

2 Stand der Forschung

2.1 Nutzungs- und Umweltgeschichte in historischen Bergbaugebieten

Das Verhältnis des Menschen zu seiner Umwelt ist sehr komplex und im Laufe der Geschichte vielschichtigen Veränderungen unterworfen. Je nach Kulturgruppe, technischem Wissen, naturräumlicher Ausstattung und/oder Rohstoffverfügbarkeit bestehen in Mitteleuropa bis zum Hochmittelalter große regionale Unterschiede hinsichtlich des Mensch-Umwelt-Verhältnisses (BRACHMANN & VOGT 1992). In den lagerstättenreichen Mittelgebirgen und deren Vorländern (Harz, Erzgebirge) bestehen seit dem Mittelalter enge Zusammenhänge zwischen (Erz-)Bergbau-, Besiedlungsgeschichte (DENECKE 1992) und der intensiven anthropogenen Umgestaltung der Landschaft.

Allgemein kann die Wirkung montanwirtschaftlicher Aktivitäten auf die Landschaft in primäre (Erkundung, Erschließung, Ausbeuten von Lagerstätten), sekundäre (Aufbereitung und Verarbeitung der gewonnenen Rohstoffe) und tertiäre (bergbauliche Inwertsetzung der Landschaft bzw. Raumerschließung) Einflüsse gegliedert werden (SCHMIDT 1997, 2ff).

Die **Umweltgeschichte** (synonym: Historische Umweltforschung, Historische Ökologie) behandelt als interdisziplinäres Forschungsgebiet zwischen Archäologie, Geschichte und Geowissenschaften die zeitliche Dimension der Umwandlung bzw. Veränderung von Natur- und Kulturlandschaften. Einen allgemeinen Überblick über Definition, Methoden und Stand der umweltgeschichtlichen Forschung in Deutschland und angrenzenden Gebieten geben u.a. DENECKE (1994) und BAYERL ET AL. (1996).

Die **Montanarchäologie** bzw. Bergbauarchäologie behandelt einen Teilaspekt innerhalb der Umweltgeschichte und beschäftigt sich mit der Rekonstruktion alter Abbau- und Verarbeitungstechniken, Fragen der wirtschaftlichen und sozialen Organisation sowie den Einflüssen des Bergbaus auf die Umwelt. Die Archäometallurgie widmet sich dabei als Teildisziplin mit naturwissenschaftlichen Methoden den technikgeschichtlichen Aspekten des Berg- und Hüttenwesens wie zum Beispiel der Analyse von Erzen, Schlacken, Metallen und den Fragen nach deren möglicher Herkunft (KOERFER 1990).

Die montanarchäologische Befundlage ist gering und in Deutschland räumlich auf den Schwarzwald (ZIMMERMANN 1993, GOLDENBERG 1993A) und den Westharz (WILHELMI 1989, KLAPPAUF 1996) beschränkt. Zusammenfassende Darstellungen verschiedener Aspekte zur Geschichte des frühen Bergbaus in Mitteleuropa geben HAUPTMANN ET AL. (1989), STEUER & ZIMMERMANN (1993A/B) und STEUER (1992). Der Schwerpunkt liegt dabei in der Zeit bis zum Hochmittelalter. Für die Zeit ab dem Mittelalter bzw. der frühen Neuzeit liegen Zusammenfassungen von KROKER & WESTERMANN (1984) und CLEMENT (1996) vor. Eine sehr anschauliche Darstellung der Bergbaugeschichte und -techniken bieten diesbezüglich auch WAGENBRETH & WÄCHTLER (1986) am Beispiel des Erzgebirges.

Eine der ältesten und vollständigsten Beschreibungen der **Bergbautechnik** in Mitteleuropa wurde erstmals von AGRICOLA (1556) vorgelegt. Aus umweltgeschichtlicher Sicht ist diese Arbeit besonders wichtig, da sie mit dem Spätmittelalter und der frühen Neuzeit die Zeit umfaßt, in der besonders gravierende, technische Neuerungen eingeführt wurden, die weiträumige und nachhaltige Veränderungen der Landschaft zur Folge hatten. Eine neuere Darstellung der historischen Bergbautechnik in Westdeutschland ist bei SLOTTA (1983) zu finden. Überregionale zusammenfassende Darstellungen geben diesbezüglich u.a. WILSDORF (1987), SUHLING, L. (1988), SHEPHERD (1993), CRADDOCK (1995). Eine nach den verschiedenen Metallen geordnete und allgemein verständliche Übersicht der historischen Metallgewinnung, -veredelung und -verarbeitung bietet SCHMÖLE (1969). Die Bände eins bis vier der PROPYLÄEN TECHNIKGESCHICHTE (HÄGERMANN & SCHNEIDER 1991, LUDWIG & SCHMIDTCHEN 1992, PAULINYI & TROITSCH 1991, KÖNIG & WEBER 1990) geben einen umfassenden Einblick in die allgemeine Technikgeschichte seit Beginn der Eisenzeit (750 BC) bis 1914.

Weitere Literatur zu montanarchäologischen, -historischen und archäometallurgischen Themen ist aus der ausführlichen, chronologisch geordneten, internationalen Fachbibliographie von WANDERER (1994) zu entnehmen.

Die **Bergbaugeschichte des Harzes** ist in zahlreichen regionalen Arbeiten gut dokumentiert, wobei der Schwerpunkt auf dem Gebiet des Westharzes liegt. Eine allgemeine Übersicht über die Entwicklung des frühen Harzer Bergbaus gibt *BRACHMANN (1992)*, die neuzeitliche Geschichte des Oberharzer Bergbaus wurde u.a. von *BARTELS* bearbeitet (*BARTELS 1992, 1995, 1996A/B/C*). Im Gegensatz dazu bestehen im Ostharz in bezug auf vormittellalterliche und mittelalterliche Bergbauperioden noch erhebliche Defizite, während für die Zeit nach 1700 umfangreiche Untersuchungen insbesondere von *OELCKE* vorliegen (*OELCKE 1968, 1970, 1973, 1978*). Neuere montanarchäologische Forschungsergebnisse liegen hier bislang für den Mittelharz vor (*BEHRENS 1988, 1992, 1994/95*), archäometallurgische Erkenntnisse fehlen jedoch weitgehend. Eine zusammenfassende Übersicht über die Bergbaugeschichte des Harzes bietet *LIEßMANN (1992)*.

Die Art, Intensität und Dauer der montanwirtschaftlichen Nutzung führen in historischen Erzbergbaugebieten zu morphologischen Veränderungen und Eingriffen in den Stoffhaushalt (*SCHMIDT 1997, 1*). Die wichtigsten Prozesse der anthropogenen **Umweltbelastung** sind die direkte und indirekte Schädigung der Waldvegetation durch Holzentnahme bzw. „Hüttenrauch“ und die Freisetzung großer Mengen Schwermetalle aus ihrer ursprünglichen Lagerung bzw. chemischen Bindung und deren Verbreitung in der Landschaft über verschiedene Quellen sowie Akkumulation in Senken (Böden, Sedimente) über unterschiedliche Transportpfade.

Insbesondere im Westharz bestehen seit ca. 1000 Jahren Zusammenhänge zwischen bestimmten Bergbauperioden und charakteristischen Veränderungen der Waldvegetation wie Degradationserscheinungen und Ausbreitung der Fichtenbestände (*SCHUBART 1978, RIEHL 1968, MEYER 1989, DENGLER 1913, KLAGES 1968, WILLUTZKI 1962, HILLEBRECHT 1982, 1986, 1989, 1992*). Einen kurzen übersichtlichen Abriß der Waldgeschichte des Westharzes gibt *MALESSA (1994)*.

Schwermetalle und Schwefeldioxid aus staub- bzw. gasförmigen Emissionen aus Hütten und Röstfeuern bereiten schon seit der Antike schwerwiegende Probleme in Bergbaugebieten (*GOLDENBERG 1993B*). Die genaue qualitative Zusammensetzung der Emissionen ist dabei entscheidend von der Erzart und der verwendeten Technik abhängig (*BRACHMANN 1993a/b*). Bei *AGRICOLA (1556)* werden erstmals Vorrichtungen zur Eindämmung von Staubemissionen aus Hütten (Flugstaubkammern) und Maßnahmen zur Verringerung von gesundheitlichen Schäden bei Hüttenarbeitern beschrieben.

Die Lage und Höhe der Öfen bzw. Schornsteine (Emissionshöhe), die Temperaturen der Emissionen und die Größe und Form der Partikel bestimmen die atmogene Verbreitung von Abgasen und Staub in der umgebenden Landschaft. Depositionsmessungen um (moderne) Verhüttungsbetriebe mit relativ hohen Schornsteinen (> 30 m) zeigen, daß die atmogene Depositionsaureole im allgemeinen eine elliptische Form hat, wobei sich die Längsachse in Hauptwindrichtung erstreckt. Die stärkste Belastung tritt dabei innerhalb der ersten 3 km auf und nimmt danach mit zunehmender Entfernung exponentiell ab. Ab 10 bis 15 km Entfernung vom Emittenten werden die regionalen Hintergrundwerte erreicht (*DAVIES 1983*). Jüngere Ergebnisse anhand von Schwermetallgehalten in Böden, Depositionsmessungen mittels Schneeproben und Vegetationsschäden belegen um das Kupferkombinat in Montschegorsk (Halbinsel Kola) ähnliche Größenordnungen der atmogenen Schwermetallausbreitung um moderne Verhüttungsanlagen (*ZIERDT 1997, CYFFKA & ZIERDT 1995*).

Aus archäologischen Befunden und historischen Abbildungen (*AGRICOLA 1556*) ist ersichtlich, daß bis zum Spätmittelalter die Höhe der bis dahin üblichen Verhüttungsanlagen höchstens 3 m betragen. Dabei ist zu bedenken, daß sich bis zum 13. Jahrhundert nichtstationäre Rennfeuerbetriebe mit maximal 1,5 m Emissionshöhe größtenteils an windexponierten Oberhängen befinden und nach Einführung von wassergetriebenen Blasebälgen (Stück- bzw. Schachtöfen) in die Täler verlegt werden. Bis zum 18. Jahrhundert sind auch bei den frühen Hochöfen die Emissionshöhen üblicherweise nicht größer als 10 m. Es ist also davon auszugehen, daß sich bis dahin die atmogene Belastung weitgehend auf die nähere Umgebung der Hütten beschränkt.

Untersuchungen im Mansfelder Kupferschieferrevier belegen einen engen räumlichen Zusammenhang der Schwermetallgehalten in Böden bzw. Gewässern und den Emissionsquellen der Kupferverhüttung (seit ca. 1200 bis 1991). In den Oberböden nehmen schon wenige Kilometer von der Kernzone der höchsten Belastung die Schwermetallgehalte rapide ab (*SCHMIDT 1997, 110ff*).

Um 1750 werden im Harz gravierende und großflächige Waldschäden durch Hüttenrauch beschrieben (*SCHRÖDER v. & REUSS 1895*). Seit Mitte des 19. Jahrhunderts rücken dabei zunehmend Säuren und Metalle als mögliche Ursachen für das Waldsterben in das Blickfeld wissenschaftlicher Forschung

(*STÖCKHARDT 1850, HASELHOFF & LINDAU 1903, HASENCLEVER 1879, WIELER 1903*, Zusammenfassung bei *LÖFFLER 1983*). Gegen Ende des 19. und zu Anfang des 20. Jahrhunderts werden im Zuge der „Politik der hohen Schornsteine“ größere Transportweiten erreicht und damit die Abgase verdünnt sowie über größere Gebiete verteilt.

Nach Erschöpfen der Reicherzonen in der frühen Neuzeit kommt es in vielen Bergbaugebieten zu einem allgemeinen Wechsel der Rohstoffbasis, so daß seit dem 16./17. Jahrhundert die Förderung von Massenerzen zunehmend an Bedeutung gewinnt (*BARTELS 1992, 1996A/B*). Trotz gleichzeitig verbesserter Ausbringungsraten führt dies dazu, daß seit dem einige Flüsse mit erheblichen Mengen an technogenen schwermetallreichen „Bergbausedimenten“ insbesondere aus Naßpochwerken (gravimetrische Erzaufbereitung) belastet werden. Nach Schätzungen gehen dabei anfangs (16. Jh.) aufgrund mangelhafter Techniken bis zu 75 Prozent und zu Beginn des 19. Jahrhunderts noch ca. 25 Prozent des aufzubereitenden Erzes bereits vor der Verhüttung verloren und gelangen direkt in die entsprechenden Vorfluter (*BARTELS 1992*). Die Funktionsweise und technikgeschichtliche Entwicklung historischer Erzaufbereitung in Poch- und Waschwerken wird am Beispiel des Harzes ausführlich bei *KRAUME (1948)* beschrieben.

Die Ausbreitungsmechanismen von fluvialen „Berg- bzw. Pochsanden“ (auch „After“) und deren Bedeutung für die Schwermetallbelastung von Flora und Fauna wird bereits Anfang des 19. Jahrhunderts in einer umfangreichen Studie am Beispiel der Innerste im nordwestlichen Harz untersucht (*MEYER 1822*). Ein Zusammenhang zwischen Vegetationsschäden und Schwermetallen wird darin allerdings - auffallend vehement und oft - verneint, und die festgestellten Beeinträchtigungen mit verändertem Bodenwasserhaushalt (edaphische Trockenheit) erklärt.

Der Bau von großräumigen wasserwirtschaftlichen Anlagen zum Betrieb von Mühlen und „Wasserkünsten“ des Bergbaus bewirkt seit dem 14./15. Jahrhundert bis zur Einführung leistungsfähiger Dampfmaschinen im 19. Jahrhundert nicht nur in der Umgebung vieler Bergbaugebiete eine gravierende Veränderung der natürlichen Abfluß- und Sedimentationsverhältnisse in den Tälern (*GLEITSMANN 1984, BARTELS 1980*).

Einen allgemeinen Überblick über die Umwelteinflüsse des „alten“ bzw. vormittelalterlichen und historischen Bergbaus geben *GOLDENBERG (1993B)*, *BARTELS (1996A)*, und *JOCKENHÖVEL (1996)*.

2.2 Grundlagen und Besonderheiten der fluvialen Schwermetalldispersion in Bergbaugebieten

Im allgemeinen nehmen die Schwermetallgehalte in fluvialen Sedimenten mit zunehmender Entfernung von der Quelle ab, wobei mehrere Mechanismen gleichzeitig und teilweise gegensätzlich wirksam sind. Die wichtigsten Prozesse der räumlichen Verbreitung der Schwermetalle in fluvialen Sedimenten sind dabei (nach *BRADLEY 1995*):

Hydraulische Sortierung aufgrund unterschiedlicher Dichte

Chemische und/oder biologische Lösung bzw. Akkumulation

Verdünnung durch „saubere“ Sedimente

Zwischenspeicherung bzw. Mobilisierung durch Akkumulation bzw. Erosion kontaminierter Auensedimente

Zeitlich variable fluvialmorphologische Prozesse.

Je nach Art der Quelle und den geochemisch-hydrologischen Bedingungen im Gewässer werden Schwermetalle in gelöster, kolloidaler oder partikulärer Form verlagert. Im folgenden wird der aktuelle Forschungsstand über grundlegende Prozesse des fluvialen Schwermetalltransports und dessen zeitlich-räumliche Variabilität in einer thematisch gegliederten Übersicht dargestellt. Ziel ist es, die Besonderheiten der fluvialen Schwermetalldynamik in (historischen) Erzbergbaugebieten herauszustellen. Einen Überblick über Dynamik von Schwermetallen und deren Einfluß auf die Umwelt in Regionen mit (historischem) Bergbau geben *DAVIES (1983)*, *SALOMONS (1995)* und einzelne Beiträge in *ALLAN & SALOMONS (1997)*.

2.2.1 Geochemie von Sulfiden und gelöste Schwermetalldispersion

In vielen historischen Erzbergbaugebieten bilden sulfidische Lagerstätten die Rohstoffbasis, so daß grundlegende Kenntnisse bezüglich der Geochemie von Sulfiden eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung der Schwermetalldynamik sind.

Bei sulfidischen Buntmetall-Lagerstätten ist die oxidative Verwitterung von Metalldisulfiden (MS_2 -Minerale, z.B. Pyrit, Markasit) der wichtigste Prozeß hinsichtlich Gewässerversauerung und Eintrag an gelösten Schwermetallen. Die Verwitterung von Metallmonosulfiden (MS -Minerale, z.B. Galenit, Sphalerit) bewirkt dagegen nur über den Umweg der Hydrolyse eine relativ geringe Nettoversauerung. Voraussetzungen für das Auftreten von sogenanntem „Sauerwasser“ (engl.: *acid-mine-drainage*, **AMD**) sind Sauerstoffüberschuß, ausreichende Niederschlagsmengen ($>$ Evapotranspiration) und relativ hohe Säurebildungsraten ($>$ Neutralisationskapazität) im jeweiligen System. In diesem Zusammenhang sind alte Lösungsstollen sowie Erz- bzw. Pochsandhalden als punkthafte, belastete Auensedimente dagegen als diffuse Quellen für gelöste Schwermetalleinträge zu betrachten (*SALOMONS 1995*).

In stark durch AMD beeinflussten Lösungswässern sind die pH-Werte in der Regel sehr niedrig (bis $<$ pH 2,5) und weisen sowohl in der gelösten ($<$ 45 μ m) als auch in der kolloidalen ($>$ 45 μ m) Phase hohe Metallkonzentrationen auf (*JONES 1986*).

Das Ausmaß der Versauerung und (Schwer-)Metallfreisetzung ist abhängig von Temperatur, chemischer Aktivität der Eisen(III)-Ionen, Sauerstoffkonzentration in der Gas- und Wasserphase sowie der zur Verfügung stehenden Sulfidoberfläche und den biologischen Gegebenheiten (Intensität der Bakterienbesiedlung). Die zeitliche Variabilität hängt von Art und Menge der zur Verfügung stehenden Säurepuffer ab (*SALOMONS 1995*). Die grundlegenden chemischen Reaktionen sind in den Gleichungen (1) bis (7) der **Tabelle 1** dargestellt.

In AMD-Lösungswässern mit pH-Werten über 4 sind gelöste Eisen(II)-Ionen in hohen Konzentrationen vorhanden, während Eisen(III)-Ionen nur bei pH-Werten unter 2,5 in nennenswerten Konzentrationen vorliegen. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff bilden sich aus beiden Oxidationsstufen sehr schnell junge Eisenoxihydroxide (vgl. Gleichungen (2) und (4), Tabelle 1) in die unmittelbar an Stollenmundlöchern, aber auch bei den Sedimenten der anschließenden Gewässer durch ihre Färbung auffallen (Ocker). Bei pH-Werten unter 4 treten unter Umständen auch deutlich erhöhte Konzentrationen von Aluminium(III)-Ionen aus der Silikatverwitterung in AMD-Lösungswässern auf. Bei Erhöhung des pH-Wertes zum Beispiel durch Vermischung mit weniger sauren Gewässern bildet sich daraus GIBSIT ($Al(OH)_3$) (*BANKS ET AL. 1997*).

Die bei der Sulfidverwitterung entstehenden Protonen können durch gelöstes Bikarbonat (H_2CO_3) im Wasser und/oder karbonatische bzw. silikatische Minerale aus dem Nebengestein abgepuffert werden. Dabei ist die Neutralisationsrate von karbonaten höher als die von Silikaten. Ankerit und Siderit bewirken nur eine lokale bzw. Kurzfristige Neutralisation. In Bergbaugebieten kann unter Umständen zusätzlich CaO (Zuschlag bei der Verhüttung) eine größere Rolle bei der Erhöhung der Säureneutralisationskapazität der natürlichen Gewässer spielen.

Physikalische und chemische Prozesse steuern die Konzentration und elementspezifische Bindung in der wässrigen Phase (Spezierung). Relativ geringe Schwankungen der pH-Werte und/oder der Konzentration an Komplex- bzw. Chelatbildnern (Cl^- , SO_4^{2-} , DOC) können dabei beträchtliche Wirkung auf die Löslichkeit der Metalle ausüben. Ausschlaggebend für die Toxizität von Schwermetallen ist aber immer die *Ionenkonzentration* in der wässrigen Phase (*SALOMONS 1995*).

Bei Sulfidgemischen in wässriger Umgebung herrschen Unterschiede hinsichtlich Hydrophobizität und elektrochemischem Verhalten der beteiligten Mineralkomponenten. Die besonderen geochemischen Verhältnisse bewirken hier eine unterschiedliche Stabilität der sulfidischen Minerale gegenüber der natürlichen bakteriellen Oxidation/Verwitterung mit folgender Reihenfolge (nach *SATO 1992*): Argentit (Ag_2S) $>$ Pyrit (FeS_2) $>$ Chalkosin/Kupferglanz (Cu_2S) $>$ Covellin (CuS) $>$ Galenit (PbS) $>$ Sphalerit (ZnS) $>$ Pyrrhotin (FeS).

Acidophile, chemoautotrophe Bakterien verstärken bzw. beschleunigen die (elektrochemische) Verwitterung der wie in einer galvanischen Zelle als Anode funktionierenden Mineralkomponenten. Am Beispiel der in verockerten Sedimenten weit verbreiteten Bakterienart *Thiobacillus ferrooxidans* sind bei der Besiedlung von Mineralgemischen aus Pyrit und bestimmten Begleitmineralen folgende Affinitäten zu erkennen (*LAWRENCE ET AL. 1997*): Pyrit $<$ Pyrrhotin • Pyrit $<$ Chalkopyrit • Pyrit $<$ Sphalerit $<$ Galenit • Pyrit $<$ Galenit. Bei pH-Werten unter 3 läuft im allgemeinen die biologisch katalysierte und bei pH-Werten zwischen 6 und 7 die abiotische Oxidation schneller ab (*BANKS ET AL. 1997*).

Die steuernden Parameter sind (jahres-)zeitlichen Schwankungen unterworfen. Besonders im Frühjahr treten im Vergleich zum Spätsommer aufgrund des „*first-flush*“-Effektes unter Umständen deutlich

höhere Gehalte von Sulfat, Mangan, Zink und Cadmium in AMD-Lösungswässern auf (HE ET AL. 1997). Trotz Sulfidoxidation können die pH-Werte dabei im neutralen Bereich verbleiben, wenn die Neutralisationskapazität des Nebengesteins sehr hoch ist oder Oxidation/Verwitterung von Pyrit in sulfidischen Mineralgemischen (s.o.) zeitlich versetzt beginnt (KWONG ET AL. 1997).

In AMD-Lösungswässern mit pH-Werten über 4 sind gelöste Eisen(II)-Ionen in hohen Konzentrationen vorhanden, während Eisen(III)-Ionen nur bei pH-Werten unter 2,5 in nennenswerten Konzentrationen vorliegen. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff bilden sich aus beiden Oxidationsstufen sehr schnell junge Eisenoxihydroxide (vgl. Gleichungen 2 und 4, **Tabelle 1**), die unmittelbar an Stollenmundlöchern, aber auch bei den Sedimenten der anschließenden Gewässer durch ihre Färbung auffallen (Ocker). Bei pH-Werten unter 4 treten unter Umständen auch deutlich erhöhte Konzentrationen von Aluminium(III)-Ionen aus der Silikatverwitterung in AMD-Lösungswässern auf. Bei Erhöhung des pH-Wertes zum Beispiel durch Vermischung mit weniger sauren Gewässern bildet sich daraus Gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (BANKS ET AL. 1997).

Tabelle 1 Prinzip der Sulfidverwitterung/Oxidation (nach BANKS ET AL. 1997 und SALOMONS 1995, ergänzt)

Oxidation von M(etall)S₂ -Mineralen am Beispiel Pyrit $2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$	(1)
Abiotische Oxidation von Fe^{2+} (langsam!): $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(2)
Reduktion von Fe^{3+} durch FeS_2 (schnell!): $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+_{(\text{aq})}$	(3)
Hydrolyse von Fe^{3+} $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+_{(\text{aq})}$	(4)
Summe aus Gleichung (1) - (4): $4\text{FeS}_2 + 14\text{H}_2\text{O} + 15\text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+_{(\text{aq})}$	(5)
Oxidation von M(etall)S -Mineralen am Beispiel Sphalerit: $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	(6)
Allgemeine Hydrolyse von M^{n+} -Ionen $\text{M}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_n + n\text{H}^+_{(\text{aq})}$	(7)

Durch neu gebildete Eisenoxide in Verockerungen werden Schwermetalle fixiert und damit aus der Lösung entfernt. Für die Elemente Blei und Barium ist dabei die Sulfatkonzentration, für Aluminium, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink und Cadmium der pH-Wert und bei Arsen, Molybdän und Zinn die Ausfällung mit hydratisierten Eisenoxiden (Kopräzipitation) entscheidend. Hohe pH-Werte begünstigen im allgemeinen die Bindung von (Schwer-)Metallen im Sediment (FUGE ET AL. 1994).

Die beschriebenen Prozesse gelten im Prinzip auch für sulfidhaltige, technogene „Bergbausedimente“ (engl.: *mill tailings*). Die Problematik von Aufbereitungsrückständen in Gewässern wird bei SALOMONS (1988) und SALOMONS & STRIGEL (1988) ausführlich diskutiert. Die besonderen geochemischen Verhältnisse in sulfidischen *mill tailings*, v.a. die Löslichkeit der darin enthaltenen Metalle, behandeln WUNDERLY ET AL. (1996), AL ET AL. (1997), WALDER & CHAVEZ JR. (1995), KUCHA ET AL. (1996).

Im Gegensatz zum modernen Bergbau sind in historischen Bergbaugebieten die Reichweiten von AMD-Erscheinungen relativ gering. Aufgrund von jahres- und tageszeitlichen Schwankungen von Abfluß, Verwitterung und biologischer Aktivität kann es dabei zu Unterschieden in der Ausbreitung von gelösten bzw. kolloidalen Schwermetallen kommen (KWONG ET AL. 1997, BOURG & BERTIN 1996). Die Mündungen von Zuflüssen mit hohen pH-Werten verstärken zum Beispiel die Koagulation von kolloidalen, jungen Eisenoxihydroxiden und führen damit zu einem abrupten Wechsel von gelöstem bzw. kolloidalem zu partikulärem Transport von Schwermetallen in gröberen Kornfraktionen (BOULT ET AL. 1994, BOULT 1996).

Im Gegensatz zur **Sulfidoxidation** kann es bei der biologisch-bakteriologisch katalysierten Sulfatreduktion in jungen, anoxischen Sedimenten zur Neubildung von (authigenen) Sulfiden (Pyrit) kommen. Im Wasser steigt dabei gleichzeitig der pH-Wert an und die gelösten Schwermetallkonzentrationen nehmen ab. Wiedereinsetzende oxidische Verhältnisse (Bioturbation, Hochwasser) bedingen jedoch sehr schnell (innerhalb von wenigen Tagen) eine Umkehrung dieses Prozesses (MORSE 1994). Im besonderen Maß gilt dies für Cadmium, dessen Lösungskonzentration bzw. Freisetzungsrates trotz annähernd neutraler pH-Werte deutliche Zusammenhänge zur

Pyritoxidationsrate bzw. dem Sulfatgehalt in rezenten Flußsedimenten aufweisen kann (PEIFFER ET AL. 1996). Neben den pH-Werten und Oxidations-/Reduktionsprozessen spielen bei der Metallfreisetzung aus Sedimenten auch der Gehalt an organischen Liganden (DOC, EDTA) und anderen Komplexbildner (Cl) sowie die Wasserhärte eine große Rolle (FÖRSTNER & SALOMONS 1984, BREAUULT ET AL. 1996).

2.2.2 Partikuläre Schwermetalldispersion

Außer unter dem Einfluß stark saurer Lösungswässer werden in historischen Erzbergbaugebieten Schwermetalle vorwiegend in partikulärer Form freigesetzt und verlagert. Unter humiden Klimabedingungen spielen daher fluvialmorphologische Prozesse die Hauptrolle bei der historischen und rezenten Schwermetalldispersion. Die prinzipiellen Prozesse der Speicherung und Verlagerung von Sedimenten und den darin enthaltenen Schwermetallen sind bei MILLER (1997) eingehend dargestellt.

Die heutigen Verbreitungsmuster und -prozesse von belasteten Auen- und/oder Gerinnesedimenten sind u.a. abhängig von geomorphologischen Verhältnissen in der Vergangenheit. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, ob in Folge des (anthropogenen) Sedimenteintrages das flußmorphologische Gleichgewicht entscheidend verändert wurde (engl.: *active transformation*) oder nicht (engl.: *passive dispersal*) (MILLER 1997, LEWIN & MACKLIN 1987).

Übersteigt der Sedimenteintrag die Transportkraft des Flusses über ein gewisses Maß hinaus (engl.: *threshold*) kann es zur deutlichen Anhebung des Gerinnebettes und zur Ausbildung größerer, flußabwärts wandernder Sedimentwellen (engl.: *sediment slugs*) kommen. Darunter sind größere klastische Sedimentkörper (Makroformen) in Fließgewässern zu verstehen, die sich länger als für die Dauer eines Hochwasserereignisses im hydrologischen Ungleichgewicht befinden. Mit zunehmender Größe können sie die gesamte fluvialmorphologische Prozeßdynamik beeinflussen und schnelle und gravierende, zyklische Veränderungen der Gerinne- und Terrassenmorphologie (engl.: *aggradation - degradation*) bewirken (NICHOLAS ET AL. 1995).

Im allgemeinen besteht dabei kein einfacher Zusammenhang zwischen Größe und Verlagerungsgeschwindigkeit von *sediment slugs*. In Tälern mit Erzbergbau sind jedoch besonders große (engl.: *super slugs*) und sich schnell verlagernde Sediment“wellen“ (1 - 5 km/a) zu beobachten. Zur weiteren Literaturübersicht und Definition, Bildungs- sowie Verlagerungsprozessen von fluvialen *sediment slugs* siehe NICHOLAS ET AL. (1995). Neuere regionale Untersuchungen zu Erzbergbau, Flußmorphologie und partikulärer Schwermetallverlagerung enthalten die Arbeiten von TAYLOR & LEWIN (1996), ROWAN ET AL. (1995), KNIGHTON (1989), LEWIN & MACKLIN (1989), JAMES (1991) und MILLER ET AL. (1996).

Die Schwermetallkonzentrationen durch Bergbau belasteter Gerinne- und Hochflutsedimente nehmen in der Regel flußabwärts schnell ab. In einigen Fällen sind die Schwermetallanreicherungen jedoch auch über Entfernungen von mehr als 100 km festzustellen (AXTMANN & LUOMA 1991). Versuche die Veränderungen der Schwermetallkonzentration im Flußbett mit mathematischen Modellen zu simulieren, scheitern häufig an der räumlichen Variabilität der Eintragsquellen (große Anzahl von Punktquellen, diffuse Einträge durch Ufererosion) bzw. den wechselnden hydrologischen Bedingungen. Letztere bewirken, daß der Sedimenttransport nicht kontinuierlich, sondern in wellenartigen Bewegungen vor sich geht (MILLER 1997). Nach MEREFIELD (1987, zitiert bei MACKLIN 1996) bewegen sich Schwermetallanomalien in Gerinnesedimenten mit ca. 100 m/a flußabwärts.

2.2.3 Qualitative Zusammensetzung fluvialer Sedimente

Die wichtigsten Komponenten in fluvialen Sedimenten sind klastische Gesteinsbruchstücke (= Detritus; u.a. Schwerminerale, Erze), daraus hervorgegangene sekundäre Verwitterungs- bzw. Umwandlungsprodukte, Mineralneubildungen bzw. Ausfällungsprodukte (Tonminerale, Eisen-Manganoxihydroxide), mehr oder weniger stark zersetzte organische Substanz und austauschbare Elemente (MEREFIELD 1995). In vielen durch Bergbau beeinflussten Flüssen haben zusätzlich technogene Sedimente (Schlacken) einen großen Anteil an der Sediment- und Metallfracht (KLEßEN & CHROBOK 1989, KLEßEN 1993, EGGERS 1994).

Im Flußlängsverlauf ändern sich neben den absoluten Schwermetallgehalten auch die mineralogische Zusammensetzung (HUDSON-EDWARDS ET AL. 1996) und die geochemischen Eigenschaften der Sedimente (LEENAERS 1989, MACKLIN & DOWSETT 1989, ONGLEY 1982). Aufgrund der abweichenden

geochemischen Mobilität bestehen dabei elementspezifische Unterschiede, so daß zum Beispiel die Bleigehalte im Flußverlauf schneller abnehmen als die Cadmiumgehalte (MACKLIN ET AL. 1997, LEWIN & MACKLIN 1989).

In der Regel sind in kontaminierten Böden und Sedimenten Schwermetalle in feineren Kornfraktionen angereichert und mobiler als in groben Fraktionen, so daß bei Sedimentuntersuchungen v.a. die „geochemisch aktiven“ Kornfraktionen berücksichtigt (ONGLEY 1982) und außerdem zwischen geochemisch „reaktiven“ und „inaktiven“ Schwermetallfraktionen unterschieden werden sollte (SALOMONS 1995). Die Abtrennung von Kornsubfraktionen (meistens < 63 µm bzw. < 20 µm) ermöglicht eine Standardisierung und damit eine bessere Vergleichbarkeit von Schwermetallgehalten in Proben unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung (MÖLLER-LINDENHOF & REINCKE 1991, NOE 1990).

Es sei angemerkt, daß diese Aussagen für Flüsse in historischen Bergbaugebieten nicht immer zutreffen. Dies gilt besonders dann, wenn sich Standorte historischer Aufbereitungsbetriebe (Pochwerke, Erzmühlen, Erzwäschen) im Einzugsgebiet befinden. Unter Umständen ist hier kein Zusammenhang zwischen höherem Anteil feinerer Kornfraktionen und höheren Schwermetallgehalten oder sogar eine Anreicherung bzw. ein zweites Maximum in der (Grob-)Sandfraktion zu beobachten (BRADLEY & COX 1986, TAYLOR & LEWIN 1996, LEENAERS 1989).

MACKLIN & DOWSETT (1989) führten umfangreiche geochemische Untersuchungen an jungen Hochflutsedimenten durch - unter anderem Schwermetallanalysen in verschiedenen Korngrößen- und Dichteklassen. Mit Ausnahme einer relativen Abnahme von Grobsand ändert sich dabei die Korngrößenzusammensetzung flußabwärts kaum. Die höchsten Blei- und Cadmiumgehalte treten dabei in der Mittelsandfraktion auf. Während Blei in allen Fraktionen größtenteils an Eisen- und Manganoxiden gebunden vorliegt, sind Zink und Cadmium (bis 80 Prozent austauschbar) mobiler und deutlich variabler hinsichtlich der Bindungsarten. Obwohl im allgemeinen in der spezifisch leichtesten Fraktion die niedrigsten Gehalte auftreten, hat diese Fraktion aufgrund der herrschenden Korngrößenverteilung den größten Anteil an der fluvialen Metalltransportrate. Eisen und Zink werden zu über 85 Prozent in der spezifisch leichtesten Fraktion transportiert; bei Kupfer, Blei und Mangan haben auch die schwereren Fraktionen einen etwas höheren Anteil.

Für die wichtigsten Blei-, Zink-, Kupfer- und Cadmiumsulfide in Sedimenten aus Bergbaugebieten gilt die allgemeine Verwitterungsreihenfolge: Sulfide => Karbonate/Phosphate/Silikate/Sulfate (=CPS-Mineralen => Eisen-/Mangan-Oxidhydroxide. Karbonatische CPS-Mineralen sind nur bei hohen pH-Werten (pH > 7) stabil, ansonsten bilden sich Sulfate und Silikate. Bei Auflösung der CPS-Mineralen kommt es zur Freisetzung von Schwermetallionen, die dann in Eisen-Manganoxidhydroxide als stabile Endglieder der Verwitterung eingebaut werden, wobei flußabwärts eine Abnahme der Schwermetallgehalte festzustellen ist. Blei reichert sich vorzugsweise in Manganoxiden an. Unter sauren und/oder reduzierenden Bedingungen sind Eisen- und Manganoxidhydroxide löslich und setzen die gebundenen Schwermetalle wieder frei. In **Tabelle 2** sind die wichtigsten sulfidischen Erzminerale und die daraus entstehenden Sekundär- bzw. Verwitterungsminerale dargestellt. Anhand der Dimension der Gesamtgehalte der „Hauptschwermetalle“ Blei und Zink kann die qualitativ-mineralogische Zusammensetzung grob abgeschätzt werden (HUDSON-EDWARDS ET AL. 1996, **Tabelle 3**).

Zusammenfassend läßt sich daraus schließen, daß im Oberlauf bzw. in der Nähe der historischen Erzbergbaugebiete Schwermetalle in sulfidischer und karbonatischer Bindung und im Unterlauf überwiegend in oxidischer Bindung vorliegen. Im Laufe des fluvialen Transports kommt es zu gravimetrischer Sortierung und Trennung der spezifisch schwereren Ausgangsminerale (Sulfide, Karbonate) von den relativ leichteren oxidischen Verwitterungsprodukten (HUDSON-EDWARDS ET AL. 1997).

Bei der Interpretation geochemischer und mineralogischer Ergebnisse im Flußlängsverlauf muß allerdings auch der zunehmende Einfluß von verdünnend wirkenden, nicht kontaminierten Sedimenten aus flußabwärtigen (Teil-)Einzugsgebieten berücksichtigt werden.

Tabelle 2 Wichtige primäre und sekundäre (CPS-) Minerale der Sulfidverwitterung in rezenten Hochflutsedimenten eines historischen Erzbergbaugebietes (Tyne) in Nordost England (verändert nach HUDSON-EDWARDS ET AL. 1996)

Sulfidische Ausgangsminerale		Sekundär- bzw. CPS-Minerale	
Mineralformel	Name	Mineralformel	Mineralname
PbS	Bleiglanz (Galenit)	Pb[CO ₃]	Weißbleierz (Cerussit)
		Pb ₅ [(Cl)/(PO ₄) ₃]	Pyromorphit
		Pb[SO ₄]	Anglesit
ZnS	Zinkblende (Sphalerit)	Zn[CO ₃]	Zinkspat (Smithsonit)
		Zn ₅ [(OH) ₃ /CO ₃] ₂	Zinkblüte (Hydrozinkit)
		Zn ₄ [(OH) ₂ /Si ₂ O ₇]*2H ₂ O	Kieselzinkerz (Hemimorphit)
CuFeS ₂	Kupferkies (Chalkopyrit)	Cu ₂ [(OH) ₂ /CO ₃]	Malachit
		Cu ₃ [OH/CO ₃] ₂	Azurit
FeS ₂	Pyrit	Fe[CO ₃]	Eisenspat (Siderit)
		CaFe[CO ₃] ₂	Ankerit
		αFeOOH bzw. FeHO ₂	Nadeleisenerz (Goethit)

Tabelle 3 Zusammenhang zwischen mineralischen Hauptkomponenten sowie Blei- und Zinkgehalten in rezenten Hochflutsedimenten eines historischen Erzbergbaugebietes (Tyne) in Nordost England (nach HUDSON-EDWARDS ET AL. 1996)

Gesamtgehalt [mg/kg]	Hauptmineral
> 10.000	PbS, Pb[CO ₃], ZnS
5.000 - 10.000	Pb[CO ₃], ZnS, Zn[CO ₃]
< 5.000	Fe-Mn-Oxihydroxide

2.2.4 Schwermetalle in Auensedimenten

Nach Schätzungen sind in Einzugsgebieten mit historischem Erzbergbau zwischen 29 und 44 Prozent der Schwermetalle, die in der Vergangenheit in das fluviatile System gelangten, in Auensedimenten gespeichert (MACKLIN ET AL. 1997). Die Verweilzeiten von Auensedimenten betragen in Abhängigkeit von der Talbodenbreite und der Geschwindigkeit der Gerinnebettverlagerung (z.B. durch Mäandrieren) ca. 600 bis 7000 Jahre und sind damit deutlich höher als bei allen anderen fluviatilen Sedimenten (LEOPOLD ET AL. 1995, HOOK 1970 zitiert in LEENAERS 1989). Eine allgemeine Übersicht über die Rolle von Auen als Sediment- bzw. Stoffspeicher geben WALLING ET AL. (1996) und MACKLIN (1996).

Der Anteil an anthropogenen bzw. technogenen „Bergbausedimenten“ in den betroffenen Auen beträgt im Durchschnitt zwischen 10 und 30 Prozent, kann in Ausnahmefällen auch weit über 80 Prozent erreichen. Die höheren Werte werden dabei in breiteren Tälern bzw. Talabschnitten mit geringerem Gefälle erreicht. Derart belastete Auenbereiche sind auch lange Zeit nach Einstellung des Bergbaus diffuse Schwermetallquellen und daher als potentielle Gefahr für das jeweilige Flußökosystem zu betrachten. Die darin gespeicherten Schwermetalle können als "geochemische Zeitbomben" angesehen werden, die durch Veränderungen externer (Nutzungsänderungen, Klima) und interner (wasserbauliche Maßnahmen) Faktoren, d.h. bei Erhöhung der Ufererosion bzw. durch geochemische Mobilisierung, "explodieren" können (MILLER 1997).

Während der Blütephasen des historischen Bergbaus werden mehr Schwermetalle freigesetzt als in Rezessionsphasen. Außerdem ergeben sich in Abhängigkeit von Aufbereitungs- und Verhüttungstechniken bzw. der verarbeiteten Erzart unter Umständen Unterschiede im Schwermetallspektrum. In Auenprofilen sind solche Schwankungen die Folge unterschiedlicher Belastungs- und Sedimentationsbedingungen in der Vergangenheit. Neben der potentiellen Gefahr, die Schwermetalle in Auen für aquatische und terrestrische Ökosysteme darstellen, können belastete

Auensedimente daher auch als stratigraphische (Zeit-)Marker bzw. Tracer genutzt werden, um zum Beispiel komplexe fluviale Sedimentationsmuster und -prozesse (BREWER & TAYLOR 1997) zu untersuchen oder um Aussagen zur lokalen Bergbau- und Landschaftsgeschichte zu machen (MACKLIN ET AL. 1985, WOLFENDEN & LEWIN 1977, TAYLOR 1996, DAVIES & LEWIN 1974, TAYLOR & LEWIN 1996, NIEHOFF ET AL. 1992, MATSCHULLAT ET AL. 1997, DAVIES & LEWIN 1974, MACKLIN ET AL. 1985, TAYLOR 1996).

Nach dem Muster der vertikalen Schwermetallverteilung können Auenprofile in drei Klassen gegliedert werden, wobei Typ C die Typen A und B überprägen kann, im allgemeinen aber nur eine untergeordnete Rolle spielt (SWENNEN ET AL. 1997):

- A: Anthropogen unbeeinflusste Profile mit ausgeglichener Tiefenverteilung
- B: Anthropogen beeinflusste Profile mit deutlichen Konzentrationsunterschieden
- C: Pedologisch geprägte Auenprofile in Zusammenhang mit Kopräzipitation bzw. Adsorption von Schwermetallen an Eisen-Mangan-Oxihydroxiden.

In historischen Bergbaugebieten besteht ein Zusammenhang zwischen Tiefengradienten und Bergbauaktivitäten (SWENNEN ET AL. 1994). In Einzugsgebieten mit größeren geochemischen Anomalien (Lagerstätten, Gesteine) können die Tiefengradienten jedoch auch ohne Bergbaueinfluß schwanken. So berichtet zum Beispiel MACKLIN ET AL. (1992) über die Abnahme der Blei- und Zinkgehalte in Auensedimenten durch eisenzeitliche Landnutzung bzw. Rodung eines nicht mineralisierten Teileinzugsgebietes des Tyne River (Nordengland).

Schon seit den siebziger Jahren ist bekannt, daß die Schwermetalle ein horizontales und vertikales Muster in Verbindung mit Bergbaubetrieben und Bergbauperioden aufweisen (DAVIES & LEWIN 1974). In Auenoberböden ist dabei auch bei geringer Relieffierung des Talbodens häufig eine Abnahme der Schwermetallgehalte mit zunehmender Entfernung zum rezenten Gerinnebett zu beobachten. Als Gründe dafür kommen zum einen hydraulische Sortierung (Korngrößen und/oder Dichteeffekt) und zum anderen höhere Anteile an verdünnend wirkenden "sauberen" Sedimenten bei größeren Hochwasserereignissen in Frage. Werden Schwermetalle vorwiegend in der Suspensionsfracht transportiert, sind die Unterschiede im Talquerschnitt relativ gering. Ist der überwiegende Teil der Schwermetalle dagegen an die Sandfraktion gebunden, sind die Schwermetallgehalte in Ufernähe deutlich höher (MACKLIN 1996).

Neben hydraulischen Ursachen können Schwermetallgehalte im Talquerschnitt - auch bei sehr geringer Relieffierung - aufgrund des unterschiedlichen Sedimentationsalters und der unterschiedlichen Sedimentationsbedingungen abrupt wechseln. Dies ist im besonderen Maße bei der Interpretation von Schwermetalltiefengradienten zu beachten (WOLFENDEN & LEWIN 1978, LEWIN ET AL. 1983). Bei Analysen junger Terrassen unterschiedlichen Alters fanden BREWER & TAYLOR (1997), daß die Schwermetallgehalte in Oberböden eher in Abhängigkeit von der relativen Terrassenhöhe als mit dem Terrassenalter variieren.

Ähnlich wie bei Gerinnesedimenten gibt es auch bei Auensedimenten (s.o.) ausgeprägte räumliche Sedimentations- und Schwermetallmuster im Flußlängsverlauf. Je nach Gefälle des Talbodens wechseln sich dabei diskrete, relativ lange und flache Sedimentations- bzw. Destabilisierungszonen mit kürzeren, relativ steilen und stabilen (Transport-) Zonen ohne Sedimentakkumulation ab (LEWIN & MACKLIN 1989).

Bei der Analyse geochemischer Daten in Auensedimentprofilen unterschiedlicher Flußabschnitte bzw. Uferentfernung muß auch die Möglichkeit der mehrfachen Um- bzw. Zwischenlagerung fluvialer Sedimente beachtet werden (TAYLOR 1996). Nur so können Schwermetalltiefengradienten verschiedener Standorte sinnvoll verglichen und umweltgeschichtlich interpretiert werden. So stellen zum Beispiel (LEWIN & MACKLIN 1987) fest, daß flußabwärts die maximalen Schwermetallkonzentrationen in Ufersedimentprofilen in immer jüngeren Schichten auftreten.

Bei Hochwasserereignissen führt die Mobilisierung historischer, schwermetallreicher Auensedimente nicht nur zu hohen Schwermetallgehalten in Gerinnesedimenten, sondern auch zu erheblichen rezenten Schwermetalleinträgen in flußabwärts gelegene Auengebiete (LEENAERS 1989, BRADLEY & COX 1990). In **Tabelle 4** sind beispielhaft die durchschnittlichen jährlichen Depositionsraten von Schwermetallen und deren bioverfügbare Anteile für den *Derwent River* angegeben. Die stärkste Ufererosion und damit die intensivste Mobilisierung von belasteten Sedimenten ist am Beginn einer Hochwasserwelle zu erwarten (NIMICK & MOORE 1994, SANDÉN ET AL. 1996).

Tabelle 4 Durchschnittliche jährliche Depositionsraten für ausgewählte Schwermetalle und deren bioverfügbaren Anteile in rezenten Auensedimenten (ca. 1960 - 1988) des Derwent River (GB, BRADLEY & COX 1990)

Element	Eintragsrate [mg/m ² /a]	mobiler Anteil [%]
Pb	1800	14,8
Zn	500	7,2
Cu	50	10,4
Cd	10	1,0

Pedologische Prozesse können im Laufe der Zeit nachträglich zu Veränderungen der ursprünglichen Tiefenverteilung von Schwermetallen in Sedimenten führen, wobei sich insbesondere niedrige pH-Werte verstärkend auswirken. Über die Mobilität und das allgemeine Verhalten von Schwermetallen unter dem Einfluß bodenbildender Prozesse existieren zahlreiche Veröffentlichungen (BRÜMMER & HERMS 1985, FLEIGE & HINDEL 1987, FILIUS 1993). Einen zusammenfassenden Überblick gibt ALLOWAY (1995).

Da insbesondere in kleineren Mittelgebirgstälern die Auensedimente auch bei relativ großer Mächtigkeit oft sehr jung sind (GAIDA ET AL. 1993), ist davon auszugehen, daß der postsedimentäre Einfluß terrestrischer Bodenbildungsprozesse auf die Schwermetalltiefenverteilung gering ist. Im Bereich der Grundwasserschwankungen beschränkt sich die pedologische Überprägung auf mehr oder weniger starke Redoximorphose (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, 379ff). Dabei ist zu beachten, daß sich aufgrund der wechselnden Redoxverhältnisse die Bindungsarten und somit die geochemische Mobilität bestimmter Schwermetalle stark ändern können, wobei ein enger Zusammenhang zu den wechselnden Oxidationsstufen der Elemente Schwefel, Eisen und Mangan besteht (ALLOWAY 1995, 17f). In oxidierendem Milieu, d.h. oberhalb des mittleren Grundwasserspiegels (Go-Horizonte) können sich zum Beispiel durch Diffusion oder Massenfluß aus dem Gr-Horizont die Mangan- und Eisengehalte erhöhen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, 380). In Zusammenhang mit Kopräzipitations- (= Mitfällungs-) und Adsorptionsprozessen spielen im oxidischen Milieu Mangan- und Eisenoxihydroxide eine wichtige Rolle hinsichtlich der Mobilität von Schwermetallen (ALLOWAY 1995, 16ff). Bei der Bildung schwer löslicher Eisen-Mangan-Oxide (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, 43ff) können Schwermetalle durch diadochen bzw. isomorphen Ersatz im Kristallgitter fixiert werden und hier „schichtintern“, d.h. bei nur geringer Verlagerung in Rostfleckung und Konkretionen angereichert werden. Auch in anthropogen unbelasteten Böden kann es dabei zu sehr starken Erhöhungen der Konzentrationen im Vergleich zur gebleichten Bodenmatrix kommen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, 325).

Aufgrund der variablen Ladungen nimmt bei steigenden pH-Werten die Bedeutung von Mangan- und Eisenoxiden hinsichtlich der spezifischen Adsorption von hydrolysierten Schwermetallionen zu. Für die hier analysierten, umweltrelevanten Schwermetalle ist dabei folgende Neigung zur Bildung stabiler Hydroxo-Komplexe zu erkennen: Cadmium < Zink << Kupfer < Blei (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992, 102). Die so gebundenen Schwermetalle sind auch bei hohen Konzentrationen von Alkali- und Erdalkali-Ionen in der Bodenlösung nur schwer austauschbar.

Beim Übergang zum reduzierenden Milieu werden die oxidischen Eisen-Mangan-Verbindungen aufgelöst und die darin gebundenen Schwermetalle freigesetzt. Bei Vorhandensein von ausreichenden Mengen Schwefel gehen die Schwermetalle ähnlich wie in anoxischen Flußsedimenten in Zusammenhang mit der Bildung von Pyrit (FeS₂) in sulfidische Bindungen über und können unter oxidierenden Verhältnissen relativ schnell wieder mobilisiert werden.

Oberhalb des Schwankungsbereiches des Grundwassers beeinflussen pedologische Prozesse, mit Ausnahme der Bioturbation, nur in relativ alten Auensedimenten mit ausgeprägter Bodenbildung die vertikale Schwermetallverteilung. In größeren Flußtäälern kann der Grad der Bodenentwicklung in Abhängigkeit von der Lage im Talbodenrelief (Höhe, Entfernung zum Gerinnebett) bzw. von der Uferentfernung als Hinweis für das relative Alter oberflächennaher Sedimente sowie die allgemeine flußmorphologische Entwicklung (SCHRÖDER 1979, SCHIRMER 1983, BUCH 1987), aber auch zur zeitlichen Einordnung der darin enthaltenen Schwermetallgehalte (THIEMEYER 1989, DEHNER 1995) dienen.

Neben der postsedimentären Verlagerung durch die Bodenentwicklung besteht in Auensedimenten theoretisch auch die Möglichkeit der nachträglichen Zufuhr von Schwermetallen durch Hang-

und/oder Grundwasser. Dies dürfte allerdings nur bei sehr niedrigen pH-Werten unter reduzierenden Bedingungen und gleichzeitig hohen Konzentrationen an gelösten Schwermetallen von Bedeutung sein, so zum Beispiel bei ausgeprägtem *AMD*-Einfluß (s.o.) oder in der Nähe von Mülldeponien.

In jüngerer Zeit sind Auensedimente auch verstärkt Forschungsobjekt der **geochemischen Kartierung** (*HINDEL ET AL. 1996*). Dabei stellte sich heraus, daß in bergbaulich genutzten bzw. belasteten Einzugsgebieten unbedingt die Talbodenmorphologie sowie die stratigraphische Gliederung der Sedimente zu berücksichtigen sind und die in unbelasteten Gebieten übliche Beprobungsstrategien (*OTTESEN ET AL. 1989*) nicht anwendbar sind (*RIDGEWAY ET AL. 1994*).