

Laborexperimente als Grundlage für ein RAPS-System (Reducing and Alkalinity Producing System)

Andrea Hasche-Berger, Christian Wolkersdorfer, Jörg Simon

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Gustav-Zeuner-Straße 12, 09596 Freiberg/Sachsen,
E-Mail: andrea.berger@geo.tu-freiberg.de

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Konzipierung einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage am Hagentalstollen bei Gernrode. Als Grundlage für die Planung stehen wasserchemischen Untersuchungen und Monitoringarbeiten zur Verfügung. Des Weiteren bildeten Stand- und Säulenversuche (einzeln und kombiniert) mit Kalkstein und Kompost (Pferdemist) die Basis für eine kleinmaßstäbliche Pilotanlage, die am Hagentalstollen errichtet und in Betrieb genommen wurde. Dabei lag der Focus auf der langfristigen und kostengünstigen Minderung der hohen Eisengehalte, sowie die Anhebung der Alkalinität und des niedrigen pH-Wertes.

1 Überblick

Südlich von Gernrode im Mittelharz liegt das Grubenrevier Hohe Warte, das Gesteine von zwei geologischen Komplexen aufschließt: der Blankenburger Zone und des Ramberg-Granits. Es handelt sich dabei um eine Sedimentfolge aus Tonschiefern mit Einlagerungen von Kalksteinen, Quarziten und Grauwacken mitteldevonischen bis unterkarbonischen Alters. In diese Schichtenfolge intrudierte während der Variscischen Hauptfaltung der Ramberg-Granit (K-Ar-Datierung: 296 ± 10 Millionen Jahre; MOHR 1993). Diese Intrusion hatte eine Kontaktmetamorphose der benachbarten Sedimentschichten zur Folge, wodurch sehr feste, splittrig spaltende Hornfelse entstanden. Sowohl der Granit als auch die Hornfelse werden von einem Kluftnetz durchzogen, in dem neben Sulfidmineralen, dort hauptsächlich Pyrit, untergeordnet Pyrrhotin, Galenit, Sphalerit und Chalkopyrit, Fluorit, Hämatit und Quarz platznahmen (PFEIFFER & WILKE 1984; STOLLE 1984).

Im Rahmen umfangreicher Such- und Erkundungsarbeiten 1972/73 wurde die Lagerstätte Hohe Warte durch bergmännische Auffahrungen erschlossen; von 1974 bis 1982 erfolgte dann der Abbau von Flussspat durch die "VEB Harzer Fluß- und Schwerspat Betriebe, Werk Rottlebode" über drei Gewinnungssohlen (2., 2½ Sohle und 3. Sohle) mit einer Gesamtförderung von ca. 200.000 Tonnen und einem Fluoritgehalt von ca. 60 %. Ab 1983 fand die Zementspatgewinnung über der ersten Stollensohle aus Grubenbereichen mit geringeren Fluoritgehalten statt (STOLLE 1984; BODEMANN 1987).

Als Förder- und Entwässerungsstollen wurde der Hohe Warte-Stollen (Hagental-Stollen) aufgeföhren. Er erreicht nach 1,36 km Länge in 150 m Tiefe den Flussspatgang. Das Stollenmundloch befindet sich 1,5 km westlich der Ortslage Gernrode im Hagental und entwässert in den Hagentalbach (auch als Steinbach bezeichnet; Abb. 1). Aus ökonomischen Gründen wurde am 31. September 1985 der Bergbau eingestellt und nach Verwahrungsarbeiten 1987 stillgelegt (BODEMANN 1987). Nach der Stilllegung sollte die Grube für wasserwirtschaftliche Zwecke genutzt werden. Auf Grundlage eines hydrogeologischen Gutachtens von 1984 wurde eine wasserwirtschaftliche Nachnutzung bescheinigt, allerdings mit dem Hinweis, dass eine Aufbereitung des Wassers durch Belüftung, Enteisenung, Entmanganung bzw. ein Verschneiden mit anderen Wässern notwendig sei (PFEIFFER & WILKE 1984). Auf Grund der schlechten Wasserqualität fand

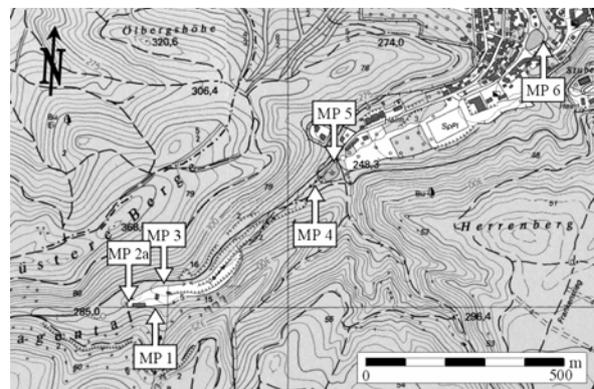


Abb. 1: Übersicht über die Probenahmemessstellen im Untersuchungsgebiet Gernrode/Harz (verändert nach SCHINDLER 2003).

Tab. 1: Ergebnisse der Wasseranalyse am Messpunkt MP1 (Stollenmundloch) im Vergleich mit Messpunkt MP2a im unbeeinflussten Abschnitt des Vorfluters Steinbach.

Parameter	\bar{x}	<i>s</i>	Schwankungsbreite	<i>n</i>	$\bar{x}_{\text{Steinbach}}$	<i>s</i> _{Steinbach}	Schwankungsbreite	<i>n</i> _{Steinbach}
Durchfluss (L s ⁻¹)	22,1	7,1	10,0 ... 29,2	8	13,7	9,2	2,0 ... 26,0	7
Temperatur (°C)	11,2	0,3	10,5 ... 11,8	25	8,9	4,3	1,5 ... 14,8	20
pH-Wert (-)	5,7	0,4	4,9 ... 6,5	26	6,5	0,3	6,1 ... 7,2	20
Leitfähigkeit (μS cm ⁻¹)	5328	535	3320 ... 5926	25	193,7	17,9	162,9 ... 231,0	20
Redoxpotential (mV)	413	86	305 ... 621	25	435,1	104,7	305,0 ... 672,0	20
O ₂ (mg L ⁻¹)	10,1	0,8	7,1 ... 11,0	20	10,2	1,9	6,0 ... 13,4	16
K _{B8,2} (mmol L ⁻¹)	1,2	0,4	0,2 ... 1,9	25	0,34	0,22	0,09 ... 0,62	18
K _{S4,3} (mmol L ⁻¹)	0,2	0,1	0,1 ... 0,5	25	0,22	0,12	0,13 ... 0,66	18
Fe _{total} (unfiltr.; mg L ⁻¹)	12,9	3,8	9,1 ... 22	15	0,03	0,02	< NWG ... 0,06	9
Fe ²⁺ (unfiltr.; mg L ⁻¹)	7,3	1,8	6,1 ... 11,1	14	0,02	0,02	0,01 ... 0,04	3
Fe _{total} (filtriert; mg L ⁻¹)	10,7	2,7	6,5 ... 16,2	22	0,05	0,04	0,01 ... 0,14	11
Fe ²⁺ (filtriert; mg L ⁻¹)	8,5	1,6	6,1 ... 11,1	20	0,02	0,01	< NWG ... 0,04	9
Mangan (μg L ⁻¹)	3994,8	1809,6	3,2 ... 6079,2	14	32,6	29,7	0,02 ... 112,7	12
Natrium (mg L ⁻¹)	281	79	203 ... 488	17	8,9	3,6	6,3 ... 20,0	17
Calcium (mg L ⁻¹)	904	323	548 ... 1748	17	33,3	19,3	20,0 ... 98,0	17
Chlorid (mg L ⁻¹)	1724	101	1390 ... 1840	17	8,6	3,3	3,7 ... 16,8	17
Sulfat (mg L ⁻¹)	80,3	16,1	56,0 ... 113,0	14	61,6	5,4	48,9 ... 72,0	17
Arsen (μg L ⁻¹)	31,8	11,3	17,6 ... 52,8	12	1,7	1,2	0,98 ... 4,89	9
Uran (μg L ⁻¹)	4,96	5,0	1,2 ... 19,9	12	0,5	0,3	0,3 ... 1,3	10

mit \bar{x} : Mittelwert; *s*: Standardabweichung; *n*: Anzahl der Messwerte; NWG: Gerätenachweisgrenze 0,01 mg L⁻¹

jedoch nie eine Nachnutzung statt. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde das Stollenmundloch des Hagentalstollens mit einem Mauerwerk abgesperrt, durch das dahinter aufgestaute Grubenwasser nach einiger Zeit langsam durchsickerte. Später wurde ein Loch in diese Mauer geschlagen, um einen ungehinderten Austritt des Grubenwassers zu gewährleisten und ein Versagen der Mauer zu verhindern. Im Jahre 1992 wurden von der Stadtverwaltung Gernrode erstmals Verunreinigungen des Steinbaches gemeldet (ANDERS 2002). Seit dieser Zeit wurden zahlreiche Untersuchungen und Gutachten durchgeführt. Diese kamen aber bis heute zu keinem endgültigen Ergebnis, wie die potentielle Gefahr, die vom Hagentalstollen ausgeht, zu beseitigen sei.

Seit Anfang 2000 fanden verschiedene Arbeiten

zum Monitoring des Steinbaches sowie zu einer passiven Reinigungslösung des Hagentaler Grubenwassers am Lehrstuhl für Hydrogeologie der TU Bergakademie Freiberg statt (TAMME 2002; SCHINDLER 2003; SIMON 2003).

2 Grubenwasserbeschaffenheit

Nahezu das gesamte Grubenwasser wurde bis 2005 über ein Loch im Mauerwerk, erst durch ein 15 m langes, offenes Gerinne, anschließend durch ein 30 m langes Rohrsystem bis zu einer 6 m hohen natürlichen Kaskade geleitet, über die das Grubenwasser dann im Anschluss, nach Passieren eines natürlichen Absetzbeckens, in den Vorfluter Steinbach gelangte (Abb. 2 bis 4; Abb. 1). Zwischenzeitlich fließt das Grubenwasser vollständig über eine offene Rösche ab.



Abb. 2: Stollenmundloch im Jahr 2000.

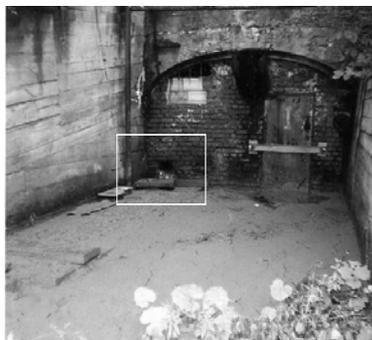


Abb. 3: Stollenmundloch im Jahr 2001 (im Bereich vor dem Mauerwerk sind cm- bis dm-mächtige ockerfarbene Eisen(oxy)hydrat-Schlämme abgesetzt; TAMME 2002).



Abb. 4: Stollenmundloch des Hagentalstollens.

Tab. 2: Jährliche Frachten aus dem Hagentalstollen Hohe Warte (es wurden die Messung der Jahre 2000 bis 2003 berücksichtigt).

Element	Fracht pro Jahr (kg·a ⁻¹)
Durchfluss	697.576 (m ³ ·a ⁻¹)
Fe _{total}	8.973,16
Fe ²⁺	5.122,20
Na ⁺	196.142
Ca ²⁺	630.759
Cl ⁻	1.202.320
SO ₄ ²⁻	55.980
NO ₃ ⁻	2.668
F ⁻	3.730
Si	31.172
Mn	2.787
As	22,1
Cd	0,3
Cu	20,3
Pb	1,3
Zn	142,7
U	3,5
Ni	27,9

Das Grubenwasser lässt sich durch niedrigen pH-Werte, hohe elektrische Leitfähigkeiten, erhebliche Salz- und Sulfatmengen, sowie beträchtliche Mengen an Eisen-, Mangan-, Arsen- und Uranfrachten charakterisieren. Gegenwärtig fließen jährlich ca. 700.000 m³ nichtaufbereitetes Grubenwasser mit einer Fracht von 8,9 Tonnen Eisen, 2,8 Tonnen Mangan, 22 kg Arsen und 3,5 kg Uran dem Vorfluter Steinbach zu.

Die ungewöhnlich hohen Leitfähigkeitswerte im Grubenwasser von 3,3 bis 5,9 mS cm⁻¹ resultieren vor allem aus den hohen Konzentrationen von Natrium, Calcium und Chlorid (Tab. 1). SCHINDLER (2003) untersuchte in ihrer Arbeit u.a. den Einfluss von mineralisierten Wässern auf das Grubenwasser mit dem Ergebnis, dass das vorliegende Grubenwasser als Mischwasser, aus zusitzenden Niederschlagswässern und dem Grubengebäude zufließenden stark mineralisierten Wässern zu betrachten ist.

Aufgrund von Verwitterungs- und Lösungsreaktionen im Grubengebäude werden im Grubenwasser sehr hohe Eisenkonzentrationen gemessen und in Abhängigkeit vom Durchfluss mittlere Eisen-Frachten von 7,8 t a⁻¹ berechnet (HASCHBERGER & WOLKERSDORFER 2005). Die Konzentrationen des Gesamteisens liegt zwischen 9

und 22 mg L⁻¹, die des Eisen(II) zwischen 6 und 11 mg L⁻¹ (Tab. 1). Durch Copräzipitation werden im Verlauf des Steinbaches neben Eisen auch weitere Spurenelemente wie Arsen, Cadmium, Kupfer, Blei und Zink in Größenordnung mitgefällt (Tab. 2).

In Tabelle 1 ist eine Auswahl der untersuchten hydrogeochemischen Parameter des Grubenwassers im Vergleich zum Steinbach vor dem Grubenwasserzulauf gegeben; in Tabelle 2 sind die errechneten Frachten pro Jahr der Haupt- und Spurenelemente am Messpunkt Stollenmundloch (MP1) zusammengefasst.

Basierend auf den Arbeiten von TAMME (2002), SIMON (2003) und SCHINDLER (2003) handelt es sich bei dem Grubenwasser um ein netto-acidisches Wasser vom Ca-Na-Cl-Typ (SCHINDLER 2003).

Auf Grundlage der topographischen Situation der Flussspatgrube „Hohe Warte“ und der Ergebnisse aus der Wasseranalytik, konzipierte SIMON (2003) eine passive Grubenwasserreinigungsanlage, in der zusätzlich neben einem Absetzbecken und einem aeroben Feuchtgebiet ein RAPS-System (Reducing and Alkalinity Producing System) eingebaut werden sollte, welches die Alkalinität und den pH-Wert im Wasser erhöht und somit eine wirksamere Reinigung des Grubenwassers erzielt. Durch das Erreichen eines netto-alkalischen Wassers mit höheren pH-Werten wird die Copräzipitation verstärkt und die anfallenden Frachtmengen werden vermindert und reduziert.

3 Laborversuche

3.1 Einleitung

Um das chemische Verhalten und die Reinigungsfähigkeit des Grubenwassers genauer zu untersuchen, waren zunächst Stand- und Säulenversuche im Labor notwendig. Der dazu verwendete Kalkstein stammt aus dem Kalkwerk Rübeland der FELS-WERKE GmbH. Er liegt in der Korngröße 20/40 vor und hat einen CaCO₃-Gehalt von 96-98 %. Als Kompost wurde Pferdemist des Reiterhofs Gothe in Rieder verwendet.

Tab. 3: Veränderung der Wasserbeschaffenheit bei den Einzelsäulenversuchen mit 0,2 L min⁻¹ und 0,7 L min⁻¹ (Beginn und Ende bezieht sich jeweils auf den Beginn und das Ende einer Messung).

	Durchfluss 0,2 L min ⁻¹			Durchfluss 0,7 L min ⁻¹			
	1. Säule (Kompost)		2. Säule (Kalkstein)	1. Säule (Kalkstein)		2. Säule (Kompost)	
	Beginn	Ende	Ende	Beginn	Ende	Beginn	Beginn
Temp (°C)	17,0	20,3	20,8	18,0	21,8	19,2	22,3
Leitfähigkeit (µS)	5512	7324	5497	5540	5605	5520	7457
TDS (ppm)	4354	5906	4311	4371	4401	4335	6005
Redoxpotential (mV)	483	-54	321	558	384	561	140
pH (-)	3,78	7,11	7,20	3,86	6,95	3,91	7,41
Fe (ges) unfiltriert (mg/L)	10,8	0	0,03	13,15	0,02	9,95	0,85
Nitrat (mg/L)	2,6	46,2	n.b.	n.b.	n.b.	2,6	55,4
Ammonium (mg/L)	0,5	47,9	n.b.	n.b.	n.b.	0,35	52,5
K _{B8,2} -Wert (mmol/L)	1,06	1,64	0,16	1,05	0,21	1,02	1,32
K _{S4,3} -Wert (mmol/L)	-(pH<4,3)	14,33	0,63	-(pH<4,3)	0,65	-(pH<4,3)	14,25
K _{B4,3} -Wert (mmol/L)	0,13			0,16		0,13	
Bemerkung	extreme dkl.-braune Trübung			extreme dkl.-braune Trübung			

3.2 Stand- und Einzelsäulenversuche

In einem Stand- und in Säulenversuchen mit unterschiedlichen Durchströmungsgeschwindigkeiten wurden die Aufenthalts- bzw Kontaktzeit des Grubenwassers mit dem Kalkstein ermittelt, die notwendig ist, damit eine dauerhafte Anhebung des pH-Werts auf >7 und ein netto-alkalisches Wasser erzeugt werden kann. Dabei wurden für den Standversuch ca. 2 kg Kalkstein mit 4 L Grubenwasser in Kontakt gebracht und die relevanten Parameter Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential, Gesamteisen, Alkalinität und Acidität über einen Messzeitraum von 87,5 h gemessen, wobei der pH-Wert von 3,8 auf 7,1 angehoben werden konnte (Tab. 3).

Für die Einzelsäulenversuche wurde jeweils eine Säule mit ca. ca. 2 kg Kalkstein, die andere Säule mit ca. 16 g Kompost (Pferdemist) befüllt, der auch später im RAPS-System eingesetzt werden soll (Tab. 3). Beide Säulen wurden in einem ersten Versuchsdurchlauf mit 0,2 L min⁻¹ von unten durchströmt, das austretende Grubenwasser wurde analysiert (Tab. 3) und im Anschluss daran wieder in das Kreislaufsystem eingespeist.

In einem zweiten Versuchsdurchlauf wurde der Durchfluss auf 0,7 L min⁻¹ erhöht, wobei der Kompostversuch wiederholt wurde, da zunächst

nicht klar war, ob der starke Anstieg des pH-Wertes auf den nun höheren Durchfluss bzw. auf eine veränderte Zusammensetzung des Kompostes zurückzuführen war. Es stellte sich aber ein ähnliches Ergebnis wie beim ersten Durchlauf ein. Analyse und Beprobung erfolgten analog dem vorherigen Versuch.

3.3 Kombinierte Säulenversuche

Bei dem kombinierten Säulenversuchen durchströmte das Grubenwasser mit einem Durchfluss von 0,2 L min⁻¹ erst die Säule mit dem Kompost (ca. 16 g Pferdemist), anschließend die mit dem Kalkstein (ca. 1,9 kg). Am Auslauf der Versuchsanordnung wurde kontinuierlich zunächst im fünfminütigen, später im zehnminütigen Abstand gemessen und am Anfang, am Ende sowie alle 30 Minuten eine Probe entnommen.

Da die Ergebnisse aus diesem Säulenversuch widersprüchlich waren, wurde dieser Versuch wiederholt. Um den Transport des Grubenwassers zu umgehen, wurde er diesmal vor Ort durchgeführt. Außerdem wurde der Durchfluss von 0,2 L min⁻¹ auf 0,1 L min⁻¹ verringert. Aufgrund des vorhandenen Gefälles war der Einsatz einer Pumpe nicht notwendig. Die Anordnung der Säulen sowie der Zeitplan der Messungen und Probenahme entsprachen den Bedingungen des vorangegangenen Versuchsablaufes.

4 Ergebnisse

Bei den in Tabelle 3 dargestellten Analyseergebnisse aus dem Standversuch und den Einzelsäulenversuchen zeigt, dass die zu Beginn gemessenen Parameter sichtlich Unterschiede zu den in Gernrode gemessenen Vor-Ort-Parametern am Messpunkt MP1 (Stollenmundloch) aufweisen (vgl. auch Tab. 1). Vor allem der starke Abfall des pH-Wertes sei hier angeführt, was auf die Hydrolyse von Eisen und die damit verbundene Bildung von Eisenhydroxiden und der Freisetzung von Protonen zurückzuführen ist (STUMM & MORGAN 1996).

In den Abbildungen 5 bis 8 sind die Parameter Leitfähigkeit, Redoxpotential, pH-Wert und Sauerstoff (Messgerät nur bei Kompostversuch verfügbar) aus den kontinuierlichen Messungen des Standversuches und der Einzelsäulenversuche dargestellt.

Bei allen Einzelsäulenversuchen konnte der pH-Wert auf über 7 angehoben werden (Abb. 7), nur bei der Durchströmung des Kalksteins mit dem Durchfluss von $0,7 \text{ L min}^{-1}$ stellte er sich knapp unter 7 ein. Die Zeiten zum Erreichen des pH-Wertes 7 variierten bei der Kalksteinsäule von 5 h (Standversuch) bis 15 h (Durchfluss 7 L min^{-1}). Bei dem Säulenversuch mit dem Kompost stellte sich der pH-Wert schneller auf > 7 ein; bereits nach 10 min (Durchfluss $0,7 \text{ L min}^{-1}$) bis 150 min (Durchfluss $0,2 \text{ L min}^{-1}$) erfolgte der pH-Wert-Anstieg > 7 . Um einen Einfluss der Inhomogenität des Kompostes auf dieses Ergebnis auszuschließen, wurde der Versuch wiederholt. Es trat jedoch keine nennenswerte Veränderung auf.

Bei allen Kompostversuchen sank das Redoxpotential in etwa dem gleichen Verlauf. Im längsten Versuch war nach ca. 87 h noch kein Minimalwert erreicht. Bei der Messung des Sauerstoffgehaltes (Abb. 43) war nach etwa 100 min nur noch $< 0,1 \text{ mg/L}$ bzw. $< 1 \%$ der Sättigungskonzentration vorhanden.

Bei allen Kompostversuchen sank das Redoxpotential in etwa dem gleichen Verlauf. Im längsten Versuch war nach ca. 87 h noch kein Minimalwert erreicht. Bei der Messung des Sauerstoffgehaltes (Abb. 8) war nach etwa 100 min nur noch $< 0,1 \text{ mg/L}$ bzw. $< 1 \%$ der Sättigungskonzentration vorhanden.

Während sich die Leitfähigkeit bei den Kalkversuchen nur gering veränderte, erhöhte sie sich bei den Kompostversuchen von $5500 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf $6900\text{--}7500 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Tab. 3; Abb. 5). Damit

einhergehend war eine starke Trübung des Wassers bereits nach wenigen Minuten zu beobachten.

Bei der Durchströmung der gefüllten Säulen mit Kompost erhöhte sich der Nitratgehalt von 3 mg L^{-1} auf 46 bis 55 mg L^{-1} , die Ammoniumkonzentration stieg von $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ auf 48 bis 54 mg L^{-1} an. Erst in den folgenden Versuchen konnte der zeitliche Verlauf dokumentiert werden, da jede Entnahme aus dem Kreislauf des Wassers eine Verfälschung der Ergebnisse bedeutet hätte.

Bei allen Säulen sank die Eisenkonzentration unter 1 mg L^{-1} , bei den Kalksteinversuchen sogar auf Werte nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze (Tab. 3). Das ausgangs netto-acidische Grubenwasser konnte in ein netto-alkalisches umgewandelt werden.

Um bei den kombinierten Säulenversuchen den pH-Wert dauerhaft auf 7 zu erhöhen, waren die gewählten Durchströmungsraten mit $0,2 \text{ L min}^{-1}$ als auch $0,1 \text{ L min}^{-1}$ zu hoch für die geringen Mengen an Kompost und Kalkstein. Zwar stellte sich zunächst ein Anstieg des pH-Wertes auf ca. 7 ein, jedoch fiel dieser rasch wieder ab. Bei dem Durchfluss von $0,2 \text{ L min}^{-1}$ war dieser Abfall auch nach 3 h noch nicht beendet, während bei dem Durchfluss von $0,1 \text{ L min}^{-1}$ sich der pH-Wert auf 6,3 einstellte (Abb. 11). Der schnelle Anstieg mit den Maximalwerten nach ca. 10 min (pH = 6,77; Durchfluss $0,2 \text{ L min}^{-1}$) bis 15 min (pH-Wert = 7,00; Durchfluss $0,1 \text{ L min}^{-1}$) ist u.a. auf die schneller ablaufende Kalklösung in den ersten Minuten zurückzuführen, da auf dem frischen Kalkstein feiner Kalkstaub mit einer großen Oberfläche abgelagert ist, der sehr viel schneller reagiert als der Kalkstein selbst. Nachgezeichnet wird die pH-Wert-Entwicklung auch von der Gesamteisenkonzentration. Einem deutlichen Abfall der Konzentration bis ca. 15 min nach Versuchsbeginn auf $0,22$ bzw. $2,75 \text{ mg L}^{-1}$ (Durchflussrate von $0,2$ bzw. $0,1 \text{ L min}^{-1}$) folgt ein allmählicher Anstieg durch die wieder erhöhte Löslichkeit (Abb. 11).

Bei der Betrachtung der Entwicklung Alkalinität/Acidität ist festzustellen, dass bei dem Durchfluss von $0,2 \text{ L min}^{-1}$ ein Wechsel von netto-alkalisch zu netto-acidisch nach 60 Minuten stattfand, bei dem geringeren Durchfluss nach 110 Minuten (Abb. 14). Dennoch ist auch bei diesem Versuchsaufbau anzumerken, dass der Durchfluss zu hoch und damit die Kontaktzeit Kalk/Grubenwasser zu kurz war. Die maximalen K_s -Werte wurden bereits nach 8 min (Durchfluss

0,1 L min⁻¹) bzw. 15 min (Durchfluss 0,2 L min⁻¹) erreicht.

Die Austräge der organischen Substanzen Nitrat und Ammonium sind nur von kurzer Dauer, bereits nach 60 min sinken die Gehalte wieder ab und nähern sich asymptotisch den Ausgangskonzentrationen an (Abb. 13).

Aus den Ergebnissen der Laborversuche ist festzuhalten, dass die Kontakt- bzw. Aufenthaltszeit des Grubenwassers mit dem Kalkstein von enormer Bedeutung ist. Dies konnte in der ersten Versuchsreihe mit den Einzelsäulenversuchen und dem Standversuch verdeutlicht werden, dass bei genügend hoher Aufenthaltszeit eine dauerhafte Anhebung des pH-Werts auf > 7 und ein netto-alkalisches Wasser erzeugt werden kann. Unter diesen Bedingungen erfolgt auch eine Verminderung der Eisenkonzentration von >10 mg L⁻¹ auf unter 1 mg L⁻¹.

Dagegen führten die kombinierten Säulenversuche nur zu einem bedingt zufriedenstellendem Ergebnis, da die Kontaktzeit zu gering gewählt war. Der Austrag aus dem Kompost sowie die Reaktion des Kalkstaubes bewirken zwar kurzfristig positive Veränderungen, die sich auf einen längeren Zeitraum jedoch nicht bestätigen. Dennoch lieferten die Versuche wertvolle Daten über den Nitrat- und Ammoniumaustrag, der bei den bisherigen Arbeiten oft nicht bzw. nur unzureichend dokumentiert wurde. Wie bei den Laborversuchen herausgefunden wurde, ist nur mit einem kurzzeitigen Austrag von Nährstoffen aus dem RAPS-System zu rechnen. Des Weiteren ermittelte SIMON (2003) eine Formel für den Stickstoffaustrag auf der Datengrundlage der im Kap. 3 und Kap. 4 beschriebenen Laborversuche.

5 Aufbau der Pilotanlage

Auf Basis der Monitoringarbeiten von Tamme (2002), Schindler (2003), Simon (2003) und der Ergebnisse aus den Säulenversuchen wurde eine kleinmaßstäbliche Pilotanlage am Hagentalstollen errichtet und im Februar 2003 in Betrieb genommen, mit der Maßgabe, erhebliche Mengen an Eisen und Mangan aus dem Grubenwasser zu entfernen.

Die Anlage bestand aus drei jeweils 1 m³ Volumen umfassenden Containern, der erste Container diente als Absetzbecken, im zweiten wurde

das RAPS-System mit einer Mischung aus Kalkstein und Kompost (Pferdemist) installiert und im dritten Container wurde ein aerobes Wetland errichtet. Eine ausführliche Beschreibung zum System und zum Versuchsablauf ist in HASCHBERGER & WOLKERDORFER (2005) zu finden. Innerhalb der Anlage wurden vier Beprobungsstellen eingerichtet: jeweils am Einlauf jedes Containers (MP 11 – MP 13) und am Auslauf von Container 3 (MP14).

Nach Einstellung der optimalen Durchflussraten und Verweilzeiten des Grubenwassers in den einzelnen Containern, konnte der Gesamteisengehalt von den anfänglich mehr als 20 mg L⁻¹ auf 5 mg L⁻¹ reduziert werden, der pH-Wert konnte von 5,5 auf pH 7 angehoben. Die Alkalinität wurde von 0,2 mmol L⁻¹ auf 0,7 mmol L⁻¹ erhöht, die Acidität wurde von 1,1 mmol L⁻¹ auf 0,6 mmol L⁻¹ erniedrigt. Der Nitrataustrag aus dem RAPS-System (Container 2) ging von > 4 mg L⁻¹ auf 0,3 mg L⁻¹ zurück.

Bedauerlicherweise fiel diese Pilotanlage zwischenzeitlich dem Vandalismus zum Opfer (Mitte Juni 2003, Frühjahr 2004), so dass eine Wiederinbetriebnahme nicht mehr möglich war. Dennoch zeigte die Pilotanlage, dass die im Labor gewonnenen Parameter als Grundlage für eine Vor-Ort-Anlage geeignet sind.

6 Fazit

Mit den Laborversuchen und der ersten Feldstudie mit der kleinmaßstäblichen Pilotanlage konnte bewiesen werden, dass dieser gewählte Systemaufbau erste Reinigungsfolge erzielt hat und das auf lange Sicht gesehen das Grubenwasser aus dem Hagentalstollen mit dieser Reinigungsvariante erfolgreich zu reinigen ist. SIMON (2003) hat in seiner Arbeit dazu bereits eine großmaßstäbliche Anlage, zunächst für eine Lebensdauer von 25 Jahre, dimensioniert und bemessen.

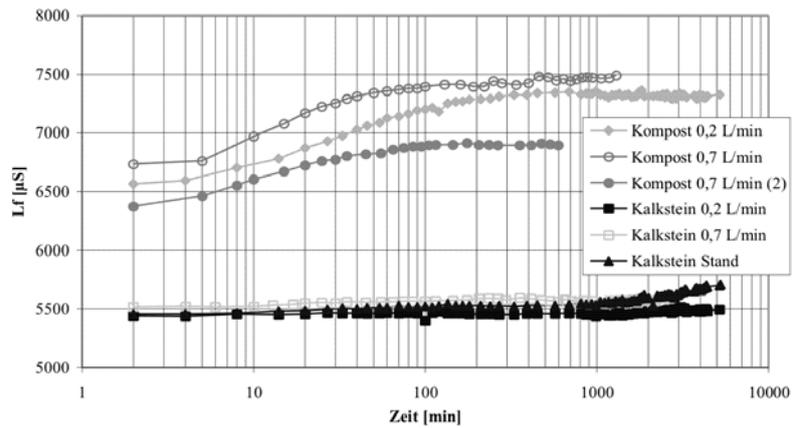


Abb. 5: Leitfähigkeitsveränderungen bei den Einzelsäulenversuchen und dem Standversuch.

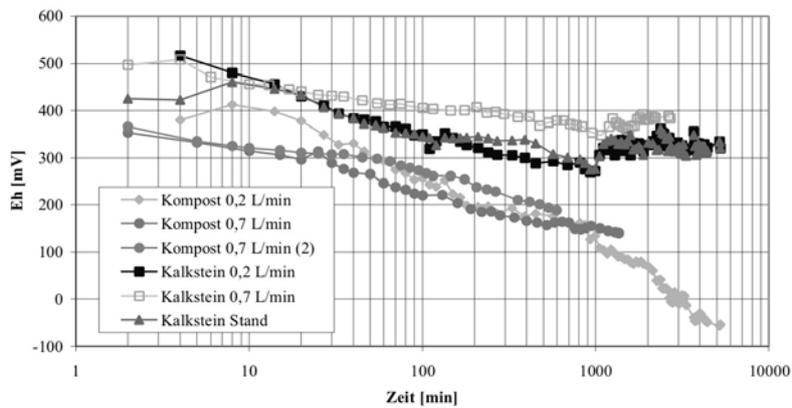


Abb. 6: Redoxpotentialveränderungen bei den Einzelsäulenversuchen und dem Standversuch.

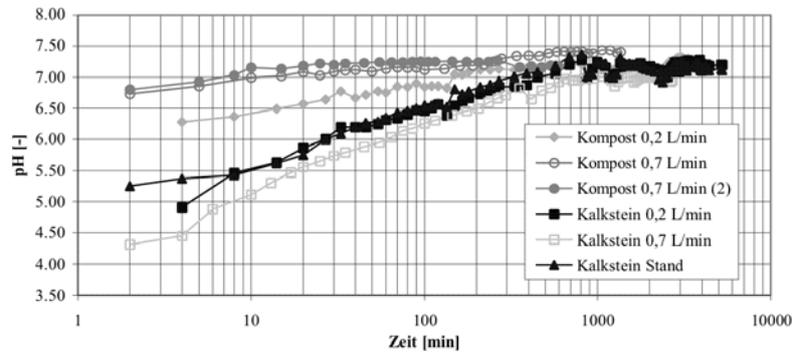


Abb. 7: pH-Wert-Veränderung bei den Einzelsäulenversuchen und dem Standversuch.

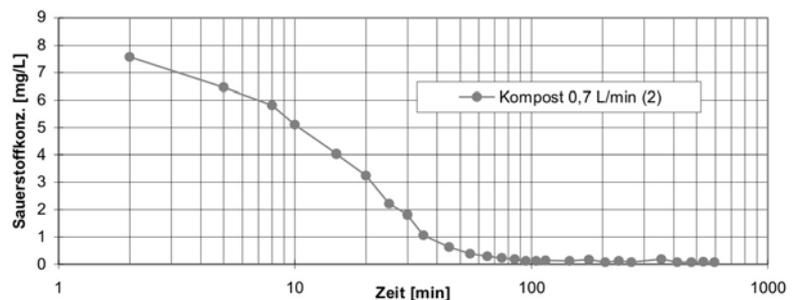


Abb. 8: Sauerstoffveränderung bei dem Kompostversuch mit 0,7 L/min Durchfluss.

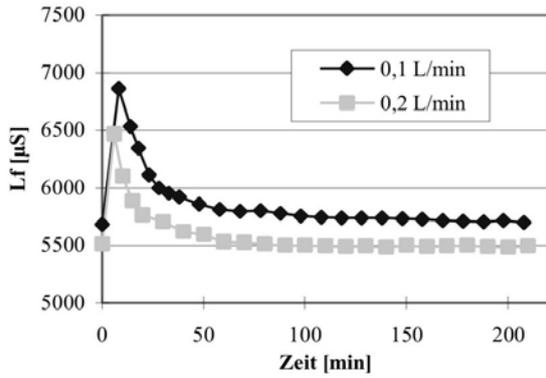


Abb. 9: Leitfähigkeitsveränderung bei den kombinierten Säulenversuchen.

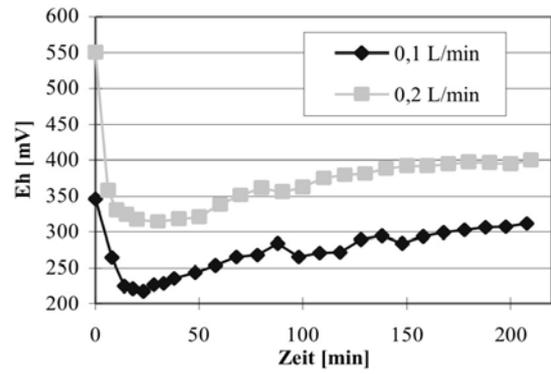


Abb. 10: Redoxpotential-Veränderung bei den kombinierten Säulenversuchen.

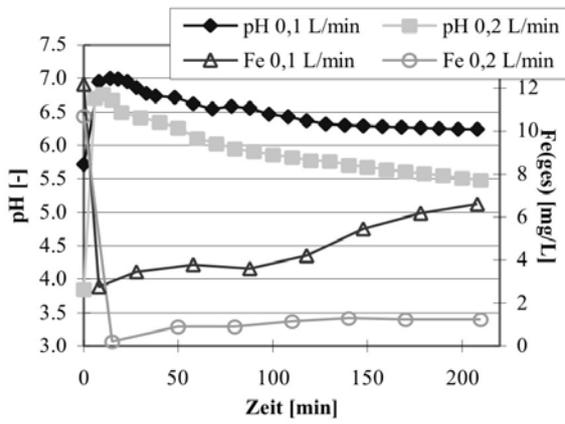


Abb. 11: Veränderung des pH-Wertes und der Gesamteisen-Konzentration bei den kombinierten Säulenversuchen.

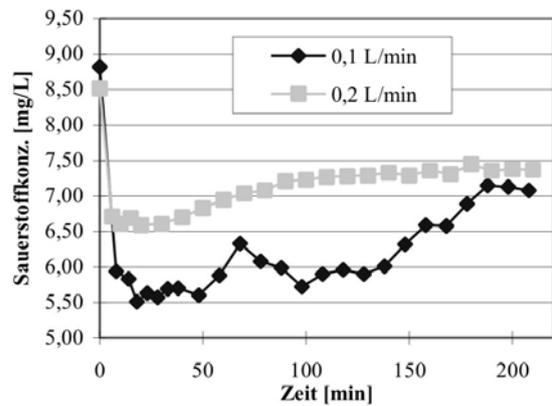


Abb. 12: Veränderung der O₂-Konzentration bei den kombinierten Säulenversuchen.

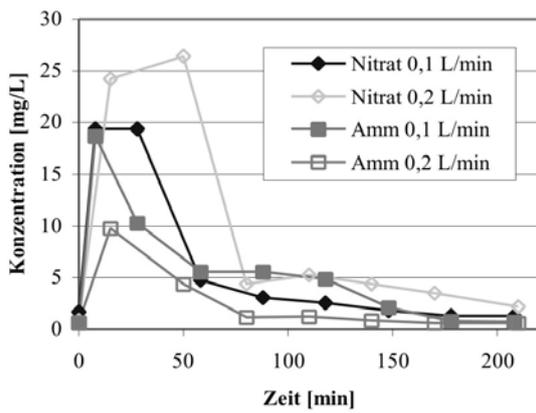


Abb. 13: Nitrat/Ammonium-Konzentrationen bei den kombinierten Säulenversuchen.

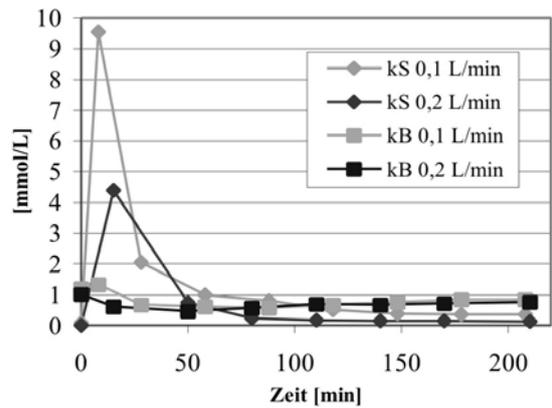


Abb. 14: K_B-/K_S-Werte bei den kombinierten Säulenversuchen.

7 Danksagung

Wir bedanken uns bei der BST Mansfeld GmbH & Co KG, der Bezirksregierung Magdeburg, des Forstamtes Gernrode und des Schützenvereins Gernrode für die Unterstützung Vorort.

Diese Arbeit wurde teilweise finanziert durch die EU-Projekte PIRAMID (EVK1-CT-1999-00021) und ERMITE (EVK1-CT-2000-00078).

8 Literatur

- ANDERS, D. (2002): Zeitbombe tickt im Kupferberg. – Mitteldeutsche Zeitung – Quedlinburger Harz-Bote, 04.11.2002; Quedlinburg.
- BODEMANN, H. (1987): Verwahrungsdokumentation vom Grubenrevier Hohenwarte in der Betriebsabteilung Straßberg. – 12 S.; Rottleberode [unveröff.] (VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode).
- HASCHE-BERGER, A. & WOLKERSDORFER, C. (2005): Pilot Scale RAPS-System in Gernrode/Harz Mountains. – In: MERKEL, B. J. & HASCHE-BERGER, A.: Uranium in the Environment. – S. 317-328, 8 Abb., 1 Tab.; Heidelberg (Springer).
- MOHR, K. (1993): Geologie und Minerallagerstätten des Harzes. – 2. Aufl., 496 S., 37 Tab., Kt., Faltbl.; Stuttgart (Schweizerbart).
- PFEIFFER, D. & WILKE, U. (1984): Hydrogeologisches Gutachten zur Grubenverwahrung des VEB Fluß- und Schwerspatbetriebes Rottleberode, Grubenrevier Hohe Warte bei Gernrode. – 24 S.; Nordhausen [unveröff.] (VEB Hydrogeologie Nordhausen).
- SCHINDLER, S. (2003): Hydrogeochemische Untersuchung des Grubenwassers im Hagenbachtal bei Gernrode/Harz. – 146 S., 77 Abb., 11 Tab., 29 Anl.; Freiberg (Unveröff. Dipl.-Arb. TU Bergakademie Freiberg).
- SIMON, J. (2003): Konzipierung einer passiven Grubenwasserreinigungsanlage im Hagenbachtal bei Gernrode/Harz. – 169 S., 97 Abb., 24 Tab.; Freiberg (Unveröff. Dipl.-Arb. TU Bergakademie Freiberg).
- STOLLE, P. (1984): Bergschadenkundliche Analyse vom Grubenrevier Hohenwarte (WA Strassberg). – 26 S.; Rottleberode [unveröff.] (VEB Fluß- und Schwerspatbetrieb Werk Rottleberode).
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. – 3. Aufl., 1022 S.; New York (Wiley & Sons).
- TAMME, S. (2002): Naturnahe Reinigung kontaminierter Bergwerkswässer – Bemessung und Entwurf eines konstruierten Feuchtgebietes bei Gernrode/Harz. – 132 S., 44 Abb., 13 Tab., 18 Anl.; Freiberg (Unveröff. Dipl.-Arb. TU Bergakademie Freiberg).