

## 4 Untersuchungsmethoden

### 4.1 Historisch-geographische Analyse

Ziel der montanhistorischen Analyse ist es, anhand vorhandener Sekundärliteratur alle bislang bekannten historischen Schwermetallquellen, die in Zusammenhang mit der Montanwirtschaft stehen, zu erfassen und nach Betriebsarten und Bergbauperioden geordnet kartographisch darzustellen.

Die Gliederung der Bergbauperioden des Osthazes erfolgte anhand überregionaler und regionaler Entwicklungstendenzen des historischen Bergbaus in Mitteleuropa und dem Oberharz. Aufgrund unzureichender Angaben bezüglich konkreter Förder- bzw. Produktionsmengen wurden insbesondere für die Zeit vor 1700 die Perioden anhand überregionaler Zäsuren des Bergbaus mit deutlich verminderter Produktion voneinander getrennt. Für die zeitliche Klassifizierung der Montanbetriebe war es erforderlich, konkrete Jahreszahlen für Anfang und Ende der Perioden anzugeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Übergänge fließend waren.

In Kombination mit den Erkenntnissen der physisch-geographischen (Geologie, Talverlauf, Gefälle) und historisch-geographischen Vorstudien (Lage und Art der historischen Montanbetriebe) sowie den Geländebefunden wurden bestimmte Flußabschnitte und ihre dazugehörigen (Teil-)Einzugsgebiete ausgegliedert (**Tabelle 11, Tabelle 12**).

Im Untersuchungsgebiet sind am nördlichen Abhang des Harzes einige Lagerstätten, geochemische Anomalien (vgl. **Karte 3** und **Karte 4** im Anhang) und außerdem einige wichtige historische Betriebe lokalisiert (vgl. **Karte 6a-d** im Anhang), die im direkten Zusammenhang mit der historischen Montanindustrie im Inneren des Harzes stehen. Um eine mögliche Zusatzbelastung beider Flüsse durch untergeordnete und eventuell kontaminierte Fließgewässer aus dem Harznordrand abschätzen zu können, werden bei der Analyse der anthropogenen und natürlichen Schwermetallquellen die indirekten Harzeinzugsgebiete von Bode und Selke mitberücksichtigt.

### 4.2 Gelände- und Labormethoden

#### 4.2.1 Auensedimente

Anhand zahlreicher Geländebegehungen, Übersichtsbohrungen und Schürfen werden die lithologischen Eigenschaften und stratigraphische Gliederung der Auensedimente in den untersuchten Flußabschnitten bzw. Teileinzugsgebieten charakterisiert und in ihrer räumlichen Verbreitung beschrieben.

Die ausgewählten Profile in den verschiedenen Flußabschnitten bzw. Teileinzugsgebieten sollten einerseits möglichst mächtig sein, um eine hohe zeitliche Auflösung zu erreichen, und andererseits auch alle, die für den jeweiligen Flußabschnitt charakteristischen, Auen- bzw. Talsedimente umfassen. Da die Schwermetallgehalte in fluviatilen Sedimenten nicht nur von zeitlich variablen Eintragsraten, sondern auch von fluvialmorphologischen Prozessen und den Ablagerungsbedingungen, d.h. von der Sedimentationsfazies, abhängig sind, wurde - wenn möglich - bei der Auswahl der Profilstandorte auch das jeweilige Talbodenrelief und die Talbodenbreite berücksichtigt.

Aus einigen Profilen wurden zur Datierung Holz- und Holzkohleproben, aus der Basis und wenn möglich auch aus höheren, d.h. jüngeren Sedimentlagen entnommen. Die Radiokarbondatierungen wurden am Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg durchgeführt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um die dendrokalierten Ober- und Untergrenzen der  $2\sigma$ -Meßbereiche.

Die Abkürzungen für die Profilbezeichnung richtet sich mit Großbuchstaben nach dem jeweiligen Teileinzugsgebiet. Die nachgestellten Zahlen geben den Untersuchungsstandort und dann die Profilnummer des Standortes wieder (Beispiel: HB2\_1 = **H**arz**b**ode - Standort 2 - Profil Nr. 1). Die Profilbezeichnung für die Profile der Selke erfolgt wie bei der Harzbode mit Großbuchstaben für den jeweiligen Flußabschnitt und nachgestellten Zahlen für die Profilnummer (Beispiel: B2\_1 = Flußabschnitt B2 - Profil Nr. 1). Die Profilstandorte sind in **Karte 8** dargestellt.

Die eigentliche Probenentnahme orientierte sich dabei in erster Linie an sedimentologischen (Struktur, Korngröße) und in zweiter Linie an pedologischen (Grundwassereinfluß) Unterschieden im Tiefenverlauf. Die Mächtigkeit der einzelnen Proben lag in der Regel bei 10 cm und schwankte in Ausnahmefällen zwischen 5 und 20 cm. In Anlehnung an die „Bodenkundliche Kartieranleitung“ (AG

Boden 1994) wurden aufeinander folgende Sedimentschichten von oben nach unten durch römische Ziffern und zusätzlich durch nachfolgende Kleinbuchstaben gekennzeichnet (I[a/b/c], II[a/b/c]), wenn anhand der Korngrößenanalysen deutliche Veränderungen des Grobsand-Feinsand-Quotienten zu erkennen waren. Die nachfolgenden Horizontsymbole beziehen sich auf die pedologische Einordnung der jeweiligen Schicht. Dabei bedeutet:

aGo-M/aM-Go	Humoses, lockeres, junges Auensediment (erodierter Oberboden aus dem Einzugsgebiet) im Grundwasserschwankungsbereich mit schwacher bzw. mittlerer Rostfleckung. In den obersten 5 bis 10 cm ist meist ein humusreicher Ah-Horizont bzw. Graswurzelfilz ausgebildet
aGo	älteres Sediment im Grundwasserschwankungsbereich mit starker Rostfleckung und ohne erkennbare Humusanreicherung
aG(h)r	Meist graues bis dunkelgraues (dann „h“ für Humusanreicherung) Sediment unterhalb des Grundwasserschwankungsbereiches (ständig reduzierendes Milieu)
aPS	Laminare Pochsandlagen, im oberen Bereich meist in Kombination bzw. in Wechsellagerung mit jungen Auensedimenten

Im Labor wurden die Proben bei 40°C luftgetrocknet, im Porzellanmörser homogenisiert und mit Kunststoffsieben auf 2 mm abgeseibt. Die weiteren Analysen erfolgte ausschließlich an der Fraktion < 2 mm.

Die **Korngrößenverteilung** wurde anhand der Laserbeugung (Malvern MAM 5005 Master Sizer S) bestimmt. Die Fraktionen < 0,2 mm wurde dabei durch Siebung abgetrennt, mit Dispergierungsmittel (0,1 m Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) versetzt, über Nacht geschüttelt und anschließend in Suspension gemessen. Die Messung der größeren Fraktion (2,0 - 0,1 mm) erfolgte trocken im Fallschacht. Das endgültige Ergebnis der Kornverteilung wurde durch Verschneiden beider Teilergebnisse erreicht. Die Kornverteilung per Laserbeugung und die sonst übliche kombinierte Sieb- und Schlämmanalyse nach KÖHN & KÖTTGE sind nur mit großen Einschränkungen miteinander vergleichbar, da sie auf unterschiedlichen Meßprinzipien aufbauen (Volumen- bzw. Gewichtsanteil).

Die Bestimmung des Gehaltes an **organischer Substanz** erfolgte über die Messung des Glühverlustes vor und nach 2 h Glühen bei 350°C im Muffelofen. Für die Bestimmung der **pH(H<sub>2</sub>O)-Werte** wurden je 10 g Feinboden in Bechergläser eingewogen und mit 25 ml H<sub>2</sub>O versetzt und gerührt. Die potentiometrische Messung mit dem pH-Meter erfolgten nach 24 h, wobei KCl als Eichlösung diente.

Die Ermittlung der **Schwermetall-** und **Arsengehalte** erfolgte nach Aufschluß mit Königswasser (HNO<sub>3</sub>-HCl). Dazu wurden 3,000 g Feinboden eingewogen und mit Königswasser bei 120°C 2 h lang gekocht. Um die Verflüchtigung von Metallen zu verhindern, wurden den Aufschlußgefäßen Rückflußkühler und Absorptionsgefäße mit 10 ml einmolarer Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) aufgesetzt. Die Messung der Schwermetallgehalte erfolgte mittels Flamme am Atomabsorptionsspektrometer (AAS) 2100 der Firma Perkin-Elmer mit den entsprechenden Wellenlängen und Gasgemischen. Für Arsen wurde die Hybridtechnik angewendet.

#### 4.2.2 Gerinnesedimente

Zwischen Güntersberge und Meisdorf wurden insgesamt 21 Sedimentproben aus dem Gerinnebett der Selke entnommen. Die Beprobung erfolgte an oberflächennahen (bis ca. 10 cm Tiefe) Sedimenten jeweils in einem Flußabschnitt von 50 bis 100 m Länge, wobei darauf geachtet wurde, möglichst feinkörniges Sediment zu erhalten. Die Proben wurden bis zur Trocknung in 250 ml PE-Flaschen bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde zuerst mit destilliertem Wasser 30 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend mittels Naßsiebung (Kunststoff-Siebe) quantitativ Ton-, Schluff- und Sandfraktion voneinander getrennt. Die Ton-Schlufffraktion wurde durch Zentrifugieren aus der Suspension gewonnen. Die Bestimmung der Anteile der jeweiligen Kornfraktionen erfolgte durch Wägung nach 24 h Trocknung bei 105°C. Der Königswasseraufschluß und die Messung der Schwermetallgehalte erfolgte wie bei den Auensedimentproben bereits beschrieben. Da nur die Subfraktionen gemessen wurden, mußten die Gehalte der Gesamtfraktion (**TUS**) nachträglich wie folgt berechnet werden:

$$Xx\_TUS = (Xx\_TU * TU) + (Xx\_S * S)$$

Xx_TUS	=	(berechneter) Gesamtgehalt des Elementes Xx in der Fraktion < 2 mm
Xx_TU	=	(gemessener) Gehalt des Elementes Xx in der Ton- und Schlufffraktion
Xx_S	=	(gemessener) Gehalt des Elementes Xx in der Sandfraktion
TU	=	normierter Anteil der Ton- und Schlufffraktion
S	=	normierter Anteil der Sandfraktion

### 4.2.3 Lösungsstollen (Wasseranalytik)

Die wasseranalytischen Ergebnisse stützen sich weitgehend auf die Auswertung und Interpretation vorhandener Daten des Staatlichen Amtes für Umweltschutz (StAU Magdeburg). Aufgrund der besseren Datengrundlage liegt der Schwerpunkt dabei im Einzugsgebiet der Selke.

An ausgewählten historischen und noch wasserführenden Lösungsstollen wurden vor Ort mittels des Multifunktionsmeßgerätes der Firma TESTO bei Basis- (Februar 1997) und Trockenwetterabfluß (September 1997) vor Ort Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential bestimmt. Anschließend wurden Wasserproben zur Bestimmung der Schwermetall- und Anionengehalte entnommen. Die Proben wurden in zuvor mit verdünnter Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) gespülten 250 ml PE-Flaschen abgefüllt, mit zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert und bis zur weiteren Analyse im Labor tiefgefroren. Die Messung der **Anionen** erfolgte anhand des Ionenchromatographen von DIONEX (DX 100). Die Messung der **Schwermetallgehalte** wurde wie bei den Auensedimentproben bereits beschrieben durchgeführt.

### 4.2.4 Auswahl der untersuchten Elemente

Die in der Vergangenheit genutzten Lagerstätten im Einzugsgebiet der Harzselke (Ostharzer Gangbezirk) wurden vorwiegend auf silber- und eisenhaltige Erze sowie in sehr geringem Maße auch auf Kupfer abgebaut. Als Nebenprodukte fielen dabei auch größere Mengen der Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium, Arsen und Mangan an. Im Einzugsgebiet der Bode im Harz wurden überwiegend lokale Eisenerzvorkommen vorwiegend aus dem Elbingeröder Komplex, und in untergeordnetem Maße kupfer- bzw. silberhaltige Erze aus der näheren Umgebung um Altenbrak/Treseburg und Hasselfelde/Stiege sowie Importerze aus dem Westharz (Oberharz, Rammelsberg) verhüttet. Die geochemischen Untersuchungen beziehen sich daher auf die Elemente Eisen (Fe), Mangan (Mn), Blei (Pb), Zink (Zn), Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Cadmium (Cd). Bei den Sedimentprofilen im Harzeinzugsgebiet der Bode wurde auf die Analyse der Elemente Mangan und Zink verzichtet, da hier diesbezüglich nicht mit einem entsprechenden Eintrag durch historischen Bergbau zu rechnen ist.

Besonders im Harzeinzugsgebiet der Selke und flußabwärts der ehemaligen Pyritgrube „Einheit“ im Elbingeröder Komplex sind auch erhöhte Arsenkonzentrationen in fluviatilen Sedimenten zu erwarten. Aus diesem Grund wurde in einigen ausgewählten Proben neben den o.g. Schwermetallen zusätzlich das Element Arsen in das Meßprogramm aufgenommen.

Für die geochemisch-stratigraphische Interpretation von Schwermetalltiefengradienten in Auensedimenten können nur solche Elemente herangezogen werden, für die - bei den herrschenden geochemischen Bedingungen (pH, Eh) - eine postsedimentäre Verlagerung bzw. ein nachträglicher Eintrag durch Grund- und/oder Sickerwasser weitgehend ausgeschlossen werden kann. Am besten hat sich dabei das Element Blei als "Schichtzeiger" auch in anderen ähnlichen Untersuchungen bewährt (MACKLIN ET AL. 1985).

### 4.2.5 Statistische Methoden

Schwermetalltiefengradienten in Auenprofilen sind nur dann für eine geochemisch-stratigraphische Gliederung und umweltgeschichtliche Interpretation geeignet, wenn sie nicht auf postsedimentäre Verlagerungsprozesse oder eine natürliche Schwermetallanreicherung in feineren Kornfraktionen (< 63 µm bzw. < 20 µm) zurückzuführen sind. Anhand statistischer Verfahren ist es möglich, Rückschlüsse auf die Bindungsart und damit auf die Mobilität von Schwermetallen zu ziehen sowie die Rolle von Unterschieden der Korngrößenzusammensetzung auf die Schwermetallgehalte abzuschätzen (GRUPE 1987, NOE 1990).

Für die vorliegenden Schwermetallanalysen in Wässern, rezenten Gerinnesedimenten und Auenprofilen werden Korrelationsanalysen (Rangkorrelation nach SPEARMAN) durchgeführt, um folgende Fragen zu beantworten:

1. Welche Rolle spielen Eisen-Mangan-Oxidhydroxide bzw. die Redoximorphose in rezenten Gerinnesedimenten und in Auensedimenten bei der Bindung und Verlagerung von Schwermetallen?
2. Gibt es bestimmte Schwermetalle bzw. -gruppen, bei denen aufgrund positiver bzw. negativer Korrelationskoeffizienten auf Herkunft oder geochemisches Verhalten geschlossen werden kann?
3. Sind die festgestellten Schwermetalltiefengradienten in Auenprofilen auf natürliche Anreicherung in feineren Kornfraktionen ( $< 63 \mu\text{m}$  bzw.  $< 20 \mu\text{m}$ ) zurückzuführen (Korngrößeneffekt)?

Zu Punkt 1 sei angemerkt, daß bei nicht vorhandener positiver Korrelation der Buntmetallkonzentrationen zu den Eisen- bzw. Mangangehalten zwar eine Bindung an die entsprechenden Eisen-Mangan-Oxidhydroxide indirekt weitgehend vernachlässigt werden kann, der Umkehrschluß aber nicht unbedingt zutreffen muß. In Sedimenten, die durch historischen Erzbergbau unterschiedlicher Art belastet sind, können positive Korrelationen zwischen Buntmetallen und Eisen bzw. Mangan auch auf synsedimentäre Anreicherung hinweisen.