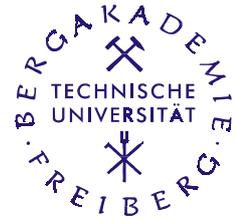


**Technische Universität Bergakademie Freiberg**

Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

Institut für Geologie

Studiengang Geoökologie



# Diplomarbeit

Naturnahe Reinigung kontaminierter Bergwerkswässer

Bemessung und Entwurf eines konstruierten  
Feuchtgebietes bei Gernrode/Harz

vorgelegt von

cand.-geoökol. Sylvana Tamme

betreut von

Prof. Dr. Broder Merkel

und

Dr. Christian Wolkersdorfer

TU Bergakademie Freiberg

Institut für Geologie

Lehrstuhl für Hydrogeologie

Freiberg, März 2002

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Freiberg, März 2002

## Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	4
1.1	Einleitung	4
1.2	Danksagung	5
2	Zusammenfassung	6
2	Summary	7
3	Entstehung kontaminierter Bergwerkswässer	8
3.1	Chemische und physikalische Grundlagen	8
3.2	Mikrobielle Einflüsse bei der Bildung von saurem Grubenwasser	13
3.3	Auswirkungen von Grubenwässern auf die Umwelt	14
4	Behandlung kontaminierter Bergwerkswässer	15
4.1	Einführung	15
4.2	Aktive Grubenwasserbehandlung	15
4.2.1	Verfahren aktiver Grubenwasserbehandlung	15
4.2.2	Neutralisation und Belüftung	16
4.2.3	Ionenaustausch und Umkehrosmose	18
4.3	Passive Grubenwasserbehandlung	20
4.3.1	Grundlagen der passiven Grubenwasserbehandlung	20
4.3.2	Kalksteinbecken und offene Karbonatkanäle	23
4.3.3	Anoxischer Karbonatkanal	25
4.3.4	Feuchtgebiete	29
4.3.4.1	Aerobe Feuchtgebiete	31
4.3.4.2	Anaerobe Feuchtgebiete	34
4.3.5	RAPS-Systeme	37
4.3.6	Großoberflächenfilter	39
4.3.7	Mögliche Probleme in passiven Grubenwasserbehandlungsanlagen	40
4.3.8	Anwendungsbeispiele passiver Grubenwasserbehandlungsanlagen	41
4.4	Verwahrung von Bergwerken	48
5	Fallbeispiel Gernrode /Harz	53
5.1	Allgemeine Darstellung des Untersuchungsgebietes	53
5.1.1	Lage des Untersuchungsgebietes	53
5.1.2	Klimatische Verhältnisse	53
5.1.3	Vegetationsverbreitung	54
5.2	Geologische Verhältnisse	55
5.2.1	Regionalgeologischer Überblick	55

5.2.2	Geologische Verhältnisse im Harz	56
5.2.3	Lagerstätten im Harz	58
5.2.4	Geologische und lagerstättenkundliche Verhältnisse im Bereich der Lagerstätte Hohenwarte	59
5.2.5	Historische Entwicklung: Von der Erkundung, Förderung bis zur Verwahrung der Lagerstätte Hohenwarte	61
5.2.6	Hydrologische und hydrogeologische Verhältnisse im Untersuchungsgebiet	64
6	Untersuchung der Wasserbeschaffenheit	67
6.1	Auswahl der Probenahmestellen	67
6.2	Vor-Ort-Analytik	72
6.2.1	Einführung	72
6.2.2	Leitfähigkeit und TDS-Gehalt	72
6.2.3	Redoxpotential	73
6.2.4	Sauerstoffgehalt	74
6.2.5	pH-Wert	75
6.2.6	Bestimmung der Säure- und Basenkapazität	76
6.2.7	Eisenbestimmung	78
6.3	Laboranalytik	79
6.3.1	Bestimmung der Hauptionen mit der Ionenchromatographie	79
6.3.2	Potentiometrische Messung der Fluoridkonzentration	81
6.3.3	Analyse der (Schwer-) Metalle	83
6.3.4	Vergleichsmessungen ausgewählter Ionen	86
6.3.4.1	Bestimmung der Chlorid-Ionen über Fällungstitation	86
6.3.4.2	Summenbestimmung von Calcium und Magnesium durch direkte Titration	88
6.3.4.3	Photometrische Sulfatbestimmung	89
6.4	Ergebnisse und Auswertung der Wasserbeschaffenheit	90
6.4.1	Darstellungsweise der Ergebnisse	90
6.4.2	Statistische Methoden der Kontrolle und Beurteilung von Analysendaten	91
6.4.3	Ergebnisse der Wasseruntersuchungen	96
6.4.4	Fehlerdiskussion	98
6.4.4.1	Auswertung der Vergleichsmessungen von Chlorid, Calcium und Magnesium	98
6.4.4.2	Auswertung der Ionenbilanz und des Fehlers der elektrischen Neutralität	99
6.4.4.3	Vergleich der gemessenen und der berechneten elektrischen Leitfähigkeit	100

6.4.4.4	Neuberechnung der Fehler der elektrischen Neutralität und der Ionenbilanz durch die Verringerung der Konzentration an Chlorid und Calcium	101
6.4.4.5	Ergebnisse der geochemischen Modellierung	101
6.4.5	Auswertung und Interpretation der Wasserbeschaffenheit	102
6.4.5.1	Temperatur	102
6.4.5.2	pH-Wert	104
6.4.5.3	Sauerstoff	104
6.4.5.4	Redoxpotential	105
6.4.5.5	Elektrische Leitfähigkeit und TDS-Gehalt	105
6.4.5.6	Säure und Basenkapazität, Hydrogenkarbonat	105
6.4.5.7	Hauptionen	107
6.4.5.8	Eisen	108
6.4.5.9	Spurenelemente	111
6.4.6	Rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit	113
7	Naturnahe Reinigung von kontaminiertem Grubenwasser am Standort Gernode	115
7.1	Möglichkeiten der Verbesserung der Wasserqualität des austretenden Grubenwassers	115
7.2	Bemessung und Entwurf eines kombinierten Systems zur naturnahen Reinigung des austretenden Grubenwassers	118
7.2.1	Planung des Auffangbeckens und des RAPS-Systems	118
7.2.2	Planung des aeroben Feuchtgebietes	120
8	Literaturverzeichnis	121
9	Verzeichnisse	128
9.1	Abkürzungsverzeichnis	128
9.2	Abbildungsverzeichnis	129
9.3	Tabellenverzeichnis	131
9.4	Anlagenverzeichnis	132

Anlagen

Anhang

Topographische Karte 1:25 000, Blatt 4232 Quedlinburg  
Karte Schnitt Überhaue Ü 0103 1:500

# **1 Vorwort**

## **1.1 Einleitung**

Das Grubenrevier Hohenwarte nahe der Ortslage Gernrode/Harz gehörte zum VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode. Von 1974 bis 1985 erfolgte hier der Abbau von Flußspat, als Förder- und Entwässerungstollen wurde der Stollen „Hohe Warte“ aufgefahren. Aus dem im Hagental befindlichen Mundloch dieses Stollens treten auch nach der 1987 abgeschlossenen Verwahrung der Grube kontaminierte Bergwerkswässer aus. Sie gelangen in den Vorfluter, den Steinbach. Die erhebliche Schadstofffracht, unter anderem große Mengen Eisen und Mangan, und der niedrige pH-Wert führen zu einer starken Reduzierung der Zahl und Artenvielfalt von Flora und Fauna und verhindern das Auftreten höherer Lebewesen. Als optischer Anzeiger ist eine ockerfarbene Färbung der Sedimente bis in die Ortschaft Gernrode hinein zu beobachten. Der gegenwärtige Zustand und die Belastung des Steinbaches steht im Widerspruch zu den Zielstellungen des Gewässerschutzes und ist nicht zu tolerieren.

Im Rahmen dieser hydrogeologisch-ökologischen Diplomarbeit soll die Auswirkung der Kontamination des Vorfluters durch das aus dem Stollen „Hohe Warte“ austretende Grubenwasser untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde über einen längeren Zeitraum in regelmäßigen Abständen eine repräsentative Beprobung des Grubenwassers und des Vorfluters (Steinbach) durchgeführt. Die Wasseruntersuchung beinhaltete die Bestimmung der Vor-Ort-Parameter sowie die Analyse von Haupt- und Spurenelementen. Aufbauend auf den Untersuchungsergebnissen und deren temporärer Variation soll ein Konzept zur Qualitätsverbesserung der austretenden Grubenwässer erarbeitet werden. Die Anwendung einer aktiven Grubenwasserreinigung ist oft aus finanziellen Gründen nicht realisierbar. Eine Alternative stellen passive Wasserbehandlungsverfahren dar. In der vorliegenden Diplomarbeit sollen einige dieser Verfahren vorgestellt und deren Vor- und Nachteile gegeneinander abgewogen werden. Ziel ist es, eine Methode oder eine Kombination von Methoden zur Grubenwasserbehandlung am Standort Gernrode vorzuschlagen, die langfristig wirkungsvoll ist und eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität mit sich bringt.

## 1.2 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Betreuern, Herrn Prof. Dr. Broder Merkel und Herrn Dr. Christian Wolkersdorfer, danken, die mir bei der Erarbeitung dieser Diplomarbeit hilfreich zur Seite standen und mir wichtige Anregungen gaben.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Geologie danke ich für ihre Unterstützung und Hilfe. Ich bedanke mich stellvertretend besonders bei Herrn Dipl.-Chem. Peter Volke und Herrn Dipl. Chem. (FH) Hans-Joachim Peter für die Unterstützung bei der Durchführung der Wasseranalysen. Herrn Dipl.-Chem. Arndt Weiske vom ICP-MS-Labor der TU Dresden danke ich für die Analyse der Spurenelemente.

Neben den Erwähnten sind andere Personen an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt gewesen, die hier nicht namentlich genannt werden. Ihnen allen möchte ich ebenfalls herzlich danken.

## 2 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erarbeitung eines Projektentwurfes zur naturnahen Reinigung der aus dem Stollen „Hohe Warte“ bei Gernrode/Harz austretenden kontaminierten Bergwerkswässer. Zu diesem Zweck wurden die Grubenwässer und das Wasser des Steinbachs über einen Zeitraum von fünf Monaten von einem Punkt oberhalb der Einleitstelle des Grubenwassers bis zum Ausfluß des ca. 1,2 km entfernt befindlichen Hagenteiches in der Ortslage Gernrode untersucht. Die Beprobung erfolgte an insgesamt neun Meßpunkten auf physikochemische Parameter und Inhaltsstoffe der Wässer.

Die Zusammensetzung und Eigenschaften der austretenden Bergwerkswässer veränderten sich während des Untersuchungszeitraums nur wenig. Der pH-Wert lag im Mittel bei 5,4, die Säurekapazität  $K_S$  (4,3) bei 0,15 mmol/L, die Basenkapazität  $K_B$  (8,2) bei 1,51 mmol/L, die Leitfähigkeit bei 5200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und der Mangangehalt bei 4220  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Die  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ -Konzentration betrug im Mittel 9,5 mg/L, die große Schwankung der Eisengehalte ist auf die Befahrung des Stollens am 1. August 2001 zurückzuführen.

Entlang der Fließstrecke war mit zunehmendem Abstand von der Einleitstelle eine Verminderung der Gehalte an Haupt- und Spurenelementen zu beobachten. Der pH-Wert stieg bis zum letzten Meßpunkt auf 6,1 an, die Leitfähigkeit sank auf 4070  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ab.  $K_B$  (8,2) verminderte sich auf 0,75 mmol/L,  $K_S$  (4,3) veränderte sich über den Verlauf der Fließstrecke und erreichte am letzten Meßpunkt mit 0,15 mmol/L den Ausgangswert des Grubenwassers.

Schadstofffracht und chemische Eigenschaften des austretenden Grubenwassers und die damit verbundene Belastung des Steinbachs, die gegen das Ziel des Gewässerschutzes in Sachsen-Anhalt verstößt, macht eine Behandlung der Bergwerkswässer nötig.

Aufgrund der Wasserbeschaffenheit ist die Reinigung mit einem „Reducing and Alkalinity Producing System“, RAPS, zu empfehlen. Bei einem RAPS handelt es sich um eine Kombination aus einem anaeroben Feuchtgebiet und einem geschlossenen Karbonatkanal. Die Vorteile dieses naturnahen Wasserbehandlungssystems liegen in der Eignung für Wässer mit großer Basenkapazität (netto-acidisch), dem für ein passives System geringen Platzbedarf, den niedrigen Betriebskosten und der langen Lebensdauer.

Für die Behandlung des aus dem Stollen „Hohe Warte“ austretenden Wassers wird der Bau eines Auffangsbeckens von ca. 300 m<sup>2</sup> und eines sich anschließenden ca. 1000 m<sup>2</sup> großem RAPS vorgeschlagen, aus dem das Wasser über eine Kaskade in ein ca. 900 m<sup>2</sup> aerobes Feuchtgebiet strömt und von dort aus in den Steinbach eingeleitet wird.

## 2 Summary

The objective of this work was the projecting of a close-to-nature treatment of the contaminated „Hohe Warte“ mine drainage. For this purpose the mine drainage and the water of the Steinbach brook were examined concerning physico-chemical parameters and contents over a period of five months. The survey included nine checkpoints, from a point just above the entry of the drainage into the Steinbach to the discharge of the Hagenteich pond, 1,2 kilometers downstream. Over the survey period composition and properties of the mine drainage changed marginally. The pH averaged 5,4, the alkalinity 0,15 mmol/L, the acidity 1,51 mmol/L, the conductivity 5200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and the Mn content 4220  $\mu\text{g}/\text{L}$ . The Fe content averaged 9,5 mg/L, the strong variation results from an opening of the gallery on the 1<sup>st</sup> of august 2001.

Downstream the contents of main and trace elements decreased. pH rised and reached 6,1 at the last sampling site. Conductivity and acidity decreased to 4070  $\mu\text{S}/\text{cm}$  respectively 0,75 mmol/L. The alkalinity fluctuated and reached the original of the mine drainage - 0,15 mmol/L.

The pollutant freight and the chemical properties of the mine drainage and the resulting pollution of the Steinbach brook counter the objectives of the prevention of water pollution in the state of Sachsen-Anhalt and call for a treatment of the „Hohe Warte“ mine water.

In behalf of a treatment a Reducing and Alkalinity Producing System, called RAPS, is suggested. A RAPS combines a constructed anaerobic wetland with an Anoxic Limestone Drain, ALD. Advantages of this close-to-nature water treatment system are the suitability for net acidic water, low running costs and a long life span.

For the treatment of the „Hohe Warte“ mine drainage it is suggested to construct a 300 m<sup>2</sup> settling pond, a 1000 m<sup>2</sup> RAPS pond and a following 900 m<sup>2</sup> aerobic wetland, the latter ones connected by a cascade. Finally the water flows into the Steinbach.

## 3 Entstehung kontaminierter Bergwerkswässer

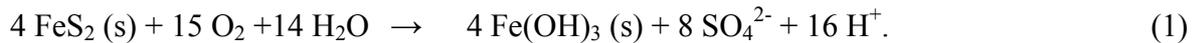
### 3.1 Chemische und physikalische Grundlagen

Durch den Abbau und die Rohstoffgewinnung in Kohle und Metallbergwerken werden im Gebirge Hohlräume geschaffen, in denen die anstehenden Minerale Verwitterungsprozessen ausgesetzt sind. Zu den hauptsächlich auftretenden Verwitterungsprozessen zählen die Oxidation von Sulfiden, die Lösung von Silikaten und Karbonaten. Lösungs- und Redoxvorgänge finden nicht nur an neu geschaffenen Oberflächen in Strecken, Schächten und Abbauräumen, sondern auch in vorhandenen und neu gebildeten Rissen und Klüften statt. Über Sickerwässer werden die Reaktionsprodukte in das Grubenwasser transportiert. Außerdem kann aufsteigendes Grubenwasser Mineralbestandteile aus dem Gestein herauslösen. Die chemische Zusammensetzung der Grubenwässer wird durch die vorkommenden Minerale, die geologischen Verhältnisse, die Hydrologie und durch die verwendete Abbautechnologie im Kohle und Metallbergwerk beeinflusst (HEDIN et al. 1994).

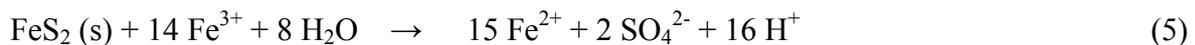
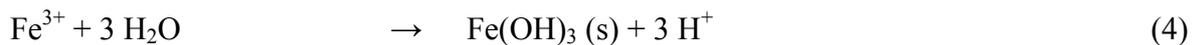
Im Wasser gelöste starke und schwache Basen können über maßanalytische Titration als Säurekapazität ( $K_S$ ), starke und schwache Säuren als Basenkapazität ( $K_B$ ) bestimmt werden. In der Literatur über Grubenwässer sind die Begriffe Acidität und Alkalität weit verbreitet und werden oft in mg/L  $\text{CaCO}_3$  ( $1 \text{ mmol/L} \hat{=} 50,04 \text{ mg/L CaCO}_3$ ) angegeben. Grubenwasser kann sowohl sauer als auch alkalisch oder neutral sein. Sauerwasser bzw. Acid Mine Drainage (AMD) ist durch niedrige pH-Werte und Netto-Acidität (Acidität > Alkaliät) gekennzeichnet.

Im Verlauf der Entstehung von sauren Grubenwässern treten eine Reihe von miteinander verknüpften chemischen Reaktionen und Prozessen auf. Die notwendigen Komponenten sind dabei Sulfidminerale, Wasser bzw. eine feuchte Atmosphäre und ein Oxidationsmittel, bei dem es sich in der Regel um Sauerstoff handelt. Durch das Vorkommen von säurebildenden und -verbrauchenden Mineralen in Gesteinen wird das Potential zur Bildung von Sauerwasser beeinflusst. Für die ablaufenden Vorgänge sind unter anderem folgende Einflußfaktoren ausschlaggebend: pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt der Gasphase bzw. der wässrigen Phase, Wassersättigung, Oberfläche der Sulfide sowie die chemische Aktivierungsenergie. Im Zusammenhang mit der Gewinnung und Aufbereitung werden die Sulfidminerale, die normalerweise im Gestein eingeschlossen sind, freigelegt. Zutritt von Wasser und Sauerstoff ermöglicht die Oxidation verschiedener Sulfide.

Viele verschiedene Metallionen im Grubenwasser können auf die Verwitterung von Metall-disulfiden und -sulfiden, wie Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ), Chalkopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) zurückgeführt werden. Pyrit und Markasit nehmen dabei einen hohen Stellenwert ein, da bei ihrer Verwitterung sehr große Mengen an  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt werden (HELMS 1995). Eisen ist das wichtigste nachgewiesene Leitmetall in sauren Grubenwässern. Am Beispiel der Pyritverwitterung soll der Sauerwasserbildungsprozess veranschaulicht werden. SCOTT & HAYS (1975) fassen die ablaufenden Prozesse folgendermaßen zusammen:



Im einzelnen stellt sich der Reaktionsablauf wie folgt dar:



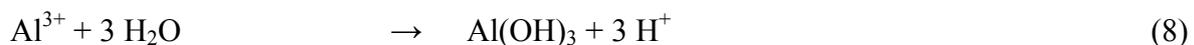
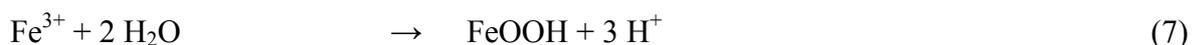
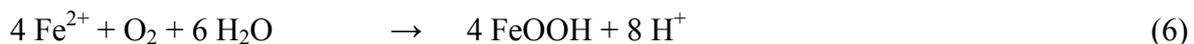
Kristalliner Pyrit (Gl. 2) reagiert mit gasförmigem oder gelöstem Sauerstoff und flüssigem oder gasförmigem Wasser. Das zweiwertige Eisen als Produkt der Pyritoxidation wird in aerober Umgebung zum dreiwertigen Eisen oxidiert (Gl. 3). In Gleichung 4 hydrolysiert das dreiwertige Eisen zum unlöslichen Eisenhydroxid und fällt anschließend aus. Mit dieser Reaktion ist ein weiteres Absenken des pH-Werts durch frei werdende  $\text{H}^+$ -Ionen verbunden. Zusätzlich können in Lösung verbliebene Eisen(III)-Ionen, die ein starkes Oxidationsmittel darstellen, unter Verwendung von weiterem Pyrit in Eisen(II)-Ionen reduziert werden (Gl. 5). Sie stehen dann wiederum für die Oxidation (wie in Gleichung 3) zur Verfügung. Bei diesen Reaktionen werden  $\text{H}^+$ -Ionen gebildet, die nicht mehr komplett abgepuffert werden können. Somit entsteht ein Überschuss an  $\text{H}^+$ -Ionen, der zu einem Absinken des pH-Werts führt. Die Reaktionsprodukte der Sauerwasserbildung werden entweder sofort ausgetragen oder zunächst angereichert und dann zu einem späteren Zeitpunkt abtransportiert. Durch den Einfluß von Bakterien kann die Eisenoxidation katalysiert werden (HELMS 1995). Im Punkt 3.2 werden die dabei ablaufenden Prozesse ausführlicher besprochen.

Nach HEDIN et al. (1994) setzt sich die Acidität im Grubenwasser zusammen aus:

- der Protonenacidität, die mit dem pH-Wert assoziiert ist und über die freien  $H^+$ -Ionen gemessen wird,
- der mineralischen Acidität, die durch gelöste metallische Verbindungen hervorgerufen wird und
- der organischen Acidität, die durch gelöste organische Verbindungen hervorgerufen wird.

Die Hauptquelle der Alkalität in Grubenwasser sind gelöste Karbonate, die als Bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) oder in Karbonatform ( $CO_3^{2-}$ ) auftreten (HEDIN et al. 1994). Mineralische Acidität und Alkalität schließen sich nicht aus. Deshalb sollten bei der Analyse von Grubenwässern sowohl Alkalität als auch Acidität über Säure- und Basetitration bestimmt und verglichen werden.

Bei SCOTT & HAYS (1975) wird saures Grubenwasser generell durch einen niedrigen pH-Wert, Netto-Acidität, hohe Gehalte an Eisen, Sulfat und signifikante Konzentrationen von Aluminium, Calcium, Magnesium und Mangan definiert. In netto-acidischem Wasser (Acidität > Alkalität) reicht die Alkalität nicht aus, um die im Wasser enthaltenen Protonen zu neutralisieren. Die Acidität des Wasser im Kohlebergbau entsteht durch freie Protonen, nachweisbar durch niedrige pH-Werte, und durch die mineralische Acidität der gelösten Metalle wie Eisen, Mangan und Aluminium. Nach HEDIN et al. (1994) können diese Metalle folgende Hydrolysereaktionen durchlaufen, bei denen  $H^+$ -Ionen freigesetzt werden:



Die Versauerung stellt eine langfristige Verringerung des Säurepuffervermögens und des pH-Wertes in Gewässern, aber auch in Böden dar. Sie ist als Zunahme der Acidität oder Verlust an Alkalität meßbar (SCHWOERBEL 1999). Wasser mit pH-Werten < 4,5 enthalten keine Alkalität mehr. Sauerwässer können in Bergwerken, Tagebauen, Berg- und Abraumhalden sowie in Halden und Absetzteichen mit Aufbereitungsabgängen entstehen.

Alkalisches Grubenwasser ist durch Netto-Alkalität, hohe Sulfat-, Calcium-, Magnesium- und Mangankonzentrationen sowie geringe Aluminiumgehalte an gekennzeichnet (SCOTT & HAYS 1975). Es besitzt in der Regel pH-Werte  $> 4,5$  und eine ausreichende Säureneutralisationskapazität, um mineralische Säuren, die von gelösten Metall-Ionen stammen, abzupuffern (HEDIN et al. 1994). Alkalische Grubenwässer treten dort auf, wo keine säurebildenden Minerale vorkommen oder eine Neutralisation von saurem Grubenwasser stattgefunden hat. Nicht selten treten Grubenwässer mit bikarbonatischer Alkalität auf, die erhöhte Metallgehalte aufweisen (HEDIN et al. 1994). Durch Oxidation und Hydrolyse von Eisenionen kann das Wasser acidisch werden (SCOTT & HAYS 1975).

Zu den wichtigsten alkalitätserzeugenden Mineralen zählen Karbonate, Feldspäte und Glimmer. Die Auflösung von Karbonaten führt zur Bildung von Bikarbonaten (Hydrogenkarbonat,  $\text{HCO}_3^-$ ) und Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ , HEDIN et al. 1994). Diese Ionen können  $\text{H}^+$ -Ionen unter Bildung von Kohlensäure und Kohlendioxid teilweise neutralisieren, wodurch der pH-Wert gepuffert werden kann (BREHM 1996).

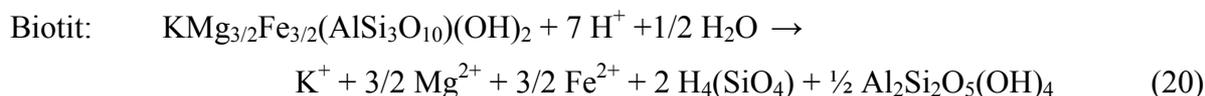
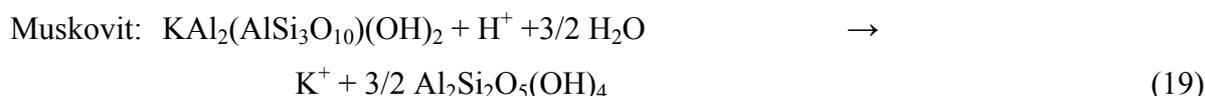


In Tabelle 1 sind ausgewählte Minerale mit ihren pH-Pufferbereichen zu finden (BLOWES et al. 1994, nach WOLKERSDORFER 1995).

Tab. 1: Ausgewählte Minerale mit ihren pH-Pufferbereichen (BLOWES et al. 1994, nach WOLKERSDORFER 1995)

Mineral	Formel	pH-Pufferbereich
Calcit	$\text{CaCO}_3$	6,5 bis 7,5
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	6,5 bis 7,5
Siderit	$\text{FeCO}_3$	4,8 bis 6,3
Mischkarbonate	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$	4,8 bis 6,3
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0 bis 4,3
Ferrihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$< 3,5$

Einige der ablaufenden Reaktionen sind in Gleichung 12 bis 20 dargestellt. Bei der Verwitterung von Siderit werden zwei  $H^+$ -Ionen gebildet.



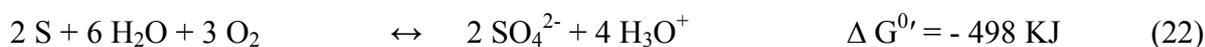
Basierend auf verschiedenen Studien entwickelte die Federal Water Pollution Control Administration eine Klassifizierung von Grubenwässern. Die daraus resultierenden vier Modelle sind in Tabelle 2 dargestellt, verändert aus SCOTT & HAYS (1975).

Tab. 2: Klassifizierung von Grubenwässern (verändert nach SCOTT & HAYS 1975)

	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3	Klasse 4
	sauer	teilweise oxidiert u./o. neutralisiert	oxidiert, neutralisiert u./o. alkalisch	nicht oxidiert, neutralisiert
pH	2 – 4,5	3,5 – 6,6	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
Acidität [mmol/L]	20 – 300	0 – 20	0	0
Fe <sup>2+</sup> [mg/L]	500 – 10 000	0 - 500	0	50 – 1000
Fe <sup>3+</sup> [mg/L]	0	0 – 1000	0	0
Al <sup>3+</sup> [mg/L]	0 – 2000	0 - 20	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	1000 – 20 000	500 – 10 000	500 – 10 000	500 – 10 000

### 3.2 Mikrobielle Einflüsse bei der Bildung von saurem Grubenwasser

Eine große Rolle bei der Bildung von saurem Grubenwasser besitzen unter anderem die Bakterien *Thiobacillus ferrooxidans*, *Ferrobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus sulfooxidans*. Sie leben chemolithoautotroph (Gl. 21 und 22) und nutzen Eisen und Sulfat als Energiequellen. Während der bakteriellen Laugung spielen zwei verschiedene Mechanismen eine Rolle. Innerhalb des Bakteriums, z. B. bei *Thiobacillus ferrooxidans*, findet die Reaktion (Gl. 23) statt. Anschließend wird  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  über einen indirekten Mechanismus ohne Zellkontakt oxidiert (Gl. 24, FRITSCH 1998).



Bakterien können die Pyritoxidation katalysieren und damit die Versauerung um den Faktor 5 und mehr erhöhen. Für optimale Lebensbedingungen sind zahlreiche Faktoren bestimmend, wie z. B. die Bereitstellung eines Nahrungsangebots mit bestimmten Konzentrationen an Nitrat, Ammonium, Phosphat und Kohlendioxid, bestimmte Umweltbedingungen, eine bestimmte Populationsdichte und Wachstumsrate. Die Sauerwasserbildungsrate kann durch eine Behinderung der Bakterientätigkeit verringert werden. Im Gegensatz dazu kann der chemische Prozeß nur durch einen Ausschluß von Feuchtigkeit bzw. Wasser oder des Oxidationsmittels gestoppt werden. Weitere Möglichkeiten der Vermeidung bzw. Verminderung der Sauerwasserbildungsrate ist in der Entfernung der Sulfide, in der Kontrolle des pH-Wertes sowie der Bakterientätigkeit zu sehen (HELMS 1995). Die Effektivität dieser Maßnahmen wird durch lokale Faktoren bestimmt, wie z. B. die Säurebindungskapazität des Materials (Nebengestein, Erz, Versatz, Grubenberge, Abraum, Aufbereitungsgänge) und deren physikalischen Eigenschaften. Zu diesen Faktoren zählen auch klimatische und hydrologische Verhältnisse über bzw. unter Tage.

### 3.3 Auswirkungen von Grubenwässern auf die Umwelt

Häufig führt das Einleiten von kontaminiertem Grubenwasser in Vorfluter und Gewässer zu einer Beeinträchtigung der aquatischen Lebenswelt. Alkalisches Grubenwasser wirkt nicht so zerstörerisch auf seine Umgebung wie acidisches Wasser. Die Verschlechterung der Wasserqualität ist gekennzeichnet durch ein Absinken des pH-Werts, einer Verminderung der Alkalität und einer Zunahme von metallischen und nichtmetallischen Ionen (SCOTT & HAYS 1975). Mit fallendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit von Eisen, Mangan sowie vieler toxischer Schwermetalle zu. Die größere Mobilität und Bioverfügbarkeit von Metallen bei niedrigen pH-Werten führt zu einer Anreicherungen von Schwermetallen in Algen und Pflanzen sowie in der gesamten Nahrungskette (BAUR 1998). Aluminium beginnt ab einem pH-Wert  $< 5,6$  verstärkt in Lösung zu gehen, so daß die Toxizitätsgrenzen für Fische und andere Wasserlebewesen überschritten werden (BAUR 1998).

Neben den bereits beschriebenen Wirkungen der Säuren tritt eine Behinderung der Atmung auf. Viele Tierarten sterben in einem sauren,  $H^+$ -Ionen-reichen Milieu an Atemnot, obgleich ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht (BAUR 1998). Die Gewässersohlen werden durch Ausflockungen von Hydroxyden, insbesondere von Eisenhydroxyden, bedeckt. Abgesehen von der Beeinträchtigung von Pflanzen, Fischen und Kleinstlebewesen werden auch Besiedlungs- und Fortpflanzungsareale verschiedener Spezies zerstört und die Artenvielfalt, falls noch vorhanden, stark reduziert (SCHWOERBEL 1999).

## **4 Behandlung kontaminierter Bergwerkswässer**

### **4.1 Einführung**

Die Behandlung von kontaminiertem Grubenwasser kann über verschiedene aktive Verfahrensweisen erfolgen. Alternativ zu den aktiven Methoden stehen verschiedene passive Systeme zur Verfügung, die eine dauerhafte Lösung für die Reinigung verschiedener Grubenwasserarten darstellen. Für die Auswahl der richtigen Technologie zur Reinigung von kontaminiertem Wasser sind verschiedene Faktoren in Betracht zu ziehen: Durchflußmenge, Wasserqualität und ihr Langzeitverhalten, vorhandene oder verfügbare Prozesse, Anschaffungs- und Unterhaltskosten sowie die Dauer der Anwendung. Hauptaufgaben der Behandlung von Grubenwässern bestehen in der Beseitigung von Säuren und den hohen Gehalten an Eisen und anderen Metallen wie Mangan und Aluminium (SKOUSEN et al. 1998).

### **4.2 Aktive Grubenwasserbehandlung**

#### **4.2.1 Verfahren der aktiven Grubenwasserbehandlung**

Eine aktive Wasserbehandlung ist die schnellstmöglichst einsetzbare Maßnahme bei Wasser-  
verunreinigungen. Diese Art der Wasserbehandlung kann als eine temporäre Lösung angewendet  
werden, bevor passive Behandlungssysteme konzipiert, installiert und funktionsfähig sind.

Für die aktive Behandlung von Grubenwasser können eine Reihe verschiedener Verfahren  
angewendet und kombiniert werden:

- Neutralisation
- Oxidation
- Ionenaustausch
- Umkehrosmose
- Destillation
- Elektrodialyse
- Solventextraktion
- alternative Methoden der passiven Reinigung

Verfahrensschritte in einer konventionellen aktiven Wasseraufbereitungsanlage sind  
Neutralisation, Belüftung, Ausfällung der Schadstoffe (Sedimentation) und Schlammbehandlung  
(HELMS 1995).

Ein Beispiel für eine überschaubare aktive Behandlung von Bergbauwässern ist die Grube Strassberg/Harz. Die Flutung der Grube Strassberg begann 1991. Aufgrund erhöhter Eisen- und Mangangehalte im austretenden Grubenwasser wurde eine konventionelle Wasseraufbereitungsanlage gebaut, um den Vorfluter Selke zu entlasten. Das Grubenwasser wird belüftet, mit Kalkmilch versetzt und in ein Absetzbecken geleitet. Der anfallende Schlamm (im wesentlichen eisen- und manganhaltige Fällungsprodukte) wird in regelmäßigen Abständen aus dem Absetzbecken entfernt und in das Bergwerk verbracht (WINKLER 2001).

Aktive Behandlungsanlagen verursachen hohe Aufwendungen, die sich unter anderem aus den Kosten für den Chemikalieneinsatz, die technischen Anwendungssysteme wie z. B. Dosiereinrichtungen, den ständigen Personalbedarf, Transport- und Deponiekosten und dem großen Platzbedarf der Anlage zusammensetzen, deshalb wird nach Alternativen gesucht.

#### 4.2.2 Neutralisation und Belüftung

Die Neutralisation ist von den oben angeführten Verfahren am weitesten verbreitet, wobei die anderen Prozesse bislang im halbtechnischen Maßstab oder in Versuchsanlagen zum Einsatz kommen. Bei der Neutralisation wird der pH-Wert mit Hilfe von chemischen Zusätzen angehoben, Eisen und Aluminium ausgefällt, die Sulfatkonzentration sowie ggf. die Magnesium- und Mangankonzentration gesenkt. Einige Neutralisationsmittel sind in Tabelle 3 verändert nach HELMS (1995) aufgelistet.

Tab. 3: Verwendete Neutralisationsmittel in Wasseraufbereitungsanlagen (aus HELMS 1995)

gebräuchliche Neutralisationsmittel	weniger gebräuchliche Neutralisationsmittel	vereinzelt verwendete Neutralisationsmittel
Kalkstein (Kalziumkarbonat, $\text{CaCO}_3$ )	Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	Soda (Natriumkarbonat, $\text{NaCO}_3$ )
Brennkalk (Kalziumoxid, $\text{CaO}$ )	gebrannter Dolomit ( $\text{CaMgO}_2$ )	Natronlauge (Natriumhydroxyd, $\text{NaOH}$ )
gelöschter Kalk (Kalkhydrat, Kalziumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )		Ammoniaklösung ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

Während der Neutralisation reagieren die  $H^+$ -Ionen des Grubenwassers mit den  $OH^-$ - und  $CO_3^{2-}$ -Ionen aus den verwendeten Reagenzien. Sie ersetzen die  $H^+$ -, Fe- und Al-Ionen durch Kationenaustauschprozesse (HELMS 1995). Die Wahl der Reagenzien für die Wasseraufbereitung ist unter anderem abhängig von:

- den Beschaffungskosten
- den Transportkosten
- der Verfügbarkeit
- der Handhabbarkeit
- dem Reaktionsvermögen
- dem Prozeßverhalten

In fast allen Anlagen zur Grubenwasserbehandlung erfolgt die Neutralisation mit Branntkalk bzw. mit Kalkhydrat, wobei das Reagenz nur bis maximal 50 % ausgenutzt wird. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



Weniger verbreitet ist die Neutralisation mit Kalkstein. Voraussetzung dafür ist eine große spezifische Oberfläche sowie hohe Kalzium- und ggf. niedrige Magnesiumgehalte. Dieses Verfahren läßt sich bei Eisenkonzentrationen bis 50 mg/L anwenden (HELMS 1995).

Ein wichtiger Verfahrensschritt bei der Wasserbehandlung ist die anschließende Belüftung des Wassers. Der im Wasser enthaltene Sauerstoff oxidiert die Metalle im Wasser und führt zu deren Ausfällung. Dabei wird durch atmosphärischen Sauerstoff das zweiwertige Eisen zu dreiwertigem Eisen oxidiert, das dann als Eisenhydroxid ausfällt:



Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur und steigendem pH-Wert zu. So erfolgen bei pH-Werten bis 6 nur langsame, bei pH 6 bis 8 mäßig schnelle und bei  $pH > 8$  sehr schnelle Reaktionen. Im Idealfall oxidiert 1 kg  $O_2$  rund 7 kg  $Fe^{2+}$ , wobei die zusätzlich gebildete Säure durch die Zugabe von Neutralisationsmitteln neutralisiert wird.

Mittels mechanischer Belüftung über Kreisel, Walzen, Turbinen, Fontänen, durch das Einblasen von Druckluft oder auch durch Wehre und Kaskaden kann die Sauerstoffkonzentration im Wasser erhöht werden (SCHWOERBEL 1999). Weitere Möglichkeiten bestehen in der

Verwendung von Chemikalien (z.B. Ozon [O<sub>3</sub>], Kalziumhypochlorid [Ca(ClO)<sub>2</sub>], Natriumhypochlorid [NaClO], Kaliumpermanganat [KMnO<sub>4</sub>]), die allerdings relativ hohe Kosten verursachen. Biologische Oxidationen unter Mitwirkung von Mikroorganismen (*Thiobacillus thiooxidans*) erfordern besondere Reaktionsbedingungen. Dieses Verfahren wird noch nicht in größerem Umfang angewandt (HELMS 1995).

Die während der Neutralisation und Oxidation entstehenden Schlämme erfordern eine ausreichende Lagerkapazität, da das Volumen des Schlammes bis zu 10 % der Sauerwassermenge betragen kann. In der Praxis werden dafür Absetzbecken verwendet, die entweder regelmäßig entleert werden oder auch als Enddeponie dienen. Die Zusammensetzung des Schlammes wird durch die Qualität des Sauerwassers und des angewendeten Neutralisationsverfahrens, insbesondere der eingesetzten Reagenzien und Flockungsmittel, bestimmt. Erfolgt die Neutralisation mit Hilfe von Kalkhydrat, bildet sich ein voluminöser Schlamm mit hohem Eisen- und niedrigem Feststoffgehalt (1 bis 2%, Low Density Sludge, LDS). Dichter Schlamm (High Density Sludge, HDS) mit einer ca. 6mal höheren Schlammichte wird durch Kreislauf-führung des Schlammes erzeugt.

Die Schlämme können eine Vielzahl von Inhaltsstoffen enthalten: Eisen-, Aluminium- und Schwermetallhydroxyde, unverbrauchtes Kalkhydrat, Gips sowie Kalziumkarbonat (HELMS 1995). Für die Behandlung und Deponierung der Schlämme gibt es viele verschiedene Möglichkeiten. In produzierenden Bergwerken und Tagebauen werden Schlämme zusammen mit Aufbereitungsrückständen häufig in Absetzteichen, in einigen Fällen in abgeworfenen Bergwerken, deponiert. Aufgrund der großen anfallenden Schlammengen wird das Schlammvolumen unter anderem mit Hilfe von Filterpressen verringert und die Handhabbarkeit durch die Entwässerung verbessert. Der dabei entstehende Filterkuchen kann über oder unter Tage deponiert, bei geeigneter Zusammensetzung auch in Hüttenprozessen eingesetzt werden. Probleme ergeben sich bei Schlämmen mit hohen Schwermetallgehalten, die als Sonderabfall zu entsorgen sind (HELMS 1995).

#### 4.2.3 Ionenaustausch und Umkehrosmose

Weitere Möglichkeiten für die Reinigung von Grubenwässern stellen die Behandlungen durch Ionenaustausch und Umkehrosmose dar. Während des Vorganges des Ionenaustausches werden bestimmte Anionen und Kationen mit geeigneten Harzen aus dem Wasser entfernt. In Tabelle 4 sind einige häufig für die Abwasserbehandlung eingesetzte Ionenaustauscherharze dargestellt (HARTINGER 1995). Die Rückstände bestehen hauptsächlich aus Gips und sind relativ

unproblematisch zu entsorgen. Aufgrund der hohen Regenerationskosten und der damit anfallenden Säuren und Basen wird dieses Verfahren selten für die Reinigung von Grubenwässer angewendet.

Tab. 4: Häufig eingesetzte Ionenaustauscherharze in die Abwasserbehandlung

Bezeichnung des Ionenaustauschers	Austauschaktive Gruppen
Kationenaustauscher	Starksaurer Kationenaustauscher Polystyrolbasis, Sulfogruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}_3^- \text{H}^+ \end{array}$
	Schwachsaurer Kationenaustauscher Polyacrylatbasis, Carboxylgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{COO}^- \text{H}^+ \end{array}$
	Schwachsaurer Kationenaustauscher Polystyrolbasis Iminodiacetatgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^- \text{H}^+ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^- \text{H}^+ \end{cases} \end{array}$
Anionenaustauscher	Starkbasischer Anionenaustauscher, Typ I, Polystyrolbasis quartäre Ammoniumgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{bmatrix}^+ \text{OH}^- \end{array}$
	Starkbasischer Anionenaustauscher, Typ II, Polystyrolbasis quartäre Ammoniumgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{bmatrix}^+ \text{OH}^- \end{array}$
	Starkbasischer Anionenaustauscher Polyacrylamidbasis quartäre Ammoniumgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{bmatrix}^+ \text{OH}^- \end{array}$
	Schwachbasischer Anionenaustauscher Polystyrolbasis tertiäre Ammoniumgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{bmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{bmatrix}^+ \text{OH}^- \end{array}$
	Schwachbasischer Anionenaustauscher Polyacrylamidbasis tertiäre Ammoniumgruppen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{bmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{bmatrix}^+ \text{OH}^- \end{array}$

Bei dem Verfahren der Umkehrosmose strömt das saure Grubenwasser mit hohem Druck über eine geeignete Membran, durch die das (teilweise) entsalzte Wasser durchfließt. Anschließend wird eine Neutralisation durchgeführt (HANCKE 1994). Probleme ergeben sich unter anderem aus der Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen, der Begrenzung der Lebensdauer der Membran sowie den hohen Betriebskosten. Ein weiterer Nachteil kann die Ausfällung von  $\text{CaSO}_4$  darstellen. Die verbleibende konzentrierte Salzlösung muß neutralisiert und deponiert werden (HELMS 1995).

### **4.3 Passive Grubenwasserbehandlung**

#### 4.3.1 Grundlagen der passiven Grubenwasserbehandlung

Passive Wasserbehandlungssysteme nutzen natürlich auftretende biologische, chemische und physikalische Prozesse zur Wasserreinigung. Die Anwendung passiver Grubenwasserbehandlungsanlagen wurde zunächst in den USA vorangetrieben. Große Mengen an kontaminierten Grubenwässern belasten Oberflächen- und Grundströmungen sowie Ökosysteme. Dabei ist die generelle Natur der Grubenwässer aus Kohle- und Erzbergbauregionen ähnlich, sie weisen jeweils erhöhte Säure-, Eisen-, Sulfat- und Schwermetallgehalte auf. Daraus ergeben sich bei der Reinigung der Abwässer vergleichbare Problemstellungen (SKOUSEN et al. 1998).

Derzeit stehen folgende passive Grubenwasserreinigungssysteme zur Verfügung:

- Absetzbecken (Kalksteinbecken)
- offene Karbonatkanäle
- anoxische Karbonatkanäle
- konstruierte Feuchtgebiete
- RAPS-Systeme (Reducing and Alkalinity Producing Systems)
- Großoberflächenfilter

Passive Systeme besitzen mehrere Vorteile. Sie können sich selbst auf Veränderungen in der Wasserqualität einstellen, benötigen weniger kostspielige Reagenzien, haben einen geringeren Instandhaltungsaufwand und verursachen somit geringere Langzeitkosten. Im Vergleich zu aktiven Behandlungsanlagen laufen die Reinigungsprozesse langsamer ab. Aus diesem Grund benötigen sie längere Retentionszeiten und größere Flächen, um gleiche Ergebnisse wie

konventionelle aktive Anlagen zu erreichen. Probleme ergeben sich bei besonders hoch kontaminierten Grubenwässern. Dazu zählen Grubenwässer mit pH-Werten um 2, Eisenkonzentrationen von 200 bis 300 mg/L und Mangankonzentrationen von 100 bis 150 mg/L. Oft kann die Reinigung für hochkontaminierte Grubenwässer auf vordefinierte Grenzwerte nicht zuverlässig gewährleistet werden und der Platzbedarf ist sehr groß (SKOUSEN et al. 1998).

Die Auswahl und der Bau eines geeigneten passiven Systems hängt von Wasserqualität, Durchflußrate und lokalen Gegebenheiten wie Topographie und Platzangebot ab (SKOUSEN et al. 1998). Zur Bestimmung der Wasserbeschaffenheit sollten nach HEDIN et al. (1994) pH-Wert, Alkalität und Acidität sowie der Gehalt an Eisen und Mangan bestimmt werden. In Abb. 1 ist ein Schema für die Auswahl des geeigneten passiven Systems zur Behandlung von Grubenwasser basierend auf der Wasserqualität dargestellt aus SKOUSEN (1997). Außerdem ist die Menge an gelösten Sauerstoff zu ermitteln, sofern die Verwendung eines anoxischen Karbonatkanals erwägt wird. Abflußmenge und Beschaffenheit des Wassers können jahreszeitlich variieren und sollten deshalb unter repräsentativen Wetterbedingungen mehrmals ermittelt werden. Die Größe einer passiven Behandlungsanlage ist abhängig von der Aciditäts- und Metallfracht ( $M_f$ ) des Wassers und der anfallenden Wassermenge ( $Q$ ). Für die Berechnung der Metallfracht (Gl. 29) nach HEDIN et al. (1994) sollten die durchschnittlichen Werte der Metall- und Aciditätskonzentrationen und auch die Werte bei extrem hohen Durchflüssen verwendet werden.

$$M_f = Q \cdot c \cdot 1,44 \quad (29)$$

mit: $M_f$	Metallfracht (Fe, Mn, Acidität) [g/d]
$Q$	Abflußmenge [L/min]
$c$	Konzentration (Fe, Mn, Acidität) [mg/L]
1,44	Umrechnungszahl von [g · min · mg <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup> ]

In den folgenden Abschnitten werden ausgewählte passive Wasserbehandlungssysteme ausführlicher dargestellt. In der Praxis werden oft mehrere verschiedene Behandlungsstrategien miteinander kombiniert. Aus diesem Grund werden unter Punkt 4.3.8 passive Grubenwasserbehandlungsanlagen an ausgewählten Beispielen vorgestellt.

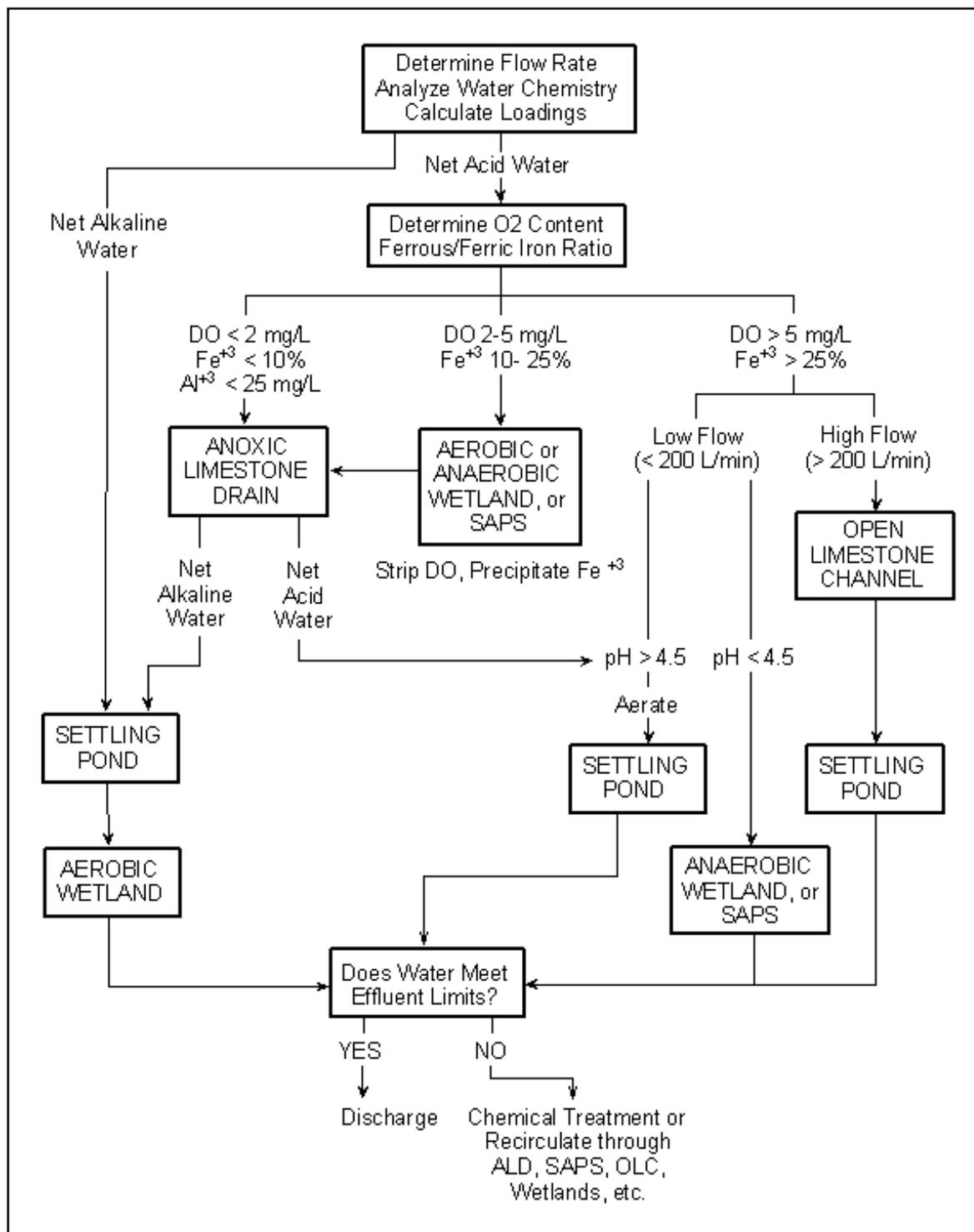


Abb. 1: Schematische Übersicht passiver Grubenwasserbehandlungssysteme (aus SKOUSEN 1997)

#### 4.3.2 Kalksteinbecken und offene Karbonatkanäle

Kalksteinbecken und offene Karbonatkanäle (OLC, Open Limestone Channel) sind einfache passive Behandlungsanlagen. Sie ermöglichen, den pH-Wert saurer Grubenwässer mit Kalkstein unter aeroben Bedingungen anzuheben. Die Auflösung des Kalksteins führt zur Neutralisation der im Wasser enthaltenen Säuren und zum Anstieg des pH-Wertes. Ein Vorteil dieses Behandlungssystems besteht darin, daß bei Erschöpfung der Neutralisationskapazität des Kalksteins durch Zugabe von neuem Kalkstein schnell und ohne große Verzögerung reagiert werden kann. Mit steigendem pH-Wert und durch die Oxidation von Metallverbindungen können unter anderem Aluminium- und Eisenhydroxide ausfallen. Sie bedecken die Oberfläche und die Poren des Kalksteins, wodurch eine weitere Kalksteinauflösung unterbunden wird. Bilden sich Beläge auf dem Kalkstein, kann der verkrustete Kalkstein schnell und unkompliziert ausgetauscht werden (SKOUSEN 1997).

Die Größe eines Kalksteinbeckens sollte eine Verweilzeit von ein bis zwei Tagen zur Kalksteinlösung ermöglichen (SKOUSEN 1997).

Bemessungsfaktoren für den Bau eines offenen Karbonatkanals sind die Länge, die Neigung, die die Turbulenz im Kanal beeinflusst, und der Aufbau der Beschichtung. Um ein Versickern des Grubenwassers zu vermeiden wird der Kanal mit einer Dichtungsbahn ausgekleidet. Darauf wird eine große Menge an gebrochenem Kalkstein, um eine große Reaktionsoberfläche zu gewährleisten, aufgebracht. In Abbildung 2a ist der schematische Aufbau eines anoxischen Karbonatkanals dargestellt. Hohe Fließgeschwindigkeiten und turbulentes Fließen vermindern die Bildung von Belägen aus Aluminium- und Eisenhydroxiden auf dem Kalkstein. Zu diesem Zweck können Gefällestopfen oder Wälle (Abb. 2b) im Verlauf des Kanals eingebaut werden (RIDGE 1999).

Die Neutralisationsfähigkeit wird größtenteils durch die Lösungsrate des Kalksteins, die atmosphärische CO<sub>2</sub>-Konzentration und die Kontaktzeit bestimmt. Optimale Reinigungsleistungen können erreicht werden, wenn die Kalksteinbruchstücke Durchmesser von 15 bis ca. 31 cm aufweisen. Über Kontrollmessungen kann festgestellt werden, wann der Kalkstein vollständig von Belägen umhüllt und somit nicht mehr in der Lage ist, das saure Grubenwasser über Kalksteinauflösung zu neutralisieren (EPA 2001).

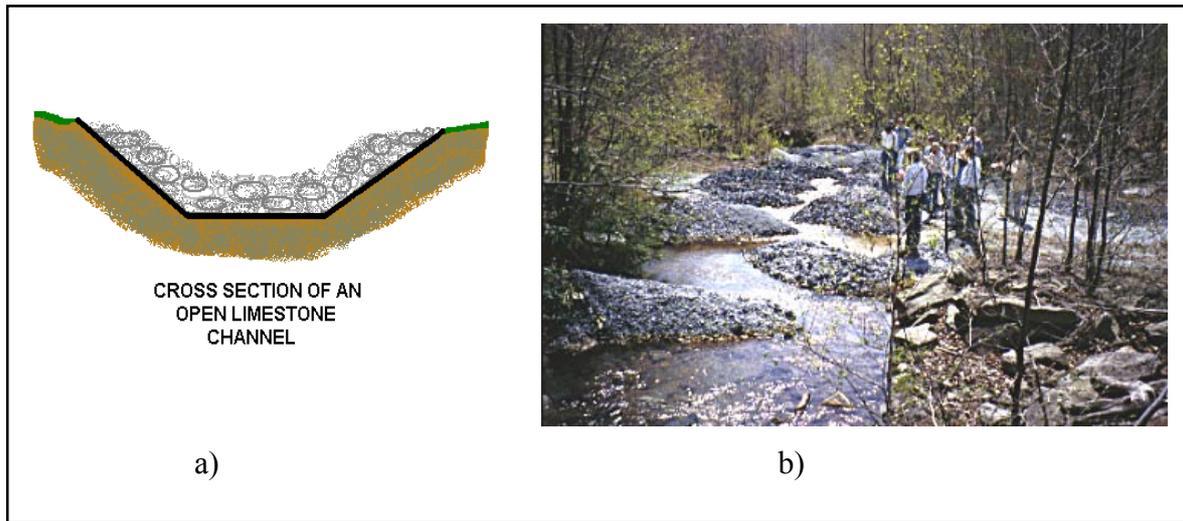


Abb. 2: a) Schematischer Aufbau eines offenen Karbonatkanals (aus RIDGE 1999)  
 b) offener Karbonatkanal mit Wällen

In EPA (2001) wird eine Größenskalkulation (Tab. 5) für die Kanallänge und die benötigten Kalksteinmasse unter Berücksichtigung der Durchflußmenge angegeben. Im Beispiel wird Grubenwasser mit einer Acidität von 1000 mg/L CaCO<sub>3</sub> in einem 91 cm tiefen und 305 cm breiten Kanal behandelt.

Tab. 5: Größenskalkulation eines offenen Karbonatkanales  
 (verändert nach ZIEMKIEWICZ et al. 1994, in EPA 2001)

Durchfluß [g/min]	Kanallänge, ca. [m]		erforderliche Kalksteinmenge [t]			
	Kontaktzeit 1 h	Kontaktzeit 3 h	100 % Auflösung		20 % Auflösung	
			1 h, 90 % behandelt	3 h, 100 % behandelt	1 h, 90 % behandelt	3 h, 100 % behandelt
100	20	60	170	508	850	1540
200	41	120	340	1020	1700	5090
500	100	300	850	2550	4200	12700
1000	200	600	1700	5100	8500	25400

Offene Karbonatkanäle werden oft mit anderen passiven Methoden zur Behandlung von kontaminiertem Grubenwasser kombiniert, um die Reinigungsleistung zu erhöhen (SKOUSEN 1997).

### 4.3.3 Anoxischer Karbonatkanal

Anoxische Karbonatkanäle (Anoxid Limestone Drains, ALD) sind geschlossene Systeme zur Behandlung von netto-acidischem Grubenwasser unter anoxischen Bedingungen (HEDIN et al. 1994). Die Funktion eines anoxischen Karbonatkanals besteht darin, den pH-Wert an den Neutralpunkt anzuheben und den Gehalt an Alkalität im Wasser zu erhöhen. Seine Reinigungsleistung wird nicht durch biologische oder jahreszeitliche Faktoren beeinflusst (FAULKNER & SKOUSEN 1994). Am Ende eines solchen Systems liegt der pH-Wert typischerweise zwischen 6 und 7,5 (SKOUSEN et al. 1998). Die Entfernung von Metallen mit einem anoxischen Karbonatkanal ist nicht möglich. Zu diesem Zweck sollte eine andere Behandlung ausgewählt oder eingebunden werden (HEDIN et al. 1994).

Der Einsatz eines anoxischen Karbonatkanals ist nicht für jedes Grubenwasser geeignet. Primäre Begrenzungsfaktoren sind die Gehalte an  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und gelöstem Sauerstoff, die alle  $< 1 \text{ mg/L}$  sein sollten. Werden diese Konzentrationen überstiegen, so besteht die Gefahr des Versagens dieser Art der passiven Grubenwasserbehandlung. Im Vergleich zur konventionellen aktiven Reinigung ist die Anwendung eines anoxischen Karbonatkanals für die Behandlung von Grubenwasser mit Gehalten an Eisen, Mangan und Aciditäten zwischen 150 und 300  $\text{mg/L CaCO}_3$  kostengünstiger; auch die Kosten für die Anwendung eines anaeroben Feuchtgebietes können unterschritten werden (HEDIN et al. 1994).

Die Dimensionierung von anoxischen Karbonatkanälen variiert beträchtlich. Die meisten älteren Systeme wurden als lange schmale Kanäle mit einer Breite von 0,6 bis 1 m konstruiert. An Standorten, an den es nicht möglich ist lange Kanäle zu bauen, werden kurze Systeme mit 10 oder 20 m Breite errichtet. In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau eines anoxischen Karbonatkanals aus RIDGE (1999) dargestellt. Von seiner Austrittsstelle gelangt das Grubenwasser verrohrt in den Karbonatkanal, bevor es der Atmosphäre ausgesetzt wird. Der gebrochene Kalkstein wird von einer 0,25 bis 0,5 mm dicken Plastikfolie eingeschlossen und von einer Geotextilschicht zum Schutz der Folie umgeben (EPA 2001). Über der Abdeckung wird eine Tonschicht aufgebracht, damit kein Sauerstoff oder sauerstoffreiches Wasser in das System eindringen kann. Weiterhin wird der Ton mit einer Schicht Boden bedeckt. Zum Schutz vor Erosion und Infiltration von Wasser wird der Boden bepflanzt. Es sollten keine Bäume und keine tief wurzelnden Pflanzen verwendet werden, da ihre Wurzeln die Abdeckschichten durchdringen und dadurch Sauerstoff in den Karbonatkanal eindringen kann. Der Abfluß sollte etwas über dem Niveau des Kalksteins liegen, damit dieser vollständig vom Wasser bedeckt ist (HEDIN et al. 1994).

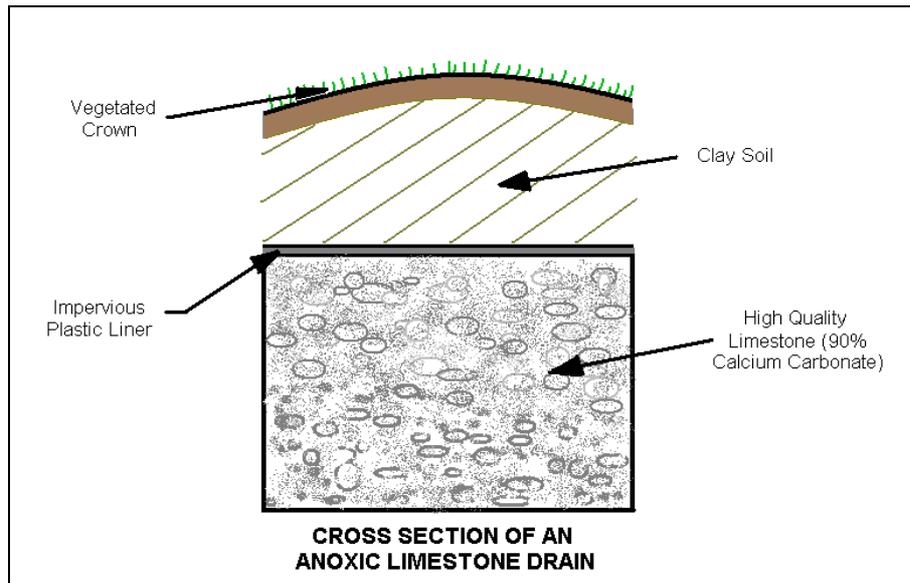
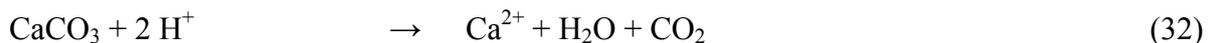


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines anoxischen Karbonatkanals (aus RIDGE 1999)

Während des horizontalen Durchflusses des sauren Grubenwassers wird aus dem Kalkstein bikarbonatische Alkalität herausgelöst und dem Wasser hinzugefügt. Die folgenden Gleichungen verdeutlichen die Reaktionen zur Erhöhung der Alkalität (Gl. 12, 30 und 31) und der Abnahme der Acidität (Gl. 32 bis 36) im Wasser (HEDIN & WATZLAF 1994):



Mit der Erhöhung des pH-Wertes verringert sich die Löslichkeit der Metalle. Aluminiumhydroxidniederschläge bilden sich bei pH-Werten von 4 und 5. Steigt der pH-Wert auf  $> 4,5$  an, beginnen die Karbonate bei Überschreitung der Löslichkeit unter anderem als Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) auszufallen (HEDIN & WATZLAF 1994). Die Auflösung des Kalksteins findet unter anoxischen Bedingungen statt, um eine Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und die Bildung von Eisenhydroxiden zu vermeiden (HEDIN et al. 1994).

Der sich bildende Niederschlag bedeckt die Oberfläche des Kalksteins. Infolgedessen wird der Durchfluß des Wassers durch den Kalkstein, die Löslichkeit sowie die Bildung von Alkalität eingeschränkt, so daß die Reinigungsleistung abnimmt (SKOUSEN et al. 1998). Große Mengen an  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  im Wasser können zur Bildung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden und damit zum Verstopfen der Kalksteinporen führen. Ähnliche Effekte durch den Einfluß von Mikroorganismen wurden von FAULKNER & SKOUSEN (1994) in West Virginia festgestellt. In den dort angelegten anoxischen Karbonatkanälen wurde organisches Material (Heu) eingebracht, das ursprünglich Sauerstoff binden und Kohlendioxid bilden sollte. Die wachsenden Mikroorganismen setzten sich auf der Oberfläche des Kalksteins ab und führten zum Verkrusten der Kalksteinoberfläche. Bei Wässern mit hohen Sulfatgehalten ( $> 1,5 \text{ g/L}$ ) kann es zur Bildung von  $\text{CaSO}_4$  kommen (SKOUSEN et al. 1998).

Die Größe eines anoxischen Karbonatkanales ist von verschiedene Faktoren abhängig. Dazu zählen die Betriebsdauer, die Kalksteinmenge, die in einer vorgesehenen Zeit gelöst werden kann sowie Durchflußmenge und Wasserqualität, die sich im Laufe der Zeit verändern können. Der verwendete Kalkstein sollte hohe Konzentrationen an  $\text{CaCO}_3$  aufweisen, da die Löslichkeit von Kalksteinen mit höheren  $\text{MgCO}_3$ - oder  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -Gehalten geringer ist (HEDIN et al. 1994). FAULKNER & SKOUSEN (1994) empfehlen, große Kalksteinbrocken (8 bis 25 cm Durchmesser) zu verwenden. Sie erhöhen die hydraulische Leitfähigkeit und können das Verstopfungspotential durch Eisen- und Aluminiumablagerungen verringern. Im Gegensatz dazu steht für die Alkalitätserzeugung bei großen Kalksteinbruchstücken eine kleinere spezifischen Oberfläche zur Verfügung als bei kleineren Kalksteinstücken. Diese Leistungsverminderung kann über eine Verlängerung der Kontaktzeit reguliert werden.

In HEDIN et al. (1994) werden Versuche angeführt, bei denen für eine maximale Erzeugung von Alkalität eine Verweilzeit von 14 Stunden notwendig ist. Für einen Liter Grubenwasser pro Minute wurden bei einer Kontaktzeit von 14 h ca. 3000 kg Kalkgestein benötigt. Ein anoxischer Karbonatkanal kann somit eine Menge von 275 mg/L  $\text{CaCO}_3$  Alkalität produzieren (maximal erzeugte Konzentration in einen anoxischen Karbonatkanal) und in einer Dekade 1600 kg Kalkstein je Liter pro Minute lösen. Für den Bau eines anoxischen Karbonatkanals, der eine Kontaktzeit von 14 h und eine Betriebsdauer von 30 Jahren gewährleisten soll, wird eine Menge von ungefähr 7800 kg Kalkstein je Liter Grubenwasser pro Minute veranschlagt. In dieser Kalkulation wird davon ausgegangen, daß für das System Kalkstein mit 90 %  $\text{CaCO}_3$  und einer Porosität von 50 % verwendet wurde und das zu reinigende Wasser keine  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen oder Aluminium enthält (HEDIN et al. 1994).

Forschungsergebnisse an 21 anoxischen Karbonatkanälen in den Appalachen verdeutlichen, daß eine Kontaktzeit von 14 bis 23 h für eine maximale Alkalitätskonzentration ausreicht. Retentionszeiten  $> 23$  h erhöhten die Alkalitätskonzentration nicht auffallend (HEDIN & WATZLAF 1994).

Die benötigten Karbonatmenge kann nach SKOUSEN (1991) berechnet werden über:

$$M_Y = Q \cdot c_{\text{Acid}} \cdot 5,2596 \cdot 10^{-4} \quad (37)$$

$$M_S = t \cdot M_Y \quad (38)$$

$$M_K = M_S \cdot p_K^{-1} \cdot 100 \% \quad (39)$$

$$M_{Kt} = M_K \cdot l_K^{-1} \cdot 100 \% \quad (40)$$

mit: $M_Y$	jährliche Säuremenge [t/a]
$M_S$	Säuremenge während der Betriebszeit des Karbonatkanals [t]
$M_K$	Kalksteinmenge zur Säureneutralisation [t]
$M_{Kt}$	Kalksteinmenge unter Berücksichtigung des Karbonatverbrauches [t]
$Q$	Durchflußrate [L/min]
$c_{\text{Acid}}$	Konzentration der Acidität [mg/L CaCO <sub>3</sub> ]
$t$	Lebensdauer des Karbonatkanals
$p_K$	CaCO <sub>3</sub> -Gehaltes des Kalksteins [%]
$l_K$	Lösungsrate des Karbonats [%]
$5,2596 \cdot 10^{-4}$	Umrechnungszahl der Einheiten [t·min·mg <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> ]

Mit Hilfe von anoxischen Karbonatkanälen kann die Alkalität im Grubenwasser erhöht werden. Befinden sich im Grubenwasser noch große Mengen an Metallen, so müssen diese im Anschluß entfernt werden. Die Art der Nachbehandlung ist abhängig von der Alkalitätsmenge, die durch den anoxischen Karbonatkanal produziert wurde, und der Acidität des Grubenwassers. Reicht die Produktion an Alkalität zur Umwandlung des netto-acidischen in netto-alkalisches Wasser aus, kann im Anschluß ein Absetzbecken oder ein aerobes Feuchtgebiet angegliedert werden. Oxidations- und Hydrolysereaktionen sowie eine anschließende Ausfällung können die Konzentrationen der im Wasser enthaltenen Metalle verringern (HEDIN et al. 1994). Die Gehalte an Eisen(II) und Mangan im Ablauf des Systems sollten die natürlichen Konzentrationen nicht überschreiten. Die Einschätzung der Größe der benötigten Fläche für die Nachbehandlung kann nach den Kriterien eines aeroben Feuchtgebietes zur Behandlung von netto-alkalischem Wasser erfolgen.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine Reinigung von Grubenwasser mit einer Acidität  $< 150$  mg/L  $\text{CaCO}_3$  möglich. Die Behandlung des Grubenwassers erfolgt durch die Kombination eines anoxischen Karbonatkanals mit einem aeroben Feuchtgebiet. Ein derartiges System kann nicht zur Reinigung von Grubenwassern mit einer Acidität  $> 300$  mg/L  $\text{CaCO}_3$  sowie  $\text{Fe}^{2+}$ - und Mangan verwendet werden, da die im anaeroben Karbonatkanal gebildete Alkalität nicht ausreicht, um die bei der Eisenausfällung frei werdenden Säuren abzapuffern, wodurch der pH-Wert wieder absinkt. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes im Wasser ist der Bau eines zweiten anoxischen Karbonatkanals nicht möglich (HEDIN et al. 1994).

#### 4.3.4 Feuchtgebiete

In natürlichen Feuchtgebieten existieren Pflanzen, die sich an die reduzierenden Bedingungen in der wassergesättigten Boden- oder Sedimentzone angepaßt haben. In Ohio und in West Virginia wurden beobachtet, daß sich die Qualität von Grubenwasser bei der Passage durch natürlich vorkommende Feuchtgebiete verbesserte. So unterstützten unter anderem Moose der Artengruppe *Sphagnum* die Entfernung von Eisen aus dem Wasser. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen, die in natürlichen Feuchtgebieten herrschen, wird eine Vielzahl von Elementen (Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Se, U, Zn) zurückgehalten und damit die Wasserqualität positiv beeinflusst (SKOUSEN 1998).

Unter dem Begriff konstruiertes Feuchtgebiet (constructed wetland) verstehen SKOUSEN et al. (1998) ein Ökosystem, das anthropogenen Ursprungs ist und zur Wasserbehandlung eingesetzt wird.

Chemische, biologische und physikalische Prozesse, die in natürlichen Feuchtgebieten ablaufen, werden für die Reinigung von Grubenwasser ausgenutzt. Für die Entfernung von Säuren, Eisen, Mangan und Aluminium existieren verschiedene Mechanismen, die in Feuchtgebiet und anderen passiven Behandlungsanlagen ausgenutzt werden können:

- Bildung und Ausfällung von Metallhydroxiden
- Mitausfällung (Kopräzipitation) von Metallen, die durch Sorption an der Oberfläche von Hydroxidpartikeln gebunden sind
- mikrobielle Sulfatreduktion unter Bildung von Metallsulfiden
- mikrobielle Reduktion von gelöstem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und Eisenhydroxiden
- Neutralisation durch Karbonate

- Anlagerung an Substratmaterial
- organische Komplexreaktionen
- Austausch von Kationen an negativ geladenen Oberflächen
- direkte Aufnahme durch Pflanzen
- Absorption und Austausch von Metallen auf Algenteppichen

Konstruierte Feuchtgebiete bestehen aus einem oder mehreren Becken (Zellen), die mit Kies, Erde und organischem Material gefüllt sind. In den Sommermonaten ist ein Austrocknen des Systems zu verhindern. Die angepflanzte Vegetation besteht u. a. aus *Typha* (Rohrkolben), *Phragmites* (Schilf) und *Juncus* (Binsen) sorgt für:

- die Herabsetzung der Fließgeschwindigkeit
- die Filtration von Partikeln (Absetzung von Schwebstoffen)
- die Stimulation mikrobieller Prozesse
- die Produktion zusätzlichen Sauerstoffs
- die Absorption von Metallen im pflanzlichen Detritus
- einen ästhetischen Anblick
- die Schaffung neuer Lebensräume für Pflanzen und Tiere (HEDIN et al. 1994)

Vorteile dieser passiven Wasserbehandlung bestehen in der Ausnutzung natürlicher Prozesse, in den geringen Kosten für Wartung und Chemikalien, den Einsatz bei langen Standzeiten (25 bis 50 Jahre) und die mögliche Integration in Renaturierungsprojekte. Die Gestaltung der künstlichen Feuchtgebiete sollte den natürlichen Gegebenheiten des Standortes angepasst werden und kann zur Erhöhung der Biodiversität des Gebietes führen (SKOUSEN et al. 1998).

FAULKNER & SKOUSEN (1994) beobachteten in künstlichen Feuchtgebieten zur Reinigung von Grubenwässern in West Virginia geringe jahreszeitliche Variabilitäten der Aciditäts- und Eisenentfernungsraten. Künstliche Feuchtgebiete können in aerobe und anaerobe Systeme unterschieden werden. In Abbildung 4 ist ein aerobes und ein anaerobes Feuchtgebiet dargestellt. Die Unterschiede in Aufbau und Wirkungsweise von aeroben und anaeroben Feuchtgebieten werden im folgenden Abschnitt ausführlicher dargestellt.



Abb. 4: a) aerobes Feuchtgebiet und b) anaerobes Feuchtgebiet (aus SKOUSEN 1997)

#### 4.3.4.1 Aerobe Feuchtgebiete

Für die erfolgreiche Reinigung von netto-alkalischen Grubenwässern mit pH-Werten  $\geq 6$  können aerobe Feuchtgebiete eingesetzt werden. Dazu wird das Wasser gesammelt und über ein Flachwassersystem (15 bis 50 cm Tiefe) geleitet. Der Untergrund des Reinigungssystems besteht aus einem relativ undurchlässigen Sediment, das sich aus tonhaltigem Material, Boden und Grubenabraum, auf dem sich eine organische Schicht befindet, zusammensetzen kann. In diese Schicht wird eine Feuchtgebietsvegetation, bestehend z. B. aus *Typha* und *Phragmites*, angepflanzt. Eine schematische Darstellung des Aufbaus eines aeroben Feuchtgebietes ist in Abbildung 5 aus YOUNGER (2000) dargestellt. Die dominierenden biologischen und chemischen Prozesse finden in der flachen Oberflächenzone statt (SKOUSEN et al. 1998). Infolge des verringerten Durchflusses und der vergrößerten Oberfläche wird das Wasser belüftet und die Metallentfernung gefördert (HEDIN et al. 1994). Nach SKOUSEN et al. (1998) ist der Umfang der Metallentfernung abhängig von:

- der gelösten Metallkonzentration
- dem pH-Wert
- der Netto-Alkalität des Wassers
- der Exposition zur Luft und der daraus resultierenden Konzentration an gelöstem Sauerstoff
- dem Vorhandensein von aktiver mikrobieller Biomasse
- der Verweilzeit des Wassers im Feuchtgebiet

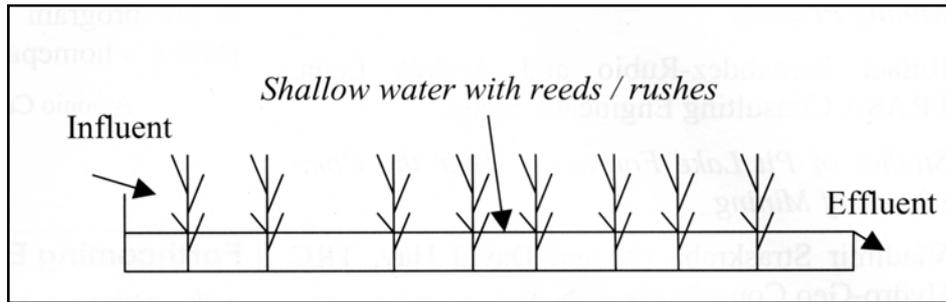


Abb. 5: Schematischer Aufbau eines aeroben Feuchtgebietes (aus YOUNGER 2000)

Durch chemische Reaktionen und biochemische Prozesse werden die Metalle im Wasser oxidiert und hydrolysiert. Es werden Eisen-, Aluminium- und Manganhydroxide gebildet, die ausfallen und sich im Sediment sowie im organischen Material ansammeln. Die Rate der Eisenoxidation (Gl. 2) steigt ab einem pH-Wert von 6 schnell an, wobei  $H^+$ -Ionen freigesetzt werden. Im Wasser sollte genügend Alkalität zum Neutralisieren der entstehenden Säuren vorhanden sein, damit die Metallausfällung weiter fortgesetzt werden kann. Die Manganoxidation wird von Mikroorganismen ab einem  $pH > 6$  katalysiert, bei  $pH < 6$  findet sie nicht statt. Es wird vermutet, daß die Manganoxidation langsamer als die Eisenoxidation verläuft; in Anwesenheit von  $Fe^{2+}$ -Ionen kommt es zu einer Verminderung oder Umkehr der Manganoxidation. Mangan wird ab einem pH-Wert von 9 ausgefällt. Folglich werden in einem aeroben Feuchtgebiet Eisen und Mangan nicht gleichzeitig, sondern nacheinander entfernt (SKOUSEN et al. 1998).

In HEDIN et al. (1994) werden Faktoren für die Größe eines aeroben Feuchtgebietes vorgeschlagen, die von verschiedenen Studien über künstliche Feuchtgebiete abgeleitet sind. Für die Entfernung von Eisen aus netto-alkalischem Wasser werden 10 bis 20  $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ , für Mangan 0,5 bis 1  $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  angegeben. Die Empfehlung von 1  $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$  für Mangan ist günstiger, da bereits bei mittleren Konzentrationen ( $< 50$  mg/L) toxische Effekte auftreten. Die Standzeiten von aeroben Feuchtgebieten sind abhängig von der Sedimentationsrate der ausgefallenen Partikel. Aus diesem Grund wird empfohlen, zwischen Wasseroberfläche und Beckenabgrenzung einen Freibord von 1 m einzuplanen. Beobachtungen der Schlammakkumulation in existierenden aeroben Feuchtgebieten weisen darauf hin, daß für einen Zeitraum von 20 bis 25 Jahren ein Freibord von 1 m ausreichend ist. Der Boden einer solchen Feuchtgebietszelle sollte eine Neigung von über 3 % aufweisen (HEDIN et al. 1994).

In vielen existierenden Behandlungssystemen wird die Beseitigung des Eisens durch die gelöste Sauerstoffkonzentration im Wasser begrenzt. Durch den Einbau von Wasserfällen, Stufen bzw. Kaskaden wird das Wasser zusätzlich mit Sauerstoff angereichert. Diese Erhöhung der Menge an

gelöstem Sauerstoff reicht aus, um etwa 50 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  zu oxidieren. Für die Reinigung von Grubenwässern mit höheren Konzentrationen an  $\text{Fe}^{2+}$  ist eine Serie von Belüftungsstrukturen und Sedimentationsbecken (Abb. 6) erforderlich. In den Sedimentationsbecken kann die Aufenthaltszeit, die für die Eisenoxidation und Hydrolyse notwendig ist, und der Raum, der zur Ausflockung des Eisens aus der Suspension benötigt wird, gewährleistet werden. Oft sind solche Feuchtgebietszellen untereinander mit V-Wehren, Rohren bzw. kleinen Kanälen, die der Belüftung dienen, verbunden. Dabei kann die aus Höhenunterschieden resultierende kinetische Energie ausgenutzt werden. Überläufe sollten so konstruiert werden, daß sie maximale Abflüsse aushalten. Kanäle sollten mit nicht biologisch abbaubaren erosionsbeständigen Materialien ausgekleidet sein. Werden Verbindungsrohre verwendet, können Verstopfungen durch den Einsatz von PVC Rohren mit Durchmessern  $> 30$  cm verringert werden (HEDIN et al. 1994). Der Einbau von Wehren, Rohren und Kanälen führt zu Problemen und sollte deshalb vermieden werden.

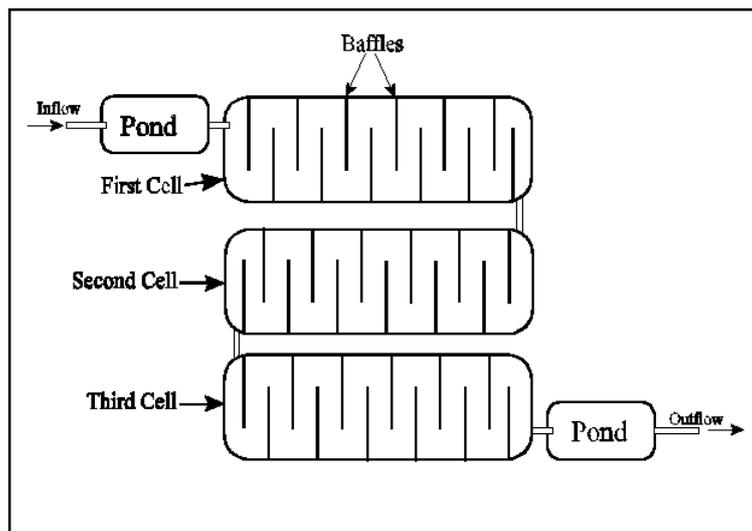


Abb. 6: Kombination mehrerer Feuchtgebiete (aus EPA 2001)

In HEDIN et al. (1994) werden erfolgreiche Behandlungen von Grubenwässern mit einer Netto-Acidität bis 100 mg/L  $\text{CaCO}_3$  durch aerobe Feuchtgebiete beschrieben. In diesen Fällen wird zusätzlich Alkalität in das Wasser gegeben oder vom System selbst erzeugt. Die Reinigungsfunktion ist nach SKOUSEN et al. (1998) bei Grubenwässern mit pH-Werten  $< 4,5$  unzureichend. An diesen Standorten wird eine größere Fläche benötigt, die eine längere Aufenthaltszeit ermöglicht, um eine Erhöhung der Alkalität und damit eine optimale Reinigung zu gewährleisten. Jedoch kann gegenwärtig nicht vorausgesagt werden, welche geringfügig

acidischen Wässern erfolgreich behandelt werden können. Daher ist die Behandlung von netto-acidischen Grubenwässern mit alkalitätssproduzierenden passiven Behandlungssystemen, wie anoxischen Karbonatkanälen oder Kompostfeuchtgebieten, sinnvoller.

#### 4.3.4.2 Anaerobe Feuchtgebiete

In anaeroben Feuchtgebieten (Abb. 7) wird netto-acidisches (Acidität > 300 mg/L als CaCO<sub>3</sub>) oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-haltiges Wasser mit Fe<sup>3+</sup> oder Al<sup>3+</sup>, pH-Werten < 5,6 und gelöstem Sauerstoff gereinigt. Dabei durchfließt bzw. überfließt das zu reinigende Wasser ein Flachwassersystem (0 bis 10 cm Tiefe) und ein Kompostbett (30 bis 60 cm Dicke). Diese Kompostschicht, von der auch der Name Kompostfeuchtgebiet herrührt, kann aus verschiedenem organischen Material wie Pilzkompost, Dung (Pferdemist, Kuhmist) oder Rindenresten bestehen. Die Feuchtgebietsvegetation setzt sich, wie in aeroben Feuchtgebieten, aus *Typha*- und *Phragmites*-Pflanzen sowie anderen auftauchenden Pflanzen zusammen. Sie stabilisieren das Substrat und versorgen das System zusätzlich mit organischem Material. Günstig ist die Anpflanzung der Vegetation vor der Flutung der Feuchtgebietszellen (HEDIN et al. 1994).

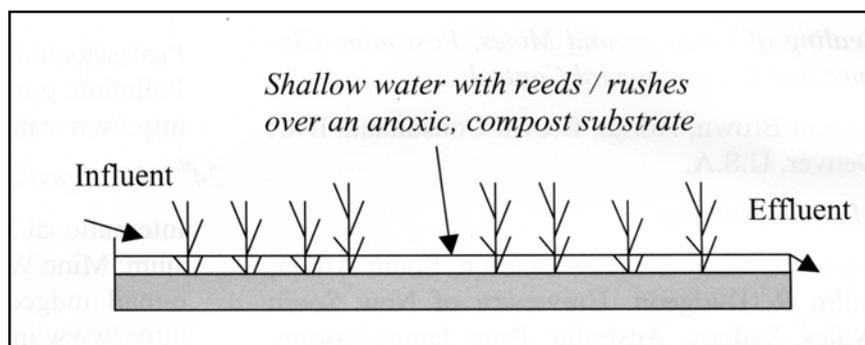


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines anaeroben Feuchtgebietes (aus YOUNGER 2000)

An der Wasseroberfläche eines anaeroben Feuchtgebietes treten die selben Prozesse wie in einem aeroben Feuchtgebiet auf. Die Reaktionen in dieser Zone werden durch die vorhandene Alkalität und den gelösten Sauerstoff begrenzt. In der darunterliegenden Schicht stellen sich durch den Verbrauch von Sauerstoff beim Abbau der organischen Substanz reduzierende Bedingungen ein. Diese bakteriellen Reaktionen bewirken eine Reduktion vieler Elemente (z.B. Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup>, U<sup>6+</sup> zu U<sup>4+</sup>).

Eine der wichtigsten anaeroben Reaktionen ist die Sulfatreduktion (Gl. 41) durch sulfatreduzierende Bakterien, z.B. *Desulfovibrio* und *Desulfotomaculum* (SKOUSEN et al. 1998). Durch die Sulfatreduktion wird bicarbonatische Alkalität erzeugt, die Säuren neutralisiert und der pH-Wert des Wassers angehoben. Ein Teil des organischen Substrates (z. B. CH<sub>2</sub>O in Gl. 41) dient als Nährstoff- und Energiequelle für den bakteriellen Stoffwechsel. Über die Sulfatreduktion wird in Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotential Schwefelwasserstoff und eine Vielzahl von Metalldisulfiden (z. B. FeS, FeS<sub>2</sub>) gebildet, letztere lagern sich im Substrat ab (EPA 2001).



Mikrobielle Mechanismen zur Bildung von Alkalität leisten dabei einen entscheidenden Beitrag bei der Langzeitbehandlung von Grubenwässern. Die Mechanismen und die Effizienz einer Grubenwasserbehandlung durch konstruierte Feuchtgebiete können jahreszeitlich variieren und von dem Alter des Feuchtgebiets beeinflusst werden. Wie aerobe Feuchtgebiete sind auch anaerobe Systeme überaus erfolgreich bei der Behandlung von Wasser mittlerer Qualität mit kleinen Durchflußraten, wobei in anaeroben Feuchtgebieten manche Reaktionsprozesse besser ablaufen (SKOUSEN et al. 1998).

HEDIN et al. (1994) schlägt für die Verringerung der Acidität in netto-acidischem Wasser eine Rate von 3,5 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> für die Größe eines anaeroben Feuchtgebietes vor. Demnach kann die Fläche wie folgt berechnet werden:

$$A = M_f / RR \quad (42)$$

mit  $M_f$  Metallfracht [g·d<sup>-1</sup>]

$RR$  Reduktionsrate [g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>]

Die Reduktionsrate (Tab. 6) kann nach zwei Kriterien, den sogenannten CC (compliance criteria, müssen erfüllt sein) und RIC (reasonable improvement criteria, können erfüllt werden) bestimmt werden (HEDIN et al. 1994). Sie kann jahreszeitlich schwanken und zwischen 2 bis 12 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> betragen. Im Winter sind niedrigere Entfernungsraten als im Sommer festzustellen (HEDIN et al. 1994).

Tab. 6: Reduktionsrate für netto-alkalisches und netto-acidisches Grubenwasser  
(verändert nach HEDIN et al. 1994)

	Reduktionsrate für	
	netto-alkalisches Grubenwasser	netto-acidisches Grubenwasser
CC	10 g Fe·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>	3,5 g Acidität m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>
RIC	20 g Fe·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>	7 g Acidität m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup>

Ein weiteres Kriterium für die Bestimmung der Größe eines Feuchtgebietes ist die Sulfatreduktionsrate nach SKOUSEN et al. (1998). Es ist zu beachten, daß der pH-Wert für sulfatreduzierende Bakterien im Bereich von 5 bis 9 liegt. In das System sollte weniger Acidität gelangen als neutralisiert werden kann. Die Sulfatreduktionsrate wird in mol pro Volumeneinheit des Substrates und pro Tag angegeben. Beobachtet wurden Reduktionsraten im Bereich von 100 bis 300 mol·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. Die Berechnung erfolgt über ein Gleichgewicht, wobei der pH-Wert des zufließenden Wassers im Bereich des Bakterienoptimums liegt:

$$R \cdot V > \text{Zufluß an Acidität, wobei Zufluß an Acidität } \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} = Q \cdot (M_2 + 1,5 M_3 + 0,5 \cdot 10^{3-\text{pH}}) \quad (43)$$

- mit:  $R$  Rate der Sulfatreduktion (100 bis 300 mol·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>)  
 $V$  Volumen des Substrates [m<sup>3</sup>]  
 $Q$  Durchfluß [L·d<sup>-1</sup>]  
 $M_2$  Konzentration der zweiwertigen Metalle (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) im Zufluß [mmol·L<sup>-1</sup>]  
 $M_3$  Konzentration der dreiwertigen Metalle (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) im Zufluß [mmol·L<sup>-1</sup>]

Die optimale Funktion des Systems ist gegeben, wenn der Zufluß an Säuren kleiner ist als die Sulfatreduktionsrate multipliziert mit dem Volumen des Substrates. Bei niedrigen pH-Werten sollte das hinzufließende Wasser über eine größere Fläche verteilt werden. Es muß vermieden werden, daß die Neutralisationskapazität der oberen Substratschicht vollständig in Anspruch genommen wird, da sich sonst der pH-Wert verringert und die Sulfatreduktion hemmt. Prinzipiell wird das Substrat eines Feuchtgebietes nicht durchmischt. SKOUSEN et al. (1998) gibt Belastungen, die abhängig vom pH-Wert sein können, von weniger als 70 bis mehr als 360 L·min<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> an.

In einigen Feuchtgebietssystemen werden den anaeroben Becken aerobe Becken vorgeschaltet, in denen Eisen oxidiert und ausfällt. Diese Anwendung ist bei Grubenwässern mit pH-Werten um den Neutralisationspunkt sinnvoll, die natürlich vorliegen oder durch einen anoxischen Karbonatkanal eingestellt werden. Aufgrund der Belüftung ist eine schnelle Entfernung des Eisens zu erwarten. Weist das zu reinigende Wasser dagegen pH-Werte  $< 4$  auf, ist eine derartige Anordnung nicht sinnvoll. Eine hohe Entfernrungsrate von Eisen in diesen aeroben Becken kann nicht erwartet werden, da die Eisenoxidation und -ausfällung bei niedrigen pH-Werten sehr langsam verläuft.

#### 4.3.5 RAPS-Systeme

Eine weitere Möglichkeit zur passiven Behandlung von Grubenwasser sind „Reducing and Alkalinity Producing Systems“, kurz RAPS zu sehen. Sie werden auch als „Successive Alkalinity Producing Systems“ (SAPS) bezeichnet (YOUNGER 2000). Diese Technologie (Abb. 8) ist eine Kombination von einem anaeroben Feuchtgebiet und einem anoxischen Karbonatkanal. KEPLER & MCCLEARY (1994) entwickelten dieses hybride System, um die in anoxischen Karbonatkanälen und in Feuchtgebieten auftretenden Probleme zu beheben (ORDONEZ et al. 1999). In einem Becken wird das zu reinigende Wasser angestaut und durchsickert eine Schichten aus organischem Substrat und eine Kalksteinschicht; beide Schichten müssen ausreichend durchlässig sein. Die organische Schicht kann aus Pferdemist, Kuhmist, Pilzkompost oder Holzspänen bestehen. Ihre Aufgabe ist die Erzeugung von Alkalität, die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$ - zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und der Verbrauch von Sauerstoff. Enthält das Wasser beim Eindringen in die Karbonatschicht noch Sauerstoff, kann es zur Bildung von Eisenhydroxiden und damit zur Einschränkung der Kalksteinauflösung kommen (ORDONEZ et al. 1999). Im Vergleich zu einem horizontal durchflossenen anaeroben Feuchtgebiet führt ein Vertikaldurchfluß zu einer erhöhten Wechselwirkung des Wassers mit dem organischen Substrat sowie dem darunterliegenden Kalkstein. Die Verweilzeit des Wassers in dieser Schicht sollte zwischen 12 bis 15 h betragen. In dieser Zeit wird dem Wasser durch die Auflösung des Kalksteins Alkalität zugeführt. Unterhalb der Kalksteinschicht bzw. am Abfluß befindet sich ein System aus Drainagerohren, die das Wasser in ein anschließendes Absetzbecken transportieren, in dem die vorhandenen Metalle unter aeroben Bedingungen oxidieren und ausfallen. Beide Becken sind am Boden abgedichtet, damit das Grubenwasser nicht in den darunterliegenden Boden versickern kann (ORDONEZ et al. 1999).

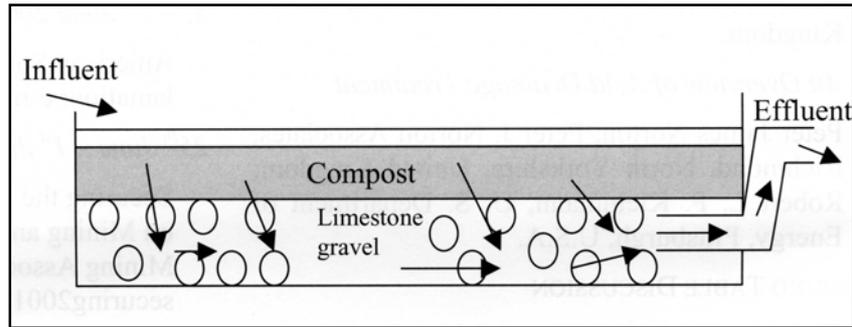


Abb. 8: Schematischer Aufbau eines RAPS-Systems (aus YOUNGER 2000)

Die Angaben über die Mächtigkeiten der verschiedenen Schichten variieren in der Literatur. Nach EPA (2001) ist die Höhe des Wasseranstaus abhängig von Druck, der dazu benötigt wird das Wasser durch die darunterliegenden Schichten zu drücken. Die Durchsickerungsrate muß ausreichend für die biochemischen und chemischen Reaktionen sein. KEPLER & MCCLEARY (1994, in EPA 2001) geben Wassertiefen von 160 bis 190 cm, SKOUSEN et. al. (1995, in EPA 2001) von 120 bis 250 cm an. DEMCHAK et al. (1998) schlagen für ein typisches RAPS-System eine Anstautiefe von 50 bis 150 cm und eine Dicke der Kalksteinschicht von 50 bis 200 cm vor. Basierend auf den Erkenntnissen aus vier RAPS-Systemen in Pennsylvania empfehlen diese Autoren weiterhin eine Mindestdicke der organische Schicht von 50 bis 60 cm, um reduzierende Bedingungen in diesem Bereich zu gewährleisten. KEPLER & MCCLEARY (1994) sind der Meinung, daß die Dicke der organischen und der Kalksteinschicht auf der Aufenthaltszeit, die für die maximale Alkalitätserzeugung benötigt wird, beruhen sollten.

DEMCHAK et al. (1998) berichten von Aciditätsentfernungsraten zwischen  $11,2$  und  $51,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . Diese Ergebnisse liegen deutlich über den Leistungen von anaeroben Feuchtgebieten, aber bis auf einen Wert unter den  $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , die von KEPLER & MCCLEARY (1994, in DEMCHAK et al. 1998) angegeben werden. Im Vergleich zu konventionellen Feuchtgebieten wird nach WATZLAF (1998, in ORDONEZ et al. 1999) in RAPS-Systemen zehnmals mehr Alkalität erzeugt, wodurch für den Bau der Behandlungsanlage 40 % weniger Fläche verbraucht wird (JOUNGER et al. 1997, in ORDONEZ et al. 1999).

Während der Einsatzdauer eines RAPS-Systems ist es wichtig, daß das System nie trocken fällt, da sonst Sauerstoff- und Sulfatreduktion stillstehen und Sauerstoff in die Kalksteinschicht eindringen kann (EPA 2001). An der Oberfläche des organischen Substrates bildet sich eine Schicht aus Metallhydroxiden, die ein späteres Einsickern von Wasser unterbinden kann.

Für die Kalkulation der Karbonatmenge können die Berechnungsweisen für anoxische Karbonatkanäle (Gl. 37 bis 40) verwendet werden (SKOUSEN 1997). Die Größe eines sich anschließenden Feuchtgebietes kann auf der Flächenberechnung für aerobe Feuchtgebiete zur Reinigung von netto-alkalischem Grubenwasser basieren.

#### 4.3.6 Groboberflächenfilter

Aufgrund verschiedener Probleme wie hoher Bevölkerungsdichte, geringe freie Fläche und hohen Bodenpreisen wurde nach einer Alternative zu konstruierten Feuchtgebieten gesucht und eine neue Möglichkeit zur Entfernung von Eisen aus netto-alkalischen Grubenwässern mit einem sogenannten „roughing filter“ (Groboberflächenfilter) entwickelt. Dabei handelt es sich um gefüllte Kanäle mit Steinen oder anderen Materialien mit großer Oberfläche, in denen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen oberflächenkatalysiert oxidiert werden. Dabei wird in einem Zwei-Stufen-Prozeß die natürliche Ausfällung ausgenutzt. Im ersten Schritt werden die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen durch Sorption an polare Eisenhydroxid-Oberflächen gebunden und in situ von gelöstem Sauerstoff oxidiert. Mit dem Prozeß der Eisenhydroxidbildung ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) als Katalysator wird eine weitere Schicht von Eisenhydroxid an der Oberfläche gebildet. Die Oxidation der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verläuft bei dieser Methode wesentlich schneller als in freier Lösung. Für die Anlagerung von Eisenhydroxiden und die Aktivierung und Unterstützung der oberflächenkatalysierten Oxidation erscheint die Nutzung von gepackten Reaktoren mit Medien von großen spezifischen Oberflächen. Dazu wurde ein kommerzielles PVC-Filtermedium und Schlackenwolle verwendet, die eine hohe spezifische Oberfläche aufweist. Die meisten Experimente wurden unter ungesättigten Fließbedingungen durchgeführt. In einem Forschungsprojekt in Großbritannien wurden zwei Reaktoren über einen Zeitraum von sechs Monaten erprobt, bei denen die durchschnittliche Eisenkonzentration im Zufluß bei 1,43 mg/L und zwischen 0,38 und 0,41 mg/L Eisen im Abfluß lag. Mit der Variation der Eisenfracht im Zulauf stieg die Eisentfernungsrates mit der Belastungsrate bis ungefähr 14 g/d linear an. Die Retentionszeit des Wassers im Reaktor betrug weniger als 70 s. Eine Kombination von kurzen Retentionszeiten und effektiver Eisentfernung bei geringen Zuflußkonzentrationen zeigt, daß diese Reaktoren eine effektive Alternative zu aeroben Feuchtgebieten darstellen können, insbesondere an Standorten, bei denen die Topographie bzw. die Gebietsgröße den Einsatz von Feuchtgebieten eingeschränkt. In der Praxis erfordert die großmaßstäbliche Anwendung der oberflächenkatalysierten Oxidation der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen das Abwägen einer Vielzahl von Faktoren, zu denen die Instandhaltungsbedingungen, die logistische

und regelmäßige Beseitigung des Schlammes, die Entsorgung oder Wiederverwendung zählen. Ein Beispiel dieser Anwendung ist in Skinningrove (England) zu finden. Nach dem Abbau von Eisenerz wurde die Grube in den 60er Jahren stillgelegt und geflutet. Das abfließende Wasser ist etwas salzhaltig, netto-alkalisch und besitzt durchschnittliche Gehalte an gelöstem Eisen von  $16,3 \pm 0,8$  mg/L. An diesem Standort wurde eine Pilotanlage errichtet und für sechs Monate in Betrieb genommen. Der Reaktor ist 9,5 m lang und weist acht Filterkammern auf, die mit Schlackenwolle gefüllt sind. Die Verweilzeit betrug durchschnittlich vier Minuten. In Anhang 1 ist der schematische Aufbau der Pilotanlage und der im Sommer 2000 aufgebauten Behandlungsanlage dargestellt. Die Wasserbehandlungstechnologie der Grobooberflächenfilter wird oft auch zum Filtern von mit Sedimenten belastetem Wasser verwendet (YOUNGER 2000).

#### 4.3.7 Mögliche Probleme in passiven Grubenwasserbehandlungsanlagen

Bei optimaler Planung und Konstruktion kann die Reinigung von kontaminierten Wässern mittels einer passiven Wasserbehandlungsanlage mit minimalem Wartungsaufwand und Kosten durchgeführt werden. Probleme entstehen in der Regel durch mangelhafte Konstruktion oder fehlerhafte Entwürfe. Während des Einsatzes von passiven Behandlungssystemen muß die Instandhaltung gewährleistet sein. Dazu zählen die Reinigung von Kanälen, die Wiederherstellung von Dämmen, Überläufen oder Böschungen und die Sichtkontrolle. Weiterhin ist zu gewährleisten, daß keine Schädlinge das System zerstören. Verschiedene Insekten, wie zum Beispiel der Heerwurm, zerstören die Vegetation. Bisamratten können Löcher in Dämme graben, Rohrkolben sowie andere aquatische Vegetation beschädigen und herausreißen. Die Verwendung von speziellen Materialien zur Auskleidung der Kanäle und beim Aufbau der Dämme verringert die Gefahr der Zerstörung. Auch Biber können durch Anstauungen eine Veränderung des Wasserstandes verursachen und dadurch die Vegetation stark schädigen. Die Tätigkeiten der Tiere sind schwierig zu kontrollieren, insbesondere wenn sich diese erst einmal etabliert haben (HEDIN et al. 1994).

In die Planung eines Feuchtgebietes muß neben der Wasserqualität auch die Wassermenge einbezogen werden. Viele Systeme dürfen nicht trockenfallen, ein Überfluten führt zu einem Abfluß von ungereinigtem Wasser. Rückhaltebecken fangen in niederschlagsreichen Zeiten das Wasser auf und gewährleisten in Trockenzeiten einen einheitlichen Durchfluß. Die angepflanzte Vegetation darf den geplanten Durchfluß des Wassers nicht beeinträchtigen. Während des Baus eines RAPS-Systems muß auf die gleichmäßige Verteilung von Kalkstein und organischem

Substrat geachtet werden. Eine Variation der Pflanzenarten und damit die Vermeidung von Monokulturen ist unbedingt zu gewährleisten, um eine möglichst große Biodiversität zu erreichen.

#### 4.3.8 Anwendungsbeispiele passiver Grubenwasserbehandlungsanlagen

An der Universität Oviedo (Spanien) wurden mehrere Experimente durchgeführt, um die Effizienz von passiven Behandlungssystemen zur Grubenwasserreinigung zu überprüfen. In einer Versuchsreihe wurde ein Mischsystem in Laborgröße entwickelt, das synthetisches Grubenwasser mit hohen Konzentrationen an Mangan (200 mg/L), Eisen (50 mg/L), Sulfat (10 g/L) und einen pH-Wert von 3 reinigt. In der ersten Phase bestand das System aus einem anoxischen Karbonatkanal und einem Sedimentationsbecken. Schon nach einer Versuchsperiode nahm die Effizienz des Systems aufgrund von Eisenablagerungen und Kalksteinverkrustungen ab. In der zweiten Phase wurde ein RAPS-System mit einer Kaskade und einem Feuchtgebiet kombiniert. Das RAPS-System bestand aus einer PVC-Säule mit 60 L Fassungsvermögen, mit einer 40 cm dicken Schicht aus organischem Material und einer 40 cm dicken Kalksteinschicht gefüllt war, die durch ein Geotextil voneinander getrennt waren. Darüber wurde Wasser angestaut. Das Laborfeuchtgebiet bestand aus einem 375 L-Behälter, der mit organischem Material und Kalkstein gefüllt war. Die Durchflußrate betrug konstant 7 mL/min. Im Mischsystem belief sich die Verweilzeit auf mehr als 2 Wochen, davon entfielen 3,5 Tage auf das RAPS-System, 3 Tage auf die Kaskade und 10 Tage auf das Feuchtgebiet. Während dieser Zeit wurde ein Wassermonitoring durchgeführt; pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit gemessen und Wasser- und Sedimentproben entnommen und analysiert. Eine Verbesserung der Wasserqualität zeigte sich deutlich an der Reduktion der berechneten Acidität (Verminderung um 98 %), der Sulfat- (32 %), Mangan- (92 %), Aluminium- (100 %) und der Eisenkonzentration (100 %). Der pH-Wert stieg um 4 Einheiten an, das Redoxpotential verringerte sich im Durchschnitt um 430 mV. Im abfließenden Wasser waren noch 12 mg/L CaCO<sub>3</sub>, 7300 mg/L Sulfat und 7 mg/L Mangan enthalten, der pH-Wert lag bei 8,2 (ORDONEZ et al. 1999).

DEMCHAK et al. (1998) berichten von vier RAPS-Systemen in Pennsylvania. Die wichtigsten Daten der vier Reinigungssysteme: „Howe Bridge“ (Abb. 9), „Filson 1“, „Sommerville“ und „McKinley“ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. In den vier Systemen werden 54 bis 129 mg/L CaCO<sub>3</sub> Acidität (19 bis 100 %) und 0 bis 129 mg/L (0 bis 92 %) Eisen zwischen

Zufluß und Abfluß abgebaut, außerdem steigen Alkalität und die Kalziumkonzentration an. Die Unterschiede in der Behandlungsleistung der vier RAPS-Systeme beruhen auf der Durchflußrate, der Wasserqualität des Zuflusses, der Verweilzeit und dem Alter des Systems.

Tab. 7: Wichtige Daten von vier passiven Grubenwasserbehandlungssystemen in Pennsylvania (DEMCHAK et al. 1998)

Parameter	Howe Bridge	Filson 1	Sommerville	McKinley
erbaut	November 1991	Sommer 1994	Sommer 1995	1996
Größe [m <sup>2</sup> ]	1500	420	1350	600
Baukosten [\$]	62 500	23 000	51 875	17 875
Wasserhöhe [cm]	190	125	100	40
organ. Material	Pilzkompost,	Pilzkompost,	Pferdemist,	Pilzkompost,
Schichtdicke [cm]	45	40	35	15
Kalkstein [cm],	45	65	40	40
Menge [t]	1589	645	1271	567
Anzahl der Rohre und Durchmesser	2 Rohre mit 10 cm Durchmesser	1 Rohr mit 15 cm Durchmesser	1 Rohr mit 15 cm Durchmesser mit 4 lateralen Rohren	1 Rohr mit 10 cm Durchmesser, 30 m Länge
pH-Wert:	<sup>1)</sup>			
Zufluß	4,5 bis 6,5	3,4 bis 3,9	3,4 bis 3,5	4,0 bis 4,4
Abfluß	5,5 bis 6,2	4,4 bis 4,9	4,4 bis 4,6	4,5 bis 6,5
Zufluß [L·min <sup>-1</sup> ]	132	219	159	53
[L·min·m <sup>-2</sup> ]	0,09	0,52	0,12	0,09
Acidität [mg·L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> ]				
Zufluß	324 bis 332	240 bis 254	296 bis 398	42 bis 72
Abfluß	192 bis 206	164 bis 194	224 bis 246	0 bis 7
Säureabbaurate [g·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> ]	17,4	51,5	18	11,2
Verweilzeit [d]	27	2,4	6,1	5,6

<sup>1)</sup> Vorbehandlung mit anoxischem Karbonatkanal

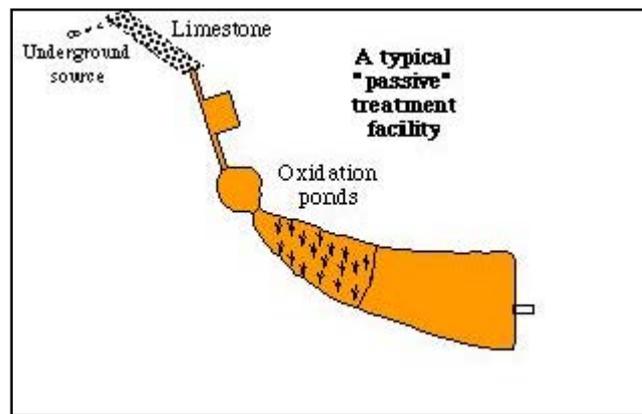


Abb. 9: Schematische Zeichnung der passiven Behandlungsanlage Howe Bridge in der Nähe von Clarion, Pennsylvania (aus o.N.)

Für reduzierende Bedingungen ist eine minimale Dicke der organischen Schicht von 50 bis 60 cm nötig. Die organische Schicht sollte sich langsam zersetzen und die Mikrobengemeinschaft über einen längeren Zeitraum ausreichend mit Kohlenstoff versorgen können. Nach Meinung der Autoren kann die Betriebszeit durch das Auffüllen der organischen Schicht um 5 bis 10 cm nach 2 bis 3 Jahren oder vollständiges Entleeren und Austauschen verlängert werden. Der Einbau von Pilzkompost und einem gröberem Material wie z. B. Holzspänen kann die Nutzungsdauer verlängern, da gröberes Material eine langsamere Abbaukinetik aufweist.

Probleme während der Betriebszeit ergaben sich beim Sommerville-RAPS, da die organische Schicht nicht gleichmäßig aufgebracht wurde. Das Wasser verteilte sich nicht über die gesamte Fläche des RAPS-Systems, es bildete sich eine bevorzugte Fließrichtung, wodurch sich die Reinigungsleistung verringerte. Durch die lange Einsatzdauer von über sechs Jahren akkumulierten Eisenflocken an der Oberfläche der organischen Schicht des RAPS Howe Bridge. Ihre Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit ist noch unklar. Einerseits können zusätzliche Bereiche mit reduzierenden Bedingungen und Anlagerungsflächen für gelöste Metalle geschaffen werden, andererseits kann die Abwärtsbewegung des Wassers vermindert werden.

Ein interessantes Resultat der Wasseranalysen ist die Zunahme des Sulfatgehaltes im abfließenden Wasser. Im allgemeinen wird von einer Abnahme der Sulfatkonzentration durch bakterielle Sulfatreduktion in der organischen Schicht ausgegangen. Außerdem wird Sulfat an Eisen- und Aluminiumhydroxiden absorbiert und durch Bildung von verschiedenen Aluminium- und Eisenhydroxidsulfaten (wie Jarosit  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , Jurbanit  $\text{AlOHSO}_4$ ) ausgefällt. Eine mögliche Erklärung sehen die Autoren in dem Vorhandensein von farblosen Schwefelbakterien, wie sie in vielen Feuchtgebieten zur Reinigung von Bergwerkswässern nachgewiesen wurden. Sie können unter reduzierenden Bedingungen Sulfide als Granulate akkumulieren und unter oxidischen Bedingungen wieder Sulfate bilden.

SKOUSEN (1995) berichtet in einem Artikel über das „Douglas Abandoned Mine Land Project“ und das „Douglas Highwall Mine Land Project“ über den Einsatz eines kombinierten passiven Reinigungssystems. Tabelle 8 enthält die wichtigsten Parameter des acidischen Grubenwassers aus dem Kohlebergbau der Davis Coal & Coke Company in West Virginia.

Tab. 8: Wichtigste Parameter des acidischen Grubenwassers aus dem Kohlebergbau der Davis Coal & Coke Company in West Virginia (verändert nach SKOUSEN 1995)

Parameter	Wert
Abflußrate	19 bis 351 L/s
pH-Wert	2,8 bis 3,7
Acidität	400 bis 600 mg/L CaCO <sub>3</sub>
Eisen gesamt, davon Fe <sup>2+</sup> und Fe <sup>3+</sup>	25 bis 40 mg/L, davon 14 bis 23 mg/L und 11 bis 17 mg/L
Mangan	5 bis 11 mg/L
Aluminium	30 bis 55 mg/L
Sulfat	700 bis 800 mg/L
gelöster Sauerstoff	< 1 bis 4 mg/L

Mit einem Zwei-Phasen-System, das aus einem aeroben/anaeroben Feuchtgebiet und einer darunterliegenden Kalksteinschicht (Abb. 10) besteht, wird das abfließende kontaminierte Grubenwasser gereinigt. Am Ende des Systems befindet sich ein Absetzbecken.

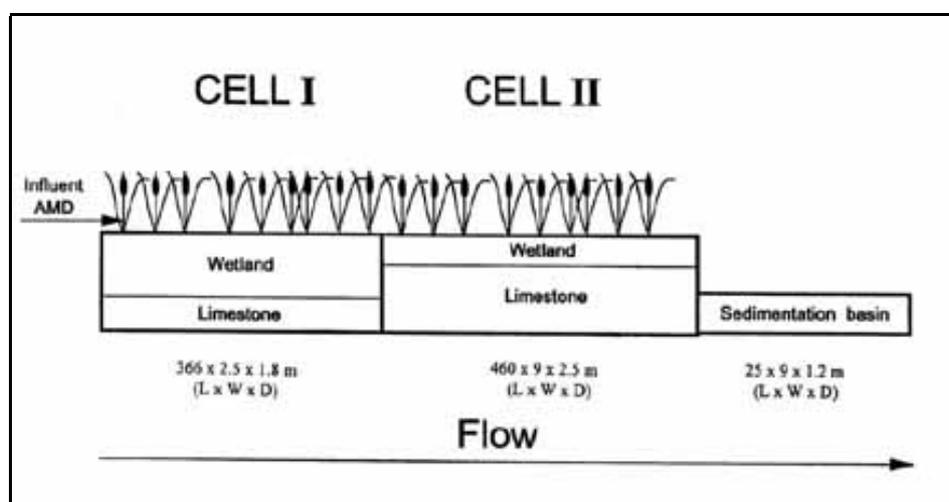


Abb.10: Schematische Darstellung des kombinierten Reinigungssystems (aus SKOUSEN 1995)

Der Aufbau der zwei Zellen (Tab. 9) soll die folgenden Prozesse unterstützen:

1. Entfernung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen aus dem Wasser durch:
  - a) Absorption oder Ausfällung an der Oberfläche der organischen Schicht,
  - b) mikrobielle Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im anaeroben Sediment.
2. Verbrauch des gelösten Sauerstoffes im Wasser durch Oxidation der organischen Substanz.
3. Hinzufügung von Alkalität ins Wasser durch:
  - a) mikrobielle Sulfatreduktion in der anaeroben Bereich der organischen Schicht,
  - b) Lösung von Kalkstein aus der Karbonatschicht – wie in einem anoxischen Karbonatkanal.
4. Belüftung und Metallausfällung im Sedimentationsbecken, bevor das Wasser in den Vorfluter geleitet wird.

Tab. 9: Aufbau der zwei Behandlungszellen der kombinierten passiven Behandlungsanlage (verändert nach SKOUSEN 1995)

Aufbau	Zelle 1	Zelle 2
Länge [m]	366	460
Breite [m]	2,5	9
Höhe [m]	1,8	2,5
Volumen [m <sup>3</sup> ]	1650	10 350
Organische Schicht: Dicke [m], Volumen [m <sup>3</sup> ]	1,20; 1100 <sup>1)</sup>	0,60; 2480
Kalksteinschicht: Dicke [m], Menge [t]	0,6; 800	1,8; 12 000

<sup>1)</sup> Verhältnis der Mischung 50:40:10 (Torf:Heu:Boden)

Die Berechnung der Lebensdauer des passiven Behandlungssystems basiert auf einer angenommenen Zuflußmenge von 240 g/min und 500 mg/L  $\text{CaCO}_3$  als Acidität. Für eine Lebensdauer von 50 Jahren wurde eine notwendige Menge von 13 000 t Kalkstein mit einem Kalziumkarbonatanteil von 90 % und einer Löslichkeit von 75 % berechnet. Aufgrund der Metallabsorption an dem organischen Material ist die Betriebskapazität begrenzt und beträgt weniger als 50 Jahre. Durch die angepflanzte Vegetation gelangt jedoch zusätzlich organisches Material ins System, wodurch die Lebensdauer vergrößert wird.

Von Juni bis November 1994 erfolgten monatliche und bis September 1995 vierteljährliche Untersuchungen der Wasserqualität des einfließenden und abströmenden Wassers. Einigen Monaten nach der Inbetriebnahme zeigte sich, daß das ursprünglich als anaerob und

eisenreduzierend vorgesehene System nicht wie geplant funktionierte, da im ganzen System beispielsweise gelöster Sauerstoff im Wasser gemessen wurde. Die geringe Durchlässigkeit der organischen Schicht führte zu kurzen Zirkulationszeiten und verminderten Kontaktzeit mit dem organischen Substrat. Aus diesem Grund wurde im November 1994 die Fließgeschwindigkeit durch den Einbau von Heuballen in die erste Zelle herabgesetzt.

Im ersten Jahr erhöhte sich der pH-Wert von durchschnittlich 3 auf maximal 7,3. Später sank der pH-Wert von 5,2 (nach 13 Monaten) auf 3,0 (nach 19 Monaten). Nach vier Jahren lag der pH-Wert des abfließenden Wassers bei über 3,5. Die Acidität des Wassers verringerte sich innerhalb des ersten Jahres von 300 mg/L CaCO<sub>3</sub> bis zu einer Netto-Alkalität von 127 mg/L CaCO<sub>3</sub>. In den folgenden drei Jahre betrug die Acidität im Durchschnitt 169 mg/L CaCO<sub>3</sub>. Durch die signifikante Verminderung der Acidität um über 44 % gelangt weitaus weniger Acidität (ca. 89 t/a) in den Vorfluter als ohne eine passive Behandlung des Grubenwassers (ca. 158 t/a). Im ersten Jahr verließen weder Eisen noch Aluminium das System. Abschätzungen zufolge wurden in diesem Zeitraum über 13 t Eisen und über 18 t Aluminium im Reinigungssystem zurückgehalten. Seitdem werden ca. 6 t Eisen und über 10 t Aluminium pro Jahr im System akkumuliert.

Im Gegensatz zu anderen erfolgreichen RAPS-Systemen mit Aciditätsentfernungsraten von 15 bis 20 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> weist das kombinierte Douglas-System eine Aciditätsentfernungsrates von 34 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> auf.

In Großbritannien wurde im letzten Jahrzehnt des vergangenen Jahrtausends die Technologie der passiven Grubenwasserbehandlung eingeführt. Hintergrund dafür war die weitverbreiteten Grubenschließungen ab ca. 1990 und die damit verbundenen Wasserverunreinigungen. Es existieren 23 betriebsfähige passive Behandlungssysteme und 5 weitere Pilotanlagen in Großbritannien (Stand: April 2000). In Anlage 2 sind die 28 Standorte der passiven Grubenwasserbehandlungsanlagen und wichtige Parameter (Art der passiven Anlage, Größe, Grubenwasserbeschaffenheit) dargestellt. Viele dieser Standorte dienen als Demonstrationsobjekte und werden staatlicherseits unterstützt. Dazu zählen zwölf komplette aerobe-Systeme (von denen sieben von der Coal Authority, einer Regierungsbehörde, betrieben werden), drei RAPS-Systeme, drei anaerobe Feuchtgebiete, eine reaktive unterirdische Barriere, ein System von Großoberflächenfiltern und ein geschlossener Karbonatkanal zur Beseitigung von Zink sowie eine gleichartige Pilotanlage (YOUNGER 2000).

Mit der Variation der Technologie von anoxischen Karbonatkanälen wurde eine neue Möglichkeit zur Behandlung von netto-alkalinem Grubenwasser mit erhöhten Gehalten an gelöstem Zink (> 40 mg/L) in Großbritannien entwickelt und erfolgreich umgesetzt. Diese Art von kontaminiertem Grubenwasser kommt oft in Pb-Zn-Bergbaugebieten in North Pennines vor.

Bei neutralen pH-Werten wird in kompostbasierenden Systemen kein ZnS ausgefällt. In experimentellen Arbeiten wurde festgestellt, daß gelöster Kalkstein unter geschlossenen Systembedingungen die Ausfällung des Zinks als Karbonat (Zinkspat  $\text{ZnCO}_3$ ) fördert. Die Grundform unterscheidet sich ein wenig von konventionellen anoxischen Karbonatkanälen, wobei der größte Unterschied in der schnellen Belüftung liegt. Auf Grundlage von Experimenten wird eine Retentionszeit von 4 h vorgeschlagen. Diese Zeit reicht aus, um aus Grubenwässern mit Zn-Gehalten zwischen 5 bis 10 mg/L 50 % des Zinks zu entfernen. Praktische Probleme können einige Monate nach der Inbetriebnahme auftreten durch mit Zinkspat bedeckte reaktive Kalksteinoberflächen. Die Verwendung von sogenannten Fließbettkonfigurationen, verbunden mit zusätzlichen Investitionen, beseitigt dieses Problem (YOUNGER 2000).

Die Intensivierung und der Ausbau der wissenschaftlichen Forschungen wird von der Europäischen Union durch das Projekt PIRAMID, „Passive In-Situ Remediation of Acidic Mine/Industrial Drainage“, gefördert, aus dem auch die vorliegende Arbeit finanziert wird. Ausführlichere Informationen zu diesem Projekt sind unter <http://www.piramid.org> zu finden.

#### 4.4 Verwahrung von Bergwerken

Die permanente Versiegelung von Bergwerken stellt eine immer häufiger genutzte geotechnische Anwendung zur Verwahrung von Bergwerken dar. Unter der Versiegelung von Bergwerken wird nicht nur die komplette Abdichtung einer Grube verstanden, sondern auch das Verschließen von Stollen und Schächten. In Bergwerken erfolgt der Austrag von Grubenwässern zum Großteil über Stollen bzw. untertägige Auffahrungen aller Art, wie Bohrlöcher, Störungen und andere geologische Strukturen (LANG 1999).

Eine wichtige Voraussetzung für eine effektive und erfolgreiche Grubenabdichtung sind genaue Kenntnisse der geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse des Grubengebietes, wie z. B. die Zusammensetzung der Mineralphasen. Die Fließwege im ungestörten Gestein, die zusetzenden Wässer, eine Modellierung der Flutung sowie der zu erwartende hydrostatische Druck sind Faktoren, die bei einem Grubenverschluß berücksichtigt werden sollten. Ebenfalls wichtig für die Wahl der Grubenverwahrungsmethode ist die Abbaumethode (SCOTT & HAYS 1975). Die Kosten der Grubenverwahrung sind vor allem von der Art, Größe und Lokalisation der Verschließung abhängig (SCOTT & HAYS 1975).

Untertagebergwerke können sowohl über Trocken-, Luft- und hydraulische Abdichtung verschlossen werden. Viele dieser Verfahren werden unter anderem in LANG (1999), SCOTT & HAYS (1975), SKOUSEN et al. (1998) und SKOUSEN & FOREMAN (2000) ausführlicher und mit Beispielen besprochen. Im folgenden Abschnitt werden einige Verfahren kurz vorgestellt.

Eine Trockenabdichtung verhindert den Zugang sowie den Eintritt von Luft und Wasser in die Grube. Sie ist geeignet für kleine oder nicht von Wasser durchströmte Grubenhohlräume (SCOTT & HAYS 1975). Durch die Begrenzung der Bewegung von Luft und Wasser in der Grube wird die Bildung saurer Grubenwässer eingeschränkt. Aufgrund der Abwesenheit bzw. der geringen Gefahr der Entwicklung von hydrostatischen Drücken ist die Konstruktion einfach, die Kosten gering und die Langzeitwirksamkeit gut (SKOUSEN & FOREMAN 2000).

Die Luftabdichtung mit Dämmen, Trennwänden oder Mauern unterbindet den Zugang von sauerstoffreicher Luft in die Grube. Die Abdichtung ist mit einer Klappe, einem Loch oder einem Rohr (Abb. 11) versehen, das die Grubenentwässerung ermöglicht. Da Trümmer oder Sedimente die Öffnungen blockieren können, ist die Lebensdauer begrenzt; bei ansteigendem Wasserdruck kommt es zum Zusammenbrechen oder Durchsickern der Verdichtung und folglich zum Versagen des Systems (SKOUSEN & FOREMAN 2000).

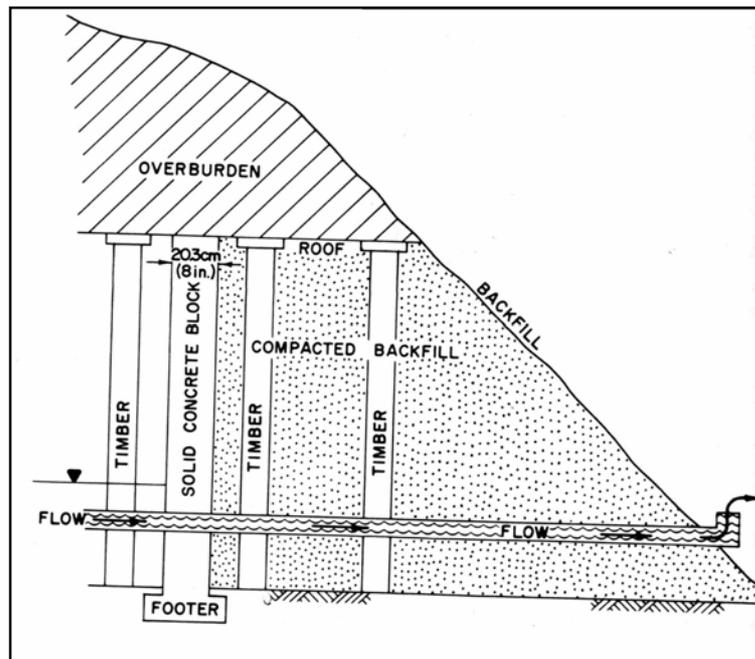


Abb. 11: Luftabdichtung mit Rohr (aus SCOTT & HAYS 1975)

Zu den hydraulischen Abdichtungen zählen unter anderem die Abdichtung durch Pfropfen, Dämme, Injektionen, doppelte Trennwände, permeable Verschlüsse sowie Abdichtungen mit Ton oder Gel (SKOUSEN et al. 1998). Durch den Rückstau des Wassers wird das Flutungsniveau innerhalb der Grube erhöht. Die Flutung eines Bergwerkes dient unterschiedlichen Zielen, sie soll:

- den Zugang zu den Grubenräume unterbinden
- das Zusammenstürzen von untertägigen Hohlräumen und das Bilden von Tagesbrüchen an der Oberfläche verhindern
- möglichst die hydraulische Situation vor Beginn des Bergbaues wiederherstellen
- den Eintrag von Luft und sauerstoffhaltigen Wasser in das Grubengebäude unterbinden bzw. vermindern, so daß die Bildung von saurem Grubenwasser eingeschränkt wird
- den Austrag von kontaminierten Grubenwasser erschweren
- ein Vermischen von kontaminiertem und nicht kontaminiertem Wasser verhindern, damit eine Wasseraufbereitung nicht nötig wird (SCOTT & HAYS 1975, WOLKERSDORFER 1996).

Für die Langzeitstabilität bedeutend ist neben den geochemischen Parametern an der Stelle des Verschlusses – Scherzonen, Klüftigkeit, Porösität, Klüftfüllung – auch die chemische Stabilität des verwendeten Betons. Saures Grubenwasser wirkt auf viele Betongemische aggressiv (LANG 1999).

Die Versiegelung kann mit Pfropfen, sogenannten „underground plugs“, erfolgen. Darunter wird in der Geotechnik der lokale dauerhafte Verschluss von unterirdischen Auffahrungen verstanden. In bergigem Gelände ergeben sich Probleme, wenn eine vollständige Flutung angestrebt wird. Durch Störungen im Gestein sowie durch bergbaulich bedingtes aufgelockertes Gebirge kann es zu Sickerungen um den Pfropfen und zur Entstehung einer Vielzahl diffuser Quellen kommen. In Abbildung 12 (LANG 1999) sind verschiedene Pfropfenarten dargestellt. Länge und Form der Pfropfen wird durch den zu erwartenden Druck, die vertretbare Durchsickerungsrate, die Zusammensetzung des Betons und das umgebende Gestein bestimmt. Umfassenden geotechnische und hydrogeologische Untersuchungen sind von großer Bedeutung, damit der Pfropfen an der richtigen Stelle plaziert wird, die Effektivität der Versiegelung gewährleistet ist und die Installationskosten gering bleiben. Außerdem sollten während des Baus permanent Qualitätskontrollen durchgeführt werden. LANG (1999) stellt erfolgreiche und gescheiterte Pfropfenverdichtungen gegenüber. Z. B. wurde im Tagebau Tapian/Phillipinen eine erfolgreiche gestaffelte Bauweise (Abb. 12 d) angewandt. Ein Parallelpfropfen aus Beton von 20 m Länge wurde errichtet und zum Schutz drei Schichten aus Bentonit-Geotextil aufgebracht. Im Abstrombereich wurde dann ein gestaffeltes System aus Sand, Kies, grobem Kies und Bruchsteinen aufgebaut. Das Versagen von Pfropfen kann oft auf ungenügende geotechnische Vorerkundungen, fehlerhafte Konstruktionen und billige Bauweisen zurückgeführt werden. Spätere Nacharbeiten, wie Injektionen, sind teuer und zumeist vermeidbar.

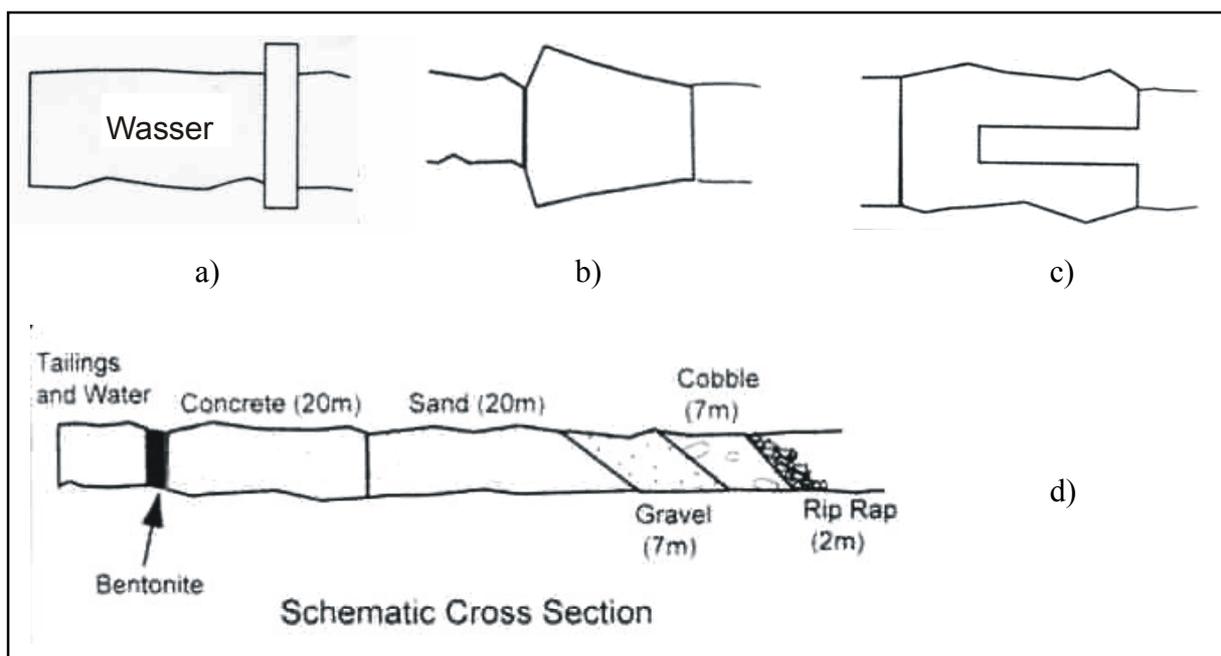


Abb.12: a) Parallel-, b) konischer-, c) Hohlkernpfropfen und d) neuer Tunnelpfropfen der Tapian-Grube/Phillipinen (nach LANG 1999)

Neben Pfropfen können auch Dämme zur Versiegelung innerhalb der Grube errichtet werden. Wichtige Betrachtungspunkte in einem Genehmigungsverfahren sind das anzustauende Wasservolumen und die Risikoabschätzung für den Abstrombereich für „worst-case“-Szenarien. Die Dämme sind hydrostatischen Kräften ausgesetzt, wobei die entstehenden Drücke oft selbst die der größten Staudämmen der Welt übersteigen (LANG 1999).

In permeablen Aggregatverdichtungen (Abb. 13) wird saures Grubenwasser auf dem Durchsickerungsweg neutralisiert, die Niederschläge füllen den leeren Raum zwischen den Aggregaten aus. Im Laufe der Zeit bildet sich eine stabile Verdichtung aus, hinter der das Wasser angestaut wird (SCOTT & HAYS 1975).

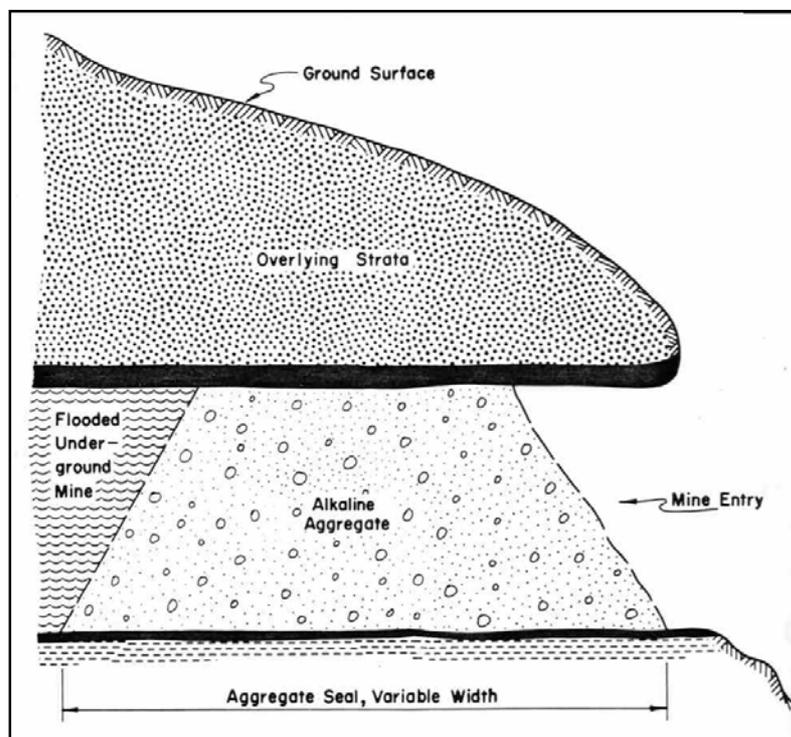


Abb. 13: Querschnitt einer permeablen Aggregatverdichtung (aus SCOTT & HAYS 1975)

Eine weitere Möglichkeit der Verwahrung von Bergwerken besteht neben der Grubenversiegelung in der Grubenverfüllung. Dazu werden z. B. Abraum, Hochofenschlacken oder Abfälle verwendet, die preiswert und in ausreichender Menge zur Verfügung stehen (SKOUSEN & FOREMAN 2000).

Ist eine Verschließung des Grubenbaues nicht möglich, kann die Bildung von sauren Bergwerkswässern durch Verminderung der Wassermenge z. B. durch die Umleitung von Oberflächenwässern, durch Bodenabdeckungen oder Entwässerung eingeschränkt werden.

Eine Umleitung von Oberflächenwasser ist eine einfache und preiswerte Methode, um Wasser schnell und möglichst ohne Infiltration über abgedichtete Kanäle aus Gebieten mit hohen Säurebildungspotentialen zu entfernen. Diese Kanäle werden häufig mit alkalischen Materialien gefüllt, um das Wasser zu neutralisieren, das dann oft in Abraumgebiete oder tiefere Grubenwasserreservoirs geleitet wird (SKOUSEN & FOREMAN 2000).

Bodenabdeckungen dienen dem selben Zweck wie die Umleitung von Oberflächenwässern. Durch die Abdeckung mit natürlichen oder künstlichen Materialien soll der Zufluß in ein Bergwerk vermindert bzw. unterbunden werden. Oft werden dazu Tonschichten aufgebracht, wohingegen Plastikeinlagerungen aus Kostengründen selten verwendet werden (SKOUSEN & FOREMAN 2000).

Durch Abpumpen der Grubenwässer kann die Bildung von sauren Grubenwässern stark eingeschränkt werden. Eine komplette Entwässerung des Grubengebäudes ist in der Praxis jedoch nicht möglich (SKOUSEN & FOREMAN 2000).

## 5 Fallbeispiel Gernrode/Harz

### 5.1 Allgemeine Darstellung des Untersuchungsgebietes

#### 5.1.1 Lage des Untersuchungsgebietes

Das Untersuchungsgebiet befindet sich am nordöstlichen Rand des Mittelharzes in Sachsen-Anhalt. Das Grubenrevier Hohenwarte gehörte zum VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode und liegt ca. 3 km südlich der Ortslage Gernrode. Am 6. Januar 1972 wurde ein ca. 70 ha großer Teil des Geländes zum Bergbauschutzgebiet erklärt. Im Norden wird das Grubengebiet durch den Kupferberg, im Osten durch die Straße Gernrode – Harzgerode, im Süden durch die Lange Allee zum Forsthaus Steinhaus und das Hagental und im Westen durch den Neuen Teich begrenzt (Anhang 1, BODEMANN 1987). Das morphologische Niveau erstreckt sich in der Ortslage Gernrode von 250 m über NN, über 290 m über NN am Stollenmundloch bis 430 m über NN am Tagesüberhau Ü 0103 (Anhang 2).

#### 5.1.2 Klimatische Verhältnisse

Der Harz liegt im Übergangsbereich zwischen ozeanisch (atlantisch) und kontinental beeinflussten Gebiet. Sein Klima ist charakterisiert durch ganzjährige hohe Niederschläge, hohe Luftfeuchte, damit starke Neigung zu häufigen Nebeltagen (im Durchschnitt 80 Tage) und in der Regel schneereichen Wintern mit niedrigen Temperaturen (SCHULZE 1997). Entscheidende Faktoren für das lokale Klima sind die Höhenlage, das vorherrschende Relief und die Lage zur Hauptwindrichtung, wobei im Harz vor allem westliche Windrichtungen auftreten. Die jährlichen Niederschläge steigen von 900 mm am westlichen Harzrand über 1300 mm auf den Hochflächen bis zu 1640 mm am Brocken an (LESSMANN 1993). Abbildung 14 zeigt die Niederschlagsverteilung im Bereich des Harzes. PFEIFFER & WILKE (1984) geben mittlere Niederschlagshöhen von 604 mm/a (nach 50igjährigem Mittel) für das Untersuchungsgebiet an. Der Harz hebt sich folglich auch klimatisch von seiner Umgebung ab. Im Harzvorland liegt die Jahresdurchschnittstemperatur bei 7,8 °C und vermindert sich mit der Höhenlage bis auf 2,9 °C am Brocken (SCHULZE 1997). Die niedrigen Durchschnittstemperaturen der Wintermonate führen häufig zur Speicherung der Niederschläge in Form von Schnee. Im Bereich des Untersuchungsgebietes beträgt die mittlere Jahrestemperatur 8,5 °C (PFEIFFER & WILKE 1984).

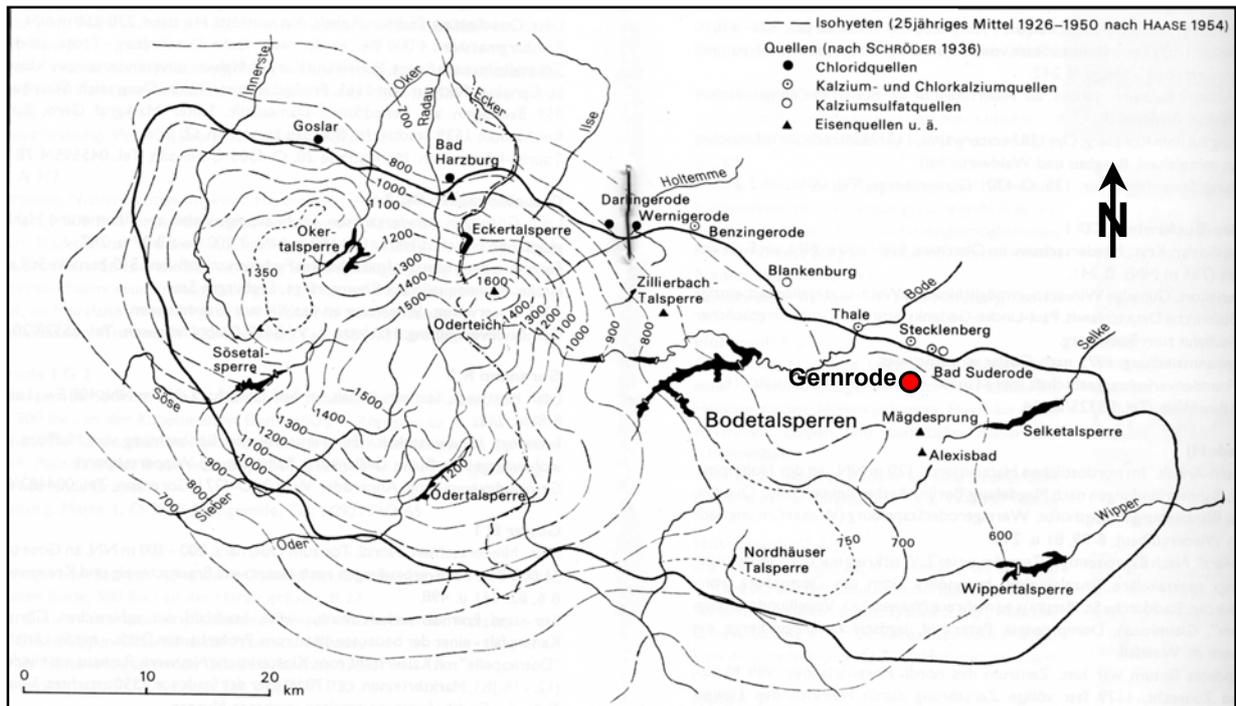


Abb.14: Niederschlagsverteilung, Talsperren und Mineralquellen im Harz  
(nach SCHULZE 1997)

### 5.1.3 Vegetationsverbreitung

Die Vegetationsverbreitung im Harz wird durch die Höhenlagen und die Niederschlagsverteilung bestimmt. Im unteren Bereich der montanen Stufe sind Buchenwälder, im submontanen Bereich wie z. B. im Bereich der Grube „Hohe Warte“ Buchenmischwälder zu finden. Aufgrund großer Rodungen im Mittelalter und während des Waldeingriffes (hohen Holzbedarfes des Bergbaus) im 18. und 19. Jahrhundert wurde die ursprüngliche Vegetation zerstört und durch schnellwüchsige monokulturelle Aufforstungen ersetzt (SCHULZE 1997). Fichtenforste mit einer unteren natürlichen Verbreitungsgrenze von 750 bis 850 m bestimmen in den mittleren Lagen des Ostharzes das Bild. Nach dem 2. Weltkrieg erfolgte die Aufforstung im westlichen Bereich des Harzes nicht mit der ursprünglichen Vegetation. Im Zusammenhang mit der Morphologie und den hohen Niederschlagsmengen sind in den Höhenlagen Hochmoore verbreitet (LESSMANN 1993).

## 5.2 Geologische Verhältnisse

### 5.2.1 Regionalgeologischer Überblick

Der Harz, an dessen nordöstlichen Rand sich das Untersuchungsgebiet befindet, ist neben dem Flechtinger Höhenzug das nördlichste deutsche paläozoische Mittelgebirge. Er ist ein Teil der variszischen Geosynklinale und gehört zur rhenoharzynischen Zone (KOSSMAT 1927 in LEEDER & TRÖGER 1971). Diese setzt sich vorwiegend aus devonischen und karbonischen Sedimenten zusammen, silurische Sedimente sind von untergeordneter Bedeutung (LEEDER & TRÖGER 1971).

Geologisch wird der Harz in 14 Bereiche eingeteilt, die jeweils eine stratigraphisch-tektonische Einheit bilden. Sie werden im allgemeinen als „Geologische Harzeinheiten“ bezeichnet. In Abbildung 15 und Tabelle 10 sind die drei Großeinheiten, die durch die bedeutenden Störungslinien (Tannerstörung und Acker-Hauptstörung) voneinander getrennt sind, und die innerhalb der Großeinheiten liegenden Harzeinheiten zusammengefaßt (MOHR 1998). Die Lagerstätte Hohenwarte befindet sich am nördlichen Rand des Mittelharzes im Grenzbereich der Blankenburger Zone und des Ramberggranits.

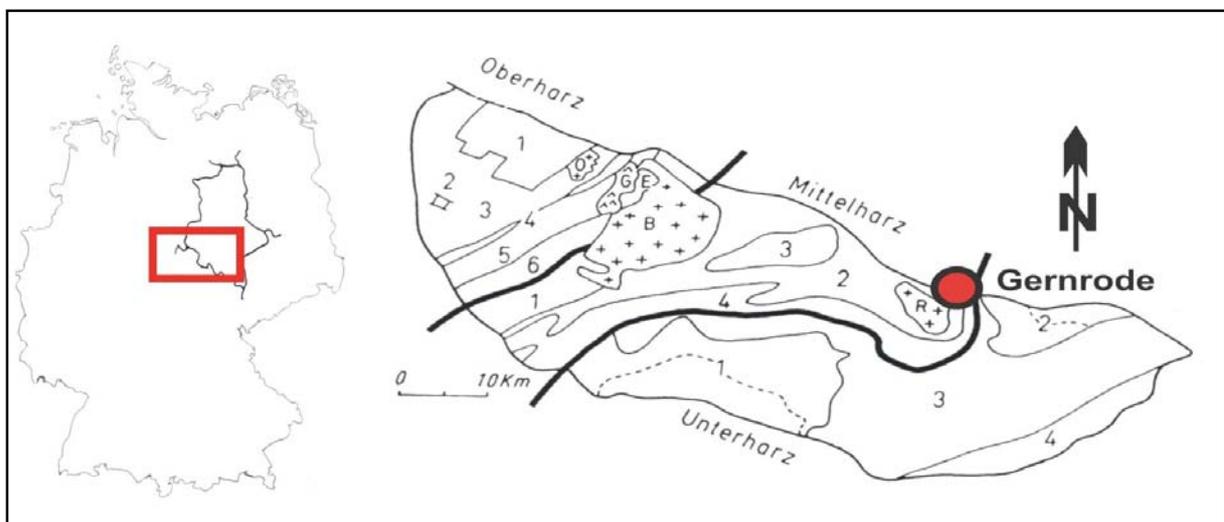


Abb. 15: Die geologische Gliederung des Harzes (nach MOHR 1998)

B = Brockengranit      E = Eckergneis      G = Harzburger Gabbro  
 O = Okergranit      R = Ramberggranit

Tab. 10: Geologische Harzeinheiten (nach MOHR 1998)

Oberharz:	Mittelharz:	Unterharz:
1 Oberharzer Devonsattel	1 Siebermulde	1 Südharz-Mulde
2 Iberg/Winterberg	2 Blankenburger Zone	2 Selke-Mulde
3 Clausthaler Kulmfaltenzone	3 Elbingeröder Komplex	3 Harzgeröder Zone
4 Oberharzer Diabaszug	4 Tanner Grauwackenzug	4 Wippraer Zone
5 Sösemulde		
6 Acker-Bruchberg-Zug		

### 5.2.2 Geologische Verhältnisse im Harz

Der innere Aufbau des Harzes ist durch erzgebirgisch (südwest-nordöstlich verlaufend) streichende Bauelemente gekennzeichnet (Abb. 16, HENNINGSEN & KATZUNG 1992). Eines dieser Elemente ist der Acker-Bruchberg-Zug. Er besteht aus unterkarbonischen Quarziten und stellt die Grenze zwischen Ober- und Mittelharz dar. Im Oberharz existieren devonischen Aufbrüchen und karbonatische Ablagerungen. Neben devonischen Gesteinen herrschen im Mittelharz bereits kulmische Gesteine vor. Am Ostrand des Tanner Grauwackenzuges verläuft die Grenze vom Mittel- zum Unterharz. Letzterer setzt sich vorwiegend aus älteren silurischen und devonischen Gesteinen zusammen (MOHR 1998). Die metamorphe Zone von Wippra am Südostrand des Harzes umfaßt leicht metamorphosierte frühere Sedimentgesteine, untergeordnet auch Diabase und Diabastuffe vom Ordovizium bis zum Oberdevon. Nordwestlich schließt sich der Tanner Zug an, der sich aus verschiedenen alten Grauwacken zusammensetzt (HENNINGSEN & KATZUNG 1992). Im Gegensatz zum inneren Aufbau des Harzes ist seine äußere Form durch einen nordwest-südöstlich (herzynisch) Verlauf gekennzeichnet (HENNINGSEN & KATZUNG 1992). Die Grenzen der einzelnen tektonischen Einheiten, die zum Teil durch ausgesprochene Überschiebungssysteme gebildet werden (z. B. der NW-Rand der Südharz-Mulde), sind in der tektonischen Gliederung der Harzputtscholle erkennbar (LEEDER & TRÖGER 1971).

Silurische Sedimente treten in der Harzgeröder Zone, der Wernigeröder Einheit und der Blankenburger Faltenzone auf; folglich auch im Bereich der hier metamorphen Lagerstätte. Das Silur besteht vor allem aus Tonschiefern und Alumoschiefern, eingelagert sind Grauwacken, Quarzite, kalkreiche Tuffe und Kalksteine, die sich nach dem Hangenden häufen (LEEDER & TRÖGER 1971).

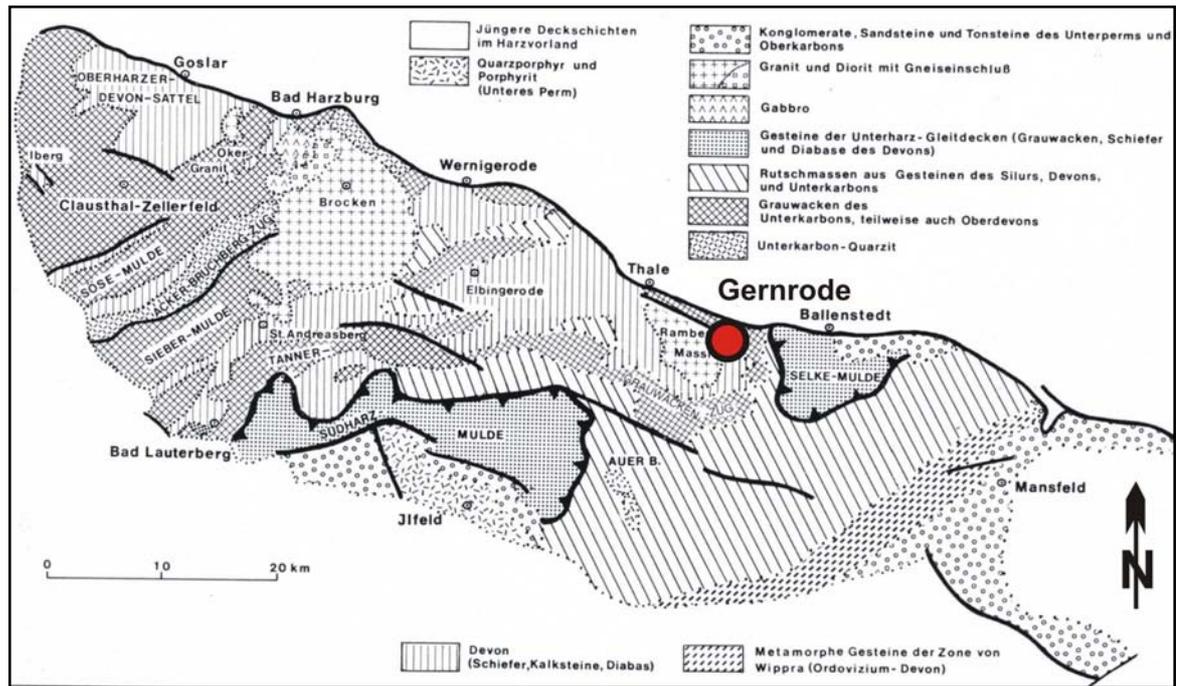


Abb. 16: Geologische Übersichtskarte (nach HENNINGSSEN & KATZUNG 1992)

Rheinische und herzynische Fazies treten im Unterdevon (oberes Siegen bis Ems) auf. Die herzynische Fazies besteht aus Kalken, Knollenkalken und Kalkstein-Schiefer-Wechselagerungen. Sie herrscht in der Harzgeröder Faltenzone vor, in der Blankenburger Faltenzone überwiegt bereits die rheinische Entwicklung. Aus dem Oberharz ist nur die rheinische Fazies bekannt, die sich vor allem aus Schiefer-Grauwacke-Wechselagerungen und dem Hauptquarzit zusammensetzt. Im unteren Mitteldevon (Eifel) hält die Differenzierung in rheinische und herzynische Entwicklung an. Zur rheinischen Ausbildung gehört ebenfalls der Wissenbacher Schiefer, der besonders in der Blankenburger Faltenzone zahlreiche Diabase enthält. Die herzynische Ausbildung ist vor allem durch den Hasselfelder Kalkstein vertreten. Im oberen Mitteldevon (Givet) verstärkt sich die fazielle Differenzierung (Maximum) im Zusammenhang mit dem initialem Magmatismus. Erste Anzeichen sind bereits im Silur zu finden. Ein synorogener Magmatismus fehlt. Dem postorogenen Magmatismus (Brocken-, Ramberggranit) folgt unmittelbar der subsequente Magmatismus (Auerberg-Porphyr, LEEDER & TRÖGER 1971).

Innerhalb der Blankenburger Faltenzone wird die engere Umrandung des Elbingeröder Komplexes von kalkfreien Bunt- und Bandschiefern gebildet, die ihrerseits zum Flinz überleiten; auch in der Elbingeröder Einheit tritt Flinz auf. Die Riffkalkentwicklung im Bereich des Elbingeröder Komplex hält stellenweise, so z. B. bei Rübeland, bis in das Oberdevon an. In dieser Zeit treten in der engeren Umgebung der Riffkalke Buntschiefer auf.

Die Flysch-Sedimentation setzt im höheren Oberdevon in der Südharz- und Selkemu­lde (Südharz- und Selkegrauwacke) sowie im westlichen Teil des Tanner Zuges (Plattenschiefer) ein (LEEDER & TRÖGER 1971).

Die Hauptfaltung im Unter- und Mittelharz erfolgte in der Zeit zwischen Unter- und Oberkarbon, am Übergang vom Devon zum Karbon und in der Zeit des Oberkarbons wurden diese Sedimente gefaltet. Gesteine wurden geschiefert, stiegen anschließend zum variszischen Gebirge auf, wobei die Höhenrücken durch Abtragung zerstört wurden (LEEDER & TRÖGER 1985). Im Rotliegenden (Perm) brachten die Schuttströme den Abtragungsschutt in Form roter Konglomerate, Sand- und Schluffsteine in die Niederungen (WAGENBRETH & STEINER 1985). Während des Mesozoikums schob sich der Harz im Zusammenhang mit den Aufpreßbewegungen auf sein nördliches Vorland, diese Anhebung wurde in der Folgezeit wieder abgetragen und eingeebnet (HENNINGSEN & KATZUNG 1992). Damit lag das Grundgebirge zu Beginn des Tertiärs frei. Dieses ebene Gebirgstiefland wurde von einzelnen Bergkuppen wie dem Brocken, dem Ramberg und dem Auerberg überragt. Im Tertiär erfolgte eine erneute Hebung des Harzes, bei der das heutige Mittelgebirge entstand; die Harzscholle wurde dabei so gekippt, daß sie nach Südosten geneigt ist (WAGENBRETH & STEINER 1985). Der Harz ragt an der Nordostseite steil heraus und taucht unter permischen Deckschichten an der Südseite flach ab (HENNINGSEN & KATZUNG 1992).

### 5.2.3 Lagerstätten im Harz

Die Lagerstätten des Harzes sind seit dem Mittelalter bekannt. Während der Hebung des variszischen Gebirges drangen silikatische Schmelzen in den Gesteinskörper ein. Sie schmolzen Schiefergesteine auf und erstarrten zu den Granitkörpern des Brockens und des Rambergs. Magmatische Schmelzen erstarrten in den Spalten des Grundgebirges zu Ganggesteinen, den Mittelharzer Gängen mit hauptsächlich sulfidischen Blei- und Zinkerzen (WAGENBRETH & STEINER 1985). An einigen Stellen im Harz sind Schwerspat (Baryt) und Flußspat (Fluorit) vorhanden. Im Westharz bei Bad Lauterbach wird heute noch Schwerspat abgebaut, im Ostharz wurde bis 1990 in mehreren Bergwerken bei Rottleberode und im Raum Strassberg Flußspat gewonnen (SCHULZE 1997). Weiterhin existieren im Harz mittel- bis oberdevonische und unterkarbonische Roteisenstein-Lagerstätten, die wichtigsten von ihnen befinden sich im Elbingeröder Komplex.

An Natursteinen wurde neben dem Harzburger Gabbro tiefdevonische Kalksteine am Ilberg bei Bad Grund und im Elbingeröder Komplex gebrochen. Auch die Dachschiefergewinnung am Glockenberg bei Goslar war früher von Bedeutung (HENNINGSEN & KATZUNG 1992). In Anlage 3 sind Erzgänge und Gangreviere des Mittel- und Unterharzes nach MOHR (1993) dargestellt. Die Lagerstätte Hohenwarte gehört zum Harzgeröder Revier.

#### 5.2.4 Geologische und lagerstättenkundliche Verhältnisse im Bereich der Lagerstätte Hohenwarte

Als Grundlage der Beschreibung der geologischen und lagerstättenkundlichen Verhältnisse im Untersuchungsgebiet dient unter anderem das hydrogeologische Gutachten von PFEIFFER & WILKE (1984), die bergschadenkundliche Analyse des Grubenreviers Hohenwarte von STOLLE (1984) sowie die Verwahrungsdokumentation vom Grubenrevier Hohenwarte von BODEMANN (1987).

Die Lagerstätte Hohenwarte schließt die Gesteine von zwei geologischen Komplexen, der Blankenburger Zone und des Ramberggranits, auf. In Abbildung 17 ist das geologische Profil von Günthersberg über den Ramberg nach Gernrode dargestellt (verändert nach SCHWAB & VORTHMANN 1979, in MOHR 1993).

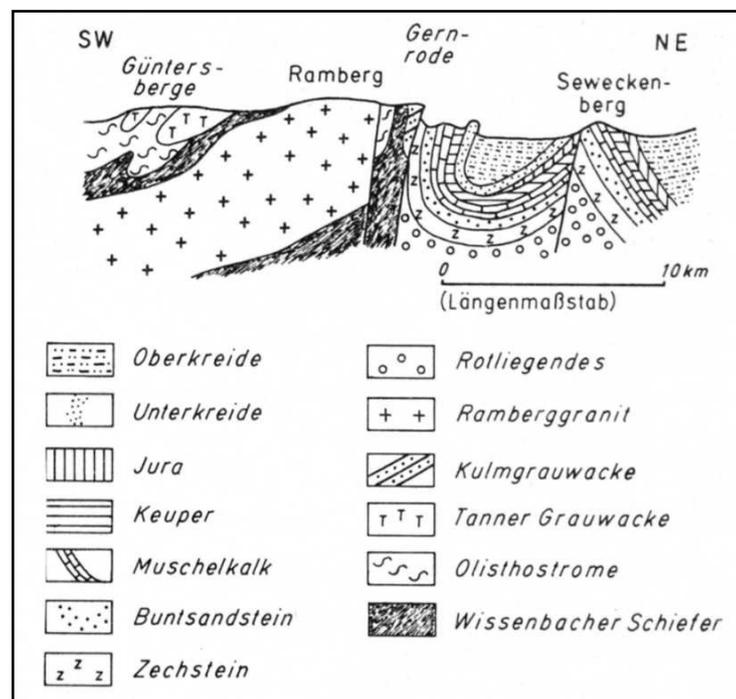


Abb. 17: geologisches Profil von Günthersberg über den Ramberg nach Gernrode (verändert nach SCHWAB & VORTHMANN 1979, in MOHR 1993)

Die Blankenburger Zone ist eine Sedimentfolge aus Tonschiefern mit Einlagerungen von Kalkstein, Quarzit und Grauwacken mitteldevonischen bis unterkarbonischen Alters. In diese Schichtfolge intrudierte der Granit, wobei der diskordante Kontakt zwischen Granit und Sedimenthülle steil nach Nordosten einfällt. Alle im Grubengebiet aufgeschlossenen Sedimentgesteine wurden einer Kontaktmetamorphose durch die spätvaristisch erfolgte Intrusion unterworfen. Sie liegen als sehr feste, splittrige spaltende Hornfelse vor. Im Nordosten des Hauptstollenquerschlages (0 bis 416 m) werden Gesteine der Blankenburger Zone aufgeschlossenen, die an dieser Stelle erzgebirgisch streichen und isoklinal gefaltet sind.

In der Richtstrecke Südost steht bis ca. 630 m Granit an, danach folgt dichter, ungeschichteter Hornfels. Hornfels und Granit zeigen überall eine gut ausgebildete Klüftigkeit (PFEIFFER & WILKE 1984).

Der Ramberggranit ist ein durch Erosion angeschnittener Pluton mit einer Fläche von 30 km<sup>2</sup>. Er intrudierte im höheren Oberkarbon (K-Ar-Datierung  $296 \pm 10$  Millionen Jahre) auf einer tiefreichenden rheinischen Spalte in gefalteten Flyschsedimenten der Blankenburger Zone. Nördlich wird der Ramberggranit durch die flachherzynisch streichende Nord-Harz-Randstörung begrenzt. Im Süden treten an ebenfalls herzynisch (NW-SE) gerichteten Störungen Ganglagerstätten auf. Die überwiegende Siderit-Fluorit-Baryt-Paragenese ist dem saxonischen Mineralisationszyklus zuzuordnen, während die untergeordnete Pb-Zn-Paragenese mit der Intrusion in Zusammenhang steht. Bei dem Granit handelt es sich um einen mittel- bis feinkörniger Zweiglimmergranit. Der Kontakthof wird von innen nach außen durch die Muskowithornfels-, Hornfels- und Knotenschieferzone vertreten (LEEDER & TRÖGER 1971).

Granit und Nebengestein sind von einem weitständigen Bruchsystem durchzogen. Ein kräftiges Scherelement mit einer 1,2 km langen durchgehend abbauwürdigen Fluoridmineralisation (Schersystem Hohenwarte) befindet sich südlich der Stadt Gernrode. Der bauwürdige Abschnitt des Schersystems Hohenwarte (die Lagerstätte Hohenwarte) setzt sich aus Spaltenfüllungen (Gängen) mit Fluorid (Hauptmasse), Quarz und Sulfiden zusammen. An Sulfiden (Anteil bis 10 %) treten hauptsächlich Pyrit, untergeordnet Pyrrhotin, Galentin, Sphalerit, Hämatit und Chalkopyrit auf. Sie gehören der Quarz-Sulfid-Folgenreihe an. Eindringende sauerstoffreiche Wässer oxidieren die Sulfidminerale im Bereich des Oberflächenausstrichs (PFEIFFER & WILKE 1984).

Fluorid tritt in unterschiedlichen Mengen und Qualitäten an verschiedenen Orten auf und sitzt als jüngere, meist fiederartige Bildung in oder neben den abgesetzten Quarzen. Bei einer Teufe von ca. 130 m auf einer Länge von 350 m war die größte Fluoridkonzentration im südöstlichen Teil anzutreffen. Im Zentralbereich (Bereich des im Abbau befindlichen Körpers) war der Gang bis

zu 11 m mächtig, sein durchschnittlicher Gehalt lag bei 37 %  $\text{CaF}_2$ . Der vorhandene Fluorit gehört der Baryt-Fluorit-Folgenreihe an, wobei der Baryt im abbauwürdigen Bereich nicht auftritt (PFEIFFER & WILKE 1984).

#### 5.2.5 Historische Entwicklung: Von der Erkundung, Förderung bis zur Verwahrung der Lagerstätte Hohenwarte

An der Oberfläche sind im Bereich der Hohenwarte-Struktur zahlreiche Pingen und kleine Halden als Überreste alten Bergbaus zu erkennen. Sie deuten auf einen Abbau im oberflächennahen Bereich mit nicht mehr als 20 m Teufe. Die neuzeitlichen bergmännischen Arbeiten begannen 1970. So erfolgte ein Versuchsabbau als Tagebau (Großschurf) über drei Abbauscheiben bis zu einer Teufe von ca. 10 m. Infolge von Standsicherheitsgründen mußte der Abbau 1971 eingestellt werden (STOLLE 1984).

Die Lagerstätte Hohenwarte wurde im Rahmen umfangreicher Such- und Erkundungsarbeiten durch bergmännische Auffahrungen im Zeitraum von 1972 bis 1973 erschlossen, dabei wurde ein Flußspatgang im Ramberg-Granit und in den kontaktmetamorph überprägten Sedimenten der Blankenburger Zone erkundet (BODEMANN 1987). Als Förder- und Entwässerungsstollen wurde der Hohe Warte-Stollen, auch als Hagental-Stollen bezeichnet, aufgeföhren. Er erreicht nach 1,36 km Länge in 150 m Teufe den Flußspatgang. Das Stollenmundloch befindet sich im Hagental, ca. 1,5 km westlich der Ortslage Gernrode. In Abbildung 18 sind die Übertageanlagen im Hagental mit den wichtigsten Betriebselementen im Jahr 1983 dargestellt. Links befindet sich das Stollenmundloch, in der Bildmitte ist die Kompressorenstation und die Ladestation für die Elektroloks zu sehen, rechts schließt sich die Schmiede an, dahinter ist die Baracke mit Steigerstube, Kaue (Umkleide- und Sanitäreanlagen), Kantine und Ersatzteillager (KAPPE & SCHEFFLER 1990) zu erkennen.

Über die 1. Stollensohle erfolgte der Aufschluß der Lagerstätte, anschließend wurden die 2. und 3. Stollensohle aufgeföhren. Die Aufföhren der Richtstrecke erfolgte im Liegenden der flußspatführenden Gangzone in nordwestlicher bzw. südöstlicher Richtung. Von dort aus wurden zahlreiche Querschläge in den Gangbereich getrieben (südwestliche Richtung). Teilweise sind die Grubenbaue in Granit und in Hornfels aufgeföhren (STOLLE 1984). Von 1978 bis 1982 erfolgten die Gewinnungsarbeiten zwischen der 2. und 3. Stollensohle. Oberhalb der 3. Stollensohle begann der Abbau 1981. Ab 1983 erfolgte die Zementspatgewinnung über die 1. Stollensohle (STOLLE 1984).

Der zentrale Rohstoffkörper wurde als Firstenstoßbau abgebaut, wobei die 1. Stollensohle als Hauptförderstrecke diente. Anfänglich und im standfesten Gebirge wurde der mechanisierte Firstenstoßbau ohne Ausbau und mit Versatzbetrieb durchgeführt. Bei großer Gangmächtigkeit und im Bereich von Störungszonen wurde aus Standsicherheitsgründen ein Ausbau erforderlich, ab der 3. Stollensohle mußte mit deutscher Türstockzimmerung und teilweise Wandkästenausbau gearbeitet werden. Die standsicheren Abschnitte lagen in der Zone des Granits und Hornfels. Probleme der Standsicherheit traten in Störungszonen mit Oxidationserscheinungen und Zersetzungsstellen des Granits auf, besonders im Gangbereich (STOLLE 1984).



Abb. 18: Tagesanlage der Flußspatgrube im Hagental bei Gemrode 1983  
(aus KAPPE & SCHEFFLER 1990)

Der Abbau des Flußspates erfolgte von 1974 bis 1985 durch den VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Lengefeld, Werk Rottleberode. Die Gesamtgrubenförderung von  $\approx 200\,000$  t mit einem Fluoritgehalt von  $\approx 60\%$  gelangte größtenteils per Lastkraftwagen in die Aufbereitung nach Rottleberode.

Die Nutzungsmöglichkeiten des Rohstoffs Flußspat sind weitgefächert. Schon geringe Mengen Flußspat setzen die Viskosität von Schmelzen herab; neben der Hüttenindustrie profitieren auch die Zement- und Keramikindustrie von diesem Flußmitteleffekt. In der chemischen Industrie werden die Eigenschaften des bindungsaktiven Fluoratoms ausgenutzt. Calciumfluorid wird bei

der Herstellung von künstlichem Blutplasma verwendet. Auch zur Erzeugung von Treib- und Kühlmitteln wie z. B. Freonen und FCKW wird Fußspat verwendet (KAPPE & SCHEFFLER 1990). Am 31. September 1985 wurde der Abbau eingestellt. Die Verwahrung auf Grundlage des von der Bergbehörde Halle bestätigten Verwahrungsbetriebsplanes wurde im wesentlichen im Januar 1987 abgeschlossen. Die Grubenbaue der 1. Stollensohle des Grubenreviers Hohenwarte sollten einer wasserwirtschaftlichen Nachnutzung als Dargebot für Trinkwasserzwecke zugeführt werden. Zu diesem Zweck wurde am 10. Dezember 1986 ein Wirtschaftsvertrag mit der Wasserwirtschaftsdirektion Saale-Werra, Oberflußmeisterei Halle, abgeschlossen. Nach Abschluß der Verwahrungsarbeiten sollte die Stollensohle als Wasserspeicher mit einer Anstauhöhe von 10 m genutzt werden. Der Nachnutzer, der den Stollen am 16. Februar 1987 übernahm, wurde unter anderem verpflichtet, nach Beendigung der Nutzung die endgültige Verwahrung zu veranlassen (BODEMANN 1987). Auf Grundlage des hydrogeologischen Gutachtens von April 1984 (STOLLE 1984) war eine wasserwirtschaftliche Nachnutzung (als Trinkwasser) bei der gegebenen Wasserqualität nicht möglich. Da keine Nachnutzung stattfand, erfolgte keine endgültige Verwahrung am Stollen bis zum heutigen Tag. Aus Sicherheitsgründen wurde der Stolleneingang durch eine Mauer verschlossen, in deren unteren Bereich sich ein Grundablaß befindet, durch den das Stollenwasser abfließen kann.

Nach dem Verwahrungsbetriebsplan erfolgte ein Versatz von ausgewählten Grubenbauen mit gewonnenem mineralischen Versatzmaterial aus dem Grubenrevier Hohenwarte. Bereits zu einem früheren Zeitpunkt wurde der Großschurf mit dem Charakter eines auflässigen Tagebaues unter anderem mit anderen Abbauprodukte und Fäkalien verfüllt (STOLLE 1984). Ein Teil der Hohlräume blieb allerdings offen (BODEMANN 1987). Südöstlich der Rambergstraße im Bereich des Großschurfs befinden sich die Tagesüberhaue Ü 0103 (Anhang 2), 0301 und 0302. Gemäß des Verwahrungsbetriebsplanes wurden die Einbauten der Überhaue entfernt und anschließend die Überhauehohlräume mit Vertriebsbergen bis zur Tagesoberfläche verfüllt. Der Wetterüberhauer - ohne Ausbauten - befindet sich nordwestlich der Rambergstraße (BODEMANN 1987). Die Spat- und Bergehalde Gernrode-Hagental besitzt eine Größe von 0,5 ha und eine maximale Böschungshöhe von ca. 17 m und besteht hauptsächlich aus Hornfels, Granit und Ganggestein (Quarz, STOLLE 1984).

Unter Aufsicht des Bergamtes Halle wurde der Abschlußbetriebsplan ordnungsgemäß abgearbeitet und der Stollen an die Wasserwirtschaftsdirektion Saale/Werra in Halle übergeben. Die Wasserwirtschaftsdirektion ist nach der Wiedervereinigung ohne Rechtsnachfolger abgewickelt und das Grundstück vor dem Stollenmundloch (Flur 7, Grundstück 45/3 Gemarkung Gernrode) dem staatlichen Forstamt Thale zurückgegeben wurden (Feldmann, pers. Mitteilung 2001).

### 5.2.6 Hydrologische und hydrogeologische Verhältnisse im Untersuchungsgebiet

Das Grubenrevier Hohenwarte gehört zum Einzugsgebiet der Bode und wird durch den Steinbach sowie den Osterbach entwässert. Der Steinbach, auch als Hagentalbach bezeichnet, entspringt südwestlich von Gernrode im bewaldeten Gebiet des Rambergs. Oberhalb der Einleitstelle der Grubenwässer ist das Fließgewässer ein naturnaher Mittelgebirgsbach mit Gewässergüte II, der in den Sommermonaten sehr wenig bis kein Wasser führt (GÖBKE 2000). Im Flächeneinzugsgebiet des Steinbaches befinden sich Teile des Grubenraumes der Schachtanlage Hohenwarte (Stollenauffahrung zu den Abbaurevieren und das Westfeld der Grube). Der südöstliche Bereich des Grubenreviers liegt im Einzugsgebiet des Wellbaches (PFEIFFER & WILKE 1984).

Im Untersuchungsgebiet sind die anstehenden Gesteinskomplexe größtenteils wasser- und durchlässig. Die Grundwasserzirkulation beschränkt sich auf offene Klüfte und Störungen in oberflächennahen Bereichen bis zu einer Teufe von 25 m, wobei die Zersetzung und die  $k_f$ -Werte nach unten hin abnehmen (STOLLE 1984). Oberhalb des anstehenden Gesteins liegen Schuttdecken und Boden vor, die deutlich größere Wasserwegsamkeiten besitzen als das unverwitterte Gestein. Ein einfaches Schema des Aufbaus von Lockergesteinsdecken im Mittelgebirge und der damit verbundenen Wasserwegsamkeiten ist in Abbildung 19 am Beispiel des Harzes dargestellt (verändert nach ALTERMANN & WÜNSCHE 1991, in WOLKERSDORFER 1996). Für den Bereich der Blankenburger Zone werden mittlere ( $1,16 \cdot 10^{-4}$  bis  $4,63 \cdot 10^{-4}$  cm/s) bis hohe  $k_f$ -Werte ( $4,63 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,16 \cdot 10^{-3}$  cm/s) angegeben. Extrem hohe  $k_f$ -Werte mit  $> 3,47 \cdot 10^{-3}$  cm/s existieren über dem Ramberggranit (KAINZ & STRING 1999).

Die ursprünglichen hydrologischen Verhältnisse wurden durch bergbauliche Eingriffe nachhaltig verändert; unter anderem erhöhen Grubenbaue die Wasserdurchlässigkeit. Von der Oberfläche dringen Niederschlagswässer in das Gebirge ein, gelangen als Sickerwässer über die Grubenbaue in das Grubengebäude und werden über den Hagentalstollen (1. Stollensohle) abgeleitet.

Im Zeitraum der Erkundungsarbeiten flossen am Stollenmundloch im Mittel 1 bis 2 m<sup>3</sup>/min Wasser heraus, dabei wurde keine unmittelbare Beeinflussung durch Niederschläge beobachtet. Die Abflußwerte verringerten sich bei Beendigung der Erkundungsarbeiten 1978 auf 1 bis 1,25 m<sup>3</sup>/min. Bis 1983 lagen die Abflußwerte zwischen 0,5 und 1,0 m<sup>3</sup>/min. Dabei entfallen ca. 50 % auf das Ostfeld (Fläche ca. 4 500 m<sup>2</sup>, Volumen 11 600 m<sup>3</sup>), ca. 25 % auf das Westfeld (Fläche ca. 1 800 m<sup>2</sup>, Volumen 5 600 m<sup>3</sup>) und ca. 25 % auf den Zugangsstollen (Fläche ca. 5 000 m<sup>2</sup>, Volumen 13 200 m<sup>3</sup>, STOLLE 1984).

Dem Grubengebäude fließen die Grundwassermengen des Flächeneinzugsgebietes Hagental über die Richtstrecke West (Westfeld) und der Stollenauffahrung zu. Aus der Richtstrecke Ost abfließende Grubenwasser stammt aus der Oberflächenversickerung im Bereich der oberflächennahen Abbaue und aus dem Flächeneinzugsgebietes des Wellbachs (PFEIFFER & WILKE 1984).

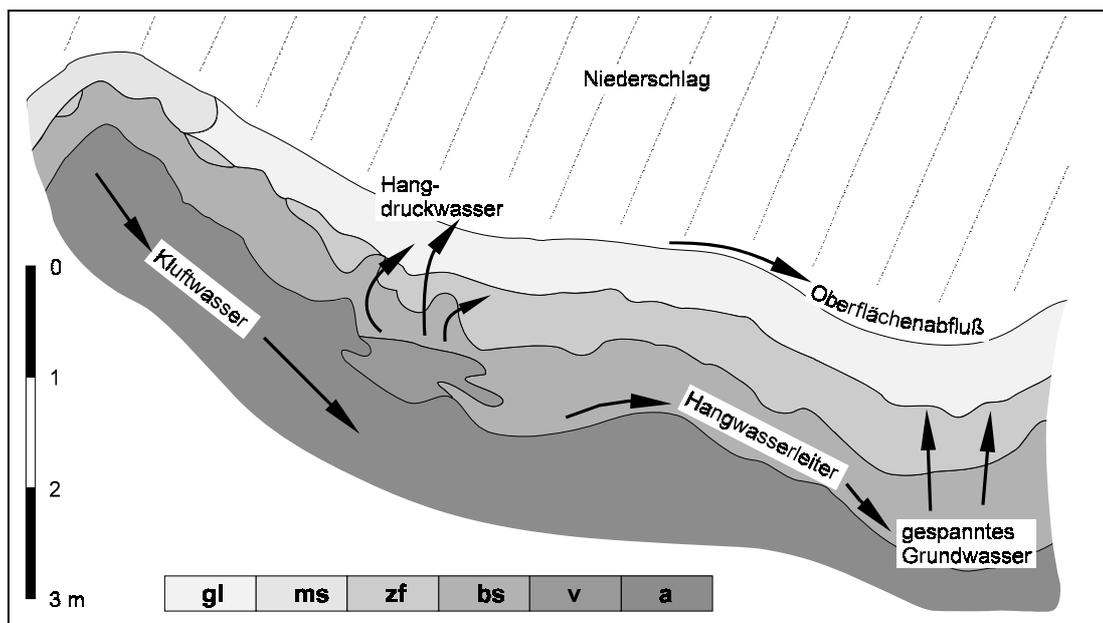


Abb. 19: Lockergesteinsdecken und Wasserwegsamkeiten im Mittelgebirge am Beispiel des Harzes (verändert nach ALTERMANN & WÜNSCHE 1991, in WOLKERSDORFER 1996)

gl: Gebirgslöß, ms: Mittelschutt, zf: Zwischenfließerde, bs: Basisschutt,  
v: ältere Verwitterungsreste, a: Anstehendes, im oberen Bereich aufgelockert

Am Stollenmundloch wurden von Oktober 1980 bis Dezember 1983 Durchflußmessungen mit einem Venturigerinne durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß von Beginn der Messung bis zum Februar 1982 kein Zusammenhang zwischen den Ganglinien der Monatsmittelwerte und des Niederschlages bestand. Vom Februar 1982 bis zum November 1983 vergrößerte sich die Abflußmenge und ein Gleichlauf mit dem Niederschlag wurde erkennbar (PFEIFFER & WILKE 1984). In Tabelle 11 sind Jahresmittelwerte der Durchflußmessung am Stollenmundloch aus dem hydrogeologischen Bericht (PFEIFFER & WILKE 1984) und dem bergschadenkundlichen Bericht (STOLLE 1984) zusammengefaßt. Die wesentlich höheren Abflüsse seit Februar 1982 können auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden; der Abbaubereich des Ostfeldes näherte sich immer mehr der Tagesoberfläche an, wobei Auflockerungs- und Versatzzonen entstanden.

Daraus läßt sich das Verhalten der Abflüsse am Stollenmundloch zum Niederschlagsgeschehen erklären. Außerdem wurden zu diesem Zeitpunkt Rekonstruktionsarbeiten am Neuen Teich durchgeführt und das Wasser abgelassen. Das Oberflächenwasser, das bei geschlossenem Teich zurückgehalten wird, floß als Vorflut ab und versickerte über Klüfte.

Tab. 11: Abflußwerte am Stollenmundloch

Jahr	Jahresmittelwerte		
	L/s	m <sup>3</sup> /min	m <sup>3</sup> /a
Erkundung 1978 <sup>(1)</sup>	16,7 bis 33,3	1 bis 2	526 000 bis 1 051 000
Ende der Erkundung 1978 <sup>(1)</sup>	4,2 bis 16,7	0,25 bis 1	526 000 bis 131 000
1980 <sup>(2)</sup>	10,6	0,64	335 000
1981 <sup>(2)</sup>	11,4	0,69	360 000
1982 <sup>(2)</sup>	14,8	0,89	467 000
1983 <sup>(2)</sup>	14,3	0,86	451 000
1983 <sup>(1)</sup>	8,3 bis 16,7	0,5 bis 1,0	263 000 bis 131 000
1999 <sup>(3)</sup>	9,6	0,58	303 000
2001 <sup>(4)</sup>	13,5	0,81	426 000

<sup>(1)</sup> STOLLE (1984)

<sup>(3)</sup> GÖBKE (2000)

<sup>(2)</sup> PFEIFFER & WILKE (1984)

<sup>(4)</sup> MUCKE (2001)

Im hydrogeologischen Gutachten von PFEIFFER & WILKE (1984) sind hydrochemische Analysen unter anderem am Stollenmundloch durchgeführt wurden, deren Ergebnisse in Anlage 4 zu finden sind.

1999 fanden bei einer Sonderuntersuchung (GÖBKE 2000) neben hydrochemischen auch hydrologische Untersuchungen statt, bei denen der Abflußwert am Stollenmundloch im Mittel von fünf Messungen bei 9,6 L/s lag. Die Ergebnisse der hydrochemischen Untersuchung sind Anlage 5 zu entnehmen.

## 6 Untersuchung der Wasserbeschaffenheit

### 6.1 Auswahl der Probenahmestellen

Für die Bewertung der austretenden Grubenwässer aus dem Hagentalstollen ist eine Beprobung des Wassers hinsichtlich seiner physikochemischen Beschaffenheit über einen längeren Zeitraum nötig. Die Untersuchungen der Wasserbeschaffenheit wurden im vierzehntägigem Rhythmus (vom 26. Mai bis 2. September 2001) an neun repräsentativen Meßpunkten (im folgenden MP genannt) durchgeführt. Neben der Beschaffenheit des austretenden Grubenwassers und des Wassers des Steinbachs sollte der Einfluß des eingeleiteten Grubenwassers auf den Steinbach untersucht werden. Das Wasser wurde an jedem dem Meßtag mit Vor-Ort-Analytik untersucht und Wasserproben für spätere Laboranalysen entnommen.

In der Übersichtskarte (Abb. 20) ist die Lage der einzelnen Meßpunkte dargestellt. Alle Meßpunkte, ausgenommen MP 6, befinden sich im Waldeinzugsgebiet, einem Buchenmischwald.

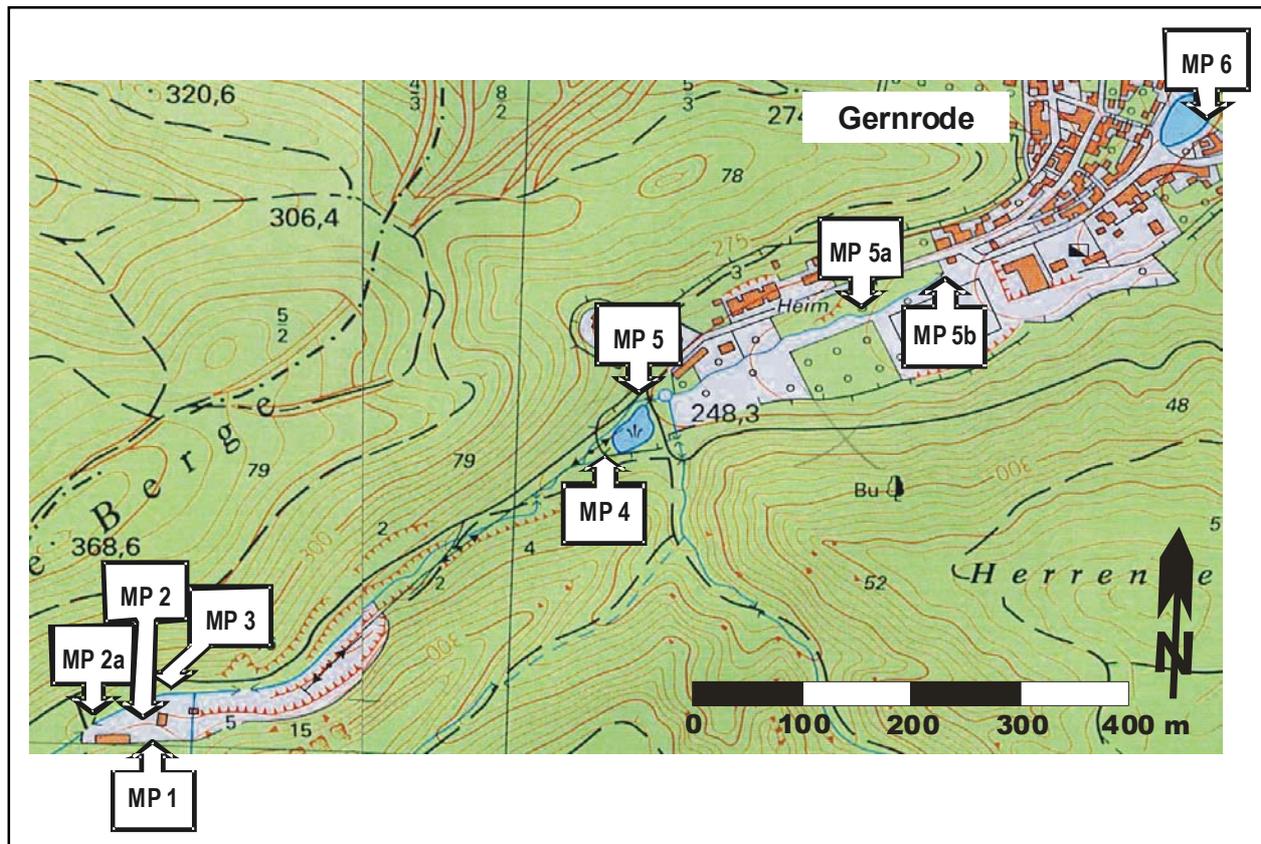


Abb. 20: Übersicht der einzelnen Meßpunkte

Der erste Meßpunkt (MP 1, Abb. 21a) befindet sich am vermauerten Stollenausgang, an dem das Wasser mit hoher Geschwindigkeit durch einen viereckigen Grundablaß fließt. Innerhalb des Stollens befindet sich ein Damm, vor dem das Wasser aufgestaut wird.



Abb. 21: a) Stollenmundloch im Hagental  
b) MP 1, Grubenwasser strömt durch den Grundablaß aus dem Stollen

Anschließend fließt das Wasser unterirdisch in einem alten Rohr ca. 45 m bis zum MP 2. An dieser Stelle tritt es erneut an die Oberfläche (Abb. 22a) und strömt ca. 5 m einen Abhang (Abb. 23a) mit Geröll aus Gesteinsbrocken und Totholz hinunter, ähnlich einer natürlichen Kaskade. Daran schließt sich eine Fläche (Abb. 22b) von ca. 120 m<sup>2</sup> an, die die Fließgeschwindigkeit etwas herabsetzt.



Abb. 22: a) MP 2 b) Verweilfläche unterhalb des MP 2 und der natürlichen Kaskade

Unterhalb des Abflusses der Fläche mündet das Grubenwasser in den Steinbach. MP 3 befindet sich oberhalb der Zusammenflusses. Die Wahl dieses Meßpunktes sollte den möglichen Einfluß der natürlichen Kaskade und der folgenden Ruhezone aufzeigen.

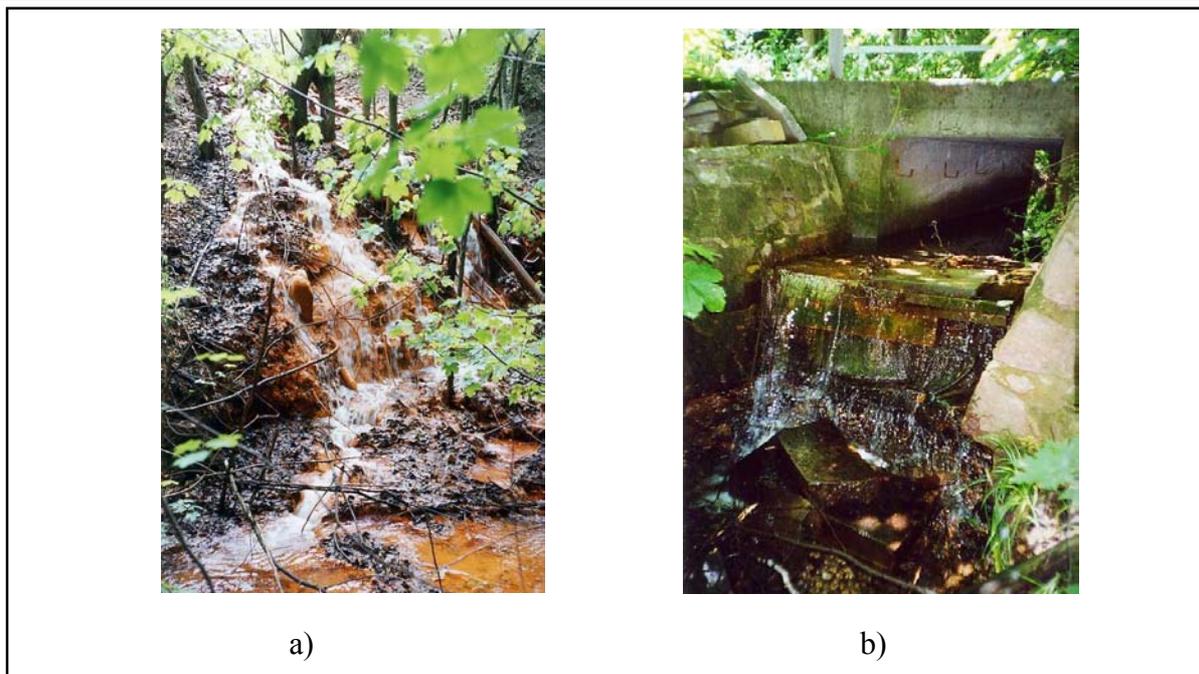


Abb. 23: a) Natürliche Kaskade unterhalb MP 2 b) MP 2a

Die physikochemischen Parameter des Steinbaches wurden oberhalb des Zusammenflusses an der Brücke (MP 2b, Abb. 23b) gemessen. Abbildung 24a zeigt den typischen Verlauf des Steinbaches. An der Eintrittsstelle ist der Unterschied zwischen beiden Wässern deutlich an der Färbung zu erkennen (Abb. 24b), ab dieser Stelle wird der Steinbach auch als Hagentalbach bezeichnet.

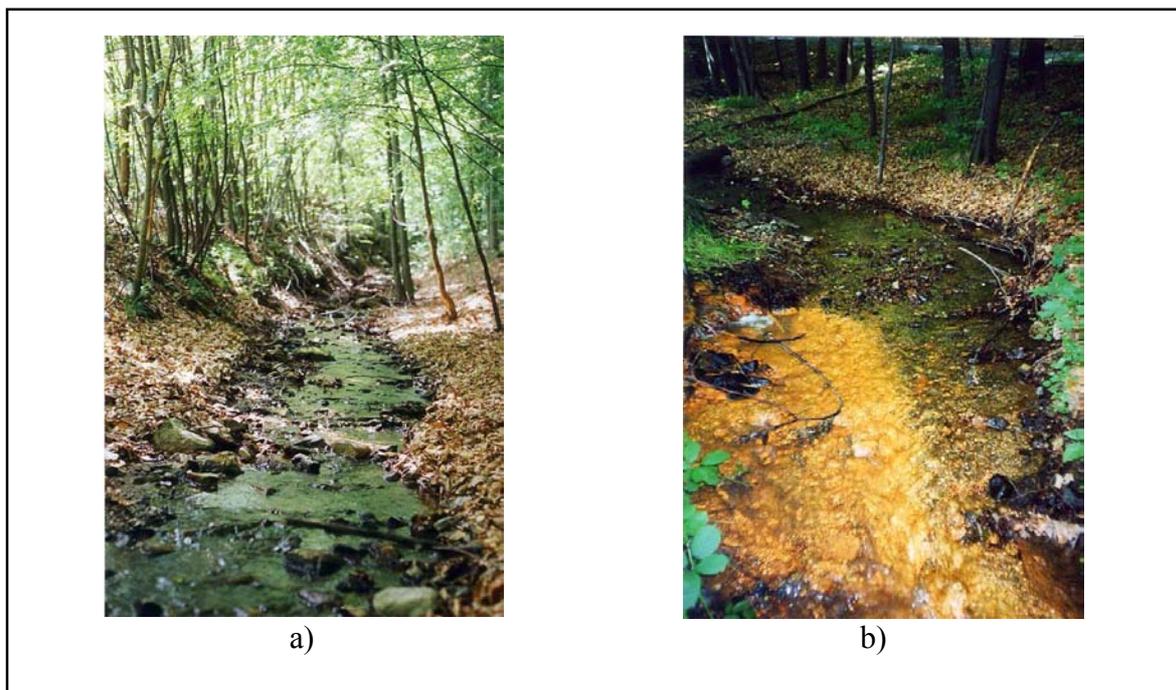


Abb. 24: a) Steinbach b) Einleitstelle des Grubenwassers in den Steinbach

Nach dem Einmünden des Grubenwassers in den Steinbach schließt sich eine Fließstrecke von ca. 500 m an. Vor dem Einlauf in den Mensingteich teilt sich das Bachbett, ca. 2/3 des Wassers fließen in den Teich (MP 4, Abb. 25a), das restliche Drittel strömt außerhalb am Teich vorbei und vereint sich mit dem Wasser des Teichabflusses unterhalb von MP 5 (Abb. 25b). Die Wahl dieser Meßpunkte soll einen Einfluß des Mensingteiches auf die Wasserqualität belegen.

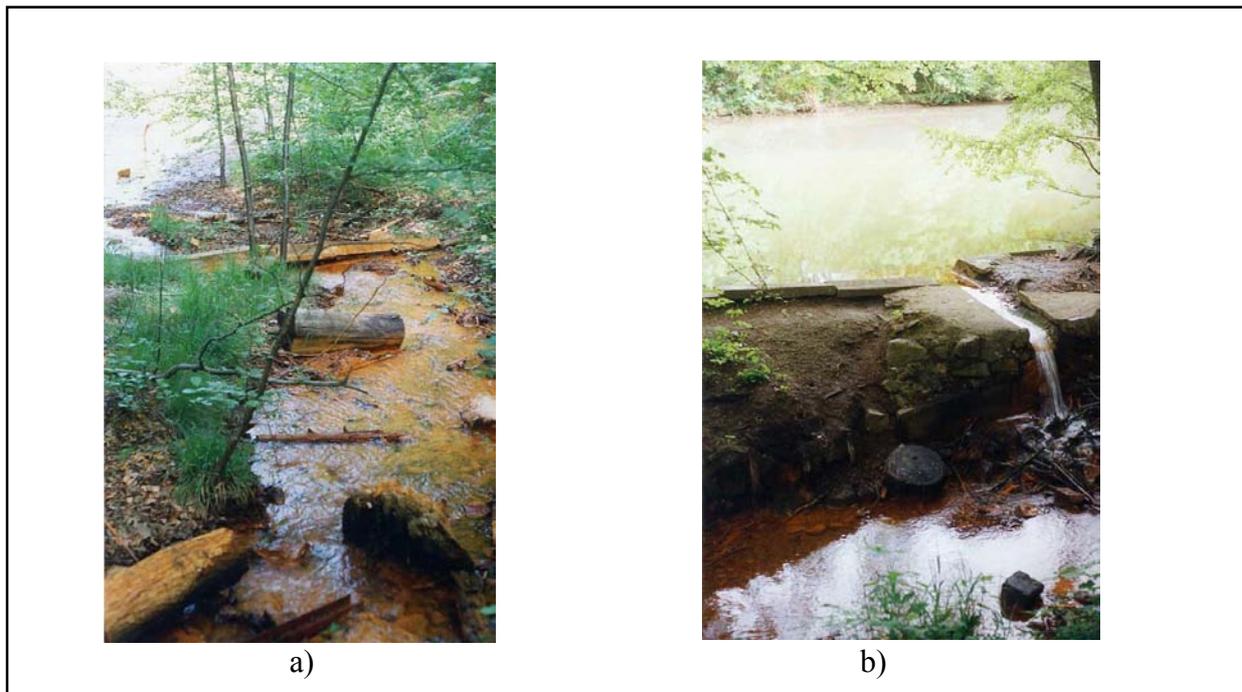


Abb. 25: a) Einlauf in den Mensingteich (MP 4) b) Ablauf des Mensingteich (MP 5)

Meßpunkt 5a befindet sich ca. 350 m unterhalb von MP 5. Dieser Standort wurde gewählt, um den Einfluß des Abwassers zu untersuchen, das aus dem benachbarten Seniorenheim oder einem Überlauf eines alten Klärbeckens stammt. Es fließt in geringer Menge über ein Einleitrohr in das Bachbett und weist einen deutlichen Geruch sowie eine graue Farbe (Abb. 26) auf.



Abb. 26: Einleitstelle des Abwassers unterhalb des Meßpunktes 5a

Nach einer Mischungs- und Reaktionsstrecke von ca. 115 m folgt MP 5b (Abb. 27a), danach strömt das Wasser unterirdisch verrohrt bis zum Hagenteich (Abb. 27b, Abfluß MP 6). Das Bachbett ist über die ganze Länge – vom Stollenausgang bis zum Hagenteich – ockerfarben gefärbt.



Abb. 27: a) MP 5b                      b) Abfluß Hagenteich (MP 6)

## 6.2 Vor-Ort-Analytik

### 6.2.1 Einführung

Für die Bestimmung von Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotentials, Temperatur und TDS (total dissolved solids) wurde das Ultrameter 6P der Firma Myron und für den Sauerstoffgehalt des Wassers das Oximeter WTW OXI 320 im Gelände verwendet. Unter Verwendung eines Digitaltitrators der Firma Hach wurden die Säurekapazität  $K_S$  (4,3) und die Basenkapazität  $K_B$  (8,2) ermittelt. Die Analyse von  $Fe_{\text{gesamt}}$  und  $Fe^{2+}$  erfolgte an unfiltrierten und filtrierten Wasserproben mit einem Hach-Colorimeter DR/890, die Filtration wurde mit Cellulose-Acetat-Filtern der Porengröße  $0,45 \mu\text{m}$  von der Firma Satorius GmbH (Göttingen) durchgeführt. Im folgenden werden die Grundlagen und Einflußfaktoren der einzelnen Meßverfahren kurz erläutert.

### 6.2.2 Leitfähigkeit und TDS-Gehalt

Die Leitfähigkeit ist ein Summenparameter für gelöste, dissoziierte chemische Substanzen (Elektrolyte). Dieses unspezifische Maß für die Gesamtionenkonzentration läßt keine Aussage über die Art der Ionen zu (SCHWEDT 1995). Es besteht aber die Möglichkeit über die gemessene Leitfähigkeit, sehr schnell und mit geringem Aufwand eine Aussage über den Gesamtgehalt an gelösten Salzen zu treffen, wenn diese durch elektrolytische Dissoziation als Ionen vorliegen. Dabei entsprechen  $1000 \mu\text{S/cm}$  bzw.  $100 \text{ mS/m}$  bei großer Näherung etwa  $1000 \text{ g/l}$  gelöster Feststoffe (Abdampfrückstand der filtrierten Probe; DVWK, Merkblätter 227/1993). Im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit steht der TDS-Gehalt, der alle gelösten Feststoffe (total dissolved solids) einschließt und in ppm oder g/L angegeben wird.

Mit dem Begriff „elektrische Leitfähigkeit“ wird die Eigenschaft eines Lösungsmittels (in diesem Fall: Wasser), den elektrischen Strom zu leiten, bezeichnet. Grundlage für die Messung der Leitfähigkeit ist die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und ihre Elektrolyse an der Anode bzw. Kathode (PFEIFER & PECHER 1997). Über die direkte Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Konduktometrie wird der elektrische Widerstand in einer Leitfähigkeitsmeßzelle gemessen.

Nach OTTO (1995) ist die spezifische Leitfähigkeit (Gl. 44) als Kehrwert des spezifischen Widerstands definiert:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (44)$$

mit:  $\kappa$  spezifische Leitfähigkeit [S/cm]  
 $(\rho)$  spezifischen Widerstands [cm/S]

Die Leitfähigkeit ist abhängig von der Konzentration und dem Dissoziationsgrad der anorganischen und organischen Elektrolyte, der elektrochemischen Wertigkeit der gebildeten Ionen (deren Ladung), der Temperatur der Lösung (Wasser) sowie der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im elektrischen Feld (SCHWEDT 1995). Für Vergleiche natürlicher Wässer wird die Leitfähigkeit daher immer auf die gleiche Temperatur (nach deutscher und internationaler Norm 25 °C) bezogen (PFEIFER UND PECHER 1997). Einige Feldgeräte verfügen über die Funktion der Temperaturkorrektur, wie das verwendete Meßgerät. In der folgenden Tabelle 12 sind Leitfähigkeitswerte verschiedener Wässer einschließlich der untersuchten Grubenwässer und des Steinbachs zusammengefaßt und gegenübergestellt (PFEIFER & PECHER 1997, SCHWEDT 1995).

Tab. 12: Spezifische Leitfähigkeiten (PFEIFER & PECHER 1997, SCHWEDT 1995)

Art des Wassers	Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm]
bidestilliertes Wasser	0,3
Regenwasser	5 bis 30
Süßwasser	30 bis 100
Meerwasser	45 000 bis 55 000
Steinbach	200
Grubenwasser aus dem Hagentalstollen	5200

### 6.2.3 Redoxpotential

Reduktions- und Oxidationsreaktionen, kurz Redoxreaktionen genannt, liegen vielen analytischen Vorgängen zugrunde. Bei diesen Reaktionen stellt sich ein Potential ein, dessen Betrag von den jeweiligen Redoxpartnern abhängig ist. Das Redoxpotential ist ein Maß für die

oxidierenden und reduzierenden Kraft eines System, wobei die reduzierende (oxidierende) Wirkung umso stärker ist, je negativer (positiver) das Potential ist. In Fließgewässern wird das Redoxpotential im wesentlichen von ständig anwesenden oxidierbaren organischen Stoffen und von Sauerstoff bestimmt. Damit verbunden ist eine Abnahme des Redoxpotentials durch sauerstoffzehrende Prozesse.

Redoxpotentiale lassen sich durch die NERNSTsche Gleichung beschreiben:

$$E = E^{\ominus} + 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (45)$$

mit:	$R$	Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
	$F$	Faradaykonstante ( $96,485 \cdot 10^3 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
	$n$	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
	$T$	Temperatur in Kelvin
	$E^{\ominus}$	Standard-Elektrodenpotential in Volt = Normalpotential
	$E$	Elektrodenpotential
	Ox	Aktivität der oxidierten Form des Stoffes
	Red	Aktivität der reduzierten Form des Stoffes

Bei vielen Redoxvorgängen spielt die Wasserstoffionenkonzentration eine Rolle, daher ist das Elektrodenpotential vom pH-Wert abhängig. Mit steigendem pH-Wert sinkt das Elektrodenpotential (OTTO 1995). Die Messung der Redoxpotentiale erfolgte mit einem Ultrameter der Firma Myron, wobei sich das Redoxpotential grundsätzlich langsamer als der pH-Wert einstellt (SCHWEDT 1995).

#### 6.2.4 Sauerstoffgehalt

Mit dem Oximeter WTW OXI 320 wurde der Sauerstoffgehalt des Wassers bestimmt. Das elektrometrische Sauerstoff-Meßverfahren beruht auf dem Prinzip der amperometrischen Meßzelle nach CLARK. Hierbei wird der Sauerstoff an einer Arbeitselektrode aus Edelmetall (meist Gold oder Platin) elektrochemisch reduziert, wobei sich die folgenden Redoxvorgänge abspielen:



Die Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser ist von Temperatur und Luftdruck abhängig (PFEIFER & PECHER 1997). Für die Kalibration des Meßgerätes ist in der Regel der Sauerstoff-Partialdruck der Luft als Kalibriergröße ausreichend, Temperatur- und Druckkorrekturen werden vom Gerät selbstständig durchgeführt (SCHWEDT 1995). An jedem Meßtag wurde vor Beginn der Messungen eine 1-Punkt-Kalibrierung durchgeführt, wobei das CF- (konstante Feuchte) Kalibriergefäß genutzt wurde. Das Ergebnis der Sauerstoffmessung, der gemessene kathodische Reduktionsstrom, wird wahlweise in mg/L oder in % Sättigung als Dissolved Oxygen (D. O.) angezeigt. Gleichzeitig wird die Wassertemperatur angezeigt. Sie variierte gegenüber der Temperaturanzeige des Ultrameters um ca. 0,1 bis 0,3 °C. Während der Messung verbraucht die Elektrode Sauerstoff, was bei Messungen in Fließgewässern kein Problem darstellt. Bei Messungen in stehenden Gewässern oder im Labor muß die Elektrode bewegt werden, wodurch die Meßwerte verfälscht werden können (PFEIFER & PECHER 1997).

Die im Gewässer enthaltene Konzentration an gelöstem Sauerstoff ist das Ergebnis sauerstoffzehrender und sauerstoffliefernder Vorgänge und kann Auskunft darüber die vorherrschenden Bedingungen in einem Gewässer geben. Bei Sauerstoffkonzentrationen von D. O. >1 mg/L herrschen oxische Bedingungen, bei 0 mg/L < D. O. ≤ 1 mg/L suboxische Bedingungen und bei D.O. 0 mg/L anoxische Bedingungen vor. Für das Leben von Fischen in Oberflächengewässern ist ein Mindestgehalt von 5 mg/L D. O. erforderlich (PFEIFFER & PECHER 1997).

### 6.2.3 pH-Wert

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität:

$$\text{pH} = -\log c [\text{H}^+] \quad (48)$$

Neutrale Lösungen haben einen pH-Wert von 7, die Konzentration an  $[\text{H}^+]$ - und  $[\text{OH}^-]$ -Ionen sind gleich. Sind  $[\text{H}^+]$ -Ionen im Überschuß vorhanden, ist die Lösung sauer ( $\text{pH} < 7$ ), bei  $[\text{OH}^-]$ -Überschuß basisch ( $\text{pH} > 7$ ). Die Löslichkeit vieler Stoffe und deren Ionenkonzentration im Wasser wird vom pH-Wert beeinflusst (HÖLTING 1996). Er gibt u. a. Hinweise auf die Wasserqualität, die Wirkung auf Flora und Fauna und ist ein Maß für den Grad der Aggressivität gegenüber Baustoffen (SCHWEDT 1995).

Der pH-Wert kann mit Indikatorlösung, Indikatorpapier oder elektrometrisch mit einer Wasserstoffelektrode bestimmt werden (SCHWEDT 1995). Letztgenannte Methode der Direktpotentiometrie wurde bei der Vor-Ort-Untersuchung verwendet. Vor Beginn jeder Meßreihe wurde das Ultrameter mit Hilfe von drei Standard-Pufferlösungen kalibriert.

#### 6.2.6 Bestimmung der Säure- und Basenkapazität

In natürlichen Wässern spielt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eine wichtige Rolle. Durch die Lösung von  $\text{CO}_2$  in Wasser entsteht die zweiwertige Kohlensäure, deren Salze (Hydrogencarbonat und Carbonat) in zwei Stufen gebildet werden:



Anorganischer Kohlenstoff ( $Q_c$ ) kann im Wasser als  $\text{CO}_2$ -Gasmolekül, als  $\text{HCO}_3^-$  und als  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion auftreten. Der Anteil der Kohlensäure kann dabei vernachlässigt werden.

$$Q_c = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (52)$$

Für alle weiteren Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß die Konzentrationen anderer schwacher Säuren und Basen (aus anderen Puffersystemen) im Vergleich zur Kohlensäure und ihrer Anionen gering ist. Das Vorhandensein der einzelnen Spezies steht in Zusammenhang mit dem pH-Wert, wie Abbildung 28 verdeutlicht (HANCKE 1994).

In Wasser können gelöste starke und schwache Basen maßanalytisch durch Titration mit einer starken Säure, z.B. Salzsäure (Säurekapazität,  $K_S$ ), starke und schwache Säuren durch Titration mit einer starken Base, z.B. Natronlauge (Basenkapazität  $K_B$ ), erfaßt werden. Die Bestimmung der Säure- und Basenkapazität dient in der Wasseranalytik als Grundlage zur Berechnung des gelösten Kohlendioxides, der Gehalte an Hydrogencarbonat- und Carbonat-Ionen sowie der Summe des anorganischen Kohlenstoffs (HÜTTER 1992).

Die Titrationsendpunkte sind so definiert, als wäre Kohlensäure die einzige in der Wasserprobe vorhandene schwache Säure und ihre Anionen die einzigen schwachen Basen. Dabei handelt es sich um eine willkürliche Annahme, die allerdings in vielen Fällen zutrifft, insbesondere bei

natürlichen Wässern. Die Titration mit dem Farbindikator Methylorange zeigt einen Farbumschlag im pH-Bereich 3,1 bis 4,4; der Indikator Phenolphthalein im pH-Bereich von 8,2 bis 9,8 an. Wird mit Säure titriert, wird dies als Säurekapazität, bei der Titration mit Basen als Basenkapazität für den jeweiligen Endpunkt der Titration (4,3 oder 8,2) angegeben.

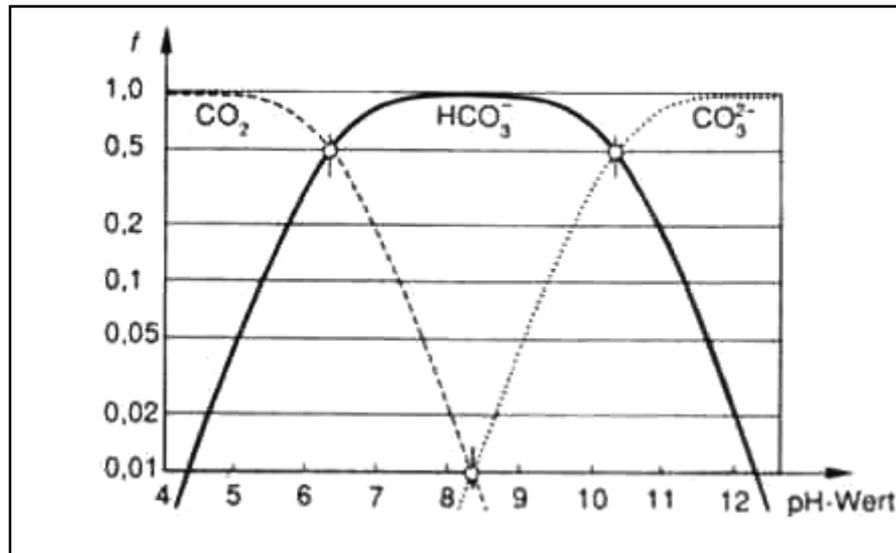


Abb. 28: Vorhandensein von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert (HANCKE 1994)

Unter Verwendung eines Digitaltitrators der Firma HACH wurde die Basenkapazität  $K_B$  (8,2) und die Säurekapazität  $K_S$  (4,3) nach DIN 38409 (1979) im Gelände ermittelt. Für die Bestimmung der Säurekapazität bei pH 4,3 wurde die Probe mit dem Inhalt eines Indikator-kissens (Bromkresolgrün-Methylrotindikator-Pulverbeutel) versetzt. Anschließend wurde die Probe mit 0,1 N Salzsäure (HCl) unter Rühren titriert, bis der Äquivalenzpunkt (Titrationsendpunkt) mit einem Farbumschlag von dunkelblau nach pink erreicht war und am Digitaltitratator die verbrauchte äquivalente Menge an HCl in Titriereinheiten abgelesen.

Die Ermittlung der Basenkapazität verlief analog, nur daß dafür Phenolphthaleinindikator-Pulverbeutel und 0,1 N Natronlauge (NaOH) eingesetzt wurde.

Die Umrechnung von Titriereinheiten in die Äquivalentkonzentration [mmol/L] wird mit folgender Formel durchgeführt:

$$K_S \text{ bzw. } K_B [\text{mmol/L}] = \frac{\text{Einheiten} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} \cdot 1000 \text{ mL/L}}{800 \text{ mL}^{-1} \cdot 25 \text{ mL}} \quad (53)$$

### 6.2.7 Eisenbestimmung

Im Gelände erfolgte die photometrische Eisenbestimmung mit einem Colorimeter DR/890 der Firma HACH, mit dem sowohl eine unfiltrierte als auch eine filtrierte Wasserprobe auf ihren Gesamteisengehalt und den Anteil an zweiwertigem Eisen untersucht wurden. Die Filtration erfolgte mit einem 0,45 µm-Cellulose-Acetat-Filter der Firma Satorius GmbH (Göttingen) in einem Unterdruckfiltrationssystem. Aufgrund der hohen Eisengehalte des Wassers wurden sowohl die filtrierten als auch die unfiltrierten Wasserproben aller Meßpunkte außer MP 2a in einem Meßzylinder mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Nachweisgrenze des Photometers liegt bei 0,01 mg/L.

Für die Ermittlung des Gesamteisengehaltes wurden 10 mL der verdünnten Probelösung in eine Küvette überführt und mit dem Inhalt eines Eisen-Reagenzpulverbeutel (iron phenanthroline) versetzt und eine Reaktionszeit von 3 min abgewartet. Vor Beginn der Eisenmessung der Wasserproben mußte ein Blindwert, ebenfalls von der verdünnten Wasserprobe, bestimmt werden. Für die Konzentrationsbestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$  wurden 25 mL der verdünnten Probelösung mit einem Indikatorkissen (Eisen(II)-Eisen-Reagenzpulverbeutel) versetzt und ebenfalls eine Reaktionszeit von 3 min abgewartet, bevor die Messung erfolgte. Die Filtration und die Messung müssen zügig durchgeführt werden, da sich das zweiwertige in dreiwertiges Eisen umwandeln kann. Die ermittelten Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik sowie die Verdünnungsverhältnisse sind der Anlage 6 zu entnehmen.

Im Gelände wurden zwei filtrierte Wasserproben entnommen und in PVC-Behälter überführt. Diese Behälter wurden zuvor mit dem Probenwasser ausgespült. Für die Bestimmung der Metallionen wurde eine Probe mit  $\text{HNO}_3$  im Gelände angesäuert. Beide Wasserproben wurden bis zur ihrer Analyse im Labor kühl gelagert.

## 6.3 Laboranalytik

### 6.3.1 Bestimmung der Hauptionen mit der Ionenchromatographie

Als Ionenchromatographie wird die Hochleistungsvariante der Ionenaustauschchromatographie bezeichnet, die der Analyse von Ionen unter Einsatz von Ionenaustauschern dient (OTTO 1995). Für die Bestimmung der Anionengehalte (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und der Kationengehalte (Calcium, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium) aus den filtrierten Wasserproben wurde die Hochleistungschromatographie, kurz HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) verwendet. Die chromatische Analysenmethode beruht auf dem Prinzip des Überganges der zu trennenden Komponenten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen. Dazu wird die Probe in der mobilen Phase, die eine Flüssigkeit, ein Gas oder eine superkritische Phase sein kann, gelöst und über eine stationäre Phase bewegt. Aufgrund der Wechselwirkungen der Komponenten mit der stationären Phase, die sich auf einer Säule oder auf einem Flachbett befinden kann, kommt es bei genügend langer Zeit zur Auftrennung. Die Trennung mit Unterstützung einer flüssigen mobilen Phase beruht auf vier Trennprinzipien, die zu einem bestimmten Grad gleichzeitig auftreten: der Adsorption, der Verteilung, dem Ionenaustausch und dem Ausschluß (OTTO 1995).

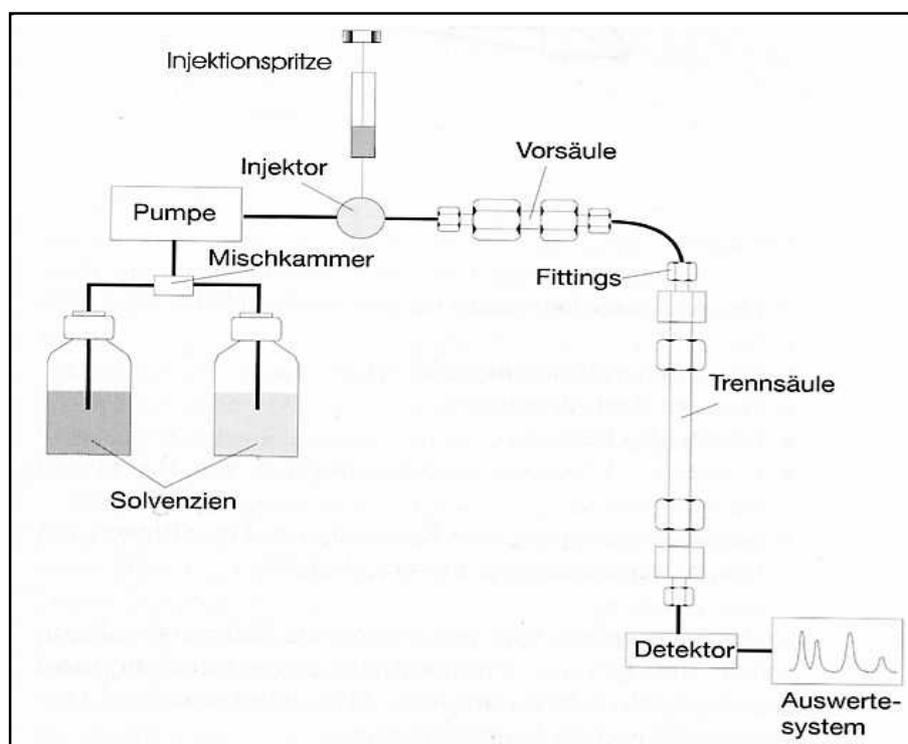


Abb. 29: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage mit Vorsäule (aus OTTO 1995)

Die Module einer HPLC-Anlage sind in Abbildung 29 schematisch dargestellt. Über eine Injektionsspritze wird die Probe über eine Schleife in das System eingegeben und über die Trennsäule geführt. Zum Schutz der Hauptsäule ist eine Vorsäule vorgesetzt. Die Trennsäule bzw. der Ionenaustauscher, der die stationäre Phase trägt oder enthält, besteht im Prinzip aus stationären Gegenionen für die zu trennenden Ionen. Somit enthält eine Säule kationische Gruppen für die Trennung von Anionen (Anionenaustauscher) oder anionische Gruppen für die Trennung von Kationen (Kationenaustauscher). Bevor die Probe die Säule erreicht, ist diese mit Ionen der mobilen Phase (Eluent) beladen. Treffen die Probe-Ionen an der Austauscherphase ein, so lagern sie sich aufgrund ihrer höheren Affinität an. Je nach ihrer Affinität bleiben sie mehr oder weniger lange gebunden, bis sie von den Ionen des Eluents, die im Überschuß vorliegen, wieder ersetzt werden. Diese Verteilung der Probe-Ionen und der Austauscher wiederholt sich, bis die Ionen getrennt die Säule verlassen.

In der Abbildung 30 nach ACED & MÖCKEL (1995) sind die Anlagerungen der Probe-Ionen an den Kationenaustauscher dargestellt, der häufig aus Sulfonat-Gruppen ( $\text{SO}_3^-$ ) besteht. Als Kationenuelat wurde Weinsäure (750 mg/L) und Dипicolinsäure (167 mg/L) verwendet. In ähnlicher Weise verlaufen die Reaktionen am Anionenaustauscher, wobei auf die verwendete Säule eine  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  als aktive Gruppe aufgebracht ist. Hier besteht das Anioneneluat aus Phthalsäure (415 mg/L) und TRIS (Trihydroxymethylaminomethan, 278 mg/L).

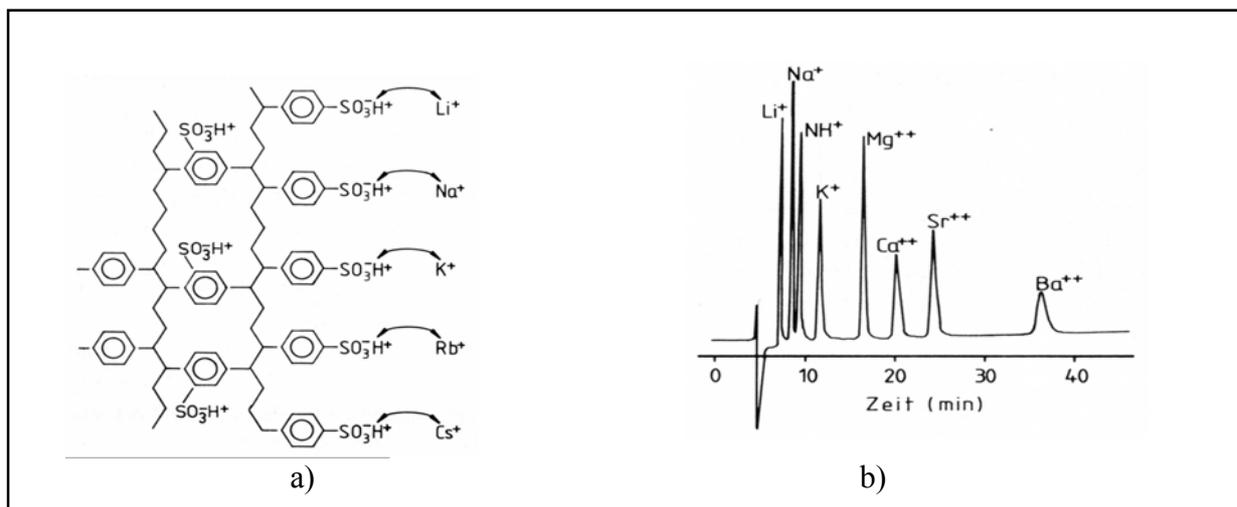


Abb 30: a) Kationenaustauscher (aus ACED & MÖCKEL 1995)  
b) Chromatogramm von Kationen (aus ACED & MÖCKEL 1995)

Die Aufzeichnung des Detektorsignals in Abhängigkeit von der Zeit wird als Chromatogramm bezeichnet. Es gibt sowohl quantitative Information, im Hinblick auf den Wert für die Retentionszeit bzw. Retentionsvolumen, als auch quantitative Informationen für die Auswertung der Peakhöhe und -fläche in der Säulenchromatographie. Chromatographische Methoden sind Relativverfahren, bei denen vor der Analyse mit Standardsubstanzen kalibriert werden muß (OTTO 1995). Für die Kalibrierung zur Kationen- und Anionenbestimmung wurden jeweils zwei Standardlösungen verwendet (Standardlösung 1 für Kationen: 0,5 mg/L Li, 20 mg/L Na, 20 mg/L K, 40 mg/L Ca, 20 mg/L Mg; Standardlösung 1 für Anionen: 50 mg/L Cl, 30 mg/L NO<sub>3</sub>, 100 mg/L SO<sub>4</sub>; Standardlösung 2 für Kationen/Anionen: jeweils die doppelte Konzentration). Für die Kationen erfolgte die Detektion mit einem Leitfähigkeitsdetektor, wobei dieser bei der Auswertung der Anionen durch einen dahintergeschalteten UV-Detektor ergänzt wurde. Mit dem Leitfähigkeitsdetektor wird der Analyt über eine indirekte Veränderung der Eigenschaft der mobilen Phase angezeigt. Im Gegensatz dazu wird bei der Absorption im UV-Bereich die Eigenschaft des Analyten detektiert (OTTO 1995). Der verwendete Eluent adsorbiert im UV-Bereich und liefert eine „hoch“ liegende konstante Grundlinie, aufgrund der niedrigeren UV-Absorption der Probe-Ionen tritt eine Aufhellung ein und es werden negative Signale aufgezeichnet (ACED & MÖCKEL 1995). Die Grundlinie (Basislinie) sollte im Idealfall eine ungestörte Gerade parallel zur Zeitachse darstellen. In der Praxis ist dies oft nicht gegeben und es treten Störungen in Form von Kurzzeitrauschen (Zittern der Basislinie), Langzeitrauschen und Drift (die ein Abwandern der Grundlinie über längere Zeit in eine Richtung bewirkt) auf (ACED & MÖCKEL 1995). Weitere Störungen können z.B. durch Druckveränderungen auftreten. Diese Einflußfaktoren müssen bei der Auswertung der Chromatogramme berücksichtigt werden. Für die Auswertung der Analysenergebnisse des Grubenwassers mußte die Basislinie neu gelegt und die Peakflächen nochmals berechnet werden. Die Konzentrationen der Kationen wurde über den Mittelwert der beider Detektoren gebildet.

### 6.3.2 Potentiometrische Messung der Fluoridkonzentration

Die Bestimmung der Fluorid-Ionen erfolgt durch eine potentiometrische Messung mit Hilfe einer ionenselektive Elektrode (ISE). Mit der ISE werden die Aktivitäten von Ionen bestimmt, die in verdünnten Lösungen den Konzentrationen der Ionen entsprechen (OTTO 1995). Dazu wurde eine Einkristallmembranelektrode verwendet, eine hochspezifische ionenselektive Elektrode zur Bestimmung der Fluorid-Ionen.

An der ionenselektiven Membran, bestehend aus dem  $\text{LaF}_3$ -Kristal und der Analysenlösung, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den  $\text{LaF}_2^+$ -Ionen und den Fluorid-Ionen in der Lösung ein:



Zwischen der ISE und einer Referenzelektrode wird eine elektrochemische Potentialdifferenz erzeugt, die proportional zum Gehalt bzw. der wirksamen Aktivität des Ions ist und auf die das System selektiv anspricht. Der schematische Aufbau einer Meßzelle mit ionenselektiver Elektrode für die Fluoridbestimmung ist in Abbildung 31 nach OTTO (1995) dargestellt.

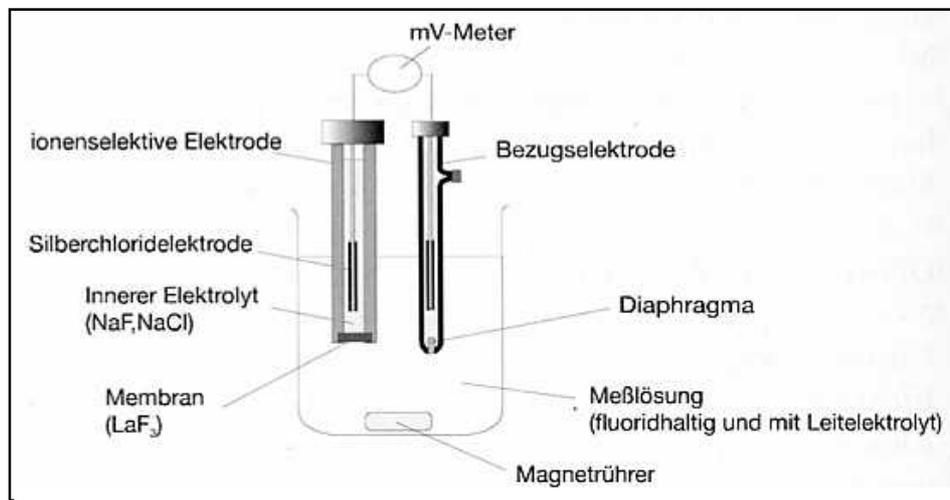


Abb. 31: Schematischer Aufbau einer Meßzelle mit ionenselektiver Elektrode für die Fluoridbestimmung (aus OTTO 1995).

Die Aktivität der Fluorid-Ionen wird durch den Zusammenhang mit der NERNST-Gleichung über das Elektrodenpotential ( $E$ ) und der Aktivität der Fluorid-Ionen ( $a$ ) beschrieben:

$$E(\text{LaF}_3, \text{F}^-, 25^\circ\text{C}) = E_{\text{const}} - 59,16 \text{ mV} \cdot \lg a_{\text{F}^-}. \quad (55)$$

Die theoretisch zu erwartende Steilheit der Kalibrationsfunktion von 59,16 mV wird nicht immer gegeben sein. Eine Bestimmung der realen Elektrodensteilheit erfolgte über eine Kalibrierung, die mit folgenden Lösungskonzentrationen durchgeführt wurde: 0,01; 0,1; 1,0 und 10,0 mg/L. Für die Analyse der Fluorid-Ionen wurde eine Probe von 25 mL mit 5 mL Konditionierlösung der Firma WTW versetzt. Durch die Zugabe der Konditionierlösung wird der pH-Wert verändert

und Komplexverbindungen gelöst. Die ISE und die Referenzelektrode wurden in die Lösung eingetaucht und die Potentialdifferenz unter Rühren gemessen. Nach einer gewissen Zeit stellte sich eine Potentialdifferenz ein, die aufgezeichnet wurde. Mit Hilfe der Kalibrierungsfunktion kann die Umrechnung der Potentialdifferenz in die Fluoridkonzentration nach folgender Formel erfolgen:

$$c = 10^{(U-a_0)/b} \quad (56)$$

mit:	$c$	Fluoridkonzentration [mg/L]
	$U$	Potentialdifferenz [mV]
	$a_0$	Spannung der Kalibrierlösung bei 1,0 mg/L
	$b$	Spannungsdifferenz (60 mV · lg $a_{F^-}$ )

Für die Berechnung wurde die Kalibrierkonzentration von 0,01 mg/L außer acht gelassen, da der Fehler bei dieser geringen Konzentration sehr hoch ist. Die Einzelmeßwerte der Potentialdifferenz und die Fluoridkonzentrationen sind in Anlage 11 zu finden, wobei die ermittelten Konzentrationen an Fluorid sowohl die freien als auch die gebundenen Ionen einschließen, die sich in der filtrierten Wasserprobe befanden.

### 6.3.3 Analyse der (Schwer-) Metalle

Die Analyse der (Schwer-) Metalle aus den Wasserproben erfolgte mittels ICP-MS. Bei dieser Meßmethode auf Grundlagen der Spektroskopie wird als Anregungsquelle ein hochfrequenzerhitztes induktiv gekoppeltes Plasma (ICP - Inductively Coupled Plasma) verwendet, wobei die Detektion mit einem Massenspektrometer (MS) erfolgt (OTTO 1995). Das Prinzip der Spektroskopie beruht darauf, daß Atome oder Moleküle in diskreten Energiezuständen vorliegen, zwischen denen Übergänge durch Energieaufnahme oder -abgabe möglich sind (BARSCH et al. 2000). Freie Atome besitzen die Eigenschaft elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren zu können. Während des Absorptionsvorganges wird Energie aufgenommen, die eine Anhebung von Valenzelektronen vom Grundzustand in einen angeregten Zustand bewirkt. Nach kurzer Zeit fallen diese Elektronen wieder in ihren Grundzustand zurück, wobei die Energiedifferenz als Strahlung emittiert wird. Die Spektrallinienverteilung ist aufgrund der Elektronenkonfiguration für jedes Element spezifisch, die Energiedifferenz ist gleich der Anregungsenergie, die charakteristisch für die einzelnen Elemente ist (HIRNER et al. 2000).

Nach OTTO (1995) ist die Atomemissionsspektroskopie eine der beliebtesten Multielementmethoden. Die Strahlungsquelle sind die strahlenden Atome selbst. Atomisierung und Anregung der Atome erfolgt gleichzeitig in einem Niedertemperaturplasma (Flamme) oder in einem Hochtemperaturplasma (Bogen- und Funkenanregung, Plasma).

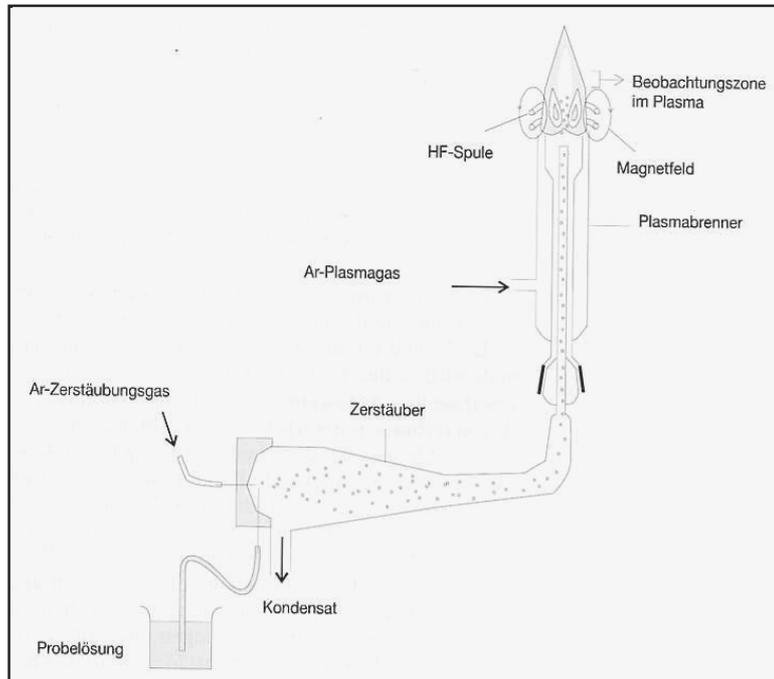


Abb. 32: Plasmabrenner mit ICP-Anregung (aus OTTO 1995)

Ein ICP-MS-Gerät, wie in Abbildung 32 schematisch dargestellt, besteht aus einem Hochfrequenzgenerator, der die notwendige Energie für das Plasma erzeugt, sowie aus einem horizontal angeordneten Argon-Plasmabrenner als Atomisierungseinheit, einem hochauflösenden Quadrupol-MS zur Detektion, einer Rechneinheit zur Steuerung, Meßanordnung und Datenauswertung (HEINRICHS & HERMANN 1990, BARSCH et al. 2000).

Der Hochfrequenzgenerator (27,12 MHz) induziert einen Hochfrequenz-Strom (HF-Strom), der das Gas lawinenartig ionisiert und infolge des Ohmschen Widerstandes auf 6.000 bis 10.000 K aufheizt. Von einem Tesla-Funken wird dieses hochfrequenzierte Argonplasma gezündet, wobei das Argon teilweise ionisiert wird und freie Ladungsträger entstehen (OTTO 1995). Die in einer Lösung befindlichen Elemente werden über ein Zerstäubersystem mit Hilfe eines Argon-Trärgases dem Plasma als Aerosol zugeführt, ohne die Stabilität des Plasmas zu beeinträchtigen. Im Plasma werden die Aerosole getrocknet, die Moleküle dissoziieren und es entstehen freie Atome oder Ionen, die thermisch angeregt werden können (OTTO 1995). Vom entstandenen Ionenstrom gelangt nur ein Teil in den Quadrupol-Massenanalysator (Abb. 33), in dem die Ionen nach dem Masse-Ladungsverhältnis aufgetrennt werden.

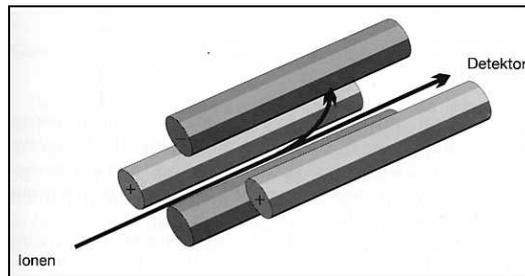


Abb. 33: Magnetanordnung in einem Quadrupol-Massenspektrometer (aus OTTO 1995)

Das Quadrupolfeld wird durch vier stabförmige Elektroden erzeugt, wobei an den jeweils gegenüberliegenden Stabpaaren eine um  $180^\circ$  phasenverschobene Hochfrequenzspannung anliegt, die von einem elektro-statischem Gleichfeld überlagert wird (HEINRICHS & HERMANN 1990). Ionen mit der gleichen Massenzahl pro Ladung ( $m/z$ ) erreichen den Ausgang des Quadrupols bei vorgegebener Gleichspannung, Amplitude sowie Frequenz der Wechselspannung. Wird die Spannung linear verändert, so wird eine lineare Massenskala erzeugt. Ziel ist es, einen möglichst minimalen Massenunterschied (eine hohe Auflösung) zu erreichen. Dabei muß jedoch ein genügend großer Durchlaß von Ionen garantiert werden, um einen auswertbaren Ionenstrom zu erhalten (OTTO 1995).

Die Vorteile dieses Meßverfahrens lassen sich nach BARSCH et al. (2000), HEINRICHS & HERMANN (1990) und OTTO (1995) zusammenfassen:

- Optimale Atomisierungs-, Ionisierungs- und Anregungsbedingungen werden durch die relativ lange Verweilzeit der Probe im Plasma und dessen hohe Temperatur sichergestellt
- chemische Matrixeffekte spielen kaum eine Rolle
- Anregungsbedingungen können so gewählt werden, daß sie einen Kompromiß für viele Elemente darstellen, damit läßt sich die Mehrzahl der Elemente des Periodensystems mit Nachweisgrenzen von 0,1 bis 10 ppb bestimmen und Elemente im Massenbereich von 3 bis 300 bei einer Auflösung von 1  $m/z$ -Einheiten können untersucht werden
- niedrige Nachweisgrenzen und ein hoher dynamischer Meßbereich über fünf Größenordnungen sind charakteristisch
- die Bestimmung von Isotopenverhältnissen umweltrelevanter Elemente (z.B. Blei) ist möglich

Neben den Vorteilen bestehen jedoch auch Nachteile, zu denen der hohe Argonverbrauch, hohe Anschaffungskosten sowie Störungen durch hohe Salzgehalte und Masseninterferenzen gehören. Aus diesem Grund wurden die Proben verdünnt gemessen. In HEINRICHS & HERMANN (1990) werden die wichtigsten Masseninterferenzen, die bei der ICP-MS in geochemischen und biologischen Materialien auftreten können, zusammengefaßt.

#### 6.3.4 Vergleichsmessungen ausgewählter Ionen

##### 6.3.4.1 Bestimmung der Chlorid-Ionen über Fällungstitation

Für die Vergleichsmessung einiger Ionen, bei denen die Ergebnisse der Ionenchromatographie nicht zuverlässig erschienen, wurden die im Gelände entnommenen filtrierten und nicht angesäuerten Wasserproben verwendet.

Die Analyse der Chlorid-Ionen erfolgte mit der Ionenchromatographie. Aufgrund der hohen Gehalte in den Wasserproben wurde eine Vergleichsmessung über die maßanalytische Bestimmung nach MOHR (Fällungstitation, Verfahren DIN 38405 – D 1-1) für die ersten vier Meßreihen (26.05, 09.06, 22.06 und 06.07.2001) durchgeführt. Die Grundlage des Verfahrens besteht darin, daß die Chlorid-Ionen mit den Silber-Ionen einer Silbernitrat-Lösung zu schwer löslichem Silberchlorid reagieren. Nach Erreichen eines geringen Überschusses bilden weitere Silber-Ionen mit Chromat-Ionen rotbraunes Silberchromat. Für die Durchführung der maßanalytischen Bestimmung der Chlorid-Ionen nach MOHR wurden 10 mL der filtrierten Wasserprobe entnommen und in einen Erlenmeyerkolben überführt. Anschließend wurde die Probe mit 0,5 mL einer 5%igen Kaliumchromat-Lösung ( $K_2CrO_4$ ) versetzt und die Innenglaswände mit deionisiertem Wasser gespült. Auf einer weißen Unterlage erfolgte die Titration mit Silbernitrat-Lösung ( $c [AgNO_3] = 0,1 \text{ mol/L}$ ) bis zum Farbumschlag von grüngelb nach schwach rotbraun (schmutziges gelb). Eine Kontrolle der Titration erfolgte mit einer Natriumchlorid-Lösung (1 g/L, Blindlösung).

Die Massenkonzentration der Wasserproben an Chlorid-Ionen, Anlage 10, ergeben sich nach folgender Gleichung:

$$\beta = \frac{(V_{Ag} - V_B) \cdot c_{Ag} \cdot f}{V_P} \quad (57)$$

vereinfacht zu:

$$\beta = \frac{V_{Ag} \cdot c_{Ag} \cdot f}{V_P} \quad (58)$$

umgestellt nach:

$$f = \frac{\beta \cdot V_P}{V_{Ag} \cdot c_{Ag}} \quad (59)$$

- mit:
- $\beta$  Massenkonzentration an Chlorid-Ionen in der Wasserprobe [mg/L]
  - $V_{Ag}$  Volumen der bei der Titration verbrauchten Silbernitrat-Lösung [mL]
  - $V_B$  Volumen bei der Titration der Blindlösung verbrauchten Silbernitrat-Lösung [mL]
  - $c_{Ag}$  Stoffmengenkonzentration der Silbernitrat-Lösung [mol/L]
  - $f$  Äquivalenzfaktor:  $f = 3546 \text{ mg/mol}$
  - $V_P$  Volumen der verwendeten Wasserprobe [mL]

Zur Überprüfung der Konzentration der 0,1 mol  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wurde mit einer NaCl-Lösung (1 g/L Cl) titriert. Der theoretische Verbrauch beträgt 0,0282 mmol/mL. Es ergibt sich bei einem verwendeten Volumen von 20 mL 0,5642 mmol/20mL für die 0,1 mol  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und ein tatsächlicher Verbrauch von 5,78 mL. Anhand der Berechnung kann abgeleitet werden, daß die  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zu niedrig konzentriert war. Dies ist bei der Berechnung der Chloridkonzentration berücksichtigt wurden.

In den folgenden Formeln sind die Berechnungen noch einmal dargestellt:

$$c_{AG} = \frac{V_{AG} \text{theoretisch}}{V_{AG} \text{praktisch}} = \frac{0,564}{5,78} = 0,0976 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (60)$$

$$f = \frac{\beta \cdot V_P}{V_{Ag} \cdot c_{Ag}} = \frac{1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 20 \text{ mL}}{5,78 \text{ mL} \cdot 0,0976 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 35\,450 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (61)$$

## 6.3.4.2 Summenbestimmung von Calcium und Magnesium durch direkte Titration

Die Ergebnisse der Ionenchromatographie hinsichtlich der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen können über eine Summenbestimmung durch direkte Titration kontrolliert werden. Dazu wurden die Meßreihen vom 17.8 und 2.9.2001 verwendet. Die Titration von Metallionen mit EDTA (Ethyldiamintetraacetat) oder anderen  $\alpha$ -Aminopoly-carbonsäuren wird als Kompleximetrie bezeichnet. Eine exakte maßanalytische Bestimmung wird durch die hohe Stabilität der Komplexe, die rasche Gleichgewichtseinstellung sowie die ausschließliche Bildung von 1:1 Metallion-Ligand-Komplexen ermöglicht (OTTO 1995).

Für die gemeinsame Titration von Calcium und Magnesium wurden 50 mL Probe mit 2,5 mL Pufferlösung ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zur Einstellung eines alkalischen Bereichs von pH 8 bis 10 versetzt. Anschließend wurde die Lösung mit einer Heizplatte auf ca. 50 °C erwärmt und eine Spatelspitze Indikator (Mischung von Eriochromschwarz T mit NaCl im Verhältnis 1:100) zugegeben. Die Titration erfolgte mit 0,1 molarer EDTA-Lösung bis sich ein Farbumschlag von weinrot nach blau vollzog. Für die Bestimmung der Calcium-Ionen wurden 50 mL Probe in einen Erlenmeyerkolben überführt und 2,5 mL Kalilauge (10 g KOH/100 mL, Einstellung des pH-Wertes auf 10) sowie eine Spatelspitze Indikator (Calconar) zugegeben. Anschließend wird mit 0,1 molarer EDTA-Lösung titriert bis ein Umschlag von weinrot nach blau auftritt. Die Konzentration an Calcium- und Magnesium-Ionen berechnet sich über:

$$c_{\text{Ca+Mg}} [\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}] = \frac{\text{Verbrauch EDTA} [\text{mL}] \cdot \text{Molarität EDTA} [\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}] \cdot 1000 [\text{mL} \cdot \text{mL}^{-1}]}{\text{Vorlage} [\text{mL}]} \quad (62)$$

$$c_{\text{Mg}} [\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}] = c_{\text{Ca+Mg}} [\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}] - c_{\text{Ca}} [\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}] \quad (63)$$

$$c_{\text{Mg}} [\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}] = c_{\text{Mg}} [\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}] \cdot 24,31 [\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}] \quad (64)$$

$$c_{\text{Ca}} [\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}] = \frac{\text{Verbrauch EDTA} [\text{mL}] \cdot \text{Molarität EDTA} [\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}] \cdot 1000 [\text{mL} \cdot \text{mL}^{-1}]}{\text{Vorlage} [\text{mL}]} \quad (65)$$

$$c_{\text{Ca}} [\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}] = c_{\text{Ca}} [\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}] \cdot 40,08 [\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}] \quad (66)$$

#### 6.3.4.3 Photometrische Sulfatbestimmung

Die Bestimmung des Sulfatgehaltes in den Wasserproben wurde photometrisch mit Hilfe des Photometers (LF 2400) aus dem Windows-Umweltkoffer durchgeführt. Es wird der Sulfat B-Nachweis, für den Meßbereich von 20 bis 1000 mg/L, verwendet. Von der Wasserprobe wird 5 mL für den Blindwert und 5 mL für die Bestimmung in je eine Küvette mit einer Eppendorf-Pipette überführt. In eine Küvette wird 1 Tropfen Reagenz I (Konditionierlösung) zugesetzt, die Küvette verschlossen und gemischt. Anschließend wird in diese Küvette ein gestrichener Meßlöffel Reagenz II (Bariumchlorid) zugegeben, eine Minute lang geschüttelt und die Probe exakt 30 Sekunden stehen gelassen. Inzwischen wird die Blindprobe im Photometer gemessen und anschließend die Trübung der Probe bestimmt. Die Umrechnung erfolgt durch das Gerät selbst und das Ergebnis erscheint im Display in mg/L. Bei der photometrischen Sulfatbestimmung wurden alle Proben zweimal gemessen und der Mittelwert gebildet. Zur Kontrolle der Genauigkeit der Messung wurde eine Standardlösung mit 100 mg/L Sulfat hergestellt: in einen 100 mL-Kolben werden 5 mL einer 2 g/L Sulfat-Stammlösung gegeben und mit deionisierten Wasser aufgefüllt. Diese Lösung ist 12mal gemessen worden; der Mittelwert betrug 100,17 mg/L, die Standardabweichung 4,96 mg/L.

## 6.4 Ergebnisse und Auswertung der Wasserbeschaffenheit

### 6.4.1 Darstellungsweise der Ergebnisse

Eine übersichtliche Veranschaulichung der Analyseergebnisse ist mit Hilfe von Boxplot-Darstellungen möglich. Abbildung 34 zeigt den allgemeine Aufbau von Boxplots und die darin enthaltenen Informationen wie Mittelwert, Median, Werte außerhalb des 10%igen und 90%igen Quantils und ausreißerverdächtigen Werte der Analyseergebnisse. Der Median wird durch eine durchgezogene dicke Linie dargestellt. Sind die Daten normalverteilt, fallen Mittelwert und Median zusammen. Bei der Boxplot-Darstellung werden Ausreißer nicht eliminiert, um die volle Spannweite der Analyseergebnisse zu zeigen. Ausreißerverdächtige Werte (Standardabweichung  $s > 3$ ) sind als Punkte markiert. Die Boxplots wurden mit Hilfe des Programms SIGMA PLOT erzeugt und sind in Anlage 14 dargestellt.

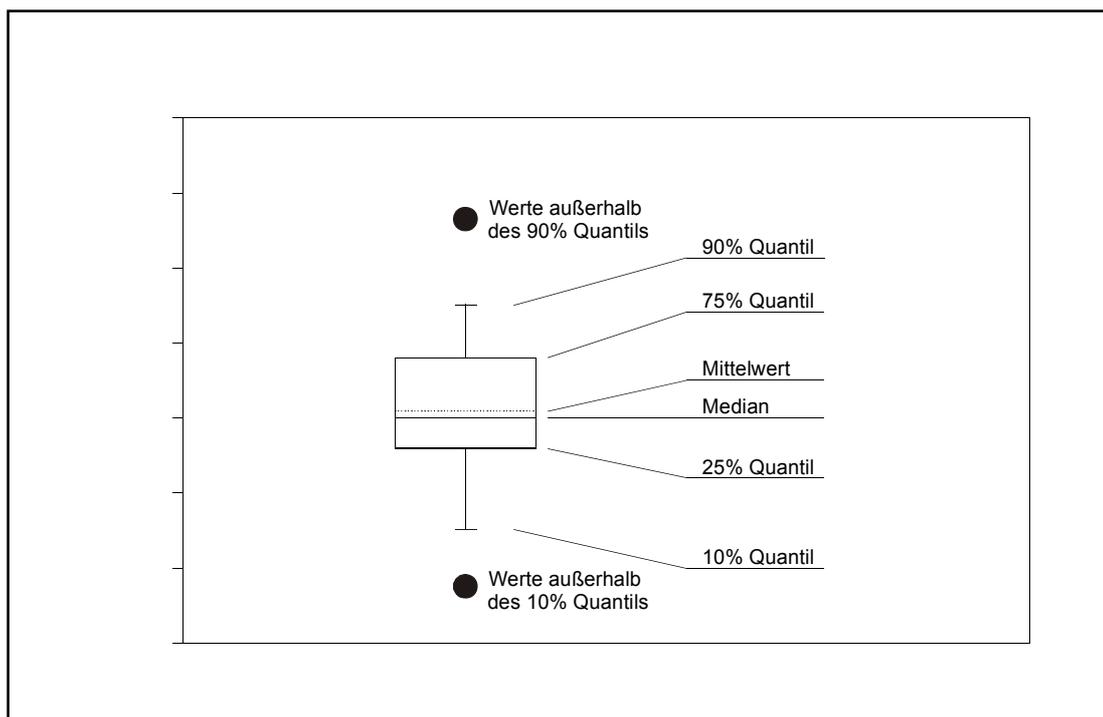


Abb. 34: Allgemeine Darstellung und Beschreibung eines Boxplots

Die Änderung der physikochemischen Eigenschaften und der Gehalte entlang der Fließstrecke während des Untersuchungszeitraumes werden in Übersichtsgrafiken dargestellt, auf Grundlage der Tab. 13. Entlang der x-Achse sind die einzelnen Meßpunkte beginnend mit dem MP 2a (Steinbach) aufgetragen. Im Anschluß daran folgen MP 1 (Stollenmundloch,

Austrittsstelle des Grubenwassers) und die anderen Meßpunkte mit zunehmender Entfernung vom Stollenmundloch. Die Größen der entsprechenden Parameter sind auf der y-Achse dargestellt. In Abbildung 20 ist die Fließstrecke mit den einzelnen Meßpunkten dargestellt.

Zu Vergleichszwecken werden die in dieser Arbeit ermittelten Daten mit den Meßwerten und Ergebnissen der Sonderuntersuchung Hagentalbach 1999 (GÖBKE 2000) in Beziehung gesetzt. In Anlage 5 sind die verwendeten Daten zusammenfassend aufgelistet.

#### 6.4.2 Statistische Methoden der Kontrolle und Beurteilung von Analysendaten

Die Beschreibung der Wasserqualität beruht auf Stichproben bzw. Einzelmessungen, die für die Grundgesamtheit repräsentativ sein sollen (OTTO 1995). Aus diesem Grund wurde an allen Meßpunkten pro Meßtag jeweils eine Probe entnommen und analysiert. Die Ergebnisse der Wasseruntersuchungen sind neben der Probennahme auch durch das angewandte Analysenverfahren mit Fehlern behaftet. Deshalb müssen die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Präzision und Richtigkeit statistisch bewertet werden. Im gesamten Untersuchungsverlauf ist die Probennahme der wichtigste Teilschritt, da dort auftretende Fehler im weiteren Analysenverlauf nicht mehr korrigierbar sind (HEINRICHS & HERRMANN 1990).

Zur Charakterisierung der Wasserbeschaffenheit können statistische Maßzahlen wie der Mittelwert  $\bar{x}$  und die Standardabweichung  $s$  verwendet werden. Der Mittelwert ist die summarische Beschreibung umfangreicher Datenreihen und ist empfindlich gegenüber Ausreißern und Extremwerten.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (66)$$

Nach OTTO (1995) wird der Fehler eines einzelnen Konzentrationswertes  $e_i$  wie folgt beschrieben:

$$e_i = \underbrace{(x_i - \bar{x})}_{\text{zufälliger Fehler}} + \underbrace{(\bar{x} - x_w)}_{\text{systematischer Fehler}} \quad (67)$$

Ein Maß für die Präzision oder auch Reproduzierbarkeit ist der zufällige Fehler. Er stellt die Abweichung der Meßwerte bei mehreren Wiederholungsmessungen des Analyten dar. Im Gegensatz zum systematischen Fehler beeinflusst der zufällige oder statistische Fehler die

Meßergebnisse in unterschiedlicher, nicht vorhersehbarer Weise. Stehen Ergebnisse mehrerer gleichartiger (wiederholter) Messungen zur Verfügung, kann die Größe dieses unvermeidbaren Fehlers abgeschätzt werden (HARTUNG 1993), der als Standardabweichung  $s$  der Stichprobe bezeichnet und mit Hilfe der folgenden Formel berechnet wird:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (68)$$

mit:  $n$       Anzahl der Einzelbestimmungen  
 $\bar{x}$       arithmetischer Mittelwert  
 $x_i$       Einzelbestimmung

Als Varianz (Streuung,  $s^2$ ) wird die Summe der durchschnittlichen quadratischen Abweichung aller Beobachtungswerte von ihrem arithmetischen Mittelwert bezeichnet. Die Streuung beschreibt die Grenzen des betrachteten Meßwertes, in denen er noch reproduzierbar ist. Je geringer die Streuung ist, desto besser repräsentiert der Zentralwert (Mittelwert) die Verteilung (STOYAN et al. 1997).

Alle Meßwerte können durch systematische Fehler beeinflusst werden, die zum Beispiel durch ungenaue Meßmethoden oder fehlerhafte Kalibrierungen (OTTO 1995) entstehen. Die Richtigkeit eines Analysenwertes bzw. seine Treffergenauigkeit wird definiert als die Differenz zwischen dem analytisch bestimmten Wert einer Komponente  $x$  und dem Bezugswert („wahren Wert“)  $\mu$ . Er beschreibt die tatsächliche oder die wahrscheinlichste in der Probe vorhandene Konzentration eines Stoffes (HEINRICHS & HERRMANN 1990).

Die Überprüfung der Analysenergebnisse auf ihre Richtigkeit kann mit Hilfe von Standard-Referenzmaterialien und über eine Plausibilitätskontrolle erfolgen. Standard-Referenzmaterialien werden in regelmäßigen Abständen analysiert und der gefundene Wert  $x$  mit dem vorgegebenen zertifizierten Wert (Gehalt)  $\mu$  verglichen. Auf diese Art wurden die Ergebnisse der ICP-MS-Analyse kontrolliert.

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Analyse können die elektrische Neutralität (E. N.) und der Ionenbilanzfehler in Abhängigkeit von den Konzentrationen verwendet werden. Die Umrechnung der gemessenen Parameterkonzentrationen erfolgte für beide in mmol(eq)/L unter Berücksichtigung der Wertigkeit der einzelnen Ionen.

Der Fehler der elektrischen Neutralität wird berechnet über:

$$\text{Elektrische Neutralität (E. N. \%)} = \frac{(\sum \text{Kationen} + \sum \text{Anionen})}{(\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen})} \cdot 100 \quad (69)$$

Theoretisch müssen, wenn alle Ionen bestimmt sind, die Summen der Anionen- und Kationen-Äquivalente gleich sein (HÖLTING 1996). Praktisch sind Differenzen der elektrischen Neutralität von weniger als 2 % in den meisten Labors unvermeidbar. Oft müssen größere Fehler akzeptiert werden; bei Abweichungen von > 5 % sollten die Analysenmethoden überprüft werden (APPELO & POSTMA 1999).

Für die Bewertung der Ionenbilanz (Bilanz der Äquivalentkonzentrationen) wurde die entsprechende DVWK-Richtlinie (HÖLTING 1996) verwendet. Die Berechnung des Ionenbilanzfehlers erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Ionenbilanzfehler (\%)} = \frac{(\sum \text{Kationen}[\text{mmol}(\text{eq})\text{L}] - \sum \text{Anionen}[\text{mmol}(\text{eq})\text{L}])}{0,5 \cdot (\sum \text{Kationen}[\text{mmol}(\text{eq})\text{L}] + \sum \text{Anionen}[\text{mmol}(\text{eq})\text{L}])} \cdot 100 \quad (70)$$

Eine Analyse gilt als zuverlässig, wenn bei einer Gesamtkonzentration von  $\leq 2$  mmol(eq)/L der Fehler  $\leq 5$  % und bei einer Gesamtkonzentration  $> 2$  mmol(eq)/L der Fehler  $\leq 2$  % ist. In LAWA (1993, in DVWK 1999) werden akzeptable Ionensummenfehler von 5 % bei einer Ionensumme von  $\geq 5$  mmol(eq)/L und 10 % bei einer Ionensumme von  $< 5$  mmol(eq)/L angegeben.

Ionenbilanzfehler sowie Fehler der elektrischen Neutralität können durch Analysenfehler, nicht analysierte Ionen oder die Nichtberücksichtigung von Komplexen bzw. die Einbindung von Kationen entstehen (HÖLTING 1996). Den natürlichen hydrogeochemischen Gegebenheiten deutlich besser angepaßt ist nach MERKEL (pers. Mitteilung 2002) die Fehlerberechnung (Gl. 71) auf Grundlage der Ionenstärke und des Ladungsungleichgewichtes (elektrische Balance). Bei dieser Methode werden Komplexbildung und Speziation berücksichtigt sowie Aktivitäten anstelle von Konzentrationen verwendet. Die Ausgangsgrößen Ionenstärke und Ladungsungleichgewicht können über eine geochemische Gleichgewichtsmodellierung z. B. mit dem Programm PHREEQC ermittelt werden.

$$\text{Fehler (\%)} = \frac{\text{Ladungsungleichgewicht}}{\text{Ionenstärke}} \cdot 100 \quad (71)$$

Eine weitere Möglichkeit der Plausibilitätskontrolle ist der Vergleich der berechneten mit der im Gelände bestimmten elektrischen Leitfähigkeit. Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit kann nach HÖLTING (1996) unter Berücksichtigung der ionenspezifischen Leitfähigkeit und der Analysendaten erfolgen:

$$\text{elektrische Leitfähigkeit } [\mu\text{S/cm}] = \Sigma k \cdot c \quad (72)$$

mit:  $k$  spezifische Ionenleitfähigkeit in  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot(\text{mol/Wertigkeit})^{-1}$  für  $25^\circ\text{C}$   
 $c$  Ionenkonzentration in  $\text{mmol}(\text{eq})\cdot\text{L}^{-1}$

Alle Meßergebnisse sind mit dem Ausreißertest nach GRUBB's (HARTUNG 1993) auf ausreißerverdächtige Werte überprüft worden. Dieser Test basiert auf der Annahme der Normalverteilung der Daten. Unter den Begriffen „Ausreißer“ bzw. „ausreißerverdächtige Werte“ versteht HARTUNG (1993) stark abweichende Meßwerte, die ein Verfälschen der Ergebnisse verursachen und daher nicht in die Berechnungen einbezogen werden sollten. Mit statistischen Methoden kann nachgewiesen werden, ob es sich um Ausreißer handelt. In diesem Test besagt die Nullhypothese, daß  $x_{(1)}$  bzw.  $x_{(n)}$  keine Ausreißer sind. Zum Niveau  $\alpha$  wird diese Hypothese verworfen, falls die Testgröße  $T_1$  bzw.  $T_n$ :

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_{(1)}}{s} \geq T_{n,1-\alpha} \quad \text{bzw.} \quad T_n = \frac{x_{(n)} - \bar{x}}{s} \geq T_{n,1-\alpha} \quad \text{ist.} \quad (73 \text{ und } 74)$$

Für  $T_{8;0,95}$  (Anzahl der Werte 8,  $\alpha$  5%) liegt der kritische Wert sowohl für den kleinsten  $x_{(1)}$ - als auch für den größten  $x_{(n)}$ -Wert bei 2,03.

Ausreißerverdächtige Werte nach GRUBB's sind nicht unbedingt auf analytische Fehler zurückzuführen. So können erhöhte oder verringerte Werte innerhalb einer Zeitreihe durch natürliche Prozesse verursacht werden:

- In Trockenperioden - Aufkonzentration bestimmter Elemente durch geringere Abflussmengen
- Niederschläge verringern Konzentrationen durch Verdünnungsprozesse
- starke Niederschlagsereignisse führen durch Aufwirbelungs-, Rücklösungs- und verstärkte Transportvorgänge zu einem erhöhten Stoffeintrag

Die Analysenergebnisse beschreiben die Beschaffenheit am jeweiligen Probenahmetag und an der Entnahmestelle über einen Zeitraum von vier Monaten. Da die Lösungsinhalte ständigen natürlichen Schwankungen unterliegen, wenn auch meist in geringen Grenzen, gleichen sich die Analysenergebnisse nicht. Aus diesem Grund wurden die ausreißerverdächtigen Werte nochmals einer Kontrolle unterzogen. Auf Grund des Zusammenhanges zwischen der Hauptionenkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit konnten die ausreißerverdächtig niedrigen Werte für Natrium, Calcium, Magnesium und Chlor vom 21. 7. 2001 (MP 4 bis 5b) anhand der verminderten Leitfähigkeit als natürlich bedingte Verringerung eingeordnet werden. Eine mögliche Ursache dafür können veränderte Abflußverhältnisse sein. Die ausreißerverdächtigen Werte der ICP-MS-Analyse wurden zusätzlich auf mögliche Verschleppungen von vorher gemessenen Standards überprüft, wobei signifikant erhöhte Konzentrationen diese Werte als „echte“ Ausreißer identifizieren.

Zur Überprüfung der ionenchromatographischen Analysenergebnisse für Calcium, Magnesium sowie Chlor wurden ausgewählte Proben durch maßanalytische Titration bestimmt und die Werte verglichen (Anlage 10).

Alle Ausreißer sind in den entsprechenden Tabellen (Anlagen 6 bis 11) markiert und wurden für die Berechnung, die Darstellung der statistischen Kennzahlen und für die Auswertung nicht verwendet.

Mit Hilfe der bivariaten Korrelationsanalyse werden kausale Zusammenhänge zwischen einzelnen Parametern der Wasserbeschaffenheit aufgedeckt, quantifiziert und auf Signifikanz überprüft. Als ein Maß für die Stärke des linearen Zusammenhanges zweier normalverteilter Zufallsvariablen  $X$  und  $Y$  dient der (Produktmoment-) Korrelationskoeffizient  $r_{XY}$  nach BRAVAIS und PEARSON (DVWK 125/1999). Er berechnet sich aus einer gegebenen Stichprobe mit  $n$  Wertepaaren  $(x_i, y_i)$ , aus den dazugehörigen Mittelwerten, der Kovarianz  $s_{XY}$  und den Standardabweichungen  $s_X$  und  $s_Y$  nach folgender Formel:

$$r_{XY} = \frac{1}{n-1} \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{s_X s_Y} \quad (75)$$

Der Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen  $-1$  und  $1$  annehmen. Sein Betrag gibt die Stärke des linearen Zusammenhanges wieder. Je näher er bei  $\pm 1$  liegt, desto stärker sind die Zufallsvariablen korreliert. Ist der Wert positiv, handelt es sich um eine gleichsinnige

Korrelation. Dagegen ist die Korrelation bei negativen Vorzeichen gegenläufig. Für  $r_{XY} = 0$  sind die Variablen völlig unabhängig voneinander.

Im ermittelten stochastischen Zusammenhang zwischen zwei Parametern muß nicht immer eine naturwissenschaftliche Abhängigkeit begründet sein. Korrelationen ohne kausalen Zusammenhang, sogenannte Scheinkorrelationen, sind möglich durch Abhängigkeit der beiden untersuchten Parameter von einer dritten Größe. Es gibt Zufallsgrößen, die zwar keineswegs untereinander unabhängig sind, deren Korrelationskoeffizienten aber dennoch gleich 0 sind (STOYAN et al. 1997). Weiterhin können auch nichtlineare Zusammenhänge zwischen verschiedenen Parametern bestehen, auf die in dieser Arbeit nicht untersucht wurden.

Anschließend an die Korrelationsanalyse ist zu prüfen, ob der berechnete Korrelationskoeffizient der Grundgesamtheit signifikant von 0 verschieden ist. Dies erfolgt unter Zuhilfenahme des t-Tests (Normalverteilung vorausgesetzt):

$$t = \frac{r_{XY}}{\sqrt{1 - r_{XY}^2}} \sqrt{n - 2} \quad \text{mit } t_{n-2, \alpha/2} \quad (76)$$

Die dazugehörige Null- und Gegenhypothese lautet:

$$H_0: r_{XY} = 0$$

$$H_1: r_{XY} \neq 0$$

Wenn sie betragsmäßig größer als der t-Wert  $t_{n-2, \alpha/2}$  ist, dann wird die Abweichung von  $r_{XY}$  von Null als signifikant angesehen und die Hypothese  $H_0$  abgelehnt.

Die Ergebnisse der bivariaten Korrelationsanalyse, die mit dem Programm SPSS für Windows durchgeführt wurde, sind der Anlage 13 zu entnehmen. Besteht zwischen zwei Parametern eine starke Korrelation mit einer großen Signifikanz ( $\geq 0,01$ ), so sind die Korrelationskoeffizienten hervorgehoben. Bei Parameterkombinationen mit weniger als 4 Wertepaaren ist eine Berechnung des Korrelationskoeffizienten nicht sinnvoll.

### 6.4.3 Ergebnisse der Wasseruntersuchungen

In der Tabelle 13 sind die analysierten ausreißerfreien statistischen Kennzahlen der wichtigsten Parameter der einzelnen Meßpunkte dargestellt. Die einzelnen Meßwerte sind den Anlagen 6 bis 11 zu entnehmen.

Für die Auswertung der Sulfatgehalte wurden die Ergebnisse der Ionenchromatographie nicht verwendet, da nicht alle Proben bestimmt werden konnten. Die einzelnen Meßwerte der photometrischen Sulfatbestimmung sind der Anlage 10 zu entnehmen.

Tab. 13:        Statistische Kennzahlen der wichtigsten Parameter der einzelnen Meßpunkte, Probenzahl ( $n$ ), Mittelwert ( $\bar{x}$ ), Standardabweichung ( $s$ ) sowie der Minimal- ( $x_{min}$ ) und Maximalwerte ( $x_{max}$ )

		MP 2a	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	MP 5a	MP 5b	MP 6
Wassertemp.	[°C]	12,6	11,3	11,4	11,5	12,5	15,0	13,9	14,0	16,2
pH-Wert		6,42	5,35	5,37	5,64	5,94	5,49	5,79	5,99	6,05
Leitfähigkeit	[µS/cm]	196	5201	5187	5179	4429	4387	4216	4136	4067
Eh-Wert	[mV]	449	414	424	425	405	453	449	437	454
O <sub>2</sub>	[mg/L]	9,22	10,42	10,42	10,65	10,42	9,99	9,98	9,48	9,85
TDS	[ppm]	137	4367	4354	4348	3649	3603	3455	3384	3313
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	0,54	1,51	1,57	1,32	1,00	0,92	0,81	0,90	0,75
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	0,23	0,15	0,14	0,12	0,11	0,06	0,08	0,14	0,15
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	27,18	75,75	78,53	65,87	50,23	46,07	40,53	44,82	37,53
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	11,26	7,35	7,07	6,19	5,40	3,22	4,18	6,79	7,47
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	13,73	8,96	8,62	7,55	6,58	3,92	5,10	8,28	9,11
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	7,46	1706	1759	1695	1451	1410	1343	1311	1211
F <sup>-</sup>	[mg/L]	1,16	2,71	3,09	3,15	3,19	3,24	3,11	3,14	3,25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	63,75	77,38	75,50	77,38	78,38	78,38	78,63	77,75	77,25
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	33,84	897	900	930	820	800	772	759	755
Ca <sup>2+</sup> 3)	[mg/L]	-	655	657	679	599	584	564	554	551
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	5,31	79,51	80,04	81,88	70,65	69,35	65,76	66,15	64,84
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	9,09	266	268	278	230	224	213	209	207
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>1)</sup>	[mg/L]	< 0,01	12,47	12,29	10,76	7,33	3,98	3,39	2,69	1,04
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	< 0,01	10,43	10,36	8,52	5,25	2,66	2,12	1,64	0,73
Fe <sup>2+</sup> (unfiltriert)	[mg/L]	< 0,01	6,66	6,78	6,33	3,24	2,30	1,82	1,13	0,35
Fe <sup>2+</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	< 0,01	6,22	6,39	6,14	2,73	1,55	1,04	0,69	0,28
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert)	[mg/L]	< 0,01	9,54	9,67	9,24	5,50	3,28	2,32	1,75	0,45
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	< 0,01	7,16	7,10	6,70	3,02	1,73	1,05	0,69	0,31
Fe <sup>2+</sup> (filtriert)	[mg/L]	< 0,01	7,18	6,61	6,04	3,31	2,24	1,54	1,09	0,36
Fe <sup>2+</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	< 0,01	6,49	6,02	5,49	2,50	1,44	0,94	0,59	0,26
Mn	[µg/L]	25	4223	4261	4272	3518	3462	3349	3237	3187
Li	[µg/L]	14,78	629	644	631	523	508	490	469	456
Zn	[µg/L]	14,05	141,60	143,81	139,77	133,03	129,37	135	130	127
As	[µg/L]	1,29	38,24	40,81	39,41	35,57	35,36	34,19	32,86	35,03
Rb	[µg/L]	12,58	93,03	94,14	93,61	80,06	78,70	76,16	73,62	72,76
Sr	[µg/L]	138	5497	5581	5546	4842	4773	4674	4546	4493
Cd	[µg/L]	0,26	0,17	0,84	0,40	0,13	0,15	0,17	0,17	0,17
Ba	[µg/L]	20,37	319	335	324,19	273	272	261	254	249
Cu	[µg/L]	6,39	17,40	18,85	16,94	13,45	15,12	13,37	< 9,84	< 9,84
Ti	[µg/L]	2,82	42,18	45,90	44,74	40,13	37,80	36,06	33,57	31,91
Co	[µg/L]	0,18	27,05	27,11	27,07	21,11	20,68	19,42	18,19	17,52
Sc	[µg/L]	3,75	9,46	9,69	9,40	8,26	7,90	7,67	7,24	7,01
Cs	[µg/L]	2,68	36,86	37,12	37,13	30,89	30,27	29,26	28,23	27,50
Ni	[µg/L]	2,35	30,06	29,32	29,55	26,71	26,60	26,42	25,76	25,00
Se	[µg/L]	< 1,40	160	170	170	159	157	155	146	145

<sup>1)</sup> ohne 4.8.01    <sup>2)</sup> 26.5-21.7.01

#### 6.4.4 Fehlerdiskussion

##### 6.4.4.1 Auswertung der Vergleichsmessungen von Chlorid, Calcium und Magnesium

Die Vergleichsmessung ausgewählter Proben sollte zur Überprüfung der gemessenen Konzentrationen mit der Ionenchromatographie dienen. Für den Chloridgehalt zeigt sich, daß die Titrationsergebnisse der Proben vom 26. 5 und 9. 6. 2001 der MP 1, 2, 3, 4, 5 und 5a exakt mit den durch die Ionenchromatographie bestimmten Konzentrationen übereinstimmen. Dagegen liegen die Ergebnisse der Proben vom 22. 6 und 6. 7. 2001 an allen Meßpunkten, die vom 26. 5. 2001 am MP 5b sowie vom 9. 6. 2001 an den MP 4 und 6 deutlich über den Ergebnissen der Ionenchromatographie.

Für die Vergleichsmessung von Calcium und Magnesium wurden die Proben vom 17. 8 und 2. 9. 2001 titrimetrisch bestimmt, da der Ionenbilanzfehler aus den Analysen der Ionenchromatographie sehr hoch war. Es zeigte sich, daß bei allen Proben die mittels Ionenchromatographie bestimmten Konzentrationen bezüglich Calcium höher sind. Zwischen den Werten der Ionenchromatographie und der Titration liegen Differenzen von 19 bis 39 %, im Mittel von 27 %.

Von den 14 untersuchten Proben besitzen drei ionenchromatographisch bestimmte Proben geringere Magnesiumgehalte gegenüber der bei der Titration ermittelten Konzentration. Sechs Proben weisen eine Differenz  $> 20\%$  auf. In Anlage 10 sind die Differenzen der Magnesium- und Calciumkonzentrationen dargestellt. Es wird ersichtlich, daß die größten Abweichungen der Calciumkonzentrationen nicht immer mit den größten Abweichungen der Magnesiumkonzentrationen einhergehen.

Für die erhöhten gemessenen Calciumkonzentrationen sind verschiedene Ursachen möglich. Zum einen kann die verwendete Kalibrierlösung für die Ionenchromatographie nicht exakt eingestellt gewesen sein oder der Kalibrationsbereich war nicht optimal auf die Probe abgestimmt. Am wahrscheinlichsten ist jedoch, daß während der Messung keine optimale Auftrennung der einzelnen Elemente erfolgte. Vermutlich waren die Elemente Barium und Strontium mit in den Calciumpeaks enthalten und sind bei der Konzentrationsberechnung mit einbezogen worden. Dadurch ergaben sich die gegenüber der Titration höheren Konzentrationen (OTTO, pers. Mitteilung 2002). Infolge der starken Verdünnung der Grubenwasserproben bei der Analyse wirkt sich dieser Fehler besonders gravierend aus.

## 6.4.4.2 Auswertung der Ionenbilanz und des Fehlers der elektrischen Neutralität

Für die Auswertung der Ionenbilanz und die Berechnung des Fehlers der elektrischen Neutralität der Analysenergebnisse (Anlage 12) wurden die Gleichungen 69 und 70 verwendet. Für 10 von 72 Proben ist der Fehler der elektrischen Neutralität  $< 10\%$ . Im Gegensatz dazu ist der Ionenbilanzfehler bei allen Analysen außer der Probe vom 26. 5. 2001 am MP 2  $> 10\%$ . Beide Fehler weisen daraufhin, daß die Summe der Kationen (Eisen, Calcium, Lithium, Magnesium, Mangan, Natrium) größer ist als die Summe der Anionen (Chlorid, Fluor, Hydrogencarbonat, Sulfat) in den gemessenen Proben. Ursache für die erhöhten Kationensummen sind in den zu hoch gemessenen Konzentrationen für Calcium bei der Ionenchromatographie zu finden. In der Abbildung 35 sind die Fehler der elektrischen Neutralität der einzelnen Analysen in Abhängigkeit von Probennahmetag und Meßpunkt dargestellt. Es besteht kein Zusammenhang zwischen den hohen Fehlern, dem Probennahmetag oder dem Meßpunkt. Die Analysen vom 6. 7. und 17. 8. 2001 am MP 2a und am 9. 6. 2001 am MP 4 weisen mit  $> 20\%$  die größten Fehler der elektrischen Neutralität auf.

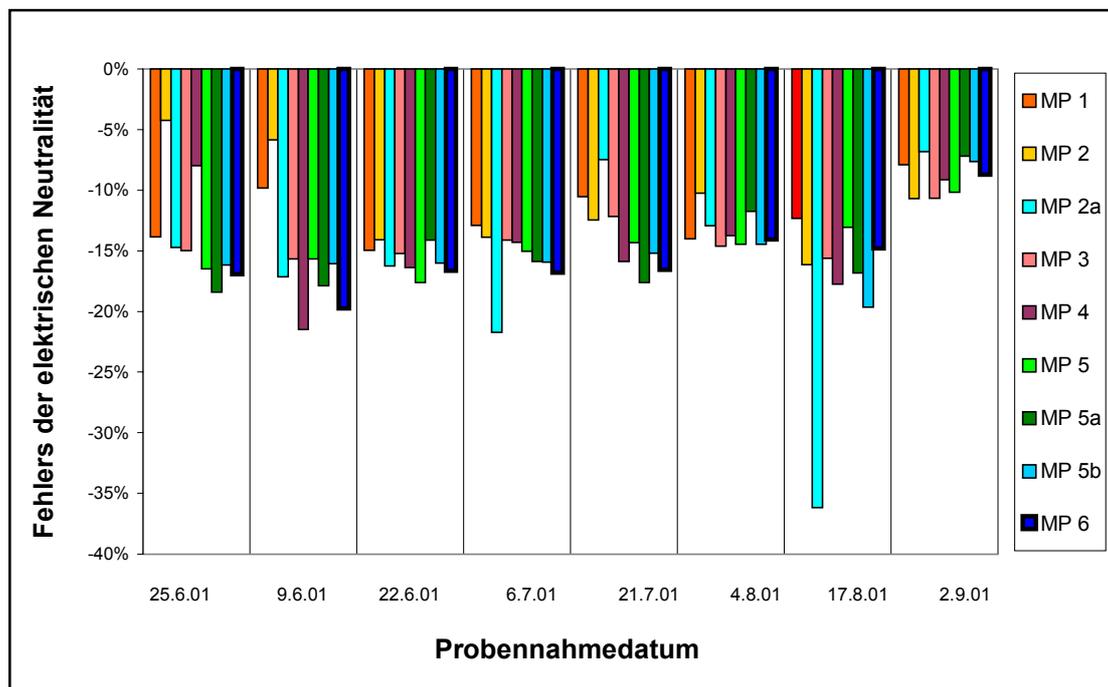


Abb. 35: Verteilung des Fehlers der elektrischen Neutralität in Abhängigkeit von Probennahmetag und Meßpunkt

Ein Vergleich von ausgewählten Daten (Meßstelle 1 vom 5. 10. 1999, Meßstelle 2 vom 25. 11. 1999 und Meßstelle 3 vom 15. 7. 1999) aus GÖBKE (2000), ergab ebenfalls, daß die Summe der Kationen größer als die Summe der Anionen ist, der Ionenbilanzfehler ist dabei kleiner.

Häufig ist bei bergbaulichen Wässern eine ausgeglichene Ionenbilanz trotz modernster Analysetechnik nicht erreichbar (SCHÖPKE et al. 2001). Ähnliche Probleme traten auch am Institut für Geologie der Universität München auf (WOLKERSDORFER, pers. Mitteilung 2002).

#### 6.4.4.3 Vergleich der gemessenen und der berechneten elektrischen Leitfähigkeit

Die berechnete Leitfähigkeit (berechnet nach Gl. 72) ist für fast alle Analysen größer als die im Gelände gemessene Leitfähigkeit. Für alle Analysen außer die des MP 2a weisen die Proben vom 26. 5 bis 6. 7. 2001 Differenzen zwischen 15 und 44 % auf, der Unterschied zwischen den Proben vom 21. Juli bis 2. September 2001 ist trotz des großen Fehlers der elektrischen Neutralität  $< 8\%$ . Bei der Probe vom 26. Mai 2001 am MP 6 und allen Proben am MP 2a ist die gemessene größer als die berechnete Leitfähigkeit. In Abbildung 36 sind die Fehler der elektrischen Neutralität den Differenzen der elektrischen Leitfähigkeit gegenübergestellt, daraus ist nicht ersichtlich, wodurch der Fehler bedingt sein könnte. Es besteht kein Zusammenhang zwischen kleinen bzw. großen Differenzen der Leitfähigkeit und kleinen bzw. großen Fehlern der elektrischen Neutralität und der Ionenbilanz.

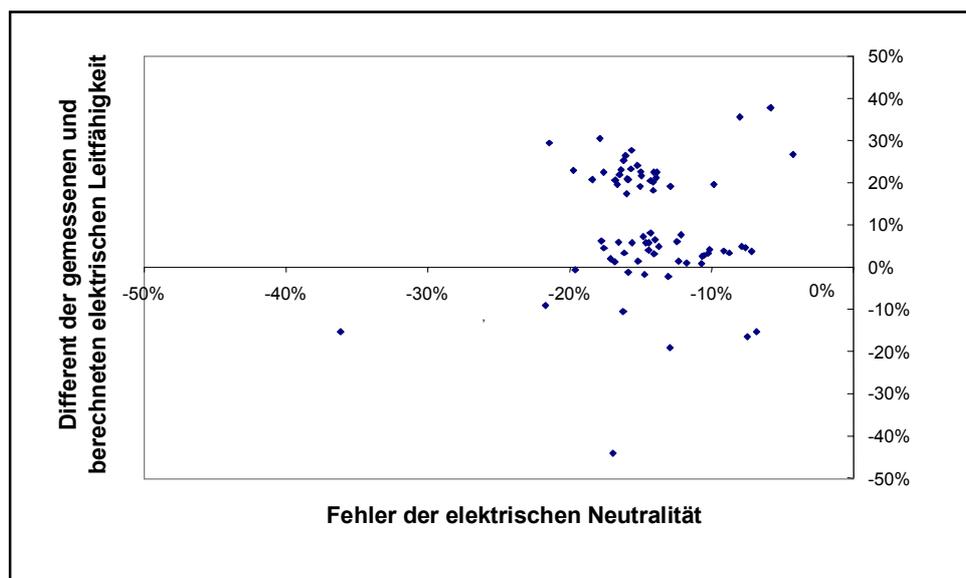


Abb. 36: Differenz der gemessenen und berechneten Leitfähigkeit gegenüber dem Fehler der elektrischen Neutralität

#### 6.4.4.4 Neuberechnung der Fehler der elektrischen Neutralität und der Ionenbilanz durch die Verringerung der Konzentration an Chlorid und Calcium

Eine Neuberechnung der Fehler der elektrischen Neutralität und der Ionenbilanz für die Proben vom 22. 6 und 6. 7 2001, bei denen Chlorid zusätzlich bestimmt wurde, führt zu einer Verminderung der Fehler. Damit verbunden ist ein Anstieg der berechneten elektrischen Leitfähigkeit auf Grund der höheren Chlorgehalte.

Der Ersatz der Werte der Calciumkonzentration durch die Ergebnisse der Titration führte bei allen Meßpunkten zu einer Abnahme des Fehlers der elektrischen Neutralität ( $< 9\%$ ) und der Ionenbilanz ( $< 19\%$ ). Aus diesem Grund wurde für alle Meßpunkte außer dem MP 2a der Fehler der elektrischen Neutralität neu berechnet, wobei die mittels Ionenchromatographie bestimmten Werte der Calciumkonzentrationen um  $27\%$  verringert wurden. Dabei vermindert sich mit Ausnahme der Probe vom 9. 6. 2001 am MP 4 der allgemeine (negative) Fehler. Es treten auch positive Fehler  $< 6\%$  auf, bei diesen Analysen sind die Summen der Anionen größer als die der Kationen.

Verbunden mit Verringerung der Fehler der elektrischen Neutralität und der Ionenbilanz ist eine geringere Differenz zwischen der gemessenen und der berechneten elektrischen Leitfähigkeit. Dabei ist die berechnete Leitfähigkeit bei den Analysedaten vom 21. 7 bis 2. 9. 2001 geringfügig kleiner bzw. gleich der gemessenen Leitfähigkeit. Nur die Analysen vom 26. 5 bis 6. 7. 2001 weisen noch Differenzen von  $11$  bis  $48\%$  auf, wobei die berechnete Leitfähigkeit in allen Fällen größer als die gemessene Leitfähigkeit ist. Dies weist daraufhin, daß die ermittelten über den tatsächlichen Konzentrationen liegen, wobei die Ursache nicht bekannt ist.

#### 6.4.4.5 Ergebnisse der geochemischen Modellierung

Die Konzentration an Hydrogenkarbonat konnte nicht direkt bestimmt werden, aber anhand der im Gelände gemessenen  $K_S(4,3)$ -Werte abgeleitet werden. Dabei wird angenommen, daß im pH-Wertbereich zwischen  $4,3$  und  $8,2$  die Konzentration an  $K_S(4,3)$  im mmol/L gleich der Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$  in mmol/L ist. Auf Grundlage dieser Annahme erfolgte die Berechnung der Hydrogenkarbonatkonzentration und eine geochemische Modellierung mit PHREEQC zur Bestimmung der Ionenstärke und der elektrischen Balance. Diese Verfahrensweise ist jedoch problematisch, wenn anorganische oder organische Säuren beteiligt sind.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Hydrogenkarbonatkonzentration in Wasser besteht über den Gesamtgehalt an anorganischem Kohlenstoff, der über die Addition von  $K_S$  (4,3) und  $K_B$  (8,2) berechnet und dessen Speziesverteilung mit PHREEQC ermittelt wird. Anlage 16 enthält eine Gegenüberstellung der ermittelten Konzentrationen an  $\text{HCO}_3^-$  und der von PHREEQC berechneten Werte. Der auf Ladungsungleichgewicht und Ionenstärke basierende Fehler verringert sich dabei auf  $< 20\%$ . Eine Modellierung mit geringeren Calciumgehalten führte zu einer weiteren Abnahme des Fehlers auf  $< 5\%$ . Die über die Modellierung berechneten Konzentrationen an  $\text{HCO}_3^-$  waren gleich oder größer als die über den  $K_S$  (4,3)-Wert berechneten Konzentrationen. Da Hydrogenkarbonat mit anderen Erscheinungsformen der Kohlensäure und ihrer Salze im Gleichgewicht steht, führen eventuelle Folgereaktionen wie z. B. die Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  oder ein Verlust in Form von  $\text{CO}_2$  zu einer Verfälschung der Ergebnisse während der Messungen im Gelände. Darin können die geringeren Konzentrationen an Hydrogenkarbonat begründet sein.

#### 6.4.5 Auswertung und Interpretation der Wasserbeschaffenheit

##### 6.4.5.1 Temperatur

Die Wassertemperatur ist ein Faktor, der nahezu alle physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge im Gewässer beeinflusst. Im Durchschnitt beträgt die Temperatur des Grubenwassers am Stollenmundloch (MP 1)  $11,3\text{ °C}$ , sie variiert in Untersuchungszeitraum um  $\pm 0,17\text{ K}$ . Während der Messungen am 29. 1. 2001 wurden Wassertemperaturen von  $10,6\text{ °C}$  am MP 1 und von  $4\text{ °C}$  am MP 2a bestimmt. Diese Messung im Winter und die Ergebnisse von GÖBKE (2000) zeigen, daß die Wassertemperatur des Grubenwassers über das ganze Jahr hinweg etwa gleich groß ist. Im Gegensatz dazu hat der Steinbach (MP 2a) im Untersuchungszeitraum eine etwas höhere Temperatur, die im Mittel bei  $12,6\text{ °C}$  liegt und jahreszeitlich schwankt. Er kann als ein sommerkühles Fließgewässer bezeichnet werden.

Infolge der Einleitung des Grubenwassers werden die natürlichen Temperaturverhältnisse im Verlauf des Steinbaches verändert. Ähnlich wie bei Kühlwassereinleitungen werden neben der Gaslöslichkeit auch Gewässerflora und -fauna beeinflusst.

In Abbildung 37 sind neben den Mittelwerten der Wassertemperatur auch die des pH-Wertes, der Leitfähigkeit, des Redoxpotentials und des Sauerstoffgehaltes während des Untersuchungszeitraumes entlang der Fließstrecke dargestellt. Aus der Graphik wird ersichtlich, daß die

Wassertemperatur im Untersuchungszeitraum durch die Einleitung des Grubenwassers abnimmt und entlang der Fließstrecke wieder ansteigt. Vor allem bei den Einzelmeßwerten der Wassertemperatur (Anlage 6) ab dem 6. 7. 2001 ist eine jahreszeitlich bedingte Erhöhung zu beobachten. Mit zunehmender Sonnenscheindauer, Lufttemperatur und dem damit verbundenen Wärmeaustausch des Wassers mit der umgebenden Luft erwärmt sich das Wasser in den Sommermonaten stärker. Dies wirkt sich besonders im Bereich des Mensing- und Hagenteichs bedingt durch die vergrößerte Oberfläche und längeren Verweilzeit des Wassers aus. Dem natürlichen Erwärmungsprozess wirkt das Einleiten von kälterem Grubenwasser entgegen.

In den Wintermonaten spiegelt sich die jahreszeitliche Variabilität im gegenläufigen Verhalten wieder. Die Messungen vom 29. 1. 2001 zeigen eine deutliche Abnahme der Wassertemperatur von 10,6 °C am Stollenmundloch (MP 1) bis auf 4,4 °C am Ablauf des Hagenteiches (MP 6). Auf Grund der niedrigeren Lufttemperatur gibt der Wasserkörper seine Wärme an die Umgebung ab. Die höhere Wassertemperatur des Grubenwassers verhindert ein Zufrieren des Mensing- und Hagenteiches.

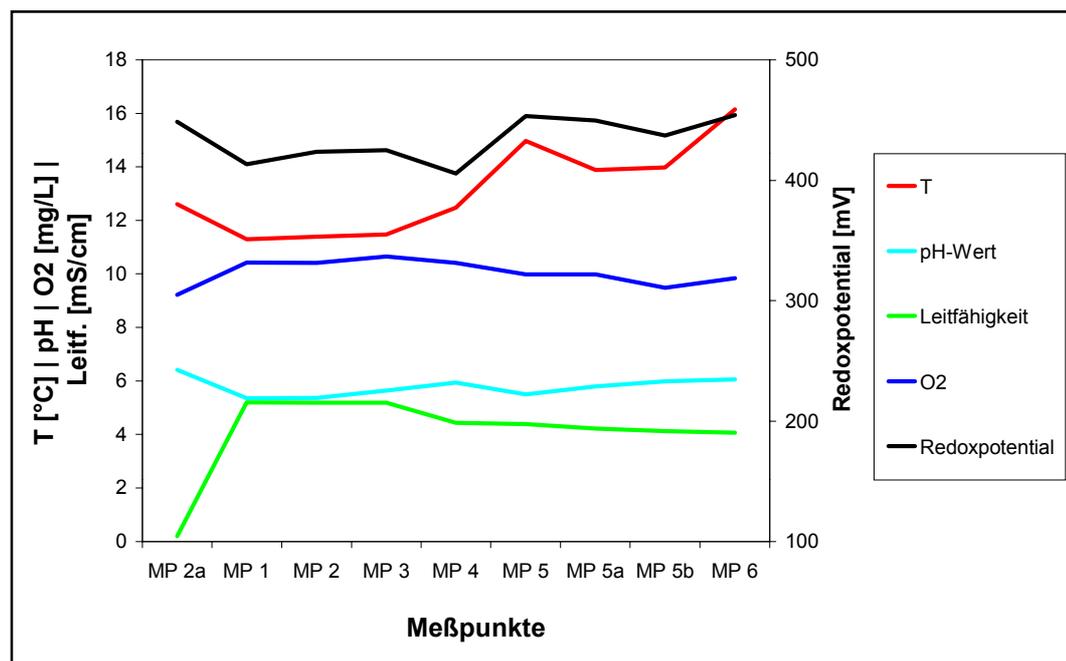


Abb. 37: Verlauf der mittleren Werte von Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt entlang der Fließstrecke im Untersuchungszeitraum

#### 6.4.5.2 pH-Wert

Im abfließenden Grubenwasser liegt der pH-Wert im Mittel bei 5,4 und variiert um 0,4 Einheiten. Deutlich höhere pH-Werte von 6,1 bis 6,9 weist der Steinbach auf. Mit der Einleitung des Grubenwassers in den Steinbach (Abb. 37) sinkt der pH-Wert und steigt entlang der Fließstrecke wieder an. Werden die Ergebnisse mit den Daten anderer Untersuchungen verglichen, so zeigen sich nur geringfügige Unterschiede, die vermutlich meßtechnisch bedingt sind. Die Schwankungen des pH-Wertes innerhalb des Untersuchungszeitraumes an den einzelnen Meßpunkten sind in der Boxplotdarstellung (Anlage 14) gut zu erkennen.

Unterhalb der Einleitstelle ist das Fließgewässer unbesiedelt (GÖBKE 2000), wofür der niedrige pH-Wert ein Grund ist sowie die Ausfällung von Eisenhydroxid. So werden z. B. Kleinstlebewesen bei pH-Werten  $< 5,5$  geschädigt oder getötet. Kurzzeitige Schwankungen führen zu Hemmungen von Stoffwechselfvorgängen bei tierischen und pflanzlichen Organismen. Die biologische Verfügbarkeit von vielen Stoffen ist vom pH-Wert abhängig. Niedrige pH-Werte führen zur Mobilisierung von Schwermetallen, wodurch als Sekundäreffekt eine schädliche Wirkung auf Flora und Fauna auftritt (BREHM & MEIJERING 1996). Die hohe Eisenkonzentration im Wasser, der sich bildende Eisenocker sowie der ausgefällte Eisenschlamm führen zur Beeinträchtigung von Flora und Fauna des Gewässers. Pflanzen ersticken, Kiemenlamellen von Fischen verstopfen, der Schlamm legt sich auf den Membranen des Fischlaiches ab, dieser verpilzt und stirbt ab (BAUR 1998).

#### 6.4.5.3 Sauerstoff

Die Sauerstoffkonzentration des Grubenwassers lag im Mittel mit 10,4 mg/L etwas höher als die Konzentration im Steinbach von 9,1 mg/L, die Sauerstoffsättigung an allen Meßpunkten zwischen 80 und 100 %. Auf Grund der rauhen Bachbettoberfläche des Steinbaches kommt es zu Verwirbelungen und Turbulenzen, die einen intensiven Grenzflächenaustausch zwischen Luft und Wasser bedingen. Damit wird eine Veränderung der Sauerstoffkonzentration im Wasser in Richtung der Sättigung bewirkt (DVWK, Merkblätter 227/1993). Verstärkt wird dieser Effekt durch die natürliche Kaskade unterhalb des MP 2, wodurch der Anstieg des Sauerstoffgehalts zwischen MP 1 und MP 3 erklärt werden kann. Der auf diesem Weg zusätzlich in das Gewässer eingebrachte und der bereits enthaltene gelöste Sauerstoff werden über verschiedene Prozesse, wie z. B. die Oxidation von Eisen, entlang der Untersuchungsstrecke verbraucht (Abb. 37).

#### 6.4.5.4 Redoxpotential

Die Redoxverhältnisse in der wässrigen Phase werden maßgeblich durch den gelösten Sauerstoff bestimmt. Es hat unter anderem Einfluß auf die Löslichkeit chemischer Verbindungen und auf deren Speziesverteilungen, wie am Beispiel von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  festgestellt werden kann.

Im Steinbach schwankte das Redoxpotential im Untersuchungszeitraum im Bereich von 410 bis 470 mV und für das austretenden Grubenwassers zwischen 370 bis 470 mV. Entlang der Fließstrecke (Abb. 37) variieren die Meßergebnisse zwischen 370 mV (MP 1) und 520 mV (MP 6).

Im Vorfeld der Untersuchung wurde ein Einfluß durch die Einleitung von Abwässern aus dem Seniorenheim auf die Wasserbeschaffenheit vermutet. Eine Verringerung des Redoxpotentials unterhalb des MP 5a bestätigt die Vermutung, die bei der Sauerstoffmessung nicht nachgewiesen werden konnte.

#### 6.4.5.5 Elektrische Leitfähigkeit und TDS-Gehalt

Auf Grund von Verwitterungs- und Lösungsprozessen von Mineralen im Grubengebäude werden im austretenden Grubenwasser sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten und folglich TDS-Werte nachgewiesen. In Kapitel 3 ist bereits ausführlich die Entstehung der hohen Anteile an gelösten dissoziierten chemischen Substanzen in Grubenwässern erläutert.

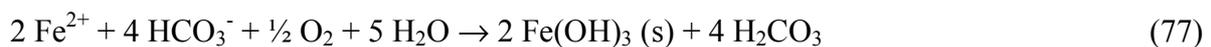
Der Steinbach, mit Mittelwerten der elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und einem TDS-Gehalt von 134 ppm, ist als elektrolytarm zu bezeichnen. Entlang der Fließstrecke unterhalb der Einleitstelle (Abb. 37) wird eine Verringerung der Leitfähigkeit und des TDS-Gehaltes beobachtet.

#### 6.4.5.6 Säure und Basenkapazität, Hydrogenkarbonat

Die im Gelände gemessene Säurekapazität  $K_S$  (4,3) des austretenden Grubenwassers lag zwischen 0,07 bis 0,23 mmol/L. In GÖBKE (2000) werden für das Grubenwasser  $K_S$ -Werte von 0,11 bis 0,19 mmol/L angegeben. Neben dem  $K_S$  (4,3)-Wert wurde in dieser Arbeit auch die Basenkapazität  $K_B$  (8,2) bestimmt, die im Mittel 1,5 mmol/L für das Grubenwasser betrug. Abbildung 38 zeigt die Mittelwerte von  $K_S$  (4,3) und  $K_B$  (8,2) entlang der Fließstrecke. Die

Variation im Untersuchungszeitraum ist in den Boxplots (Anlage 14) dargestellt. Die größere Schwankungsbreite der  $K_B$  (8,2)-Werte kann auf die durchgeführte Titration zurückgeführt werden, da der Farbumschlag von Phenolphthalin schwer zu erkennen ist. Die Konzentration an Hydrogenkarbonat wurde über dem im Gelände bestimmten  $K_S$  (4,3) Wert berechnet und lag im Steinbach deutlich über dem Gehalt des austretenden Grubenwassers. Die Verwitterung der Sulfide, vor allem des Pyrits, führt zu großen Mengen an freien Säuren im Grubenwasser. Hier wirkt Karbonat als Puffer, wobei zwei mol  $H^+$  unter Verbrauch von einem mol  $CaCO_3$  im Gleichgewicht gebunden werden.

Entlang der Fließstrecke wird durch die Oxidation und Ausfällung von Eisenhydroxid Hydrogenkarbonat verbraucht, dadurch vermindert sich die Säurekapazität bis zum MP 5. Die Konzentration an  $Fe^{2+}$  verringert sich ebenfalls von MP 1 bis MP 5 um 5 mg/L bzw. 0,09 mmol/L. In der folgenden Gleichung sind die ablaufenden Prozesse dargestellt:



Während der Reaktion wird die doppelte Menge an  $HCO_3^-$  verbraucht und die Säurekapazität verringert sich um 0,18 mmol/L. Auf Grund von Pufferungsprozessen und durch das hydrogencarbonatreichere Wasser des Steinbaches verringert sich die Säurekapazität nur um 0,09 mmol/L.

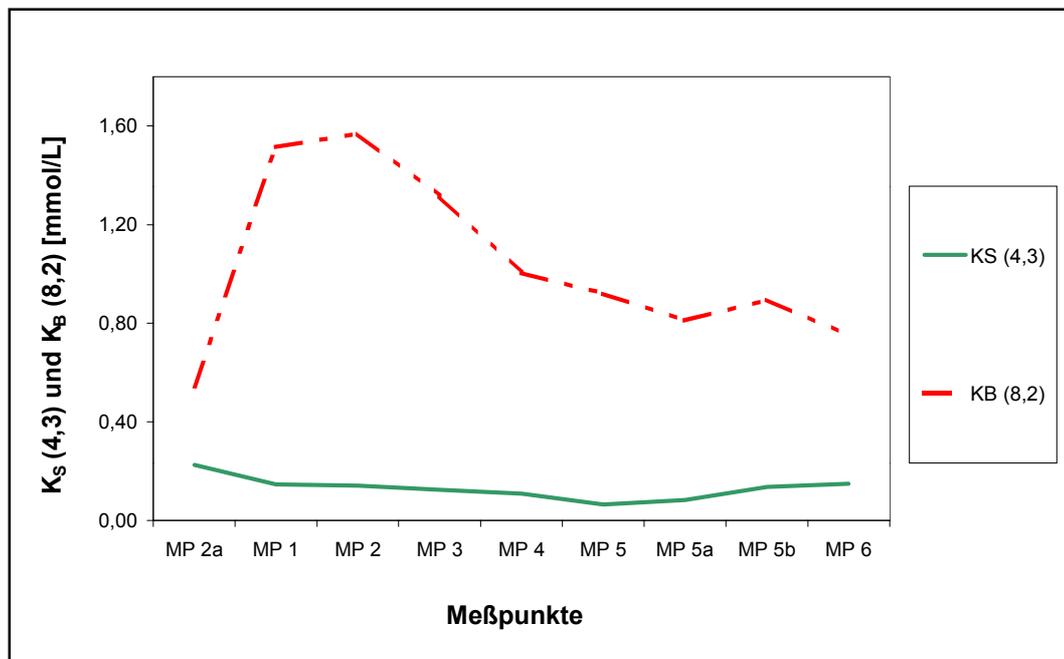


Abb. 38: Mittelwerte der Säurekapazität  $K_S$  (4,3) und Basenkapazität  $K_B$  (8,2) entlang der Untersuchungsstrecke

## 6.4.5.7 Hauptionen

In Fließgewässern setzt sich die Salzbelastung aus den Kationen Calcium, Natrium, Magnesium, Kalium und den Anionen Chlorid, Hydrogenkarbonat, Karbonat, Nitrat, Sulfat zusammen. Die Konzentrationsverteilung der Hauptionen an den einzelnen Meßpunkte ist in Abbildung 39 dargestellt. Die Konzentrationen an Natrium, Calcium, Magnesium und Chlorid liegen deutlich über den natürlichen Gehalten des Steinbaches. Zwischen MP 1 und MP 2 ist bei Chlorid und zwischen MP 2 und MP 3 bei Calcium, Natrium, Magnesium eine geringfügige Zunahme zu beobachten. Wird dagegen der Konzentrationsverlauf entlang der Fließstrecke betrachtet, so verringern sich die Gehalte an diesen Ionen bis auf Fluorit und Sulfat. Neben Mineralneubildung, Ausfällung und Absorption kann die Konzentrationsabnahme auf eine Verdünnung durch das Wasser des Steinbaches zurückgeführt werden.

Die Mittelwerte der Sulfatkonzentration im austretenden Grubenwasser und entlang der Fließstrecke variieren zwischen 75 und 79 mg/L, die des Steinbaches unterscheiden sich mit durchschnittlich 64 mg/L geringfügig. Im Verlauf der Untersuchungsstrecke nimmt die Fluoritkonzentration zu. Neben dem Fluoriteintrag aus dem austretenden Grubenwasser (2,7 mg/L Fluorit) werden über andere diffuse Quellen zusätzliche Mengen in das Fließgewässer eingetragen. Die Gehalte an Calcium, Magnesium, Natrium und Chlor sind größer als die von GÖBKE (2000) angegebenen Konzentrationen, die des Fluors hingegen geringer.

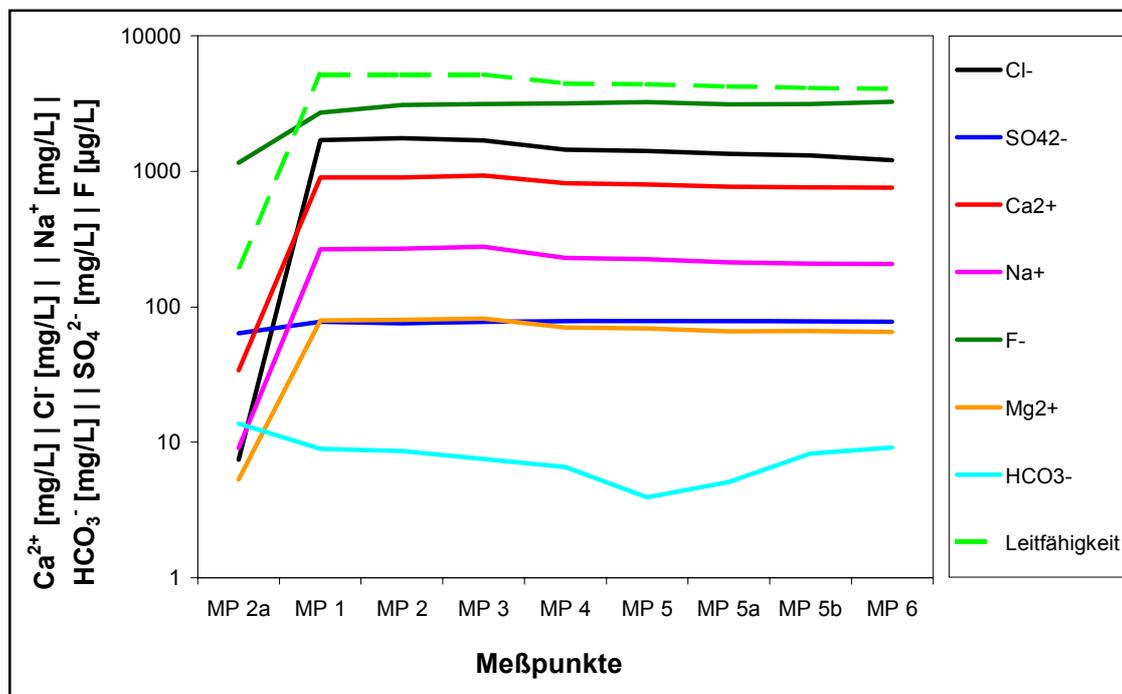


Abb. 39: Verlauf der Hauptionenkonzentrationen entlang der Fließstrecke

Ursache der hohen Konzentration der Hauptionen im austretenden Grubenwasser sind Verwitterungs- und Lösungsreaktionen, wodurch eine Vielzahl von Elementen freigesetzt werden. Natrium und Kalium finden sich primär in Form von Silikaten in magmatischen Gesteinen, bei deren Verwitterung sie freigesetzt werden.

Calcium und Magnesium sind typische Bestandteile magmatischer Gesteine. Ihr hauptsächlicher Eintrag in Gewässer erfolgt über die Verwitterung dieser Gesteine und über Düngemittel. Letztgenannte Eintragsmöglichkeit ist im Untersuchungsgebiet, das hauptsächlich bewaldet ist, auszuschließen. Die Konzentrationen von Calcium und Magnesium werden durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, das stark temperaturabhängig ist, kontrolliert. Die hohen Gehalte an Chlor können jedoch nicht nur über Verwitterung entstanden sein. Vermutlich befinden sich im Grubenbereich Mineralquellen, die ebenfalls hoch mineralisiert sind (MUCKE, pers. Mitteilung 2001). Allerdings finden sich weder im hydrogeologischen Gutachten (PFEIFFER & WILKE 1984) noch in der Verwahrungsdokumentation des Grubenreviers Hohenwarte (BODEMANN 1987) Hinweise, die diese Vermutung unterstützen.

Bereiche des ehemaligen Tagebaus sowie Teile des Grubengebäudes wurden mit verschiedenen Materialien verfüllt. Große Mengen an Calcium und Magnesium können unter anderem aus abgelagertem Bauschutt freigesetzt worden sein.

Mit den Ergebnissen der Korrelationsanalyse konnte unter anderem eine signifikant hohe positive Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und den Hauptionen (Ca, Mg, Na, Cl, F) nachgewiesen werden. Der Zusammenhang besteht darin, daß bei hohen Leitfähigkeitswerten die Konzentrationen dieser Ionen ebenfalls erhöht sind. Zwischen den Kationen und den  $K_S$ -Werten konnte eine gegenläufige Korrelation nachgewiesen werden. So beeinflusst das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht unter anderem die Löslichkeit von Calcium und Magnesium.

#### 6.4.5.8 Eisen

Eisen kann in Gewässern sowohl in zweiwertiger als auch dreiwertiger Form auftreten. In Gegenwart von oxidierenden und reduzierenden Stoffen wandelt es sich leicht ineinander um und bildet somit ein empfindlich reagierendes Redoxpaar. Die Speziesverteilung wird vom pH-Wert und dem Redoxpotential beeinflusst. Bei höheren Redoxpotentialen oder höheren Sauerstoffkonzentrationen überwiegt  $Fe^{3+}$ , wohingegen bei einem Überangebot von organischen Stoffen der Anteil an  $Fe^{2+}$  größer ist (BREHM & MEIJERING 1996):



In Fließgewässern tritt Eisen nur in Spuren auf. Die Konzentrationen an Eisen im Steinbach lagen unter der Nachweisgrenze ( $< 0,01$  mg/L). Geringe Mengen an Eisen im Wasser sind für viele Organismen, unter anderem für den Aufbau von Enzymen, lebensnotwendig. Dagegen wirkt der deutlich höhere Gehalt im Grubenwasser schädlich auf Tiere und Pflanzen. Die hohen Eisengehalte sind unter anderem auf die Verwitterung von Eisendisulfiden zurückzuführen.

Im allgemeinen ist in den unfiltrierten Wasserproben der Eisengehalt höher als in den filtrierten Proben. Dies wird auf die Absorption von Eisenverbindungen an Schwebstoffen und Eisenkolloiden zurückgeführt. Tabelle 13 zeigt eine Gegenüberstellung der Mittelwerte der Eisenkonzentration in den filtrierten und unfiltrierten Wasserproben. Der Mittelwert über den gesamten Untersuchungszeitraum beträgt für  $Fe_{\text{gesamt}}$  filtriert 9,5 mg/L, für  $Fe_{\text{gesamt}}$  unfiltriert 12,4 mg/L. Bei GÖBKE (2000) werden für das austretende Grubenwasser Eisenkonzentrationen von 9,8 bis 15,3 mg/L angegeben.

Wird der Anteil von  $Fe^{2+}$  an  $Fe_{\text{gesamt}}$  näher betrachtet wird deutlich, daß an allen Meßpunkten der Anteil von  $Fe^{2+}$  größer ist als der von  $Fe^{3+}$ . Dies ist auf den pH-Werte und das Redoxpotential des Grubenwassers zurückzuführen, ähnlich wie im Prädominanz-(Stabilitäts-)feld der verschiedenen Eisen-Spezies nach HÖLTING (1996).

Die Berechnung der Mittelwerte sowie ihre graphische Darstellung erfolgte für den gesamten Untersuchungszeitraum und einen Teilabschnitt vom 26. 5. bis 21. 7. 2001. In diesem Teilabschnitt lagen die Eisenkonzentrationen in den unfiltrierten Proben zwischen 9,0 und 10,5 mg/L, in den filtrierten Proben zwischen 6,8 und 7,4 mg/L und somit im Bereich der Ergebnisse aus GÖBKE (2000). Am 4. 8. 2001 übertrafen die Konzentrationen an  $Fe_{\text{gesamt}}$  mit  $> 33$  mg/L in der unfiltrierten Probe und 15,5 mg/L in der filtrierten Probe die bis dahin im austretenden Grubenwasser gemessenen Werte. Auch entlang der Untersuchungsstrecke wurden signifikant hohe Konzentrationen bestimmt. Ursache dafür war die am 1. 8. 2001 von der Firma GEOMONTAN (Gesellschaft für Geologie und Bergbau mbH & Co. KG Sachsen) im Auftrag des Staatshochbauamtes Halberstadt durchgeführten Schlammuntersuchung im Stollen Hohewarte. Mangels regelmäßiger Wartung setzten sich seit der Grubenschließung große Mengen an Eisenerocker (Ausfällung von Eisenhydroxid) auf der Fließstrecke des Wassers durch die Grubenauffahrung ab. Hölzerne Einbauten, Staustufen im Stollen, heruntergebrochene Verzugshölzer und ausgelaufene Hinterfüllungen des Verzuges verursachten einen Rückstau des Schlammes. Das Betreten und die Probennahme im Stollen wirbelten den angestauten und abgesetzten Schlamm auf, der mit dem abfließenden Grubenwasser ausgetragen wurde. Von diesem Tag an war das Wasser durch den aufgewirbelten Schlamm braun gefärbt und für die Filtrationen der Wasserproben mehrere Filter nötig.

Im weiteren Untersuchungszeitraum ab dem 4. 8. 2001 nahmen die Konzentrationen an Eisen im abfließendem Grubenwasser und entlang der Fließstrecke wieder ab. Allerdings wurden die ursprünglichen Konzentrationsbereiche außer am MP 6 bis zum 2. 9. 2001 nicht mehr erreicht. In der folgenden Abbildung 40 sind die Konzentrationen an Eisengesamt für die filtrierte Proben über den Untersuchungszeitraum am MP 1 dargestellt.

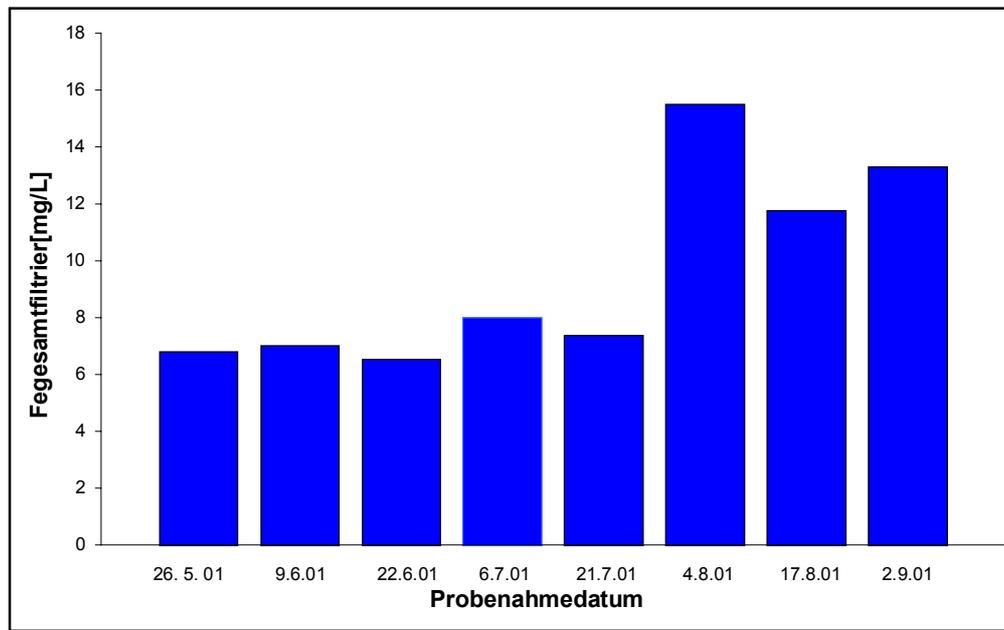


Abb. 40: Gesamteisenkonzentration der filtrierte Proben während des Untersuchungszeitraumes am MP 1

Neben den Konzentrationsunterschieden in den zwei betrachteten Zeiträumen ist eine signifikante Abnahme der Eisenkonzentration sowohl bei den filtrierte als auch unfiltrierten Wasserproben entlang der Fließstrecke (Abb. 41) zu beobachten.

Die Konzentrationen an  $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$  sind zwischen den Meßpunkten MP 1 und MP 3 annähernd gleich. Im Gegensatz dazu verringert sich der Anteil von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen durch die Oxidation von zweiwertigen zu dreiwertigen Eisen (Gl. 77). Das dabei entstehende Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) bildet Kolloide und fällt zum Teil als rostbrauner gelartiger Niederschlag aus. Er bedeckt den Gewässerboden im ganzen Untersuchungsgebiet mit einer unterschiedlich dicken Schicht.

Das ausgefällte Eisenhydroxid „altert“ bei sukzessiver Abspaltung von Wasser unter Bildung von Eisen(II)-Oxihydrat sowie Eisen(III)-Oxid.



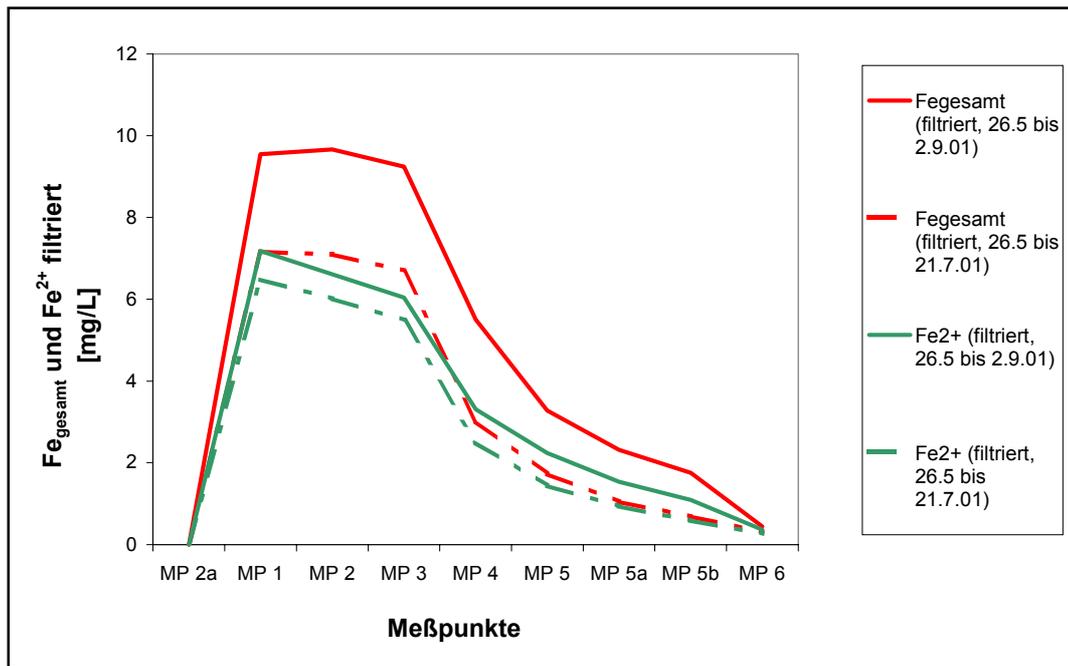


Abb. 41: Mittelwerte der Eisenkonzentrationen entlang der Fließstrecke für den Zeitraum vor der Stollenbefahrung (26. 5 bis 21. 7. 2001) und dem gesamten Beprobungszeitraum (26. 5 bis 2. 9. 2001)

Die Abnahme der Eisenkonzentration im Wasser entlang der Untersuchungsstrecke beruht auf verschiedenen Prozessen. Die Verringerung zwischen MP 3 und MP 4 ist unter anderem auf eine Verdünnung durch das Wasser des Steinbachs zurückzuführen. Neben der Oxidation und der anschließenden Ausfällung wird das gelöste Eisen von anorganischen Kolloiden (Tonmineralen) und Partikeln absorbiert oder durch Ionenaustausch gebunden. Mikroorganismen sind an verschiedenen Reaktion beteiligt, indem sie  $\text{Fe}^{2+}$  oxidieren. Desweiteren binden organische Stoffe gelöstes Eisen mit Komplexbildnern und bilden Eisenchelate.

#### 6.4.5.9 Spurenelemente

Alle Elemente, die in der oberen Erdkruste mit weniger als 0,01 Gewichtsprozent vorkommen, werden in der Geochemie als Spurenstoffe bezeichnet. Häufig handelt es sich dabei um Schwermetalle. Spurenstoffe sind in zahlreichen Mineralen und Gesteinen vorhanden und können durch Verwitterungs- und Lösungsreaktionen freigesetzt werden. Dadurch sind die im Vergleich zu den Konzentrationen im Steinbach hohen Gehalte an Spurenstoffen im Grubenwasser bedingt. So ist z. B. der Zinkgehalt im Grubenwasser mit  $142 \mu\text{g/L}$  10mal größer

als im Wasser des Steinbachs. Bereits Konzentrationen von 100 µg/L Zink wirken auf Algen toxisch und reichern sich in Wasserpflanzen und Wassermoosen an (DVWK, Merkblätter 227/1993).

In der folgenden Abbildung 42 sind die Konzentrationen einiger ausgewählter Spurenstoffe entlang der Fließstrecke im Untersuchungszeitraum dargestellt. Die Elementgehalte verringern sich entlang der Fließstrecke, wie z. B. Lithium um 28 %, Mangan um 25 % und Nickel um 17 %.

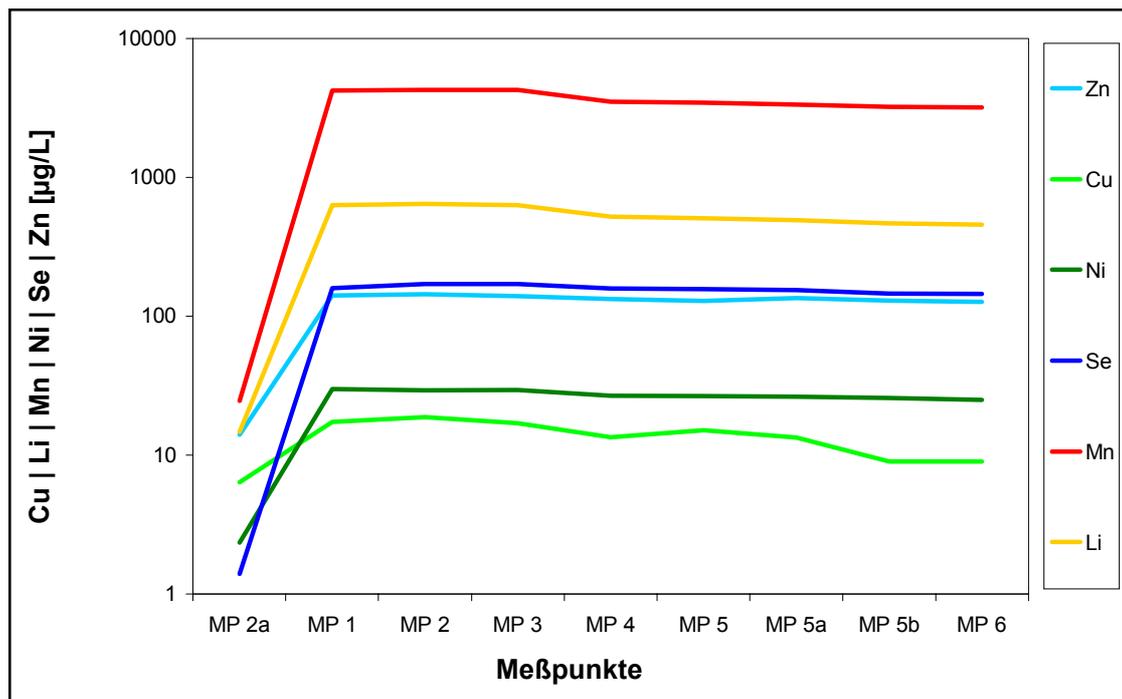


Abb. 42: Mittelwerte von Cu, Li, Ni, Mn, Se und Zn entlang der Fließstrecke

Durch erhöhte Konzentrationen von Schwermetallen werden Pflanzen und Wasserorganismen geschädigt und die Selbstreinigungskraft eines Gewässers gehemmt. Nickel zählt zu den besonders mobilen Schwermetallen in aquatischen Systemen. Geogen bedingte Nickelkonzentrationen in Oberflächengewässern sind wie z. B. im Steinbach mit 2,4 µg/L sehr gering. Die Fischtoxizität ist stark von der Wasserbeschaffenheit abhängig, wobei Nickelkonzentrationen > 30 µg/L (die Grubenwasserkonzentration liegt bei 30 µg/L) niedere Wasserorganismen schädigen (DVWK Merkblätter 227/1993). Die toxische Wirkung von verschiedenen Schwermetallen wie z.B. bei Kupfer wird durch die Anwesenheit von Cadmium oder Zink verstärkt.

Hauptsächlich kann die Abnahme z. B. der Mangangehalte auf die Absorption an Schwebstoffen, Eisenhydroxiden und Sedimenten zurückgeführt werden. Eisenhydroxidflocken binden viele Schwermetalle absorptiv und fallen diese aus, dadurch übersteigen die Schwermetallgehalte im

Schlamm bzw. im Sediment deutlich die Konzentrationen im Wasser. In niederschlagsreichen Monaten können erhöhte Wassermengen abgesetzten Eisenocker aufwirbeln und größere Eisenmengen abtransportieren. Eine Analyse von Sedimentproben wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Firma GEOMONTAN entnahm am 1. 8. 2001 Schlammproben aus dem Stollen „Hohe Warte“, die auf Schwermetallbelastung untersucht wurden. Die Analysenergebnisse sind im Anlage 15 dargestellt, wobei die Schwermetallgehalte des Schlammes erwartungsgemäß deutlich über den Konzentrationen im Wasser liegen.

Sedimentgebundene Stoffe sind dem Gewässer sowie dessen biologischem System nicht vollständig entzogen und können durch eine Erniedrigung des pH-Wertes, Reduktionsprozesse oder Komplexbildner wieder remobilisiert werden. Ein Gefährdungspotential stellt die Bioakkumulation von Schwermetallen aus dem Sediment dar. Über aquatische Organismen, die im oder auf dem Sediment leben, findet der Eintritt von Schwermetallen in die Nahrungskette statt (SCMWOERBEL 1999).

Ein Vergleich der für diese Arbeit gesammelten Daten mit verschiedenen Wasseruntersuchungen aus PFEIFFER & WILKE (1984) ist nur bedingt möglich, da damals nicht alle Elemente bestimmt wurden. Außerdem ergab eine Überprüfung der Ionenbilanzen Fehler von bis zu 0 %, die normalerweise nicht erreicht werden. Die gemessene Leitfähigkeit stieg in den Jahren von 1979 bis 1984 leicht auf 823  $\mu\text{S}/\text{cm}$  an und erreichte bei den Messungen 2001 im Mittel 5200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Damit verbunden sind wesentlich geringere Konzentrationen an Calcium, Kalium, Magnesium und Chlorid in den Jahren von 1979 bis 1984, im Gegensatz dazu lagen die Sulfatkonzentrationen im Bereich der 2001 gemessenen Konzentrationen. Der pH-Wert im austretenden Grubenwasser verringerte sich von 7,2 (1979) bis auf 5,4 (2001), wobei 1980 ein pH-Wert von 8,2 gemessen wurde. Anhand der Daten ist eine Verschlechterung der Wasserqualität zu erkennen.

#### 6.4.6 Rechtliche Beurteilung der Wasserbeschaffenheit

Für die Beurteilung von Grubenwässern existieren zur Zeit noch keine allgemein akzeptierten Grenzwerte. Deshalb werden im Rahmen des EU Projektes PIRAMITE im Kontext mit der EU Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) Handlungsempfehlungen erarbeitet.

Das austretende Grubenwasser fließt oberirdisch dem Steinbach zu und beeinträchtigt damit die Eigenschaften eines Fließgewässers. Aus diesem Grund wurden zur Einschätzung der

Wasserqualität des Steinbaches und des Grubenwassers die Beurteilungsansätze nach LAWA (1998) und die Prüfwerte der Länderarbeitsgemeinschaft (LAWA, Stand Januar 1994) herangezogen. In der Anlage 17 sind den Vergleichswerten die Mittelwerte des austretenden Grubenwassers und des Steinbachs gegenübergestellt. Die Gehalte der meisten Elemente im Grubenwasser überschreiten die Prüf- und Zielwerte.

Die Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Gewässern erfolgt anhand von biologischen und chemischen Wasserinhaltsstoffen, wobei die Gewässer in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. In allen Bundesländern wird die biologische Gütebeurteilung für Fließgewässer auf der Basis des Saprobiensystems nach DIN 38410 durchgeführt (LAWA 1998). Für chemische Wasserinhaltsstoffe sind die Beurteilungsansätze in den einzelnen Bundesländern sehr unterschiedlich. In Sachsen-Anhalt gibt es keine rechtlich verbindliche Festlegung zur Bewertung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern nach chemisch-physikalischen Kriterien. Ziel des Gewässerschutzes in Sachsen-Anhalt ist es, die Wasserbeschaffenheit von Gewässern mit der Güteklasse I, I-II und II grundsätzlich zu erhalten und die Gewässergüteklasse II anzustreben (LAWA 1998).

Für die Elemente Eisen, Mangan und Fluor existieren nach LAWA (1998) keine chemischen Klasseneinteilungen. Aus diesem Grund wurden vom staatlichen Amt für Umweltschutz (StAU) Magdeburg Werte herausgegeben, die sich an die verschiedenen Richtwerte in anderen Bundesländern anlehnen (GÖBKE 2000). Eisenkonzentration von  $\leq 1,5$  mg/L entsprechen der Gewässergüteklasse II, Konzentrationen  $\leq 2,0$  mg/L der Güteklasse II-III. In bergbaulich belasteten Gebieten wird vom StAU Magdeburg ein Mangan-Richtwert von 500  $\mu\text{g/L}$  zu Grunde gelegt. Für die Beurteilung der Fluoridkonzentration des Grubenwassers wird ein Wert von 900  $\mu\text{g/L}$  als Zielvorgabe des Umweltbundesamtes für aquatische Lebensgemeinschaften vorgeschlagen (GÖBKE, pers. Mitteilung 2001).

Basierend auf dem Klassifikationsschema (Anlage 18) nach LAWA (1998) hat der Steinbach oberhalb der Einleitstelle des Grubenwassers die chemische Gewässerklasse II. Nach der Einleitung des hoch mineralisierten Grubenwassers weist der Steinbach die Gewässerklasse IV auf. Entlang der Fließstrecke bis zum Abfluß des Hagenteiches verringern sich die Salz- und Schwermetallkonzentrationen. Auf Grund der immer noch sehr hohen Belastungen an Chlor und Zink fällt auch das abfließende Wasser noch in die chemische Gewässergüteklasse IV.

Die Ergebnisse der Wasseruntersuchung zeigen, daß sich die Wasserqualität des Steinbachs durch das Einleiten des austretenden Grubenwassers aus dem Stollen Hohewarte signifikant verschlechtert und somit gegen das Ziel des Gewässerschutzes in Sachsen-Anhalt verstößt.

## 7 Naturnahe Reinigung von kontaminiertem Grubenwasser am Standort Gernrode

### 7.1 Möglichkeiten der Verbesserung der Wasserqualität des austretenden Grubenwassers

Der im Hagental befindliche Stollen dient auch nach der abgeschlossenen Grubenverwahrung als Entwässerungsstollen des Grubenreviers Hohe Warte. Grundlage für die Planung der Reinigung des austretenden Grubenwassers sind intensive hydrogeochemische und hydrogeologische Untersuchungen. Für die Auswahl einer Behandlungsmethode zur Verbesserung der Wasserqualität sind unter anderem der pH-Wert, die Konzentrationen an Eisen, die Säure- und Basenkapazität sowie der Sauerstoffgehalt von Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Wasserbeschaffenheit über einen Zeitraum von fünf Monaten durchgeführt. Die Mittelwerte der wichtigsten physikochemischen Parameter und Wasserinhaltsstoffe sind in der Tabelle 13 zusammengefaßt, in Tabelle 12 sind Abflußwerte von verschiedenen Messungen aufgeführt. Für die weiteren Berechnungen wird für die aus dem Stollen abfließende Wassermenge ein Wert von 810 L/min (MUCKE 2001) verwendet, da während des Untersuchungszeitraumes keine Abflußmessungen durchgeführt werden konnten. Die Belastung des Wassers mit Metallen berechnet sich nach Gleichung 29. Sämtliche Berechnungen sind vorläufige Überschlagsrechnungen, die durch weitere Messungen der Wassermengen zu konkretisieren sind. Für die Berechnung der Eisenfracht ergibt sich bei einer mittleren Konzentration von 9,5 mg/L Eisen eine Fracht  $M_{f\text{ Fe}}$  von 11 kg/d. Die Berechnung der Säurefracht erfolgt über die Differenz zwischen der mittleren Basenkapazität  $K_B$  (4,3) von 1,51 mmol/L und der mittleren Säurekapazität  $K_S$  (4,3) von 0,15 mmol/L. Sie errechnet sich zu  $M_{f\text{ Aci}} = 80$  kg/d. Während des Untersuchungszeitraumes lag der pH-Wert bei 5,4 und die Sauerstoffkonzentration bei 10,4 mg/L. Der Eintrag des kontaminiertem Grubenwassers in den Steinbach führt zu einer signifikanten Belastung des Fließgewässers, die nicht zu tolerieren ist. Eine Verbesserung der Wasserqualität des Grubenwassers ist anzustreben.

Ein Verschluß des Stollenmundloches ist nicht empfehlenswert, da das angestaute Grubenwasser an verschiedenen Stellen unkontrolliert zu Tage treten kann. Da das Stollenmundloch als Austragspunkt der gesammelten Grubenwässer des Grubenreviers Hohewarte dient besteht die Möglichkeit des gezielten Einsatzes einer Behandlungsanlage. Die Anwendung einer aktiven on-site-Grubenwasserreinigung erscheint aus Kostengründen nicht ratsam.

Die Umleitung des Grubenwassers in eine off-site-Wasseraufbereitungsanlage ist ebenfalls nicht praktikabel, da eine solche Anlage in der näheren Umgebung nicht vorhanden ist und die ggf. nötigen Rohre durch Eisenocker zusetzen und durch das saure Grubenwasser angegriffen werden.

Eine Alternative zur konventionellen aktiven Grubenwasserreinigung stellen passive Grubenwasserbehandlungsanlagen dar. Aufgrund der Wasserbeschaffenheit kann die Reinigung nur mit einem anaeroben Feuchtgebiet oder einem RAPS-System durchgeführt werden. Der Einsatz eines offenen Kalksteinbeckens oder eines anoxischen Karbonatkanals zur Reinigung des abfließenden Grubenwassers ist aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes des Wassers nur bedingt möglich.

Die Berechnung der Größe eines anaeroben Feuchtgebietes erfolgt nach Gleichung 42. Basierend auf den zwei Kriterien (Tab. 6) zur Verringerung der Acidität im Wasser ergibt sich bei einer Reduktionsrate von  $RR_{CC} = 3,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  eine benötigte Fläche von  $22\,700 \text{ m}^2$  und bei  $RR_{RIC} = 7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  von  $11\,350 \text{ m}^2$ . Das Gelände im Bereich des Stollenmundloches (Flurstück 45/3) umfaßt insgesamt eine Fläche von  $1,82 \text{ ha}$ , die durch Höhenunterschiede dreigeteilt ist.  $2\,800 \text{ m}^2$  sind verpachtet. Damit reicht die vorhandene Fläche vor dem Stollenmundloch für den Bau eines anaeroben Feuchtgebietes nicht aus, eine andere Fläche steht nicht zur Verfügung. Die Kombination eines anaeroben Feuchtgebiets mit einem Kalksteinbecken oder einem offenen Karbonatkanal verringert in der Regel die benötigte Fläche für ein anaerobes Feuchtgebiet. Eine solche Kombination ist am Standort Gernrode aufgrund der Wasserbeschaffenheit (Verhältnis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) jedoch nicht zu empfehlen. Die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und die damit verbundene Ausfällung von Eisenhydroxid führt innerhalb kürzester Zeit zur Bildung eines Belages auf dem Kalkstein, wodurch eine weitere Auflösung des Kalksteins zur Erzeugung von Alkalität unterbunden wird.

Optimal zur Behandlung des austretenden Grubenwassers ist der Einsatz eines kombinierten RAPS-Systems. Dabei wird das austretende Grubenwasser in ein Auffangbecken geleitet, aus dem es in das RAPS-System gelangt. Anschließend wird das netto-alkalische Wasser über eine Kaskade in ein aerobes Feuchtgebiet oder in ein Absetzbecken geleitet, in dem die vorhandenen Metalle (hauptsächlich Eisen) unter aeroben Bedingungen oxidieren und ausfällen. In Abbildung 43 ist die Anordnung der Behandlungsbecken schematisch dargestellt.



Abb. 43: Schematische Darstellung des Entwurfs der Behandlungsanlage  
 1 Austritt des Grubenwassers, 2 Auffangbecken, 3 RAPS-System, 4 Kaskade,  
 5 aerobes Feuchtgebiet, 6 Einleitung in den Steinbach

## 7.2 Bemessung und Entwurf eines kombinierten Systems zur naturnahen Reinigung des austretenden Grubenwassers

### 7.2.1 Planung des Auffangbeckens und des RAPS-Systems

Das Auffangbecken (Abb. 43, Nr. 2) vor dem RAPS-System dient zum Zurückhalten von Schlämmen, die aus dem Stollen ausgetragen werden und zur Ausfällung von Eisenhydroxid. Bei einer Größe von ca. 300 m<sup>2</sup> und einer Höhe von ca. 2 m ergibt sich eine Verweilzeit des Wassers von ca. 12 h.

Im RAPS-System befindet sich eine Karbonatschicht, die zur Alkalitätserzeugung durch Kalksteinauflösung dient, und eine darüberliegende Schicht aus organischem Material. Die organische Schicht kann aus einer Kombination von Pferdemist und Holzspänen bestehen, wie sie im Sägewerk in Gernrode anfallen. Sie sollte eine Dicke von wenigstens 50 bis 60 cm haben, damit sich reduzierende Bedingungen einstellen können und dient dem Verbrauch an Sauerstoff, der Reduktion von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> und der Bildung von Alkalität. Oberhalb der organischen Schicht wird das Wasser auf 150 bis 200 cm angestaut, um durch den Druck ein ungehindertes Durchfließen zu gewährleisten.

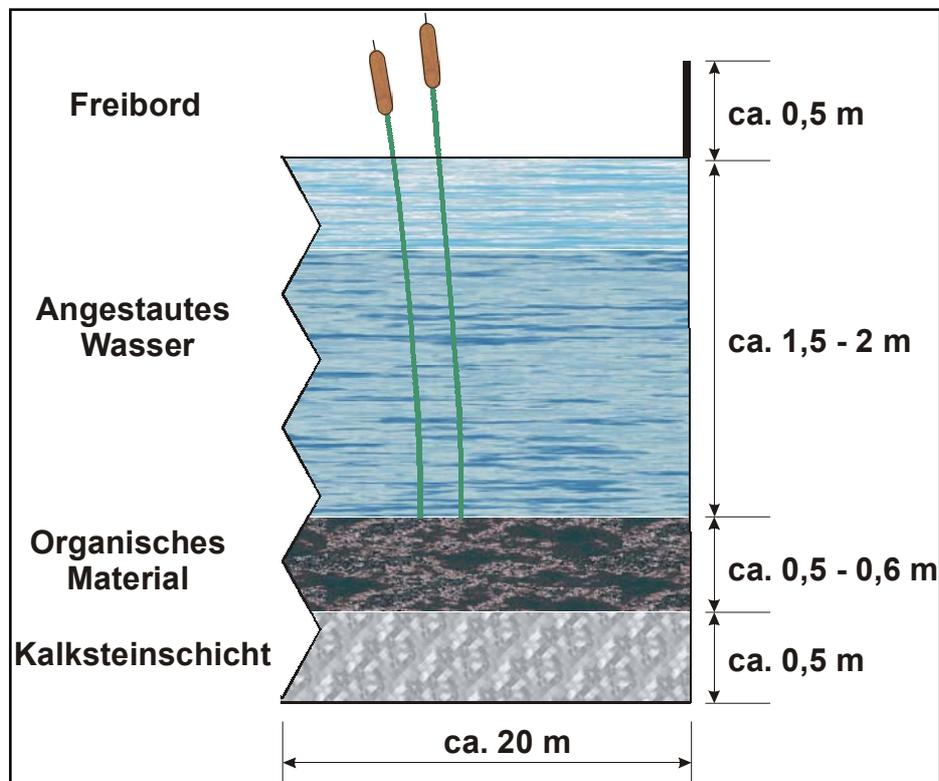


Abb. 44: Schematischer Querschnitt durch das geplante RAPS-Becken

In Abbildung 44 ist ein schematischer Querschnitt durch das geplante RAPS-Becken dargestellt. Aufgrund der jahreszeitlich konstanten Grubenwassertemperatur von 11 °C können die biochemischen Prozesse zur Reinigung des Grubenwassers auch im Winter ablaufen, mit einem Einfrieren des Systems ist nicht zu rechnen. Während der Planung und des Baus des RAPS-Beckens ist auf die Einhaltung eines Gefälles von ca. 3 % am Boden des Beckens zu achten, um das Abfließen des Wassers zu gewährleisten.

Das aus dem RAPS-Becken in das aerobe Feuchtgebiet fließende Wasser sollte über eine Kaskade geführt werden, um den Sauerstoffgehalt des Wassers zu erhöhen. Der natürliche Höhenunterschied beträgt ca. 2 m.

Die Größe des RAPS-Systems ist unter anderem von der anfallenden Säurefracht und der Wassermenge abhängig. Sie berechnet kann in Anlehnung an die benötigte Kalksteinmenge für anoxische Karbonatkanäle (Gl. 37 bis 40) erfolgen, da der vorhandene Sauerstoff durch die organische Schicht verbraucht wird. Es wird eine Lebensdauer von 20 Jahren ( $t$ ), eine Schüttdichte des Kalksteins ( $\rho$ ) von  $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (Hedin & Watzlaf 1994), eine Lösungsrate ( $l_K$ ) von 70 % und ein  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt ( $p_K$ ) von 90 % angenommen. Daraus ergibt sich eine benötigte Kalksteinmenge von 921 t, ein Volumen der Kalksteinschicht von  $576 \text{ m}^3$ , eine Größe des RAPS-Systems von  $20 \times 50 \text{ m}$  und eine Dicke der Karbonatschicht von 0,5 m. Die Beckengröße ist so berechnet, daß die Verweilzeit des Wassers in der Kalksteinschicht mindestens 14 h beträgt. In den folgenden Gleichungen sind die einzelnen Berechnungen dargestellt:

$$\begin{aligned} My &= Q \cdot c_{\text{Acid}} \cdot 5,2596 \cdot 10^{-4} \text{ t} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1} \\ &= 810 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 68,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 5,2596 \cdot 10^{-4} \text{ t} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{a}^{-1} = 29 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1} \end{aligned}$$

$$M_S = My \cdot t = 29 \text{ t} \cdot 20 \text{ a}^{-1} = 580 \text{ t}$$

$$M_K = M_S \cdot p_K^{-1} = 580 \text{ t} \cdot 0,9^{-1} = 644,4 \text{ t}$$

$$M_{Kt} = M_K \cdot l_K^{-1} = 644,4 \text{ t} \cdot 0,7^{-1} = 921 \text{ t}$$

$$V = M_{Kt} \cdot \rho^{-1} = 921 \text{ t} \cdot 1,6 \text{ t}^{-1} \cdot \text{m}^3 = 576 \text{ m}^3$$

In Rübeland steht ein Kalkstein mit einem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 96 % zur Verfügung (MUCKE, pers. Mitteilung 2002), bei dessen Einsatz sich die benötigte Kalksteinmenge auf 863 t verringern würde.

### 7.3.2 Planung des aeroben Feuchtgebietes

Die Größe des aeroben Feuchtgebietes wird nach Gleichung 42 und den Werten aus Tabelle 6 berechnet. Damit ergibt sich bei einer Abbaurrate von  $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  eine für die Ausfällung von Eisen benötigte Fläche von  $1110 \text{ m}^2$  und bei einer Abbaurrate von  $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  von  $550 \text{ m}^2$ . In der Planung ist eine Fläche von ca.  $900 \text{ m}^2$  (Beckengröße  $15 \times 60 \text{ m}$ ) vorgesehen, die die Fläche zwischen den MP 2 und MP 3 (Abb. 22b) und des parallel verlaufenden Bachbetts des Steinbachs einschließt. Daher muß entweder der Gewässerverlauf des Steinbaches geändert werden oder der Steinbach wird direkt in das aerobe Feuchtgebiet geleitet. Das abfließende Wasser gelangt dann zwischen MP 3 und MP 4 in den Steinbach zurück.

Das Becken wird mit einer Schicht aus organischem Material und Boden gefüllt, in die z. B. *Typha* (Rohrkolben) und *Phragmites* (Schilfrohr) eingepflanzt werden. Darüber befindet sich ein Flachwassersystem mit 15 bis 30 cm Wasserstand. Bei der Planung des Beckens ist ein Freibord von 1 m einzuplanen, da sich im Laufe der Zeit Metallhydroxide ablagern und damit ein Anstieg des Wasserspiegels zu erwarten ist.

Die Mangankonzentration im austretenden Grubenwasser liegt im Mittel bei  $4,22 \text{ mg/L}$ , das entspricht einer Metallfracht von ca.  $5 \text{ kg/d}$ . Unter normalen Umständen findet die Manganausfällung ab pH-Werten  $> 9$  statt, jedoch wird durch Kopräzipitation Mangan bereits bei niedrigeren pH-Werten mit entfernt. Treten dennoch erhöhte Konzentrationen im abfließenden Wasser auf, kann Mangan in einem nachgestalteten offenen Karbonatkanal ausgefällt werden.

## 8 Literaturverzeichnis

ACED, G. & H. J. MÖCKEL (1991): Liquidchromatographie: Apperative, theoretische und methodische Grundlagen der HPLC. Weinheim, New York Basel, Cambridg: VCH Vertriebsgesellschaft mbH Weinheim, 169 S.

APPELO, C. A. J., & D. POSTMA (1999): Geochemistry, Groundwater and Pollution. - 4. Aufl., Balkema, Rotterdam, 536 S.

BARSCH, H., BILLWITZ, K., & H.-R. BORK (2000): Arbeitsmethoden in Physiogeographie und Geoökologie. Justus Perthes Verlag Gotha GmbH, S. 612

BAUR, W. H. (1997): Gewässergüte bestimmen und beurteilen. – Parey Buchverlag, 3. Auflage, Berlin, 209 S.

BODEMANN (1987): Verwahrungsdokumentation vom Grubenrevier Hohenwarte in der Betriebsabteilung Straßberg. Rottleberode, 12 S.

BREHM, J. & M. MEIJERING. (1996): Fließgewässerkunde: Einführung in die Ökologie der Quellen, Bäche und Flüsse. – 3. überarb. Aufl. – Wiesbaden, Quelle und Meyer, 1996 (Biologische Arbeitsbücher; 36) Wiesbaden, 302 S.

DEMCHAK, J., SKOUSEN, J. & T. MORROW (1998.): Analyse of acid mine alkalinity producing systems for the treatment of acid mine drainage. - In: 74<sup>th</sup> Annual Meeting of the Pennsylvania Academy of Science Monroeville, PA, United States, April 3 - 5, Journal of the Pennsylvania Academy of Science. 71; Suppl. And Index, 170 S.

DVWK DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU E.V. (1993): Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern / bearb. vom DVWK-Arbeitskreis „Gewässergüteparameter“ im DVWK-Fachauschuß 4.11 „Einflüsse auf die Wasserbeschaffenheit der Fließgewässer“. Teil 1. Allgemeine Kenngrößen, Nährstoffe, Spurenstoffe und anorganische Schadstoffe, Biologische Kenngrößen. – (DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft; H. 227) - Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin

DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU e.V. DVWK (1999): Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit, Schriftenreihe des Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 125, bearb. von Hötzl, H. und Witthüser, K., Wirtschafts- und Verl.-Gesellschaft Gas und Wasser, 113 S.

Deutsches Institut für Normung (1979): DIN 38409 – H7-1-2 (1979): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der Säure- und Basenkapazität (H7); Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im Deutschen Institut für Normung e. V. Mai 1979

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (2001): Effluent Guidelines – Coal Mining Best Managment Practices Guidance Manual, reviesed 20.11.2001, <http://www.epa.gov/guide/coal/manual>, Stand der Seite 12.10.2001

FAULKER, B. B., & J. G. SKOUSEN (1994): Treatment of acid mine drainage by passive treatment systems. - International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, April 24 – 29, 1994; S. 250 - 257

FRITSCHKE, W. (1998): Umwelt-Mikrobiologie. – Gustav Fischer Verlag, Jena, 622 S.

GÖBKE (2000): Sonderuntersuchungen des Hagentalbaches 1999. - Staatliches Amt für Umweltschutz Magdeburg, Dezernat 3.3.2, 15 S.

HANCKE, K. (1994): Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik. – 3. verb. und erw. Aufl., Düsseldorf VDI-Verlag, 308 S.

HARTINGER, L. (1995): Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. - 2. Aufl. des 2 bändigen Werkes "Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie". - München; Wien: Hanser, 1991, Nachdruck 1995, Carl Hanser Verlag München Wien, 700 S.

HARTUNG, J., ELPELT, B. & K. H. KLÖSENER (1993): Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik; mit zahlreichen, vollständig durchgerechneten Beispielen. – 9. durchges. Aufl., Oldenbourg Verlag GmbH München, 887 S.

HEDIN, R. S., NAIRN, R. W., & R. L. P. KLEINMANN (1994): Passive treatment of cool mine drainage. – Bureau of Mines Circular No. 9389, S. 1-35

HEDIN, R. S. & G. R. WATZLAF (1994): The Effects of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry. - International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage: proceedings of a conference held in Pittsburgh, PA, on April 24 – 29, 1994; S. 185-194

HEINRICHS, H. & A. G. HERRMANN (1990): Praktikum der Analytischen Geochemie;, Springer-Verlag Berlin, 669 S.

HIRNER, A. V., REHAGE, H. SULKOWSKI, & M. SULKOWSKI (2000): Umweltgeochemie - Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. - Steinkopff Verlag Darmstadt, 836 S.

HELMS, W. (1995): Sauerwasser im Erzbergbau – Entstehung, Vermeidung und Behandlung. – Bergbau, 46 (2), S 65-71

HENNINGSSEN, D. & G. KATZUNG (1992): Einführung in die Geologie Deutschlands. - 4. neu bearb. und erw. Aufl. – Stuttgart: Enke, 228 S.

HÖLTIN, B. (1996): Hydrogeologie - Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. – 5. erweit. und überarb. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 441 S.

KAINZ, W. & R. STRING (1999): Bodenatlas Sachsen-Anhalt. Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt

KEPLER, D. A. & E. C. MCCLEARY (1994): Successive alkalinity producing systems (SAPS) for treatment of acidic mine drainage. - International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, April 24 – 29, 1994; S. 195 - 204

KNAPPE, H. & H. SCHEFFLER (1990): Im Harz, Übertage – Untertage. - 1. Auflage, Doris Bode Verlag GmbH Haltern, 143 S.

LANDESAMT FÜR LANDVERMESSUNG UND DATENVERARBEITUNG SACHSEN-ANHALT (1997): Topographische Karte 1:25 000 (TK 25) Normalausgabe der Bundesrepublik Deutschland, 4232 Quedlinburg, Landesamt für Landvermessung und Datenverarbeitung Sachsen-Anhalt

LANDESAMT FÜR LANDVERMESSUNG UND DATENVERARBEITUNG SACHSEN-ANHALT (1997): Topographische Karte 1:10 000 (TK 10), Normalausgabe der Bundesrepublik Deutschland, M-32-11-c-d-1 Gernrode und M-32-11-C-c-2 Bad Suderode, Landesamt für Landvermessung und Datenverarbeitung Sachsen-Anhalt

LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland. Chemische Gewässergüteklassifikation. Reihentitel: Konzepte und Strategien oberirdischer Gewässerstandorte, Berlin, 34 S.

LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1994): Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden. – Stuttgart

LANG, B. (1999): Permanent Sealings of Tunnels to Retain Tailings or Acid Rock Drainage. - Mine Water & Environment, IMWA Congress Sevilla, Span, S. 647-655

LEEDER, O. & K.-A. TRÖGER (1971): Exkursionsführer für die Grossexkursion Harz – Thüringen, TU Bergakademie Freiberg

LESSMANN, D. (1993): Gewässerversauerung und Fließgewässerbiozönosen im Harz, Bericht des Forschungszentrums Waldökosysteme. - Reihe A, Bd. 97, im Selbstverlag des Forschungszentrums Waldökosysteme der Universität Göttingen, 247 S.

MOHR, K. (1993): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes. – 2. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 496 S.

MOHR, K. (1998): Harz Westlicher Teil. - Sammlung Geologischer Führer Band 58, 5. erg. Aufl. – Berlin; Stuttgart: Borntraeger, 216 S.

MUCKE (2001): Bericht über die Ersterkundung des Eisenhydroxidschlammes im Hagentalstollen. - GEOMONTAN Gesellschaft für Geologie und Bergbau mbH & Co. KG Sachsen

ohne Namen (o. N., o. J.): <http://www.facstaff.bucknell.edu/kirby/LstCh.html>, Stand der Seite 9.11.2001

ORDONEZ, A., LOREDO, J. & F. PENDAS (1999): A successive alkalinity producing system (SAPS) as operational unit in a hybrid passive treatment system for acid mine drainage. - Mine Water & Environment, IMWA Congress Sevilla, Span, S. 575-580

OTTO, M. (1995): Analytische Chemie. - Weinheim; New York; Basel; Cambridg; Tokyo: VCH, 668 S.

PFEIFFER, D. & U. WILKE (1984): Hydrogeologisches Gutachten zur Grubenverwahrung des VEB Fluß- und Schwespatbetriebes Rottleberode, Grubenrevier Hohe Warte bei Gernrode. - VEB Hydrogeologie Nordhausen, 24 S.

PEIFFER, S. & K. PECHER (1997): Experimentelle aquatische Chemie. - Heidelberg; Berlin; Oxford: Spektrum, Akad. Verl., 177 S.

RIDGE, T. (1999): The Sience of Acid Mine Drainage and Passive Treatment, Department of Enviromental Protection, Bureau of Abandoned Mine Reclamation, [http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/bamr/amd/science\\_of\\_amd.htm](http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/bamr/amd/science_of_amd.htm), Stand der Seite 12.10.2001

SCHÖPKE, R., KOCH, R., OUERFELLI, I., STRIEMANN, A., PREUB, V. & R. REGEL (2001): Anwendung des Neutralisationspotentials bei der Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues, Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie in der Deutschen Geologischen Gesellschaft (FH-DGG), Heft 1, Band 6, März 2001, S. 23-29

SCHWEDT, G. (1995): Mobile Umweltanalytik: Schnelltestverfahren und Vor-Ort-Meßtechnik. - 1. Aufl. – Würzburg: Vogel, 187 S.

SCHWOERBEL, J. (1999): Einführung in die Limnologie. - 8. Aufl., G. Fischer Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm., 465 S.

SCOTT, R. L. & R. M. HAYS (1975): Inactive and abandoned underground mines – water pollution prevention and control, prepared for Office of Water and Harzardous Materials, US Environmental Protection Agency Washington, D.C. 20460, reproduced by National Technical Information Service; US Department of Commerce Springfield; VA 22161, 339 S.

SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie – Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. – Zürich Stuttgart (Verlag der Fachvereine und B.G. Teubner Verlag), 498 S.

SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDEL, G., FOREMAN, J., EVANS, R. & W. HELLIER (1998): Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage, The National Land Reclamation Center located at West Virginia Universität in Montantown, West Virginia, 123 S.

SKOUSEN, J. & J. FOREMAN (2000): Water management techniques for acid mine drainage control. - Green Lands 30 (1), S. 44-53, <http://www.wvu.edu/%7Eagexten/landrec/water.htm>, Stand der Seite 9.11.01

SKOUSEN, J. (1995): Douglas abandoned mine land project: description of an innovative acid mine drainage treatment system, Green Lands 25 (1): 29 - 38 <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/douglas.htm>, Stand der Seite 8.11.01

SKOUSEN, J. (1997): Overview of passive systems for treating acid mine drainage. – Green Lands 27 (4): 34 - 43, <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>, Stand der Seite 8.11.01

SKOUSEN, J. (1991): Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment, Green Lands 21 (4): 30 - 35

STOLLE, P. (1984): Bergschadenkundliche Analyse vom Grubenrevier Hohenwarte (WA Strassberg). - VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode, 26 S.

STOYAN, D. (1997): Umweltstatistik: statistische Verarbeitung und Analyse von Umweltdaten. - B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 348 S.

WAGENBRETH, O. & W. STEINER (1985): Geologische Streifzüge – Landschaft und Erdgeschichte zwischen Kap Arkona und Fichtelberg. – 2. Aufl., Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie), 204 S.

WINKLER, C. (2001): Einsatz passiver Reinigungsmethoden zur Behandlung von Bergbauwässern am Beispiel der Grube Strassberg/Harz, Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie 16, ISSN 1433-1284, S. 179-192

WOLKERSDORFER, CH. (1996): Hydrochemische Verhältnisse im Flutungswasser eines Uranbergwerkes – Die Lagerstätte Niederschlema/Alberoda. – Clausthaler Geowissenschaftliche Dissertation, Heft Nr. 50, Clausthal, 216 S.

YOUNGER, P. (2000): The adoption and adaptation of passive treatment technologies for mine waters in the unites kingdom, Mine Water and Enviroment (2000) 19: 84 - 97, Springer Verlag 2000

## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ALD	Anoxic Limestone Drain
AMD	Acid Mine Drainage
CC	Compliance Criteria
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
D.O.	Dissolved Oxygen
E. N.	Electro Neutrality
FCKW	Fluorkohlenwasserstoff
HDS	High Density Sludge
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP	Inductively Coupled Plasma
ISE	Ionenselektive Elektrode
K <sub>B</sub>	Basenkapazität
K <sub>S</sub>	Säurekapazität
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft
LDS	Low Density Sludge
MP	Meßpunkt
MS	Massenspektrometer
OLD	Open Limestone Drain
RAPS	Reducing and Alkalinity Producing Systems
RIC	Reasonable Improvement Criteria
Tab.	Tabelle
TDS	Total Dissolved Solids

## 9.2      **Abbildungsverzeichnis**

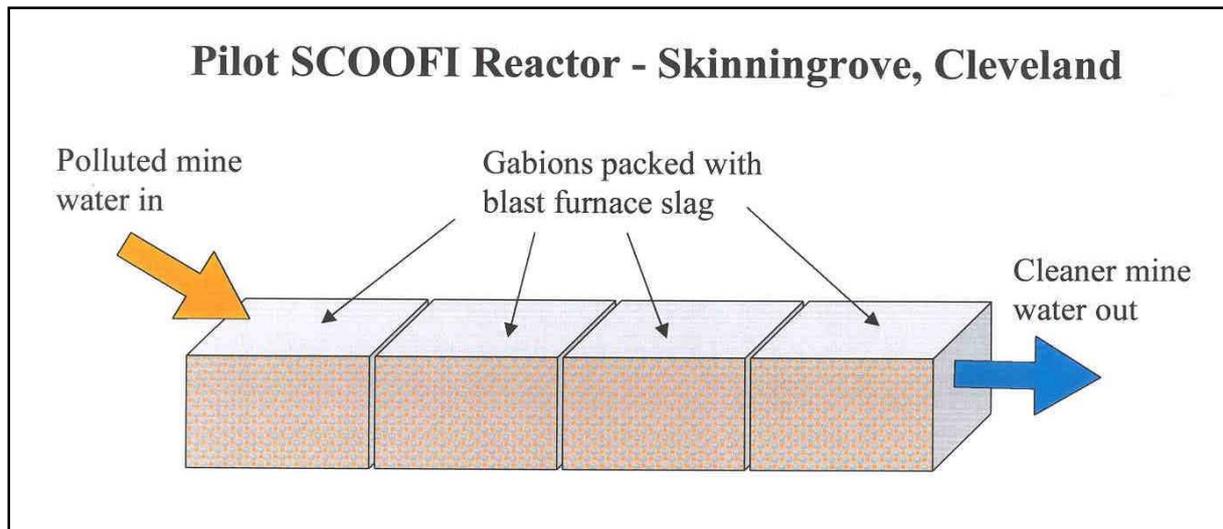
Abb. 1:	Schematische Übersicht passiver Grubenwasserbehandlungssysteme (aus SKOUSEN 1997)	22
Abb. 2:	a) Schematischer Aufbau eines offenen Karbonatkanals (aus RIDGE 1999) b) Offener Karbonatkanal mit Wällen	24
Abb. 3:	Schematischer Aufbau eines anoxischen Karbonatkanals (aus RIDGE 1999)	26
Abb. 4:	a) Aerobes Feuchtgebiet b) Anaerobes Feuchtgebiet (aus SKOUSEN 1997)	31
Abb. 5:	Schematischer Aufbau eines aeroben Feuchtgebietes (aus YOUNGER 2000)	32
Abb. 6:	Kombination mehrerer Feuchtgebiete (aus EPA 2001)	33
Abb. 7:	Schematischer Aufbau eines anaeroben Feuchtgebietes (aus YOUNGER 2000)	34
Abb. 8:	Schematischer Aufbau eines RAPS-Systems (aus YOUNGER 2000)	38
Abb. 9:	Schematische Zeichnung der passiven Behandlungsanlage Howe Bridge in der Nähe von Clarion, Pennsylvania (o.N.)	43
Abb. 10:	Schematische Darstellung des kombinierten Reinigungssystems (SKOUSEN 1995)	44
Abb. 11:	Luftabdichtung mit Rohr (aus SCOTT & HAYS 1975)	49
Abb. 12:	a) Parallel-, b) konischer-, c) Hohlkernpfropfen und d) neuer Tunnelpfropfen der Tapian-Grube /Philippinen (aus LANG 1999)	50
Abb. 13:	Querschnitt einer permeablen Aggregatverdichtung (aus SCOTT & HAYS 1975)	51
Abb. 14:	Niederschlagsverteilung, Talsperren und Mineralquellen im Harz (SCHULZE 1997)	54
Abb. 15:	Die geologische Gliederung des Harzes (nach MOHR 1998)	55
Abb. 16:	Geologische Übersichtskarte (nach HENNINGSEN & KATZUNG 1992)	57
Abb. 17:	geologisches Profil vom Günthersberg über den Ramberg nach Gernrode (verändert nach SCHWAB & VORTHMANN 1979, in MOHR 1993)	59
Abb. 18:	Tagesanlage der Flußspatgrube im Hagental bei Gernrode 1983 (aus KAPPE & SCHEFFLER 1990)	62
Abb. 19:	Lockergesteinsdecken und Wasserwegsamkeiten im Mittelgebirge am Beispiel des Harzes (verändert nach ALTERMANN & WÜNSCHE 1991, in WOLKERSDORFER 1996)	65
Abb. 20:	Übersicht der einzelnen Meßpunkte	67
Abb. 21:	a) Stollenmundloch im Hagental b) MP 1, Grubenwasser strömt durch den Grundablaß aus dem Stollen	68
Abb. 22:	a) MP 2    b) Verweilfläche unterhalb des MP 2 und der natürlichen Kaskade	68
Abb. 23:	a) Natürliche Kaskade unterhalb MP 2 b) MP 2a	69

Abb. 24:	a) Steinbach	
	b) Einleitstelle des Grubenwassers in den Steinbach	69
Abb. 25:	a) Einlauf in den Mensingteich (MP 4)	
	b) Ablauf des Mensingteich (MP 5)	70
Abb. 26:	Einleitstelle des Abwassers unterhalb des Meßpunktes 5a	71
Abb. 27:	a) MP 5b	
	b) Abfluß Hagenteich (MP 6)	71
Abb. 28:	Vorhandensein von $\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ und $\text{CO}_3^{2-}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert (HANCKE 1994)	77
Abb. 29:	Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage mit Vorsäule (aus OTTO 1995)	79
Abb. 30:	a) Kationenaustauscher (aus ACED & MÖCKEL 1995)	
	b) Chromatogramm von Kationen (aus ACED & MÖCKEL 1995)	80
Abb. 31:	Schematischer Aufbau einer Meßzelle mit ionenselektiver Elektrode für die Fluoridbestimmung (aus OTTO 1995).	82
Abb. 32:	Plasmabrenner mit ICP-Anregung (aus OTTO 1995)	84
Abb. 33:	Magnetanordnung in einem Quadrupol-Massenspektrometer (aus OTTO 1995)	85
Abb. 34:	Allgemeine Darstellung und Beschreibung eines Boxplots	90
Abb. 35:	Verteilung des Fehlers der elektrischen Neutralität in Abhängigkeit von Probennahmetag und Meßpunkt	99
Abb. 36:	Differenz der gemessenen und berechneten Leitfähigkeit gegenüber dem Fehler der elektrischen Neutralität	100
Abb. 37 :	Verlauf der mittleren Werte von Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt entlang der Fließstrecke im Untersuchungszeitraum	103
Abb. 38:	Mittelwerte der Säurekapazität $K_S$ (4,3) und Basenkapazität $K_B$ (8,2) entlang der Untersuchungstrecke	106
Abb. 39:	Verlauf der Hauptionenkonzentrationen entlang der Fließstrecke	107
Abb. 40:	Gesamteisenkonzentration der filtrierten Proben während des Untersuchungszeitraumes am MP 1	109
Abb. 41:	Mittelwerte der Eisenkonzentrationen entlang der Fließstrecke für den Zeitraum vor der Stollenbefahrung (26. 5bis 21. 7. 2001) und dem gesamten Beprobungszeitraum (26. 5 bis 2. 7. 2001)	111
Abb. 42:	Mittelwerte von Cu, Li, Ni, Mn, Se und Zn entlang der Fließstrecke	112
Abb. 43:	Schematische Darstellung des Entwurfs der Behandlungsanlage	117
Abb. 44:	Schematischer Querschnitt durch das geplante RAPS-Becken	118

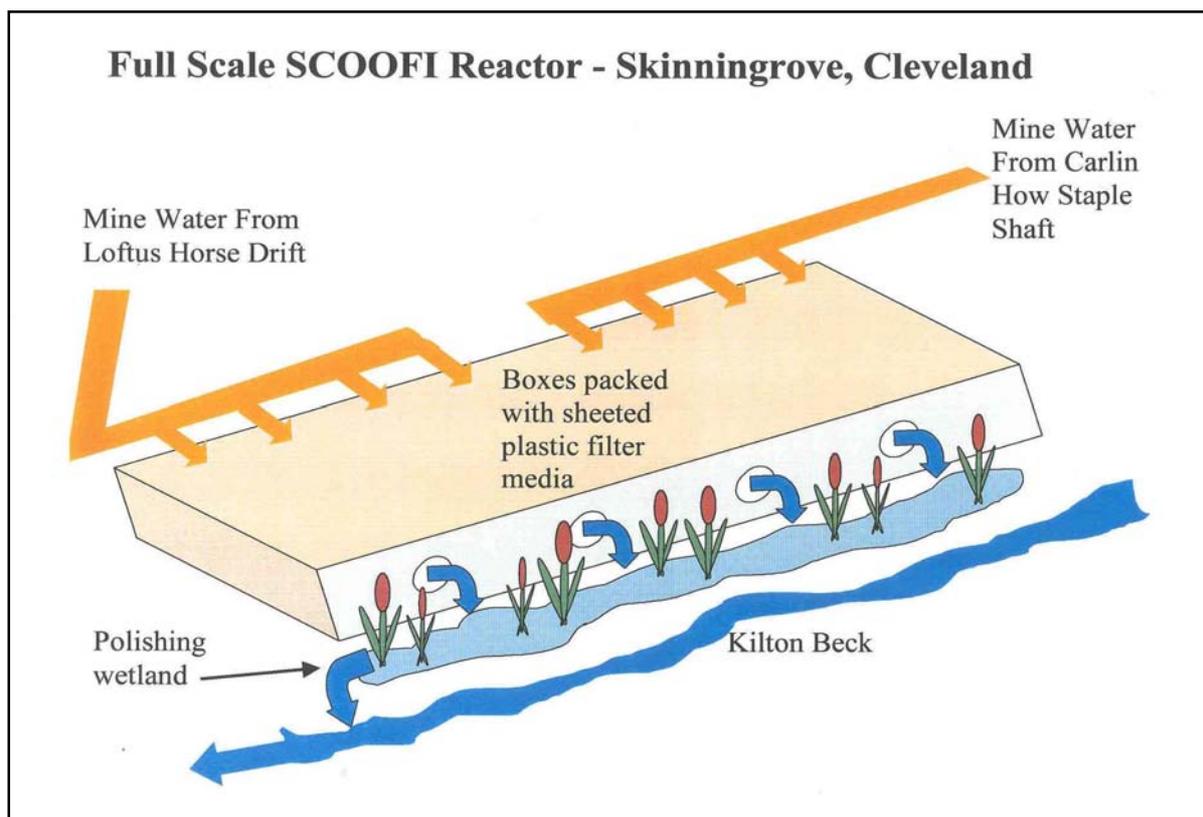
### 9.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Ausgewählte Minerale mit ihren pH-Pufferbereichen (BLOWES et al. 1994, aus WOLKERSDORFER 1995)	11
Tab. 2:	Klassifizierung von Grubenwässern (verändert aus SCOTT & HAYS 1975)	12
Tab. 3:	Verwendete Neutralisationsmittel in Wasseraufbereitungsanlagen (aus HELMS 1995)	16
Tab. 4:	Häufig eingesetzte Ionenaustauscherharze in die Abwasserbehandlung	19
Tab. 5:	Größenkalkulation eines offenen Karbonatkanales (verändert nach ZIEMKIEWICZ et al. 1994, in EPA 2001)	24
Tab. 6:	Reduktionsrate für netto-alkalisches und netto-acidisches Grubenwasser (verändert nach HEDIN et al. 1994)	36
Tab. 7:	Wichtige Daten von vier passiven Grubenwasserbehandlungssystemen in Pennsylvania (DEMCHAK et al. 1998)	42
Tab. 8:	Wichtigste Parameter des acidischen Grubenwassers aus dem Kohlebergbau der Davis Coal & Coke Company in West Virginia (verändert nach SKOUSEN 1995)	44
Tab. 9:	Aufbau der zwei Behandlungszellen der kombinierten passiven Behandlungsanlage (verändert nach SKOUSEN 1995)	45
Tab. 10:	Geologische Harzeinheiten (nach MOHR 1998)	56
Tab. 11:	Abflußwerte am Stollenmundloch	66
Tab. 12:	Spezifische Leitfähigkeiten (PFEIFER & PECHER 1997, SCHWEDT 1995)	73
Tab. 13:	Statistische Kennzahlen der wichtigsten Parameter der einzelnen Meßpunkte	97

## Schematische Darstellung eines Großoberflächenfilters

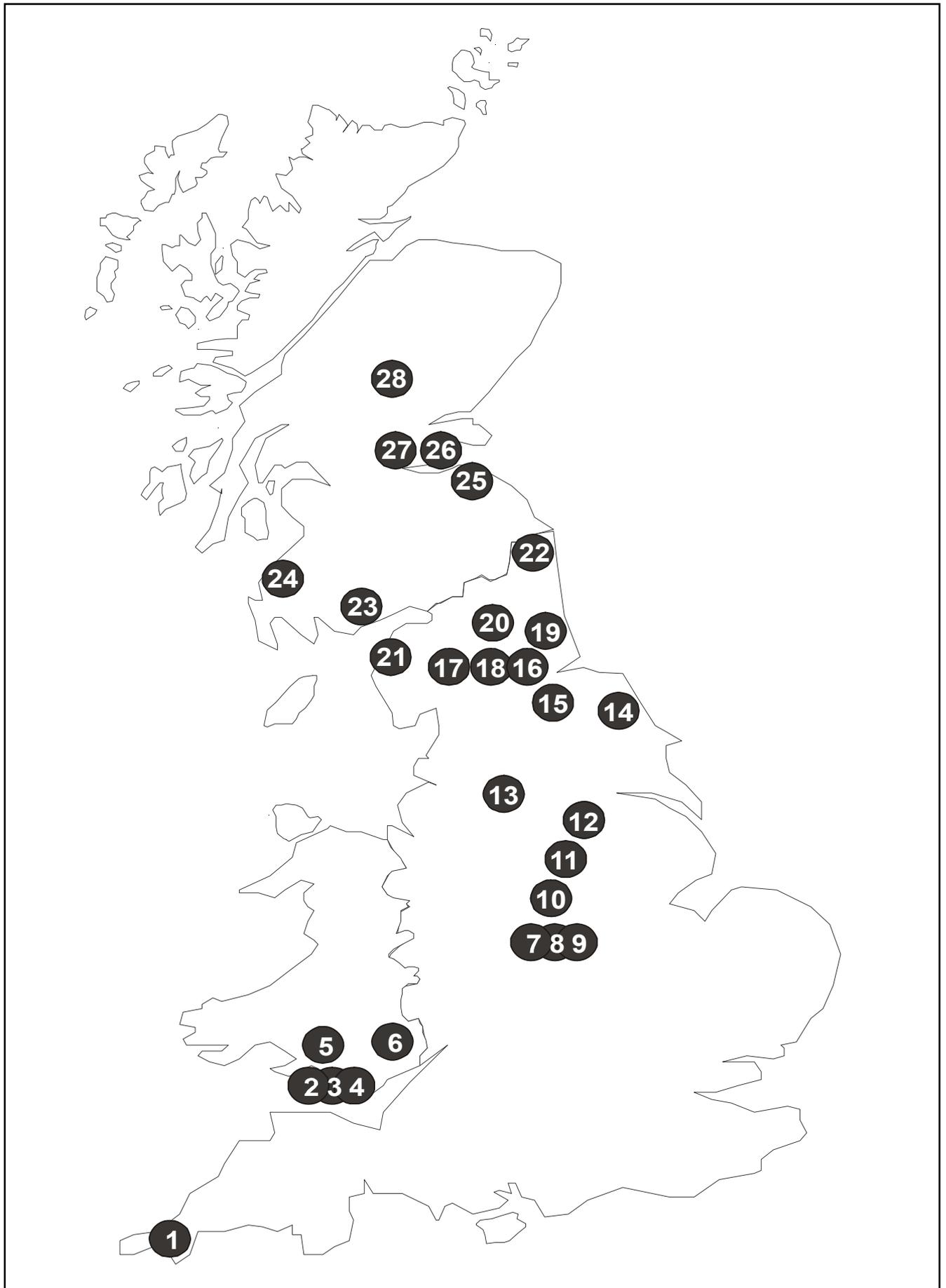


Schematische Abbildung der Pilotanlage des „Surface Catalysed Oxidation-of Ferrous Iron“-Reaktors in Skinningrove, Cleveland



Schema der großmaßstäbliche Anwendung des SCOOFI-Reaktors in Skinningrove, Cleveland

**Passive Behandlung von Grubenwasser in Großbritannien (verändert nach YOUNGER 2000)**



## Passive Behandlung von Grubenwasser in Großbritannien (YOUNGER 2000)

Nr.	Name	Fertigstellung	Grubenwassertyp	passives System	Gesamtfläche [m <sup>2</sup> ]	typischer Zufluß [mg/L]	typischer Abfluß [mg/L]
1	Wheal Jane (Cornwall) (Zinn und Zink)	Dez. 1994	Deep mine drainage	3 große Pilotsysteme (aerobe Feuchtgebiete gefolgt von geschlossenen anaeroben Schichten und aeroben Steinfiltern mit 3 Variationen der Vorbehandlung, ALD oder Kalkverstreuerung) (HEDIN et. al 1997)	2,4	Fe 141 Zn 79 Cu 0,4 Mn 24 As 2,7 pH 4,0	Fe 19 Zn 45 Cu 0,2 Mn 20 As 0,01 pH 3,6
2	Pelenna I (South Wales)	Okt. 1995	Drift mine drainage	oberflächlich durchflossenes Kompostfeuchtgebiet (EDWARDS et al. 1997)	0,09	Fe 20 pH 6,5	Fe 5 pH 7,3
3	Pelenna II	Aug. 1999	Acidic drift mine drainage	aerobe Zellen, RAPS, aerobe Zellen, RAPS, aerobe Zellen in Serien	0,75	Fe 35 pH 5,5	Fe 1,5 pH 6,5
4	Pelenna III	Apr. 1998	3 Drift mine drainage	2 parallele Durchläufe von RAPS gefolgt von aeroben Feuchtgebieten (EDWARDS et al. 1997, YOUNGER 1998)	1,0	Fe 69 Zn 0,034 Acid. 125 pH 5,0	Fe 4,2 Zn 0,004 Acid. 8,9 pH 7,2
5	Ynysarwed (South Wales)	März 2000	Nett-acidic depp mine	aerobe Feuchtgebiete reinigen Abflüsse aus aktiven Behandlungssystemen, bis die Wasserqualität die alleinige Nutzung von Feuchtgebieten erlaubt (RANSON & EDWARDS 1997, YOUNGER et al. 1998)	1,0	noch nicht verfügbar	noch nicht verfügbar
6	Gwynfi (South Wales)	Aug. 1998	Net-alkaline drift mine	aerobes Feuchtgebiet (in Besitz der Coal Authority)	0,08	Fe 7	Fe <1,0
7	Nailstone (Leicestershire)	Sep. 1997	Spoilheap drainage	schmales oberflächlich durchflossenes Kompostfeuchtgebiet und ein aerobes Feuchtgebiet	0,25	Fe 46	Fe 14,6
8						Al 47	Al 9
9						pH 4,9	pH 5,6
10	Renishaw Park (South Yorkshire)	Nov. 1999	Spoil leachate	unterirdische reaktive Barriere (in Besitz der Coal Authority)	0,004	noch nicht verfügbar	noch nicht verfügbar
11	Dodworth Pit Heap (South Yorkshire)	Sep. 1994	Spoil leachate	aerobes Feuchtgebiet (BANNISTER 1997)	0,25	Fe 30 pH 6,5	Fe < 1,0 pH 7,3

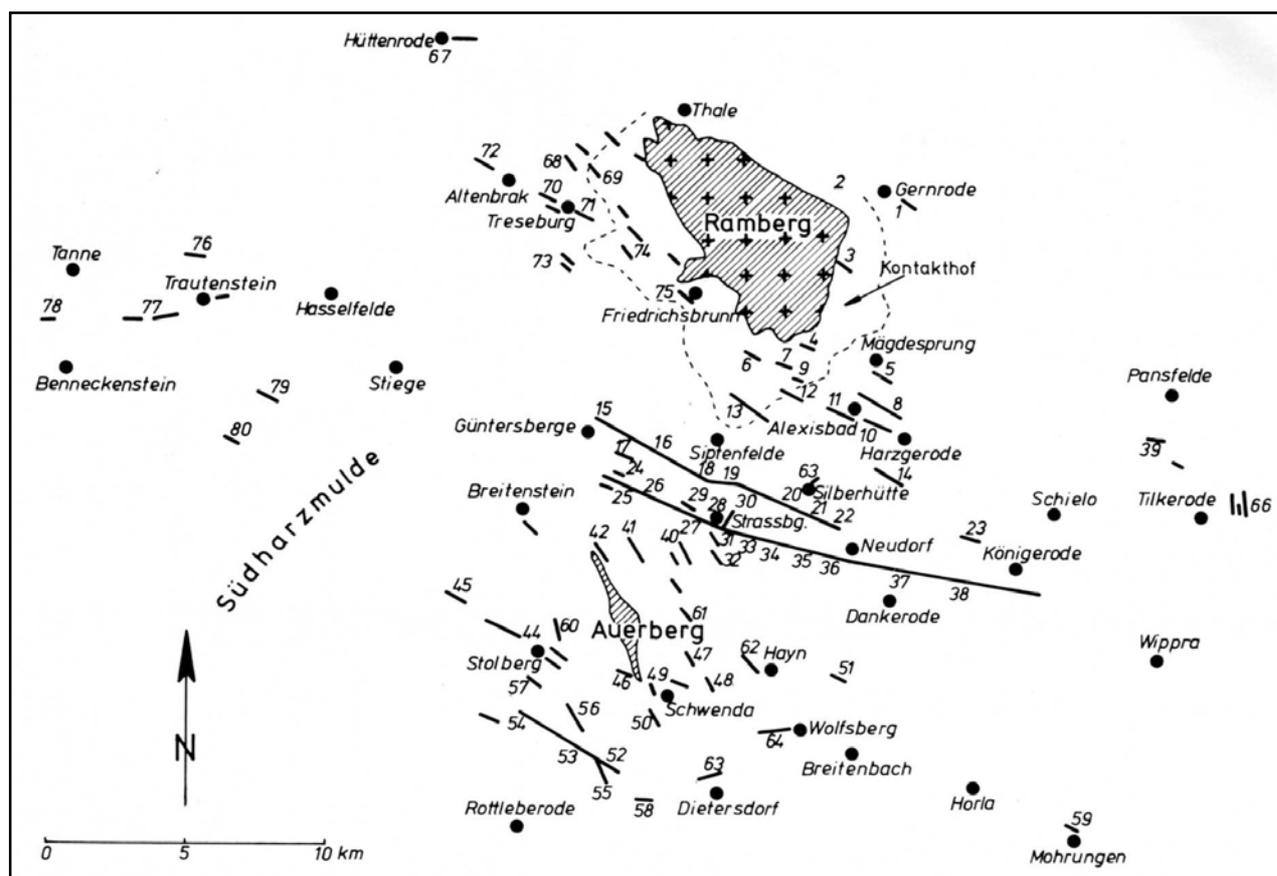
## Passive Behandlung von Grubenwasser in Großbritannien (YOUNGER 2000)

Nr.	Name	Fertigstellung	Grubenwassertyp	passives System	Gesamtfläche [m <sup>2</sup> ]	typischer Zufluß [mg/L]	Typischer Abfluß [mg/L]
12	Woolley Colliery (West Yorkshire)	Juli 1995	Alkaline pumped deep mine water	aerobes Feuchtgebiet, reinigt Abflüsse von der Coal Authority Behandlungsanlage, mit niedrigen Eisengehalten von 40 bis 10 mg/L (LAINE 1997, 1998)	1,4	Fe 10	Fe < 1,0
13	Old Meadows Drift (East Lancashire)	Sep. 1999	Net-acidic drift mine discharge	aerobes Feuchtgebiet, reinigt Abflüsse der Coal Authority-Behandlungsanlage mit niedrigen Eisengehalten von 5 bis 50 mg/L (LAINE 1998)	0,16	Fe 5	Fe < 1,0
14	Skinningrove (Cleveland, N Yorkshire) Old ironstone mine, siderite orebody with pyrite roof	Pilot: Nov. 1999 full scale: Sommer 2000	Net-alkaline, deep mine shaft overflow	Großoberflächenfilter zur Eisenentfernung, im Untergrund, in einem urbanisierten Gebiet in dem die Anwendung eines Feuchtgebietes nicht möglich ist	0,25	noch nicht verfügbar	noch nicht verfügbar
15	St. Helen Auckland (South Durham)	Aug. 1999	Grubenschachtüberläufe	aerobes Feuchtgebiet	0,25	Fe 3 Alk. 500 pH 6,3	Fe 0,3 Alk. 480 pH 6,7
16	Bowden Close (West Durham)	Sep. 1999	Spoil leachate/drift mine drainage	Pilotanlage eines RAPS mit anschließendem kleinen aeroben Feuchtgebiet	0,1	Fe 20 Al 8 pH 5,0 Alk. 4	Fe 3 Al 0,1 pH 7,2 Alk. 225
17	Nenthead (Cumbria) Verlassene Pb-Zn Mine	Juli 1998	zinkreiches alkalines Grubenwasser	Pilotanlage eines geschlossenen Karbonatkanals (NUTTALL und YOUNGER 2000)	0,0007	Zn 8	Zn 3
18	Tailrace Level (Durham) kürzlich verlassene Pb-Zn-F Mine	Feb. 2000	zinkreiches alkalines Grubenwasser	geschlossener Karbonatkanal	0,25	Zn 40	noch nicht verfügbar
19	Edmondsley Yard Drift (Central Durham)	Sep. 1999	Net-alkaline drift mine water	aerobes Feuchtgebiet (Coal Authority)	1,25	Fe 27	Fe 0,1

## Passive Behandlung von Grubenwasser in Großbritannien (YOUNGER 2000)

Nr.	Name	Fertigstellung	Grubenwassertyp	passives System	Gesamtfläche [m <sup>2</sup> ]	typischer Zufluß [mg/L]	typischer Abfluß [mg/L]
20	Quaking Houses (Northwest Durham)	Pilot: Feb. 1995 full scale: Sep. 1997	Acidic spoil heap leachate	oberflächlich durchflossenes Kompostfeuchtgebiet (YOUNGER et al. 1997, JARVIS & YOUNGER 1999, KEMP & GRIFFITHS 1999)	0,04	Fe 10 Al 53 pH 4,5	Fe 1 Al < 0,5 pH 6,5
21	Oatland (West Cumbria)	Sep. 1998	Acidic spoil heap leachate	aerobes Feuchtgebiet (WARNER 1997)	0,16	Fe 85 pH 4,0	Fe 25 pH 3,0
22	Shilbottle (Northumberland)	1995	Acidic spoil heap leachate	aerobes Feuchtgebiet (reaktive Barriere wird gebaut)	0,3	Fe 100 pH 3,5	Fe 25 pH 3,0
23	Craigenbay (Galloway, Scotland) Aggregates with low- grade mineralisation	Aug. 1998	Open pit and stockpile drainage	4 aerobe Zellen, 2 mit RAPS zur Vorbehandlung (NORTON et al. 1998)	0,14	pH 3,5	pH 5,5
24	Dalquarran (Ayrshire, Scotland)	Sep. 1994	Deep mine drift water	aerobes Feuchtgebiet (MARSDEN et al. 1997)	0,095	Fe 200	Fe 50
25	Monktonhall (East Lothian, Scotland)	Juli 1998	Deep mine pumped effluent	aerobes Feuchtgebiet, reinigt Abflüsse einer aktiven Behandlungsanlage	0,5	Fe 10	Fe < 1,0
26	Minto Colliery (Ore Valley, Fife)	April 1998	Deep mine shaft overflow	aerobes Feuchtgebiet	1	Fe 18	Fe < 1,0
27	Mains of Blairingone (Clakmannan coalfield)	Nov. 1995	Old adit drainage back- filled opencast	aerobes Feuchtgebiet (MARSDEN et al. 1997, YOUNGER 2000)	6,2	Fe 38	Fe 2,3
28	Foss Mine (Aberfeld) Barite in pyritic and sphaleritic orebody	Aug. 1998	Active mine workings pumped drainage	Pilotsystem umfaßt ein RAPS, gefolgt von einem aeroben Feuchtgebiet und einer geschlossenen Kalksteinschicht	0,005	Fe 2 Mn 14 Al 8 Zn 32 pH 5,4	Fe 0,4 Mn 12 Al 1,5 Zn 25 pH 5,8

## Gangerzlagerstätten im Mittel- und Unterharz (MOHR 1993)



## Die Gangerzlagerstätten

## I. Harzgeröder Revier

- 1 Gernröder Gang
- 2 Gang an der Lessinghöhle
- 3 Hohewarte
- 4 Brettenberger Gang
- 5 Schalkenberger Gangzug
- 6 Erichsburger Gang
- 7 Friedenstaler Gang
- 8 Dreifaltigkeits- oder Dru-senzug
- 9 Amaliengrube
- 10 Reicher Davidsgang
- 11 Karlschacht
- 12 Rautenkranz
- 13 Brachmannsberger Zug
- 14 Feld- und Quellenzug (Al-bertine)
- 15 Grube Anna
- 16 Hirschbüchenkopf
- 17 Reichenberger Gang
- 18 Lobig (Kiesschacht)
- 19 Herzogschacht (Suderholz)
- 20 Kiesschacht am Wolfsberg
- 21 Fürst-Victor-Friedrich-Zug
- 22 Bibender Zug
- 23 Grube Christine
- 24 Agezucht
- 25 Frohe Zukunft
- 26 Ampenberg (Bachschacht)
- 27 Neuhaus-Stolberg
- 28 Straßberger Revier
- 29 Grube Friedrich

- 30 Kroner Gang und Straßber-ger Hauptschacht
- 31 Kreuzer Gang
- 32 Pfennigstürmer Zug
- 33 Glasebach
- 34 Birnbaumschacht
- 35 Glückstern
- 36 Dillenburg Zug
- 37 Am Lerchen
- 38 Paul-Ida-Karl
- 39 Leinebachsmühle und Horbeck

## II. Auerberg-Revier

- 40 Heiligenberg
- 41 Gang an den Kiliansteichen
- 42 Grube Anna am Linden-stamm
- 43 Spielmannsschacht
- 44 Stolberger Gänge
- 45 Gang am Ludenberg
- 46 Kirchenholz
- 47 Ellem
- 48 Quitsche- und Pfaffenbusch
- 49 Schiefergraben
- 50 Kulmerberg
- 51 Henriette
- 52 Graf-Karl-Martin-Zeche
- 53 Flußschacht
- 54 Grube Rottleberode und Edelweiß
- 55 Backofenzug

- 56 Luise- und Friedenszeche
- 57 Silberbach
- 58 Jungfrauwiesenkopf
- 59 Schloßberg bei Mahrungen
- 60 Silbemer Nagel
- 61 Eiseme Zeche
- 62 Weiße Zeche
- 63 Gänge von Dietersdorf-Karlsrode
- 64 Wolfsberger Gang
- 65 Castor und Pollux
- 66 Tilkeröder Gänge

## III. Treseburger Revier

- 67 Herzog Karl
- 68 Luisenschacht
- 69 Arthur
- 70 Treseburger Hauptgang
- 71 Caroline
- 72 Isabella und Kaiser Karl
- 73 Treseburg und Frieda
- 74 Glückauf-Tiefenbach, Pab-stburg
- 75 Johanna

## IV. Trautensteiner Revier

- 76 Gang am „Nassen Wolf“
- 77 Giepenbacher Gangzug
- 78 Schaafrichter Gang
- 79 Gang an der Bärenhöhe
- 80 Gänge am Kupferberg

Wasseranalysen Literatur - Hydrogeologisches Gutachen (Pfeifer & Wilke 1984)

		16.08.79	19.12.79	28.07.80	24.05.83	04.10.83	02.11.83	05.01.84	01.02.84
Leitfähigkeit	[µS/cm]	337	381	-	-	712	777	777	823
pH_Wert		7,3	7,6	8,2	-	6,4	6,7	6,1	6,2
p-Wert	[mval/L]	-	-	-	-	-	-	-	-
m-Wert	[mval/L]	1,0	1,0	-	-	0,53	0,64	-	-
GH	[°dH]	11,2	11,4	-	22,6	23,4	24,3	25,2	25,4
KH	[°dH]	2,8	2,8	-	7,0	1,5	1,8	1,8	2
NKH	[°dH]	8,4	8,6	-	-	-	-	-	-
KMnO <sub>4</sub> -Verb.	[mg/L]	3,1	5,4	-	-	3,79	4,42	6,3	3,2
CO <sub>3</sub> , frei	[mg/L]	9,7	3,4	-	-	6,59	6,59	6,6	8,8
CO <sub>3</sub> , kalkaggressiv	[mg/L]	n.n.	3	n.n.	-	6,4	7,1	7,1	8,6
CO <sub>3</sub> , gebunden	[mg/L]	22	22	-	-	11,77	14,13	14,1	15,7
CO <sub>2</sub> , sotort	[mg/L]	12,9	n.n.	-	-	-	-	7,5	9,7
BSB5	[mg/L]	-	-	3,1	-	-	-	-	-
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	16	19,5	-	-	29,12	31	31	32,5
K <sup>+</sup>	[mg/L]	1,8	2,1	2,2	-	3,69	3,53	3,6	3,5
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	46,5	60,7	10,2	122	128,64	136,5	138,65	138,65
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	20,4	12,6	3,1	24	23,4	22,54	25,14	26,01
Fe gesamt	[mg/L]	2,7	17,2	26,8	0,18	7,26	19,5	8,5	27,5
Fe <sup>2+</sup>	[mg/L]	0,6	2,1	-	-	-	-	-	-
Mn gesamt	[mg/L]	-	-	1,1	-	1,2	1,2	-	1,2
NH <sup>4+</sup>	[mg/L]	<0,1	<0,1	1,01	0,34	0,41	0,62	n.n.	n.n.
NO <sup>2-</sup>	[mg/L]	<0,05	<0,05	0,006	0,02	n.n.	0,02	n.n.	n.n.
NO <sup>3-</sup>	[mg/L]	<0,50	<0,50	0,4	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,5
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	84	106	138	288	283,28	291,1	318,08	319,5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	55	48	58	82	60,9	59,66	74,89	59,66
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	<0,05	0,13	-	-	n.n.	n.n.	0,05	0,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	61	61	-	-	32,67	39,2	39,2	43,56
F <sup>-</sup>	[mg/L]	-	5	-	-	6,5	7,5	5,5	8,12
Phenole	[mg/L]	-	<0,005	-	-	-	0,12	<0,005	<0,005
H <sub>2</sub> S	[mg/L]	-	-	-	-	-	-	0,1	n.n.
Pb	[mg/L]	-	<0,012	-	-	-	-	0,005	0,015
Zn	[mg/L]	-	0,26	-	-	-	-	0,39	0,1
Cu	[mg/L]	-	0,255	-	-	-	-	<0,002	0,062
Cd	[mg/L]	-	<0,001	-	-	-	-	<0,001	<0,002

Wasseranalysen Literatur - Sonderuntersuchung Hagentalbach 1999 (Göbke 2000)

PP		1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	
Datum		15.7.99	13.9.99	25.11.99	MW	15.7.99	13.9.99	5.10.99	4.11.99	25.11.99	MW	15.7.99	13.9.99	5.10.99	4.11.99	25.11.99	MW
Uhrzeit		10:30	10:25	10:35		10:45	10:05	09:30	09:15	10:35		11:00	10:50	09:55	09:35	11:15	
W.-Temp.	[°C]	13,6	14,2	6,1	<b>11,3</b>	11	11,2	11,2	11,2	10,9	<b>11,1</b>	11,3	11,9	10,6	9,2	9,1	<b>10,4</b>
pH-Wert		7,1	7,2	6,9	<b>7,1</b>	6,2	6,4	6,4	6,7	6,5	<b>6,4</b>	6,4	6,7	6,4	6,5	6,5	<b>6,5</b>
O <sub>2</sub> sofort	[mg/L]	8,1	6,1	11,3	<b>8,5</b>	11,3	9,6	9,3	12,1	11,8	<b>10,8</b>	11,2	10,2	11,8	11,2	12,3	<b>11,3</b>
O <sub>2</sub> SS	[mg/L]	10,4	10,3	12,4	<b>11,0</b>	11	11	11	11	11,1	<b>11,0</b>	11	10,8	11,1	11,5	11,5	<b>11,2</b>
O <sub>2</sub> SSI	%	78	59	91	<b>76</b>	103	87	85	110	107	<b>98</b>	102	94	106	97	107	<b>101</b>
TOC	[mg/L]	3,3	3,5	2,8	<b>3,2</b>		0,6	0,9	1,2	<0,5	<b>0,9</b>		0,8	<0,5	2,1	0,6	<b>1,2</b>
Leitf.	[µS/cm]	210	380	258	<b>283</b>	4490	4620	4600	4800	4800	<b>4662</b>	4020	4400	4500	4600	4200	<b>4344</b>
Cl	[mg/L]	6	9	11	<b>9</b>	1300	1390	1390	1390	1390	<b>1372</b>	1130	1290	1330	1350	1190	<b>1258</b>
SO <sub>4</sub>	[mg/L]	61	67	66	<b>65</b>	92	78	77	72	82	<b>80</b>	89	76	77	74	82	<b>80</b>
F	[mg/L]	0,85	1,5	1,1	<b>1,2</b>	6,3	5,3	5,5	6	4,8	<b>5,6</b>	5,9	5,3	5,2	6	4,6	<b>5,4</b>
Ca	[mg/L]	22	45	30	<b>32</b>	534	580	548	518	564	<b>549</b>	468	520	523	611	492	<b>523</b>
Mg	[mg/L]	5	7	6	<b>6</b>	58	63	59	63	62	<b>61</b>	51	56	57	72	54	<b>58</b>
Ca+ Mg	[mmol/l]	0,74	1,4	0,99	<b>1,04</b>	15,69	17,05	16,12	15,5	16,62	<b>16,20</b>	13,78	15,28	15,38	18,21	14,51	<b>15,43</b>
GH	[°dH]	4,1	7,8	5,5	<b>5,8</b>	87,9	95,5	90,3	86,8	93,1	<b>90,7</b>	77,2	85,6	86,1	102	81,3	<b>86,4</b>
Na	[mg/L]	8	16	10	<b>11</b>	193	207	203	180	210	<b>199</b>	170	190	193	206	180	<b>188</b>
K	[mg/L]	1	2	3	<b>2</b>	4	9	18	8	20	<b>12</b>	4	6	16	12	16	<b>11</b>
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/l]	0,24	1,62	0,37	<b>0,74</b>	0,14	0,16	0,19	0,16	0,11	<b>0,15</b>	0,12	0,12	0,32	0,11	0,12	<b>0,16</b>
Cr	[mg/L]	<1	<1	<1	<b>&lt;1</b>	<1	<1	<10	<10	<1	<b>&lt;1</b>	<1	<1	<1	<1	<1	<b>&lt;1</b>
Pb	[mg/L]	<1	<1	<1	<b>&lt;1</b>	5,9	<1	<10	<10	<1	<b>&lt;1</b>	<1	<1	<1	<1	<1	<b>&lt;1</b>
Cd	[mg/L]	0,26	<0,1	0,21	<b>0,24</b>	0,66	0,2	<1	<1	0,18	<b>0,35</b>	0,32	0,28	0,21	0,26	0,26	<b>0,27</b>
Ni	[mg/L]	2	<2	<2	<b>2</b>	30	20	14	15	16	<b>19</b>	24	22	20	18	15	<b>20</b>
Cu	[mg/L]	8	3	4	<b>5</b>	23	16	22	10	14	<b>17</b>	21	16	15	12	11	<b>15</b>
Zn	[mg/L]	14	<10	14	<b>14</b>	250	180	200	150	140	<b>184</b>	230	180	170	160	140	<b>176</b>
Fe	[mg/L]	41	36	13	<b>30</b>	15300	10800	9740	9880	10700	<b>11284</b>	12100	9530	8730	7710	6660	<b>8946</b>
Mn	[mg/L]	18	74	10	<b>34</b>	3810	3520	3240	3580	3810	<b>3592</b>	3580	3260	3320	3480	2990	<b>3326</b>

PP 1 Hagentalbach oberhalb der Grube (Steinbach)

PP 2 Grubenwasserauslauf

PP 3 Hagentalbach unterhalb der Grube

PP: Probennahmepunkt MW: Mittelwert

- 1) An diesen Tagen wurde durch das Labor die Schwermetallbestimmung durch eine andere Analysenmethode (ICP) durchgeführt. Daraus resultieren relativ hohe Nachweisgrenzen. Diese Konzentrationen wurden nicht klassifiziert. Am 5.10. 1999 und am 4. 11. 1999 war kein Wasser vorhanden.

**Meßpunkt 1 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	16.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	4.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit		11:00		15:43	13:25	15:10	11:15	11:45	9:15	10:45	9:45	9:45	10:10	9:00
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	21,0	21,6	23,2	23,0	16,9
Wassertemperatur	[°C]	11,1	11,3	11,3	10,6	12	11,1	11,0	11	11,50	11,40	11,40	11,40	11,30
pH-Wert		6,51	6,2	6,1	6,2	5	4,9	5,3	5	5	5,2	5,87	5,8	5,7
Leitfähigkeit	[µS/cm]	5110	4930	3320	5255,0	4795	4896	4893	4951	4993	5414	5497	5473	5487
Redoxpotential	[mV]	350,45	489,28	365,28	381,9	444	469	387	448	394	433	374	400	402
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	10,1	7,1	-	10,0	10,1	10,5	10,4	10,9	10,6	10,9	9,9
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	98	69,0	-	95	96	99	98	103	101	102	95
TDS	ppm	-	-	-	-	4263	4333	4334	4387	4363	4337	4404	4380	4395
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	9,6	12,8	12,24	9	9,76	10,16	11,04	10,68	10,52	22,011	18,7	16,4
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	>>6,6	7	8,8	9,4	5	5,92	6,92	5,64	5,88	6,76	9,2713	5	7,9
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	12,88	-	6,8	7,12	6,52	8	7,36	15,474	11,76	13,3
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	9,28	-	6,36	6,92	6,12	6,28	6,76	9,0045	8,12	7,9
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	1,825	1,855	1,275	1	1,49	1,47	1,60	1,21	1,66	1,91	1,10	1,68
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	0,505	0,175	0,2	0	0,11	0,13	0,07	0,11	0,08	0,22	0,24	0,23
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	91,323	92,824	63,801	64	74,3	73,6	79,8	60,5	83,1	95,6	55,0	84,1
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	25,27	8,757	10,008	4,7538	5,5	6,3	3,5	5,5	3,8	11,0	12,0	11,3
Verdünnungsfaktor		-	20	20	4	5	4	4	4	4	4	6,67	10	5
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	12	12	25	100	25	25	25	25	25	15	10	20
dest. Wasser	[mL]	-	240	240	75	400	75	75	75	75	75	85	90	80
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	0,48	0,64	3,06	2	2	3	3	3	3	3	2	3
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	0,35	0,44	2,35	1	1,48	1,73	1,41	1,47	1,69	1,39	0,5	1,58
Verdünnungsfaktor		-	-	-	4	-	4	4	4	4	4	6,67	4	5
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	25	-	25	25	25	25	25	15	25	20
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	75	-	75	75	75	75	75	85	75	80
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	3,22	-	1,70	1,78	1,63	2,00	1,84	2,32	2,94	2,66
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	2,32	-	1,59	1,73	1,53	1,57	1,69	1,35	2,03	1,58
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	365	371	255	254	297	294	319	242	332	382	220	336
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	101	35	40	19	22	25	14	22	15	44	48	45
Vorlage	[mL]	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	131	270	146	162	225	250	167	229	175	214	155	181	183
Meßgerät:	WTW	x	x											
	MYRON				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS			x	x									
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:														1)
														1) Indikatorlösung für m- und p-Wert

**Meßpunkt 2 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	4.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit				16:15	15:03	9:00	12:30	11:40	10:20	11:15	11:00	11:00	11:25	10:00
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	21,3	21,1	21,1	23,3	16,9
Wassertemperatur	[°C]	-	-	11,3	10,1	11	11,3	11,0	11	11,80	11,70	11,40	11,50	11,30
pH-Wert		-	-	6,11	6,3	5	5,08	5,42	4,84	5	5,06	5,9	5,92	5,73
Leitfähigkeit	[µS/cm]	-	-	3420	5282,0	4895	4886	4896	4965	4974	5332	5502	5471	5468
Redoxpotential	[mV]	-	-	330,28	389,3	449	440	392	463	443	467	389	389	405
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	10,5	10,1	-	10,0	10,3	10,2	10,5	10,0	10,8	11,3	10,3
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	102	97,0	-	93	98	97	98	94	103	106	97
TDS	ppm	-	-	-	-	4323	4316	4336	4397	4354	4258	4410	4381	4381
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	10	10,2	10,16	10,28	11,04	10,12	33	17,4	16,8
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	6	6,04	7,12	6,16	5,64	7	0,4	6,9	8,6
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	6,12	6,88	7,76	7,16	7,56	16	12,84	13
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	4,4	6,76	5,92	6,12	6,88	0,2	8,6	7,6
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	-	-	-	1	1,49	1,52	1,68	1,67	1,54	1,88	1,09	1,70
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	-	-	-	0	0,09	0,08	0,05	0,09	0,12	0,26	0,22	0,23
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	61	74,6	76,1	83,8	83,6	76,8	94,1	54,5	84,8
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	4,7538	4,5	4,0	2,5	4,3	6,0	13,0	11,0	11,3
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	5	4	4	4	4	4	10	10	10
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	-	-	100	25	25	25	25	25	10	10	10
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	400	75	75	75	75	75	90	90	90
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	2	3	3	3	3	3	3	2	2
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	1,26	1,51	1,78	1,54	1,41	1,75	0,04	0,69	0,86
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	4	4	4	4	4	10	4	5
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	25	25	25	25	25	10	25	20
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	75	75	75	75	75	90	75	80
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,53	1,72	1,94	1,79	1,89	1,60	3,21	2,60
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,1	1,69	1,48	1,53	1,72	0,02	2,15	1,52
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	-	-	-	243	298	304	335	334	307	376	218	339
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	-	-	-	19	18	16	10	17	24	52	44	45
Vorlage	[mL]	-	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	-	-	-	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	-	-	111	169	229	221	172	244	224	248	170	170	186
Meßgerät:	WTW													
	MYRON				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS			x	x									
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:														1)
														1) Indikatorlösung für m- und p-Wert

**Meßpunkt 2a - physikochemische Parameter**

Datum	1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	4.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit	11:34			15:30	10:00	13:15	12:40	11:50	12:10	11:45	12:00	12:20	10:45
Lufttemperatur [°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	17,0	18,0	18,7	18,6	16,2
Wassertemperatur [°C]	10,7	-	-	4,0	11	11,5	10,0	10	13,60	13,60	13,80	14,80	13,30
pH-Wert	6,84	-	-	6,5	6	6,17	6,11	6,06	6,58	6,21	6,61	6,7	6,92
Leitfähigkeit [µS/cm]	219	-	-	209,7	179	179,1	178,1	177,2	189,2	188,4	202	220	231
Redoxpotential [mV]	381,8	-	-	439,6	446	465	448	456	462	469	455	406	428
O <sub>2</sub> [mg/L]	-	-	-	6,0	-	10,0	9,4	9,1	9,2	9,0	8,9	9,2	9,1
O <sub>2</sub> [%]	-	-	-	48,0	-	93	87	85	90	89	89	94	91
TDS ppm	-	-	-		132	132,4	132	131,2	138,4	125,1	134	147	155
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert [mg/L]	-	-	-	0,05	0	0,02	0,02	0	0,01	0,06	0,01	0 >MB	0 >MB
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert [mg/L]	-	-	-	0 >MB	0	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0,01	0 >MB	0 >MB	0 >MB
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert [mg/L]	-	-	-	-	-	0,14	0,02	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB
Fe <sup>2+</sup> filtriert [mg/L]	-	-	-	-	-	0,03	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB
K <sub>B</sub> (8,2) [mmol/L]	-	-	-	0,405	1	0,42	0,53	0,53	0,52	0,62	0,61	0,59	0,54
K <sub>S</sub> (4,3) [mmol/L]	-	-	-	0,195	0	0,19	0,20	0,21	0,19	0,35	0,27	0,19	0,66
K <sub>B</sub> (8,2) [mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	20,266	28	21,0	26,5	26,3	25,8	31,0	30,5	29,5	26,8
K <sub>S</sub> (4,3) [mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	9,7578	9,0072	9,3	9,8	10,5	9,5	17,3	13,3	9,3	32,8
Verdünnungsfaktor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vorlage Probe unfiltr. [mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dest. Wasser [mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert [mg/L]	-	-	-	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0 >MB	0 >MB
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert [mg/L]	-	-	-	0 >MB	0,01	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0,01	0 >MB	0 >MB	0 >MB
Verdünnungsfaktor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vorlage Probe filtr. [mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dest. Wasser [mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert [mg/L]	-	-	-	-	-	0,14	0,02	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB
Fe <sup>2+</sup> filtriert [mg/L]	-	-	-	-	-	0,03	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB	0 >MB
K <sub>B</sub> (8,2) [Einheiten]	-	-	-	81	110	84	106	105	103	124	122	118	107
K <sub>S</sub> (4,3) [Einheiten]	-	-	-	39	36	37	39	42	38	69	53	37	131
Vorlage [mL]	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl	-	-	-	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot. [mV]	162	-	-	214	227	246	228	236	245	252	238	190	210
Meßgerät:	WTW												
	MYRON			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS												
	OXI 320					x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:									1)	1)	2)	1)	
	1) sehr wenig Wasser, Überlauf aus Zisterne						2) Indikatorlösung für m- und p-Wert						

**Meßpunkt 3 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	4.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit		11:46		17:00	15:45	10:45	14:15	13:40	12:35	13:15	12:20	13:00	13:15	11:50
Lufttemperatur	[°C]									23,0	18,4	18,0	20,1	18,2
Wassertemperatur	[°C]	11,3	11,4	11,5	9,4	11	11,5	11,0	11	12,20	11,60	11,50	11,50	11,40
pH-Wert		6,01	6,68	6,5	5,9	5	5,4	5,6	5,09	5,17	5,52	6,18	6,18	5,98
Leitfähigkeit	[µS/cm]	5140	4950	3440,0	5288,0	4829	4848	4874	4931	4967	5373	5501	5479	5461
Redoxpotential	[mV]	321,28	439,19	304,1	444,9	439	446	409	461	457	453	388	395	390
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	10,0	9,7	-	10,6	10,3	10,5	10,7	10,2	11,1	11,3	10,5
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	97,0	93,0	-	101	98	100	102	97	105	107	100
TDS	ppm	-	-	-	-	4272	4294	4310	4367	4345	4295	4408	4389	4375
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	13,8	-	9	5,84	8,56	8,84	9,76	9,6	27,2	16,6	16,15
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	>>6,6	-	9,0	-	6	5,64	6,24	6	6,48	6,36	5,4	6,9	7,65
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	6,2	5,28	7,28	6,8	7,92	15,2	12,72	12,48
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	5,64	5,28	5,52	4,04	6,96	5,6	7,92	7,36
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	-	-	-	1	1,30	1,33	1,36	1,07	1,39	1,72	0,98	1,40
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	-	-	-	0	0,05	0,08	0,09	0,07	0,10	0,20	0,24	0,18
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	67	64,8	66,3	68,1	53,5	69,6	86,1	48,8	69,8
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	3,0024	2,5	4,0	4,3	3,5	5,0	9,8	11,8	8,8
Verdünnungsfaktor		-	-	20,0	-	5	4	4	4,00	4,0	4	10	10	5
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	12,0	-	100	25	25	25,00	25,0	25	10	10	20
dest. Wasser	[mL]	-	-	240,0	-	400	75	75	75	75	75	90	90	80
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	0,7	-	2	1	2	2	2	2	3	2	3
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	0,45	-	1,2	1,41	1,56	1,5	1,62	1,59	0,54	0,69	1,53
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	4	4	4,0	4,0	4	10	4	4
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	25	25	25,0	25,0	25	10	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	90,00	75,00	75,00
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,55	1,32	1,82	1,70	1,98	1,52	3,18	3,12
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,41	1,32	1,38	1,01	1,74	0,56	1,98	1,84
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	-	-	-	269	259	265	272	214	278	344	195	279
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	-	-	-	12	10	16	17	14	20	39	47	35
Vorlage	[mL]	-	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	-	-	-	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	102	220	85	224	220	227	189	241	239	234	169	176	171
Meßgerät:	WTW	x	x											
	MYRON				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS			x	x									
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:														1)

1) Indikatorlösung für m- und p-Wert

**Meßpunkt 4 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	4.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit		12:07		17:43	16:00	11:20	15:25	14:45	14:15	13:45	13:20	14:30	14:20	12:30
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	21,4	19,0	18,5	20,8	17,2
Wassertemperatur	[°C]	11,5	-	12,5	7,4	11	12,9	10,7	11	14,30	13,30	12,70	12,80	12,10
pH-Wert		6,08	-	6,6	6,4	6	5,77	5,78	5,62	5,83	6,02	6,2	6,21	6,06
Leitfähigkeit	[µS/cm]	3940	-	3340,0	4765,0	2875	3874	3681	4253	4519	3661	5016	5207	5220
Redoxpotential	[mV]	339,1	-	341,2	417,7	391	432	393	404	413	418	393	399	394
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	10,0	9,7	-	10,3	10,5	10,5	10,2	10,0	10,7	11,0	10,3
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	99,0	88,0	-	101	99	99	101	98	104	108	99
TDS	ppm	-	-	-	-	2410	3329	3160	3708	3904	2808	3978	4146	4159
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	6,4	-	7,4	8,8	3	5,04	5,36	6,08	5,36	4,4	22,5	12,76	12,28
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	4,3	-	6,2	6,8	2	2,32	2,92	2,92	2,72	2,76	1,4	6,2	4,68
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	2,48	3,16	3,32	3,44	2,72	10,5	9,88	8,52
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	2,24	2,72	2,88	2,44	2,24	3,2	5,12	5,64
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	-	0,7	0,9	1	0,98	0,97	1,09	0,72	0,97	1,49	0,64	1,18
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	-	0,1	0,0	0	0,09	0,25	0,08	0,14	0,08	0,09	0,17	0,12
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	33,3	43,8	44	49,0	48,5	54,5	36,0	48,5	74,6	31,8	58,8
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	3,0024	1,7514	8,757	4,3	12,3	4,0	6,8	4,0	4,3	8,5	6,0
Verdünnungsfaktor		-	-	20,0	4,0	5	4	4	4,00	4,0	4	10	4	4
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	12,0	25,0	100	25	25	25,00	25,0	25	10	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	240,0	75,0	400	75	75	75	75	75	90	75	75
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	0,4	2,2	1	1	1	2	1	1	2	3	3
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	0,31	1,69	0,34	0,58	0,73	0,73	0,68	0,69	0,14	1,55	1,17
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	4	4	4,0	4,0	4	10	4	4
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	25	25	25,0	25,0	25	10	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	90,00	75,00	75,00
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,62	0,79	0,83	0,86	0,68	1,05	2,47	2,13
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,56	0,68	0,72	0,61	0,56	0,32	1,28	1,41
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	-	133,0	175,0	174	196	194	218	144	194	298	127	235
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	-	12,0	7,0	35	17	49	16	27	16	17	34	24
Vorlage	[mL]	-	-	25,0	25,0	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	-	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	120	-	123	195	172	214	173	184	196	200	175	181	175
Meßgerät:	WTW	x												
	MYRON					x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS			x										
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:										1)			2)	

1) MP um 5m Richtung See verlegt

2) Indikatorlösung für m- und p-Wert

**Meßpunkt 5 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	4.8.01	17.8.01	2.8.01
Uhrzeit		12:20		17:57	16:30	11:50	16:00	15:30	15:14	14:45	14:40	15:20	15:15	13:20
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	23,5	18,0	18,6	21,1	18,4
Wassertemperatur	[°C]	12,3	13,3	14,0	6,2	12	16,0	12,0	13	16,80	17,50	14,40	17,20	13,40
pH-Wert		5,93	6,07	6,3	6,2	6	5,63	5,59	5,26	5,28	5,86	5,4	5,2	5,69
Leitfähigkeit	[µS/cm]	3830	4560	3440,0	4756,0	2903	3680	3759	4200	4403	3723	4952	5172	5203
Redoxpotential	[mV]	365,4	494,52	369,9	448,7	419	442	427	462	439	442	465	477	472
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	9,0	9,8	-	10,1	10,0	10,1	10,2	9,7	9,6	10,1	10,1
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	92,0	85,0	-	109	97	100	108	104	99	108	100
TDS	ppm	-	-	-	-	2434	3139	3231	3645	3787	2855	3924	4105	4141
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	7,6	6,4	5,8	2	2,32	2,44	2,84	3,08	2,64	8,56	6,76	7,76
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	4	3,8	3,8	1	1,36	1,6	1,81	1,6	1,36	3,12	4,52	3
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,48	1,44	2,06	2,24	1,44	6,64	4,88	6,04
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,32	1,32	1,57	1,88	1,12	3,44	3,44	3,84
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	0,785	0,8	1,1	1	0,87	0,88	0,89	1,15	0,97	1,04	0,54	1,04
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	0,14	0,0	0,2	0	0,04	0,05	0,06	0,22	0,13	0,04	0,09	0,06
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	39,281	39,0	53,3	39	43,3	44,0	44,5	57,3	48,3	52,0	27,0	52,0
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	7,0056	1,251	10,258	10,759	1,8	2,5	2,8	11,0	6,5	2,0	4,3	2,8
Verdünnungsfaktor		-	20	20,0	4,0	5,0	4	4	1	4	4	4	4	4
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	12,0	25,0	100	25	25	-	25,0	25	25	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	240,0	75,0	400	75	75	-	75,0	75	75	75	75
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	0,38	0,3	1,5	0	0,58	0,61	2,84	0,77	0,66	2,14	1,69	1,94
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	0,2	0,2	1,0	0	0	0	2	0	0	1	1	1
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	4	4	1	4	4	4	4	4
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	25	25	-	25,0	25	25	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	75	75	-	75,0	75	75	75	75
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,37	0,36	2,06	0,56	0,36	1,66	1,22	1,51
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,33	0,33	1,57	0,47	0,28	0,86	0,86	0,96
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	157	156,0	213,0	154	173	176	178	229	193	208	108	208
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	28	5,0	41,0	43	7	10	11	44	26	8	17	11
Vorlage	[mL]	-	25	25,0	25,0	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	147	277	153	225	201	227	208	244	225	228	248	263	255
Meßgerät:	WTW	x	x											
	MYRON				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS			x	x									
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:														1)
														1) Indikatorlösung für m- und p-Wert

**Meßpunkt 5a - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	16.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	5.8.01	17.8.01	2.9.01	
Uhrzeit							17:15	16:20	15:50	16:15	14:45	9:00	16:00	14:00	
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	22,1	20,0	15,3	23,2	17,5	
Wassertemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	14,4	11,3	12	16,50	14,60	12,90	15,90	13,60	
pH-Wert		-	-	-	-	-	5,88	5,84	5,57	5,45	6,4	5,7	5,65	5,81	
Leitfähigkeit	[µS/cm]	-	-	-	-	-	3658	3608	4028	4388	3159	4661	5131	5097	
Redoxpotential	[mV]	-	-	-	-	-	427	424	429	479	414	484	490	449	
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	-	-	-	9,8	10,3	10,3	9,6	9,6	10,1	10,2	10,0	
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	-	-	-	98	98	99	101	97	98	106	100	
TDS	ppm	-	-	-	-	-	3121	3081	3487	3775	2389	3669	4073	4048	
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,61	2,41	2,46	2,44	1,69	26,2	6,96	6,16	
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,85	0,96	1,38	1,24	0,75	3,4	3,36	2,6	
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,86	0,95	1,27	1,38	0,78	3,96	4,64	4,72	
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,8	0,89	1,15	1,13	0,71	0,76	3,6	3,24	
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	-	-	-	-	0,74	0,79	1,07	1,02	0,31	1,07	0,58	0,92	
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	-	-	-	-	0,11	0,11	0,10	0,05	0,25	0,08	0,07	0,08	
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	-	37,0	39,5	53,5	50,8	15,3	53,3	28,8	46,0	
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	-	5,3	5,5	5,0	2,5	12,5	4,0	3,3	3,8	
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	10	4	4	
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	25	25	
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	75	75	
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1,61	2,41	2,46	2,44	1,69	2,62	1,74	1,54	
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	0	1	1	
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	4	4	4	
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25	
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	75	75	
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,86	0,95	1,27	1,38	0,78	0,99	1,16	1,18	
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,80	0,89	1,15	1,13	0,71	0,19	0,90	0,81	
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	-	-	-	-	148	158	214	203	61	213	115	184	
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	-	-	-	-	21	22	20	10	50	16	13	15	
Vorlage	[mL]	-	-	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	
N HCl		-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
N NaOH		-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
gemess. Redoxpot.	[mV]	-	-	-	-	-	210	205	210	264	198	266	275	232	
Meßgerät:	WTW														
	MYRON						x	x	x	x	x	x	x	x	
	IRAS														
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x	
Anmerkungen:														1)	
							1) Indikatorlösung für m- und p-Wert								

**Meßpunkt 5 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.00	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	5.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit						12:30	17:50	17:00	16:30	17:00	15:30	9:40	16:45	14:50
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	22,1	20,0	15,3	23,2	17,5
Wassertemperatur	[°C]	-	-	-	-	12	14,4	11,4	12	16,50	14,90	13,10	16,00	13,60
pH-Wert		-	-	-	-	6,11	6,03	5,95	5,73	5,87	6,54	5,96	5,92	5,93
Leitfähigkeit	[µS/cm]	-	-	-	-	2722	3578	3553	3824	4335	3127	4584	5056	5031
Redoxpotential	[mV]	-	-	-	-	366	417	415	408	467	408	484	454	444
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	-	-	-	9,2	9,9	9,7	9,0	9,2	9,7	9,5	9,5
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	-	-	-	94	95	94	95	94	96	98	95
TDS	ppm	-	-	-	-	2270	3051	3036	3292	3731	2363	3602	4005	3989
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	1,23	0,98	1,69	2,96	1,38	1,19	10,5	5,08	5,52
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	0,43	0,56	0,67	0,97	0,71	0,54	0,5	2,24	2,84
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,51	0,88	0,72	0,8	0,56	3,72	3,52	3,32
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,5	0,67	0,61	0,64	0,54	1	2,32	2,44
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	-	-	-	0,77	0,81	1,00	0,96	1,00	0,70	1,08	0,56	1,07
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	-	-	-	0,19	0,14	0,13	0,20	0,12	0,32	0,16	0,09	0,12
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	38,3	40,5	50,0	48,0	49,8	34,8	53,8	28,0	53,5
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	9,5	7,0	6,5	10,0	6,0	15,8	8,0	4,3	5,8
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	5	4	4
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	75	75
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	1,23	0,98	1,69	2,96	1,38	1,19	2,1	1,27	1,38
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	0,43	1	1	1	1	1	0	1	1
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	4	4	4
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	75	75
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,51	0,88	0,72	0,80	0,56	0,93	0,88	0,83
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,50	0,67	0,61	0,64	0,54	0,25	0,58	0,61
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	-	-	-	153	162	200	192	199	139	215	112	214
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	-	-	-	38	28	26	40	24	63	32	17	23
Vorlage	[mL]	-	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	-	-	-	-	147	200	196	189	252	192	266	239	227
Meßgerät:	WTW													
	MYRON					x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS													
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:						1)					2)	2)	3)	2)
		1) Abwassergeruch			2) viel Abwasser, starker Geruch					3) Indikatorlösung für m- und p-Wert				

**Meßpunkt 6 - physikochemische Parameter**

Datum		1.6.00	23.6.01	30.7.00	29.1.01	17.5.01	26.5.01	9.6.01	22.6.01	6.7.01	21.7.01	5.8.01	17.8.01	2.9.01
Uhrzeit		12:35		18:24	16:50	13:10	18:30	17:50	17:00	18:00	16:00	10:40	17:40	15:50
Lufttemperatur	[°C]	-	-	-	-	-	-	-	-	24,2	19,9	19,5	23,8	17,0
Wassertemperatur	[°C]	12,4	-	16,7	4	15	15,8	13,1	14	19,40	16,60	15,60	19,30	15,00
pH-Wert		6,09	-	6,47	6,46	6,3	6,2	6,08	5,97	6,06	6,59	5,87	5,79	5,84
Leitfähigkeit	[µS/cm]	3560	-	3450	4257	2697	3442	3477	3894	4202	3161	4456	4958	4947
Redoxpotential	[mV]	333	-	381	456	400	439	419	423	466	430	517	467	471
O <sub>2</sub>	[mg/L]	-	-	10,5	5,7	-	9,6	8,0	9,7	9,5	9,5	3,6	12,0	10,6
O <sub>2</sub>	[%]	-	-	113	48	-	99	79	99	106	101	37	134	109
TDS	ppm	-	-	-	-	2141	2912	2954	3343	3592	2390	3486	3911	3913
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	1,54	-	-	-	0,43	0,74	0,69	0,57	0,76	0,88	2,28	1,76	1,85
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	0,74	-	-	-	0,13	0,31	0,24	0,19	0,41	0,24	0,55	0,73	0,15
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,36	0,3	0,15	0,46	0,27	0,76	0,8	0,46
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,33	0,24	0,12	0,37	0,26	0,55	0,64	0,4
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	-	-	-	-	0,34	0,95	0,92	0,76	0,93	0,73	0,73	0,36	0,63
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	-	-	-	-	0,24	0,19	0,17	0,20	0,11	0,30	0,09	0,08	0,07
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	16,8	47,5	46,0	38,0	46,3	36,5	36,5	17,8	31,5
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg CaCO <sub>3</sub> /L]	-	-	-	-	12,0	9,5	8,3	9,8	5,5	14,8	4,5	4,0	3,5
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vorlage Probe unfiltr.	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>gesamt</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	0,43	0,74	0,69	0,57	0,76	0,88	2,28	1,76	1,85
Fe <sup>2+</sup> unfiltriert	[mg/L]	-	-	-	-	0,13	0,31	0,24	0,19	0,41	0,24	0,55	0,73	0,15
Verdünnungsfaktor		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vorlage Probe filtr.	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dest. Wasser	[mL]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>gesamt</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,36	0,30	0,15	0,46	0,27	0,76	0,80	0,46
Fe <sup>2+</sup> filtriert	[mg/L]	-	-	-	-	-	0,33	0,24	0,12	0,37	0,26	0,55	0,64	0,40
K <sub>B</sub> (8,2)	[Einheiten]	-	-	-	-	67	190	184	152	185	146	146	71	126
K <sub>S</sub> (4,3)	[Einheiten]	-	-	-	-	48	38	33	39	22	59	18	16	14
Vorlage	[mL]	-	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25
N HCl		-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N NaOH		-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
gemess. Redoxpot.	[mV]	115	-	166	231	184	224	201	206	254	215	302	255	255
Meßgerät:	WTW	x												
	MYRON				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	IRAS			x	x									
	OXI 320						x	x	x	x	x	x	x	x
Anmerkungen:									1)		2)		3)	
		1) wenig Abfluß							3) Indikatorlösung für m- und p-Wert					

## Analyseergebnisse der Ionenchromatographie

Datum	Meßpunkt	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	NO <sup>3-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	Li [mg/L]	Na [mg/L]	K [mg/L]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]
26.05.01	MP 2a	9,8	1,8	72	< 0,05	8,8	1,0	34	6
09.06.01	MP 2a	7,4	0,8	65	< 0,05	8,6	< 0,5	40	6
22.06.01	MP 2a	7,7	1,3	59	< 0,05	8,4	0,9	31	6
06.07.01	MP 2a	7,3	1,3	61	< 0,05	9,2	0,8	37	6
21.07.01	MP 2a	6,6	1,8	59	< 0,05	7,5	< 0,5	29	5
04.08.01	MP 2a	7,3	1,4	60	< 0,05	8,9	1,1	31	5
17.08.01	MP 2a	6,8	1,0	63	< 0,05	10,2	< 0,5	<b>5</b>	3
02.09.01	MP 2a	6,8	1,2	62	< 0,05	11,1	1,0	35	5
26.05.01	MP 1	1730	< 10,0	77	3,6	296	< 10,0	926	88
09.06.01	MP 1	1740	< 10,0	73	3,1	259	< 10,0	881	76
22.06.01	MP 1	1730	< 10,0	79	< 1,0	288	< 10,0	962	86
06.07.01	MP 1	1740	< 10,0	76	< 1,0	264	< 10,0	939	82
21.07.01	MP 1	1650	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	248	< 10,0	842	76
04.08.01	MP 1	1690	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	280	< 10,0	917	81
17.08.01	MP 1	1625	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	242	< 10,0	875	74
02.09.01	MP 1	1740	< 10,0	60	< 1,0	250	< 10,0	837	74
26.05.01	MP 2	1920	< 10,0	72	2,9	261	< 10,0	850	78
09.06.01	MP 2	2070	< 10,0	70	3,2	289	< 10,0	950	87
22.06.01	MP 2	1760	< 10,0	80	< 1,0	289	< 10,0	959	85
06.07.01	MP 2	1750	< 10,0	68	< 1,0	265	< 10,0	973	82
21.07.01	MP 2	1650	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	264	< 10,0	870	80
04.08.01	MP 2	1690	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	254	< 10,0	850	76
17.08.01	MP 2	1600	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	271	< (9,8)	914	80
02.09.01	MP 2	1630	< 10,0	70	< (0,8)	250	< 10,0	830	73
26.05.01	MP 3	1700	< 10,0	69	3,0	293	< 10,0	936	88
09.06.01	MP 3	1710	< 10,0	72	< 1,0	286	< 10,0	977	86
22.06.01	MP 3	1750	< 10,0	73	< 1,0	302	< 10,0	976	85
06.07.01	MP 3	1730	< 10,0	72	< 1,0	264	< 10,0	963	84
21.07.01	MP 3	1690	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	273	< 10,0	881	81
04.08.01	MP 3	1670	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	279	< (8)	924	79
17.08.01	MP 3	1650	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	277	< 10,0	933	80
02.09.01	MP 3	1660	< 10,0	75	< (0,7)	248	< (7)	852	74
26.05.01	MP 4	1580	< 10,0	71	2,2	225	< 10,0	774	70
09.06.01	MP 4	1280	< 10,0	69	< 1,0	214	11,5	868	70
22.06.01	MP 4	1480	< 10,0	87	< 1,0	247	< 10,0	867	74
06.07.01	MP 4	1570	< 10,0	74	< 1,0	239	< 10,0	891	75
21.07.01	MP 4	1010	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	164	< 10,0	605	52
04.08.01	MP 4	1520	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	251	< 10,0	826	72
17.08.01	MP 4	1545	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	270	< 10,0	920	82
02.09.01	MP 4	1620	< 10,0	75	< 1,0	233	< 10,0	809	72
26.05.01	MP 5	1262	< 10,0	72	2,2	211	< 10,0	742	67
09.06.01	MP 5	1360	< 10,0	70	< 1,0	216	< 10,0	798	69
22.06.01	MP 5	1440	< 10,0	80	< 1,0	244	< 10,0	867	75
06.07.01	MP 5	1500	< 10,0	70	< 1,0	227	< 10,0	873	72
21.07.01	MP 5	1140	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	178	< 10,0	664	55
04.08.01	MP 5	1500	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	243	< 10,0	842	73
17.08.01	MP 5	1465	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	233	< 10,0	791	73
02.09.01	MP 5	1610	< 10,0	75	< 1,0	240	< (8)	820	71

### Analysenergebnisse der Ionenchromatographie

Datum	Meßpunkt	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	NO <sup>3-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	Li [mg/L]	Na [mg/L]	K [mg/L]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]
26.05.01	MP 5a	1220	< 10,0	76	2,3	216	< 10,0	748	67
09.06.01	MP 5a	1310	< 10,0	67	< 1,0	203	< 10,0	830	65
22.06.01	MP 5a	1370	< 10,0	76	< 1,0	208	< 10,0	779	65
06.07.01	MP 5a	1510	< 10,0	76	< 1,0	230	< 10,0	893	75
21.07.01	MP 5a	900	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	147	< 10,0	576	48
04.08.01	MP 5a	1370	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	212	< 10,0	732	63
17.08.01	MP 5a	1460	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	257	< 10,0	852	74
02.09.01	MP 5a	1600	< 10,0	67	< 1,0	227	< 10,0	766	68
26.05.01	MP 5b	1260	< 10,0	68	2,1	214	< 10,0	737	66
09.06.01	MP 5b	1260	< 10,0	70	< 1,0	201	< 10,0	755	65
22.06.01	MP 5b	1270	< 10,0	72	< 1,0	195	< 10,0	760	64
06.07.01	MP 5b	1490	< 10,0	75	< 1,0	228	< 10,0	885	74
21.07.01	MP 5b	880	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	141	< (8)	531	45
04.08.01	MP 5b	1360	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	222	< (7)	769	67
17.08.01	MP 5b	1380	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	247	< 10,0	869	75
02.09.01	MP 5b	1590	< 10,0	80	< 1,0	223	< 10,0	766	73
26.05.01	MP 6	<b>510<sup>1)</sup></b>	< 10,0	29	2,0	191	< 10,0	697	63
09.06.01	MP 6	1160	< 10,0	68	< 1,0	197	< 10,0	759	64
22.06.01	MP 6	1310	< 10,0	72	< 1,0	203	< 10,0	796	67
06.07.01	MP 6	1430	< 10,0	75	< 1,0	219	< 10,0	867	74
21.07.01	MP 6	920	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	159	< (8)	563	48
04.08.01	MP 6	1310	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	217	< 10,0	737	63
17.08.01	MP 6	1520	< 10,0	<sup>2)</sup>	< 1,0	249	< 10,0	858	75
02.09.01	MP 6	1530	< 10,0	80	< 1,0	222	< 10,0	764	66
NWG [mg/L]		< 0,7	< 0,5	< 2	< 0,05	< 0,1	< 0,5	< 0,8	< 0,2
NWG d. Verdünn. [mg/L]		< 14	< 10,0	< 40	< 1,0	< 2,0	< 10,0	< 16	< 4

- 1) Cl-Konzentration durch Ergebnis der Titration ersetzt  
 2) Sulfatgehalte der zwei Detektoren zu verschieden - für die Auswertung wurden die photometrisch bestimmten Konzentrationen verwandt

**fett** Ausreißer

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Verd.	Li 7	Be 9	Ti 49	Cr 52	Mn 55	Co 59	Ni 60	Cu 65	Zn 66	Ga 69	Ge 73	As 75	Se 82	Rb 85	Sr 88
MP 2 a	26.5.01	1	11,4	0,67	2,89	< 0,16	22,8	0,19	2,52	9,32	14,6	0,26	0,047	1,32	< 1,40	10,2	133
MP 2 a	9.6.01	1	10,1	0,66	2,94	< 0,16	10,3	0,12	2,40	8,18	13,8	0,21	0,038	1,11	< 1,40	10,4	120
MP 2 a	22.6.01	1	12,1	0,64	2,74	< 0,16	23,6	0,17	2,45	6,73	14,6	0,21	< 0,027	1,14	< 1,40	10,8	127
MP 2 a	6.7.01	1	15,5	0,60	3,04	< 0,16	33,1	0,19	2,49	6,02	14,8	0,24	0,045	1,42	< 1,40	13,2	145
MP 2 a	21.7.01	1	9,6	0,62	2,64	< 0,16	5,8	0,10	2,15	7,04	14,2	0,18	0,035	0,98	< 1,40	10,1	111
MP 2 a	4.8.01	1	16,0	0,58	2,81	< 0,16	26,7	0,17	2,35	5,84	23,7	0,27	0,053	1,30	< 1,40	13,9	136
MP 2 a	17.8.01	1	20,8	0,52	2,81	< 0,16	<b>112,7</b>	0,28	2,12	4,46	10,9	0,23	0,110	1,60	< 1,40	15,7	155
MP 2 a	2.9.01	1	22,7	0,31	2,69	< 0,16	49,3	0,22	1,72	3,58	5,8	1,42	0,075	1,45	< 1,40	16,3	174
MP 1	26.5.01	10	647	3,27	42,4	1,58	4232	26,7	29,9	<b>24,3</b>	143	4,52	1,12	28,1	127	91,1	5525
MP 1	9.6.01	10	648	3,25	49,2	2,52	4331	28,1	30,3	<b>41,4</b>	160	5,18	1,72	36,6	168	95,1	5550
MP 1	22.6.01	10	634	3,03	45,2	2,55	4282	28,2	31,0	18,1	147	4,87	1,38	39,4	172	94,0	5510
MP 1	6.7.01	10	618	2,90	44,1	11,5	4270	28,1	30,4	18,6	154	4,92	1,82	52,8	170	94,2	5521
MP 1	21.7.01	10	629	3,05	37,6	1,56	4157	26,7	29,8	15,9	136	4,82	1,50	31,1	134	92,5	5418
MP 1	4.8.01	10	627	2,64	39,2	1,84	4188	27,0	29,7	16,4	135	4,57	2,14	36,7	161	92,1	5447
MP 1	17.8.01	10	631	2,83	39,9	< 1,56	4222	26,4	29,4	14,6	131	5,17	1,69	38,8	168	94,1	5565
MP 1	2.9.01	10	602	2,78	39,7	1,62	4108	25,2	27,0	13,8	126	4,53	2,13	42,5	180	91,2	5436
MP 2	26.5.01	10	670	3,45	50,5	2,30	4387	27,6	30,5	25,8	148	4,74	1,06	36,2	154	94,2	5657
MP 2	9.6.01	10	647	3,34	55,0	2,87	4365	28,4	30,2	26,8	150	4,76	1,88	36,3	169	95,2	5575
MP 2	22.6.01	10	636	3,09	51,3	2,80	4319	28,0	30,1	17,6	149	4,97	1,77	43,8	184	94,0	5540
MP 2	6.7.01	10	696	3,36	47,0	3,01	<b>4767</b>	<b>31,4</b>	34,4	18,8	168	5,48	0,82	46,3	<b>212</b>	<b>108,2</b>	<b>6030</b>
MP 2	21.7.01	10	630	3,05	38,4	1,81	4151	27,0	29,4	16,5	134	4,82	1,37	40,0	169	93,1	5514
MP 2	4.8.01	10	637	2,69	43,0	1,64	4252	27,2	29,3	16,1	140	5,37	1,46	40,1	171	95,1	5531
MP 2	17.8.01	10	608	2,80	41,1	< 1,56	4074	25,5	27,4	15,0	127	4,50	1,96	40,3	163	90,3	5378
MP 2	2.9.01	10	630	2,95	41,0	< 1,56	4282	26,0	28,5	14,2	134	4,72	2,04	43,5	183	97,2	5669
MP 3	26.5.01	10	656	3,16	49,6	2,12	4319	27,1	30,6	20,3	152	4,74	1,05	35,1	156	93,2	5578
MP 3	9.6.01	10	636	3,30	46,1	2,50	4298	27,8	30,4	22,0	146	4,97	1,32	37,5	168	93,8	5509
MP 3	22.6.01	10	635	3,09	48,7	2,21	4312	28,1	29,8	18,2	149	4,96	1,56	38,3	169	93,8	5519
MP 3	6.7.01	10	607	2,94	44,5	2,07	4243	27,3	30,6	17,0	141	4,90	1,54	40,0	170	94,2	5523
MP 3	21.7.01	10	618	2,96	39,6	1,68	<b>4083</b>	26,2	28,8	14,8	132	4,64	1,27	40,2	175	91,5	<b>5367</b>
MP 3	4.8.01	10	623	2,50	45,7	< 1,56	4226	26,9	28,7	15,3	133	4,65	2,13	40,6	176	93,0	5509
MP 3	17.8.01	10	642	2,81	42,4	< 1,56	4288	26,9	29,7	13,5	133	4,61	1,65	39,1	166	95,1	5603
MP 3	2.9.01	10	627	2,70	41,4	< 1,56	4216	26,4	27,7	14,4	132	4,56	1,59	44,5	182	94,3	5581
MP 4	26.5.01	10	499	2,58	40,7	< 1,56	3214	19,3	24,4	13,9	126	3,74	0,67	32,5	145	75,2	4616
MP 4	9.6.01	10	468	2,53	38,3	< 1,56	3086	18,8	24,2	14,0	121	3,67	0,53	31,6	144	72,2	4369
MP 4	22.6.01	10	528	2,68	42,0	1,67	3544	21,8	26,8	13,5	134	4,20	0,65	34,4	164	80,9	4895
MP 4	6.7.01	10	537	2,74	39,6	46,8	3685	22,8	28,7	15,8	140	4,32	1,15	<b>80,0</b>	172	84,8	5050
MP 4	21.7.01	10	401	2,03	<b>26,6</b>	< 1,56	2759	16,0	22,0	< 9,84	<b>100</b>	3,09	0,29	31,6	136	63,5	3953
MP 4	4.8.01	10	565	2,17	40,9	< 1,56	3823	23,2	28,9	11,8	133	4,41	1,58	36,1	160	84,8	5132
MP 4	17.8.01	10	602	2,81	41,4	< 1,56	4020	23,8	29,3	13,5	139	4,40	1,23	42,6	177	90,0	5369
MP 4	2.9.01	10	581	2,61	37,8	< 1,56	4016	23,2	29,5	11,5	140	4,53	1,50	40,3	171	89,1	5355

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Zr 90	Nb 93	Mo 95	Pd 106	Ag 107	Cd 114	In 115	Sn 118	Sb 121	Te 125	Cs 133	Ba 138	Sc 45
MP 2 a	26.5.01	0,28	0,0111	0,167	0,018	< 0,010	0,23	0,035	0,313	0,26	< 0,032	1,77	21,3	3,29
MP 2 a	9.6.01	0,28	0,0095	0,075	0,035	< 0,010	0,50	0,035	0,071	0,15	< 0,032	1,79	18,8	3,43
MP 2 a	22.6.01	0,29	0,0094	0,090	0,021	< 0,010	0,39	0,034	0,079	0,11	< 0,032	2,08	18,2	3,57
MP 2 a	6.7.01	0,25	0,0066	0,070	0,022	< 0,010	0,27	0,034	0,088	0,12	< 0,032	3,09	22,2	3,94
MP 2 a	21.7.01	0,35	0,0118	0,080	0,017	< 0,010	0,19	0,035	0,055	0,12	< 0,032	1,50	16,1	3,19
MP 2 a	4.8.01	0,29	0,0084	0,107	0,020	< 0,010	0,24	0,034	0,150	0,12	< 0,032	3,17	23,0	4,09
MP 2 a	17.8.01	0,24	0,0067	0,085	0,017	< 0,010	0,15	0,035	0,027	0,11	< 0,032	4,05	22,9	4,26
MP 2 a	2.9.01	0,22	0,0075	0,121	0,010	< 0,010	0,13	0,035	0,041	0,12	< 0,032	4,01	<b>130,0</b>	4,26
MP 1	26.5.01	1,50	0,12	1,17	0,21	< 0,10	< 0,043	0,38	0,57	0,23	< 0,32	36,2	310	10,1
MP 1	9.6.01	0,28	0,049	1,36	0,10	< 0,10	0,24	0,45	0,29	0,25	< 0,32	37,9	324	10,1
MP 1	22.6.01	0,15	0,037	1,28	0,081	< 0,10	0,070	0,44	< 0,24	< 0,14	0,38	37,7	323	9,74
MP 1	6.7.01	0,13	0,026	6,31	0,086	<b>93,1</b>	0,43	0,45	< 0,24	< 0,14	< 0,32	36,6	317	9,48
MP 1	21.7.01	0,12	0,026	1,08	0,044	< 0,10	< 0,043	0,38	< 0,24	< 0,14	0,38	36,5	320	9,52
MP 1	4.8.01	0,14	0,029	1,26	0,061	< 0,10	0,045	0,41	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,1	325	9,15
MP 1	17.8.01	0,96	0,030	1,22	0,072	< 0,10	0,045	0,39	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,0	<b>379</b>	9,13
MP 1	2.9.01	0,16	0,017	1,38	0,057	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	35,9	318	8,43
MP 2	26.5.01	0,83	0,077	1,39	0,16	< 0,10	< 0,043	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,7	320	10,6
MP 2	9.6.01	0,26	0,035	1,32	0,21	< 0,10	2,36	0,45	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,4	322	9,93
MP 2	22.6.01	0,20	0,027	1,49	0,076	< 0,10	0,076	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,7	321	10,1
MP 2	6.7.01	0,14	0,031	1,69	0,044	< 0,10	0,086	0,46	< 0,24	< 0,14	0,38	<b>42,0</b>	362	10,8
MP 2	21.7.01	0,12	< 0,015	1,20	0,087	< 0,10	< 0,043	0,41	< 0,24	< 0,14	< 0,32	36,9	319	9,39
MP 2	4.8.01	0,14	0,028	1,34	0,047	< 0,10	< 0,043	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,0	377	9,19
MP 2	17.8.01	0,40	0,024	1,20	0,043	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	<b>35,7</b>	318	8,57
MP 2	2.9.01	0,15	0,027	1,42	0,058	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,4	336	8,99
MP 3	26.5.01	0,58	0,070	1,13	0,11	< 0,10	< 0,043	0,41	0,38	< 0,14	< 0,32	37,5	319	10,2
MP 3	9.6.01	0,26	0,035	0,96	0,12	< 0,10	0,80	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	36,8	317	9,80
MP 3	22.6.01	0,15	0,059	1,41	0,087	< 0,10	0,29	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,1	321	10,1
MP 3	6.7.01	0,13	0,022	1,10	0,11	< 0,10	0,10	0,44	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,2	327	9,21
MP 3	21.7.01	0,07	0,025	1,22	0,055	< 0,10	< 0,043	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	<b>35,8</b>	315	9,18
MP 3	4.8.01	0,12	0,025	1,15	< 0,033	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	0,41	36,7	323	8,94
MP 3	17.8.01	0,32	0,029	1,34	< 0,033	< 0,10	< 0,043	0,40	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,4	332	9,02
MP 3	2.9.01	0,10	0,024	1,13	0,063	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,2	338	8,66
MP 4	26.5.01	0,43	0,049	1,21	0,086	< 0,10	0,069	0,41	0,29	< 0,14	< 0,32	28,8	250	8,30
MP 4	9.6.01	0,19	0,043	1,16	0,061	< 0,10	0,22	0,45	< 0,24	< 0,14	< 0,32	27,6	239	8,00
MP 4	22.6.01	0,12	0,025	1,29	0,098	< 0,10	0,12	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	31,1	272	8,82
MP 4	6.7.01	0,15	0,032	19,70	0,090	< 0,10	<b>1,04</b>	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	33,0	294	8,37
MP 4	21.7.01	0,08	0,021	0,98	< 0,033	< 0,10	0,097	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	24,2	213	<b>7,12</b>
MP 4	4.8.01	0,09	0,016	1,10	0,058	< 0,10	0,12	0,44	< 0,24	< 0,14	< 0,32	33,2	295	8,13
MP 4	17.8.01	0,21	< 0,015	1,16	0,077	< 0,10	0,068	0,43	< 0,24	< 0,14	0,41	34,6	311	8,26
MP 4	2.9.01	0,14	0,017	1,49	0,065	< 0,10	0,24	0,42	1,84	< 0,14	< 0,32	34,7	314	7,95

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Y 89	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 146	Sm 147	Eu 151	Gd 157	Tb 159	Dy 162	Ho 165	Er 166	Tm 169
MP 2 a	26.5.01	0,55	0,28	0,448	0,092	0,395	0,091	0,0192	0,099	0,0173	0,087	0,0166	0,047	0,0061
MP 2 a	9.6.01	0,49	0,13	0,168	0,058	0,263	0,061	0,0140	0,087	0,0116	0,080	0,0157	0,044	0,0063
MP 2 a	22.6.01	0,45	0,10	0,107	0,046	0,218	0,055	0,0096	0,066	0,0107	0,059	0,0134	0,040	0,0053
MP 2 a	6.7.01	0,32	0,05	0,091	0,034	0,158	0,041	0,0095	0,043	0,0072	0,049	0,0109	0,035	0,0045
MP 2 a	21.7.01	0,51	0,13	0,158	0,061	0,251	0,070	0,0131	0,077	0,0129	0,088	0,0150	0,046	0,0064
MP 2 a	4.8.01	0,36	0,09	0,152	0,042	0,176	0,044	0,0110	0,051	0,0092	0,051	0,0109	0,030	0,0048
MP 2 a	17.8.01	0,26	< 0,05	0,066	0,026	0,098	0,032	0,0070	0,034	0,0067	0,035	0,0074	0,023	0,0035
MP 2 a	2.9.01	0,16	< 0,05	0,039	0,013	0,060	0,015	0,0161	0,023	0,0035	0,021	0,0046	0,013	0,0021
MP 1	26.5.01	2,97	0,88	1,81	0,23	0,92	0,33	0,099	0,47	0,076	0,49	0,077	0,17	0,024
MP 1	9.6.01	2,85	3,21	1,24	0,16	0,62	0,24	0,078	0,33	0,064	0,44	0,072	0,18	0,021
MP 1	22.6.01	2,71	< 0,50	0,79	0,10	0,55	0,26	0,075	0,33	0,066	0,42	0,071	0,16	0,015
MP 1	6.7.01	2,74	< 0,50	0,73	0,12	0,41	0,24	0,076	0,39	0,069	0,37	0,074	0,16	0,016
MP 1	21.7.01	2,49	< 0,50	0,68	0,092	0,45	0,21	0,057	0,26	0,064	0,38	0,067	0,14	0,021
MP 1	4.8.01	1,99	< 0,50	0,41	0,054	0,24	0,090	0,050	0,14	0,034	0,20	0,045	0,091	0,012
MP 1	17.8.01	2,26	< 0,50	0,49	0,076	0,29	0,095	0,066	0,22	0,046	0,24	0,043	0,14	0,015
MP 1	2.9.01	2,38	< 0,50	0,56	0,083	0,30	0,14	0,061	0,26	0,048	0,32	0,050	0,12	0,013
MP 2	26.5.01	3,27	1,29	2,71	0,35	1,53	0,40	0,11	0,54	0,091	0,53	0,092	0,21	0,022
MP 2	9.6.01	2,90	0,65	1,24	0,16	0,73	0,27	0,076	0,36	0,080	0,42	0,084	0,16	0,018
MP 2	22.6.01	2,77	< 0,50	0,78	0,12	0,52	0,24	0,071	0,33	0,071	0,42	0,076	0,22	0,021
MP 2	6.7.01	3,09	< 0,50	0,87	0,12	0,59	0,22	0,077	0,35	0,064	0,48	0,086	0,16	0,022
MP 2	21.7.01	2,58	< 0,50	0,71	0,11	0,41	0,21	0,061	0,32	0,063	0,37	0,066	0,15	0,024
MP 2	4.8.01	2,06	< 0,50	0,43	0,054	0,24	0,073	0,061	0,17	0,035	0,21	0,041	0,087	0,015
MP 2	17.8.01	2,23	< 0,50	0,55	0,076	0,30	0,13	0,059	0,21	0,043	0,28	0,049	0,12	0,013
MP 2	2.9.01	2,42	< 0,50	0,59	0,081	0,37	0,12	0,059	0,24	0,050	0,30	0,054	0,12	0,021
MP 3	26.5.01	2,92	0,91	1,86	0,23	1,01	0,30	0,093	0,46	0,072	0,54	0,088	0,16	0,020
MP 3	9.6.01	2,86	0,57	1,21	0,14	0,73	0,24	0,084	0,42	0,073	0,39	0,073	0,18	0,021
MP 3	22.6.01	2,73	< 0,50	0,78	0,12	0,48	0,22	0,077	0,35	0,070	0,40	0,076	0,16	0,023
MP 3	6.7.01	2,79	< 0,50	0,73	0,11	0,53	0,20	0,067	0,30	0,069	0,41	0,080	0,16	0,022
MP 3	21.7.01	2,51	< 0,50	0,68	0,12	0,40	0,14	0,075	0,27	0,064	0,39	0,058	0,15	0,020
MP 3	4.8.01	1,49	< 0,50	0,31	0,047	0,17	0,071	0,047	0,16	0,022	0,13	0,034	0,076	0,0092
MP 3	17.8.01	1,98	< 0,50	0,44	0,060	0,26	0,069	0,043	0,19	0,037	0,19	0,040	0,091	0,013
MP 3	2.9.01	2,15	< 0,50	0,49	0,068	0,29	0,11	0,049	0,17	0,038	0,22	0,043	0,093	0,011
MP 4	26.5.01	2,15	0,80	1,32	0,18	0,66	0,17	0,072	0,31	0,054	0,28	0,053	0,11	0,015
MP 4	9.6.01	1,87	< 0,50	0,67	0,095	0,38	0,15	0,059	0,21	0,037	0,26	0,044	0,11	0,014
MP 4	22.6.01	2,23	< 0,50	0,50	0,095	0,31	0,13	0,045	0,18	0,043	0,24	0,055	0,10	0,013
MP 4	6.7.01	2,43	< 0,50	0,59	0,089	0,48	0,17	0,062	0,25	0,058	0,31	0,054	0,16	0,017
MP 4	21.7.01	1,37	< 0,50	0,30	0,059	0,23	0,082	0,044	0,13	0,026	0,13	0,030	0,090	0,0098
MP 4	4.8.01	1,24	< 0,50	0,22	0,033	0,10	0,036	0,056	0,088	0,012	0,085	0,027	0,044	0,0048
MP 4	17.8.01	1,98	< 0,50	0,42	0,074	0,31	0,11	0,048	0,19	0,034	0,23	0,043	0,091	0,013
MP 4	2.9.01	1,74	< 0,50	0,40	0,047	0,17	0,043	0,042	0,13	0,025	0,16	0,036	0,070	0,0091

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Tm 169	Yb 174	Hf 178	Ta 181	W 182	Au 197	Hg 202	Tl 203	Pb 208	Bi 209	Th 232	U 238
MP 2 a	26.5.01	0,0061	0,047	0,025	< 0,00082	0,14	0,0041	< 0,0027	0,017	0,50	0,0066	0,012	0,71
MP 2 a	9.6.01	0,0063	0,047	0,019	< 0,00082	0,14	0,0030	< 0,0027	0,018	0,21	0,0042	0,011	0,41
MP 2 a	22.6.01	0,0053	0,039	0,020	< 0,00082	0,13	< 0,0029	< 0,0027	0,015	0,19	0,0051	0,011	0,38
MP 2 a	6.7.01	0,0045	0,034	0,022	< 0,00082	0,17	< 0,0029	< 0,0027	0,018	0,44	0,0036	0,012	0,36
MP 2 a	21.7.01	0,0064	0,045	0,015	< 0,00082	0,15	< 0,0029	< 0,0027	0,017	< 0,11	0,0060	0,016	0,48
MP 2 a	4.8.01	0,0048	0,036	0,016	< 0,00082	0,21	< 0,0029	0,0042	0,017	0,23	0,0035	0,012	0,32
MP 2 a	17.8.01	0,0035	0,026	0,018	< 0,00082	0,32	0,0031	0,0058	0,023	< 0,11	0,0028	0,013	0,37
MP 2 a	2.9.01	0,0021	0,015	0,015	< 0,00082	0,32	< 0,0029	< 0,0027	0,024	< 0,11	0,0023	0,012	0,42
MP 1	26.5.01	0,024	0,090	0,13	0,012	0,063	1,39	0,043	0,47	2,86	0,038	0,16	19,9
MP 1	9.6.01	0,021	0,091	0,052	< 0,0082	0,050	0,18	< 0,027	0,49	1,34	0,040	0,070	3,38
MP 1	22.6.01	0,015	0,101	0,042	< 0,0082	< 0,020	0,12	< 0,027	0,47	1,26	0,022	0,056	4,21
MP 1	6.7.01	0,016	0,087	0,018	< 0,0082	0,305	0,17	0,030	0,51	4,97	0,14	0,040	7,68
MP 1	21.7.01	0,021	0,090	0,035	< 0,0082	0,023	0,076	< 0,027	0,48	< 1,10	0,14	0,034	3,83
MP 1	4.8.01	0,012	0,051	0,040	< 0,0082	0,075	0,056	< 0,027	0,41	< 1,10	0,017	0,031	1,18
MP 1	17.8.01	0,015	0,076	0,86	< 0,0082	0,165	0,17	< 0,027	0,50	< 1,10	0,32	0,150	1,98
MP 1	2.9.01	0,013	0,065	0,073	< 0,0082	0,083	0,045	< 0,027	0,46	< 1,10	0,028	0,042	1,99
MP 2	26.5.01	0,022	0,108	0,092	0,012	0,025	0,60	0,029	0,49	2,24	0,036	0,15	5,14
MP 2	9.6.01	0,018	0,108	0,059	< 0,0082	0,050	0,15	< 0,027	0,43	1,16	0,030	0,072	3,40
MP 2	22.6.01	0,021	0,096	0,043	< 0,0082	0,355	0,10	< 0,027	0,50	< 1,10	0,016	0,054	4,46
MP 2	6.7.01	0,022	0,101	0,041	0,0082	0,027	0,064	< 0,027	0,54	1,80	0,045	0,041	4,76
MP 2	21.7.01	0,024	0,093	0,023	< 0,0082	0,029	0,056	< 0,027	0,46	< 1,10	0,071	0,034	3,99
MP 2	4.8.01	0,015	0,056	0,024	< 0,0082	0,078	0,060	< 0,027	0,44	< 1,10	0,015	0,030	1,10
MP 2	17.8.01	0,013	0,061	0,32	< 0,0082	0,144	0,045	< 0,027	0,45	< 1,10	0,069	0,090	2,27
MP 2	2.9.01	0,021	0,065	0,046	< 0,0082	0,085	0,039	< 0,027	0,48	< 1,10	0,021	0,039	2,05
MP 3	26.5.01	0,020	0,103	0,079	0,0085	0,036	0,39	< 0,027	0,44	2,51	0,023	0,11	3,87
MP 3	9.6.01	0,021	0,095	0,041	< 0,0082	0,024	0,17	< 0,027	0,49	1,13	0,027	0,057	2,70
MP 3	22.6.01	0,023	0,091	0,037	< 0,0082	0,339	0,11	< 0,027	0,44	< 1,10	0,016	0,059	4,25
MP 3	6.7.01	0,022	0,106	0,040	< 0,0082	0,144	0,069	< 0,027	0,41	1,40	0,049	0,050	4,14
MP 3	21.7.01	0,020	0,084	0,024	< 0,0082	< 0,020	0,084	< 0,027	0,46	< 1,10	0,046	0,038	3,07
MP 3	4.8.01	0,0092	0,048	0,021	< 0,0082	0,068	0,052	< 0,027	0,46	< 1,10	0,018	0,028	0,81
MP 3	17.8.01	0,013	0,039	0,23	< 0,0082	0,180	0,048	< 0,027	0,47	< 1,10	0,77	0,113	1,83
MP 3	2.9.01	0,011	0,043	0,058	< 0,0082	0,110	0,058	< 0,027	0,46	< 1,10	0,020	0,039	1,88
MP 4	26.5.01	0,015	0,071	0,061	< 0,0082	0,083	0,23	< 0,027	0,35	1,44	0,024	0,074	1,43
MP 4	9.6.01	0,014	0,055	0,025	0,0093	0,035	0,12	< 0,027	0,30	< 1,10	0,028	0,046	1,33
MP 4	22.6.01	0,013	0,075	0,027	< 0,0082	0,032	0,080	< 0,027	0,37	< 1,10	0,017	0,041	1,36
MP 4	6.7.01	0,017	0,070	0,031	< 0,0082	0,030	0,048	< 0,027	0,41	10,79	0,077	0,033	11,0
MP 4	21.7.01	0,0098	0,033	< 0,017	< 0,0082	0,042	0,034	< 0,027	0,33	< 1,10	0,033	0,017	1,26
MP 4	4.8.01	0,0048	0,027	0,026	< 0,0082	0,027	0,057	< 0,027	0,43	< 1,10	0,018	0,022	0,47
MP 4	17.8.01	0,013	0,053	0,13	< 0,0082	0,168	0,048	< 0,027	0,43	< 1,10	0,13	0,095	1,83
MP 4	2.9.01	0,0091	0,026	0,061	< 0,0082	0,067	0,054	< 0,027	0,42	< 1,10	0,019	0,030	1,20

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Verd.	Li 7	Be 9	Ti 49	Cr 52	Mn 55	Co 59	Ni 60	Cu 65	Zn 66	Ga 69	Ge 73	As 75	Se 82	Rb 85	Sr 88
MP 5	26.5.01	10	478	2,57	36,8	< 1,56	3078	18,2	24,2	13,8	121	3,78	0,49	28,6	124	71,8	4402
MP 5	9.6.01	10	469	2,49	37,4	1,71	3145	18,8	24,4	15,8	122	3,75	0,57	33,0	152	72,5	4423
MP 5	22.6.01	10	507	2,68	40,8	1,76	3445	20,7	26,8	16,7	146	4,05	0,75	34,1	159	79,4	4776
MP 5	6.7.01	10	520	2,63	<b>55,5</b>	3,65	3599	21,7	28,3	15,6	133	4,21	0,38	37,4	167	82,8	4972
MP 5	21.7.01	10	402	2,10	<b>25,6</b>	< 1,56	2798	16,5	22,2	< 9,84	107	3,24	0,47	31,1	138	63,6	3985
MP 5	4.8.01	10	515	2,25	35,9	< 1,56	3568	22,1	26,9	14,3	129	4,25	1,02	36,2	158	79,5	4833
MP 5	17.8.01	10	594	2,82	40,3	< 1,56	4046	24,1	30,2	15,9	140	4,52	0,78	41,3	179	90,5	5404
MP 5	2.9.01	10	583	2,75	35,6	< 1,56	4015	23,5	29,8	13,9	137	4,21	1,04	41,3	176	89,5	5391
MP 5 a	26.5.01	10	459	2,56	38,8	< 1,56	2914	17,1	23,0	11,3	119	3,48	0,63	30,4	139	69,0	4287
MP 5 a	9.6.01	10	425	2,25	31,9	< 1,56	2786	16,5	23,1	10,8	126	3,53	0,37	29,1	132	65,4	4094
MP 5 a	22.6.01	10	480	2,37	37,8	< 1,56	3250	18,7	26,9	12,3	136	4,14	0,60	34,1	154	74,9	4634
MP 5 a	6.7.01	10	520	2,73	35,2	28,8	3589	21,6	29,7	18,0	150	4,34	0,77	<b>62,1</b>	170	83,9	5064
MP 5 a	21.7.01	10	332	1,50	<b>19,4</b>	< 1,56	2280	13,3	18,0	< 9,84	<b>85,2</b>	2,51	< 0,27	24,2	111	53,5	3434
MP 5 a	4.8.01	10	511	2,05	36,2	< 1,56	3620	21,0	27,5	< 9,84	123	3,85	0,82	37,4	166	79,6	4882
MP 5 a	17.8.01	10	631	3,02	39,0	< 1,56	4361	24,9	32,7	15,5	154	4,71	1,10	44,7	191	96,1	5658
MP 5 a	2.9.01	10	565	2,61	33,6	< 1,56	3996	22,3	30,4	12,4	139	4,31	1,08	39,3	176	86,8	5340
MP 5 b	26.5.01	10	445	2,33	36,5	< 1,56	2774	15,4	23,3	< 9,84	114	3,05	0,48	27,8	131	68,4	4246
MP 5 b	9.6.01	10	433	2,29	31,5	< 1,56	2839	16,2	22,7	< 9,84	122	3,56	0,29	30,6	135	68,1	4195
MP 5 b	22.6.01	10	440	2,10	31,4	< 1,56	2986	16,8	24,4	< 9,84	135	3,54	< 0,27	29,3	133	69,7	4354
MP 5 b	6.7.01	10	507	2,53	34,7	1,86	3540	19,6	28,9	< 9,84	139	4,20	0,67	37,5	167	81,3	4951
MP 5 b	21.7.01	10	325	1,41	<b>19,7</b>	< 1,56	2197	12,5	18,5	< 9,84	<b>81,2</b>	2,70	< 0,27	25,6	114	53,7	3360
MP 5 b	4.8.01	10	495	1,94	33,2	< 1,56	3567	20,6	27,1	< 9,84	127	4,40	0,82	32,2	147	76,4	4775
MP 5 b	17.8.01	10	560	2,48	35,1	< 1,56	4016	22,5	30,2	< 9,84	136	4,16	0,98	38,2	160	85,9	5235
MP 5 b	2.9.01	10	545	2,52	32,5	< 1,56	3972	22,0	31,0	< 9,84	138	4,04	0,77	41,7	178	85,3	5255
MP 6	26.5.01	10	423	1,93	31,3	< 1,56	2655	14,6	22,3	< 9,84	132	3,49	0,46	29,1	134	64,8	4056
MP 6	9.6.01	10	477	2,30	34,3	1,91	3070	17,1	24,7	< 9,84	126	3,96	0,48	31,5	141	73,7	4541
MP 6	22.6.01	10	438	2,00	31,3	< 1,56	2875	15,3	23,9	< 9,84	115	3,64	0,34	31,4	142	70,5	4400
MP 6	6.7.01	10	486	2,06	32,4	20,7	3293	18,0	28,4	< 9,84	130	4,11	0,39	51,1	145	80,5	4829
MP 6	21.7.01	10	321	1,13	<b>19,5</b>	< 1,56	2158	11,9	18,0	< 9,84	<b>79,1</b>	2,55	< 0,27	27,1	118	52,7	3359
MP 6	4.8.01	10	446	1,76	28,8	< 1,56	3425	18,6	24,6	< 9,84	118	3,59	< 0,27	33,1	144	71,8	4485
MP 6	17.8.01	10	532	2,33	33,6	< 1,56	4083	22,7	29,5	< 9,84	131	4,03	0,45	39,0	168	84,5	5100
MP 6	2.9.01	10	525	2,41	31,5	< 1,56	3935	21,9	28,7	11,8	136	4,00	0,58	37,9	165	83,5	5171
Standardabweichung s			0,060	0,0023	0,18	0,052	0,045	0,0086	0,083	0,33	0,22	0,010	0,0091	0,10	0,47	0,036	0,017
Nachweisgrenze NWG (3*s)			< 0,18	< 0,0070	< 0,53	< 0,16	< 0,13	< 0,026	< 0,25	< 0,98	< 0,67	< 0,031	< 0,027	< 0,31	< 1,40	< 0,11	< 0,050
Erfassungsgrenze EFG (6*s)			< 0,36	< 0,014	< 1,06	< 0,31	< 0,27	< 0,051	< 0,50	< 1,97	< 1,33	< 0,062	< 0,054	< 0,62	< 2,80	< 0,22	< 0,10
NWG d. 10fachen Verdünn.			< 1,81	< 0,070	< 5,32	< 1,56	< 1,34	< 0,26	< 2,49	< 9,84	< 6,66	< 0,31	< 0,27	< 3,09	< 14,0	< 1,08	< 0,50
EFG d. 10fachen Verdünn.			< 3,62	< 0,14	< 10,6	< 3,12	< 2,68	< 0,51	< 4,98	< 19,7	< 13,3	< 0,62	< 0,54	< 6,17	< 28,0	< 2,15	< 1,01

Verd. = Verdünnung

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Zr 90	Nb 93	Mo 95	Pd 106	Ag 107	Cd 114	In 115	Sn 118	Sb 121	Te 125	Cs 133	Ba 138	Sc 45
MP 5	26.5.01	0,31	0,054	0,97	0,11	< 0,10	0,045	0,41	< 0,24	2,080	< 0,32	27,3	238	8,42
MP 5	9.6.01	0,17	0,033	1,13	0,053	< 0,10	0,33	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	28,1	244	7,95
MP 5	22.6.01	0,12	0,016	1,28	0,041	< 0,10	0,20	0,45	< 0,24	< 0,14	< 0,32	30,7	266	8,39
MP 5	6.7.01	0,12	< 0,015	1,95	< 0,033	0,41	0,19	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	31,9	283	8,26
MP 5	21.7.01	0,09	0,022	1,17	0,040	< 0,10	0,066	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	24,5	214	6,71
MP 5	4.8.01	0,13	0,027	1,12	0,052	< 0,10	0,13	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	30,5	301	7,34
MP 5	17.8.01	0,17	< 0,015	1,19	0,078	< 0,10	0,11	0,41	< 0,24	< 0,14	< 0,32	34,8	313	8,03
MP 5	2.9.01	0,09	< 0,015	1,29	0,086	< 0,10	0,13	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	34,4	316	8,08
MP 5 a	26.5.01	0,32	0,049	1,43	0,11	< 0,10	0,083	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	27,0	224	7,92
MP 5 a	9.6.01	0,14	0,024	1,26	0,081	< 0,10	0,28	0,41	< 0,24	< 0,14	< 0,32	25,0	218	7,36
MP 5 a	22.6.01	0,11	0,022	1,26	0,061	< 0,10	0,096	0,44	< 0,24	0,323	< 0,32	29,0	255	7,83
MP 5 a	6.7.01	0,15	0,024	13,82	0,069	0,82	<b>0,72</b>	0,44	0,49	< 0,14	< 0,32	32,2	290	8,20
MP 5 a	21.7.01	0,07	0,018	1,06	0,049	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	19,9	178	6,15
MP 5 a	4.8.01	0,09	0,019	1,23	0,053	< 0,10	0,14	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	30,3	277	7,36
MP 5 a	17.8.01	0,14	< 0,015	1,58	< 0,033	< 0,10	0,21	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	37,2	339	8,80
MP 5 a	2.9.01	0,10	0,016	1,23	0,055	0,48	0,22	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	33,4	309	7,78
MP 5 b	26.5.01	0,23	0,040	1,23	0,092	< 0,10	0,092	0,41	< 0,24	< 0,14	0,47	26,4	203	6,62
MP 5 b	9.6.01	0,13	0,033	1,15	0,073	< 0,10	0,24	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	25,8	226	7,76
MP 5 b	22.6.01	0,12	0,026	0,96	0,074	< 0,10	0,11	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	27,0	238	7,22
MP 5 b	6.7.01	0,095	0,027	1,53	< 0,033	< 0,10	0,16	0,45	< 0,24	< 0,14	< 0,32	31,9	283	7,83
MP 5 b	21.7.01	0,08	0,026	1,02	< 0,033	< 0,10	< 0,043	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	19,8	175	5,99
MP 5 b	4.8.01	0,07	0,041	0,92	0,059	< 0,10	0,16	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	29,1	302	7,29
MP 5 b	17.8.01	0,14	0,016	1,28	0,057	< 0,10	0,19	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	33,2	301	7,83
MP 5 b	2.9.01	0,08	< 0,015	1,10	0,058	< 0,10	0,23	0,40	< 0,24	< 0,14	< 0,32	32,7	305	7,40
MP 6	26.5.01	0,19	0,046	1,18	0,082	< 0,10	0,089	0,42	< 0,24	< 0,14	0,34	25,0	217	7,13
MP 6	9.6.01	0,17	0,031	1,33	0,11	< 0,10	0,32	0,44	< 0,24	< 0,14	< 0,32	28,1	247	8,43
MP 6	22.6.01	0,08	0,036	1,30	0,064	< 0,10	0,14	0,45	< 0,24	< 0,14	< 0,32	26,3	235	6,94
MP 6	6.7.01	0,10	0,026	1,36	0,12	<b>29,5</b>	1,06	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	30,0	276	7,53
MP 6	21.7.01	0,06	< 0,015	1,09	0,042	< 0,10	< 0,043	0,41	< 0,24	< 0,14	< 0,32	19,6	174	5,79
MP 6	4.8.01	0,06	0,020	1,13	0,055	< 0,10	0,12	0,43	< 0,24	< 0,14	< 0,32	26,9	250	6,36
MP 6	17.8.01	0,13	0,016	1,19	< 0,033	< 0,10	0,16	0,42	< 0,24	< 0,14	< 0,32	32,4	297	7,07
MP 6	2.9.01	0,06	< 0,015	0,94	0,043	< 0,10	0,17	0,41	< 0,24	< 0,14	< 0,32	31,8	299	6,79
s		0,0015	0,00049	0,0061	0,0011	0,0035	0,0014	0,0022	0,0082	0,0045	0,011	0,0014	0,048	0,0070
NWG (3*s)		< 0,0045	< 0,0015	< 0,018	< 0,0033	< 0,010	< 0,0043	< 0,0065	< 0,024	< 0,014	< 0,032	< 0,0042	< 0,14	< 0,021
EFG (6*s)		< 0,0089	< 0,0030	< 0,037	< 0,0066	< 0,021	< 0,0086	< 0,013	< 0,049	< 0,027	< 0,063	< 0,0084	< 0,29	< 0,042
NWG 10f. Verdünn.		< 0,045	< 0,015	< 0,18	< 0,033	< 0,10	< 0,043	< 0,065	< 0,24	< 0,14	< 0,32	< 0,042	< 1,43	< 0,21
EFG 10f. Verdünn.		< 0,089	< 0,030	< 0,37	< 0,066	< 0,21	< 0,086	< 0,13	< 0,49	< 0,27	< 0,63	< 0,084	< 2,86	< 0,42

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Y 89	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 146	Sm 147	Eu 151	Gd 157	Tb 159	Dy 162	Ho 165	Er 166	Tm 169
MP 5	26.5.01	2,06	0,72	1,00	0,15	0,54	0,17	0,059	0,24	0,05	0,30	0,042	0,10	0,017
MP 5	9.6.01	2,15	0,61	0,75	0,12	0,45	0,18	0,052	0,24	0,04	0,29	0,045	0,11	0,013
MP 5	22.6.01	2,32	< 0,50	0,59	0,093	0,40	0,14	0,078	0,26	0,05	0,26	0,055	0,13	0,017
MP 5	6.7.01	2,55	< 0,50	0,65	0,11	0,35	0,16	0,059	0,29	0,06	0,32	0,065	0,14	0,019
MP 5	21.7.01	1,50	< 0,50	0,35	0,056	0,20	0,096	0,047	0,13	0,03	0,13	0,034	0,062	0,0082
MP 5	4.8.01	1,82	< 0,50	0,41	0,080	0,26	0,084	0,061	0,16	0,04	0,21	0,044	0,085	0,014
MP 5	17.8.01	2,36	< 0,50	0,55	0,075	0,35	0,13	0,056	0,26	0,04	0,25	0,050	0,099	0,013
MP 5	2.9.01	2,22	< 0,50	0,54	0,074	0,28	0,080	0,064	0,18	0,04	0,26	0,050	0,12	0,017
MP 5 a	26.5.01	1,77	0,78	1,00	0,14	0,57	0,13	0,062	0,21	0,05	0,21	0,039	0,094	0,012
MP 5 a	9.6.01	1,65	< 0,50	0,48	0,072	0,27	0,11	0,050	0,17	0,03	0,15	0,031	0,096	0,0083
MP 5 a	22.6.01	1,90	< 0,50	0,44	0,073	0,26	0,12	0,055	0,20	0,04	0,25	0,040	0,090	0,0089
MP 5 a	6.7.01	2,48	< 0,50	0,62	0,094	0,36	0,18	0,054	0,28	0,05	0,27	0,069	0,13	0,015
MP 5 a	21.7.01	0,65	< 0,50	0,16	0,027	0,12	0,038	0,034	0,069	0,011	0,051	0,013	0,038	0,0045
MP 5 a	4.8.01	1,17	< 0,50	0,22	0,039	0,088	0,041	0,042	0,085	0,017	0,094	0,023	0,038	0,0074
MP 5 a	17.8.01	2,33	< 0,50	0,52	0,081	0,32	0,14	0,057	0,22	0,05	0,29	0,054	0,12	0,014
MP 5 a	2.9.01	2,17	< 0,50	0,49	0,081	0,26	0,073	0,054	0,18	0,03	0,23	0,054	0,096	0,0085
MP 5 b	26.5.01	1,26	0,58	0,82	0,10	0,38	0,11	0,051	0,14	0,02	0,15	0,028	0,050	0,0088
MP 5 b	9.6.01	1,42	< 0,50	0,40	0,057	0,22	0,090	0,055	0,12	0,03	0,14	0,035	0,063	0,0097
MP 5 b	22.6.01	1,26	< 0,50	0,29	0,053	0,16	0,046	0,044	0,12	0,02	0,13	0,030	0,051	0,010
MP 5 b	6.7.01	1,99	< 0,50	0,48	0,090	0,26	0,13	0,052	0,16	0,03	0,21	0,039	0,092	0,010
MP 5 b	21.7.01	0,42	< 0,50	0,12	0,018	0,070	0,021	0,034	< 0,029	0,0052	0,030	0,0093	0,024	0,0048
MP 5 b	4.8.01	0,78	< 0,50	0,14	0,021	0,070	0,034	0,039	0,055	0,012	0,050	0,013	0,036	0,0048
MP 5 b	17.8.01	1,51	< 0,50	0,30	0,051	0,18	0,10	0,050	0,12	0,02	0,14	0,028	0,064	0,0089
MP 5 b	2.9.01	1,49	< 0,50	0,34	0,047	0,17	0,044	0,053	0,14	0,03	0,13	0,030	0,071	0,0080
MP 6	26.5.01	0,74	< 0,50	0,54	0,070	0,23	0,079	0,042	0,081	0,017	0,065	0,016	0,032	0,0064
MP 6	9.6.01	0,86	< 0,50	0,30	0,045	0,14	0,043	0,041	0,074	0,013	0,059	0,019	0,027	< 0,0034
MP 6	22.6.01	0,80	< 0,50	0,17	0,030	0,092	< 0,020	0,047	0,068	0,009	0,058	0,016	0,027	0,0058
MP 6	6.7.01	1,08	< 0,50	0,25	0,041	0,12	0,082	0,034	0,093	0,014	0,11	0,021	0,035	0,0052
MP 6	21.7.01	0,26	< 0,50	0,059	0,017	< 0,021	0,009	0,028	0,037	0,004	0,018	0,0068	< 0,010	< 0,0034
MP 6	4.8.01	0,65	< 0,50	0,10	0,022	0,076	< 0,020	0,037	0,047	0,011	0,031	0,010	0,025	0,0042
MP 6	17.8.01	1,41	< 0,50	0,26	0,037	0,15	0,048	0,040	0,079	0,018	0,097	0,021	0,066	0,0073
MP 6	2.9.01	1,51	< 0,50	0,29	0,050	0,15	0,082	0,047	0,093	0,022	0,15	0,029	0,051	0,0081
s		0,00036	0,017	0,00047	0,00025	0,00069	0,00066	0,00013	0,00097	0,000	0,00025	0,00014	0,00034	0,00011
NWG (3*s)		< 0,0011	< 0,050	< 0,0014	< 0,00075	< 0,0021	< 0,0020	< 0,00040	< 0,0029	< 0,00028	< 0,00074	< 0,00042	< 0,0010	< 0,00034
EFG (6*s)		< 0,0022	< 0,10	< 0,0028	< 0,0015	< 0,0041	< 0,0040	< 0,00081	< 0,0058	< 0,00057	< 0,0015	< 0,00085	< 0,0020	< 0,00067
NWG 10f. Verdünn.		< 0,011	< 0,50	< 0,014	< 0,0075	< 0,021	< 0,020	< 0,0040	< 0,029	< 0,0028	< 0,0074	< 0,0042	< 0,010	< 0,0034
EFG 10f. Verdünn.		< 0,022	< 1,00	< 0,028	< 0,015	< 0,041	< 0,040	< 0,0081	< 0,058	< 0,0057	< 0,015	< 0,0085	< 0,020	< 0,0067

Analysenergebnisse ICP-MS

Meßpunkt	Datum	Tm 169	Yb 174	Hf 178	Ta 181	W 182	Au 197	Hg 202	Tl 203	Pb 208	Bi 209	Th 232	U 238
MP 5	26.5.01	0,017	0,072	0,064	< 0,0082	0,022	0,24	< 0,027	0,25	2,66	0,68	0,076	1,14
MP 5	9.6.01	0,013	0,075	0,048	< 0,0082	0,032	0,098	< 0,027	0,34	< 1,10	0,020	0,042	1,54
MP 5	22.6.01	0,017	0,061	0,020	0,011	0,046	0,098	< 0,027	0,39	< 1,10	0,016	0,036	2,12
MP 5	6.7.01	0,019	0,070	0,019	< 0,0082	< 0,020	0,072	< 0,027	0,36	2,14	0,037	0,031	3,11
MP 5	21.7.01	0,0082	0,036	0,024	< 0,0082	0,050	0,054	< 0,027	0,26	< 1,10	0,026	0,023	1,07
MP 5	4.8.01	0,014	0,057	0,033	< 0,0082	< 0,020	0,033	< 0,027	0,39	< 1,10	0,013	0,023	1,10
MP 5	17.8.01	0,013	0,058	0,11	< 0,0082	< 0,020	0,041	< 0,027	0,42	< 1,10	0,071	0,061	1,53
MP 5	2.9.01	0,017	0,055	0,049	< 0,0082	0,040	0,041	< 0,027	0,44	< 1,10	0,015	0,028	1,48
MP 5 a	26.5.01	0,012	0,048	0,064	< 0,0082	0,035	0,16	< 0,027	0,30	< 1,10	0,14	0,063	0,89
MP 5 a	9.6.01	0,0083	0,053	0,038	< 0,0082	0,028	0,085	< 0,027	0,24	< 1,10	0,022	0,038	0,86
MP 5 a	22.6.01	0,0089	0,052	0,037	0,010	0,021	0,060	< 0,027	0,39	< 1,10	0,014	0,027	1,25
MP 5 a	6.7.01	0,015	0,065	< 0,017	0,0085	0,036	0,060	< 0,027	0,39	9,02	0,057	0,024	7,86
MP 5 a	21.7.01	0,0045	0,022	< 0,017	< 0,0082	0,049	0,033	< 0,027	0,29	< 1,10	0,019	< 0,016	0,79
MP 5 a	4.8.01	0,0074	0,030	< 0,017	< 0,0082	< 0,020	0,045	< 0,027	0,36	< 1,10	0,013	< 0,016	0,28
MP 5 a	17.8.01	0,014	0,063	0,11	< 0,0082	< 0,020	0,061	< 0,027	0,44	< 1,10	0,041	0,049	1,33
MP 5 a	2.9.01	0,0085	0,050	0,053	< 0,0082	< 0,020	0,048	< 0,027	0,41	< 1,10	0,017	< 0,016	0,96
MP 5 b	26.5.01	0,0088	0,025	0,053	< 0,0082	0,030	0,18	< 0,027	0,32	1,33	0,069	0,061	0,58
MP 5 b	9.6.01	0,0097	0,024	0,025	0,011	< 0,020	0,081	< 0,027	0,31	< 1,10	0,018	0,035	0,67
MP 5 b	22.6.01	0,010	0,023	0,023	0,0083	0,029	0,088	< 0,027	0,26	< 1,10	0,79	0,022	0,73
MP 5 b	6.7.01	0,010	0,046	0,033	< 0,0082	0,021	0,048	< 0,027	0,42	< 1,10	0,019	0,025	1,13
MP 5 b	21.7.01	0,0048	< 0,011	< 0,017	< 0,0082	0,032	0,035	< 0,027	0,23	< 1,10	0,017	< 0,016	0,61
MP 5 b	4.8.01	0,0048	< 0,011	< 0,017	< 0,0082	< 0,020	0,041	< 0,027	0,34	< 1,10	0,014	0,022	0,33
MP 5 b	17.8.01	0,0089	0,032	0,081	< 0,0082	< 0,020	0,031	< 0,027	0,42	< 1,10	0,028	0,034	0,61
MP 5 b	2.9.01	0,0080	0,039	0,038	< 0,0082	< 0,020	0,033	< 0,027	0,36	< 1,10	0,016	0,024	0,62
MP 6	26.5.01	0,0064	0,012	0,046	< 0,0082	0,038	0,11	< 0,027	0,33	3,04	0,050	0,062	0,48
MP 6	9.6.01	< 0,0034	0,013	0,043	0,010	0,021	0,068	< 0,027	0,31	< 1,10	0,016	0,032	0,50
MP 6	22.6.01	0,0058	0,019	0,037	< 0,0082	< 0,020	0,063	< 0,027	0,34	< 1,10	0,15	0,030	0,42
MP 6	6.7.01	0,0052	0,016	< 0,017	< 0,0082	0,030	0,11	0,029	0,30	8,45	0,078	< 0,016	13,0
MP 6	21.7.01	< 0,0034	< 0,011	0,019	< 0,0082	< 0,020	0,042	< 0,027	0,21	< 1,10	0,018	0,018	0,57
MP 6	4.8.01	0,0042	< 0,011	0,026	< 0,0082	< 0,020	0,041	< 0,027	0,29	< 1,10	0,013	< 0,016	0,14
MP 6	17.8.01	0,0073	0,027	0,055	< 0,0082	< 0,020	0,047	< 0,027	0,33	< 1,10	0,029	0,036	0,42
MP 6	2.9.01	0,0081	0,018	0,036	< 0,0082	< 0,020	0,032	< 0,027	0,39	< 1,10	0,014	0,019	0,43
s		0,00011	0,00036	0,00057	0,00027	0,00067	0,00095	0,00089	0,0050	0,037	0,00041	0,00054	0,00044
NWG (3*s)		< 0,00034	< 0,0011	< 0,0017	< 0,00082	< 0,0020	< 0,0029	< 0,0027	< 0,015	< 0,11	< 0,0012	< 0,0016	< 0,0013
EFG (6*s)		< 0,00067	< 0,0021	< 0,0034	< 0,0016	< 0,0040	< 0,0057	< 0,0053	< 0,030	< 0,22	< 0,0025	< 0,0032	< 0,0026
NWG 10f. Verdünn.		< 0,0034	< 0,011	< 0,017	< 0,0082	< 0,020	< 0,029	< 0,027	< 0,15	< 1,10	< 0,012	< 0,016	< 0,013
EFG 10f. Verdünn.		< 0,0067	< 0,021	< 0,034	< 0,016	< 0,040	< 0,057	< 0,053	< 0,30	< 2,20	< 0,025	< 0,032	< 0,026

Mittelwerte		MP 2a					MP 1					MP 2				
		n	Mittelw.	s	x max	x min	n	Mittelw.	s	x max	x min	n	Mittelw.	s	x max	x min
Wassertemp.	[°C]	8	13	2	15	10	8	11	0	12	11	8	11	0	12	11
pH-Wert		8	6,42	0,32	6,92	6,06	8	5,35	0,39	5,87	4,90	8	5,37	0,43	5,92	4,84
Leitfähigkeit	[µS/cm]	8	196	20	231	177	8	5201	288	5497	4893	8	5187	280	5502	4886
Eh-Wert	[mV]	8	449	21	469	406	8	414	33	469	374	8	424	33	467	389
O <sub>2</sub>	[mg/L]	8	9,22	0,34	9,96	8,85	8	10,42	0,38	10,93	9,94	8	10,42	0,44	11,26	9,96
TDS	[ppm]	8	137	10	155	125	8	4367	29	4404	4333	8	4354	50	4410	4258
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	8	0,54	0,06	0,62	0,42	8	1,51	0,26	1,91	1,10	8	1,57	0,23	1,88	1,09
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	7	0,23	0,06	0,35	0,19	8	0,15	0,07	0,24	0,07	8	0,14	0,08	0,26	0,05
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	8	27,18	3,23	31,02	21,02	8	75,75	13,09	95,58	55,04	8	78,53	11,56	94,08	54,54
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	7	11,26	3,00	17,26	9,26	8	7,35	3,51	12,01	3,50	8	7,07	4,04	13,01	2,50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	7	13,73	3,66	21,05	11,29	8	8,96	4,28	14,64	4,27	8	8,62	4,93	15,86	3,05
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	8	7,46	1,01	9,80	6,60	8	1706	45,63	1740	1625	8	1759	160,93	2070	1600
F <sup>-</sup>	[mg/L]	8	1,16	0,12	1,38	1,03	8	2,71	0,27	3,03	2,24	8	3,09	0,75	4,81	2,40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	8	63,75	5,70	74,00	56,00	8	77,38	3,78	83,00	71,00	8	75,50	3,82	82,00	70,00
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	7	33,84	3,87	40,00	28,90	8	897	45,66	962	837	8	900	56,45	973	830
Ca <sup>2+3)</sup>	[mg/L]	-	-	-	-	-	8	655	33,33	702	611	8	657	41,21	710	606
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	8	5,31	0,86	6,10	3,40	8	79,51	5,37	87,80	73,90	8	80,04	4,35	86,50	73,40
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	8	9,09	1,11	11,10	7,50	8	266	19,96	296	242	8	268	14,56	289	250
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>1)</sup>	[mg/L]	7	< 0,01	-	0,06	< 0,01	7	12,47	3,56	18,70	9,76	7	12,29	3,31	17,40	10,12
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	< 0,01	-	0,06	< 0,01	5	10,43	0,49	11,04	9,76	5	10,36	0,38	11,04	10,12
Fe <sup>2+</sup> (unfiltriert)	[mg/L]	8	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01	8	6,66	1,38	9,27	5,00	7	6,78	0,98	8,60	5,64
Fe <sup>3+</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01	5	6,22	0,58	6,92	5,64	5	6,39	0,64	7,12	5,64
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert)	[mg/L]	8	< 0,01	-	< 0,01	0,14	8	9,54	3,46	15,47	6,52	8	9,67	3,70	16,00	6,12
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	< 0,01	-	< 0,01	0,14	5	7,16	0,57	8,00	6,52	5	7,10	0,64	7,76	6,12
Fe <sup>2+</sup> (filtriert)	[mg/L]	8	< 0,01	-	< 0,01	0,03	8	7,18	1,04	9,0045	6,12	7	6,61	1,33	8,6	4,4
Fe <sup>3+</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	< 0,01	-	< 0,01	0,03	5	6,49	0,34	6,92	6,12	5	6,02	0,99	6,88	4,40
Mn	[µg/L]	7	25	14	49	6	8	4223	72	4331	4108	8	4261	114	4387	4074
Li	[µg/L]	8	14,78	4,90	22,66	9,63	8	629	15,10	648	602	8	644	27,17	696	608
Zn	[µg/L]	8	14,05	4,94	23,66	5,84	8	141,60	11,48	160,05	126,49	8	143,81	13,01	168,30	126,84
As	[µg/L]	8	1,29	0,21	1,60	0,98	8	38,24	7,46	52,77	28,08	8	40,81	3,56	46,26	36,24
Rb	[µg/L]	8	12,58	2,55	16,29	10,06	8	93,03	1,51	95,08	91,12	8	94,14	2,13	97,17	90,28
Sr	[µg/L]	8	138	20	174	111	8	5497	55	5565	5418	8	5581	67	5669	5514
Cd	[µg/L]	8	0,26	0,12	0,50	0,13	8	0,17	0,17	0,43	0,04	8	0,84	1,31	2,36	0,08
Ba	[µg/L]	7	20,37	2,68	22,98	16,12	8	319	5,02	325	310	8	335	22,79	377	318
Cu	[µg/L]	8	6,39	1,87	9,32	3,58	7	17,40	3,52	24,34	13,82	8	18,85	4,82	26,79	14,17
Ti	[µg/L]	8	2,82	0,13	3,04	2,64	8	42,18	3,84	49,20	37,64	8	45,90	5,92	55,01	38,43
Co	[µg/L]	8	0,18	0,06	0,28	0,10	8	27,05	1,04	28,23	25,21	8	27,11	1,05	28,44	25,51
Sc	[µg/L]	8	3,75	0,44	4,26	3,19	8	9,46	0,56	10,12	8,43	8	9,69	0,79	10,84	8,57
Cs	[µg/L]	8	2,68	1,03	4,05	1,50	8	36,86	0,69	37,91	35,94	8	37,12	0,73	37,74	35,65
Ni	[µg/L]	8	2,35	0,16	2,52	2,12	8	30,06	0,53	30,95	29,38	8	29,32	1,08	30,50	27,42
Se	[µg/L]	8	< 1,40	-	-	-	8	160	19	180	127	8	170	11	184	154

<sup>1)</sup> ohne 4.8.01    <sup>2)</sup> 26.5-21.7.01    <sup>3)</sup> ca. -27% außer MP 2a

Mittelwerte		MP 3				MP 4				MP 5						
		n	Mittelwert	s	x max	x min	n	Mittelwert	s	x max	x min	n	Mittelwert	s	x max	x min
Wassertemp.	[°C]	8	11	0	12	11	8	12	1	14	11	8	15	2	18	12
pH-Wert		8	5,64	0,43	6,18	5,09	8	5,94	0,22	6,21	5,62	8	5,49	0,24	5,86	5,20
Leitfähigkeit	[µS/cm]	8	5179	298	5501	4848	8	4429	662	5220	3661	8	4387	652	5203	3680
Eh-Wert	[mV]	8	425	32	461	388	8	405	14	432	393	8	453	18	477	427
O <sub>2</sub>	[mg/L]	8	10,65	0,37	11,34	10,24	8	10,42	0,33	11,04	9,97	8	9,99	0,22	10,22	9,60
TDS	[ppm]	8	4348	44	4408	4294	8	3649	498	4159	2808	8	3603	477	4141	2855
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	8	1,32	0,22	1,72	0,98	8	1,00	0,27	1,49	0,64	8	0,92	0,18	1,15	0,54
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	8	0,12	0,07	0,24	0,05	7	0,11	0,03	0,17	0,08	7	0,06	0,03	0,13	0,04
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	8	65,87	11,26	86,07	48,79	8	50,23	13,27	74,56	31,78	8	46,07	9,10	57,30	27,02
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	8	6,19	3,40	11,76	2,50	7	5,40	1,75	8,51	4,00	7	3,22	1,66	6,51	1,75
HCO <sub>3</sub>	[mg/L]	8	7,55	4,15	14,34	3,05	7	6,58	2,13	10,37	4,88	7	3,92	2,02	7,93	2,14
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	8	1695	35	1750	1650	8	1451	206	1620	1010	8	1410	150	1610	1140
F <sup>-</sup>	[mg/L]	8	3,15	0,32	3,56	2,74	8	3,19	0,30	3,59	2,82	8	3,24	0,34	3,66	2,75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	8	77,38	3,96	84,00	71,00	8	78,38	4,81	85,00	72,00	8	78,38	6,25	87,00	70,00
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	8	930	45	977	852	8	820	99	920	605	8	800	70	873	664
Ca <sup>2+3)</sup>	[mg/L]	8	679	33	713	622	8	599	72	672	442	8	584	51	637	485
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	8	81,88	4,50	87,70	73,60	8	70,65	8,41	81,60	52,10	8	69,35	6,46	75,20	54,70
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	8	278	17	302	248	8	230	32	270	164	8	224	22	244	178
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>1)</sup>	[mg/L]	7	10,76	4,05	16,60	5,84	7	7,33	3,59	12,76	4,40	7	3,98	2,27	7,76	2,32
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	8,52	1,58	9,76	5,84	5	5,25	0,61	6,08	4,40	5	2,66	0,31	3,08	2,32
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>3)</sup>	[mg/L]	8	6,33	0,71	7,65	5,40	8	3,24	1,50	6,20	1,40	8	2,30	1,14	4,52	1,36
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>3)</sup>	[mg/L]	5	6,14	0,33	6,48	5,64	5	2,73	0,25	2,92	2,32	5	1,55	0,19	1,81	1,36
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert)	[mg/L]	8	9,24	3,68	15,20	5,28	8	5,50	3,48	10,50	2,48	8	3,28	2,21	6,64	1,44
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	6,70	1,01	7,92	5,28	5	3,02	0,41	3,44	2,48	5	1,73	0,39	2,24	1,44
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert)	[mg/L]	8	6,04	1,27	7,92	4,04	8	3,31	1,33	5,64	2,24	8	2,24	1,13	3,84	1,12
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	5,49	1,04	6,96	4,04	5	2,50	0,29	2,88	2,24	5	1,44	0,29	1,88	1,12
Mn	[µg/L]	8	4272	42	4319	4216	8	3518	459	4020	2759	8	3462	442	4046	2798
Li	[µg/L]	8	631	15	656	607	8	523	66	602	401	8	508	62	594	402
Zn	[µg/L]	8	139,77	8,58	152,32	131,67	8	133,03	7,51	139,96	120,52	8	129,37	12,70	146,42	106,72
As	[µg/L]	8	39,41	2,72	44,47	35,11	7	35,57	4,38	42,62	31,56	8	35,36	4,59	41,33	28,56
Rb	[µg/L]	8	93,61	1,07	95,15	91,53	8	80,06	9,15	90,02	63,54	8	78,70	9,15	90,47	63,64
Sr	[µg/L]	8	5546	40	5603	5509	8	4842	498	5369	3953	8	4773	494	5404	3985
Cd	[µg/L]	8	0,40	0,36	0,80	0,10	8	0,13	0,07	0,24	0,07	8	0,15	0,09	0,33	0,05
Ba	[µg/L]	8	324,19	7,98	338,46	314,85	8	273	36,62	314	213	8	272	37,78	316	214
Cu	[µg/L]	8	16,94	3,04	22,01	13,46	8	13,45	1,46	15,85	11,52	8	15,12	1,12	16,66	13,76
Ti	[µg/L]	8	44,74	3,46	49,57	39,65	8	40,13	1,60	42,02	37,78	8	37,80	2,24	40,82	35,60
Co	[µg/L]	8	27,07	0,66	28,13	26,17	8	21,11	2,78	23,81	16,00	8	20,68	2,67	24,13	16,46
Sc	[µg/L]	8	9,40	0,58	10,25	8,66	8	8,26	0,29	8,82	7,95	8	7,90	0,59	8,42	6,71
Cs	[µg/L]	8	37,13	0,30	37,50	36,65	8	30,89	3,73	34,69	24,24	8	30,27	3,54	34,79	24,48
Ni	[µg/L]	8	29,55	1,04	30,62	27,74	8	26,71	2,86	29,45	21,98	8	26,60	2,85	30,24	22,17
Se	[µg/L]	8	170	8	182	156	8	159	15	177	136	8	157	19	179	124

1) ohne 4.8.01    2) 26.5-21.7.01    3) ca. -27% außer MP 2a

Mittelwerte		MP 5a					MP 5b					MP 6				
		n	Mittelwert	s	x max	x min	n	Mittelwert	s	x max	x min	n	Mittelwert	s	x max	x min
Wassertemp.	[°C]	8	14	2	17	11	8	14	2	17	11	8	16	2	19	13
pH-Wert		8	5,79	0,29	6,40	5,45	8	5,99	0,24	6,54	5,73	8	6,05	0,26	6,59	5,79
Leitfähigkeit	[µS/cm]	8	4216	725	5131	3159	8	4136	723	5056	3127	8	4067	689	4958	3161
Eh-Wert	[mV]	8	449	31	490	414	8	437	29	484	408	8	454	33	517	419
O <sub>2</sub>	[mg/L]	8	9,98	0,29	10,30	9,58	8	9,48	0,30	9,91	9,02	7	9,85	1,23	12,02	8,00
TDS	[ppm]	8	3455	570	4073	2389	8	3384	561	4005	2363	8	3313	530	3913	2390
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	8	0,81	0,27	1,07	0,31	8	0,90	0,19	1,08	0,56	8	0,75	0,20	0,95	0,36
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	7	0,08	0,02	0,11	0,05	7	0,14	0,04	0,20	0,09	8	0,15	0,08	0,30	0,07
K <sub>B</sub> (8,2)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	8	40,53	13,40	53,54	15,26	8	44,82	9,41	53,79	28,02	8	37,53	9,84	47,54	17,76
K <sub>S</sub> (4,3)	[mg/L CaCO <sub>3</sub> ]	7	4,18	1,12	5,50	2,50	7	6,79	1,83	10,01	4,25	8	7,47	3,85	14,76	3,50
HCO <sub>3</sub>	[mg/L]	7	5,10	1,36	6,71	3,05	7	8,28	2,23	12,20	5,19	8	9,11	4,69	18,00	4,27
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	8	1343	214	1600	900	8	1311	210	1590	880	8	1211	347	1530	510
F <sup>-</sup>	[mg/L]	8	3,11	0,29	3,52	2,74	8	3,14	0,28	3,41	2,73	8	3,25	0,27	3,62	2,92
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	8	78,63	5,55	86,00	70,00	8	77,75	5,78	88,00	69,00	8	77,25	5,12	86,00	71,00
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	8	772	96	893	576	8	759	107	885	531	8	755	97	867	563
Ca <sup>2+3)</sup>	[mg/L]	8	564	70	652	420	8	554	78	646	388	8	551	71	633	411
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	8	65,76	8,32	75,10	48,30	8	66,15	9,37	74,50	45,40	8	64,84	8,36	75,20	47,90
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	8	213	31	257	147	8	209	32	247	141	8	207	26	249	159
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>1)</sup>	[mg/L]	7	3,39	2,21	6,96	1,61	7	2,69	1,90	5,52	0,98	7	1,04	0,53	1,85	0,57
Fe <sup>gesamt</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	2,12	0,43	2,46	1,61	5	1,64	0,78	2,96	0,98	5	0,73	0,11	0,88	0,57
Fe <sup>2+</sup> (unfiltriert)	[mg/L]	8	1,82	1,12	3,40	0,75	8	1,13	0,90	2,84	0,50	8	0,35	0,20	0,73	0,15
Fe <sup>2+</sup> (unfiltriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	1,04	0,27	1,38	0,75	5	0,69	0,17	0,97	0,54	5	0,28	0,09	0,41	0,19
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert)	[mg/L]	8	2,32	1,78	4,72	0,78	8	1,75	1,47	3,72	0,51	8	0,45	0,23	0,80	0,15
Fe <sup>gesamt</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	1,05	0,26	1,38	0,78	5	0,69	0,16	0,88	0,51	5	0,31	0,11	0,46	0,15
Fe <sup>2+</sup> (filtriert)	[mg/L]	8	1,54	1,18	3,60	0,71	8	1,09	0,81	2,44	0,5	8	0,36	0,17	0,64	0,12
Fe <sup>2+</sup> (filtriert) <sup>2)</sup>	[mg/L]	5	0,94	0,20	1,15	0,71	5	0,59	0,07	0,67	0,5	5	0,26	0,10	0,37	0,12
Mn	[µg/L]	8	3349	680	4361	2280	8	3237	640	4016	2197	8	3187	642	4083	2158
Li	[µg/L]	8	490	90	631	332	8	469	75	560	325	8	456	67	532	321
Zn	[µg/L]	8	135	13	154	119	8	130	9	139	114	8	127	8	136	115
As	[µg/L]	7	34,19	6,91	44,69	24,24	8	32,86	5,67	41,74	25,58	8	35,03	7,63	51,07	27,14
Rb	[µg/L]	8	76,16	13,43	96,07	53,54	8	73,62	10,84	85,93	53,75	8	72,76	10,59	84,50	52,73
Sr	[µg/L]	8	4674	720	5658	3434	8	4546	638	5255	3360	8	4493	589	5171	3359
Cd	[µg/L]	7	0,17	0,08	0,28	0,08	8	0,17	0,06	0,24	0,09	8	0,17	0,08	0,32	0,09
Ba	[µg/L]	8	261	53	339	178	8	254	51	305	175	8	249	42	299	174
Cu	[µg/L]	8	13,37	2,80	17,97	10,80	8	< 9,84	-	-	-	8	< 9,84	-	-	-
Ti	[µg/L]	8	36,06	2,71	38,99	31,86	8	33,57	1,95	36,54	31,37	8	31,91	1,80	34,35	28,84
Co	[µg/L]	8	19,42	3,73	24,85	13,32	8	18,19	3,53	22,51	12,46	8	17,52	3,63	22,70	11,94
Sc	[µg/L]	8	7,67	0,77	8,80	6,15	8	7,24	0,65	7,83	5,99	8	7,01	0,78	8,43	5,79
Cs	[µg/L]	8	29,26	5,34	37,17	19,95	8	28,23	4,48	33,16	19,78	8	27,50	4,13	32,40	19,60
Ni	[µg/L]	8	26,42	4,79	32,68	18,00	8	25,76	4,28	31,03	18,53	8	25,00	3,85	29,51	17,99
Se	[µg/L]	8	155	26	191	111	8	146	21	178	114	8	145	16	168	118

<sup>1)</sup> ohne 4.8.01 <sup>2)</sup> 26.5-21.7.01 <sup>3)</sup> ca. -27% außer MP 2a

## Vergleichsmessungen Sulfat

Datum	MP 2 a		MP 1		MP 2		MP 3		MP 4		MP 5		MP 5 a		MP 5 b		MP 6	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>																
	[mg/L]																	
26.05.01	69	65	81	82	69	71	79	78	81	78	73	73	73	70	75	73	77	75
09.06.01	74	74	83	82	82	82	84	83	82	82	82	81	82	81	87	88	85	86
22.06.01	60	57	75	71	74	71	74	73	73	70	73	71	71	68	71	66	71	70
06.07.01	64	61	73	69	70	75	71	71	73	70	69	71	75	77	73	74	73	73
21.07.01	60	62	77	78	79	75	80	78	86	83	87	87	84	87	82	78	81	77
04.08.01	62	61	77	79	73	75	79	79	75	75	84	86	83	83	82	81	83	83
17.08.01	55	56	79	77	78	798	75	75	81	79	82	78	81	78	79	75	75	78
02.09.01	68	68	78	78	75	78	78	78	82	79	81	75	79	83	82	74	75	73

Mittelwert der Doppelbestimmung von x<sub>1</sub> und x<sub>2</sub>

Datum	MP 1	MP 2	MP 2a	MP 3	MP 4	MP 5	MP 5a	MP5b	MP 6
	[mg/L]								
26.05.01	80	70	67	79	80	73	72	74	76
09.06.01	83	82	74	84	82	82	82	88	86
22.06.01	73	73	59	74	72	72	70	69	71
06.07.01	71	73	63	71	72	70	76	74	73
21.07.01	78	77	61	79	85	87	86	80	79
04.08.01	78	74	62	79	75	85	83	82	83
17.08.01	78	79	56	75	80	80	79	77	76
02.09.01	78	76	68	78	81	78	81	78	74

Mittelwert über den  
Untersuchungs-  
zeitraum

77,4 75,5 63,8 77,4 78,4 78,4 78,6 77,8 77,3

### Vergleichsmessungen Chlorid

		Cl - Ionenchromatogr. [mg/L]	Cl - Titration [mg/L]	Differenz
MP 2a	26.05.01	9,8	10	2%
MP 2a	09.06.01	7,4	7	-5%
MP 1	26.05.01	1730	1730	0%
MP 1	09.06.01	1740	1740	0%
MP 1	22.06.01	1730	2024	17%
MP 1	06.07.01	1740	2028	17%
MP 2	26.05.01	1920	1920	0%
MP 2	09.06.01	2070	2070	0%
MP 2	22.06.01	1760	1941	10%
MP 2	06.07.01	1750	1955	12%
MP 3	26.05.01	1700	1700	0%
MP 3	09.06.01	1710	1710	0%
MP 3	22.06.01	1750	2007	15%
MP 3	06.07.01	1730	1934	12%
MP 4	26.05.01	1580	1580	0%
MP 4	09.06.01	1280	1465	14%
MP 4	22.06.01	1480	1661	12%
MP 4	06.07.01	1570	1792	14%
MP 5	26.05.01	1262	1262	0%
MP 5	09.06.01	1360	1360	0%
MP 5	22.06.01	1440	1630	13%
MP 5	06.07.01	1500	1758	17%
MP 5a	26.05.01	1220	1220	0%
MP 5a	09.06.01	1310	1361	4%
MP 5a	22.06.01	1370	1543	13%
MP 5a	06.07.01	1510	1762	17%
MP 5b	26.05.01	1260	1331	6%
MP 5b	09.06.01	1260	1260	0%
MP 5b	22.06.01	1270	1471	16%
MP 5b	06.07.01	1490	1737	17%
MP 6	26.05.01	510	1239	143%
MP 6	09.06.01	1160	1360	17%
MP 6	22.06.01	1310	1491	14%
MP 6	06.07.01	1430	1682	18%

### Vergleichsmessungen Calcium und Magnesium

MP	Datum	Ca <sup>2+</sup> - Titration [mg/L]	Ca <sup>2+</sup> - Ionenchromat. [mg/L]	Mg <sup>2+</sup> - Titration [mg/L]	Mg <sup>2+</sup> - Ionenchromat. [mg/L]	Differenz Ca	Differenz Mg
2a	17.08.01	38,5	49	6,8	6	27%	-12%
1	17.08.01	705	875	58	74	24%	27%
2	17.08.01	689	914	67	80	33%	19%
3	17.08.01	705	933	56	80	32%	41%
4	17.08.01	663	920	62	82	39%	32%
5	17.08.01	648	791	65	73	22%	11%
5a	17.08.01	644	852	68	74	32%	10%
5b	17.08.01	636	869	65	75	37%	15%
6	17.08.01	627	858	56	75	37%	33%
2a	02.09.01	27	35	12	5	28%	-55%
1	02.09.01	685	837	75	74	22%	-1%
2	02.09.01	697	830	53	73	19%	38%
3	02.09.01	677	852	77	74	26%	-4%
4	02.09.01	656	809	72	72	23%	0%
5	02.09.01	653	820	71	71	26%	1%
5a	02.09.01	644	766	70	68	19%	-2%
5b	02.09.01	636	766	68	73	20%	7%
6	02.09.01	633	764	61	66	21%	7%

### Fluoridbestimmung [mV]

Datum	MP 2a	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	MP 5a	MP5b	MP 6
26.05.01	47,1	19,6	49,5*	17,6	17,2	16,9	16,6	17,5	16,2
09.06.01	86,5*	19,7	17,9	17,0	20,1	18,3	18,3	17,7	17,6
22.06.01	47,8	21,0	19,5	15,4	15,2	14,7	15,7	16,6	15,6
06.07.01	46,5	23,1	19,7	17,1	16,2	14,8	20,5	16,5	15
21.07.01	43,4	22,5	21,9	21,7	20,5	19,5	20,3	21,2	20,6
04.08.01	46,5	22,6	20,3	17,2	16,2	16,4	17,0	17,1	17,4
17.08.01	43,2	27,5	25,7	21,8	21,5	22,1	22,2	22,3	20,5
02.09.01	40,1	25,4	24,8	22,2	20,1	20,9	21,4	21,0	19,8

\* Proben wurden verdünnt (5 mL+ 20 mL deion.Wasser)

### Fluoridbestimmung [mg/L]

Datum	MP 2a	MP 1	MP 2	MP 3	MP 4	MP 5	MP 5a	MP5b	MP 6
26.05.01	1,06	3,03	4,81	3,27	3,32	3,36	3,40	3,29	3,45
09.06.01	1,16	3,02	3,24	3,35	2,97	3,19	3,19	3,26	3,27
22.06.01	1,03	2,87	3,04	3,56	3,59	3,66	3,52	3,40	3,53
06.07.01	1,08	2,65	3,02	3,34	3,45	3,64	2,93	3,41	3,62
21.07.01	1,22	2,71	2,78	2,80	2,93	3,04	2,95	2,85	2,92
04.08.01	1,08	2,70	2,95	3,32	3,45	3,43	3,35	3,34	3,30
17.08.01	1,23	2,24	2,40	2,79	2,82	2,75	2,74	2,73	2,93
02.09.01	1,38	2,43	2,48	2,74	2,97	2,88	2,83	2,87	3,01
Mittelwert	1,16	2,71	3,09	3,15	3,19	3,24	3,11	3,14	3,25

### Kalibrierung

mg/L	0,01	0,1	1,0	10,0
Mittelwert	155,8	107,3	48,2	-11,0
x <sub>1</sub> Fluorid [mV]	168,3	108,5	48,5	-11,5
x <sub>2</sub> Fluorid [mV]	143,2	106,1	47,8	-10,5

0,01 mg/L wurde für die Berechnung der Kalibrationsfunktion nicht mitverwendet, da der Gehalt der Proben nicht in diesem Bereich lag - zu hoher Fehler

## Ionenzusammensetzung

Datum	Meßpkt.	Cl	NO3	SO4	HCO3	F	Li	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Sr	Kat. insg.	An. insg.	An./Kat.	IbFehler DVWK	E. N.	Leitf. gem.	Leitf. ber.	Diff. Lf. gem./ber.
26.05.01	MP 1	48,80	0,00	1,67	0,11	0,16	0,09	12,88	0,00	46,21	7,23	0,37	0,15	0,13	67,05	50,74	0,76	-28%	-14%	4896	6001	23%
09.06.01	MP 1	49,08	0,00	1,73	0,13	0,16	0,09	11,27	0,00	43,96	6,26	0,38	0,16	0,13	62,24	51,10	0,82	-20%	-10%	4893	5850	20%
22.06.01	MP 1	48,80	0,00	1,52	0,07	0,15	0,09	12,53	0,00	48,00	7,05	0,35	0,16	0,13	68,31	50,54	0,74	-30%	-15%	4951	6024	22%
06.07.01	MP 1	49,08	0,00	1,48	0,11	0,14	0,09	11,48	0,00	46,86	6,73	0,43	0,16	0,13	65,87	50,81	0,77	-26%	-13%	4993	5949	19%
21.07.01	MP 1	46,54	0,00	1,62	0,08	0,14	0,09	10,79	0,00	42,02	6,21	0,40	0,15	0,12	59,78	48,39	0,81	-21%	-11%	5414	5567	3%
04.08.01	MP 1	47,67	0,00	1,62	0,22	0,14	0,09	12,18	0,00	45,76	6,67	0,83	0,15	0,12	65,81	49,66	0,75	-28%	-14%	5497	5854	6%
17.08.01	MP 1	45,84	0,00	1,62	0,24	0,12	0,09	10,53	0,00	43,66	6,09	0,63	0,15	0,13	61,28	47,82	0,78	-25%	-12%	5473	5553	1%
02.09.01	MP 1	49,08	0,00	1,62	0,23	0,13	0,09	10,87	0,00	41,77	6,08	0,71	0,15	0,12	59,80	51,06	0,85	-16%	-8%	5487	5758	5%
26.05.01	MP 2	54,16	0,00	1,46	0,09	0,25	0,10	11,35	0,00	42,42	6,43	0,33	0,16	0,13	60,91	55,96	0,92	-8%	-4%	4886	6189	27%
09.06.01	MP 2	58,39	0,00	1,71	0,08	0,17	0,09	12,57	0,00	47,41	7,12	0,37	0,16	0,13	67,84	60,35	0,89	-12%	-6%	4896	6743	38%
22.06.01	MP 2	49,65	0,00	1,52	0,05	0,16	0,09	12,57	0,00	47,85	7,00	0,42	0,16	0,13	68,21	51,38	0,75	-28%	-14%	4965	6084	23%
06.07.01	MP 2	49,37	0,00	1,52	0,09	0,16	0,10	11,53	0,00	48,55	6,73	0,38	0,17	0,14	67,61	51,13	0,76	-28%	-14%	4974	6025	21%
21.07.01	MP 2	46,54	0,00	1,60	0,12	0,15	0,09	11,44	0,00	43,41	6,55	0,41	0,15	0,13	62,18	48,41	0,78	-25%	-12%	5332	5653	6%
04.08.01	MP 2	47,67	0,00	1,54	0,26	0,16	0,09	11,05	0,00	42,42	6,27	0,86	0,15	0,13	60,97	49,63	0,81	-21%	-10%	5502	5685	3%
17.08.01	MP 2	45,13	0,00	1,64	0,22	0,13	0,09	11,79	0,25	45,61	6,58	0,69	0,15	0,12	65,28	47,13	0,72	-32%	-16%	5471	5654	3%
02.09.01	MP 2	45,98	0,00	1,58	0,23	0,13	0,09	10,87	0,00	41,42	6,04	0,70	0,16	0,13	59,41	47,92	0,81	-21%	-11%	5468	5511	1%
26.05.01	MP 2a	0,28	0,03	1,40	0,19	0,06	0,00	0,38	0,03	1,70	0,49	0,01	0,00	0,00	2,61	1,94	0,74	-29%	-15%	179,1	176	-2%
09.06.01	MP 2a	0,21	0,01	1,54	0,20	0,06	0,00	0,37	0,00	2,00	0,48	0,00	0,00	0,00	2,85	2,02	0,71	-34%	-17%	178,1	182	2%
22.06.01	MP 2a	0,22	0,02	1,23	0,21	0,05	0,00	0,37	0,02	1,55	0,46	0,00	0,00	0,00	2,40	1,73	0,72	-32%	-16%	177,2	159	-11%
06.07.01	MP 2a	0,21	0,02	1,31	0,19	0,06	0,00	0,40	0,02	1,85	0,50	0,00	0,00	0,00	2,78	1,79	0,64	<b>-43%</b>	-22%	189,2	172	-9%
21.07.01	MP 2a	0,19	0,03	1,27	0,35	0,06	0,00	0,33	0,00	1,44	0,43	0,00	0,00	0,00	2,20	1,89	0,86	-15%	-7%	188,4	157	-16%
04.08.01	MP 2a	0,21	0,02	1,29	0,27	0,06	0,00	0,39	0,03	1,55	0,42	0,00	0,00	0,00	2,39	1,84	0,77	-26%	-13%	202	163	-19%
17.08.01	MP 2a	0,19	0,02	1,17	0,19	0,06	0,00	0,44	0,03	2,46	0,53	0,00	0,00	0,00	3,46	1,62	0,47	<b>-72%</b>	-36%	220	186	-15%
02.09.01	MP 2a	0,19	0,02	1,42	0,66	0,07	0,00	0,48	0,03	1,75	0,44	0,00	0,00	0,00	2,70	2,35	0,87	-14%	-7%	231	196	-15%
26.05.01	MP 3	47,95	0,00	1,64	0,05	0,17	0,09	12,74	0,00	46,71	7,22	0,33	0,16	0,13	67,38	49,82	0,74	-30%	-15%	4848	5942	23%
09.06.01	MP 3	48,24	0,00	1,75	0,08	0,18	0,09	12,44	0,00	48,75	7,07	0,28	0,16	0,13	68,92	50,24	0,73	-31%	-16%	4874	6011	23%
22.06.01	MP 3	49,37	0,00	1,54	0,09	0,19	0,09	13,14	0,00	48,70	6,95	0,39	0,16	0,13	69,56	51,18	0,74	-30%	-15%	4931	6119	24%
06.07.01	MP 3	48,80	0,00	1,48	0,07	0,18	0,09	11,48	0,00	48,05	6,88	0,37	0,15	0,13	67,15	50,53	0,75	-28%	-14%	4967	5967	20%
21.07.01	MP 3	47,67	0,00	1,64	0,10	0,15	0,09	11,87	0,00	43,96	6,66	0,43	0,15	0,12	63,28	49,57	0,78	-24%	-12%	5373	5780	8%
04.08.01	MP 3	47,11	0,00	1,64	0,20	0,17	0,09	12,14	0,00	46,11	6,51	0,82	0,15	0,13	65,94	49,12	0,74	-29%	-15%	5501	5817	6%
17.08.01	MP 3	46,54	0,00	1,56	0,24	0,15	0,09	12,05	0,21	46,56	6,56	0,68	0,16	0,13	66,43	48,49	0,73	-31%	-16%	5479	5797	6%
02.09.01	MP 3	46,83	0,00	1,62	0,18	0,14	0,09	10,79	0,00	42,51	6,06	0,67	0,15	0,13	60,40	48,77	0,81	-21%	-11%	5461	5604	3%
26.05.01	MP 4	44,57	0,00	1,67	0,09	0,17	0,07	9,79	0,00	38,62	5,73	0,13	0,12	0,11	54,57	46,50	0,85	-16%	-8%	3874	5256	36%
09.06.01	MP 4	36,11	0,00	1,71	0,25	0,16	0,07	9,31	0,29	43,31	5,74	0,17	0,11	0,10	59,10	38,22	0,65	<b>-43%</b>	-21%	3681	4763	29%
22.06.01	MP 4	41,75	0,00	1,50	0,08	0,19	0,08	10,74	0,00	43,26	6,08	0,18	0,13	0,11	60,58	43,52	0,72	-33%	-16%	4253	5234	23%
06.07.01	MP 4	44,29	0,00	1,50	0,14	0,18	0,08	10,40	0,00	44,46	6,13	0,18	0,13	0,12	61,50	46,10	0,75	-29%	-14%	4519	5447	21%
21.07.01	MP 4	28,49	0,00	1,77	0,08	0,15	0,06	7,13	0,00	30,19	4,29	0,15	0,10	0,09	42,01	30,49	0,73	-32%	-16%	3661	3618	-1%
04.08.01	MP 4	42,88	0,00	1,56	0,09	0,18	0,08	10,92	0,00	41,22	5,89	0,56	0,14	0,12	58,93	44,71	0,76	-27%	-14%	5016	5264	5%
17.08.01	MP 4	43,58	0,00	1,67	0,17	0,15	0,09	11,74	0,00	45,91	6,72	0,53	0,15	0,12	65,25	45,57	0,70	-36%	-18%	5207	5528	6%
02.09.01	MP 4	45,70	0,00	1,69	0,12	0,16	0,08	10,13	0,00	40,37	5,94	0,46	0,15	0,12	57,26	47,66	0,83	-18%	-9%	5220	5418	4%

## Ionenbilanz

Datum	Meßpkt.	Cl	NO3	SO4	HCO3	F	Li	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Sr	Kat. insg.	An. insg.	An./Kat.	IbFehler DVWK	E. N.	Leitf. gem.	Leitf. ber.	Diff. Lf. gem./ber.
26.05.01	MP 5	35,60	0,00	1,52	0,04	0,18	0,07	9,18	0,00	37,03	5,50	0,08	0,11	0,10	52,06	37,33	0,72	-33%	-16%	3680	4485	22%
09.06.01	MP 5	38,36	0,00	1,71	0,05	0,17	0,07	9,40	0,00	39,82	5,67	0,08	0,11	0,10	55,25	40,29	0,73	-31%	-16%	3759	4801	28%
22.06.01	MP 5	40,62	0,00	1,50	0,06	0,19	0,07	10,61	0,00	43,26	6,19	0,11	0,13	0,11	60,48	42,37	0,70	-35%	-18%	4200	5144	22%
06.07.01	MP 5	42,31	0,00	1,46	0,22	0,19	0,07	9,87	0,00	43,56	5,95	0,12	0,13	0,11	59,83	44,18	0,74	-30%	-15%	4403	5242	19%
21.07.01	MP 5	32,16	0,00	1,81	0,13	0,16	0,06	7,74	0,00	33,13	4,50	0,08	0,10	0,09	45,71	34,26	0,75	-29%	-14%	3723	4024	8%
04.08.01	MP 5	42,31	0,00	1,77	0,04	0,18	0,07	10,57	0,00	42,02	6,01	0,36	0,13	0,11	59,27	44,30	0,75	-29%	-14%	4952	5237	6%
17.08.01	MP 5	41,33	0,00	1,67	0,09	0,14	0,09	10,13	0,00	39,47	5,97	0,26	0,15	0,12	56,19	43,22	0,77	-26%	-13%	5172	5059	-2%
02.09.01	MP 5	45,42	0,00	1,62	0,06	0,15	0,08	10,44	0,00	40,92	5,88	0,32	0,15	0,12	57,91	47,25	0,82	-20%	-10%	5203	5422	4%
26.05.01	MP 5a	34,41	0,00	1,50	0,11	0,18	0,07	9,40	0,00	37,33	5,51	0,05	0,11	0,10	52,54	36,20	0,69	-37%	-18%	3658	4418	21%
09.06.01	MP 5a	36,95	0,00	1,71	0,11	0,17	0,06	8,83	0,00	41,42	5,34	0,05	0,10	0,09	55,90	38,94	0,70	-36%	-18%	3608	4707	30%
22.06.01	MP 5a	38,65	0,00	1,46	0,10	0,19	0,07	9,05	0,00	38,87	5,37	0,07	0,12	0,11	53,66	40,39	0,75	-28%	-14%	4028	4762	18%
06.07.01	MP 5a	42,60	0,00	1,58	0,05	0,15	0,07	10,00	0,00	44,56	6,18	0,07	0,13	0,12	61,14	44,38	0,73	-32%	-16%	4388	5302	21%
21.07.01	MP 5a	25,39	0,00	1,79	0,25	0,16	0,05	6,39	0,00	28,74	3,98	0,04	0,08	0,08	39,36	27,58	0,70	-35%	-18%	3159	3302	5%
04.08.01	MP 5a	38,65	0,00	1,73	0,08	0,18	0,07	9,22	0,00	36,53	5,17	0,21	0,13	0,11	51,45	40,63	0,79	-23%	-12%	4661	4704	1%
17.08.01	MP 5a	41,18	0,00	1,64	0,07	0,14	0,09	11,18	0,00	42,51	6,12	0,25	0,16	0,13	60,45	43,04	0,71	-34%	-17%	5131	5195	1%
02.09.01	MP 5a	45,13	0,00	1,69	0,08	0,15	0,08	9,87	0,00	38,22	5,63	0,25	0,15	0,12	54,33	47,04	0,87	-14%	-7%	5097	5287	4%
26.05.01	MP 5b	35,54	0,00	1,54	0,14	0,17	0,06	9,31	0,00	36,78	5,47	0,03	0,10	0,10	51,84	37,40	0,72	-32%	-16%	3578	4484	25%
09.06.01	MP 5b	35,54	0,00	1,83	0,13	0,17	0,06	8,74	0,00	37,67	5,37	0,05	0,10	0,10	52,09	37,68	0,72	-32%	-16%	3553	4491	26%
22.06.01	MP 5b	35,83	0,00	1,44	0,20	0,18	0,06	8,48	0,00	37,92	5,25	0,04	0,11	0,10	51,97	37,64	0,72	-32%	-16%	3824	4491	17%
06.07.01	MP 5b	42,03	0,00	1,54	0,12	0,18	0,07	9,92	0,00	44,16	6,08	0,04	0,13	0,11	60,52	43,87	0,72	-32%	-16%	4335	5243	21%
21.07.01	MP 5b	24,82	0,00	1,67	0,32	0,15	0,05	6,13	0,00	26,50	3,74	0,03	0,08	0,08	36,60	26,95	0,74	-30%	-15%	3127	3170	1%
04.08.01	MP 5b	38,36	0,00	1,71	0,16	0,18	0,07	9,66	0,00	38,37	5,51	0,20	0,13	0,11	54,05	40,41	0,75	-29%	-14%	4584	4772	4%
17.08.01	MP 5b	38,93	0,00	1,60	0,09	0,14	0,08	10,74	0,00	43,26	6,13	0,19	0,15	0,12	60,67	40,76	0,67	-39%	-20%	5056	5024	-1%
02.09.01	MP 5b	44,85	0,00	1,62	0,12	0,15	0,08	9,70	0,00	38,22	6,01	0,18	0,14	0,12	54,45	46,74	0,86	-15%	-8%	5031	5266	5%
26.05.01	MP 6	14,39	0,00	1,58	0,19	0,18	0,06	3,91	0,00	16,37	2,45	0,02	0,10	0,09	23,00	16,34	0,71	-34%	-17%	3442	1924	-44%
09.06.01	MP 6	32,72	0,00	1,79	0,17	0,17	0,07	8,57	0,00	37,87	5,24	0,02	0,11	0,10	51,99	34,85	0,67	-39%	-20%	3477	4272	23%
22.06.01	MP 6	36,95	0,00	1,48	0,20	0,19	0,06	8,83	0,00	39,72	5,49	0,01	0,10	0,10	54,32	38,81	0,71	-33%	-17%	3894	4656	20%
06.07.01	MP 6	40,34	0,00	1,52	0,11	0,19	0,07	9,53	0,00	43,26	6,08	0,02	0,12	0,11	59,20	42,16	0,71	-34%	-17%	4202	5068	21%
21.07.01	MP 6	25,95	0,00	1,64	0,30	0,15	0,05	6,92	0,00	28,09	3,94	0,01	0,08	0,08	39,17	28,05	0,72	-33%	-17%	3161	3347	6%
04.08.01	MP 6	36,95	0,00	1,73	0,09	0,17	0,06	9,44	0,00	36,78	5,14	0,04	0,12	0,10	51,69	38,95	0,75	-28%	-14%	4456	4594	3%
17.08.01	MP 6	42,88	0,00	1,58	0,08	0,15	0,08	10,83	0,00	42,81	6,19	0,04	0,15	0,12	60,22	44,69	0,74	-30%	-15%	4958	5314	7%
02.09.01	MP 6	43,16	0,00	1,54	0,07	0,16	0,08	9,66	0,00	38,12	5,39	0,02	0,14	0,12	53,53	44,93	0,84	-17%	-9%	4947	5112	3%
05.10.99	MP 1 StAU	39,21	0,00	1,60	0,16	0,29	0,00	8,83	0,46	27,35	4,86	0,52	0,12	0,13	42,26	41,26	0,98	-2%	-1%		4479	
25.11.99	MP 3 StAU	33,57	0,00	1,71	0,10	0,24	0,00	7,83	0,41	24,55	4,44	0,36	0,11	0,13	37,83	35,62	0,94	-6%	-3%		3903	
15.07.99	MP 2a StAl	0,17	0,00	1,27	0,20	0,04	0,00	0,35	0,03	1,10	0,41	0,00	0,00	0,13	2,01	1,68	0,84	-18%	-9%		137	

Alle Angaben - soweit nicht anders bezeichnet - in mmol/L.

E. N. elektrische Neutralität

**Neuberechnung des Fehlers der Ionenbilanz, der elektrischen Neutralität und der Differenz zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit**

Datum	Meßpkt.	Ca, Cl ersetzt durch Ergebn. der Titration			Bei allen außer MP 2a: Ca -27 %		
		IbFehler DVWK	E. N.	Diff. Lf. gem./ber.	IbFehler DVWK	E. N.	Diff. Lf. gem./ber.
26.05.01	MP 1	-28%	-14%	23%	-7%	-4%	15%
09.06.01	MP 1	-20%	-10%	20%	1%	1%	12%
22.06.01	MP 1	-15%	-7%	34%	-9%	-5%	14%
06.07.01	MP 1	-11%	-6%	31%	-5%	-2%	12%
21.07.01	MP 1	-21%	-11%	3%	0%	0%	-3%
04.08.01	MP 1	-28%	-14%	6%	-7%	-4%	0%
17.08.01	MP 1	-10%	-5%	-3%	-3%	-2%	-5%
02.09.01	MP 1	-2%	-1%	1%	5%	3%	-1%
26.05.01	MP 2	-8%	-4%	27%	12%	6%	20%
09.06.01	MP 2	-12%	-6%	38%	9%	5%	30%
22.06.01	MP 2	-19%	-9%	30%	-7%	-4%	15%
06.07.01	MP 2	-17%	-9%	30%	-6%	-3%	13%
21.07.01	MP 2	-25%	-12%	6%	-4%	-2%	-1%
04.08.01	MP 2	-21%	-10%	3%	0%	0%	-3%
17.08.01	MP 2	-14%	-7%	-3%	-12%	-6%	-3%
02.09.01	MP 2	-10%	-5%	-3%	-1%	0%	-5%
26.05.01	MP 2a	-30%	-15%	-2%	-29%	-15%	-2%
09.06.01	MP 2a	-35%	-17%	2%	-34%	-17%	2%
22.06.01	MP 2a	-33%	-17%	-11%	-32%	-16%	-11%
06.07.01	MP 2a	-44%	-22%	-9%	-43%	-22%	-9%
21.07.01	MP 2a	-16%	-8%	-17%	-15%	-7%	-16%
04.08.01	MP 2a	-27%	-13%	-19%	-26%	-13%	-19%
17.08.01	MP 2a	-58%	-29%	-23%	-72%	-36%	-15%
02.09.01	MP 2a	1%	0%	-21%	-14%	-7%	-15%
26.05.01	MP 3	-30%	-15%	23%	-9%	-5%	15%
09.06.01	MP 3	-31%	-16%	23%	-10%	-5%	15%
22.06.01	MP 3	-17%	-9%	35%	-10%	-5%	16%
06.07.01	MP 3	-18%	-9%	29%	-7%	-3%	12%
21.07.01	MP 3	-24%	-12%	8%	-4%	-2%	1%
04.08.01	MP 3	-29%	-15%	6%	-9%	-4%	-1%
17.08.01	MP 3	-13%	-6%	0%	-11%	-5%	-1%
02.09.01	MP 3	-6%	-3%	-2%	0%	0%	-4%
26.05.01	MP 4	-16%	-8%	36%	5%	3%	28%
09.06.01	MP 4	-31%	-15%	40%	-21%	-11%	20%
22.06.01	MP 4	-22%	-11%	32%	-12%	-6%	15%
06.07.01	MP 4	-16%	-8%	31%	-7%	-4%	13%
21.07.01	MP 4	-32%	-16%	-1%	-10%	-5%	-8%
04.08.01	MP 4	-27%	-14%	5%	-7%	-3%	-2%
17.08.01	MP 4	-14%	-7%	-1%	-15%	-7%	-1%
02.09.01	MP 4	-4%	-2%	-1%	3%	1%	-2%
26.05.01	MP 5	-33%	-16%	22%	-12%	-6%	14%
09.06.01	MP 5	-31%	-16%	28%	-10%	-5%	19%
22.06.01	MP 5	-24%	-12%	32%	-14%	-7%	14%
06.07.01	MP 5	-15%	-8%	32%	-8%	-4%	11%
21.07.01	MP 5	-29%	-14%	8%	-7%	-4%	1%
04.08.01	MP 5	-29%	-14%	6%	-8%	-4%	-1%
17.08.01	MP 5	-13%	-6%	-6%	-5%	-3%	-8%
02.09.01	MP 5	-5%	-2%	-1%	1%	0%	-2%

**Neuberechnung des Fehlers der Ionenbilanz, der elektrischen Neutralität und der Differenz zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit**

Datum	Meßpkt.	Ca, Cl ersetzt durch Ergebn. der Titration			Bei allen außer MP 2a: Ca -27 %		
		IbFehler DVWK	E. N.	Diff. Lf. gem./ber.	IbFehler DVWK	E. N.	Diff. Lf. gem./ber.
26.05.01	MP 5a	-37%	-18%	21%	-16%	-8%	13%
09.06.01	MP 5a	-36%	-18%	30%	-14%	-7%	21%
22.06.01	MP 5a	-17%	-8%	27%	-7%	-3%	10%
06.07.01	MP 5a	-17%	-9%	33%	-10%	-5%	13%
21.07.01	MP 5a	-35%	-18%	5%	-14%	-7%	-3%
04.08.01	MP 5a	-24%	-12%	1%	-2%	-1%	-5%
17.08.01	MP 5a	-15%	-8%	-5%	-13%	-6%	-5%
02.09.01	MP 5a	-3%	-1%	0%	7%	3%	-2%
26.05.01	MP 5b	-27%	-14%	30%	-11%	-6%	17%
09.06.01	MP 5b	-32%	-16%	26%	-11%	-5%	18%
22.06.01	MP 5b	-18%	-9%	29%	-10%	-5%	9%
06.07.01	MP 5b	-17%	-9%	33%	-10%	-5%	13%
21.07.01	MP 5b	-30%	-15%	1%	-9%	-4%	-5%
04.08.01	MP 5b	-29%	-14%	4%	-8%	-4%	-3%
17.08.01	MP 5b	-19%	-9%	-7%	-18%	-9%	-8%
02.09.01	MP 5b	-3%	-1%	1%	6%	3%	-1%
26.05.01	MP 6	46%	23%	1%	-13%	-6%	-48%
09.06.01	MP 6	-25%	-12%	35%	-18%	-9%	14%
22.06.01	MP 6	-21%	-11%	29%	-12%	-6%	11%
06.07.01	MP 6	-18%	-9%	33%	-12%	-6%	12%
21.07.01	MP 6	-33%	-17%	6%	-12%	-6%	-1%
04.08.01	MP 6	-28%	-14%	3%	-7%	-3%	-4%
17.08.01	MP 6	-9%	-4%	0%	-8%	-4%	0%
02.09.01	MP 6	-5%	-2%	-1%	4%	2%	-3%

## Ergebnisse der Korrelationsanalyse

		T	pH	Lf	Redox	O2	TDS	K <sub>B</sub> (8,2)	K <sub>S</sub> (4,3)	Fe <sup>gesamt</sup> <sub>unfiltriert</sub>	Fe <sup>2+</sup> <sub>unfiltriert</sub>	Fe <sup>gesamt</sup> <sub>filtriert</sub>
		[°C]		[µS/cm]	[mV]	[mg/L]	ppm	[mmol/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
T	[°C]		0,258	-0,067	0,419	-0,256	-0,106	<b>-0,514</b>	-0,045	<b>-0,428</b>	<b>-0,609</b>	<b>-0,511</b>
pH		0,028		<b>-0,584</b>	-0,216	-0,264	<b>-0,651</b>	<b>-0,546</b>	<b>0,637</b>	-0,176	<b>-0,477</b>	-0,172
Lf	[µS/cm]	0,577	0,000		-0,157	<b>0,390</b>	<b>0,991</b>	<b>0,612</b>	<b>-0,484</b>	<b>0,604</b>	<b>0,664</b>	<b>0,687</b>
Redox	[mV]	0,000	0,068	0,187		<b>-0,404</b>	-0,161	<b>-0,336</b>	<b>-0,311</b>	<b>-0,414</b>	-0,307	<b>-0,467</b>
O2	[mg/L]	0,030	0,025	0,001	0,000		<b>0,399</b>	<b>0,322</b>	-0,129	<b>0,427</b>	<b>0,395</b>	<b>0,435</b>
TDS	ppm	0,378	0,000	0,000	0,176	0,001		<b>0,641</b>	<b>-0,517</b>	<b>0,569</b>	<b>0,693</b>	<b>0,649</b>
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	0,000	0,000	0,000	0,004	0,006	0,000		-0,200	<b>0,702</b>	<b>0,657</b>	<b>0,720</b>
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	0,705	0,000	0,000	0,008	0,280	0,000	0,093		0,062	-0,073	0,202
Fe <sup>gesamt</sup> <sub>unfiltriert</sub>	[mg/L]	0,000	0,145	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,611		<b>0,576</b>	<b>0,899</b>
Fe <sup>2+</sup> <sub>unfiltriert</sub>	[mg/L]	0,000	0,000	0,000	0,013	0,001	0,000	0,000	0,562	0,000		<b>0,771</b>
Fe <sup>gesamt</sup> <sub>filtriert</sub>	[mg/L]	0,000	0,166	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,105	0,000	0,000	
Fe <sup>2+</sup> <sub>filtriert</sub>	[mg/L]	0,000	0,001	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,853	0,000	0,000	0,000
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	0,210	0,000	0,000	0,143	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	0,729	0,564	0,522	0,081	0,662	0,255	0,729	0,918	0,331	0,000	0,000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	0,983	0,150	0,000	0,339	0,731	0,000	0,075	0,018	0,101	0,658	0,896
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	0,705	0,000	0,000	0,008	0,280	0,000	0,093	0,000	0,611	0,562	0,105
F <sup>-</sup>	[mg/L]	0,294	0,000	0,000	0,701	0,286	0,000	0,002	0,000	0,339	0,083	0,155
Li <sup>+</sup>	[mg/L]	0,227	0,000	0,000	0,135	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	0,239	0,000	0,000	0,189	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
K <sup>+</sup>	[mg/L]	0,136	0,025	0,000	0,008	0,003	0,000	0,000	0,696	0,039	0,347	0,483
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	0,474	0,000	0,000	0,155	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	0,360	0,000	0,000	0,194	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	[mg/L]	0,393	0,000	0,000	0,260	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).**

- Cannot be computed because at least one of the variables is constant.

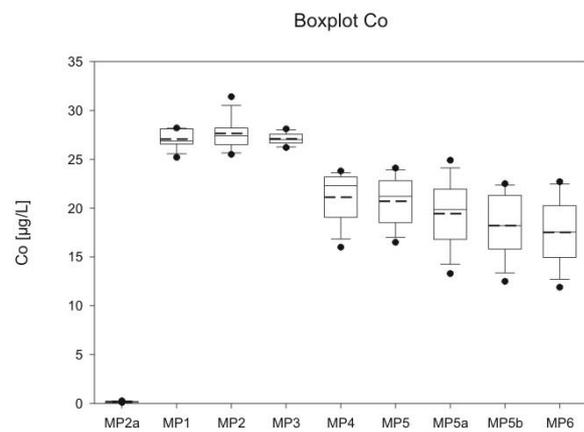
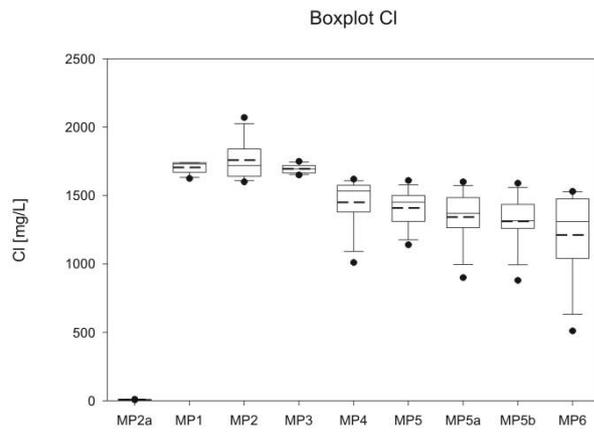
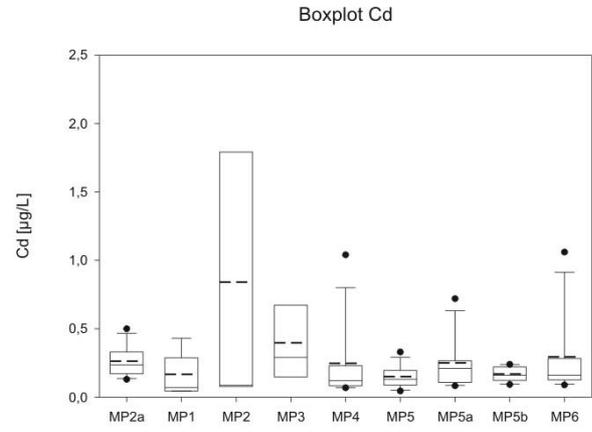
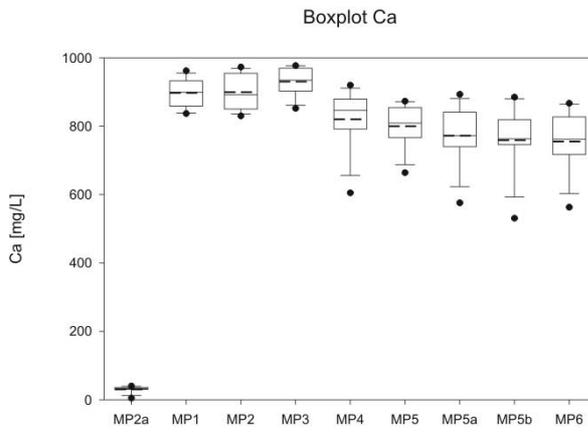
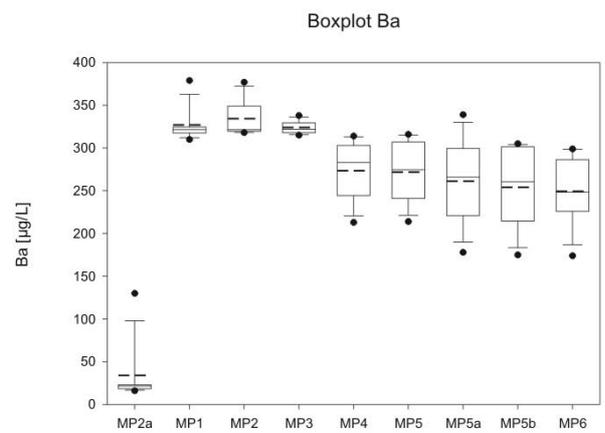
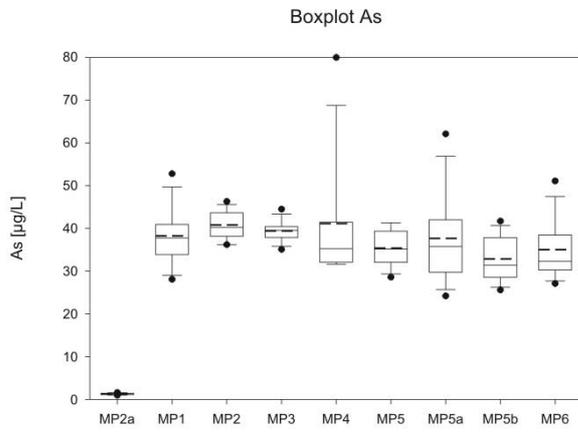
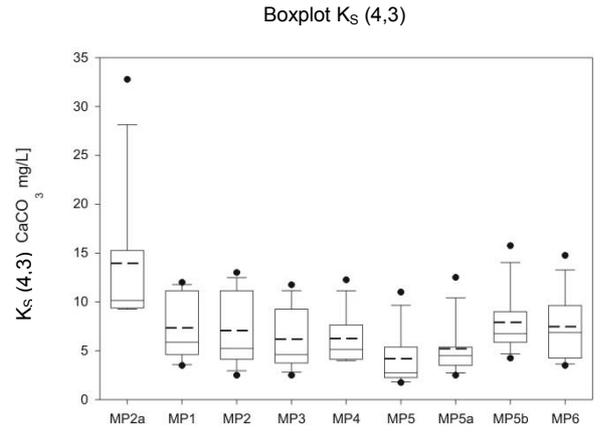
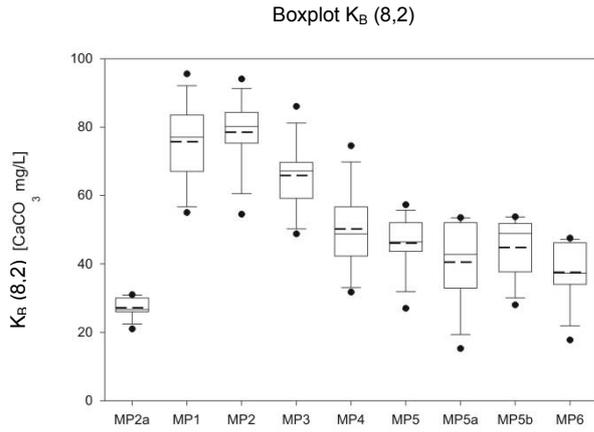
## Ergebnisse der Korrelationsanalyse

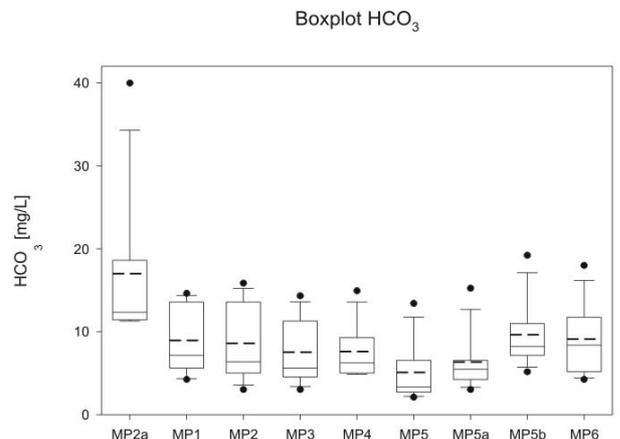
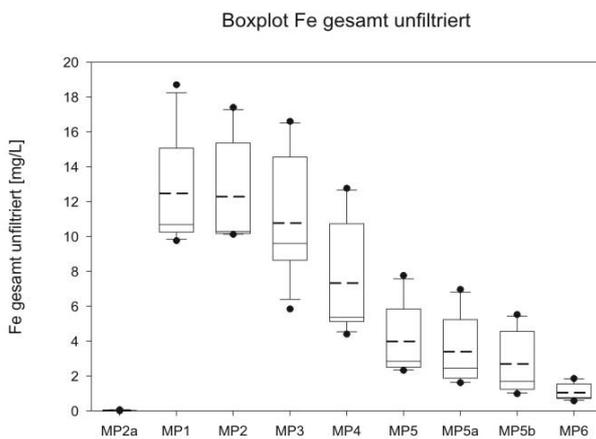
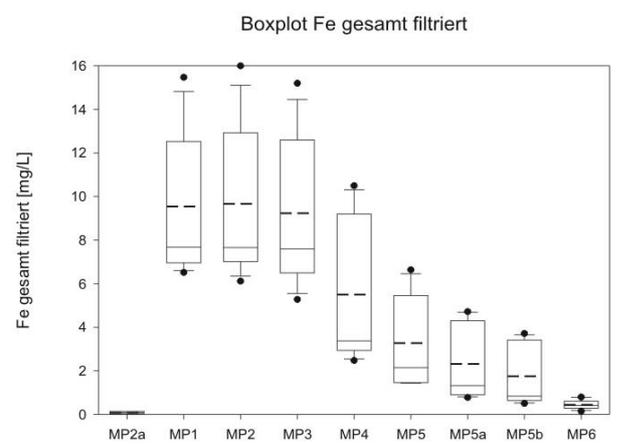
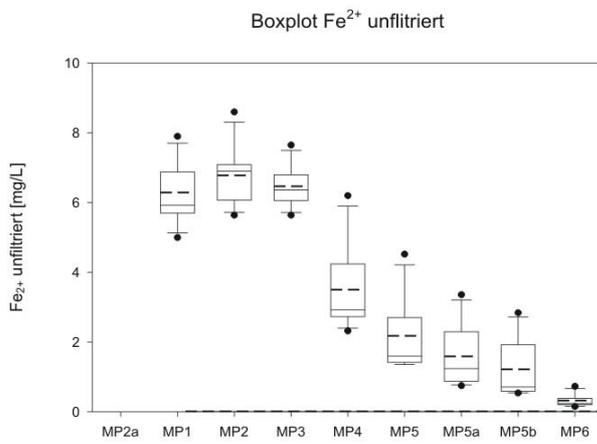
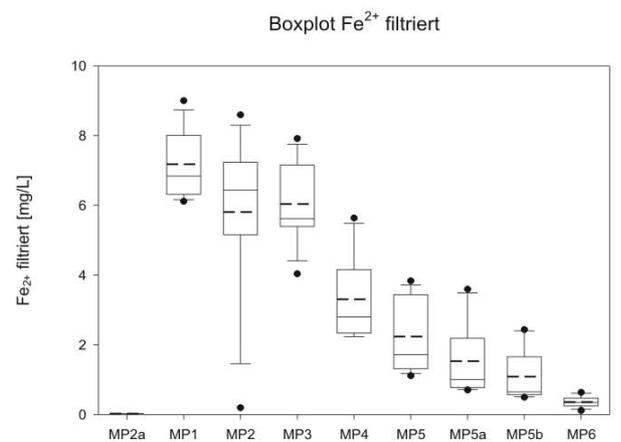
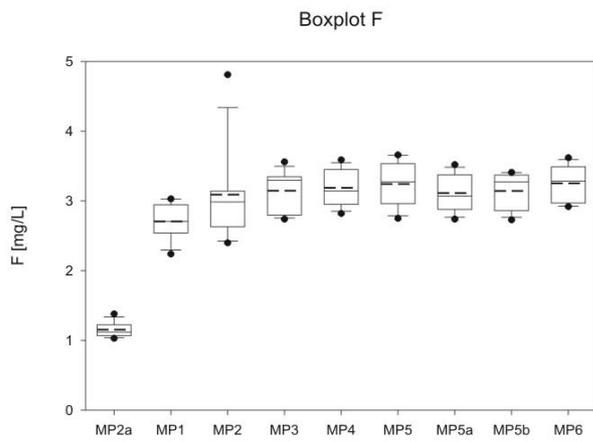
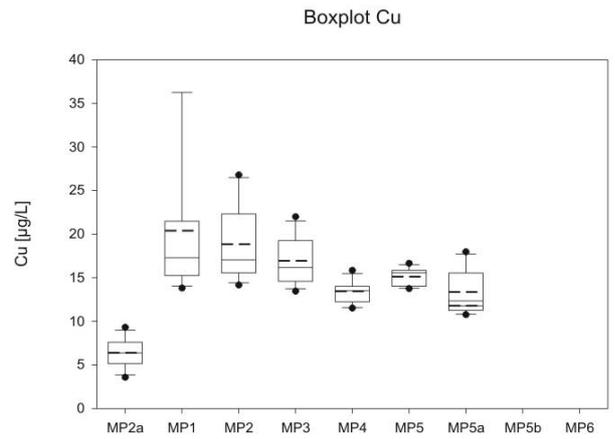
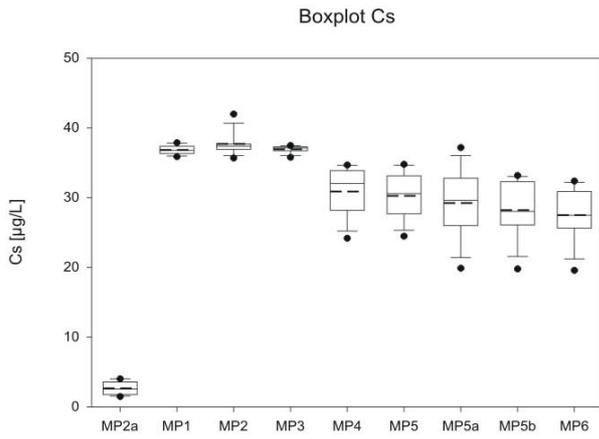
		Fe <sup>2+</sup> <sub>filtriert</sub>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
T	[°C]	<b>-0,586</b>	-0,150	0,147	-0,002	-0,045	0,125	-0,144	-0,141	-0,537	-0,086	-0,110	-0,102
pH		<b>-0,412</b>	<b>-0,683</b>	-0,242	-0,171	<b>0,637</b>	<b>-0,474</b>	<b>-0,671</b>	<b>-0,673</b>	-0,733	<b>-0,656</b>	<b>-0,680</b>	<b>-0,664</b>
Lf	[µS/cm]	<b>0,683</b>	<b>0,958</b>	-0,268	<b>0,561</b>	<b>-0,484</b>	<b>0,683</b>	<b>0,977</b>	<b>0,954</b>	<b>0,926</b>	<b>0,939</b>	<b>0,946</b>	<b>0,985</b>
Redox	[mV]	<b>-0,355</b>	-0,174	0,650	-0,114	<b>-0,311</b>	-0,046	-0,178	-0,156	<b>-0,812</b>	-0,170	-0,155	-0,134
O2	[mg/L]	<b>0,398</b>	<b>0,395</b>	0,185	0,041	-0,129	0,127	<b>0,419</b>	<b>0,395</b>	<b>0,864</b>	<b>0,379</b>	<b>0,390</b>	<b>0,397</b>
TDS	ppm	<b>0,697</b>	<b>0,978</b>	-0,457	<b>0,527</b>	<b>-0,517</b>	<b>0,721</b>	<b>0,993</b>	<b>0,975</b>	<b>0,938</b>	<b>0,963</b>	<b>0,971</b>	<b>0,995</b>
K <sub>B</sub> (8,2)	[mmol/L]	<b>0,654</b>	<b>0,652</b>	-0,147	0,211	-0,200	<b>0,354</b>	<b>0,664</b>	<b>0,625</b>	<b>0,952</b>	<b>0,572</b>	<b>0,599</b>	<b>0,633</b>
K <sub>S</sub> (4,3)	[mmol/L]	0,023	<b>-0,539</b>	0,044	-0,278	<b>1,000</b>	<b>-0,506</b>	<b>-0,518</b>	<b>-0,541</b>	-0,152	<b>-0,539</b>	<b>-0,553</b>	<b>-0,533</b>
Fe <sup>gesamt</sup> <sub>unfiltriert</sub>	[mg/L]	<b>0,585</b>	<b>0,529</b>	0,484	0,198	0,062	0,116	<b>0,572</b>	<b>0,525</b>	0,778	<b>0,451</b>	<b>0,471</b>	<b>0,562</b>
Fe <sup>2+</sup> <sub>unfiltriert</sub>	[mg/L]	<b>0,955</b>	<b>0,663</b>	-	0,056	-0,073	-0,217	<b>0,730</b>	<b>0,664</b>	-0,855	<b>0,547</b>	<b>0,610</b>	<b>0,688</b>
Fe <sup>gesamt</sup> <sub>filtriert</sub>	[mg/L]	<b>0,815</b>	<b>0,581</b>	<b>1,000</b>	0,016	0,202	-0,177	<b>0,655</b>	<b>0,586</b>	0,517	<b>0,474</b>	<b>0,514</b>	<b>0,626</b>
Fe <sup>2+</sup> <sub>filtriert</sub>	[mg/L]		<b>0,651</b>	-	0,040	0,023	-0,293	<b>0,729</b>	<b>0,661</b>	0,590	<b>0,544</b>	<b>0,600</b>	<b>0,685</b>
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	0,000		0,410	<b>0,513</b>	<b>-0,539</b>	<b>0,734</b>	<b>0,975</b>	<b>0,983</b>	<b>0,952</b>	<b>0,974</b>	<b>0,983</b>	<b>0,976</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	0,000	0,313		-0,226	0,044	-0,244	-0,366	-0,459	0,121	-0,683	-0,330	-0,410
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	0,751	0,000	0,591		-0,278	<b>0,471</b>	<b>0,524</b>	<b>0,524</b>	<b>0,916</b>	<b>0,538</b>	<b>0,526</b>	<b>0,528</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	0,853	0,000	0,918	0,018		<b>-0,506</b>	<b>-0,518</b>	<b>-0,541</b>	-0,152	<b>-0,539</b>	<b>-0,553</b>	<b>-0,533</b>
F <sup>-</sup>	[mg/L]	0,018	0,000	0,561	0,000	0,000		<b>0,713</b>	<b>0,729</b>	0,968	<b>0,769</b>	<b>0,751</b>	<b>0,707</b>
Li <sup>+</sup>	[mg/L]	0,000	0,000	0,373	0,000	0,000	0,000		<b>0,975</b>	<b>0,941</b>	<b>0,957</b>	<b>0,969</b>	<b>0,995</b>
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	0,000	0,000	0,253	0,000	0,000	0,000	0,000		<b>0,950</b>	<b>0,985</b>	<b>0,994</b>	<b>0,973</b>
K <sup>+</sup>	[mg/L]	0,410	0,000	0,819	0,001	0,696	0,000	0,000	0,000		<b>0,975</b>	<b>0,967</b>	<b>0,940</b>
Ca <sup>2+</sup>	[mg/L]	0,000	0,000	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		<b>0,994</b>	<b>0,957</b>
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	0,000	0,000	0,424	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		<b>0,966</b>
Mn	[mg/L]	0,000	0,000	0,314	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	

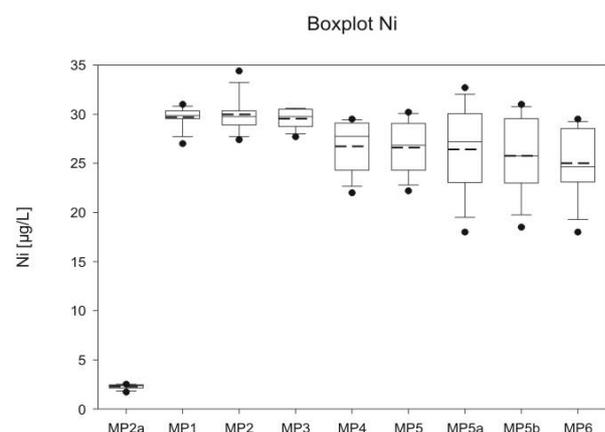
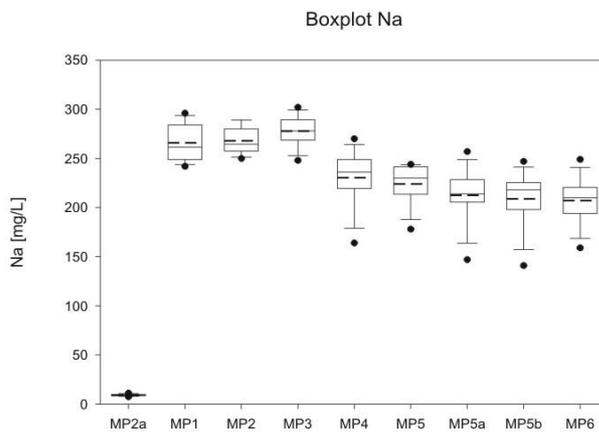
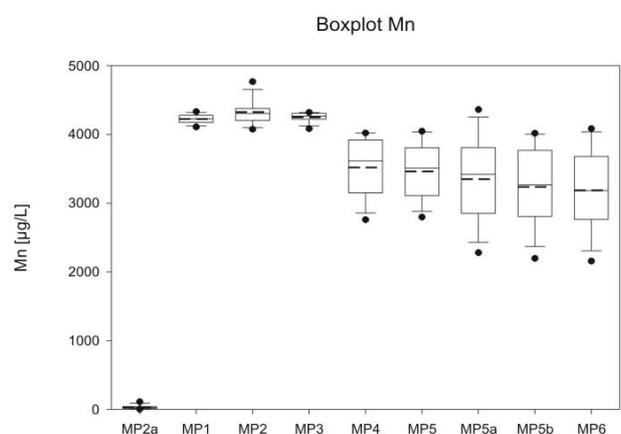
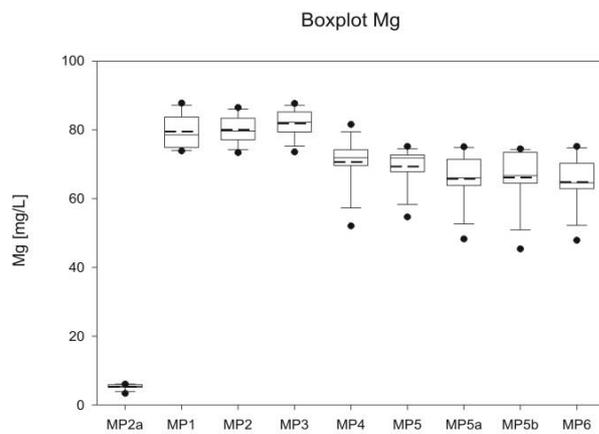
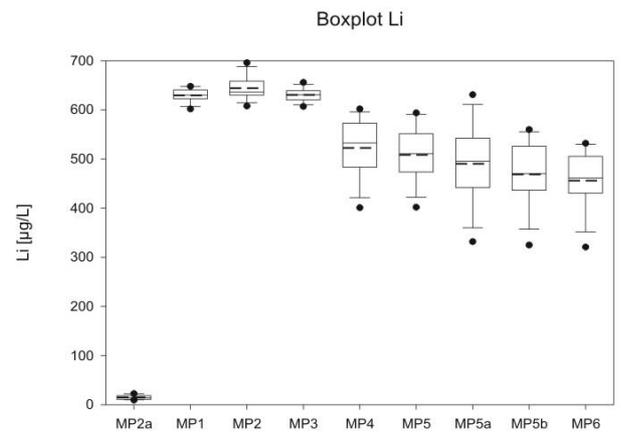
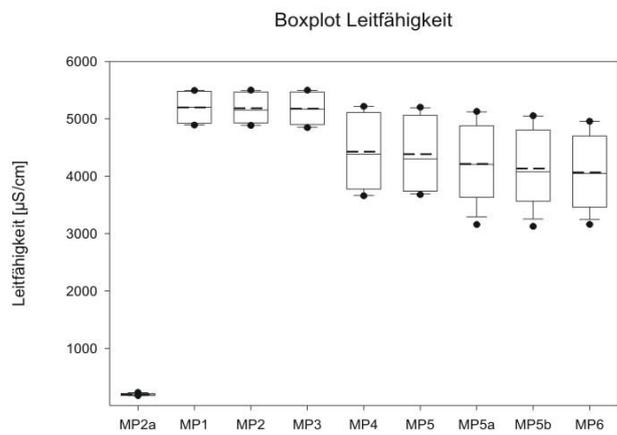
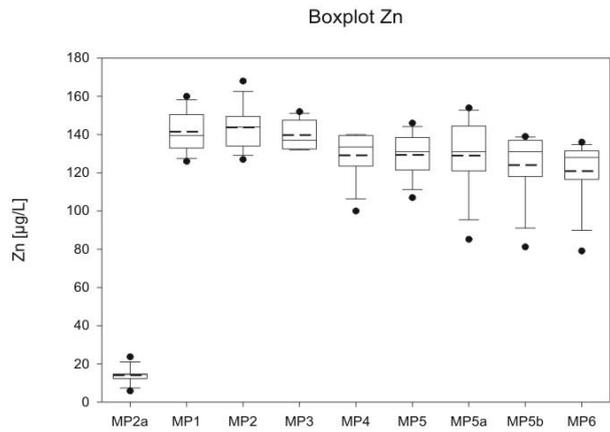
Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

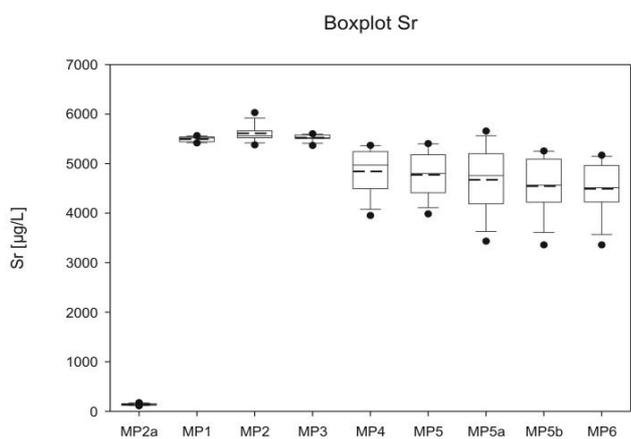
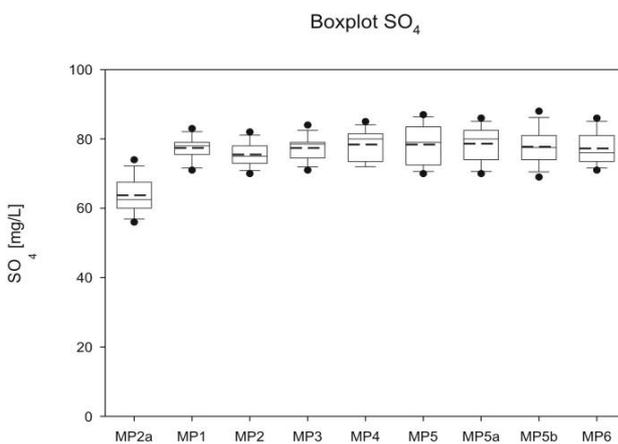
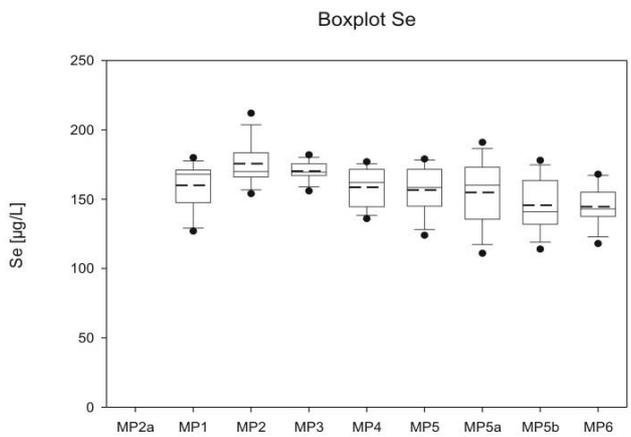
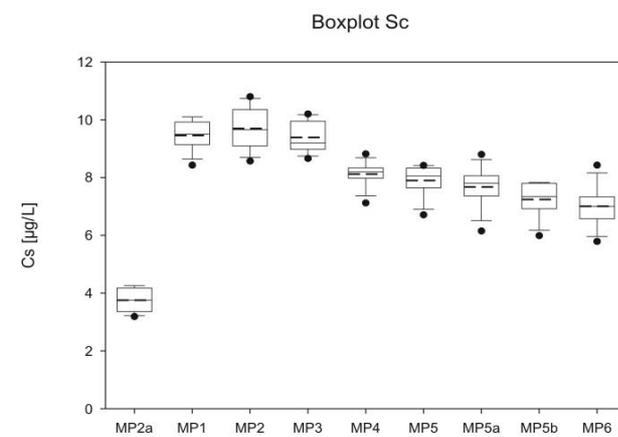
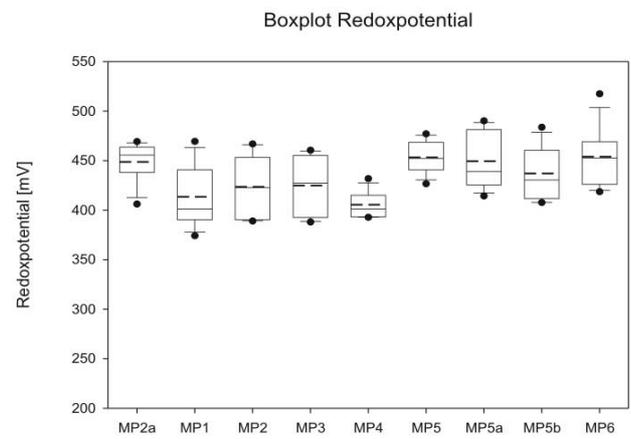
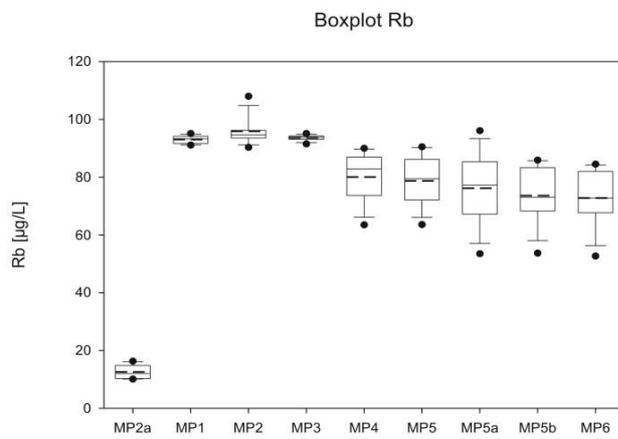
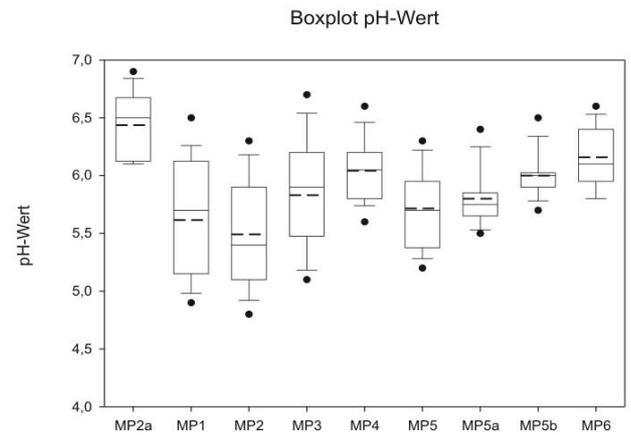
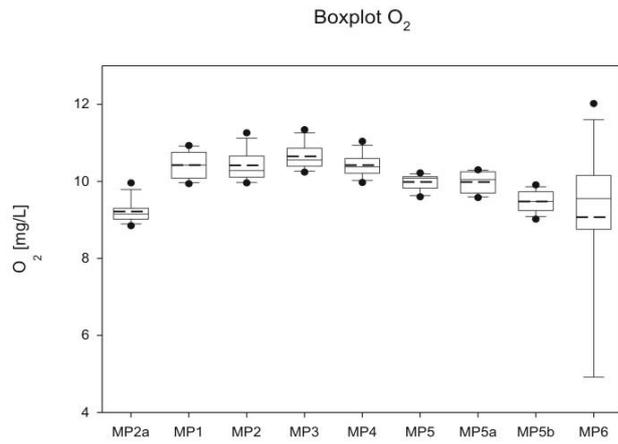
Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

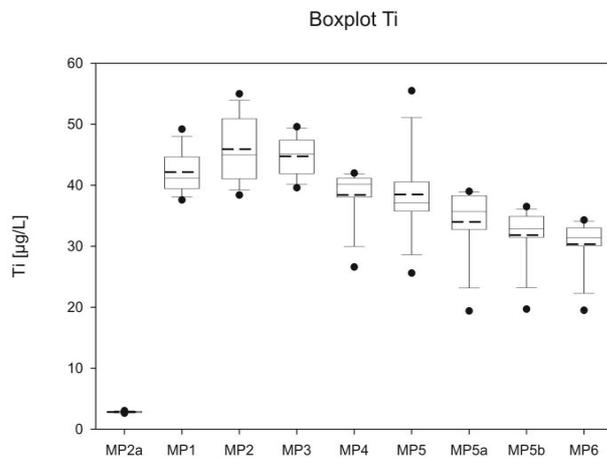
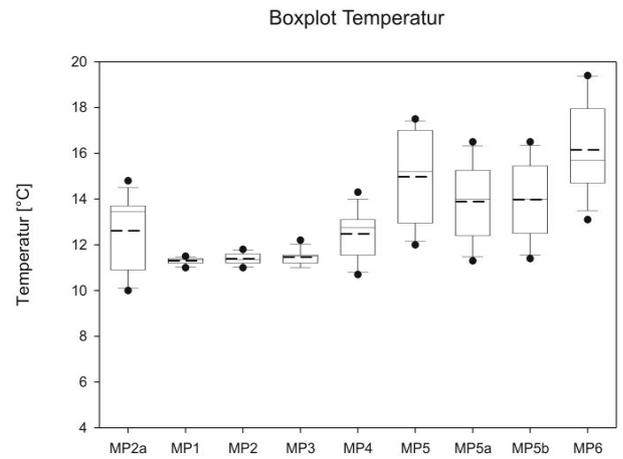
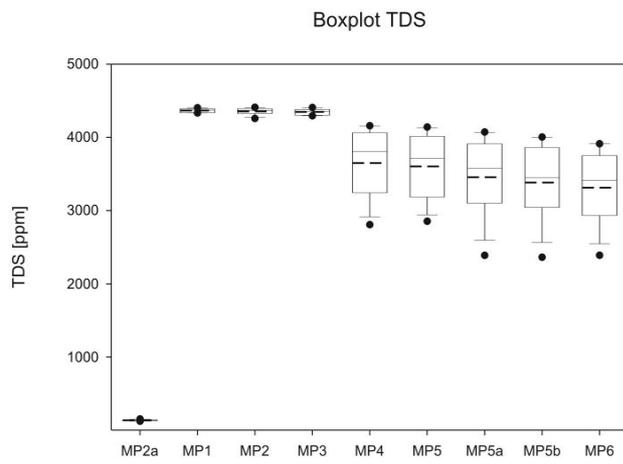
- Cannot be computed because at least one of the variables is constant.











---

**Wasseranalysen Literatur - Ersterkundung Hagentalstollen (Mucke 2001)**
**Sedimentuntersuchungen**

Schadstoffe im Schlamm (Feststoffgehalt 13,1%)

Einstufung nach LAGA			
As	[mg/L]	289	> Z 2
Pb	[mg/L]	23,9	Z 0
Cd	[mg/L]	1,7	Z 1.2
Cu	[mg/L]	168	Z 1.2
Hg	[mg/L]	< 0,2	Z 0
Ni	[mg/L]	< 5	Z 0
TI	[mg/L]	0,33	Z 0
Zn	[mg/L]	63	Z 0
Mn	[mg/L]	421	
Al	[mg/L]	5063	
Si	[mg/L]	31400	

Schadstoffe im abgesetzten Wasser (40,3% nach ca 42 h)

anionische		
Tenside	[mg/L]	0,07
Cl <sup>-</sup>	[mg/L]	1740
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	115
Phenole	[mg/L]	< 0,02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/L]	2,14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/L]	0,18

### Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung am Beispiel der Analysen des MP 1

	Datum	Meßpunkt	Ionenstärke	E.B.	E.B./Ionenstärke	HCO <sub>3</sub> berechn. [mg/L]	HCO <sub>3</sub> gemess. [mg/L]	Diff. berechn./gemess.
	<b>26.5.01</b>	<b>MP 1</b>	<b>0,0744</b>	<b>0,03456</b>	<b>46,5%</b>	<b>8,174</b>	<b>6,71187</b>	<b>21,8%</b>
Annahme:	09.06.01	MP 1	0,07054	0,02949	41,8%	8,7108	7,627125	14,2%
K <sub>S</sub> (4,3) =	22.06.01	MP 1	0,07594	0,03166	41,7%	5,32286	4,27119	24,6%
HCO <sub>3</sub> mg/L	06.07.01	MP 1	0,07384	0,03404	46,1%	7,991	6,71187	19,1%
	21.07.01	MP 1	0,06749	0,02882	42,7%	5,79195	4,576275	26,6%
	04.08.01	MP 1	0,07288	0,03413	46,8%	14,6644	13,42374	9,2%
	17.08.01	MP 1	0,06882	0,03055	44,4%	15,4574	14,64408	5,6%
	02.09.01	MP 1	0,06832	0,02712	39,7%	15,1829	13,728825	10,6%
	Datum	Meßpunkt	Ionenstärke	E.B.	E.B./Ionest.	HCO <sub>3</sub> ber.	HCO <sub>3</sub> gem,	Differenz
Annahme:	26.05.01	MP 1	0,062810	2%	36,3%	8,31	671%	23,8%
K <sub>S</sub> (4,3) =	09.06.01	MP 1	0,059830	2%	31,1%	8,85	763%	16,0%
HCO <sub>3</sub> mg/L	22.06.01	MP 1	0,064140	2%	37,7%	5,41	427%	26,7%
(Ca -27%)	06.07.01	MP 1	0,062320	2%	35,9%	8,12	671%	21,0%
	21.07.01	MP 1	0,052390	1%	25,6%	5,93	458%	29,5%
	04.08.01	MP 1	0,063000	2%	38,2%	14,88	1342%	10,8%
	17.08.01	MP 1	0,058080	2%	33,8%	15,71	1464%	7,3%
	02.09.01	MP 1	0,058190	2%	28,9%	15,41	1373%	12,3%
	Datum	Meßpunkt	Ionenstärke	E.B.	E.B./Ionest.	HCO <sub>3</sub> ber.	HCO <sub>3</sub> gem,	Differenz
Annahme:	26.05.01	MP 1	0,844	-0,1523	-18,0%	3,26899	6,71187	-51,3%
K <sub>S</sub> (4,3)	09.06.01	MP 1	0,8067	-0,1002	-12,4%	7,747	7,627125	1,6%
+ KB (8,2) =	22.06.01	MP 1	0,86	-0,1682	-19,6%	4,26085	4,27119	-0,2%
C (+4)	06.07.01	MP 1	0,8411	-0,1423	-16,9%	3,36171	6,71187	-49,9%
	21.07.01	MP 1	0,7712	-0,1025	-13,3%	6,7893	4,576275	48,4%
	04.08.01	MP 1	0,8294	-0,1461	-17,6%	30,9148	13,42374	130,3%
	17.08.01	MP 1	0,7834	-0,1223	-15,6%	17,1898	14,64408	17,4%
	02.09.01	MP 1	0,7845	-0,007526	-1,0%	20,4594	13,728825	49,0%
	Datum	Meßpunkt	Ionenstärke	E.B.	E.B./Ionest.	HCO <sub>3</sub> ber.	HCO <sub>3</sub> gem,	Differenz
Annahme:	26.05.01	MP 1	0,07234	0,00299	4,1%	3,2269	6,71187	-51,9%
K <sub>S</sub> (4,3)	09.06.01	MP 1	0,06916	-0,001614	-2,3%	7,6616	7,627125	0,5%
+ KB (8,2) =	22.06.01	MP 1	0,07338	0,0004089	0,6%	4,20595	4,27119	-1,5%
C (+4)	06.07.01	MP 1	0,0718	0,001808	2,5%	3,3184	6,71187	-50,6%
(Ca -27%)	21.07.01	MP 1	0,06614	-0,0008573	-1,3%	6,71	4,576275	46,6%
	04.08.01	MP 1	0,07095	0,0025	3,5%	30,7379	13,42374	129,0%
	17.08.01	MP 1	0,06691	0,0006803	1,0%	17,0739	14,64408	16,6%
	02.09.01	MP 1	0,06754	-0,003506	-5,2%	20,3069	13,728825	47,9%

**Vergleich der Untersuchungsergebnisse des Grubenwassers und des Steinbaches mit den Prüfwerten nach LAWA (1994) und den Zielvorgaben nach LAWA (1998)**

Parameter	Einheit	Grubenwasser	Steinbach	Prüfwert <sup>1)</sup>	Zielvorgaben <sup>2)</sup>
Temp.		11,30	12,61		
pH		5,35	6,42		
Lf	µS/cm	5200	200		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	8,96	13,73		
Cl <sup>-</sup>	mg/L	1706	7,46		
F <sup>-</sup>	mg/L	2,71	1,16	1,5	0,9 <sup>3)</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	77,38	63,75		
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	897	33,84		
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	79,51	5,31		
Na <sup>+</sup>	mg/L	266	9,09		
Fe <sub>gesamt</sub> filtriert	mg/L	9,5	< 0,01		
As	µg/L	38	1,3		
Mn	µg/L	4220	25		500 <sup>4)</sup>
Zn	µg/L	142	14	300	14
Cd	µg/L	0,17	0,26	5	0,072
Cu	µg/L	17	6,4	50	4
Co	µg/L	27	0,18	50	
Ni	µg/L	30	2,4	50	4,4
Cr	µg/L	3	< 0,16	50	10
Pb	µg/L	0,09	0,02	40	3,4
Mo	µg/L	1,9	0,1	50	

<sup>1)</sup> Empfehlung für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden (LAWA 1994)

<sup>2)</sup> Zielvorgaben für Schwermetalle: Konzentration im Wasser für aquatische Lebensgemeinschaften  
Umrechnung aus Schwebstoffdaten (nur zu Vergleichszwecken, LAWA 1998)

<sup>3)</sup> Zielvorgaben des Staatlichen Amtes für Umweltschutz Magdeburg (GÖBKE 2000)

<sup>4)</sup> Richtwerte des Staatlichen Amtes für Umweltschutz Magdeburg (GÖBKE 2000)

**Gewässergüteklassifikation auf Grundlage des Sauerstoffhaushaltes, der Nährstoffe, Salze, Summenkennwerte und Schwermetalle (nach LAWA 1998 und GÖBKE 2000)**

Wasserinhaltsstoffe	Einheit	Stoffbezogene chemische Gewässergüteklasse						
		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
<b>O<sub>2</sub>-Haushalt</b>								
O <sub>2</sub>	mg/L	> 8	> 8	> 6	> 5	> 4	> 2	≤ 2
<b>organ. Belastung</b>								
TOC	mg/L	≤ 2	≤ 3	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 40	> 40
CSB (ca. 4·TOC)	mg/L	≤ 8	≤ 12	≤ 20	≤ 40	≤ 80	≤ 160	> 160
<b>Nährstoffe</b>								
NH <sub>4</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	> 2,4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	≤ 1	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	> 20
Gesamt-N	mg/L	≤ 1	≤ 1,5	≤ 3	≤ 6	≤ 12	≤ 24	> 24
o-PO <sub>4</sub> -P	mg/L	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8
g-PO <sub>4</sub> -P	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	> 1,2
<b>Salze</b>								
Cl	mg/L	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800
SO <sub>4</sub>	mg/L	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800
<b>Schwermetalle<sup>1)</sup></b>								
Pb	µg/L	≤ 0,85	≤ 1,7	≤ 3,4	≤ 7	≤ 14	≤ 28	> 28
Cd	µg/L	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,07	≤ 0,14	≤ 0,3	≤ 0,6	> 0,6
Cr	µg/L	≤ 2,5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 40	≤ 80	> 80
Cu	µg/L	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	≤ 16	≤ 32	> 32
Ni	µg/L	≤ 1,1	≤ 2,2	≤ 4,4	≤ 9	≤ 18	≤ 36	> 36
Hg	µg/L	≤ 0,01	≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,3	> 0,3
Zn	µg/L	≤ 3,5	≤ 7	≤ 14	≤ 28	≤ 56	≤ 112	> 112

<sup>1)</sup> Umrechnung der Sedimentkonzentrationen durch LAU Halle

I	geogener Hintergrundwert
I-II	sehr geringe Belastung
II	mäßige Belastung
II-III	deutliche Belastung
III	erhöhte Belastung
III-IV	hohe Belastung
IV	sehr hohe Belastung