

Delf Baacke

**Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente
in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der
Grube „Himmelfahrt“ in Freiberg/Sachsen**

Januar 2001

**GEOCHEMISCHES VERHALTEN UMWELTRELEVANTER ELEMENTE
IN STILLGELEGTEN POLYSULFIDERZGRUBEN
AM BEISPIEL DER
GRUBE „HIMMELFAHRT“ IN FREIBERG/SACHSEN**

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Min. Delf Baacke

geboren am 03.07.69 in Freiberg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Beuge, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Ullrich Förstner, Hamburg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Matschullat, Freiberg

Tag der Verleihung: 26.06.2000

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1995 bis 1999 durch ein vom Freistaat Sachsen gewährtes Stipendium möglich. Für finanzielle Aufwendungen wurden Mittel der in dieser Zeit am Lehrstuhl für Geochemie des Instituts für Mineralogie laufenden Projekte, vor allem des DFG-Projekts: „Schwermetalltransport, Mineralisation und Sorptionspotentiale im tektonischen Inventar und in bergmännischen Hohlräumen der sulfidischen Polymetall-Ganglagerstätte Freiberg/Sachsen“ beansprucht.

Für die Betreuung der Arbeit, zahlreiche Ideen und konstruktive Auseinandersetzung mit der Thematik bin ich Herrn Prof. Dr. P. Beuge und Herrn Dr. A. Kluge zu besonderem Dank verpflichtet.

Für die Zusammenarbeit und für fachliche Anregungen gilt mein Dank neben den beiden erstgenannten insbesondere Herrn F. Haubrich, Herrn Th. Degner, Herrn Dr. D. Mucke, Herrn Dr. J. Tegtmeier und Frau C. Winkler sowie den Studenten und Studentinnen, die sich an den z. T. personell recht aufwendigen Probenahmekampagnen beteiligten. Diese wurden durch die stets sehr freundliche und hilfsbereite Unterstützung durch die Mitarbeiter der Lehrgrube unter Leitung von Herrn W. Börner und Dr. M. Bayer ermöglicht.

Mein Dank gilt dem Leiter des Geochemischen Labors der TU Bergakademie Freiberg Herrn Prof. Dr. W. Klemm und seinen Mitarbeiterinnen Frau G. Bombach, Frau B. Düsing, Frau H. Kodym, Frau E. Rüdiger, Frau K. Schmieder, Frau T. Tschöpe und Frau K. Volkmann. Bei den Herrn Dr. D. Schlösser (Universität Mainz) und Herrn Dr. G. Matheis (Technische Universität Berlin) möchte ich mich recht herzlich für die Durchführung der Analytik an den Feststoffproben, bei Herrn J. Detmers (Max-Planck-Institut Bremen) für die mikrobiologischen Untersuchungen bedanken.

Für praktische und fachliche Unterstützung und Hinweise bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Antonow, Herrn U. Fankhänel, Herrn Dr. R. Kleeberg, Herrn M. Martin, Frau Dr. J. Pinka, Herrn Dr. A. Renno, Frau G. Weiser. Bei allen, die mir halfen und hier nicht namentlich genannt sind, bedanke ich mich nicht weniger.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von ganzem Herzen für Geduld und „Rückendeckung“.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Zielstellung	3
3 Die Freiburger Polysulfiderzlagerstätte	4
3.1 Lithologie und Pedologie	4
3.2 Tektonik und Gangvererzung	5
3.3 Lagerstätte und Bergbau	6
3.4 Hydrologie und Hydrogeologie	7
3.5 Geochemie der Subprovinz	8
4 Methodik, Analytik, Fehlerbetrachtung	11
4.1 Strategie der Untersuchungen	11
4.2 Methodik der Probenahme	13
4.3 Analytik der Wasserbeschaffenheit	13
4.4 Elementanalytik der Feststoffe	14
4.5 Fehlerbetrachtung	16
4.6 Mineralogische Untersuchungen	17
4.7 Sonstige Untersuchungen	18
5 Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse	19
5.1 Mobilisation aus Primärmineralen	19
5.1.1 Oxidation der sulfidischen Erze	19
5.1.2 Lösung von Gangarten	31
5.1.3 Gesteinsverwitterung	31
5.1.4 Geomikrobiologie	35
5.1.5 Mobilisierung gelöster Frachten	37

5.2 Migration im Grubenwasser	39
5.2.1 Niederschlag, Sicker- und Grundwasser	39
5.2.2 Versauerung und Schwermetallanreicherung	44
5.2.3 Saisonale Variabilität der Grubenwasserbeschaffenheit	49
5.2.4 Hydrogeochemische Verhältnisse in einem Sulfiderzgang	53
5.2.5 Komplexbildung und Phasensättigung	57
5.2.6 Wässer alter Abbaue und lagerstättenexterne Einflüsse	66
5.2.7 Anhebung des pH-Wertes und Fällung	71
5.2.8 Mischung von Grubenwässern in Stolln	77
5.2.9 Der Flutungsraum	86
5.3 Präzipitation - Fällungsprodukte der Grubenwässer	97
5.3.1 Interpretationsgrundlage	97
5.3.2 Fe-Oxihydroxide, -Hydroxide und -Hydroxosulfate	98
5.3.3 Al-Hydroxide, -Hydroxosulfate und -Silicagele	103
5.3.4 Pyroauritminerale	109
5.3.5 Cu- und Zn-Karbonate und -Hydroxide	111
5.3.6 Manganate	114
5.3.7 Sulfate, Arsenate	117
5.3.8 Präzipitation durch Mikroorganismen	122
6 Das hydrogeochemische System in der Erzgrube	124
6.1 Klassifikation der Grubenwässer	124
6.2 Hydrochemische Entwicklungen	127
6.3 Geochemische Barrieren	129
6.4 Bewertung und Wichtung der Schwermetalle, Al und As	134
7 Zusammenfassung	137
Literaturverzeichnis	I-VIII
Anlagenverzeichnis	IX

Verwendete Abkürzungen und Begriffe

Abbau:	ausgeerzter, abgebauter Gangabschnitt
Abraum:	Nebengestein (→Abraumhalde), z.T. erzhaltig
Ausbiß:	auch Ausbißzone, Ausstreichen eines Erzganges an der Erdoberfläche
Erzgänge und Stolln:	SHSt: Schwarzer Hirsch Stehender WHSt: Wilhelm Stehender HGSt: Hauptstollngang Stehender KBSt: Kirschbaum Stehender VGSn: Verträgliche Gesellschaft Stolln HUSn: Hauptstolln Umbruch RSSn: Rothsönberger Stolln
Flutungsraum:	wassererfüllter bergmännischer Hohlraum, Flutungswasser ist das Grubenwasser im Flutungsraum; das Flutungswasser fließt am Überlauf (i.d.R. Schacht) in den tiefsten wasserabführenden Stolln
Grube/Grubengebäude:	Gesamtheit aller bergmännischen Hohlräume, ökonomische Einheit
Grubenwasser: hangend: Letten:	untertägig, in der Grube angetroffenes Fließ(Stand-)wasser im Sinne von „oben“, „Oberseite“ toniges Gestein (aus Sekundärmineralen, Tonmineralen, in der Grube oft resterzhaltig) auf Klüften oder am Kontakt eines Ganges mit dem Nebengestein, auch durch Verwitterung geprägt, oft erzhaltig
liegend:	im Sinne von „unten“, „Unterseite“
Mundloch:	übertägiger Austritt eines Stollns
Probenbezeichnungen:	siehe Anlage I
Sinter:	Fällungssediment in Form von Stalaktiten, „Sinterwänden“ usw.
Sohle:	einheitliches (Höhen-)Niveau von bergmännischen Auffahrungen
Spezies, Schreibweise in den Abbildungen:	Fe+3: $\text{Fe}^{+3}(\text{aq})$ FeOH+2: $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ Fe(OH)2+: $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ Fe(OH)3: $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$
Stolln:	oft wasserabführende (aus dem Bergwerk), horizontale Strecke in ein Tal
Versatz:	in der Grube verbliebener Abraum, z.T. resterzhaltig
Verwitterungsmatrix:	alle Medien, die außer den Gängen in der Grube Resterze führen können, z.B.: Versatz, Abbauschutt, -grus, Sekundärmineralmatrix, Letten usw., enthält Porenwasser bzw. Verwitterungslösung (stark mineralisiert)

1 Einleitung

Sulfide gehören zu einer weit verbreiteten, charakteristischen Mineralklasse, die bei der Bildung von Erzlagerstätten eine entscheidende Rolle spielen. Zur Sulfidbildung neigen insbesondere die Schwermetalle Ag, Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Ni, Co Fe und Mn sowie das Element As. Sie werden unter reduzierenden Bedingungen aus hydrothermalen Lösungen, aus anaeroben Wässern bzw. in kohlenstoffreichen (organogenen) Sedimenten sowie magmatisch abgeschieden. An der Erdoberfläche, in aerober Umgebung sind die Sulfide instabil und werden oxidiert.

Durch Aufschluß und Abbau von sulfidischen Erzen können der Grundwasserspiegel abgesenkt (Sauerstoffzutritt) und zusätzliche Reaktionsoberflächen (Resterze, Abraum) geschaffen werden. Aus den Gruben treten dann saure Wässer aus, die hohe Sulfat- und Schwermetallkonzentrationen als Schadstofffrachten führen können (Alpers & Blowes 1994, Jambor & Blowes 1994). Besonderheiten stillgelegter Gruben sind dabei die Langzeitwirkung des erhöhten Metallaustrags (Jahrzehnte bis Jahrhunderte), teils punktförmige Schadstoffquellen (austretende Grubenwässer) sowie der Direkteintrag in Fließgewässer. Unmittelbar mit dem Abbau ist meist die Erzaufbereitung und Verhüttung verbunden, die eine zusätzliche, regionale Dispersion der Metalle auf der Erdoberfläche zur Folge haben kann (z.B. Emission, Tailings).

Die Umweltbelastung der Freiburger Region im Erzgebirge mit Schwermetallen und Arsen ist auf diese Weise durch Bergbau, Erzaufbereitung und -verhüttung verursacht worden (Schlenker 1987, Schröder et al. 1990). Diese Industrie entstand lokal in der Folge der Jahrhunderte währenden Gewinnung von Ag, Pb und Zn aus der Freiburger polysulfidischen Ganglagerstätte (Abb. 1). Die hydrothermal gebildeten Erzgänge führen hauptsächlich Sulfide von Fe-, As-, Zn-, Pb-, Cu- und Ag. Nach der Stilllegung der Grube (1970) und dem Niedergang der Bergbaufolgeindustrie (1990) sind es vor allem Halden, Tailings und offene Grubenbaue, aus denen Schwermetalle und Arsen gelöst und über den Wasserpfad verlagert werden. Die Freiburger, Zwickauer und Vereinigte Mulde, die ein Gebiet von etwa 7600 km² entwässern (Beuge 1995), darunter die Freiburger Metall- und Bergbauprovinz (Baacke et al. 1996, Martin et al. 1994), gelten als Haupteinträger für Schwermetalle in die Elbe. Schadstoffquellen, wie die Stollnwässer der Freiburger Grube haben entscheidenden Einfluß auf die Qualität dieser Flüsse (Hoppe 1995).

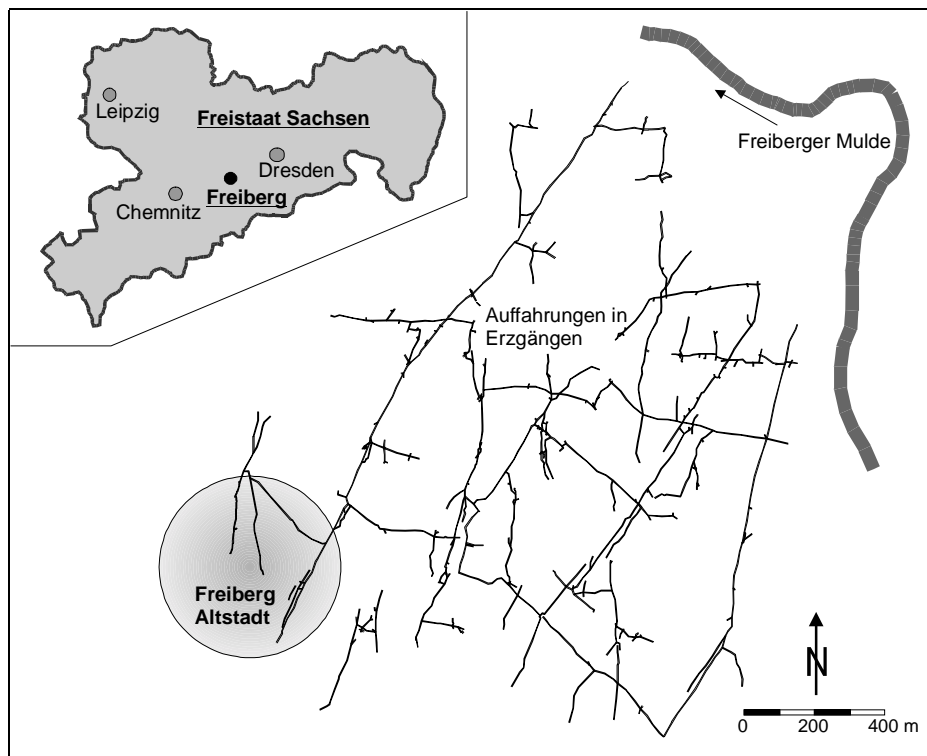


Abb. 1: Bergmännische Auffahrungen in der Grube Freiberg, die dem Verlauf der Haupterzgänge in der Sulfidlagerstätte folgen (hier dargestellt: Sohle auf dem Niveau der Freiberger Mulde).

Der Elementaustrag durch das Grubenwasser nach der Stilllegung einer Erzgrube kann anhand der Über- bzw. Unterschreitung einer kritischen Schadstoffkonzentration (Grenze verfahrenstechnischer, ökonomischer Aufbereitung) in zwei Phasen eingeteilt werden. Den Monate bis wenige Jahre nach der Grubenflutung emittierten, zumeist extrem hohen Gehalten an Schadstoffen kann mittels Wasseraufbereitungsanlagen begegnet werden. Dagegen ist die Reinigung der Grubenwässer stillgelegter Tiefbaue mit ihren nach Jahrzehnten asymptotisch eingepegelten hohen, teils umweltgefährdenden Elementkonzentrationen (z.B. Sanchez et al. 1994, Webster et al. 1994, Routh & Ikramuddin 1996, Baacke & Degner 1999) wirtschaftlich oft nicht vertretbar. Für die Freiberger Grubenwässer wurde das z.B. von Cichos & Mühle 1993 oder Bischofsberger 1999 belegt.

Ein Konzept zur Eindämmung der permanenten Restausträge ist die Installation naturnaher oder die Verbesserung bereits vorhandener geochemischer Barrieren (Bailey et al. 1996, Reuther 1996, Baacke et al. 1999) für Schwermetalle und As in einer Grube. Voraussetzung für Eingriffe in die Stoffflüsse ist die detaillierte Klärung der zu den jeweils typischen geochemischen Signaturen im Grubenwasser führenden Reaktionen und Prozesse.

2 Zielstellung

Über die chemischen Prozesse in natürlichen Oxidationszonen ausstreichender Sulfidmineralisation existieren umfangreiche Untersuchungen u.a. zum Zweck der Prospektion. Anders als dort interessieren für die Umweltbewertung in bergmännisch geschaffenen, untertägigen Oxidationszonen eine erheblich umfangreichere und über lange Zeiträume wirkende Elementmobilisation. Als Ursache sind zu nennen:

- Vergrößerung der Reaktionsoberflächen,
- Verbleib von resterzhaltigem Material in der Grube,
- Eintritt von Grundwässern und Luftsauerstoff.

Mit dieser Arbeit sollten die Mechanismen geklärt werden, die in einer stillgelegten Gangerzgrube zusammenwirken und zu den am Stollnmundloch beobachteten Wasserqualitäten führen. Die Doppelfunktion des Grubengebäudes als Schadstoffquelle und Schadstoffsinke soll verdeutlicht werden. Besondere Berücksichtigung sollen die umweltgeochemisch relevanten Schwermetalle Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn sowie Al, As und Sulfat finden. Sie werden von zahlreichen Autoren als potentielle Schadstoffe in aquatischen Systemen beschrieben (z.B. Appelo & Postma 1996, Merian 1984, Förstner & Wittmann 1981).

Es sollen die Wasserpfade vom Niederschlag über Bodenwasser und Grundwasser, Grubenwasser und Flutungswasser zum typischen Stollnwasser (Austritt) anhand von Fallbeispielen in der Grube Freiberg aufgezeigt werden. Dabei wird auf den Einfluß des Bodens, des Nebengesteins und besonders der Erzmineralisation eingegangen. Es sollen wichtige Reaktionen und Prozesse charakterisiert werden, die den Schwermetall-, Al- und As-Austrag aus einer Grube regulieren. In den künstlich angelegten bergmännischen Hohlräumen der Lagerstätte führen Sulfidoxidation, Lösung, Fällung und Sedimentation vor allem in der Verwitterungsmatrix (erzhaltiges Material) und im Wasser zu typischen Signaturen saurer bis neutraler Grubenwässer, die sich in wasserabführenden Stolln überlagern und den Schadstoffaustrag über den Wasserpfad aus einer stillgelegten Sulfiderzgrube prägen. Die Bedeutung der einzelnen Einflüsse soll für die Schwermetalle, Al und As dargestellt und gewichtet werden. Zur Lösung dieser Aufgabenstellung bilden die Untersuchungen der Erzverwitterung sowie der Grubenwässer und ihrer hydroxidischen und hydroxosulfatischen Fällungsprodukte die Grundlage.

3 Die Freiburger Polysulfiderzlagerstätte

3.1 Lithologie und Pedologie

Zur Geologie des Freiburger Raumes bzw. Lagerstättenbezirkes gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, z.B. von Baumann (1958), Pietzsch (1962), Hofmann (1974), Gotte & Schust (1993). Die Böden werden in Fiedler et al. (1991), Heilmann & Symmangk (1994) und Winkler (1998) diskutiert.

Das Grundgebirge des östlichen Erzgebirges besteht überwiegend aus aufgewölbten Gneisen in einer Antiklinalstruktur. Im Freiburger und Brand-Erbisdorfer Raum ist der Gneis der unteren Gneisstufe als Kerngneis bzw. Innerer Graugneis verbreitet, der hauptsächlich als Freiburger Grau- oder Normalgneis auftritt (Anlage I). Er wird sporadisch von Granatglimmerschiefer, Amphibolith, Kersantit und Quarzporphyr begleitet. Randliche Texturvarietäten werden Brander, Wegefahrter und Himmelsfürster Gneis genannt. Weite Teile des Kerngneises werden von Sulfiderzgängen durchzogen. Die obere Gneisstufe, die die Freiburger Gneiskuppel umgibt, bildet der Äußere Graugneis, der Marienberger und Annaberger Gneis. Für die Untersuchungen ist die strukturelle und geochemische Homogenität des Freiburger Graugneises, des kristallinen Rahmengesteins der Lagerstätte im Bereich der Freiburger Grube vorteilhaft.

Die Hauptminerale des Kerngneises, Plagioklas, Kalifeldspat, Quarz, Biotit (Chlorit) und Muskovit, verwittern in Oberflächennähe zu einer lehmig-grusigen Gneiszersatzschicht aus reliktschen Primärmineralen sowie sekundären Tonmineralen und Limonit (Lokalbezeichnung: Gems). Dieser Verwitterungshorizont ist in seiner vertikalen und horizontalen Verbreitung durch einen stark wechselnden Charakter hinsichtlich gebirgsmechanischer Eigenschaften und Mächtigkeit gekennzeichnet.

Die Böden der Hartgesteinsregion des Bergvorlandes um Freiberg werden als z.T. stark lößbeeinflusste Hanglehm-Pseudogleye und Hangschlufflehm-Pseudogleybraunerden beschrieben. Sie bildeten sich über Hangschutt, Gneiszersatz und Hartgestein aus Fließerden, Abschlammmassen und kalkfreiem Löß bzw. Lößlehm durch periglaziale Bodenbildungsprozesse wie u.a. Solifluktionen und Kryoturbationen. Flüsse und Bäche (Freiberger Mulde, Striegis und Münzbach) hinterließen fluviatile Auesedimente. In zahlreichen, z.T. künstlichen Seen und Teichen entstanden limnische Ablagerungen. Als anthropogene Kompartimente überlagern Abraumhalden, Tailings, Deponien sowie Siedlungs- und Industrieflächen die geogenen Einheiten.

3.2 Tektonik und Gangvererzung

Arbeiten zu Tektonik und Metallogeneese veröffentlichten Baumann (1958, 1962, 1965), Hofmann (1965) und Brause (1990). Einen Teilbereich der Lagerstätte bearbeitete Tischendorf (1955). Historisch ist u.a. die Arbeit von Müller (1883) bedeutsam.

Während der sudetischen und erzgebirgischen Phase der variszischen Orogenese bildeten sich ein älteres und ein jüngeres Bruchspaltensystem im Kerngneis heraus. Es verursachte zwei Scher- und Fiederspaltensysteme. Die Scherspaltenspalten wurden tektonisch stärker beansprucht als die jeweiligen Fiederspaltenspalten. Sie dominieren mit im wesentlichen NNO-SSW streichenden und O-W streichenden Spalten das tektonische System und sind als ruschelartige, meist steil einfallende, häufig gut vererzte Gangkörper ausgebildet. Die Fiederspaltenspalten scharen sich den zugehörigen Scherklüften spitzwinklig an. Während N-S streichende oft stark zertrümmert und auskeilend auftreten, sind NW-SO streichende Fiedergänge häufig sehr gut ausgebildet und verbinden z.T. Scherspaltenspalten miteinander. Fiederspaltenspalten können ebenfalls als Erzgänge ausgebildet sein.

Die Vererzung folgte ausschließlich dem tektonischen Spaltensystem. Es kam zu einer zeitlichen Abfolge hydrothermalen Mineralisationen, die in den meisten der durchschnittlich 0,8 m mächtigen, bis mehrere km streichenden Gänge zwei oder mehr Mineralparagenesen hinterließ. Die primäre Mineralisation der Gänge wird in Formationen eingeteilt, die typische Paragenesen von Erzen und Gangarten umfassen und damit die Elementverteilung bestimmen (Anlage IV). Im Bereich der untersuchten Freiburger Lagerstätte sind dabei vor allem die kiesig-blendige Bleierzformation und fluorbarytische Bleierzformation von Bedeutung. Sie werden von den Hauptmineralen Pyrit, Pyrrhotin, Arsenopyrit, Sphalerit, Galenit, Kassiterit, Chalkopyrit, Tetraedrit, Proustit, Pyrargyrit und Markasit sowie Quarz, Baryt und Fluorit charakterisiert. Weniger verbreitet sind die Eisen-Baryt-Formation, die edle Braunspatformation und die BiCoNiAg-Formation, von denen die beiden letztgenannten Karbonspäte führen. Im Bereich der Gangkreuze bildeten sich „veredelte“ Mineralparagenesen aus. Das unmittelbare Nebengestein der Gänge erfuhr z.T. Mineralumwandlungen (Rösler & Kühne 1970) und Imprägnationen.

Durch exogene Einflüsse auf die Erze bildete sich im Ausblüßbereich der Gänge eine primäre Oxidations- und Zementationszone. Die Verwitterungsprozesse in der Oxidationszone hinterlassen eine Vielzahl an Sekundärmineralen mit unterschiedlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften.

3.3 Lagerstätte und Bergbau

Zahlreiche spezielle Akten des Staatsarchivs Dresden, Außenstelle Freiberg, belegen die bergbauliche Entwicklung der Region. Ausführliche Zusammenfassungen sind die Chronik der Grube Freiberg und die Bergschadenskundliche Analyse (Staatsarchiv Dresden). Allgemeinere Abhandlungen bieten z.B. Jobst (1973), Pforr et al. (1985), Wagenbreth & Wächtler (1986) und Jobst et al. (1994).

Seit dem 12. Jahrhundert wurden die Erze der Freiburger Lagerstätte auf Silber abgebaut. Über viele Jahrhunderte blieb die Erzgewinnung und die Ausdehnung der untertägigen Grube jedoch vergleichsweise bescheiden (Altbergbau). In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts (Einführung der Dampfmaschine, Fertigstellung des tiefen Rothschnberger Stollns, Verstaatlichung der Grube) konnte die Silberproduktion im Vergleich zum 16. bis 18. Jahrhundert von ca. 5 auf 25 bis 30 t/a gesteigert werden. Die Gewinnung von Blei gewann zunehmend an Bedeutung. Anfang des 20. Jahrhunderts kam der Bergbau im gesamten Revier völlig zum Erliegen (weltweit fallende Silberpreise, Hochwasserkatastrophe von 1898). Lediglich ein untertägiges Kavernenkraftwerk wurde seit 1915 betrieben. In den Jahren 1937 - 1945 (rüstungswirtschaftliche Interessen im Nationalsozialismus) wurde in der Grube in Halsbrücke (1939: Pb ca. 2 600 t/a) und ab 1940 in der Grube in Freiberg (1944: Pb ca. 800 t/a) wieder Erz zur Pb-, Zn- (Ag-, Fe-, S-) Gewinnung gefördert. In den Zeitraum 1947 bis 1969 (Autarkiestrebungen im sozialistischen Wirtschaftsraum) fiel die letzte Betriebsperiode in den Gruben in Halsbrücke und Großschirma (1950 - 1969: Pb ca. 1 800 t/a) sowie in Freiberg und Brand-Erbisdorf (1950 - 1969: Pb ca. 1 900 t/a). 1969 wurden die Gruben des Freiburger Bergbaus endgültig stillgelegt und bis zum Niveau des Rothschnberger Stollns (200 m NN) geflutet.

Die letzten zwanzig Jahre des Bergbaus hinterließen durch den Einsatz moderner Gewinnungs- und Verarbeitungstechnologien die nachhaltigsten anthropogenen Prägungen der stillgelegten Erzgrube sowie des Einflußgebietes der Aufbereitungs- und Hüttenstandorte. Besonders deutlich machen das Daten zum Umfang der Metallproduktion, Aufbereitungsrückstände sowie Abbauvolumen. So betrug das Hohlrauminventar der Grube Freiberg (Flutungsraum) bis 1950 ca. 1 Mio m³, während es zur Einstellung des Betriebs 1969 auf ca. 2,6 Mio m³ angewachsen war.

Die wichtigsten Informationen zur Grube wurden in Anlage VIII zusammengestellt.

3.4 Hydrologie und Hydrogeologie

Hydrogeologische Daten für den Freiburger Raum findet man in den Arbeiten von Rösner (1987), Berrios (1995), Baacke (1995), Kolitsch (1996) und Winkler (1998). Für die Grubenwässer sind neben der genannten Literatur vor allem ältere Arbeiten von Müller (1901), Östreich (1956), Rösler & Meier (1983), Gotte & Richter (1960), Meyer (1960), Leutwein & Weise (1962), Autorenkollektiv (1973), Milde (1973).

Der Freiburger Erzbezirk befindet sich im Einzugsgebiet der Freiburger Mulde und der Striegis im flachwelligen bis hügeligen Gebirgsvorland. Der Jahresniederschlag im humiden Klima der Freiburger Region beträgt ca. 840 mm (Berrios, 1995). Die lößlehmige Hauptlage und die grobklastische Basislage der Bodenbedeckung sowie der klüftungsfreundliche Gneis mit mäßigem bis starkem Zerrüttungsgrad bestimmen die Grundwasserneubildungsrate. Die Mächtigkeit der Basislage, die i.d.R. eine gute Wasserdurchlässigkeit aufweist, schwankt stark zwischen 0 bis mehrere Meter. Die Grundwasserneubildungsrate wird mit 3,3 bis 3,9 l/s·km² angegeben (Berrios 1995, Kraft & Schräber 1982).

Die Grundwasseroberfläche befindet sich in ca. 1 bis >6 m Tiefe (Rösner 1987). Es wird von einer gesättigten Grundwasserzone im Kluftwasseraquifer des Gneiskörpers ausgegangen. Die Klüfte im weiten Sinne weisen sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Sie reichen von kleinen Rissen bis zu komplexen Drusensystemen in den Erzgängen.

Durch die bergmännischen Auffahrungen bildete sich ein internes, hydraulisches Teilsystem heraus, welcher als spezieller Aquifer angesehen werden kann, der in enger Wechselwirkung mit seiner unmittelbar benachbarten geogenen Hydrosphäre steht. Die hohen Wasseraufnahmekapazitäten offener Grubenbaue ($k_f = 10^0 - 10^{-1}$ (Milde 1973)) entlasten die Grundwasserleiter lokal durch die Depression des Grundwassers bis zum Flutungsniveau. Zusätzlich bieten sie dem Sicker-, Grundwasser sowie Zwischenabfluß der Pedosphäre ideale Wegsamkeiten. Das Grubenwasser wird z.T. über alte Stolln der Freiburger Mulde (320 m NN) zugeführt. Der tiefe Rothschnberger Stolln markiert bei 200 m NN die Oberfläche des Grundwassers im gefluteten Teil der Grube (Kap. 5.2.8, Abb. 49). Er nimmt die Flutungswässer an den Überläufen der Freiburger Grube und weiterer Grubenteile der Lagerstätte auf und entwässert in den Fluß Triebisch bei Meißen.

3.5 Geochemie der Subprovinz

Zur Geochemie der regionalen Lithosphäre, Pedosphäre und der Erzgänge kann insbesondere auf Arbeiten von Starke & Rentsch (1959), Baumann (1958, 1965), Beuge (1978), Scherchan (1980), Pälchen et al. (1987 und 1982), Voland et al. (1989), Fiedler et al. (1990, 1991), Ossenkopf et al. (1993), Conde (1993), Kardel et al. (1996) und Barth et al. (1996) verwiesen werden. Hydrogeochemisch relevante Arbeiten sind die von Haubrich (1992), Baacke (1995), Kolitsch (1996), Degner (1996) und Winkler (1998) zu Grubenwässern sowie die von Hoppe (1995), Martin et al. (1994), Murglat (1994) und Beuge et al. (1995) zu den oberirdischen Fließgewässern. Zierath (1981), Voland (1991) und Cichos & Mühle (1993) beschäftigten sich mit regionalen atmosphärischen Elementdepositionen.

Der Freiburger Lagerstättenbezirk wird als geochemische Subprovinz des Erzgebirges bezeichnet. Schwerpunkt geochemischer Betrachtungen sind deshalb die Charakteristika dieser Region, die erhöhten Gehalte der Schwermetalle Pb, Zn, Cd, Cu sowie des As in Pedo-, Hydro- und Atmosphäre. Sie können der geogenen, mineralisationsbedingten Grundbelastung und der anthropogenen (historischen) Entwicklung der Technosphäre zugeordnet werden.

Der Freiburger Graugneis gehört zu den sauren, katazonal-parametamorphen Gesteinen. Er setzt sich aus 30,5 % Quarz, 36,2 % Plagioklas, 9,1 % Orthoklas, 17,5 % Biotit (chloritisiert) und 6,5 % Muskovit zusammen. Sein Spurenelementgehalt ist entsprechend dem der Parametamorphite des gesamten Erzgebirges gering (Tab. 1).

Tab. 1: Ausgewählte Daten zur Geochemie des Freiburger Gneises (Beuge 1978, Scherchan 1980).

Gestein Freiberg		As [ppm]	Cd [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]
Freiburger Graugneis		7	1	25	35	58
SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	CaO [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]
66,7	15,2	5,20	1,46	2,03	2,75	4,10

Die Böden der Region entstanden aus dem Gneis bzw. Gneiszersatz und den weichselzeitlichen Lößeinträgen. In der Pedosphäre wurden durch Akkumulationsprozesse während der Bodenbildung sowie insbesondere durch den lokalen Einfluß hydrothermalen Gangvererzungen (Dispersionshöfe) und durch z.T. weitflächige anthropogene Kontaminationen (Erzbergbau, Buntmetallurgie) zahlreiche Spurenelemente, speziell Schwermetalle und As angereichert (Tab. 2).

Tab. 2: Ausgewählte geochemische Daten der Freiburger Böden (FG: Freiberg) (°: Ossenkopf et al. 1993; *: Voland 1989).

Oberboden Freiberg	As [ppm]	Cd [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]
pedogener Hintergrund°	18	0,4	10	40	90
stark mineralisiert°	45	2,5	25	100	200
Hütte FG, anthropogen*	-	bis 61	170	750	2450

In den Erzgängen treten chalkophile Elemente als Hauptkomponenten in Form von Sulfiden auf. Die Geochemie der hydrothermalen Mineralisation ist naturgemäß starken Schwankungen unterworfen. Regionalgeochemisch relevant sind vor allem erzreiche Gänge mit großen Ausbißzonen (Tab. 3, Anlage IV).

Tab. 3: Geochemie ausgewählter, erzreicher Gänge in der Grube Freiberg (Staatsarchiv Dresden); *: die Cd-Gehalte entsprechen ca. 1/100 der Zn-Konzentration.

Erzgänge Freiberg	As [%]	Cd [%]	Cu [%]	Pb [%]	Zn [%]
Kirschbaum Sth.	2,35	0,06*	0,22	2,9	6,1
Schwarzer Hirsch Sth.	0,48	0,06*	0,62	4,5	5,9
Wilhelm Sth.	0,52	0,07*	0,40	6,6	6,6

Für den weiträumigen anthropogenen Eintrag sind vor allem Immissionen durch trockene Deposition von Stäuben sowie durch die mit dem Niederschlag in den Boden eingetragenen Stoffmengen interessant. Die hohen Schwermetallgehalte unterstreichen den Einfluß der Metallurgiezentren auf die Region (Tab. 4).

Tab. 4: Quantifizierung der Schwermetall- und Arsenmengen, die über die regionale Atmosphäre im Freiburger Raum verbreitet wurden (berechnet aus Daten von: °: Zierath 1981 (Nd: Niederschlag); *: Kempe 1994; #: Rank 1991).

Immission Freiberg	As [t/km ² ·a]	Cd [t/km ² ·a]	Cu [t/km ² ·a]	Pb [t/km ² ·a]	Zn [t/km ² ·a]
Nd 1981 (840 mm)°	-	3,4	120	230	210
Staub 1993*	5,2	1,5	-	109	199

Emission Freiberg	As [t/a]	Cd [t/a]	Cu [t/a]	Pb [t/a]	Zn [t/a]
Hütten der Region 1989#	31	1,4	-	61	-

Die hydrogenkarbonatisch-sulfatischen bis sulfatischen, kalziumbetonten Grund- und Oberflächenwässer zeichnen sich durch eine geringe Mineralisation aus (Tab. 5). Aus Gestein und Boden sowie Halden, Tailings, Deponien usw. (z.B. Muldenhütten) werden Stoffmengen mobilisiert und innerhalb der Hydrosphäre verlagert. Durch die Sulfidverwitterung im Bereich der Gangvererzungen entstehen saure, sulfathaltige Wässer, die große Mengen lagerstättenrelevanter Schwermetalle aufnehmen können. Der untertägige Bergbau vergrößerte die Oxidationszone der Lagerstätte enorm und ist indirekt die anthropogene

Ursache für die Kontamination der im bergmännischen Hohlrauminventar der Lagerstätte als Grubenwässer bezeichneten Sicker- und Grundwässer (Tab. 5).

Tab. 5: Ausgewählte hydrogeochemische Daten für Wässer der Freiburger Region; Grundwasser Dittersbacher Rösche (DR): Grundwasser im Gneis, untertägige Probe; Grubenwasser Freiberg (FG): Verträgliche Gesellschaft Stolln; Freiburger Mulde vor und nach Freiberg ([#]: Murglat 1994).

Wässer	SO ₄ [mg/l]	Cl [mg/l]	HCO ₃ [mg/l]	Ca [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]
Grundw. DR	42	6,6	16	22	11	7,6
Grubenw. FG	790	88	7	140	70	50

Wässer Freiberg	As [µg/l]	Cd [µg/l]	Cu [µg/l]	Pb [µg/l]	Zn [µg/l]
Grundwasser Dittersbach	2	0,03	1	0,7	2
Grubenwasser Freiberg	6	420	690	46	42 500
Freiberger Mulde vor FG [#]	1,4	0,2	2	1	27
Freiberger Mulde nach FG [#]	5,3	14	6	4	455

Die Schadstoffe schädigen die Umwelt vor allem als gelöste, d.h. mobile und meist sehr reaktive Spezies, vor allem im Bereich ihrer regionalen Dispersionsareolen in Gewässern und Gewässersedimenten (Tab. 6) sowie Böden, speziell in Aueböden. Auf dem Wasserpfad verlassen sehr hohe Frachten an Schwermetallen das Initialbelastungsgebiet Freiberg und sind mitverantwortlich für Grenzwertüberschreitungen betroffener Umweltkompartimente bis zur Mündung der Elbe (Hamburger Hafenschlick) oder bis zu Einträgen von z.B. Sulfat in das Meerwasser.

Tab. 6: Schwermetalle und Arsen im Sediment (<20 µm) der Freiburger Mulde (gerundet) vor der Bergbauprovinz Freiberg (Quelle bis Freiberg) und danach (Freiberg bis Mündung in die Elbe) (Hoppe 1995).

Flußsediment Freiberg	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Freiberger Mulde vor FG	110	20	92	280	840
Freiberger Mulde nach FG	620	230	580	3200	7600

Die offenen und dynamischen geochemischen Kreisläufe der Elemente sind außerordentlich komplex, weshalb Stoffmengenbilanzen im Gesamtsystem nur eingeschränkt gemacht werden können. Starke anthropogene Veränderungen rufen enorme umweltgeochemische Ungleichgewichte hervor, in deren oft Jahrhunderte andauernden, natürlichen Ausgleichreaktionen sich geochemische Bestandsaufnahmen vor allem als Zeitzeugen einordnen müssen.

4 Methodik, Analytik, Fehlerbetrachtung

4.1 Strategie der Untersuchungen

Für die Untersuchungen in der Grube Freiberg stand der aktuelle, offizielle Aufsichtsbereich des Lehr- und Besucherbergwerks Himmelfahrt Fundgrube zur Verfügung. Er erschließt nur einen sehr kleinen Teil des Bergwerks. Die untertägigen Beprobungen und Messungen bleiben deshalb zwangsläufig auf zugängliche oder speziell für diese Arbeit zugänglich gemachte Lokalitäten beschränkt. Die durchgeführten Untersuchungen besitzen daher im wesentlichen qualitativ beschreibenden Charakter und dienen vor allem der Entflechtung systemrelevanter, verallgemeinerbarer Faktoren, Reaktionen und Prozesse.

In Abb. 2 sind die Wasserpfade schematisch im offenen, durchströmten System der untertägigen Grube dargestellt, aus dem die Elementfrachten kontinuierlich ausgetragen werden.

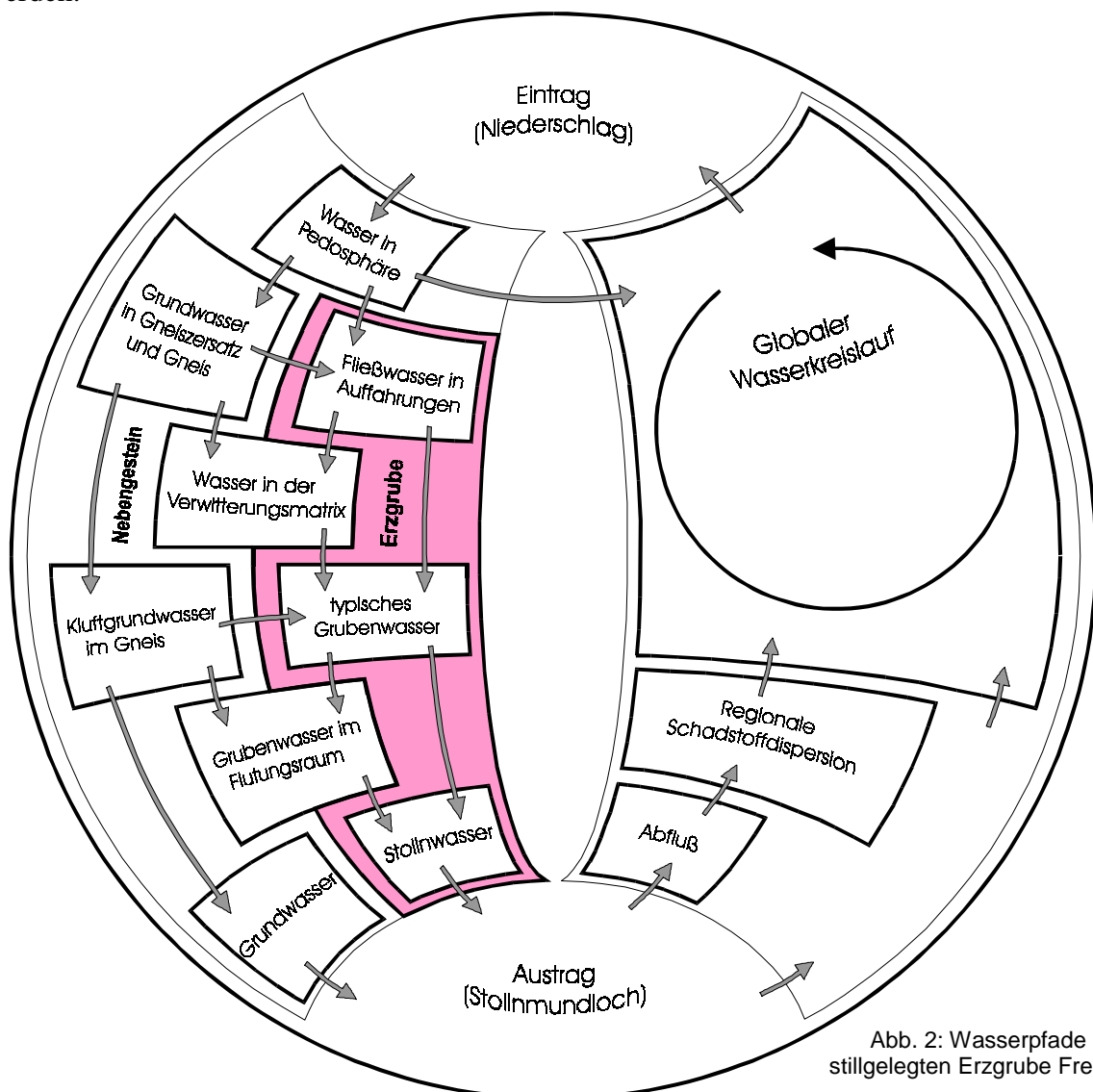


Abb. 2: Wasserpfade in der stillgelegten Erzgrube Freiberg.

Die Ergebnisse werden in den Themenkreisen *Mobilisation*, *Migration* und *Präzipitation* dargelegt, die in Arbeiten zahlreicher Autoren unter verschiedenen Aspekten diskutiert wurden (Mobilisation: z.B. Smirnow 1954, Alpers & Blowes 1994, Evangelou 1995, Banfield & Nealson 1997; Migration: z.B. Pourbaix 1974, Turner et al. 1981, Brookins 1988; Präzipitation: z.B. Nordstrom 1982, Alpers et al. 1989, Sigg & Stumm 1994, McCarthy et al. 1998 u.v.a.).

Die Interpretation wird an ausgewählten Fallbeispielen durchgeführt, an denen wichtige Teilprozesse untersucht wurden:

- *Oxidation und Lösung*: Verwitterungsmatrix (erzhaltiges Material) aus Erzgängen der kb-Formation,
- *Ursprung und Versauerung von Grubenwasser*: Vertikaler Fließweg des Wassers durch den Boden und die Abbaue eines Erzganges (Schwarzer Hirsch Stehender),
- *Variabilität von Wässern in einem Erzgang*: Wässer aus den Abbauen einer Sohle eines Erzganges (Wilhelm Stehender),
- *Übertägige Einflüsse*: Anthropogen hervorgerufene Besonderheiten in Grubenwässern (Hauptstollgang und Kirschbaum Stehender),
- *natürliche pH-Anhebung bis Neutralisation*: Fließweg in einer horizontalen Strecke (Geharnischt Männer Spat),
- *Mischung und Homogenisierung*: Die wasserabführenden Stolln und der Flutungsraum der Grube,
- *Geochemie und Mineralogie der Sedimente*: Präzipitate aus den Wässern der untersuchten Lokalitäten.

Die Auswertung der untersuchten Feststoffe erfolgt vorwiegend anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Röntgendiffraktogrammen, IR-Spektrogrammen und geochemischen Daten. Die Auswertung der Wässer erfolgte vorwiegend auf der Grundlage der analytisch ermittelten Konzentrationen und (Feld-)Parameter und den Ergebnissen der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung mit dem Programm „PHREEQC“ (Parkhurst 1995) unter Verwendung der Datenbank „WATEQ4F“.

4.2 Methodik der Probenahme

Die *Wasserproben* wurden mittels Polyethylenflaschen oder Polyethylenschöpfer möglichst unter der Wasseroberfläche entnommen. Vor Ort wurden Wassertemperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration, Sauerstoffsättigung und z.T. die Fe(II)- und Fe(III)-Konzentration ermittelt. Verwendet wurden die WTW-Meßgeräte LF 318, pH 320, Oxi 320, ein HACH-Feldphotometer (DR/2000) sowie eine Marine Meßsonde. Der andere Teil der Probe wurde zur Abtrennung von *Schweb* in einem Vakuum-Filtersystem mittels einer NALGENE®-Handvakuumpumpe mit 450 nm-Zelluloseacetat-Filtern membranfiltriert und in je eine 100 ml- und 500 ml-Polyethylenflasche abgefüllt. Die Wässer in den 100 ml-Flaschen wurden für die Al-, As- und Schwermetallanalytik mit 0,5 ml konz. HNO₃ (suprapur) fixiert und gefrierkonserviert. Die 500 ml-Teilprobe wurde zur Hauptanionen- und -kationenanalyse verwendet. Die Filter mit Schweb wurden in PE-Petrischalen aufbewahrt.

Die *Sedimente* wurden mit Plastikschröpfern, -löffeln oder -sieben in 250 ml-Polyethylen-Dosen gesammelt. Proben aus Erzzersatz, Erzen, Gestein oder Gesteinszersatz wurden in verschließbaren Folientüten aufbewahrt.

Alle Probenahmegefäße wurden mit verdünnter, heißer HNO₃ gereinigt und mit bidestilliertem Wasser nitratfrei gespült. Filtersystem und sämtliche Probenahmehilfsmittel wurden mit destilliertem Wasser gesäubert und wie die Probenahmegefäße mit Probematerial konditioniert. Die Proben wurden mit Abkürzungen des Ganges, seiner Ausrichtung, der Sohle und der Probennummer codiert (Anlage II). Die Probenahmepunkte sind in Anlage IIIa-c dokumentiert.

4.3 Analytik der Wasserbeschaffenheit

Die Wässer wurden hauptsächlich im geochemischen Labor des Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg analysiert. Wichtige Einzeldaten sind in Anlage V tabelliert.

Die Bestimmung des Hydrogenkarbonats erfolgte unmittelbar nach der Probenahme titrimetrisch mittels 0,01 N H₂SO₄, die des Kalziums und Magnesiums titrimetrisch mittels des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure. Sulfat, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Fluorid und Bromid wurden ionenchromatographisch am Gerät 690 IC Metrohm oder IC Biotronik 2001 der Fa. Eppendorf (Institut für Geologie) analysiert. Natrium und Kalium wurden

atomemissionsspektrometrisch mit dem Gerät AAS 3 der Fa. Carl-Zeiss-Jena bestimmt. Die Bestimmung der Schwermetalle Ag, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, sowie Aluminium erfolgte mittels Atomemissionsspektrometrie im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) mit dem Spektrometer Plasma 1000 der Fa. Perkin Elmer mit Ultraschallzerstäuber. Cd- sowie geringe Pb- und As-Konzentrationen wurden am AAS-Spektrometer 4100 ZL der Fa. Perkin Elmer mittels Elektrothermischer Atomisation (Cd, Pb) bzw. Hydridtechnik (As) bestimmt. Für Schwermetalle, As und Al ergeben sich die in Tab. 7 angegebenen Bestimmungsgrenzen.

Tab. 7: Bestimmungsgrenzen (BG) der ICP (Ultraschallzerstäuber) für Schwermetalle und Al bzw. Hydridtechnik-AAS für As und ET-AAS für Cd, Pb in den Wasserproben.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Methode	ICP	AAS	AAS	ICP	ICP	ICP	ICP	AAS	ICP
BG [$\mu\text{g/l}$]	10	1	0,1	5	10	1	10	10	10

4.4 Elementanalytik der Feststoffe

Die Filter wurden vor der Probenahme mit bidestilliertem Wasser gespült und vor und nach der Filtration mit *Schweb* bei 105 °C getrocknet und mittels der elektronischen Halb-Mikro-Analysenwaage MC 1 der Fa. Sartorius ausgewogen. Der Aufschluß erfolgte im Mikrowellendruckaufschlußverfahren mit der Aparatur PMD der Fa. Analysentechnik Kürner in Königswasser bei 10 min Aufschlußzeit. Die 10 ml Aufschlußlösung wurden mit 450-nm-Zelluloseacetatfiltern ultrafiltriert mit dem ICP-Spektrometer Plasma 1000 der Fa. Perkin Elmer mit Cross-Flow-Zerstäuber, Cd- sowie geringe Pb- und As-Konzentrationen mittels ET-AAS (Cd, Pb) bzw. Hydridtechnik-AAS (As) am Spektrometer 4100 ZL der Fa. Perkin Elmer bestimmt. Dabei gelten die in Tab. 8 aufgeführten Bestimmungsgrenzen. Die Analysenergebnisse wurden in mg/l Konzentration in der Wasserprobe umgerechnet (partikuläre Fracht, Anlage IIIe) und sind daher nicht direkt mit den Bestimmungsgrenzen im Königswasser vergleichbar. Die Filtratrückstände wurden quantitativ in die Aufschlußlösung überführt.

Tab. 8: Bestimmungsgrenzen (BG) der ICP (Cross-Flow-Zerstäuber) für Schwermetalle und Al bzw. Hydridtechnik-AAS für As und ET-AAS für Cd, Pb in den Aufschlußlösungen für Filter.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Methode	ICP	AAS	AAS	ICP	ICP	ICP	ICP	AAS	ICP
BG [$\mu\text{g/l}$]	500	5	0,1	10	100	10	100	50	10

Die *Sedimente* (Anlage VI) mußten nur teilweise mittels Achatmörser zusätzlich zermahlen werden. Alle Proben wurden quantitativ < 100 bzw. < 63 µm gesiebt. Der zur chemischen Analyse verwendete Probenteil wurde im Trockenofen bei 105 °C getrocknet.

Ein Teil der Sedimente wurde mit *Königswasser* in der Apparatur Behr TRS 200 der Fa. Labor-Technik Düsseldorf nach DIN 38414 aufgeschlossen. Die Messung erfolgte analog der Methode für Schwebaufschlüsse. Die Bestimmungsgrenzen für den Aufschluß von 1 g Probenmaterial wurden in mg/kg umgerechnet (Tab. 9). Die Gehalte an C, N und S wurden mit dem Elementanalysator vario EL der Fa. Analysensystem GmbH Hanau gemessen.

Tab. 9: Bestimmungsgrenzen (BG) der ICP (Cross-Flow-Zerstäuber) für Schwermetalle und Al bzw. Hvdritechnik-AAS für As und ET-AAS für Pb in den Sedimenten.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Methode	ICP	AAS	ICP	ICP	ICP	ICP	ICP	AAS	ICP
BG [mg/kg]	50	10	0,01	1	10	1	10	5	1

Ein Teil der Sedimente wurden an der Johannes Gutenberg Universität in Mainz am Institut für Kernchemie mittels *Instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse* (INAA) untersucht. In Tab. 10 werden die Bestimmungsgrenzen für Schwermetalle und As aufgezeigt (die Al- und Pb-Bestimmung war nicht möglich). Eine Gesamtübersicht über die Meßbedingungen wird in Schlösser et al. 1998 gegeben.

Tab. 10: Bestimmungsgrenzen (BG) der INAA für einige Nuklide (Schwermetalle und As) in den Sedimenten.

	Al	⁷⁶ As	¹¹⁵ Cd	⁶⁴ Cu	⁵⁹ Fe	⁵⁶ Mn	Ni	Pb	⁶⁵ Zn
BG [mg/kg]	n.a.	0,3	10	0,2	80	0,01	n.a.	n.a.	3

Ein Teil der Sedimente wurde im Geochemischen Gemeinschaftslabor der TU Berlin, Fachbereich 09, mittels *Röntgenfluoreszenzanalyse* (RFA) bestimmt. Die Bestimmung erfolgte an 1:10 mit Quarzmehl verdünntem Probenmaterial als Pulvertabletten. Sie wurden mit dem RFA-Spektrometer PW1404 der Fa. Philips gemessen. Die Verdünnung wirkt sich negativ auf Bestimmungsgrenzen aus. In Tab. 11 sind die unteren Kalibrationsgrenzen für Schwermetalle, Al und As angegeben.

Tab. 11: Bestimmungsgrenzen der RFA für Schwermetalle, Al und As in den Sedimenten; angegeben sind die unteren Grenzen der Kalibrationsbereiche (Matheis 1998) multipliziert mit 10 (Probenverdünnung); Angaben in mg/kg.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
BG [mg/kg]	2600	20	40	1000	700	400	100	100	100

4.5 Analytische Qualitätssicherung und Fehlerbetrachtung

Zur Kontrolle der *Wasseranalytik* wurde die Standardwasserprobe CRM 1643c des National Institute of Standards and Technology, USA analysiert. Für die Schwermetall- Al- und As-Bestimmung wurden die in Tab. 12 dargestellten Standardabweichungen ermittelt. Die Standardabweichungen bei der Bestimmung der Hauptelemente in den Grubenwässern betragen 1 bis 3 %.

Tab. 12: Mittelwerte (\bar{X}), Standardabweichungen (S) und Sollwerte bei der Elementbestimmung in der Standardwasserprobe (CRM 1643c) aus n=7 Mehrfachbestimmungen ($n_{Fe} = 8$, $n_{As} = 5$).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
\bar{X} [mg/l]	0,11	0,08	0,012	0,019	0,10	0,032	n.a.	n.a.	0,66
S [%]	10	3,4	4,0	20	9,2	2,8	-	-	5,4
Soll [mg/kg]	0,114	0,08	0,012	0,019	0,107	0,035	0,061	0,035	0,074

Die Fehlerquellen für das Verfahren zur Gewinnung der *Schwebstoffe* werden ausführlicher im Kap. 5.2.4 diskutiert. Die in Tab. 13 gezeigten Standardabweichungen des Verfahrens schließen die Fehler der Filtration, der Trocknung, des Aufschlusses und der Analysenmethode ein.

Tab. 13: Mittelwerte (\bar{X}) und Standardabweichungen (S) bei der Elementbestimmung im Königswasseraufschluß des Schweb des Flutungswassers der Grube Freiberg (RZScR1) aus n=5 Mehrfachbestimmungen.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
\bar{X} [mg/kg]	0,40	0,061	0,0004	0,013	2,05	0,011	0	0,052	0,057
S [%]	12	6	23	12	8	60	-	8	23

Es ist nur eingeschränkt möglich die *Sedimente* in Form von Sintern und Absätzen mit reproduzierbaren Ergebnissen zu beproben. Die Analysendaten gelten für die vom Bearbeiter nach bestem Ermessen gewonnenen Teile der teilweise sehr inhomogenen Sedimente zum Zeitpunkt der Probenahme (lagig-schichtiger Aufbau der Sinter im μm -Bereich, diffusen Übergänge in andere Sinterbereiche, wechselnde Anteile klastischen Materials, geringe Sedimentmengen). Für die Beurteilung der Fehlerangaben sind die stark schwankenden absoluten Konzentrationen in den Sintern zu berücksichtigen (Tab. 14).

Tab. 14: Schwankungsbreite der bestimmaren Elementkonzentrationen in den Grubensedimenten der Grube Freiberg (RFA).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
MAX [%]	40	19,3	0,077	9,6	62,6	52,4	0,82	8,1	9,5
MIN [%]	0,41	0,008	0,0003	0,002	0,04	0,009	0,0005	0,002	0,016

Die ermittelten Abweichungen der *Elementbestimmung im Königswasseraufschluß* der Referenzprobe „Sediment Stausee Glauchau“ können die Standardabweichung der Elementbestimmung in den Sedimenten wiedergeben (Tab. 15).

Tab. 15: Mittelwerte (X), Standardabweichungen (S) und Sollwerte bei der Elementbestimmung im Königswasseraufschluß des Referenzmaterials „Sediment Stausee Glauchau“ aus n=4 Mehrfachbestimmungen.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
\bar{X} [mg/kg]	34500	93,3	10,6	254	32400	386	78,4	179	737
S [%]	4,0	6,3	8,4	2,6	2,0	2,1	12,2	0,3	2,1
Soll [mg/kg]	37000	91,0	10,9	232	32000	402	87,5	172	825

Die Standardabweichungen für die *Elementbestimmung mittels RFA* muß als Erfahrungswert eingestuft werden und wird von Matheis (1998) mit etwa 20 % beziffert. Die Proben mußten für die RFA-Analysen aufgrund der teilweisen Überschreitung der Kalibrationsbereiche der Elemente (Fe, Mn) mit Quarzmehl verdünnt werden. Das Quarzmehl wurde zur Ermittlung der Blindwerte untersucht (Tab. 16). Zur Überprüfung wurde ein hämatitisches Eisenerz CRM 5405-90 der Fa. Breitländer (Breitländer 1997) als Referenzmaterial ausgewählt und mehrfach analysiert (Tab. 16).

Tab. 16: Mittelwerte (X), Standardabweichungen (S) und Sollwerte bei der Elementbestimmung mittels RFA im hämatitischen Referenzmaterial (CRM 5405-90) aus n=3 Mehrfachbestimmungen, Blindwerte für das zur Verdünnung verwendete Quarzmehl (QR: Quarz).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
\bar{X} [mg/kg]	11600	n.b.	n.b.	50	548000	6300	40	860	420
S [%]	20	-	-	44	0,1	1,4	50	0,6	3,3
Soll [mg/kg]	10800	140	-	-	548400	8000	-	970	890
QR [mg/kg]	2200	23	n.b.	4	180	18	2	n.b.	37

Bei der *Elementbestimmung mittels INAA* wurden die zertifizierten Standards BCR-144, BCR-146 und MZB-58 des Instituts für Geowissenschaften der Universität Mainz verwendet. Die analytischen Fehler für die Elementbestimmung in den Sedimenten der Grube Freiberg wurden von Schlösser et al. (1998) mit 5 bis 25 % je Element beziffert.

4.6 Mineralogische Untersuchungen

Im mineralogischen Labor der TU Bergakademie Freiberg wurden die Feststoffe mineralogisch charakterisiert. Die Ermittlung der qualitativen Phasenzusammensetzung der Sedimente erfolgte mittels *Röntgendiffraktometrie* (Allmann 1994) am RD 7 der

Fa. Freiburger Präzisionsmechanik GmbH mit CuK_α -Strahlung bei einer Spannung von 40 kV, einer Schrittweite von $0,05^\circ 2\theta$, in Zeitintervallen von 6 sec, in einem Winkelbereich von i.d.R. $5^\circ 2\theta$ bis $60^\circ 2\theta$. Dazu wurden die Proben luftgetrocknet, $< 30 \mu\text{m}$ aufgemahlen und im Ardenne-Vibrator homogenisiert. Eisenreiche Proben wurden mit CoK_α -Strahlung gemessen.

FTIR-Spektren wurden mit dem FT-IR Spektrometer FTS-40 A der Fa. BIO RAD Cambridge der Proben im MIR-Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen.

Nach kurzer Trocknung bei 100°C wurde 0,5 bis 0,8 mg Probenmaterial mit 300 mg wasserfreiem KBr (IR-Qualität) vermengt, $< 20 \mu\text{m}$ aufgemahlen, im Ardenne-Vibrator homogenisiert und bei einem Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ Torr mit einem Druck von 7 – 8 t zu 10 mm großen, ca. 1 mm dicken, klaren Tabletten gepreßt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an mikroskopisch ausgelesenen, auf Messingträgern präparierten und mit Kohlenstoff bedampften Feststoffproben wurden am Rasterelektronenmikroskop JSM 6400 der Fa. JEOL (Japan) im Institut für Geologie angefertigt. Qualitative und standardlose quantitative Analysen wurden dabei mit dem angeschlossenen **EDX-Spektrometer** Series II der Fa. Tracor (jetzt Noran) (USA) bei einem Abnahmewinkel von 40° durchgeführt. Meßbedingungen beim abbildenden und analytischen Arbeiten waren 20 kV Beschleunigungsspannung und 0,6 nA Strahlstrom. Die Zählzeit für die Punktanalysen bei fokussiertem Strahl auf den natürlichen Oberflächen der Proben waren 300 sec. Die Werte sind auf 100 % der qualitativ bestimmbaren Elementpalette normiert.

4.7 Sonstige Untersuchungen

Für mikrobiologische Untersuchungen wurden ausgewählte Proben unter aseptischen Bedingungen genommen. Im Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie, Abteilung für Mikrobiologie wurden sie von Detmers (1998) auf Nähragar ausgebracht und nach dem Anwachsen untersucht. Voruntersuchungen wurden am Institut für Technische Chemie und Biotechnologie der TU Bergakademie Freiberg von Fischer (1997) durchgeführt.

5 Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse

5.1 Mobilisation aus Primärmineralen

5.1.1 Oxidation der sulfidischen Erze

Die Verwitterung der Sulfide ist der wichtigste Prozeß, der zur Freisetzung der Schwermetalle, von As und SO_4 und in seiner Auswirkung zu einer Reihe entscheidender Folgereaktionen führt (Alpers & Blowes 1994). Einen Überblick über die Sulfidverwitterung geben z.B. Jambor (1994), Rimstidt (1994) oder Vaughan et al. (1997). Die häufigsten sulfidischen Erzminerale der Freiburger Lagerstätte sind die Eisensulfide Pyrit (FeS_2) und Pyrrhotin ($\text{FeS}_{(1-x)}$), Arsenopyrit (FeAsS), Sphalerit (ZnS), Galenit (PbS), Chalkopyrit (CuFeS_2) sowie untergeordnet die Silbererze Tetraedrit (Freibergit), Proustit und Pyrargyrit (Baumann 1958). Eine Reihenfolge abnehmender Reaktivität, die jedoch je nach geochemischem System stark variieren kann, schlägt Jambor (1994) vor:

Pyrrhotin > Galenit – Sphalerit > Pyrit – Arsenopyrit > Chalkopyrit.

Ein großer Teil der verwitterbaren Sulfide der Freiburger Grube befindet sich im Verwitterungs- und Abbaugrus von Gängen, in den Letten (hydrothermal alteriertes, im Liegenden oder Hangenden des Gangs angrenzendes, toniges Nebengestein) im Versatz sowie im imprägnierten Gneis in Gangnähe. In diesen Verwitterungsmedien sind die Sulfide häufig in eine dichte Matrix aus Sekundärmineralen eingeschlossen. Die Erze in den ungestörten Gängen sind nur untergeordnet am Stoffumsatz beteiligt, wie die Bilanz über potentielle Verwitterungsoberflächen in Tab. 17 veranschaulicht.

Tab. 17: Abschätzung der Verhältnisse potentiell reaktiver, Oberflächen erzhaltiger Kompartimente in der Freiburger Grube (Datengrundlage: Staatsarchiv Dresden).

- (1): 2 000 000 m^3 Versatz, berechnet als Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 15 cm (Auflockerungsfaktor: 1,8).
 (2): 1 700 000 m^2 Gangfläche, Summe der liegenden, hangenden und Stoßflächen, Abbaubreite ca. 1,5 m.
 (3): 2 500 000 m^3 abgebautes Gangvolumen in 40 m x 50 m Abbauen mit mittlerer Gangmächtigkeit ca. 0,3 m.

(Nebengesteins-)Oberfläche Versatz ⁽¹⁾	~ 50 000 000 m^2
(Nebengesteins-)Oberfläche Anstehendes ⁽²⁾	~ 5 000 000 m^2
Erz-Oberfläche ⁽³⁾	< 400 000 m^2
Oberflächenverhältnis Versatz : Anstehendes : Erz	100 : 10 : 1

Die Erze treten in den Letten und im Gestein fein eingesprengt in getrennten Mineralkörnern und Nestern auf. Wasser hat über Porenräume Zutritt. Die reaktive Oberfläche dieser Erze, d.h. die Summe aller Sulfidoberflächen in einem Stück Lette, Anstehenden oder Versatz, kann die „äußere“ Oberfläche des Kompartiments (Tab. 17) durchaus übertreffen. Die Erze im

Anschnitt der Gangkörper können dagegen nur an ihrer Oberfläche korrodiert werden, wobei Sinterüberzüge auch hier als Reaktions- bzw. Diffusionsbarriere wirken.

Die **Pyritoxidation** (z.B. Singer & Stumm 1970, Taylor et al. 1984, Wiersma & Rimstidt 1984, McKibben & Barnes 1986, Moses et al. 1987, Luther 1987, Moses & Hermann 1991, Williamson & Rimstidt 1994, Evangelou 1995, Eggleston et al. 1996) ist aufgrund der Häufigkeit von Pyrit und der Bedeutung der Reaktionsprodukte (H_2SO_4 , Fe^{3+}) ein entscheidender Faktor für die Sulfidverwitterung. Fe^{3+} (Glg. 3) besitzt neben gelöstem Sauerstoff (O_2 , Glg. 4) die größte Bedeutung als Oxidationsmittel vor allem im sauren Milieu (Moses et al. 1987). Moses & Herman (1991) beschreiben die Oxidation des Pyrits im neutralen pH-Bereich über adsorbiertes Fe^{2+} , welches als Elektronenemitter bezüglich O_2 wirkt und dabei zu Fe^{3+} oxidiert wird. Fe^{3+} ist als hydratisiertes Ion $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ oder hydrolysiertes Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (Luther 1987) Voraussetzung für die Bildung von Brückenliganden (Glg. 1, 2) zwischen den Fe-Atomen im Gitter an der Pyritoberfläche. Dadurch wird der Elektronenübergang, die Oxidation des Sulfidions ermöglicht (Glg. 1). Die Oxidation des Sulfids erfolgt dabei unter Bildung von instabilem Thiosulfat oder Polythionat als Zwischenprodukt (Moses et al. 1987), die sich als Anionen von der Pyritoberfläche lösen können. Ein wichtiges Endprodukt unter sauren Bedingungen ist das Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Es koexistiert nicht mit Fe^{3+} , sondern wird stufenweise ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) zu Sulfat oxidiert (Luther 1987), wobei Fe^{3+} reduziert wird (Glg. 2) und wieder zur Adsorption zur Verfügung steht. Fe^{2+} gibt erneut ein Elektron an O_2 ab usw.

Williamson & Rimstidt (1994) stellen ein Multilayer Adsorptionsmodell für die Prozesse an der Pyritoberfläche zur Diskussion, wofür sie einen elektrochemischen Prozeß zugrunde legen. Dabei durchtunneln die Elektronen aus der Pyritoberfläche eine diskrete Zone (Grenzschicht) der umgebenden Lösung um Fe^{3+} in Fe^{2+} umzuwandeln, welches Sauerstoff reduziert. Dieses Modell hat für einen weiten pH-Bereich (saurer Milieu) Gültigkeit.

- (1) $\text{FeS}_2(\text{s}) + 6 \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 6 \text{H}^+$
- (2) $5 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8 \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow 8 \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 10 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-}$
- (3) $8 \text{H}_2\text{O} + \text{FeS}_2(\text{s}) + 14 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 15 \text{Fe}^{2+} + 16 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} (*)$
- (4) $2 \text{FeS}_2(\text{s}) + 7 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$
- (5) $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow 4 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

*: Die Gleichungen (1) und (2) kann man zu Glg. (3) zusammenfassen.

Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in der Verwitterungslösung ist eine säureverbrauchende Reaktion (Glg. 5). Sie kann das Versauerungspotential durch die Pyritoxidation jedoch nur geringfügig schwächen, da in der Summe der Reaktionen der Pyrit in mindestens equimolare Anteile an Schwefelsäure umgesetzt wird (Glg. 3, 4, 5). Für den abiotisch relativ langsamen Prozeß, der u.a. den Verwitterungsprozeß des Pyrits limitieren kann, ist die Katalyse durch Fe-oxidierende Mikroorganismen entscheidend (Taylor et al. 1984).

Die kinetischen Daten für die Oxidation des Sulfids durch gelösten Sauerstoff (Glg. 4) sind um eine Größenordnung kleiner als für Fe^{3+} (Luther 1987). Die Oxidationsgeschwindigkeit für gelösten O_2 im sauren Milieu ist quadratisch von der Sauerstoffkonzentration und nur geringfügig vom pH-Wert abhängig (McKibben & Barnes 1986). Die Oxidation durch Fe^{3+} im sauren pH-Bereich nimmt mit steigenden pH-Werten quadratisch ab (McKibben & Barnes 1986), da die Löslichkeit der mit Fe^{3+} im Gleichgewicht stehenden Fe-Hydroxide stark zurückgeht. Die Oxidation durch Fe^{3+} ist stark abhängig von der Anwesenheit (aber nicht der Konzentration) von O_2 (Williamson & Rimstidt 1994). Moses & Herman (1991) stellen deshalb auch nicht die Frage nach der Wichtigkeit beider Reaktionen (Glg. 3, 4), sondern die nach ihrem Zusammenwirken bei der Oxidation als wesentlich heraus.

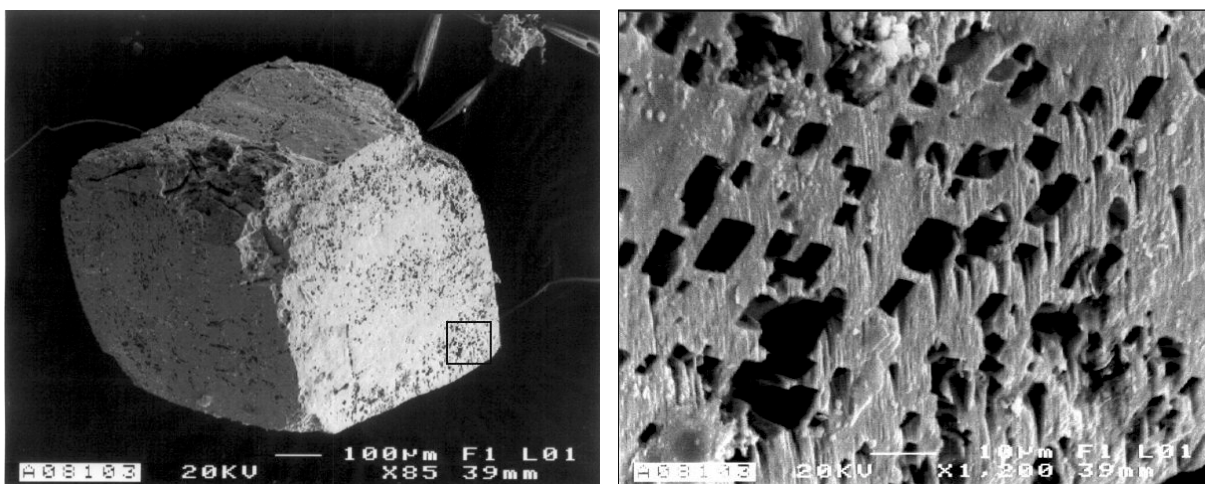


Abb. 3: links: Pyritwürfel aus jarositischen Letten mit orientierten Lösungserscheinungen auf (100), rechts: vergrößerter Ausschnitt des Pyritwürfels in gleicher Lage vergrößert (markiertes Rechteck).

Freiberger Pyrit enthält als wesentliche Neben- bzw. Spurenelemente Co, Ni, As, Mn, Tl, Mo, Ag, Sn, Cu, Ti und V (Baumann 1958). Die Verwitterung des Pyrits in der Verwitterungsmatrix findet häufig kristallographisch orientiert statt (Abb. 3). Es wurden auf den (100)-Flächen zahlreicher Pyrite aus den Letten Löcher lokalisiert, die im Grundriß ein Parallelogramm abbilden und sich im geschätzten Winkel von 90° oder ca. 45° in $[100]$ bzw. $[110]$ und äquivalente Richtungen in den Kristall hinein fortsetzen (Abb. 3 rechts). Beide

Richtungen werden von Eggleston et al. (1996) als die kristallographischen Richtungen beschrieben, die die Reaktion an der Pyritoberfläche kontrollieren. Die Ausbildung der sekundären „inneren“ Flächen und Formen kann dadurch sehr regelmäßig sein. Den Verlauf der Oxidation an einer einmal korrodierten Stelle konnten Eggleston et al. (1996) mittels Monte Carlo Simulation nachvollziehen und anhand fortschreitender Reaktionsfronten erklären. Im wässrigen Milieu und in den Letten konnten eindeutig konkrete Orientierungen der Lösungsspuren bei Pyrit nachgewiesen werden, die ihren Ursprung an Gitterplätzen mit hoher Oberflächenenergie haben. McKibben & Barnes (1986) nennen speziell Ecken und Kanten, Störstellen, Löcher durch Festkörper- und Flüssigkeitseinschlüsse, Spalten und Risse. Die Bevorzugung von Kanten und Ecken wird in Abb. 3 (links) ebenfalls deutlich. Die Korrosionserscheinungen an den Pyriten aus der Grube Freiberg wurden bis zu einem Stadium beobachtet, in dem der Kristall nur noch aus einem Skelett aus nadligen Mikrokristalliten besteht, die in notwendiger Beziehung zu den Korrosionsformen von Flächen rhombischer Prismen begrenzt sind.

Desweiteren gibt es unförmige Korrosionserscheinungen, die einer orientierungslosen Auflösung oder einem späten Stadium der kristallographisch ausgerichteten Oxidation zugeordnet werden können. Sie führen zu porösen, schwammartigen Strukturen (Abb. 4 links).

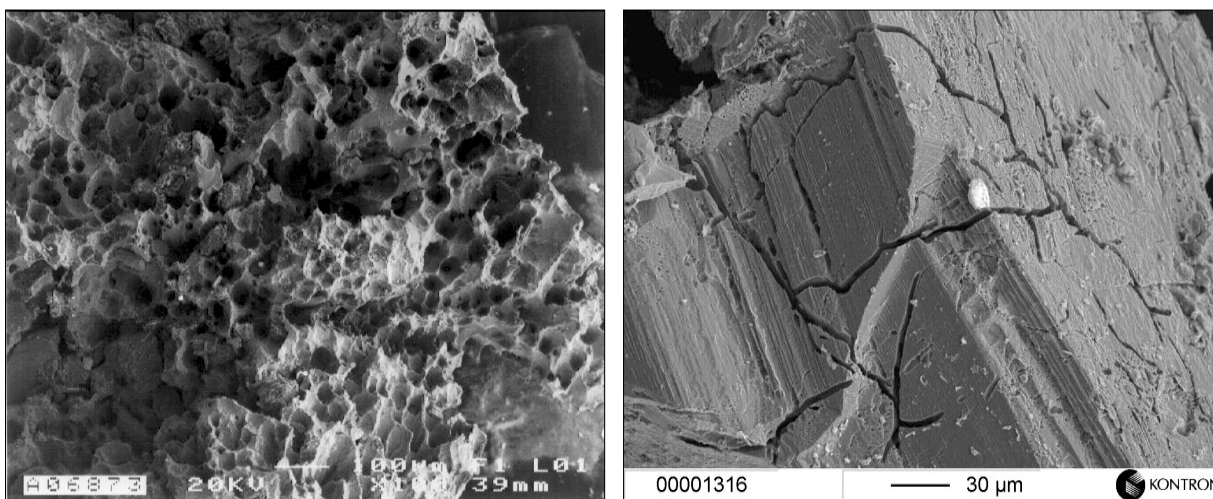


Abb. 4: links: poröse Verwitterungsform, schwammartige Struktur; rechts: Pyritbruchstück mit weitgehend wahllos verlaufenden Korrosionsspalten und -röhren.

Der Zerfall der Pyritkristalle entlang wenige μm breiter, flächig und z.T. röhrenförmig ausgebildeter Korrosionsspalten (Abb. 4 rechts) wurde im Bereich eines grusig zersetzten Ganges, im Kontakt mit Luft und gelöstem O_2 gefunden. Sie sind wahrscheinlich eine Vorstufe zum Zerfall in die porösen Aggregate. Fe^{3+} wurde nicht als Hydroxid abgeschieden,

was an den niedrigen pH-Werten bzw. an der Reintegration in die Oxidation des Pyrits liegen kann. Die Entstehung runder Lochformen wäre mit der Herauslösung von Gitterbausteinen mit der jeweils höchsten Oberflächenenergie erklärbar, wenn Pyrit als chemisch und physikalisch isotropes Material angesehen werden würde. Daß Anisotropie jedoch eine Rolle spielt, wird bei der kristallographisch ausgerichteten Oxidation ersichtlich. Die Entstehung der runden Lösungsspuren durch unmittelbare mikrobakterielle Einwirkung bleibt unbewiesen.

Die Formen der Auflösungserscheinungen an Pyritkristallen und -aggregaten weisen auf die spezifische Oberflächenenergie als Steuerparameter für den quantitativen Stoffumsatz hin. Alle beobachteten Verwitterungsformen vervielfachen die reaktive Oberfläche. Das Verhältnis Oberfläche/Masse ist für die Verwitterungsraten entscheidend, wie Wiersma & Rimstidt (1984) an vergleichenden Untersuchungen von hydrothermalen und diagenetisch-sedimentärem Pyrit oder Markasit zeigten.

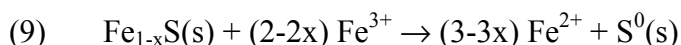
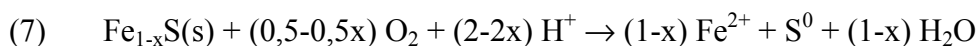
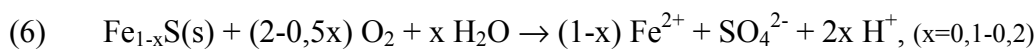
Im Gegensatz zur Oberflächenreaktion am Pyrit in Modellversuchen sind die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (Glg. 5) und vor allem der Stofftransport in der Lösung die entscheidenden limitierenden Faktoren für die Pyritoxidation in der umschließenden Lettenmatrix (z.B. McKibben & Barnes 1986, Wiersma & Rimstidt 1984). Durch die hydraulische Dichte der Letten ist die Zufuhr von Sauerstoff ebenso wie der Abtransport der Reaktionsprodukte stark eingeschränkt. Nach Williamson & Rimstidt (1994) haben demgegenüber weder der Anstieg der Ionenstärke noch der Sulfatkonzentration signifikanten Einfluß auf die Reaktionsraten. Die Abfuhr der Oxidationsprodukte wird durch den diffusiven Transport in der Sekundärmineralmatrix kontrolliert. Neben Jarosit als Gleichgewichtsphase wurde auf den Pyritoberflächen gediegen Schwefel beobachtet.

Die mikrobakterielle Aktivität kann durch die Begrenzung des Angebots an Kohlenstoff bzw. essentiellen Substraten (N, P) limitiert sein. Sie katalysiert im wesentlichen die Reaktion nach Gleichung (5) sowie die Oxidation der anorganischen Schwefelspezies (Suzuki et al. 1994).

Im Kontakt mit sauerstoffhaltigem Grubenwasser wurden Fe(III)-Oxihydroxidschichten auf der Pyritoberfläche beobachtet. Es wird angenommen, daß die Fe-Oxihydroxidschicht eine weitere, rasche Oxidation durch Einschränkung des Stoffaustauschs limitiert.

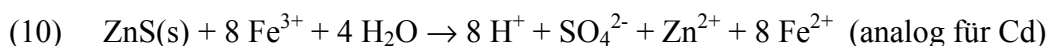
Die Bedeutung der Oxidation von *Pyrrhotin* (Pratt et al. 1994, Nicholson & Scharer 1994, Vaughan et al. 1997) für Systeme, in denen Fe-Monosulfid (mit schwankender stöchiometrischer Zusammensetzung) als Hauptkomponente auftritt, wurde im Vergleich zu den Auswirkungen der Pyritverwitterung bislang zu gering beachtet (Nicholson & Scharer 1994).

Jambor (1994), Bhatti et al. (1994), Fox et al. (1997) u.a. zeigen, daß Pyrrhotin schneller als alle anderen Fe-Sulfide zersetzt wird. Das generelle Fe-Defizit im Pyrrhotin ($x = 0,1 - 0,2$) ist nach Ansicht von Ahonen & Touvinen (1994) Ursache für die bevorzugte Reaktion unter Bildung von elementarem Schwefel. Analog zur Pyritverwitterung kann bei niedrigen pH-Werten Fe^{3+} als Oxidationsmittel wirken (Nicholson & Scharer 1994), wobei S^{2-} wiederum teilweise oder vollständig oxidiert wird (Glg. 8, 9). Dabei findet bei der Oxidation zu S^0 kein Säureumsatz statt.



Die Oxidation des Fe^{2+} läuft hauptsächlich gemäß Glg. 5 ab. Die Oxidation für den Fall der Umsetzung des S^{2-} der Fe-Monosulfide in Sulfat ist mit Säurebildung verbunden (Glg. 6), im Falle der in natürlichen Systemen oft beobachteten Oxidation zu elementarem Schwefel (Ahonen & Touvinen 1994) mit einem Säureverbrauch (Glg. 7). Vor allem in dieser variablen Wirkung auf das geochemische System liegt die Bedeutung der Pyrrhotinverwitterung. In den Letten konnte Pyrrhotin nicht eindeutig nachgewiesen werden. An wenigen Fe-Sulfiden wurden jedoch Lösungsgrübchen mit annähernd hexagonalem Querschnitt beobachtet, die auf Pyrrhotin hinweisen könnten.

Die Oxidation des *Sphalerit* ist die Ursache für die Freisetzung der untersuchten Elemente Zn und Cd. Aufgrund der geochemisch ähnlichen Eigenschaften wird Cd diadoch im Kristallgitter des Sphalerits eingebaut und durch die Oxidation des Sulfids verhältnismäßig zu Zn freigesetzt. Das Verhältnis Zn/Cd beträgt in der Freiburger Zinkblende ca. 100. Der Freiburger Sphalerit enthält desweiteren wichtige Spurenelementgehalte an Fe, untergeordnet an Cu, Mn, Sn, In, Tl, Ga, Ag und Ge (Baumann 1958). Wichtigster Reaktionsmechanismus für die Verwitterung ist die Oxidation durch Fe^{3+} (Glg. 10).



Rimstidt et al. (1994) geben für die Reduktion von Fe^{3+} bei der Verwitterung von Sphalerit unter Normalbedingungen eine Reaktionsrate von $-8 \cdot 10^{-7} [\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}] \cdot (A[\text{m}^2]) \cdot (m_{\text{Fe}^{3+}}[\text{mol}/\text{kg}])^{0,58}$ an.

Da Zn lediglich aus Sphalerit freigesetzt und kaum in sekundären Phasen festgelegt wird, eignet es sich für eine überschlägige Berechnung der theoretisch reaktiven Sphaleritoberfläche. Für einen analytisch nachgewiesenen Zn-Austrag von ca. 400 kg/d (Baacke 1995) ist bei einer Fe^{3+} -Konzentration von 0,01 mmol/l im sauren Grubenwasser der Gangzonen theoretisch der Kontakt dieses Wassers mit mehr als 4 000 bis 5 000 m² der Oberfläche des Restsphaleritgehaltes der Grube notwendig. Jedoch werden einerseits geringe Zn-Frachten in Sintern und im Stollnsediment zurückgehalten, andererseits die Mobilisationsraten durch Einbettung in die Verwitterungsmatrix verringert, so daß die tatsächliche Oberfläche sehr viel größer sein muß. Es wurden in den Verwitterungsmedien vor allem Säume von gediegen Schwefel (Abb. 5) und Eisenhydroxiden beobachtet, die den Sphalerit oft vollständig umhüllen.

Die Sauerstoffzufuhr, die für die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} notwendig ist (Glg. 5), ist dadurch ebenso wie der Stoffaustausch (Glg. 10) eingeschränkt. Bei einem Versuch, Erze im sauren, geringmineralisierten Grubenwasser zu korrodieren, bildeten sich in wenigen Wochen Eisenhydroxidschichten auf der Sphaleritoberfläche. Es ist möglich, daß diese Fe^{3+} -Verwitterungskrusten aus dem im Sphalerit eingebauten Fe entstehen. Zwischen dieser Schicht und dem Sphalerit wurden Kristalle von rhombischem Schwefel als Sekundärbildungen gefunden. Sie lassen die Annahme zu, daß sich gediegen α -Schwefel bei der Oxidation des Sulfids im Sphalerit auf rein chemischem, nicht bakteriell katalysiertem Weg als stabiles Reaktionsprodukt bildet. Das bestätigt den von Nordstrom & Southam (1997) dargestellten Reaktionsverlauf bei der Reaktion von Monosulfiden (ZnS, FeS, PbS)

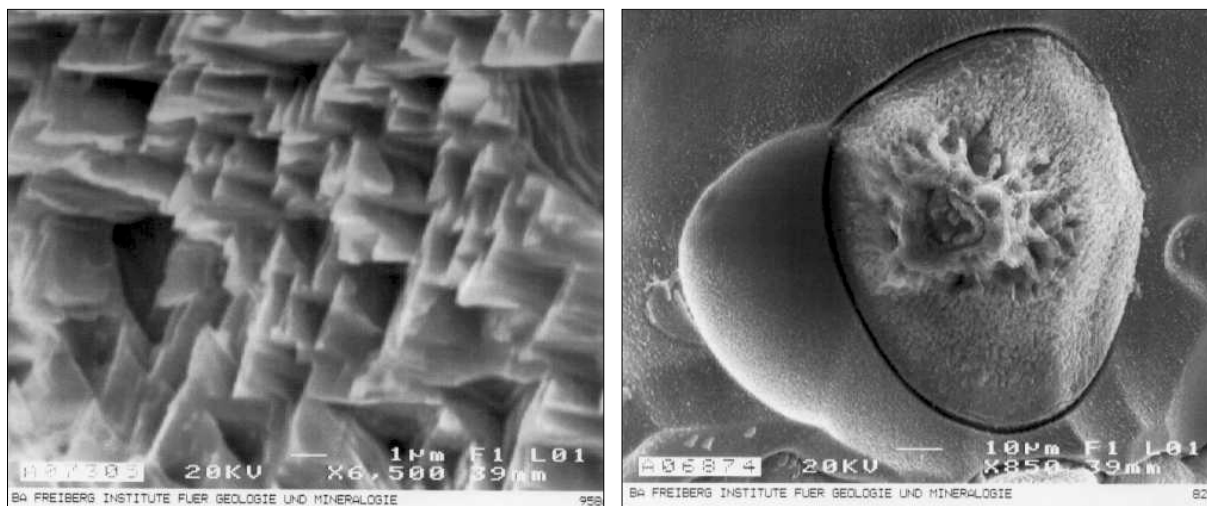


Abb. 6: oxidierte Sphaleritoberflächen, links: skelettierter Sphaleritkristall bestehend aus einzelnen Resttetraedern, rechts: gerundete Ätzgrübchen mit aufsitzendem Schwefelaggregat (Foto: Haubrich).

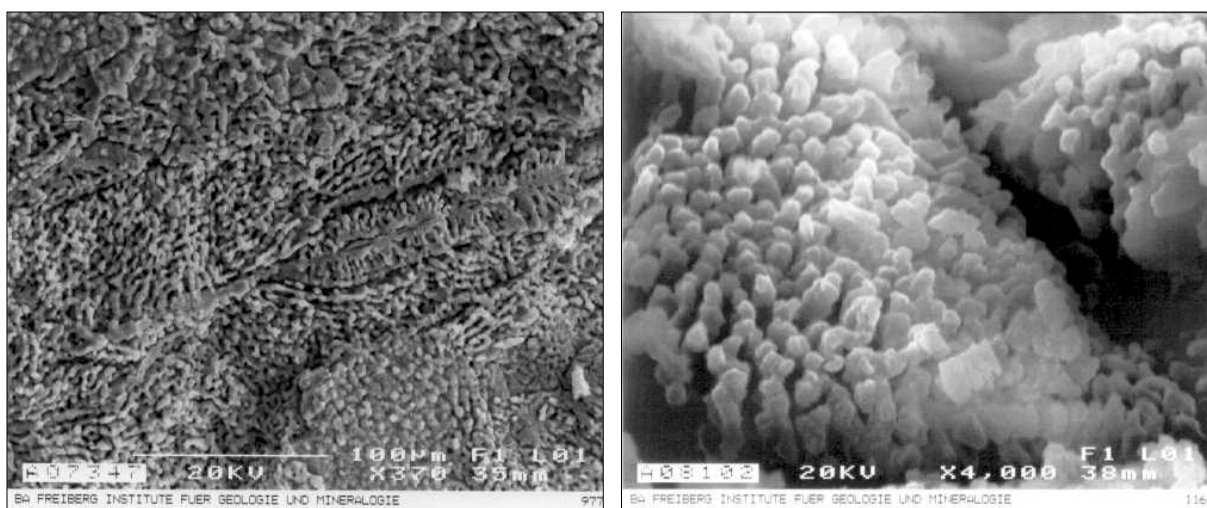


Abb. 5: nierig-traubige Krusten von gediegen Schwefel auf Sphalerit, links: strukturierte, korallenartige Formen der Krusten, rechts: vergrößerte Aufnahme.

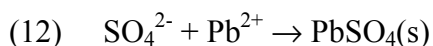
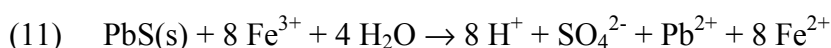
mit sauren Lösungen über die Bildung von H_2S und dessen Oxidation zu S^0 , Thiosulfat, Sulfit und Sulfat. Häufig tritt gediegener Schwefel als nierig-traubige Kruste auf (Abb. 5), deren regelmäßige Formen vermuten lassen, daß deren Bildung unter mikrobakterieller Mitwirkung abläuft. Obwohl Ballester et al. (1989) der chemischen Oxidation Vorrang einräumten, unterstützen bakterielle Prozesse die Reaktionen, wie z.B. die Katalyse der Schwefeloxidation und Schwefeleinlagerungen in die Zellen von Thiotrix-Bakterien. Eine andere Möglichkeit der S^0 -Bildung wäre die bakterielle Reduktion des freigesetzten Sulfats (Glg. 10) unmittelbar nach seiner Freisetzung in einer sich an die eigentliche „Oxidationsschicht“ anschließenden reduzierenden Mikroumgebung.

Der Sphalerit oxidiert ebenfalls bevorzugt an kristallographischen Defekten, Kristallkanten und -ecken. Die Ätzgrübchen erweitern sich i.d.R. winklig zu den Spaltflächen (110) als

negative Formen nach {111}, deren Flächen durch heterovalente Substitution beim natürlichen Wachstum eine relativ hohe Stabilität erhalten können (Wright et al. 1998) und dadurch länger erhalten bleiben. Es verbleiben im Endstadium der Auflösung ein aus Subtetraedern aufgebauter, skelettartigen Kristall (Abb. 6 links). Seltener wurden amöboide Grübchen in ZnS gefunden, deren enger Kontakt mit kolloidalem Schwefel auf eine richtungslose Einwirkung von Mikroorganismen hinweist (Abb. 6 rechts). Die runden, nicht an kristallographischen Richtungen orientierten Lösungserscheinungen sowie die korallenartigen Strukturen des elementaren Schwefels können Hinweise auf bakterielle Sphaleritoxidation sein.

Zinksulfat weist jedoch eine sehr hohe Löslichkeit auf und kann in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (z.B. Jambor 1994) nicht als Sekundärphase beobachtet werden. An einigen Stellen wurde in den Letten eine zweite Sphaleritvarietät gefunden, die sich evtl. in reduzierender Mikroumgebung als Sekundärmineral bildete. Dieser durchscheinende, rote Sphalerit koexistiert mit dem dunklen primären Sphalerit in Form von kleinen Aggregaten.

In den Lettenbildungen ist der *Galenit*, der in Spuren vor allem Ag, Sb, As, Sn, Cu, Tl, Bi, In, Cd, V, Co und Zn enthält (Baumann 1958), fast generell mit einer dichten Kruste aus Anglesit umgeben (Glg. 12, Abb. 7 links), die die Reaktionskinetik der Galenitoxidation maßgeblich beeinflusst. Die hohen Reaktionsraten von Fe^{3+} mit Galenit (Glg. 11) aus Versuchen von Rimstidt et al. (1994) können nicht unmittelbar auf natürliche Systeme übertragen werden, da mit Eisenchlorid gearbeitet wurde und die Bildung von $\text{PbSO}_4(\text{s})$ unterdrückt wurde (siehe auch Fürstenau et al. 1986). Weitere Reaktionsprodukte, die sich auf der Galenitoberfläche bilden können, sind gediegen Schwefel, Polysulfide, Pb-Hydroxide, andere Sulfate oder Karbonate (Vaughan et al. 1997), die in den Lettenbildungen jedoch nicht nachgewiesen werden konnten.



Die Migration von Pb ist durch die sofortige Bildung des schwer löslichen Sulfats stark eingeschränkt, die Oxidationsrate wird durch die Umkrustung verringert. In der Folge gelangt Pb in relativ geringen Mengen in das Grubenwasser. Galenit löst sich, wie gerundete Körner zeigen, an den Ecken und Kanten bevorzugt. Seine gute Spaltbarkeit erlaubt das Eindringen

von Lösungen an Rissen. Die Bildung von Anglesit auf diesen Rissen verursacht eine Kristallisationssprengung, die zum Zerfall der Galenitindividuen führt und die Umbildung zu Anglesit beschleunigt (Abb. 7 links). Nach Eggleston & Hochella (1991) sind die Fläche (100) und äquivalente Flächen aufgrund des Kristallbaus des Galenitgitters reaktiver als andere Flächen, was die Oxidation auf den entsprechenden Netzebenen zusätzlich unterstützt. An einigen Galenitkörnern wurden Lösungsformen entdeckt, die sich nicht an kristallographischen oder kristallmorphologischen Besonderheiten orientieren (Abb. 7 rechts).

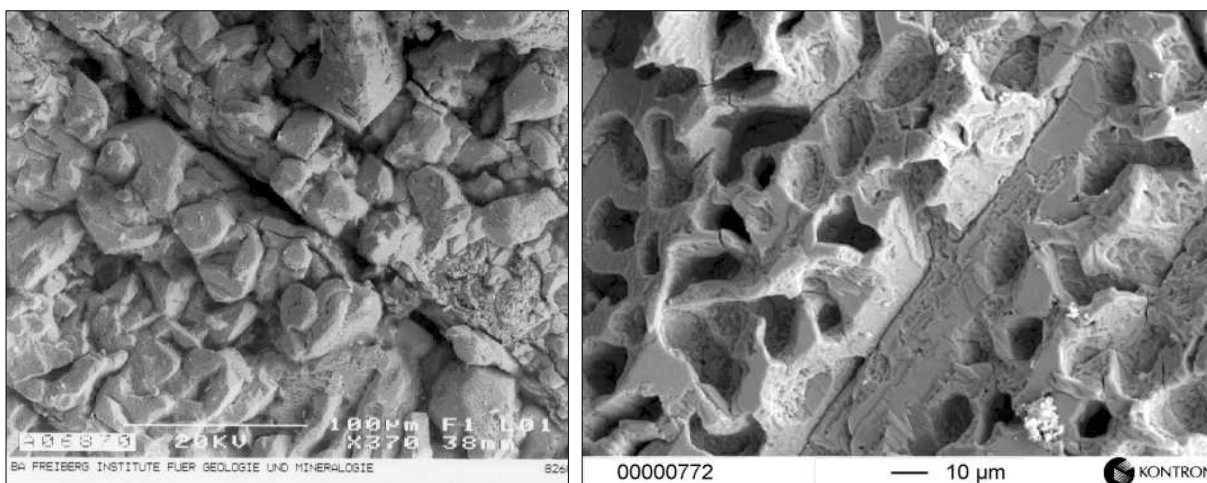


Abb. 7: links: Umkrustung von Galenit mit Anglesit, Kristallisationssprengung an Spalttrissen, rechts: amöboide Lösungsgrübchen (10-20 μm), die sich nicht an kristallographischen Merkmalen orientieren.

Die amöboiden Löcher bedecken in regelmäßiger Verbreitung die Galenitoberfläche.

Außer Anglesit wurden keine weiteren Sekundärphasen gefunden, die den Galenit direkt begleiten. In karbonathaltiger Umgebung ist die Bildung von Pb-Karbonat als Cerussit wahrscheinlich. Pb kann auch in Jarosit eingebaut werden. Jarosit und Anglesit treten paragenetisch auf.

Die Verwitterung von *Arsenopyrit* (Glg. 13) wird kontrovers diskutiert (z.B. Rimstidt et al. 1994, Nesbitt et al. 1995). Obwohl er in der Natur als eines der stabilsten Sulfide gilt, läßt er sich in Fe^{3+} -Chloridlösung relativ gut und schnell lösen (Glg. 13). An der Oberfläche des FeAsS akkumulieren sich Fe-Oxihydroxide als dominante Fe-Phasen sowie Sulfat. Arsen kann in den Oxidationsstufen As^{5+} , As^{3+} , As^+ und As^- vorliegen, in festen Phasen als Oxid (Richardson & Vaughan, 1989) oder Arsenat. As und Fe werden schneller als das Sulfidion oxidiert. Die Diffusion des Arsens aus dem Mineral an die Oberfläche fördert die schnelle und selektive Lösung als Arsenat oder Arsenit (Nesbitt et al. 1995). Die Bildung einer Kruste von Skorodit (Dove & Rimstidt 1985) verringert im schwefelsauren Milieu (Glg. 14) die Löslichkeit des Sulfids durch Einschränkung des Stofftransports.

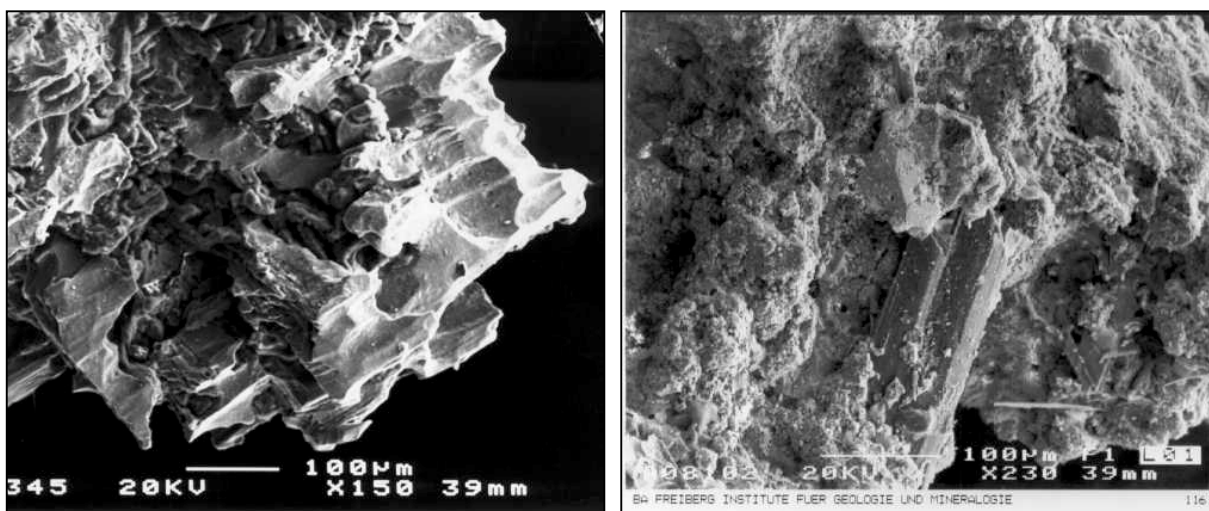
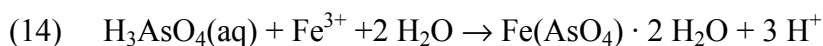
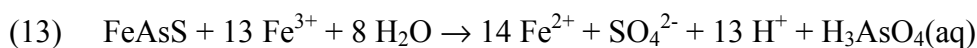
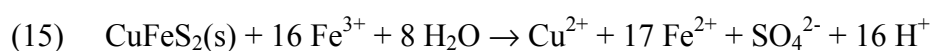


Abb. 8: links: Verwitterter Arsenopyrit aus einer Lette (Foto: Haubrich); rechts: Umkrustung mit einer dichten Matrix aus Jarosit und Scorodit in denen Anglesit- und Gipskristalle auftreten.

Bei der Oxidation des Arsenopyrits in der Freiburger Grube werden ebenfalls seine Spurenelemente Co, Ni, Bi, Sb, Mn, Ag, Sn, Cu, Mo und Au freigesetzt. Korrosionsspuren (Abb. 8 links) treten am Arsenopyrit als gerundete Löcher auf. Parallele Kanten konnten beobachtet werden, was eine Orientierung der Oxidationsfront vermuten läßt. Jedoch ist durch die oberflächige Gitterzerstörung durch As-Diffusion während der Verwitterung oder durch partielle Fe-Oxidation im FeAsS auch eine richtungslose Ausbreitung plausibel. Die Wirkung von *Thiobacillus ferrooxidans* wird durch Arsenat oder Arsenit im sauren Milieu nicht eingeschränkt (Cassity 1994), die Löslichkeit des Arsenopyrits jedoch deutlich erhöht (Dove & Rimstidt 1985, Ehrlich 1964).

Die Paragenese in der Verwitterungsmatrix um den Arsenopyrit (Abb. 8 rechts) schließt (in Abhängigkeit der Erzparagenese) u.a. Anglesit, Gips, Jarosit, Skorodit, Zykait und Bukowskyit ein.

Chalkopyrit ist die Hauptquelle für Cu im Grubenwasser. Chalkopyrit besitzt eine sehr reaktive Oberfläche, die durch die Bildung einer $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{CuS}_2$ - Schicht (im alkalischen Milieu) bzw. einer Schicht aus CuS_2 oder elementarem S (im sauren Milieu) passiviert werden kann (Vaughan et al. 1997, Yin et al. 1995).



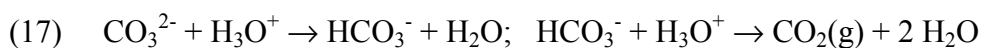
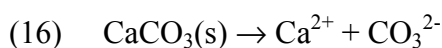
Rimstidt et al. (1994) geben für die Oxidation mit Fe^{3+} (Glg. 15) eine dem Sphalerit ähnliche Reaktionsrate an (siehe auch Dutrizac 1982). Sie wird durch stöchiometrische Variabilität oder durch den strukturellen Einbau von zusätzlichen Ionen (Haycockit, Mooihoekit, Talnakhit) modifiziert (Vaughan et al. 1995).

Neben Chalkopyrit sind die Erze Stannin, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ und Kupferfahlerze, $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_{3,25}$ als Cu-Quelle anzugeben.

5.1.2 Verwitterung von Gangarten

Als Gangarten (Nichterze als hydrothermale Gangmineralisation) treten in der Freiburger Lagerstätte vor allem Quarz, Baryt, Fluorit sowie untergeordnet die Karbonspäte wie Kalzit, Dolomit, Siderit, Ankerit und Rhodochrosit auf.

Einen Einfluß auf die Grubenwässer können vor allem die Karbonspäte haben. Durch die Auflösung werden die Kationen Ca, Mg, Fe und Mn freigesetzt. Ihre Löslichkeit (Glg. 16) ist wesentlich größer als die anderer Gangminerale. Sie wird durch die Kohlensäureaggressivität saurer Grubenwässer erhöht. Die Lösung der Karbonate erfolgt relativ rasch und weitestgehend kongruent, entsprechend dem Gleichgewichtsdruck in kalkaggressiven Wässern. Der Kohlensäure/Karbonat-Puffer wirkt sich vor allem an Wasseraustritten und Wasserzusammenflüssen aus. Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat wird bei der Pufferung von sauren Wässern (z.B. Zuläufen) umgesetzt (Glg. 17).



An Wassereintritten in die Grube scheiden sich aus karbonatübersättigten Wässern gelegentlich Karbonatsinter ab. Beobachtet wurden z.B. Kalzit-, Malachit- und Hydrozinkitbildungen (Kap. 5.3). Die Bildung von sekundären Karbonaten kann die Schwermetallmigration desweiteren durch Passivierung der sulfidischen Reaktionsoberflächen einschränken.

5.1.3 Gesteinsverwitterung

Die Glimmer und Feldspäte des Freiburger Gneises verwittern in der Grube verstärkt durch den Angriff des sauren Grubenwassers. Hervorzuheben ist wiederum die Bedeutung des Versatzes sowie gangnaher Nebengesteinspartien, die häufig hydrothermal alteriert und mit Sulfiden (Pyrit) imprägniert sind. Anhand der Untersuchung von Versatz unterschiedlichen Zersetzungsgrades und dem Vergleich mit originalem Gneis ohne Wasserkontakt werden Ursache und Wirkung der Stoffumsetzung im Nebengestein deutlich. Mit steigendem Verwitterungsgrad nehmen der Anteil an Kalifeldspat, Plagioklasen, Glimmern (Chlorit) und eingesprengtem Pyrit ab, während Illit, Gips, Eisenoxide und -hydroxide sowie Jarosit die

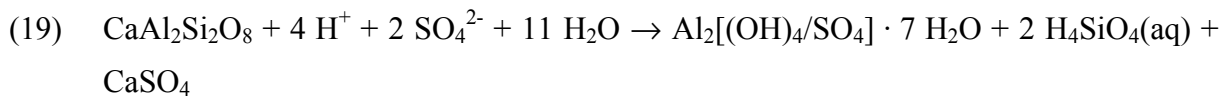
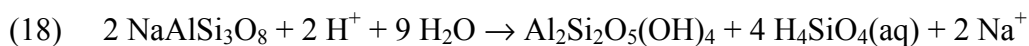
Reaktionsprodukte binden. Diese Prozesse können summarisch an der Entwicklung von Glühverlust und der Schwefelspeziation (analytisch) während der Gesteinsverwitterung verdeutlicht werden (Tab. 18).

Tab. 18: Zersetzung von pyrithaltigem Gneis (im Versatz des Schwarzen Hirsch Sth.) am Beispiel Glühverlust (Wassergehalt) und Sulfatbildung* aus den Sulfiden; (*: analytisch an der TU Dresden bestimmte S-Speziation).

Probenbezeichnung	GO	GK	GR	GZ	GL
Kurzbeschreibung	frischer, intakter, trockener Gneis	(hydrothermal) alterierter Gneis	GK angewittert im Randbereich	Gneiszersatz, zerfällt in Grus	umgelagerte Sekundärmatrix
Glühverlust [%]	1,6	4,3	5,8	10	26
Gesamt-S [%]	0,07	2,3	1,2	2,1	6,0
Sulfat-S [%]	0	16	84	100	99
Sulfid-S [%]	100	84	16	0	1

Die chemische Verwitterung der *Glimmer*, des Chlorits und der Fe-Sulfide verlaufen gekoppelt unter Bildung von tonigen Sekundärmineralen. Die Pyritoxidation setzt mit dem Zutritt von Wasser ein. Die freigesetzten Hydroniumionen verstärken die Umwandlung der Schichtsilikate indem sie in saurer Umgebung die Kationen der Glimmer ersetzen. Die freigesetzten Kationen werden z.T. in Sekundärminerale (K, Na → Jarosit) eingebaut. Die Oktaederschichten werden schneller als die Tetraederschichten gelöst (Nagy 1995). Ausgetauschte bzw. gelöste Alkaliionen, insbesondere K, werden in Illit und Jarosit eingebaut. Das Eisen wird durch Sauerstoff oxidiert, dessen Verbrauch mit abnehmendem pH-Wert ansteigt (White & Yee 1985). Mg wird freigesetzt und reichert sich in der Verwitterungslösung an. Die Bildung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwitterung reduzieren. Aus den Glimmern bzw. Chlorit des Gneises bilden sich vor allem Illit und andere alumosilikatische Tonminerale sowie amorphes SiO₂, welche als Diffusionsbarriere für die Mobilisation wirken und kationenaustauschaktiv sind (Turpalt & Trotignon 1994).

Die Zersetzung der *Plagioklase* ist eine wesentliche Ca-Quelle und Ursache für die Bildung von Gips, mit der sie z.B. in Versuchen von Bhatti et al. (1994) korreliert. Bei pH-Werten von 1-3 (ab <5) dringen die oberflächlich adsorbierten Hydroniumionen (Oxburgh et al. 1994) tief in den Feldspat ein und setzen Al sowie K, Na und Ca verstärkt frei. Diese Mobilisation wird limitiert durch die Löslichkeit einer sich auf der Oberfläche der Feldspäte anreichernden Si-O-Schicht. Die Auflösung der Feldspäte (Glg. 16, 17) erfolgt danach stöchiometrisch (Stillings & Brantley 1995) unter Bildung sekundärer Al-Silikat-, -Hydroxid- bzw. -Hydroxosulfatphasen (Blum & Stillings 1995).



Auf dem Verbrauch von Protonen bei der Hydrolyse der Feldspäte beruht die Pufferwirkung der Reaktion im sauren Milieu. Die Bildung und Löslichkeit sekundärer Phasen an der Mineraloberfläche (Blum & Stillings 1995) regulieren die Kinetik der Feldspatauflösung.

In den Letten wurden amorphes SiO_2 (Abb. 9, rechts) und Al-Phasen beobachtet, die bei der Silikatverwitterung entstehen können.

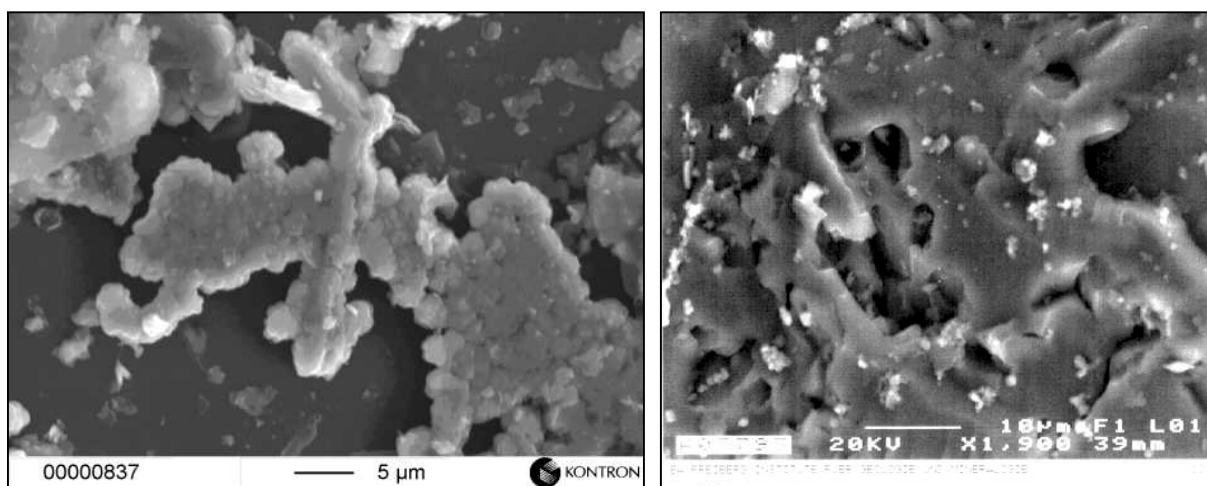


Abb. 9: links: Eisenoxid/-hydroxidausbreitung auf einem Glimmerblättchen, rechts: SiO_2 (amorph?) im zersetzten Gneis, aufsitzend kleine Jarositkristalle.

Die Reaktionen dehnen sich im Mineralverband vor allem an den Glimmerlagen der Foliation und tektonischen Frakturen aus. Sie begünstigen die kapillare Diffusion der Porenlösung. Anfänglich kann man eine Entfärbung der Biotite (Chlorite) beobachten, die auf die Oxidation von Fe^{3+} hinweist. Es ist möglich, daß sich aus dem in der Porenlösung mitgeführten Sulfat und dem Fe der Chlorite bereits Jarosit bildet, der sich als hellbeiger Belag absetzt. Desweiteren wurden Eisenoxidhydroxidkrusten auf den Glimmern (Abb. 9 links) bei beginnender Umwandlung des Gneises gefunden. Die Bildung von Jarosit (Abb. 10 rechts) und Gips lockert das Gefüge durch Kristallisationsdruck und führt zur Destabilisierung der Matrix. Auf den Oberflächen verwitternden Gneises konnten desweiteren Gips und Aluminat (Abb. 10 links) als häufige, evaporitische Sekundärbildungen analysiert werden. Es gibt Hinweise auf weitere Sekundärminerale wie z.B. Halloysit, Allophan, SiO_2 (amorph), Alunogen, die qualitativ nicht erfaßt werden konnten. Residual bleibt vom Gneis der Quarz am längsten bestehen, dessen Löslichkeit weit geringer als die von Feldspäten und Glimmern

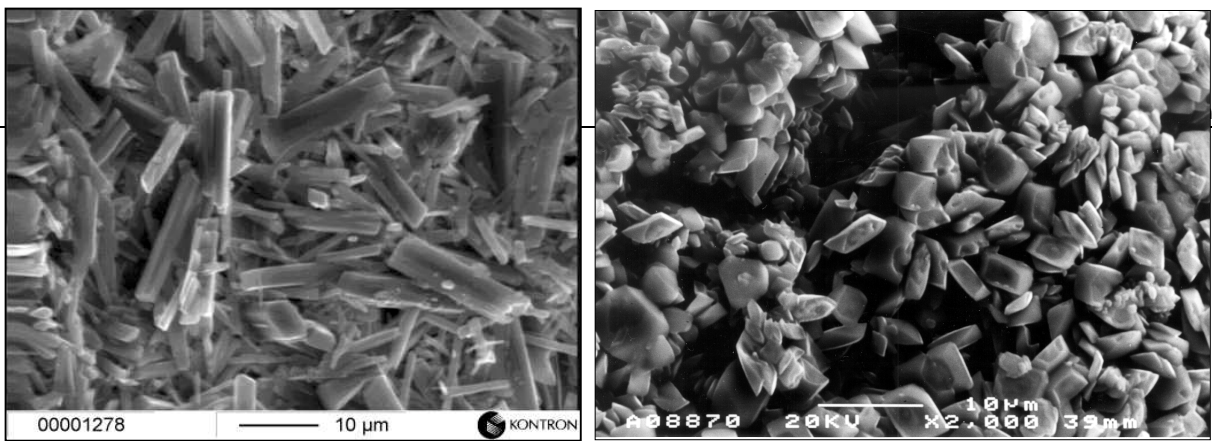


Abb. 10: Sekundärminerale der Verwitterungsmatrix, links: Aluminit auf der Oberfläche von verwitternden Gneisversatzstücken. links: Jarositbildung durch Verwitterung in erzhaltigem Gneis (Harzer 1999).

ist. Die ehemals festen Versatzstücke zerfallen zu tonig-grusigem Material. Danach werden die feinen Bestandteile ausgewaschen und unterliegen einer Korngrößen- und Dichteklassierung durch gravitative Separation. Häufig sammeln sich auf den Sohlen und auf anderen flachen Auffahrungen Schlämme, die überwiegend aus Jarosit bestehen.

5.1.4 Geomikrobiologie

Die Entdeckung immer neuer Bakterien (etwa 99,9 % der Bodenbakterien gelten noch immer als unkultivierbar bzw. unbekannt (Barker et al. 1997)) und mikrobiologischer Systeme in den unwirtlichsten Umgebungen (z.B. in 100 °C heißen, hydrothermalen ozeanischen Smokern, im bis zu 150 m tiefen Dauerfrostboden unter der Laptev-See oder in 4 km Tiefe der Erde) macht es fast unwahrscheinlich, mikrobiologische Systeme ausreichend erklärt zu haben. Es entwickeln sich in der Natur zahlreiche biotische Mechanismen zur Gewinnung und Nutzung von Reaktionsenergien abiotischer Prozesse. Die chemischen Reaktionen werden durch Mikroorganismen katalysiert oder in ihren Gleichgewichten verschoben (Schlegel 1992).

Barker et al. (1997) gibt einen Überblick über die aktuelle Forschung zur Verwitterung von Quarz, Feldspäten und Glimmer und deren Beeinflussung durch diverse mikrobiologische Tätigkeit. Im angewandten Fall der Freiburger Grube ist es beispielsweise von Bedeutung, daß die Auflösung von Quarz durch Mikroorganismen auch dann noch stattfinden kann, wenn die umgebende Lösung SiO_2 -gesättigt ist. Umgekehrt kann eine SiO_2 -Abscheidung auch in untersättigten Lösungen erfolgen, wie z.B. durch den Einbau von SiO_2 in Zellwände (Fortin 1997), so daß sich berechnete thermodynamische Daten selbst unter Gleichgewichtsbedingungen nicht immer mit der Realität messen lassen. Desweiteren wird die Auflösung von Feldspäten aufgrund des Bedarfs an mikrobiell essentiellen Kationen K, Na und Ca signifikant beschleunigt. Es wurden im mit Bakterien geimpften, sauren Milieu eine ca. 200-fach erhöhte Freisetzung von Si bzw. eine ca. 200-fach erhöhte Al-Mobilisation gegenüber der Auflösung in abiotischen Versuchen registriert (Barker et al. 1997). Auch die Verwitterung der Glimmer wird durch Mikroorganismen unterstützt, wobei beispielsweise die Reaktivität von Biotiten (Umwandlung zu Vermiculit und Smectit) stärker beschleunigt wird als die von Muskoviten.

Die entscheidende Bedeutung der Mikrobiologie in der Freiburger Grube liegt jedoch in der Verstärkung der Sulfidoxidation. Die Freisetzung (bzw. Fixierung) der Schwermetalle durch Bakterien ist so effektiv, daß sie in zahlreichen biohydrometallurgischen Technologien optimiert wird. Nordstrom & Southam (1997) fassen den Kenntnisstand unter geochemischen Aspekten zusammen. Sie nennen 12 acidophile Bakterienarten der Gattungen Thiobacillus, Leptosperillum und Sulfolobus, die gemeinsam mit anderen Arten wie z.B. Thiomicrospira (Mills 1998), Thiotrix (Detmers, 1998) sowie verschiedenen Hefen, Pilzen, Amöben und Algen mikrobiologische Gesellschaften (Microbiological Consortium: MBC) im sauren

Milieu bilden. Der Wirkungsschwerpunkt von eisen- und schwefeloxidierenden Bakterien bei der Sulfidverwitterung liegt bei der Oxidation von $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Die Steigerung des Stoffumsatzes durch mikrobielle Tätigkeit kann das 100 000- bis 1 000 000-fache gegenüber der abiotischen Sulfidoxidation betragen (Singer & Stumm 1970, Evangelou 1995). Eine Schlüsselposition nimmt *Thiobacillus ferrooxidans* als essentielles Bakterium bei der Genese saurer Grubenwässer ein. Es produziert bevorzugt bei pH-Werten von 1,5 bis 3,5 (Mills 1998) $\text{Fe}(\text{III})$ aus $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ als effektives Oxidationsmittel für Pyrit und andere Sulfide gemäß Glg. 5 (Kap. 5.1.1), wobei unter optimalen Bedingungen ca. 3 bis $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ Fe^{2+} oxidiert werden können (Nordstrom & Southam 1997). Die mikrobielle Oxidation des zweiwertigen $\text{Fe}(\text{aq})$ durch *Thiobacillus ferrooxidans* beschleunigt die abiotische Reaktion um das 10- bis 35-fache (Tab. 19).

Tab. 19: Vergleich der abiotischen und mikrobiologischen Raten für die Oxidation von $\text{Fe}(\text{II})$ in Wasser und Pyrit (aus Nordstrom & Southam 1997).

Reaktion	abiotische Oxidationsrate	mikrobiologische Oxidationsrate
Oxidation von $\text{Fe}(\text{II})$ (aq)	$3 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Oxidation von FeS_2 (Pyrit)	$0,3 \cdot 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Als Stichproben für die mikrobiologischen Untersuchungen wurden eine Oxidationskruste über einem Erzgang, ein grusig zersetzter Pyritgang, weiße Überzüge auf Nebengestein sowie gelartige, gelblichbeige bis hellbraun durchscheinende Massen (als Kissen auf feuchtem Sinter sowie als Stalaktiten und Schlieren im Kontakt zu hochmineralisierten, sauren Verwitterungslösungen) ausgewählt. Die Ergebnisse (Detmers 1998) zeigen intensive mikrobielle Aktivitäten an. Beispielhaft können die Untersuchung der gelartigen Biomasse und des grusig zersetzten Pyrits diskutiert werden.

Die Bildung *gelartiger Biomasse* wird Abscheidungen verschiedener Hefen angerechnet, die in Gesellschaft verschiedener Bakterienarten sowie mindestens vier verschiedener Pilzarten wachsen. In den Gelmassen konnten filamentöse (ebenfalls Gallerte-abscheidend) und kokkenförmige Bakterien identifiziert werden, bei denen es sich wahrscheinlich um Arten der Gattungen *Thiotrix* und *Sulfolobus* (Fischer 1997) handelt. Die dichte Vergesellschaftung mit Jarosit weist auf eine für Sulfidzergruben typische, mikrobiologische Gesellschaft hin. Die Genese des Jarosits wird durch mikrobielle Prozesse signifikant verstärkt, wie u.a. Bhatti et al. (1994) an Vergleichen von abiotischer und mikrobieller Oxidation an Schwarzschiefererz zeigten. Die mikrobiologischen Stoffwechsellvorgänge sind demnach unmittelbar an den Gleichgewichtsreaktionen, d.h. an der Verwitterung der Sulfide beteiligt.

Hefen und Pilze haben aufgrund ihrer heterotrophen Lebensweise nur indirekte Bedeutung für chemoautotrophe Stoffwechselprozesse, erwiesen sich jedoch als nützliche, makroskopische Indikatoren für mikrobielle Besiedlung.

In einem *grusig zersetzten Pyrit* wurden neben einem Pilz zwei Arten von Fe(II)- bzw. Pyrit-Oxidierer nachgewiesen. Dabei wird mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen, daß es sich um Vertreter der Gattung Thiobacillus handelt. Die Anreicherung und Auszählung der nachgewiesenen, eisen(II)oxidierenden Bakterien ergab in dieser Probe eine Zellzahl von $2,3 \cdot 10^5 \text{ g}^{-1}$ Pyrit (Detmers 1998). Die beobachteten Lösungsformen auf der Pyritoberfläche wurden in Kap. 5.1.1 (Abb. 3, 4) diskutiert.

Ziel der Untersuchungen war der Nachweis der mikrobiologischen Aktivität auf die Mobilisation von Schwermetallen. Die Ergebnisse weisen auf intensive Besiedlung hin, die von unterschiedlichen Gesellschaften in verschiedenen Medien (Erz, Sekundärmineralmatrix, sulfidhaltiges Nebengestein, Wasser bis hin zu „Nanoenvironments“) als Biofilme vorliegen. Faktoren wie z.B. pH-Wert, Ionenstärke, chemische Substratzusammensetzung oder Sauerstoffpartialdruck haben differenzierenden Einfluß auf die Ökologie der Arten. Ein Mangel an essentiellen Nährstoffen wie Phosphat kann zu den wachstumslimitierenden Faktoren zählen.

5.1.5 Mobilisierung gelöster Frachten

Zur Mobilisierung, im Sinne der als weitreichende Elementumlagerung verstandenen Migration, gehört neben der Aufnahme gelöster Stoffe der (Ab-)Transport, d.h. die Bewegung im Porenraum der Verwitterungsmatrix und damit der Übergang der Elementfrachten aus dieser Matrix in die untersuchten Grubenwässer. Aus der Vorstellung dieses Übergangs kann ein besseres Verständnis für die Entstehung von Grubenwässern entwickelt werden.

Ausgangspunkt des aquatischen Stoffkreislaufes ist der Niederschlag. In den Böden wird das Sicker- und Grundwasser hydrochemisch geprägt. Ein Teil des Sickerwassers gelangt in den Kluftgrundwasserleiter. Im Bereich bergbaulicher Auffahrungen wird der Grundwasserleiter entlastet. Der Eintritt des Grundwassers der Pedo- und Lithosphäre in den Bereich der ausgeerzten Lagerstätte wird über verfüllte Abbaue bzw. tektonische Wegsamkeiten realisiert. Das Wasser fließt ohne direkten Kontakt mit den sulfidischen Erzen durch die Auffahrungen der Grube. Jedoch werden die reaktiven Kompartimente (erzhaltige Letten, Versatz, verwitterndes Nebengestein, mineralischer Grus) in den durchflossenen Auffahrungen z.T. wassergesättigt. Das Wasser wird, gesteuert durch Diffusion und Gravitation über Klüfte, Foliation, Poren oder Kapillaren, mit den Verwitterungslösungen der resterzhaltigen Verwitterungsmatrix ausgetauscht. An den Mineral-Wasser-Schnittstellen nimmt das Wasser die jeweils löslichen Stoffmengen auf. Die Konzentrationen in den Porenlösungen werden durch Gleichgewichtsreaktionen mit der Sekundärmineralmatrix limitiert. Nach mehr oder minder langer Verweilzeit, mit restlichem Lösungspotential oder als gesättigte Gleichgewichtslösung tritt saure, hochmineralisierte Verwitterungslösung aus den reaktiven Materialien aus.

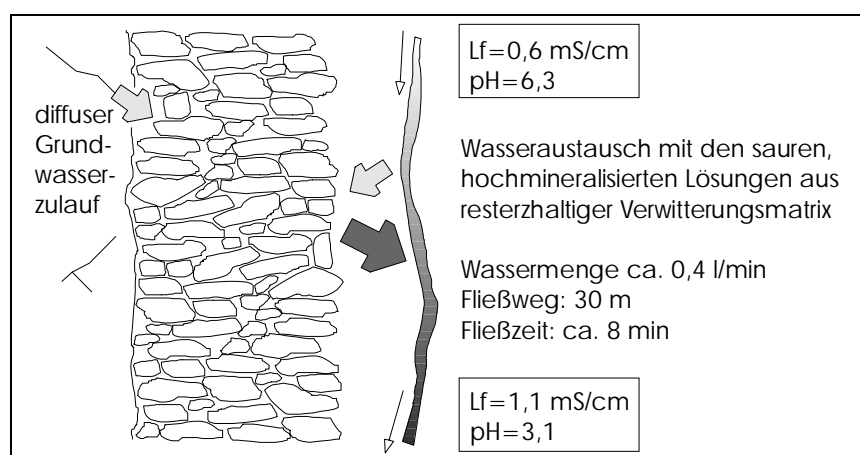


Abb. 11: Entstehung eines sauren Grubenwassers (Probe: SHSt11) auf einem Fließweg durch einen Abbau durch Verwitterungslösungen.

Auf diese Weise kann man sich die Entstehung saurer Grubenwässer vorrangig durch den Zulauf dieser quantitativ schwer erfassbaren, (hoch) mineralisierten, (extrem) sauren wässrigen Lösungen zu frei fließenden (Gruben-) Wässern vorstellen (Abb. 11). Der eigentliche, weiträumige Elementtransport findet dann in den fließenden Grubenwässern bis zum Austritt als Stollnwässer in die Umwelt statt.

5.2 Migration im Grubenwasser

5.2.1 Niederschlag, Sicker- und Grundwasser

Zu den Quellen des in den Bereich der abgebauten Lagerstätte eindringenden Wassers gehören in erster Linie die aus den Niederschlägen entstehenden Grundwässer (z.B. Kolitsch 1996). Es wurden zeitgleich Niederschlag (Haubrich 1998), Sickerwasser sowie Grundwasser im Bereich eines Pseudogley-Bodens beprobt (Winkler 1998). An dieser Lokalität streicht der Erzgang Schwarzer Hirsch Stehender (SHSt) aus. Die geogene Kluftgrundwasserqualität (ohne Lagerstätteneinfluß) wurde in einer Teufe von ca. 50 m u.T., ca. 15 km südlich der Lagerstätte im Freiburger Graugneises.

Sicker- und Grundwasser des Bodens sowie Grundwasser aus den Klüften des Freiburger Gneises widerspiegeln die Qualität der in die Grube eintretenden Wässer (Abb. 12).

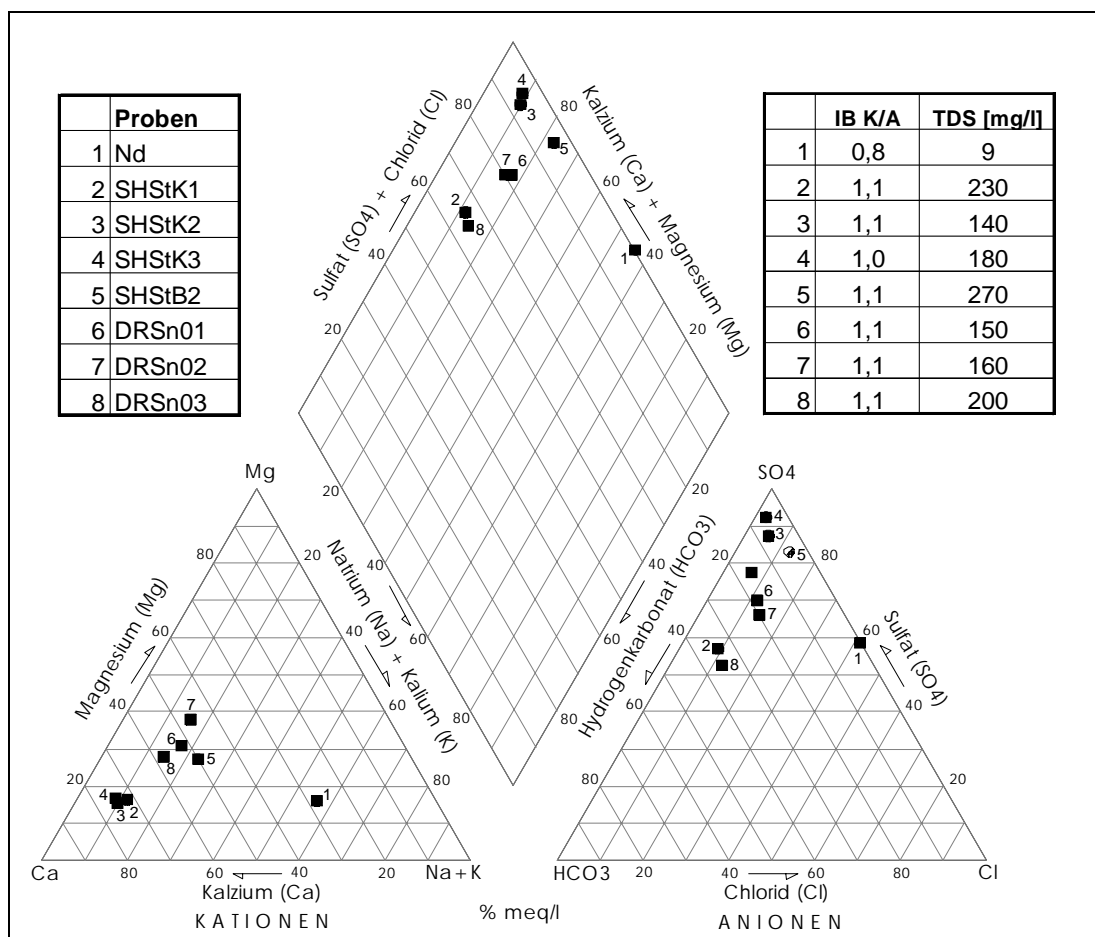


Abb. 12: Piper-Diagramm; geogener Hintergrund für die Freiburger Grubenwässer: mittlere Zusammensetzung des Niederschlags (1), der Sickerwässer des Bodens (2-4) und des Grundwassers (5) im Boden sowie die Wasserqualität von lagerstättenfernen Kluftwässern im Gneis (6-8); Ionenbilanz Kationen/Anionen (IB K/A), gelöste Gesamtkonzentration (Total Dissolved Solids TDS [mg/l]).

In den *Niederschlägen* (Nd) wurden pH-Werte von 4 bis 5 gemessen. Sie führen wenig oder kein Hydrogenkarbonat. Die Sulfatkonzentrationen schwanken bei vergleichbaren Niederschlagsmengen (10-13 l pro Niederschlagsereignis) zwischen 1,5 und 4,5 mg/l, die Cl-Konzentrationen zwischen 0,2 und 3 mg/l und die des Nitrats zwischen 1,5 und 5,5 mg/l. Die Alkalimetalle Na und K sind die dominierenden Kationen, wobei K ähnliche oder höhere Gehalte als Na zeigt. Bei kurzen, schwachen Niederschlägen (Tab. 20) wird eine starke Zunahme der SO₄⁻, NO₃⁻ sowie der Schwermetallkonzentrationen deutlich. Ebenso werden bei Niederschlägen nach längeren Trockenperioden erhöhte gelöste Konzentrationen gemessen, wobei die Verhältnisse der Inhaltsstoffe untereinander annähernd gleich bleiben. Die Schwermetallgehalte (Tab. 20) sind sehr niedrig und gelangen vor allem durch Auswaschung atmosphärischer Stäube in den Niederschlag. Es ist wahrscheinlich, daß die Konzentrationen (z.B. Pb) außerhalb des Stadtgebietes noch geringer sind. Die Elementfrachten in den Niederschlägen spielen nahezu keine Rolle als Grundkonzentrationen der in die Grube eintretenden Wässer

Tab. 20: Schwermetallgehalte im Niederschlagswasser von Freiberg bei Niederschlägen mit 6 bis 9 mm und <1 mm.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Nd 6-9 mm	0,012	0,0005	0,0004	0,0025	0,022	0,008	0,0008	0,003	0,021
Nd <1 mm	0,38	0,008	0,012	0,027	0,095	0,094	0,0072	0,023	0,53

Eine deutliche Prägung erfährt das *Sickerwasser* in den Bodenhorizonten (SHStK1-3). Die untersuchten Sickerwässer wurde mittels einer Saugkerzenanlage im Boden über dem Erzgang Schwarzer Hirsch Stehender in 0,5, 1,0 und 1,5 m Tiefe gewonnen (Winkler 1998). Die pH-Werte im Sickerwasser nehmen mit zunehmender Tiefe von 6,8 über 6,0 auf 5,5 ab. Der SO₄-Gehalt steigt und der NO₃-Gehalt sinkt aufgrund der Stickstoffzehrung im Boden (Abb. 13). Das Sickerwasser führt im Vergleich mit den Kluftgrundwässern des Gneises relativ hohe Sulfatgehalte, ca. 70 bis 120 mg/l. Sie zeigen den geogenen Einfluß des ausstreichenden Erzgangs auf die Sickerwasserqualität an. Das Sickerwasser ist Ca- und SO₄-betont. Das Kationenverhältnis Ca/Mg ist im Unterschied zu den Grubenwässern verhältnismäßig hoch. In allen drei beprobten Tiefen des Bodens gleichen sich trotz unterschiedlicher Absolutgehalte im Sickerwasser die Verhältnisse der Kationen Ca, Mg und Na+K.

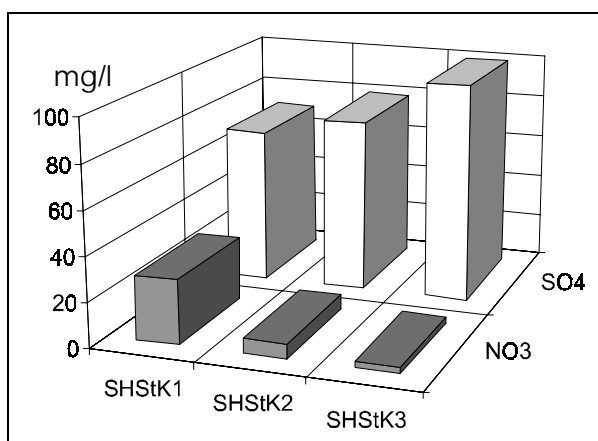


Abb. 13: Entwicklung der Konzentration für Sulfat und Nitrat im Sickerwasser (bis ca. 2m Tiefe) im Boden über der Ausblözzone eines Erzganges (SHSt).

(SHStK1: 0,5 m u.GOK, pH 6,8
SHStK2: 1,0 m u.GOK, pH 6,0
SHStK3: 1,5 m u.GOK, pH 5,5)

Tab. 21: Lösliche Schwermetallgehalte im Boden (0-2,3 m) und im Gneiszersatz (2,0-5,0 m) in der Fraktion <math>< 63 \mu\text{m}</math> (KW: löslicher Anteil nach DIN 38414-S7; NA: Na-Acetatauszug bei pH 5; Winkler 1998) sowie Schwermetallkonzentrationen in Sicker- und Grundwasser. Im Vergleich: BW II: Toleranzwert für Landwirtschaftsflächen (Eikmann & Kloke 1993).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
KW 0 - 2,2 m	20400	192	1,2	51	26600	460	33	1090	188
KW 2,2-2,3 m	34100	85	4,1	22	43800	2080	24	405	429
KW 2,0-5,0 m	35600	65	1,3	36	36400	586	23	321	308
BW II	-	40	2	50	-	-	100	500	300
NA 0 - 2,2 m	1,7	4,0	0,7	0,7	-	5,9	0,3	53	10
NA 2,2-2,3 m	1,2	-	2,1	0,3	-	10,8	1,6	10	87
NA 2,0-5,0 m	9,7	4,0	1,0	0,8	-	16,0	0,8	58	28
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
SHStK1	0,057	0,032	0,0011	0,032	0,04	0,009	0,0039	0,006	0,057
SHStK2	0,045	0,004	0,0024	0,012	0,03	0,055	0,0043	0,007	0,25
SHStK3	0,19	0,002	0,0044	0,024	0,04	0,052	0,0047	1,5	0,21
SHStB2	0,40	0,007	0,0174	0,026	0,13	2,1	0,026	0,019	1,7

Die Ursache der Elementanreicherung im Sickerwasser und Grundwasser sind die eluierbaren Konzentrationen im Boden. Die Gehalte von Schwermetallen, Al und As des Bodens an der Sickerwasserstation (KW-Auszug) im Vergleich mit dem Bodenwert II für landwirtschaftliche Nutzflächen (Eikmann & Kloke 1993) sowie die mit Na-Acetat extrahierbaren Konzentrationen (Winkler 1998) sind den analytischen Konzentrationen im Sickerwasser (SHStK1, -2, -3) und Grundwasser (SHStB2) in Tab. 21 gegenübergestellt.

Cadmium ist im Bereich der Basislage von 2 bis 4 m angereichert, was auf die hohe Affinität zu organischer Substanz zurückzuführen sein könnte. Diese erreicht an dieser Stelle ihr Maximum. Die Erhöhung der Konzentration mit zunehmender Tiefe schlägt sich in den Gehalten des Sickerwassers nieder. Im Grundwasser sowie im tiefsten Sickerwasser wird die

Migration zusätzlich durch die niedrigen pH-Werte verstärkt. Ähnlich verhält sich Zn, welches etwa das gleiche vertikale Verteilungsmuster hat. Die Zn/Cd-Verhältnisse liegen für die Sickerwässer um 50, während die Verhältnisse im Boden bei ca. 200 liegen (stark schwankend). Daraus ergibt sich eine relativ hohe Mobilität des Cd gegenüber Zn im Boden, was zu einer Cd-Verarmung führt. Ursache könnte die größere Cd-Löslichkeit gegenüber Zn sein, bei vergleichbaren im Boden adsorbierten Gehalten (Scheffer & Schachtschabel 1992). Die Ergebnisse der Na-Acetatauszüge bestätigen diesen Trend.

Arsen ist an Fe-Oxidhydroxide spezifisch adsorbiert (Prasad 1994), die im Boden als Lepidokrokit nachgewiesen werden konnten (Winkler 1998). As und Fe korrelieren im vertikalen Profil. Lediglich im oberen Horizont (Ackerkrume bis Kolluvium) fällt das Verhältnis Fe/As aufgrund der deutlichen As-Anreicherung von Werten über 100 auf Werte darunter. Die As-Anreicherung wird ebenso wie die Anreicherung von Pb und Ni (sowie Cu) im obersten Horizont auf atmosphärische Deposition zurückgeführt. Die verhältnismäßig starke Immobilität der Elemente Fe und Pb unter den lokalen Bedingungen läßt sich aus den ähnlichen Konzentrationen für Niederschlags- und Bodensickerwasser ableiten. Die Pb-Konzentration im tiefsten Sickerwasser (SHStK3, Tab. 21) kann auf besondere Einflüsse zurückzuführen sein, z.B. eines der Erzbruchstücke (Galenit), wie sie im Bodenprofil (Schurf) bis einige cm Größe gefunden wurden. Die pH-Werte über 4 stabilisieren die im Boden fixierten Pb-Gehalte (Scheffer & Schachtschabel 1992).

Im Vergleich mit regionalen Gehalten im Boden (Ossenkopf 1993) wird die erhöhte Schwermetallkonzentration in den untersuchten Proben des gesamten Profils deutlich. Gemeinsam mit den vertikalen pH- und Sulfatprofilen in den Sickerwässern des Bodens (Abb. 13) zeigen sie eindeutig eine geogen (Erzgang) bis anthropogen (Erzabbau, atmosphärische Deposition) anomale Prägung an, die sich auf die Wasserqualität des Sickerwassers auswirkt.

Das beprobte **Grundwasser** im Boden (SHStB2, Abb. 12, Tab. 21) ist u.a. den Einflüssen des Bodens und einer Abraumhalde ausgesetzt. Die gegenüber den Kluftgrundwässern erhöhten Chloridwerte (16 mg/l) belegen einen Einfluß z.B. durch Streusalzeinsatz der im Haldenumkreis verlaufenden Straßen oder durch den Einsatz von Düngemitteln auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen. Dennoch kann es als beispielhaftes Grundwasser im lagerstättenbeeinflussten Boden dienen. Es handelt sich um ein schwach karbonatgepuffertes, Ca-(Mg,Na-) betontes, sulfatisches Grundwasser mit deutlich erhöhten K- und Mg-Werten (11 bzw. 13 mg/l) gegenüber den Bodensickerwässern. Die Schwermetallkonzentrationen

liegen ebenfalls bis zu einer Größenordnung höher. Auffällig sind das reguläre (regionale) Zn/Cd-Verhältnis von ca. 100 (Cichos & Mühle 1993, Kempe 1994) sowie die verhältnismäßig hohe Mn-Konzentration (2,1 mg/l).

Die lagerstättenunbeeinflussten *Kluftgrundwässer* (Tab. 22, Abb. 12) können mit einer gelösten Gesamtmineralisation von 150 bis 200 mg/l nach Mattheß (1994) den gering mineralisierten Wässern zugeordnet werden. Es handelt sich um Ca, Mg- und sulfatbetonte Grundwässer, welche ähnlich geringe Schwermetallkonzentrationen wie das Niederschlagswasser aufweisen. Eine Ausnahme bilden erhöhte Ni-Konzentrationen. Sie sind mit den Konzentrationen einiger Grubenwässer vergleichbar. Leicht erhöhte Nitratgehalte bis 50 mg/l (Anlage V) signalisieren einen Einfluß der landwirtschaftlichen Nutzflächen im Grundwassereinzugsgebiet.

Es wird ersichtlich, daß lagerstättenunbeeinflusste Kluftwässer so geringe Schwermetall-, Al- und As-Konzentrationen im Grundwasser führen, wie sie in keinem Wasser im Lagerstättenbereich beobachtet werden konnten. Die Mn und Ni-Konzentrationen bilden dabei eine Ausnahme.

Tab. 22: Mittlere Beschaffenheit des lagerstättenunbeeinflussten Kluftgrundwassers im Freiburger Graugneis.

	Lf	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO₃	SO₄
	[µS/cm]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
DRSn0	277	6,30	8,0	1,7	26	10	6,7	24	45
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
DRSn0	0,015	0,003	<0,0001	0,0024	<0,01	0,0014	0,0028	0,0013	0,003

Die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung der Kluftwässer zeigt, daß sulfatische Spezies gegenüber den hydroxidischen eine sehr untergeordnete Rolle (<10 %) spielen. Fe wird als Fe²⁺ berechnet. Alumosilikate, Al-Hydroxid und Fe-Hydroxid (Ferrihydrit) sind übersättigte Phasen, die die Konzentration im Wasser kontrollieren (Kluftbeläge). Die Simulation eines Löslichkeitsgleichgewichts des Kluftwassers mit den gesteinsbildenden Mineralen Anorthit, Albit und Quarz zeigt, daß die Konzentration der Hauptinhaltsstoffe nur noch leicht ansteigen kann. Die Gleichgewichtskonzentrationen für Ca und HCO₃ sowie der leicht steigende pH-Wert entsprechen den Daten der am höchsten mineralisierten Kluftwasserprobe (DRSn03). Das kann als Anhaltspunkt dafür dienen, daß die natürliche Mineralisation des Wassers im Gleichgewicht mit der silikatischen Umgebung des Gneises nicht wesentlich über die analytischen Konzentrationen dieser Probe hinausgehen wird. Die

Kluftgrundwässer können als Wässer im (ca.-)Gleichgewicht mit den gesteinsbildenden Mineralen des Freiburger Gneises angesehen werden. Sie sind als Hintergrundwerte zum Vergleich mit den Gehalten der Grubenwässern geeignet.

5.2.2 Versauerung und Schwermetallanreicherung

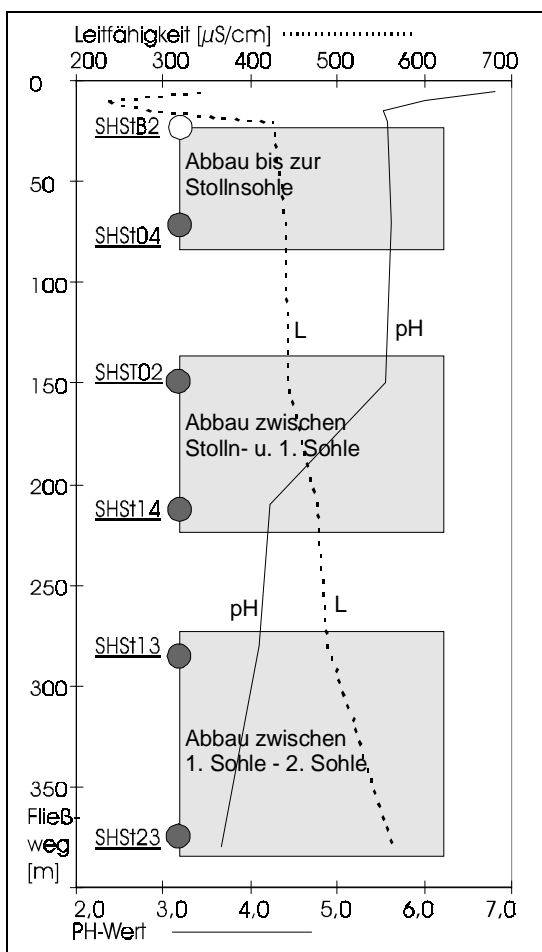


Abb. 14: pH- und Leitfähigkeitsentwicklung im vertikalen Fließweg (SHSt). Sickerwasser- und Grundwasserqualität (SHStB2) werden als Eintrag zugrundegelegt.

Das untersuchte und dargestellte Sicker- und Grundwasser des Bodens (Kap. 5.2.1) kann als die Quelle eines untertägig wiedergefundenen Wassers (SHSt04, Abb. 14) gelten. Dieses Wasser wurde auf dem fast 400 m langen, zumeist *vertikalen Fließweg* auf drei Sohlen beprobt. Es durchströmt dabei drei Abbaue des sulfidischen Erzganges Schwarzer Hirsch Stehender (SHSt) (Abb. 14). Steigende Leitfähigkeit, sinkender pH-Wert und zunehmende Schwermetall- und Al-Frachten während der Passage der Abbaue machen diesen Fließweg zu einem anschaulichen Fallbeispiel für Versauerung und Schwermetallanreicherung in einem vertikal durch die Grube strömenden Wasser. Die Fließzeit durch die Abbaue beträgt eine halbe bis über eine Stunde. Sie deutet auf die Existenz größerer Wassertaschen hin, die eine Gleichgewichtseinstellung begünstigen.

Die Summe gelöster Wasserinhaltsstoffe schwankt um 300 mg/l. Die Konzentrationen der Hauptelemente zeigen keinen eindeutigen Trend. Lediglich Hydrogenkarbonat (maximal 27 mg/l am Beginn des Fließweges) wird vollständig nach der Passage des mittleren durchströmten Abbaus als CO₂ ausgetrieben, was eine Ursache für den verhältnismäßig starken pH-Sprung in diesem Bereich sein kann. Die Leitfähigkeit steigt vor allem durch den

sinkenden pH-Wert an. Schwermetall- und Al-Konzentrationserhöhung tragen ebenfalls dazu bei. Sie lassen signifikante Entwicklungen zu höheren Konzentrationen erkennen. Eine weitere Ursache für die Leitfähigkeitserhöhung kann in der Änderung der Speziation bei pH-Abnahme begründet sein. Dabei lösen sich partikulär transportierte Frachten, vor allem Al-Hydroxide sowie Fe-hydroxidische Kolloide. Bei der Änderung der Speziation (Abb. 16) durch die pH-Absenkung werden Hydroxidionen freigesetzt, die ebenfalls als Puffer hinsichtlich der Versauerung wirken (Mattheß 1994), jedoch durch die geringen absoluten Konzentrationen von Fe und Al bzw. durch den geringen Stoffumsatz bei den protolytischen Reaktionen keinen starken Einfluß als pH-puffernde Reaktionen haben.

Bei der Auflösung von Fe-Kolloiden wird adsorbtiv gebundenes As frei dessen Komplexbildungseigenschaften in Wässern z.B. von Vink (1996) untersucht wurden.

Der Anteil der berechneten H_3AsO_4^0 -Komplexe im vertikalen Fließweg steigt mit fallenden pH-Werten zugunsten der HAsO_4^{2-} -Spezies (Abb. 15). Diese Veränderungen werden im Anstieg der dominierenden H_2AsO_4^- -Spezies bei gleichzeitiger Abnahme der analytischen partikulären As-Fracht deutlich.

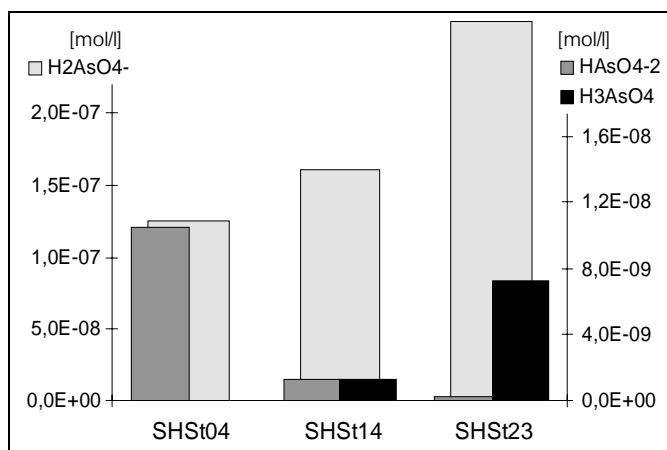


Abb. 15: Speziation des As beim Durchlauf von 0. S. (SHSt04/-02) über 1. S. (SHSt14/-13) zur 2. Gzstr. am 29.04.97.

Für die analytischen Gehalte entlang des vertikalen Durchflusses durch die Abbaue, ergeben sich sehr gute Bestimmtheitsmaße (R^2) für die positive Korrelation der Leitfähigkeit mit den Konzentrationen von Cd, Zn, Al, Mn ($R^2=0,99$), Cu ($R^2=0,97$) sowie Pb ($R^2=0,84$). Sie zeigen, daß die Erze die entscheidende, ursächliche Quelle der Elementfrachten dieses Wassers sind.

Während zu Beginn des Fließweges durch die Abbaue des Erzganges Al-Hydroxosulfate und -Hydroxide (Basaluminit, Alumogel) sowie Fe-Oxihydroxide (Ferrihydrit, Goethit) als übersättigte Phasen berechnet werden, sind es am Ende fast ausschließlich Fe-Oxihydroxide und -Hydroxosulfate (Ferrihydrit, Goethit, K-Jarosit) (Abb. 16). Da keine Sinter (chemische Fällungssedimente) abgesetzt werden, werden die positiven Sättigungsindizes dieser Phasen als Näherung an ein Gleichgewicht interpretiert, welches sich im Kontakt mit der jarosithaltigen Verwitterungsmatrix in den Abbaueinstellt. Weil jedoch der stets gleiche Fließweg und der rasche Durchfluß eine direkte Gleichgewichtsreaktion ausschließt, muß geschlußfolgert werden, daß sich die Mineralisation des Wassers stark durch den Zutritt geringer Mengen hochmineralisierter Porenlösung erhöht.

Ein Standwasser aus dem Erzgang (SHSt01), auf dem sich Krusten von Fe-Oxihydroxiden bzw. -Hydroxosulfaten abscheiden, kann stellvertretend für derartig hochkonzentrierte Lösungen genannt werden, die die frei fließenden Grubenwässer derart beeinflussen. Es weist einen pH-Wert von 3,2 auf und enthält ca. 850 mg/l gelöste Stoffe, wovon 100 mg/l (12 %)

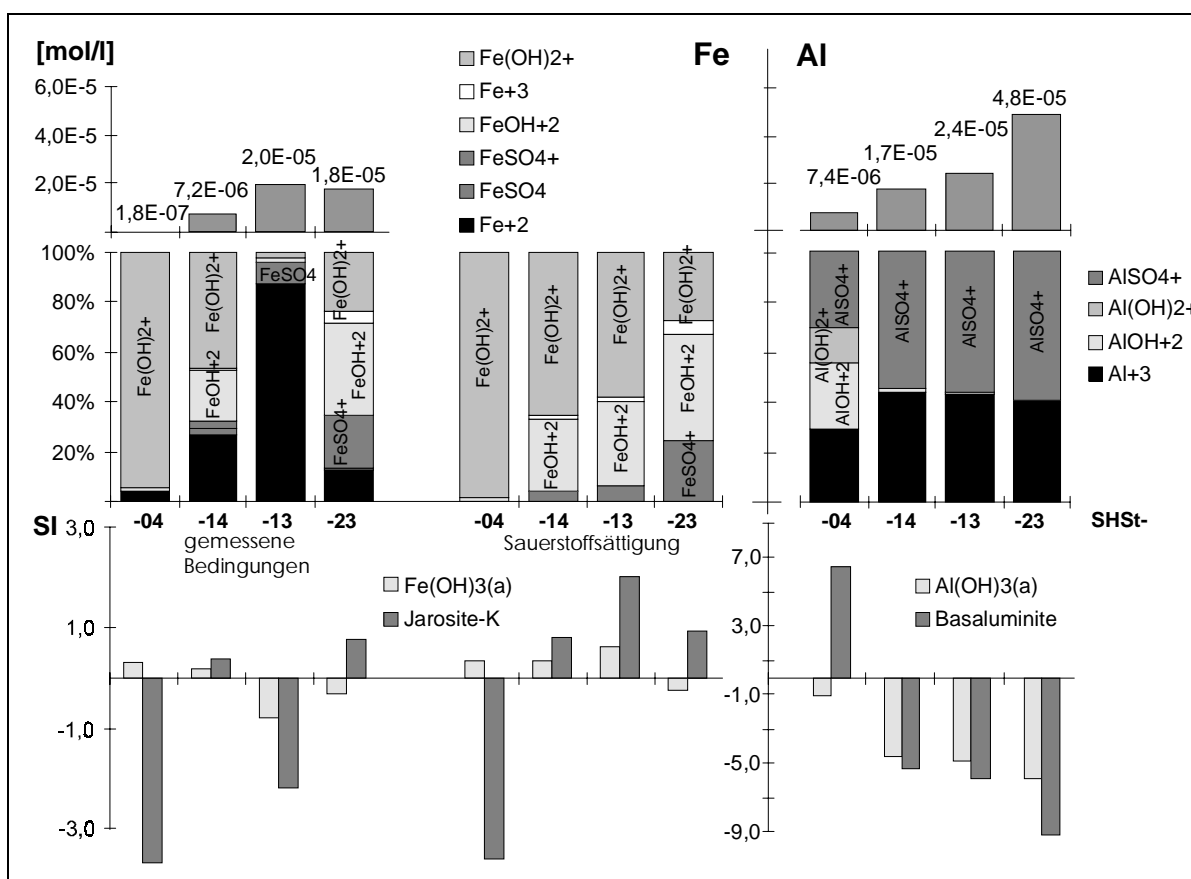


Abb. 16: Änderung der Al- und Fe-Konzentration und -Speziation während des Durchlaufs des Grubenwassers durch Abbaue im Erzgang (von der Stollsohle (SHSt04) über die 1.Sohle (SHSt14, dann SHSt13) bis zur 2.Sohle (SHSt23) am 29.04.97 (für Fe wurden zudem die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung im Gleichgewicht mit Luftsauerstoff dargestellt).

gelöste Schwermetalle, Al und As sind. Im Vergleich dazu ist das Fließwasser mit ca. 300 mg/l TDS nur 6 mg/l (2 %) Schwermetallen, Al und As sehr gering belastet.

Die Bilanz der auf dem vertikalen Fließweg aufgenommenen Stoffmengen an Schwermetallen, Al und As wurde durch Mehrfachbeprobung verifiziert (Tab. 23). Daraus können die in Tab. 24 dargestellten Mobilisationsraten berechnet werden.

Tab. 23: Mittlere gelöste Schwermetall- Al und As-Konzentrationen (n=7) beim Austritt aus dem ersten Abbau (SHSt04), dem zweiten Abbau (SHSt14) und dem dritten Abbau (SHSt23).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
SHSt04	0,15	0,015	0,019	0,019	0,15	0,16	0,019	0,08	1,9
SHSt14	0,59	0,010	0,055	0,11	0,83	0,37	0,023	0,51	5,3
SHSt23	2,1	0,018	0,14	0,31	1,7	1,0	0,026	0,68	13

Tab. 24: Mittlere gelöste Schwermetall-, Al- und As-Frachtzunahme (n=7) beim Durchfließen durch den zweiten Abbau (SHSt04-14), und dritten Abbau (SHSt14-23) sowie die Gesamt-Frachtzunahme (SHSt04-23) bei einem mittlerem Durchfluß von 35 l/min.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d
SHSt04-14	0,021	-0,0002	0,0018	0,005	0,035	0,011	0,0001	0,021	0,17
SHSt14-23	0,076	0,0004	0,0042	0,010	0,051	0,032	0,0002	0,009	0,38
SHSt04-23	0,097	0,0002	0,0060	0,015	0,086	0,042	0,0003	0,030	0,55

As und Ni spielen eine untergeordnete Rolle bei der Elementverfrachtung. Niederschlag, Bodensickerwässer sowie Grundwässer tragen bis auf Ni und Mn nur geringfügig zum Schwermetallhaushalt des Grubenwassers bei. Die Jahresfrachten für den vertikalen Fließweg am Punkt SHSt14 sind in Tab. 30 dargestellt.

Untersuchungen an einem *zweiten vertikaler Fließweg* im gleichen Gang (SHSt15 → SHSt25) bestätigt die prinzipielle Gültigkeit der Ergebnisse für die durchströmten Abbaue des Ganges (Tab. 25, 26). Der pH-Wert wird auch hier beim Durchfluß leicht abgesenkt. Die Stoffmengenbilanzen zeigen, daß dieses Wasser geringere Gesamtfrachten an Schwermetallen, Al und As im Abbau aufnimmt. Es ist mit 46 mg/l Schwermetalle, Al und As bzw. 540 mg/l TDS im Anstrom bereits stärker mineralisiert. Fe und Pb werden aus dem Wasser abgeschieden. Bei leichter Versauerung ist die Fe-Fällung auf verzögerte Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen. Die Anglesitlöslichkeit limitiert die Pb-Konzentration im Wasser ($SI_{Anglesit} = -0,5$ bis $-0,9$). Die Schwermetallmobilisation für

ausgewählte Elemente beträgt bei einem mittleren Durchfluß von 14 l/min ca. 70 kg/a Zn, 0,45 kg/a Cu bzw. 0,70 kg/a Cd.

Tab. 25: Mittlere gelöste Schwermetall-, Al- und As-Konzentrationen (n=6) beim Austritt aus dem zweiten (SHSt15) und dritten Abbau (SHSt25) (zweiter vertikaler Fließweg)

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
SHSt15	7,5	0,024	0,33	0,53	5,7	3,1	0,05	1,4	34
SHSt25	8,6	0,036	0,42	0,59	5,0	3,2	0,05	0,8	44

Tab. 26: Mittlere gelöste Schwermetall-, Al- und As-Frachtzunahme (n=6) beim Durchfließen durch den dritten Abbau (SHSt15-25) (zweiter vertikaler Fließweg) bei einem mittleren Durchfluß von 13 l/min.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d
SHSt15-25	0,020	0,0002	0,0018	0,0011	-0,014	0,0016	0	-0,012	0,17

	Cd	Zn	Zn/Cd
	[kg/l-a]	[kg/l-a]	
SHSt14-23	0,044	4,0	90
SHSt15-25	0,050	4,9	98

Tab. 27 (links): Cd- und Zn-Mobilisationsraten im SHSt im dritten Abbau durch die Wässer beider Fließwege normiert auf einen Liter Grubenwasser (SHSt14-23 u. SHSt15-25) sowie die sich daraus ergebenden Zn/Cd-Verhältnisse.

Die auf volumennormierten Mobilisationsraten der überwiegend aquatisch komplexierten Schwermetalle Zn und Cd widerspiegeln anschaulich, wie sich das Schwermetallverhältnis aus den Erzen bei regulärer Verwitterung auf das Verhältnis im Wasser durchpaust. Der Vergleich der Größenordnung der Mobilisation (Tab. 27) beweist anhand dieser gut löslichen Metalle, daß die Mobilisation unabhängig von der Qualität der in die Grube eintretenden Wässer ist. Das stützt die Annahme, daß die Versauerung primär diffusionskontrolliert durch hochmineralisierte Verwitterungslösungen aus den festen, reterzhaltigen Materialien verursacht wird.

Die Mobilisationsprozesse laufen in einem Abbau mit weitestgehend homogenen Eigenschaften weiträumig und gleichmäßig ab. Sie beeinflussen jedes frei durch ausgeerzte und versetzte Abbaue strömende Grubenwasser in gleichem Maße.

5.2.3 Saisonale Variabilität der Grubenwasserbeschaffenheit

Zum Nachweis der Auswirkung saisonaler Schwankungen auf die Mobilisation (Alpers et al. 1994) wurde das vertikal durch die Abbaue des Ganges (Schwarzer Hirsch Stehender) strömende Grubenwasser (Kap. 5.2.2) über ein Jahr (1997) vierzehntägig beprobt und analysiert. Parallel dazu wurde an drei weiteren vertikal strömenden Wässern ein (Feld-)Parametermonitoring durchgeführt.

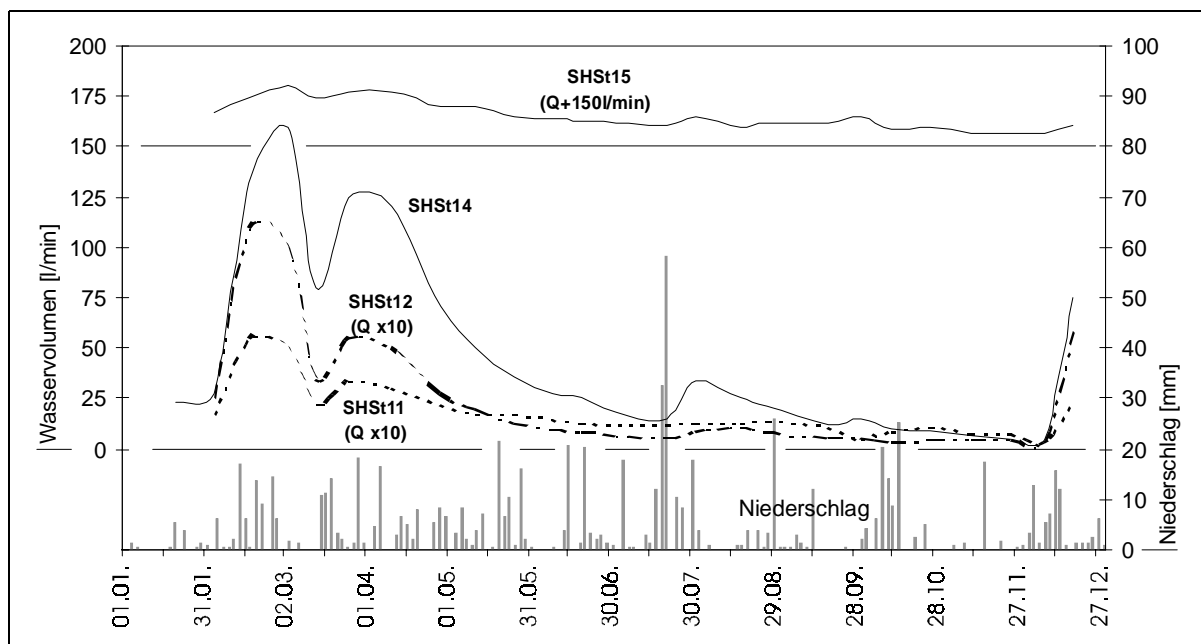


Abb. 17: (oben) Wasserdurchfluß Q [l/min] durch die Abbaue SHSt 1997 in Abhängigkeit vom Niederschlag (Q von SHSt11 und 12 ist für die Darstellung mit dem Faktor 10 ($Q \times 10$) multipliziert worden).

Die Durchflüsse aller durch die Abbaue des Ganges fließenden Wässer reagieren innerhalb einer Woche auf Einflüsse der Witterung (Abb. 17). Eine Durchflußänderung zeigt stärkere Niederschlagsereignisse, Tauwetterphasen im Winter und Frühjahr bzw. Infiltrations- und Evaporationsperiode im hydrologischen Jahr deutlich an. Die schnelle Reaktion der Wasserspende signalisiert die sehr gute (kurze) Verbindung zur tagesnahen Quelle.

Die Korrelation zwischen den Parametern Leitfähigkeit und pH-Wert zur Durchflußmenge zeigt einen regulären Verlauf (Abb. 18). Als beispielhaft können die logarithmischen Korrelationen am untersuchten vertikalen Fließweg gelten (Kap. 5.2.2). Die deutlichsten Leitfähigkeits- und pH-Schwankungen zeigen Zuläufe mit geringen Wassermengen. Hier steigt der pH-Wert linear mit steigender Durchflußmenge an. Abweichungen von der Korrelation werden durch Verzögerungen bei der Einstellung von Fließgleichgewichten bei kurzfristigen Witterungsänderungen verursacht.

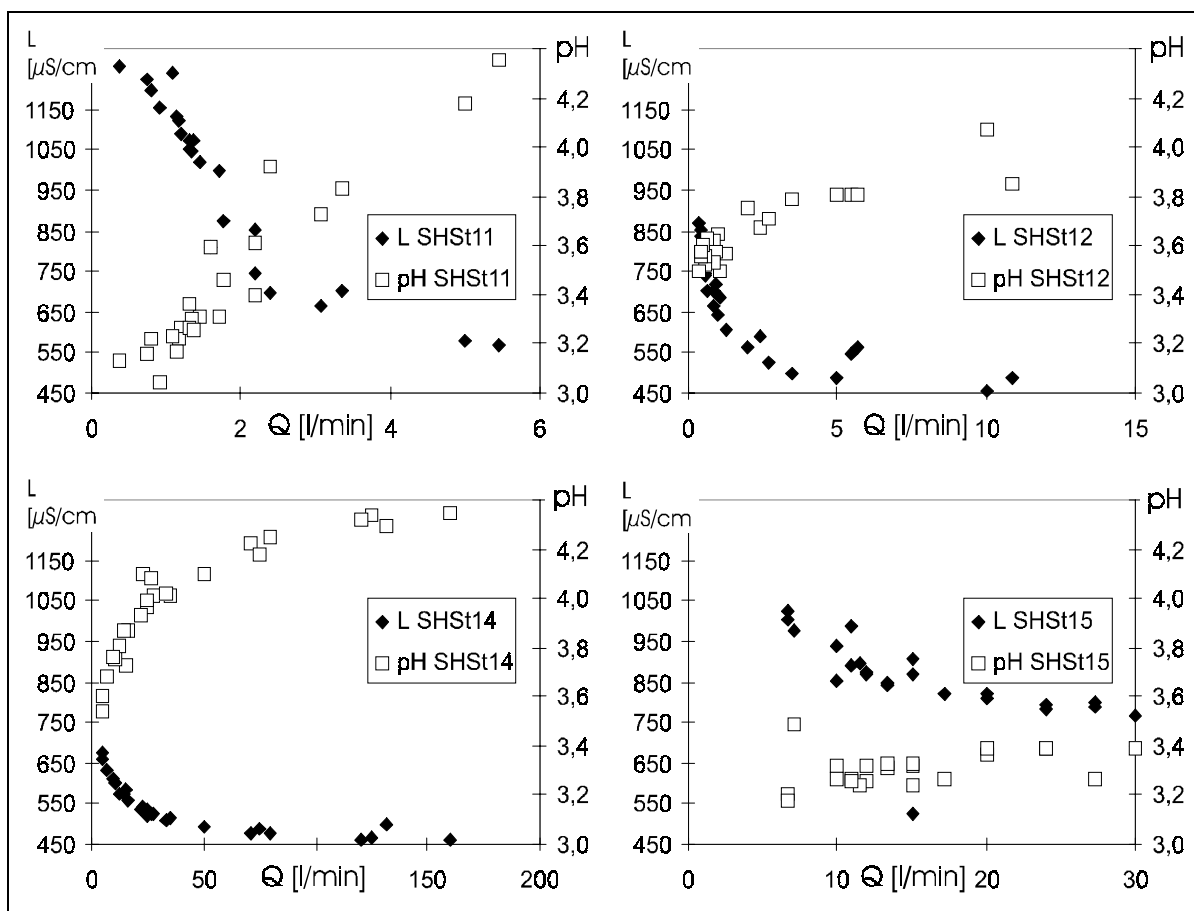


Abb. 18: Korrelation von Wasserspende (Q) mit den Parametern Leitfähigkeit (L) und pH-Wert an den Monitoringpunkten im Ergang Schwarzer Hirsch Stehender (SHSt11, SHSt12, SHSt14 und SHSt15).

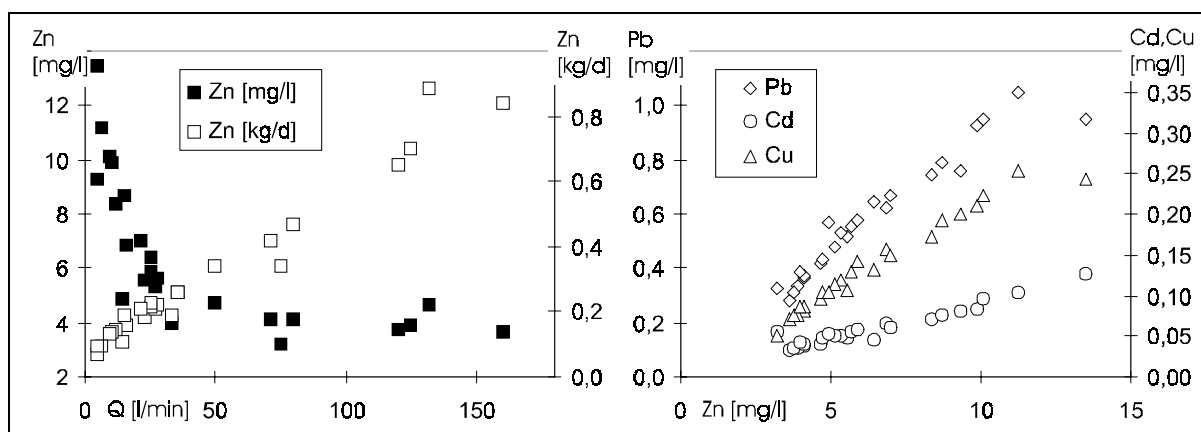


Abb. 19: links: Logarithmisch negative Korrelation zwischen Wasserdurchfluß (Q) und gelöster Schwermetallkonzentration und linear positive Korrelation zwischen Wasserdurchfluß und gelösten Schwermetallfrachten am Beispiel von Zn im Grubenwasser (SHSt14).

Rechts: lineare Korrelation zwischen den gelösten Konzentrationen von Zn und den Metallen Cd, Cu, Pb [mg/l] bei wechselnder Wasserführung im Grubenwasser (SHSt14).

Für den vertikalen Fließweg sind für den Jahresverlauf die in Tab. 30 zusammengestellten statistischen Daten maßgeblich. Änderungen der Gesamtkonzentration der gelösten Elementfrachten werden vor allem durch die generell hohen absoluten Gehalte an SO_4 , Ca und Zn gesteuert. Gute lineare Korrelationen ergeben sich für pH und Leitfähigkeit, pH und Al (beide negativ) und für pH und die Schwermetalle Cd, Cu, Mn, Pb und Zn (sämtlich positiv). Die Konzentration von Schwermetallen und Al im Wasser nimmt mit steigender Wassermenge logarithmisch ab, die Fracht steigt linear mit steigendem Durchfluß an (Abb. 19 links). Die Schwermetalle Cd, Cu, Mn, Pb und Zn sowie Al (Konzentration, Frachten) verhalten sich bei der Migration tendenziell gleich, wie die Korrelation zwischen Zn und Cd, Cu, Pb exemplarisch zeigt (Abb. 19 rechts).

Tab. 28: Berechnete Frachten an Schwermetallen, Al und As [kg/a] des vertikal fließenden Wassers nach der Passage des 1. Abbaus (SHSt14) und nach dem 2. Abbau des Erzganges SHSt 1997.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
SHSt14 [kg/a]	12	0,12	1,1	2,2	11	8,8	0,56	9,9	110
SHSt23 [kg/a]	45	0,19	2,7	6,4	24	24	0,64	13	270

Tab. 29: Beitrag der Elementmobilisation durch Sulfidverwitterung im 1. Abbau (SHSt04-14) und im 2. Abbau (SHSt14-23) sowie der gesamten durchflossenen Abbaue (SHSt04-23) 1997.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
SHSt04-14 [%]	21	-16	26	29	38	21	10	62	26
SHSt14-23 [%]	72	39	61	65	54	63	13	25	59
SHSt04-23 [%]	93	23	87	94	92	84	23	88	85

Die berechneten Transportraten aus den stichprobenartig erhobenen Daten im untersuchten vertikalen Fließweg im Erzgang Schwarzer Hirsch Stehender sind näherungsweise auf das gesamte Jahr und die gesamte untersuchte Fließstrecke anzuwenden (Tab. 28). Die Ergebnisse berechtigen, analytische Werte stichprobenartig erfaßter Wässer zur Einschätzung der Größenordnung der Frachten heranzuziehen, mit der Einschränkung, saisonale Schwankungen nicht in jedem Fall ausreichend berücksichtigen zu können. Der für die Lokalität typische hydrochemische Charakter eines Grubenwassers bleibt im Jahresverlauf weitestgehend erhalten.

Der in den Abbaue aufgenommene Schwermetallanteil an den Gesamtfrachten beträgt im Erzgang Schwarzer Hirsch Stehender ca. 85 bis 95 % für Cd, Cu, Fe, Mn, Pb und Zn. Dagegen tragen die Abbaue nur mit 23 % zur As- und Ni-Fracht bei (Tab. 29).

Tab. 30: Statistische Auswertung der während des Jahresmonitorings 1997 am Punkt SHSt14 erhobenen Parameter und gelösten Konzentrationen.

Parameter	Q	L	pH	Eh	O2	O2	Tw		
	[l/min]	[μ S/cm]		[mV]	[mg/l]	[%]	[°C]		
N, Anzahl	25	25	25	19	23	23	25		
arithm. Mittel	45	540	3,99	707	10,4	94,3	9,7		
Median	25	528	4,01	706	10,5	95,3	9,7		
Maximum	160	676	4,35	758	11,6	103,9	10,3		
Minimum	5	461	3,54	671	9,1	83,6	8,9		
STA	44	60	0,23	20	0,6	5,4	0,3		
STA [%]	99	11	6	3	6	6	4		
Hauptelemente	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	NO3	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
N, Anzahl	25	25	25	25	25	25	25	25	
arithm. Mittel	49	17	11	4	-	16	175	43	
Median	48	17	11	4	-	16	170	39	
Maximum	57	21	13	5	0	20	259	59	
Minimum	43	12	10	3	0	13	143	33	
STA	4	2	1	0	-	2	28	7	
STA [%]	8	12	6	12	-	10	16	16	
Schwermetall-, Al-, As-Konz.	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
N, Anzahl	25	25	25	25	25	25	24	25	25
arithm. Mittel	0,71	0,007	0,060	0,13	0,81	0,43	0,024	0,58	6,4
Median	0,61	0,005	0,052	0,12	0,68	0,40	0,022	0,55	5,6
Maximum	1,30	0,027	0,126	0,25	1,63	0,70	0,037	1,05	13,5
Minimum	0,22	<0,001	0,032	0,050	0,18	0,23	0,017	0,28	3,2
STA	0,28	0,005	0,023	0,056	0,45	0,12	0,005	0,22	2,7
STA [%]	40	80	38	42	56	27	20	38	42
Schwermetall-, Al-, As-Frachten	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]
Maximum	112	1,28	7,8	18	77	84	5,7	79	884
Minimum	7,3	0,04	0,6	1,4	9,6	4,0	0,13	5,5	67
Schwermetall-, Al-, As-Frachten	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]
Jahresfracht	12	0,12	1,1	2,2	11	8,8	0,56	9,9	110

5.2.4 Hydrogeochemische Verhältnisse in einem Sulfiderzgang

Eine starke Differenziertheit der in der Grube angetroffenen Wässer aus den Strecken, Abbauen und Klüften ist auffällig. Die Zuordnung eines Wassers zu einem typischen Erzgang ist i.d.R. nicht möglich. Eine ca. 600 m lange Abbaustrecke eines in den Abbauen des Erzganges Wilhelm Stehender (WHSt) mit zahlreichen Wasserdurchflüssen wurde als Fallbeispiel ausgewählt, um die mögliche Vielfalt hydrochemischer Besonderheiten von Grubenwässern aus den (relativ jungen) Abbauen aufzuzeigen (Tab. 34). Dabei wurde u.a. ein Mischwasser (WHSt16) beprobt, in dem 3 Wässer des Ganges und ein Wasser aus einer Auffahrung im Nebengestein (WHSt17) zusammenfließen. Eine weitere Besonderheit ist ein Kluftwasser in Gangnähe (WHSt13).

Aufgrund der jüngeren Abbaue sind die Gangwässer des Wilhelm Stehenden stärker mineralisiert als die Wässer des untersuchten vertikalen Fließweges im Schwarzer Hirsch Stehenden (Kap. 5.2.2). Sie führen bis auf das Kluftwasser kein (oder fast kein)

Hydrogenkarbonat und kein (oder fast kein) Nitrat (Anlage V). Im Piperdiagramm sind die eingetragenen Proben im Anionendreieck sämtlich im Feld für sulfatische Wässer mit jeweils weniger als 20 % meq/l Cl^- bzw. HCO_3^- zu finden und zeigen keine Differenzierung. Die Gangwässer zeigen eine starke Anreicherungen von Ca und Mg (ca. 5- bzw. 6-fach, Abb. 20) und Sulfat (13-fach) gegenüber dem unbelasteten Hintergrund (DRSn0) und sind als typische Ca-Mg-betonte, sulfatische Wässer einzustufen. Die Alkaliionenkonzentration ist mit der des unbeeinflussten Grundwassers vergleichbar.

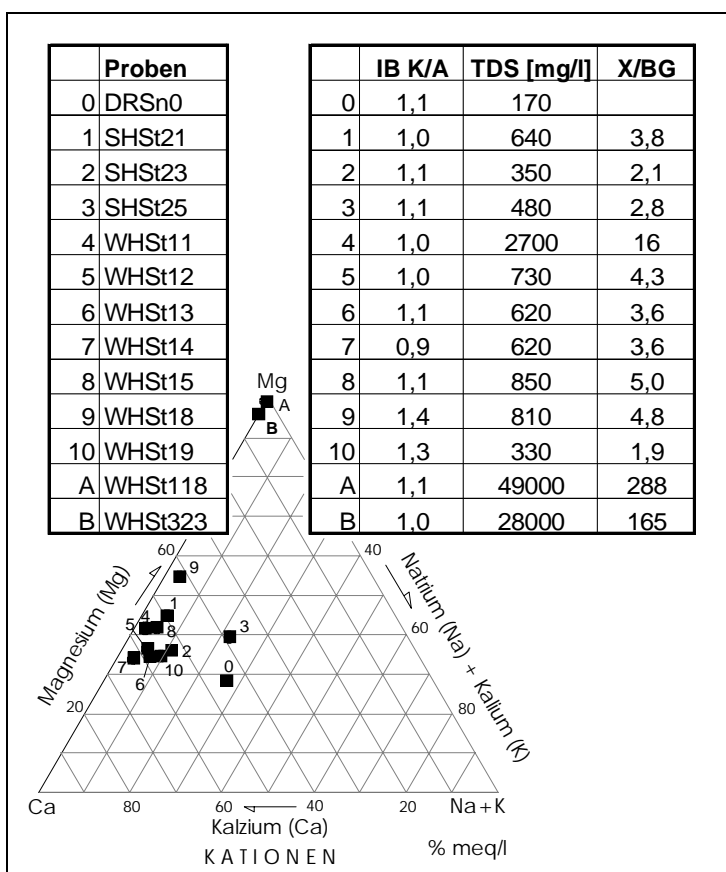
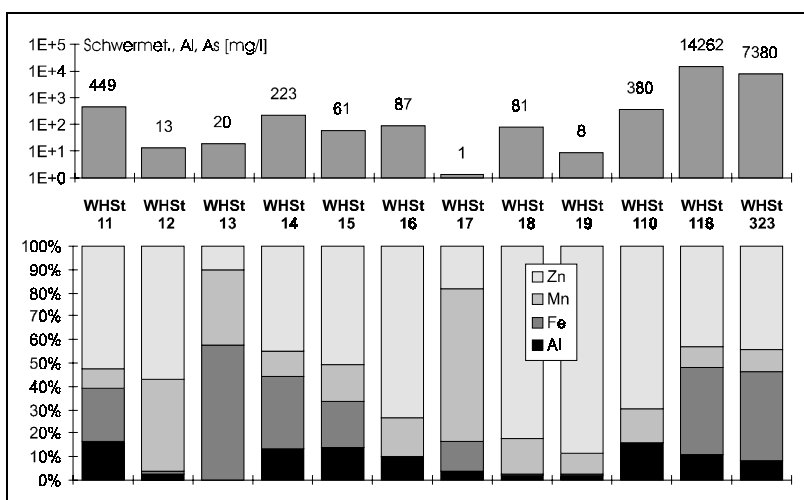


Abb. 20: Kationendreieck; Wässer aus den Erzgängen Schwarzer Hirsch (1-3) und Wilhelm Stehender (4-10) und zwei Verwitterungslösungen (A, B), zum Vergleich: Hintergrundwasser (0); Ionenbilanz Kationen/Anionen (IB K/A), gelöste Gesamtkonzentration (TDS [mg/l]), Anreicherung gegenüber Hintergrundwasser (X/BG)

Die hohen *gelösten Stoffmengen* werden wesentlich von Schwermetallen und Al geprägt. Zwischen 2 und 16 % (2-23 mol-%) der gesamten gelösten Inhaltsstoffe sind gelöste Schwermetalle, Al und As. Die Konzentrationen unterliegen aufgrund des lokalen Ursprungs und aufgrund der Sedimentation von Fällungsprodukten einer sehr starken Schwankungsbreite (Abb. 21). Generell nimmt beim Vergleich der Gangwässer der Anteil der gut miteinander korrelierenden Schwermetalle an der Gesamtfracht (gelöst) mit der Abnahme des pH-Wertes zu (Abb. 22). Die positive Korrelation zwischen Sulfat und den Schwermetallen ($R^2=1,0$) sowie der Schwermetalle untereinander verdeutlicht die gemeinsame Quelle (Sulfide) für diese Wasserinhaltsstoffe als Ursache für die typischen Grubenwassersignaturen. Die Verteilungsmuster der Elemente Al, Fe, Mn und Zn (Abb. 21;



Zn steht stellvertretend für Cd und Cu) weist auf die direkte Verwandtschaft der sauren Gangwässer (WHSt11, -14, -15) mit den Verwitterungslösungen des Ganges (WHSt118, -323, Abb. 21) hin.

Abb. 21: Gelöste Schwermetall-, Al- und As-Gesamtkonzentration in den Wässern des WHSt, Verteilung der Elemente Zn, Mn, Fe und Al.

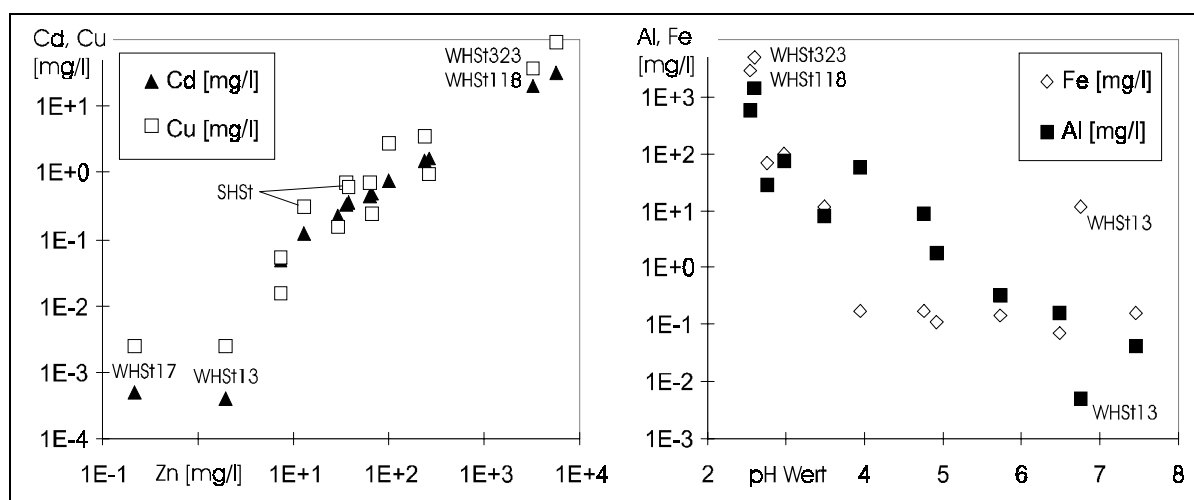


Abb. 22: links: Konzentrationen an gelöstem Cu und Cd gegenüber gelöstem Zn, rechts: gelöste Fe- und Al-Konzentrationen in den Grubenwässern (WHSt) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Zusammensetzung der *partikulären Fracht* der Grubenwässer des Ganges (Tab. 31) unterscheidet sich z.T. extrem von den jeweils abgesetzten Sedimenten. Daher ist es von ausgesprochener Bedeutung, die Prozesse, die die analytischen Daten beeinflussen, detailliert zu entflechten, um die Daten der partikulären Frachten und letztlich der Gesamtfrachten sowie der Dynamik der Sedimentbildung richtig zu interpretieren.

Tab. 31: Anteil partikulärer Fracht an der Gesamtfracht Schwermetalle, Al und As im Grubenwasser (SM_{pt} [%] von SM_{ges}) und Zusammensetzung des Schwebstoffs anhand der Verteilung der Schwermetalle, Al und As (Element-% von $SM_{partikulär}$) in der partikulären Fracht.

	SM_{pt}	Al_{pt}	As_{pt}	Cu_{pt}	Fe_{pt}	Pb_{pt}	Charakter
	[%] v. SM_{ges}	[%] v. Al_{ges}	[%] v. As_{ges}	[%] v. Cu_{ges}	[%] v. Fe_{ges}	[%] v. Pb_{ges}	Element [% v. SM_{pt}]
WHSt11	~0	<1	<1	<1	<1	<1	Pb(40)-As(26)-Fe(10)
WHSt12	23	85	70	21	93	31	Fe(31)-Al(28)-As(23)-Pb(10)
WHSt13	19	86	43	23	28	18	Al(41)-As(20)-Fe(13)-Cu(11)
WHSt14	~0	<1	2	<1	<1	9	Pb(77)-As(17)
WHSt15	1	<1	14	<1	3	<1	As(79)-Fe(17)
WHSt18	16	85	71	39	97	58	Fe(28)-Al(24)-As(20)-Pb(17)-Cu(11)
WHSt19	22	90	63	70	50	60	Al(26)-Cu(20)-As(18)-Pb(17)-Fe(14)

Die Diskussion der Daten der partikulären Fracht und ihrer Beziehung zum Sediment muß zur Auseinandersetzung mit den folgenden Prozessen und Randbedingungen führen:

- analytische und probenahmetechnische Fehlerquellen (Filtration), Datendarstellung
- Variabilität der Hydrochemie und der partikulären Fracht im zeitlichen Verlauf (Schwebstoffproben sind Stichproben - Sedimentproben sind Durchschnittsproben)
- Speziierung, Komplexbildung, Fällung und Adsorption (Gleichgewichte)
- thermodynamische und mechanische Kinetik der Sedimentation (Ungleichgewichte, Überlagerungen)

Wässer mit geringen partikulären Schwermetallkonzentrationen sind sehr anfällig für Fehler in der Berechnung der prozentualen Verteilung im Schwebstoff. Elemente, die in sehr geringen Konzentrationen im Schwebstoff vorliegen (z.B. Mn), weisen höchste Ungenauigkeit auf. Geringe Schwebstoffgesamtfrachten verursachen irreführende Einschätzungen der Schwebstoffcharakteristik. In Probe WHSt14 sind z.B. nur ca. 9 % Pb (der gesamten Fracht) partikulär analysiert worden, durch die geringen Raten anderer Elemente ist die Schwebstofffracht jedoch Pb-dominiert.

Die Einwaage geringer Schwebfrachten (mg/l) ist mit einem außerordentlich hohen Fehler behaftet. Unter optimalen Probenahmebedingungen beträgt der analytische Fehler für die Schwermetalle, Al und As ca. 20 %, dagegen allein der Einwaagefehler für die Filterrückstände dagegen ca. 30 %. Dieser Fehler entspricht dem vergleichender Untersuchungen (Hall et al. 1996). Es empfiehlt sich bei der Darstellung der Schwebzusammensetzung von Angaben in mg/kg abzusehen.

Durch Schwierigkeiten bei der Probenahme gelingt es teilweise nicht, eine Aufwirbelung oder Ablösung feinsten Sediment(Sinter-)partikel zu umgehen. Die Angabe von Elementverhältnissen (%) ist dabei günstiger als die Angabe partikulär transportierter Frachten. Die Beurteilung des Schwebcharakters (Tab. 31) sollte einen Toleranzbereich von mindestens 20 % je Element einschließen.

Die Schwebstofffrachten sind sehr viel stärker von Fließgeschwindigkeit und Turbulenz abhängig, als die gelösten Konzentrationen. Die Jahresgänge überlagern temporäre Schwankungen zusätzlich. Der Vergleich von gelösten Konzentrationen, Schweb und Sediment sollte mit angemessenem Abstand behandelt werden. Die Beprobung der teils sehr inhomogenen Sinterbildungen stellt i.d.R. einen Querschnitt der über Jahre abgesetzten Frachten dar. Nicht nur jahreszeitliche Schwankungen, sondern auch langjährige Trends in der Wasserentwicklung werden in den Sedimenten konserviert. Konkrete Aussagen sind nur möglich, wenn Sedimente, die speziell zum Zeitpunkt der Probenahme entstehen, gewonnen werden können (z.B. WHSt13).

Die Bewertung der Verteilung gelöst/partikulär unterliegt der Konvention für die verwendete Filterporenweite von 450 nm. Al-Kolloide entgehen z.T. der Filtrationswirkung aufgrund ihrer geringen Größe und verhältnismäßig schlechten (im Gegensatz zu Fe-Kolloiden) Koagulationseigenschaften. Auf diese Weise kann es zu einer scheinbaren Vergrößerung von Al-Defiziten im Schweb gegenüber dem Sediment kommen (z.B. WHSt19).

Konzentrationspolymerisation durch Clogging und zusätzliche Koagulation über der Filtermembran können höhere Schwebfrachten vortäuschen (Chapman et al. 1983, Zänker 1996). Adsorption am Filtratrückstand kann insbesondere für die stets hohen As-Gehalte im Schweb mitverantwortlich sein, die in den Sedimenten Gehalte von 1 % selten übersteigen.

Für die Qualität und Quantität der partikulären Fracht sind in erster Linie die Fe- und Al-Konzentrationen und -Spezierungen entscheidend. Sie beeinflussen die im Schweb gebundenen Konzentrationen anderer Schwermetalle und As maßgeblich.

5.2.5 Komplexbildung und Phasensättigung

An den unterschiedlichen Wässern des Ganges Wilhelm Stehender sollen die Auswirkungen der differenzierten hydrochemischen Eigenschaften auf die Speziation der Schwermetalle, von Al und As sowie auf die Sättigungsindizes relevanter Festphasen unter Gleichgewichtsbedingungen gezeigt werden. Die Diskussion wird anhand der Ergebnisse thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mit PHREEQC geführt. Besondere Aufmerksamkeit wird dem Verhalten von Fe und Al gewidmet, da sie eine entscheidende Rolle für die Sedimentbildungen in der Grube spielen.

Die Einteilung der Wässer nach den Gehalten und Speziationen des *Eisens* kann bis auf redoxspezifische Ausnahmen (z.B. Kluftwasser) in Fe-reiche, Fe(II)- und Fe(II/III)-sulfatische und in Fe-arme, Fe(III)-hydroxidische Wässer erfolgen (Abb. 23).

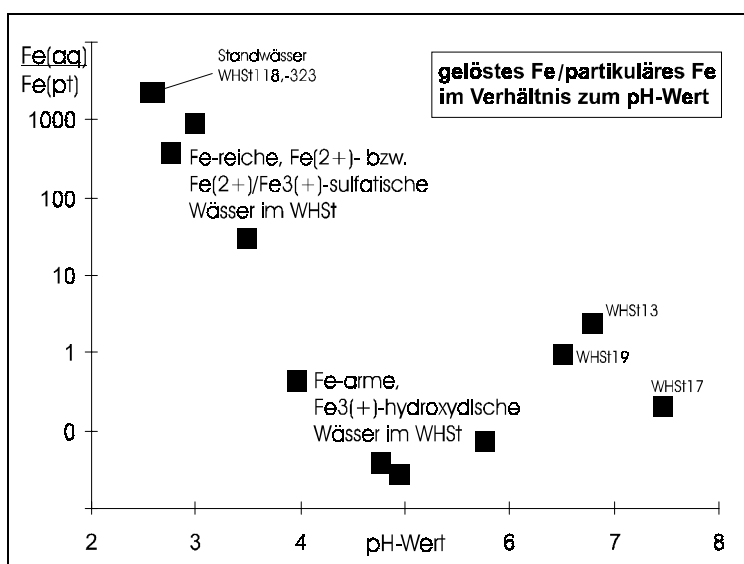


Abb. 23: Verhältnis gelöster zu partikulärer Konzentration von Fe in Abhängigkeit vom pH-Wert; Besonderheiten: WH13: Kluftwasser.

In den Proben mit niedrigen pH-Werten (<3,5) sind die Fe-Konzentrationen am höchsten. Fe(II) migriert vorwiegend aquatisch komplexiert und als FeSO_4^0 bzw. Fe(III) als FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2-}$. Von untergeordneter Bedeutung sind FeOH^{2+} und $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ (Abb. 25). Die z.B. von Herbert (1997), Carlson & Schwertmann (1980) bzw.

Bladh (1982), Baron & Palmer (1995) und Hladky & Slansky (1981) diskutierten Minerale Goethit und Jarosit

werden als übersättigte Phase ausgewiesen (Abb. 25). Die Schwebfrachten in diesen Wässern sind sehr gering. Sie sind As- bzw. Pb-dominiert, weil weder Fe noch Al maßgeblich partikulär vorliegen.

Das Sediment einer Probe (WHSt14) ist jarosithaltig, die anderen Sedimente (WHSt11, -15) sind schwertmannithaltige Sinter (Kap. 5.3.2). Trotz der geochemischen Ähnlichkeit (Modell) kann beispielhaft demonstriert werden, daß völlig verschiedene, übersättigte Phasen im

Sediment (Realität) dominieren können. Während Jarosit hauptsächlich aus verwitternden Kompartimenten des Abbaublocks gemeinsam mit der (gesättigten) Porenlösung austritt und sich als Sediment absetzt (Auswaschung), kristallisieren die Schwertmannitbildungen (Bigham et al. 1996, Schwertmann et al. 1995, Bigham et al. 1994) direkt im stark eisensulfathaltigen Wasser als Krusten und Sinterstalaktiten. Die Fixierung von Sulfat im Schwertmannit verursacht durch langsames Wachstum keine signifikante Verarmung an Sulfat oder Fe. Die Fällung des Jarosits aus verdünnten Lösungen (Chapman et al. 1983) spielt im Gegensatz zum mechanischen Eintrag in Sinterabsätze eine untergeordnete Rolle. Das „Fehlen“ des Jarosits in Wässern, in denen sich Schwertmannit bildet (WHSt11, -15) bzw. das „Fehlen“ des Schwertmannits in Wässern, die Jarosit absetzen (WHSt14), kann auch ein Nachweisproblem sein. Der Grund für die Anreicherung des einen oder anderen Minerals können thermodynamisch-kinetische (Sigg & Stumm 1996) und mechanisch-kinetische Aspekte sein.

Am Kluftwasseraustritt (WHSt13) werden bei einem pH-Wert von 6,8 sehr große Mengen Fe-hydroxide als Ferrihydrit abgeschieden, dessen Eigenschaften z.B. von Combes et al. (1989), Drits et al. (1993), Murad et al. (1994), Fuge et al. (1994), Zhao et al. (1995) beschrieben werden. Die Schwermetallkonzentrationen in diesem Wasser sind verhältnismäßig gering. Bei der Probenahme wird ein ausgeprägtes Ungleichgewicht während der unmittelbaren Anreicherung des Kluftwassers mit Sauerstoff konserviert. Nach der Filtration bilden sich erneut Fe-Hydroxidkolloide.

Die Modellierung (Tab. 32) zeigt, daß das Wasser in der Kluft (sauerstofffrei) sulfidübersättigt ist, was als Hinweis darauf dient, daß ein Kontakt mit den Erzen stattgefunden hat.

Tab. 32: Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung: Oxidation von Fe(II) an einem Kluftwasseraustritt. Fe(II)-, Fe(III)-Konzentration und Sättigungsindex der Sulfide und Fe-Oxidhydroxide im Kluftwasser (WHSt13) bei Sauerstoffzufuhr sowie Fe-Konzentration nach Ferrihydritfällung.

WHSt13	O ₂ add.	pe	Fe ^(II)	Fe ^(III)	Pyrite	Sphal.	Galenit	Goethit	Ferrihyd.
	[mol/l]		[mol/l]	[mol/l]	SI	SI	SI	SI	SI
O₂-frei	0	-2,0	1,7E-04	1,2E-19	0,5	1,8	3,1	-0,02	-3,9
1. Ox.-schritt	1,0E-10	-0,9	1,7E-04	1,5E-18	-15	-6,9	-5,7	1,1	-2,8
2. Ox.-schritt	1,0E-07	2,2	1,7E-04	1,8E-15	-58	-32	-30	4,2	0,3
3. Ox.-schritt	3,5E-07	3,4	1,7E-04	3,0E-14	-75	-41	-40	5,4	1,5
O₂-gesättigt	1,0E-01	16	3,9E-14	2,7E-11	-256	-140	-138	7,3	3,5
Fe(OH)₃-fäll.	1,0E-01	16	4,4E-17	5,7E-14	-	-	-	-	0

Die geringen Schwermetallkonzentrationen (Tab. 34) sind daher kein Indiz für unbeeinflusstes Grundwasser. Die Zufuhr von Sauerstoff beim Eintritt in die Grube führt zu einer Übersättigung mit hydroxidischen Phasen. Ferrihydrit (Kap. 5.3.2) bildet sich und sedimentiert am „schnellsten“. Unter Gleichgewichtsbedingungen (bei Sauerstoffsättigung) würde Fe fast vollständig aus dem Wasser ausgefällt. Die Fe-Fällung findet bei pH-Werten um 7 sehr schnell statt (Abb. 24, Sigg & Stumm 1996, Davison & Seed 1983).

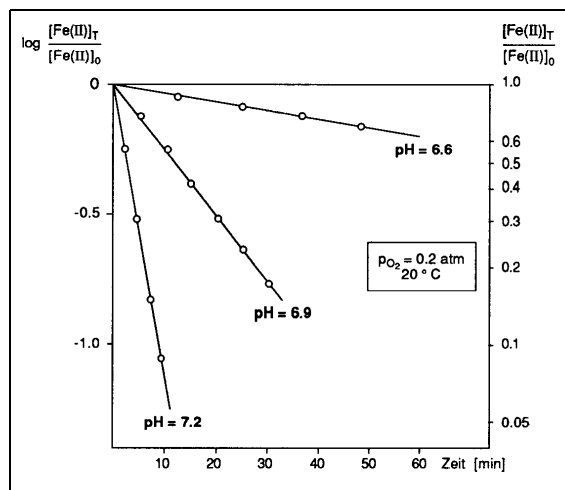


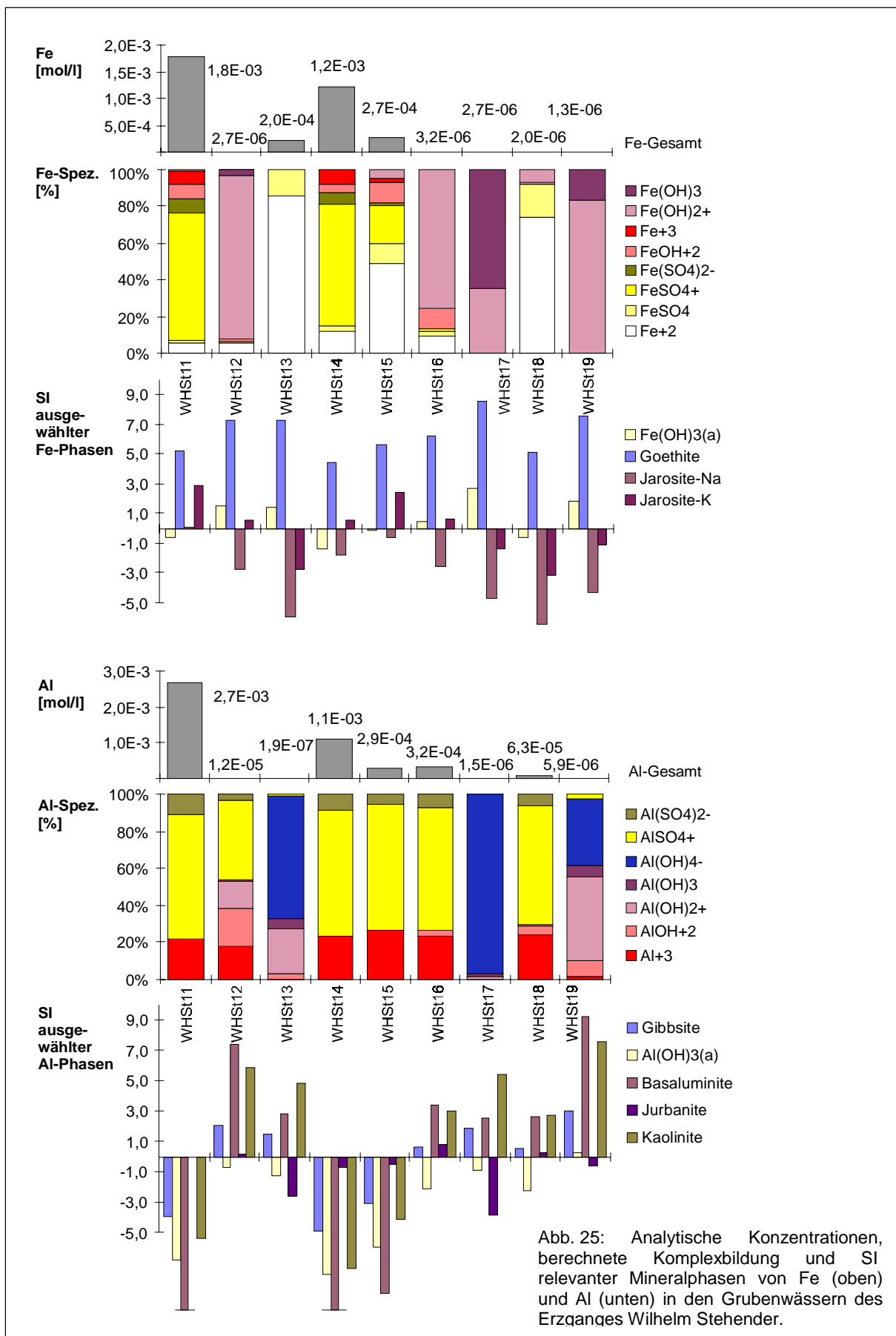
Abb. 24: Kinetik der Oxidation von Fe(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung (Sigg & Stumm 1996).

Die Sedimentationsraten direkt am Kluftwasseraustritt sind außerordentlich hoch. Hier konnten mittels künstlichem Sinterkern (PE-Kordel, 30 cm) die abgesetzten Sintermengen mit den Sedimentationsraten von Gangwässern verglichen werden. Unter gleichen Bedingungen setzt sich am Kluftwasseraustritt im Vergleich zu den Grubenwässern ein Vielfaches an Feststoffen am Sinter ab (Kluftwasser (WHSt13): 0,7 mg/l, Gangwasser (WHSt12): 0,02 mg/l).

Im Gegensatz zur Kristallisation von Schwertmannit aus übersättigter Lösung, führt bei Ferrihydrit die Sedimentation von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ -Kolloiden (Koagulation, Sorption) zur Sinterbildung (Sorption, Gravitation). Im „statu nascendi“ sind diese Kolloide als Adsorptionsbarriere sehr effektiv.

In Fe-armen Wässern mit höheren pH-Werten (>4) dominieren $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als Spezies, was ähnlich wie bei dem Kluftwasser zu einer effektiven Fällung führt. Die Konzentrationen für Fe fallen unter 0,15 mg/l. Die Fällung des Fe findet durch die sauerstoffreiche Atmosphäre bereits während des Durchströmens der Abbaue wirkungsvoll statt.

Im wesentlichen kontrolliert die Ferrihydritfällung die Fe-Konzentration in den Grubenwässern. Für die Fällung positiv wirken sich turbulentes Fließverhalten (Zutritt von Sauerstoff) und steigende pH-Werte aus. Beispielhaft kann die Fe-Fällung an Kluftwasseraustritten beobachtet werden.



Die Speziation des *Aluminiums* (Brookins 1988, Nordstrom 1982) ist nicht vom Redoxpotential, jedoch stark vom pH-Wert abhängig. In den Wässern des Erzganges (WHSt) kann man anhand der Al-Signaturen Al-reiche (>1 mg/l), $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ - bzw. AlSO_4^+ - dominierte Wässer und Al-arme (<1 mg/l) Wässer unterscheiden (Abb. 25). Letztere sind typisch für höhere pH-Werte, wobei Al vorwiegend in Form von Hydroxokomplexen $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ bzw. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Aluminat) vorliegt.

Mit dem Auftreten geringer Mengen von Al-Hydroxokomplexen bei Überschreitung des pH-Wertes von ca. 4 im Grubenwasser kommt es zu einer signifikanten Abnahme der Al-Konzentration im Wasser und einer Anreicherung in der Schwebfracht. Die Fällung des hydroxidisch komplexierten, im neutralen pH-Bereich amphoter auftretenden Al kann als Hydrotalkitminerale (Witzke 1995), (Hydro-)Basaluminit (Nordstrom 1982, Clayton 1980) bzw. röntgenamorphe Al-Hydroxosulfate und -Hydroxide (Kap. 5.3) erfolgen. Die im Gleichgewicht mit dem Wasser stehenden Hydroxosulfate sind, wie die Schweb- und Sedimentanalysen zeigen, zum Einbau von Buntmetallen (Pb, Zn, Cu) geeignet (Woodwardit, Glaucozerinit). Diese Al-Festphasen werden im Modell als Übersättigung an Basaluminit und $\text{Al}(\text{OH})_3$ berechnet. Im fast neutralen Grubenwasser (WHSt19) treten amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Halloysit übersättigt auf, die auf eine Präzipitation als hydroxidische Phase oder Alumosilikat wie Allophan (z.B. Parfitt & Hemni 1980) hinweisen, jedoch nicht als Gibbsit, wie beispielsweise für Al-Phasen in Böden angenommen wird. Übersättigungen mit Kaolinit können stellvertretend für das Gleichgewicht mit Tonmineralen der Verwitterungsmatrix (Illit) stehen. Das z.B. in Arbeiten von Anthony & McLean (1976), Chapman et al. (1983) diskutierte Mineral Jurbanit spielt in der Grube nach bisherigem Kenntnisstand keine Rolle.

Im Kluftwasser (WHSt13) überdeckt Ferrihydrit die Al-Phasen (nicht nachweisbar), die sich aufgrund der geringen absoluten Konzentrationen bzw. der schlechteren Fixierung am Sinter nur im Schweb widerspiegeln. Hier überdecken intensive Fe-Fällung die Al-Abscheidung und bestimmen somit den Fe-Charakter des Sinters.

Anhand der Entwicklung eines grundwasserähnlichen Fließwassers aus dem Nebengestein (WHSt17) durch *Grubenwassermischung* mit den Wässern des Erzganges (zu WHSt16) und nachfolgenden Zutritt von *Verwitterungslösungen* (zu WHSt38) kann die Entstehung der typischen Fe- und Al-Spezies im Grubenwasser verfolgt werden (Abb. 26).

Im untersuchten Fall werden dem „sauberen“ Fließwasser (WHSt17) zunächst durch den Zustrom der Wässer aus den Abbauen die Signaturen der Grubenwässer aufgeprägt (40 %

WHSt17 + 20 % WHSt110 + 20 % WHSt18 + 20 % WHSt19 = 100 % WHSt16). Die veränderten Eigenschaften des Mischwassers werden besonders an der Al-Speziesverteilung deutlich. Die Frachten an Al-hydroxidischen Spezies in den Zuläufen (Abb. 25) werden aufgenommen und als Sulfatspezies gelöst in Lösung gehalten (Abb. 26).

Das Mischwasser (WHSt16) läßt sich auf dem weiteren Fließweg durch tiefere Abbaue weiter verfolgen, wo es sich ohne meßbare Erhöhung der Wassermenge, also lediglich durch den Austausch bzw. Zufluß von hochkonzentrierter Porenlösung (Kap. 5.1.5) zu einem typischen sauren Grubenwasser (WHSt38) entwickelt (Abb. 26 Tab. 33).

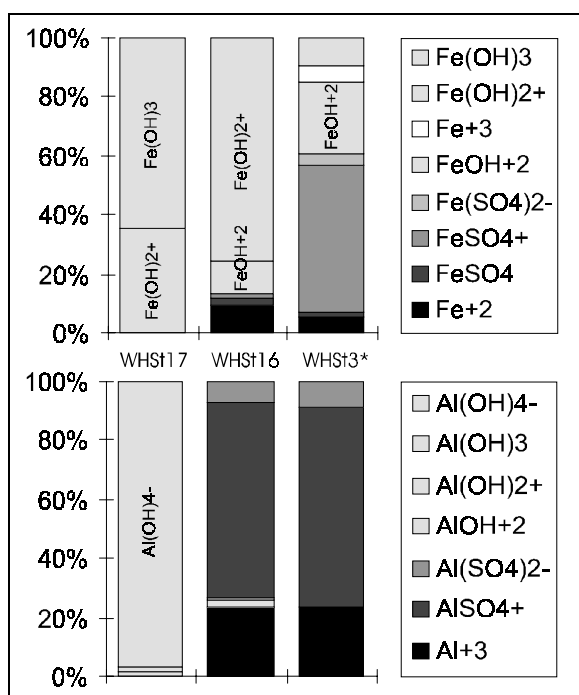


Abb. 26: Entwicklung der Fe- und Al-Komplexe eines Wassers durch Mischung mit Grubenwasser (WHSt17 → WHSt16) und durch Verwitterungslösungen (WHSt16 → WHSt38) in den Abbaue des Erzganges Wilhelm Stehender.

Mischung und **Porenwasseraustausch** steuern die Migrationseigenschaften der Al- und Fe-Frachten im freien Grubenwasser. Das Wasser entwickelt sich vom Al- und Fe(III)-hydroxidischen Grundwasser zum angereicherten Al-Fe-sulfatischen (schwermetallreichen) Grubenwasser.

Beide Prozesse führen gemeinsam mit der unterschiedlichen Beschaffenheit der Verwitterungsmatrix, den möglichen Fällungsreaktionen und Sedimentationsmöglichkeiten in den Abbaue zu den heterogenen Signaturen in den Grubenwässern der Abbaue eines Erzganges.

Tab.: 33: Entwicklung eines Wassers durch Mischung mit Grubenwasser (WHSt17 → WHSt16) und durch Verwitterungslösungen (WHSt16 → WHSt38) in den Abbaue des Erzganges Wilhelm Stehender.

	Q	L	pH	Eh	Tw	Charakter
	[l/min]	[µS/cm]	[pH]	[mV]	[°C]	
WHSt17	5	657	7,45	434	11,9	Fe-, Al-arm, (Fe ³⁺)-Al-hydroxidisch
WHSt16	13	1160	4,75	661	11,9	Fe(3+)-hydroxidisch, Al-sulfatisch
WHSt38	>13	1700	3,33	771	12,1	Fe-, Al-reich., Fe(2+/3+)-, Al-sulfatisch

Arsen wird in den Gangwässern überwiegend (V)-wertig als H_2AsO_4^- (Vink 1996) transportiert. In den sauren Wässern ($\text{pH} < 4$) gewinnt H_3AsO_4^0 als neutraler Komplex an

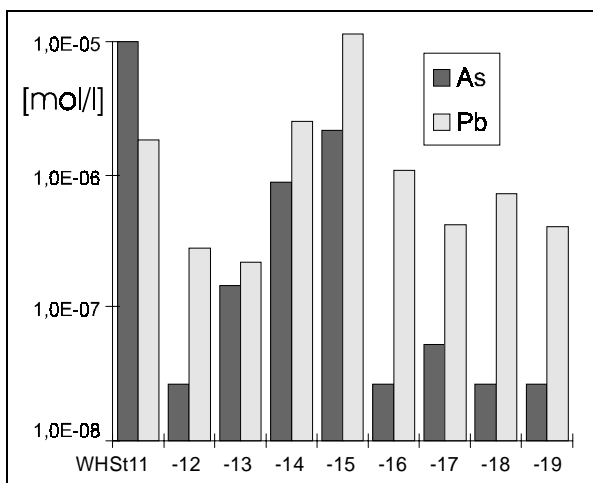


Abb. 27: As- und Pb-Konzentrationen in den Grubenwässern des Erzganges Wilhelm Stehender.

Bedeutung. Die Anreicherung in der partikulären Fracht der Wässer ist auf die gute Adsorbierbarkeit der anionischen Arsenatkomplexe an Fe-Hydroxide zurückzuführen (z.B. Manceau 1995). Einschränkungen ergeben sich aus Veränderungen der Probe während der Filtration (Oxidation, Adsorption). Die Interpretation der Verteilungsmuster partikulär/gelöst ist mit großen Unsicherheiten behaftet. Extreme Schwankungen in Wässern mit äquivalenten

hydrochemischen Eigenschaften (WHSt11, -15) können ihre Ursache in der inhomogenen Verteilung des Arsenopyrits in den Erzen haben. Die Konzentrationen des As in den Gangwässern (Abb. 27) korrelieren nicht mit den Konzentrationen anderer Schwermetalle oder Al. Die Migrationsformen des Fe(II) als Aquokomplex und FeSO_4^0 lassen keine effektive Kolloidbildung und somit As-Adsorption zu, weshalb in solchen Wässern die gelösten As-Konzentrationen am höchsten sind (0,07 - 0,7 mg/l). Bei der Beurteilung der gelösten As-Frachten sollte auf die Fehler durch die Probenpräparation geachtet werden. Die Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß durch die Filtration geringere gelöste Konzentrationen im Wasser vorgetäuscht werden.

Blei kann noch vor Zn, Cd und Cu als dominierendes Schwermetall den Schweb prägen, wenn die partikulären Frachten an Fe und Al im sauren Milieu extrem klein sind (Tab. 31). Die hohen Frachten in den sauren Wässern (0,4 – 2,4 mg/l, Abb. 27) werden als Aquokomplex und als PbSO_4^0 (im Verhältnis ca. 1:1) transportiert. Häufig erfolgt eine Annäherung an die Sättigung mit Anglesit (SI= -0,1 bis -0,9). Die Mobilisation wird im Porenwasser der Verwitterungsmatrix durch Anglesit limitiert. Stabile Karbonatkomplexe bilden sich, sobald Hydrogenkarbonat als Anion nachweisbar ist. Ist dies der Fall, können die Anteile an Karbonatospezies schnell die der Sulfatkomplexe übersteigen (WHSt17: 80 - 90 %). Die hohen Pb-Gehalte im jarositischen Sediment (WHSt14), widerspiegeln sich nicht in der Schwebfracht. Daraus ist zu schließen, daß Pb entweder bei der Bildung des Jarosits im Grubenwasser direkt aus der Lösung aufgenommen und eingebaut wird oder daß Pb-haltiger Jarosit mechanisch ins Sediment eingetragen wird.

Im Gegensatz zu dieser Beobachtung beträgt der partikuläre Anteil an Pb bis 60 % im Schweb (WHSt12, -16, -17, -18, -19), in den zugehörigen Sedimentproben jedoch nur um 0,1 bis 0,4 mg/l. Partikuläres Pb schlägt sich hier nicht in den Sedimenten nieder. Ursachen können hier die Überdeckung der Pb-Sedimentationsraten durch Al- oder Fe-Präzipitate, schlechte Sedimentationseigenschaften Pb-haltiger Schwebteilchen oder der Rückhalt am Filter sein. Letztere Möglichkeit kann durch den Zusammenhang zwischen hohen Schwebfrachten und entsprechend hohen Pb-Gehalte im Schweb gestützt werden.

Zink, Cadmium und **Kupfer** verhalten sich bei der Migration sehr ähnlich, weshalb das quantitativ dominierende Zn zur Beurteilung der Wässer hinsichtlich der Schwermetallverteilung herangezogen wurde (Tab. 21). Zn und Cd werden unter den vorgefundenen Bedingungen schlecht gefällt oder adsorbiert, und können zum Vergleich für Verwitterungsraten in den Erzgängen herangezogen werden. Sie werden fast stets als aquatische, untergeordnet als sulfatische Komplexe in Lösung gehalten.

Cu migriert i.d.R. als Aquokomplex und als neutraler CuSO_4^0 -Komplex (20 - 30 %). In den Proben mit hohen pH-Werten (WHt13, -19) wird es auch als Hydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ (untergeordnet CuOH^+) komplexiert. In diesen Proben sind die analytischen Konzentrationen am geringsten.

Die Korrelation von Cu mit den Al-Gehalten in Wasser und Schweb bzw. mit den Al-Speziationen im Wasser kann belegen, daß eine Bindung von Cu an Al-Komplexe bzw. Präzipitate erfolgt. Auf diese Weise bilden sich Phasen wie Woodwardit oder Cu-Glaucocerinit als Sinterabsätze (siehe Kap. 5.3). Das Dominieren aquatischer Spezies in der Lösung bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen und die Wiederfindung zu 20 bis 70 % in der Schwebfracht (Tab. 31) ist auch hier nicht widerspruchsfrei. Eine zusätzliche Adsorption an Fe- und Al-Phasen im Filtratrückstand während der Filtration ist nicht ausgeschlossen.

Einen abschließenden Überblick über die Konzentrationen und Mobilisationsraten für die Wasserinhaltsstoffe der Gangwässer im Erzgang Wilhelm Stehenden gibt Tab. 34. Der Vergleich mit den mobilisierten Schwermetall-, Al- und As-Mengen im Schwarzer Hirsch Stehenden (Kap. 5.2.2) zeigt, daß „junge“ Abbaue (WHSt) für die Mobilisation von Schwermetallen aus der Grube eine entscheidende Rolle spielen.

Tab. 34: Gelöste Stoffkonzentrationen in den freien Grubenwässern (Abbaue: WHSt11 bis –19) und Standwässern (WHSt118 und –323) des Erzganges Wilhelm Stehender, Mobilisationsraten von Schwermetallen, Al und As (unter Berücksichtigung des lokalen Hintergrundwassers WHSt17).

	L	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
	[μ S/cm]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
WHSt11	2870	2,98	10	0,9	200	90	27	0	1944
WHSt12	990	5,74	12	2,9	124	47	23	4	495
WHSt13	848	6,77	12	2,6	100	36	16	63	353
WHSt14	2400	2,75	11	0,3	164	54	20	0	1170
WHSt15	1190	3,48	11	1,6	114	54	18	0	570
WHSt18	1160	4,93	8,6	2,4	106	84	24	2	491
WHSt19	583	6,49	11	2,1	64	24	27	0	184
WHSt118	22600	2,59	0,7	0,1	27	1878	50	0	32800
WHSt323	13500	2,54	3,4	0,1	63	931	31	0	19700
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
WHSt11	72	0,75	1,45	3,6	100	37,3	0,38	233	
WHSt12	0,32	0,002	0,048	0,05	0,15	5,2	0,057	7,4	
WHSt13	0	0,011	0,0004	0	11,4	6,4	0,045	1,97	
WHSt14	29	0,066	0,77	2,7	68	23,9	0,51	98	
WHSt15	7,9	0,16	0,22	0,15	11,7	9,0	2,36	29,5	
WHSt18	1,7	0,002	0,47	0,24	0,11	12,3	0,15	66	
WHSt19	0,16	0,002	0,052	0,015	0,07	0,69	0,084	7,4	
WHSt118	1460	559	32	96	5030	1250	4,6	5830	
WHSt323	584	70	20	36	2750	699	0,89	3220	
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	
WHSt11	42	0,4	0,8	2,0	58	21	0,2	134	
WHSt12	0,7	0	0,12	0,1	0	11	0	19	
WHSt13	0	0,001	0	0	1,6	0,8	0	0,3	
WHSt14	17	0,04	0,4	1,6	39	13	0,2	56	
WHSt15	0,1	0,002	0,003	0,002	0,2	0	0,03	0,4	
WHSt18	6	0	1,7	0,9	0	42	0,2	238	
WHSt19	0,4	0	0,2	0,05	0	0	0	26	

5.2.6 Wässer alter Abbau und lagerstättenexterne Einflüsse

Durch das „hohe“ Alter der Abbaue in den kb-Erzgängen Hauptstollgang (HGSt) und Kirschbaum Stehender (KBSt) sind die Wässer durch die Sulfidverwitterung schwächer geprägt. Daher lassen sich übertägige, anthropogene Einflüsse aus Böden, Halden, Altablagerungen etc. auf die Grubenwässer entsprechend deutlicher erkennen. Sie müssen als weitere mögliche Quellen der Stofffrachten in den Wässern der Erzgrube gelten.

Für den Gang HGSt wurden Zuläufe aus den hangenden Abbaublöcken sowie zwei summarische Abläufe der Gangwässer auf der nächsttieferen Sohle (HGSt14, -15) zur Interpretation ausgewählt. Für den KBSt werden die durch die hangenden Abbaue eintretenden Wässer vorgestellt (Abb. 28).

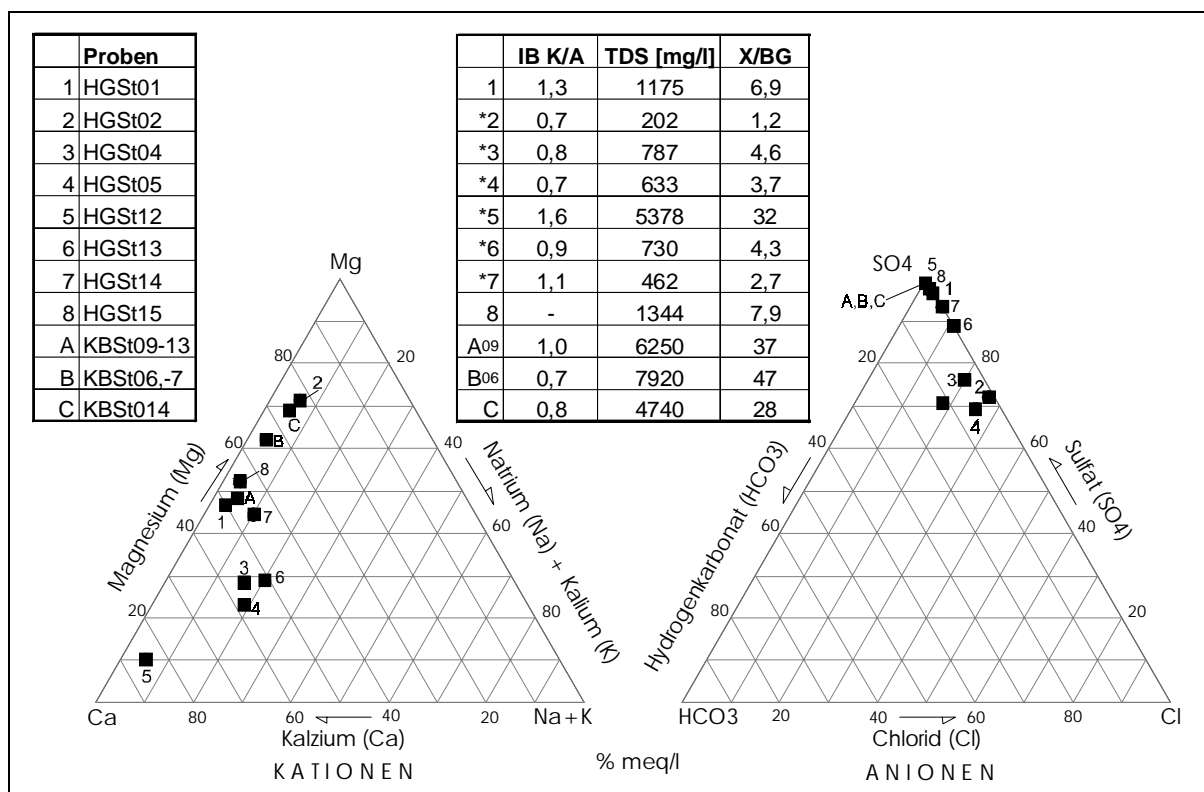


Abb. 28: Kationen und Anionen in den Wässern des Ganges Hauptstollgang Stehender (1-7) und Kirschbaum Stehender (A-C); Ionenbilanz Kationen/Anionen (IB K/A), gelöste Gesamtkonzentration (TDS [mg/l]), Anreicherung gegenüber Hintergrundwasser (X/BG).

Die **Wässer des Ganges HGSt** auf der tagesnahen Sohle enthalten einen erhöhten Anteil NaCl (HGSt04, -05) bzw. $MgCl_2$ (HGSt02). Ursache können vor allem die auf der dem Ausblüßbereich des Ganges parallel verlaufenden Straße eingesetzten Streusalze oder der Einsatz von Düngemitteln auf den übertägigen landwirtschaftlich genutzten Flächen sein

(Mattheß 1994). Die Konzentrationen signalisieren einen anthropogenen Einfluß, der die lagerstättenspezifische Mineralisation überlagert. Fast allen Proben sind hohe Nitratkonzentrationen eigen (Anlage V), die ebenfalls landwirtschaftlichen Ursprungs sind. Die Nitratkonzentrationen liefern außerdem einen Hinweis auf verhältnismäßig kurze Verweilzeiten im Boden und Gestein als Sicker- bzw. Grundwasser. Die Schwankungen der Stoffkonzentrationen und Wassermengen der untertägigen Zuläufe (Mehrfachbeprobung) verifizieren diese Annahme.

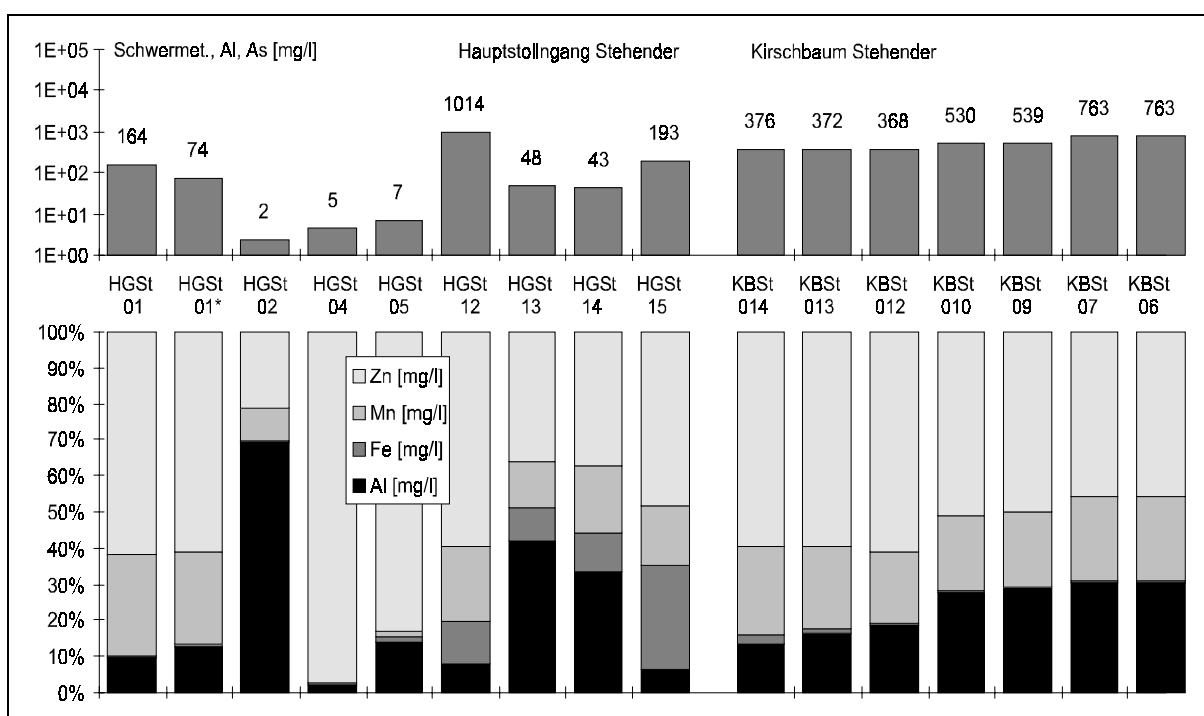


Abb. 29: Schwermetalle-, Al- und As-Gesamtkonzentration (gelöst) in den Wässern des HGSt und KBSt, Verteilung der Elemente Zn, Mn, Fe, Al.

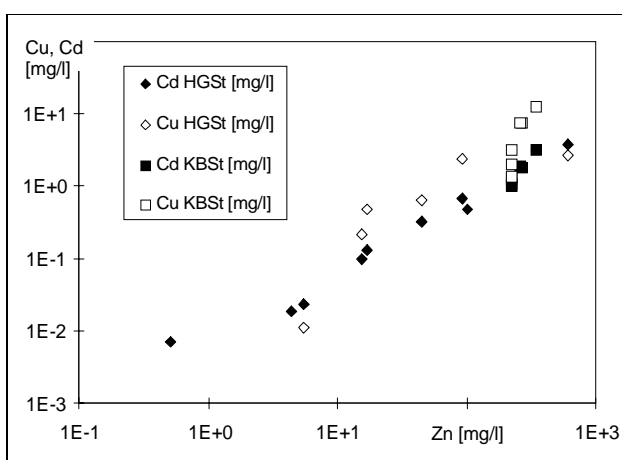


Abb. 30: Korrelation der Zn- und Cu- bzw. Cd-Konzentrationen in den Wässern des HGSt und KBSt.

Die meisten Wässer des HGSt (HGSt02, -04, -05) zeichnen sich durch einen sehr geringen Anteil an Schwermetallen, Al und As um lediglich ca. 1 % der gelösten Inhaltsstoffe aus (Abb. 29). Die geringen absoluten Schwermetallgehalte, die hohen pH-Werte, die anthropogenen Hauptelements Signaturen und die nur geringfügig erhöhte Gesamtfracht gelöster Inhaltsstoffe weisen diese Wässer als fast unbeeinflusst von der Sulfidverwitterung im Gang aus. Die sehr alten Abbaue sind weitestgehend ausgelaugt. Die Korrelationen der Schwermetalle Zn, Cd, Cu untereinander werden davon nicht berührt. Sie verhalten sich für die gering mineralisierten (HGSt) Wässer wie für hoch mineralisierte Grubenwässer (Abb. 30). Die partikulären Frachten sind sehr gering und durch die hohe Fließgeschwindigkeit im fast saiger einfallenden Gang oft durch Partikel von gesteinsbildenden Mineralen geprägt. Die Wässer zeigen für Fe übereinstimmende Verteilungen der Fe-Spezies auf einen dominierenden Anteil an Hydroxospezies. Die Übersättigung an Ferrihydrit korrespondiert mit den extrem geringen Fe-Konzentrationen. Al wird in den Wässern hydroxidisch vorwiegend als $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ bzw. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ komplexiert. Mit dieser Charakteristik stehen diese Wässer den unbeeinflussten Grundwässern des Gneises sehr nahe.

Die vergleichsweise hohen Ca-Konzentrationen eines Grubenwassers des Ganges (HGSt01) werden von hohen Sulfatkonzentrationen begleitet und können als ein Merkmal für intensiv gekoppelte silikatische und sulfidische Verwitterung gewertet werden. In diesem Fall scheinen diese Reaktionen im Bereich einer übertägigen Abraumhalde (Reiche Zeche) stattzufinden. Die Kontrolle der Ca-SO₄-Konzentration im Haldenkörper wird durch die Löslichkeit des dort gebildeten Gipses kontrolliert. In diesem Wasser wurden 40-400 kg/d Zn mobilisiert. Seine Fe-Fracht ist dagegen vergleichsweise sehr gering, eine Ausfällung von Fe-Phasen finden im Haldenkörper statt.

Auf tieferen Sohlen sind die Wässer dann sämtlich von der Sulfidverwitterung geprägt (HGSt14, -15, -12) und in ihren Eigenschaften vergleichbar mit den sauren, hoch mineralisierten Gangwässern des WHSt (Kap. 5.2.3). Sie zeigen den für saure Grubenwässer typischen Charakter der Schwermetall- und Al-Anreicherung (Tab. 35) sowie die bevorzugte Migrationsform von Fe als Sulfatkomplexe (untergeordnet Hydroxokomplexe) und Al als Aquo- und Sulfatkomplexe. Übertägige Einflüsse sind überlagert und lassen sich nur noch zum Teil an erhöhten Na-Cl-Konzentrationen erkennen.

Die *Wässer des Ganges KBSt* (u.a. Martin 1994) im östlichen Teil der Lagerstätte sind Wässer, die über die Abbaue des als besonders pyritreich charakterisierten Ganges (Staatsarchiv Dresden) in die Grube eintreten. Sie besitzen alle eine sehr ähnliche Signatur und könnten deshalb als charakteristische, hoch mineralisierte, saure, Al-reiche (Al- und Fe-sulfatische) Wässer eingestuft werden. Die Zn/Cd-Verhältnisse (Abb. 30) liegen im Mittel, wie auch in den HGSt-Wässern, bei ca. 160 und fügen sich damit gut in den Trend für die Grubenwässer ein. Die Zn-, Al-, Mn-, Cu- und Cd-Konzentrationen in den sauren Gangwässern (pH 3 - 4) korrelieren positiv linear mit den Sulfatgehalten.

Jedoch werden für einige Elemente ausgesprochen hohe absolute Konzentrationen ermittelt: 200 - 350 mg/l Zn, 50 - 230 mg/l Al, 70 - 180 mg/l Mn, 1 - 13 mg/l Cu (Tab. 35). Die Verteilung der Schwermetalle untereinander (Abb. 29) weicht dadurch von den übrigen Grubenwässern deutlich (und regelmäßig) ab. Eine Sonderstellung der Wässer ergibt sich desweiteren aus den relativ geringen Fe- (As-) Frachten, obwohl die Vorraussetzungen für eine hohe Löslichkeit als ionares Fe^{2+} oder FeSO_4 -Komplexe bei niedrigen pH-Werten gegeben sind.

Eine gleichartige Entwicklung aller Wässer der Abbaue des KBSt kann die untereinander sehr ähnlichen Eigenschaften begründen, die von denen vergleichbarer Grubenwässer signifikant abweichen. Es wird angenommen, daß die Mobilisation der Schwermetalle nicht im Gang, sondern in den überlagernden Haldenkörpern und Industrieflächen für die Erzverarbeitung stattfindet. Fe könnte in den Halden als Oxihydroxid unter oxidativen Bedingungen fixiert werden, was auch die vergleichsweise geringen As-Konzentrationen (Adsorption) erklären würde. Schwermetalle wie Zn, Cd, Cu, Mn bzw. Al werden stärker freigesetzt als es in den alten Abbauen möglich ist. Sie bleiben aufgrund der guten Löslichkeit ihrer festen Gleichgewichtsphasen in Lösung. Unter rein lagerstättenrelevantem Aspekt müßte man in den Wässern eines pyritreichen Ganges mindestens ebensoviel Fe wie in den anderen Wässern der Erzabbaue finden. Auch leicht erhöhte Na- und Cl-Konzentrationen sowie die erhöhten Nitratwerte weisen zusätzlich auf einen anthropogenen Einfluß hin. Die Wässer des Ganges KBSt sind somit stark lagerstättenextern beeinflusst.

Tab. 35: Gelöste Stoffkonzentrationen in den freien Grubenwässern des Hauptstollgang (HGSt, *: c_{Al} im Gleichgewicht mit $Al(OH)_3(a)$ berechnet) und im Kirschbaum Stehenden (KBSt, Martin 1994), Mobilisationsraten von Schwermetallen, Al und As im HGSt (abzüglich des lokalen Hintergrundwassers HGSt02) und im KBSt.

	L	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4	NO3
	[μ S/cm]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
HGSt13	1110	3,20	32	18	93	32	44	450	26
HGSt14	906	3,66	12	4,5	59	35	15	309	n.a.
HGSt15	2550	4,91	15	1,8	184	131	10	821	n.a.
KBSt014	4400	3,22	44	10	184	315	51	3722	41
KBSt013	4290	3,50	47	19	495	310	69	3614	69
KBSt012	4120	3,82	58	30	524	343	72	3562	98
KBSt010	4290	3,52	30	11	446	283	45	5030	42
KBSt09	4560	3,68	32	6	423	268	49	4886	43
KBSt06	5410	3,60	29	39	351	385	24	6320	10
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
HGSt13	20*	0,043	0,13	0,48	4,3	5,9	0,002	17,0	
HGSt14	14*	0,068	0,096	0,21	4,5	8,0	0,10	15,7	
HGSt15	12*	0,72	0,68	2,4	55	30,5	0,12	92	
KBSt014	49	0,21	1,00	1,4	11,1	91	0,018	222	
KBSt013	60	0,084	1,07	2,0	3,7	84	<	220	
KBSt012	68	0,039	1,29	3,3	1,1	72	<	222	
KBSt010	144	0,040	1,85	7,6	2,1	109	<	265	
KBSt09	154	0,043	1,88	7,8	1,6	110	<	264	
KBSt06	228	0,065	3,27	13	2,5	175	<	341	
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	
HGSt13	250*	0,1	1,7	0,2	59	79	0	228	
HGSt14	1428*	4	10	0,09	517	893	9	1750	
HGSt15	589*	40	39	1,0	3162	1745	6	5253	
KBSt014	68	0,3	1,4	0,6	16	131	0	319	
KBSt013	254	0,2	5	0,9	16	364	0	948	
KBSt012	2580	0,2	50	1,4	42	2787	0	8612	
KBSt010	615	0,03	8	3,3	9	470	0	1143	
KBSt09	3291	0,2	40	3,4	33	2371	0	5691	
KBSt06	4237	0,6	61	6	47	3272	0	6374	

5.2.7 Anhebung des pH-Wertes und Fällung

Ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung von Mischwässern in der Grube ist das pH-anhebende bzw. puffernde Potential einiger Wässer, das sich vor allem aus der Löslichkeit von Karbonaten der Gänge und Silikate des Nebengesteins ableitet. Dabei werden die pH-Werte in einigen Grubenwässern z.T. soweit angehoben, daß man von einer Neutralisation sprechen kann. Derartige Wässer haben insbesondere bei Mischungsprozessen in den Stolln oder im Flutungsraum starken Einfluß auf die Fällung gelöster Metalle. Am Fallbeispiel eines horizontal fließenden Wassers auf einer Strecke (GMSp) von ca. 400 m konnten diese Vorgänge exemplarisch untersucht werden (Abb. 32, Tab. 39).

Das Wasser tritt hier mit einem pH-Wert von 6,2 und einer Leitfähigkeit von 2,1 mS/cm in den Fließweg ein (AEST01) und fließt mit einem pH-Wert von 6,9 und einer Leitfähigkeit von 1,3 mS/cm ab (GMSp00). Die Veränderung der Hauptmineralisation wird durch sichtbare (MASt02, -03, GMSp011) und „versteckte“ Zuläufe verursacht, deren Eigenschaften etwa denen des Zulaufs GMSp011 entsprechen (siehe Übersicht Tab. 38). Stärkste Veränderungen ergeben sich für die Konzentration von SO_4^{2-} (1200 \rightarrow 600 mg/l), Ca (300 \rightarrow 150 mg/l), Mg (120 \rightarrow 60 mg/l), Al (0,8 \rightarrow 0,1 mg/l) und Mn (18 \rightarrow 6 mg/l), aber auch für Zn (38 \rightarrow 16 mg/l) und Cd. Die Elementverhältnisse der Hauptinhaltsstoffe bleiben konstant (Abb. 31). Die NO_3^- -Konzentration erhöht sich deutlich (1 \rightarrow 19 mg/l, Anlage V).

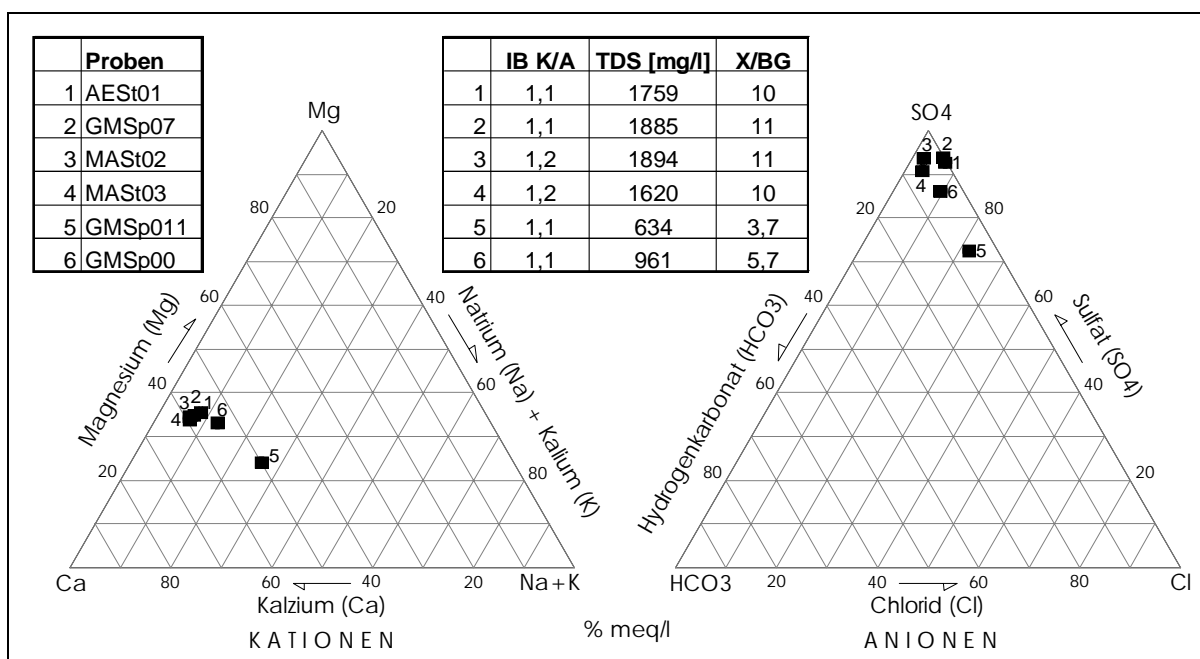


Abb. 31: Hauptionen des Grubenwassers des Fließweges Geharnischt Männer Spat; Ionenbilanz Kationen/Anionen (IB K/A), gelöste Gesamtkonzentration (TDS [mg/l]), Anreicherung gegenüber Hintergrundwasser (X/BG).

Die Verdünnung durch Zuläufe bewirkt neben der Abnahme der Mineralisation eine leichte Verschiebung zu höheren Alkalimetallgehalten im Mischwasser.

Die Entwicklung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes sind in Abb. 32 dargestellt.

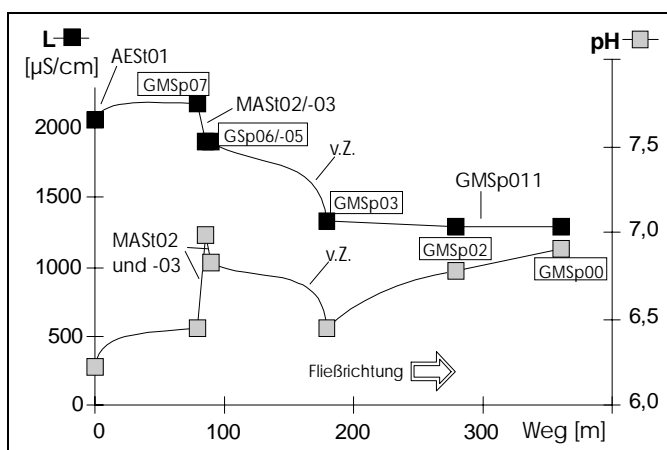


Abb. 32: Leitfähigkeit und pH-Wert, Änderungen entlang des Fließweges im GMSp (vZ.: versteckte Zuläufe).

Die *Schwermetall*-, *Al*- und *As*-Konzentrationen schwanken in den Hauptzuläufen (MASt02, -03) um 60 bis 80 mg/l. Im Mischwasser nehmen sie von 55 - 60 mg/l auf 20 mg/l ab. Mn und Zn dominieren in allen Proben des Fließweges und der Zuläufe (ca. 30 % Mn, ca. 70 % Zn). Die Abnahme von Al und Mn ist überdurchschnittlich und korrespondiert mit dem Absatz von

weißen Al-Sedimenten (Flockung) neben schwarzen Mn-Sedimenten (nebeneinander getrennt im gleichen Wasser), die verstärkt ab Punkt GMSp05 entstehen (Abb. 32).

Fe tritt lediglich bis 5 %, Al bis 1 % der Gesamtmenge an Schwermetallen, Al und As auf (Abb. 33). Es ist als sicher anzunehmen, daß Fe und Al bereits vor Eintritt in die Fließstrecke fast vollständig präzipitiert wurden. Der beobachtete Absatz der Fe- und Al-Sedimente im Fließweg verkörpert nur einen (späten) Abschnitt der Fällung.

Die höchste gelöste Fracht Fe wird durch die Wässer eines kb-Ganges (MASt) als $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ und FeSO_4^{2-} zugeführt (Abb. 33). Fe wird durch Sauerstoffzufuhr von Fe(II) zu Fe(III) oxidiert und hydroxidisch als $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ komplexiert berechnet. Der SI von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ zeigt, daß Ferrihydrit die Fe-kontrollierende Phase im Wasser ist.

Die Al-Fällungsprodukte liegen zunächst streckenweise mit denen des Fe gemischt vor. Nach einem späteren Punkt (GMSp03) setzen sich reinweiße Al-Sinter ab. Die Al-Fracht wird im wesentlichen schon zu Beginn der Fließstrecke als $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlOH^{+2} und AlSO_4^+ mitgeführt. Der Vergleich der analytischen Konzentrationen mit den Komplexbildungen im Wasser läßt darauf schließen, daß die Al-Fällung sehr schnell auf veränderliche Milieuparameter reagiert, die die Konzentration im Wasser unmittelbar steuern.

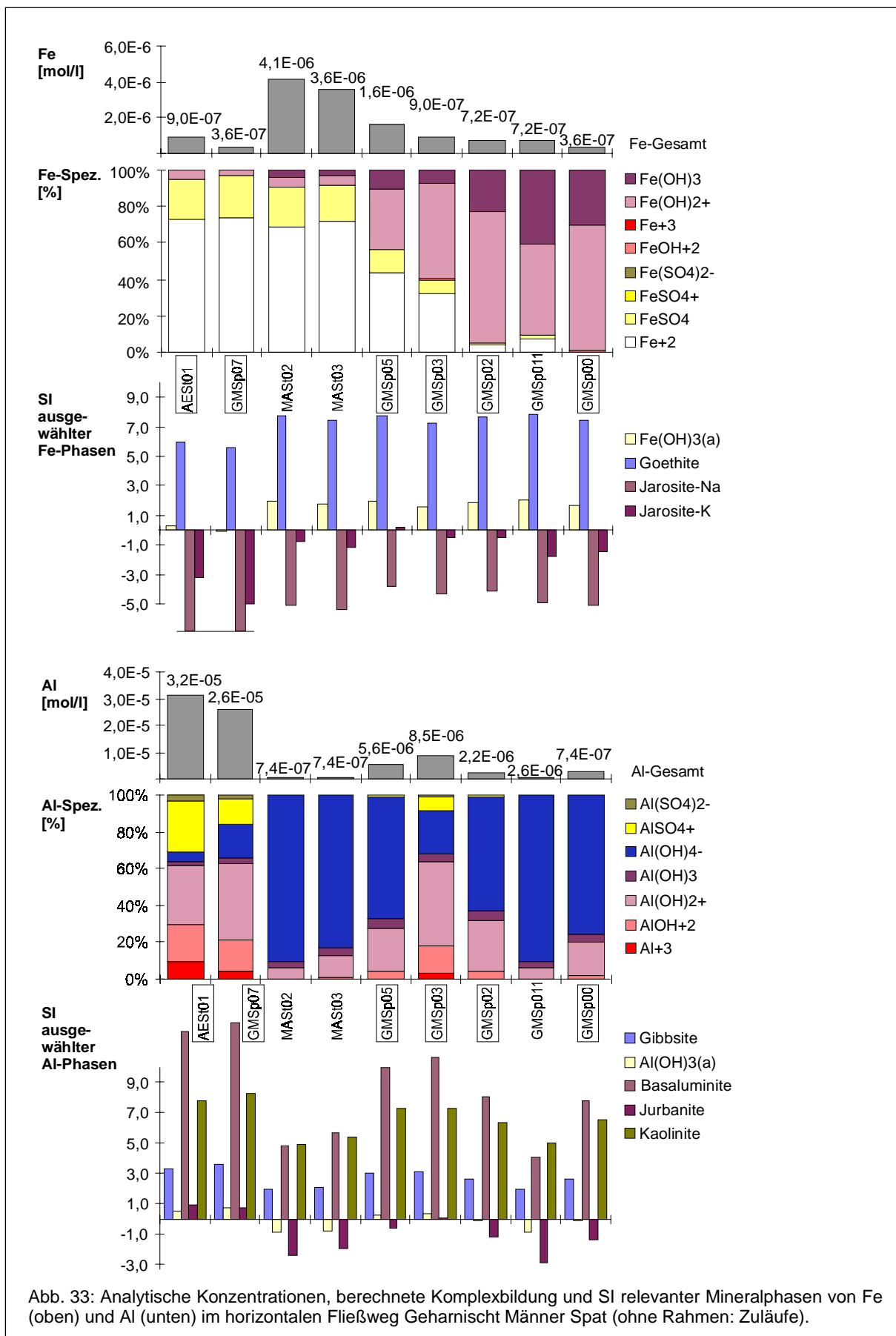


Abb. 33: Analytische Konzentrationen, berechnete Komplexbildung und SI relevanter Mineralphasen von Fe (oben) und Al (unten) im horizontalen Fließweg Geharnischt Männer Spat (ohne Rahmen: Zuläufe).

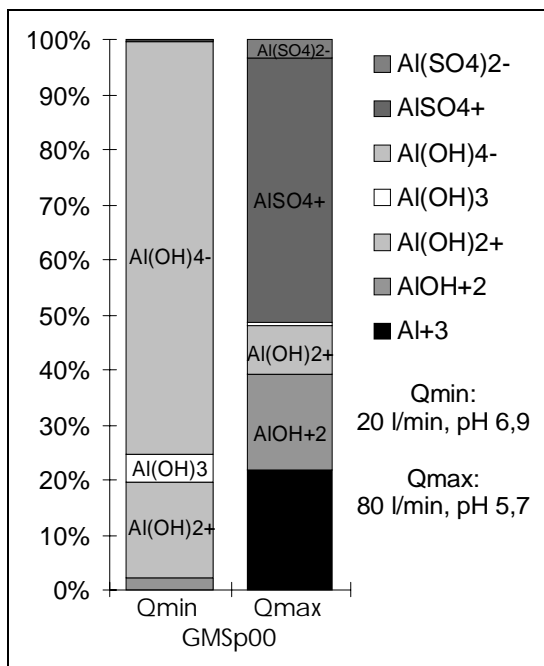


Abb. 34: Änderung der Al-Speziation mit veränderlichen pH-Werten bei variierender Durchflußmenge im GMSp

Da sich die Al-Konzentration und -Speziation bei fallendem Durchfluß und leicht steigendem pH-Wert verändern, ist anzunehmen, daß sich die Sedimente nur sporadisch unter günstigen Fällungs- und Sedimentationsbedingungen bilden (Abb. 34).

Das Zn/Cd-Verhältnis weicht insbesondere bei den Zuläufen (GMSp011 und MAST01, -02, -03) mit 1000 bis 2000 extrem vom durchschnittlichen Verhältnis in der Grube ab. Die Zn-reichen Sinter (MASt02, -03) fixieren demnach Cd überproportional. Eine derartige, spezifische Cd-Senke kann die Ursache dafür sein, weshalb die Zn/Cd-Verhältnisse in den Grubenwässern um 160 (stark schwankend)

betragen und sich von den kleineren Verhältnissen im Erz und den Oberflächenwässern signifikant unterscheiden.

Aus zwei zulaufenden Wässern (MASt01, GMSp011) scheiden sich Mn-Oxide und Gips (MASt01) ab. Die Schwermetallgehalte liegen trotz hoher Sulfatgehalte unter 1 %.

In Tab. 36 werden die Schwermetall-, Al- und As-Konzentrationen in drei Wässern (unterschiedlicher Lokalisationen) gegenübergestellt, deren äquivalente Sulfatkonzentrationen (2000 mg/l) auf einen im Vorfeld gleichartigen Einfluß der Sulfidverwitterung hinweisen. Speziell in der drastischen Abnahme der gelösten Frachten zeigt sich die Bedeutung der Schwermetallfällung bei pH-Anhebung in den Grubenwässern.

Tab. 36: Gelöste Schwermetallkonzentrationen in sauren (WHSt11, HGSt01) und fast neutralen (MASt01) Grubenwässern mit vergleichbaren Sulfatkonzentrationen (2000 mg/l).

	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
WHSt11	3,0	70	0,8	1,5	4	100	37	0,4	230
HGSt01	3,5	~10	0,03	0,5	1	0,8	47	0,05	100
MASt01	6,6	0,01	0,001	0,01	0	0,08	8	0,07	23

Die Wassermengen der schwach sauren bis neutralen Grubenwässer können beträchtlich sein. Sie beeinflussen maßgeblich die Qualität der großen Volumenströme in den Stollnwässern und im Flutungswasser der stillgelegten Grube.

Tab. 37: Anteil partikulärer Fracht an der Gesamtfracht Schwermetalle, Al und As in den Gangwässern WHSt ($SM_{\text{partikulär}}$ in % von SM_{gesamt}), Anteil des partikulären Anteils eines Schwermetalls, Al bzw. As an seiner Gesamtkonzentration sowie Charakter der partikulären Fracht anhand der Verteilung der Elemente (>10 %) auf die Gesamtfracht an Schwermetallen, Al und As (Element-% von $SM_{\text{partikulär}}$)

	SM_{pt}	Al_{pt}	As_{pt}	Cu_{pt}	Fe_{pt}	Pb_{pt}	Charakter
	% v. SM_{ges}	% v. Al_{ges}	% v. As_{ges}	% v. Cu_{ges}	% v. Fe_{ges}	% v. Pb_{ges}	Element (% v. SM_{pt})
AEST01	3	61	96	59	74	95	Al(70)-Zn(14)
GMS07	<1	14	45	2	69	16	Al(44)-Fe(21)-Zn(26)
MASt01	3	54	82	5	84	1	Fe(47)-Zn(51)
MASt02	1	0	50	2	57	71	Fe(52)-(Zn(44)
MASt03	1	0	28	0	56	38	Fe(42)-Zn(55)
GMSp05	3	85	56	45	81	87	Al(48)-Fe(23)-Zn(26)
GMSp03	7	90	90	28	49	33	Al(85)
GMSp011	18	65	47	21	66	89	Fe(38)-Mn(35)-Al(15)
GMSp00	<1	30	2	0	41	44	Al(37)-Zn(31)-Fe(15)-Mn(14)

Die Auswertung der *Schwebstoffe* (Tab. 37) ergeben im Fließweg (am Probenahmetag) keine Erhöhung der Gesamtfrachten. Lediglich in GMSp011 werden ein Fünftel der Schwermetalle partikulär transportiert, wobei Fe (70 %) und Mn (30 %) den Schweb prägen. In enger Beziehung zu den Speziationen und absoluten gelösten Konzentrationen stehen die partikulären Frachten von Fe und Al. Fe(III) im Fließweg wird durch Oxidation von Fe(II) nachgeliefert, wodurch sich die Gesamtkonzentration verringert, nicht jedoch das Verhältnis $Fe_{\text{pt}}/Fe_{\text{ges}}$. Zusätzlich wird Fe mit dem Schweb der Wässer MASt02 und -03 eingetragen. Al wird bereits zu Beginn des Fließweges (AEST01) partikulär zugeführt. Al- und Fe-Kolloide setzen sich sehr schnell ab.

Die Ergebnisse der Aufschlüsse Al-reicher Sinter bestätigen, daß hohe Pb-Konzentrationen im Zusammenhang mit hohen Al-Konzentrationen stehen. Auch hier bleibt ungeklärt, ob Pb erst während der Filtration am Filtratrückstand oder bereits an freie Al-Kolloide in der Lösung adsorbiert wird. Die geringen absoluten Konzentrationen an Al und Fe zeigen die Fällung im räumlichen Vorfeld an. Dadurch treten die Konzentrationen von Mn, Zn und Cd hervor.

Aus der Untersuchung der Schwebstoffe können nur eingeschränkt Aussagen über Rückhaltepotential in den Wässern des untersuchten Fließweges abgeleitet werden.

Tab. 39: Gelöste Stoffkonzentrationen und Frachten in den Grubenwässern im horizontalen Fließweg im Geharnischt Männer Spat (von AEst01-GMSp07-GMSp05-GMSp03 nach GMSp00; Kennzeichnung der Zuläufe durch Pfeile; *: Zulauf abgeschätzt: 0,1 l/min; #: bei erhöhter Wasserführung: 80 l/min)

	L	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO3	SO4
	[µS/cm]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
AEst01	2070	6,23	32	31	300	115	64	3	1150
GMSp07	2180	6,44	31	29	330	120	60	4	1250
→ MASt01	2990	6,60	12	4	620	214	21	17	2079
→ MASt02	1800	7,19	17	43	340	120	23	66	1200
→ MASt03	2170	7,03	18	35	290	100	29	80	1000
GMSp05	1900	6,83	25	30	310	110	43	34	1150
GMSp03	1330	6,44	24	22	166	58	40	16	600
→ GMSp011	958	7,15	34	6,0	116	34	74	33	330
GMSp00	1290	6,90	31	18	154	57	46	38	570
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
AEst01	0,85	0,005	0,16	0,020	0,05	18	0	38	
GMSp07	0,70	0,003	0,17	0,022	0,02	16	0,011	38	
→ MASt01	0,01	0,001	0,012	0	0,08	8,0	0	23	
→ MASt02	0,02	0,002	0,034	0	0,23	25	0	52	
→ MASt03	0,02	0,003	0,024	0,005	0,20	21	0	39	
GMSp05	0,15	0,005	0,11	0,010	0,09	18	0	40	
GMSp03	0,23	0,009	0,15	0,07	0,05	9,1	0,020	25	
→ GMSp011	0,02	0,004	0,0005	0	0,04	0,19	0	0,6	
GMSp00	0,07	0,048	0,096	0,030	0,02	5,5	0	16	
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/d]	
AEst01	4	0,02	0,7	0,1	0,2	80		160	
GMSp07	5	0,02	1,2	0,2	0,2	110	0,08	270	
→ MASt01*	0,001	0,0001	0,002	0,0004	0,01	1	0,01	3	
→ MASt02	0,2	0,01	0,2	0,02	1,6	180		380	
→ MASt03	0,05	0,01	0,07	0,01	0,6	60		110	
GMSp05	3	0,1	1,9	0,2	1,6	300		690	
GMSp03	5	0,2	3,2	1,4	1,1	200	0,4	540	
→ GMSp011	0,05	0,01	0,001	0,007	0,1	0,5		2	
GMSp00	2,0	1,4	2,8	0,9	0,5	160		450	
GMSp00#	11	2,3	17		14	1000	3,3	3000	

5.2.8 Mischung von Grubenwässern in Stolln

Für die Grube Freiberg sind drei große wasserableitende Stolln von Bedeutung (Tab. 39, Abb. 44, Abb. 49). Zur Charakterisierung der möglichen gegenläufigen geochemischen Entwicklungen dieser Mischwässer mit hohen Abflußraten und Element(Schadstoff-)frachten werden die Ergebnisse für die zugänglichen Abschnitte der wichtigen Stolln Verträgliche Gesellschaft Stolln (VGSn) und Hauptstolln Umbruch (HUSn) (Baacke et al. 1996) erläutert. In den Stollnwässern können Migration und Akkumulation der Metallfrachten stattfinden. Mobilisationen spielen nur bei der Auflösung von Fällungsprodukten eine Rolle. An den Stollnmundlöchern sind zuverlässige Quantifizierungen möglich.

Tab. 39: Mittlere gelöste Stoffmengen und Frachten in den Stollnwässern (Mundloch) des Verträgliche Gesellschaft Stolln (VGSn, Daten u.a. von Martin 1994), Hauptstolln Umbruch (HUSn) und Rothschönberger Stolln (RSSn) (jeweils am Mundloch).

	Anzahl	Q	L	pH	Eh	O ₂	O ₂	Tw	Schweb
		[l/min]	[µS/cm]		[mV]	[mg/l]	[%]	[°C]	[mg/l]
VGSn	26-33	1500	1510	4,50	548	10,6	97	9,3	10,5
HUSn	6-11	2000	780	6,86	408	9,6	90	9,4	9,6
RSSn	6-11	40000	1240	7,25	405	8,7	92	13,8	3,6
	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO ₃	SO ₄	NO ₃	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
VGSn	49	7	137	68	88	0,4	779	23	
HUSn	24	5	82	34	53	35	287	14	
RSSn	83	8	125	33	94	106	427	12	
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
VGSn	16	0,006	0,43	0,70	0,65	15,3	0,12	0,032	42
HUSn	0,06	0,004	0,040	0,026	0,40	4,5	-	0,014	6,4
RSSn	0,06	0,003	0,036	0,029	0,11	2,3	-	0,021	4,9
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]
VGSn	37	0,012	0,96	1,6	1,17	34	0,28	0,087	97
HUSn	0,28	0,009	0,11	0,10	0,16	12		0,022	18
RSSn	3,8	0,23	2,0	2,2	7,3	88		1,5	212
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]
VGSn	14	0,004	0,35	0,6	0,43	12	0,10	0,032	35
HUSn	0,1	0,003	0,04	0,04	0,06	4,3	-	0,01	7
RSSn	1,4	0,08	0,73	0,82	2,6	32	-	0,54	77

Der *Verträgliche Gesellschaft Stolln* (VGSn) entwässert den östlichen Teil der Freiburger Grube. Die größten Wassermengen im befahrenen Teil des Stollns fließen aus Stollnabzweigungen zu. Diese Zuläufe und die geringen Wassermengen aus dem Gang Kirschbaum Stehender (KBSt) bringen dem Stollnwasser sehr hohe Elementfrachten.

Über einen Hauptzufluß (EDFl00) gelangten am Probenahmetag (27.02.97) ca. 200 kg NaCl und 50 kg KCl in den Stolln. Die hohe Stoffmenge an Cl (18,6 mmol/l, 310 kg/d), die nur hier (abweichend von allen anderen Wässern) die Sulfatmenge (12,8 mmol/l) übersteigt, ist größer als die Stoffmenge an Alkalimetallen. Ein Teil der Erdalkalielementkonzentration könnte als Chlorid eingetragen werden. Mg allein korreliert jedoch weder in den Gangwässern (KBSt) noch im Verlauf des Stollnwasserfließweges mit Cl. Die durch übertägige Einflüsse (anthropogen) geprägten Hauptzuläufe (NGSp00, EDFl00) zeigen somit andere Eigenschaften, als die Grubenwässer der Abbaue des KBSt (Kap. 5.2.5). Letztere haben auf die hohen Schwermetallkonzentrationen im Stolln den stärksten Einfluß (Tab. 40).

Tab. 40: Anreicherungsfaktoren und absolute Frachtzunahme gelöster Stoffmengen im Stollnwasser (zwischen VGSn05 und -018 am 29.03.94 (*) und 27.02.97 (#)) durch den Zulauf der Wässer des Kirschbaum Stehenden.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
VGSn05/018*	20	2,0	4,6	4,4	1,7	2,8	-	2,1	2,5
VGSn05/018#	40	1,0	1,6	4,4	-	3,1	2,1	1,7	2,5
	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d	kg/d
VGSn05-018*	3,4	~0	0,10	0,20	0,23	2,7	-	0,005	9,5
VGSn05-018#	4,0	~0	0,07	0,15	0,08	2,6	0,019	0,005	8,5

Diese Wässer verursachen den Anstieg der Sulfatkonzentration im Stolln auf das Doppelte, der Schwermetall- und As-Konzentration auf das zwei- bis dreifache. Der pH-Wert sinkt von >6 auf 4,5. Die Al-Konzentration erhöht sich durch die hohe Mobilität in den sauren Zuläufen und das fehlende Rückhaltepotential im Stolln (keine wirksamen Pufferreaktionen, keine Sedimentationsräume) von <1 mg/l auf Werte um 15 bis 20 mg/l. Ein Hauptzulauf (NGSp00) stabilisiert auf dem letzten Teilstück des Stollns die hydrochemischen Verhältnisse durch große Mengen Wasser mit stollnwasserähnlichen Milieuparametern, wodurch am Austritt aus dem Mundloch kaum noch Veränderungen im Wasser stattfinden.

Die Beprobung des Fließweges im Stolln läßt Aussagen zum Verhalten von *Schwermetallen*, *Al und As* während der Mischungsprozesse zu (Abb. 35-48).

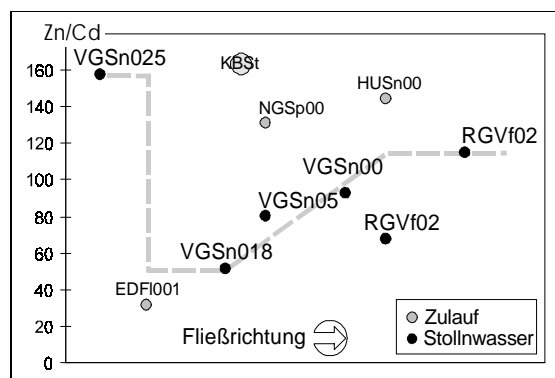
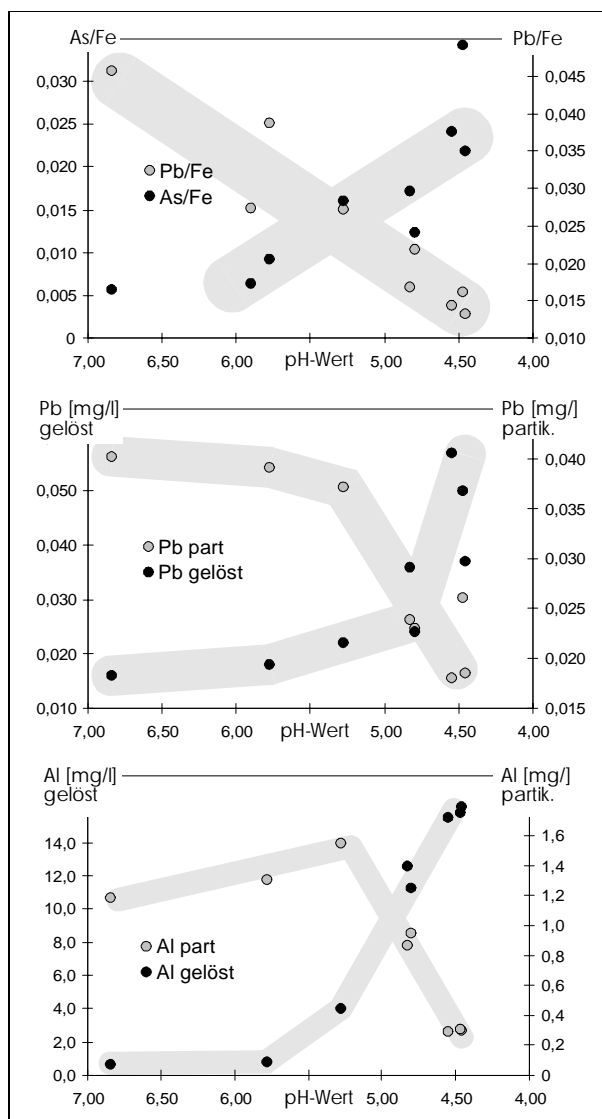


Abb. 35 (oben): Entwicklung der Zn/Cd-Verhältnisse im VGSn durch Mischung mit den Wässern der Zuläufe am 21.05.96 bzw. 27.02.97.

Abb. 36 (links oben): As/Fe- und Pb/Fe-Verhältnisse (links) im Schweb des VGSn*.

Abb. 37 (links mitte): Konzentrationen von partikulärem und gelöstem Pb im VGSn*.

Abb. 38 (links unten): Konzentrationen von partikulärem und gelöstem Al im VGSn*.

(*: die Versauerung im Stolln findet vom Beginn der untersuchten Fließstrecke an bis zum Mundloch gerichtet statt).

Das Zn/Cd-Verhältnis am Stollnmundloch liegt bei ca. 100, was für Oberflächenwässer typisch ist. Es weicht deutlich vom Verhältnis um 160 ab, welches sich durch die Einflüsse der Sulfidverwitterung einstellt. Die

Schwankung des Verhältnisses in den Zuläufen des KBSt von 100-220 zeigt die Variabilität durch Überlagerung lagerstättenexterner und -interner Effekte. Speziell die anomale Signatur eines Zulaufs (EDFI001: Zn/Cd = 30) prägt den Stolln (Abb. 35). Hier wurde die höchste Cd-Konzentration in fließenden Wässern der Grube mit 4 mg/l analysiert.

Die Verteilung von gelöstem und partikulärem Fe (ca. 1:1) bleibt während des Verlaufs annähernd gleich. Die hohen As-Konzentrationen der Zuläufe (KBSt) werden trotz fallender pH-Werte in der partikulären Fracht gebunden (Abb. 36). Pb-Frachten werden z.T. aus der partikulären Fracht herausgelöst, was ein im Fließverlauf fallendes Pb_{pt}/Fe_{pt} -Verhältnis zur Folge hat (Abb. 36, Abb. 37). Da Pb kaum zugeführt wird, bleibt die Gesamtkonzentration im Wasser konstant. Ähnlich verhält sich Cu. Die gelöste Fracht (damit auch die Gesamtfracht)

wird durch Lösung aus der partikulären Phase und zusätzlich durch Einträge aus den Zuläufen erhöht. Geht man davon aus, daß die Sorption von Pb, Cu und As an partikulären Fe-Phasen erfolgt, zeigen diese Ergebnisse die schrittweise Auflösung der festen Fe-Phasen ($SI_{\text{Fe(OH)}_3(a)} > 0$) bzw. Desorption von Pb, Cu und As.

Das gelöst zugeführte Al wird im Stolln bei $\text{pH} > 5$ gelöst und partikulär vorgefunden, während sich bei $\text{pH} < 5$ die partikuläre Al-Fracht tendenziell wieder löst (Abb. 38). Am Mundloch (VGSn00) tritt Al fast ausschließlich als AlSO_4^+ und aquatisch komplexiert aus (Abb. 40).

Der Charakter der Schwebstoffe (Tab. 41) wechselt im Stollnverlauf von Pb-Al-dominiert zu As-Fe-dominiert. Die Pb-, Al-, Cu-Anteile im Schweb nehmen durch Auflösung absolut ab. As_{pt} nimmt absolut zu, Fe_{pt} reichert sich nur relativ an.

Tab. 41: Entwicklung des Anteils partikulärer Fracht an der Gesamtfracht Schwermetalle, Al und As im Stollnwasser des VGSn; partikulärer Anteil eines Schwermetalls, Al bzw. As der Gesamtkonzentration ($\text{SM}_{\text{partikulär}}$ in % von $\text{SM}_{\text{gesamt}}$) sowie Charakter der partikulären Fracht anhand der Verteilung der schwebbildenden Elemente auf die Gesamtfracht an partikulärer Schwermetall-, Al- und As-Fracht (Element-% von $\text{SM}_{\text{partikulär}}$).

	SM_{pt}	Al_{pt}	As_{pt}	Cu_{pt}	Fe_{pt}	Pb_{pt}	Charakter
	% v. $\text{SM}_{\text{gesamt}}$	% v. $\text{Al}_{\text{gesamt}}$	% v. $\text{As}_{\text{gesamt}}$	% v. $\text{Cu}_{\text{gesamt}}$	% v. $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$	% v. $\text{Pb}_{\text{gesamt}}$	Element (% v. SM_{pt})
VGSn018	7	65	50	16	42	69	Pb(28)-Al(27)-As(21)-Fe(17)
VGSn015	7	61	15	15	36	64	Pb(33)-Al(32)-Fe(19)-As(08)
VGSn011	6	28	59	10	53	61	Pb(29)-As(28)-Fe(25)-Al(13)
VGSn08	3	8	72	4	56	39	As(40)-Fe(31)-Pb(22)-Al(04)
VGSn05	3	6	71	2	42	39	As(44)-Fe(26)-Pb(24)-Al(04)
VGSn00	2	2	72	1	51	27	As(47)-Fe(33)-Pb(18)-Al(01)

Als ein weiteres Argument für eine lagerstättenexterne Beeinflussung des Stollns VGSn über die Gangwässer (KBSt) können die im Freiburger Lagerstättenrevier stichprobenartig erhobenen REE-Analysen dienen (Baacke et al. 1998, Martin 1996).

Die normalen **REE-Konzentration** in den Wasserzuläufen zur Grube (Abb. 39) betragen ca. 20 ppb. Die NASC-normierten Kurven (NASC: North American Shale Composition; in Brookins 1989) reihen sich in die typischen Flußwassermuster, Typ B (Elderfield et al. 1989) ein (Abb. 39). Sie zeigen einen konvexen Verlauf mit einer typischen relativen Anreicherung der mittleren REE gegenüber den leichten REE und schweren REE (Johannesson et al. 1996).

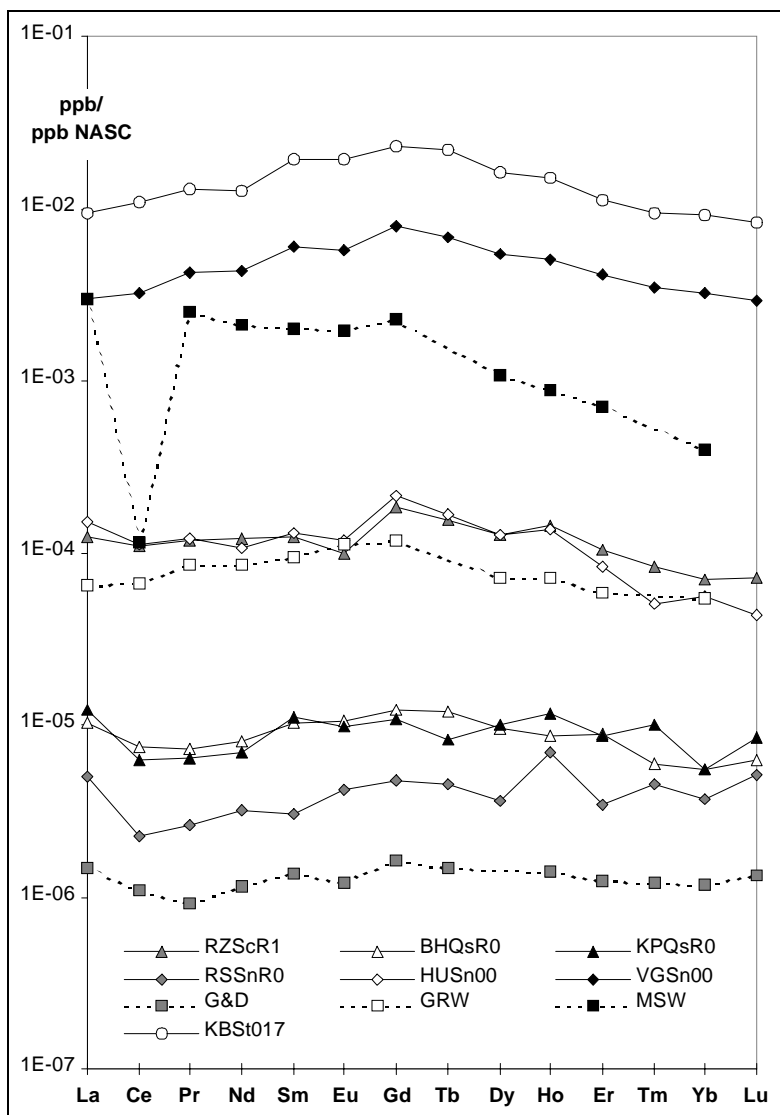
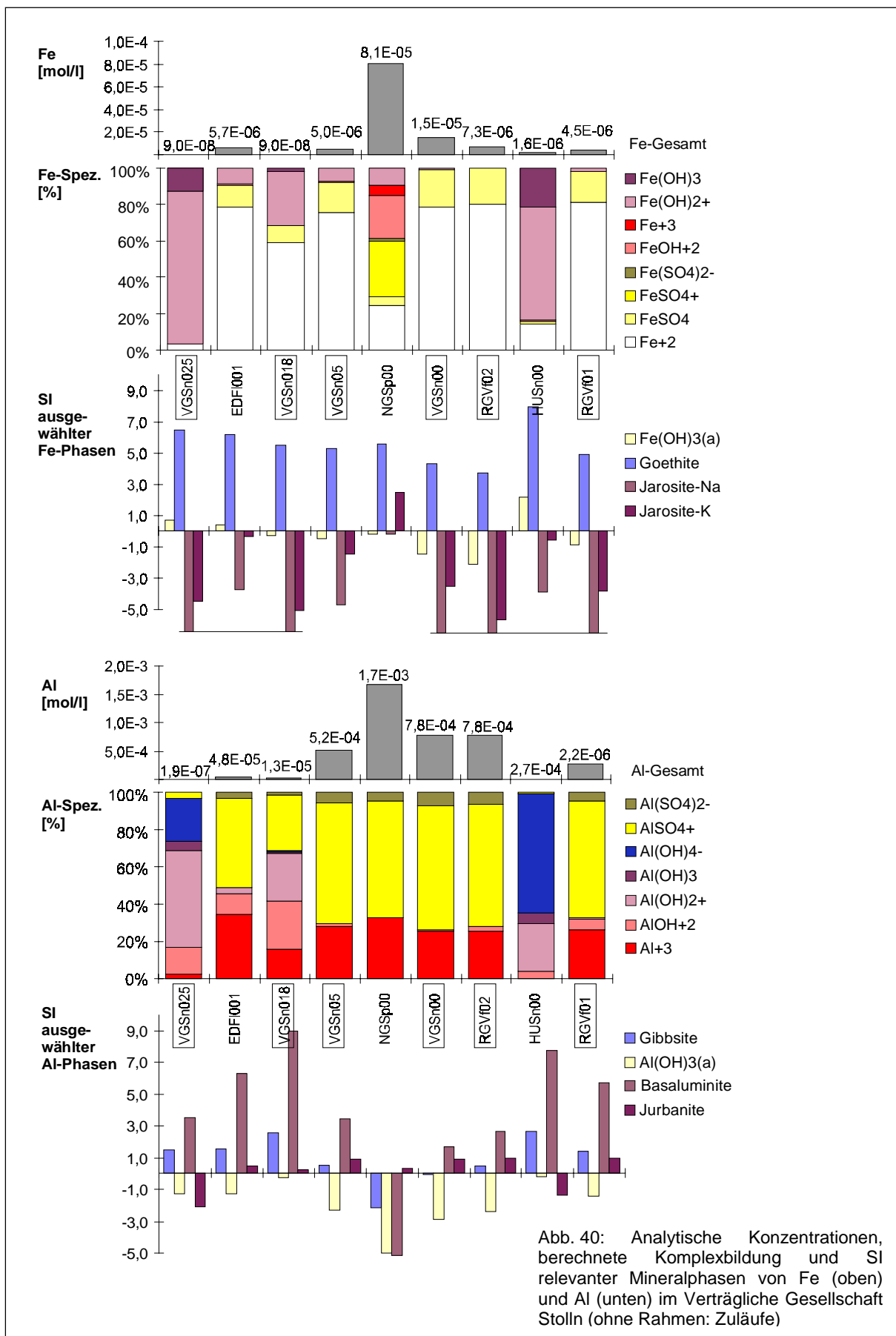


Abb. 39: Darstellung der NASC-normierten Kurven REE/REE_{NASC} für die Grubenwässer, Grundwässer eines Granits (GRW) und Metasediments (MSW) des Carnmenellis Gebietes (Smedley 1991), Garonne and Dordogne Flußwasser (G&D) (Brookins 1989); (aus Baacke et al. 1998).

REE. Die REE-Konzentrationen der sauren (pH 3 bis 4), schwermetallreichen Gangwässer des KBSt erreichen 2000 ppb REE. Im Zulaufwasser KBSt017 konnten beispielsweise 800 ppb Ce, 420 ppb Nd, 300 ppb La sowie jeweils über 100 ppb Gd, Sm und Pr nachgewiesen werden. Das Stollnwasser wird dadurch extrem mit REE angereichert. Die Verarmung gegenüber NASC der REE im VGSn (VGSn00) beträgt nur 10^{-2} . Die niedrigen pH-Werte verhindern eine REE-Präzipitation als Hydroxide (Suzuki et al. 1986) im Sediment.

Die berechneten Ce-Anomalien ($Ce_n \text{ anom} = Ce_n / [2/3La_n + 1/3Nd_n]$; Elderfield et al. 1989) liegen bei fast allen Wässern unter 1. Der Verarmungsfaktor der repräsentativen Grubenwässer gegenüber NASC beträgt etwa 10^{-5} . Im Vergleich mit gemittelten REE-Mustern von Flußwässern (Goldstein & Jacobsen 1988) ist er eine Größenordnung höher. Einige Grundwässer (Smedley 1991) und Flußwässer (Taylor & McLennan 1988, Brookins 1989) können einen bis zwei Zehner-Potenzen höheren Faktor aufweisen. In den Grubenwässern sind somit keine REE-Anreicherungen nachweisbar.

Der VGSn führt beim Eintritt in den untersuchten Stollnabschnitt ca. 4 ppb



Die Entwicklung des Mischwassers im *Hauptstolln Umbruch* (HUSn, Abb. 44, Abb. 49) ist von einzelnen jeweils starken Zuläufen, nicht jedoch direkt von Gangwässern geprägt. Die Milieubedingungen im Stollnwasser sind auf dem gesamten Fließweg verhältnismäßig stabil. Der Stolln wirkt als Fällungsbarriere für Al, As, Fe und Pb bzw. für adsorptiv gebundenes Cu, Zn und Cd speziell für die jeweiligen Frachten der Zuläufe.

Geochemische Oxidations-, Fällungs- bzw. Adsorptionsbarrieren (Salomons & Förstner 1984, Perel'man 1986) können unter sehr verschiedenen praktischen oder theoretischen Aspekten untersucht werden. Die Voraussetzungen für die Entstehung von Barrieren sind komplex. Es müssen geeignete chemische und physikalische Bedingungen zeitlich und räumlich miteinander gekoppelt sein. Am Beispiel des HUSn lassen sich wichtige Faktoren für Entstehung von wirkungsvollen Fällungsbarrieren im Grubenwasser anschaulich dokumentieren:

- Kinetik (bzw. Katalyse) von Elektronentransferprozessen (z.B. Oxidation von Fe(II) und Mn(II) im Wasser),
- Übersättigung von Phasen durch Überschreitung von Löslichkeitsgleichgewichten,
- Kinetik (Katalyse) von Gleichgewichts- bzw. Fällungsprozessen (Kinetik der Komplex- und Phasenbildung),
- Kolloidpolymerisation durch Kondensation bzw. Adsorption,
- Adsorption an Phasenoberflächen (Kolloide, Minerale, Mineralgemische bzw. Sinter),
- Überschreitung physikalisch-mechanischer Grenzen der Transportfähigkeit fester Phasen,
- Einstellung neuer thermodynamischer Gleichgewichte in Sedimenten (Sintern) und deren Porenwässern,
- Ionenaustausch, Desorption (z.B. Kimball et al. 1994), Phasenumwandlung (z.B. Combes et al. 1989),
- Stabilität gegenüber möglichen Schwankungen der hydrochemischen Eigenschaften des im Kontakt mit den Festphasen stehenden (Poren-)Wassers.

Im HUSn werden die eingetragenen Frachten an Al, As, Fe, Mn und Pb gemeinsam mit dem im Stolln anströmenden Fe z.T. im Sediment fixiert (Tab. 42). Die gelösten Konzentrationen im Stollnwasser gehen deutlich zurück. Der Sedimentationsraum erweist sich als eine aktive Fällungsbarriere. Die Zn- und Cd-Konzentrationen steigen durch die hohen Frachten in den Zuläufen und den schwachen Rückhalt im Stolln an.

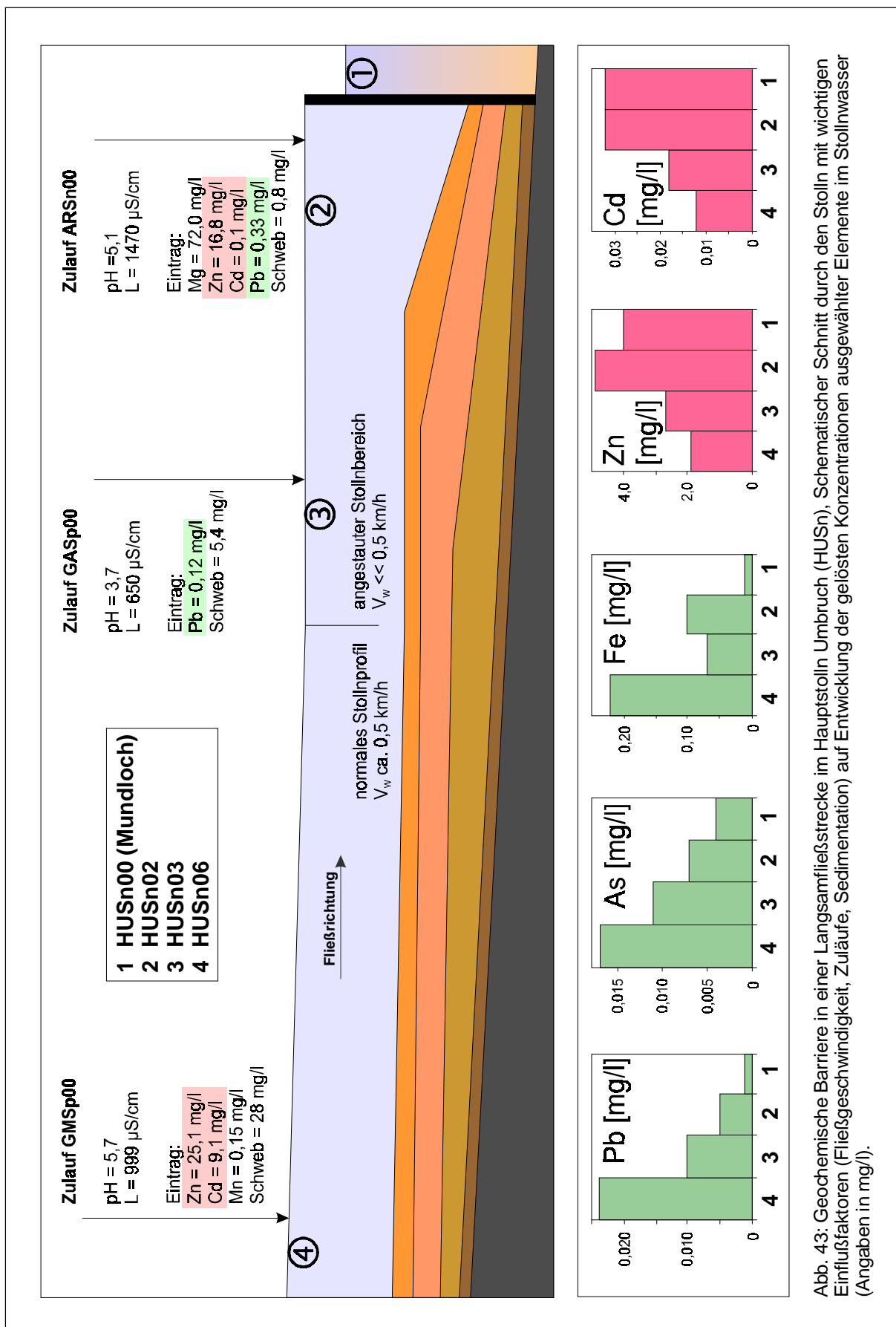


Abb. 43: Geochemische Barriere in einer Langsamfließstrecke im Hauptstolln Umbruch (HUSn). Schematischer Schnitt durch den Stolln mit wichtigen Einflußfaktoren (Fließgeschwindigkeit, Zuläufe, Sedimentation) auf Entwicklung der gelösten Konzentrationen ausgewählter Elemente im Stollnwasser (Angaben in mg/l).

Es zeigt sich, daß bei relativ hohen pH-Werten, bei denen die Schwermetalle unter Umständen schon stark immobilisiert werden, Zn und Cd trotzdem zur Quantifizierung der Schwermetallmobilisation herangezogen werden können. Die Adsorption z.B. von Zn (Cd) an Fe-Oxyhydroxide werden durch Konkurrenzreaktionen wie die Komplexbildung durch Sulfat u.a. Oxianionen beeinflusst (z.B. Hoins & Sticher 1992, Gonzales et al. 1985). Die hohe partikuläre Cu-Fracht wird möglicherweise durch Bindung an Al-Kolloide verursacht.

Tab. 42: Verteilung der Schwermetalle, Al und As auf partikuläre und gelöste Fracht am Mundloch des HUSn (HUSn00, 21.05.96) und Anreicherung im Stollnsediment (HUSn02).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
HUSn00 gel.	0,06	<0,001	0,049	0,023	0,09	5,7	<0,01	7,1
HUSn00 pt.	0,98	0,033	0,0009	0,073	3,1	0,031	0,047	0,15
	%	%	%	%	%	%	%	%
HUSn02 Sed.	42	0,3	0,015	0,5	37	1,8	0,2	1,1

Die Fällung der Al- und Fe-Phasen verursacht im Stollnwasser einen Rückgang der Leitfähigkeit bei leicht steigendem pH und gering ansteigenden gelösten Konzentrationen. Ursache für die widersprüchlichen Daten können der Einfluß des pH-Wertes auf die Leitfähigkeit und verzögerte Gleichgewichtseinstellungen sein, durch die sich während der Fließzeit Kolloide bilden, die <450 nm sind. Die Berechnung des SI von Ferrihydrit bei den ermittelten gelösten Fe-Gehalten zeigt eine Übersättigung an. Ferrihydrit wurde als Hauptmineral des Sediments festgestellt.

Die *Wässer der beiden Stolln HUSn und VGSn* mischen sich nach dem Austritt aus der Grube. Im Mischwasser (RGVf01, Abb. 40) stellen sich je nach dem Verhältnis der zusammenfließenden Volumen Verhältnisse ein, die zur Fällung von gelösten Frachten aus dem VGSn-Wasser oder zur Lösung von gefällten und partikulär transportierten Frachten aus dem HUSn-Wasser führen. Am Probenahmetag überwog der Einfluß des VGSn auf die Al- und Fe-Speziation im Mischwasser.

Am Zusammenfluß ergeben sich für die Elemente z.T. starke Diskrepanzen zwischen der theoretischen Mischkonzentration und der gemessenen Konzentration nach dem Zusammenfluß (Tab. 43), die für die Interpretation von Lösungs- und Fällungsprozessen verwendet werden können.

Tab. 43: Gelöste Konzentrationen der Schwermetalle, Al und As nach dem Zusammenfluß (RGVf02) der zwei Stollnwässer des VGSn (RGVf01) und HUSn (HUSn00). Differenzen der realen (analytischen) Konzentration zur theoretischen (arithmetischen) Mischkonzentration für partikuläre und gelöste Fracht.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
RGVf01	21,1	<0,001	0,54	1,10	0,41	13,5	0,033	37
HUSn00	0,1	<0,001	0,05	0,02	0,09	5,7	0,005	7
RGVf02	7,3	<0,001	0,20	0,37	0,25	8,7	0,023	23
Diff. gel.	-1,9	0,0	-0,06	-0,12	0,01	-0,4	0,006	3
Diff. pt.	1,3	-0,006	-0,0003	-0,019	-0,5	-0,004	-0,012	-0,05

Die gelöste Al-Konzentration nimmt aufgrund der Übersättigung relevanter Phasen ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$) im Mischwasser ab. Die Kolloide werden nicht abgesetzt, sondern als Schweb transportiert (Zunahme in der partikulären Fracht). Anstelle einer möglichen Auflösung der Fe-Kolloide ($\text{SI}_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})} < 0$) setzt sich ca. $\frac{1}{4}$ der Fe-Fracht im Mischwasser ab. Die Konzentrationen von As verhalten sich entsprechend.

Sämtliche relevanten Cu-, Pb- und Zn-Phasen sind im Mischwasser deutlich untersättigt. Der relative Rückgang der gelösten Cu-Konzentration ist daher auf Adsorption, der relative Anstieg von gelöstem Pb und Zn auf die Lösung der im Schweb des HUSn gebundenen Frachten zurückzuführen. Der allgemeine Rückgang der Schwebfracht (um ca. 50 %) bzw. der Schwermetallfracht wird durch eine Langsamfließstrecke verursacht (Verringerung der Fließgeschwindigkeit, natürliche Filtration durch Bewuchs).

5.2.9 Der Flutungsraum

Die entscheidenden, umweltrelevanten Elementfrachten, die die stillgelegte Grube verlassen, entstammen dem Flutungsraum der Freiburger Grube (Baacke & Degner 1999, Abb. 47). Es wird geschätzt, daß aus ihm bis zu 20 % der Zn- und Cd-Fracht der Elbe stammen (Martin et al. 1994, Baacke 1995). Am Überlauf des Flutungsraumes (Schacht Reiche Zeche, RZScR1) fließen ca. 3 bis 5 m³/min Flutungswasser und damit der überwiegende Anteil der Elementfrachten in den größten Stolln des Grubenreviers, den Rothsönberger Stolln (RSSn). Die Wasserqualität am Stollnmundloch (RSSn00) wird von den Flutungswässern der Teilreviere des gesamten Freiburger Lagerstättenbezirks bestimmt. Die Darstellung des Stollns bleibt im Rahmen dieser Arbeit auf die Dokumentation der wichtigsten Zuläufe und der Wasserqualität am Mundloch beschränkt (Tab. 44).

Tab. 44: Mittelwerte der hydrochemischen Daten für die Hauptzuläufe RZScR1, BHQsR0, KPQsR0 im Rothschnberger Stolln zwischen RSSnR9 und dem Mundloch RSSnR0 (Probenahme 1995-1997, gemeinsam mit Mucke 1996 und Degner 1996).

	Anzahl	Q	L	pH	Eh	O2	O2	Tw	
		[l/min]	[μ S/cm]		[mV]	[mg/l]	[%]	[$^{\circ}$ C]	
RSSnR9	6	23028	684	6,84	377	8,7	85	12,9	
RZScR1	9	5171	3229	6,13	426	4,0	28	17,5	
BHQsR0	5	3233	986	6,78	336	5,4	58	15,4	
KPQsR0	5	4533	903	7,14	317	8,3	85	15,1	
RSSnR0	6	41783	1171	7,19	405	9,2	94	14,0	
	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	NO3	pt
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
RSSnR9	17	4	75	24	30	67	207	13	4,4
RZScR1	354	19	239	53	281	110	1050	5	5,7
BHQsR0	49	7	92	18	77	103	234	5	1,0
KPQsR0	40	7	88	20	63	95	243	6	1,5
RSSnR0	73	7	104	29	76	81	345	15	3,7
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
RSSnR9	0,01	0,003	0,02	0,02	0,1	0,8	-	0,010	3,4
RZScR1	1,03	0,008	0,09	0,06	0,9	9,0	-	0,026	12,1
BHQsR0	0,77	0,014	0,02	0,12	1,1	2,2	-	0,041	2,1
KPQsR0	0,42	0,011	0,02	0,04	1,2	2,3	-	0,018	2,0
RSSnR0	0,06	0,004	0,03	0,03	0,1	1,5	-	0,023	3,5

Mit einem Jahresmonitoring (1997) am *Überlauf des Flutungsraumes* der Grube Freiberg (Tab. 48) konnten die aktuellen Mittelwerte und Schwankungsbreiten hydrochemischer Parameter des Flutungswassers sowie die Abhängigkeit von Niederschlag (Abb. 42) und Frostperioden ermittelt werden. Nach einsetzendem Tauwetter wurde ein Abflußmaximum nach ca. einem Monat registriert, nach einem Starkregenereignis (13 % des Jahresniederschlags) schon nach wenigen Tagen. Verzögert zum Abflußmaximum fallen die Temperatur und Leitfähigkeit des Wassers ab. Im Spätsommer (Ende September) wurden bei niedrigster Wasserführung die höchste Temperatur mit 19,2 $^{\circ}$ C ermittelt. Bei hohen Wassermengen werden große Mengen Schwebstoff ausgetragen, nach dem Absinken der Wasserhöchststände nur ein Minimum. Über 10 mg/l Schweb wurden bei hohem Abfluß im Frühjahr, nur 2 mg/l bei Niedrigwasser im November/Dezember gemessen. Unmittelbare Konsequenzen ergeben sich für die an den Schweb gebundenen Schadstofffrachten. Die Gesamtfrachten korrelieren schlecht mit den Abflußmengen, was an einer bis zu zweiwöchigen Verzögerung von Chemismusänderungen nach erhöhter Wasserspende liegt.

Ursachen sind die längere Verweildauer im Flutungsraum sowie der ungleichmäßige Austrag von Schwebfrachten

Langjährige Veränderungen des Wasserchemismus im Flutungsraum seit Abschluß der

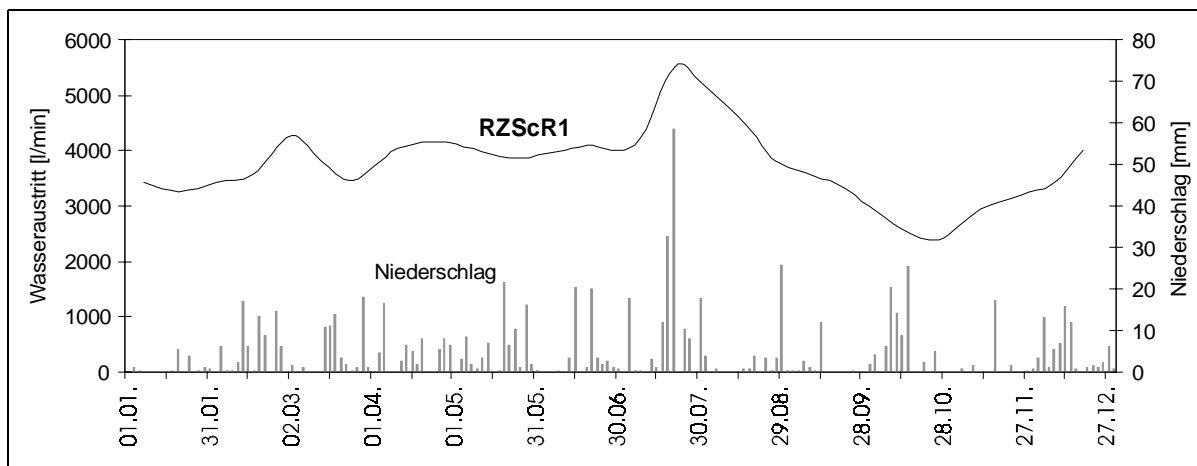


Abb. 42: Wasserspende am Überlauf des Flutungsraumes (RZScR1) und Niederschlagsereignisse 1997.

Flutung lassen sich durch die Entwicklung der Stoffkonzentrationen im Wasser des Stollns RSSn (Milde 1973, Sacher 1995) tendenziell gut abschätzen. Zur Darstellung wurden die Entwicklung der SO_4 - und Cl - bzw. Ca - und Zn -Konzentration am Mundloch (Abb. 43) aufgezeigt.

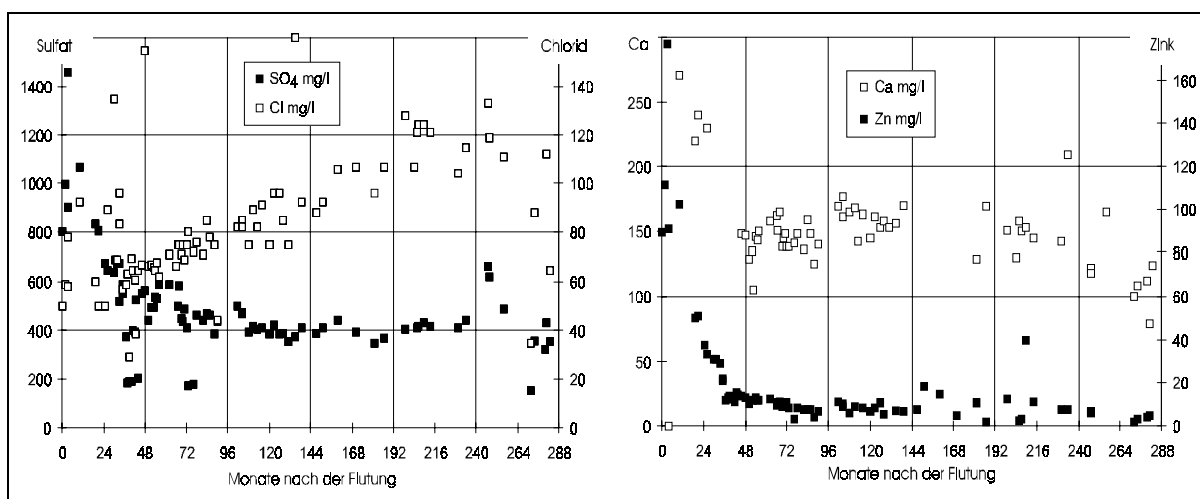


Abb. 43: Entwicklung ausgewählter Wasserinhaltsstoffe am Mundloch des RSSn, die die Entwicklung des Flutungsraumes der Grube Freiberg tendenziell widergeben (Hintergrundwasser im Gneis: $\text{Zn} < 0,01 \text{ mg/l}$, $\text{SO}_4 \approx 45 \text{ mg/l}$, $\text{Ca} \approx 30 \text{ mg/l}$, $\text{Cl} \approx 7 \text{ mg/l}$).

Zwei Monate nach dem Überlauf des Flutungsraumes (März 1971) erreichte die Mineralisation des Flutungswassers ihr Maximum (Zn , Cd , SO_4 , Fe , Mn) und der pH-Wert sein Minimum. Bereits nach vier Jahren schwächten sich Veränderungen deutlich ab. Die

Konzentrationen lagerstättentypischer Elemente (SO_4 , Fe, Zn, Pb, As, Cd) sank nur noch geringfügig. Die Cl-Konzentration stieg hingegen seit der Flutung nahezu linear an.

Das Flutungswasser ist Na- und SO_4 -betont (Abb. 44). Das Stoffmengenverhältnis $\text{Cl}/(\text{Na}+\text{K})$ wechselte von ca. 2:1 (1980 bis Anfang der 90er Jahre) zu heute 1:2 (Jahresdurchschnitt 1997: 0,57). Ursache ist der überproportionale Anstieg der Alkalimetallkonzentrationen. Die Gipssättigung ($\text{SI}_{(\text{Gips})}=-0,3$) zeigt an, daß die Konzentrationen von Ca und SO_4 durch die Löslichkeit dieses Sekundärminerals limitiert wird (Gleichgewicht mit Gips bei Ca ca. 590 mg/l und SO_4 ca. 1400 mg/l). Die Konzentrationen beider Wasserinhaltsstoffe blieben in den letzten beiden Jahrzehnten annähernd konstant. Die Konzentrationen aller anderen Inhaltstoffe gingen seit 1980 weiter zurück. Das sulfatische Mischwasser im Stolln RSSn verändert sich durch den Zulauf des Flutungswassers der Freiburger Grube von Ca-Mg-Na- zu Ca-Na-dominiert (Abb. 44).

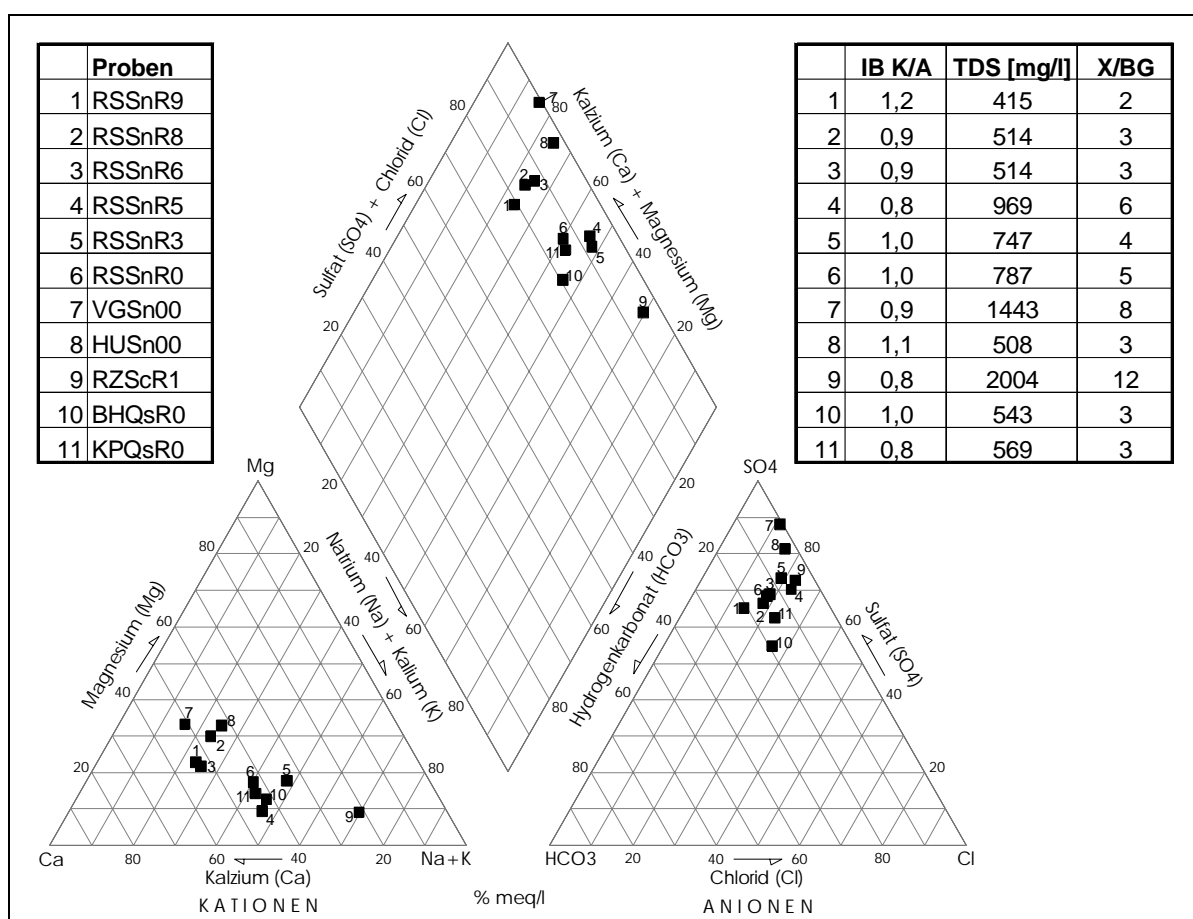


Abb. 44: Kationen und Anionenverteilung in den Stollnwässern des Verrägliches Gesellschaft Stolln (7), Hauptstolln Umbruch (8), Rothschnberger Stolln (1-6) sowie die Flutungswässer der Teilreviere Freiberg (9), Halsbrücke (B10) und Großschirma (11); Ionenbilanz Kationen/Anionen (IB K/A), gelöste Gesamtkonzentration (TDS [mg/l]), Anreicherungsindex gegenüber Hintergründwasser (X/BG).

Die Beprobungen des Flutungsraumes bis in die größte Tiefe des Schachts Reiche Zeche (Überlauf des Flutungswassers) von 1982 (Peter 1983) und eigene Untersuchungen von 1997 zeigen, daß sich das geochemische Profil im Flutungsraum verändert hat (Abb. 45). Die K- und Na- Konzentrationen stiegen über das gesamte Profil stark an (Na: 5-fach). Während 1982 die Konzentrationen von lagerstättenrelevanten oder lithogenen Inhaltstoffen (Zn, Cd, Ca) in den Tiefen mit größtem Abbauvolumen anstieg, sind die Konzentrationen heute über die gesamte Tiefe angeglichen. Die lagerstättenrelevanten Elemente Pb, Zn und Fe sowie Al werden im Bereich der oberen zwei gefluteten Sohlen angereichert (ausschließlich lagerstättegeprägter Zustrom), während andere Inhaltsstoffe an gleicher Stelle verdünnt werden (Ca, SO₄). Al und Fe fallen als Hydroxide (Kap. 5.3.3) aus dem an relevanten hydroxidischen Phasen übersättigten Wasser aus.

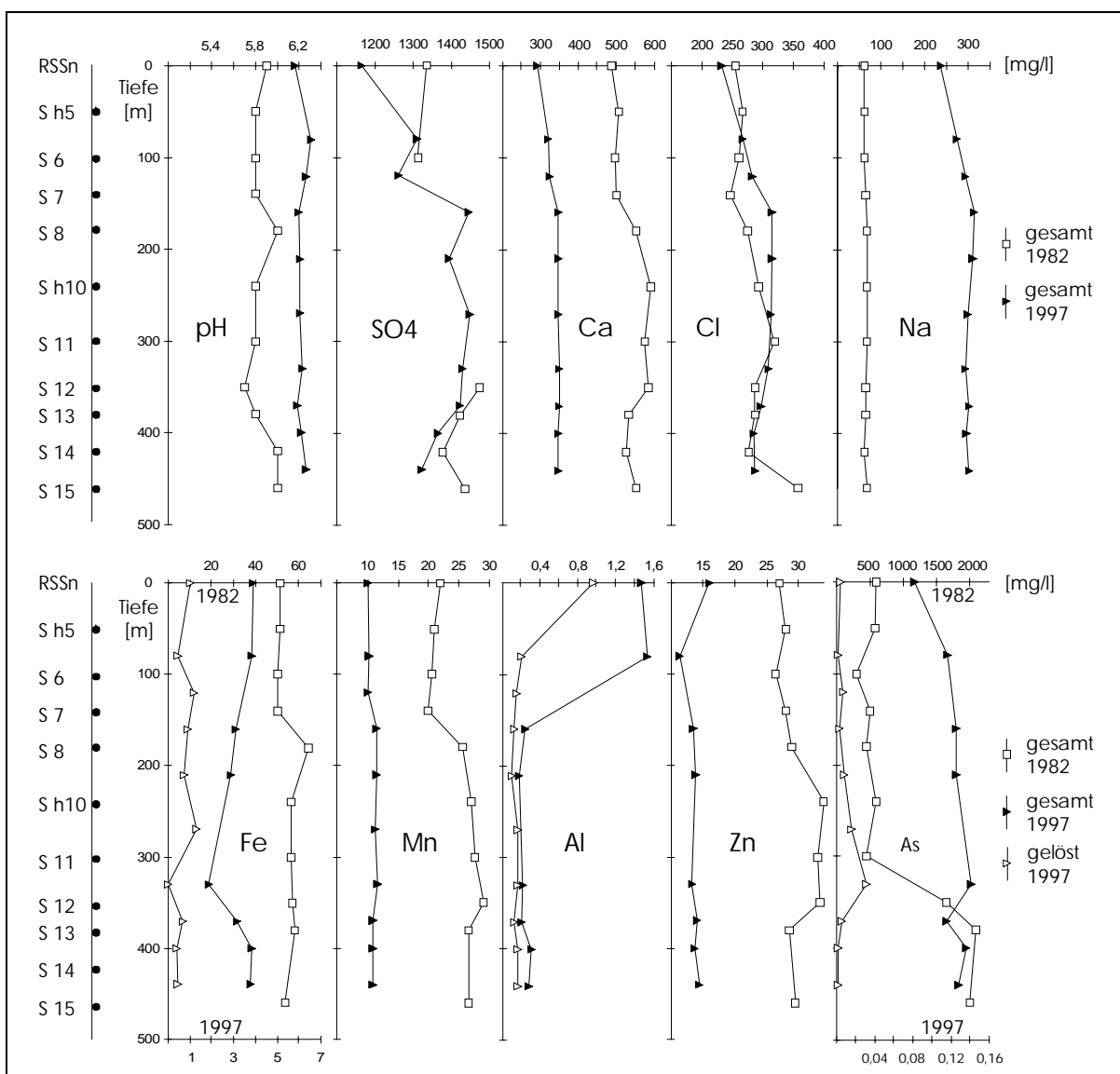
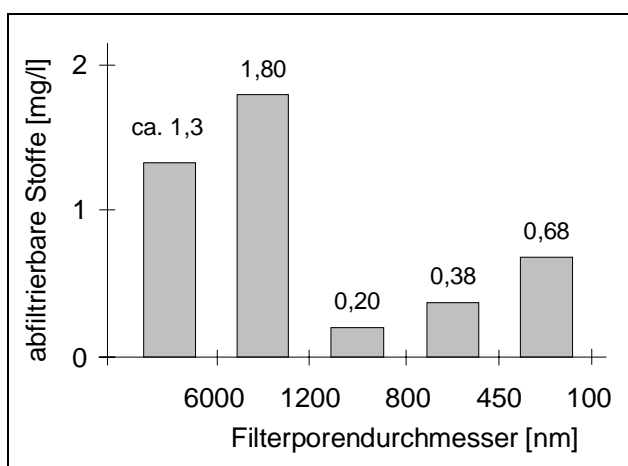


Abb. 45: Profile ausgewählter Wasserinhaltsstoffe im aufsteigenden Flutungswasser im Schacht „Reiche Zeche“ (S und S h: Sohlen, Tiefe gemessen vom Niveau Rothschnöberger Stolln (RSSn) bei 260 m NN).

Eine Stufenfiltration am *Schweb* ergab, daß die Al-Hydroxide sehr klein sind und durch den 450-nm-Filter nur unzureichend zurückgehalten werden (Abb. 46, Tab. 45). Hohe Anteile von Cu, Zn und Pb werden ebenso wie Mn erst bei der Filtration mit 100-nm-Zelloseacetatfiltern zurückgehalten. Das parallele Verhalten von Al und Cu kann ein Hinweis auf die Kopräzipitation mit Al-Hydroxiden sein, wohingegen As mit den Fe-Hydroxiden bei der Filtration mit 450 nm konsequent zurückgehalten wird.

Für das Flutungswassers kann gezeigt werden, daß Fe-hydroxidische Kolloide vorwiegend



größer als 1200 nm sind, also sehr gut koagulieren und zuverlässig abtrennbare Schwebstoffe bilden.

Pb und Zn (Cd) bilden sulfatische, Pb im Fall des Flutungswassers auch karbonatische Komplexe (Abb. 47), die durch die 450 nm Filter oder durch Reaktionen am Filtratrückstand zurückgehalten werden könnten.

Abb. 46: Filtrerrückstände bei der Stufenfiltration des Flutungswassers RZScR1.

Tab. 45: Anteil der Elementfracht zwischen 100 nm und 450 nm von der gesamten partikulären Fracht >100 nm im Flutungswasser RZScR1.

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
RZScR1	45	0,4	12	26	3	12	45	26

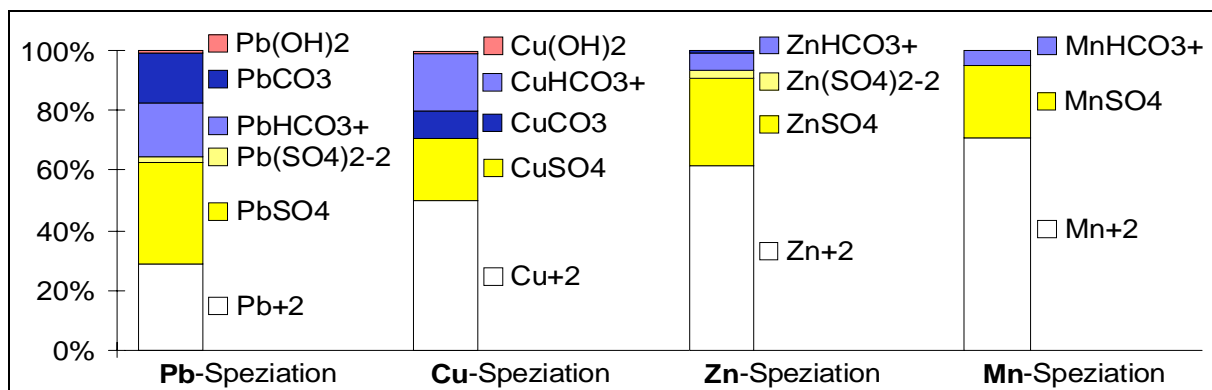


Abb. 47: Speziation ausgewählter Schwermetalle im Flutungswasser RZScR1.

Die Fällung des gelösten Fe als Ferrihydrit setzt sich aufgrund der Sauerstoffzufuhr direkt nach dem Überlauf des Flutungsraumes in den wasserableitenden Stolln fort (Abb. 48). Die dabei stattfindenden Adsorptions- und Kopräzipitationsvorgänge steuern die Konzentration an gelösten Schwermetallen und As im Mischwasser aus dem Flutungswasser und dem Stollnwasser. Bei hohen gelösten Eisengehalten im Flutungswasser (Überlauf) wird mehr Eisenhydroxid gebildet. Somit stehen mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung, an die gelöstes

As und Pb sowie Cu aus dem Stollnwasser adsorbiert werden. Dies führt zu einer Verarmung des Mischwassers an gelösten Frachten dieser Elemente. Eine Bilanz bei hohen und niedrigen gelösten Fe-Konzentrationen im Flutungswasser zeigt Tab. 46.

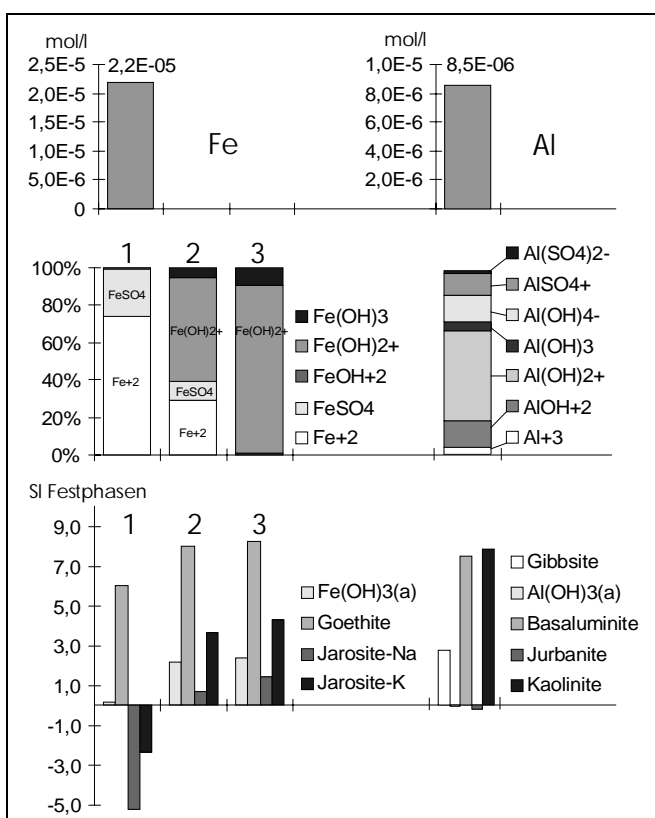


Abb. 48: Konzentration, Spezierung und Sättigungsindizes für Fe und Al im Flutungswasser am Überlauf;

1. Fe-Speziesverteilung auf der Grundlage der im Schacht gemessenen Eh-Werte;
2. Fe-Speziesverteilung mit analytisch ermittelter Fe(II)/Fe(III)-Konzentration (10 min nach Probenahme);
3. Fe-Speziesverteilung nach Sauerstoffsättigung.

Die von Sorptionsprozessen an Eisenhydroxide weniger beeinflussten Elemente Cd und Zn werden im Mischwasser dagegen stets angereichert. Die Hauptelemente erhöhen die Gesamtmineralisation des Stollnwassers signifikant. Der Absatz von Schwebstoffen im Stolln ist saisonal stark verschieden.

Tab. 46: Anreicherungsfaktoren für gelöste Hauptelemente, Schwermetalle und As bei unterschiedlichen Fe-Konzentrationen im Stollnwasser (RSSn) durch Mischung mit dem Flutungswasser.

	Faktor (3 Beprobungen)		Faktor bei $Fe_{(gel.)}=0,3 \text{ mg/l}$	Faktor bei $Fe_{(<450)}=0,05 \text{ mg/l}$
Lf	1,8	As	0,2	2,0
Cl ⁻	3,2	Cd	1,4	2,0
SO ₄ ²⁻	2,1	Cu	0,6	1,5
K ⁺	1,9	Pb	0,3	2,0
Na ⁺	5,4	Zn	1,5	2,4

Eine wichtige Basis für die Diskussion der Ergebnisse der langjährigen Entwicklung am Mundloch, des Jahresmonitorings oder der tiefendifferenzierten Beprobung eines Flutungsraumes ist eine genaue Vorstellung über dessen geometrische Beschaffenheit (Abb. 49). Sie gründet auf der Auswertung umfangreicher historischer Daten über die Entwicklung des Bergbaus (siehe Kasten und Anlage VIII) sowie auf Ergebnissen aktueller Untersuchungen im Flutungsraum. Für eine Vorstellung des gefluteten Hohlraums sind bergbauliche und hydrogeologische Randbedingungen entscheidend. Aus den Eigenschaften des Flutungsraumes ergeben sich wichtige Interpretationsansätze (Baacke & Degner 1999, Abb. 50).

Der Flutungsraum: Das Volumen des Flutungsraumes beträgt ca. 2,5 Mio. m³. Davon entfallen ca. 70% auf Abbaue, 20 % auf horizontale und 10 % auf vertikale Auffahrungen. Die Ausdehnung beträgt ca. 7 bis 10 km² (Grundriß) mit einer Tiefe von ca. 460 m. Der Hohlraumanteil „Flutungsraum“ im Freiburger Gneis beträgt ca. 0,01 bis 0,02 %. Die abgebaute Gangfläche beträgt ca. 2,8 km². 3 von 12 gefluteten Sohlen sind aufgrund ihres geringen Streckenumfanges oder der hydraulischen Isolation vom Überlaufschacht von untergeordneter Bedeutung für die Strömung. Die 15. Sohle markiert das tiefste Niveau bei ca. -260 m NN. Der jährliche Niederschlag im Freiburger Raum beträgt ca. 800 mm (1997 ca. 760 mm), die Grundwasserneubildung ca. 13 %. Die Transmissivität des Gneises ist mit der Teufe abnehmend ca. 10⁻⁴ (Oberfläche) bis 10⁻⁵ m²/s (460 m unter Tage) (Kolitsch 1996). Im Jahresmittel 1997 wurde ein Abfluß von 3,8 m³/min gemessen. Er kann auf 5 bis 8 m³/min ansteigen. Als Grundwassereinzugsgebiet ergibt sich eine ungefähre Fläche von ca. 15 bis 20 km². Die geothermische Tiefenstufe beträgt 31 m (0,03 °C/m) (Schössler & Schwarzlose 1959); die spezifische Wärmekapazität des Wassers ist mit 4,4 J/K·mol etwa fünfmal höher als die des Gneises. (Weitere Daten siehe Anlage VIII; Quelle: u.a. Staatsarchiv Dresden)

Tiefenlotungen im Richtschacht und Messungen am Überlauf des Flutungswassers ergaben seit den achtziger Jahren ein Absinken der Temperatur von 22 °C auf 18 °C bis 19 °C sowie einen Rückgang des Temperaturgradienten im Schacht von über 10 °C auf fast 0 °C. Daß heißt, daß heute eine homogene Temperatur über das gesamte vertikale Profil zu beobachten ist.

Durch ein einfaches Prozeßmodell kann die Entwicklung der Temperaturen im Schacht durch Mischung von Grund- und Grubenwässern nachvollzogen werden. Die Abbaugrößen haben den größten Einfluß auf die Verteilung des Grundwasseranstroms (Abb. 50). Die Grundwasserteilanströme wurden hinsichtlich der geschätzten Transmissivität des Gneises (Kolitsch 1996) und der Abbaugrößen normiert. Die Grundwassertemperatur je Sohle entspricht dem geothermischen Gradienten (Oelsner 1986). Als Eingangsparameter mußten 2,3 m³/min zuströmendes Kluftgrundwasser und 1,2 m³/min Grubenwasser gewählt werden, um die Mischtemperatur von ca. =18 °C (bei 3,5 m³/min) zu erhalten. Da das zutretende Grubenwasser im Flutungsraum durch das Gestein erwärmt wird, ist das Verhältnis Kluftgrundwasser/Grubenwasser in der Realität kleiner als 2.

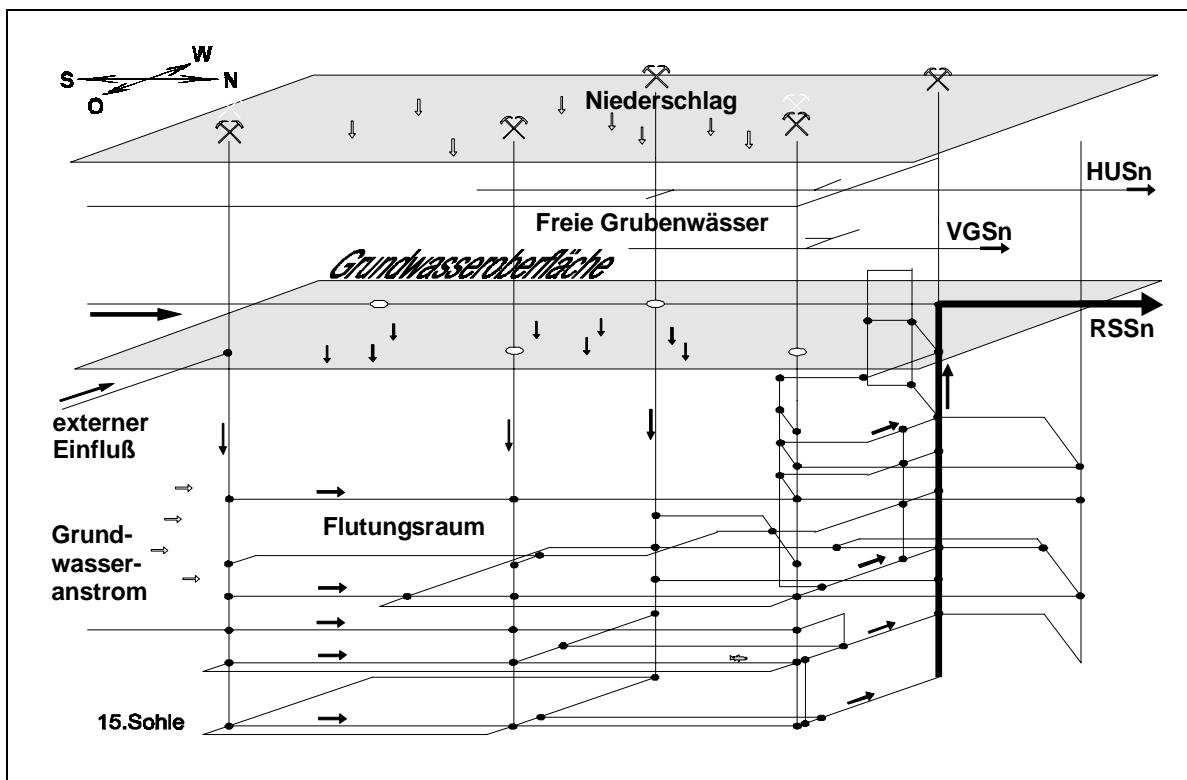


Abb. 49: Schematisierte Darstellung wichtiger hydraulischer Verbindungen (Hauptförderstrecken) im Flutungsraum der Grube Freiberg.

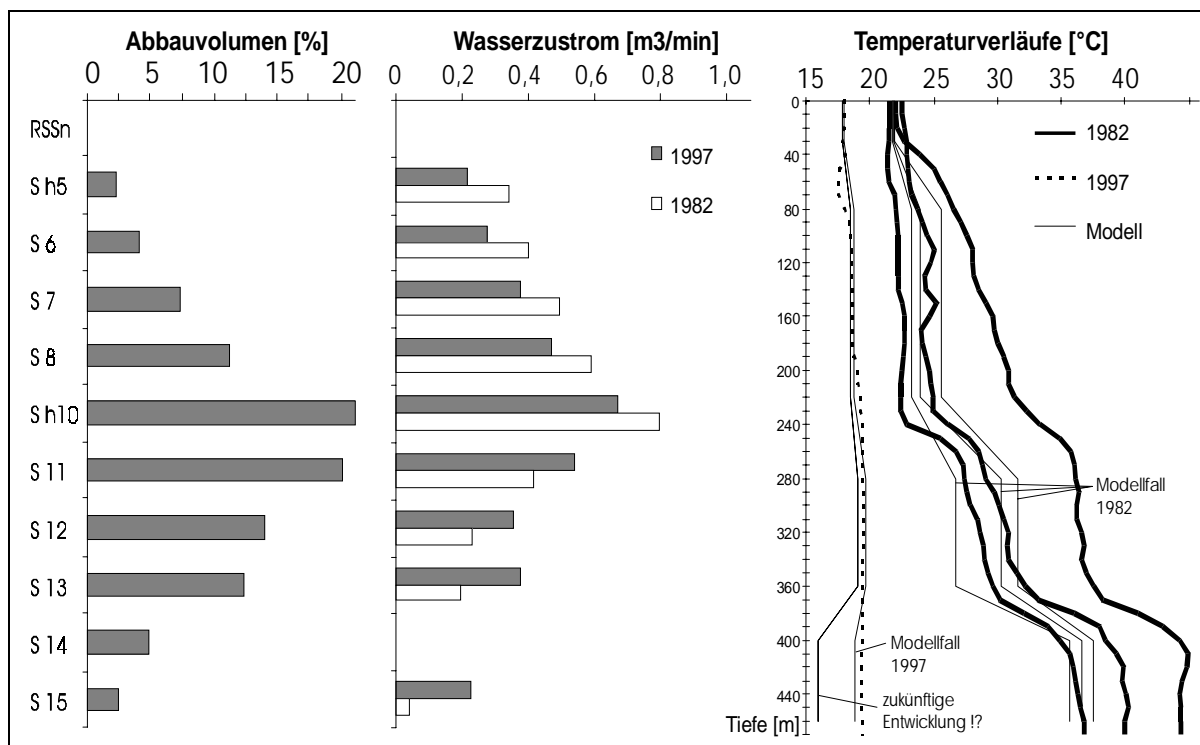


Abb. 50: Anteile der Abbaue der einzelnen Sohlen am Gesamtabbaувolumen, Wasseranstrom im Modellfall 1982 und 1997 und resultierende Temperaturprofile im Schacht (Vergleich mit den gemessenen Profilen 1982 und 1997)

Als zeitlich veränderlicher Parameter mußten eine zusätzliche Temperatur und ein veränderliches Strömungsregime in die Berechnung eingeschlossen werden. Eine zusätzliche Wärme (bis ca. 10 °C auf tiefster Sohle) ist für die Errechnung der höheren Temperatur im Jahr 1982 am Überlauf und in der Tiefe (Peter 1983) notwendig. Die Differenz zu heutigen Werten kann mit dem Durchbruch von Kaltfronten erklärt werden, mit versiegenderm Zustrom warmer Tiefenwässer bzw. mit dem Verlust der Reaktionswärme, die während der Betriebszeit in abgeworfenen Grubenbauen aus den exothermen Reaktionen der Sulfidoxidation gespeichert und später verloren geht.

Erzwungene Strömung ist der Motor der gerichteten Wasserbewegung. Sie wird von freier Konvektion überlagert. Die Temperaturverläufe 1982 lassen auf zwei Konvektionszellen bzw. eine entsprechende Schichtung schließen. Mit der Umwälzung des Flutungsraumes und der Zerstörung der Konvektionszellen (kaltes Grubenwasser dringt bis zur tiefsten Sohle vor) sank die Temperatur auf heute 18 - 19 °C. 1997 läßt sich die Temperatur am Überlauf aus 2/3 Kluftgrundwasser (13 bis 29 °C) und 1/3 Grubenwasser aus der ungesättigten Zone (12 °C) ableiten.

Die zeitliche Veränderlichkeit der Elementfrachten wird somit auch durch die Auswaschung und Umwälzung des Flutungswassers verursacht. Einzelne Teufenbereiche weisen aufgrund hydraulischer (grubengeometrischer) Besonderheiten spezielle hydrochemische Eigenschaften auf. Die Cl-Fracht muß mit lagerstättenexternen Quellen erklärt werden. Beispielsweise konnte in der Grube ein Sickerwasser untersucht werden, welches untertägig aus einem Tailing austritt und in den Flutungsraum verstürzt. Darauf können auch die erhöhten Konzentrationen anderer Elemente (Na(!), Mg, Pb u.a.) zurückzuführen sein. Anhand der Cl-Konzentration von ca. 1500 mg/l im Tailing-Sickerwasser (Grubenwasser: ca. 50 mg/l) könnte man den Einfluß derartiger Wässer auf den Flutungsraum der Freiburger Grube mit 10 bis 20 % abschätzen (Tab. 47). Da diese Sickerwässer jedoch auch enorme Schwermetallmengen führen können, bleibt die Wichtung der lagerstätteninternen und -externen (übertägigen) Quellen der Schwermetallfrachten im Flutungswasser spekulativ. Einen entscheidenden Einfluß haben jedoch alle aus der ungesättigten Zone in den Flutungsraum fließenden Grubenwässer.

Flutungswasser (Überlauf)	lagerstätten- beeinflußter Anteil	lagerstätten- extern beeinfl. Anteil	lagerstätten- extern beeinfl. Anteil
m ³ /min	m ³ /min	m ³ /min	[%]
4,3	3,5	0,80	18
5,8	5,0	0,75	13
7,2	6,5	0,70	10

Tab. 47: Mischung von lagerstättenextern geprägten Wässern ($c_{Cl}=1500$ mg/l) mit Grubenwasser ($c_{Cl}=50$ mg/l) bei unterschiedlichen Abflußraten (Flutungswasser: $c_{Cl}=270$ mg/l).

Tab. 48: Statistische Auswertung der während des Jahresmonitorings 1997 am Flutungswasserüberlauf (RZScR1) erhobenen Parameter und gelösten Konzentrationen.

Parameter	Q	L	pH	Eh	O2	O2	Tw	>450nm	
	[l/min]	[µS/cm3]		[mV]	[mg/l]	[%]	[°C]	[mg/l]	
N, Anzahl	26	26	26	17	26	26	26	26	
arithm. Mittel	3740	2667	6,07	351	0,9	9,4	18,4	6	
Median	3805	2660	6,10	352	0,8	8,8	18,4	6	
Maximum	5500	2840	6,26	390	2,2	24,4	19,2	13	
Minimum	2400	2570	5,52	313	0,3	3,0	17,8	2	
STA	682	69	0,13	20	0,5	5,0	0,4	2	
STA [%]	18	3	2	6	54	54	2	43	
Hauptelemente	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	SO4	NO3	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
N, Anzahl	26	26	26	26	26	26	26	14	
arithm. Mittel	296	57	240	16	100	210	1222	-	
Median	290	58	241	16	102	209	1235	-	
Maximum	322	63	284	17	112	242	1504	9	
Minimum	273	50	196	15	80	177	928	<2	
STA	15	4	20	0	8	19	130	-	
STA [%]	5	6	8	2	8	9	11	-	
Schwermetall-, Al-, As-Konz.	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
N, Anzahl	26	18	26	26	26	26	24	15	26
arithm. Mittel	0,64	0,003	0,067	0,041	1,21	11,1	0,058	-	14,4
Median	0,56	0,002	0,067	0,047	1,09	11,2	0,059	-	15
Maximum	4,51	0,017	0,106	0,083	2,25	12,3	0,065	0,032	16,6
Minimum	0,19	<0,001	0,042	0,005	0,52	9,6	0,048	<0,01	11,1
STA	0,81	0,003	0,014	0,029	0,45	0,7	0,006	-	1,2
STA [%]	127	109	20	70	38	6	10	-	9
Schwermetall-, Al-, As-Frachten	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]	[kg/d]
Maximum	23	0,13	0,6	0,5	12	92	0,4	0,19	121
Minimum	0,8	-	0,20	0,02	2,9	41	0,21	-	47
Schwermetall-, Al-, As-Frachten	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[t/a]
Jahresfracht	1,3	<0,007	0,13	0,085	2,3	22	0,11	<0,05	28

5.3 Präzipitation - Fällungsprodukte der Grubenwässer

5.3.1 Interpretationsgrundlage

Hinsichtlich der in dieser Arbeit diskutierten Palette der Schwermetalle, Al und As handelt es sich bei den Präzipitationen der Grubenwässer der wasserungesättigten Zone und des Flutungsraumes um Fällungssedimente an Barrieren des Oxidations-, Fällungs- bzw. Adsorptionstyps. Die Fällungsprodukte werden je nach der Bildungsform als Sedimente oder Sinter bezeichnet.

Für die Bildung von Sedimenten in Grubenwässern müssen einige Randbedingungen besonders betont werden. Thermodynamische Gleichgewichte werden in den sich stets verändernden Fließwässern nicht erreicht. Ursache sind kinetisch verzögerte Elektronentransferprozesse, Spezierungen, Fällungen bzw. Auflösungen, Sorption und Polymerisation (z.B. Appelo & Postma 1996, Sigg & Stumm 1989). Bis zur Gleichgewichtsfällung von Jarosit aus Grubenwässern ließen Alpers et al. (1989) Wasserproben beispielsweise 11 bis 13 Jahre ruhen. Auch Fließgleichgewichte variieren aufgrund kurzfristiger bis saisonaler Schwankungen der Quantität und Qualität der Fließwässer stark. Der Absatz der durch Oxidation, Neutralisation bzw. Adsorption gebildeten Schwebstoffe unterliegt den mechanisch-physikalischen Bedingungen der Gravitation bzw. Adsorption. Dabei kommt es zu Klassierungen von Kolloiden bzw. Partikeln, spezifischer Adsorption an und Absorption in den Festphasen der Sedimente oder Autokatalyse an Festphasenoberflächen. Chemische Ausfällung und Sedimentation finden daher in Fließgewässern fast stets räumlich getrennt statt. Die Sedimente sind zudem das „Gedächtnis“ langfristiger Veränderungen im Wasser.

Es wird deutlich, daß die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Sedimente nur in Grundzügen den Ergebnissen thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen entsprechen kann, selbst wenn alle möglichen Gleichgewichtsphasen berücksichtigt wären. Die Untersuchung der realen Sedimentzusammensetzung ist somit unerlässlich.

Die Proben der Präzipitate stellen eine subjektive Auswahl im zugänglichen Bereich eines Sinters oder Sediments dar. Die Sedimente, speziell Fällungssedimente in Langsamfließstrecken sind häufig durch klastische Ablagerungen suspendiert ausgetragener Primärminerale „verdünnt“. Die Mineralogie und Geochemie (Anlage VI) der Sedimente wird nicht den jeweiligen Wässern gegenübergestellt. Vielmehr wird versucht, die Palette der möglichen festen Fällungsphasen in den Grubenwässern der stillgelegten Sulfiderzgrube mineralogisch bzw. geochemisch zu charakterisieren.

5.3.2 Fe-Oxihydroxide, -Hydroxide und -Hydroxosulfate

Zu den mittels IR-Spektrometrie und Röntgendiffraktometrie mineralogisch untersuchten Festphasen gehören die braunen Fe(III)-reichen Sinter und Sedimente. In Tab. 49 sind ausgewählte geochemische Daten der Proben dokumentiert. Sie enthalten z.T. verhältnismäßig hohe As- und SO₄-Konzentrationen.

Tab. 49: Schwermetall-, Al, As-, SO₄- und CO₃-Konzentrationen in Al-reichen Sedimenten.

	Al ₂ O ₃	AsO ₄	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	PbO	ZnO	SO ₄	CO ₃
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
WHSt11	1,3	3,6	0,006	82	<	0,01	<	14	-
WHSt13	<	0,09	0,003	86	0,2	0,05	0,7	0,7	-
WHSt15	1,1	2,0	<	86	<	0,1	<	12	-
WHSt17	1,7	0,2	0,02	55	27	0,07	4,0	0,4	-
WHSt110	17	0,06	0,12	52	0,2	0,3	0,3	7,0	-
WHSt323	1,7	6,4	0,02	77	0,2	0,09	0,4	15	-
HGSt05	1,7	2,9	0,01	82	0,01	0,2	<	9,6	-
HUSn02	7,6	0,5	0,78	49	2,8	<	1,0	<	4
GASp00	1,9	1,0	0,09	65	0,06	<	0,08	6,7	9,0
KBSt024	0,9	3,8	-	90	0,09	0,002	0,1	2,8	-

WHSt11, KBSt024: braune, harte, spröde Stalaktiten, konzentrisch aufgebaut, z.T. glasig mit muschligem Bruch;
WHSt13: frischer, gelbockerer, toniger Sinterabsatz (an einer PE-Kordel) aus einer Kluft;
WHSt15: dunkelbraun-dunkelrotbraune, harte, spröde, zellige Kruste, Sohle eines Fließwassers;
WHSt17: dunkelbraungraues, tonig-schluffiges Sediment aus Wassersaige eines Querschlags, kaum Einfluß der Vererzung, klastischer Sedimentanteil;
WHSt110, HUSn02: feine, flockige, ockere Absätze in Langsamfließstrecken, trocknen unter starkem Volumenschwund zu hartem (sprödem, glasigem) Material;
WHSt323: dunkelbraun-dunkelrotbraune, harte, spröde, zellige Kruste, auf Oberfläche eines Standwassers (rot);
HGSt05, HGSt03: dunkelrotbraune, feuchte Sinterwand, schuppig-blättrig, einzelne Schichten variieren farblich leicht, fest, jedoch zerreibbar.

Das Röntgendiffraktogramm der Probe KBSt024 (Abb. 51) liefert sichere Hinweise auf einen gut kristallisierten *Schwertmannit*, Fe₁₆O₁₆(OH)_(16-2z)(SO₄)_z · nH₂O, z = 2,0 bis 3,5, n ca. 10 (Bigham et al. 1994, Bigham et al. 1996), mit einem Anteil an Goethit, α-FeOOH, dessen Bildung aus wässriger Lösung z.B. von Combes et al. (1989) beschrieben wird. Die vergleichsweise geringen Sulfatgehalte (reguläres Fe/S-Verhältnis: 5,3 - 8) können auf zusätzliche amorphe Phasen oder auf Substitution von SO₄²⁻ durch 2 OH⁻ (AsO₄²⁻ ?) im Schwertmannit zurückzuführen sein. Aus der Substitution resultiert ein Anteil

Fe(III)oxyhydroxids als *Akaganeit*, β -FeOOH ($13,6^\circ 2\theta$) (Post & Buchwald 1991, Keller 1970). Die Beugungsmaxima können z.T. dieser Phase zugeordnet werden.

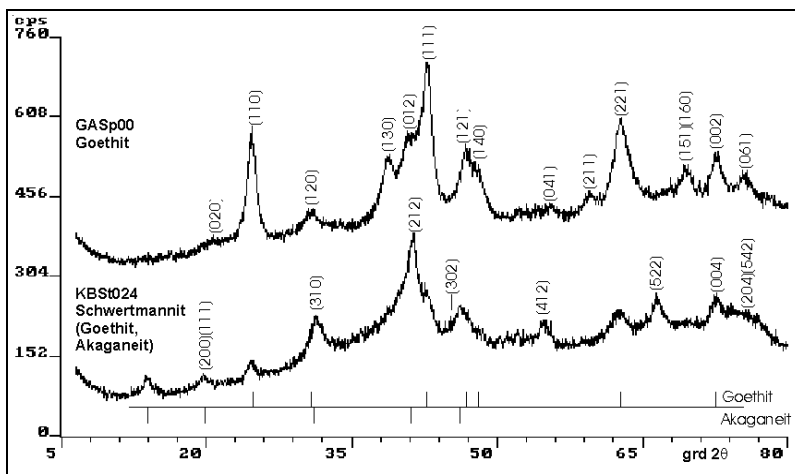


Abb. 51: Röntgendiffraktogramme (CoK α) der gut kristallinen Proben GASp00 und KBSt024.

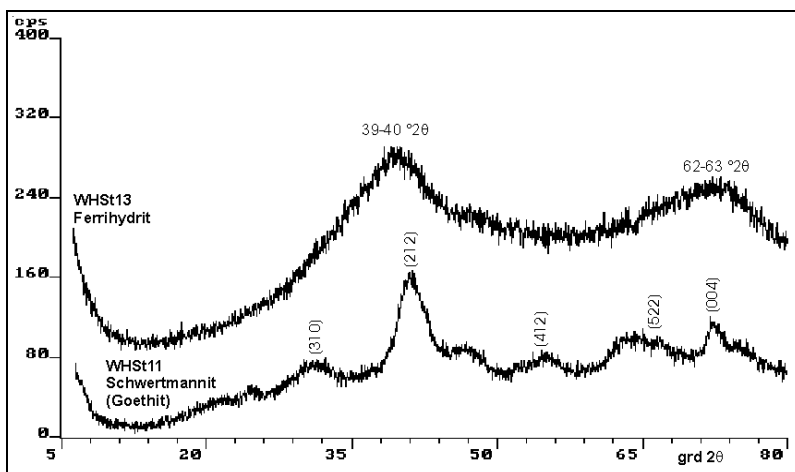


Abb. 52: Röntgendiffraktogramme (CoK α) der Probe WHSt11 und der schlecht kristallinen Probe WHSt13

Das

Röntgendiffraktogramm der Probe GASp00 (Abb. 51) zeigt einen gut kristallisierten *Goethit*, der sich aus einem sauren (pH ca. 3,7), jedoch sulfatarmen Wasser (ca. 200 mg/l SO₄) gebildet hat.

Die Probe HGSt03 stellt einen Übergang (Mischung aus ≥ 2 Phasen) zwischen Schwertmannit (Akaganeit) und einem deutlichen Anteil Goethit dar.

Die Proben WHSt11 (Abb. 52), WHSt15, -323 und HGSt05 können ebenfalls als schlecht kristalline Schwertmannit-Goethit Phasengemische interpretiert werden. Darauf deuten die Diffraktogramme

sowie die Sulfatdefizite gegenüber reinem Schwertmannit hin. Ihre Röntgenbeugungsmuster ähneln dem der Probe KBSt024. Akaganeit kann nicht identifiziert werden. Die Maxima bei $24,7^\circ 2\theta$ (110) und $62,7^\circ 2\theta$ (221) sind der Indikator für den Goethitanteil. Sie können durch *Gips* ($33,8^\circ 2\theta$) überlagert werden. Gips kann originär (McCarthy et al. 1998) oder beim Trocknen der Proben entstehen (WHSt323, HGSt05). Durch den (111)-Reflex des Goethits bei $42,7^\circ 2\theta$ wird der (212)-Hauptreflex des Schwertmannits bei $41,1^\circ 2\theta$ verbreitert und verschoben. Die Reflexe $(221)_{\text{Goethit}}$ und $(522)_{\text{Schwertmannit}}$ verschmelzen ebenfalls zu einem breiten Maximum.

Die Proben WHSt13 (Abb. 52) und HUSn02 zeigen typische Röntgendiffraktogramme des *Ferrihydrits*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, der u.a. in Arbeiten von Eggleton & Fitzpatrick (1988), Drits et al. (1993), Murad et al. (1994), Zhao et al. (1994) diskutiert wird.

Die Identifikation der z.T. schlecht kristallinen Fe-Phasen wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen gestützt. Alle Proben zeigen ein IR-Spektrum, welches für schwach kristalline Fe-Hydroxide bzw. -Hydroxosulfate regulär ist (Murad et al. 1994, Lazaroff et al. 1985, Russel 1979). Dazu gehören die OH-Stretching-Bande bei ca. 3400 cm^{-1} , die HOH-Deformations-Bande bei ca. 1640 cm^{-1} , die 430 bis 460 (470 cm^{-1})-FeO-Valenzbanden des FeO_6 -Oktaeder (Brady et al. 1986) sowie eine schwache OH-bending-Bande bei ca. 600 cm^{-1} , die bei entsprechendem Sulfatgehalt von einer SO_4 -Valenzbande überlagert werden

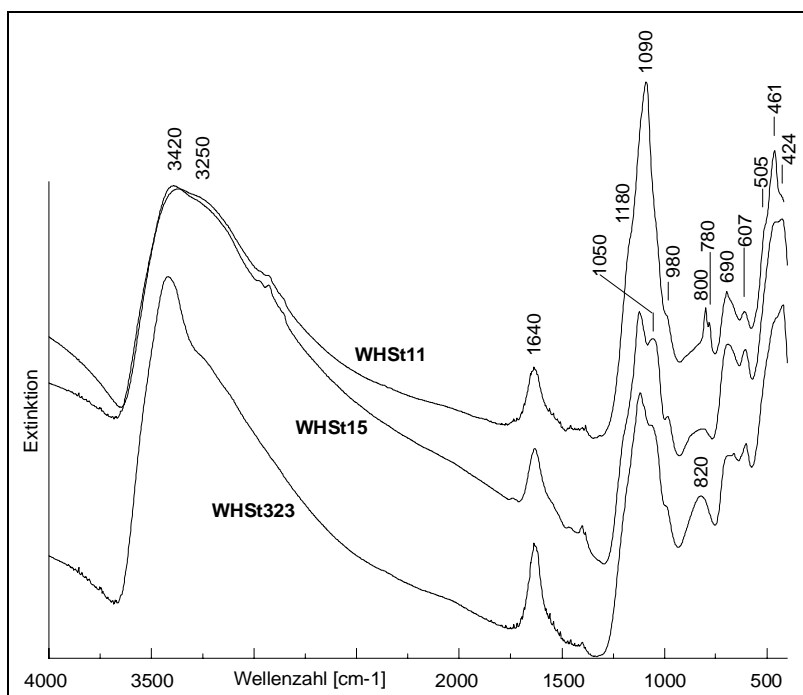


Abb. 53: IR-Spektren der schwertmannithaltigen Proben WHSt11, -15, -323.

1250-950 cm^{-1} befinden sich die Sulfatschwingungen. Die $\nu_3(\text{SO}_4)$ -Bande ist in ein typisches Triplet bei 1050, 1120 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei 1170 cm^{-1} (Bigham et al. 1990) aufgesplittet. Schwertmann et al. (1995) diskutieren drei $\nu_3(\text{SO}_4)$ -Banden bei ca. 1210, 1135 und 1035 cm^{-1} , die auch im Spektrum der Probe WH15 gefunden werden. Harrison & Berkheiser (1982) schließen aus der Aufspaltung in drei Valenzbanden, daß es sich um einen bidentaten Komplex zwischen Sulfat und Fe handeln muß, der sich durch den Ersatz der OH-Moleküle durch SO_4 -Tetraeder im Gitter ausbildet. Sulfat ist demnach nicht bzw. nicht nur

kann.

Die Spektren der Proben WHSt11, -15, -323 (Abb. 53) sind mit dem Spektrum von *Schwertmannit* (Bigham et al. 1990, Bigham et al. 1994, Murad et al. 1994, Schwertmann et al. 1995) identisch. Die OH-stretching-Bande des eingebauten Wassers hat ein Absorptionsmaximum bei ca. 3400 cm^{-1} , die HOH-deformation-Bande liegt bei 1620 cm^{-1} . Bei

adsorbiert, sondern in die Struktur eingebaut, was für die Bildung von Schwertmannit notwendige Voraussetzung ist. Die IR-Spektren liefern somit weitere, sichere Hinweise auf das Vorliegen von Schwertmannit.

Bei 840 cm^{-1} liegt die $\delta(\text{OH})$ -Bande schwach kristallinen *Akaganeits*, die sich mit gekoppelter ($\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- / \text{O}^{2-} - \text{OH}^-$)-Substitution von 880 nach 800 cm^{-1} verschieben kann (Bigham et al. 1990). Sie ist im Spektrum der Probe WH15 stark verbreitert und in Bigham et al. (1994) für einige Schwertmannitproben erwähnt. Mit der Substitution kann sich ebenfalls die 640 cm^{-1} - $\delta(\text{OH})$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben, die im Spektrum der Probe WHSt15 nicht zu erkennen ist. Auch eine Bande bei 690 cm^{-1} wird der FeO-Valenzschwingung im Akaganeit zugeordnet (Bigham et al. 1990).

Goethit ist für die Verbreiterung der 840 cm^{-1} -Bande bis 800 und 880 cm^{-1} ursächlich. Eine Bande der $\nu_3(\text{SO}_4)$ -Schwingungen kann sich bei 1170 cm^{-1} (Bigham et al. 1990) bis 1210 cm^{-1} (Schwertmann et al. 1995) befinden.

Die Proben enthalten bis 4 % As, welches als *Arsenat* (AsO_4 -Tetraeder) (6,4 % in WHSt323) eingebaut oder adsorbiert sein kann. Adsorbiertes Arsenat verursacht eine Bande bei 805 bis 875 cm^{-1} (Harrison & Berkheiser 1982) bzw. 825 cm^{-1} (Murad et al. 1994), welche zur Verbreiterung der Bande um 800 bis 880 cm^{-1} beitragen könnte.

Eine scharfe Bande im Spektrum der Probe WHSt11 liegt bei 1090 cm^{-1} mit einer Schulter bei höheren (1170 cm^{-1}) und zwei Schultern bei niedrigeren Wellenzahlen (1050 , 985 cm^{-1}). Sie bildet sich aus den Banden des SiO_4 im *Quarz* bei 1080 cm^{-1} (1080 , 1170 cm^{-1}) und den Sulfat-Valenzschwingungen des Schwertmannits. Zum Quarz gehören desweiteren die Banden des Triplets der ν_3 -Valenzschwingungen bei 799 , 779 und 696 cm^{-1} (Ocana et al. 1987). Letztere überlagert die breite 700 cm^{-1} -Bande des Schwertmannits bei 690 cm^{-1} . Bei 510 und 460 cm^{-1} überlagern Quarzbanden die FeO_6 -Banden des Schwertmannits bei ca. 430 und 460 cm^{-1} . Es ist möglich, daß Quarz als Primärmineral im Sinter abgelagert wird. Eine im Spektrum der Probe WHSt110 beobachtete leichte Aufspaltung in drei Banden deutet auf eine schlechte Kristallinität oder die Koexistenz von Quarz neben *amorphem* SiO_2 hin.

Im Spektrum der Probe WH323 (Fe/S=11) ist der Einfluß eines geringen Anteils *Gips* erkennbar.

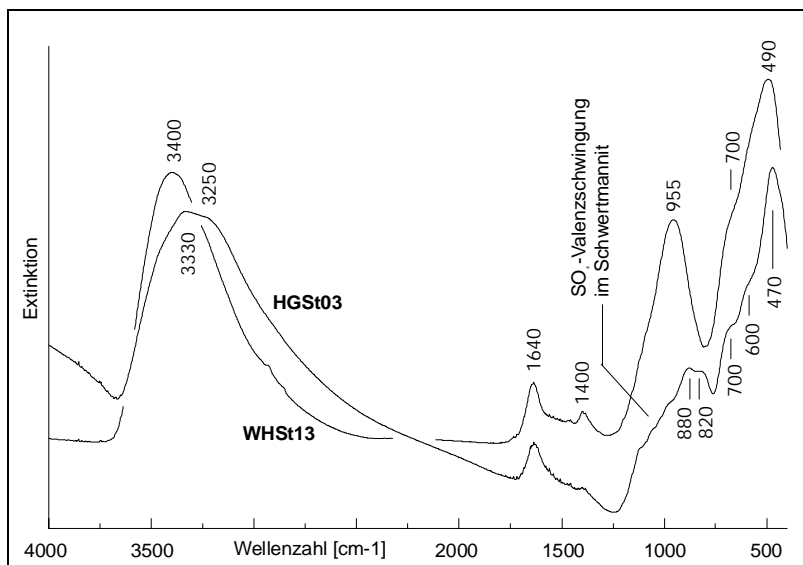


Abb. 54: IR-Spektren der ferrihydrithaltigen Probe WHSt13 und der feroxyhit/goethithaltigen Probe HGSt03.

Auch die Probe HGSt03 (Abb. 54) zeigt schwertmannittypische Banden. Das Spektrum ist jedoch auch z.T. mit dem eines *Feroxyhits*, δ -FeOOH (Carlson & Schwertmann 1980), im Bereich $800\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ mit dem eines Goethits vergleichbar. Das Verhältnis der Absorptionsintensitäten bei 460 und 425 cm^{-1} ,

welches in den Schwertmannitproben ca. 1:1 ist, verschiebt sich zugunsten der 460 cm^{-1} -Bande. Der Sulfatgehalt ist jedoch mit ca. 10 % so hoch, das ein Anteil Schwertmannit wahrscheinlich ist. Das Fe/S-Verhältnis beträgt 18,7. Die Ergebnisse bestätigen das anhand der Röntgendiffraktogramme identifizierte Goethit-Schwertmannit-Phasengemisch. Ein geringer Anteil an Feroxyhit kann nicht ausgeschlossen werden.

Im IR-Spektrum des *Ferrihydrits* des Sinters WHSt13 (Abb. 54) ist eine breite Bande um 500 cm^{-1} zu sehen, welche FeO-Valenzschwingungen in den FeO_6 -Oktaedern zugeordnet wird. Die breite Bande um 950 cm^{-1} ist aus der ausgewerteten Literatur nicht bekannt. FeO- bzw. FeOH-Schwingungen sind in diesem Bereich möglich. Bei 1400 cm^{-1} können geringe Mengen organischer Substanz durch COO-Schwingung eine schwache Bande verursachen (Carlson & Schwertmann 1980).

Das Spektrum von WH17 ist dem der Probe WH13 ähnlich, wird jedoch von zusätzlichen Absorptionen geprägt. Die chemische Zusammensetzung zeigt die Dominanz Fe- und Mn-oxihydroxidischer sowie einen Anteil silikatischen Materials an. Eine breite Bande bei 510 cm^{-1} mit einer Schulter bei 490 cm^{-1} wird durch Valenzschwingungen in den MnO_6 - und FeO_6 -Oktaedern verursacht. Sie ähnelt denen der *Manganate* (Kap. 5.3.6). Im Bereich 990 cm^{-1} befinden sich Banden der SiO-Valenzschwingungen der SiO_4 -Tetraeder vieler Silikate, wie z.B. *Illit*, der Banden bei 1030 , 910 , 530 und 475 cm^{-1} in der Probe WH110

verursacht. Bei 1015 cm^{-1} finden Carlson & Schwertmann (1980) neben Tonmineralen auch Fe-O-Si-Bindungen, welche in diesem Bereich IR-aktiv sind.

5.3.3 Al-Hydroxide, -Hydroxosulfate und -Silicagele

Zu den phasenanalytisch untersuchten, aluminiumbetonten Sintern gehören die in Tab. 50 dargestellten Proben. Die Probe HBSpR1 enthält als Indikator übertägiger Hüttenindustrie sehr hohe Konzentrationen an Cr (0,3 %) und Ni (0,1 %). Auffällig sind die Cu- und Zn-Konzentrationen, die in den Al-reichen Proben deutlich ansteigen können.

Tab. 50: Schwermetall-, Al, As-, SO_4 - und CO_3 -Konzentrationen in Al-reichen Sedimenten, (*: EDX-Analyse).

	Al_2O_3	AsO_4	CuO	Fe_2O_3	MnO_2	PbO	ZnO	SO_4	CO_3
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
GMSp00	66	1,3	0,48	0,3	0,7	0,1	2,7	5,4	-
GMSp03w	65	1,1	0,22	0,06	0,1	0,06	1,2	10	-
RZScR1	23	0,2	0,25	28	0,02	<	0,6	<	5,8
WHSt12	49	0,06	0,08	28	1,1	0,2	0,2	15	-
WHSt16	75	<	0,02	5,4	0,02	0,03	0,05	30	-
WHSt18	40	0,02	1,9	22	1,8	1,0	8,7	12	-
WHSt19	76	0,02	0,09	0,4	0,04	0,7	0,8	16	-
RMSp21*	36	<	<	<	<	<	44	19	-
HBSpR1	15	0,004	35	1,4	0,02	<	3,7	13	<

GMSp00: weißer (sehr schwach blaugrünlcher), fester, schluffiger Sinter, wenige dunkle, feste Körnchen (mechanisch eingetragen von Mn-Sintern);

GMSp03w: weißer (sehr schwach beige), gelartiger Sinterabsatz in Wassersaige GMSp, in unmittelbarer Nachbarschaft zu schwarzem Sinter GM03s;

RMSp21: weißer (schwach grünlicher), gelartiger Sinterabsatz aus neutralem Wasser, Abbau RMSp;

HBSpR0: hellblaugrüner bis hellgrünblauer, blättriger Sinter (ausgelesen aus einem Gemisch mit braunen Fe-hydroxidischen Phasen), nur periodisch wasserführend, jedoch stets feucht;

RZScR1: hellocker mit weißockere Flecken, erdige Absätze an Holzabsätzen im RZSc (im aufsteigenden Flutungswasser RZScR1);

WHSt16: weißorangebrauner, erdiger Sinterabsatz in Wassersaige;

WHSt18: fleckiger Sinter aus braunen, weißbraunen, grünweißen Partien, sehr heterogen;

WHSt19: reinweißer, gelartiger Sinter neben schwarzen Sinterabsätzen;

„**AlOH30**“ - „**AlOH34**“: **synthetische Al-Hydroxide**, gefällt aus Lösung mit 10 mg/l Al^{3+} (als AlCl_3) bei $\text{pH} \sim 7$, steigender Sulfatgehalt: Probe „AlOH30“ ohne Sulfat, „AlOH31“ mit 10 mg/l Sulfat , „AlOH32“ mit 100 , „AlOH33“ mit 500 und „AlOH34“ mit 1000 mg/l Sulfat in der Lösung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h Alterungszeit.

Die Al-hydroxidischen Proben zeichnen sich durch weitestgehende Röntgenamorphie und trotz ihres unterschiedlichen Gehalts an anderen Hauptkomponenten (Fe, Zn) durch einander sehr ähnliche IR-Spektren aus, welche hauptsächlich auf Al(Si)-OH-Verbindungen sowie Sulfatschwingungen zurückzuführen sind. Die Proben RMSp21, HBSpR1 und WHSt18 enthalten Anteile von Mineralen der Pyroauritgruppe und werden im Kap. 5.3.4 besprochen.

Das Röntgendiffraktogramm der Probe GMSp00 (Abb. 55) zeigt zwei sehr breite Reflexe um ca. 0,33 und 0,20 nm, was als Hinweis auf Imogilit- bzw. *Allophan*anteile gewertet wird. Kristalline Al-Hydroxide wie Gibbsite, Diaspor, Boehmit sind nicht erkennbar. In Probe WHSt19 zeichnet sich ein Reflex bei ca. 1,3 bis 1,1 nm ab, der in der Probe WHSt16 (höchster Sulfatgehalt) am deutlichsten wird (Abb. 55). Im Röntgendiffraktogramm der Probe

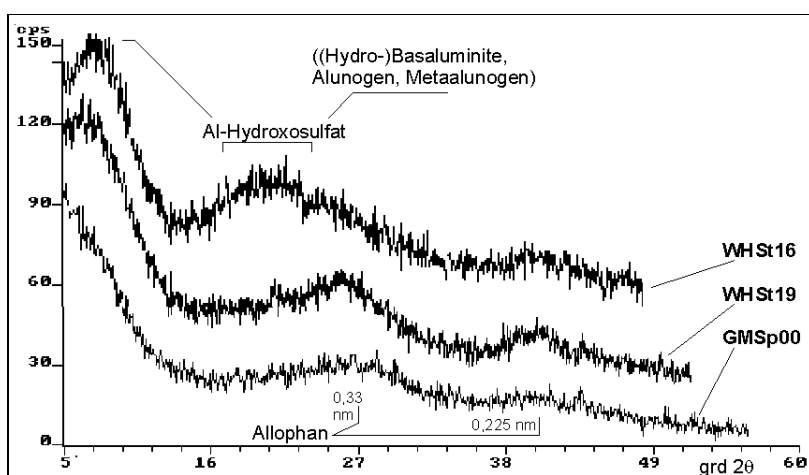


Abb. 55: Röntgendiffraktogramme (CuK α) der Proben GMSp00, WHSt19 und WHSt16 (mit in dieser Reihenfolge steigendem Sulfatgehalt 5, 16 bzw. 30 mg/l).

WHSt16 werden schwache, breite Intensitätsmaxima bei ca. 1,3 bis 1,1 nm (Hauptreflex aus zwei Maxima), bei ca. 0,39 bis 0,42 nm und bei ca. 0,22 bis 0,23 nm ersichtlich. Der Hauptreflex deutet auf einen schlecht kristallinen (*Hydro-)Basaluminite* hin, dessen Bildung unter den

angetroffenen

hydrochemischen Bedingungen angenommen werden kann (Nordstrom 1982). Die Koexistenz mit anderen schlecht kristallinen Al-Hydroxosulfaten (z.B. Alunogen, Metaalunogen) oder Allophan kann auch hier nicht völlig ausgeschlossen werden. Für die Bildung von kristallinen Al-Gleichgewichtsphasen aus den amorphen Fällungsprodukten werden bis mehrere Jahre angegeben (Nordstrom 1982), so daß ein Fehlen derselben in den Sedimenten nicht ungewöhnlich ist.

Der breite Reflex der natürlichen Probe WHSt16 bei 0,43-0,45 nm deckt sich mit dem des synthetischen, frisch gefällten Al-Hydroxosulfats „AlOH₃4“ (Abb. 56). Bei frisch gefälltem Al(OH)₃ (sulfatfrei) fehlt dieser Reflex (Abb. 56). Obwohl in den natürlichen wie auch synthetischen Proben keine eindeutige Phasenbestimmung möglich ist, können die

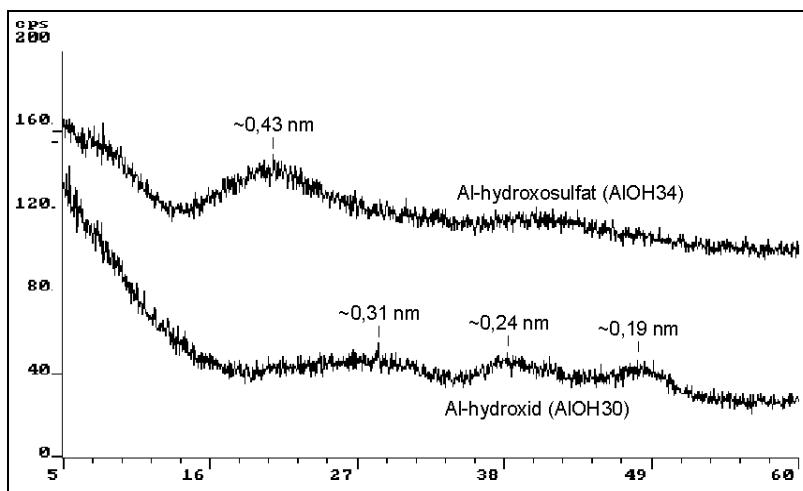


Abb. 56: Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) der synthetischen Proben „Al(OH)30“ (Al-Hydroxid) und „Al(OH)34“ (Al-Hydroxosulfat).

Unterschiede in den Diffraktogrammen als Hinweis für den strukturellen Einbau des Sulfats in weitestgehend röntgenamorphe Al-Hydroxosulfate interpretiert werden. Es wird die Tendenz zur Bildung von (Hydro-) Basaluminit abgeleitet. Das

schließt eine teilweise adsorptive Bindung (Nordstrom 1982, Rajan 1979), speziell während der Fällung von Al-Hydroxid, nicht aus.

Die Migration des Al als Aluminat im Wasser (GMSp00) kann die Ursache für die geringe Adsorption des Sulfats und somit auch für geringe Konzentrationen im Sinter sein. Die thermodynamische Modellierung zeigt eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten amorphen Al-Hydroxids als übersättigte Festphase an und stimmt hiermit mit den mineralogischen Untersuchungen überein.

Die amorphen Al-Phasen der Probe RZScR1 sind von schlecht kristallinem *Goethit* überlagert, die auf eine Alterung der als *Ferrihydrit* angelagerten Fe-Hydroxide schließen lassen.

Zur Interpretation der IR-Spektren der Al-reichen Sinter wurden synthetische Al-Hydroxide bzw. -Hydroxosulfate hergestellt und untersucht. Es entstehen Spektren, welche (speziell mit denen der natürlichen Al-Sintern vergleichbar sind.

Frisch gefälltes *Al-Hydroxid* („Al(OH)30“, Abb. 57) zeigt zwei breite Banden bei ca. 570 cm^{-1} (mit einer Schulter bei ca. 700 cm^{-1}) und bei 962 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 1006 cm^{-1}). Einige Banden findet man bei Gibbsit (Slatonsk, Russland; Mineralogische Sammlung Freiberg) bei 961 cm^{-1} und 1002 cm^{-1} (siehe auch Moenke 1962, White & Roy 1964) oder bei Diaspor (Dillu, Ungarn; Mineralogische Sammlung Freiberg) bei 965 cm^{-1} wieder. Beide Spektren stimmen jedoch nicht mit dem des Al-Hydroxids („Al(OH)30“) überein. Mit dem schrittweisen Zugeben von Sulfat zur AlCl_3 -Lösung („Al(OH)31“ bis

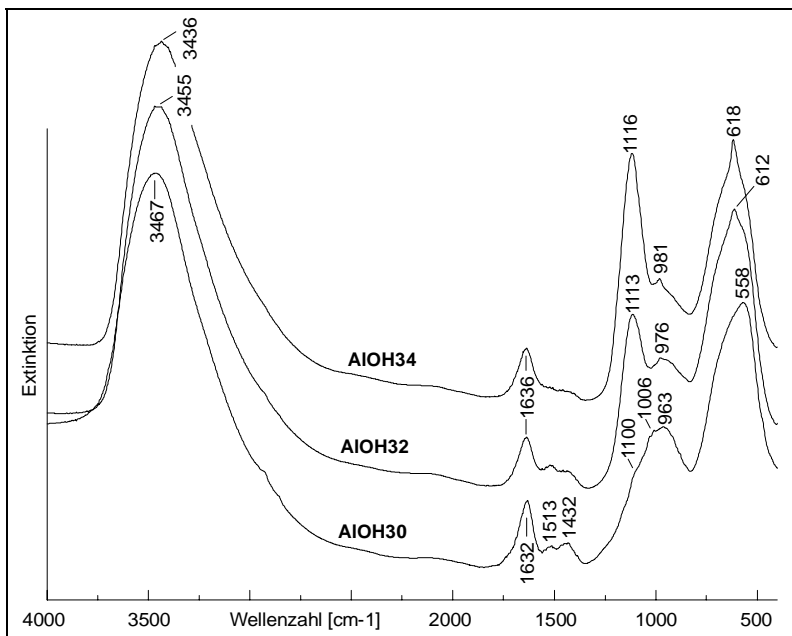


Abb. 57: IR-Spektren des synthetischen Al-Hydroxids („AIOH30“) und der Al-Hydroxosulfate („AIOH32“, „AIOH34“).

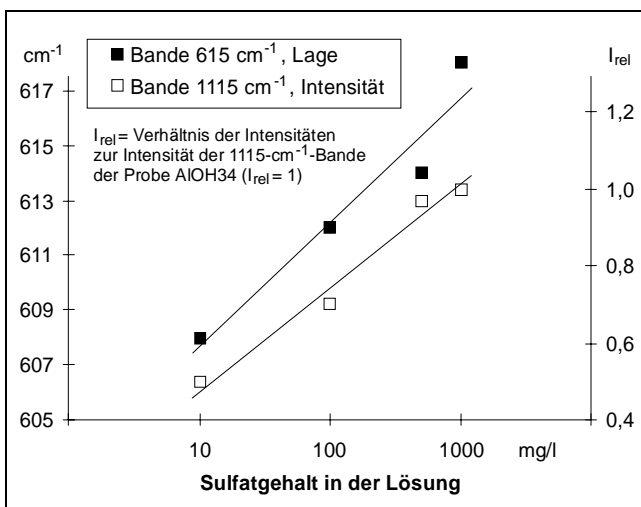


Abb. 58: Verschiebung der ~615 cm⁻¹ Bande und steigende Absorptionsintensität (unter konstanten Versuchsbedingungen) bei ~1115 cm⁻¹ durch steigende Sulfatgehalte in den synthetischen, röntgenamorphen Al-Hydroxosulfaten.

„AIOH34“) (Abb. 57) kommt es im Fällungsprodukt zu einer IR-Absorption bei 610 cm⁻¹, die sehr empfindlich auf die jeweilige Menge des verfügbaren Sulfats reagiert. Sie verschiebt sich mit steigenden SO₄-Gehalten bei gleichzeitiger Intensitätszunahme bis 620 cm⁻¹ (Abb. 58). Eine zweite Bande bei ca. 1110 bis 1120 cm⁻¹ wächst

ebenfalls signifikant mit steigender Sulfatkonzentration an (Abb. 58). Eine kleine, dritte Bande wird bei 975 bis 981 cm⁻¹ sichtbar. Die Adsorptionsbanden reinen Al-Hydroxids bei 1435 und 1113 cm⁻¹ werden mit zunehmenden SO₄-Gehalten undeutlicher.

Der Vergleich mit Alunogenspektren (Moenke 1962) zeigt, daß der strukturelle Einbau in wasserhaltiges Aluminiumsulfat ebenfalls eine breite Bande um 1110 bis 1118 cm⁻¹

hervorrufen, den typischen Peak um 615 cm⁻¹ jedoch nicht verursacht. Gemeinsam mit dem Nachweis struktureller Änderungen (Röntgendiffraktogramme) werden sulfathaltige Anteile in den Al-reichen Sintern als röntgenamorphe *Al-Hydroxosulfate* interpretiert. Das Spektrum des (Hydro-)Basaluminits (GMSp00) ist in etwa identisch mit denen der sulfatreichen, synthetischen Fällungsprodukte.

Die IR-Spektren der natürlichen Al-reichen Sinter- und Sedimentproben (GMSp00, -03w, RZScR1, WHSt12, -16, -18, -19) weisen sehr viele Gemeinsamkeiten auf (Abb. 59). Daraus ergibt sich, daß sich die Al-Phasen in den Sintern nicht grundlegend voneinander unterscheiden. Sämtliche Proben zeigen eine Valenzschwingung des Wassers bei 3400 bis 3450 cm^{-1} sowie eine Deformationsschwingung bei ca. 1640 cm^{-1} . Banden bei ca. 1400 und 1450 cm^{-1} sind nur schwach oder gar nicht ausgeprägt. Von 1250 - 900 cm^{-1} zeigen alle Proben eine sehr komplexe, breite Bande, für die mehrere Einzelschwingungen in diesem Bereich verantwortlich sind. Sie können in den jeweiligen Spektren unterschiedlich stark hervortreten (Abb. 59). Charakteristisch sind Banden um 1125, 1065 und 990 cm^{-1} . Eine zweite breite Bande aus einer scharfen Absorption bei ca. 610 cm^{-1} mit einer deutlichen

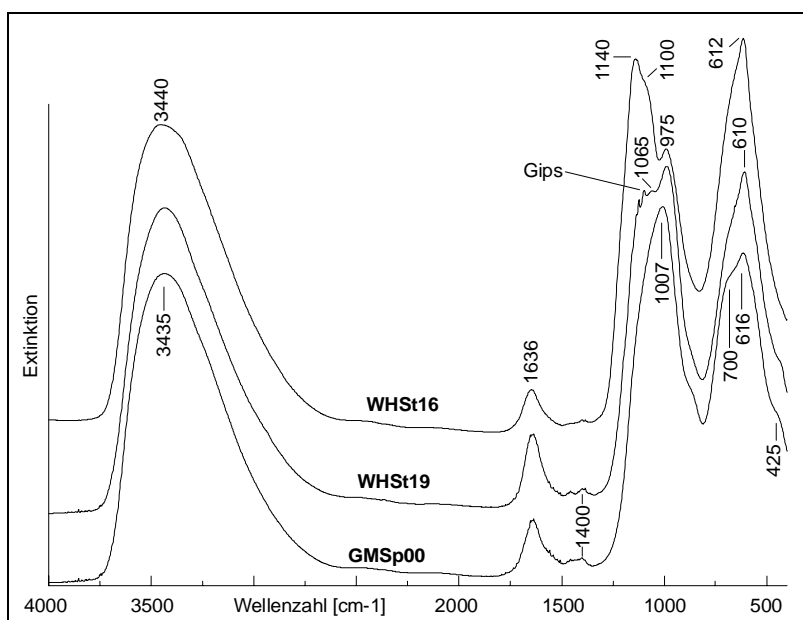


Abb. 59: IR-Spektren der Al-reichen Sinter am Beispiel der Proben GMSp00, WHSt19 und WHSt16 (mit in dieser Reihenfolge steigendem Sulfatgehalt 5, 16 bzw. 30 %)

Schulter bei ca. 700 cm^{-1} sowie einer schwachen Schulter bei ca. 550 cm^{-1} (Abb. 59) wird ebenfalls bei allen Proben ersichtlich. Sie kann durch eine breite Bande des *Aluminiumhydroxids* bei ca. 560 cm^{-1} mit einer breiten Schulter um 700 cm^{-1} („AlOH30“, Abb. 57) sowie einer überlagerten, scharfen Bande bei 610 bis 620 cm^{-1} durch Sulfat (wie „AlOH34“, Abb. 57) erklärt

werden. Das Verhältnis der Banden um 1000 cm^{-1} zu den Banden um 600 cm^{-1} beträgt in den natürlichen Proben ca. 1. Das Verhältnis in den synthetischen Proben ist signifikant kleiner als 1. Daraus kann abgeleitet werden, daß in den natürlichen Proben eine zusätzliche Absorption auftritt, die die Bande des Alumogels bzw. Al-Hydroxosulfats bei 960 bis 1000 cm^{-1} überlagert. Sie kann von Alumosilikaten verursacht werden.

Die Spektren von *Allophanen* ergänzen die Spektren der Al-reichen Sedimente. Farmer et al. (1979) synthetisierten unter sauren und basischen Bedingungen (pH 4 und 9) Si-Al-

Hydroxide mit definierten Si/Al-Verhältnissen. Sie konnten im neutralen Bereich bis zu einem Si/Al-Verhältnis von 0,5 keine separate Kieselsäurephase neben Alumosilikagelen nachweisen. Die Spektren zeigen ein ähnliches Muster wie Imogilit und wurden als „Proto-Imogilit“ bzw. „Hydrous Feldspathoids“ bezeichnet. Wells & Childs (1977) beschreiben cremig-weiße Alumosilikate, die sich als Fällungsprodukte in einem Flußbett unter vergleichbaren pH-Bedingungen (5 bis 6) wie die untersuchten Proben absetzen. Diese Absätze werden als röntgenamorphe Allophane beschrieben (Alumosilikat mit Imogilit-Struktureinheiten, $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ mit Si/Al ca. 0,5; Parfitt 1980).

Die Allophanenspektren zeigen Absorptionen um 990 bis 1000 cm^{-1} . Ein Fehlen der Bande bei 800 cm^{-1} zeigt an, daß die Si-Komponenten nicht polymerisiert sind (Wells & Childs 1977), sondern durch Al-Komponenten voneinander isoliert auftreten. Parfitt (1980) zeigte eine Verschiebung der Bande um 1000 cm^{-1} in Abhängigkeit vom steigenden Polymerisationsgrad der SiO_4 -Tetraeder.

Es konnte keine Kieselsäure in den untersuchten Al-Sintern nachgewiesen werden. Si-Gehalte in den Sintern sind demnach nicht auf separate Fällung, sondern auf Absorption von monomeren $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Bausteinen bei der Fällung oder während des Alterungsprozesses bzw. auf eine Fällung des Si und Al als Alumosilicagel zurückzuführen.

Die Allophanbande bei 680 cm^{-1} kann die in den Al-reichen Grubensedimenten gefundene Schulter um 700 cm^{-1} bei reinem Alumogel verursachen und gemeinsam mit den Banden des Sulfats den Bereich zwischen 500 und 800 cm^{-1} vollständig erklären. Im Bereich 950 bis 1150 cm^{-1} verschmelzen die Bande des allophanähnlichen Alumosilicagels mit den Banden des Sulfats und Al-Hydroxids. Die Anwesenheit imogilitähnlichen Alumosilicagels kann somit (im Gegensatz zur Existenz von Kieselgel) in den Proben nicht ausgeschlossen werden.

In den Spektren der Proben WHSt18 und RZScR1 werden bei ca. 70 und 430 cm^{-1} Schultern durch die Anteile an *Fe-Oxihydroxiden* hervorgerufen.

Die Spektren der Proben WHSt12 (röntgenamorph) und GMSp03w entsprechen dem Spektrum des mehrdeutigen Phasengemischs der Probe WHSt19 (silikatische Anteile).

Die Al-reichen Proben WHSt18, RMSp21 und HBSpR1 zeigen Eigenschaften der mit (Hydro-)Basaluminit verwandten *Pyroauritminerale* (Kap. 5.3.4), die z.B. von Witzke (1995) untersucht wurden. Der Nachweis läßt den Schluß zu, daß diese Minerale bei entsprechendem Kationenangebot (Cu, Zn) syngenetisch abgeschieden werden. Ihre IR-Spektren sind denen röntgenamorpher Al-Hydroxosulfate sehr ähnlich.

5.3.4 Pyroauritminerale

Bei hohen Cu- bzw. Zn-Gehalten in den Sintern zeigt sich in den Spektren eine Bande um 435 cm^{-1} . Sie wird den Schwingungen der CuO_6 - bzw. ZnO_6 -Oktaeder in hybriden Schichtstrukturen zugeordnet (HBSpR1, RMSp21, WHSt18, Tab. 50). Das Röntgendiffraktogramm der Probe HBSpR1 liefert die Reflexe eines *Woodwardits* mit einem Basisschichtabstand von $0,83\text{ nm}$ (Abb. 60). Die Probe besteht aus 35 % CuO , 15 % Al_2O_3 und 13 % SO_4 . Ni (1 %) kann Cu diadoch im CuO_6 -Oktaeder ersetzen (Raade 1985). Das Mineral besitzt die allgemeine Formel $[\text{Cu}_{8-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n=3$ bis 6). Aus den Analysendaten ergibt sich ein Sulfatdefizit von ca. 50 % ($x=4$), aus welchem sich ein Anteil röntgenamorphe Al-Phase ableiten ließe, wie der anderorts paragenetisch nachgewiesene (Göske et al. 1997) *Allophan*.

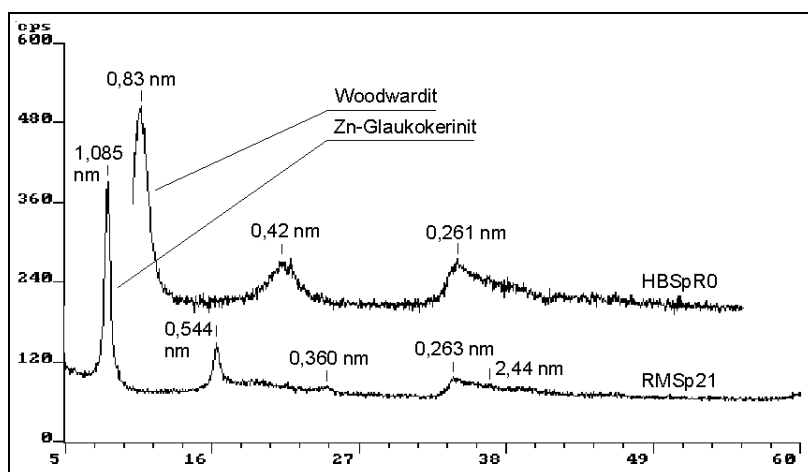


Abb. 60: Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) der Proben HBSpR0 (Woodwardit) und RMSp21 (Zn-Glaukokerinit).

Das IR-Spektrum dieser Probe (Abb. 61) gleicht dem eines Zn-Woodwardits von Witzke (1995) bzw. eines Glaukokerinitis von Raade (1985). Die Bande des Aluminiumhydroxids bei ca. 960 cm^{-1} ist mit der in der Probe AlOH30 identisch und kann auf AlOH-Schwingungen in

der Al(Cu)-Hydroxidschicht des Minerals zurückgeführt werden. Es dominiert die ν_3 -Valenzschwingung des Sulfats bei 1125 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1080 cm^{-1} sowie eine aufgesplittete ν_4 -Sulfatschwingung bei 600 und 615 cm^{-1} . Die Schwingung des Cu-Oktaeders bei ca. 435 cm^{-1} ist prägend.

Das Röntgendiffraktogramm der Probe WHSt18 weist auf einen *Zn-Woodwardit* hin. Alle anderen Phasen (des verschiedenfarbigen Sinters) sind röntgenamorph. Im IR-Spektrum überlagern sich deren Banden zu einem komplexen Spektrum.

Im Röntgendiffraktogramm der Probe RMsP21 (Abb. 60) sind die sehr deutlichen Banden eines *Glaukokerinit*s mit einem Basisabstand von 1,085 nm zu identifizieren. Die Probe enthält demnach einen Cu-freien Glaukokerinit. Aus den EDX-Analysendaten (44,5 % Zn, 35,6 % Al, 2,3 % Ca, 11,3 % Si, 6,2 % S) kann man einen Glaukokerinit und einen Allophan mit der Formel $(Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2)((SO_4)_{0,1}(H_2O)_n) + Si_{0,2}Al_{0,4}O_{1,0} \cdot n H_2O$ ableiten. Witzke (1999) berechnete für diese Probe aus 8 Reflexen eine trigonale Elementarzelle mit $a_0=0,307$ nm und $c_0=3,25$ nm sowie einem Volumen von $V=0,264$ nm³. Allophan (oder Imogilit) sind im Röntgendiffraktogramm nicht zu erkennen.

Wie Woodruffit besteht auch Glaukokerinit aus Al(Zn)-Hydroxid- und Sulfat-Wasserschichten in alternierender Folge. Das IR-Spektrum zeigt demzufolge ähnliche Absorptionsbanden (Abb. 61). Die Bande bei 990 cm⁻¹ ist wie in den Spektren der Al-Sinter (Kap. 5.3.3.) deutlich ausgeprägt. Sie kann wie beschrieben auf Anteile von *Allophan*- oder *Al-Hydroxosulfat* zurückgeführt werden. Das IR-Spektrum der Probe WH16 (Abb. 61, siehe auch Abb. 59) lehnt sich an das der Proben RMsP21 und HBSpR1 an. Die ν_3 -Sulfatbande verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen. Oktaederschwingungen im Bereich 430 bis 435 cm⁻¹ werden nur bei Mineralen beobachtet, bei denen Zn oder Cu auf den Kationenpositionen der Hydroxidschichten eingebaut ist.

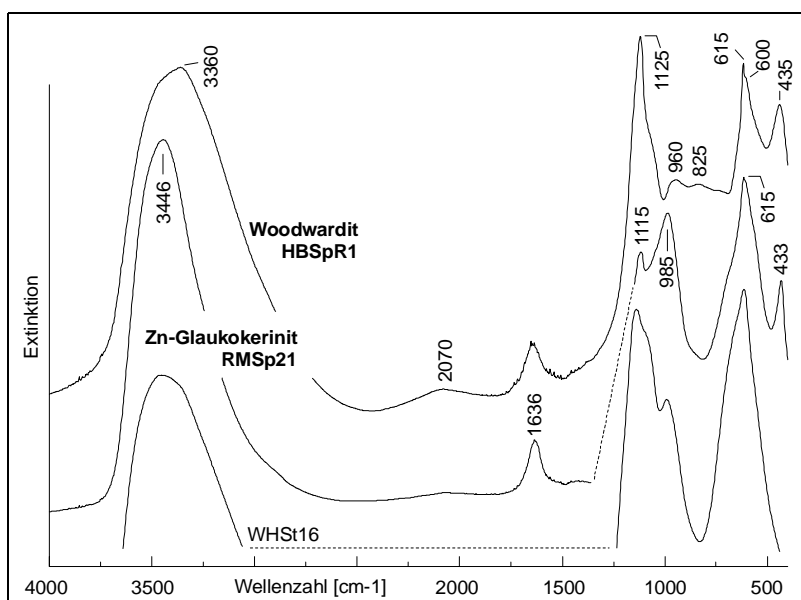


Abb. 61: IR-Spektren der Sinter mit Anteilen an Mineralen der Pyroauritgruppe im Vergleich mit der Al-hydroxosulfatischen Probe WHSt16.

5.3.5 Cu- und Zn-Karbonate und -Hydroxide

Karbonatische Sinterabscheidungen finden sich in der Grube selten. Drei phasenanalytisch untersuchte Sedimente sind in Tab. 51 dargestellt. Mit den hohen Zn-Gehalten werden auch hohe Cd-Konzentrationen (bis 0,01 %) festgestellt.

Tab. 51: Schwermetall-, Al, As-, SO₄- und CO₃-Konzentrationen in karbonatischen Sedimenten.

	Al ₂ O ₃	AsO ₄	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	PbO	ZnO	SO ₄	CO ₃
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
GASp07	1,9	0,02	24	0,01	0,002	0,1	0,6	5,4	0,3
WHSt320	3,1	-	0,49	0,2	0,4	1,3	9,8	8,1	-
WHSt321	4,2	-	12	0,3	0,2	0,7	3,4	8,9	-

GA07: grünlichblaue, schalige, spröde Sinterbildung aus Spatgang;

WH320: weißer Sinter, feucht, kein fließendes Wasser, nach Trocknung hart und körnig, mit 8,5 % Na₂O;

WH321: Mischsinter aus wenigen hellbraunen, größeren Anteilen weißen und hellblauen bis hellgrünen Partien, Mischfarbe weißgrünblau.

Im Röntgendiffraktogramm der Probe GASp07 ist als einzige kristalline Phase *Malachit* (Cu₂[(OH)₂/CO₃]) sicher zu erkennen (Abb. 62). Es gibt Hinweise auf *Rosasil* ((Cu,Zn)₂[(OH)₂/CO₃] isotyp mit Malachit) und *Spertiniit* (Cu(OH)₂) im Sinter. Da Malachit einen Karbonatanteil von fast 20 % und einen Cu-Anteil von über 70 % aufweist, ist die Existenz weiterer hydroxidischer, sulfatischer oder silikatischer Phasen sicher. Sie

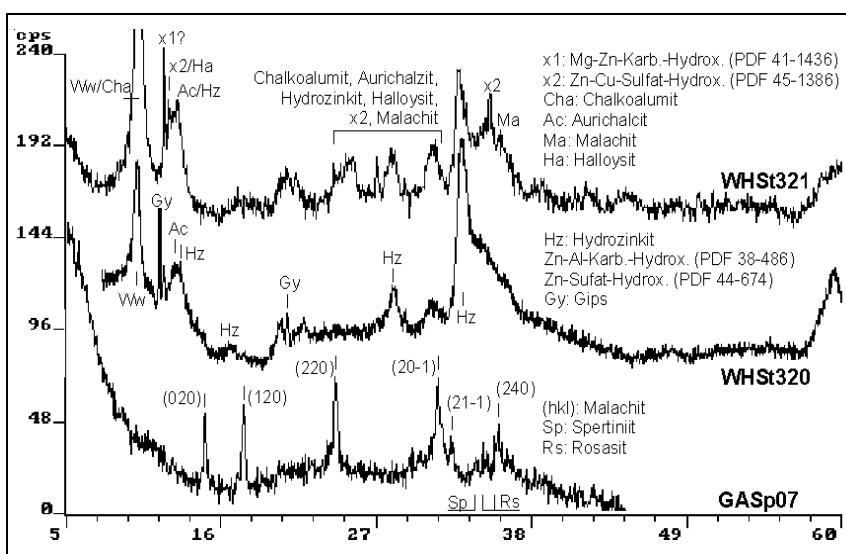


Abb. 62: Röntgendiffraktogramme (CuK α) der Proben GASp07, WHSt320 und -321.

könnten einerseits den Zn-Einbau, andererseits einen Teil des Karbonatdefizits erklären. Hinweise auf Hydrotalkitminerale existieren nicht. Es muß von einem hohen Anteil an röntgenamorphen Cu-Mineralphasen ausgegangen werden.

Die Röntgenbeugungsmuster der Proben WHSt320 und -321 (Abb. 62) zeigen vor allem Reflexe von *Hydrozinkit* ($\text{Zn}_5[(\text{OH})_3/\text{CO}_3]_2$) und *Woodwardit*. Im Beugungsmuster von WHSt320 können Hinweise auf schlecht kristallisierte Zn-Al-Hydroxokarbonate und Zn-Hydroxosulfate sowie *Aurichalcit* (Cu-frei) gefunden werden. Im Mischsinter WHSt321 (siehe Beschreibung) werden Aurichalcit und Malachit, sowie Hinweise auf *Halloysit* und *Cu-Hydroxosulfate* wie $(\text{Zn,Cu})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Schulenbergit) oder $\text{CuAl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Chalkoalunit) gefunden. Die röntgenographische Bestimmung der Phasen ist aufgrund breiter Reflexe und zahlreicher Überlagerungen sehr unsicher.

Die IR-Spektren der Proben WHSt320 und WHSt321 (Abb. 63) zeigen deutliche Banden bei 1395 und 1506 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1550 cm^{-1} . Sie werden durch Karbonat verursacht, dessen CO-Valenzschwingungen in diesem Bereich IR-aktiv sind. Der Spektralbereich von 400 bis 1200 cm^{-1} ist sehr komplex. Die ca. 13 Hauptbanden und zahlreichen versteckten, z.T.

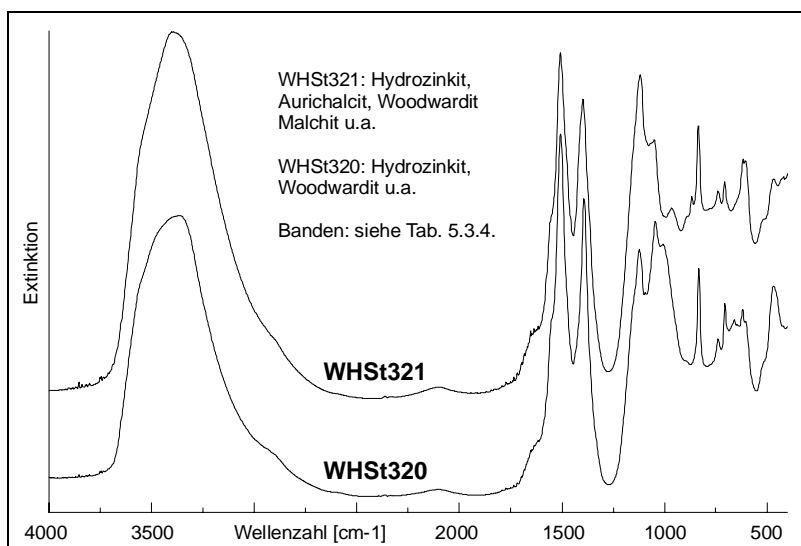


Abb. 63: IR-Spektren der Proben WHSt320 und -321.

als Schultern sichtbaren Banden lassen sich nur schwer einzelnen Schwingungen zuordnen. Der Vergleich der Spektren mit dem des Hydrozinkits (Moenke 1962) bestätigt dieses Mineral als eine Hauptkomponente des Sinters.

In Tab. 52 werden die vergleichend aufgelisteten Banden den Mineralen *Hydrozinkit* und *Woodwardit* zugeordnet. Die Valenzschwingungen des Wassers bei 3300 cm^{-1} (Hydrozinkit) und 3450 cm^{-1} (Woodwardit) überlagern sich zu einer breiten Bande bei ca. 3370 bzw. 3390 cm^{-1} . Die Intensitätsverhältnisse in den Spektren der Proben entsprechen weitestgehend denen der Vergleichsspektren.

Tab. 52: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden der Proben WHSt320 und -321 zu den Spektren von Hydrozinkit* (Moenke 1962) und Woodwardit[#] (RMSP21, Kap. 5.3.4) sowie Dokumentation weiterer Banden (? : Bande fehlt oder ist überlagert, ~: als Schulter erkennbar oder schlecht ausgeprägt, fett hervorgehoben: dominierende Banden).

	Hydrozinkit			Woodwardit			andere	
	Hydroz.*	WHSt320	WHSt321	Woodw.#	WHSt320	WHSt321	WHSt320	WHSt321
420-450				433	?	425~	418	420
470	470	468	467					
520	520	520	520					
600				605	605	605		
620				615	619	617		
660							660	658~
710	710	706	707					
740	738	738	738					
840	837	832	834					867
900	900	900~	890~					
960	960	?	965					
1000				985	985~	984~	1008	
1050	1050	1045	1050				1093	1070~
1120				1115	1123	1118		
1400	1400	1393	1398					
1510	1510	1507	1507					
	1515	?	?					
	1550~	1550~	1550~					
1640				1636	1650~	1650~		
3400	3300	3367	3394					

Die Vielfalt der neben Hydrozinkit und Woodwardit zusätzlich möglichen Minerale ist groß. Zahlreich sind auch die Banden, die sie jeweils im IR-Spektrum charakterisieren. Da es sich zumeist um Minerale handelt, die chemisch sehr stark variieren können, ist eine Zuordnung der verbleibenden Banden (Tab. 52) sehr schwierig. Möglich wäre ein Anteil *Aurichalcit* oder *Brochantit* (Moenke 1962) in der Probe WHSt321. Zn wiederum kann ebenso in *Zn-Woodwardit* oder *Glaukokerinit* eingebaut werden (Witzke 1995). In der Probe WHSt320 könnte eine einfache silikatische Phase wie *Allophan*, *Imogilit* oder amorphe Kieselsäure enthalten sein. Letztere könnte das auffällige Elementdefizit in den Proben ausgleichen. Ein Hinweis im Spektrum wäre die Bande um 1000 cm^{-1} in der Probe WHSt320. Hinweise auf eine Zn-Silikatphase können weder im IR-Spektrum noch im Röntgendiffraktogramm gefunden werden.

Bei dem Woodwardit in der Probe WHSt321 könnte es sich um *Zn-Woodwardit* handeln (Witzke 1995), für den die Röntgendaten des hybriden Schichtminerals (Basisabstand von

0,87 nm) sprechen. Cu kann als als Hauptkomponente des Minerals ausgeschlossen werden. Glaukokerinit wird in dieser Probe aufgrund des fehlenden Basisreflexes (1,05 bis 1,09 nm) ausgeschlossen. Der relativ hohe Na-Anteil kann den möglichen Einbau in Zn-Woodwardit zur Ursache haben (Raade 1985).

5.3.6 Manganate

Manganate wurden z.B. von Giovanoli (1985) und Nicholson et al. (1997) diskutiert. Auch sie spielen in der Grube eine untergeordnete Rolle. Die untersuchten Mn-Sinter (Tab. 53) besitzen strukturelle Ähnlichkeiten, die sich in den Röntgendiffraktogrammen und IR-Spektren zeigen. Auffällig ist ein relativ hoher Ni-Gehalt in der Probe GMSp012 (0,01%).

Tab. 53: Schwermetall-, Al, As- und SO₄-Konzentrationen in manganreichen Sedimenten.

	Al ₂ O ₃	AsO ₄	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	PbO	ZnO	SO ₄
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
GMSp012	<	<	0,07	0,4	83	0,2	12	0,5
GMSp03s	7,3	1,5	0,34	0,7	64	0,2	2,2	1,4
MASt01	<	0,02	0,08	2,5	43	<	6,1	19

GMSp012: schwarzgraue, harte, spröde Sinterwand, z.T. mit opaleszierendem Filmüberzug;

GMSp03s: schwarzer, schaliger, poröser Sinterabsatz am Rand eines Fließwassers;

MASt01: feste schwarze Kruste, paragenetisch mit Gips im Standwasser MASt01, Gips wurde weitestgehend ausgelesen.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen die Beugungsmuster schlecht kristalliner Manganate *Birnessit* (Lind et al. 1987) oder *Rancieit*, deren Zuordnung durch die breiten, diffusen Reflexe im einzelnen nicht eindeutig wird (Abb. 64). In der Probe MASt01 zeigt sich das Beugungsmuster des *Asbolans* (JCPDF 42-1319). Asbolan kann anstelle von Co oder Ni das Cu (MASt01: 0,11 %) einbauen (Frenzel 1976). Die Hauptreflexe für *Todorokit* bzw. *Buserit* (Burns et al. 1983, Frondel et al. 1960) liegen bei ähnlichen Beugungswinkeln. Diffuse Reflexe, die nicht mit denen von Asbolan bzw. Todorokit in Übereinstimmung gebracht werden können, können *Birnessit* bzw. *Rancieit* zugeordnet werden. Die Minerale sind dem *Manganomelan*, $\alpha\text{-Me}_{<2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (Frenzel 1976, Rösler 1979) bzw. Mn-Oxyhydroxiden $(\text{MnO}_2)_{2n-3}(\text{MnOOH})_{4-2n}$ (Gramm-Osipov 1997) zuzuordnen.

Nach Potter & Rossmann (1979) sind grundsätzliche Entscheidungen über die Zuordnung zu den Ketten-, Tunnel- bzw. Gerüst- und Schichtstrukturen der Manganate anhand der IR-Spektren möglich. Kettenstrukturen (Pyrolusit, Nsutit, Ramsdelit) und Tunnelstrukturen

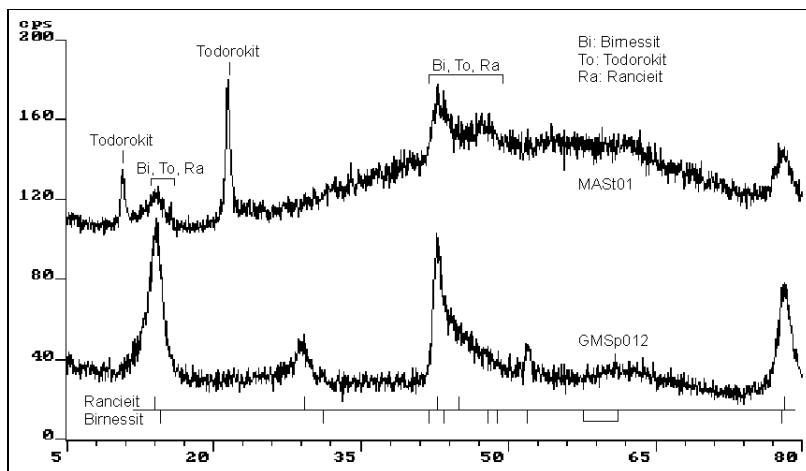


Abb. 64: Röntgendiffraktogramme (CoK α) der Proben MAST01 und GMSP012 (letzteres stellvertretend für GMSt03s und WHSt17).

(Hollandit-Gruppe, Romanechit) verursachen deutliche und z.T. dominante Banden um 600 bis 700 cm^{-1} , Schichtstrukturen (Chalkophanit, Aurorit, Lithiophorit) eine starke Bande bei 400 bis 450 cm^{-1} . Letztere zeigen oft nur schwache Banden im Bereich 600 bis 1400 cm^{-1} .

Die Schichtstrukturen der untersuchten Manganate werden durch die Ergebnisse der IR-Spektroskopie deutlich. Die Sinter zeigen sehr schwache Banden bei 1200, 1160, 1115, 1060 1035 und 990 cm^{-1} (Abb. 65). Diese Schwingungen werden vorrangig dem Sulfat zugerechnet. Sie summieren sich zu einem breiten Bandenspektrum von 1200 - 950 cm^{-1} .

Die zwei dominierenden Banden findet man bei 504 und 472 cm^{-1} (GMSt012) bzw. 516 und 472 cm^{-1} (GMSt03s). Sie werden begleitet durch Schultern bei 435 und 600-650 cm^{-1} sowie bei ca. 530 cm^{-1} bei Probe GM03s.

Die Spektren haben große Ähnlichkeit mit denen der Schichtmanganate Birnessit, Todorokit, Rancieit (Potter & Rossmann 1979) und Takanelit (Kim 1991). Andere, aus der Janggun Mine, Japan stammenden Birnessit- bzw. Todorokitproben (Varentsov & Grassely 1980), zeigen ein etwas abweichendes IR-Spektrum (wobei keine Angaben zur Kristallinität der Probe gemacht wurden). Die Schichtmanganate Lithiophorit, Chalkophanit und Aurorit können als mögliche Phasen in den untersuchten Proben ausgeschlossen werden.

Die dominierende Bande bei 500 bis 520 cm^{-1} ist für Todorokit und Birnessit typisch, für Todorokit nur, wenn das Mineral sehr schlecht kristallisiert ist (Potter & Rossmann 1979). Auf die schlechte Kristallinität (Lind et al. 1987) weisen die breiten, relativ unscharfen und ineinander übergehenden Banden hin. Damit werden die Banden bei 620 bis 660 cm^{-1} für Birnessit und bei 600 bis 640 cm^{-1} für Todorokit zu einer breiten Schulter der Hauptabsorptionsbande um 510 cm^{-1} . Todorokit zeigt um 430 cm^{-1} , Birnessit um 470 cm^{-1} eine zweite, in der Regel kleinere Hauptbande. Beide Banden sind als Maximum bei 472 cm^{-1} bzw. als Schulter bei 435 cm^{-1} in den Spektren zu erkennen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß

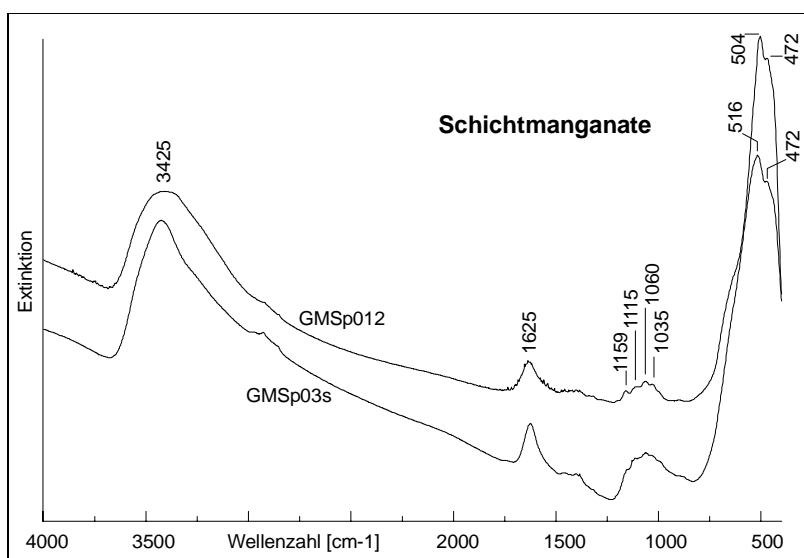


Abb. 65: IR-Spektren der Proben GMSp012 und GMSp03s.

bei 570 cm^{-1} ebenfalls eine Bande existiert, die auf Takanelit (Kim, 1991), Rancieit (Potter & Rossmann, 1979), Todorokit oder Birnessit (Varentsov & Grassely 1980) hinweisen kann. Fehlende Banden um 670 bis 770 cm^{-1} schränken die eindeutige Zuordnung zu den Strukturen von Todorokit oder Rancieit

ein. Durch den Einbau verschiedener, meist zweiwertiger Kationen in Schichtmanganate werden unterschiedliche Strukturen hervorgerufen, die das IR-Spektrum verändern können.

Bei den Mangansintern handelt es sich um *Schichtmanganate* der Braunsteingruppe mit schlecht kristallinen Eigenschaften. Sie stehen zwischen Manganomelan und Wad. Die zahlreichen Möglichkeiten diadochen Ersatzes - Todorokit-Woodruffit (Larson 1962), Rancieit-Zn-Rancieit (Nimfopoulos et al. 1997) - machen eine verlässliche Diagnose der schlecht kristallinen Strukturen unsicher. Möglich erscheint die Bildung der Schichtmanganate Todorokit, Birnessit, Rancieit.

5.3.7 Sulfate, Arsenate

In den Proben WHSt112 und WHSt14 wurde Jarosit (XRD), in der Probe HGSt11 ein röntgenamorphes Arsenat identifiziert. Um eine Aussage zur Beschaffenheit und der Genese des Jarosits zu erhalten, wurde er verschiedenen Jarositen aus der Verwitterungsmatrixmatrix der Gangletten (siehe auch Harzer 1999) gegenübergestellt. Stellvertretend wird die Probe GL aufgeführt. In Tab. 54 sind die wichtigsten Daten zusammengefaßt.

Tab. 54: Schwermetall-, Al, As- und SO₄-Konzentrationen in sulfatischen und arsenatischen Sedimenten.

	Al ₂ O ₃	AsO ₄	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	PbO	ZnO	SO ₄
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
WHSt14	22	0,3	0,14	25	0,2	5,5	0,3	16
WHSt12	0,8	0,8	0,07	45	0,03	8,7	0,3	31
GL	16	0,3	0,12	26	0,2	2,1	0,7	19
HGSt11	<	31	<	48	0,04	0,4	<	11

WH14: weißockeres Sediment, sehr fein, mit 1,3 % PO₄, Jarosit (+++) und Illit (+++);

WH112: hellgelbe (bis hellgraue) Sinterbildungen, mikrobiell besiedelt, Schlieren und Nester in gelartigen Kissen und Stalaktiten mit eingelagerten Sekundärmineralen, Jarosit (+++);

GL: aus dem Abbau SHSt ausgetretene (plastische) Verwitterungsmatrix, weißgelb, mit Jarosit (+++), Illit (++) und Anglesit (+), Resterzgehalten (Pyrit und Galenit) sowie Primärmineralen des Gneises (Quarz, TiO₂-Minerale) (REM);

HGSt11: hellgrauer (bis hellgelber) Sinterstalaktit, weich, gelartig.

Die Lage der Reflexe in den Röntgendifraktogrammen der *Jarosite* variieren (Tab. 55). Es wird davon ausgegangen, daß vor allem das lokale Stoffangebot die Zusammensetzung der Jarosite bei der Genese determiniert, was zu vielfältiger Diadochie (Rattray et al. 1996, Scott 1987, Brophy et al. 1962) bis hin zur Bildung exotischer Endglieder wie Dorallcharite (Balič Žunič et al. 1994) führt. Verbreitet sind die Jarosit-Natronjarosit-Hydroniumjarosit- (Brophy & Sheridan 1965, Ripmeester & Ratcliffe 1986) sowie Plumbojarosite. Zur Identifizierung kann das Verhältnis der Gitterparameter (Alpers et al. 1989) herangezogen werden (Abb. 66), welches durch den Einbau verschieden großer Atome (Na, Pb ~1,0-1,2 nm; H₃O, K ~1,4 nm) beeinflusst wird (die c₀-Ausdehnung der Elementarzelle des Plumbojarosits (Me²⁺) ist gegenüber denen anderer Jarosite verdoppelt).

Tab. 55: Lage der Röntgenreflexe (CoK α) in den Diffraktogrammen ausgewählter Jarositproben.

(h k l)	WHSt112	WHSt14	GL	PDF 22-827	PDF 36-427
	D [nm] / I _{rel}	D [nm] / I _{rel}	D [nm] / I _{rel}	D [nm] / I _{rel}	D [nm] / I _{rel}
1 0 1	0,5940 / 5	0,5956 / 5	0,5960 / 4	0,5930 / 5	0,5930 / 2
0 0 3	0,5695 / 1	0,5665 / 1	0,5726 / 2	0,5720 / 2	0,5670 / 1
0 1 2	0,5088 / 2	0,5090 / 2	0,5107 / 6	0,5090 / 7	0,5080 / 6
1 1 0	0,3656 / 2	0,3666 / 3	0,3667 / 2	0,3650 / 4	0,3660 / 2
0 2 1	0,3113 / 4	0,3119 / 3	0,3122 / 6	0,3110 / 8	0,3116 / 7
1 1 3	0,3076 / X	0,3075 / X	0,3084 / X	0,308 / X	0,3075 / X
2 0 2	0,2969 / 1	0,2973 / 2	0,2976 / 2	0,2965 / 2	0,2971 / 1
0 0 6	0,2843 / 1	0,2820 / 2	0,2826 / 1	0,2861 / 3	0,2833 / 1
0 2 4	0,2543 / 2	0,2540 / 2	0,2552 / 3	0,2542 / 3	0,2542 / 1
1 0 7	0,2275 / 2	(0,228 / ?)	0,2285 / 2	0,2287 / 4	0,2269 / 2
3 0 3	0,1979 / 3	0,1980 / 3	0,1984 / 3	0,1977 / 5	0,1981 / 3
2 2 0	0,1829 / 2	0,1831 / 2	0,1832 / 3	0,1825 / 5	0,1831 / 3

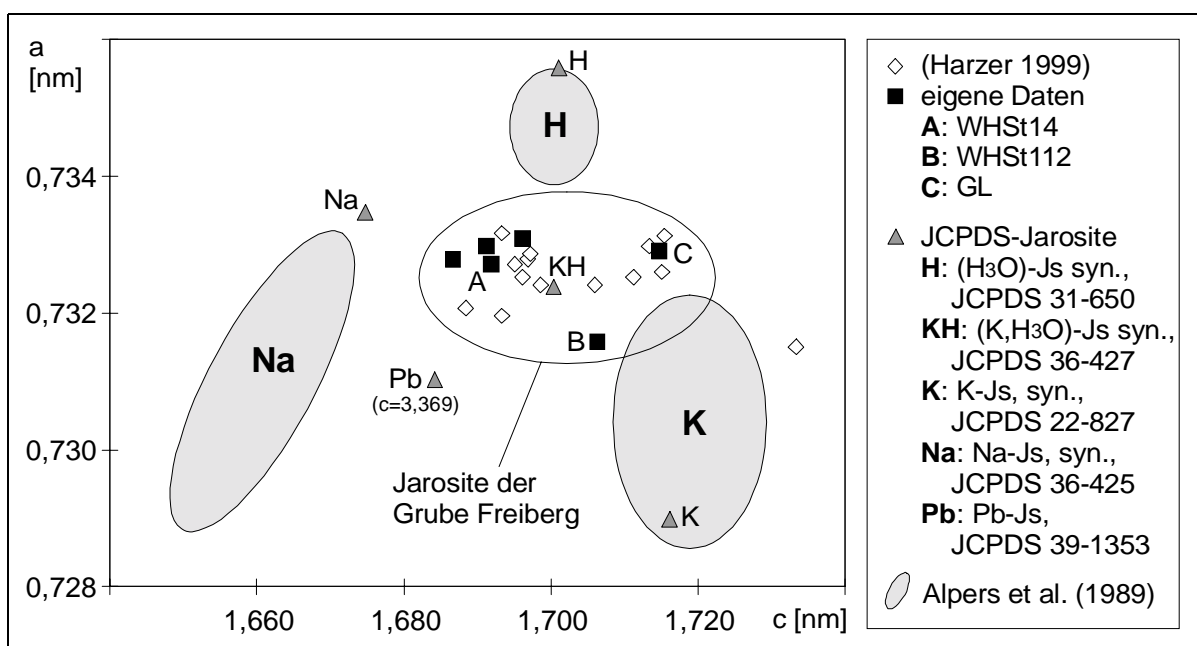


Abb. 66: Elementarzellenparameter (a- und c-Achse) der Jarosite der Grube Freiberg im Vergleich mit den Jarositen der JCPDS-Karten, Darstellung nach Alpers et al. (1989)

Der in der Verwitterungsmatrix gebildete Jarosit (GL) kann als ein (reiner) *K-H₃O-Jarosit* eingeordnet werden. Er liegt paragentisch neben *Anglesit* und *Illit* vor. Für die aus den Fe-Sulfiden und Alkalien verwitternder Silikate der Grube gebildeten Jarosite mit $c_0 > 1,71$ nm kann man allgemein die Genese von K-H₃O-Jarositen annehmen (Harzer 1999). Bei der Oxidation von Pb-Fe-Erzgemischen oder der Fällung aus der Verwitterungslösung ist der Einbau von Pb prinzipiell möglich. Es ist stets ein K-Gehalt um 5 %, jedoch kein Na

nachweisbar. Der Einbau von Pb in K-H₃O-Jarosite verursacht die gleiche Verschiebung im Diagramm (Abb. 66) wie der Einbau von Na. Der Einfluß des Einbaus weiterer Kationen wie Ca, Ag oder Ba (Scott 1987) bleibt ungeklärt.

Eine Sonderstellung nimmt der in enger Verwachsung mit mikrobiologischem Material gebildete Jarosit WHSt112 ein (Abb.66). Er zeichnet sich durch eine geringe Erstreckung der Elementarzelle in a-Richtung ($a_0=0,7316$ nm) und einen, trotz vergleichsweise hohem Pb-Gehalt (8 %), großen Netzebenenabstand c_0 (1,706 nm) aus. Besonderheiten ergeben sich auch aus dem IR-Spektrum dieser Probe. Der Vergleich mit ausgelesenen, z.T. rhomboedrisch ausgebildeten Jarositen aus den Letten zeigt (z.B. durch verbreiterte Banden) eine schlechtere Kristallinität der Probe an (Abb. 67).

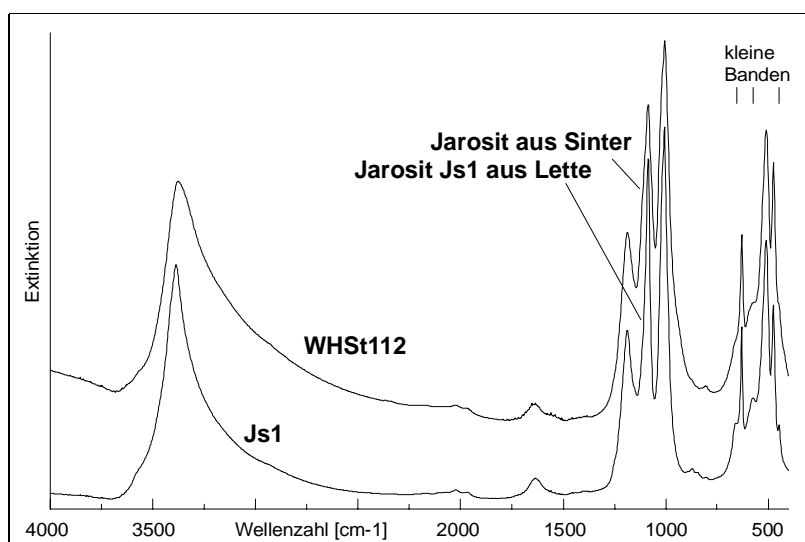


Abb. 67: IR-Spektren der Jarosite WHSt112 und Js1 (aus Lette).

Alle Jarositproben haben prinzipiell ein sehr ähnliches IR-Spektrum. Unterschiede ergeben sich vor allem aus verbreiterten oder leicht verschobenen Banden. Stellvertretend für drei aus der Verwitterungsmatrix ausgelesene Jarosite wird Probe Js1 abgebildet (Abb. 67). Sie zeigt ein charakteristisches

Jarositspektrum, dessen Banden mit denen von Baron & Palmer (1995) an synthetischen, reinen K-Jarositen sehr genau ($\pm 1-2$ cm⁻¹) übereinstimmen. In Tab. 56 sind die charakteristischen Absorptionen den jeweiligen Molekülschwingungen (Baron & Palmer 1995) zugeordnet. Es werden auch kleine Banden bei 1968 und 2023 cm⁻¹ beobachtet, die im Spektrum von Baron & Palmer (1995) ebenfalls vorhanden sind, aber nicht diskutiert werden. Die schwache Bande bei 2174 cm⁻¹ wird von Kubisz (1972) der Obertonschwingung der ν_3 -Sulfatschwingung zugeordnet. Kubisz (1972) ordnet die Banden bei 630 und 511 cm⁻¹ den ν_4 -Schwingungen des Sulfats zu.

Tab. 56: Absorptionsmaxima der Jarosite in den Sintern WHSt14 und -12 im Vergleich mit den Jarositen aus den Letten Js1 und GL sowie den Ergebnissen von Baron & Palmer 1995 (1) und Kubisz 1972 (2) (*: Überlagerungen durch andere Minerale (z.B. Illit), ?: unsicher).

Schwingung	Jarosite Grube Freiberg				Jarosite aus Literaturangaben				
	Js1	WHSt14	WHSt11	GL	Pb-H-	K-Js ¹	K-H-Js ²	H-Js ²	Na-H-Js ²
?	-	420	-	420	-	-	428	412	410
$\nu_R \text{H}_2\text{O}^{(2)}$	449	-	448?	-	452	-	447	445	445
$\text{SO}_4^{2-}, \text{FeO}_6^{(1)}$	476	475*	475	476*	477	477	475	472	476
$\nu_4 \text{SO}_4^{(2)}$	511	519*	510	524*	507	513	510	512	509
$\text{FeO}_6\text{-Vibr.}^{(1)}$	574	-	576	-	575	575	575	560	550
$\nu_4 \text{SO}_4^{(2)}$	630	630	629	629	635	628	629	625	628
$\nu_R \text{R-OH}^{(2)}, \text{SO}_4^{(1)}$	670	-	660	-	-	668	660	710	670
$\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^{(1)}$	1006	*	1004	*	1004	1005	1009	1012	1010
$\nu_4 \text{R-OH}^{(2)}$	-	1017	-	1018	1022	?	1015?	1015?	1024
$\nu_3 \text{SO}_4^{(2)}$	1086	1086	1086	1090	1090	1087	1089	1092	1098
$\nu_3 \text{SO}_4^{(2)}$	1187	1194	1186	1197	1219	1187	1188	1200	1187
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}^{(2)}$	1636	1636	1637	1637	1650	1636	1640	1642	1630

In der Arbeit von Kubisz (1972) wird die unterschiedliche Ausplittung der ν_3 - und ν_4 -Banden hinsichtlich der unterschiedlichen Besetzung der Kationenposition durch Pb, H_3O , K oder Na ausgewertet. Eine Identifizierung über diese Merkmale (Tab. 56) ist an den natürlichen Proben nur eingeschränkt möglich. Aus den Werten geht hervor, daß es sich nicht um Pb- oder Na-dominierten Jarosit handelt. Pb ist analytisch bis zu 9 % (WH112) nachweisbar. Wird der gesamte analytisch ermittelte Gehalt als SO_4 dem Jarosit zugerechnet, kann Pb bei einem Pb/ SO_4 -Verhältnis von 0,25 bis 0,30 / 2,0 in den Proben WHSt112 bzw. WHSt14 theoretisch maximal 50 bis 60 % des K bzw. H_3O ersetzen. Im Vergleich mit den Differenzwerten für die Aussplittung der ν_4 - und ν_3 -Banden (Tab. 57) ergibt sich für die untersuchten Jarosite ebenfalls eine bevorzugte Besetzung der Kationenposition mit K und H_3O . Die ν_4 -Valenzschwingung des Hydroniumions bei 1575 cm^{-1} (Kubisz 1972) kann nicht beobachtet werden.

Die Verschiebung der ν_1 -Sulfatschwingung (1012 cm^{-1} nach Kubisz 1972) und der ν_4 -Sulfatschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen zeigt den Einbau von Al (Fe-Al-Diadochie) an (Kubisz 1972). Die hohen Al-Konzentrationen in den Proben (GL und WH14) müssen jedoch auch auf den Anteil Illit (Banden z.B. bei ca. 3625 , 920 und 435 cm^{-1} , Salisbury et al. 1992) zurückgeführt werden.

Tab. 57: Aufspaltung der Banden ν_3 und ν_4 [cm^{-1}] in den Spektren der Jarosite in den Sintern WHSt14 und -12 und der Jarosite aus den Letten Js1 und GL im Vergleich mit den Ergebnissen von Baron & Palmer 1995 (1) und Kubisz 1972 (2) (*: Überlagerungen durch andere Minerale möglich).

	Js1	WHSt14	WHSt112	GL	Pb-H-Js ²	K-Js ¹	K-H-Js ²	H-Js ²	Na-H-Js ²
$\Delta \nu_3$	101	109	101	107	129	100	94-100	108	83-89
$\Delta \nu_4$	119	111*	120	105*	128	115	113-119	113	115-122

Der Sinter WH14 enthält zusätzlich Fe-Oxihydroxid (Fe-Überschuß gegenüber Jarosit). Dabei könnte es sich um *Schwertmannit* handeln, der die Verbreiterung der 1086 cm^{-1} -Bande um 1000 cm^{-1} sowie eine Erhöhung des Untergrundes von $1000\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ erklärt.

Die Pb-Gehalte im Sinter WHSt112 sind nicht nur auf den Einbau in Jarosit zurückzuführen (K-H₃O-(Pb)-Jarosit, Pb : K : Fe : SO₄ = 0,24 : 0,7 : 3,4 : 2). Pb ist möglicherweise zusätzlich adsorptiv gebunden. Breite Banden weisen auf schlechte Kristallinität und somit auf eine Fällung aus Tropfwässern hin.

WHSt14 enthält einen Jarosit, der hauptsächlich aus der Verwitterungsmatrix (gemeinsam mit Illit) ausgetragen wurde. In den Letten entsteht Anglesit direkt neben Jarosit.

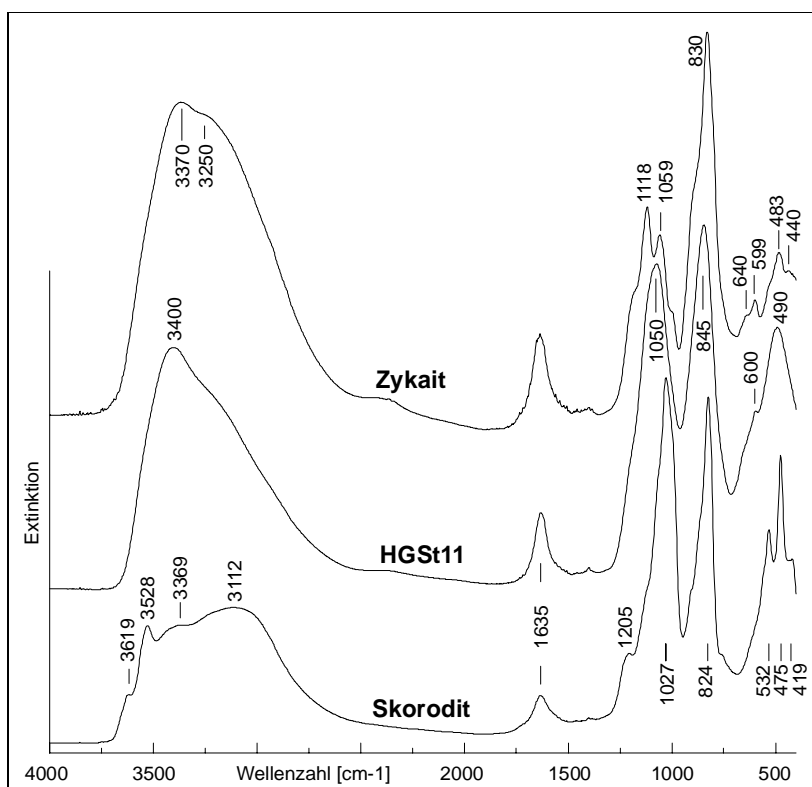


Abb. 68: IR-Spektrum des röntgenamorphen Arsenats HGSt11 im Vergleich mit den Spektren eines Zykait und Skorodits aus der Grube Freiberg.

Im IR-Spektrum des **röntgenamorphen Arsenats** in der Probe HGSt11 (Abb. 68) werden Absorptionsbanden bei 490 (FeO) , $845 \text{ (AsO}_4\text{)}$ und $1050 \text{ cm}^{-1} \text{ (SO}_4\text{)}$ sowie eine kleine Bande bei 600 cm^{-1} ersichtlich. Unregelmäßige Flanken zeigen, daß sich die Absorptionsmaxima aus mehreren Banden zusammensetzen. Der Vergleich mit den Spektren eines *Zykait* und *Skorodits* (aus der Verwitterungsmatrix)

weist ebenfalls auf die schlechte Kristallinität des Arsenats der Probe HGSt11 hin. Die stöchiometrische Zusammensetzung und das IR-Spektrum zeigen Gemeinsamkeiten mit Zykait. Die Zerstörung der Struktur dieses Minerals durch Erwärmung auf 100 °C liefert ein ähnliches Spektrum, wie das des röntgenamorphen Arsenats. Genauere Aussagen sind vor allem in Ermangelung von Vergleichsspektren nicht möglich.

Die zwei untersuchten Arsenate führen als Besonderheit die höchsten ermittelten Konzentrationen der Spurenelemente Bi (10 mg/l) und Tl (20 mg/l). Der außergewöhnlich hohe Phosphatgehalt von 11 % findet phasenanalytisch keine Entsprechung. Bei der Probe handelt es sich um ein amorphes Fe-Arsenat-Phosphat-Sulfat ($\text{Fe} : (\text{AsO}_4) : (\text{PO}_4) : (\text{SO}_4) = 5 : 2 : 1 : 1$), wahrscheinlich um *Pitticit*, Arseneisensinter, ca. $\text{Fe}_{20}[(\text{OH})_{24}/(\text{AsO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_{13}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Rösler 1979).

5.3.8 Präzipitation durch Mikroorganismen

Die Wirkung von Mikroorganismen auf die Fixierung von Schwermetallen kann die hydrochemischen Gleichgewichte beeinflussen. Dazu gehören beispielsweise die Katalyse der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III), von Mn(II) zu Mn(III,IV) im Grubenwasser oder die Akkumulation von As (Leplanc et al. 1996). Die Präzipitation kann auf direktem oder indirektem Weg erfolgen. Die indirekte Oxidation wird durch die Veränderung der Redoxbedingungen im Wasser hervorgerufen, die mit dem Ausscheiden von Oxidationsmitteln, Säuren oder Basen bzw. dem Abbau organischer Stoffwechselprodukte beeinflusst werden. Auf direktem Weg werden Elemente fixiert, indem sie in die Zellwände eingebaut bzw. in organischen Schlämmen bzw. Substanzen sorbiert werden. Eine Paragenese der sich aus sauren Grubenwässern abscheidenden Sekundärminerale (z.B. Bigham et al. 1996, Ferris et al. 1989, Lazaroff et al. 1982) werden unter abiotischen (laborativen) Bedingungen z.T. in Frage gestellt (Lazaroff et al. 1985). Jedoch gilt die Bildung von Gleichgewichtsphasen aus der Lösung ebenso wie für die Verwitterung von Primärmineralen, daß die Reaktionen zwar biologisch induziert, katalysiert oder limitiert werden, der Mineralisationsprozeß jedoch extrazellulär, also inhärent abläuft (Konhauser 1997). Daraus ergibt sich, daß Redoxbedingungen und Mineralisation der Wässer die mineralogische Zusammensetzung der Wässer unabhängig vom biotischen oder abiotischen Oxidationsmechanismus bestimmen (Bigham 1994).

Hinweise auf die Mitwirkung von Mikroorganismen an der Präzipitation finden sich makroskopisch an vielen Stellen der Grube. Als Beispiel wurde das *Flutungswasser* der Freiburger Grube untersucht, aus dem sich Ferrihydrit, Goethit (Kap. 5.3.2) und Al-Hydroxosulfat (Kap. 5.3.3) absetzen. Bei den dort gefundenen Bakterien handelt es sich um lithoautotrophe Organismen der Gattung *Gallionella*, sehr wahrscheinlich um *Gallionella ferruginea* (Detmers 1998). Sie können Fe(II) bei circumneutralen pH-Werten zu Fe(III) oxidieren. Die auf der Konkavseite der gedrehten Fibrillen inkrustierten Fe-Hydroxide konnten durch Gefriertrocknung konserviert und im REM-Bild sichtbar gemacht werden (Abb. 69 links). Diese Bakterien sind psychophil, was ihre Verbreitung in freien, ca. 10 °C warmen Grubenwässern des ungefluteten Grubenteils sehr wahrscheinlich macht. Als Indikatoren für die Sulfidverwitterung konnten desweiteren 4×10^4 Zellen/ml *thiosulfatoxidierende Bakterien* (Detmers 1998) in symbiotischer Vergesellschaftung mit der *Gallionella*-Kultur identifiziert werden.

Es wurden 2 bis 4 Mikroorganismen pro Liter Grubenwasser im Filtratrückstand gefunden, bei denen es sich evtl. um *Schlauchalgen* handelt (Abb. 69 rechts) und die mit dem Flutungswasser ausgetragen werden.

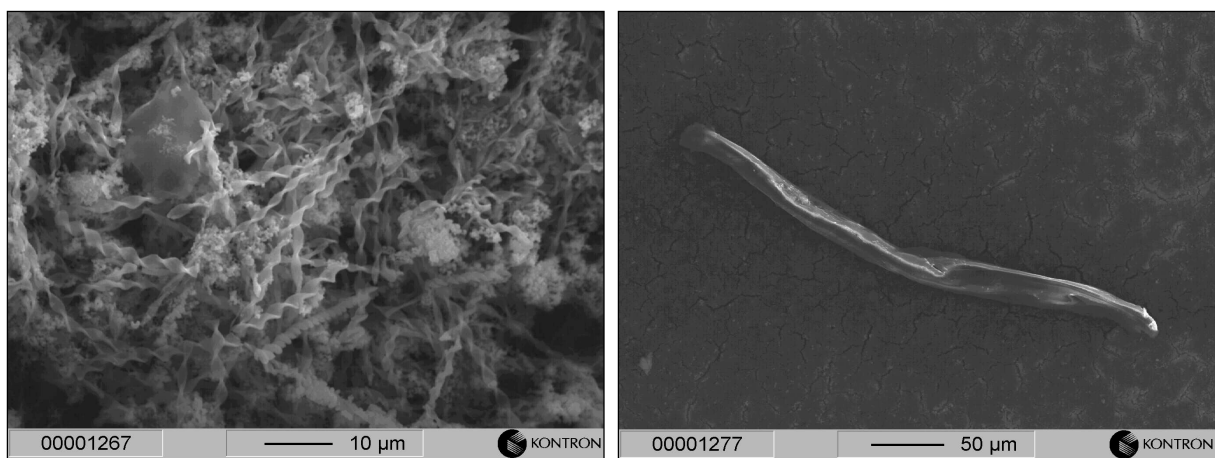


Abb. 69: Mikroorganismen aus dem Flutungswasser der Freiburger Grube, links: Fe-Hydroxideinlagerungen in Fibrillen von *Gallionella* (*ferruginea*?), rechts: Schlauchalge (?) auf dem Filtratrückstand (RZScR1).

Das Beispiel zeigt, daß wie bei der Oxidation und Lösung von Sekundärmineralen als Quelle der Elementfrachten des Wassers, biotische Reaktionen die Kinetik und Gleichgewichtslage bei der Präzipitation von Schwermetallen im Sediment beeinflussen.

6 Das hydrogeochemische System in der Erzgrube

6.1 Klassifikation der Grubenwässer

Als Ursache für die Schwermetallführung der Wässer konnten hauptsächlich die Erzverwitterung in den reterzhaltigen Kompartimenten der Grube und in den übertägig aufgeschütteten Abraumhalden genannt werden. Die Wasserqualität wird vor allem von Wasser-Feststoff-Kontaktzeiten, reaktiven Oberflächen, Reaktionskinetik, Porenwasseraustausch, Mischung sowie durch Sedimentationsbedingungen beeinflusst. Die Diskussion von einzelnen Grubenwässern ermöglicht die Darstellung systemrelevanter geochemischer Prozesse. Dazu gehört die geochemische Hintergrundqualität der Grundwässer, die saisonale Schwankungsbreite der Wasserqualität, die Variabilität der Signaturen in Wässern von Erzgängen, die Prozesse der Versauerung und pH-Anhebung im Grubenwasser, die Korrelationen zwischen gelösten und partikulären Inhaltsstoffen, die Fällungsreaktionen, Elementmobilisationen oder anthropogene Einflüsse.

Bei dieser fallbezogenen Darstellung stellt die zeitlich und räumlich stichprobenartige Erfassung der Wässer kein grundsätzliches Problem dar. Jedoch wird eine allgemeine Klassifizierung der Wässer durch einige Umstände erschwert. So lassen sich die Wässer kaum anhand der lokalen Stellung (Primärmineralisation) ordnen. Extreme Differenzen in der Gesamtmineralisation, der Jahresgang (pH, Schwebfracht) und langfristige Entwicklungen schränken die Vergleiche der zu verschiedenen Zeitpunkten gewonnenen Proben untereinander ein.

Für die Interpretation der Prozesse ist die Betrachtung der Speziesverteilung und Phasensättigung ein notwendiges Werkzeug. Obwohl die Annahme thermodynamischer Gleichgewichte wichtige Faktoren unberücksichtigt läßt, kann sie eine Gegenüberstellung der Grubenwässer erleichtern und die Darstellung allgemeiner geochemischer Entwicklungen ermöglichen.

Eine Darstellung kann vor allem anhand der Eigenschaften einzelner Wasserzuläufe verdeutlicht werden, die nur relativ geringe Wassermengen führen und somit eine starke Akzentuierung ihrer hydrochemischen Beschaffenheit aufweisen (Kap. 5.2.2 bis 5.2.6).

Mischungen in größeren Volumenströmen führen zu einer Vermischung bzw. Homogenisierung der Grubenwässer in den Stolln, deren Eigenschaften fallbezogen, d.h. separat interpretiert werden sollten (Kap. 5.2.7, 5.2.8).

Als Kriterium für eine Gegenüberstellung kann die Speziation von Fe(III) und Al im Wasser dienen. Sie zeigen im weiten, möglichen pH-Bereich der Grubenwässer von 2,5 bis 7 gesetzmäßige Veränderungen. Sie steuern die als wesentlich herausgestellten Fe- und Al-Fällungsprodukte in den Wässern, die die Adsorption bzw. den Einbau von Schwermetallen und As am nachhaltigsten beeinflussen. Für die Darstellung (Abb. 70) wurden ausgewählte Grubenwässer

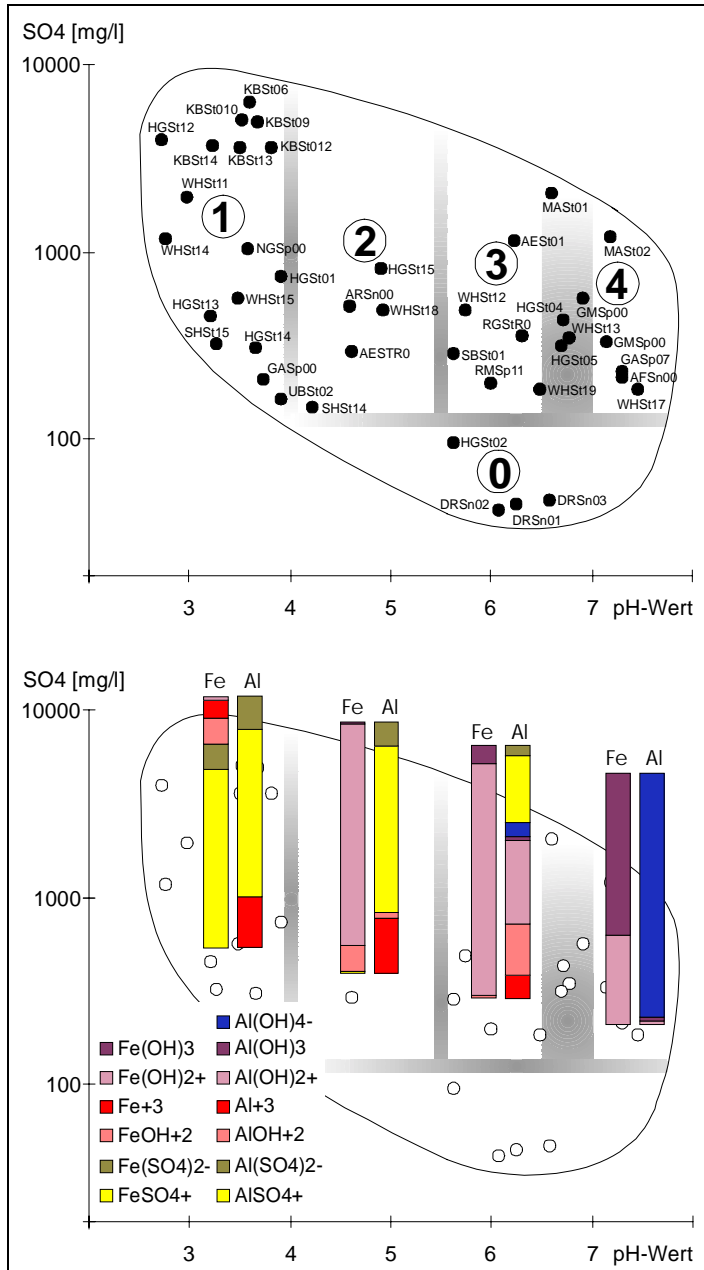


Abb. 70 oben: Klassifizierung der sulfatischen Grubenwässer in den Feldern (1) bis (4) im pH- CSO_4 -Diagramm. Im Feld (0) liegen die von der Sulfidverwitterung unbeeinflussten Wässer.
unten: Al- und Fe(III)-Komplexbildung im thermodynamischen Gleichgewicht.

(Anlage V) abgebildet. Durch die stets dominierenden Sulfatgehalte gelten die Stabilitätsfelder für alle untersuchten Wässer.

Zur Vergleichbarkeit der Speziesverteilung (Tab. 58, Abb. 70) wurde ein Gleichgewicht mit Luftsauerstoff angenommen, wodurch Fe(II) zu Fe(III) oxidiert wird und die Veränderungen der Fe(III)-Komplexe als Merkmal herausgestellt werden. Diese Vereinfachung ist möglich, weil die Fällung der Fe-Mineralphasen durch die Löslichkeit von Fe(III)-Phasen kontrolliert wird. In der Regel sind die frei fließenden Grubenwässer sauerstoffgesättigt. Mit dem Verzicht auf die Darstellung der Fe(II)-Speziationen werden Redoxaspekte ausgeblendet, die bei der Beurteilung der Fe-Konzentrationen der Wässer eine Rolle spielen können (z.B. Kluftwasser, Kap. 5.2.4).

Tab. 58: Eigenschaften der Grubenwassertypen, berechnete Fe(III)- und Al-Komplexe im thermodynamischen Gleichgewicht, mittlere gelöste Fe-, Al-, Zn-, SO₄-Konzentrationen [mg/l] der untersuchten Grubenwässer und pH-Werte. (Feld (0): Eigenschaften des Hinterarundwassers. *: nicht reulär).

Typ	Fe(III)-Speziation	Al-Speziation	Fe(gel)	Al(gel)	Zn(gel)	SO ₄	pH
①	- (*)	- (*)	<0,001	0,02	0,005	50	5,0 – 7,0
②	FeSO ₄ ⁺	AlSO ₄ ⁺ / Al ⁺³ (aq)	20	60	150	2000	2,5 – 4,0
③	Fe(OH) ₂ ⁺	AlSO ₄ ⁺ / Al ⁺³ (aq)	0,3	2	60	500	4,0 – 5,5
④	Fe(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₂ ⁺ / AlSO ₄ ⁺ / Al(OH) ⁺²	0,2	0,3	10	500	5,5 – 7
⑤	Fe(OH) ₃ / Fe(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₄ ⁻	0,1	0,1	10	500	6,5 – 7,5

Wässer vom **Typ ①** ordnen sich mit Sulfatkonzentrationen bis ca. 100 mg/l in das Schema ein. Die Metallspeziationen ist sehr stark von den konkurrierenden Anionen abhängig. Hydroxidische Spezies des Fe(III) können bei geringen Sulfatkonzentrationen noch bei pH-Werten unter 4 dominieren. Die Schwermetallkonzentrationen sind sehr gering. Die Wässer können als gering mineralisierte, lagerstättenunbeeinflusste, erdalkalibetonte Grundwässer bezeichnet werden. Diesem geochemischen Hintergrund für Grundwasser im Gneis (DRSn) entspricht nur eine Grubenwasserprobe (HGSt02).

Die Gesamtkonzentrationen (gelöst) der Wässer vom **Typ ②** mit pH-Werten zwischen 2,5 und 4 schwanken von 300 bis 5000 mg/l. Es handelt sich um sulfatbetonte Ca-Mg-Wässer mit Schwermetall-, Al- und As-Gesamtgehalten von 100 bis 900 mg/l. Fe(III) und Al treten überwiegend als MeSO₄⁺ und Me(SO₄)₂⁻ komplexiert bzw. aquatisch komplexiert im Wasser auf. Abweichungen können bei geringen SO₄-Konzentrationen (<300 mg/l) auftreten. Fe(OH)⁺² und Fe(OH)₂⁺ werden untergeordnet berechnet, sind jedoch für die Fällung des Fe(III) und somit für die Kontrolle der gelösten Fe-Gesamtkonzentration, die von 0,3 bis 120 mg/l variieren kann, von entscheidender Bedeutung.

Die Qualität der Wässer vom **Typ ③** ist durch das überwiegende Auftreten Al-sulfatischer Spezies neben Fe-hydroxidischen Spezies bei pH-Werten zwischen 4,0 und 5,5 gekennzeichnet. Dadurch stehen abnehmenden gelösten Fe-Gesamtkonzentrationen (0,1 bis 1 mg/l) verhältnismäßig hohe Al-Konzentrationen gegenüber (0,5 bis 10 mg/l). Ein Rückgang der Al-Konzentrationen gegenüber den höheren Gehalten in den Wässern vom Typ ② wird bei leichter Verschiebung der Verteilung der Al-Speziationen zu höheren Anteilen Hydroxokomplexen durch abnehmende Löslichkeit verursacht.

Wässer vom *Typ* ③ werden von positiv geladenen Hydroxokomplexen des Al und Fe dominiert. Die pH-Werte liegen zwischen 5,5 bis 6,5 (7,0). Für Al, dessen Konzentrationen i.d.R. unter 1 mg/l fallen, werden $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ als dominierende gelöste Spezies berechnet. Hohe Sulfatkonzentrationen können höhere Al-Konzentrationen durch die Bildung relevanter Anteile AlSO_4^+ in der Lösung stabilisieren. Fe tritt vorwiegend als $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ auf, wobei zunehmend $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ -Komplexe berechnet werden. In der Realität entspricht das dem Prozeß der Olation (Holleman & Wiberg 1985) von Fe-Spezies zu zwei- oder dreidimensionalen Komplexen wie $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_4^{6+}$ usw. (Combes et al. 1989) und in der Folge zu typischen Fe-Kolloiden, die vor allem Anionen wie SO_4^{2-} (Parfitt & Smart 1978) $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$, HAsO_4^- (Bowell 1994) oder OH^- sorbieren können.

Ab pH-Werten von 6,5-7 wird in Grubenwässern vom *Typ* ④ für die Fe-Fracht $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ als vorherrschende Migrationsform berechnet. Al liegt vorwiegend als Aluminat $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ im Wasser vor. Im Übergangsbereich zwischen Typ ③ und Typ ④ verhalten sich bei pH-Werten zwischen 6,5 und 7,0 die Al-Komplexe amphoter, es werden $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ berechnet.

6.2 Hydrochemische Entwicklungen

Die möglichen Reaktionspfade der Grubenwasserbildung sind in Abb. 71 dargestellt. Prinzipiell sind durch die Vielzahl geochemischer Prozesse und Mischungsmöglichkeiten im Grubenwasser Entwicklungen in alle Richtungen des Stabilitätsfeldes möglich. Als charakteristische Entwicklungen werden die Versauerung durch den Einfluß der Sulfidverwitterung und die pH-Wert-Anhebung durch Mischung oder Lösung von Silikaten bzw. Karbonaten herausgestellt.

Der Einfluß der Sulfidverwitterung äußert sich zunächst in starker pH-Absenkung bei nur schwacher Zunahme der Sulfatkonzentration (Abb. 71, A) bis zu pH-Werten von ca. 4, da das Puffervermögens der Grundwässer gering ist. Diese Entwicklung wurde in Kap. 5.2.2 verfolgt. Der Anstieg der SO_4 -Konzentration bei pH-Werten von ca. 2,5 bis 4 (Abb. 71, B, C) hat seine Ursache in der starken Versauerung durch den Einfluß von Verwitterungslösungen mit extrem hohen SO_4 - und Schwermetallgehalten, die sich im Kontakt mit Erz und Sekundärmineralisation der Verwitterungsmatrix bilden (z.B. Jarosit). Fällungen aus dem Grubenwasser besitzen, aufgrund der Kapazität der Wässer bei den geringen pH-Werten hohe Stoffmengen aufzunehmen, eine untergeordnete Bedeutung (Schwertmannit).

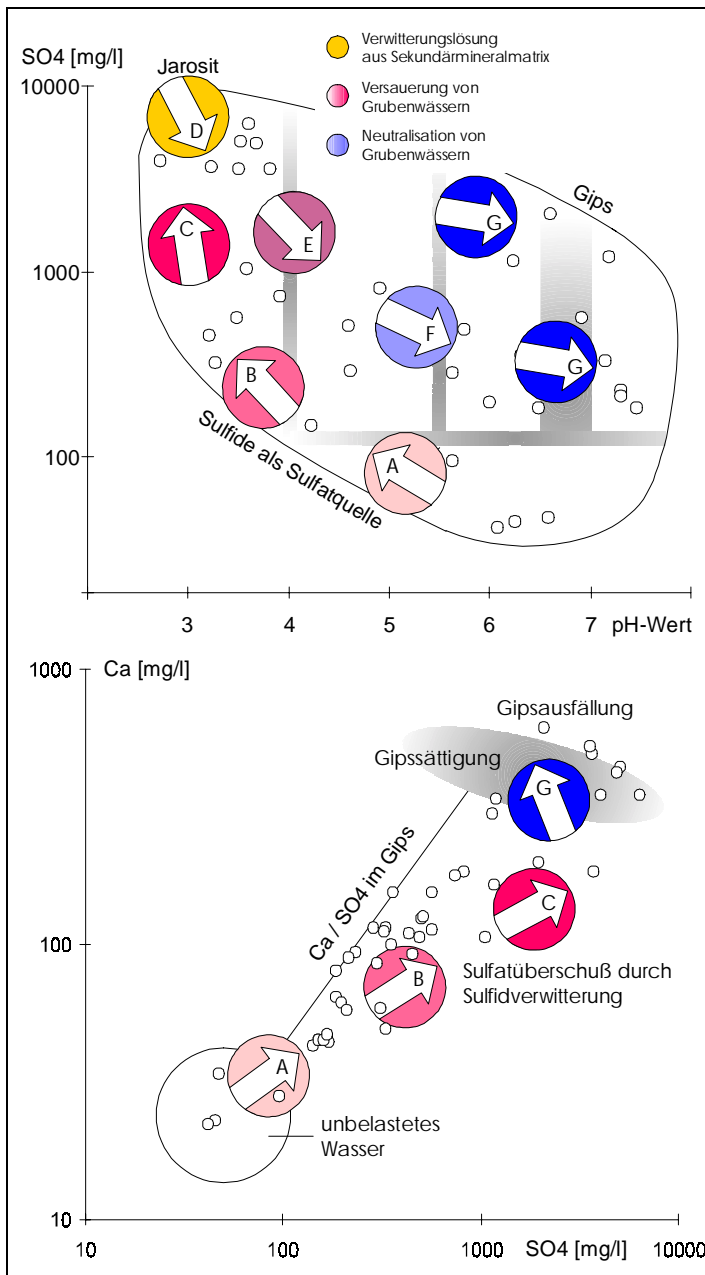


Abb. 71 oben: Wichtige Entwicklungsrichtungen von unbelasteten Wässern zu saurem Grubenwasser und vom sauren zum neutralisierten Grubenwasser (Erklärung der Pfeile: siehe Text).

Unten: Grubenwässer und deren Entwicklung im Ca-SO₄-Diagramm. Die lagerstättenextern von Halden (Gips) beeinflussten Wässer neigen zu höheren Ca/SO₄-Verhältnissen und eher zu Gips(über-)sättigung als die vorwiegend von der Sulfid-Feldspat-Verwitterung geprägten Wässer.

Die Entstehung von sauren, extrem sulfatischen Wässern kann als Anreicherung von freien Grubenwässern (Abb. 71, C) oder aber auch als Verdünnung von Verwitterungslösungen

(Abb. 71, D) mit schwächer mineralisierten Wässern interpretiert werden. Aus dieser Sicht wird die Tendenz zur Fällung von Fe-Phasen durch pH-Anstieg deutlicher, die sich bei abnehmenden Sulfatgehalten

fortsetzt (Abb. 71, E). Fällungen beschränken sich dabei bis zu pH-Werten um ca. 4 vorrangig auf Fe-Phasen. Bei weiterer pH-Wert-Erhöhung fallen dann gesetzmäßig auch Al-reiche Phasen aus

(Abb. 71, F), wie im Kap. 5.2.6 gezeigt werden konnte. Durch kinetische Verzögerungen oder pH-Sprünge durch Mischungen verschiedener Wässer werden auch nach Überschreitung des pH-Bereichs, in dem Al nur minimal löslich ist (ca. 6), Al-Phasen gefällt.

Indikator für die Lösung von Feldspäten ist die Ca-Konzentration aus der Verwitterung von Plagioklasen (Abb. 71). Eine pH-Erhöhung über 7 ist auf Lösungsgleichgewichte

mit diesen Mineralen bzw. Karbonaten zurückzuführen. Die Gipsausfällung limitiert hohe Ca- und SO_4 -Konzentrationen in den Grubenwässern. Hohe Ca-Konzentrationen sind außerdem ein Anzeichen für die Lösung von Gips aus Haldenkörpern. Hohe Schwermetallkonzentrationen von Zn, Cd, Cu oder hohe Sulfatkonzentrationen zeugen bei pH-Werten von 5 bis 7 vom Einfluß der Sulfidverwitterung.

Faktoren, die den Rahmen für die Elementverhältnisse und somit die Stabilitätsfelder der Komplexe im Grubenwasser bilden sind z.B. die zwangsläufige pH- SO_4 -Korrelation und löslichkeitslimitierende Eigenschaften relevanter Sekundärminerale (Abb. 71, z.B. Jarosit, Gips).

6.3 Geochemische Barrieren

Die Schwermetall-, As- und Al-Frachten werden prinzipiell in zwei geochemischen Systemen zurückgehalten (die ineinander übergehen). Es sind dies

- die aus den Erzen, gesteinsbildenden Mineralen und Sekundärmineralen (z.B. Jarosit, Illit, Gips, Skorodit, Anglesit, Aluminit) bestehende Verwitterungsmatrix, die die Konzentrationen in den Verwitterungslösungen kontrollieren und
- die Sedimente der Grubenwässer (z.B. Ferrihydrit, Schwertmannit, Goethit, Alumogel, (Hydro-)Basaluminit), deren Ausfällung aufgrund veränderlicher Milieubedingungen und geochemischer Signaturen die Konzentrationen bestimmter Elemente im Grubenwasser verringert.

Es kann bezüglich der Mineralisation der Oxidationszone der Lagerstätte auf eine Vielzahl meist sehr gut kristalliner Minerale verwiesen werden, die resultierend aus der Verwitterung sulfidischer Buntmetallerze und der begleitenden Gangarten und Nebengesteinsmineralisation typisch sind. Unterschiedliches Erzangebot oder diverse Milieubedingungen von anaeroben Nanoenvironments (z.B. ged. Schwefel) bis hin zur Evaporation als Oberflächenreaktionen auf Versatzstücken (z.B. Gips, Melanterit) rufen diese Vielfalt hervor. Nur wenige Minerale sind quantitativ bedeutend. Eine ausführliche Arbeit, die sich ausschließlich der Untersuchung der Verwitterungsmatrix widmet, ist für das genaue Verständnis der Bildung von Sekundärmineralen und der Schwermetall-Porenlösungen dringend notwendig. Es konnten

bisher von Jarosit, Illit, Fe-Oxihydroxiden, Hämatit und Skorodit geprägte Letten identifiziert werden.

Die aus den fließenden Grubenwässern ausfallenden Festphasen in den Sedimenten bzw. Sintern sind analytisch oft schlecht zu charakterisieren. Es liegt nahe, daß diese Minerale bereits in den Verwitterungsbildungen auftreten, jedoch aufgrund ihrer röntgenamorphen Eigenschaften oder geringen Anteile nicht sicher bzw. regelmäßig identifiziert werden können. Andererseits kann nur für einige Minerale, die auch in den Letten auftreten, von Gleichgewichtsbildungen in den Sedimenten ausgegangen werden (z.B. Goethitbildung durch Alteration (Oxolation) aus Ferrihydrit; Combes et al. 1989, Hollemann & Wiberg 1985). Hinweise auf einige Minerale in den Sedimenten (wie Jarosit, Illit, Quarz) können auf partikuläre Verfrachtung als suspendierte Partikel zurückzuführen sein. Die Mineralbestimmung in den natürlichen Sedimenten ist problematisch. Mischkristallbildung und Röntgenamorphie verleiten oft zu pauschalen Rückgriffen auf die beschränkte Palette mineralogisch gut charakterisierter Minerale bzw. von „Solid Solutions“ thermodynamischer Datenbanken.

Es werden die in Tab. 59 zusammengestellten, in der Grube beobachteten Phasen für die Fixierung von Schwermetallen, Al und As als wichtig erachtet.

Bei der Zusammenstellung der relevanten Mineralphasen wurde auf die breite Palette der Minerale aus Halden und der Pedosphäre (z.B. Cerussit, Pyromorphit, Azurit, Cuprit, Linarit) verzichtet. Minerale, die für Sinter- und Lettenbildungen aufgrund hoher Löslichkeit keine Relevanz haben (z.B. lokale Bedeutung von Melanterit, Epsomit) oder die als Schwermetall-, Al- oder As-Speichermineral unbedeutend sind (Gips, Aragonit, ged. Schwefel) bleiben ebenfalls unberücksichtigt.

Tab. 59: Wichtige sekundäre Schwermetall-, Al- und As-Speicherminerale in den Verwitterungsbildungen der Erze und des Nebengesteins (Verwitterungsmatrix: **V**) sowie in den Sedimenten (**S**) der frei fließenden Grubenwässer (*: wichtige Ergänzungen oder Bestätigung durch Witzke 1999).

Me	Chemismus	Mineralname	V	S
Fe	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \times 10\text{H}_2\text{O}$ (Bigham et al. 1996)	Schwertmannit		X
	α -, β -, δ - FeOOH (u.a. Carlson & Schwertmann 1980)	Goethit, Akaganeit, Feroxyhite (?)	X	X
	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Murad et al. 1994)	Ferrihydrit		X
	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (ICPDS 36-427)	Jarosit	X	?
	α - Fe_2O_3	Hämatit	X	
Fe As	$\text{Fe}(\text{AsO}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}$ (Dove & Rimstidt 1985)	Skorodit	X	
	$\text{Fe}(\text{AsO}_4) \times 3,5\text{H}_2\text{O}$	Kankit*	X	?
	$\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \times 15\text{H}_2\text{O}$	Zykait*	X	?
	$\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \times 7\text{H}_2\text{O}$	Bukovskiyit*	X	
	$\text{Fe}(\text{III})-(\text{OH})-(\text{AsO}_4)-(\text{SO}_4)-(\text{PO}_4) \times n\text{H}_2\text{O}$ amorph	Pitticit		X
Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$ amorph	„Alumogel“		X
	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{19} \times 5\text{H}_2\text{O}$ (12-36 H_2O) (Nordstrom 1981)	(Hydro-)Basaluminit		X
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (Nordstrom 1981)	Aluminit	X	
	$\text{Al-Si}-(\text{OH}) \times n\text{H}_2\text{O}$ amorph	Al-Silikat-Gel, Allophan (Imogolit ?)	?	X
	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	Illit	?	?
	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \times (\text{H}_2\text{O})_4$ (Rösler 1979)	Halloysit (?)	X	
	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	Kaolinit (?), Nakrit*	X	
Al Cu Zn	$[(\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($x < 0,67$, $n < \text{ca. } 3x/2$)*	Woodwardit (u.a. Raade 1985, Witzke 1999)		X
	$\text{CuAl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \times 3\text{H}_2\text{O}$	Chalkoalumint (?)		?
	$[(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($x < 0,67$, $n > \text{ca. } 3x/2$)*	Glaukokerinit		X
Zn Cu	$\text{Zn}(\text{CO}_3)$	Smithsonit*		?
	$\text{Zn}_5[(\text{OH})_6/(\text{CO}_3)_2] / \text{Zn}_3[(\text{OH})_4(\text{CO}_3,\text{SO}_4)]$	Hydrozinkit / Brianyoungit*		X
	$(\text{Zn},\text{Cu})_5[(\text{OH})_6/(\text{CO}_3)_2]$	Aurichalzit		X
	$(\text{Cu},\text{Zn})_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z \times n\text{H}_2\text{O}$	Namuwit*, Schulenbergit*, Ktenasit*, Serpierit*		?
Cu	$\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/(\text{CO}_3)]$	Malachit		X
	$\text{Cu}_4[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)]$	Brochantit		X
Pb	$\text{Pb}(\text{SO}_4)$	Anglesit	X	X
Mn	$(\text{H}_2\text{O},\text{Ca},\text{Mg},\text{Cu},\text{K})_{<2}(\text{Mn}^{(\text{IV})}\text{Mn}^{(\text{III})})(\text{O},\text{OH})_{16}$	Todorokit, Birnessit, (Asbolan)		X
	$(\text{Ca},\text{Mn}^{(\text{III})})\text{Mn}^{(\text{IV})}\text{O}_9 \times 3\text{H}_2\text{O}$	Rancieit (?)		?

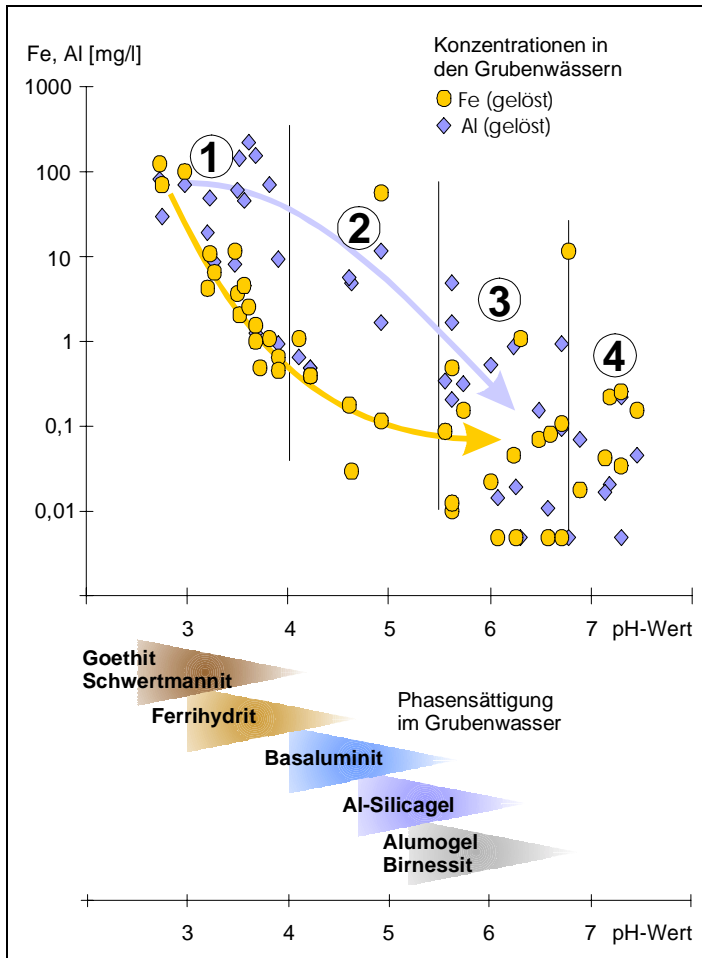


Abb. 72 oben: gelöste Al- und Fe- Konzentrationen (<450 nm) in den Grubenwässern. Die Pfeile markieren die generelle Entwicklung der Konzentrationen bei steigenden pH-Werten.

Unten: Reihenfolge der Überschreitung der Phasensättigung für relevante Al-, Fe- und Mn-Minerale bei der pH-Anhebung im sauren Grubenwasser (am Bsp. WHSt11).

Die Löslichkeitsprodukte fester Phasen sind i.d.R. pH-kontrolliert und somit unmittelbar von der pH-Entwicklung der Wässer abhängig. Beim pH-Anstieg in typischen sauren Grubenwässern fallen zuerst Fe-Minerale, danach Al-Minerale (Abb. 72), danach Al-Cu-Zn-Minerale sowie Mn- und Cu-Zn-Minerale aus, was in vielen Fällen zu einer räumlichen Trennung der gefällten Phasen führt. Die Qualität der gefällten Phasen wird von koexistierenden Spezies beeinflusst. So kann die Struktur von Fe-Phasen z.B. vom Cl^- , NO_3^- , SO_4^- oder Al-Gehalt der Lösung abhängig sein. Die Komplexbildung konkurriert mit dem Kristallwachstum. Verzögerte Reaktionen und Sedimentation können zu enormen Diskrepanzen zwischen den auf der Grundlage von hydrochemischen

Gleichgewichtsberechnungen erwarteten und real existierenden Sedimentzusammensetzungen führen. Die Bildung der Fällungssedimente ist daher i.d.R. irreversibel, die Präzipitate sind stabil.

In Abhängigkeit vom Stoffangebot der Kationen (Zn / Cu) oder Anionen (SO_4 / CO_3) nimmt speziell bei mittleren pH-Werten die Variabilität der Phasen auch aufgrund zunehmender Mischungstendenzen zu (z.B. Hydrozinkit \Leftrightarrow Aurichalzit, Woodwardit \Leftrightarrow Glaukokerinit). Während sich Fe- und Al-Phasen bei gemeinsamer Fällung zu einem gemischten Sediment arrangieren, führen spezielle Prozesse wie die Autokatalyse der Manganatbildung (Nicholson et al. 1997) zu einer strikten Separation von syngenetischen Phasen (z.B. Manganate und Al-Hydroxosulfate).

Die Zuordnung von Spuren- und Nebenelementgehalten in den Sedimenten zu den einzelnen Fällungsmineralen ist problematisch. Gründe dafür sind z.B. die teils unsichere Bestimmung der Minerale in Fällungsprodukten, deren Vermischung miteinander und das in den Grubenwässern stark schwankende Elementangebot.

Anhand der Bilanz der Schwermetall-, Al- und As-Konzentration in einer beispielhaft untersuchten hochmineralisierten Verwitterungslösung eines kb-Erzgangs und in den Stollnwässern am Mundloch (Kap. 5.2.7) läßt sich das Rückhaltepotential in den Grubenwässern im bergmännischen Inventar der Lagerstätte abschätzen (Tab. 60). Die Mobilität von Zn, dessen Löslichkeitsminimum bei einem pH-Wert von ca. 9 liegt (Pourbaix 1974), und die Seltenheit seiner möglichen Sekundärmineralphasen lassen eine Normierung der Elementbilanzen auf die gelöste Konzentration von Zn zu. Ein Bilanzfaktor BF läßt sich aus dem Verhältnis der Quotienten der analytischen Konzentration eines Metalls und des Zn-Gehalts in der Verwitterungslösung (VL, maximale Mobilisation) und im Stollnwasser (minimierter Austrag) errechnen: $BF_{(Stolln)} = (C_{Me}/C_{Zn})_{(VL)} / (C_{Me}/C_{Zn})_{(Stolln)}$.

Tab. 60: Anreicherung und Verarmung der Schwermetalle, Al und As in den Stollnwässern gegenüber der Konzentration in jarositischer Verwitterungslösung (WHSt118) anhand Zn-normierter Bilanzfaktoren (siehe auch Text, $BF > 1$ = Anreicherung, $BF < 1$ = Verarmung).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
VL_(Jarosit) [mg/l]	1460	559	32	96	5030	1250	2,72	4,6	5830
VGSn00 [mg/l]	16,41	0,006	0,425	0,696	0,65	15,35	0,12	0,032	42,23
HUSn00 [mg/l]	0,06	0,004	0,040	0,026	0,40	4,49		0,014	6,37
RZScR1 [mg/l]	0,64	0,003	0,067	0,041	1,21	11,14	0,06	0,020	14,35
BF_(VGSn)	1,6	0,001	1,8	1,0	0,02	1,7	6,3	1,0	1
BF_(HUSn)	0,04	0,007	1,1	0,2	0,07	3,3		2,8	1
BF_(RZSc)	0,18	0,002	0,8	0,2	0,10	3,6	8,7	1,8	1

Gegenüber den Einträgen aus jarositischen Verwitterungslösungen werden insbesondere die As-, Fe-, Al- und Cu-Frachten deutlich auf den Migrationswegen durch die Grube verringert. Fe-Hydroxide und -Hydroxosulfate sind die dominierenden Fällungsphasen. Sie sorbieren fast das gesamte mobilisierte As während der Migration. Der Einfluß des geringeren Redoxpotentials (Sauerstoffmangel) im Flutungsraum auf höhere Fe-Mobilität ist gering. Neben den Fe-Mineralen sind mengenmäßig Al-Hydroxide und -Hydroxosulfate bedeutsam. Im VGSn werden durch saure Wässer zusätzliche Al-Frachten mobilisiert und die Cu-Frachten nicht zurückgehalten. Cu verhält sich, wie die Korrelationen in den Schwebfrachten

und die Bilanzfaktoren zeigen, ähnlich wie Al, was auf bevorzugte Sorption von Cu an Al-Phasen schließen läßt.

Pb und Mn werden zusätzlich lagerstättenextern mobilisiert. Sie zeigen Bilanzfaktoren >1 . Für Mn werden deutliche pedosphärische Prozesse und für Pb zusätzlich anthropogene Einflüsse in Betracht gezogen (RZScR1). Anthropogene Signaturen werden außerdem durch eine Cd-Anreicherung sichtbar (VGSn). Ni scheint generell vorrangig anthropogen eingetragen zu werden und weist somit den höchsten Faktor auf.

Für sichere Aussagen ist eine repräsentative Beprobung der Verwitterungslösungen mehrerer Erzgänge notwendig, die aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften (pH >2 , bis 0,7 mol/l Schwermetalle, Dichte 1,2 g/cm³, dunkelrote Färbung, nicht filtrierbar) nicht auf herkömmliche Weise bearbeitet werden können.

6.4 Bewertung und Wichtung der Schwermetalle, Al und As

Zur Relativierung der selektiven Prozesse der Mobilisation und der Präzipitation in der stillgelegten Grube werden die Schwermetalle, Al und As vergleichend gegenübergestellt.

Die Bewertung bezieht sich, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, auf die Gewichtsmenge der Metalle bei den summarischen Prozessen in der stillgelegten Grube Freiberg mit den Grubenwasseraustritten RZScR1 (Flutungswasser), VGSn00 und HUSn00 (Stollnwässer).

Aus den Erzanalysen (Staatsarchiv Dresden) kann die relative Häufigkeit der Schwermetalle, Al und As (Resterze) abgeleitet werden, die näherungsweise auch für die Zusammensetzung der sulfidischen Resterze der Grube Gültigkeit besitzt:

$$(Al >) Fe > Zn > Pb > As, Cu > Cd.$$

Für die Mobilisationsraten (Kap. 5.2.2) der Schwermetalle, Al und As aus den Abbauen der Gänge gilt:

$$Zn > Al > Fe > Mn > Pb > Cu > Cd > As (Ni).$$

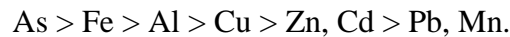
Dabei werden die Elemente im Wasser angereichert. Die Anreicherung widerspiegelt den Grad des Einflusses der Verwitterungsprozesse auf die gelösten Elementkonzentrationen im Grubenwässer:

$$Al > Cu > Mn > Zn, Cd > Fe > As > Pb (> Ni).$$

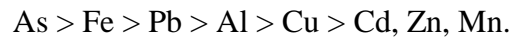
Der Einfluß schwer löslicher Sekundärminerale der erzhaltigen Verwitterungsmatrix (z.B. Anglesit, Skorodit, Jarosit) äußert sich in der Limitierung der Mobilisation. Lösliche Aquo- und Sulfatokomplexen der Schwermetalle und Al werden nur allmählich freigesetzt.

Die lagerstättenextern mobilisierten Anteile im Grubenwasser können nur schwer abgeschätzt werden, da sie von den Frachten aus der Lagerstätte überlagert werden. Als sicher gilt: Ni > Pb > Zn, Cd.

Die Barrierefunktion der Fe- und Al-Fällungsprodukte in den Sedimenten der Grubenwässer (Abb. 72) übertrifft in ihrem Umfang deutlich die Relevanz anderer Fällungsprodukte. Durch Ausfällung und Sorption in den Grubenwässern werden erhebliche Anteile der Elemente in den Sedimenten fixiert:



In den Filtratrückständen (<450 nm) werden vor allem hohe, sorbierte As-, Cu- und Pb-Gehalte gegenüber den gelösten Konzentrationen ermittelt. Für die partikulär transportierten Anteile in den wasserlösenden Stolln (Tab. 61) gilt für die jeweiligen Elemente:



Tab. 61: Anteile partikulär transportierter Stoffmengen an der Gesamtfracht (aus den Mittelwerten, Gesamt: abgeführter partikulärer Gesamtanteil, gewichtet auf die Abflußmenge).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
RZScR1 [%]	20	94	0	14	58	0	60-70	0
VGSn00 [%]	5	88	0	4	75	0	47	0
HUSn00 [%]	93	89	3	71	87	1	74	2
Gesamt, gerundet [%]	40	90	0	30	70	0	60	0

Im Ergebnis der komplexen geochemischen Prozesse treten die gelösten Schwermetalle, Al und As in folgender Reihenfolge (Frachten) aus der stillgelegten Grube Freiberg in die Vorfluter Rothsönberger Stolln (⇒Triebisch ⇒Elbe) und Roter Graben (⇒Freiberger Mulde) aus:



*:Aufgrund der hohen Konzentrationen an Al, Cd und Cu im Verträgliches Gesellschaft Stolln (VGSn) verschiebt sich die Reihenfolge zu: Zn > Mn, Al > Fe, Cd, Cu > Ni > Pb > As. Seit der Einleitung von Kühlwasser durch die Wacker Siltronic AG in den VGSn (ab 14.05.1998) schwanken jedoch Milieubedingungen und Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe (z.B. Juni-Dezember 1998: pH: 4,2 bis 5,4; Zn: 6 bis 36 mg/l; Wacker Siltronic AG 1999). Die Frachten müssen je nach eingeleiteter Wassermenge aktualisiert werden.

Gegenüber dem allgemeinen geochemischen Background für Flußwässer (Salomons & Förstner 1984) sind die Schwermetalle im Stollnwasser deutlich erhöht (Tab. 62):

$$\text{Mn, Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd, Fe} (> \text{Al, As}).$$

Eine Berechnung des GEO-Index (I_{GEO}) auf der Grundlage höchster ermittelter Konzentrationen von As, Cd, Mn und Zn in Quellwässern des Erzgebirges (Hoppe 1995) oder lagerstättenunbeeinflusster Grundwässer (DRSn) zeigt, daß sich die I_{GEO} -Klassen auf der Basis regionaler Hintergrundwerte für As, Cu, Ni und Pb um etwa 1-2 Klassen nach unten verschieben können.

Die von Wachs 1989 (in Barkowski & Hinz 1990) bewerteten Elemente Cd, Cu, Ni, Pb und Zn belasten gemäß der Klassifikation die austretenden Grubenwässer übermäßig im Vergleich mit Oberflächenfließgewässern (Klasse IV, Tab. 63).

Eine Bewertung hinsichtlich des Gewässerverunreinigungspotentials kann beispielsweise auf der Grundlage einer von Kerndorff u.a. (1990) (Anlage VII, Tab. 63) entwickelten Methode erfolgen. Aufgrund der hohen Toxizität von Cd, Ni und Pb (Merian 1984) sowie der hohen Konzentration von Mn erweisen sich diese Elemente im Vergleich unterschiedlicher Grubenwässer des Erzgebirges als obere Prioritätskontaminanten:

$$\text{Cd, Ni, Pb, Mn} (> \text{As, Cu, Zn, } > \text{Al, Fe}).$$

Tab. 62: Geoakkumulationsindex nach Müller (1979), Fließgewässerklasse nach Wachs (1989) und Prioritätskontaminanten für gelöste Konzentrationen (Kerndorff et al. 1990) in den austretenden Grubenwässer zur Beurteilung der Auswirkungen auf die Umwelt sowie Bewertung der Qualitätsanforderungen zur Trinkwasseraufbereitung nach EG-Richtlinie (1975).

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	SO4
A	0-3 (6*)	2	6	5 (6*)	3-4	6	6	6	6	-
B	-	-	IV	IV	-	-	IV	IV	IV	-
C	3,4 (3,7*)	5,0	5,5 (5,6*)	4,8 (4,9*)	3,3	5,4	5,5	5,3 (5,4*)	4,8	<2°
D	-	ja	nein	ja	ja	nein	-	ja	ja	nein
A: GEO-Akkumulationsindex (0-6) (*: VGSn00) nach Müller (1979) (I_{GEO} und Fluß-Background: Salomons & Förstner 1984)										
B: Fließgewässerklasse nach Wachs (1989), IV = „übermäßig belastet“ (in Barkowski & Hinz 1990)										
C: Prioritätskontaminanten (lg(PK)) im Rahmen erzgebirgischer Grubenwässer auf der Grundlage von $\log_2(c/(1,5 \times \text{Background}))$ (*: mit VGSn00, °: U.S. Public Health Service-TW-Grenzwert anstelle des Background)										
D: Eignung für die TW-Aufbereitung, EG-Richtlinie (1975), A3/I-, A3/G-Wert (in Barkowski & Hinz 1990)										

7. Zusammenfassung

Die Belastung der Freiburger Region im Erzgebirge mit Schwermetallen und Arsen ist durch Bergbau, Erzaufbereitung und -verhüttung verursacht worden. Einen fortwährenden Umwelteinfluß haben die aus der bergmännisch vergrößerten Oxidationszone der stillgelegten Sulfiderzgrube Freiberg austretenden Grubenwässer. In dieser Grube wurde das Verhalten der geochemisch relevanten Schwermetalle Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn sowie Al, As und Sulfat in den Themenkreisen Mobilisation, Migration und Präzipitation dargestellt. Die Prozesse korrespondieren miteinander über den Wasserpfad und führen zu charakteristischen, sulfatischen Grubenwässern. Es wurden Ergebnisse der Untersuchung der Erzverwitterung, der Qualität der Grubenwässer und deren Sedimente diskutiert.

Schwermetalle, As und Sulfat werden aus sulfidischen (Rest-)Erzen (wie Pyrit, Sphalerit, Galenit, Arsenopyrit, Chalkopyrit) mobilisiert, Al aus den silikatischen Mineralen des Nebengesteins. Die Verwitterung der primären Minerale durch Wasser und gelösten Sauerstoff hat die unmittelbare Bildung von Sekundärmineralen (wie Jarosit, Anglesit, Skorodit, Aluminit, Illit, Gips, Hämatit) zur Folge. Dabei wurde mikrobielle Aktivität nachgewiesen. Primär- und Sekundärminerale bilden oft dichte Mineralgemische. Die Sekundärminerale kontrollieren die Elementkonzentrationen in den Porenlösungen. Diffusiver Stofftransport reguliert die Freisetzung gelöster Elemente. Diese austretenden Verwitterungslösungen bilden somit ein entscheidendes Regulativ für die hydrochemische Entwicklung in den Grubenwässern.

Die Wässer treten als Grundwässer des Gesteins, des Gesteinszersatzes bzw. Bodens in die Auffahrungen der Grube ein. Die Grubenwässer, die die ungesättigten bergmännischen Hohlräume mehrheitlich in wenigen Stunden durchströmen, versauern hauptsächlich durch den Einfluß der stark sauren Verwitterungslösungen. Bei pH-Werten um 2 sind die Schwermetalle, Al und As in den erdalkalibetonten sulfatischen Grubenwässern sehr mobil, erreichen Gesamtkonzentrationen bis 1 g/l und werden vorrangig als Aquokomplexe oder als Sulfatkomplexe, As in Form von Oxokomplexen transportiert. Mischungen mit weniger sauren bis pH-neutralen Wässern und Neutralisationsreaktionen mit silikatischen bzw. karbonatischen Mineralen können die pH-Werte z.T. bis auf 7 anheben. Dabei nehmen die Anteile an Hydroxo- (und Karbonato-) Spezies zu. Sättigungsindizes relevanter Fällungsprodukte werden überschritten. Insbesondere die Fe-, Al-, Cu- und As-

Konzentrationen werden dabei stark reduziert. Eine Einteilung der Grubenwässer kann anhand der pH-abhängigen Komplexbildung der Fe(III)- und Al-Spezies erfolgen.

Es konnten speziell an hohen Alkali-, Cl-, NO₃- und REE-Konzentrationen sowie an anomalen Zn/Cd-Verhältnissen übertägige, lagerstättenexterne Einflüsse nachgewiesen werden. Wässer, die von Abraumhalden beeinflusst sind, können relativ geringe Fe-Konzentrationen führen und gipsgesättigt sein. Sie enthalten bereits vor Eintritt in die Grube erhöhte Stoffmengen an Schwermetallen bzw. Sulfat. Für Ni, Mn und Pb spielen übertägige Einflüsse eine große Rolle.

Die Stollnwässer und das Flutungswasser einer Grube nehmen Sonderstellungen ein. Sie besitzen aufgrund ihrer Wasserführung spezielle Bedeutung. Diese Wässer sind von zahlreichen Prozesse geprägt. Wichtige Einflußfaktoren wurden für die Stollnwässer und das Flutungswasser der Grube aufgezeigt. Aus dem Flutungsraum fließen die höchsten Wassermengen bzw. Elementfrachten der Grube Freiberg ab.

Auf den Fließwegen in der Grube können eine Vielzahl möglicher Fällungsprodukte sedimentieren. Eine herausragende Stellung nehmen Hydroxide und Hydroxosulfate von Fe und Al ein. Sie konnten als Ferrihydrit, Schwertmannit, Goethit, Alumogel, (Hydro-)Basaluminit u.a. bestimmt werden. Desweiteren werden vor allem As, Pb und Cu sorbiert oder als eigene Mineralphasen zurückgehalten. Die Effektivität dieser geochemischen Barrieren hängt in starkem Maß von den Phasensättigungen und der Reaktionskinetik sowie von den physikalischen Rahmenbedingungen ab, die vor allem in Langsamfließstrecken hohe Sedimentationsraten ausgefallter Phasen zulassen. Mn-reiche Sedimente und Fällungsprodukte der Buntmetalle sind selten.

Die stillgelegte Erzgrube kann als Schadstoffquelle und als spezifische Schadstoffsенke beurteilt werden. Für den Elementrückhalt spielen zwei geochemische Systeme eine entscheidende Rolle, die Sekundärminerale der Verwitterungsmatrix und die Sekundärminerale (Fällungsprodukte) der Grubenwässer. Beide tragen zu einem erheblichen Rückhalt der Schwermetalle, des Al und As in der Grube bei. Die Migration von Zn (und Cd) wird von den untersuchten Elementen am geringsten eingeschränkt.

Im Vergleich mit anthropogen unbeeinflussten Fließgewässern wird an den Stollnmundlöchern eine übermäßige Belastung der Grubenwässer durch alle Schwermetalle und Al festgestellt. Für die Elemente As und Pb, die ein hohes ökotoxikologisches Potential besitzen, sind die hohen partikulären Frachten (As: 90 %, Pb: 60 %) zusätzlich zu berücksichtigen. Die Elemente Cd, Ni, Pb und As besitzen die höchste Priorität als Zielelemente bei der Suche nach Möglichkeiten, den Schadstoffaustrag aus der stillgelegten Sulfiderzgrube einzudämmen.

Die geochemischen Prozesse verlaufen heute gleichmäßig und ohne erfaßbaren langjährigen Trend. Saisonale Schwankungen sind tendenziell prognostizierbar. Ein Monitoring kann sich auf Indikatoren (z.B. pH, Leitfähigkeit, partikuläre Fracht) und stichprobenartige Analysen beschränken. Für die Installation naturnaher geochemischer Barrieren sollten vor allem die Fällung und Sorption gelöster Frachten (z.B. Neutralisation, Adsorption) und deren Sedimentation in geeigneten Stauräumen auf ihre Eignung in der stillgelegten Grube überprüft werden.

Literaturverzeichnis

- Ahonen L., Tuovinen O. H. (1994): Solid phase alteration and iron transformation in column bioleaching of a complex sulfide ore. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Allmann R. (1994): Röntgenpulverdiffraktometrie. Verlag Sven von Loga, Köln.
- Alpers C. N., Blowes D. W. (1994): Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society Series.
- Alpers C. N., Nordstrom D. K., Ball W. (1989): Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. *Sciences Géologiques Bulletin* 42, 4, 281-298.
- Alpers C. N., Nordstrom D. K., Thompson J. M. (1994): Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Anthony J. W., McLean W. J. (1976) Jurbanit, a new post-mine aluminium sulfate mineral from from San Manuel, Arizona. *American Mineralogist* 61, 1-4.
- Appelo C. A. J., Postma D. (1996): Geochemistry, groundwater and pollution. 3. Aufl., A. A. Balkema, Rotterdam
- Autorenkollektiv (1973): Chronik der Grube Freiberg. Staatsarchiv Dresden, Außenstelle Freiberg.
- Baacke D. (1995): Geochemie untertägiger Stoffflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- Baacke D., Degner Th. (1999): Hydrogeochemie, Wärmehaushalt und Strömung des Flutungswassers einer untertägigen Erzgrube. In Th. Wippermann (Hrsg.): Bergbau und Umwelt - langfristige geochemische Einflüsse. GUG Schriftenreihe „Geowissenschaften + Umwelt“ 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- Baacke D., Beuge P., Calmano W., Degner Th., Förstner U., Zoumis Th. (1999): Forschungsergebnisse zur naturnahen Demobilisierung von Schwermetallen aus Bergbaualtlasten. Schriftenreihe des Umweltbundesamtes: Sanierung von Bergbaualtlasten, in Druck.
- Baacke D., Kluge A., Martin M., Beuge P. (1996): Geochemische Prozesse beim Stofftransport in Stollnsystemen der Grube Freiberg. In: Merkel B., Hurst S., Löhnert E. P., Struckmeier W. (eds.) (1995): GeoCongress 2, Uranium-Mining and Hydrology, Verl. Sven von Loga, Köln.
- Baacke D., Schlösser D., Martin M., Kluge A. (1998): Migration von Seltenerdelementen und Präzipitation in Sintern schwermetallreicher Grubenwässer. In: Kluge A., Beuge P. (1998): Geochemische Indikationen in den Geo- und Umweltwissenschaften. Wissenschaftliche Mitteilungen des Instituts für Geologie, Sonderheft 7.
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D. (1999): Review paper. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33, 11, 2469-2479.
- Balić Žunić T., Molélo Y., Lončar Ž., Micheelsen H. (1994): Dorallcharite, a new member of the jarosite-alunite family. *European Journal of Mineralogy* 6, 255-265.
- Ballester A., Blazques M., Gonzales F. (1989): Kinetic study of bioleaching of mineral sulphides: sphalerite and complex sulphide. *Erzmetall* 42 (2), 62-65.
- Banfield J. F., Nealson K. H. (eds.) (1997): Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. *Reviews in Mineralogy* 35, Mineralogical Society of America.
- Barker W. W., Welch S. A., Banfield J. F. (1997) Biogeochemical weathering of silicate minerals. In: Banfield J. F., Nealson K. H. (eds.) (1997).
- Barkowski D., Günther P., Hinz E., Röcher R. (1990): Altlasten: Handbuch zur Ermittlung und Abwehr von Gefahren durch kontaminierte Standorte. 2. Aufl., Verlag C. F. Müller, Karlsruhe.
- Baron D., Palmer C. D. (1995): Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 185-195.
- Barth N., Pälchen W., Rank G., Heilmann H. (1996): Bodenatlas des Freistaates Sachsen – I: Hintergrundwerte für Schwermetalle und Arsen in landwirtschaftlich genutzten Böden. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Radebeul.
- Baumann L. (1958): Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg. Freiburger Forschungsheft C46, Akademie-Verlag Berlin.
- Baumann L. (1962): Neue tektonische und paragenetische Erkundungsergebnisse im Freiburger Lagerstättenbezirk. Freiburger Forschungsheft C163, 13-44, Akademie-Verl., Berlin.
- Baumann L. (1965): Die Erzlagerstätten der Freiburger Randgebiete. Freiburger Forschungsheft C188, Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Berrios D. (1995): Hydrologisch-hydrogeologischer Überblick über die Stadt Freiberg. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- Beuge P. (1978): Gesteine und Boden. In: Rösler H., J. (Hrsg.) (1982): Spurenelementverteilung im biogeochemischen Kreislauf von zwei unterschiedlich belasteten Gebieten der DDR. Bericht "Nr. 1" der interdisziplinären Arbeitsgruppe für Spurenelemente (IAGS), Forschungsbericht, TU BA Freiberg, unveröff.
- Beuge P., Greif A., Hoppe T., Klemm W., Kluge A., Mosler U., Starke R., Alfaro J., Haurand M., Knöchel A., Meyer A. (1995): Erfassung und Beurteilung der Schadstoffbelastung des Muldesystems. In: Die Belastung
-

- der Elbe - Nebenflüsse mit Schadstoffen. Erste Ergebnisse. Statusbericht 1995 des BMBF-geförderten Verbundvorhaben „Elbe-Nebenflüsse“.
- Bhatti** T. M., **Bigham** J. M., **Vuorinen** A., **Tuovinen** O. H. (1994): Alteration of mica and feldspar associated with the microbiological oxidation of pyrrhotite and pyrite. In: **Alpers** C. N., **Blowes** D. W. (1994)
- Bischofsberger** N. (1999): Installation und Filtrationsversuche an einer mit Membrantechnologie bestückten Containeranlage zur Reinigung schwermetallbelasteter Grundwässer. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- Bigham** J. M. (1994): Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In: **Jambor** J. L., **Blowes** D. W. (1994), 103-132.
- Bigham** J. M., **Carlson** L., **Murad** E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58, 641-648.
- Bigham** J. M., **Schwertmann** U., **Carlson** L., **Murad** E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743-2758.
- Bigham** J. M., **Schwertmann** U., **Pfab** G. (1996): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 11, 845-849.
- Bladh** K. W. (1982): The formation of goethite, jarosite and alunite during the weathering of sulfid-bearing felsic rocks. *Economic Geology* 77, 176-184.
- Blum** A. E., **Stillings** L. L. (1995): Feldspar dissolution kinetics. In: **White** A. F., **Brantley** S. L. (eds.) (1995): Chemical weathering rates of silicate minerals. *Reviews in Mineralogy* 35, Mineralogical Society of America.
- Bowell** R. J. (1994): Sorption of arsenic by iron oxides and hydroxides in soils. *Applied Geochemistry* 9, 279-286.
- Brady** K. S., **Bigham** J. M., **Jaynes** W. F., **Logan** T. J. (1986): Influence of sulfate on Fe-Oxide formation: Comparison with a stream receiving acid mine drainage. *Clay and Clay Minerals* 34, 266-274.
- Brause** H. (1990): Beiträge zur Geodynamik des Saxothuringikums. *Geoprofil Freiberg* 2, 1-88.
- Breitländer**, Eichproben und Labormaterial GmbH (1997): Pulverproben / Feststoffproben / Mineralische / Metallurgische Werkstoffe. Katalog 1997, Hamm.
- Brookins** D. G. (1988): Eh-pH Diagramms for Geochemistry - Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Brookins** D. G. (1989): Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: **Lipin** B. R., **McKay** G. A. (eds.) (1989): Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy* 21, Mineralogical Society of America.
- Brophy** G. P., **Scott** E. S., **Snellgrove** R. A. (1962): Sulfate studies II: Solid solutions between alunite and jarosite. *American Mineralogist* 47, 112-126.
- Brophy** G. P., **Sheridan** M. F. (1965): Sulfate studies IV: The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. *American Mineralogist* 50, 1595-1607.
- Burns** R. G., **Burns** V. M., **Stockman** H. W. (1983): A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules. *American Mineralogist* 68, 972-980.
- Carlson** L., **Schwertmann** U. (1980): Natural occurrence of ferroxhite ($\square^{\text{IV}}\text{-FeOOH}$). *Clay and Clay Minerals* 28, 272-280.
- Cassidy** W. D. (1994): Interaction of *Thiobacillus ferrooxidans* with arsenite, arsenate and arsenopyrite. Abstract, Dissertation, University of Idaho, USA.
- Chapman** B. M., **Jones** D. R., **Jung** R. F. (1983): Processes controlling metal attenuation in acid mine drainage streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1957-1973.
- Cichos** Ch., **Mühle** C. (1993): Niederschlagsbedingter Eintrag von Pb, Cd, As, Zn und anderen toxischen Schwermetallen in das Kanalnetz eines durch bergbauliche Altlasten gekennzeichneten Gebietes. UVR e.V. Freiberg, BMFT-Forschungsvorhaben, FKZ 02-WA 9244/6.
- Clayton** T. (1980): Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. *Mineralogical Magazine* 43, 931-937.
- Combes** J. M., **Manceau** A., **Calas** G., **Bottero** J. Y. (1989): Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 583-594.
- Conde** A., P. (1993): Untersuchung zur Arsenbelastung und -mobilität in Böden des Metallurgiezentrums und ehemaligen Bergbaureviere Freiberg. Dissertation, TU BA Freiberg.
- Davison** W., **Seed** G. (1983): The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 67-79.
- Degner** Th. (1996): Der Schwermetalltransport im Rothschnberger Stolln. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- Detmers** J. (1998): Untersuchung mikrobieller Besiedlung in ausgewählten Proben der Grube Freiberg. Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie, Bremen, persönliche Informationen.
- Dove** M. D., **Rimstidt** J. D. (1985): The solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist* 70, 838-844.

- Drits** V. A., Sakharov B. A., Salyn A. L., Manceau A. (1993): Structural mode for ferrihydrite. *Clay Mineral* 28, 185-207.
- Dutrizac** J. E. (1982): Ferric iron leaching of chalcopyrites from different localities. *Metallurgical Transactions* 13 B, 303-309.
- Eggleston** C. M., Ehrhardt J.-J., Stumm W. (1996): Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study. *American Mineralogist* 81, 1036-1056.
- Eggleston** C. M., Hochella M. F., Jr. (1991): Scanning tunneling microscopy of galena surface oxidation and sorption of aqueous gold. *Science* 254, 983-986.
- Eggleton** R. A., Fitzpatrick R. W. (1988): New data and a structural Model fo ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 36, 111-124.
- Ehrlich** H. L. (1964): Bacterial Oxidation of arsenopyrite and enargite. *Economic Geology* 59, 1306-1312.
- Eikmann** Th., Kloke A. (1993): Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden. *BoS* 14, Lfg X/93, 1-26.
- Elderfield** H., Upstill-Goddard R., Sholkowitz E. R. (1989): The rare earth elements in rivers, estuaries and coal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Evangelou** V. P. (1995): Pyrite oxidation and ist control. CRC Press Verlag, Boca Raton, Florida, USA.
- Farmer** V. C., Fraser A. R., Tait J. M. (1979): Charakterisation of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and soils by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1417-1420.
- Ferris** F. G., Tazaki K., Fyfe W. S. (1989): Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria. *Chemical Geology* 74, 321-330.
- Fiedler** H. J., Hofmann W., Hunger W. (1991): Zur Bedeutung von Geologie, Klima und Relief für die Bodenbildung im östlichen Erzgebirge. *Beiträge für die Forstwirtschaft* 25, No. 3, 103-109.
- Fiedler** H. J., Thalheim K., Hofmann W., Hunger W., Illgen G. (1990): Chemische Zusammensetzung von Böden über unterschiedlichen Grundgesteinen des Osterzgebirges. *Chemie der Erde* 50, 269-277.
- Fischer** H. (1997): Mikrobiologische Untersuchungen an Gelabscheidungen im Grubenwasser. TU BA Freiberg, Institut für Technische Chemie und Biotechnologie, persönliche Informationen.
- Förstner** U., Wittmann G. T. W. (1981): Metal pollution in the aquatic environment. 2. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Fortin** D., Beveridge T. J. (1997): Role of the bacterium *Thiobacillus* in the transformation of silicates in acidic mine drainage. *Chemical Geology* 141, 235-250.
- Frenzel** G. (1976): The manganese ore minerals. In: Varentsov I. M. (1976): *Geology and geochemistry of manganese*. Akademiai Kiado, Budapest.
- Frondel** C., Marvin U. B., Ito J. (1960): New occurences of todorokite. *American Mineralogist* 45, 1167-1173.
- Fox** D., Robinson C., Zentilli M. (1997): Pyrrhotite and associated sulphides and their relationship to acid rock drainage in the Halifax Formation, Meguma Group, Nova Scotia. In: Zentilli M., Fox D. (1997): *Geology and mineralogy of the Meguma Group*. *Atlantic Geology* 33, 2, 87-103.
- Fuge** R., Pearce F. M., Pearce N. J. G., Perkins W. T. (1994) Acid mine drainage in Wales and influence of ochre precipitation on water chemistry. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Fürstenau** M. C., Chen C. C., Han K. N., Palmer B. R. (1986): Kinetics of galena dissolution in ferric Chloride solutions. *Metallurgical Transactions* 17 B, 415-423.
- Giovanoli** R. (1985): Layer structures and tunnel structures in manganates. *Chemie der Erde* 44, 227-244.
- Goldstein** S. J., Jacobsen S. B. (1988): Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35-47.
- González** Beça C. J. G., Guedes de Carvalho R. A. (1985): Study of zinc and Copper removal by iron (III) and (II) oxihydroxides. *Mine Water, Granada, Spain*, 647-660.
- Göske** J., Witzke Th., Pöllmann H., Stöber St. (1997): Neufunde von Sekundärmineralen in der Lagerstätte Calamita/Insel Elba. *Aufschluß* 48, 305-313.
- Gotte** W., Richter G. (1960): Geologische und bergmännische Probleme beim Anfahren einer wasserführenden Gangzone im Brander Revier. *Freiberger Forschungsheft A176*, Akademie Verl. Berlin.
- Gotte** W., Schust F. (1993): Zur Genese erzgebirgischer „Grauer Gneise“. *Zeitschrift für Angewandte geologische Wissenschaften* 16, H 8, 765-778.
- Gramm-Osipov** L. M. (1997): Formation of solid phase of manganese in oxygenated aquatic environments. In: Nicholson K., Hein J. R., Bühn B., Dasgupta S. (eds) (1997).
- Hall** G. E. M., Bonham-Carter G. F., Horowitz A. J., Lum K., Lemieux C., Quemerais B., Garbarino J. R. (1996): The effect of using different 0.45 µm filter membranes on ‚dissolved‘ element concentrations in natural waters. *Applied Geochemistry* 11, 243-249.
- Harrison** J. B., Berkheiser V. E. (1982): Anion interaction with freshly prepared hydrous iron oxides. *Clay and Clay Minerals* 30, 97-102.

- Harzer S.** (1999): Mineralogisch-geochemische Charakterisierung des Minerals Jarosit als Zwischenprodukt der Sulfidverwitterung von Erzgängen der Grube Freiberg. Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- Haubrich F.** (1992): Schwefelisotopengeochemie und Schwermetallführung von Grubenwässern des Raumes Freiberg. Studienarbeit, TU BA Freiberg.
- Haubrich F.** (1998): Schwefel- und Sauerstoffisotope als Tracer für Wechselwirkung zwischen Atmo-, Hydro-, Pedo- und Lithosphäre in der Region Freiberg. Dissertation in Vorbereitung.
- Heilmann H., Symmank R.** (1994): Die Böden der Region Chemnitz-Erzgebirge. In: StUFa (Staatliches Umweltfachamt) Chemnitz (1994): Beiträge zum Bodenschutz in der Region Chemnitz – Erzgebirge. Sebald Sachsendruck und Verlag GmbH, Plauen.
- Herbert R. R.** (1997): Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden. *Clays and Clay Minerals* 45, 261-273.
- Hladky G., Slansky E.** (1981): Stability of alunite minerals in aqueous solutions at normal temperature and pressure. *Bulletin de Mineralogie* 104, 468-477.
- Hofmann J.** (1965): Zur Petrotektonik des Graugneiskomplexes von Freiberg. TU Bergakademie Freiberg. Freiburger Forschungsheft C292, Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Hofmann J.** (1974): Petrographische und lithostratigraphische Stellung der Gneise des Osterzgebirges. Freiburger Forschungsheft C191, Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Hoins U., Sticher H.** (1992): Zur Cadmiumadsorption an Goethit: Der Einfluß von Sulfat. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 68, 251-254.
- Hollemann A. F., Wiberg E.** (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 91.-100- Aufl., Walter de Gruyter Verl., Berlin-New York.
- Hoppe Th.** (1995): Geochemische Untersuchungen an Gewässern und ihren Sedimenten im Einzugsgebiet der Mulde. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie.
- Jambor J. L., Blowes D. W.** (1994): Environmental Geochemistry of sulfide mine wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook 22.
- Jambor J. L.** (1994): Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor J. L., Blowes D. W. (1994), 59-102.
- Jobst W.** (1973): Bergschadenskundliche Analyse. VEB BHK Albert Funk, jetzt Saxionia AG i.L, Staatsarchiv Dresden, Außenstelle Freiberg.
- Jobst W., Rentsch W., Schubert W., Trachbrod K.** (1994): Bergwerke im Freiburger Land. 2. Aufl., Medienzentrum der TU BA Freiberg.
- Johannesson K. H., Lyons W. B., Yelken M. A., Gaudette H. E., Stetzenbach K. J.** (1996): Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments. *Chemical Geology* 133, 125-144.
- Kardel K., Rank G., Pälchen W.** (1996): Geochemischer Atlas des Freistaates Sachsen – I: Spurenelemente in Gesteinen. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Radebeul.
- Keller P.** (1970): Eigenschaften von $(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ und Akaganeite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 113, 1, 29-49.
- Kempe, Lohrmann R., Stark G.** (1994): Meßbericht; Durchführung von Messungen zum Partikelniederschlag in einem flächendeckenden Meßnetz. Freiburger NE-Metall GmbH Material und Umwelttechnik.
- Kerndorff H., Schleyer R., Arneith J.-D., Struppe Th., Milde G.** (1990): Entwicklung von Methoden und Maßstäben zur standardisierten Bewertung von Ablagerungsstandorten und kontaminierten Betriebsgeländen insbesondere hinsichtlich ihrer Grundwasserverunreinigungspotentiale. Ergebnisse des F & E-Vorhabens 1440464 des Bundesgesundheitsamtes Berlin, BMFT.
- Kim S. J.** (1991): New characterization of takanelite. *American Mineralogist* 76, 1426-1430.
- Kimball B. A., Broshhears R. E., McKnight D. M., Bencala K. E.** (1994): Effects of instream pH modifications on transport of sulfide-oxidation products. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Kolitsch S.** (1996): Hydrogeologische Untersuchungen in der Himmelfahrt Fundgrube. Diplomarbeit, TU BA Freiberg.
- Konhauser K. O.** (1997): Diversity of bacterial iron mineralisation. *Earth-Science Reviews* 43, 91-121.
- Kraft W., Schräber D.** (1982): Grundwasserspendenschlüssel und ihre Anwendung bei der Ermittlung des Grundwasserdargebots in Festgesteinsgrundwasserleitern. *Zeitschrift für Angewandte Geologie* 28, 4, 153-161.
- Kubisz J.** (1972): Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites III: Infrared absorption study. *Mineralia Polonica* 3, 23-36.
- Larson L. T.** (1962): Zinc-bearing todorokite from Phillipsburg, Montana. *American Mineralogist* 47, 59-66.
- Lazaroff N., Sigal W., Wasserman A.** (1982): Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxosulfates by resting thiobacillus ferrooxidans cells. *Applied and Environmental Microbiology* 43, 4, 924-938.
- Lazaroff N., Melanson L., Lewis E., Santoro N., Pueschel C.** (1985): Scanning electron microscopy and infrared spectroscopy of iron sediments formed by thibacillus ferrooxidans. *Geomicrobiology Journal* 4, 3, 231-268.

- Leplanc** M., Archard B., Othman D. B., Luck J. M. (1996): Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied Geochemistry* 11, 541-554.
- Leutwein** F., Weise L. (1962): Hydrogeochemische Untersuchungen an erzgebirgischen Gruben- und Oberflächenwässern. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26, 1348.
- Lind** C. J., Hem J. D., Roberson C. E. (1987): Reaction products of manganese-bearing waters. In: Averett C., McKnight D. M. (eds.) (1987): *Chemical Quality of water and the hydrologic cycle*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, USA.
- Luther** G. W. III (1987): Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3193-3199.
- Manceau** A. (1995): The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3647-3653.
- Martin** M., Beuge P., Kluge A., Hoppe T. (1994): Grubenwässer des Erzgebirges - Quelle von Schwermetallen in der Elbe, *Spektrum der Wissenschaften* 5/94, 102-107.
- Martin** M. (1994): Untersuchung des Verträglichkeit der Gesellschaft Stolln. persönliche Auskünfte und Daten.
- Martin** M. (1996): Seltene Elemente in erzgebirgischen Grubenwässern. In: Merkel B., Dietrich P. G., Struckmeier W., Löhnert E. P. (eds.) (1996): *GeoCongress 2, Grundwasser und Rohstoffgewinnung*, Verl. Sven von Loga, Köln.
- Matheis** G. (1998): persönliche Auskünfte, Analytik RFA.
- Matheß** G., (Hrsg.) (1994): *Die Beschaffenheit des Grundwassers - LB der Hydrogeologie*. Bd.2, 2. Aufl., Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart.
- McCarty** D. M., Moore J. N., Marcus W. M. (1998): Mineralogy and trace element association in an mine drainage iron precipitate; comparison of selective extractions. *Applied Geochemistry* 13, 165-176.
- McKibben** M. A., Barnes H. L. (1986): Oxidation of Pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1509-1520.
- Merian** E., (Hrsg.) (1984): *Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. Verl. Chemie GmbH, Weinheim.
- Meyer** M. (1960): Wasserverhältnisse der Betriebsabteilung Freiberg des VEB Bleierzgruben "Albert Funk" unter Berücksichtigung der Hochwassersicherungsmaßnahmen. *Freiberger Forschungsheft A 176 b*, Akademie Verl. Berlin.
- Milde** G. (1973): Gutachterliche Stellungnahme zur Qualität der Wässer des Rothschönberger Stollns und sich andeutenden Tendenzen. Gutachten, TU BA Freiberg.
- Mills** Ch. et al. (1998): The role of microorganisms in acid rock drainage. <http://www.enviromine.com/ard/Eduardpage/ARD.HTM>.
- Moenke** H. (1962): *Mineralspektren*. Akademie Verlag, Berlin.
- Moses** C. O., Herman J. S. (1991): Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 471-482.
- Moses** C. O., Noerstrom D. K., Herman J. S., Mills A. L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1561-1571.
- Mucke** D. (1996): Wasseruntersuchung im Rothschönberger Stolln. Untersuchung des Wasserpfadens Muldenhütten bis Rothenfurth einschließlich Rothschönberger Stolln. *Geomontan GBR, Ergebnisbericht*.
- Müller** H. (1883): Beiträge zur Kenntnis der Mineralquellen und Stollnwässer Freibergischer Gruben. *Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen* 1884.
- Müller** H. (1901): *Die Erzgänge des Freiberg Bergreviers*. Erl. Geol. Spezial-Karte von Sachsen. Leipzig.
- Müller** G. (1979): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971. *Umschau* 79, 778-783.
- Murad** E., Schwertmann U., Bigham J. M., Carlson L. (1994): Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe^{2+} in acid sulfate waters. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Murglat** P. (1995): Auflösung diffuser Kontaminationsquellen in einem konkreten Flußabschnitt der Freiberg Mulde. *Nat. wiss. Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg.
- Nagy** K. L. (1995): Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White A. F., Brantley S. L. (eds.) (1995): *Chemical weathering rates of silicate minerals*. *Reviews in Mineralogy* 35, Mineralogical Society of America.
- Nesbitt** H. W., Muir I. J., Pratt A. R. (1995): Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1773-1786.
- Nicholson** K., Hein J. R., Böhn B., Dasgupta S. (eds) (1997): *Manganese Mineralisation: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. Geological Society Special Publication 119.
- Nicholson** R. V., Scharer J. M. (1994): Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).

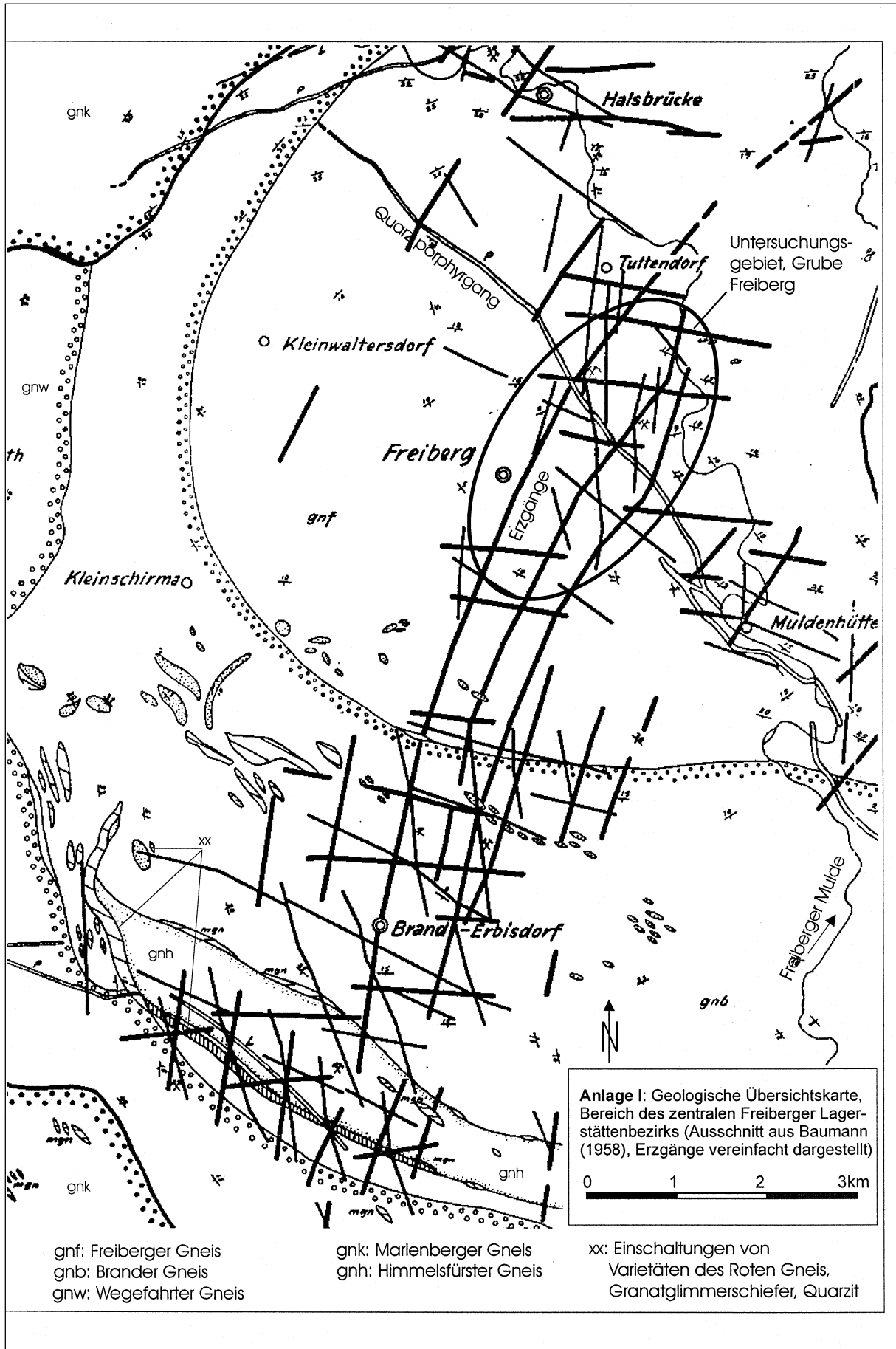
- Nimfopoulos** M. K., Michailidis, Christofides G. (1997): Zincian rancieite from Kato Nevrokopi manganese deposits, Macedonia, northern Greece. In: Nicholson K., Hein J. R., Bühn B., Dasgupta S. (eds) (1997).
- Nordstrom** D. K. (1982): The effect of sulfate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 681-692.
- Nordstrom** D. K., Southam G. (1997): Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield J. F., Nealson K. H. (eds.) (1997).
- Ocana** M., Fornes V., Garcia-Ramos J. V., Serna C. J. (1987): Polarization effects in the infrared spectra of alpha-quartz and alpha-cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals* 14, 6, 527-532.
- Oelsner** C. u.a. (1986): Energetische Nutzung Freiburger Grubenwässer, Forschungsbericht TU Bergakademie Freiberg, unveröff.
- Ossenkopf** P., Pälchen W., Barth H., Rank G., Kardel K. (1993): Geogene Belastung der Böden im Raum Freiberg mit Schwermetallen und Arsen; Präzisierung 1993. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Freiberg.
- Östreich** W. (1956): Hydrogeochemische Untersuchungen an Stolln- und Grubenwässern des Freiburger Erzbezirks, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, unveröff.
- Oxburgh** R., Drever J. I., Sun Y.-T. (1994): Mechanism of plagioclas dissolution in acid solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 661-669.
- Pälchen** W., Rank G., Berger R. (1982): Regionale geochemische Untersuchungen an Gesteinen, fluviatilen Sedimenten und Wässern im Erzgebirge und Vogtland. Bericht, VEB GFE Freiberg.
- Pälchen** W., Rank G., Lange H., Tischendorf G. (1987): Regionale Clarkewerte – Möglichkeiten und Grenzen ihre Anwendung am Beispiel des Erzgebirges (DDR). *Chemie der Erde* 47, 1-17.
- Parfitt** R. L., Hemmi T. (1980): Structure of some allphanes from new Zealand. *Clay and Clay Minerals* 28, 285-294.
- Parfitt** R. L., Smart R. St. C. (1978): The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Science Society of American Journal* 42, 48-50.
- Parkhurst** D. L. (1995): User's Guide to Phreeqc - a computer programm for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U. S. Geological Survey, Lakewood, Colorado.
- Perel'man** A. I. (1986): Geochemical barriers: Theory and practical applications. *Applied Geochemistry*, 1/1986, 669-680.
- Peter** G. (1983): Untersuchungen zu Dynamik, Chemismus und Temperaturregime von Wässern ersoffener Grubenbaue. Studienarbeit, TU BA Freiberg.
- Pfarr** H., Schützel H., Baumann L. (1985): Geologie und Bergbaulicher Aufschluß der Freiburger Erzlagertstätte. Exkursionsführer Lehrgrube "Alte Elisabeth", H.2/3, Wissenschaftliches Informationszentrum TU BA Freiberg.
- Pietzsch** K. (1962): Geologie von Sachsen. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- Post** J. E., Buchwald V. F. (1991): Crystal structure refinement of akaganeite. *American Mineralogist* 76, 272-277.
- Potter** R. M., Rossman G. R. (1979): The tetravalent manganese oxides: identification hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American Mineralogist* 64, 1199-1218.
- Pourbaix** M. (1974): Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, Cebelcor, Houston, Texas, USA.
- Prasad** G. (1994): Removal of arsenic (V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials. In: Nriagu J. O. (eds.) (1994): Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterisation. John Wiley & Sons.
- Pratt** A. R., Nesbitt H. W., Muir I. J. (1994): Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H_2SO_4 solution at pH 3.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5147-5159.
- Raade** G., Elliot C. J., Din V. K. (1985): New data on claucocerinite. *Mineralogical Magazine* 49, 583-590.
- Rajan** S. S. S. (1979): Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Science Society of American Journal* 42, 39-44.
- Rank** G. (1991): Untersuchungen zur Schwermetallbelastung im Raum Freiberg. Bericht, GLU GmbH, Freiberg.
- Rattray** K. J., Taylor M. R., Bevan D. J. M., Pring A. (1996): Compositional segregation and solid solution in the lead-dominant alunite-type minerals from Broken Hill, N.S.W.. *Mineralogical Magazine* 60, 779-785.
- Reuther** R. (1996): Geochemical approaches to environmental engineering of metals. Springer Verlag Berlin.
- Richardson** S., Vaughan V. J. (1989): Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine* 53, 223-229.
- Rimstidt** J. D., Chermak J. A., Gagen P. M. (1994): Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Ripmeester** J. A., Ratcliffe C. (1986): Hydronium in the alunite-jarosite group. *Canadian Mineralogist* 24, 435-447.
- Rösler** H. J. (1979): Lehrbuch der Mineralogie. 5. Aufl., Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.

- Rösler** H. J., Kühne R. (1970): Regularities in the hydrothermal change of wall-rock of some Erzgebirge deposits and their genetic significance. In: Problems of hydrothermal ore deposition. International Union of Geological Science, S A, Nr. 2, 304-311, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Rösler** H. J., Meier U. (1983): Zur Geochemie Freiburger Grubenwässer. Forschungsbericht, TU BA Freiberg.
- Rösner** G. (1987): Übersichtsgutachten: Hydrogeologie Kreis Freiberg. Gutachten, Landesamt für Umwelt und Geologie (LfUG), unveröff.
- Routh** J., Ikramuddin M. (1996): Trace element geochemistry of Onion Creek near Van Stone lead-zinc mine (Washington, USA) – Chemical analysis and geochemical modelling. *Chemical Geology* 133, 211-224.
- Russel** J. D. (1979): Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Minerals* 14, 109.
- Sacher** G. (1995): Persönliche Auskünfte und Datenmaterial der Saxonia AG i.L.
- Salisbury** J. W. (1992): Spectra of Minerals. John Hopkins University Press, Baltimore.
- Salomons** W., Förstner U. (1984): Metals in Hydrocycle. Springer Verl., Berlin-Heidelberg.
- Sanchez** J., Vaquero M. C., Legorburu, I. (1994): Metal pollution from old lead-zinc-mine works: biota and sediment from Oiartzun Valle. *Environmental Technology* 15, 1069-1071.
- Scheffer** F., Schachtschabel P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Scherchan** O. (1980): Methodische Untersuchungen zur geochemischen Bilanz zwischen Muttergestein, Böden und Umweltbelastung in der Umgebung von Freiberg. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie.
- Schlegel** H.-G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage, Georg Thieme Verl., Stuttgart.
- Schlenker** U. (1987): Geochemische Kartierung anthropogen veränderter Landschaften. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie.
- Schlösser** D., Baacke D., Beuge P., Kraatz K.-L. (1998): Elemental composition of sediments from a former silver mine in Freiberg/East Germany. *Applied Radiation and Isotopes* 50, 609-614.
- Schräber** D., Wald S., Arnold K. (1990): Analyse des gegenwärtigen Zustandes des Landkreises Freiberg. Freiburger Umweltbrief 6, Rat der Stadt Freiberg.
- Schwertmann** U., Bigham J. M., Murad E. (1995): The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *European Journal of Mineralogy* 7, 547-552.
- Scott** M. K. (1987): Solid solution in, and classification of, gossan derived members of the alunite-jarosite family northwest Queensland, Australia. *American Mineralogist* 72, 178-187.
- Sigg** L., Stumm W. (1989): Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. 4. Aufl., vdf Hochschulverl. an der ETH Zürich, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart.
- Singer** P. C., Stumm W. (1970): Acidic Mine Drainage: The rate-determining step. *Science* 167, 1121-1123.
- Smedley** P. L. (1991): The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2767-2779.
- Smirnow** S. S. (1954): Die Oxidationszone sulfidischer Lagerstätten. Akademie Verl. Berlin.
- Stillings** L. L., Brantley S. L. (1995): Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1483-1496.
- Staatsarchiv Dresden**, Außenstelle Freiberg: (Zusammenstellung wichtiger, ausgewählter Quellen):
- (a): Autorenkollektiv (1973): Chronik der Grube Freiberg.
 - (b): Jobst (1973) Bergschadenskundliche Analyse.
 - (c): Sohlengrundrisse 1:5000 bzw. Transparente Gangaufnahmen der Grube Freiberg. Acc.Nr.: 1/95, Zg.Nr.: 14186 bzw. 14188, Reißrolle 197 bzw. 199, Bergarchiv Freiberg.
 - (d): Ganganalysen der Grube Freiberg. Acc.Nr.: 1/95, Zg. Nr.: 14198-14208, Bd. 182-188.
 - (e): Der Freiburger Bergbau und die Aussichten bei einer Wiederinbetriebnahme (Jahrb. 1927). Acc.Nr.: 1/95, Zg.Nr.: 14830, Bd. 111.
 - (f): Schachtdokumentationen der Grube Freiberg (und Brand-Erbisdorf). Acc.Nr.: 1/95, Zg.Nr.: 14191, Bd. 200.
 - (g): Betrachtungen zur Wiederinbetriebnahme des Freiburger Bergbaus. Acc.Nr.: 1/95, Zg.Nr.: 16895, Bd. 73.
- Starke** R., Rentzsch J. (1959): Geochemische Untersuchungen des Nebengesteins einiger Freiburger Gangformationen. *Geologie* 8, Heft 4, 395-409.
- Suzuki** Y., Nagayama T., Sekine M., Mizuno A., Yamaguchi K. (1986): Precipitation incidence of the lanthanoid(III) hydroxides. *Journal of Less Common Metals*, 126, 351-356.
- Taylor** B. E., Wheeler M. C., Nordstrom D. K. (1984): Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2669-2678.
- Taylor** S. T., McLennan S. M. (1988): The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 11, 485.
- Tischendorf** G. (1955): Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gängen der fluorbarytischen Bleierzformation Freibergs, insbesondere am Halsbrücker Spat. Freiburger Forschungsheft C18, Akademie Verl., Berlin.

- Turner** D. R., Whitefield M., Dickson A. G. (1981): The equilibrium speciation of dissolved compounds in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 855-881.
- Turpalt** M.-P., Trotignon L. (1994): The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO₃ at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2761-2775.
- Varentsov** I. M. (1976): *Geology and geochemistry of manganese*. Akademiai Kiado, Budapest.
- Varentsov** I. M., Grasselly Gy. (1980): *Geology and geochemistry of manganese, Vol. 1: General problems*. Akademiai Kiado, Budapest.
- Vaughan** D. J., Becker U., Wright K. (1997): Sulphide Mineral surfaces: theory and experiment. *International Journal of Mineral Processing* 51, 1-14.
- Vaughan** D. J., England K. E. R., Kelsall G. H., Yin G. H. (1995): Electrochemical oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) and the related metal-enriched derivatives Cu₄Fe₅S₈, and Cu₉Fe₈S₁₆. *American Mineralogist* 80, 725-731.
- Vink** B. W. (1996): Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology* 130, 21-30.
- Voland** B., Kluge A., Schlenker U., Hoppe Th., Metzner I., Klemm W., Bombach G. (1991): Einschätzung der Schwermetallbelastung der Böden im Freiburger Raum. *Forschungsbericht, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie*.
- Voland** B., Schlenker U. (1989): Pedogeochemische Kartierung in anthropogen veränderten Landschaften. *Forschungsbericht, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie*.
- Wachs** B. (1989): Qualitätsziele für Arten- und Biotopschutz sowie spezieller menschlicher Nutzungen. In: Barkowski D., Günther P., Hinz E., Röcher R. (1990).
- Wacker** Siltronic AG (1999): *Datenmaterial VGSn 1998*. Freundliche Überlassung an das Institut für Mineralogie der TU BA Freiberg.
- Wagenbreth** O., Wächtler E. (1986): *Der Freiburger Bergbau: Technische Denkmale und Geschichte*. 1. Aufl., Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Webster** J. G., Nordstrom D. K., Smith K. S. (1994): Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In: Alpers C. N., Blowes D. W. (1994).
- Wells** N., Childs C. W., Downes C. J. (1977): Silica Springs, Tongariro National Park, New Zealand – Analyses of the Spring water and characterisation of the aluminosilicate deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1497-1506.
- White** A. F., Yee A. (1985): Aqueous oxidation-reduction kinetics with coupled electron-cation transfer from iron-containing silicates at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1263-1275.
- White** W. B., Roy R. (1964): Infrared spectra-crystal structure correlations: II. Comparison of simple polymorphic minerals. *American Mineralogist* 49, 1670-1687.
- Wiersma** C. L., Rimstidt J. D., (1984): Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 85-92.
- Williamson** M. A., Rimstidt J. D. (1994): The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5443-5454.
- Winkler** C. (1998): *Verfolgung des vertikalen Migrationsweges und Bilanzierung ausgewählter Elemente entlang der mineralisierten Gangzone des „Schwarzen Hirsch Stehenden Nord“*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- Witzke** Th. (1995): *Untersuchung natürlicher sulfathaltiger hybrider Schichtstrukturen; Charakterisierung, Systematik, Strukturmodellierung und Rietveld-Verfeinerung*. Nat.-wiss. Diss., TU Bergakademie Freiberg
- Witzke** Th. (1999): *Sekundärminerale der Grube Freiberg*. persönliche Auskünfte.
- Wright** K., Watson G. W., Parker S. C., Vaughan D. J. (1998): Simulation of the Structure and stability of sphalerite (ZnS) surfaces. *American Mineralogist* 83, 141-146.
- Yin** Q., Kelsall G. H., Vaughan D. J., England K. E. R. (1995): Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1091-1100.
- Zänker** H., Richter W., Hüttig G., Nitsche H., Wiesener W., Mende A. (1996): *Charakterisierung der Submicron-Partikel in einem umweltrelevanten Wasser: Stauwasser in einer Kommunal Mülldeponie über einem Schlammteich (Tailing) der Uranerzaufbereitung in Freital*. *Forschungsbericht Kernforschungszentrum Rossendorf e.V.*
- Zhao** J., Huggins F. E., Feng Z., Huffman G. P. (1994): Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. *Clay and Clay Minerals* 42, 737-746.
- Zierath** R. (1981): *Inhaltsstoffe atmosphärischer Niederschläge und ihr Einfluß auf die Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit am Beispiel ausgewählter Gebiete*. Dissertation, TU Dresden.

Anlagenverzeichnis

- Anlage I: Geologische Übersichtskarte
- Anlage II: Probenbezeichnungen
- Anlage III: Lage der Probenahmepunkte in der Grube Freiberg
a: Stollnsohle (obere Sohle)
b: 1. Sohle
c: 3. Sohle und Rothschnberger Stollnsohle
- Anlage IV: Hauptelementverteilung in den Freiburger Erzgnngen
- Anlage V: ausgewhlte Wsser, Analysendaten
a: Beschreibung
b: Milieuparameter
c: Haptionen
d: gelste Schwermetalle, Al, As
e: partikulre Schwermetalle, Al, As
- Anlage VI: ausgewhlte Feststoffe, Analyendaten
- Anlage VII: Prioritätskontaminanten erzgebirgischer Grubenwsser
- Anlage VIII: Grube Freiberg, Lagersttte und Abbau, wichtige Daten



Anlage II: Probenbezeichnungen, Grube Freiberg

Gang/Bezeichnung	Streichen/Auffahrung	Sohle/Niveau
AE Alte Elisabeth	FI Flacher	0 Stollnsohle
AF Alter tiefer Fürstenstolln	Sp Spat	1 Erste Sohle
AR Aufschlagrösche	St Stehender	2 Zweite Sohle
CS Caspar	Mg Morgengang	3 Dritte Sohle
DS Davidschacht	Qs Querschlag	R Rothsch. Stollnsohle
EE Erzengel	Rs Richtstrecke	B Bohrung (Boden)
GA Glueck Auf	Sc Schacht	K Saugkerzen
GG Georgen	Sn Stolln (Fließweg)	
GL Gottlob	Vf Vorfluter	
GM Geharn. Maenner		
GS Gesellschaft		
GT Gottlob		
HB Hiob		
HB Halsbrücker		
HG Hauptstollngang		
HO Hoffnung		
HU Hauptstolln Umbruch		
KJ König Johann		
KO Kob-		
KS Koenigsee		
MA Maria		
NG Neuglueck		
RG Roter Graben		
RM Riemer		
RO Rote Grube		
RS Rothschoenberger		
RZ Reiche Zeche		
SA Samuel		
SH Schwarzer Hirsch		
SS Silberstern		
ST Seelig Trost		
UB Unbenannt		
VG Verträgliche Gesellschaft		
WH Wilhelm		

Bsp: **RZScR1:**

Reiche Zeche Schacht,
Rothschönberger Stollnsohle,
Probenahmepunkt 1

Bsp: **SHSt14:**

Schwarzer Hirsch Stehender,
1. Sohle,
Probenahmepunkt 4

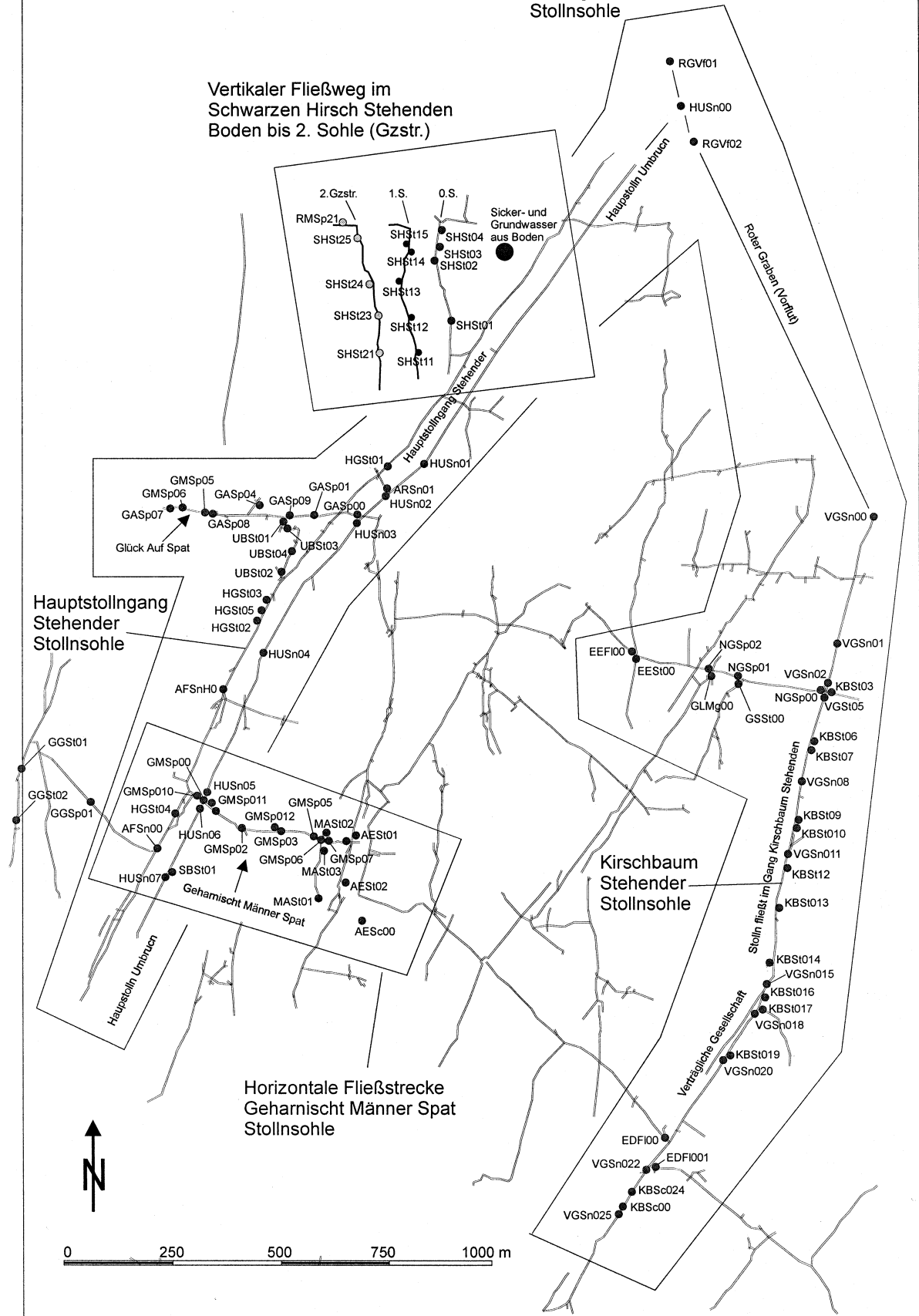
Bsp: **KBSt019:**

Kirschbaum Stehender
Stollnsohle
Probenahmepunkt 19

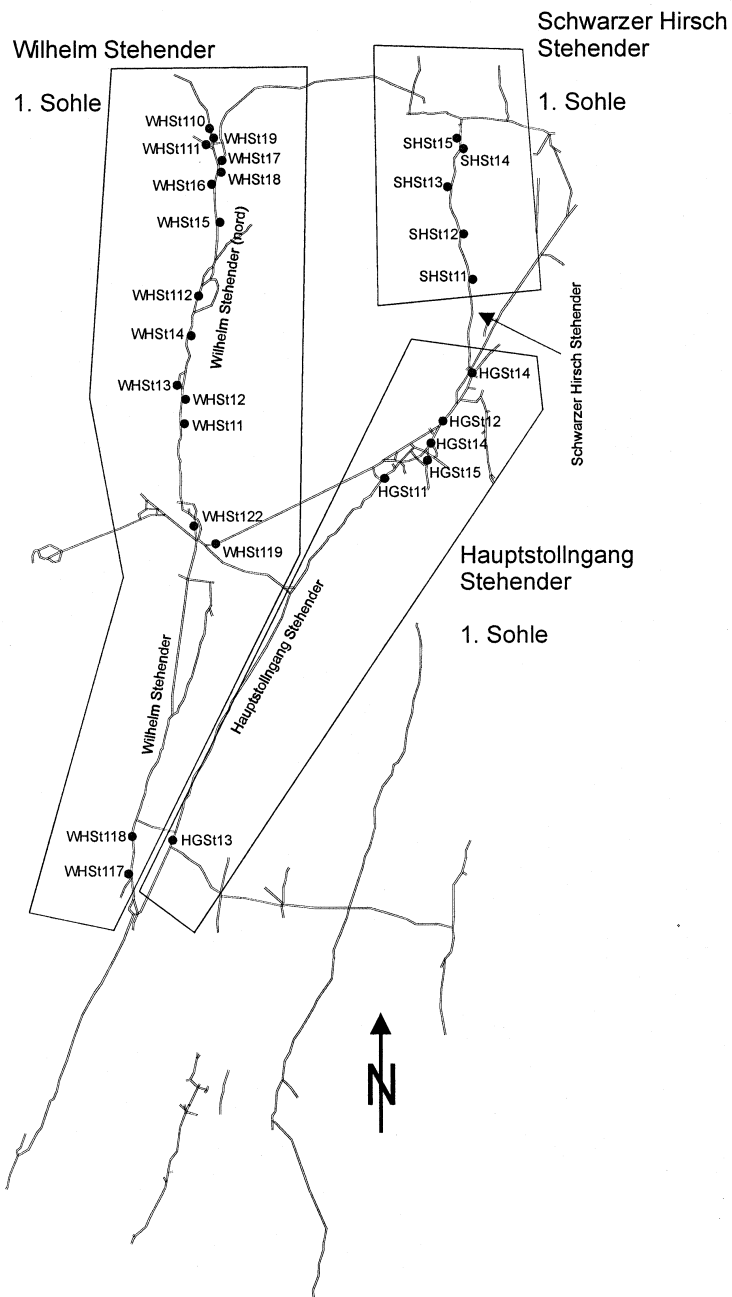
Anlage IIIa: Probenahmepunkte Stollnsohle

Hauptstolln Umbruch und
Verträgliche Gesellschaft Stolln
Stollnsohle

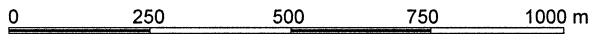
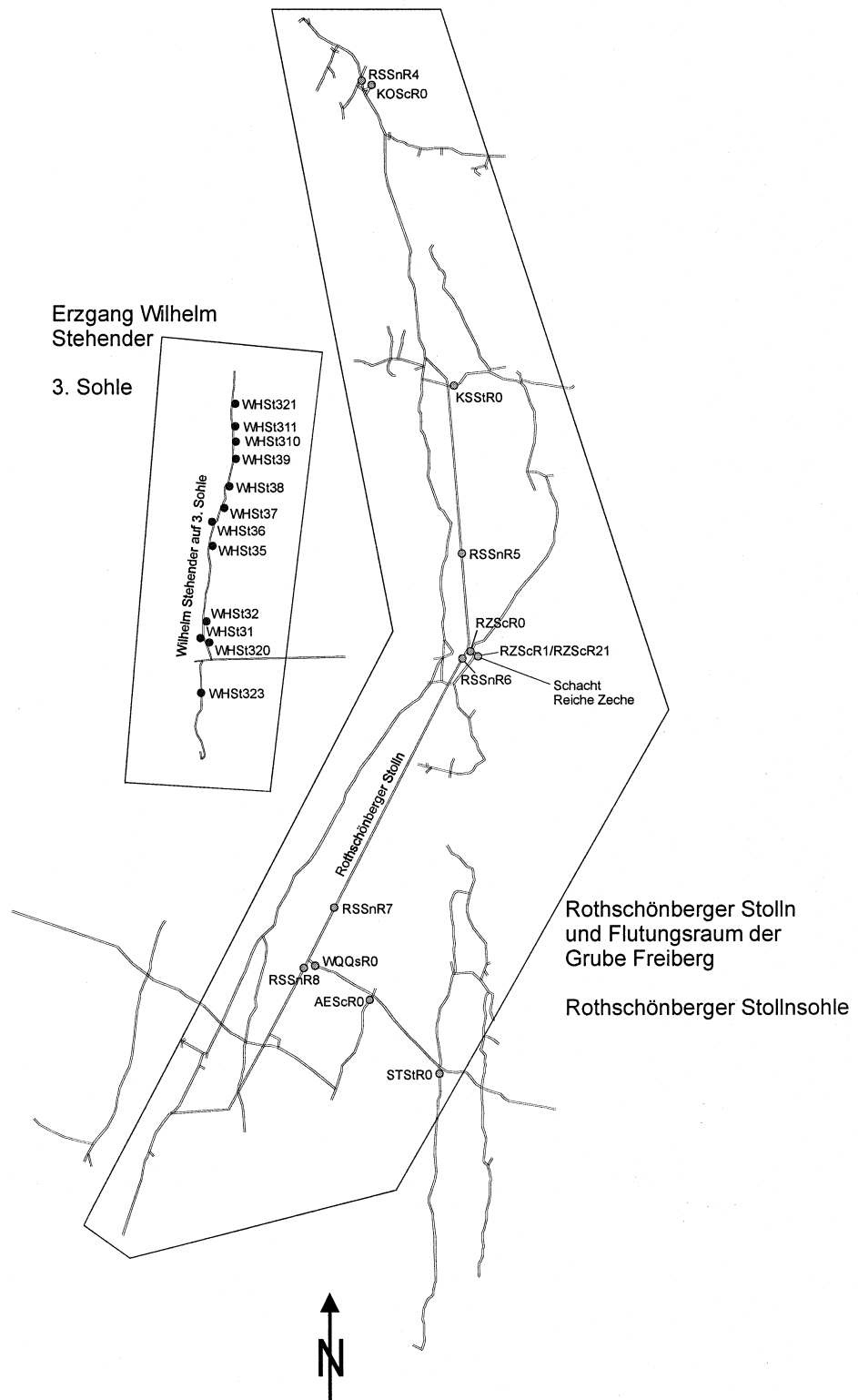
Vertikaler Fließweg im
Schwarzen Hirsch Stehenden
Boden bis 2. Sohle (Gzstr.)



Anlage IIIb: Probenahmepunkte 1. Sohle



Anlage IIIc: Probenahmepunkte 3. Sohle und Rothschnberger Stollnssole

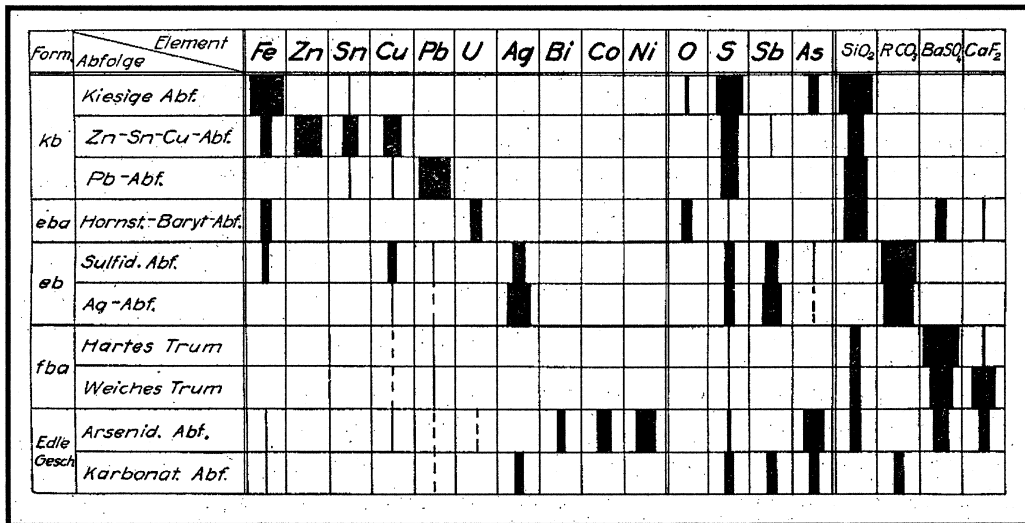


Anlage IV: Hauptelementverteilung in den Freiburger Erzgängen

Elementgehalte der Erze in wichtigen Freiburger Gängen (Staatsarchiv Dresden)

	Anzahl	mächtig	erfaßtes Volumen
		[cm]	[m3]
Hauptstollgang Sth.	455	46	884
Kirschbaum Sth.	62	38	59
Königsee Sth.	53	50	85
Schwarzer Hirsch Sth.	54	18	20
Wilhelm Sth.	165	29	125

	Pb	S	S(Pyrit)	Cu	Zn	As	Fe(Pyrit)
	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]	[m-%]
Hauptstollgang Sth.	2,4	14,4	9,6	0,24	4,8	0,77	8,4
Kirschbaum Sth.	2,9	27,8	22,1	0,22	6,1	2,35	19,4
Königsee Sth.	5,4	27,3	20,2	0,85	7,8	0,54	17,7
Schwarzer Hirsch Sth.	4,5	14,3	8,6	0,62	5,9	0,48	7,6
Wilhelm Sth.	6,6	11,2	4,7	0,40	6,6	0,52	4,1



Verteilung der primär abgeschiedenen Hauptelemente sowie der wichtigsten Gangarten in den Erzformationen des zentralen Freiburger Lagerstättenbezirks (Baumann 1958)

Anlage Va: ausgewählte, zitierte Wässer: Probenahme

(Grubenwässer geordnet nach steigendem pH-Wert, mit Daten von *: Haubrich 1998, °: Kolitsch 1996, #: Martin 1994)

P-Punkt	Datum	Lokalität
	[dd.mm.aa]	
Nd	arithm. Mittel	
DRSn01	03.04.98	Dittersbacher Rösche, bis 100 m u.T. im unvererzt. Gneis
DRSn02	03.04.98	Dittersbacher Rösche, bis 100 m u.T. im unvererzt. Gneis
DRSn03	03.04.98	Dittersbacher Rösche, bis 100 m u.T. im unvererzt. Gneis
HGSt12 °	26.07.96	nord, 20m hinter Wettertür, aus Firstenversatz
WHSt14	20.01.97	nord, Rolle 198/1 oberhalb Überh. 168/2, über hell. Sinter
WHSt11	20.01.97	nord, Rolle 170/6 n.a.ch Überh. 141, an db, hartem Stalaktit
HGSt13 °	26.07.96	Strecke zw. WHSt & GMSp, aus Firstversatz, Bruchzone
KBSt014 #	29.03.94	Firstenzulauf vom KBSt
SHSt15	22.07.97	Ablauf Saige, von RMSp in Abbaue zu SHSt25
WHSt15	20.01.97	nord, Rolle 168/2, Sohle unter Tropfstelle db Fadensinter
KBSt013 #	29.03.94	Zulauf aus Gerinne
KBSt010 #	29.03.94	Firstenzulauf vom KBSt
NGSp00	27.02.97	Sohle vor Eintritt in VGSn
KBSt06 #	29.03.94	Firstenzulauf vom KBSt
HGSt14	15.02.95	süd, Zulauf zum RZSc über STSt
SHSt23	29.04.97	aus Trockenmauer 40m n.a.ch Engstelle, von SHSt13
KBSt09 #	29.03.94	Firstenzulauf vom KBSt
GASp00	17.01.95	Zulauf vom GASp (Ende W-E-Fließweg) zum HSU
KBSt012 #	29.03.94	Firstenzulauf vom KBSt
UBSt02	23.01.96	aus Abbau 15m nördl. Kreuz UBSt/HGSt, südl. Teilabfluß
HGSt01	23.01.96	Firstenversatz (Schacht?), ca. 20 m nördl. Qs zu RZSc
SHSt13	29.04.97	Ablauf Saige, von SHSt14 in Abbaue zu SHSt23
SHSt14	29.04.97	aus Abbau, Rolle ca. 50m südl. Kreuz RMSp/SHSt
SHSt14	29.04.97	aus Abbau, Rolle ca. 50m südl. Kreuz RMSp/SHSt
ARSn01	24.01.96	Röschenwasser am Röschenüberlauf
AEScR0	27.04.95	Verspünden Kreuz AESt/WQGs
HGSt15	15.02.95	nord, Zulauf zum RZSc
WHSt18	20.01.97	nord, Übh. 209 vor Qs (WHSt17), über vielfarbige Sinter
EDFI00	27.02.97	EDFI West an der Mündung in den VGSn
EDFI001	27.02.97	EDFI Ost am Überlauf in den VGSn
SHSt02	29.04.97	Ablauf in Abbau an Querholz, zu SHSt14
HGSt02	28.11.94	10 m südlich Tafel "1797"
SBSt01	13.12.94	Firstzulauf im Bereich des SBSt zum HUSn
SHSt04	29.04.97	aus Abbauen, Gequäle ca. 70m u.T., über hk Sinter
WHSt12	20.01.97	nord, Rolle vor Überhaun 142, über helle Sinter
RMSp11	14.05.96	Rolle im Abbau, 50m südlich Kreuz RMSp/SHSt
AESt01	18.11.97	15m nördlich Kreuz AESt/GMSp aus Abbau
ROScR0	26.01.96	Saige in Qs von RGSc zu RSSn
WHSt19	20.01.97	nord, Übh. 209 / Rolle 299/4, über w (s) Sinter
MASt01	23.01.96	Standwasser mit Gips südlich Kreuz MASt/GMSp
HGSt05 °	26.07.96	Firste zw. Löffler Sc. und GK HGSt/GGSp
HGSt04	28.11.94	HGSt 10 m vor George Spat, Firste, Tropfwasser
WHSt13	20.01.97	nord, Kluft, 10m westl. auf Umfahrung Durchschnitt-Sc
GMSp00	18.11.97	Zulauf vom GMSp (Ende E-W-Fließweg) zum HSU
GMSp011	18.11.97	an db/s Mangansinter, 8m vor GMSp00
MASt02	18.11.97	Kreuz MASt/GMSp, aus Abbau MASt
GASp07	21.05.96	westl. Auffahrungsende, grüne Sinter am Gangausbiß
AFSn00	23.01.96	abgknicktes U-Metallgerinne vor GGSp
WHSt17	20.01.97	Saige aus Qs zu Silberkammer, 30m n.a.ch Kreuz Qs/WHSt
VGSn00	arithm. Mittel	Verträgliche Gesellschaft Stolln, Mundloch
HUSn00	arithm. Mittel	Hauptstolln Umbruch, Stolln, Mundloch
RZScR1	arithm. Mittel	Reiche Zeche Schacht, Flutungswasserüberlauf
RSSn00	arithm. Mittel	Rothschönberger Stolln, Mundloch

Anlage Vb: ausgewählte, zitierte Wässer: Milieu, Parameter

(Anlage VII, S. 2-5: n.a.: Element nicht analysiert, 0: Nachweisgrenze unterschritten, n.r.: Daten nicht relevant/verwendbar,

Wert in Klammern: Berechnung über thermodynamische Gleichgewichte, zur Modellierung verwendeter Wert)

P-Punkt	Q	Lf	pH	Eh	O2	O2	Tw	Filtratr.
	[l/min]	[µS/cm3]		[mV]	[mg/l]	[%]	[°C]	[mg/l]
Nd	n.r.	14	4,55	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DRSn01	n.r.	248	6,25	n.a.	n.a.	n.a.	13,4	n.r.
DRSn02	n.r.	268	6,07	n.a.	n.a.	n.a.	13,6	n.r.
DRSn03	n.r.	314	6,58	n.a.	n.a.	n.a.	14,7	n.r.
HGSt12	0,3	4470	2,72	(780)	n.r.	n.r.	11,2	n.a.
WHSt14	0,4	2400	2,75	757	10,3	98	11,6	1,7
WHSt11	0,4	2870	2,98	776	10,4	99	11,4	2,7
HGSt13	10	1110	3,20	n.r.	n.r.	n.r.	10,3	n.a.
KBSt014	1,0	4400	3,22	685	9,1	90	9,3	2,2
SHSt15	12	893	3,27	741	8,0	76	11,4	0,3
WHSt15	0,01	1190	3,48	700	10,3	96	11,4	6,8
KBSt013	3,0	4290	3,50	661	7,9	73	9,3	2,8
KBSt010	3,0	4290	3,52	639	7,5	71	9,1	5,4
NGSp00	170	2240	3,57	731	n.a.	n.a.	10,0	2,1
KBSt06	13	5410	3,60	642	6,2	57	8,3	2,7
HGSt14	80	906	3,66	724	10,5	96	9,4	4,7
SHSt23	75	565	3,67	755	9,9	89	9,9	<0
KBSt09	15	4560	3,68	619	n.a.	n.a.	n.a.	21,5
GASp00	30	713	3,73	675	9,7	99	9,5	0,9
KBSt012	27	4120	3,82	577	5,4	50	7,8	2,2
UBSt02	3,2	463	3,90	568	n.a.	n.a.	9,5	1,0
HGSt01	6	1458	3,90	640	n.a.	n.a.	9,3	<0
SHSt13	72	491	4,11	692	10,0	89	9,2	1,1
SHSt14	71	477	4,22	695	10,1	91	9,2	0,5
SHSt14	71	477	4,22	695	10,1	91	9,2	0,5
ARSn01	30	1171	4,60	469	n.a.	n.a.	10,4	0,3
AEScR0	30	801	4,62	305	n.a.	n.a.	10,2	0
HGSt15	40	2550	4,91	767	10,2	94	10,4	45,2
WHSt18	2,5	1160	4,93	529	11,2	107	12,1	48,9
EDFI00	230	1317	5,08	491	n.a.	n.a.	10,0	3,5
EDFI001	330	3110	5,36	491	n.a.	n.a.	10,0	4,7
SHSt02	68	444	5,56	600	10,2	90	8,5	<0
HGSt02	0,3	2600	5,62	n.a.	n.a.	n.a.	9,8	0,3
SBSt01	20	901	5,62	n.a.	n.a.	n.a.	10,7	0,7
SHSt04	67	441	5,63	592	10,3	91	8,4	1,7
WHSt12	1,8	990	5,74	567	10,6	101	11,4	10,6
RMSp11	n.a.	n.a.	(6)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,6
AESc01	3,0	2070	6,23	382	8,2	98	8,3	3,8
ROScR0	400	1240	6,30	274	10,2	100	12,0	n.a.
WHSt19	2,5	583	6,49	661	11,2	106	11,6	7,5
MASc01	0	2990	6,60	389	n.a.	n.a.	9,4	0,9
HGSt05	1,8	910	6,70	n.r.	n.r.	n.r.	10,5	n.a.
HGSt04	0,1	979	6,72	n.a.	n.a.	n.a.	10,2	0,2
WHSt13	0,1	848	6,77	203	7,6	74	11,2	11,3
GMSp00	20	1290	6,90	510	10,9	98	9,4	<0
GMSp011	2,0	958	7,15	378	10,1	98	10,0	<0
MASc02	2,5	1800	7,19	271	8,4	98	8,5	0,2
GASp07	0,0	631	7,30	430	n.a.	n.a.	10,0	n.a.
AFSn00	520	844	7,30	346	n.a.	n.a.	9,6	2,8
WHSt17	5	657	7,45	434	10,7	104	11,9	3,5
VGSn00	1542	1509	4,50	592	10,6	97	9,3	10,3
HUSn00	2040	779	6,86	408	9,6	90	9,4	9,6
RZScR1	3740	2667	6,07	351	0,9	9,4	18,4	6
RSSn00	41783	1242	7,25	405	8,7	92	13,8	3,6

Anlage Vc: ausgewählte, zitierte Wässer: Hauptionen

(vereinzelte Nachweise von NO₂, Br, F sind nicht aufgelistet)

<450 nm

P-Punkt	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO ₃	SO ₄	NO ₃	Si
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Nd	0,8	1,0	0,6	0,21	1,3	0	3	3	n.a.
DRSn01	7,6	2,0	23	8,3	5,5	15	45	44	n.a.
DRSn02	7,6	1,8	22	11	6,6	16	42	49	n.a.
DRSn03	8,9	1,4	34	10	8,0	40	47	49	n.a.
HGSt12	14	18	350	25	30	0	4000	5,0	(6)
WHSt14	11	0,3	164	54	20	0	1170	5,6	27
WHSt11	10	0,9	200	90	27	0	1944	0	29
HGSt13	32	18	93	32	44	0	450	26	(5)
KBSt014	44	10	184	315	51	0	3722	41	n.a.
SHSt15	13	4,9	50	29	26	0	327	41	n.a.
WHSt15	11	1,6	114	54	18	0	570	0	17
KBSt013	47	19	495	310	69	0	3614	69	n.a.
KBSt010	30	11	446	283	45	0	5030	42	n.a.
NGSp00	115	6,3	106	68	307	0	1047	25	11
KBSt06	29	39	351	385	24	0	6320	10	n.a.
HGSt14	12	4,5	59	35	15	0	309	n.a.	(5)
SHSt23	11	3,2	47	18	16	0	166	40	n.a.
KBSt09	32	6	423	268	49	0	4886	43	n.a.
GASp00	11	3,3	58	25	17	0	209	48	n.a.
KBSt012	58	30	524	343	72	0	3562	98	n.a.
UBSt02	7,2	3,4	46	18	10	0	165	12	9
HGSt01	11	4,1	179	101	18	0	745	32	11
SHSt13	10	3,4	45	17	15	0	161	45	n.a.
SHSt14	11	3,4	45	16	14	0	150	49	n.a.
SHSt14	11	3,4	45	16	14	0	150	49	n.a.
ARSn01	18	5,0	127	77	31	1	513	10	10
AEScR0	15	2,3	85	35	24	20	297	n.a.	(5)
HGSt15	15	1,8	184	131	10	0	821	n.a.	(5)
WHSt18	8,6	2,4	106	84	24	2	491	0	11
EDFI00	36	6	152	56	79	1	499	29	10
EDFI001	166	55	268	83	658	5	1225	33	10
SHSt02	10	3,5	44	16	16	18	171	50	n.a.
HGSt02	7,1	3,2	28	5,4	26	2	95	35	(5)
SBSt01	16	4,4	115	30	(20)	143	285	n.a.	(5)
SHSt04	10	3,4	43	16	14	27	140	44	n.a.
WHSt12	12	2,9	124	47	23	4	495	0	11
RMSp11	10	6,0	62	27	22	2	198	40	(5)
AESc01	32	31	300	115	64	3	1150	1,0	5
ROScR0	37	3,4	154	47	72	37	358	4,4	10
WHSt19	11	2,1	64	24	27	0	184	0	9
MASc01	12	4,4	620	214	21	17	2079	0,2	7
HGSt05	36	8,1	112	28	87	n.a.	320	36	(6)
HGSt04	32	7,7	110	35	81	28	430	64	(5)
WHSt13	12	2,6	100	36	16	63	353	0,6	13
GMSp00	31	18	154	57	46	38	570	19	6
GMSp011	34	6,0	116	34	74	33	330	1,0	6
MASc02	17	43	340	120	23	66	1200	1,0	5
GASp07	9,0	3,2	94	23	22	69	233	0,9	n.a.
AFSn00	30	10	90	25	54	48	214	18	9
WHSt17	8,5	2,2	80	26	25	92	185	0	11
VGSn00	49	7	137	68	88	0,4	779	23	12
HUSn00	24	5	82	34	53	35	287	14	-
RZScR1	296	57	240	16	100	210	1222	-	-
RSSn00	83	8	125	33	94	106	427	12	10

Anlage Vd: ausgewählte, zitierte Wässer: Schwermetalle, Al und As <450 nm

(vereinzelte Nachweise von U (RSSn: 0,09 mg/l) sind nicht aufgelistet)

P-Punkt	Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Nd	n.a.	0,01	0,001	0,000	0,003	0,02	0,01	0,0006	0,002	0,02
DRSn01	n.a.	0,020	0,002	0,0002	0,005	0	0,0022	0,0032	0,0017	0,006
DRSn02	n.a.	0,014	0,002	0	0,0010	0	0,0012	0,0027	0,0007	0,002
DRSn03	n.a.	0,010	0,005	0,0001	0,0010	0	0,0009	0,0024	0,0014	0,001
HGSt12	n.a.	(78)	3,3	3,90	2,7	120	205	1,10	0,003	600
WHSt14	0,003	29	0,066	0,77	2,7	68	23,9	n.a.	0,51	98
WHSt11	0,004	72	0,75	1,45	3,6	100	37,3	n.a.	0,38	233
HGSt13	n.a.	(20)	0,043	0,13	0,48	4,3	5,9	0,050	0,002	17,0
KBSt014	n.a.	49	0,21	1,00	1,4	11,1	91	n.a.	0,018	222
SHSt15	n.a.	8,4	0,026	0,31	0,54	6,7	3,30	0,041	1,36	25,0
WHSt15	0	7,9	0,16	0,22	0,15	11,7	9,0	n.a.	2,36	29,5
KBSt013	n.a.	60	0,084	1,07	2,0	3,7	84	n.a.	0	220
KBSt010	n.a.	144	0,040	1,85	7,6	2,1	109	n.a.	0	265
NGSp00	n.a.	45	0,10	0,56	1,6	4,5	21,7	0,19	0,22	73
KBSt06	n.a.	228	0,065	3,27	13	2,5	175	n.a.	0	341
HGSt14	0,004	(14)	0,068	0,096	0,21	4,5	8,0	n.a.	0,10	15,7
SHSt23	n.a.	1,3	0,010	0,094	0,17	1,0	0,63	0,022	0,52	7,9
KBSt09	n.a.	154	0,043	1,88	7,8	1,6	110	n.a.	0	264
GASp00	0,001	n.a.	0,004	0,026	0,10	0,48	3,80	n.a.	0,068	3,65
KBSt012	n.a.	68	0,039	1,29	3,3	1,1	72	n.a.	0	222
UBSt02	0	0,93	0,014	0,018	0,06	0,63	2,20	n.a.	0,099	2,11
HGSt01	0	9,5	0,014	0,32	0,65	0,44	18,5	n.a.	0	44,9
SHSt13	n.a.	0,64	0,024	0,054	0,08	1,1	0,40	0,020	0,36	4,94
SHSt14	n.a.	0,47	0,006	0,040	0,09	0,40	0,34	0,021	0,37	4,10
SHSt14	n.a.	0,47	0,006	0,040	0,09	0,40	0,34	0,021	0,37	4,10
ARSt01	0	5,5	0	0,23	0,21	0,18	12,8	n.a.	0,20	35,0
AEScR0	0,001	(5)	0,028	0,031	0,007	0,03	0,41	n.a.	0,003	7,6
HGSt15	0,007	(12)	0,72	0,68	2,4	55	30,5	n.a.	0,12	92
WHSt18	0	1,7	0,002	0,47	0,24	0,11	12,3	n.a.	0,15	66
EDFI00	n.a.	3,4	0,001	0,21	0,39	0,13	5,1	0,064	0,037	26,0
EDFI001	n.a.	1,3	0,002	4,0	0,49	0,32	11,8	0,43	0,56	126
SHSt02	n.a.	0,34	0,010	0,021	0,028	0,09	0,23	0,025	0,065	2,43
HGSt02	0,004	(1,6)	0,034	0,007	n.a.	0,01	0,21	n.a.	0,018	0,51
SBSt01	0,003	(5)	0,055	0,0040	n.a.	0,49	3,78	n.a.	0,010	0,81
SHSt04	n.a.	0,20	0,005	0,020	0,015	0,01	0,22	0,018	0,12	2,33
WHSt12	0,002	0,32	0,002	0,048	0,05	0,15	5,2	n.a.	0,057	7,4
RMSp11	0,033	0,51	0	0,074	0,22	0,02	0,71	n.a.	0,79	6,9
AESc01	n.a.	0,85	0,005	0,16	0,020	0,05	17,6	0,27	0	37,8
ROScR0	0	0	0,008	0,070	0,024	1,0	3,24	n.a.	0	9,5
WHSt19	0	0,16	0,002	0,052	0,015	0,07	0,69	n.a.	0,084	7,4
MASc01	0	0	0	0,012	0	0,08	8,0	n.a.	0,072	23,3
HGSt05	n.a.	(0,9)	0,054	0,023	0,011	0,11	0,12	0,019	0,001	5,6
HGSt04	0,004	(0,1)	0,004	0,019	n.a.	0	0,03	n.a.	0,013	4,4
WHSt13	0,002	0	0,011	0,0004	0	11,4	6,4	n.a.	0,045	1,97
GMSp00	n.a.	0,07	0,048	0,096	0,030	0,02	5,5	0,078	0	15,7
GMSp011	n.a.	0,02	0,004	0,0005	0	0,04	0,19	0,078	0	0,62
MASc02	n.a.	0,02	0,002	0,034	0	0,23	24,6	0,34	0	52
GASp07	0,005	0,22	0	0	0,58	0,03	0,10	n.a.	0	0,041
AFSc00	0	0	0,025	0,014	0	0,26	1,74	n.a.	0,061	1,99
WHSt17	0	0,04	0,004	0,0005	0	0,15	0,77	n.a.	0,088	0,22
VGSn00	0,004	16	0,0057	0,43	0,70	0,65	15,3	0,12	0,021	42
HUSn00	0,006	0,06	0,004	0,040	0,026	0,40	4,5	-	0,014	6,4
RZScR1	-	0,64	0,003	0,067	0,041	1,21	11,1	0,058	-	14,4
RSSn00	<0,001	0,06	0,003	0,036	0,029	0,11	2,3	-	0,021	4,9

Anlage Ve: ausgewählte, zitierte Wässer: Schwermetalle, Al und As >450 nm

(vereinzelte Nachweise von Ag und Ni sind nicht aufgelistet)

P-Punkt	Al [mg/l]	As [mg/l]	Cd [mg/l]	Cu [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [mg/l]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]
Nd	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DRSn01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DRSn02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
DRSn03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HGSt12	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WHSt14	0,073	0,0014	0,0003	0,002	0,16	0,013	0,050	0,045
WHSt11	0,038	0,0021	0,0006	0,002	0,11	0,019	0,0016	0,11
HGSt13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
KBSt014	0,0150	0,0055	0	0	0,22	0,015	0,0004	0,034
SHSt15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WHSt15	0,015	0,026	0,0001	0,0004	0,37	0,005	0,0056	0,017
KBSt013	0,0590	0,013	0	0,0009	0,39	0,002	0,0031	0,005
KBSt010	0,1070	0,047	0	0,003	0,44	0,039	0,027	0,072
NGSp00	0,090	0,0035	0,00005	0,0009	1,1	0,029	0,0097	0,071
KBSt06	0,0390	0,0018	0	0,002	0,013	0,022	0,0007	0,061
HGSt14	n.a.	0,044	0,00006	0,0006	0,28	0,005	0,0015	0,019
SHSt23	0,016	0,0024	0,00005	0,00044	0,045	0,0009	0,0084	0,006
KBSt09	0,6500	0,20	0	0,009	2,1	0,056	0,11	0,081
GASp00	n.a.	0,0013	0,00002	0	0,037	0,005	0,0019	0,004
KBSt012	0,0220	0,0047	0	0,0007	0,28	0,010	0,0038	0,028
UBSt02	0,028	0,060	0,00002	0,0004	0,53	0,004	0,0071	0,007
HGSt01	0,008	0,0021	0,0001	0,0003	0,009	0,007	0,0006	0,013
SHSt13	0,026	0,014	0,00003	0,0005	0,15	0,0007	0,015	0,005
SHSt14	0,022	0,0015	0,00002	0,001	0,055	0,0006	0,012	0,004
SHSt14	0,022	0,0015	0,00002	0,001	0,055	0,0006	0,012	0,004
ARSn01	0,025	0,0039	0,00006	0,0003	0,085	0,003	0,0027	0,009
AEScR0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HGSt15	n.a.	1,3	0,0006	0,017	8,9	0,059	0,38	0,092
WHSt18	10,0	0,0048	0,0032	0,15	3,9	0,015	0,21	0,77
EDFI00	0,83	0,010	0,0001	0,003	0,26	0,004	0,0036	0,016
EDFI001	0,68	0,002	0,0021	0,008	0,18	0,007	0,016	0,077
SHSt02	0,13	0,0069	0,00004	0,0007	0,081	0,002	0,015	0,004
HGSt02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
SBSt01	n.a.	0,0071	0,00007	0,0009	0,092	0,009	0,0032	0,009
SHSt04	0,091	0,0043	0,00006	0,001	0,15	0,005	0,028	0,006
WHSt12	1,9	0,0042	0,0002	0,014	2,0	0,032	0,026	0,075
RMSp11	0,11	0	0,010	0,028	0,061	0,099	0,13	7,9
AESc01	1,3	0,12	0,0005	0,028	0,13	0,012	0,010	0,27
ROScR0	0,27	0,013	0,0006	0,027	0,99	0,027	0,033	0,11
WHSt19	1,4	0,0034	0,0018	0,035	0,071	0,017	0,13	0,64
MASc01	0,006	0,0023	0,0003	0,0001	0,42	0,014	0,0005	0,45
HGSt05	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
HGSt04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
WHSt13	0,032	0,0083	0,00004	0,0008	4,5	0,017	0,010	0,074
GMSp00	0,030	0,0010	0,00009	0,0001	0,012	0,012	0,0004	0,026
GMSp011	0,031	0,0036	0,00003	0,0007	0,081	0,076	0,0041	0,017
MASc02	0	0,0020	0,0001	0,0001	0,30	0,017	0,0012	0,26
GASp07	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
AFSn00	0,062	0,032	0,0007	0,006	0,67	0,14	0,039	0,054
WHSt17	0,096	0,071	0,0003	0,002	0,69	0,015	0,0089	0,037
VGSn00	0,78	0,043	0,0006	0,027	2,0	0,028	0,019	0,052
HUSn00	0,87	0,036	0	0,063	2,6	0	0,039	0,2
RZScR1	0,16	0,05	0,0003	0,007	1,6	0,009	0,04	0,04
RSSn00	-	0,024	0,0004	0,025	0,91	0,036	0,035	0,075

Anlage VI: ausgewählte, zitierte Feststoffproben, Hauptelemente [%]

(Probenahmepunkte: siehe Anlage VII, S. 1, *: GO-GL Kap. 5.1.3, °: Lettenproben, SHSt, L3, 4, 7: Jarositletten, L7: Skoroditlette; oberer Block: RFA-Analysen, mittlerer Block: INAA-Analysen, unterer Block: KW-Auszüge)

Probe	Al	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	S	Cd	Ni	Cr
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
GO*	8,3	n.b.	0,002	3,3	0,05	0,009	n.b.	0,03	0,6	2	n.b.
GK*	8,9	n.b.	0,008	2,4	0,02	0,27	0,02	1,3	2	0,5	0,5
GR*	9,4	n.b.	0,02	2,7	0,03	1,1	0,06	1,2	3	0,5	n.b.
GZ*	7,4	0,05	0,02	7,9	0,10	0,25	0,23	2,3	1	n.b.	n.b.
GL*	8,5	0,15	0,09	18	0,10	1,9	0,58	6,1	10	n.b.	5
L3°	10	0,04	0,06	3,1	0,03	5,8	0,02	1,2	20	2	n.b.
L4°	7,2	2,3	0,02	8,9	0,04	5,8	0,65	4,5	20	4	2
L7°	6,7	0,03	0,01	7,1	0,11	0,75	0,08	3,0	4	3	n.b.
L11°	4,5	19	0,002	19	0,01	0,36	0,43	1,5	4	6	0,5
KBSt024	0,47	2,0	n.b.	63	0,06	0,002	0,10	0,9	1	3	n.b.
GMSp00	35	0,73	0,38	0,22	0,46	0,13	2,1	1,7	7	3	n.b.
GMSp012	n.b.	n.b.	0,06	0,31	52	0,14	9,5	0,17	7	820	n.b.
GMSp03S	3,8	0,81	0,27	0,49	40	0,18	1,7	0,45	20	90	n.b.
GMSp03W	34	0,60	0,17	0,04	0,09	0,06	0,93	3,2	3	2	n.b.
GMSp07	26	0,3	0,08	6,0	1,1	0,18	1,2	2,6	4	10	3
WHSt11	0,70	1,9	0,004	58	n.b.	0,01	n.b.	4,6	n.b.	n.b.	5
WHSt12	26	0,03	0,07	19	0,72	0,22	0,13	4,7	2	4	20
WHSt13	n.b.	0,05	0,002	60	0,10	0,04	0,57	0,21	2	0,5	n.b.
WHSt14	11	0,16	0,11	18	0,11	5,1	0,26	5,2	20	n.b.	7
WHSt15	0,58	1,1	n.b.	60	n.b.	0,10	n.b.	4,0	n.b.	0,5	n.b.
WHSt16	39	n.b.	0,02	3,8	0,01	0,03	0,04	9,7	0,9	0,5	20
WHSt17	0,87	0,1	0,02	38	17	0,06	3,2	0,13	4	80	4
WHSt18	21	0,01	1,5	15	1,1	0,88	6,9	4,0	8	7	50
WHSt19	40	0,01	0,07	0,31	0,03	0,65	0,65	5,1	4	n.b.	n.b.
WHSt110	9,2	0,03	0,09	36	0,11	0,27	0,23	2,3	2	3	20
WHSt112	0,41	0,43	0,05	31	0,02	8,1	0,21	10	20	2	n.b.
WHSt320	1,6	n.b.	0,39	0,13	0,28	1,2	7,8	2,6	30	40	n.b.
WHSt321	2,2	n.b.	9,6	0,22	0,11	0,64	2,7	2,8	80	20	n.b.
WHSt323	0,87	3,5	0,02	54	0,10	0,08	0,29	4,9	3	5	n.b.
HGSt05	0,87	1,6	0,009	58	0,01	0,20	n.b.	3,1	n.b.	3	n.b.
HGSt11	n.b.	17	n.b.	33	0,02	0,36	n.b.	3,6	0,3	2	n.b.
KBSt024	n.b.	1,5	n.b.	44	0,04	-	0,14	-	n.b.	-	0,5
WHSt11	n.b.	2,0	n.b.	46	0,01	-	0,08	-	n.b.	-	5
WHSt12	14	0,03	0,09	16	1,0	-	0,31	-	n.b.	-	10
WHSt13	n.b.	0,06	n.b.	48	0,09	-	0,51	-	n.b.	-	0,3
WHSt14	7,0	0,19	0,14	16	0,10	-	0,37	-	n.b.	-	5
WHSt15	n.b.	1,1	n.b.	43	0,007	-	0,09	-	n.b.	-	3
WHSt16	15	0,003	0,02	2,9	0,02	-	0,15	-	n.b.	-	10
WHSt17	n.b.	0,11	n.b.	29	1,2	-	2,2	-	n.b.	-	6
WHSt18	14	0,004	1,8	9,8	1,0	-	4,8	-	10	-	30
WHSt19	14	0,01	n.b.	0,20	0,03	-	0,50	-	n.b.	-	5
WHSt110	6,0	0,03	0,09	26	0,11	-	0,29	-	n.b.	-	10
WHSt112	n.b.	0,48	0,04	30	0,02	-	0,32	-	n.b.	-	n.b.
WHSt122	n.b.	0,38	n.b.	43	0,06	-	0,15	-	n.b.	-	7
WHSt320	1,0	0,0004	0,08	0,11	0,26	-	31	-	30	-	7
WHSt321	2,0	0,001	8,1	-	0,15	-	21	-	60	-	20
WHSt323	n.b.	3,0	n.b.	39	0,07	-	0,32	-	n.b.	-	5
HGSt05	n.b.	1,5	n.b.	45	0,01	-	0,10	-	n.b.	-	2
HGSt11	n.b.	15	n.b.	30	0,03	-	0,15	-	n.b.	-	0,8
GASp00	1,0	0,56	0,07	45	0,04	-	0,07	-	n.b.	-	6
MASt01	n.b.	0,01	0,06	1,8	27	-	4,8	-	10	-	n.b.
MASt02	n.b.	0,20	0,11	12	0,30	-	24	-	n.b.	-	n.b.
HBSpR1	8,0	0,002	27	1,0	0,02	-	2,9	-	n.b.	-	1
HUSn02	4,0	0,30	0,62	34	1,7	-	0,83	-	10	-	2
RZScR1	12	0,12	0,20	20	0,01	-	0,47	-	n.b.	-	10
GASp00	0,36	0,48	0,04	34	0,03	0,08	0,04	2,1	n.b.	n.b.	5
GASp07	1,0	0,01	19	0,01	0,002	0,10	0,45	n.b.	2	20	n.b.
MASt01	n.b.	0,01	0,02	1,7	26	0,009	5,4	6,1	4	20	n.b.
HBSpR1	8,0	0,01	26	0,51	0,52	n.b.	0,009	4,3	1	1000	3500
HUSn02	3,3	0,18	0,45	27	1,1	0,19	0,51	n.b.	5	n.b.	n.b.
RZScR1	2,1	1,30	0,11	33	0,22	0,36	1,0	n.b.	7	n.b.	10
RGVf02	7,3	0,54	0,11	25	0,10	0,30	0,20	3,1	3	n.b.	6
HUSn02	4,2	0,30	0,53	37	1,8	0,19	1,1	n.b.	20	4	0,1
RGVf01	10	0,14	0,09	11	0,31	0,12	0,14	3,0	2	1	3
VGSn00	1,8	0,85	0,06	17	0,10	0,32	0,31	2,1	4	n.b.	4

Anlage VII: Prioritätskontaminanten erzgebirgischer Grubenwässer (Iq PK)

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	SO4
Marks Semmler Stl., Niederschlema	2,7	5,8	3,6	4,5	3,0	3,5	5,3	4,5	4,0	1,2
Treue Freundschaft Stl., Schwarzenberg	3,9	5,2	5,4	4,9	2,0	5,2	5,4	3,7	4,6	1,2
Tiefer Reichenbach Stl., Aue	4,1	5,4	5,3	4,7	3,3	5,2	5,4	5,3	4,6	1,2
Stl. 168, Rabenberg, Johanngeorgenstadt	4,1	4,9	5,3	4,8	2,0	5,2	5,6	5,2	4,7	1,2
St. Georg Stl., Johanngeorgenstadt	2,7	5,6	3,6	3,3	3,5	5,2	5,2	3,7	3,9	1,2
Weißer Hirsch Stl., Antonsthal	3,0	5,6	3,6	3,3	3,3	5,1	4,8	3,7	3,0	1,2
Friedrich August Stl. am Rabenberg	2,7	4,0	5,2	3,3	3,2	5,2	5,5	3,7	4,5	1,2
Schurf 2, Antonsthal	2,7	5,6	3,6	3,3	3,4	5,2	3,7	3,7	3,0	1,2
Flutungswasser Schlema	2,7	5,6	5,1	4,2	2,7	5,3	5,3	5,2	4,0	-
Reiche Zeche Schacht Freiberg	4,0	4,9	5,6	4,8	3,4	5,4	5,4	5,4	4,8	2,3
Verträgliche Gesellschaft Stolln Freiberg	4,4	5,2	5,6	5,1	3,3	5,4	5,5	5,4	4,9	2,1
Hauptstolln Umbruch Freiberg	2,7	5,0	5,5	4,8	3,2	5,3	-	5,3	4,8	1,2
Rothschönberger Stolln	2,7	4,9	5,5	4,8	2,4	5,3	-	5,4	4,7	1,4

Hintergrundkonz. Flüsse (Salomons & Förstner 1984) (SO4*: TW-Grenzwert, U.S. Public H.S.)

lg (c [mg/l])	-1,2	-3,0	-4,7	-3,0	-1,3	-2,2	-3,5	-3,7	-2,0	2,4
---------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

Emissionszahl (Bewertung der Igeo-Klassen auf der Basis des Flußgewässerbackground)

Marks Semmler Stl., Niederschlema	1	56	1	18	11	1	39	5	10	1
Treue Freundschaft Stl., Schwarzenberg	17	15	58	44	1	53	48	1	45	1
Tiefer Reichenbach Stl., Aue	26	27	44	25	23	53	41	38	41	1
Stl. 168, Rabenberg, Johanngeorgenstadt	23	9	51	36	1	50	71	28	61	1
St. Georg Stl., Johanngeorgenstadt	1	36	1	1	31	52	26	1	9	1
Weißer Hirsch Stl., Antonsthal	2	45	1	1	24	42	10	1	1	1
Friedrich August Stl. am Rabenberg	1	1	37	1	17	44	52	1	38	1
Schurf 2, Antonsthal	1	40	1	1	28	44	1	1	1	1
Flutungswasser Schlema	1	39	29	9	5	64	37	28	11	-
Reiche Zeche Schacht Freiberg	20	8	81	35	28	74	51	44	72	12
Verträgliche Gesellschaft Stolln Freiberg	53	14	100	64	22	78	58	49	83	8
Hauptstolln Umbruch Freiberg	1	10	75	30	16	65	-	40	63	1
Rothschönberger Stolln	1	7	74	31	3	58	-	44	60	1

Nachweishäufigkeit (Vernachlässigung der NWH bewirkt keine Verschiebung der Priorit.!)

55	100	73	73	91	100	98	64	91	18
----	-----	----	----	----	-----	----	----	----	----

Toxizitätspotentiale der Kontaminanten

10	100	59	26	1	33	60	82	10	1
----	-----	----	----	---	----	----	----	----	---

Priorität in Grubenwässern: As, Ni > Mn > Cd > Pb > Zn, Cu (> Al > Fe > SO4)

Anlage VIII: Grube Freiberg, Lagerstätte und Abbau

Rohstoffe:	Pb, Zn, S aus Galenit, Sphalerit, Pyrit, untergeordnet Chalkopyrit, Arsenopyrit
Resterzvorräte nach Schließung:	157000 t? C1-Vorräte mit mind. 4,2 % Pb, 5,3 % Zn, 10,1 % S 725000 t? C2-Vorräte mit mind. 4,1 % Pb, 5,4 % Zn, 8,9 % S
Resterzvorräte (Bilanz):	C1: 52770 m ² mit 15,1 cm Mächtigt. C2: 2239610 m ² mit 24,7 cm Mächtigt. Su.: 2292380 m ² mit 24,6 cm Mächtigt.
Zusammensetzung der Resterze:	C1: 3,58 % Pb, 5,04 % Zn, 9,28 % S im FeS ₂ , 3,81 % As, 0,0072 % Ag C2: Roherz mit 3,15 % Pb, 4,45 % Zn, 11,09 % S im FeS ₂ , 1,67 % As, 0,0072 % Ag Su.: Roherz mit 3,16 % Pb, 4,46 % Zn, 11,06 % S im FeS ₂ , 1,70 % As, 0,0072 % Ag
von 1950 bis 69 geschaff. Hohlraum:	1593159 m ³
von 1950 bis 69 gewonn. Roherz:	1856999 t
von 1950 bis 69 gewonn. Fremderz:	19382 t
von 1950 bis 69 gewonn. Erz gesamt:	1878727 t mit: 46953 t Pb (+ 200 t von 1945 bis 49), 53468 t Zn (+ 300 t von 1945 bis 49), 139430 t S
von 1950 bis 69 abgeb. Gangfläche:	1743947 m ² mit ca. 1,45 m Mächtigt.
von 1950 bis 69 abgeb. Gangvolumen:	2526100 m ³
wichtigste Abbaue:	Wilhelm Sth. 1. bis 7. S., Hauptstollgang Sth. Süd zw. 1/2 10. und 13. S.
Verdünnung der Erze bei Förderung:	28 %
Auflockerungsfaktor bei allen Auff.:	1,8
Gangmächtigkeiten:	zwischen 0 bis 2 m, durchschnittlich: 0,25 m
Bergevolumen (Abbaue 1950 bis 69):	3547188 m ³ , davon 1021088 m ³ gefördert, 2526100 m ³ Versatz
Erzvolumen (Abbaue 1950 - 60):	1743947 m ² * 0,32 m (Roherz verdünnt) * 1,8 = 1004513 m ³ (gefördert)
Verhältnis geförd. Berge/Erz:	1 : 1,02
Strecken von 1950 bis 69:	225435 m, davon von 1957 bis 69: 81692 m horizontal, 30677 m vertikal
Querschnitt eingleisiger Strecken:	2,2 m * 2,3 m + 0,09 m ² = 5,1 m ²
Querschlag 12. Sohle:	2,6 * 2,3 m = 6 m ² , Verspünden am Konstantinschacht zum Brander Revier
Querschnitt der Abbaustrecken:	1,2 m * 2,1 m + 0,09 m ² = 2,6 m ²
Abbaugröße:	ca. 40 m * Sohlenabstand
Abbaublockgröße:	ca. 80 m * Sohlenabstand
Abbaubreite:	1,25 bis 1,8 m
Begrenzungsüberhaun (Erkundg.):	2,5 * 1,5 m = 3,8 m ²
Querschnitt der Doppelrollen bis 1950:	3,5 * 1,5 m = 5,3 m ²
Querschnitt der Doppelrollen ab 1950:	3,8 * 1,5 m = 5,7 m ²
Querschnitt Davidschacht:	8,0 * 2,0 m = 16 m ² , Fördertrümer: 4 * 1 m * 1,5 m = 6 m ²
Querschnitt Reiche Zeche:	zwischen 8 und 14 m ² , Fördertrümer: 2 * 1 m * 1,5 m = 3 m ²
Querschnitt Thurmhofschacht:	6,5 * 2,0 m = 13 m ² , Fördertrümer 3 * 1 m * 1,5 m = 4,5 m ²
Querschnitt Abrahamschacht:	7,7 * 2,0 m = 15,4 m ² , ein Fördertrum, 7. Sohle Betondecke
Querschnitt Ludwigschacht:	7,5 * 2,6 bis 8 * 2, 7 m = ca. 20,5 m ² , davon 8 - 10 m ² Fahrtenbühne
Querschnitte Wetterquerschläge:	8 m ² , dabei 4800 m Wetterquerschläge, und 1400 m Wetterüberhaun
geothermische Tiefenstufe:	33,6 °C / km = 1,2 °C pro 40 m (=Sohle)
Flutungszeitraum:	580 Tage
dränbares Hohlraumvolumen:	25 %
Grundwassergefälle:	0,8 %
grundwassererfüllter Hohlraum:	2,6 E6 m ³
Durchwandern Grundwasserfront:	786 Tage
Durchflußzeit:	142 Tage
Grundwasserneubildung vor Füllung:	4,5 m ³ /min
Grundwasserneubildung bei Füllung:	3,1 m ³ /min
Grundwasserneubildung nach Füllg.	2,3 m ³ /min