

Geowärme Bad Ems

- Minimierung des Schadstoffaustrages -



30. September 2010
Bingen am Rhein

-nicht öffentliche Version -

Mit freundlicher Unterstützung des:



Rheinland-Pfalz

Ministerium für Umwelt, Forsten
und Verbraucherschutz

Institut für geothermisches
Ressourcenmanagement

Berlinstraße 107a
D-55411 Bingen
Tel. 06721-98 424 0

Internet www.igem-energie.de

Prof. Dr. Georg Wieber
Tel.: 06131 / 3924373
wieber@uni-mainz.de

Dipl. Geol. Christiane Streb
Tel.: 06131 / 3920293
streb@igem-energie.de
ofner@uni-mainz.de

Geschäftsbereich
des



instit für Innovation, Transfer und Beratung gemeinnützige GmbH

**ITB - Institut für Innovation,
Transfer und Beratung
gemeinnützige GmbH**

Berlinstraße 107a
D – 55411 Bingen

Bankverbindungen:

Sparkasse Rhein-Nahe
BLZ 560 501 80
Kto.Nr. 101 111 28

Mainzer Volksbank eG
BLZ 551 900 00
Kto.Nr. 401 484 035

Geschäftsführer:

Prof. Dr. Matthias Eickhoff
Prof. Dr. Ulrich Glinka

Sitz der Gesellschaft:

55411 Bingen am Rhein
Amtsgericht Mainz
HRB 22716

Steuernummer: 0865405597
UST.-IDNR.: DE 175 755 906

Verantwortlich im Sinne des Pressegesetzes für den Inhalt sind die Autoren. Aus der Benutzung der Studie können gegenüber der Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz keine Schadensersatzansprüche geltend gemacht werden. Die Forschungsanstalt ist bemüht, die Studien auf Wahrheit, Inhalte und Herkunft zu prüfen. Sie kann jedoch beispielsweise die Urdaten von Vor-Ort-Erhebungen, gegebenenfalls verwendete Algorithmen und Hintergrundinformationen nicht prüfen.

Inhaltsverzeichnis:

1.	Kurzfassung	S. 02
2.	Veranlassung	S. 03
3.	Chemische Beschaffenheit der Grubenwässer und Schlämme	S. 04
3.1.	Durchgeführte Untersuchungen	S. 04
3.2.	Chemische Beschaffenheit der „Grubenwässer Rösche“	S. 06
3.3.	Abschätzung der Schlammengen	S. 16
3.4.	Trübungs- /Schwebfrachtbestimmung	S. 20
3.5.	Geochemische Beschaffenheit der Schlämme	S. 23
4.	Grubenwasserreinigung	S. 30
4.1.	Passive Grubenwasserreinigung - Übersicht	S. 32
4.1.1.	mechanische Belüftungstechniken	S. 33
4.1.2.	Inorganic Media Passive Systems (IMPs)	S. 35
4.1.3.	Wetland-Type Passive Systems (WTP)	S. 37
4.1.4.	Subsurface-flow bacterial sulphate reduction systems (SFBs)	S. 41
4.2.	Vorschläge zur Grubenwasserreinigung in Bad Ems	S. 42
5.	Fällungsversuche	S. 43
5.1.	Vorversuch	S. 43
5.2.	Technikumsversuch	S. 49
6.	Fazit	S. 54
7.	Literaturverzeichnis	S. 55

1. **Kurzfassung**

Im Rahmen der Untersuchungen zur „Minimierung des Schadstoffaustrages“ wurden wiederholt Grubenwasserproben an fünf ausgewählten Probenahmepunkten entlang der Rösche des Stadtstollens der Grube Mercur, Bad Ems entnommen. Ergänzend wurden Schlammproben zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowie Untersuchungen zum Schwebfrachtgehalt vorgenommen. Durchgeführte Fällungsversuche (Vorversuch sowie Technikumsversuch) dienen der Charakterisierung des Verhaltens des Grubenwassers in Kontakt mit Sauerstoff und der Ermittlung einer optimalen natürlichen Reinigungsstrategie.

Das Grubenwasser kann als überwiegend hydrogencarbonatisches, alkalisches Wasser charakterisiert werden und weist durchgängig schwach saure pH-Werte, elektrische Leitfähigkeiten von mehr als 2100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und Temperaturen größer 22°C auf. Die beprobten Schlämme haben einen Wassergehalt von 55% und bestehen im Wesentlichen aus Eisen in Form von Eisenhydroxiden (zwischen 43 und 55%). Neben Eisen ist eine hohe Konzentration von Arsen im Schlamm zu verzeichnen. Auffällig ist, dass sich die Metall-Elementkonzentrationen im Verlauf der Rösche verändern, wobei das Verhalten abhängig vom jeweiligen Element ist. Eisen und Arsen zum Beispiel nehmen vom Weidtmann-Schacht zum Auslauf in den Emsbach leicht ab. Dies resultiert daraus, dass Eisen aus der Lösung schnell als Eisenhydroxid ausfällt und daher recht früh in der Rösche sedimentiert wird. Arsen wird zusammen mit Eisen gefällt.

Die durchgeführten Fällungsversuche zeigen, dass eine natürliche Selbstreinigung des Grubenwassers durch den Kontakt mit Luftsauerstoff stattfindet. Die gelösten Eisengehalte nehmen im Verlauf der Versuche durch Ausfällung von Eisenhydroxiden kontinuierlich ab. Das im Grubenwasser gelöste Arsen wird gemeinsam mit Eisen gefällt. Die Untersuchungen zeigen, dass mittels passiver Grubenwasserreinigung durch Belüftung die relevanten im Wasser gelösten Konzentrationen an Eisen um rund 86 % und die gelösten Konzentrationen an Arsen um 53% verringert werden können.

2. Veranlassung

Das Forschungsprojekt „Geowärme Bad Ems“ wird durch das Institut für Geothermisches Ressourcenmanagement (igem) bearbeitet. Das gesamte Projekt umfasst zwei Teilbereiche, die auf Grund terminlicher Vorgaben gesondert bearbeitet werden:

1. Energetische Nutzung der Grubenwässer (Neuhoffnungstollen, Stadtstollen)
2. Minimierung des Schadstoffaustrages (Stadtstollen)

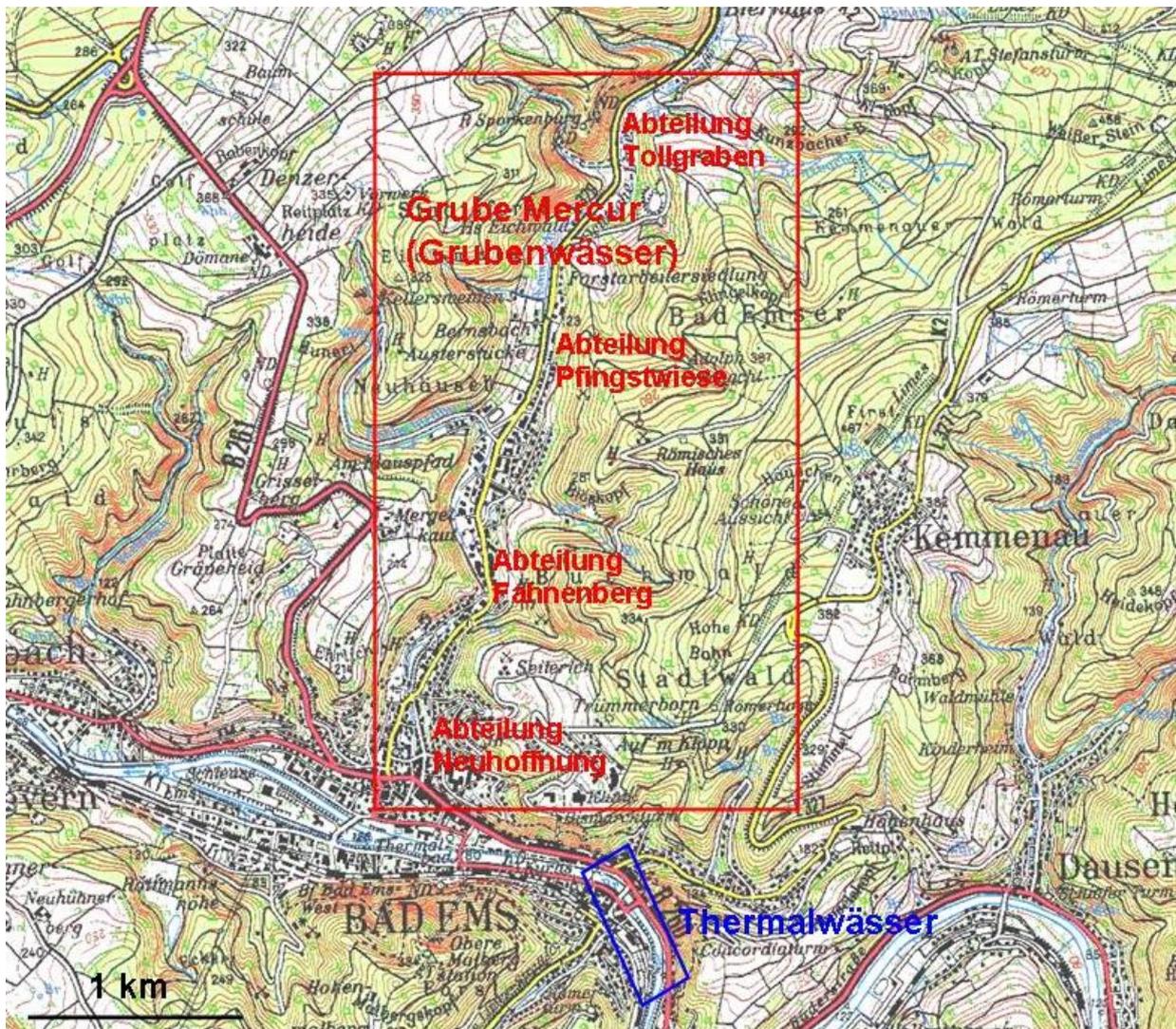


Abb. 01: Lageplan der Untersuchungsgebiete in Bad Ems (TK 1:50.000 Rheinland-Pfalz/Saarland)

Die Bearbeitung betrifft den Stadt- und Neuhoffnungstollens der Abteilung Neuhoffnung der Grube Mercur / Bad Ems (Abb. 01). Der vorliegende Bericht

umfasst die chemische Untersuchung der Grubenwässer in Verbindung mit der Minimierung des Schadstoffaustrages vor Einleitung in den Vorfluter. Der Inhalt des ersten Teilberichtes „Thermische Grubenwassernutzung zur Gebäudebeheizung am Neuhoffnungsstollen in Bad Ems“ wird als bekannt vorausgesetzt.

3. Chemische Beschaffenheit der Grubenwässer und Schlämme

3.1. Durchgeführte Untersuchungen

Die Grundwasserhydraulik der Erzgruben an der Lahn entspricht einem System kommunizierender Röhren. Über den topographisch tiefsten Stollen werden die Gruben entwässert (WIEBER, 1999). Zur Untersuchung der Schadstofffrachten und Möglichkeiten zur Reduzierung des Schadstoffaustrages wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Im Rahmen von vier Probenahmeserien an fünf ausgewählten Punkten der Rösche (Rö 1 bis Rö 5) des Stadtstollens (Abb. 02) wurden neben den Vor-Ort-Parametern elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Temperatur auch Proben für die Bestimmung von Anionen, Kationen, Schwer- und Halbmetallen, NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) sowie einmalig eine Schlammprobe pro Probenahmepunkt entnommen. Des Weiteren wurden die Anteile an absetzbaren und abfiltrierbaren sowie gelösten Komponenten des Wassers ermittelt. Das Verhalten bei Kontakt mit Luftsauerstoff wurde in einem Vorversuch im Labor (Vorversuch) beobachtet und ein umfangreicher Technikumsversuch durchgeführt.

Untersuchungen:

- 16.02.2008: Probenahme in der Rösche des Stadtstollens (Grubenwasser: Vor-Ort-Parameter, Anionen, Kationen, Schwer- und Halbmetalle, NPOC; Schlamm),
- 07.03.2008: Probenahme in der Rösche des Stadtstollens (Grubenwasser: Vor-Ort-Parameter, Anionen, Kationen, Schwer- und Halbmetalle, NPOC),
- 28.03.2008: Probenahme in der Rösche des Stadtstollens (Grubenwasser:

Vor-Ort-Parameter, Anionen, Kationen, Schwer- und Halbmetalle, NPOC),

- 23.04.2008: Probenahme in der Rösche des Stadtstollens (Grubenwasser: Vor-Ort-Parameter, Anionen, Kationen, Schwer- und Halbmetalle, NPOC, Trübungs-/ Schwebfrachtbestimmung),
- 17.07.2008: Probenahme am Weidman-Schacht für Vorversuch,
- 17.10.2008: Schlammprobenahme an Rö-2 und Rö-3 zur Bestimmung des Wassergehaltes,
- 01.02.2009: Probenahme am Weidman-Schacht für Technikumsversuch.

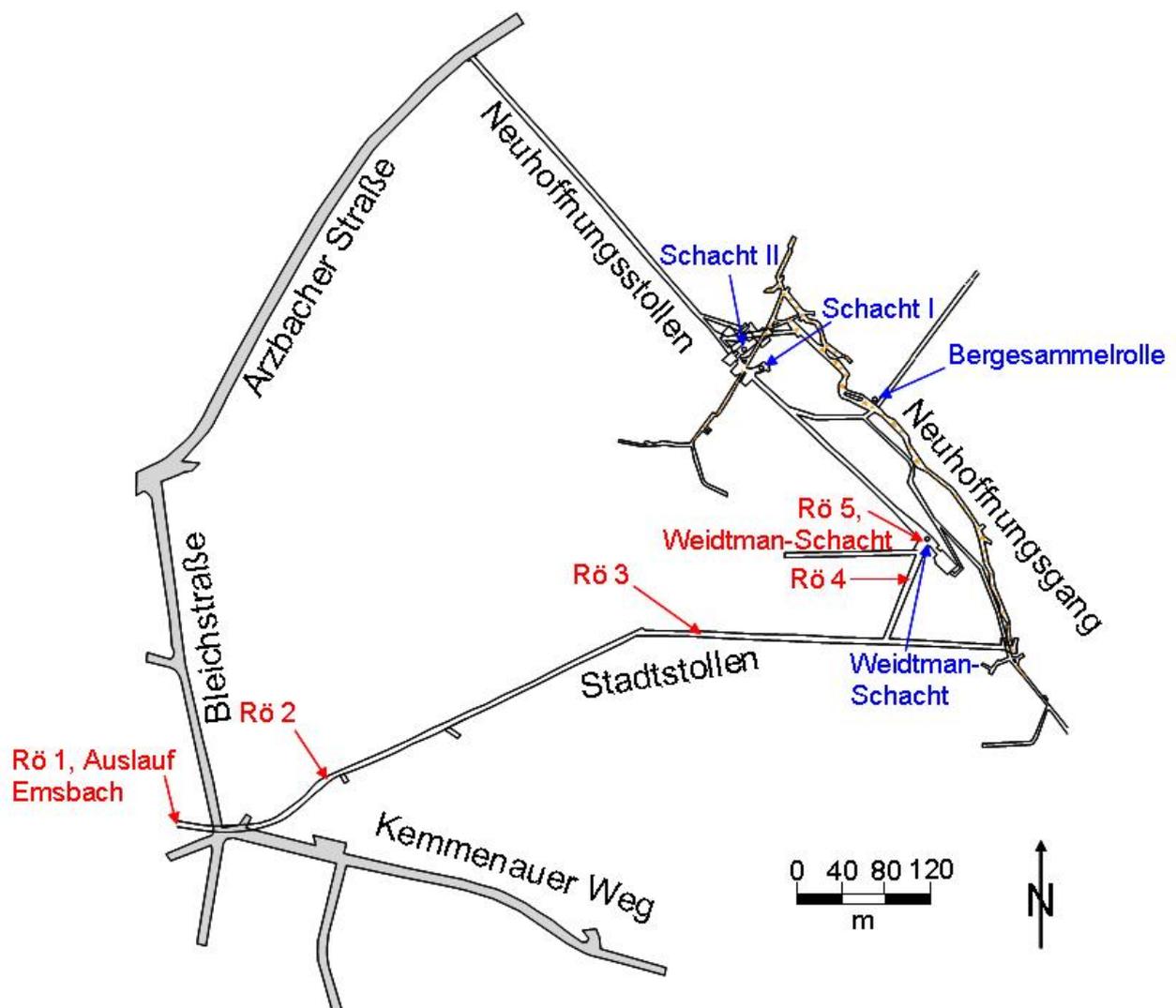


Abb. 02: Lageplan Stadtstollen, Neuhoffungsstollen Grube Mercur, Bad Ems mit Probenahmepunkten (Rö-1 bis Rö-5) in der Rösche des Stadtstollens

3.2. Chemische Beschaffenheit der „Grubenwässer Rösche“

Im Rahmen des hier vorgestellten Teils der Machbarkeitstudie zur Quantifizierung der Schlammengen aus dem Grubenwasser wurden Wasserproben in der Rösche des Stadtstollens entnommen. Neben den Vor-Ort-Parametern Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt und pH-Wert wurden die Säurekapazität bis pH-Wert 4,3 und die Basenkapazität bis pH-Wert 8,2 bestimmt. Für jede Wasserprobe wurde ein Volumen von 450 ml benötigt. Die Proben für die Schwer- und Halbmetallmetallanalytik wurden sowohl gefiltert (Filtration mit 0,45 µm Membranfiltern) als auch ungefiltert entnommen. Die Filtration trennt die abfiltrierbaren und absetzbaren Stoffe des Wassers vom Lösungsinhalt des Wassers. Bei diesen Proben sind also in den ungefilterten Proben alle Komponenten des Wassers, absetzbare, abfiltrierbare als auch gelöste, vorhanden. Bei gefilterten Proben wird hingegen lediglich der gelöste Anteil betrachtet. Um eine Ausfällung und Adsorption der Kationen an die Gefäßwand zu verhindern, werden die Probenflaschen angesäuert. Dies ist für die Anionenanalytik nicht notwendig. Für die Kationen- Schwer- und Halbmetallproben werden 100 ml-PE-Flaschen mit 500 µl 65%-iger Salpetersäure angesäuert, für die Bestimmung des Nicht-flüchtigen-Organischen-Kohlenstoffs (non-purgeable organic carbon, NPOC) mit 0,375 µl 85%-iger Phosphorsäure. Alle Proben wurden im Kühlschrank aufbewahrt und zeitnah analysiert.

Die Anionen- und Kationenanalytik erfolgt im Hydrochemischen Labor der Universität Mainz, Angewandte Geologie. Für die Bestimmung der Anionen F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und PO_4^{2-} wird der Ionenchromatograph 761 Compact der Firma Methrom verwendet. Für die Kationen Na^+ , K^+ , Li^+ und Ca^{2+} wird das Flammenphotometer Elex 6361 der Firma Eppendorf benutzt. Die Bestimmung von Mg^{2+} erfolgt im Geomorphologischen Labor der Universität Mainz und wird mit dem Atomabsorptionsspektroskop (AAS) Varian AA240FS durchgeführt. Die Schwer- und Halbmetalle der Probenahmen bis zum 23.04.2008 wurden durch das Material- und Umweltlabor MUL in Troisdorf, die Eisen- und Arsenanalytik im Rahmen des Vorversuches durch die CAU Umweltanalytik in Dreieich analysiert. Bei den Analysen der MUL zeigen einige der ungefilterten Proben geringe Konzentrationen als die gefilterten Gegenstücke. Dieser Effekt konnte nicht abschließend geklärt werden, da

jedoch eine Vertauschung der Proben ausgeschlossen werden kann, ist er vermutlich auf analytische Störeffekte bei der gewählten Messmethode zurückzuführen. Die Schwer- und Halbmetallproben des Technikumsversuches wurden an der ICP-OES des Department für Angewandte und Analytische Paläontologie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz gemessen. Die Analysenergebnisse der Probenahmen an den Probenahmepunkten (Abb. 02) der Rösche sind in Tabelle 01 bis 05 zusammengestellt:

Tab. 01: hydrochemische Beschaffenheit der Grundwässer der Grube Mercur, Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 1 (Rö-1)

Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 1	16.02.2008	07.03.2008	28.03.2008	23.04.2008
Temperatur [°C]	23,3	24,7	23,1	24,5
El. Leitf. [µS/cm]	2160	2130	2200	2230
pH-Wert	6,66	6,49	6,64	6,57
Redox-Potential [mV] – korr.	307	259	259	307
Sauerstoff [mg/l]	3,48	4,18	4,34	3,82
NPOC [mg/l]	1,9	6,83	6,82	n.b.
K _{S 4,3} [mmol/l]	22,4	22,8	23,0	22,5
K _{B 8,2} [mmol/l]	5,75	9,80	8,1	10,3
Ca [mg/l]	124	121	123	119
Mg [mg/l]	49,5	49,3	48,2	52,0
Na [mg/l]	347	338	345	345
K [mg/l]	7,88	7,59	8,65	7,70
Li [mg/l]	0,38	0,35	0,36	0,35
F [mg/l]	0,73	0,61	0,85	0,80
Cl [mg/l]	88,4	92,1	88,4	89,7
SO ₄ [mg/l]	68,7	68,5	66,7	70,1
HCO ₃ [mg/l]	1366	1388	1403	1373
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As[µg/l] gefiltert/ungefiltert	70,4 / 85,3	71,2 / 82,1	104 / 141	n.b.
Pb [µg/l] gefiltert/ungefiltert	62,0 / 24,0	13,0 / 23,0	<10 / 51	n.b.
Fe [µg/l] gefiltert/ungefiltert	2980 / 5250	2790 / 5100	3670 / 7460	n.b.
Mn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	1040 / 938	1060 / 1060	1175 / 1125	n.b.
Ni [µg/l] gefiltert/ungefiltert	81,0 / 79,0	77,0 / 81,0	92,0 / 84,0	n.b.
Zn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	493 / 452	539 / 519	539 / 519	n.b.
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	25,6	25,0	25,4	25,5
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	26,4	26,8	26,9	26,5
relativer Fehler %	-2,8	-6,84	-5,90	-4,0

n.b.: nicht bestimmt

Tab. 02: hydrochemische Beschaffenheit der Grundwässer der Grube Mercur, Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 2 (Rö-2)

Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 2	16.02.2008	07.03.2008	28.03.2008	23.04.2008
Temperatur [°C]	22,2	24,8	24,7	23,7
El. Leitf. [µS/cm]	2200	2150	2210	2250
pH-Wert	6,55	6,44	6,45	6,41
Redox-Potential [mV] – korr.	306	235	235	305
Sauerstoff [mg/l]	3,30	2,47	3,58	2,49
NPOC [mg/l]	4,20	3,30	3,31	n.b.
K _{S 4,3} [mmol/l]	22,6	22,6	23,0	22,5
K _{B 8,2} [mmol/l]	8,35	13,2	15,8	11,8
Ca [mg/l]	124	124	123	120
Mg [mg/l]	49,8	49,4	48,8	51,2
Na [mg/l]	347	339	348	342
K [mg/l]	7,88	7,76	8,05	7,64
Li [mg/l]	0,38	0,36	0,36	0,36
F [mg/l]	0,74	0,62	1,19	0,91
Cl [mg/l]	88,7	87,1	88,7	89,9
SO ₄ [mg/l]	68,7	67,5	68,7	69,6
HCO ₃ [mg/l]	1379	1379	1312	1373
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As [µg/l] gefiltert/ungefiltert	58,0 / 120	<30 / <30	131 / 151	n.b.
Pb [µg/l] gefiltert/ungefiltert	78,0 / 79,0	<10 / <10	<10 / 37	n.b.
Fe [µg/l] gefiltert/ungefiltert	2940 / 6410	28,0 / 54,0	4060 / 7190	n.b.
Mn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	931 / 1100	300 / 955	1235 / 1135	n.b.
Ni [µg/l] gefiltert/ungefiltert	71,0 / 79,0	32,0 / 73,0	100 / 93,0	n.b.
Zn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	437 / 517	79,0 / 394	547 / 551	n.b.
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	25,6	25,2	25,6	25,3
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	26,6	26,5	25,5	26,5
relativer Fehler %	-3,62	-4,90	0,31	-4,6

n.b.: nicht bestimmt

Tab. 03: hydrochemische Beschaffenheit der Grundwässer der Grube Mercur, Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 3 (Rö-3)

Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 3	16.02.2008	07.03.2008	28.03.2008	23.04.2008
Temperatur [°C]	25,3	25,3	25,0	24,1
El. Leitf. [µS/cm]	2200	2180	2170	2200
pH-Wert	6,34	6,25	6,30	6,28
Redox-Potential [mV] – korr.	261	213	213	277
Sauerstoff [mg/l]	1,72	1,09	2,32	1,15
NPOC [mg/l]	1,70	7,27	7,26	n.b.
K _{S 4,3} [mmol/l]	22,7	22,6	22,6*	22,5
K _{B 8,2} [mmol/l]	16,3	19,3	20,6	16,0
Ca [mg/l]	125	121	122	118
Mg [mg/l]	50,2	49,4	48,4	52,4
Na [mg/l]	351	348	351	346
K [mg/l]	7,86	7,85	8,04	7,73
Li [mg/l]	0,34	0,36	0,36	0,36
F [mg/l]	0,74	0,60	0,85	0,92
Cl [mg/l]	87,9	88,8	105	89,6
SO ₄ [mg/l]	68,5	68,6	68,7	69,6
HCO ₃ [mg/l]	1385	1379	1598	1373
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As [µg/l] gefiltert/ungefiltert	114 / 105	99,6 / 116	150 / 181	n.b.
Pb [µg/l] gefiltert/ungefiltert	<10 / 35,0	11 / 25	<10 / 42	n.b.
Fe [µg/l] gefiltert/ungefiltert	5660 / 6660	5290 / 6900	6200 / 8620	n.b.
Mn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	1130 / 991	964 / 1080	1145 / 1335	n.b.
Ni [µg/l] gefiltert/ungefiltert	88,0 / 84,0	75,0 / 83,0	88,0 / 104	n.b.
Zn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	531 / 482	519 / 529	535 / 615	n.b.
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	25,8	25,5	25,6	25,4
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	26,6	26,6	27,0*	26,5
relativer Fehler %	-3,05	-4,03	-5,35*	-3,94

n.b.: nicht bestimmt

* diese Werte wurden auf Grund eines Titrationsfehlers nachträglich korrigiert

Tab. 04: hydrochemische Beschaffenheit der Grundwässer der Grube Mercur, Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 4 (Rö-4)

Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 4	16.02.2008	07.03.2008	28.03.2008	23.04.2008
Temperatur [°C]	25,3	25,6	25,2	24,8
El. Leitf. [µS/cm]	2210	2190	2160	2230
pH-Wert	6,23	6,21	6,30	6,25
Redox-Potential [mV] – korr.	236	206	206	263
Sauerstoff [mg/l]	0,84	0,85	1,02	1,06
NPOC [mg/l]	2,58	7,14	7,13	n.b.
K _{S 4,3} [mmol/l]	23,3	22,8	23,5	22,9
K _{B 8,2} [mmol/l]	18,7	21,1	21,0	19,1
Ca [mg/l]	125	121	123	117
Mg [mg/l]	50,1	49,5	48,9	53,4
Na [mg/l]	352	350	352	346
K [mg/l]	10,8	7,10	8,02	7,80
Li [mg/l]	0,38	0,36	0,36	0,36
F [mg/l]	0,80	0,57	0,89	0,63
Cl [mg/l]	89,3	86,0	89,4	89,2
SO ₄ [mg/l]	69,4	67,3	69,1	69,4
HCO ₃ [mg/l]	1421	1391	1434	1397
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As [µg/l] gefiltert/ungefiltert	114 / 58,6	<30 / <30	164 / 205	n.b.
Pb [µg/l] gefiltert/ungefiltert	<10 / 311	<10 / <10	<10 / 45	n.b.
Fe [µg/l] gefiltert/ungefiltert	6440 / 38800	33,0 / 23,0	7888 / 10100	n.b.
Mn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	1040 / 1050	427 / 986	1005 / 1215	n.b.
Ni [µg/l] gefiltert/ungefiltert	88,0 / 90,0	38,0 / 75,0	79,0 / 98,0	n.b.
Zn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	489 / 863	90,0 / 395	527 / 537	n.b.
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	26,0	25,6	25,7	25,5
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	27,3	26,6	27,5	26,9
relativer Fehler %	-4,92	-3,92	-6,8	-5,31

n.b.: nicht bestimmt

Tab. 05: hydrochemische Beschaffenheit der Grundwässer der Grube Mercur, Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 5 (Rö-5)

Stadtstollen, Rösche, Probenahmepunkt 5	16.02.2008	07.03.2008	28.03.2008	23.04.2008
Temperatur [°C]	23,9	24,7	25,1	24,9
El. Leitf. [µS/cm]	2210	2200	2230	2210
pH-Wert	6,26	6,20	6,24	6,22
Redox-Potential [mV] – korr.	217	195	195	232
Sauerstoff [mg/l]	0,66	0,83	0,76	0,60
NPOC [mg/l]	6,90	7,19	7,18	n.b.
K _{S 4,3} [mmol/l]	23,1	23,1	25,1	22,9
K _{B 8,2} [mmol/l]	20,4	21,3	20,6	19,7
Ca [mg/l]	124	124	123	121
Mg [mg/l]	50,3	50,1	49,1	51,9
Na [mg/l]	355	352	355	348
K [mg/l]	7,86	7,89	8,08	7,83
Li [mg/l]	0,37	0,37	0,37	0,36
F [mg/l]	0,71	0,61	0,73	0,68
Cl [mg/l]	88,5	86,4	88,7	88,9
SO ₄ [mg/l]	68,5	68,9	68,3	69,6
HCO ₃ [mg/l]	1410	1410	1531	1397
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As [µg/l] gefiltert/ungefiltert	<30 / <30	<30 / <30	148 / 214	n.b.
Pb [µg/l] gefiltert/ungefiltert	<10 / 17	19 / 51	<10 / 46	n.b.
Fe [µg/l] gefiltert/ungefiltert	82,0 / 131	1120 / 9210	8970 / 9910	n.b.
Mn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	225 / 808	1150 / 1090	1165 / 1155	n.b.
Ni [µg/l] gefiltert/ungefiltert	43,0 / 69,0	86,0 / 83,0	94,0 / 93,0	n.b.
Zn [µg/l] gefiltert/ungefiltert	354 / 366	534 / 542	536 / 539	n.b.
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	26,0	25,9	25,9	25,7
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	27,1	27,0	29,1	26,9
relativer Fehler %	-3,98	-4,27	-11,6	-4,68

n.b.: nicht bestimmt

Vergleicht man die Schwer- und Halbmetallkonzentrationen an einer Probenstelle an den unterschiedlichen Probenahmetagen, so treten deutliche Konzentrationschwankungen auf. Dies ist eine Folge davon, dass das Schachtwasser auf Grund lokaler Schwankungen einen veränderlichen Chemismus bezüglich der Schwer- und Halbmetalle im Allgemeinen aufweisen kann. Ebenfalls zu erkennen ist, dass beispielsweise die Eisenkonzentrationen im Verlauf der Rösche an einem

Probenahmetag keinen kontinuierlichen Verlauf nehmen. Dieser Effekt ist auf mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht zu erklären und müsste durch weiterführende Untersuchungen abgeklärt werden.

Abbildung 03 zeigt das Schöller-Diagramm der Hauptanionen und -kationen der Probenahmepunkte 1 bis 5 in der Rösche des Stadtstollens. Exemplarisch wurde für die Darstellung der Ergebnisse die Probenahme am 28.03.2008 verwendet, alle anderen Probenahmen liefern jedoch sehr ähnliche Ergebnisse für die Zusammensetzung bezüglich der Hauptanionen- und kationen.

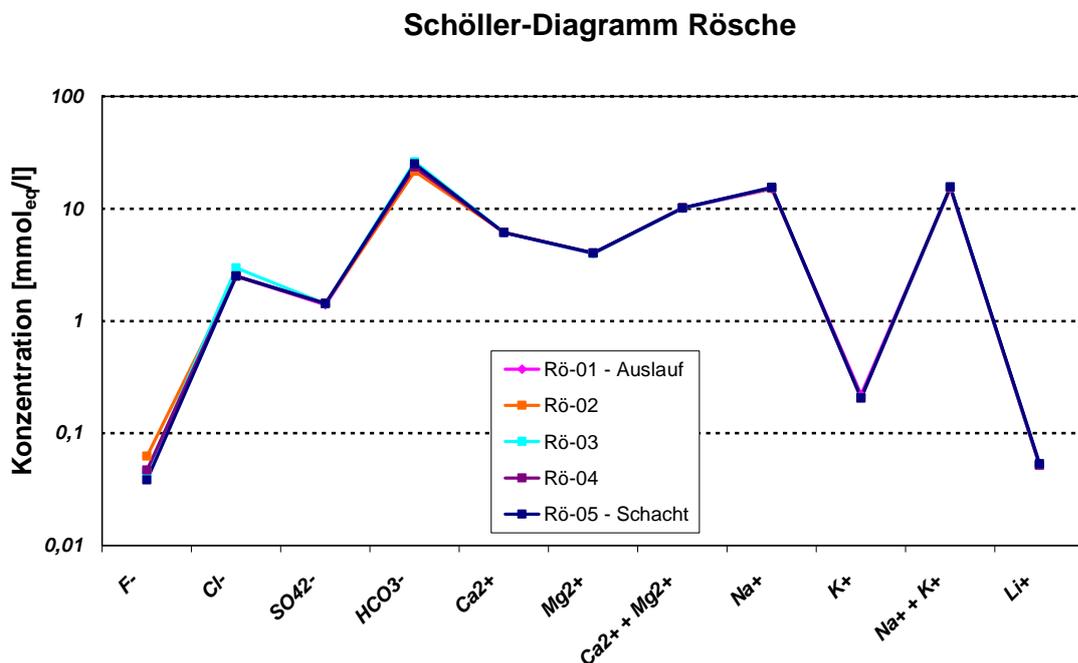


Abb. 03: Schöller-Diagramm der Probenahmepunkte 1 bis 5 in der Rösche des Stadtstollens, Probenahme 28.03.2008

Es ist zu erkennen, dass sich die Anteile der Hauptanionen und -kationen vom Weidman-Schacht (Probenahmepunkt 5) bis zum Auslauf in den Emsbach (Probenahmepunkt 1) nicht wesentlich verändern. Die Wässer weisen Temperaturen von 21°C bis über 25°C auf, haben mit > 2100 µS/cm eine hohe elektrische Leitfähigkeit und einen schwach sauren pH-Wert zwischen 6,2 und 6,6.

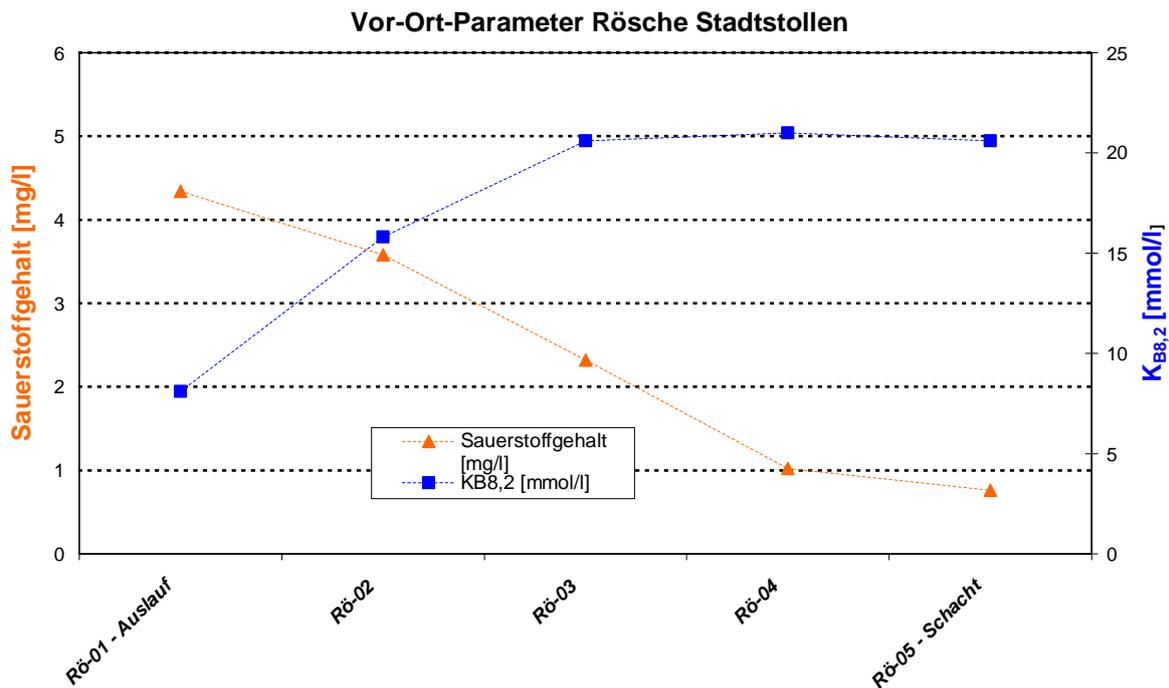


Abb. 04: Verlauf von Sauerstoffgehalt und $K_{B8,2}$ in der Rösche

Der Sauerstoffgehalt nimmt in Richtung des Auslaufes in den Emsbach kontinuierlich zu, während in gleichem Maße der $K_{B8,2}$ -Wert abnimmt (Abb. 04). Dieser stellt ein Maß für den Gehalt an freier Kohlensäure dar. Mit zunehmendem Fließweg nimmt die Sauerstoffuntersättigung ab (Sauerstoffsättigung wird jedoch nicht erreicht) und es findet eine Entgasung von CO_2 statt. Die $K_{S4,3}$ -Werte sind über den gesamten Röschenverlauf stabil über 22 mmol/l.

An Hand des Piper-Diagrammes (Abb. 05) lässt sich das Wasser nach FURTAK & LANGGUTH (1967) als überwiegend hydrogencarbonatisches, alkalisches Wasser charakterisieren.

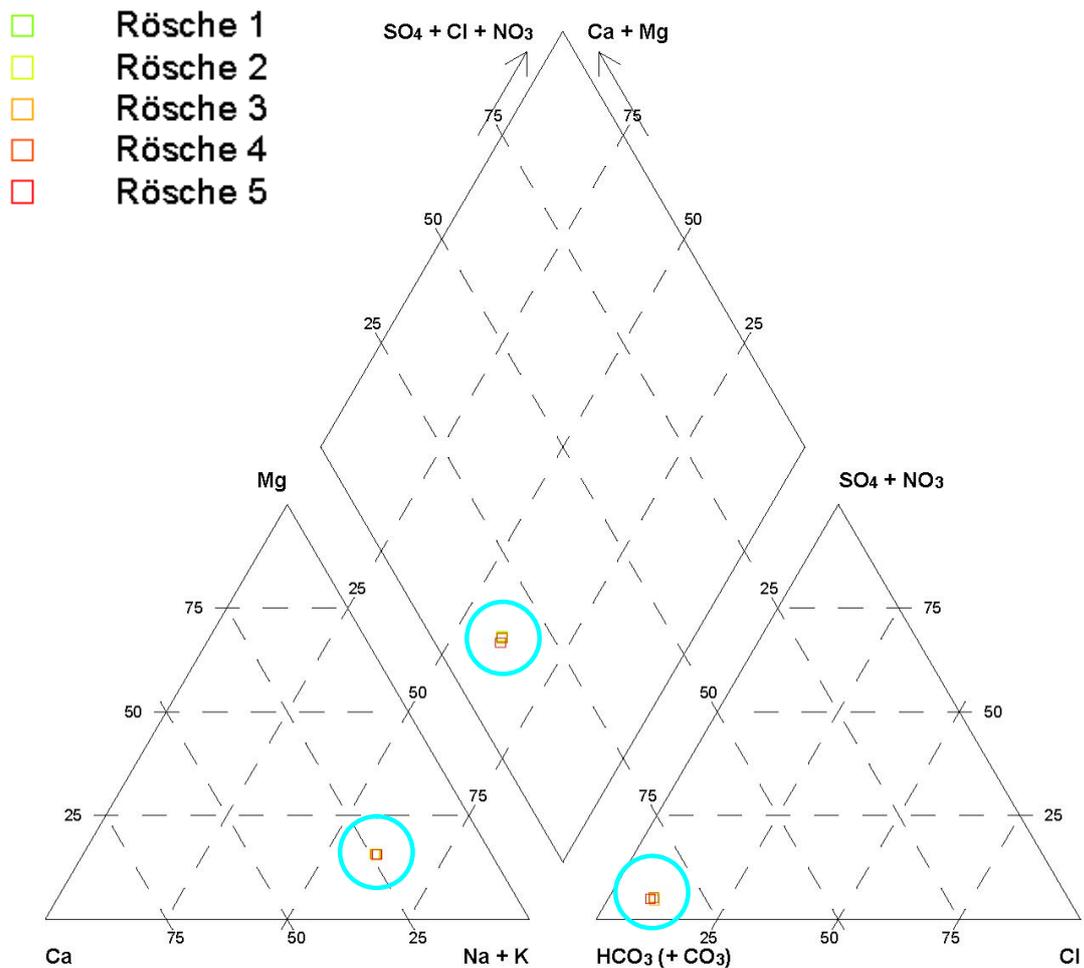


Abb. 05: Hydrochemische Beschaffenheit der Röschenwässer des Stadtstollens, Probenahme am 28.03.2008 (Piper-Diagramm)

Als wesentliche, im Grundwasser in gelöster Form und als Schwebfracht befindlichen, Schwer- und Halbmetalle wurden Eisen und Arsen bzw. Eisen- und Arsenverbindungen identifiziert. Deren Gehalte, sowohl gefiltert als auch ungefiltert nehmen in der Regel von Probenahmepunkt 5 (Weidman-Schacht) über die Rösche zum Auslauf in den Emsbach ab (Abb. 06 und 07). Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt das Eisen als Eisenhydroxid ausfällt. Arsen wird in Form eines bidentaten, binuklearen innersphärischen Oberflächenkomplexes mit dem Eisen mitgefällt (GOLDBERG & Johnston, 2001).

Schwermetallverteilung Rösche: Eisen

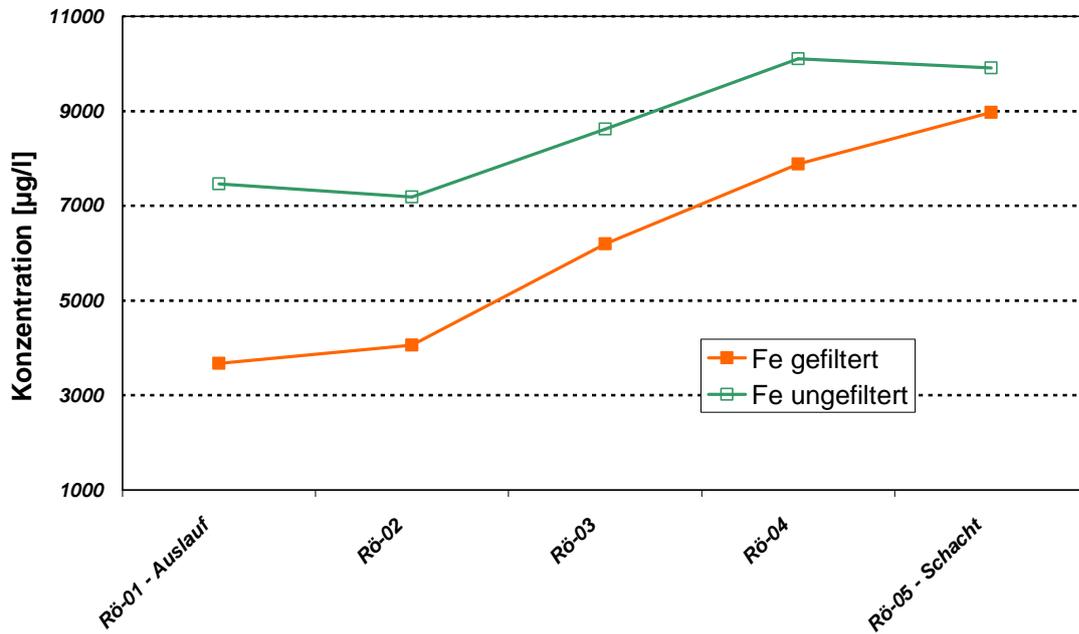


Abb. 06: Eisengehalte (gefiltert und ungefiltert) der Röschenwässer des Stadtstollens, Probenahme 28.03.2008

Schwermetallverteilung Rösche: Arsen

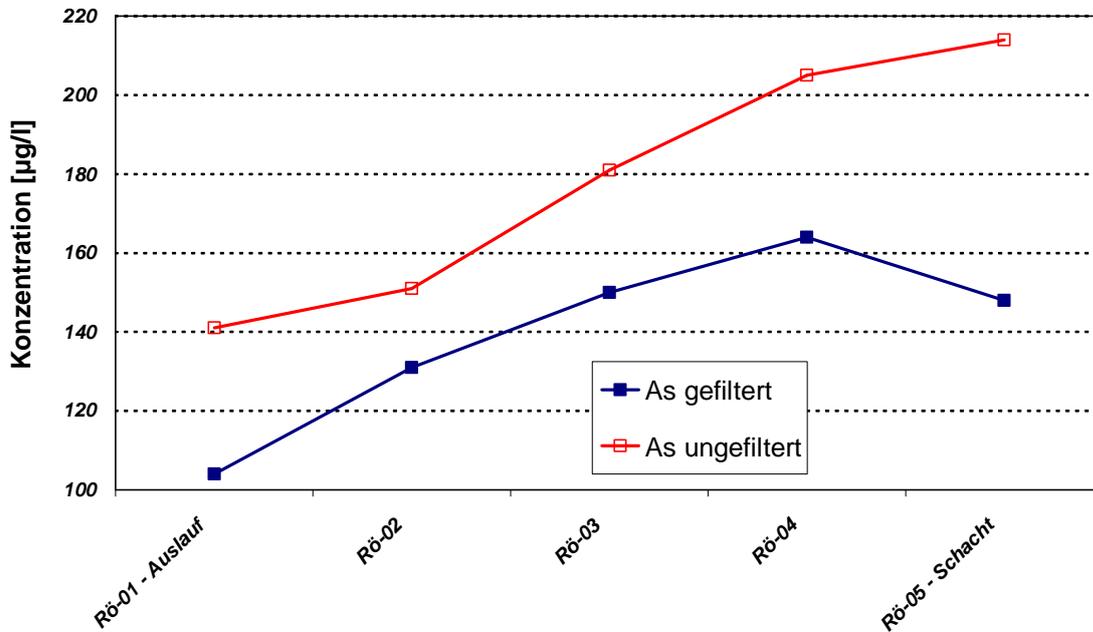


Abb. 07: Arsengehalte (gefiltert und ungefiltert) in der Rösche des Stadtstollens, Probenahme 28.03.2008

Ein Vergleich der im Jahr 2008 ermittelten Eisengehalte am Auslauf in den Emsbach mit vorliegenden Analysen (Mittelwert aus 10 Messungen: $9,18 \pm 1,97$ mg/l) aus den Jahren 1998 und 1999 (LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT, 2000) zeigen, dass die gelöste Eisenkonzentration (5,1 bis 7,5 mg/l) am Probenahmepunkt 1 (Rö-1: Auslauf in den Emsbach) etwas geringer, aber in vergleichbarer Konzentration auftreten. Die gelösten Arsenkonzentrationen der Analysen des Jahres 2008 liegen zwischen 70,1 und 141 µg/l und liegen damit ebenfalls in ähnlichen Konzentrationen wie in den Jahren 1998 und 1999 (Mittelwert aus 10 Messungen: $106 \pm 47,4$ µg/l) vor.

3.3. Abschätzung der Schlammengen

Mit den Analysen der Probenahme am 28.03.2008 an Rösche 1 (Auslauf in dem Emsbach, Tab. 06) und Rösche 5 (Weidtman-Schacht, Tab. 07) wurden die Gleichgewichte gegenüber der Atmosphäre mittels PhreeqC berechnet.

PHREEQC ist ein hydrogeochemisches Transportmodell zur Simulation chemischer Reaktionen und Transportprozesse in geogen oder anthropogen beeinflussten aquatischen Systemen. Das Programm basiert auf der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes der Wasserinhaltsstoffe und kann Reaktionen wie Hydrolyse, Dissoziation, Oxidation, Reduktion, Komplexbildung, Lösung und Fällung von Mineralen, Sorptions- und Desorptionsprozesse sowie Ionenaustauschprozesse berechnen. Für die vorliegende Abschätzung wurde der WatEq-Datensatz der PHREEQC-Version 2.5 (01.05.2008) (PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J.) verwendet.

Für eine Vielzahl von Verbindungen (v.a. Oxide, Hydroxide) wurden Übersättigungen (Sättigungsindices $SI > 0$) berechnet. Bei der folgenden Abschätzung der Ausfällungen (Gewicht) wird von einer vollständigen Ausfällung von Fe [als $Fe(OH)_3$] und von Mangan ausgegangen. Die Ausfällung von Mangan ist sehr komplex und konnte im Rahmen dieser Studie nicht näher untersucht werden. Nach MERKEL & SPERLING (1996) sind die häufigsten Manganfestphasen in natürlichen Systeme Formen von Manganoxid (MnO_2), Mangan kann aber unter anderem auch mit Eisen mitgefällt werden. Auf Grund des relativ hohen Wasseranteils werden die Manganausfällungen im Allgemeinen als amorphe Mangan-Oxihydrate ($MnOOH$)

zusammengefasst. Aus den Berechnungen für das Grubenwasser mit PHREEQC ergeben sich (theoretische) Übersättigungen für Mangancarbonat (MnCO_3) und Untersättigungen für Manganoxid (MnO_2), daher wird die Abschätzung der Schlammmenge sowohl für MnCO_3 als auch für MnO_2 durchgeführt. Die übrigen Spurenelemente besitzen nur eine untergeordnete Rolle, sie können jedoch durch Kopräzipitation mit Fe ausgefällt oder durch Ionenaustausch an Eisen- und Mangan-Oxide und -Hydroxide sorbiert werden. Sie werden in die Abschätzung mit 2.500 kg/a pauschal angenommen. Die Abschätzung resultiert aus einer überschlägigen Berechnung mittels der weiteren im Wasser vorhandenen Schwer- und Halbmetallkonzentrationen. Diese wurden vereinfacht als Carbonate ausgefällt.

Tab. 06: Metallausfällungen aus dem Röschenwasser (Analyse vom 28.03.2008, Probenpunkt **Rö- 1**, Auslauf in den Emsbach)

Element	Gehalt [mg/l]	Gehalt [mmol/l]	Fällungsprodukt	Mol.-Gewicht Fällungsprodukt	Ausfällungen [kg TS] bei Schüttungen 35 l/s	
					g/s	kg/a
Fe	7,46	0,13	Fe(OH)_3	107	0,50	15.733
Mn	1,13	0,02	MnO_2	87	0,063	1.973
Mn	1,13	0,02	MnCO_3	115	0,083	2.608
As, Cd, Ni, Pb, Zn u.a.			Carbonat			2.500

Tab. 07: Metallausfällungen aus dem Röschenwasser (Analyse vom 28.03.2008, Probenpunkt **Rö- 5**, Weidtmann-Schacht)

Element	Gehalt [mg/l]	Gehalt [mmol/l]	Fällungsprodukt	Mol.-Gewicht Fällungsprodukt	Ausfällungen [kg TS] bei Schüttungen 35 l/s	
					g/s	kg/a
Fe	9,91	0,18	Fe(OH)_3	107	0,66	20.900
Mn	1,16	0,02	MnO_2	87	0,064	2.025
Mn	1,16	0,02	MnCO_3	115	0,085	2.677
As, Cd, Ni, Pb, Zn u.a.			Carbonat			2.500

Aus den Abschätzungen der Ausfällungen zeigt sich, dass bei Kontakt mit Sauerstoff und unter Berücksichtigung der Fördermenge von 35 l/s Grubenwasser mit erheblichen Schlammungen zu rechnen sein wird. Abhängig von der Entnahmestelle (z.B. direkt am Weidman-Schacht oder am Auslauf in den Emsbach) ergeben sich Unterschiede. So fällt die zu erwartende Schlammmenge am Auslauf (Rösche 1) mit Mengen zwischen rund 20.200 kg bis 20.800 kg Schlamm als Trockensubstanz pro Jahr niedriger aus als am Weidman-Schacht (zwischen rund 25.500 kg und 26.100 kg Schlamm als Trockensubstanz pro Jahr), da das Wasser auf seinem Weg in der Rösche bereits in Kontakt mit Luftsauerstoff kam und es daher bereits zu Ausfällungen gekommen ist. Die Angaben beziehen sich lediglich auf die Schlammmenge als Trockensubstanz, da bei den Abschätzungen der Wassergehalt der Schlämme und das tatsächliche Gewicht inklusive Wasser nicht berücksichtigt werden kann.

Darüber hinaus liegen in einem nach CO₂ offenen System Übersättigungen für verschiedene carbonatische Mineralphasen sowohl an Rösche 1 (Auslauf in den Emsbach) als auch an Rösche 5 (Weidman-Schacht) vor (Tab. 08).

Tab. 08: Sättigungsindices (SI) carbonatischer Mineralphasen in einem nach CO₂ offenen System

	Rösche 1 SI	Rösche 5 SI
Aragonit	2,38	2,46
Calcit	2,53	2,60
Dolomit	5,10	5,32
Magnesit	1,99	2,13
Rhodochrosit	1,55	1,55
Siderit	2,27	2,69

Wegen der unterschiedlichen Mineralphasen ist eine Abschätzung der tatsächlichen mineralogischen Zusammensetzung der Ausfällungen nur schwer möglich. Vereinfachend wird von einer Fällung als Calciumcarbonat (Calcit CaCO₃) ausgegangen. Da sich die Carbonatsättigung auf dem Fließweg innerhalb der

Rösche nur unwesentlich verändert, wird mittels PHREEQC lediglich das Wasser des Probenpunktes Rösche 1 bei atmosphärischem CO₂-Partialdruck ins Gleichgewicht zu Calcit und zu Magnesit gesetzt. Dabei wurde eine Verminderung des gelösten Calciums um rund 3,0 mmol/l eine Verminderung des gelösten Magnesiums um rund 2 mmol/l berechnet (Tab. 09).

Tab. 09: Abschätzung der Carbonatausfällungen

	Element	Gehalt [mmol/l]	Fällungsprodukt	Mol.-Gewicht Fällungsprod.	Ausfällungen [kg TS] bei Schüttungen 35 l/s	
					g/s	kg/a
Rö-1	Ca	Calcit: SI=0 3,07	CaCO ₃	100	10,5	331.128
	Mg	Magnesit: SI=0 2,00	MgCO ₃	84,3	5,91	186.093

Bei Umrechnung auf die jeweiligen Fällungsprodukte CaCO₃ und MgCO₃ ergibt sich bei einer Schüttung von 35 l/s eine Schlammmenge von 10,5 g/s (für Calcit) und 5,91 g/s (für Magnesit) entsprechend 331.128 kg/a (Calcit) bzw. 186.093 kg/a (Magnesit) (jeweils als Trockensubstanz). Somit lassen sich die zu erwartenden Ausfällungen (bei Einstellung geochemischer Gleichgewichte) auf ca. 538 t/a Trockensubstanz (Rösche 1, Summe Carbonatausfällungen und Summe Eisen- und Manganausfällungen) quantifizieren. Dies setzt jedoch voraus, dass sämtliche Reaktionen vollständig ablaufen.

Mit einer Ausfällung von Carbonaten ist allerdings nur bei einer sehr deutlichen Druckentlastung zu rechnen. In den Schlämmen der Rösche des Stadtstollens wurden nur maximal 5 % Carbonate nachgewiesen. Für die geothermische Nutzung der Grubenwässer unter definierten Bedingungen (z.B. Luftabschluss) lässt sich die Carbonatfällung reduzieren. Bei der passiven Grubenwasserreinigung (Kapitel 5 Fällungsversuche) zeigt sich jedoch, dass mit zunehmender Versuchsdauer im Kontakt mit Luftsauerstoff die Konzentrationen von Calcium im Grubenwasser geringer werden. Dies lässt sich durch die Fällung von Calciumcarbonat erklären.

3.4. Trübungs- /Schwebfrachtbestimmung

Im Wasser werden auf Grund ihrer Korngröße und ihres daraus resultierenden physikalischen Verhaltens in der Wassersäule drei verschiedene Komponenten unterschieden. Als Lösungsinhalt eines Wassers gelten diejenigen Stoffe, die nicht durch einen 0,45 µm-Membranfilter aus dem Wasser herausgefiltert werden, also <0,45 µm sind und trotz Filtration im Wasser verbleiben. Daneben unterscheidet man bei den größeren Komponenten zwischen abfiltrierbaren und absetzbaren Partikeln. Die absetzbaren Partikel sind größer als die abfiltrierbaren Stoffe und können nach einer gewissen Zeit aus der Wassersäule als Feststoff am Boden sedimentieren (bestimmbar z.B. durch Imhof-Trichter). Die abfiltrierbaren Stoffe können über den 0,45 µm-Filter aus dem Wasser entfernt und auf dem Filter zurückgehalten werden, können jedoch auch auf Grund ihrer geringeren Größe als die absetzbaren Komponenten sehr lange in der Wassersäule verharren und werden nicht über den Imhof-Trichter erfasst. Die diesem Gutachten zu Grunde liegenden Untersuchungen der absetzbaren und abfiltrierbaren Stoffe (verallgemeinert als Schwebfracht bezeichnet) wurden mit verschiedenen Methoden durchgeführt.

Mit dem Trübungsmessgerät Nephla der Firma Dr. Lange wurde vor Ort die Menge an im Wasser befindlichen Partikeln, also die Summe aus absetzbaren, abfiltrierbaren sowie nicht abfiltrierbaren Stoffen, ermittelt. Das Gerät arbeitet mittels Streulichtphotometrie, indem die Probe in einer Küvette von der Seite mit Licht einer definierten Wellenlänge durchstrahlt wird. Gemessen wird die Intensität des Lichtes, welches in einem Winkel von 90°C durch den Küvettenboden gelangt im Vergleich zur Intensität des Lichtes, das nicht durch die Küvette gelangt. Unter dem Winkel von 90°C ist der Einfluss der Teilchengröße auf die Streuung am geringsten. Zum anderen wurde nach DVWK-RICHTLINIE 125 – Schwebstoffmessungen (Stand 1986) 1 l Grubenwasser durch einen Kaffee-Filter gegossen. Kaffeefilter haben im Mittel eine Porengröße von 6,1 µm. Da sich die Poren während des Filterns durch abgelagerte Schwebstoffe noch verkleinern ist die Verwendung eines Kaffee-Filters im Gelände vertretbar. Die Filter wurden vorab im Labor getrocknet (um Luftfeuchtigkeit zu eliminieren) und in luftdicht verschlossenen Tüten mit ins Gelände genommen. Nach dem Durchsatz wurden die Filter verpackt, im Labor getrocknet und ausgewogen. Die daraus resultierende Gewichtszunahme entspricht der Menge

an transportierter Schwebfracht, wobei die gelösten Stoffe durch den Filter nicht erfasst wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 10 dargestellt:

Tab. 10: Ergebnisse der Trübungs-/Schwebfrachtbestimmung im Gelände

Probenahme- punkt	Trübungsmessgerät [mg/l] absetzbare, abfiltrierbare und gelöste Komponenten	Filtermethode [mg/l] absetzbare und abfiltrierbare Komponenten
Rösche 1	84,0	36,5
Rösche 2	49,6	19,8
Rösche 3	38,8	2,7
Rösche 4	13,5	4,1
Rösche 5	3,1	0,1

Im Vergleich beider Methoden zeigt sich, dass die Menge an transportierter Schwebfracht bzw. Schwebfracht zuzüglich gelösten Anteils, mit zunehmendem Fließweg vom Weidman-Schacht bis zum Auslauf in den Emsbach in der Regel zunimmt (Abb. 08). Dies ist auf den Kontakt mit Luftsauerstoff und die daraus resultierenden Ausfällungen von Eisenhydroxiden (und untergeordnet Carbonat) zurückzuführen. Insgesamt sind die Messmethoden jedoch nicht vergleichbar.

Theoretisch könnte man durch Subtraktion der Konzentration der absetzbaren und abfiltrierbaren Komponenten aus der Filtermethode von den Ergebnissen der Trübungsmessung die Konzentration der gelösten Stoffe errechnen. Daraus wurde an dieser Stelle auf Grund der sehr stark unterschiedlichen Methoden und einer grundlegend verschiedenen Methodik verzichtet, da aus dem Ergebnis nicht auf den realen Lösungsinhalt rückzuschließen ist.

Schwebfrachtbestimmung Rösche, Stadtstolle, Grube Mercur

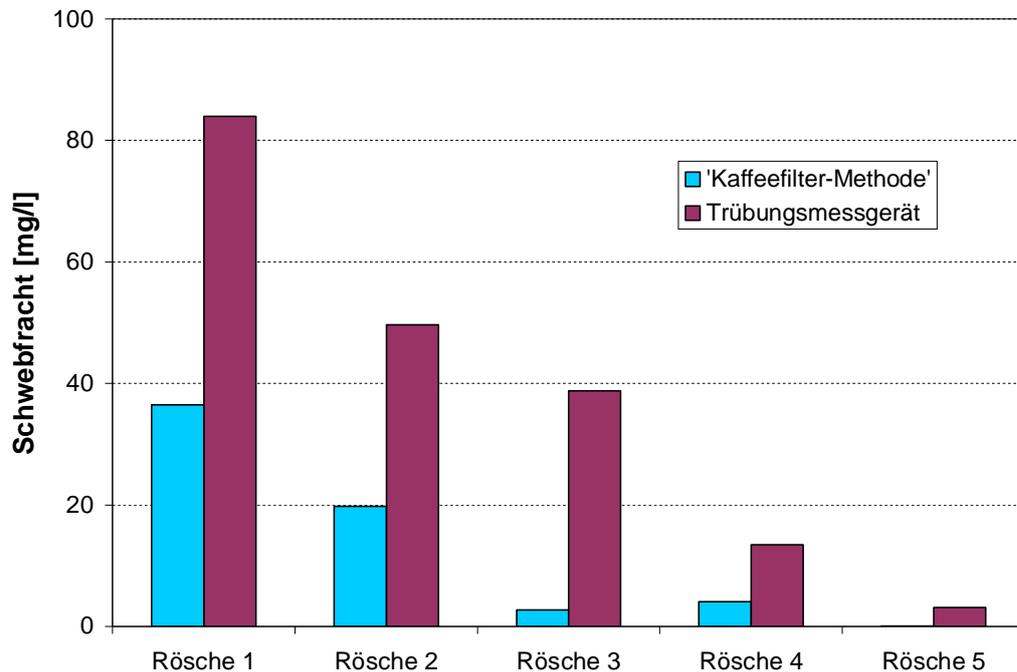


Abb. 08: Ergebnisse der Schwebfrachtbestimmung mittels „Kaffeefiltermethode“ und Trübungsmessgerät

Bei der „Kaffeefilter-Methode“ ist der Gehalt an Schwebfracht an Probenpunkt 4 höher als an Punkt 3. Dies ist vermutlich auf den temporären Einfluss von größeren Partikeln zurückzuführen. Grundsätzlich sind die Ergebnisse zum Schwebfrachtgehalt aus der „Kaffeefiltermethode“ den Ergebnissen des Trübungsmessgerätes vorzuziehen, auch wenn dadurch eine Aussage über den potentiellen Lösungsinhalt verloren geht. Die quantitative Analyse der „Kaffeefiltermethode“ bietet eine höhere Genauigkeit als die laseroptische Methode. Zudem werden bei der Messung mittels Trübungsmessgerät die Partikel in der Wassersäule bestimmt, so dass diese ein größeres Volumen einnehmen als im getrockneten Zustand und daher eine Verfälschung (Erhöhung) der Schwebfrachtmenge berücksichtigt werden muss.

3.5. Geochemische Beschaffenheit der Schlämme

Ergänzend zu den Wasserprobenahmen in der Rösche des Stadtstollens wurden am 16.02.2008 an den fünf Probenahmepunkten Schlammproben entnommen. Eine weitere Probenahme zur Bestimmung des Wassergehaltes fand am 17.10.2008 an den Probenahmepunkten Rö-2 und Rö-3 statt.

Die wassergesättigten Schlämme der Rösche wurden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Bei dieser Temperatur verdunstet das überschüssige Wasser, das Kristallwasser der Minerale bleibt erhalten. Nach dem Trocknen wurden die Proben gemörsert und für die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) aufbereitet. Bei der RFA-Analyse wird die Probe mit Röntgenstrahlen beschossen. Aus den reflektierten Strahlen kann die Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Bei diesem Verfahren ist es nur möglich, die Kationen zu analysieren. Üblicherweise werden die analysierten Kationen in Oxidschreibweise angegeben. Zur besseren Erfassung wurde an dieser Stelle darauf verzichtet und die aus den Oxiden berechneten Elementkonzentrationen verwendet. Die zu 100% fehlenden Konzentrationen resultieren daher, dass zur Verdünnung der Probe SiO₂ verwendet wurde. Daher ist der analysierte Wert für Si⁴⁺ nicht repräsentabel für die Originalzusammensetzung der Probe. Der Glühverlust repräsentiert den Anteil organischer Bestandteile des Schlamms sowie das in den Mineralen vorhandene Kristallwasser.

In Tabelle 11 und Abbildung 09 sind die Ergebnisse der Hauptelementanalysen zusammengestellt.

Tab. 11: Hauptelement- und Glühverlust-Verteilung

Probenpunkt	Al ³⁺ [%]	Fe ³⁺ [%]	Mn ²⁺ [%]	Mg ²⁺ [%]	Ca ²⁺ [%]	Na ⁺ [%]	K ⁺ [%]	Ti ⁴⁺ [%]	P ⁵⁺ [%]	Glühverlust [%]
Rösche 1	0,13	43,5	3,25	0,24	3,03	0,15	0,03	0,02	0,03	18,6
Rösche 2	0,21	47,7	1,83	0,22	1,80	0,06	0,03	0,02	0,03	16,9
Rösche 3	0,17	51,5	0,56	0,17	1,29	0,01	0,03	0,02	0,09	16,5
Rösche 4	0,47	51,1	0,06	0,22	1,09	0,03	0,13	0,05	0,14	15,8
Rösche 5	0,51	55,0	0,06	0,48	2,06	0,06	0,07	0,05	0,63	18,3

Hauptelemente Röschenschlamm

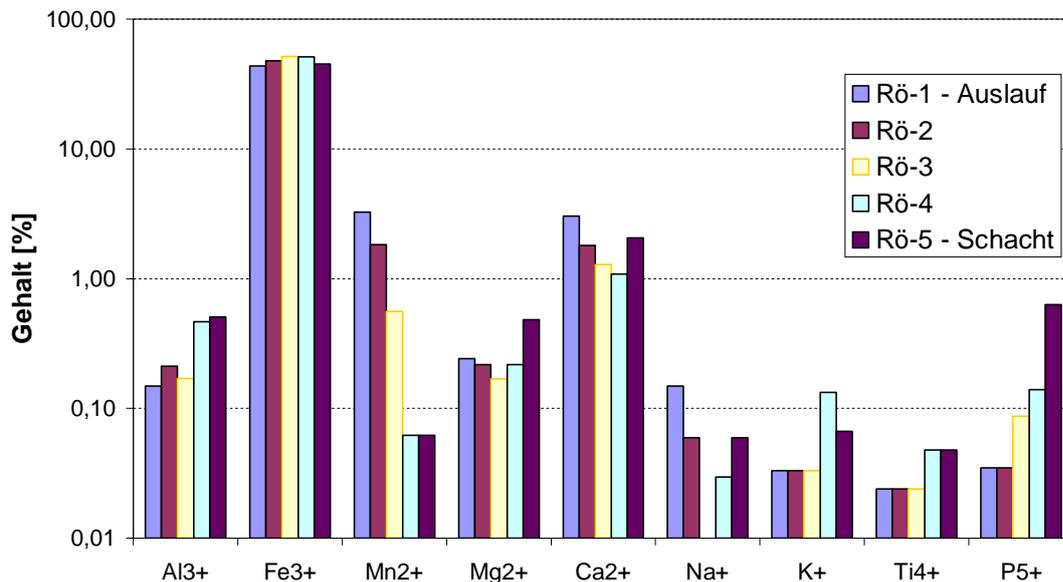


Abb. 09: Hauptelementverteilung im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Die Ergebnisse zeigen, dass Eisen in allen Schlammproben als Hauptbestandteil vorliegt. Vom Weidtmann-Schacht zum Auslauf in den Emsbach ist jedoch eine leichte Abnahme des Eisengehaltes festzustellen. Dies kann vorsichtig so interpretiert werden, dass Eisen aus der Lösung schnell als Eisenhydroxid ausfällt und daher recht früh in der Rösche abgelagert wird. Im weiteren Verlauf der Rösche in Richtung Emsbach nehmen die Mangan- und Calciumgehalte im Schlamm zu. Insbesondere die Ausfällungen von Calcium (i.d.R. als Carbonat) sind an turbulentes Fließen und einen höheren Sauerstoffgehalt gebunden, während Mangan i.d.R. als amorphes Oxihydrat bei höheren pH-Werten ausfällt (MERKEL & SPERLING, 1996). Die leicht abweichenden Gehalte von Magnesium und Calcium in der Probe 5 (Weidtmann-Schacht) könnten z.B. auf Verunreinigungen durch von der Decke stürzenden Betoneinbauten in das Grubengebäude verursacht worden sein.

In Tabelle 12 und Abbildung 10 sind die Ergebnisse der Spurenelementanalytik aufgeführt. Für die Grafik wurden nur die für das Gesamtergebnis wesentlichen Elemente ausgewählt.

Tab. 12: Spurenelement-Verteilung in den Röschenschlämmen

Probe	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb
	[ppm] → 1ppm = 0,0001%													
Rö-1	12	0	680	1240	82	7820	6280	8	380	10	42	4	2050	626
Rö-2	12	0	440	752	84	5720	6620	10	214	10	48	2	1580	750
Rö-3	14	0	262	352	150	5640	8480	12	168	14	50	6	840	1332
Rö-4	14	2	26	202	96	4180	9460	14	116	14	64	2	524	2614
Rö-5	24	0	12	132	132	3640	28220	22	186	26	90	0	920	13480

Spurenelementanalyse Röschenschlamm

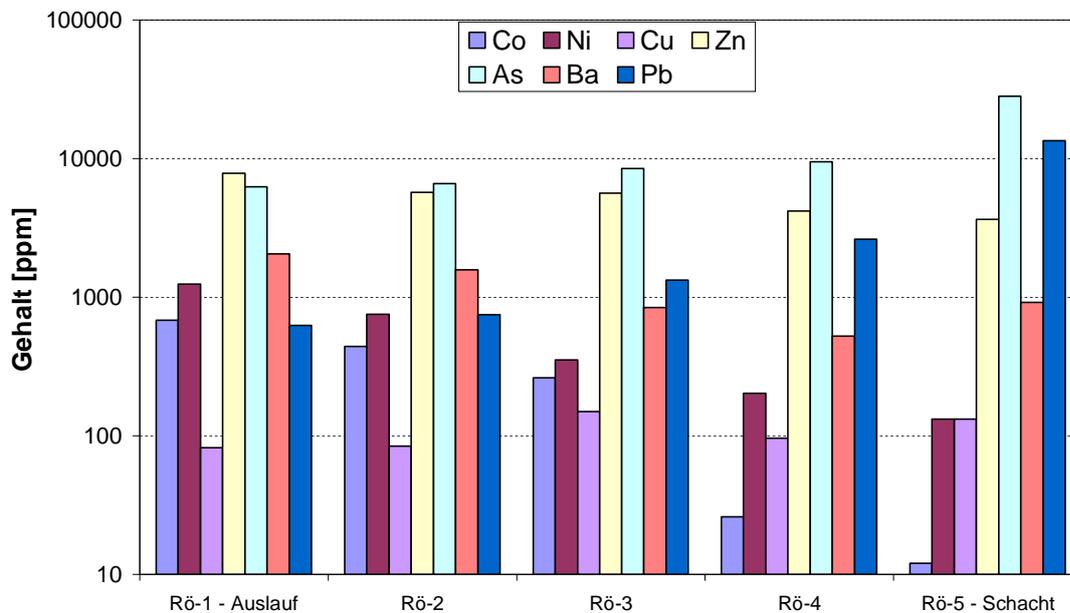


Abb. 10: Spurenelementverteilung im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Abbildungen 11 bis 17 zeigen den Verlauf der analysierten Schwer- und Halbmetalle innerhalb der Röschenschlämme von Rösche 5 (Weidman-Schacht zu Rösche 1 (Auslauf in den Emsbach)).

Spurenelementanalyse Röschenschlamm - Arsen

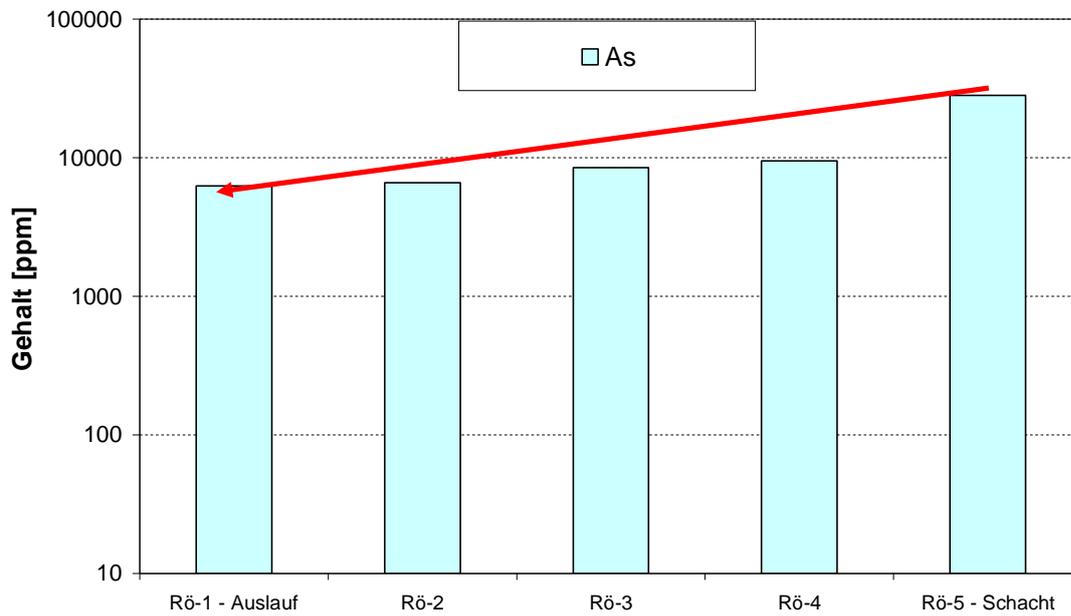


Abb. 11: Arsengehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Spurenelementanalyse Röschenschlamm - Zink

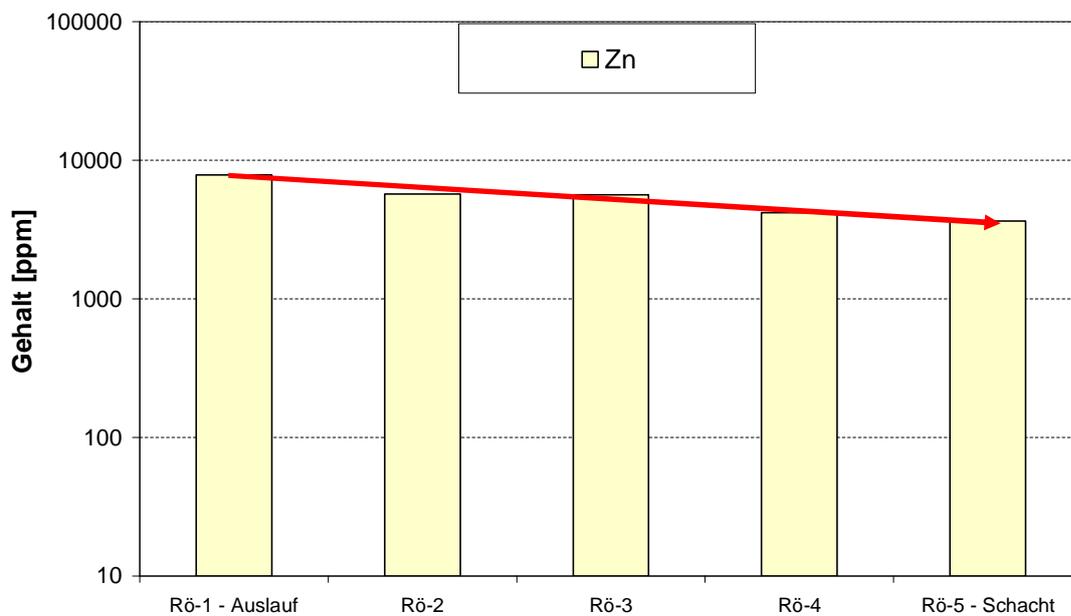


Abb. 12: Zinkgehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Spurenelementanalyse Röschenschlamm - Kupfer

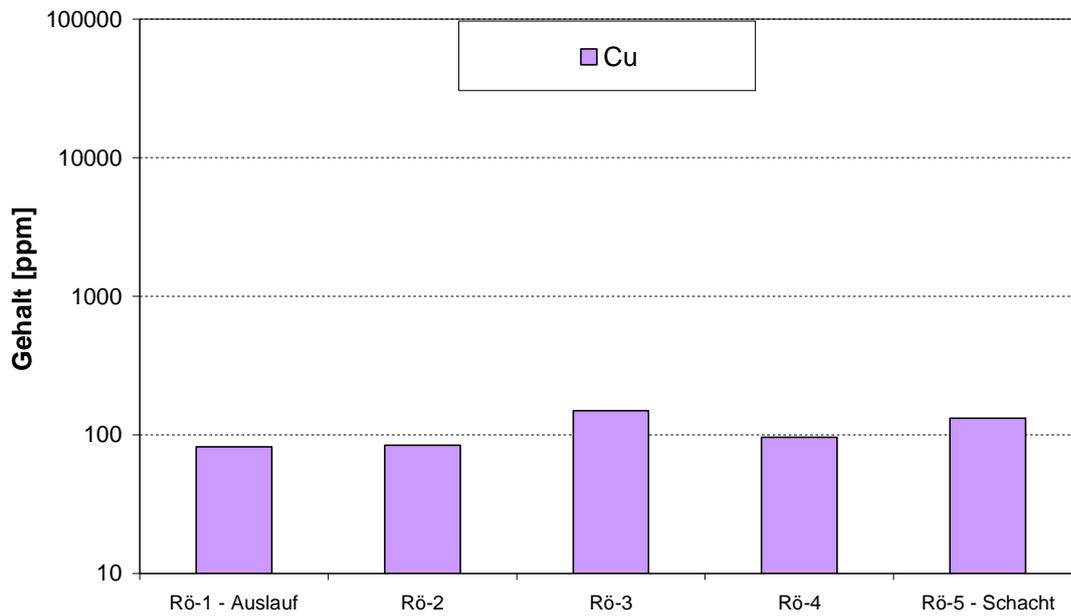


Abb. 13: Kupfergehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Spurenelementanalyse Röschenschlamm - Nickel

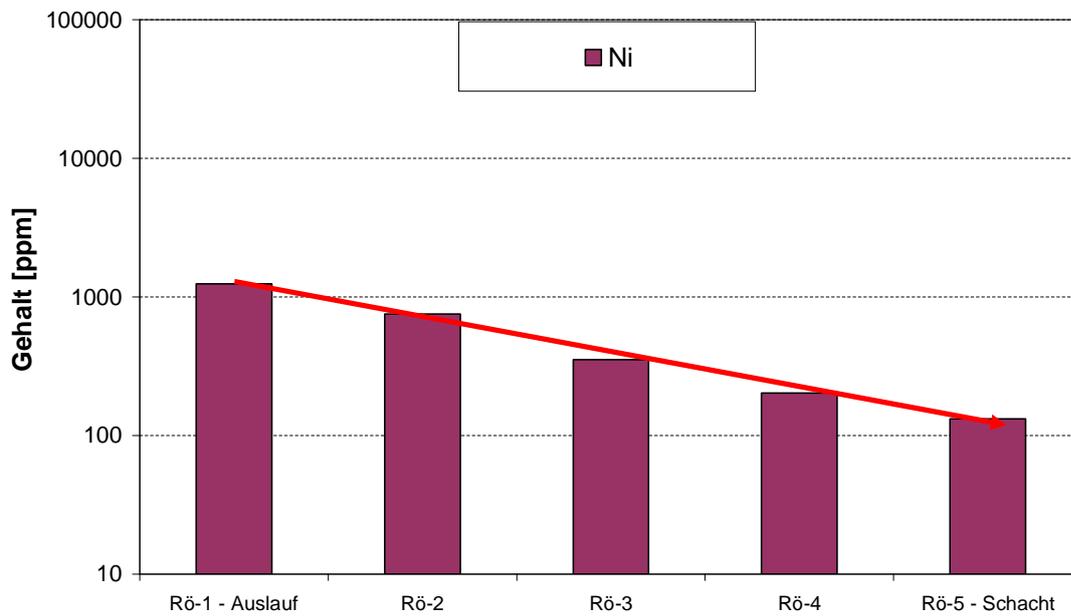


Abb. 14: Nickelgehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Spurenelementanalyse Röschenschlamm - Kobalt

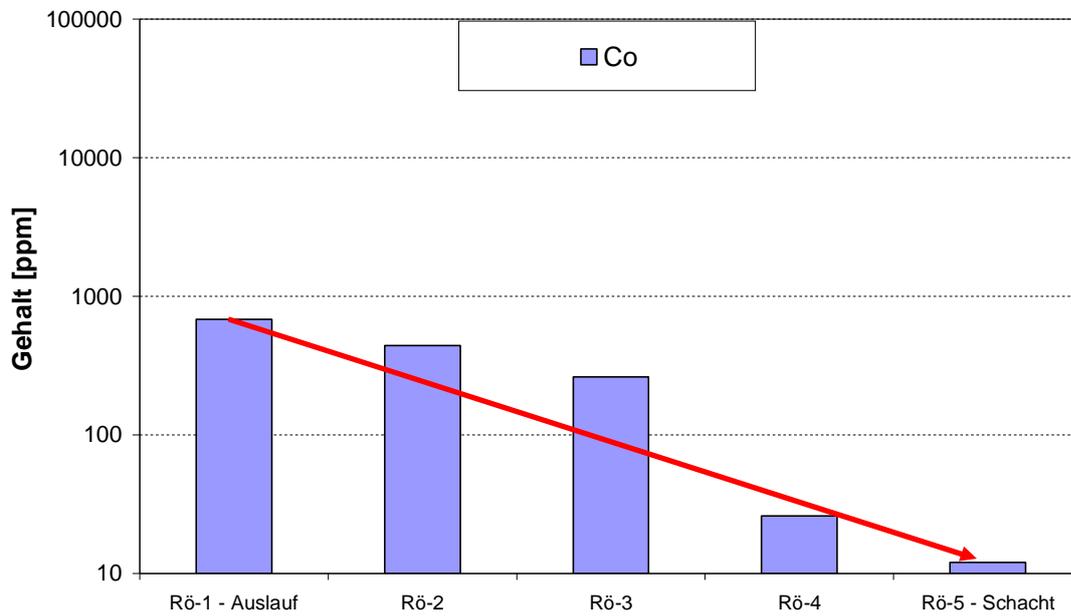


Abb. 15: Kobaltgehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Spurenelementanalyse Röschenschlamm - Barium

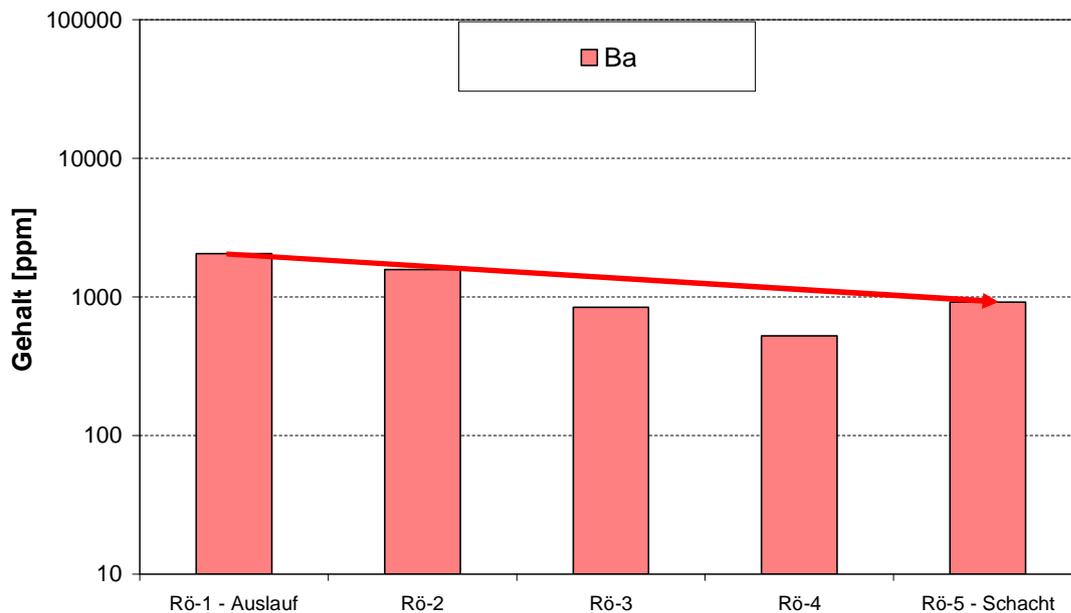


Abb. 16: Bariumgehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Spurenelementanalyse Röschenschlamm Blei

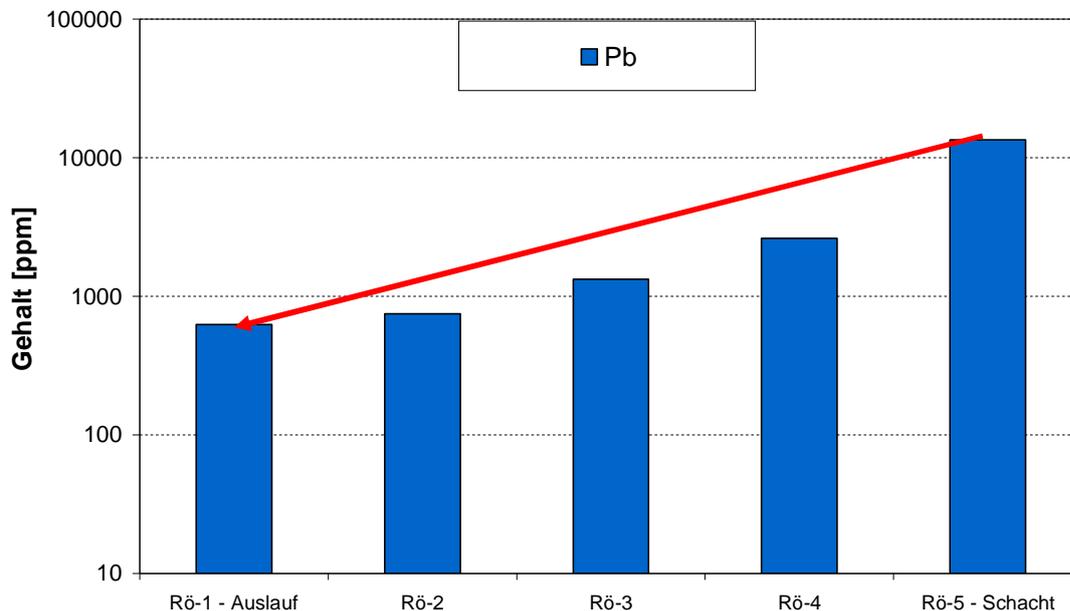


Abb. 17: Bleigehalte im Schlamm der Rösche, Stadtstollen, Grube Mercur

Aus den Analysen wird deutlich, dass im Verlauf der Rösche die Arsenkonzentrationen (Abb. 11) deutlich zurückgehen. Dies ist damit zu erklären, dass die Ausfällung und Ablagerung von Arsen mit der Ausfällung von Eisen einhergeht. Diese gehen relativ rasch vonstatten, somit hat der Schlamm am Weidman-Schacht eine höhere Eisen- und Arsenkonzentration als im weiteren Verlauf der Rösche. Dieses, aus Vor-Ort gewonnenen Proben resultierende, Ergebnis unterstützt die aus dem „Belüftungsversuch“ gewonnenen Resultate.

Die Konzentrationen von Arsen, Blei und untergeordnet Kupfer werden in Richtung Mündung in den Emsbach geringer, während die Konzentrationen von Kobalt, Nickel, Zink und Barium zunehmen. Dies kann vorsichtig als ein Hinweis auf die unterschiedlichen Reaktionen und Reaktionszeiten von Ausfällungsprodukten interpretiert werden. So findet eine rasche Entfernung von Arsen und Blei aus dem Wasser statt, was höhere Konzentrationen des Schlammes in Schachtnähe und abnehmende Werte im weiteren Verlauf der Rösche bedingt. Im Gegensatz dazu nehmen die Konzentrationen von Kobalt, Nickel, Zink und Barium im Schlamm erst mit zunehmender Entfernung vom Schacht zu. Dies ist möglicherweise auf die

Verschiebung geochemischer Gleichgewichte und Kationenaustauschprozesse mit bereits ausgefallten Mineralen zurückzuführen.

Neben der Zusammensetzung der Schlämme wurden an den Probenahmepunkten 2 und 3 auch der Wassergehalt der Schlämme nach DIN 38 414 bestimmt. Dazu wurde die jeweilige Probe vor und nach der Trocknung im Trockenschrank gewogen (Tab. 13). Für beide Proben ergibt sich ein Wassergehalt von 0,55 gemäß DIN 38414.

Tab. 13: Wassergehalt der Röschenschlämme (nach DIN 38 414)

Probe	Schlamm feucht [g]	Schlamm trocken [g]	Wassergehalt
Rösche 2	825,7	370,0	0,55
Rösche 3	1169,6	524,8	0,55

Da die Schlämme durch die Probenahme und -aufbereitung bereits eine Teilkonsolidierung erfahren haben, können frisch sedimentierte Schlämme auch höhere Wassergehalte aufweisen.

4. Grubenwasserreinigung

Rechtliche Grundlagen zur Erfassung und Bewertung von Oberflächengewässerverunreinigungen stellen die Wassergesetze dar. Grundlage für die nationalen Gesetze ist die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). Diese fordert die Erfassung von Punktquellen (z.B. Einleitungen) und eine Bewertung der Einflüsse auf Grund- und Oberflächengewässer. Bei gefährdeten Oberflächengewässern, die nicht die Kriterien für einen guten ökologischen und chemischen Zustand erfüllen, sind weitergehende Maßnahmen zur Erreichung der Ziele erforderlich.

Bei der Einleitung von Grubenwasser über Tiefe Stollen in Vorfluter handelt es sich auch wasserrechtlich um Einleitungen, da die Tiefen Stollen ausdrücklich zur „Ab- und Einleitung“ der gehobenen Grubenwasser sowie nach Stilllegung zur ordnungsgemäßen Entwässerung der gefluteten Grubenbaue angelegt wurden. Bei Grubenwässern handelt es sich allerdings nicht um Abwässer, da es an dem menschlichen Gebrauch fehlt (WIEBER, 1999). Abwasserrechtliche Anforderungen

können daher allenfalls hilfswiese zur Beurteilung der Zulässigkeit herangezogen werden. Die eingeleiteten Grubenwässer der gesättigten Zone sind Grundwässer.

Ziele der EU-WRRL sind:

- guter ökologischer und guter chemischer Zustand der Oberflächengewässer,
- guter chemischer und guter mengenmäßiger Zustand des Grundwassers,
- weitgehende Kostendeckung der Wasserdienstleister.

Im Rahmen der Überprüfung der Auswirkung menschlicher Tätigkeit auf den Zustand der Oberflächengewässer und des Grundwassers waren bis Dezember 2004 auch (punktuelle) Schadstoffquellen wie industrielle und kommunale Einleitungen, diffuse Quellen, Wasserentnahmen etc. zu erfassen, zu bewerten und - soweit notwendig – darauf aufbauend Maßnahmen zur Erreichung der Ziele im Sinne der EU-WRRL zu planen und umzusetzen (WIEBER, 2004). Die EU-WRRL trifft keine konkreten Festlegungen durch allgemein gültige Werte, wie der gute biologische und chemische Zustand von Oberflächengewässern zu definieren ist. Dies wird über nationale Richtlinien wie z.B. die Umweltqualitätsverordnung geregelt. Die Umweltqualitätsnorm wird für bestimmte prioritäre Stoffe und andere Schadstoffe festgelegt, bezieht sich auf jährliche durchschnittliche und maximal zulässige Konzentrationen und unterscheidet zwischen Binnengewässern (Seen und Flüssen) und sonstigen Gewässern (Küsten und Übergangsgewässern) (VELTWISCH, 2009). Hinsichtlich der erzbergbautypischen Stoffe sind Regelungen für Blei und Nickel (Tab. 14) getroffen.

Tab. 14: Anforderungen der Umweltqualitätsverordnung

	JD-UQN Binnenoberflächen- gewässer [µg/l]	JD-UQN Sonstige Gewässer [µg/l]	ZHK-UQN Binnenoberflächen- gewässer [µg/l]	ZHK-UQN Sonstige Gewässer [µg/l]
Blei- und Bleiverbindungen	7,2	7,2	nicht anwendbar	
Ni- und Ni-Verbindungen	20	20	nicht anwendbar	

Soweit eine Sanierung der seit Jahrzehnten eingeleiteten Grubenwässer mit geogenen Kontaminationen (v.a. Arsenmineralisation) erforderlich wird, sind aus

Verhältnismäßigkeitsgrundsätzen zur langfristig kostengünstigen Reinigung Methoden mit möglichst geringen Investitions- und Unterhaltungskosten vorzuziehen.

In Deutschland werden schon seit mehr als acht Jahren passive Reinigungsmethoden angewandt, welche z.T. sehr große Flächen in Anspruch nehmen (WOLKERSDORFER & YOUNGER, 2002; REICHERT, 2007). Bei starken Schwermetallverunreinigungen kann es erforderlich sein, eine Kombination aus aktiven und passiven Reinigungstechniken einzusetzen. Grundsätzlich werden bei der passiven Reinigung lediglich die natürlich ablaufenden chemischen, physikalischen und biologischen Prozesse unterstützt, während bei der aktiven Reinigung zielgerichtet Energie und/oder Chemikalien zugegeben werden, um die ablaufenden Prozesse zusätzlich effektiver zu gestalten

4.1. Passive Grubenwasserreinigung - Übersicht

Für die Behandlung von kontaminierten Grubenwässern können eine Vielzahl von Techniken eingesetzt werden, die bereits aus anderen Anwendungen (z. B. in der Abwassertechnologie) bekannt sind, z. T. werden aber auch neue Methoden entwickelt. Momentan lassen sich vier Haupttypen der passiven Reinigungstechnologien unterscheiden (nach YOUNGER et al., 2002; WOLKERSDORFER, 2006):

1. Aeration units bzw. mechanische Belüftungstechniken
2. Inorganic Media Passive Systems (IMPs)
3. Wetland-Type Passive Systems (WTP)
4. Subsurface-flow bacterial sulphate reduction systems (SFBs)

Einzelnen erbringen die aufgeführten passiven Reinigungsmethoden meist keine ausreichende Reinigungsleistung, in Kombination können sie jedoch zufriedenstellende Reinigungsergebnisse liefern. Jede der aufgelisteten Methoden ist auf einen speziellen Grubenwassertyp bzw. unter speziellen hydraulischen

Bedingungen anwendbar. Tabelle 15 gibt einen Überblick über die passiven Reinigungssysteme.

Tab. 15: Übersicht passive Grubenwasserreinigungssysteme (aus REICHERT, 2007; verändert nach YOUNGER et al., 2002; SKOUSEN & ZIEMKIEWICZ, 2005; WOLKERSDORFER, 2006)

1 mechanische Belüftungs- techniken	2 Inorganic Media Passive Systems (IMP)	3 Wetland-Type Passive Systems (WTP)	4 Subsurface-Flow Bacterial Sulphate Reduction Systems (SFB)
Kaskaden- Belüftung	Anoxische Karbonatkanäle (Anoxic Limestone Drains, ALD)	Absetzbecken (Settlement Ponds)	Permeable reaktive in-situ Barrieren für Grundwasser
Venturi-Belüftung	Offene Karbonatkanäle (Oxic Limestone Drains, OLD)	Aerobe Feuchtgebiete (Aerobic Wetlands)	Permeable reaktive in-situ Barrieren für Grubenwasser
	SCOOFI-Reaktoren	Anaerobe Feuchtgebiete (Anaerobe Wetlands)	
	Geschlossene Karbonatreaktoren für Zn- Entfernung	RAP-Systeme	
	Lauge Becken Leach Beds (LSB + SLB)		
	Siderit-Calcit-Reaktoren		
	Pyrolusit-Prozess - Reaktoren		

4.1.1. mechanische Belüftungstechniken

Es gibt zwei verschiedene Methoden der mechanischen Belüftung, die **Kaskadentechnik** (Abb. 18) und die **Venturi-Belüftung**. Ziel ist die Erhöhung der Konzentration an gelöstem Sauerstoff und die Fällung des Eisens als Eisen(III)-

Hydroxid. Die Oxidation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem Eisen ist neben der Abhängigkeit vom pH-Wert auch eine Funktion der Konzentration der Fe^{2+} -Ionen und des Sauerstoffgehalts. Meist erfolgen bei pH-Werten < 6 nur langsame, zwischen pH-Wert 6 bis 8 mäßig schnelle und bei $\text{pH} > 8$ sehr schnelle Reaktionen. Für die ausgefällten Schlämme muss ausreichend Platz vorhanden sein. Meist werden dafür nachgeschaltete Absetzbecken vorgesehen, die regelmäßig entleert werden oder auch bereits als Enddeponie dienen können. Mit Hilfe von Entwässerungstechniken (z. B. Einsatz von Filterpressen) kann das Schlammvolumen erheblich reduziert werden. Der anfallende Filterkuchen kann, je nach Zusammensetzung, in Verhüttungsprozessen eingesetzt werden. Bei hochschwermetallbelasteten Schlämmen ist eine Sonderabfall-Entsorgung (gefährliche Abfälle) vorzusehen (HELMS, 1995).

Bei der Kaskadentechnik werden in Abhängigkeit der zu oxidierenden Eisenkonzentration Treppenstufen mit definierter Breite und Höhe errichtet. Durch die Belüftung mit Sauerstoff wird das gelöste Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert und fällt als Schlamm auf den Stufen aus. Bei der Venturitechnik wird mittels einer speziellen Düse Sauerstoff in das Wasser eingebracht.

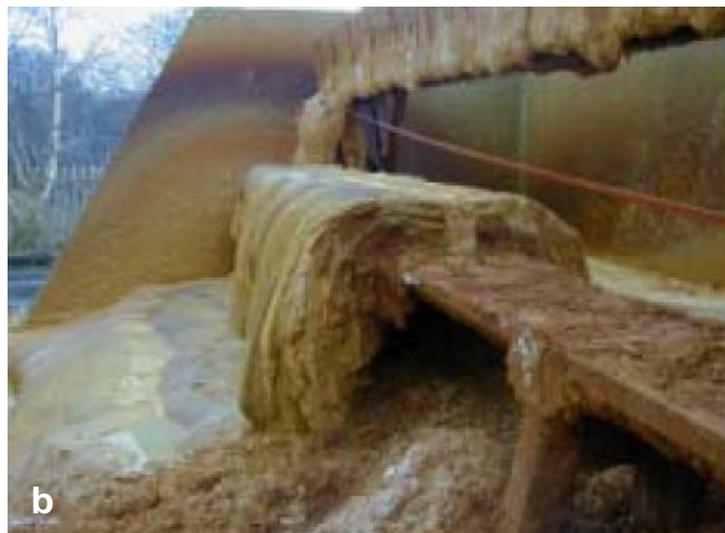


Abb. 18: mechanische Belüftungstechnik: Kaskaden (a: BROWN et al., 2002, b: LAINE, 2002)

4.1.2. Inorganic Media Passive Systems (IMPs)

Unter IMPs werden Passive Reinigungssysteme verstanden, die mit anorganischen Materialien (z. B. Kalksteinen, Schlackenmaterial) konstruiert und betrieben werden. Die Technik beruht auf der Auflösung und/oder Ausfällung von anorganischen, mineralischen Substanzen in übertägigen oder unterirdischen Reaktionskammern (Reaktoren, Gerinnen, Kanälen). Es können dabei zwei Hauptprinzipien unterschieden werden: Techniken, die auf der Auflösung von Kalksteinen basieren (**ALDs, OLDs, Siderit-Calcit-Reaktoren**) und Systeme, an denen an der Oberfläche eines anorganischen Mediums mineralische Ausfällung stattfinden kann (**SCOOFI-Reaktoren** (=Surface-catalysed Oxidation of Ferrous Ion), **Pyrolusite-Prozess-Reaktoren**).



Abb. 19: Bau eines ALD (SKOUSEN et al, 1998)

Bei den Anoxischen Karbonatkanälen (**ALD** = Anoxic Limestone Drains) (Abb. 19), den Oxischen Karbonatkanälen (**OLD** = Oxic Limestone Drains) sowie den **SCOOFI-Reaktoren** führen Lösungs- und Fällungsreaktionen zu signifikanten Änderungen der physiko-chemischen Verhältnisse, so wird z.B. der pH-Wert des Wassers angehoben. Bei der Methode der ALD werden die Grubenwässer in einem geschlossenen System unter Sauerstoffabschluss behandelt. Nach HEDIN et al. (1994) sollten die Konzentrationen von Fe^{2+} und Al^{3+} kleiner als 2 mg/l und die Konzentration von Sauerstoff kleiner als 1 mg/l sein (YOUNGER et al., 2002). Zur Entfernung höherer Metall-Konzentrationen müssen andere Reinigungsmethoden

nachgeschaltet werden (z. B. Absetzbecken oder aerobes Feuchtgebiet). Mit der Methode der OLD werden saure Grubenwässer unter aeroben Bedingungen, d.h. im Kontakt mit Sauerstoff behandelt. Durch die Auflösung des Kalksteins werden die Säuren neutralisiert, der pH-Wert steigt an und es kommt zur Ausfällung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden. Idealerweise sorgen turbulente Fließbedingungen für den Abtransport der Ausfällungen und verhindern Kolmationen des Porenraumes zwischen den Kalksteinbruchstücken. Das kontaminierte Wasser sollte nur mittlere Konzentrationen, d.h. zwischen 10 bis 20 mg/l an gelöstem Fe^{2+} und Al^{3+} aufweisen. Die SCOOFI-Reaktoren stellen eine platzsparende Methode der Grubenwasserreinigung dar und werden auch als Großoberflächenfilter bezeichnet. Der Gehalt an Eisen in den kontaminierten Grubenwässern sollte kleiner 50 mg/l sein. In den Reaktoren wird sauerstoffgesättigtes Grubenwasser durch ein poröses Medium mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche geleitet. An dieser Oberfläche kommt es zur Ausfällung von Ocker. Im Wasser gelöstes Fe^{2+} wird aus dem Wasser entfernt, in dem es auf den polaren Oberflächen sorbiert wird. Mit dem Ocker als Katalysator wird Fe^{2+} in-situ zu Fe^{3+} oxidiert (Surface-Catalysed Oxidation Of Ferrous Ion= SCOOFI) und es kommt zur Ausfällung von Eisenhydroxiden. Die Oxidation mittels Katalysator verläuft deutlich schneller, als in freier Lösung. Das Reaktormedium muss gereinigt bzw. ausgetauscht werden, sobald alle Hohlräume mit Ausfällungen belegt sind.

Die Methode der sequentiellen **Siderit-Calcit Reaktoren** wurde zu Entfernung von Cadmium und Arsen aus kontaminierten Abwässern bzw. Grubenwässern entwickelt (WANG & REARDON, 2001). In den durchgeführten Labor-Experimenten konnte zudem eine zeitabhängige Reduzierung von Chrom-Ionen beobachtet werden. In einen Reaktor, der aus zwei Reaktionsräumen (Säulen) besteht, wird das kontaminierte Wasser eingeleitet und mit Kohlendioxid-Gas gesättigt. Die erste Säule enthält Siderit-Bruchstücke, die zweite wird mit Kalkstein-Bruchstücken aufgefüllt und ist mit einem Belüftungssystem ausgestattet. In der ersten Säule kommt es zur Auflösung des Siderits und zu einem Anstieg der Fe^{2+} -Konzentration. Das Wasser wird anschließend in die zweite Säule geleitet, wo es zur Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} und zur Ausfällung als Fe(III)-Oxid-hydroxid kommt. Für die enthaltenden As-Ionen stellt Fe(III)-Oxid-hydroxid ein effizientes Sorptionsmittel dar, es kommt zur Anlagerung. Durch die Belüftung der zweiten Säule wird zusätzlich das gelöste CO_2 -Gas

ausgetrieben, wodurch es zur Ausfällung von Ca- und Cd-Ionen kommt. In dem dargestellten Prozess konnte eine Reduzierung der As- und Cd-Konzentration von 1 mg/l bis 3 mg/l unter die Nachweisgrenze von < 0,005 mg/l bis <0,01 mg/l innerhalb kurzer Retentionszeiten (< 2 Stunden) erreicht werden. Zusätzlich trat mit der Reduzierung von Cr-Ionen ein interessanter Nebeneffekt auf (WANG & REARDON, 2001).

Die Konstruktion von Reinigungssystemen nach dem Prinzip der **Pyrolusit-Prozess Reaktoren** stellt eine Alternative bei eisen- und manganhaltigen Wässern bei geringen Platzverhältnissen dar. Liegen Mangan und Eisen nebeneinander vor, ist die Entfernung des Mangans generell schwieriger, da höhere pH-Werte zur Ausfällung benötigt werden und die Kinetik der Mangan-Oxidation langsamer verläuft. Das kontaminierte Wasser wird durch ein Becken mit Kalksteinen geleitet, die mit Mangan-Oxidierenden Bakterien geimpft sind. Große MnO₂-Ablagerungen bilden im Inneren einen Biofilm (Wad), welcher sich nach einer gewissen Zeit in die äquivalente kristalline Form des MnO₂, den Pyrolusit, umwandelt. Für den (groß)technischen Einsatz werden die Bakterien vorher im Labor gezüchtet und in Reaktoren überführt, die mit Kalksteinen gefüllt sind. Diese Reaktoren sind momentan in den ehemaligen Kohleminen im Osten der USA im Einsatz (PIRAMID, 2003).

4.1.3. Wetland-Type Passive Systems (WTP)

WTPs stellen Systeme dar, die auf der Basis von künstlichen oder konstruierten Feuchtgebieten errichtet werden und die Reinigungsleistung mit Hilfe von bestimmten Feuchtgebietspflanzen erreichen. Man unterscheidet zwischen **Absetzbecken, künstlichen/konstruierten Feuchtgebiete** unter **aeroben** und **anaeroben** Bedingungen sowie **RAPS** (Reducing and Alkalinity Producing Systems).

Absetzbecken stellen eine bewährte Technik in der aktiven Reinigungsbehandlung dar. Aufgrund ihrer einfachen Wirkungsweise können sie unter bestimmten Voraussetzungen bei der passiven Behandlung von Wässern mit hohen Eisenkonzentrationen (> 50 mg/l) eingesetzt werden. Die Konstruktion und Instandhaltung von Absetzbecken ist eine kostengünstige Variante, dem gegenüber

steht die technische Durchführung der Sedimentation in Klärbecken. Die Vorteile der Klärbecken sind eine gesteigerte Effektivität und ein geringerer Platzbedarf, allerdings sind sie kostspieliger. Die gelösten Fe(II)-Ionen werden durch Oxidation in Fe(OH)₃ überführt werden. Anschließend kommt es durch Sedimentation in einem Absetzbecken oder Klärbecken zur Abtrennung der Feststoffe. Der Belüftungsschritt kann durch den Einbau von Kaskaden beschleunigt werden. Die Retentionszeit dieser Systeme ist abhängig von der Absinkgeschwindigkeit der Eisenhydroxid-Partikel. Da diese Partikel in der Regel eine Größe von < 2,5 µm aufweisen, ist mit einer langsamen Absinkgeschwindigkeit zu rechnen. Die Retentionszeiten können daher bei mindestens 24 Stunden liegen, wenn eine ausreichende Größe des Beckens vorliegt. Die Retentionszeit ist abhängig von der Wassertemperatur, den vorliegende Turbulenzen im Wasser und der Konzentration der vorhandenen Begleit-Ionen im Wasser.

Die Anwendung von **künstlichen/konstruierten Feuchtgebieten** resultiert aus Untersuchungen, in denen festgestellt wurde, dass sich die Wasserqualität von kontaminierten Grubenwässern während der Passage durch natürlich vorkommende Feuchtgebiete verbessert. Es gibt eine Vielzahl von Pflanzen, welche sich an die reduzierenden Bedingungen vieler natürlicher Feuchtgebiete in der wassergesättigten Boden- und Sedimentzone angepasst haben. So besitzen z. B. Moose der Gattung *Sphagnum* die Fähigkeit, Eisen aus Wasser zu entfernen. Es können mittels geeigneter Wahl der Vegetation neben Eisen noch eine Vielzahl weiterer Elemente aus dem Wasser entfernt werden:

- | | |
|-------------------|----------------|
| - Aluminium (Al), | - Mangan (Mn), |
| - Nickel (Ni), | - Selen (Se) |
| - Uran (U) | - Zink (Zn) |
| - Arsen (As) | - Cadmium (Cd) |
| - Kupfer (Cu) | - Blei (Pb) |

Die wesentlichen Mechanismen bei dieser Reinigungsmethode sind Fällung, Sorption an organischen und anorganischen Oberflächen sowie Akkumulation in Pflanzen und Mikroorganismen. Konstruierte Feuchtgebiete bestehen meist aus einem oder mehreren Reaktions-Becken (Zellen), die mit Kies, Erde und

organischem Material gefüllt werden. Für alkalische Grubenwässer, die mit Eisen und in geringem Umfang mit Mangan und/oder Zink belastet sind, stellt das Reinigungsverfahren mittels **aerober Feuchtgebiete** (Abb. 20) (auch Phytoremediation) eine stabile und kostengünstige Variante dar (WOLKERSDORFER, YOUNGER, 2002).



Abb. 20: Eisenhaltiges Grubenwasser fließt in ein aerobes Feuchtgebiet (PIRAMID, 2003)

Bei dem Reinigungsprozess werden Protonen freigesetzt, daher ist die Methode nur für alkalisches Grubenwasser geeignet. Fällt der pH-Wert unter 6, z. B. indem saures bis stark saures Wasser durch das aerobe Feuchtgebiet geleitet wird, werden die Metallkomplexe löslich und können nicht sedimentiert werden. In diesem Fall müssen andere Prozesse zur Behandlung des sauren Grundwassers vorgeschaltet werden, die alkalitätsproduzierend sind (z. B. RAP- oder ALD-Systeme). Bei dieser Methode wird das Grubenwasser gesammelt und über ein Flachwassersystem mit einer durchschnittlichen Tiefe von 15 bis 50 cm geleitet. Der Untergrund besteht aus einem gering durchlässigen Sediment oder Boden, auf der Feuchtgebietsvegetation angepflanzt wird. In der flachen Oberflächenebene finden nun die dominierenden bio/chemischen Prozesse statt (WOLKERSDORFER & YOUNGER, 2002). In dem großflächig

verteilt fließenden Wasser kann aufgrund der Vergrößerung der Wasseroberfläche und der Reduzierung der Fließgeschwindigkeit die Entfernung der Metalle stattfinden. Dabei wird der Reinigungserfolg von der Verweilzeit des Wassers, der vorhandenen aktiven Biomasse, Sauerstoffzutrittsmöglichkeiten, dem pH-Wert des Wassers und der Menge der gelösten Metallkonzentrationen beeinflusst (SKOUSEN et al., 1998).

Unter **anaeroben Feuchtgebieten** werden Kompostfeuchtgebiete (compost wetlands) verstanden. Diese werden primär bei saurem Grubenwässern mit pH-Werten < 5,6 eingesetzt, welche neben Eisen-, Mangan- und Aluminiumionen auch Sulfat-Ionen enthalten. Äußerlich unterscheiden sich diese Gebiete kaum von den aeroben Feuchtgebieten. Das kontaminierte Wasser durch- bzw. überfließt ein Flachwassersystem (0-10 cm Tiefe) und ein Kompostbett, welches aus einer ca. 30 bis 60 cm dicken Schicht aus anoxischem organischem Substratmaterial besteht, in dem die bakterielle Sulfatreduktion stattfindet. Dabei können Pflanzenmaterialien wie Stroh und/oder Rindenmulch, Kuh- und Pferdedung sowie Pilzkompost verwendet werden (WOLKERSDORFER & YOUNGER, 2002). In diesem Kompostbett stellen sich durch den Verbrauch von Sauerstoff beim Abbau der organischen Substanzen reduzierende Bedingungen ein. Aufgrund der vielfältigen bio-/chemischen und z. T. konkurrierend ablaufenden Reaktionen können aerobe und anaerobe Bedingungen herrschen bzw. Oxidationen und Reduktionen stattfinden. Meist überwiegen die anaeroben Bedingungen, die eine Reduktion bewirken. Dadurch wird einerseits eine Verschlechterung andererseits eine Verbesserung der Wasserqualität erreicht. Im Gesamt-Resultat überwiegen die gewünschten anaeroben Bedingungen (in Form der Sulfatreduktion) und es lässt sich feststellen, dass das austretende Wasser geringer belastet ist als das eintretende.

Die von KEPLER & MCCLEARY (1994) entwickelten **Raps-Systeme** (Reducing and Alkalinity Producing Systems) stellen gemischte Kompost/Karbonatsysteme mit signifikantem Untergrundabfluss dar (WOLKERSDORFER & YOUNGER, 2002). Die Technologie ist eine Kombination eines anaeroben Feuchtgebiets und eines anoxischen Karbonatkanals und kann für Grubenwässer mit erhöhten Konzentrationen an Eisen, Aluminium und gelösten Sauerstoff (YOUNGER et al., 2002) verwendet werden. RAPS werden meist mit nachgeschalteten Absetzbecken kombiniert. Bei dieser Methode wird das sauerstoffreiche Grubenwasser angestaut

und durchsickert eine rund 0,5 m mächtige Schicht organischen Substrates. Durch den Anstau steigt der hydrostatische Druck im Substrat, es entwickelt sich ein vertikaler Durchfluss und das gesamte eingestaute Grubenwasser steht in Wechselwirkung mit dem organischen Substrat und dem Kalkstein. In der Kalksteinsicht werden die vorhandenen Fe(III)- und Al(III)-Ionen herausgefiltert und der Sauerstoff durch die Zersetzung des organischen Materials verbraucht. Das sauerstoffarme Wasser fließt anschließend durch eine unterhalb der Kalksteinschicht liegende Schicht und wird neutralisiert. Als organische Schicht bzw. Kompost können Pflanzenmaterialien wie Stroh und/oder Rindenmulch, Kuh- und Pferdedung sowie Pilzkompost verwendet werden. Am Boden des Systems unterhalb der Kalksteinschicht befinden sich Drainagerohre, die zum Abtransport des Wassers in das nachgeschaltete Absetzbecken dienen. In dem Absetzbecken werden die vorhandenen Metall-Ionen unter anaeroben Bedingungen oxidiert und als Sulfide gefällt.

4.1.4. Subsurface-flow bacterial sulphate reduction systems (SFBs)

Diese Systeme nutzen das Prinzip der bakteriellen Sulfatreduktion. Die Anlagen werden unterhalb der Wasseroberfläche installiert und eignen sich sowohl zur Reinigung kontaminierter Grubenwässer wie auch Grundwässer. **Permeable Reaktive Barrieren (PRB, In-situ-Reaktionswände)** können zur Behandlung von sauren metallreichen Grundwässern (WOLKERSDORFER & YOUNGER, 2002) als langzeitwirksames Reinigungssystem eingesetzt werden. Kontaminierte Grubenwässer können mit Grundwasserleitern in Kontakt kommen und diese verunreinigen. Durchströmte Reinigungswände (Abb. 21) wurden daher als Konzept zur passiven In-Situ-Grundwasserreinigung entwickelt. Reaktive Wände werden im Grundwasserabstrom von kontaminierten Standorten installiert. Dazu wird die Reaktive Wand senkrecht zur Grundwasserfließrichtung eingerichtet und mit einem geeigneten, gut durchlässigen Material verfüllt. Als Barriere eignet sich ein permeables, geochemisch geeignetes Medium (z. B. ein kompostbasierendes Substrat), welche den Schadstoffinhalt des durchströmenden Wassers signifikant minimiert. Die Einbringung des reaktiven Materials kann in Form von

durchströmbaren Kassetten erfolgen, so dass ein leichter Austausch möglich wird (REIB, 2002; ROEHL, 2004).

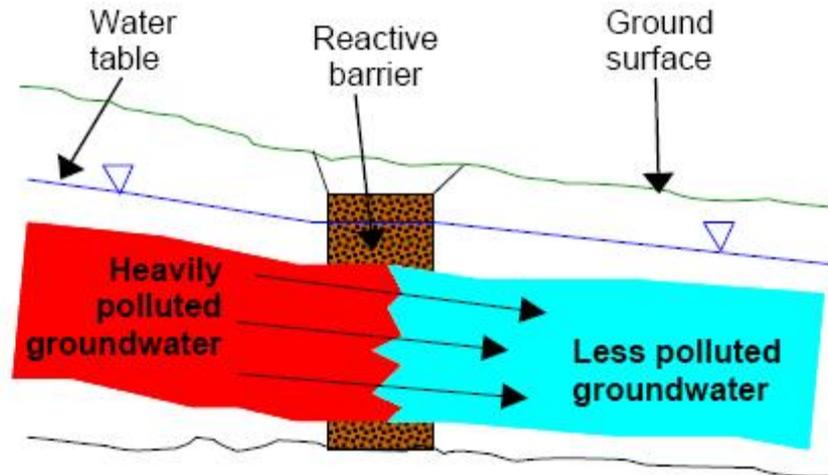


Abb. 21: Reaktive Wand, Schemaskizze (PIRAMID, 2003)

4.2. Vorschläge zur Grubenwasserreinigung in Bad Ems

An Hand der dargestellten Ergebnisse der Schlamm- und Grubenwasseruntersuchungen sowie der Literaturrecherche ergeben sich mehrere Reinigungsstrategien. Auf Grund des geringen Platzangebotes am Auslauf der Rösche des Stadtstollens in den Emsbach kann die Reinigung jedoch nicht vor Ort erfolgen. Vielmehr besteht die Option, das Grubenwasser über Leitungen an eine geeignete Stelle zu transportieren. Dabei sollte die Ableitung so erfolgen, dass Ausfällungen in den Transportleitungen weitgehend vermieden werden. Ein möglicher Reinigungsschritt für das aus der Rösche des Stadtstollens ausfließende Grubenwasser stellt die Kaskadenmethode dar. Das Wasser wird über mehrere Stufen kaskadenartig geführt, wodurch es einerseits belüftet wird und es andererseits zu Ausfällungen von Eisenhydroxiden (mit absorbiertem Arsen) kommt. Diese Ablagerungen müssen in regelmäßigen Abständen entfernt werden und der anfallende Schlamm muss ordnungsgemäß beseitigt werden. Ein an die mechanische Belüftung nachgeschaltetes Absetzbecken sorgt dafür, dass sich die noch in Schwebe befindlichen Ausfällungen absetzen und somit aus dem Wasser

entfernt werden. Für die Verweildauer des Grubenwassers im Absetzbecken ergibt sich aus dem Technikumsversuch eine Zeitdauer von mindestens 40 Stunden (siehe Kapitel 5 Fällungsversuche).

5. Fällungsversuche

Die Auswertung der Literaturrecherche führte zu dem Ergebnis, dass eine passive Grubenwasserreinigung durch Belüftung eine effektive und kostengünstige Variante darstellt. Daher wurde ein entsprechender Vorversuch konzipiert.

5.1. Vorversuch

Im Rahmen der Probenahme am 17.07.2008 wurden am Weidtmann-Schacht 5 I aufsteigendes Grundwasser entnommen und luftdicht verschlossen in das Hydrochemische Labor der Johannes Gutenberg-Universität Mainz transportiert. Um Veränderungen auf Grund des Transportes quantifizieren zu können, wurde das Wasser im Gelände und unmittelbar nach dem Transport im Labor beprobt und die Vor-Ort-Parameter bestimmt. Es wurde ein offenes System gegenüber der Atmosphäre hergestellt und über 12 Tage untersucht (Tab. 16). Dabei wurden im Zwei-Tages-Rhythmus die Vor-Ort-Parameter bestimmt, sowie eine Probe zur Anionen- und Kationenanalytik entnommen. Vor und nach dem Transport sowie nach 12 h und 108 h im Labor wurde zudem Wasser zur Analytik von Eisen und Arsen (gefiltert und ungefiltert) entnommen. Dieser Versuch sollte zeigen, in welchem Maße der Kontakt mit Luftsauerstoff zu hydrochemischen Veränderungen des Grubenwassers, und zu Ausfällungen (insbesondere von Eisen- und Arsenverbindungen) führt.

Sowohl bei den Ergebnissen von Vorversuch als auch Technikumsversuch ist zu beachten, dass die Bezeichnung *ungefilterte Probe* nur für den Beginn der Versuche wie bei den normalen Probenahmen absetzbare, abfiltrierbare und nicht abfiltrierbare Komponenten erfasst. Während der Standzeit kommt es zur Sedimentation der absetzbaren Komponenten am Boden der Versuchsgefäße, so dass diese Komponenten bei der Analytik nicht mehr erfasst werden können.

Tab. 16: hydrochemische Beschaffenheit des Wassers im Verlauf des Vorversuches

Vorversuch	17.07. Schacht	17.07. Labor	19.07.	21.07.	23.07.	25.07.	27.07.	29.07.
Temp. [°C]	24,7	22,6	21,6	22,7	22,7	22,1	23,3	24,5
El. Leitf. [µS/cm]	2260	2250	2200	1998	1909	1902	1929	2010
pH-Wert	6,22	6,53	7,29	8,06	8,47	8,80	8,36	9,12
Redox-Potential [mV] – korr.	270	320	463	411	395	364	361	353
Sauerstoff [mg/l]	1,72	3,62	7,61	6,36	8,47	6,91	6,33	6,24
K _{S 4,3} [mmol/l]	23,7	24,1	22,8	20,0	18,9	18,0	18,4	19,2
K _{B 8,2} [mmol/l]	18,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ca [mg/l]	119	123	116	52,6	22,3	10,7	8,20	7,50
Mg [mg/l]	49,4	49,4	50,9	49,9	50,9	52,0	53,4	52,5
Na [mg/l]	356	354	360	360	377	389	399	419
K [mg/l]	8,12	8,92	9,21	9,19	9,95	10,6	10,9	11,8
Li [mg/l]	0,36	0,36	0,37	0,30	0,29	0,29	0,30	0,32
F [mg/l]	0,75	0,68	0,68	0,58	0,57	0,55	0,44	0,52
Cl [mg/l]	79,8	85,6	87,5	84,9	93,4	103	95,6	98,7
SO ₄ [mg/l]	64,7	72,4	73,8	69,7	75,7	82,0	75,7	78,3
HCO ₃ [mg/l]	1446	1470	1391	1220	1153	1098	1122	1171
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As [mg/l] gef. / ungef.	0,042 / 0,200	0,13 / 0,19	0,050 / 0,051	n.b.	0,043 / 0,042	n.b.	n.b.	n.b.
Fe [mg/l] gef. / ungef.	<0,01 / 11,0	6,90* / 12,0	<0,01 / 0,53	n.b.	<0,01 / 0,049	n.b.	n.b.	n.b.
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	25,8	25,9	25,9	22,7	22,0	22,1	22,5	23,3
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	27,3	28,1	26,8	23,9	23,1	22,6	22,7	23,6
relativer Fehler %	-5,92	-0,816	-3,42	-5,24	-5,04	-2,67	-0,95	-1,56

n.b.: nicht bestimmt

* Wert nicht plausibel, verändert jedoch nicht Gesamtbeurteilung

Aus den Vor-Ort-Parametern zeigt sich, dass die elektrische Leitfähigkeit des Wassers im Verlauf des Versuches nach etwa 4 Tagen zunächst abnimmt (Abb. 22). Dies ist damit zu erklären, dass es vermehrt zu Ausfällungen aus dem Wasser kommt (sichtbar auch im Behältnis zu erkennen) und somit die Mineralisation des Wassers geringer wird. Der leichte Wiederanstieg nach rund 10 Tagen ist

möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bereits ausgefallte Minerale zurück in Lösung gehen. Die Messung des Parameters Redoxpotential kann nach derzeitigem Stand der Technik lediglich mit einer Genauigkeit von ± 50 mV angenommen werden. Zu erkennen ist, dass das Redoxpotential in den ersten vier Versuchstagen deutlich ansteigt, danach jedoch wieder kleiner wird und sich schließlich auf einem mehr oder weniger stabilen Wert einpendelt.

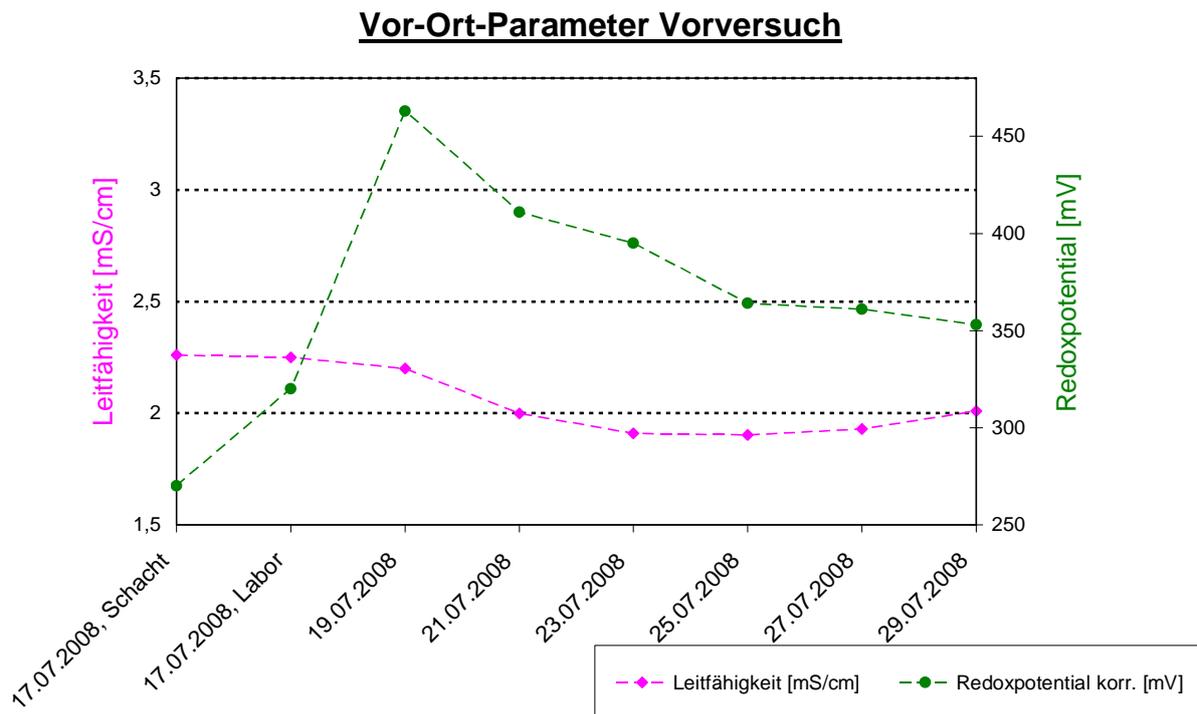


Abb. 22: Elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotential im Verlauf des „Belüftungsversuches“ – Vorversuch.

Der pH-Wert des Wassers wird mit steigender Versuchsdauer zunehmend basischer (Abb. 23). Dies ist auf eine Veränderung der Carbonatsättigungsverhältnisse in Folge CO_2 -Entgasung zurückzuführen. Während der pH-Wert steigt, nimmt die Konzentration von Calcium ab. Es ist somit neben Eisenhydroxiden auch mit Ausfällungen von CaCO_3 zu rechnen. In Abbildung 23 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Verweildauer des Wassers in Kontakt mit dem Luftsauerstoff der Sauerstoffgehalt ansteigt, Sauerstoffsättigung wird jedoch nicht erreicht.

Vor-Ort-Parameter Vorversuch

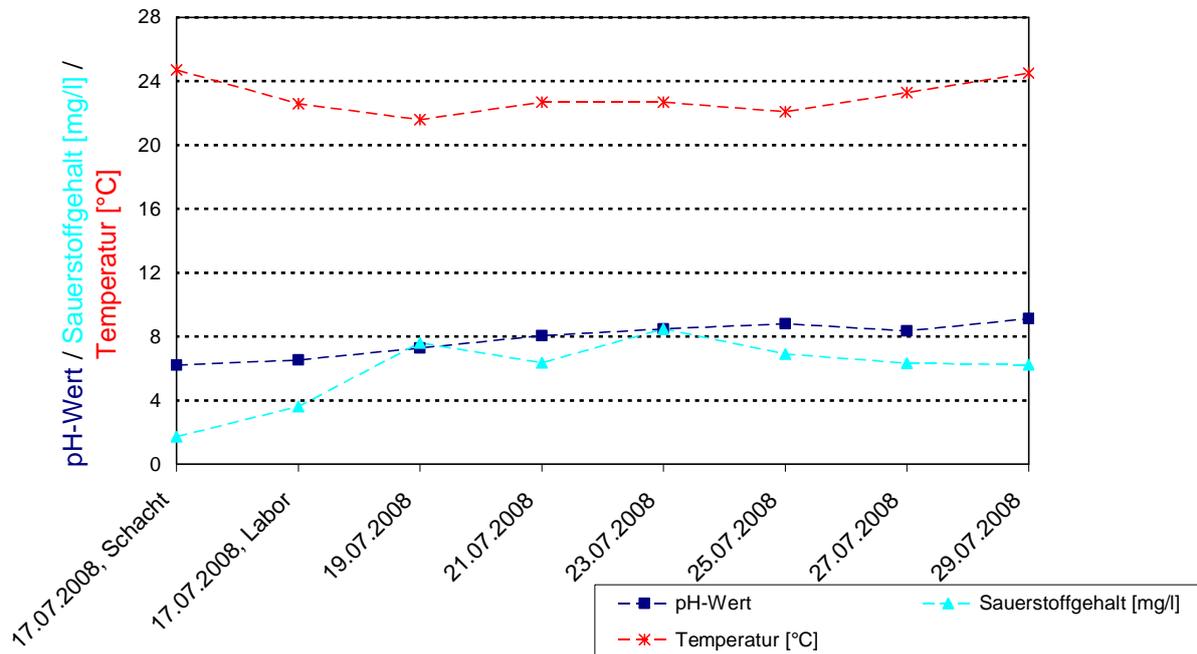


Abb. 23: PH-Wert, Temperatur und Sauerstoffgehalt im Verlauf des „Belüftungsversuches“ – Vorversuch.

Auffällig ist, dass sowohl die Magnesium- als auch die Natriumgehalte im Wasser im Laufe des Versuches leicht ansteigen. Vermutlich ist dies auf Kationenaustauschprozesse mit im Wasser befindlichen Schwebstoffen (z.B. Eisenhydroxide = hohe Kationenaustauschkapazität) zurückzuführen. Bei den Anionen ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Die Gehalte von Fluor sinken minimal, während die Chloridgehalte stark und die Sulfatgehalte leicht ansteigen. Aus den analysierten Eisen- und Arsengehalten (gefiltert und ungefiltert) während des Versuches (Abb. 24 und 25) zeigt sich eine deutliche Abnahme der Gehalte in den gefilterten als auch den ungefilterten Proben, z.T. sogar bis unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze des Elementes.

Vorversuch: Eisen

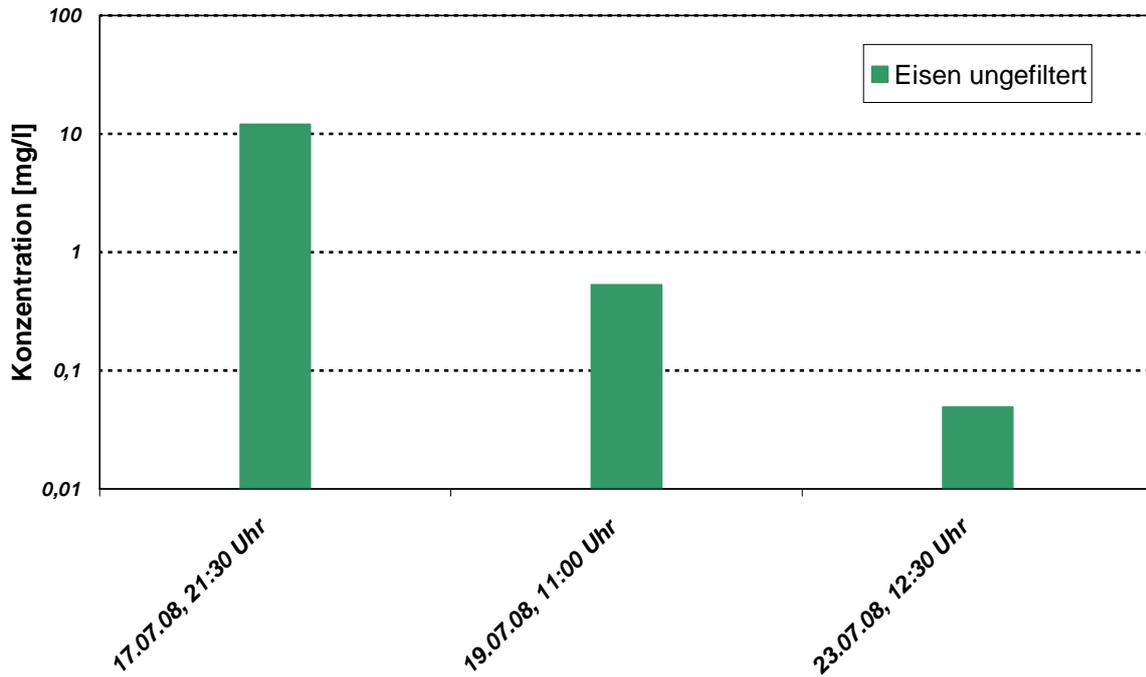


Abb. 24: Verlauf der Konzentration von Eisen (ungefiltert) während des Kontaktes mit Luftsauerstoff (Vorversuch)

Vorversuch: Arsen

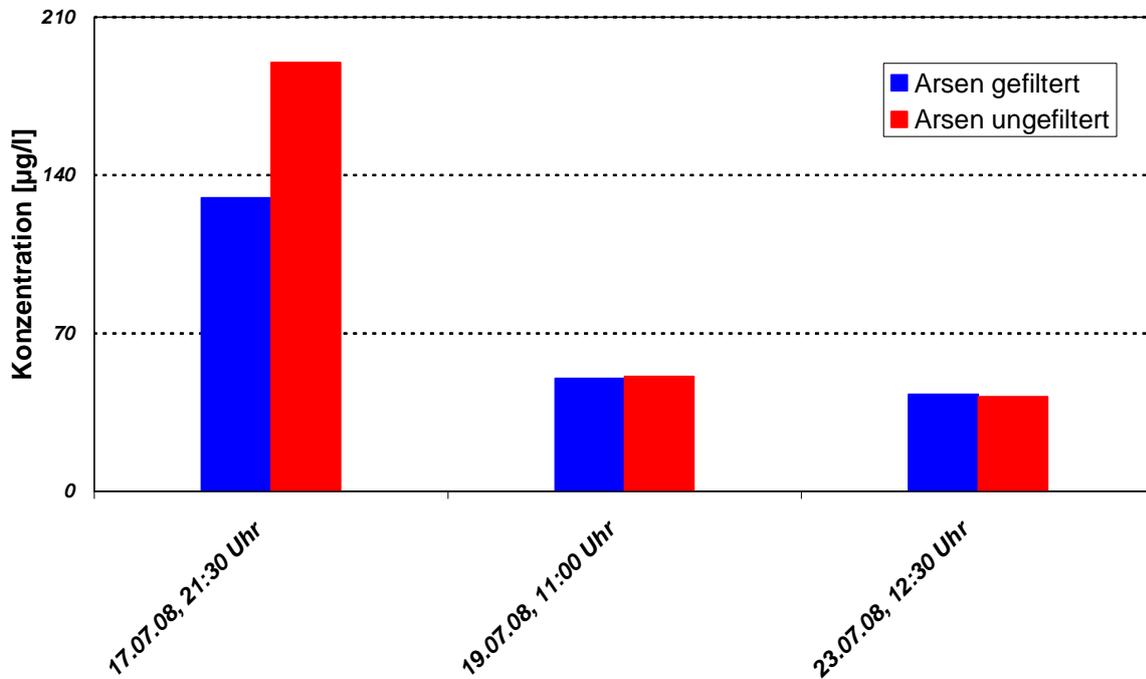


Abb. 25: Verlauf der Konzentration von Arsen (gefiltert und ungefiltert) während des Kontaktes mit Luftsauerstoff (Vorversuch)

Zu erkennen ist, dass es durch den Kontakt mit Luftsauerstoff zu einer maßgeblichen Verringerung der Schwermetallbelastung kommt. Bereits nach rund 36 h ist Eisen in gelöster Form (nicht abfiltrierbare Komponenten) unter die Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/l gesunken. Der Anteil an Eisen aus der ungefilterten Probe, welcher nach dieser relativ langen Standzeit wahrscheinlich nahezu ausschließlich die abfiltrierbaren Komponenten des Wassers repräsentiert, hat sich in dieser Zeit ebenfalls deutlich reduziert und ist nach weiteren 2 Tagen so gut wie nicht mehr vorhanden. Der absetzbare Anteil ist als Schlamm am Boden der Rösche sedimentiert. Bei den Arsengehalten ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Nach 36 h ist Arsen sowohl in der gefilterten als auch in der ungefilterten Probe in deutlich geringeren Konzentrationen vorhanden. Ein weiterer, wenn auch geringerer Abbau, erfolgt in den darauffolgenden Tagen. Die Abnahme der Eisen- und Arsenkonzentrationen mit zunehmendem Kontakt mit Luftsauerstoff sind auf die Ausfällung von Eisenhydroxiden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus dem Wasser zurückzuführen. Auf Grund der relativ großen Kationenaustauschkapazität von Eisenhydroxid und des dadurch entstehenden Ladungsdefizits, können an die positiv geladene Oberfläche Anionen adsorbiert werden. Arsen, welches im Wasser als negativ geladener Hydroxykomplex $[\text{AsO}_4]^{3-}$ vorliegt (BLUME et al., 2002), lagert sich an der Eisenhydroxid-Oberfläche an und es bildet sich ein bidentater, binuklearer innersphärischer Fe-As-Oberflächenkomplex (GOLDBERG & JOHNSTON, 2001).

5.2. Technikumsversuch

Der in Abschnitt 5.1. vorgestellte Vorversuch zur Belüftung des Grubenwassers wurde am 01.02.2009 unter realitätsnahen Bedingungen mit ca. 100 l Grubenwasser aus dem Weidtmann-Schacht verifiziert und verfeinert. Das Grubenwasser wurde am 01.02.2009 gegen 13 Uhr entnommen, beprobt und möglichst luftdicht verschlossen in das Hydrochemische Labor der Johannes Gutenberg-Universität Mainz transportiert. Gegen 21 Uhr wurde eine weitere Probe entnommen. Im Labor wurden im Folgenden im Zwei-Stunden-Rhythmus wechselnd jeweils Anionen, Kationen-, Schwer- und Halbmetallproben (gefiltert und ungefiltert) zur Analytik entnommen und der $K_{S4,3}$ -Wert sowie der $K_{B8,2}$ -Wert bestimmt sowie nur Schwer- und Halbmetallproben (gefiltert und ungefiltert) entnommen. Aus der hohen Probendichte soll sich das Verhalten der Eisen- und Arsenkonzentrationen mit zunehmender Versuchsdauer (= zunehmende Belüftung) zeigen und eine Abschätzung über die Verweilzeit in einem Absetzbecken (siehe Abschnitt 4.1. passive Grubenwasserreinigung) ermöglichen.

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse des Technikumsversuches zusammengestellt.

Tab. 17: Zusammenstellung Ergebnisse Technikumsversuch, Teil 1

Technikums- versuch	01.02.2009		02.02.2009												03.02.2009						
	13 Uhr	21 Uhr	0 Uhr	2 Uhr	4 Uhr	6 Uhr	8 Uhr	10 Uhr	12 Uhr	14 Uhr	16 Uhr	18 Uhr	20 Uhr	22 Uhr	0 Uhr	2 Uhr	4 Uhr	6 Uhr	8 Uhr	10 Uhr	12 Uhr
Temp. [°C]	16,7	15,4	16,0	15,9	15,9	15,9	16,0	16,2	16,4	16,5	16,6	16,6	16,7	16,8	16,6	16,5	16,4	16,4	16,5	16,7	16,9
El. Leitf. [µS/cm]	2180	2200	2180	2020	2180	2190	2190	2180	2180	2180	2180	2180	2180	2180	2180	2180	2190	2190	2190	2190	2190
pH-Wert	6,48	6,43	6,43	6,44	6,47	6,48	6,51	6,51	6,53	6,54	6,56	6,56	6,55	6,58	6,61	6,63	6,64	6,66	6,68	6,69	6,70
Redox-Potential [mV] – korr.	309	315	309	305	306	307	309	310	312	320	330	341	356	374	393	422	468	504	517	520	522
Sauerstoff [mg/l]	5,53	4,76	3,90	4,06	3,96	3,91	3,91	4,04	5,00	4,62	3,94	4,14	4,85	4,54	4,56	4,43	4,64	4,71	4,61	4,54	4,83
K _{S 4,3} [mmol/l]	23,0	23,0	24,0	n.b.	23,5	n.b.	23,3	n.b.	23,3	n.b.	n.b.	n.b.	23,2	n.b.	23,2	n.b.	22,4	n.b.	23,2	n.b.	23,3
K _{B 8,2} [mmol/l]	4,70	12,4	10,8	n.b.	11,6	n.b.	10,6	n.b.	10,8	n.b.	n.b.	n.b.	8,6	n.b.	9,4	n.b.	8,4	n.b.	10,2	n.b.	10,3
Ca [mg/l]	125	125	123	n.b.	125	n.b.	126	n.b.	126	n.b.	126	n.b.	128	n.b.	127	n.b.	126	n.b.	126	n.b.	125
Mg [mg/l]	50,7	50,8	51,0	n.b.	50,9	n.b.	51,3	n.b.	51,3	n.b.	51,7	n.b.	51,0	n.b.	51,3	n.b.	49,0	n.b.	53,2	n.b.	53,0
Na [mg/l]	358	353	358	n.b.	360	n.b.	361	n.b.	361	n.b.	364	n.b.	364	n.b.	366	n.b.	364	n.b.	365	n.b.	337
K [mg/l]	8,39	8,36	8,27	n.b.	8,25	n.b.	8,41	n.b.	8,50	n.b.	8,53	n.b.	8,52	n.b.	8,59	n.b.	8,58	n.b.	8,58	n.b.	8,62
Li [mg/l]	0,37	0,38	0,38	n.b.	0,38	n.b.	0,38	n.b.	0,38	n.b.	0,38	n.b.	0,38	n.b.	0,39	n.b.	0,38	n.b.	0,38	n.b.	0,38
F [mg/l]	0,54	0,74	0,78	n.b.	0,77	n.b.	0,88	n.b.	0,67	n.b.	0,80	n.b.	0,74	n.b.	0,73	n.b.	0,55	n.b.	0,69	n.b.	0,68
Cl [mg/l]	87,7	87,6	87,9	n.b.	88,5	n.b.	86,6	n.b.	82,9	n.b.	90,4	n.b.	87,8	n.b.	89,9	n.b.	87,9	n.b.	88,3	n.b.	87,6
SO ₄ [mg/l]	68,4	68,3	68,5	n.b.	69,0	n.b.	67,5	n.b.	64,7	n.b.	70,2	n.b.	68,3	n.b.	69,8	n.b.	68,2	n.b.	68,4	n.b.	67,9
HCO ₃ [mg/l]	1403	1403	1464	n.b.	1434	n.b.	1421	n.b.	1415	n.b.	n.b.	n.b.	14115	n.b.	1415	n.b.	1366	n.b.	1412	n.b.	1421
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.								
NO ₂ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1
Br [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1
PO ₄ [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1
As [mg/l] gef. / ungef.	0,158 / 0,213	0,145 / 0,188	0,149 / 0,200	0,134 / 0,165	0,138 / 0,173	0,129 / 0,163	0,115 / 0,188	0,115 / 0,170	0,112 / 0,170	n.b.	0,09 / 0,145	0,093 / 0,135	0,093 / 0,128	n.b.	0,083 / 0,120	0,085 / 0,120	0,089 / 0,130	n.b.	0,08 / 0,10	n.b.	0,088 / 0,113
Fe [mg/l] gef. / ungef.	10,0 / 11,8	7,10 / 11,0	6,78 / 10,1	5,90 / 9,93	5,30 / 9,45	4,48 / 9,42	3,45 / 10,8	3,24 / 9,18	2,60 / 9,61	n.b.	1,34 / 6,46	1,22 / 5,46	0,91 / 5,01	n.b.	0,32 / 4,76	0,21 / 4,03	0,02 / 3,20	n.b.	0,012 / 2,47	n.b.	0,023 / 2,27
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	26,2	26,0	26,2	n.b.	26,4	n.b.	26,5	n.b.	26,5	n.b.	26,7	n.b.	26,7	n.b.	26,8	n.b.	26,4	n.b.	26,8	n.b.	25,5
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	26,9	26,9	27,9	n.b.	27,5	n.b.	27,2	n.b.	26,9	n.b.	n.b.	n.b.	27,1	n.b.	27,2	n.b.	26,3	n.b.	27,1	n.b.	27,2
relativer Fehler %	-2,58	-3,30	-6,5	n.b.	-4,1	n.b.	-2,55	n.b.	-1,65	n.b.	n.b.	n.b.	-1,72	n.b.	-1,69	n.b.	0,35	n.b.	-1,09	n.b.	-6,49

n.b.: nicht bestimmt

Tab. 17: Zusammenstellung Ergebnisse Technikumsversuch, Teil 2

Technikums- versuch	03.02.2009					04.02.2009				
	14 Uhr	16 Uhr	18 Uhr	20 Uhr	22 Uhr	0 Uhr	2 Uhr	4 Uhr	6 Uhr	7 Uhr
Temp. [°C]	17,2	17,3	17,4	17,5	17,4	17,2	17,1	17,0	17,0	17,1
El. Leitf. [µS/cm]	2190	2190	2190	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200
pH-Wert	6,71	6,74	6,79	6,78	6,81	6,86	6,87	6,92	6,92	6,90
Redox-Potential [mV] – korr.	523	525	526	527	526	527	527	526	526	526
Sauerstoff [mg/l]	4,62	4,79	4,78	4,68	4,79	4,71	4,74	4,66	4,48	4,70
K _{S 4,3} [mmol/l]	n.b.	23,2	n.b.	23,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	24,0
K _{B 8,2} [mmol/l]	n.b.	5,05	n.b.	6,20	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,70
Ca [mg/l]	n.b.	129	n.b.	128	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	130
Mg [mg/l]	n.b.	53,7	n.b.	51,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	52,0
Na [mg/l]	n.b.	368	n.b.	368	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	369
K [mg/l]	n.b.	8,80	n.b.	8,77	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8,83
Li [mg/l]	n.b.	0,39	n.b.	0,39	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,39
F [mg/l]	n.b.	0,73	n.b.	0,76	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,64
Cl [mg/l]	n.b.	88,0	n.b.	87,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	91,3
SO ₄ [mg/l]	n.b.	68,6	n.b.	68,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	70,0
HCO ₃ [mg/l]	n.b.	1415	n.b.	1415	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1464
NO ₃ [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
NO ₂ [mg/l]	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,1
Br [mg/l]	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,1
PO ₄ [mg/l]	n.b.	<0,1	n.b.	<0,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,1
As [mg/l] gef. / ungef.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,080 / 0,088
Fe [mg/l] gef. / ungef.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,021 / 1,59
Σ Kationen [mmol(eq)/l]	n.b.	27,1	n.b.	26,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	27,1
Σ Anionen [mmol(eq)/l]	n.b.	27,1	n.b.	27,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	28,1
relativer Fehler %	n.b.	-0,05	n.b.	-0,96	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-3,57

n.b.: nicht bestimmt

Die Abweichungen zwischen dem $K_{B8,2}$ im Gelände und der ersten Bestimmung im Labor resultieren daraus, dass die Geländeprobe erst zeitverzögert titriert werden konnte.

Generell bestätigt bzw. verfeinert der Technikumsversuch die Ergebnisse des Vorversuches. Der pH-Wert des Grubenwassers steigt über die Versuchsdauer an, ebenso das Redoxpotential. Im Gegensatz zu dem Vorversuch verläuft der Anstieg des Redoxpotential jedoch über die gesamte Versuchsdauer kontinuierlich. Eine Verringerung der Leitfähigkeit sowie ein deutlicher Sauerstoffanstieg sind im Beobachtungszeitraum jedoch nicht zu verzeichnen, was vermutlich auf die geringere Beobachtungsdauer zurückzuführen ist. Im Rahmen des Vorversuches war eine signifikante Verringerung der Leitfähigkeit ab dem vierten Beobachtungstag festzustellen, der Technikumsversuch wurde jedoch schon nach dem 4. Tag abgebrochen.

Die Eisen-Analysen zeigen, dass nach rund 40 h (am 03.02.2009 um 4 Uhr) nur noch Eisenkonzentrationen von 0,02 mg/l (gefiltert) und von 3,2 mg/l (ungefiltert) vorliegen. Eine Verringerung der Gesamt-Eisenkonzentration des Ausgangswassers um rund 50% von 11,8 mg/l (ungefiltert) auf 5,46 mg/l (ungefiltert) war bereits nach 29 Stunden am 02.02.2009 um 18 Uhr erreicht (Abb. 26). In gleichem Zuge wie die Konzentration von Eisen während des Beobachtungszeitraumes abnimmt, verringert sich auch die Konzentration von Arsen (Abb. 27). Von einer Ausgangskonzentration von 0,213 mg/l (ungefiltert) verringert sich die Konzentration im Laufe von 54 Stunden um fast 60 Prozent auf 0,088 mg/l. Eine Halbierung der Konzentration konnte nach rund 31 Stunden festgestellt werden. Insgesamt ist am Ende des Fällungsversuches (am 04.02.2009) eine Verringerung der Eisenkonzentration (ungefiltert) um rund 86 % und eine Verringerung der Arsenkonzentration (ungefiltert) von rund 53 % zu verzeichnen.

Technikumsversuch - Verlauf Fe (gefiltert/ungefiltert)

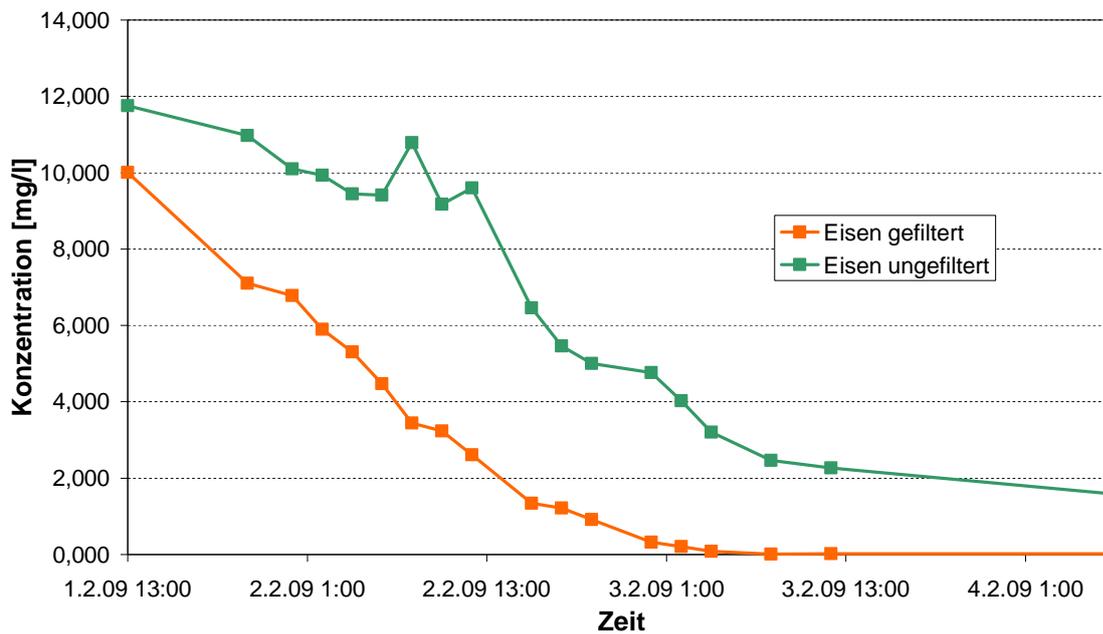


Abb. 26: Verlauf der Konzentration von Eisen (gefiltert und ungefiltert) während des Technikumsversuches

Technikumsversuch - Verlauf As (gefiltert/ungefiltert)

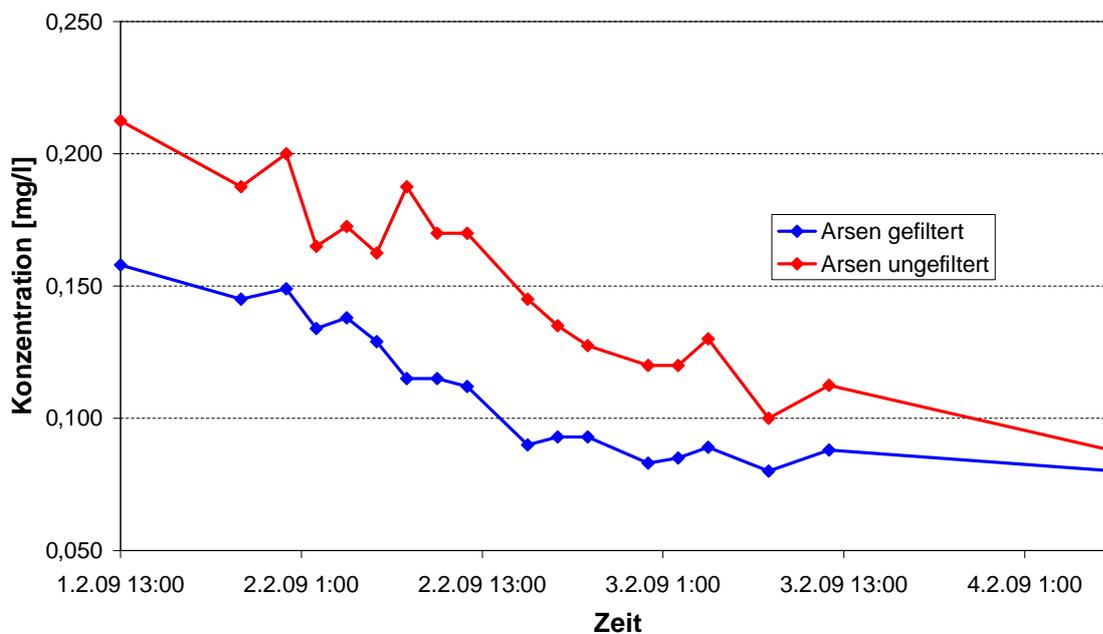


Abb. 27: Verlauf der Konzentration von Arsen (gefiltert und ungefiltert) während des Technikumsversuches

6. Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen hatten das Ziel, Erkenntnisse über die Hydrochemie des Grubenwassers des Stadtstollens der Grube Mercur, Bad Ems zu gewinnen und daraus eine natürliche Reinigungsstrategie ableiten zu können. Die chemischen Analysen des Grubenwassers weisen das am Weidman-Schacht aufsteigende und über die Rösche des Stadtstollens abfließende Grundwasser als überwiegend hydrogencarbonatisches, alkalisches Wasser (nach FURTAK & LANGGUTH, 1967) mit Temperaturen von 21°C bis über 25°C und Leitfähigkeiten von > 2.100 µS/cm aus. Das Wasser ist gekennzeichnet durch geogen hohe Gehalte an Eisen und Arsen. Aus dem Gutachten des LANDESAMTES FÜR WASSERWIRTSCHAFT (2000) zeigt sich, dass das Wasser des Emsbaches vor Einleitung des Grubenwassers weder erhöhte Konzentrationen von Arsen noch deutlich erhöhte Konzentrationen von Eisen aufweist. Der durchgeführte Technikumsversuch zeigt, dass nach einer Belüftungsdauer von rund 40 h die wesentlichen Gehalte an Eisen und Arsen aus dem Wasser entfernt wurden. So konnte bis zu diesem Zeitpunkt bereits eine Verringerung der Eisenkonzentration um 73 %, am Ende des Versuches sogar um 86 % festgestellt werden. Die Arsenkonzentrationen haben sich nach 40 h bereits um 39 % und am Ende des Versuches um 53 % reduziert. Aus den durchgeführten Fällungsversuchen und der ausführlichen Literaturrecherche kann daher als passive Reinigungsmethode eine mechanische Belüftung mit angeschlossenem Absetzbecken empfohlen werden. Wird das Grubenwasser kaskadenartig über mehrere Treppenstufen verrieselt, kann in relativ kurzer Zeit eine große Menge Sauerstoff dem Wasser zugeführt werden. Mittels dieses Sauerstoffs wird das im Wasser gelöste Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert, welches wiederum als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt wird. Auf Grund seines speziellen chemischen Verhaltens lagert sich Arsen an den Eisenhydroxiden komplexär an und wird ebenfalls aus dem Wasser entfernt.

7. Literaturverzeichnis

- BLUME, H.P., BRÜMMER, G.W., SCHWERTMANN, U., HORN, R., KÖGEL-KNABNER, I., STAHR, K., AUERSWALD, K., BEYER, L., HARTMANN, A., LITZ., N., SCHEINOST, A., STANJEK, H., WELP, G. & WILKE, B.M. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde – Scheffer, Schachtschabel. 15. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- BROWN, M., BARLEY, B., WOOD, H. (2002): Minewater Treatment – Technology, Application and Policy – 1. Aufl., 453 S. London (IWA Publishing).
- DIN 38414 (1985): Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2).
- FURTAK H. & LANGGUTH, H.R. (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen, Mem. IAH-Congress, 1965, **VII**: 86-96, 5 Fig., Hannover.
- GOLDBERG, S. & JOHNSTON, C.T. (2001): Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. Journal of Colloid and Interface Science, 234, S. 204-216.
- HEDIN, R.S., NARIN, R.W., KLEIMANN, R.L.P. (1994): Passive Treatment of Coal Mine Drainage – 35. S., US Department of the Interior Bureau of Mines Information Circular 9389.
- HELMS, W. (1995): Sauerwasser im Erzbergbau – Entstehung, Vermeidung und Behandlung. Bergbau 2, 65-71.
- KEPLER, D.A., McCLAIRY, E.C: (1994): Successive Alkalinity Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acid Mine Drainage Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pttsburgh, PA, **1**, 195-204.
- LAINE, D.M. (2002): Passive in situ remediation of effluents – presentation, IMC-consulting engineers.
- LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (2000): Metallbelastungen von Oberflächen-gewässern in Folge früherer Bergbautätigkeit im Bereich der “unteren Lahn” (inkl. Mühlbach). 26 S., Mainz.

- MERKEL, B. & SPERLING, B. (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil 1. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK), Heft 110.
- PIRAMID Consortium (2003): Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project no. EVK1-CT-1999-000021 “Passive in-situ remediation of acidic mine / industrial drainage” (PIRAMID) – 166 S., University of Newcastle Upon Tyne, UK.
- REICHERT, S. (2007): Möglichkeiten und Grenzen passiver Sanierungstechnologien für Grubenwässer des ehemaligen Erzbergbaus in Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von zwei Fallbeispielen. Universität Koblenz-Landau. Diplomarbeit.
- REIß, M. (2002): Beitrag zur Quantifizierung der Sauerwasserbildung sulfidhaltiger Abgänge der Montanindustrie für die Konzeptionierung von Verminderungsmaßnahmen – 178 S., Dissertation TU Clausthal.
- ROEHL, K.E. (2004): Passive in situ remediation of contaminated groundwater: permeable reactive barriers – PRBS. In Prokop, G., Younger, P.L., Roehl, K.E.: Groundwater Management in Mining Areas – Umweltbundesamt Wien Conference Papers CP-035, 57-70.
- Schwebstoffmessungen: Messrichtlinie 125 (1986): Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK) (Hrsg.). DVWK-Fachausschuss Geschiebe und Schwebstoffe (Bearb.). Parey-Verlag, Hamburg.
- SKOUSEN, J., ZIEMKIEWICZ, P. (2005): Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. American Society of Mining and Reclamation – Annual Conference Proceedings 2005 Breckenridge, CO.
- SKOUSEN, J. ROSE, A., GEIDEL, G, FOREMAN, J., EVANS, R., HLIER, W. (1998): Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage, 12 S. Morgantown – West – Virginia (The National Mine Reclamation Center located at West Virginia University).
- VELTWISCH, D. (2009): Umsetzung der Richtlinie „prioritäre Stoffe“ 2008/105/EG. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wrrl_veltwisch.pdf, Präsentation, Stand 16.09.2010, 13:54 Uhr.

- WANG, Y., REARDON, E.J. (2001): A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters Applied Geochemistry 16, 1241-1249.
- WIEBER, G. (1999): Die Grubenwässer des ehemaligen Blei-, Zink-, Kupfer- und Quecksilbererzbergbaus an Beispielen des westlichen Rheinischen Schiefergebirges und der Saar - Nahe - Senke: Hydraulik, hydrochemische Beschaffenheit und umweltgeologische Bewertung. - 250 S., 69 Abb., 57 Tab., Gießen (Habil. – Schrift).
- WIEBER, G. (2004): Grubenwasser des Altbergbaus und deren Bewertung nach aktuellen rechtlichen Vorgaben. 4. Altbergbau-Kolloquium, S. 474-483, Leoben 2004.
- WIEBER, G., SIMON, R., MÜNCH, M. & OFNER, C. (2008) Thermische Grubenwassernutzung zur Gebäudebeheizung am Neuöffnungsstollen in Bad Ems. Gutachten im Rahmen des Forschungsprojektes „Geowärme Bad Ems“. Nicht öffentliche Version.
- WOLKERSDORFER, C., YOUNGER, P.L. (2002): Passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen. Grundwasser 7 (2): 67-77.
- WOLKERSDORFER, C. (2006): Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines 348 S., Habilitation TU-Bergakademie Freiberg.
- YOUNGER, P.L., BANWART, S. A., HEDIN, R.S. (2002): Mine Water – Hydrology, Pollution, Remediation – 1. Aufl., 442 S., Dordrecht, Boston, London (Kluwer Academic Publishers).

Karten:

Topographische Karte 1:50.000 Rheinland-Pfalz/Saarland. Landesamt für Vermessung und Geobasisinformation, Rheinland-Pfalz, 2001.

