte auf die gesamtheitliche Durchdringung, Darstellung und Interpretation der geochemischen Prozesse, die Verteilung, Mobilisierung, Transport und Fixierung von Schwermetallen und weiteren Spurenelementen in einer Sulfiderzgrube am Beispiel Freiberg/Sachsen kon-

trollieren. Grundlage der Arbeiten war ein umfassendes Screening der in der Grube auftretenden Wässer, Fällungsprodukte, Erz- und Gesteinsproben sowie von Verwitterungsprodukten in Kombination mit in-situ- und Laborversuchen. Diese umfangreiche Datenbasis diente neben der räumlichen und zeitlichen Darstellung der Messgrößen und ihrer Auswertung zur Darstellung von typischen Prozessabläufen in einer Sulfidgrube (Mobilisation, Transport und Fixierung von Schadstoffen), die letztlich eine Quantifizierung des Schadstoffpotentials (effektiver Austrag aus der Grube) ermöglichen sollte.

1.2 Ziele des letzten Projektabschnittes (01.10.2000 bis 31.08.2002)

Folgende Aufgaben standen zur Abrundung des bisher vorliegenden Gesamtbildes gemäß Antrag vom 7. März 2000 im Mittelpunkt der Arbeiten.

- Fortsetzung des Monitorings des Flutungswassers der Grube Freiberg
- Tiefenprobennahmen, Messungen und Versuche im Schacht Reiche Zeche
- Präzisierung der Wasser- und Stoffbilanz für die Grube Freiberg und Überarbeitung der hydrogeologischen Modellvorstellung für das Grubenfeld
- Untersuchung des Einflusses anthropogen beeinflusster Wässer auf das Grubenwasser
- Verteilung und Anomalien von Seltene Erden Elementen in Grubenwässern
- Interpretation der bergmännischen, hydrogeologischen, geochemischen, mineralogischen und isotopengeochemischen Erkenntnisse (letztere vgl. Projekt Ti 211/10-2, Frau Dr. Tichomirowa)
- Untersuchung der Auswirkungen des Augusthochwassers auf die Grube Freiberg

2 Arbeitsgänge, Modifikationen des Arbeitsplanes im letzten Projektabschnitt

Folgende wesentliche Arbeiten wurden im letzten Projektabschnitt durchgeführt:

Präzisierung der Wasser- und Stoffbilanz für die Grube Freiberg und Überarbeitung der hydrogeologischen Modellvorstellung für das Grubenfeld

- Bestimmung des Einzugsgebietes und Ermittlung der Grundwasserneubildung
- Gewinnung und Analyse von untertägigem Kluftgrundwasser
- Charakteristik und Typisierung der auftretenden Gruben- und Grundwässer nach ihrer Wasserchemie und Genese
- Bestimmung der mittleren Verweildauer verschiedener Gruben- und Kluftwässer durch Bestimmung der Tritiumkonzentrationen
- Quantifizierung des Stoffflusses am Beispiel relevanter Stoffe (z.B. Zn, Cd, Cl, Sulfat, Sauerstoff) und unter Verwendung der Isotopensignaturen des Sulfatschwefels und –sauerstoffs (zus. mit Projekt Ti 211/10-2)

Monitoring des Flutungswassers der Grube Freiberg:

- Bestimmung der Vorortparameter, der Haupt- und Nebenionen sowie der Schwermetalle und Seltenen Erden Elemente im 2-3 wöchigen Abstand zur Abschätzung der mittel- und langfristigen Entwicklung der Schadstoffgehalte

Tiefenprobennahmen, Messungen und Versuche im Schacht Reiche Zeche:

- Messung der Vorortparameter und Wasserprobennahme in verschiedenen Teufen des gesamten Schachtprofils des Reiche Zeche Schachtes in mehrmonatigem Abstand
- Hochauflösende kontinuierliche Temperatur- und Leitfähigkeitsmessung bis zum Schachtsumpf; pH-, Eh- und Sauerstoffkonzentrationsmessungen bis 291m unter Flutungsniveau
- Strömungsmessungen und Tracerversuche zur Untersuchung der Strömungsverhältnisse, Aufstiegs- und Abstiegsgeschwindigkeiten und Zustromhorizonte im Schacht Reiche Zeche

Untersuchung des Einflusses anthropogen beeinflusster Wässer auf das Grubenwasser

- Untersuchung von Sickerwässern unterhalb einer Bergehalde, Mülldeponie und unter einem jetzt abgedeckten tailing im Freiburger Werner Stolln und von Wässern des Glücksilberstern Stollns (beide Morgensterner Revier)
- Eignung von Kontaminanten aus kommunalen Quellen (Abwässer, Wässer aus Kanalisation und Anzuchten) als Indikatoren für anthropogene Einflüsse in Grubenwässern
- Untersuchung des Einflusses von Bergehalden auf die Wässer des Kgl. Verträgl. Gesell. Stolln

Untersuchung von Seltenen Erden Elementen in Wässern und Feststoffen der Freiburger Grube

- Herkunft, Verteilung und Anomalien von Seltenen Erden Elementen in Sicker- und Grundwässern sowie in Gesteinen, Verwitterungsrückständen und Präzipitaten
- Nachweis und Lokalisierung anthropogenen SE-Eintrages in die Grube

Während des Bearbeitungszeitraumes erfolgte auch aufgrund entsprechenden Personalwechsels eine Schwerpunktverlagerung bei den Arbeiten in Richtung Hydrogeologisches Modell, Stoffbilanzen, Monitoring von Flutungs-, Gruben- und Grundwasser, Seltene Erden und anthropogene Einflüsse (siehe oben). Deshalb konnten folgende ursprünglich vorgesehene Arbeiten zunächst nicht zu Ende geführt werden.

- Weitere Korrosionstests an Sulfiden der Grube durch grubeneigene Wässer und abschließende Untersuchungen zur Granulometrie und zur Permeabilitätsbestimmung ausgewählter Letten

3 Ergebnisse des letzten Projektabschnittes

3.1 Hydrogeologie des Grubenfeldes

Das Grubenfeld Freiberg (16 km²) mit dem hydraulisch angeschlossenen Morgensterner Revier (7,7 km²) umfasst eine Fläche von insgesamt 23,7 km². Das aus dem Relief abgeleitete zugehörige oberflächige und unterirdische Einzugsgebiet beträgt rund 34,3 km² (berechnet mittels GIS). Nach Berücksichtigung verschiedener Ermittlungsmethoden wurde die mittlere Grundwasserneubildung mit 6,6 m³/min (4,3-7,2 m³/min) festgelegt.

Der Anteil bergmännisch aufgefahrener Grubenbaue beträgt weniger als 0,05% des Gesamtgesteinsvolumens. Aufgrund der Geometrie der Lagerstätte (flächige zumeist steil einfallende Gänge) und der geringen Transmissivität der grundwasserführenden Klüfte, Klufzonen und Gänge kann entgegen früherer Annahmen von der Ausbildung eines Grundwasserkörpers auch oberhalb des heutigen Flutungsniveaus (rund 220 m unter Geländeoberfläche) ausgegangen werden. Absenkun-

gen des Grundwasserspiegels treten lediglich im Bereich von Schachtanlagen und intensiven oberflächennahen Altbergbaus auf (vgl. KOLITSCH et al. 2001).

3.2 Typisierung, Menge und Qualität der Wässer der Sickerwasserzone

Das in meist sehr geringen Mengen diffus an Klüften austretende **Grundwasser** unterscheidet sich durch seine chemische Zusammensetzung, physikochemische Parameter, mittlere Verweilzeiten und Isotopensignaturen des Sulfatschwefels und -sauerstoffs (Projekt Ti 211/10-2) deutlich von den Sickerwässern (Tages- und Gangwässer) (Tab. 1). Kluftgrundwasser ist i.d.R. gering mineralisiert und zeichnet sich durch geringe Schwermetall- und Sulfatgehalte sowie durch mittlere Verweilzeiten von 20 Jahren und mehr aus (vgl. KOLITSCH et al. 2001).

Tab. 1 Typische Eigenschaften von Grund- und Sickerwassertypen und ihre Mengenanteile am Flutungswasser (Zulauf aus Grubenfeld Freiberg = 4m³/min = 100%)

		Mineralisation [mg/l]	pH	Redoxpotential [mV]	Zulauf zur Grube [m ³ /min]	mittl. Verweilzeit (Tritium) [a]
Grundwasser		< 500	neutral (6,4-7,8)	gering (um 300)	2 (50 %)	≥ 20
Sickerwasser	Tageswässer	500-1000	neutral bis sauer (5-7)	gering bis hoch (300-600)	1,6–1,8 (40-45 %)	< 0.5
	Gangwässer	> 1200	sauer bis sehr sauer (<5)	sehr hoch (>600)	0,2-0,4 (5-10 %)	> 14

Das Grubenwasser setzt sich neben Grundwasser vor allem aus (entlang oberflächennaher bergmännischer Hohlräume, Gangzonen, Anzüchte, Kanalisationen) schnell versickernden Niederschlags- und Oberflächenwässern (z.B. aus der Mulde) zusammen, im folgenden als **Sickerwässer** (Tages- und Gangwässer) bezeichnet. Der **Grundwasserzulauf** zum gefluteten Grubenraum wurde mit rund 2 m³/min berechnet. Darüber hinaus sitzen weitere 1,6-1,8 m³/min mäßig mineralisierte **Tageswässer** und 0,2-0,4 m³/min hoch mineralisierte **Gangwässer** dem Flutungsraum zu (Tab. 1). Auf Grundlage einer Vielzahl von Wasseranalysen konnten für die drei untertägig unterscheidbaren Wassertypen Grund-, Tages- und Gangwasser durchschnittliche Konzentrationen festgelegt werden. Es lässt sich so für den Stoffeintrag in den Flutungsraum ein **hypothetisches Flutungswasser** mit den entsprechenden Stoffkonzentrationen berechnen. Ein Vergleich zwischen diesem hypothetischen „Input-Mischwasser“ und dem am Überlauf des Flutungsraumes messbaren abfließenden „Output-Flutungswasser“ zeigt auch bei Berücksichtigung des Verbrauchs des gesamten gelösten Sauerstoffs für die Sulfidoxidation im Flutungsraum signifikante Unterschiede. Das Flutungswasser weist so z.B. bei mehr als doppelt so hoher Sulfatkonzentration (<400 zu 900 mg/l) eine deutlich höhere Gesamtmineralisation (1000 zu 1700 mg/l) als das hypothetische Flutungswasser auf. Ebenso liegen bei relativ ausgeglichenen Schwermetallgehalten die Na, Cl, Ca, und Mg-Konzentrationen sowie die δ ¹⁸O_{SO4}-Werte (Projekt Ti 211/10-2) und die mittlere Verweildauer des hypothetischen

Flutungswasser deutlich unter den entsprechenden Werten des tatsächlichen Flutungswassers (vgl. KOLITSCH et al. 2001).

Auf dieser Grundlage konnten bisher nicht bekannte hoch mineralisierte Zuströme (hohe Sulfat, Na und Cl Konzentrationen) junger, $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ -reicher Wässer in den Flutungsraum vermutet werden. Dazu gehören sicherlich auch tailing-beeinflusste hoch mineralisierte Sickerwässer aus dem benachbarten Morgensterner Revier (vgl. Abschnitt 3.4) sowie möglicherweise NaCl-reiche Abwässer aus dem Zn-Recycling.

Sulfidoxidierende und andere Bakterien konnten sowohl im ungefluteten Bereich (A. und L. ferrocidans) als auch im Flutungswasser (Verwandte von Bacillus mycoides) nachgewiesen werden. Ihre Rolle bei der Sulfidoxidation in der Freiburger Grube ist aufgrund der geringen Artenvielfalt und Individuenzahl jedoch untergeordnet (TOKPA 2001).

3.3 Geochemie und Hydraulik des Flutungsraumes

3.3.1 Monitoring des Flutungswassers am Überlauf

Die meisten lagerstättentypischen Stoffkonzentrationen im Freiburger Flutungswasser, darunter auch Schwermetalle und As, sanken seit Flutung der Gruben im Jahre 1971 kontinuierlich ab. Die Dynamik der Konzentrationsabnahme verlangsamte sich dabei jedoch zusehends. So sind seit 1997 gleich bleibende Cd, Pb und As- Konzentrationen zu beobachten, die Zn-Konzentrationen stiegen kurzzeitig sogar an. Der pH Wert, unmittelbar nach der Flutung bei rund 3,7, beträgt seit spätestens 1995 konstant 6-6,1. Die Temperatur sank von 22,5°C (1982, ältere Messungen nicht bekannt) auf 17°C (1995) und stieg seitdem auf heute konstant 19,0-19,1°C an. Diese Entwicklung deutet auf die Einstellung eines Mobilisationsgleichgewichtes in der ungesättigten Zone und im Flutungsraum hin (vgl. KOLITSCH et al. 2001). Die hohen, allein aus Sulfidoxidationsprozessen nicht herleitbaren Sulfat-, Ca- und Mg-Konzentrationen und $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ -Werte ((Projekt Ti 211/10-2), die erhöhten Na- und Cl- Konzentrationen sowie das zeitweise deutlich schwankende Na/Cl Verhältnis belegen den Einfluss anthropogen belasteter Wässer auf das Flutungswasser (Bergehalden und Deponien, tailings, Tausalz, Abwässer, Düngung, vgl. Abschnitt 3.4).

3.3.2 Untersuchungen im Schachtprofil

Zur Aufklärung der Strömungsverhältnisse im gefluteten Reiche Zeche Schacht und im Flutungsraum insgesamt wurden in mehrmonatigem Abstand und in verschiedenen Teufen des Schachtes physikochemische und hydrochemische Messungen durchgeführt. Sie zeigen die heute im Gegensatz zu 1984 relativ ausgeglichene Verteilung der einzelnen Stoffkonzentrationen, der elektrischen Leitfähigkeit, des Sauerstoffgehaltes sowie des pH, Eh und der Temperatur im gesamten Schachtprofil. Im Bereich der oberen Sohlen kann es zur Ausbildung von kleineren Temperatur-, Leitfähigkeits-, pH- und Eh-Sprüngen kommen, die Zuströme auf einzelnen Sohlen markieren. Der pH verringert sich im obersten Teil des Flutungsraumes geringfügig. Diese Variationen sind direkt abhängig von den Sickerwasserzuläufen in den Flutungsraum und damit vom Niederschlag bzw. von

anthropogenen Einträgen (z.B. NaCl bei Tauwetter) oder von schwankenden Zuströmen aus dem Nachbarrevier Morgenstern.

Hochauflösende Strömungsmessungen im Schacht zeigen eine aufwärtsgerichtete Strömung in allen Teufenniveaus. Der Charakter der Strömung ist in Abhängigkeit von Ort und Zeit laminar bis turbulent. Die gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten betragen zwischen 1,4 und 2,5 m/h im unteren und <1 bis 3,5 m/h im oberen Schachtabschnitt. Im Gegensatz dazu ergab die Ableitung von durchschnittlichen Aufstiegsgeschwindigkeiten aus der Wassermenge und dem Schachtquerschnitt um rund 1 Größenordnung höhere Geschwindigkeiten von bis zu 30 m/h im obersten Schachtbereich. Es kann deshalb von der Ausbildung von Bereichen mit sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten („Strömungskanälen“ mit $\gg 20$ m/h), vermutlich vorzugsweise in den Randbereichen des Schachtes, ausgegangen werden. Die abrupte Ab- bzw. Zunahme der gemessenen Strömungsgeschwindigkeiten in einigen Sohlenniveaus können auf einen Ab- bzw. Zustrom von Wasser hinweisen. Möglich ist auch die Ausbildung von Konvektionszellen im Schacht (vgl. KOLITSCH et al. 2001). Allerdings konnte bisher keine dazu notwendige abwärts gerichtete Strömung im Schacht nachgewiesen werden. Weitere Anhaltspunkte sollen in der nächsten Zeit stattfindende Tracertests mit Uranin und Mikrosphären liefern.

3.3.3 Modellvorstellung des Flutungsraumes der Grube Freiberg

Rund $0,5 \text{ m}^3$ gering mineralisiertes Grundwasser und 2 m^3 mittel bis hoch mineralisiertes Sickerwasser (Tages- und Gangwässer) aus dem ungefluteten Grubenbereich fließen pro Minute in den Flutungsraum. Dort mischen sie sich mit nach der Teufe zunehmend wärmeren weiteren $1,5 \text{ m}^3/\text{min}$ Grundwasser, mit geringen Mengen hoch mineralisierter Porenlösungen aus Abbauen und Gängen und mit Wässern aus dem Überlauf des Morgensterner Reviers. Der geothermische Gradient beträgt aufgrund der jahrzehntelangen Abkühlung durch die einsickernden Wässer nur rund $1,3^\circ/100\text{m}$. Konvektions- und/oder Zirkulationssysteme im Flutungsraum sorgen für eine sehr gute Vermischung der primär sehr unterschiedlichen Wässer vor Eintritt in den Reiche Zeche Schacht. Im Schacht kommt es zu Zu- und Abströmen auf verschiedenen Sohlenniveaus die eine enge Ankopplung der aufsteigenden Wässer an den Flutungsraum bewirken. So treten in den verschiedenen Teufen kaum noch Variationen der physikochemischen Parameter und der Wasserchemie auf (siehe oben). Das stark schwankende Zn/Cd Verhältnis lässt allerdings einen zeitlich variablen Anteil der einzelnen Sohlenniveaus und/oder Grubenteile an der Stoffbilanz erwarten. Temporäre Parameterschwankungen im Schacht entlang der oberen Sohlenniveaus weisen auf einen hydraulischen Kurzschluss zwischen Sickerwasser und Schachtwasser bei Niederschlagsereignissen oder während der Schneeschmelze hin (vgl. KOLITSCH et al. 2001).

3.4 Eintrag anthropogen beeinflusster Wässer in das Grubenwasser

In Wässern des Werner Stollns (Morgensterner Revier) konnten neben einer allgemein hohen bergbauinduzierten Mineralisation deutliche Kontaminationen an Alkalien und Erdalkalien SO_4 , Na, Cl, F, NO_3 , PO_4 , NH_4 , Li, Rb, Zn, As, Cd, Ni, Co, Tl und AOX aus einem überlagernden Tailing nachgewiesen werden. Ein Sinter wies zudem außergewöhnlich hohe As-Gehalte auf (18%) und konnte

als amorpher Arseneisensinter (Pitticit: $\text{Fe}_{20}^{3+}[(\text{OH})_{24}/(\text{AsO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_{13}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) beschrieben werden. Erhöhte Konzentrationen an u.a. AOX, Cl, F, Br vermutlich aus dieser Quelle konnten auch im Flutungswasser der Freiburger Grube nachgewiesen werden, was die Annahme einer hydraulischen Verbindung zwischen beiden Gruben bestätigt. Der Einfluss der mächtigen Berge-, Schlacken- und Aschehalden der ehemaligen Hüttenbetriebe am östlichen Muldeufer (Muldenhütten) auf das Sickerwasser (Cd, Pb, Cu, Fluorid) sowie von landwirtschaftlicher Nutzung (Na, Cl, Nitrat) konnten im unterhalb gelegenen Glücksilberstern Stolln (Felix Stolln) nachgewiesen werden. Der den Osten des Freiburger Grubenfeldes entwässernde Königliche Verträgliche Gesellschaft Stolln zeigt deutliche Einflüsse durch Bergehalden geprägter Oberflächen-Sickerwässer (hohe Gesamtmineralisation, Schwermetall- und SE-Konzentrationen). Sie können in erster Linie aus den Ablagerungen der David-Schachthalde abgeleitet werden. Ist der Einfluss atmosphärisch eingetragenen Schwefels am Beginn des Stollns noch deutlich sichtbar, zeigt die Entwicklung der Schwefelisotopenverhältnisse im gelösten Sulfat in Richtung des Mundlochs des VGS den zunehmenden Einfluss von Sulfidverwitterungsprozessen auf das Stollenwasser (sinkende $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte).

Sickerwassereinträge aus anthropogen beeinflusstem Oberflächenwasser (Landwirtschaft, Kleingärten, Verkehr/Winterdienst, Industrie, (Bauschutt-)Deponien) und/oder der Kanalisation sind insbesondere durch das Auftreten von AOX sowie erhöhten Gehalten an Cl und Nitrat im Flutungswasser nachweisbar. Sickerwasseraustritte unterhalb der Altstadt (z.B. Wässer auf George Spat, Wiesen-schacht, Schwarzer Hirsch, Geharnischt Mann Spat und Elisabeth Sth.) weisen deutliche anthropogene Einflüsse auf (z.B. Nitrat, Ammonium, Phosphat, Rb, Na, Cl). Sickerwässer auf dem Wilhelm Sth. zeigen durch erhöhte Cl-Gehalte deutliche Einflüsse von Düngung und/oder Winter-Streusalz (SCHWENGFELDER 2002 – Dipl.). Eine Verdünnung der Stoffkonzentrationen und Erhöhung der Wassermenge nach Niederschlagsereignissen konnte nach einer Verzögerung von wenigen Stunden bis Tagen für zahlreiche untertägige Sickerwasseraustritte festgestellt werden (KOLITSCH et al. 2000, BAACKE 1999 – Diss.).

3.5 Seltene Erden (SE) in Grubenwässern und -sedimenten

Die sehr unterschiedlichen Seltene Erden- (SE-) Gesamtgehalte in den Grubenwässern verhalten sich umgekehrt proportional zum pH und korrelieren positiv zu den gelösten Ca-, Al- und Fe Konzentrationen (HÄNDEL 2002 – Studienarb., SACHSE 2002 – Dipl.). Die sauren Sicker- und Mischwässer auf kb-Gangformationen zeigen höhere SE-Gesamtkonzentrationen als Sickerwässer in Gangbereichen der fba-Formation und Kluftgrundwässer. Letztere weisen zudem eine Anreicherung schwerer SE auf. Maxima gelöster SE finden sich deshalb in den extrem sauren hoch mineralisierten Porenlösungen (bis 14 ppm). Sie treten dabei vorwiegend als freie Ionen, Karbonat- und Hydroxidkomplexe auf. Der partikulär gebundene SE-Anteil ist generell höher als der in der Lösung und steigt mit steigenden pH. SE-Gehalte in Fällungsprodukten korrelieren positiv mit den Al- und negativ mit den Fe-Gehalten. Maximale Konzentrationen zeigen Ausfällungen im Bereich von pH 6,2-7,1. Sie treten als Hydroxide, Karbonate oder adsorbiert an Mineraloberflächen vorzugsweise in Phosphaten, Al-Hydroxosulfaten sowie in Mn- und Fe-Oxihydroxiden auf. Drei grundsätzliche Ver-

teilungsmuster der NASC¹-normierten SE-Gehalte in den Grubensedimenten konnten unterschieden werden: Muster mit positiver (1) bzw. negativer (2) Eu-Anomalie und Verarmung der leichten SE gegenüber der schweren SE (3). Der Hauptanteil des SE-Eintrages in Grubenwässer und – Sedimente ist geogener Herkunft und resultiert vorwiegend aus Lösungsvorgängen am Umgebungsgestein Gneis durch saure Wässer der kb-Gangformation sowie an Karbonaten und Kalkalkali-Lamprophyren durch Wässer der fba-Gangformation. Die SE-reichen, aber schwerlöslichen Fluorite spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle. Die Bedeutung des Gneises als SE-Quelle bedarf dabei weiterer Untersuchungen. Anthropogene SE-Belastungen von Grubenwässern und -sedimenten aus Bergehalden (Verträglicher Gesellschaft Stolln) und tailings (Werner Stolln) konnten nachgewiesen werden. Die deutlichen positiven Gd-Anomalien in den NASC-normierten SE-Kurven des städtischen Abwassers lassen sich in abgeschwächter Form in einigen Gruben-Sickerwässern wieder finden. Sie belegen die hydraulische Verbindung zwischen Oberflächen- und Grubenwasser und lassen sich dort als anthropogene Tracer nutzen.

3.6 Die Auswirkungen des Niederschlags- und Hochwasserereignisses vom August 2002 auf die Grubenwässer

Die Starkniederschläge am 11. bis 13. August 2002 bewirkten eine Teilflutung der Freiburger Grubenbaue auch oberhalb des Rothschönberger Stolln Niveaus. Aufgrund eines Teilverbruches des Rothschönberger Stollns, der zu einem vermindertem Wasserabfluss und resultierendem Rückstau führte, liegt der Grubenwasserspiegel auch heute noch rund 2m über dem Ausgangsniveau. Die Flutung führte zu erheblichen Veränderungen der Hydraulik und der Chemie des Grubenwassers, insbesondere zu einem Anstieg der Schwermetallkonzentrationen, die auch heute noch deutlich über den Konzentrationen der vorangegangenen Jahre liegen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Kolitsch et al. (2003) dargestellt.

4 Gesamteinschätzung des Projektes, Kooperationen, Qualifikationen

4.1 Hauptergebnisse des Projektes

Die im Rahmen dieses Projektes untersuchte polymetallische Sulfidzlaglerstätte Freiberg ist mit rund 1100 bekannten Gängen eine der größten Ganglagerstätten Europas. Die idealen Bedingungen im Naturlabor Lehrgrube Freiberg ermöglichen umfangreiche Vorort-Untersuchungen geochemischer Prozesse mit Modellcharakter für sulfidische Gangerzlaglerstätten im Allgemeinen.

In den bergmännisch geschaffenen Hohlräumen von Sulfidzlaglerstätten findet durch den Kontakt sauerstoffreicher Wässer mit den vergrößerten Reaktionsoberflächen verworfenen reesterzhaltigen Materials sowie in den gangbegleitenden tonigen Letten eine permanente, intensive Sulfidoxidation

¹ North American Shale Composite

statt, die bei sinkenden pH-Werten zu einer hohen Löslichkeit und Freisetzung von Elementen, u.a. von Schwermetallen führt.

Umweltgeochemische Bedeutung besitzen hier vor allem die Elemente Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Al und As sowie Sulfat. Die besondere Belastung von Boden und Fließgewässern des Erzgebirges mit Schwermetallen und As ist durch den Jahrhunderte währenden Bergbau, die Erzaufbereitung und -verhüttung verursacht worden. Allein das Grubenfeld Freiberg (Hauptuntersuchungsgebiet dieses Projektes) trägt mit rund 71 t Zn, 0,53 t Cd und 0,19 t As pro Jahr maßgeblich zur Belastung der Elbe an diesen Schadstoffen bei. Die Freiburger Lagerstätte insgesamt liefert rund 37% der Zn-, 5% der Cd- und 1,1% der As- Fracht der Elbe (u.a. MARTIN et al. 1994).

Untersucht wurde die **Mobilisierung** dieser und weiterer Stoffe aus den Primärmineralen der Gangbereiche, ihr **Transport** und ihre **Wechselwirkungen** mit anderen Elementen in der ungesättigten Zone und im Flutungsraum (z.B. durch Mischung von Wässern), sowie ihr **Austrag** aus der Grube bzw. ihre teilweise **Fixierung** in Form von Präzipitaten (Sinter, Letten, Fe-Hydroxidausfällungen). Diese verschiedenen Prozesse korrespondieren miteinander über den Wasserpfad und führen zu charakteristischen, sulfatischen Grubenwässern. Die Sulfidzgrube insgesamt kann als **Quelle und Senke** für direkt oder indirekt umweltrelevante Elemente beschrieben werden, deren im Wasser transportierte Stofffrachten, insbesondere für As, Al Cd, Pb und Zn ökotoxikologisch von Bedeutung sind. Im Folgenden werden wichtige Hauptergebnisse zusammengefasst:

- Auf Grundlage eines **hydrogeologischen Modells** (vgl. Abschnitt 3.1) sowie eines umfangreichen untertägigen **Monitorings** konnten die Wassertypen **Kluftgrundwasser** und **Sickerwasser** (**Tageswasser** und **Gang- und Porenwässer**) charakterisiert und quantitativ erfasst werden (vgl. Abschnitt 3.2.)
- **Kluftgrundwasser** im Bereich der Grube zeichnet sich trotz erkennbaren Lagerstätteneinflusses (im Vergleich zu unbeeinflussten Gneis-Kluftgrundwässern der Region) u.a. durch deutlich geringere Haupt- und Nebenelementkonzentrationen, neutrale pH-Werte, sowie hohe mittlere Verweilzeiten (Tritiumalter) im Vergleich zu allen anderen Grubenwässern aus (Abschnitt 3.2)
- Die meisten lagerstättentypischen **Stoffkonzentrationen im Freiburger Flutungswasser**, darunter auch Sulfat, Schwermetalle und As, sanken seit Flutung der Gruben im Jahre 1971 kontinuierlich ab. Die Dynamik der Konzentrationsabnahme verlangsamte sich dabei zusehends. Seit 1999 ist die Sulfat-kontrollierte Gesamtmineralisation in etwa konstant, seit 1997 sind gleich bleibende Cd-, Pb-, As- und Zn- Konzentrationen zu beobachten. Die Temperatur stieg seit 1995 auf heute konstant 19-19,1°C, der zunächst niedrigere pH liegt seit 1995 unveränderlich zwischen 5,9 und 6,2. Die hohen Sulfat-, Ca-, Mg-, Na- und Cl⁻- Konzentrationen und $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ -Werte ((Projekt Ti 211/10-2) belegen den **Eintrag anthropogen beeinflusster Wässer** in das Flutungswasser (vgl. Abschnitt 3.4)
- **Stoffkonzentrationen**, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt sowie der pH, Eh und die Temperatur sind heute im Gegensatz zu Messungen im Jahre 1982 **im gesamten Schachtprofil konstant**. Nur im Bereich der oberen Sohlen kann es zur Ausbildung von kleineren Temperatur-, Leitfähigkeits-, pH- und Eh-Sprüngen kommen, die niederschlagsabhängige Zuströme markie-

ren. Strömungsmessungen im Schacht zeigen eine aufwärtsgerichtete Strömung in allen Teufenniveaus, in zwei Sohlenbereichen war auch horizontale Strömung nachweisbar. Die Ausbildung von „Strömungskanälen“ im Schacht mit hohen Aufstiegsgeschwindigkeiten wird vermutet. Konvektionszellen im Flutungsraum sowie Ab- und Zuströme aus dem Schacht sorgen für eine Homogenisierung des aufsteigenden Flutungswassers.

- **Anthropogene lagerstättenexterne Einflüsse**, welche die lagerstättenintern verursachten Signaturen überlagern können, lassen sich anhand von hohen Alkali-, Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Ni-, Pb- bzw. SE-Konzentrationen sowie an atypischen Zn/Cd-Verhältnissen, Ni- und/oder Cr-Konzentrationen im Grubenwasser lokal nachweisen.
- **Hauptquelle der mobilisierten Schwermetalle** (Cd, Pb, Zn, Cu, Fe) von As und Sulfat sind Sulfidoxidationsprozesse im ungefluteten Bereich der Grube. Hier werden in sauerstoffreichem Milieu durch die Verwitterung von Sulfiden in den Resterzen der Gangversätze und in den Porenlösungen der Gangletten große Schadstoffmengen über lange Zeiträume freigesetzt.
- Die sulfidoxidationsbedingte kontinuierliche Erhöhung der Gesamt- und Schadstoffkonzentrationen eines Sickerwassers vom Niederschlag über die Bodenzone und den ungefluteten Grubenraum entlang eines Gangbereiches (Schwarzer Hirsch Sth.) bis zum Eintritt in den Flutungsraum konnte exemplarisch untersucht werden (DEGNER et al. 2002, WINKLER 1998 – Dipl.)
- Das Sickerwasser fließt dabei gravitativ vorwiegend entlang bergmännischer Hohlräume (abgebaute Gangbereiche) in die Tiefe zum Flutungsraum. Wechselwirkungen mit sulfidischen Resterzen und insbesondere mit den hoch mineralisierten Porenlösungen der tonigen Verwitterungsmatrix der Erzgänge (Letten) bewirken eine kontinuierliche Zunahme der (Schad-) Stoffkonzentrationen mit der Teufe.
- **Letten** stellen eine sulfidreiche wasserhaltige Verwitterungsmatrix der Gänge aus primären und sekundären Mineralen dar. Aufgrund eines ständigen diffusiven Sauerstoffzutrittes, langer Verweilzeiten (Jahre bis Jahrhunderte) und extrem niedriger pH-Werte (<2,5) erfolgt eine intensive Sulfidverwitterung, die sehr hohe Gesamt- und Schadstoffmineralisationen dieser Porenlösungen bewirken (bis über 150 g/l SO_4 , As bis >8 g/l, Zn bis >6 g/l, Pb bis >160 mg/l, Cd bis 50mg/l).
- Die Löslichkeiten der während der Sulfidverwitterung in der Verwitterungsmatrix gebildeten **sekundären Minerale** wie Jarosit, Skorodit, Aluminit, Anglesit, Illit und Gips kontrollieren die Konzentrationen in den Porenwässern. Sie sorgen gleichzeitig für den Rückhalt eines Teils der Schwermetalle, As und Al in der Verwitterungsmatrix selbst (**Barriersystem, Typ 1**)
- Die Elementfrachten der Porenwässer treten diffusiv kontrolliert aus und sitzen den durch die Grubenbaue fließenden Sickwässern zu, die den ungesättigten Teil der Grube bis zum Flutungsraum mehrheitlich in wenigen Stunden bis Tagen durchströmen.
- Bei dieser indirekten **Mineralisierung und Versauerung** der erdalkalibetonten, sulfatischen Sickerwässer bis zu pH-Werten um 2 sind die Schwermetalle, Al und As sehr mobil, erreichen Gesamtkonzentrationen bis über 1 g/l. Sie werden vorrangig als Aquokomplexe oder als Sulfatokomplexe, As in Form von Oxokomplexen gelöst transportiert.

- Durch **Mischungen** von verschiedenen sauren bis neutralen Sickerwässern und Auflösungsreaktionen mit silikatischen bzw. karbonatischen Mineralen (Pufferung) können die pH-Werte z.T. bis auf rund 8 (einige Wässer im Gangbereich des Alte Eilisebeth Sth. und des Geharnischt Mann Spat) ansteigen. Hydroxokomplexe nehmen tendenziell zu. Die Al-, As-, Cu- und Fe-Konzentrationen werden durch **Ausfällung** von Sekundärmineralen stark reduziert (**Barriersystem, Typ 2**).
- Die **Fällungssedimente** konnten neben amorphen Anteilen an Fe- und Al-Hydroxiden und Hydroxosulfaten vor allem als Ferrihydrit, Schwertmannit, Goethit, Alumogel bzw. (Hydro-)Basaluminit bestimmt werden. Die Affinität von Spurenelementen zu diesen Fällungsprodukten folgt der Reihe: As > (Fe > Al) > Cu > Zn, Cd > Pb, Mn. As, Pb und Cu werden **copräzipitiert** (u.a. BAACKE 1999 – Diss.) (**Barriersystem, Typ 3**).
- Die Effektivität des **geochemischen Barriersystems „Erzgrube“** insgesamt bei der Fixierung von Schadstoffen in den bergmännischen Auffahrungen hängt also vom Zusammenwirken von **Fällungs-, Mitfällungs- und Sorptionsbarrieren** (Barriersysteme 1-3) und damit vom Zusammenwirken der verschiedenen chemischen und physikalischen Rahmenbedingungen auf den Fließ- und Migrationswegen der Grubenwässer ab.
- Die stillgelegte **Erzgrube** kann also **als Schadstoffquelle** und als spezifische, selektive **Schadstoffsenke** der untersuchten Elemente beurteilt werden.
- Von den aus der Verwitterungsmatrix der Erzgänge **mobilisierten Stoffmengen werden** rund 97% des As, 93% des Fe, 64 % des Cu und 57 % des Al **noch in der Grube selbst fixiert**. Für Zn, Cd, Pb, Mn und Ni ist das Rückhaltevermögen des Systems „Erzgrube“ insgesamt gering.
- Eine noch **über Jahrzehnte anhaltende übermäßige Belastung** der über die 3 Hauptstolln in die Vorfluter austretenden Grubenwässer durch Cd, Zn, As, Pb, Fe, Mn, Al, Ni und Cu kann prognostiziert werden. Die Elemente Cd, Ni, Pb, As und Zn besitzen dabei hohe ökotoxikologische Priorität.

4.2 Wirtschaftliche und wissenschaftliche Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wichtige auf andere (Sulfid-)Erzgruben übertragbare Ergebnisse des Projektes sind:

- Entwicklung einer **Methodik für die Erstellung und Auswertung einer Stoff- und Mengenbilanz von Grubenwässern**, bestehend aus:
 - Hydrogeologischer Analyse (Einzugsgebiete, Grundwasserneubildung, Hydrogeologisches Modell)
 - Typisierung der auftretenden Grubenwässer nach Eigenschaften und Genese und Zuordnung repräsentativer Stoffkonzentrationen
 - Erstellung einer vorläufigen Wasser- und Stoffbilanz (Input/Output Wasser- und Stoffmengen)
 - Kombination der Bilanzierung mit Isotopendaten/Isotopensignaturen von Schwefel und Sauerstoff (Projekt Ti 211/10-2)

- Rückschluss auf Zustrom/Abstrom von Gruben/Grundwasser (Defizite/Überschüsse in der Stoff- oder Mengenzbilanz)
- Überprüfung vermuteter Zuströme durch Widerfindung charakteristischer Indikator-Elemente/Verbindungen oder von Elementverhältnissen (z.B. Seltene Erden) oder durch Isotopensignaturen
- Beurteilung und quantitative Bestimmung einer Barriere- oder Mobilisationsfunktion des Flutungsraumes
- **Ableitung von Indikatoren/ Markierungen für einen Nachweis anthropogener Einflüsse** in Grubenwässern unter Verwendung von Konzentrationen, Anomalien, Verhältnissen und Verteilungen Seltener Erden Elemente in Kombination mit Konzentrationen von Haupt- und Nebenelementen und Verbindungen (insbes. Na, K, Ca, Cl, NO₃, NH₄, PO₄, Ni, Pb, Cr) sowie von Zn/Cd und den S- und O-Isotopenverhältnissen im Sulfat
- **In-situ Nachweis und Beobachtung der Anreicherung von Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb und Zn** im extrem sauren Milieu (pH<2,5) **in den Porenwässern** der tonigen Verwitterungsbildungen der Erzgänge (Letten) durch Sulfidverwitterung über Jahre bis Jahrhunderte. Untersuchung des allmählichen diffusiven Übergangs dieser Porenlösungen in die Sickerwässer der ungesättigten Zone – Porenlösungen als dauerhafte Hauptquelle der Belastung von Grubenwässern an Schwermetallen, As und Sulfat in Sulfiderzgruben allgemein
- **Sulfiderzgruben als Schadstoffquelle und Schadstoffsenke:** Bestimmung der **natürlichen Barrierefunktion** der Grube. Bilanzierung der mobilisierten und im Grubenbereich wieder fixierten Schadstoffe als Grundlage für die Entwicklung von technischen Barriersystemen zur **naturnahen Reinigung** schwermetall-, As und sulfatbelasteter Bergbauwässer
 - Ermittlung des Rückhaltevermögens des Systems „Erzgrube“ anhand des Vergleiches der Zn-normierten Schwermetall-, Al-, und As-Gehalte einer repräsentativen Verwitterungslösung eines Gangbereiches mit den Gehalten in den wasserabführenden Stolln. Daraus ergibt sich:
 - Von den aus der Verwitterungsmatrix der Erzgänge mobilisierten Stoffmengen werden fast das gesamte As (97%) sowie große Teile des Fe (93%), Cu (64 %) und des Al (57 %) noch in der Grube selbst fixiert. Für Zn, Cd, Pb, Mn und Ni ist das Rückhaltevermögen des Systems „Erzgrube“ dagegen insgesamt gering. Darauf aufbauend werden im Rahmen des
 - BMBF-Projektes „Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung“ weitere Lösungen zur Schadstofffixierung gesucht
- **Prognosemodell zur langfristigen Entwicklung der Schwermetallbelastung** der Freiburger Stolln- und Grubenwässer sowie von Wässern aus Sulfiderzgruben allgemein zur Abschätzung der Langzeitwirkung dieser Wässer auf die Umwelt
- **Arbeiten zur technische Nutzung von Grubenwässern und Bergwerksstolln**
 - Zuarbeiten zur Wieder-Inbetriebnahme des Kavernenkraftwerkes im Dreibrüderschacht zur Gewinnung alternativer Energie durch Aufschlagwässer

- Vorbereitende und begleitende Untersuchungen bei Nutzung des Königliche Verträgliche Gesellschaft Stolln als Kühlwasserlösungsstolln für Freiburger Industriebetriebe
- Beitrag zur Realisierung der Ableitung von Regenwasser in die Stolln und einer Zufuhr und Konditionierung keimfreier Grubenwetter für das Kreiskrankenhaus Freiberg

4.3 Fazit und Folgeuntersuchungen

Die Arbeiten zum Projekt „*Schwermetalltransport, Mineralisation und Sorptionspotentiale im tektonischen Inventar und in bergmännischen Hohlräumen der sulfidischen Polymetall-Ganglagerstätte Freiberg/Sachsen*“ führten zu einer Aufarbeitung des Kenntnisstandes und zum Aufbau einer breiten Datenbasis zu Wässern, Erzen und Gesteinen und den (Sulfid-)Verwitterungs- und Fällungsprodukten in der Grube Freiberg. Darauf aufbauend wurden verschiedene Mobilisations-, Transport- und Fixierungsprozesse in Boden, Grubenbauen und Erz/Gestein, sowie die Wechselwirkungen zwischen den Phasen im Detail untersucht, Bilanzen und Modelle erstellt, die diese Vorgänge reproduzierbar und häufig auch auf ähnliche Fragestellungen übertragbar abbilden. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden eine wesentliche Grundlage für weitere Arbeiten zum „**BMBF-Projekt „Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung“**“, das den Rückhalt von Schwermetallen und As in natürlichen und langfristig wirksamen technischen Barrieren (Schadstoffsenken) untersucht, bevor diese in die Oberflächengewässer eintreten.

Die Ergebnisse verdeutlichen aber auch, dass zahlreiche **Folgeuntersuchungen notwendig** sind, um verschiedene Teilprozesse im Zusammenspiel von Mobilisation, Transport und Fixierung genauer zu untersuchen, die weitere Entwicklung des Schadstoffaustrages aus der Grube zu kontrollieren und zu prognostizieren sowie den praktischen Einsatz geochemischer und technischer Barrieren Vorort zu testen. Zu diesen Folgeuntersuchungen gehören:

- Untersuchung der **Kinetik der Sulfidverwitterung in den Porenlösungen** der Verwitterungsbildungen als Ausgangspunkt der Schwermetall-, Al-, As- und Sulfatkontaminationen in den Grubenwässern
- Untersuchung der **Sorptionskapazität der Präzipitate** sowie der **Bindungsverhältnisse** in den Präzipitaten. Kinetik der **Remobilisation** von Schwermetallen und As aus den Präzipitaten und Stabilität der Präzipitate selbst unter wechselnden Milieubedingungen
- Aufschlüsselung der Zuströme städtischer Abwässer in die Grubenbaue unter Verwendung von SE, organischen Komponenten (AOX) und weiteren anthropogenen Tracern wie SO_4^{2-} , Na, Cl⁻, F⁻, NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4 und Br zur Lokalisierung und Unterbrechung der Zustrompfade kontaminierter Wässer in die Grube
- Fortführung eines **regelmäßigen Monitorings des Flutungswassers** am Überlauf und im Rothschnöberger Stolln zur weiteren Beobachtung der Entwicklung der Schadstoffgehalte im Stollnwasser. Darauf aufbauend können zunehmend genauere Prognosen für den Einfluss der Grube Freiberg und von Sulfidgruben allgemein auf die Umwelt erstellt werden, die eine Planung gezielter Maßnahmen zur Schadstofffixierung ermöglichen. Dies gilt insbesondere auch für jüngere und zukünftige Grubenschließungen.

- Ableitung von **Konzepten für Grubenschließungen** allgemein, die langfristig einen höchstmöglichen Schadstoffrückhalt ermöglichen. Dazu gehören die Planung von Wasserfassungseinrichtungen im Bereich weiterhin wasserungesättigter Grubenbereiche, die Installation geeigneter Messpegel im Flutungsraum und das Einbringen von Verspünden in später gefluteten Grubenteilen zur Unterdrückung von Flutungswasserzirkulationen.
- Entwicklung einer **Methodik zur Untersuchung von Strömungssystemen im gefluteten Bereich** großer Gruben, insbesondere zur Bestimmung der Verweildauer von Einzelzuläufen im Flutungsraum in Abhängigkeit von der Herkunft des Wassers (Sickerwasser aus dem ungefluteten Bereich oder Stolln- und Grubenwässer aus Nachbarrevieren, z.B. aus dem Werner Stolln/Morgensterner Revier) und die Erkundung der Strömungsverhältnisse im Schacht Reiche Zeche (zuströmende und abströmende Sohlenwässer). Dazu sollen verstärkt Schachtmessungen und -beprobungen sowie verschiedene Tracer, hier insbesondere natürliche Isotope des S und O, Mikrosphären, anthropogen eingebrachte Elemente und Verbindungen wie einige Seltene Erden (z.B. Gd-Komplexe), Organika, Na/Cl und Zn/Cd zum Einsatz kommen.
- In situ-Test von **technischen geochemischen Barrieren** im Maßstab 1:1 unter realen Grubenbedingungen, z.B. in einem der Hauptstollen oder im Bereich eines von Flutungswasser durchströmten Schachtes (Reiche Zeche Schacht)

Die Arbeiten zum Flutungsraum sind dabei in Kooperation mit dem Institut für Geologie der Bergakademie Freiberg vorgesehen.

4.4 Projektmitarbeiter/innen

Das Projekt wurde von Oktober 1995 bis Juni 2001 von Prof. Dr. P. Beuge (†) geleitet. Im Juni 2001 übernahm Prof. Dr. W. Klemm (Laborleiter Geochemie) die abschließende Projektleitung. Bearbeiter des Projektes waren bis Februar 1999 Dr. Andreas Kluge, seit April 2001 Dipl. Geol. S. Kolitsch und von Dezember 2001 bis August 2002 zusätzlich Dipl. Geol. M. Junghans.

Dipl. Min. Dr. D. Baacke und die Dipl. Min. T. Degner und M. Scheel trugen mit ihrer engen Zusammenarbeit wesentlich zum Gelingen dieses Projektes bei. Weitere Projektbeteiligte: Prof. Dr. D. Wolf (Koordination mineralogischer Arbeiten), Dr. R. Kleeberg (Laborleiter Phasenanalyse), Dr. M. Tichomirowa (Laborleiterin Isotopenanalyse) und Dipl. Chem. G. Bombach (geochemisches Labor)

4.5 Kooperationspartner

Dr. J. Detmers Dr. J. Küver	Max Planck Institut für Marine Mikrobiologie Bremen	Mikrobiologie
Dr. V. Dunger	TU Bergakademie Freiberg	Hydrologie
Prof. Dr. U. Förstner, Prof. Dr. Calmano	TU Hamburg-Harburg	Geochemische Barrieren
Prof. Dr. D. Hebert	TU Bergakademie Freiberg	Natürliche Radionuklide
Dr. A. Herch	Universität Jena	Schwefelspezies

AG Prof. Dr. K. L. Kratz	TU Mainz	Spurenanalytik
Prof. Dr. B. Merkel	TU Bergakademie Freiberg	Hydrogeologie
Arbeitsgruppe Dr. M. Tichomirowa und Mitarbeiter/innen des Isotopenlabors	TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie	enge Kooperation mit DFG-Projekt Ti 211/10-1, Probennahmen, Auswertung
Dr. C. Wolkersdorfer	TU Bergakademie Freiberg	Markierungsversuche
Dr. H. Zänker	VKTA Rossendorf	Mikrofiltration, Kolloidpartikel
Herr Körner	C & E GmbH Chemnitz	Schachtmessungen
Herr Gerlach	IBUR GmbH Freiberg	Probennahmen
Dr. Schulze	IHS Ing. Büro Freiberg	Probennahmen
Dr. C. Pretzschner	TU Bergakademie Freiberg	Durchflussmessungen

4.6 Qualifikationen wissenschaftlichen Nachwuchses

Dissertation	Andreas Kluge	Anwendung multivariater statistischer Verfahren auf geochem. Fließgewässerdaten d. Muldesystems (Sachsen, BRD) (1996)
Dissertation	Delf Baacke	Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube Freiberg/Sachsen.-TU Bergakademie Freiberg (1999).
Dissertation	Frank Haubrich	Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Tracer für Wechselwirkungen zwischen Atmo-, Pedo-, Hydrosphäre und der Sulfiderzlagerstätte in der Region Freiberg.- TU Bergakademie Freiberg (2001).
Dissertation	Thomas Degner	Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung (eingereicht)
Diplom	Thomas Degner	Der Schwermetalltransport im Roths Schönberger Stolln (1996)
Diplom	Claudia Winkler	Verfolgung des vertikalen Migrationsweges und Bilanzierung ausgewählter Elemente entlang der mineralisierten Gangzone des „Schwarzen Hirsch St. Nord“ (1998).
Diplom	Marcus Walter	Eisenhydroxide als geochemische Barriere für Spurenelemente (2000)
Diplom	Gerome Tokpa	Untersuchung der mikrobiellen Sulfidoxidation im Bergbaugebiet „Reiche Zeche“ (2001)
Diplom	Ulrike Schwengfelder	Die Suche nach anthropogenen chemischen Indikatoren in den Grubenwässern und Sintern der Polysulfiderzgrube Freiberg/Sachsen (2002).
Diplom	Sebastian Sachse	Die Geochemie der Seltenen Erden in der polymetallischen Sulfidlagerstätte Freiberg/Sachsen (2002).
Studienarbeit	Miriam Händel	Untersuchung der SE-Gehalte verschiedener Gruben- und Grundwässer im Grubenfeld Freiberg (2002)

4.7 Danksagung

Die Bearbeiter bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieses interessanten Projektes. Unser Dank gilt auch den zahlreichen Kooperationspartnern, Kollegen und Studenten, die mit ihrer Hilfe und Arbeit zum Erfolg dieses Projektes beigetragen haben.

Zusammenfassung

Mit den Arbeiten zum vorliegenden DFG-Forschungsprojekt konnte neben der Erstellung einer umfangreichen und umfassenden Datenbasis zu den in der Sulfiderzgrube Freiberg auftretenden Wässern, Sedimenten und Gesteinen eine gesamtheitliche Darstellung und Interpretation der geochemischen Prozesse erzielt werden, die Verteilung, Mobilisierung, Transport, Wechselwirkungen und Fixierung von Schwermetallen und weiteren Spurenelementen in einer Sulfiderzgrube allgemein, hier am Beispiel Freiberg/Sachsen, kontrollieren.

In den bergmännisch geschaffenen Hohlräumen von Sulfiderzlagerstätten findet durch den Kontakt sauerstoffreicher Wässer der Sickerwasserzone mit den vergrößerten Reaktionsoberflächen verworfenen reterzhaltigen Materials sowie in den extrem sauren Porenlösungen der gangbegleitenden tonigen Letten eine permanente, intensive Sulfidoxidation statt, die über lange Zeiträume zu einer hohen Löslichkeit und Freisetzung von Elementen, insbesondere von Schwermetallen wie Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn sowie von Al, As und Sulfat, führt. Allein das nur 24 km² große Grubenfeld Freiberg (Hauptuntersuchungsgebiet dieses Projektes) trägt so mit rund 71 t Zn, 0,53 t Cd und 0,19 t As pro Jahr maßgeblich zur Belastung der Elbe an diesen Schadstoffen bei.

Im Ergebnis der Arbeiten konnte ein hydrogeologisches Modell für das System Erzgrube entwickelt werden. Nach ihrem Auftreten im Grubenraum erfolgte eine Typisierung der Grubenwässer in Kluftgrund-, Tages-, Gang- und Porenwässer. Sie konnte durch eine qualitative und quantitative Charakteristik dieser Wässer betätigt werden.

Die meisten Stoffkonzentrationen und physikochemischen Parameter im Freiburger Flutungswasser (Überlauf) sowie in den mittleren und tieferen Bereichen des gefluteten Schachtes Reiche Zeche sind 2002, 30 Jahre nach Flutungsende, relativ konstant, was die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen in den Flutungsraum eingetragenen und ausfließenden Wässern belegt. Leichte Parameterschwankungen im Bereich der oberen Sohlen des Flutungsraumes belegen den Einfluss von Niederschlagsereignissen.

Anthropogene Einflüsse im Sicker- und Flutungswasser, sowie ein Zustrom von Wässern aus einem benachbarten Revier sind anhand verschiedener Indikatoren (z.B. Cl⁻, NO₃⁻, NH₄, PO₄³⁻, Ni, Cr, Pb, Zn/Cd, Seltene Erden, Sauerstoff- und Sulfatisotopie) deutlich nachweisbar und teilweise lokal zuordbar.

Hauptquelle der mobilisierten Schwermetalle, von As und Sulfat sind Sulfidoxidationsprozesse im ungefluteten Bereich der Grube (siehe oben). So konnte die Anreicherung eines Sickerwassers mit Schwermetallen, As und Sulfat entlang einer Gangzone durch die Wechselwirkungen zwischen hoch mineralisierten Porenlösungen der tonigen Verwitterungsmatrix der Erzgänge (Letten) und dem Sickerwasser detailliert untersucht werden

Die geochemische Barrierefunktion des Systems „Erzgrube“ ergibt sich aus den drei Teilprozessen: In situ - Sekundärmineralbildung während des Verwitterungsprozesses (Jarosit, Skorodit, Aluminit, Anglesit, Illit und Gips), Ausfällungen aus der gelösten Phase (amorphe Fe- und Al-Hydroxide, Hydroxosulfate, Ferrihydrit, Schwertmannit, Goethit, Alumogel bzw. (Hydro-)Basaluminit) und Copräzipitation (insbesondere von As, Fe, Al und Cu).

Die stillgelegte Erzgrube kann also als Schadstoffquelle und als spezifische, selektive Schadstoffsenke der untersuchten Elemente beurteilt werden. Von den aus der Verwitterungsmatrix der Erzgänge mobilisierten Stoffmengen werden rund 97% des As, 93% des Fe, 64 % des Cu und 57 % des Al noch in der Grube selbst fixiert. Für Zn, Cd, Pb, Mn und Ni ist das Rückhaltevermögen des Systems „Erzgrube“ insgesamt gering. Eine noch über Jahrzehnte anhaltende übermäßige Belastung der über die 3 Hauptstolln in die Vorfluter austretenden Grubenwässer durch Cd, Zn, As, Pb, Fe, Mn, Al, Ni und Cu kann prognostiziert werden.

Die erzielten Ergebnisse sind vielfältig wissenschaftlich und wirtschaftlich verwertbar. Dazu gehören z.B. die Prognose der langfristigen Entwicklung der Schwermetallbelastung von Wässern gefluteter Sulfiderzgruben allgemein, die beispielhafte Quantifizierung des Rückhaltevermögens des Systems „Erzgrube“ bei verschiedenen Schwermetallen und die entwickelte Methodik für die Erstellung und Auswertung von Stoff- und Mengenbilanzen bei Grubenwässern.

Notwendige Folgeuntersuchungen, für das vorliegende Projekt bereits wesentliche Grundlagen geliefert hat, werden vorgeschlagen. Dazu gehören die Entwicklung, Testung und Optimierung geochemischer und technischer Rückhaltesysteme (Barrieren) Vorort unter realen Grubenbedingungen. Darüber hinaus kommt der Untersuchung der Kinetik der Sulfidverwitterung in den Porenlösungen der Gangletten als Hauptursache niedriger pH-Werte und hoher Schwermetallbelastungen und die Entwicklung einer Methodik zur Untersuchung von Strömungssystemen im Flutungsraum eine besondere Bedeutung zu.

Publikationsliste

(Beiträge die im Rahmen des Projektes oder im Zusammenhang mit diesem publiziert wurden)

BAACKE D., BEUGE P., CALMANO W., DEGNER TH., FÖRSTNER U., ZOUMIS T. (1999): Forschungsergebnisse zur naturnahen Demobilisierung von Schwermetallen aus Erzbergbaualtlasten- Beispiel aus Grubenwässern des Freiburger Erzbergbaus. Schriftenreihe d. Umweltbundesamtes: Sanierung von Bergbaualtlasten.

BAACKE D., DEGNER T. (2000): Hydrogeochemie, Wärmehaushalt und Strömung des Flutungswassers einer untertägigen Erzgrube.- In: Bergbau und Umwelt: langfristige geochemische Einflüsse / Ed.: Gesellschaft für Umwelt Geowissenschaften. Hrsg.: Thomas Wippermann. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Milano, Paris, Singapur, Tokio: Springer, S. 163-174.

BAACKE D., KLUGE A., MARTIN M., BEUGE P. (1996): Geochemische Prozesse beim Stofftransport in Stollensystemen gefluteter Grubenbaue.- In: Merkel B., Hurst S., Löhnert E. P., Struckmeier W. (Eds.), GeoCongress 2, Uranium-Mining and Hydrology, Verl. Sven von Loga, Köln.

BAACKE D., MARTIN M., KLUGE A., SCHLÖSSER D., HEINRICH, E. (1998): Migration von Seltenerdelementen und Präzipitation in Sintern schwermetallreicher Grubenwässer.- In: Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie TU Bergakademie Freiberg 7, S.149-156.

DEGNER T., BAACKE D., KLUGE A. (1998): Geochemische Probleme der zukünftigen Nutzung von wasserabführenden Bergwerksstollen.- In: Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie TU Bergakademie Freiberg 7, S.188-195.

DEGNER T., BEUGE P., HAUBRICH F., KLEMM W., KOLITSCH S., WINKLER C. (2002): Mobilisation and fixing processes in abandoned sulphide mines – a reasearch project in the mining district of Freiberg (Saxony). (Publikation in Vorbereitung)

HAUBRICH F. (2001): Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Tracer für Wechselwirkungen zwischen Atmo-, Pedo-, Hydrosphäre und der Sulfidzylinderstätte in der Region Freiberg.- Diss. In: Wissenschaftliche Mitteilungen 17, Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg.

HAUBRICH F., BAACKE D., KLUGE A. (1998): Schwefelisotopensignaturen-ein Instrument zur Differenzierung von anthropogenen und geogenen Einflüssen in der Freiburger Umwelt.- In: Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie TU Bergakademie Freiberg 7, S. 137-143.

HAUBRICH F., BAACKE D., KLUGE A., KINDERMANN A., WINKLER C. (2000): Sulfidverwitterung in aufgefahrenen Erzgängen. Ein Feld komplexer geochemisch-mineralogischer Forschung.- In: Bergbau und Umwelt: langfristige geochemische Einflüsse / Ed.: Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften. Hrsg.: Thomas Wippermann. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Milano, Paris, Singapur, Tokio: Springer, S. 57-66.

HAUBRICH F., TICHOMIROWA M. (2002): Sulfur and Oxygen Isotope geochemistry of acid mine drainage – the polymetallic sulfide deposit „Himmelfahrt Fundgrube“ in Freiberg (Germany).- In: *Isotopes Environ. Health Stud.*, 2002, Vol. 38(2), pp. 121-138.

HOPPE T., KLUGE A., JURK M., SCHKADE U.-K. (1996): Radioaktive Isotope in Sedimenten – Freiburger Mulde, Zwickauer Mulde, vereinte Mulde.- In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*. Hrsg.: O. Hutzinger. Landsberg 1996, S. 83-88.

KLUGE A. (1997): Anwendung multivariater statistischer Verfahren auf geochemische Fließgewässerdaten des Muldesystems (Sachsen, BRD).- Diss. In: *Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie TU Bergakademie Freiberg* 3.

KLUGE A., BEUGE P., BAACKE, D., HAUBRICH F., TICHOMIROWA M., WOLF D. (1998): Detailuntersuchungen zu Sulfidverwitterungs- und Schwermetalltransportprozessen im Inventar der Gangerzlagerstätte Freiberg.- *Terra Nostra* 98/3. Selbstverlag der Alfred Wegener Stiftung Köln. S. V 176-V 177.

KLUGE A., MARTIN M., BAACKE D., HOPPE T. (1995): Das Lehrbergwerk "Himmelfahrt Fundgrube" der TU Bergakademie Freiberg - ein Naturlabor für hydrogeologische und umweltgeochemische Forschungen.- Publikation des Medienzentrums der TU BA Freiberg. URL: <http://www.mineral.tu-freiberg.de/geochemie/bergbau/natlab/index.html>

KLUGE A., HOPPE T., MIBUS J., MARTIN M. (1998): Schwermetallbelastete Stoffströme im Freiburger Raum.- In: *Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie TU Bergakademie Freiberg* 7, S. 41-50.

KOLITSCH S., JUNGHANS M., KLEMM, W. (2003): Die Auswirkungen des Hochwassers vom August 2002 auf die Grubenwässer der Sulfiderzlagerstätte Freiberg (Sachsen). (in Vorbereitung).

KOLITSCH S., JUNGHANS M., KLEMM, W. DEGNER, T. SCHEEL M. (2002): Hydrochemical and hydraulic processes in a flooded vein ore mine in Freiberg/ Saxony. (in Vorbereitung).

KOLITSCH S., JUNGHANS M., KLEMM, W, TICHOMIROWA M. (2001): Der Flutungsraum der Gangerzgrube Freiberg: Hydrochemie, Isotopengeochemie und Hydraulik.- In: *Wissenschaftliche Mitteilungen* 18, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, S. 14-26.

MARTIN. M. (1996): „Seltene“ Elemente in erzgebirgischen Gruben.- In: Merkel B., Hurst S., Löhnert E. P., Struckmeier W. (Eds.), *GeoCongress 2, Uranium-Mining and Hydrology*, Verl. Sven von Loga, Köln.

SCHLÖSSER D., BAACKE D., BEUGE P., KRATZ K.-L. (1999): Elemental Composition of Sediments from a former Silver Mine in Freiberg/East Germany.- *Applied Radiation and Isotopes* 50, 609-614.

SCHLÖSSER D., HEINRICH E., BAACKE D., KLUGE A., BEUGE P., KRATZ K.-L. (1998): Spurenanalytik in Sedimentbildungen im Lehrbergwerk der TU Bergakademie Freiberg/Sachsen.- In: Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie TU Bergakademie Freiberg 7, S. 144-148.

STUMM A., BAACKE D., PETER H. J. (1996): Anthropogene organische Belastungen in Grubenwässern im Lehrbergwerk Reiche Zeche.- In: Merkel B., Hurst S., Löhnert E. P., Struckmeier W. (Eds.), GeoCongress 2, Uranium-Mining and Hydrology, Verl. Sven von Loga, Köln.

TICHOMIROVA M., PELKNER S., JUNGHANS M., HAUBRICH F. (2002): Sulfide oxidation at the polymetallic sulfide deposit Freiberg (Germany) and consequences for heavy metal mobilisation.- (Publikation bei Wiley-VCH in Vorbereitung)

WINKLER C., BAACKE D., KLUGE A., BEUGE P. (2000): Geochemische und hydrogeologische Untersuchungen im Ausbläbereich eines Erzganges im Hinblick auf die Elementmigration- Ein interdisziplinäre Aufgabenstellung.- In: Bergbau und Umwelt: langfristige geochemische Einflüsse / Ed.: Gesellschaft für UmweltGeowissenschaften. Hrsg.: Thomas Wippermann. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Milano, Paris, Singapur, Tokio: Springer, S. 153-162.

ZÄNKER H., MOLL H., RICHTER W., BRENDLER V., HENNIG C., REICH T., KLUGE A., HÜTTIG G. (2002): The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine.- Applied Geochemistry 17, 633-648.

Weitere zitierte Literatur

TOKPA G. (2001): Untersuchung der mikrobiellen Sulfidoxidation im Bergbaugebiet „Reiche Zeche“.- Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.

MARTIN M., BEUGE P., KLUGE A., HOPPE T. (1994): Grubenwässer des Erzgebirges-Quelle von Schwermetallen in der Elbe.- Spektrum d. Wiss. 5/94, S. 102-107.