

**Hydrochemische Prozesse und Cyanid-Freisetzung  
in Eisenhüttenaltsanden und Gichtgasschlämmen  
sowie Cyanid-Abbau in Oberflächengewässern und  
in einer Pflanzenkläranlage**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Geologie/Paläontologie

am Fachbereich Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

vorgelegt von

Wolfgang Greminger  
geb. in Oberhausen

Mainz  
25.Mai 2015

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 21.05.2015

**Erklärung:**

Hiermit versichere ich gemäß § 10 der Promotionsordnung vom 24.07.2007, dass ich diese als Dissertation vorgelegte Arbeit selbständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe. Sie ist weder als Prüfungsarbeit für eine andere Prüfung noch ganz oder teilweise als Dissertation an einer anderen Fakultät oder einem anderen Fachbereich eingereicht worden.

Oberhausen, den 11.12.2014



**ZUSAMMENFASSUNG**

Im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen an zwei ca. 100 bis 120 Jahre alten Sandbergen aus Eisenhüttenaltsanden und angegliederten Schlammteichen wurden in der Originalsubstanz Cyanid-Belastungen von meist deutlich unter 100 mg/kg festgestellt, während Eluatuntersuchungen nach DIN 38414 S 4 und auch Säulenversuche nach BBodSchV fast ausnahmslos ohne positiven Befund blieben. Bei positivem Befund waren in den Eluaten nur Spuren an Cyaniden (CN) enthalten.

Im Gegensatz dazu wurde in den an den Ausläufen der Entwässerungsanlagen austretenden Sickerwässern permanent eine Belastung durch Cyanide meist deutlich über den Geringfügigkeits-schwellenwerten nach LAWA (2004) festgestellt. Mit der Zeit war festzustellen, dass die Konzentrationen und auch das Auftreten von leicht freisetzbaren Cyaniden zeitlich und standortabhängig recht unterschiedlich waren.

Zur Feststellung, welche physiko-chemischen Vorgänge für den Cyanid-Austrag verantwortlich sind, wurde mit einer Literaturrecherche zur Entstehung von Hüttensanden und Gichtgasschlämmen und den dabei ablaufenden chemisch-physikalischen Vorgängen das Verhalten von Cyaniden im Untergrund recherchiert.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden die vorhandenen Analysenreihen dahingehend ausgewertet, durch welche Prozesse CN im Boden freigesetzt und über den Wasserpfad ausgetragen werden. Cyanide sind eine sensibel reagierende Schadstoffgruppe, die auf folgende Parameter intensiv reagieren:

pH-Wert, Redoxverhältnisse, Verwitterungsprozesse (Karbonatisierung, Glasverwitterung), Gleichgewichtseinstellung, Sorption, Wassermengen, Zeit

Anschließend wurden Untersuchungen mit modifizierten und bis zu 28 Tage dauernden Trog- und Säulenversuchen durchgeführt, die dann tatsächlich zeigten, dass eine gute Korrelation zwischen den CN-Gehalten in den Eluaten aller untersuchten Feststoffe, Schichtenwasser und dem Sickerwasser vorliegt. Die Bilanzierung der Versuche ergab eine sehr hohe Austragsrate für die Cyanide.

Weiterhin wurde das Verhalten der Cyanide in den abstromigen Oberflächengewässern untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Atmosphäre und das Licht Einfluss auf den Abbau der freien Cyanide ausüben.

Die Untersuchungen ergaben weiterhin, dass ein offenes System gegenüber atmosphärischen Bedingungen innerhalb einer kleinen Versuchs-Pflanzenkläranlage zu einer natürlichen Reduzierung von leicht freisetzbaren Cyaniden führt und somit günstige Einleitbedingungen für das Wasser schafft.

Die Überprüfung der Probennahmetechniken für Wasserproben, die auf Cyanide untersucht werden sollen, ergab, dass der Einfluss der sogenannten "Stabilisierung mit NaOH" auf die Cyanid-Species Verteilung in Abhängigkeit der ursprünglichen pH-Verhältnisse zu einer Überbewertung von freien Cyaniden von 10 bis zu mehr als 50 % führt.

Bei den Auswertungsprozessen wurden PHREEQC-Berechnungen zu folgenden Themen durchgeführt:

- Bestimmung der Species-Verteilung,
- Prüfung des Einflusses der Mineralisation auf den pH-Wert,
- Einfluss von atmosphärischen Bedingungen auf die Cyanid-Species Verteilung,
- Modellierung von Transportvorgängen mit Gleichgewichtseinstellung, Karbonatisierung und Sorption,
- Einfluss der NaOH-Zugabe auf die Cyanid-Species Verteilung

Insgesamt konnten mit dieser Vorgehensweise und mit den ausschließlich im Rahmen von gewerblichen Arbeiten durchgeführten Untersuchungen die chemisch-physikalischen Vorgänge in den zu untersuchenden Arealen nachvollzogen werden.

**SUMMARY**

In the context of risk assessments at sandhills made of about 100 to 120 years old sands of iron works and attached ponds of sludge were materials with cyanide pollution of considerably below 100 mg/kg noticed. Eluate examinations according to DIN 38414 S4 and also column trials according die BBodSchV produced only rarely a small positive report.

The percolating water however, which leaks through the drainages systems, showed an ongoing alternating pollution due to the cyanide.

After a reference research about physico-chemical proceedings at the origination of the concerning materials and the reactions of cyanide in the subsurface, the existent analysis were evaluated to the effects, which release the cyanide in the materials and transport them with the percolating drainage water. The pollutant reacts intensively on following parameters:

pH-Value, redox component, weathering process, adjustment of the equation, sorption, quantity of water and time

Next, modified longtime tray and column trials were implemented, which generated a good correlation among the CN-concentration in the eluates of the analysed substances, formation water and the percolating water in the case of a very good holding installment of the cyanide.

Furthermore the cyanide reaction was tested in the following surface water and in a pilot constructed wetland. There it showed, that light effects an the atmospheric conditions affect the cyanid species distribution.

Finally, the influence of NaOH-additon to CN-polluted water specimen on the CN-composition was investigated. The investigation showed an overestimation of free cyanide in depend of the originally pH-conditions from 10% to more than 50%.

The evaluations were supported by PHREEQC-computations:

- Determination of the distribution of CN-species
- Influence of minerals on pH-Value
- Influence of atmospheric conditions on the distribution of CN-species
- Modelling of transport with influence of equation, weathering and sorption
- Influence of NaOH-addition on the CN-species composition

Altogether, the physico-chemical processes in the studied areas were reproduced exclusively with commercial research.



**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

Ag	Silber
Al	Aluminium
As	Arsen
Au	Gold
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cl	Chlor
CN	Cyanide
CN <sub>ges</sub>	Gesamtcyanide
CN <sub>if</sub>	freie Cyanide
CN <sub>kompl</sub>	komplexe Cyanide
Co	Kobalt
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
Cr	Chrom
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
EC	elektr. Leitfähigkeit
E <sub>n</sub>	Redoxpotential (Standardwasserstoffelektrode)
Fe	Eisen
FNU	<b>Formazine Nephelometric Unit</b> (Streulichtmessung (90°) gemäß ISO 7027) = Trübungsmaß
H	Wasserstoff

HCl	Salzsäure
HCN	Blausäure
Hg	Quecksilber
hPa	Hektopascal
K	Kalium
K <sub>B</sub>	Stabilitätskonstante
l	Liter
LAWA	Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser
mg	Milligramm
Mn	Mangan
µg	Mikrogramm
µS	Mikro-Siemens
N	Stickstoff
Na	Natrium
n. b.	nicht bestimmt
n. g.	nicht gemessen
Ni	Nickel
n. n.	nicht nachweisbar
P	Phosphor
Pb	Blei
pE	Ionenaktivität
PKA	Pflanzenkläranlage
Q	Wassermenge
r	Korrelationskoeffizient
S	Schwefel
s	Sekunde

Si	Silizium
Sn	Zinn
Ti	Titan
USGS	<b>United States Geological Survey</b>
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenz
Zn	Zink

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>Erklärung</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung</b>	<b>II</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>III</b>
<b>Summary</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Cyanide	3
2.2 Hüttensande, Gichtgas und Gichtgasschlämme	4
2.3 Verhalten von Cyaniden im Untergrund	9
<b>3. Durchgeführte Arbeiten</b>	<b>14</b>
<b>4. Standortbeschreibungen</b>	<b>24</b>

	<b>Seite</b>
<b>5.            Untersuchungsergebnisse</b>	<b>34</b>
5.1            Grundwasser- und Sickerwasseruntersuchungen am Standort 1	34
5.1.1          Vorbemerkungen	34
5.1.2          Quelle Bach 2 (Qu 10 a)	34
5.1.3          Zulauf Sandberg	35
5.1.4          Sickerwasseruntersuchungen	36
5.1.4.1        Sickerwasser im Luftschutzbunker	37
5.1.4.2        Sickerwasser im Schlammteich	39
5.1.4.3        Sickerwasser aus Bach 1, Bach 2 und dem Sammelteich	39
5.1.4.3.1      Sickerwasser Bach 1	39
5.1.4.3.2      Sickerwasser Bach 2	42
5.1.4.3.3      Vergleich der Cyanid-Gehalte der Bachwässer	45
5.1.4.3.4      Wasser des Sammelteiches	47
5.2            Sickerwasser am Standort 2	68
5.2.1          Vorbemerkungen	68
5.2.2          Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen	69
5.3            Laboruntersuchungen mit Trog und Säulenversuchen	83
5.3.1          Vorbemerkungen	83
5.3.2          Ergebnisse der Trogversuche	84
5.3.2.1        Sande vom Uferrand des alten Schlammteiches	84
5.3.2.2        Verfestigte Gichtgasschlämme	85
5.3.2.3        Alte Hüttensande	85
5.3.2.4        Bilanzierung der Trogversuche	87
5.3.3          Ergebnisse der Säulenversuche	89
5.3.3.1        Versuchsdurchführung	89
5.3.3.2        Ergebnisse der Säulenversuche	90
5.3.3.2.1      Sande vom Uferrand des alten Schlammteiches am Standort 2	90
5.3.3.2.2      Verfestigte Gichtgasschlämme des Standortes 2	90
5.3.3.2.3      Alte Hüttensande des Standortes 2	90
5.3.3.2.4      Alte Hüttensande des Standortes 1	92
5.3.3.2.5      Bilanzierung der Säulenversuche des Standortes 2	93

	<b>Seite</b>	
5.4	Simulation von Transportvorgängen	101
5.4.1	Vorbemerkungen	102
5.4.2	Modellierung für den Standort 1	106
5.4.3	Modellierungen für den Standort 2	109
5.5	Überprüfung der Probennahmetechniken für Wasserproben	113
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>118</b>

---

<b>Tabellen im Text</b>	<b>Seite</b>	
1	Klassifikation und Kennwerte von Cyaniden	3
2	Stabilitätskonstanten einiger CN-Komplexe bei Raumtemperatur	4
3	Chemische Zusammensetzung von Hüttensanden	5
4	Zusammenstellung der durchgeführten Auswertungen und Berechnungen	14
5	Zusammenstellung der Feldarbeiten an den Standorten 1 und 2	15
6	Zusammenstellung der Laboranalysen für die Standorte 1 und 2	18
7	Standortbeschreibungen	30
8	Zusammenstellung von Kennwerten für das Wasser aus Bach 1	40
9	Zusammenstellung von Kennwerten für das Wasser aus Bach 2	43
10	Zusammenstellung von Kennwerten für das Teichwasser	50
11	Indizien für den Einfluss der Photolyse im Teichwasser	56
12	Ergebnisse der chemisch-physikalischen Feldmessungen vom 23.09.2013	59
13	Vergleich Rohwasser mit Reinwasser	60
14	Ergebnisse des Belüftungsversuches vom 06.08.2014	64
15	CO <sub>2</sub> -Gehalt in der Bodenluft der PKA	65
16	Ergebnisse des Stresstests an der PKA vom 08.09.2014 bis zum 15.09.2014	66
17	Abflussmengen am Standort 2	69
18	Zusammenstellung von statistischen Kennwerten für den Cyanid- Gehalt im Sickerwasser am Standort 2	71
19	Korrelationsuntersuchungen zwischen Niederschlagsintervallen und Cyaniden	72
20	Vergleich der Wasserchemie nach Gleichgewichtsberechnung mit der Atmosphäre	80
21	Bilanzierung der Trogversuche	88
22	Ergebnisse der pH-Wert-, Leitfähigkeits- und Redoxpotential- messungen an künstlichem und natürlichem Regen	92

		<b>Seite</b>
23	Eingangsdaten der Bilanzierung der Säulenversuche mit Sanden vom Uferrand des alten Schlammteiches	95
24	Bilanzierung des Säulenversuches mit Sanden vom Uferrand des alten Schlammteiches	96
25	Eingangsdaten der Bilanzierung der Säulenversuche mit Gichtgasschlämmen	96
26	Bilanzierung des Säulenversuches mit Gichtgasschlämmen	97
27	Eingangsdaten der Bilanzierung der Säulenversuche mit alten Hüttensanden	98
28	Bilanzierung des Säulenversuches mit alten Hüttensanden	99
29	Herstellung von künstlichem Regen	102
30	Hauptdaten für künstlichen Regen	102
31	Ergebnisse von Molalitäten aus Vergleichsberechnungen für synthetischen Sommerregen und extern zulaufendem Wasser	105
32	Änderung des pH-Wertes und der Molalitäten ausgewählter Parameter im Rahmen der Modellierung für den Standort 2	111
33	Einfluss von Probennahmetechniken auf die Cyanid-Konstellation	113
34	Einfluss der Stabilisierung von Wasserproben mit NaOH, PHREEQC-Simulation	116



<b>Abbildungen im Text</b>	<b>Seite</b>
1 Massenströme in einer Hochofenanlage	5
2 Chemische Reaktionen für die Cyanid-Bildung und deren ungefähre Lage im Hochofen	8
3 Prädominanzdiagramm für Cyanide	12
4 Aufbau der Trogversuche	21
5 Aufbau der Säulenversuche	21
6 Lageplan des Standortes 1	25
7 Überhöhter Untergrundschnitt durch das Gelände des Standortes 1	26
8 Lageplan des Standortes 2	27
9 Überhöhter Querschnitt durch das Gelände des Standortes 2	28
10 Überhöhter Längsschnitt durch das Gelände des Standortes 2	29
11 Quelle und Oberlauf von Bach 2 am 27.03.2010	34
12 PIPER-Diagramm der Wasseranalysen aus den Jahren 2013 und 2014	38
13 Der Unterlauf von Bach 1	39
14 Cyanid-Species Verteilung des Wassers aus Bach 1	41
15 Zusammenhang zwischen pH-Wert und Cyanidkomplexen im Wasser aus Bach 1	41
16 Mündungsbereich von Bach 2	42
17 Cyanid-Species Verteilung des Wassers aus Bach 2 vom 23.09.2013	43
18 Zusammenhang zwischen pH-Wert und Cyaniden im Wasser aus Bach 2	44
19 Erläuterung eines Boxplots	46
20 Zusammensetzung der Cyanidbelastung der Bachwässer	46
21 Der Sammelteich mit seinen Zu- und Abläufen	47
22 Einflussgrößen auf das Wasser des Sammelteichs	49
23 Zusammensetzung der Cyanidbelastung des Teichwassers	51
24 Cyanid-Species Verteilung im Teichwasser vom 23.09.2013	52
25 Analysenergebnisse der Probennahme vom 23.09.2013	53

---

		<b>Seite</b>
26	Analysenergebnisse der Probennahme vom 24.10.2013 und 02.11.2013	54
27	Eng begrenzter Algenwuchs im Sammelteich	55
28	Versuchs PKA am Standort 1	57
29	Schnitt durch die Pflanzenkläranlage mit Analysenergebnissen auf CN in der Originalsubstanz	58
30	Vergleich der Cyanid-Species-Verteilung des Teichwasser mit PHREEQC-Berechnungen	61
31	pH-Wert gegen $CN_{if}$ -Gehalt im Reinwasser	62
32	Ergebnisse des Pumpversuches an der PKA vom 21.07.2014	63
33	Ergebnisse des Belüftungsversuches mit Teichwasser	64
34	Ergebnisse des Stresstests für freie Cyanide	67
35	Oberirdische Entwässerung Sandberg Standort 2	68
36	PIPER-Diagramm der Wasseranalysen aus den hydrologischen Jahren 2008 bis 2011	70
37	Cyanid-Species-Verteilung im Sickerwasser von 2008 bis 2011	74
38	Zusammenhang zwischen pH-Wert und Blausäure, 2008-2011	75
39	Einfluss des Eisengehaltes auf den $CN_{kompl}$ -Gehalt im Sickerwasser, 2008 bis 2011	76
40	Einfluss des Sulfatgehaltes auf den $CN_{kompl}$ -Gehalt im Sickerwasser, 2008 bis 2011	76
41	Korrelationsanalysen zwischen dem pE-Wert und dem Anteil an Cyanoferraten	77
42	Abhängigkeit zwischen dem pE-Wert und der Molalität von HCN, 2008 bis 2011	77
43	Cascaden im Bachbett am Standort 2	78
44	Änderung der Verteilung der Cyanidspecies infolge Gleichgewicht mit der Atmosphäre	80
45	Zusammensetzung der Cyanidbelastung des Sickerwassers von 2008 bis 2011	81
46	pH-/pE-Provinzen der Cyanoferrate und der Blausäure im Sickerwasser des Standortes 2	82

---

		<b>Seite</b>
47	links: Untergrundaufbau am Randes des Schlammteichs; rechts: alte Sande am Südrand des Standortes 2	83
48	Ergebnisse der Trogversuche	86
49	Zusammenhang zwischen der el. Leitfähigkeit und dem $CN_{\text{kompl}}$ -Gehalt	87
50	Ergebnisse der Säulenversuche	91
51	Ergebnisse eines Säulenversuches mit Hüttensande vom Standort 1	93
52	Berechnungsgrundlage der Cyanid $_{\text{kompl}}$ -Elution mit Sanden vom Uferrand des alten Schlammteiches	95
53	Berechnungsgrundlage der Cyanid $_{\text{kompl}}$ -Elution mit verfestigten Gichtgasschlämmen	97
54	Berechnungsgrundlage der Cyanid $_{\text{kompl}}$ -Elution mit alten Hüttensanden	98
55	$CN_{\text{kompl}}$ -Rückhaltung während der Säulenversuche	100
56	CN-Hauptspecies nach Durchlauf von drei Reaktionen in Abhängigkeit von der initialen Lösung	104
57	Längsschnitt durch den Gerinneverlauf von Bach 2	106
58	Trapezartige Struktur aus zementiertem Schotter am Ende von Bach 2	107
59	Hydrochemisches Profil über das Gerinne von Bach 2	108
60	CN-Species Verteilung nach Transportmodellierung mit PHREEQC	109
61	Änderung des pH-Wertes bei der Modellierung für den Standort 2	111
62	Änderung der CN-Species in Abhängigkeit der erfolgten Reaktionen	111
63	CN-Species Verteilung nach Modellierung für den Standort 2	111

**Anhänge****1                    Literaturverzeichnis****2                    Methodenverzeichnis****3                    Ergebnisse chemischer Analysen**

Tabelle A:            Anorganisches Schadstoffspektrum in Hüttenaltsanden, Standort 1

Tabelle B1:          Anorganisches Schadstoffspektrum in roten Schlämmen, 10/2000

Tabelle B2:          Anorganisches Schadstoffspektrum in schwarzen Schlämmen, 1988

Tabelle B3:          CN-Gehalte in roten und schwarzen Schlämmen, 2008

Tabelle C1:          Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Wasser aus Bach 1

Tabelle C2:          Ergebnisse der Laboranalysen auf Cyanide am Wasser aus Bach 1

Tabelle D1:          Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Wasser aus Bach 2

Tabelle D2:          Ergebnisse der Laboranalysen auf Cyanide am Wasser aus Bach 2

Tabelle E:            Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Wasser aus  
Qu 10a und extern zulaufendem Oberflächenwasser

Tabelle F 1:          Ergebnisse der chemischen Laboranalysen auf Cyanide am Teichwasser

Tabelle F 2:          Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Teichwasser vom 23.09.2013

Tabelle G:            Ergebnisse der Reinwasseruntersuchungen

Tabelle H:            Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den  
Jahren 2007 bis 2012

Tabelle I: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 von 06/2013 bis 10/2013

Tabelle J: Ergebnisse der Trogversuche und Säulenversuche, 2012

Tabelle K: Ergebnisse eines Säulenversuches mit Hüttensanden vom Standort 1, 2014

**4 PHREEQC - Dateien**

## 1. Einleitung

In den erzführenden Zonen der deutschen Mittelgebirge begann der Eisenabbau bereits in der Antike durch die Kelten (SWR 2011). Die Verarbeitung der Erze wurde damals vor Ort in kleinen Öfen durchgeführt.

Für das Mittelalter sind die ersten Hüttenwerke dokumentiert (KRÖHNERT 2006). Mitte des 19. Jahrhunderts begann die großindustrielle Anlage von Hüttenwerken und zwar besonders in der Nähe von Flüssen (Wasserver- und -entsorgung). Die bei der Eisenproduktion anfallenden Reststoffe wie Hüttensande und Gichtgasschlämme wurden zunächst in der Nähe der Standorte abgelagert, später wurden dann externe Standorte gesucht. Man fand diese in nahegelegenen Tälern, die bis in die 1970er Jahre über Seilbahnen bzw. über Druckrohrleitungen mit Hüttensanden und Gichtgasschlämmen beschickt wurden. So entstanden mit der Zeit viele ha große und zum Teil mehr als 60 m hohe Sandberge, in die Schlammteiche integriert bzw. angelagert wurden.

Obwohl bei den beiden untersuchten historischen Standorten keine Schriftlichkeiten mehr über die Schüttvorgänge existieren, kann nach den durchgeführten Untersuchungen festgestellt werden, dass die Sandberge und Schlammteiche seinerzeit nach den damaligen Möglichkeiten und Ansprüchen technisch gut durchdacht angelegt worden sind. Für die Entwässerung der Areale wurden u. a. die in den Tälern verlaufenden Bachläufe verwendet bzw. die Bachläufe wurden zum Teil umgelegt, wobei es teilweise Hinweise darauf gibt, dass die nun unter den Sandbergen verlaufenden Gerinne so ausgebaut worden sind, dass sie auch nach 100 und mehr Jahren Betriebsdauer reibungslos arbeiten. Die bei den untersuchten Standorten abgeführten Wassermengen belaufen sich zwischen ca. 55000 m<sup>3</sup>/a bis zu ca. 100000 m<sup>3</sup>/a.

Im Rahmen von Gefährungsabschätzungen wurden in den o. g. Materialien in der Originalsubstanz u. a. Cyanid-Belastungen von meist unter 100 mg/kg festgestellt. Eluatuntersuchungen nach DIN 38414 S 4 und auch Säulenversuche nach BBodSchV erbrachten nur selten einen geringen positiven Befund. Im Gegensatz dazu wurde in den an den Ausläufen der Entwässerungsanlagen austretenden Sickerwässern permanent eine Belastung durch Cyanide festgestellt. Die Cyanid-Gehalte lagen dabei meist deutlich über den Geringfügigkeitsschwellenwerten nach LAWA (2004), wobei mit der Zeit festzustellen war, dass die Konzentrationen und auch das Auftreten von leicht freisetzbaren Cyaniden zeitlich und standortabhängig recht unterschiedlich waren.

Zur Feststellung, welche physiko-chemischen Vorgänge für den Cyanid-Austrag verantwortlich sind, wird mit einer Literaturrecherche zur Entstehung von Hüttensanden und Gichtgasschlämmen und den dabei ablaufenden chemisch-physikalischen Vorgängen das Verhalten von Cyaniden im Untergrund recherchiert. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse werden die vorhandenen Analysenreihen dahingehend ausgewertet, durch welche Prozesse CN im Boden freigesetzt und über den Wasserpfad ausgetragen werden.

Danach werden durch den Verfasser modifizierte und bis zu 28 Tage dauernde Trog- und Säulenversuche mit Hüttensanden und Gichtgasschlämmen beschrieben und ausgewertet, und weiterhin das Verhalten der Cyanide in den anschließenden Oberflächengewässern und in einer Pilot-Pflanzenkläranlage untersucht.

Zuletzt wird die Probennahmetechnik für Wasserproben, die auf Cyanide untersucht werden sollen, dahingehend überprüft, ob der Einfluss der sogenannten „Stabilisierung mit NaOH“ auf die Cyanid-Species-Verteilung in Abhängigkeit der ursprünglichen pH-Verhältnisse zu einer Beeinflussung des Anteils an freien Cyaniden führt.

Die Auswertungen werden durch PHREEQC-Berechnungen unterstützt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Cyanide

In den Deutschen Einheitsverfahren (DEV) wird zwischen Gesamtcyaniden und leicht freisetzbaren Cyaniden differenziert. Den leicht freisetzbaren Cyaniden werden dabei die Blausäure (HCN), die Alkali- und Erdalkalisalze der Blausäure und die schwach komplexen Cyanide des Cd, Zn, Ag und Cu zugeordnet. Zu den nicht leicht freisetzbaren Cyaniden werden dagegen die starken CN-Komplexe des Au, Co und Fe gezählt. In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die Definitionen und einige Kennwerte von - in den zu behandelnden Ablagerungen denkbaren - Cyaniden zusammengestellt.

Tabelle 1: Klassifikation und Kennwerte von Cyaniden (IFA GESTIS-Stoffdatenbank 2012)

leicht freisetzbare Cyanide				
Name	Einheit	Cyanwasserstoff (Blausäure)	Natriumcyanid (Zyannatrium)	Kaliumcyanid (Zyankali)
Formel	-	HCN	NaCN	KCN
Mol-Masse	g/mol	27,03	49,01	65,12
Wasserlöslichkeit	g/l	völlig mischbar	580 (20°C)	716 (25°C)
Dichte (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	0,69	1,6	1,55
Dampfdruck	hPa	816 (20°C)	1	-

Komplex gebundene Cyanide				
Name	Einheit	Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelb. Blutlaugensalz)	Kaliumhexacyanoferrat(III) (rot. Blutlaugensalz)	Eisen(III)hexacyanoferrat(II) (Berliner Blau)
Formel	-	$K_4(Fe^{II}(CN)_6)$	$K_3(Fe^{III}(CN)_6)$	$Fe^{III}_4(Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6)_3$
Mol-Masse	g/mol	368,34	329,26	859,23
Wasserlöslichkeit	g/l	337 (20°C)	464 (20°C)	schwer löslich
Dichte (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1,85 (wasserfrei)	1,85	1,8



Die Löslichkeit von komplex gebundenen Cyaniden wird von der Stabilität der Cyanokomplexe beeinflusst/begrenzt. Die Stabilität wird durch die Stabilitätskonstante  $K_B$  beschrieben. Mit  $K_B$  steigt auch die thermodynamische Stabilität des Komplexes in Wasser, d. h. unter identischen Bedingungen wird somit bei höherem  $K_B$  weniger Cyanid freigesetzt. In der nächsten Tabelle werden die Stabilitätskonstanten einiger Komplexe im Wasser zusammengestellt. Demnach würden unter identischen Bedingungen im Wasser wesentlich weniger Cyanoferrate freigesetzt als blei- bzw. zinkhaltige Cyanide.

Tabelle 2: Stabilitätskonstanten einiger CN-Komplexe bei Raumtemperatur

(HOLLEMANN & WIBERG 1995)

CN-Komplex	log $K_B$
<b>Pb(CN<sub>4</sub>)<sup>2-</sup></b>	10,3
<b>Zn(CN<sub>4</sub>)<sup>2-</sup></b>	20
<b>Fe(CN<sub>6</sub>)<sup>4-</sup></b>	37
<b>Fe(CN<sub>6</sub>)<sup>3-</sup></b>	44

## 2.2 Hüttensande, Gichtgas und Gichtgasschlamm

Bei Hüttensanden handelt es sich um Reststoffe aus Hüttenwerken der Erzverhüttung, die aus granulierten Hüttenschlacken erzeugt werden. Die Abbildung 1 zeigt einen Querschnitt durch einen Hochofen mit den beim Prozess entstehenden Massenströmen. Danach werden die angelieferten Rohstoffe wie Koks, Erzfraktionen und Zuschlagsstoffe zuerst über Siebmaschinen und Sinteranlagen konditioniert und dann in getrennten Bunkern zur Eingabe in den Hochofen bereitgestellt. Als Ergebnisse der Verhüttung fallen neben Roheisen Schlacken an, aus denen dann die Hüttensande hergestellt werden.

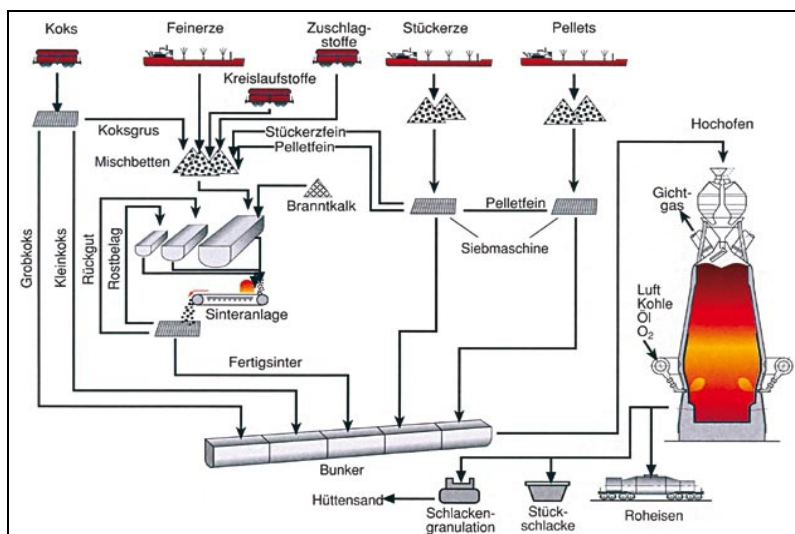


Abbildung 1: Massenströme in einer Hochofenanlage (in EHRENBURG 2006A; aus VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE VDEh 1999)

EHRENBURG (2006A) bezeichnet Hochofenschlacken als "nichtmetallische Kalkaluminatsilikatschmelzen". Nach TIGGES (2009) bestehen Hüttensande aus den chemischen Hauptkomponenten  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  und aus den Nebenkomponten  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{S}$  sowie den Alkalien  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über Hüttensandzusammensetzungen.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von Hüttensanden, Daten der Hüttensanddatei des FEhS - Instituts 1995 – 2006 (umgeschrieben nach EHRENBURG (2006B))

Parameter	Einheit	Mittel	Maximum	Minimum	Probenzahl
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Massen-%	36,4	41,2	33,5	53
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Massen-%	11,8	15,3	10,1	53
<b>FeO</b>	Massen-%	0,48	0,99	0,21	42
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Massen-%	0,91	2,45	0,43	42
<b>MnO</b>	Massen-%	0,30	0,53	0,09	53
<b>CaO</b>	Massen-%	39,2	42,5	34,6	53
<b>MgO</b>	Massen-%	8,9	12,4	5,3	53
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Massen-%	0,34	0,67	0,13	50
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Massen-%	0,46	0,96	0,10	53

Aus der Tabelle geht hervor, dass  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  mit im Mittel zusammen ca. 75 Massen-% bei weitem die Hauptbestandteile der Hüttensande darstellen. Ca. 20 Massen-% werden durch Aluminium- und Magnesiumoxid gestellt, während die anderen aufgeführten Oxide Nebenbestandteile darstellen.

Hüttensande gehören zu den latent (im Sinne von ruhend) hydraulischen Stoffen (EHRENBERG 2006A), d. h. sie können bei einer Anregung z. B. durch die Atmosphärrillen wasserhaltige Minerale wie Zeolithe bilden und erhärten. Die Hydratation von Hüttensanden wird in der Literatur als Korrosion beschrieben, wobei der Hydratationsmechanismus prinzipiell in zwei Schritte untergliedert werden kann:

1. Auslaugung / Auflösung der Glasstruktur
2. Bildung von Oberflächenschichten durch das Erscheinen von Sekundärphasen

Nach EHRENBERG (2006B) spielen beim Verfestigungsgrad neben der Zeit die Faktoren Reaktivität, Porosität, Sieblinie, Kornform, Granulationswasser, physikalisch-mineralogische Eigenschaften (Glasgehalt), Witterungsbedingungen und mechanische Verdichtung eine Rolle. Reaktionsprodukte an den Oberflächen ungemahlener Hüttensandkörner sind bereits einen Tag nach der Granulation erkennbar. Im Laufe der Jahre kann der Glühverlust der Hüttensande (Gehalte an chemisch gebundenem  $\text{H}_2\text{O}$  bis 6 Massen-% und  $\text{CO}$  bis 28 Massen-%) deutlich ansteigen. Als Anreger für diese Prozesse kann u. a. auch Calciumhydroxid (Kalkmilch) oder  $\text{CaO}$  dienen (TIGGES 2009). Des Weiteren tritt unter Einfluss des Wetters eine Glaskorrosion ein, worunter das Herauslösen von Ionen unter Einfluss von Wasser und wässrigen Lösungen (alkalische und saure Lösungen) verstanden wird. Im alkalischen Milieu werden Bestandteile des Glases freigesetzt und silikatische Strukturen zerstört. Bei einem Angriff durch reines Wasser können sowohl Auflösungs- als auch Auslaugreaktionen auftreten, ebenso wie bei aggressiveren Medien. Dabei spielt die Zeit eine wesentliche Rolle. Nach EHRENBERG (2006B) ist der Glasanteil der Hauptfaktor bei der Erhärtung.

Bei langsamer Abkühlung und in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung werden folgende kristalline Hauptphasen gefunden: Melilith [Mischkristall aus Gehlenit ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) und Äkermanit ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )]. Sind höhere  $\text{MgO}$ -Gehalte vorhanden, sind evtl. nachweisbar:

Merwinit ( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ),  
 $\text{CaS}$ ,  $\text{MnS}$ , Ilmenit ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) oder  
Perowskit ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ).

In älteren Ablagerungen können auch

Dicalciumsilikat ( $2 \text{ CaO} * \text{ SiO}_2$ ),

Monticellit ( $\text{CaO} * \text{ MgO} * \text{ SiO}_2$ ) und auch

MgO (Periklas) nachgewiesen werden.

Das beim Hochofenprozess anfallende überschüssige Gas wird als sogenanntes **Gichtgas** kontinuierlich abgeführt. STEUER (1986) benennt/beziffert die Hauptbestandteile des Gichtgases wie folgt:

18 - 20 %  $\text{CO}_2$

20 - 22 %  $\text{CO}$

3 - 5 %  $\text{H}_2$

55 %  $\text{N}_2$

Der Gasstrom enthält nach STEUER (1986) auch mitgerissene Feststoffe der Einlage (Koks, Möller) und/oder Reaktionsprodukte wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ , Chloride, Sulfate, Ammoniumverbindungen, Cyanide, Schwefelwasserstoff.

Die Cyanid-Bildung im Hochofenprozess kann über die in Abbildung 2 aufgeführten Reaktionen beschrieben werden (MANSFELDT 2003), wobei die Lage der Reaktionen im Hochofenschnitt grob markiert wurde.

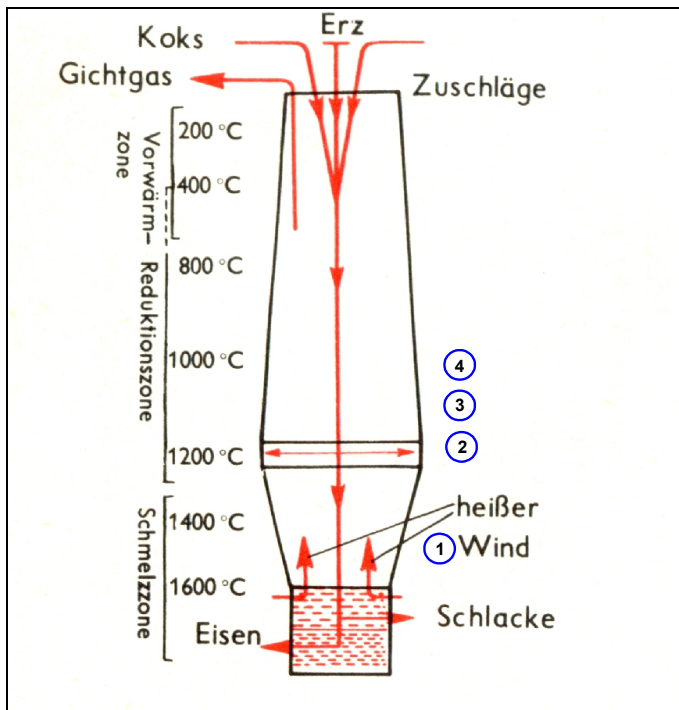
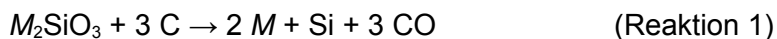
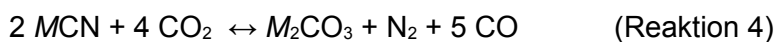


Abbildung 2: Chemische Reaktionen für die Cyanid-Bildung und deren ungefähre Lage im Hochofen (MANSFELDT 2003)



*M* steht dabei für Kalium oder Natrium.

Der Energiegehalt des Gichtgases wird z. B. für Pumpenbetriebe, Stromerzeugung etc. genutzt. Dafür ist es erforderlich, das Gas von Staub zu reinigen. Dieses geschieht in zwei Stufen, wobei zuerst eine Trockenreinigung und anschließend eine Nassreinigung durchgeführt wird. Bei der Nassreinigung werden Cyanide im Wasser gelöst und das Waschwasser über Sedimentationsbecken geleitet. Die sich dabei absetzenden Dünnschlämme werden als **Gichtgasschlämme** bezeichnet. In der Vergangenheit wurden die Schlämme weiter in Absetzbecken gepumpt und deponiert.

Nach STEUER (1986) setzen sich diese Feststoffe wie folgt zusammen:

60 – 70 %	Eisenoxid + Kohlenstoff
30 - 40 %	Calciumoxid, Calciumcarbonat, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Manganoxid, Phosphor, Zinkoxid, Blei, Natriumoxid, Kaliumoxid

Was den CN-Gehalt im Original von Gichtgasschlämmen angeht, nennt MANSFELDT (2003) eine Spannweite von 8 bis 1400 mg/kg. Leicht freisetzbare Cyanide wurden durch ihn im Original an ausgewählten Proben untersucht und waren jedoch nie nachweisbar.

### **2.3 Verhalten von Cyaniden im Untergrund**

In der Literatur werden eine Reihe von Verhaltensmerkmalen für Cyanide im Untergrund beschrieben.

#### **Zusammenhang zwischen pH-Wert und CN-Konzentration**

MANSFELDT (2003) beschrieb Eluat- und Porenwasseruntersuchungen, bei denen er bei steigenden pH-Werten in den Medien signifikant steigende CN-Gehalte feststellte. Dieser Zusammenhang war bei seinen Untersuchungen jedoch nur bis zum pH-Bereich < 9, jedoch standortübergreifend, zu beobachten. Im Eluat nach DEV S4 und im Porenwasser fand MANSFELDT (2003) im arithmetischen Mittel 0,55 % des Gesamtanteils an Cyaniden wieder. Als Median gab er 0,11 % an.

#### **Sorptions- und Desorptionsprozesse bei Cyaniden**

Eisencyanokomplexe sind zur Sorption an mineralischen Oberflächen fähig. Sorptionsprozesse beeinflussen die Mobilität von Eisencyanidkomplexen in Böden und Grundwässern. Die Literatur beschreibt die Mechanismen der Sorption wie folgt:

Die Eisencyan(II)- und Eisencyan(III)komplexe werden in Abhängigkeit des pH-Wertes und z. T. in Abhängigkeit von der Ionenstärke an FeOOH sorbiert (RENNERT & MANSFELDT 2001, RENNERT & MANSFELDT 2002A, MANSFELDT 2003).

Die Eisencyanokomplexe werden auch an Ferrihydrit ( $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}$ )(OH)<sub>2</sub> gebunden, jedoch weniger stark als an Goethit (RENNERT & MANSFELDT 2001).

RENNERT & MANSFELDT (2002B) stellen fest, dass sich Sulfat und die Eisencyankomplexe bei der Sorption auf FeOOH gegenseitig beeinflussen. Die Höhe der Sorption der Eisencyankomplexe ist dabei vom Sulfatgehalt abhängig.

Bezüglich der Desorption von Eisencyankomplexen in Anwesenheit von Chlorid und Phosphat zeigen RENNERT & MANSFELDT (2002B), dass Chlorid Ferricyanid komplett freisetzt, während eine ungepufferte Phosphatlösung mit  $\text{pH} = 8,3$  beide Eisencyankomplexe vollständig desorbiert.

RENNERT & MANSFELDT (2002C) zeigen, dass der  $C_{\text{org}}$ -Gehalt, der Tongehalt und der Gehalt an organisch gebundenem Eisen die Sorption beeinflusst. Bei  $C_{\text{org}}$ -gehalten  $< 10 \text{ g/kg}$  wird die Sorption nur vom pH-Wert und dem Tongehalt bestimmt. Bei Proben mit hohem  $C_{\text{org}}$ -Gehalt wird die Sorption von Ferricyanid dagegen am meisten durch den Tongehalt und den Gehalt an organisch gebundenem Al beeinflusst. Zerstört man den organischen Kohlenstoff wird die Sorption um bis zu 99% verringert.

RENNERT & MANSFELDT (2002D) zeigen mit ungesättigten Säulenversuchen an primär unbelasteten natürlichen sandigen Böden, dass der Umfang der Desorption der Cyanidkomplexe von der vorher sorbierten Menge an Cyanidkomplexen (negative Korrelation), vom Typ des CN-Komplexes und von der Desorptionslösung abhängt. Phosphat desorbiert danach mehr CN-Komplexe als z. B. Chlorid.

Langzeit-Schüttelversuche von 24 h bis 1 Jahr Dauer mit Phosphat und Chlorid im Hinblick auf die Sorption und Desorption von Eisencyanidkomplexen an/von Goethit zeigen, dass die Sorption der Komplexe über die gesamte Versuchsdauer anhält. Die Desorption durch Phosphat führt beim Ferricyanid mit der Zeit zu einer Abnahme der Desorption, während sie bei Ferrocyanid mit der Zeit ansteigt. Am Ende der Versuche beträgt sie bei beiden Komplexen 87 %. Weiterhin wird festgestellt, dass nach mindestens 30 Tagen Ferricyanid der einzige sorbierte Komplex ist. Die Autoren interpretieren dieses dahingehend, dass Ferrocyanid möglicherweise durch gelösten Sauerstoff mit der Zeit oxidiert wird (RENNERT, KAUFHOLD & MANSFELDT 2005).

SCHENK & WILKE (1984) beschreiben Adsorptionsversuche mit Kaliumcyanid (KCN) bei variierendem pH-Werten an Sesquioxiden, Tonmineralen, Huminen und Huminsäure sowie den L-Lagen von Mull, Moder und Rohhumus durch. Von den erstgenannten Materialien wird nur mit Huminsäure eine Adsorption von Cyaniden erreicht. Dabei wird ein Anstieg mit dem pH-Wert beobachtet. Bei den L-Lagen beobachten sie, dass die Adsorption der Cyanide von Rohhumus über Mull zum Moder abnimmt. Dabei erfolgt die Bindung des HCN nicht nur an Huminsäure, sondern u. U. auch an Oxidationsprodukten der Lignine, Pektine, Zellulose, Proteine und Kohlenhydrate und an Fulvorsäure. Desorptionsversuche mit  $K_2HPO_4$  zeigen, dass gebundenes Cyanid kaum wieder freigesetzt wird.

### **Löslichkeit und Zerfall von Cyaniden in der Umwelt**

Der ausgewerteten Literatur können zur Löslichkeit und zum Zerfall von Cyaniden folgende Erkenntnisse entnommen werden:

MEEUSSEN, KEIZER, & DE HAAN (1992) beschreiben die Bioverfügbarkeit und das Verhalten von Cyaniden in der Umwelt und zwar an Proben aus den Niederlanden und unter realistischen pH- und Redox-Bedingungen. Sie berechnen die Verteilung der Cyanid-species leicht freisetzbare Cyanide und Eisencyanidkomplexe (Ferricyanid und Ferrocyanid) als eine Funktion des pH- und pE-Wertes sowie der Gesamtkonzentration der Cyanide unter Gleichgewicht mit festem  $Fe(OH)_3$ . Die Ergebnisse stellen sie in einem Prädominanzdiagramm vor (Abbildung 3). Dazu erläutern sie, dass im mit  $Fe(CN)_6$  markierten Areal ein oder mehrere komplexe Cyanide vorherrschen; im übrigen Areal überwiegen die freien Cyanide.

In der Praxis werden bei durch CN-belasteten Standorten jedoch nur Cyanidkomplexe gefunden, so dass sie folgern, dass diese Stoffe nicht durch das chemische Gleichgewicht sondern durch die Kinetik beim Abbau beherrscht werden.



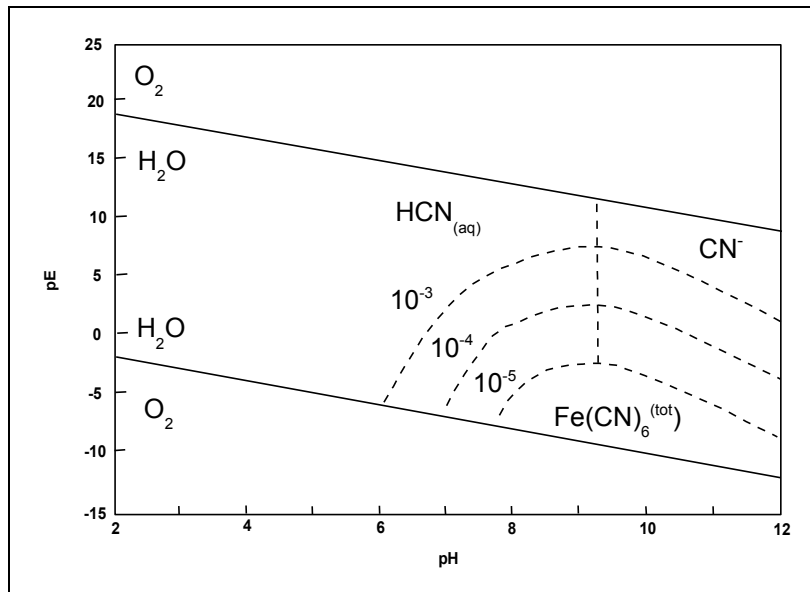


Abbildung 3: Prädominanz Diagramm für Cyanide, Zahlenangaben im Diagramm in Mol; umgezeichnet nach MEEUSSEN, KEIZER & DE HAAN (1992)

MEEUSSEN, KEIZER, & DE HAAN (1992) stellen weiter fest, dass sich bei Tageslicht die CN-Komplexe sehr schnell abbauen, wobei sie die Rate von 8%/h angeben. In der Dunkelheit verläuft der Abbau viel langsamer und ist proportional zum  $\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ - und  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ -Anteil, wobei nun der Abbau eine Funktion der Temperatur ist. Die Ergebnisse zeigen, dass z. B. bei einem  $\text{pE} = 5$  und einem pH-Wert von 4 die Halbwertszeit 1 Jahr betrug, während sie bei demselben pH-Wert und einem  $\text{pE} = 10$  (oxidierende Verhältnisse) 1000 Jahre betrug. Bei Änderungen der Ionenstärke und der CN-Komplexkonzentration ändert sich an den Ergebnissen nichts. Ob diese Reaktionen auch bei hoch im alkalischen Bereich liegenden pH-Werten so ablaufen, ist nicht geklärt worden. Eisencyanide im Grundwasser tendieren im Normalfall zum Zerfall in leicht freisetzbare Cyanide, wobei der Zerfall sehr langsam erfolgt. Die Autoren folgern daraus wiederum, dass Cyanide vorwiegend durch die Abbaukinetik beherrscht werden.

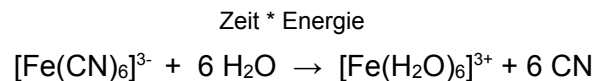
Bei Bodenlösungen mit einem pH-Wert von 6 wird die Konzentration der Cyanide wahrscheinlich durch das Gleichgewicht mit Berliner Blau ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6)$ ) kontrolliert. Die Löslichkeit und damit auch die Mobilität wird durch den pH-Wert und das Redoxpotential gesteuert (MEEUSSEN, KEIZER, VAN RIEMSDIJK & DE HAAN 1992).

Im basischen Milieu ist Berliner Blau ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)$ ) gut löslich, wobei es sich durch die langsame Auflösungskinetik lange im Boden hält. Diese bestimmt auch die Konzentrationen, die im Grundwasser gefunden werden können (MEEUSSEN et al. 1994).

### Zerfall von CN-Komplexen unter Einfluss von Licht

Zu Beschreibung dieses Vorganges werden die Ergebnisse von OELSNER (2003) herangezogen:

OELSNER (2003) berichtet über den Einfluss der Photolyse auf die komplexen Cyanide. Gelöste Cyanoferrate können, wenn Voraussetzungen erfüllt sind und sie UV- und sichtbarem Licht bis 480 nm ausgesetzt sind, (Zitat Anfang) „schrittweise unter Freisetzung von Cyanid-Ionen zerstört werden...“ (Zitat Ende). Die durchgeführten Versuche, bei denen sie cyanidhaltige Feststoffe (Kompost) und Sickerwasser aus ihrem Projekt über 14 Tage mit UV-Licht (253 nm) bestrahlte, zeigen nach einer 14 tätigen Bestrahlung beim Sickerwasser eine (Zitat Anfang) „mehr als 90%ige Reduzierung der Gesamtcyanidkonzentration“ (Zitat Ende). Verdunstungsverluste sind dabei berücksichtigt. Bei den Versuchen steigt gleichzeitig der Gehalt an leicht freisetzbaren Cyaniden und der pH-Wert (Hydrolyse der Cyanid-Ionen) an. Als Reaktion wird folgende Gleichung angegeben:



Abbauversuche von Cyanoferraten mit dem energieärmeren natürlichen Licht führen zu ähnlichen Ergebnissen; der Cyanidgehalt nimmt nach OELSNER (2003) innerhalb von 24 Stunden um mehr als 50 % ab. Die 90% Marke ist nach 3 Tagen überschritten. Dabei wird ebenfalls eine pH-Wert Erhöhung beobachtet.

Zwischen der Konzentration und der Zeit besteht ein exponentieller Zusammenhang. Die Halbwertszeit für den photolytischen Zerfall von gelösten Eisencyanoferraten beträgt ca. 20 Stunden.

### 3. Durchgeführte Arbeiten

Der Bearbeiter führte an den untersuchten Standorten folgende Arbeiten durch:

#### Auswertung von Unterlagen, Berechnungen

Durch den Bearbeiter erfolgten in den genannten Zeiträumen nachfolgend zusammengestellte Auswertungen und Berechnungen:

Tabelle 4: Zusammenstellung der durchgeführten Auswertungen und Berechnungen

<b>Standort 1 (2000 bis 2014)</b>	<b>Standort 2 (2011 bis 2013)</b>
Erstellung einer historischen Recherche mit Luftbild- und Kartenauswertung, Rekonstruktion der ursprünglichen Geländeoberfläche durch eine Computersimulation (GREMINGER 2006)	Erstellung einer historischen Recherche mit Luftbild- und Kartenauswertung (GREMINGER 2011)
Erstellung einer Wasserbilanz für den Zeitraum 2007/2008 (GREMINGER 2008A)	Auswertung von zur Verfügung gestellten Ergebnissen von Boden- und Wasseranalysen aus dem Zeitraum 1992 bis 04/2012 (GREMINGER 2012)
Auswertung von Analysenreihen aus der Durchführung eines Probelaufes einer Pflanzenkläranlage (GREMINGER 2014)	Auswertung von rd. 96.000 Niederschlags- und Abflussmessungen aus den Jahren 2007 bis 2012 (GREMINGER 2012)
Auswertung von Niederschlags- und Abflussmessungen aus den Jahren 2011 bis 2013 (GREMINGER 2014)	-

**Feldarbeiten**

Der Verfasser führte von 2000 bis 2014 folgende Feldarbeiten an den beiden Standorten durch:

Tabelle 5: Zusammenstellung der Feldarbeiten an den Standorten 1 und 2

<b>Standort 1</b>		<b>Standort 2</b>	
Tätigkeit	Anzahl (Stück)	Tätigkeit	Anzahl (Stück)
Entnahme von Wasserproben mit chemisch-physikalischen Feldmessungen (Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, z. T. Redoxpotential)	51	Kartierung zur Überprüfung der Luftbild- und Kartenauswertung	1
Herstellung von Rammkernsondierungen, Durchmesser 50 mm, maximal 7 m tief mit Entnahme von Bodenproben, Einmessungsarbeiten	10	Begleitung von Vermessungsarbeiten zur Rekonstruktion eines verkippten Bachlaufes	1
Herstellung von 39 Handbohrungen, Durchmesser bis 80 mm, max. 1,6 m tief, Entnahme von Bodenproben, Messung des pH-Wertes nach Anschlammung mit einer CaCl <sub>2</sub> - Lösung, Einmessungsarbeiten	39	Aufnahme und Beprobung von Schürfgruben im Bereich des Schlammteiches, Einmessung der Schürfgruben	9
Durchführung eines Bodenluftabsaugversuchs über 8 Stunden mit Aufzeichnung von: abgesaugte Luftmenge, Lufttemperatur, Luftdruck, Luftfeuchte, Untersuchung der Gasproben vor Ort auf CO <sub>2</sub> und HCN	1	Entnahme von oberflächennahen Bodenproben, daraus Herstellung von Mischproben für chemische Laboruntersuchungen	75 5
Herstellung von Grundwassermessstellen: DN 35: 2,4 m tief DN 50: 2 m tief	2	Entnahme von Wasserproben in 5 Kampagnen, Abflussmengenmessungen, Durchführung von chemisch - physikalischen Feldmessungen	13
Herstellung von Bagger- und Handschachtungen zur Entnahme von Bodenproben, Einmessungsarbeiten	15	Entnahme von Feststoffproben im Bereich eines Bachbettes	3

Fortsetzung Tabelle 5: Zusammenstellung der Feldarbeiten an den Standorten 1 und 2

<b>Standort 1</b>		<b>Standort 2</b>	
Tätigkeit	Anzahl (Stück)	Tätigkeit	Anzahl (Stück)
Kartierung des Geländes mit Gefü- geaufnahmen, Einmessung von Bö- schungen	1	-	-
Durchführung von Steinschlagsver- suchen an den Böschungen im Rah- men der geotechnischen Untersu- chungen	37	-	-
Durchführung von Abflussmengen- messungen an bis zu 12 Quellen	279	-	-
Durchführung von Sickerversuchen in Bohrlöchern	5	-	-
Einrichtung einer Wetterstation, Wartung der Wetterstation	1	-	-
Einbau eines Gerinnes mit Daten- logger zur Messung von Abfluss- mengen am Sammelteich	1	-	-
Durchführung eines Pumpversuches über 6 Tage zur Prüfung der Stripfä- higkeit von Cyaniden mit vor-Ort- Messung von HCN mit Dräger - Kurzzeitröhrchen in der Abluft	1	-	-
Durchführung von Aufstauversuchen am Sammelteich mit Probennahmen im Hinblick auf die Cyanid-Species Veränderung	2	-	-

Fortsetzung Tabelle 5: Zusammenstellung der Feldarbeiten an den Standorten 1 und 2

<b>Standort 1</b>		<b>Standort 2</b>	
Tätigkeit	Anzahl (Stück)	Tätigkeit	Anzahl (Stück)
Durchführung von Versuchen an der Pflanzenkläranlage im Hinblick auf die Klärung der für die Wasserreinigung maßgebenden Parameter:		-	-
1. Pumpversuch über 1 Tag mit Messung des pH-Wertes im Hinblick auf die Zeitdauer bis zur pH-Wert Verringerung	1		
2. Belüftungsversuch im Labormaßstab im Hinblick auf die Zeitdauer bis zur pH-Wert Verringerung im stehenden Wasser	1		
3. Pumpversuch über 4 Tage im 1 Stundentakt als Stress-test für die Pflanzenkläranlage	1		

**Laboruntersuchungen**

Im Rahmen der o. b. Arbeiten wurden folgende Laboruntersuchungen auf anorganische Parameter von chemischen und petrographischen Laboratorien ausgeführt:

Tabelle 6: Zusammenstellung der Laboranalysen für die Standorte 1 und 2

<b>Standort 1</b>		<b>Standort 2</b>	
Parameter	Anzahl	Parameter	Anzahl
<b>Chemische Analysen an Wasserproben</b>			
Cyanide, As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn, Fe, Mn, Sn, HCO <sub>3</sub> , Na, Ca, Mg, Cl, K, NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , Säurekapazität bis pH 4,3, Gesamthärte	1	CN <sub>ges</sub> -Gehalt	16
Cyanide, Ni, Hg, Zn, Fe, Mn, Sn, HCO <sub>3</sub> , Na, Ca, Mg, Cl, K, NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , Säurekapazität bis pH 4,3, Basekapazität bis pH 8,2	8	CN <sub>fr</sub> -Gehalt	15
CN <sub>ges</sub> - Gehalt	39	Bestimmung von As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn und Tl	5
CN <sub>fr</sub> - Gehalt	8	-	-
Cyanide ohne NaOH-Stabilisierung	3	-	-
<b>Chemische Analysen an Feststoffproben</b>			
Cyanide im Original	30	CN <sub>ges</sub> im Original	10
CN <sub>ges</sub> im DEV S4 - Eluat	8	CN <sub>fr</sub> im Original	9
Durchführung von Säulenversuchen mit sandigen Proben, maximal 28 Tage; Bestimmung im Eluat von pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, Trübung und Cyanide	4	Bestimmung von As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn und Tl im Aufschluss	8
Cascadenversuch mit Schlämmen mit Bestimmung im Eluat von pH-Wert, el. Leitfähigkeit, Redoxpotential, Trübung und Cyanide	1	Durchführung von Säulenversuchen mit Sanden und Schlämmen über 11 Tage	3
-	-	Durchführung von Trogversuchen über 8 Tage	3

Fortsetzung Tabelle 6: Zusammenstellung der Laboranalysen für die Standorte 1 und 2

<b>Standort 1</b>		<b>Standort 2</b>	
Parameter	Anzahl	Parameter	Anzahl
<b>Chemische Analysen an Feststoffproben</b>			
Cyanide im Original	30	CN <sub>ges</sub> im Original	10
-	-	Bestimmung von pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und CN <sub>ges</sub> im Rahmen der Trog- und Säulenversuche	24
-	-	Bestimmung des CN <sub>if</sub> -Gehaltes	22
<b>Sedimentpetrografische Untersuchungen</b>			
Röntgendiffraktrometrische (XRD) Übersichtsaufnahmen	11	-	-
Übersichtsaufnahmen mit der Röntgenfluoreszenz (XRF)	5	-	-
<b>Bodenmechanische Untersuchungen</b>			
Bestimmung der Kornverteilung mittels Siebanalyse, Nasssiebung (DIN 18123)	3	-	-
Durchführung eines Scherversuches an nichtbindigen Böden (DIN 18137 Bl. 1)	3	-	-
Bestimmung der Dichte von Böden (DIN 18125, Blatt 1)	3	-	-
Bestimmung der Korndichte an nicht bindigen Böden (DIN 18124, Bl. 1)	3	-	-

Die Untersuchungen von Wasserproben auf Cyanide im Rahmen der seit 2007 durchgeführten Reihenbeprobungen wurden ausserhalb der o. b. Arbeiten nach Ausschreibung direkt vom Auftraggeber beauftragt.

Ein Methodenverzeichnis für die chemischen Analysen befindet sich im Anhang 2.



Wie eingangs beschrieben wurde, brachten die bis 2011 durchgeführten Standardverfahren zur Bestimmung der Cyanidgehalte im Eluat keine Ergebnisse, die mit den Ergebnissen der Untersuchungen im ablaufenden Wasser korrelierten. Daher wurden 2011 für zukünftig durchzuführende Untersuchungen unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Verhaltensanalyse der Cyanide im Untergrund für Elutionsversuche vom Verfasser modifizierte Verfahren entwickelt:

### **Trogversuche**

Trogversuche sollen permanenten Kontakt des Materials mit Wasser simulieren. Im Gegensatz zu den Trogversuchen nach Bundesbodenschutzverordnung wurde das Wasser-/Feststoffverhältnis auf 2:1 festgelegt, wobei 1 kg Feststoff einzusetzen war. Die Untersuchung des Schadstoffgehaltes im Eluat erfolgte nach 1, 3, 5 und 8 Tagen nach Bewässerung. Die Eluate wurden in Abhängigkeit der Trübung filtriert und auf die oben genannten Parameter untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4 dargestellt.

### **Säulenversuche**

Säulenversuche simulieren die Zeit der Wasserdurchsickerung z. B. infolge Regen. Das Material wurde standardmäßig mit Filterschichten am oberen und unteren Teil in die Säulen eingebaut. Danach wurde die gefüllte Säule mit Perkolationsmittel (Reinstwasser) aufgefüllt, bis die ersten Tropfen austraten; anschließend wurde die Säule gegen Verdunstung gesichert verschlossen und 3 Tage zur Gleichgewichtseinstellung ruhen gelassen.

**Nicht standardmäßig** wurde die Perkolation durchgeführt. Die gepackten Säulen wurden unter ungesättigten Bedingungen von **oben nach unten** durchströmt. Die pro Tag einzusetzende Wassermenge sollte 3 l nicht überschreiten, d. h. pro Stunde wurden 125 ml eingefüllt. Dabei wurden die Säulen mit ca. 650 bis 950 g Probenmaterial bepackt. Am Standort 2 wurden die Eluate nach 1, 3, 5, 8 und 11 Tagen und am Standort 1 zusätzlich nach 14 sowie nach einer Perkolationspause von 3 Tagen auch nach 17, 22, 25 und 28 Tagen in Abhängigkeit der Trübung filtriert und auf die o. g. Parameter untersucht. Bei den Untersuchungen im Jahre 2012 wurde Reinstwasser und im Jahr 2014 künstlicher Regen nach der Rezeptur des LFUG SACHSEN (2012) verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5 dargestellt.



Abbildung 4: Aufbau der Trogversuche



Abbildung 5: Aufbau der Säulenversuche

### Hinweise zur Datenauswertung

Alle Untersuchungen wurden im Rahmen von gewerblichen Altlastenbearbeitungen durch den Bearbeiter durchgeführt. Damit sind die Untersuchungsprogramme im Rahmen einer stufenweisen Bearbeitung für die Praxis aufgestellt worden. Zur Interpretation einiger immer wiederkehrender Auffälligkeiten wurden bei den Auswertungen auch noch Angaben zu den letzten Abflussereignissen vor der jeweiligen Probennahme mit aufgenommen.

Bei der Auswertung der ca. 180 Analysenreihen mit bis zu 17 Parametern wurde als Entscheidungshilfe für eine weitere Betrachtung zum Teil das vom Bearbeiter 2010 in Visual Basic geschriebene Programm STATISTIK-PACK 2.0, Modul 6: 50 \* 200 - Korrelationsmatrix verwendet. Danach wurden nur Beziehungen mit einem Korrelationskoeffizienten von  $\geq 0,5$  (mittlerer linearer Zusammenhang) weiter betrachtet. In den erstellten Grafiken werden dann jeweils die Trendlinien mit den größten Korrelationskoeffizienten angegeben.

Bei der Durchführung von chemischen Analysen zum Nachweis von Cyaniden nach DIN 38405 wird bei den Ergebnissen zwischen den Parametern  $CN_{ges.}$  und  $CN_{fr}$  (= leicht freisetzbar) unterschieden. Dabei gibt der CN-Gesamtgehalt die Summe u. a. aus den komplexgebundenen Cyaniden und den leicht freisetzbaren Cyaniden an. Im Hinblick darauf, dass bei den nachfolgenden Betrachtungen von Tendenzen keine Überlagerungen/Verfälschungen etc. durch die o. b. Summenbildung entstehen sollen, wird jetzt ein neuer, rechnerischer Parameter eingeführt, der  $CN_{kompl}$  (= komplex gebundene CN) genannt und der wie folgt berechnet wird:

$$CN_{kompl} = CN_{ges} - CN_{fr}$$

Die Sinnhaftigkeit der Einführung dieses Parameters haben im Vorfeld Tests bei statistischen Auswertungen gezeigt. Es fiel auf, dass bei vergleichenden Auswertungen mit und ohne Berücksichtigung des Parameters  $CN_{kompl}$  und z. B. mit den Parametern pH-Werte und CN-Gehalte in Wasserproben völlig unterschiedliche Tendenzen auftreten können.

Für die hydrogeochemischen Modellberechnungen wurde das Programm PHREEQC-INTERACTIVE 3.0.0-7430 vom 01.02.2013 (Download-Datum 25.02.2013) verwendet. PHREEQC (**pH-REdox-EQuilibrium**) (PARKHURST & APPELO 2013) basiert auf dem Gleichgewichtskonstanten-Verfahren (MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2008) und wurde in den Programmiersprachen C und C++ geschrieben. Das Programm bietet umfangreiche Modellierungsmöglichkeiten und ist mit neun Database-Dateien ausgestattet. Diese lassen sich mit Textbearbeitungsprogrammen wie \*.txt-Dateien bearbeiten, was für diese Arbeit ausgenutzt wurde. Für die geplanten Berechnungen wurden aufgrund der zu bearbeitenden Parameter und Mineralien zwei neue Database-Dateien hergestellt, die „minteq\_GRE\_ERG.dat“ und „0\_LInI\_GRE\_ERG.dat“ genannt wurden. Die Dateien liegen im Anhang 4 bei. Die vorgenommenen Änderungen (Anfang und Ende) wurden in den Dateien z. B. mit "#ERGÄNZUNG AUS MINTEQ V4" bzw. "#ENDE ERGÄNZUNG AUS MINTEQ V4." gekennzeichnet. Die erstgenannte Datei enthält nun z. B. mehr als 40 Cyanid-Species.

Neben den programminternen Database-Dateien wurde auch externe Literatur für die Ergänzungen in den neuen Database-Dateien verwendet; diese wurde im Anhang 1 aufgeführt.

Hydraulische Rohrberechnungen wurden nach Ansatz von Prandtl & Colebrook (DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL E.V. 2006) mit dem eigenen Visual Basic Programm „PIPE CHECKER“ aus dem Jahre 2010 durchgeführt.

Die Gerinneberechnungen erfolgten nach der in PETSCHALLIES (1989) S. 35ff beschriebenen Methode mit dem Visual Basic Programm „CHANNEL CHECKER“ des Bearbeiters von 2010 und unter Berücksichtigung des Darcy'schen Gesetzes.

Die PIPER-Diagramme wurden mit dem Programm „GW-Chart“ (WINSTON 2000) erstellt.

Lagepläne und Untergrundschnitte wurden mit dem Programm „SURFER“ der Golden Software, Colorado, USA konstruiert.

Die Textbearbeitung, die Erstellung von Tabellen und technischen Zeichnungen erfolgte mit dem Software-Paket „Apache Open Office 4.1.1“ der Apache Software Foundation, USA.

#### 4. Standortbeschreibungen

Die nachfolgenden vergleichenden Beschreibungen sind den unveröffentlichten Gutachten des Bearbeiters entnommen. Sie werden im Wesentlichen die Randbedingungen und Eingangsdaten für die durchgeführten Auswertungen vermitteln.

Für die Schüttung der Hüttensande und Schlämme wurde im Falle des **Standortes 1** zwei durch Hangrücken getrennte Täler mit jeweils einer Quelle und einem Bachlauf verwendet. Unterlagert werden die Ablagerungen durch Gehängelehm, Gehängeschutt und gefaltete devonische Bänder- und Tonschiefer-Folgen mit Sandsteineinlagerungen innerhalb eines SW-NE streichenden Sattels. Die Abbildung 6 zeigt einen Lageplan dieses Standortes, in dem neben der aktuellen Morphologie auch die des Urgeländes eingetragen wurden.

Die Abbildung 7 enthält einen schematischen Querschnitt durch das Gelände. Neben der lithologischen Abfolge sind darin auch die Wasserbewegungen im Untergrund eingetragen worden. Des Weiteren enthält die Abbildung das Gerinne des Bachs 2, das für die Entwässerung eines wesentlichen Teils des Sandberges und der Schlammteiche sorgt. In den devonischen Schichten befindet sich der zusammenhängende Grundwasserspiegel auf einem Niveau von etwa 145 m NN. Etwa 100 m südwestlich des Profils ist er in einem heute noch vorhandenen und im Laufe der Zeit mehrfach umgenutzten Tiefkeller der ehemaligen Eisenhütte als Grundwasserblänke aufgeschlossen.

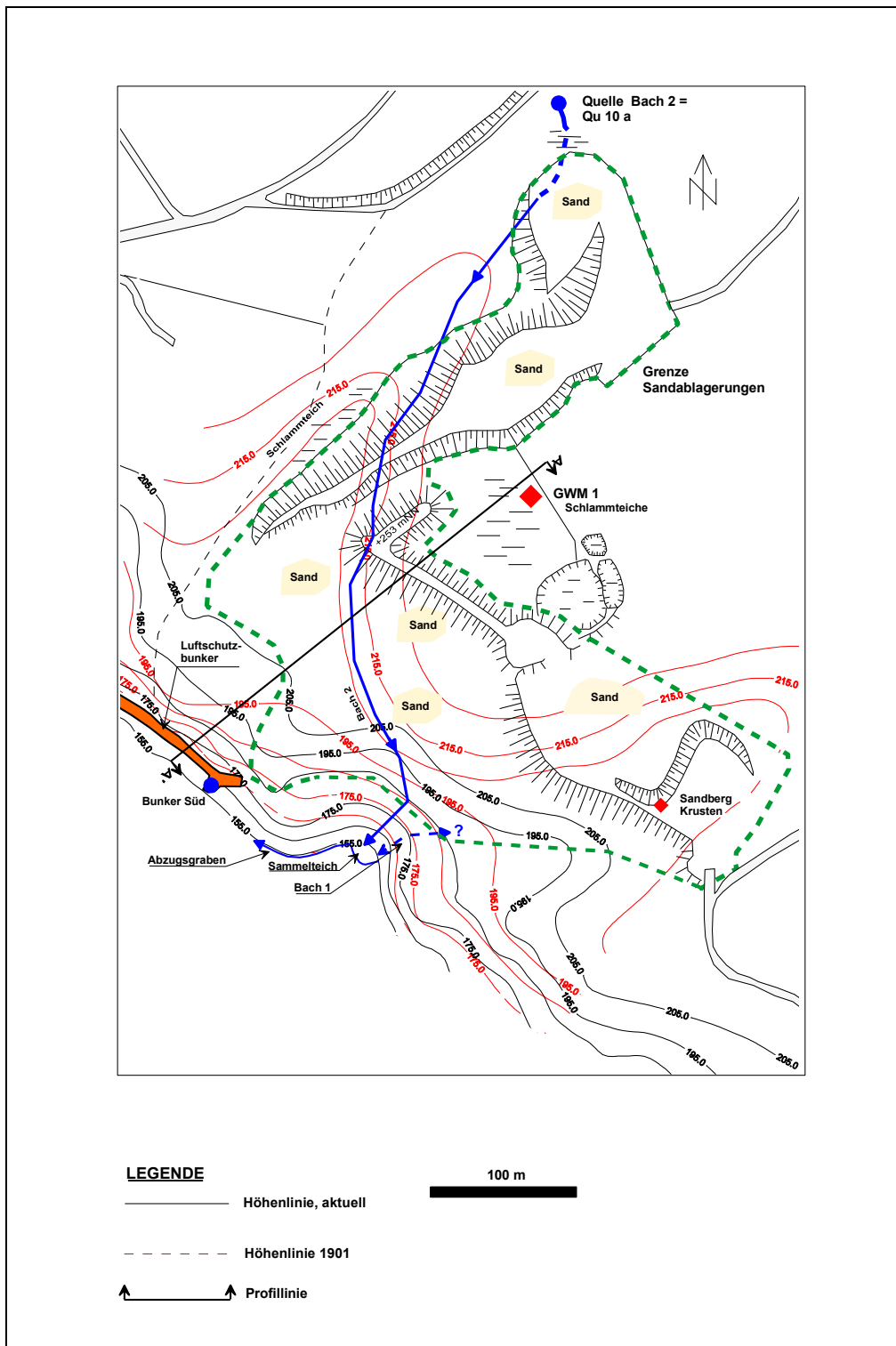


Abbildung 6: Lageplan des Standortes 1

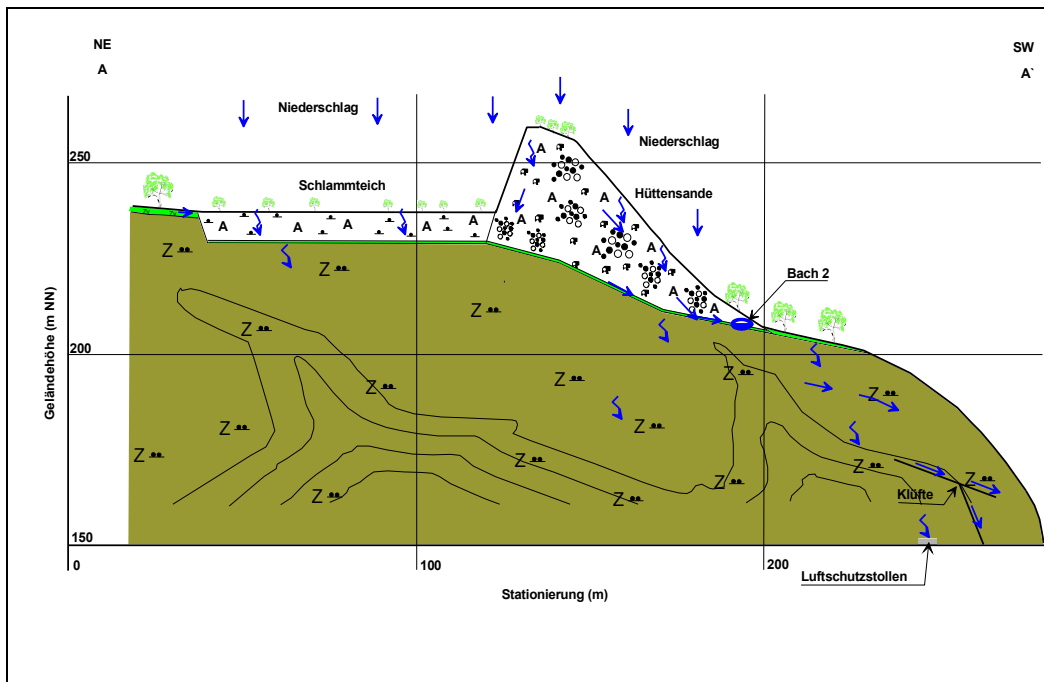


Abbildung 7: Überhöhter Untergrundschnitt durch das Gelände des Standortes 1

Im Falle des **Standortes 2** wurde ein großes Tal mit einer Quelle und Bachlauf für die Anlage der Hüttensand- und Gichtgasschlammablagerungen verwendet. Die Talbasis liegt etwa 270 m NN und der Talkopf bei ca. 400 m NN. In der Abbildung 8 befindet sich ein Lageplan des Geländes, in dem auch die Morphologie (und damit das oben erwähnte große Tal) im Jahre 1892 eingetragen wurde. In den Abbildungen 9 und 10 sind schematische Quer- bzw. Längsprofile durch das Gelände enthalten. Auch in diesen Schnitten wird die Entwässerung der Ablagerungen durch Eintragung der Wasserbewegungen skizziert. In der devonischen Abfolge liegt der Grundwasserspiegel bei etwa 245 m NN.

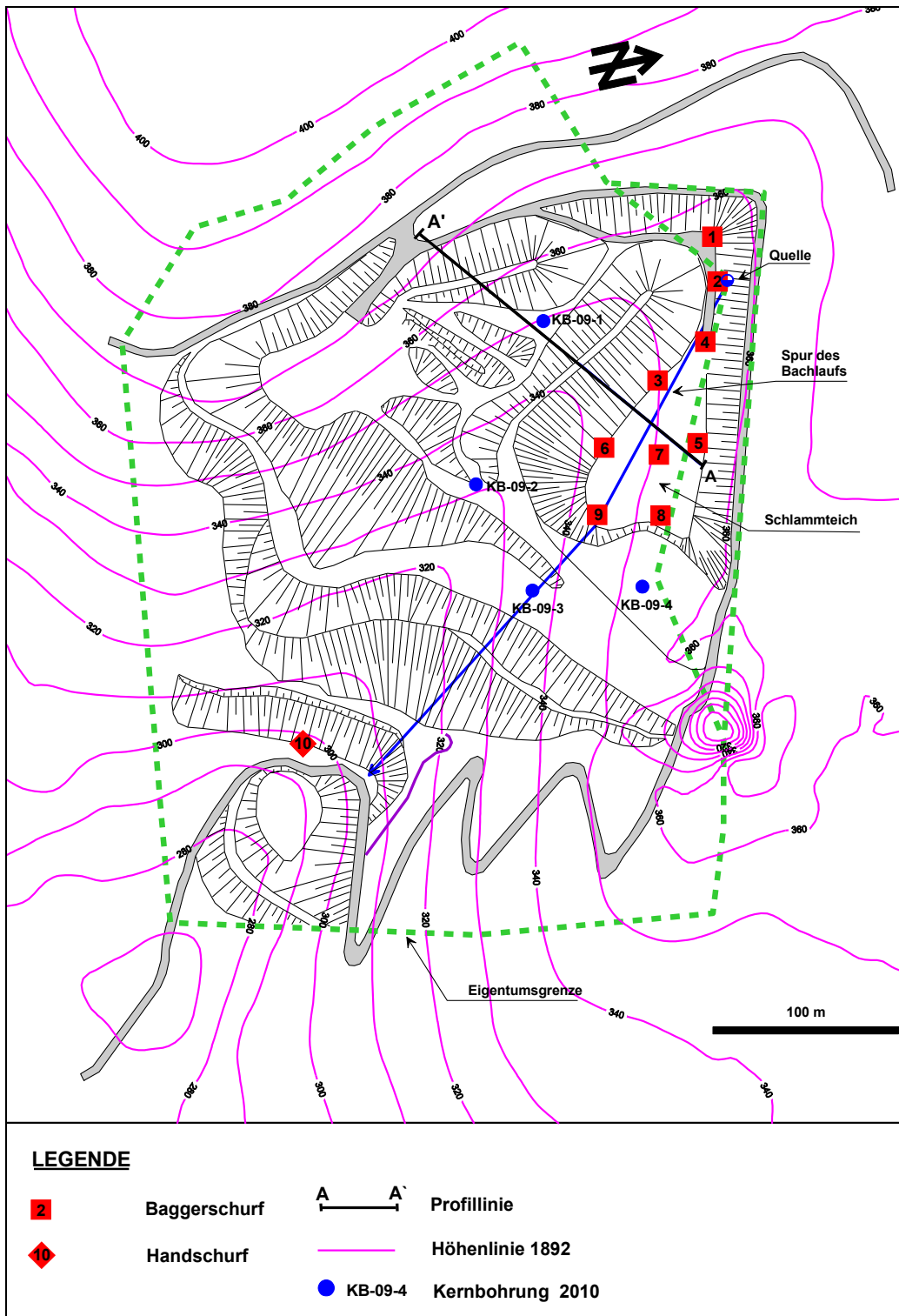


Abbildung 8: Lageplan des Standortes 2



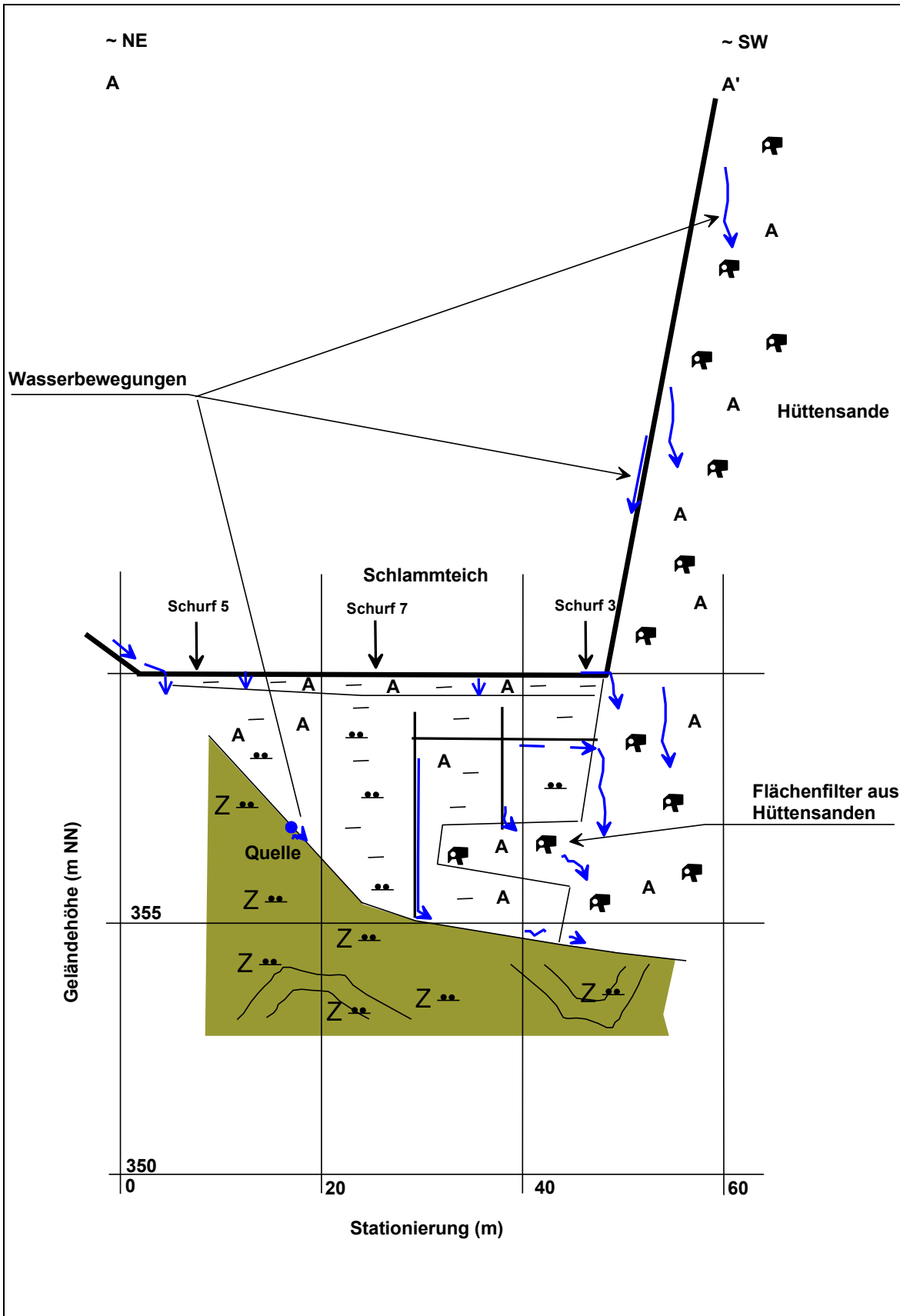


Abbildung 9: Überhöhter Querschnitt durch das Gelände des Standortes 2

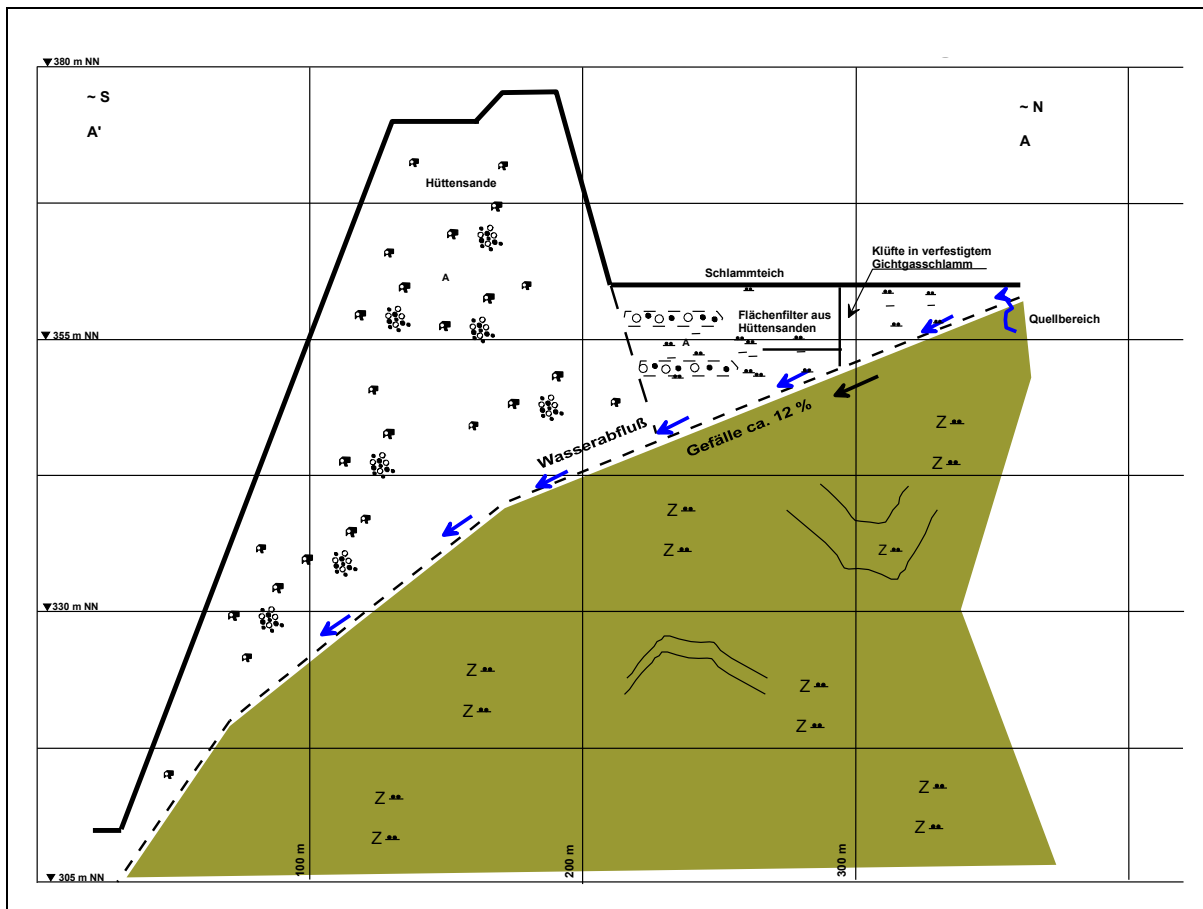




Abbildung 10: Überhöhter Längsschnitt durch das Gelände des Standortes 2

Einzelheiten über die Standorte werden in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Standortbeschreibungen

	Standort 1	Standort 2
<b>Ansichten</b>		
<b>Urgelände</b>	Zwei durch Hangrücken getrennte Täler mit jeweils einer Quelle und zugehörigem Bachlauf (Abbildung 6)	Ein großes Tal mit einer Quelle und zugehörigem Bachlauf. Die Talbasis liegt etwa bei 270 m NN und der Talkopf bei ca. 400 m NN (Abbildung 8)
<b>Geologie</b>	<b>Gefaltete devonische Bänder- und Tonschiefer-Folge</b> mit Sandsteineinlagerungen innerhalb eines SW - NE streichenden Sattels <b>Quartäre Abdeckung:</b> Gehängeschutt und Gehängelehm Unter einem Teilbereich des Standortes befindet ein Luftschutzbunker (Abbildungen 6 und 7)	<b>Gefaltete und geschieferte devonische Wechselfolge von Bänder- und Tonschiefern</b> mit Sandsteineinlagen. <b>Quartäre Abdeckung:</b> Gehängeschutt und Gehängelehm Im Bereich des Standortes befinden sich einige Gruben, die z. T. das Areal kreuzen.

Fortsetzung Tabelle 7: Standortbeschreibungen

<b>Hydrogeologie</b>	Grundwasserzirkulation in den geringergiebig devonischen Kluffgrundwasserhemmern/-leitern erfolgt im allgemeinen auf Klüften, d. h. in diesem Fall insbesondere in NW-SE Richtung. Aufgrund der morphologischen Verhältnisse ist davon auszugehen, dass sich der großräumig zusammenhängende Kluffgrundwasserspiegel etwa auf Vorfluterniveau eingestellt hat. Gebirgsdurchlässigkeit geschätzt: $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ m/s	Die Grundwasserzirkulation in den devonischen geringergiebig Kluffgrundwasserhemmern/-leitern des Schiefergebirges ist mit der des Standortes 1 vergleichbar.
<b>Ablagerungszeit</b>	Ende 19. Jahrhundert bis ca. 1974	1918 - 1969
<b>Fläche</b>	ca. 6 ha	ca. 16,5 ha
<b>Mächtigkeit</b>	Hüttensande: bis zu 60 m Schlämme: ca. 2 m	Hüttensande: > 60 m Schlämme: bis > 9 m
<b>heutiges Volumen</b>	Hüttensande: ca. 730.000 m <sup>3</sup> Schlämme: ca. 30.000 m <sup>3</sup>	Hüttensande: ca. 1.500.000 m <sup>3</sup> Schlämme: ca. 16.000 m <sup>3</sup>
<b>Wasser in den Ablagerungen</b>	Hüttensande: kein permanenter Grundwasserhorizont Schlammteiche: saisonal Stauwasser nur ungesättigte Zone	Hüttensande: kein permanenter Grundwasserhorizont Schlammteich: trocken nur ungesättigte Zone
<b>Entwässerung</b>	über 2 Bachläufe	über 1 Bachlauf
<b>Flächen Niederschläge Abflussmengen</b> (GREMINGER 2008A) (GREMINGER 2012) (GREMINGER 2014)	Einzugsgebiet: ca. 280.000 m <sup>2</sup> Sandablagerungen: ca. 60.000 m <sup>2</sup> Niederschlag 2012: 982 mm Niederschlag 2013: 961 mm Abfluss 2012: ca. 55.000 m <sup>3</sup> Abfluss 2013: ca. 55.000 m <sup>3</sup>	Einzugsgebiet: ca. 228.000 m <sup>2</sup> Sandablagerungen: ca. 165.000 m <sup>2</sup> Niederschlag 2008: ca. 782 mm Niederschlag 2009: ca. 557 mm Niederschlag 2010: ca. 495 mm Niederschlag 2011: ca. 425 mm Abfluss 2008: ca. 210.350 m <sup>3</sup> Abfluss 2009: ca. 127.200 m <sup>3</sup> Abfluss 2010: ca. 113.000 m <sup>3</sup> Abfluss 2011: ca. 97.750 m <sup>3</sup>

Fortsetzung Tabelle 7: Standortbeschreibungen

	<b>Standort 1</b>	<b>Standort 2</b>
<b>Hüttensande</b>		
Cyanid-Gehalt	<b>Minimum:</b> 0,2 mg/kg <b>Maximum:</b> 62 mg/kg (Anhang 3, Tabelle A)	<b>Minimum:</b> ca. 2 mg/kg <b>Maximum:</b> 53 mg/kg
Mineralbestand nach XRD-Analysen	Hauptphasen: Glas, Calcit, Quarz, amorphe Phase Nebenphasen: Gismondin, Hämatit, Hydrobiotit, Montmorillonit, Tobermorit schwache Phasen: Gips, Vaterit, Thaumasil	Calcit, Ettringit, Melilith, Kirschsteinit, Merwinit, Monticellit, Glas, Quarz, met. Eisen
<b>bodenmechanische Kennwerte</b>		--
Kornverteilung	alt: S,fg,mg',u' mittelalt - jung: gS,fs,ms,fg,u'	-
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,5380 bis 0,7652	-
Korndichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,6944 bis 2,5878	-
Lagerungsdichte	0,02 bis - 1,13 (sehr locker)	-
Porenanteil	0,71 bis 0,8	-
kf-Werte (m/s) aus KVs n. Beyer, HÖLTING (1992)	5,7 * 10 <sup>-5</sup> bis 3,5 * 10 <sup>-5</sup>	-
kf-Werte (m/s) aus Absenkversuchen	1 * 10 <sup>-4</sup> bis 8,5 * 10 <sup>-6</sup>	-

noch Tabelle 7: Standortbeschreibungen

	<b>Standort 1</b>	<b>Standort 2</b>
<b>Schlämme</b>		
Cyanid-Gehalt	< 10 mg/kg (Anhang 3, Tabellen B 1 bis B 3)	2,3 bis 4200 mg/kg (GREMINGER 2012)
Mineralbestand nach XRD-Analysen	amorphe Phase, Calcit, Siderit, Jeanbandyit, Magnetit	-
<b>bodenmech. Kennwerte</b>		-
Kornverteilung	< 63 µm	-
Konsistenz	weich bis steif	verfestigt

## 5. Untersuchungsergebnisse

### 5.1 Grundwasser- und Sickerwasseruntersuchungen am Standort 1

#### 5.1.1 Vorbemerkungen

Diese Beschreibungen befassen sich zuerst mit den Ergebnissen von Wasseruntersuchungen an Proben, die ausserhalb bzw. unterhalb des Sandberges und der Schlammteiche entnommen worden sind. Anschliessend erfolgt die Beschreibung der Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen, wobei diese Ergebnisse dann im Rahmen von geohydrochemischen Modellierungen wieder verwendet werden.

Für die Bewertung der Ergebnisse der Wasseranalysen wird fallweise die „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser“ der LAWA (2004), die Bundes-Bodenschutz-Verordnung, das Merkblatt DWA-M 115-2 und der im aktuellen Wasserrecht für den Standort 1 niedergelegte Grenzwert für leicht freisetzbare Cyanide von 0,2 mg/l verwendet.

#### 5.1.2 Quelle Bach 2 (Qu 10a)

Die Lage dieser Quelle ist der Abbildung 6 zu entnehmen. Die Abbildung 11 zeigt das Umfeld dieser Quelle im März 2010.

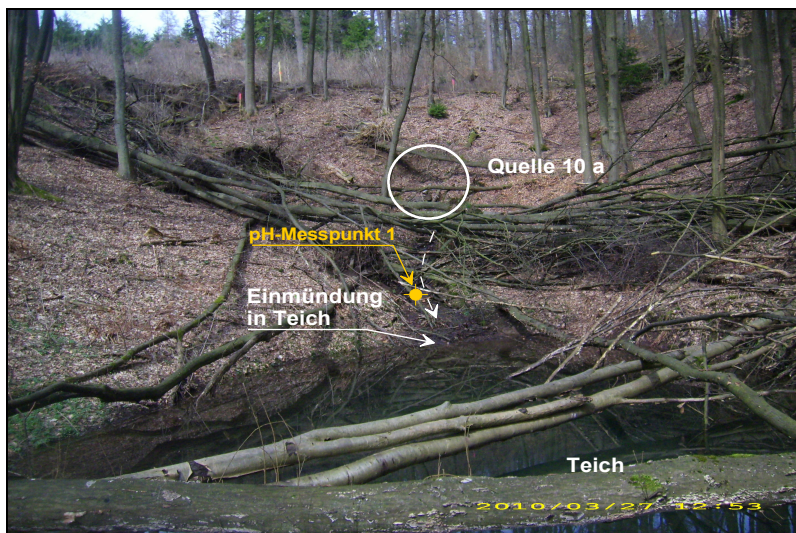


Abbildung 11: Quelle und Oberlauf von Bach 2 am 27.03.2010

Am 27.03.2010 förderte die Quelle Qu 10 a eine Wassermenge von etwa 5 l/min (300 l/h), wobei das Wasser einem Teich zuffloss, der zumindest teilweise mit Hüttensanden ausgekleidet ist. Dieser Teich war an diesem Stichtag so weit eingestaut, dass das Wasser überlief und leicht mäandrierend abfloss.

Etwa 30 m unterhalb des kleinen Teiches versickerte das Wasser ohne wesentlichen Rückstau. Bemerkenswert ist, dass an den deutlich tiefer (ca. 15 m) gelegenen Böschungen des Sandberges keine Nässezonen, d. h. Wasseraustritte festgestellt wurden.

Im Hinblick auf einen potentiellen Ausbau des Bachbettes am Start der Sandbergentwässerung zu einer Rigole wurden im diesem Bereich Handbohrungen niedergebracht, wobei folgender Bodenaufbau angetroffen wurde:

- 0 - 0,2 m Waldboden
- 0,2 - 3,0 m Hüttensand
- 3,0 - 3,1 m Gehängelehm
- bis 3,2 m Gehängeschutt

Hinweise auf die Anlage einer Rigole o. ä. wurden somit nicht gefunden.

Die Ergebnisse der Wasseruntersuchungen des Quellwassers vom Oktober 2013 enthält die Tabelle C1 im Anhang 3. Auffälligkeiten im Vergleich zu den LAWA Geringfügigkeitsschwellenwerten (LAWA 2004) wurden in Fettdruck ausgelegt. Es treten nur Auffälligkeiten beim Chlorid- und Sulfatgehalt auf. Am 24.10.2013 lag die Schüttung der Quelle bei lediglich 1 l/min.

### **5.1.3 Zulauf Sandberg**

Zur Prüfung der chemischen Zusammensetzung von Wasser, das oberflächlich aus den Waldgebieten den Schlammteichen und dem Sandberg zuläuft, wurde im Waldgebiet am Ostrand der Schlammteiche (Abbildung 6) eine Auffangwanne in den Untergrund eingebaut und Oberflächenwasser über 10 Wochen gesammelt.

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen enthält ebenfalls die Tabelle C1 im Anhang 3. Bei Vergleich der in dieser Tabelle zusammengestellten Analysen fällt sofort die große Ähnlichkeit mit dem Quellwasser Qu 10 a auf. Dieses kann man wohl mit der ähnlichen Entstehungsgeschichte der beiden Wässer erklären:



**Sandberg Zulauf:** Regenwasser → Versickerung durch Waldboden, Gehängelehm Eintritt in den Behälter

**Quelle Bach 2 (Qu 10 a):** Regenwasser → Versickerung durch Waldboden, Gehängelehm, Gehängeschutt → Eintritt in das Kluftsystem des devonischen Festgesteins → Austritt aus Kluftsystem in Bachlauf „Bach 2“

Im Übrigen liegen bei diesem Wasser dieselben Auffälligkeiten wie beim Quellwasser „Bach 2“ vor.

#### **5.1.4 Sickerwasseruntersuchungen**

Bei dem untersuchten Sickerwasser dieses Standortes handelt es sich um ein Mischwasser, das sich aus Bachwasser und versickernden Niederschlägen zusammensetzt. Beim Standort 1 wird dieses Wasser in einem Teich gesammelt und dann über einen Graben bzw. in einem Teilstrom über eine Pflanzenkläranlage in die Vorflut abgeführt. Bei allen bisher durchgeführten Begehungen des Areals wurde keine weitere Wasseraustrittsstelle gefunden.

Es handelt sich demzufolge um Wasser, "dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus der oberirdischen Ablagerung von Abfällen stammt" (BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ 2004).

In diesem Kapitel werden zuerst die Untersuchungsergebnisse von Vollanalysen aus dem Herbst 2013 behandelt. Daran anschliessend erfolgt die Auswertung der seit 2008 durchgeführten Reihenuntersuchungen von Sickerwässern der Bäche 1 und 2 sowie der Untersuchungen von Wässern des Sammelteiches. Nach einer allgemeinen Beschreibung und Bewertung der Wasseranalysen wird gezeigt, wie sich die in der obigen Literaturlauswertung beschriebenen Vorgänge zwischen Cyaniden und anderen Bestandteilen des Bodens im Sickerwasser widerspiegeln, d. h. wie die "Folgen" dieser Vorgänge prinzipiell im Wasser wiederzufinden sind. Dabei muss erwähnt werden, dass beim Standort 1 mit pH-Werten von meist > 10 ein pH-Niveau vorliegt, welches in der ausgewerteten Literatur nicht behandelt wurde. Weiterhin weisen die in der Literatur behandelten Böden nicht die Mineralisationen, wie sie bei den Standorten 1 und 2 auftreten, auf.

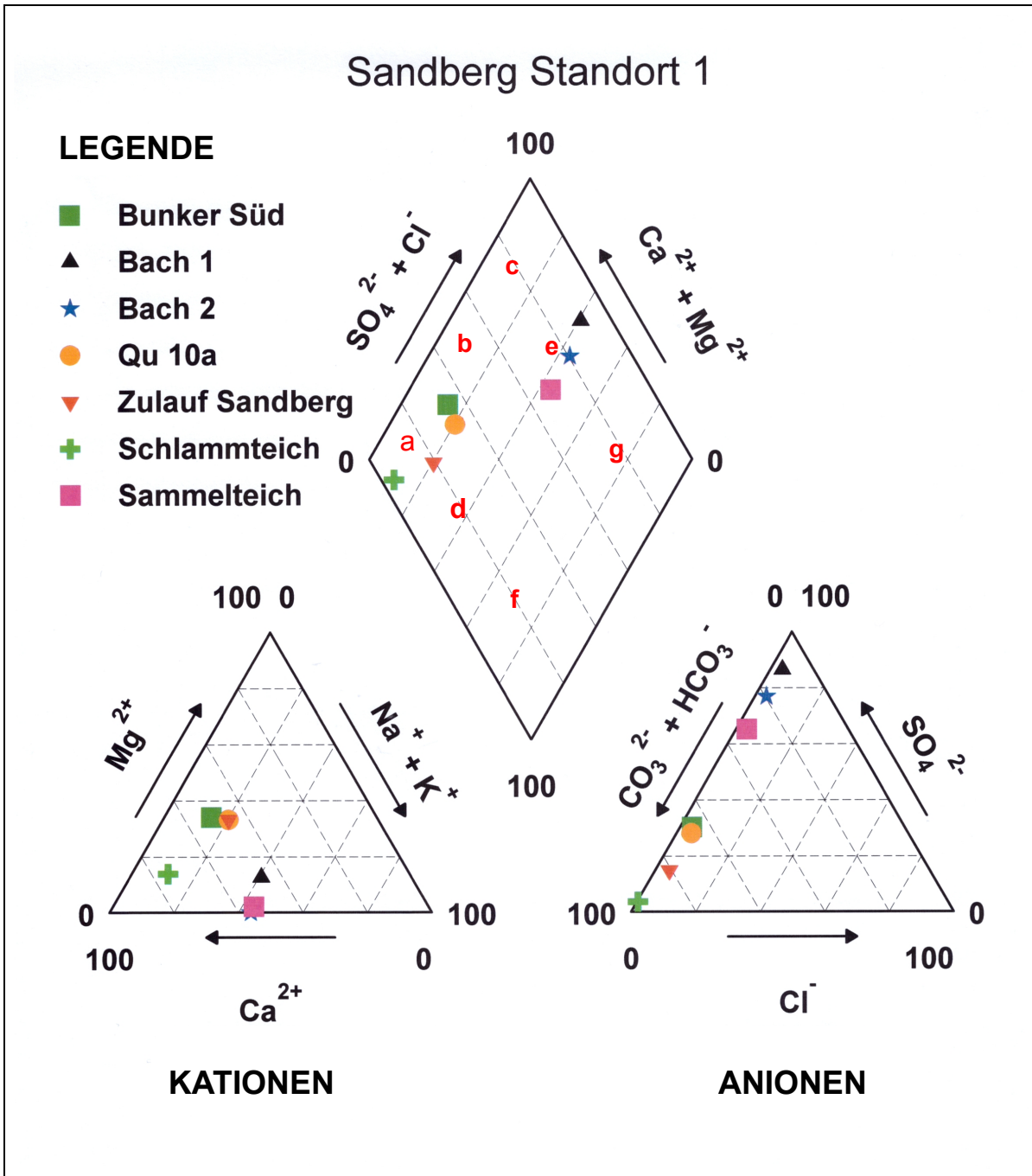
#### 5.1.4.1 Sickerwasser im Luftschutzbunker

Im Lageplan des Standortes (Abbildung 6) ist der Verlauf des im Fels unterhalb des Sandberges angelegten Luftschutzbunkers eingetragen worden. In den Jahren 2000 bis 2003 wurde festgestellt, dass hier saisonal abtropfendes Sickerwasser anfällt, was auch lokal zu Stalaktiten- und Stalaktitenbildungen geführt hat. Im Juli 2003 wurden die beiden Eingänge des Bunkers aufgrund der häufigen Benutzung durch Unbefugte zur Sicherheit verschlossen. Zur Durchführung der anstehenden Untersuchungen wurde der Südeingang im September 2013 wieder geöffnet und bis zum November 2013 eine Wasserprobe gesammelt.

Die Untersuchung des Sickerwassers aus dem Luftschutzbunker sollte Hinweise darauf geben, ob und ggfs. in wie weit die Sand- und Schlammablagerungen Einfluss auf das Grundwasser genommen haben. Die Analysenergebnisse enthält die Tabelle C 2 im Anhang 3. Auffälligkeiten gegenüber den Bewertungshilfen wurden fett gedruckt. Diese zeigen sich wiederum beim Chlorid und beim Sulfat sowie bei den Metallen Blei, Kupfer und Zink. Cyanide waren nicht nachweisbar.

Vergleicht man die Analysenergebnisse der Probe "Bunker Süd" in der Gesamtheit mit den Proben der Bäche 1 und 2, so fallen kaum signifikante Ähnlichkeiten auf. Zur Klassifizierung wurden daher diese Ergebnisse sowie die Ergebnisse der Proben "Qu 10 a", "Zulauf Sandberg" und „Schlammteich“ in einem PIPER-Diagramm dargestellt (Abbildung 12).

Diese Abbildung zeigt zwei Probengruppen, die deutlich voneinander getrennt angeordnet sind. Einerseits handelt es sich um die Gruppe "Bunker Süd, Qu 10 a, Zulauf Sandberg" und „Schlammteich“ im Bereich „überwiegend hydrogencarbonatischer“ Wässer und andererseits um die Gruppe "Bach 1, Bach 2 und Sammelteich" im Feld der „überwiegend sulfatisch, überwiegend chloridischen“ Wässer“. Das Sickerwasser "Bunker Süd" ist demnach den ausserhalb des Sandberges entnommenen Wasserproben weit ähnlicher als den Proben der Sandbergentwässerung.



**Normal erdalkalische Wässer**  
 a: überw. hydrogencarbonatisch  
 b: hydrogencarb. – sulfatisch  
 c: überw. sulfatisch

**Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt**  
 d: überw. hydrogencarb.  
 e: überw. sulfatisch, überw. chlorid.

**Alkalische Wässer**  
 f: überw. (hydrogen-) carbonatisch  
 g: überw. sulfatisch. - überw. chlorid.; überw. chlorid.

Abbildung 12: PIPER-Diagramm der Wasseranalysen aus den Jahren 2013 und 2014

#### **5.1.4.2 Sickerwasser im Schlammteich**

Die Lage des Schlammteiches ist der Abbildung 6 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass insbesondere diese Wasserprobe im Bereich der Metalle Blei, Chrom, Nickel, Zink und Zinn auffällig hohe Gehalte aufweist. Gerade der Zinngehalt des Wassers und auch im Sediment lässt darauf schließen, dass es sich bei diesen Schlämmen um jüngerer Material aus der Zeit der Weissblechherstellung (ca. ab 1958) handelt. Chlorid und Sulfat sind im Vergleich zu den Bewertungshilfen so wie bei allen anderen Proben ebenfalls erhöht. Cyanide waren nicht nachweisbar (Tabelle C2, Anhang 3).

#### **5.1.4.3 Sickerwasser aus Bach 1, Bach 2 und dem Sammelteich**

##### **5.1.4.3.1 Sickerwasser Bach 1**

Der bekannte Verlauf von Bach 1 ist im Lageplan (Abbildung 6) eingetragen. Die Abbildung 13 zeigt das oberirdische Ende von Bach 1 mit den auffälligen roten Krusten (bestehend aus Glas, Calcit, Goethit; GREMINGER 2014).



Abbildung 13: Der Unterlauf von Bach 1

Die für die Auswertungen verwendeten kompletten Analysenergebnisse finden sich im Anhang 3, Tabellen C2, D1 und D2. In der nächsten Zusammenstellung (Tabelle 8) werden die statistischen Kennwerte für die Reihenanalysen des Wassers aus Bach 1 auf Cyanide präsentiert.

Tabelle 8: Zusammenstellung von Kennwerten für das Wasser aus Bach 1

Kennwert	pH [-]	EC [ $\mu$ S/cm]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
Probenzahl	18	10	18	18	18	18
Qu75	9,3	1159	0,84	0,79	0,19	32
Maximum	11,4	1330	1,04	0,95	0,30	70
Minimum	6,2	752	n.n.	-	-	-
Qu25	7,6	898	0,24	0,12	0,01	3
Median	8,0	993	0,71	0,56	0,07	9
Mittelwerte	8,4	1017	0,59	0,48	0,10	21

Aus der Tabelle D2 im Anhang 3 geht in Bezug auf die Cyanide hervor, dass dieses Wasser mit maximal 1,04 mg/l einen vergleichsweise hohen CN-Gesamtgehalt aufweist, wobei bei den leicht freisetzbaren Cyaniden nur im Juli 2007 Überschreitungen des o. g. Schwellenwertes von 0,2 mg/l auftraten. Der Mittelwert liegt dagegen nur bei 0,1 mg/l (Tabelle 9).

Im Vergleich zu den Werten der BBodSchV liegen bei den anderen Parametern des „überwiegend sulfatisch, überwiegend chloridischen“ Wasser keine Auffälligkeiten vor.

### Cyanid-Species Verteilung im Wasser aus Bach 1

Aus den beiden Vollanalysen lassen sich mit PHREEQC die in Abbildung 14 dargestellten Cyanid-Species Verteilungen berechnen. Als Eingangskriterium für die Grafiken wurde ein Anteil von mindestens 1% gewählt.

Es zeigt sich, dass in der Probe aus dem Jahre 2000 das Cu-Cyanid bei weitem überwiegt, wogegen in der Probe aus dem September 2013 die Species  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  mit 64 % die Hauptspecies darstellt. Bei den freien Cyaniden stehen den 31 % im Jahre 2000 nur 12 % in der Probe aus 2013 gegenüber.

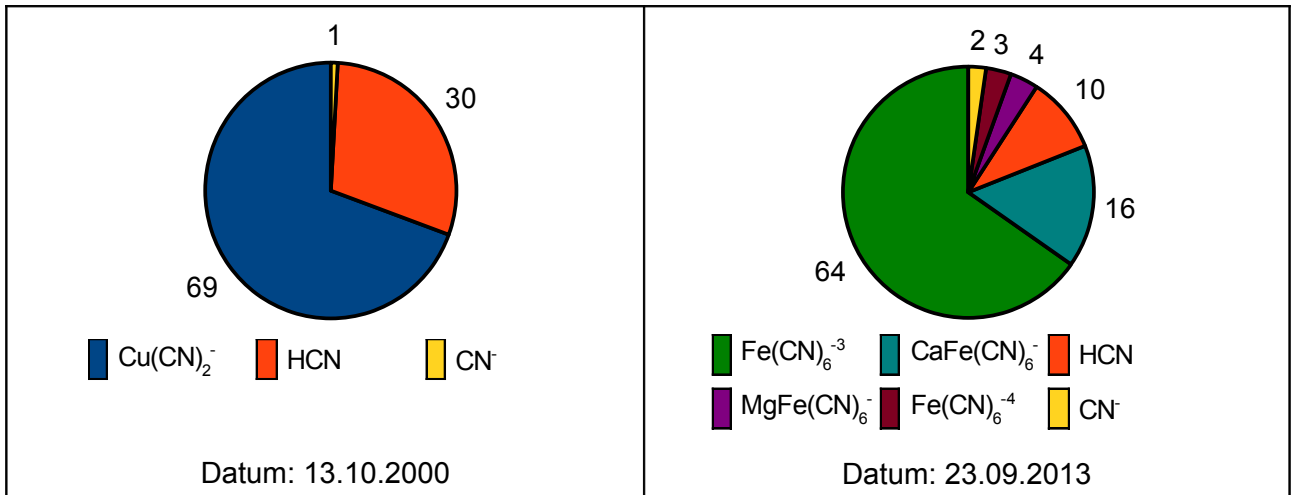


Abbildung 14: Cyanid-Species Verteilungen im Wasser aus Bach 1, Angaben in %

### Abhängigkeit zwischen Cyanid-Gehalt und pH-Wert

Bei Ansatz der Daten aus Tabelle D2 ergibt sich mit einem Korrelationskoeffizienten  $r = -0,83$  ein starker negativer exponentieller Zusammenhang zwischen Cyanidkomplexen und dem pH-Wert (Abbildung 15). Bei den leicht freisetzbaren Cyaniden liegt kein solcher Zusammenhang vor.

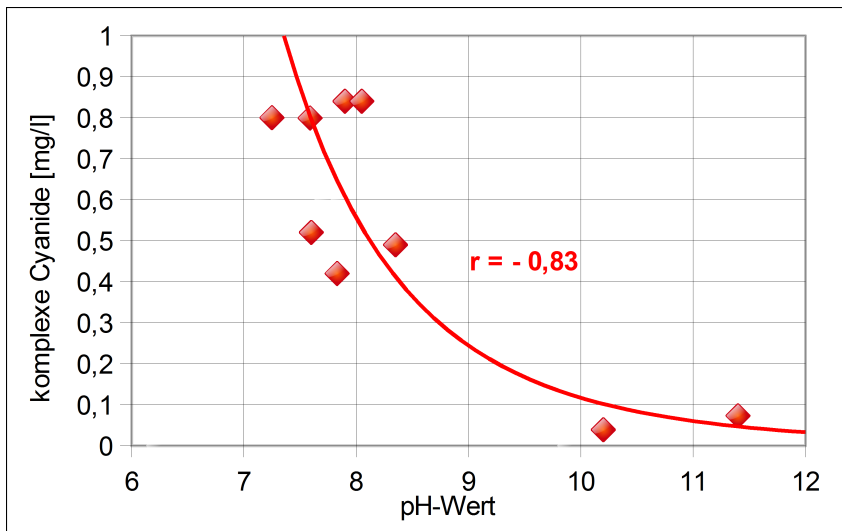


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Cyanidkomplexen im Wasser aus Bach 1

### 5.1.4.3.2 Sickerwasser Bach 2

Der Verlauf des zum großen Teil verkippten Bachbettes von der Quelle bis zum Ende ist dem Lageplan (Abbildung 6) zu entnehmen. Im Gegensatz zu Bach 1 hat dieses Gerinne im Unterlauf kein oberirdisches Ende. Das Wasser läuft hier heute aus kleinen Spalten und Höhlen der grauen Calcit-Krusten (GREMINGER 2014). Die Abbildung 16 zeigt einige Ansichten der Bachmündung.

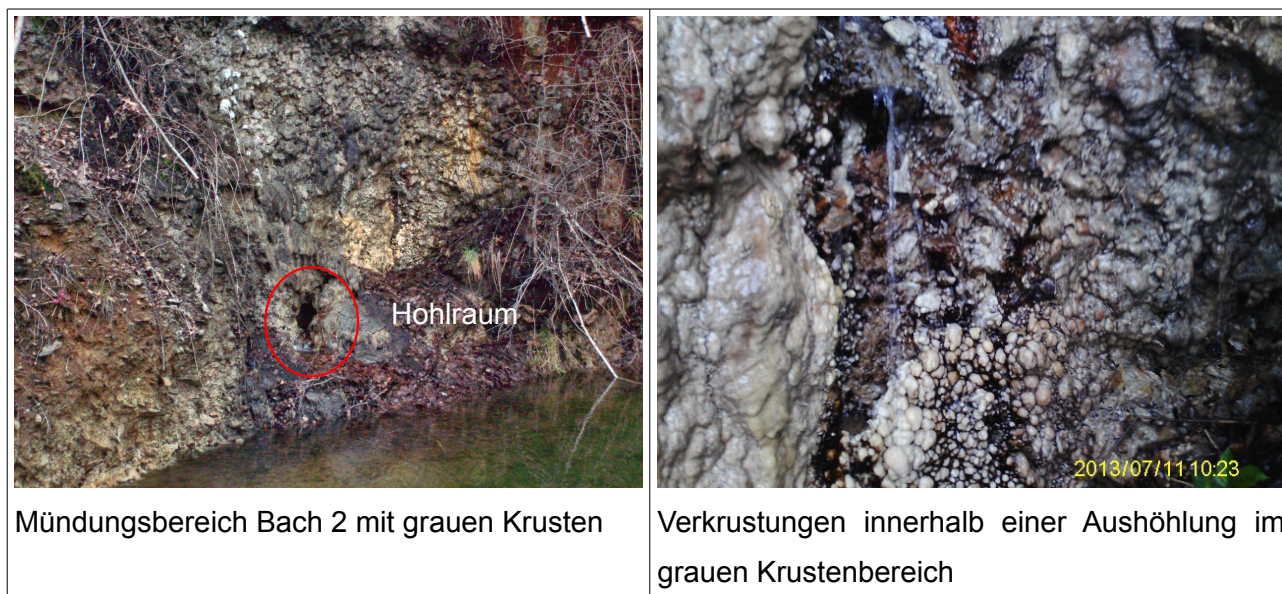


Abbildung 16: Mündungsbereich von Bach 2

Die für die Bearbeitung verwendeten Analysenergebnisse finden sich im Anhang 3, Tabellen C 2 und E. Bei diesem ebenfalls „überwiegend sulfatisch, überwiegend chloridischen“ Wassers sind, abgesehen von den Cyaniden, lediglich beim Metall Chrom sowie bei Chlorid und Sulfat Überschreitungen der Geringfügigkeitsschwellenwerte nach LAWA (2004) zu verzeichnen, im Vergleich zur BBodSchV sind die Analysenergebnisse unauffällig.

Vergleicht man die Ergebnisse in Tabelle E mit denen von Bach 1, so fällt zuerst das deutlich andere pH-Milieu in diesem Wasser auf. Die pH-Werte liegen im Mittel mit 10,6 um ca. 2,2 pH-Einheiten höher als der pH-Wert des Wassers aus Bach 1. Die Cyanid-Konzentration ist in diesem Gewässer deutlich niedriger als im Wasser aus Bach 1. In diesem Wasser wurde bisher noch keine Überschreitung des o. g. Schwellenwertes von 0,2 mg/l festgestellt. Die Tabelle 9 enthält statistische Kennwerte für die Reihenanalysen des Wassers aus Bach 2 auf Cyanide.

Tabelle 9: Zusammenstellung von Kennwerten für das Wasser aus Bach 2

Kennwert	Temperatur [°C]	pH [-]	pE [-]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
Probenzahl	20	20	20	20	20	20	20
Qu75	11,0	12,0	8,1	0,223	0,213	0,020	6
Maximum	12,8	11,7	11,7	0,950	0,913	0,045	60
Minimum	4,0	7,2	7,0	0,041	0,024	n.n.	-
Qu25	10,2	10,2	7,8	0,065	0,063	n.n.	-
Median	10,7	11,6	8,0	0,100	0,081	0,001	1
Mittelwerte	10,4	10,6	8,1	0,239	0,225	0,011	6

### Cyanid-Species Verteilung im Wasser aus Bach 2

Aus der Vollanalyse vom September 2013 lässt sich mit PHREEQC die in Abbildung 17 dargestellte Cyanid-Species Verteilung berechnen, wobei als Eingangskriterium für die Grafik wiederum ein Anteil von mindestens 1% gewählt wurde. Diese Verteilung unterscheidet sich deutlich von der Verteilung des im Wasser aus Bach 1 und zwar insbesondere durch den wesentlich höheren Anteil des freien CN-Ions.

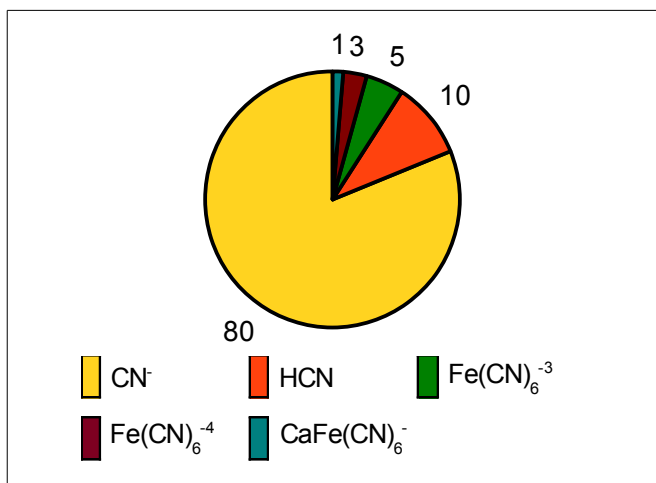


Abbildung 17: Cyanid-Species Verteilung im Wasser aus Bach 2 vom 23.09.2013, Angaben in %



### Abhängigkeit zwischen Cyanid-Gehalt und pH-Wert

Bei diesem Wasser ist der in der Regel stärker basische pH-Wert mit einem Mittelwert von 10,6 (DWA-Merkblatt M115-2 (2005): pH = 6,5 - 10) auffällig. Korrelationsuntersuchungen ergaben wiederum einen negativen Zusammenhang zwischen den pH-Werten und den Gehalten Cyanidkomplexen und hier auch zwischen pH-Wert und den leicht freisetzbaren Cyaniden. Die Trendlinien haben bei Korrelationskoeffizienten von  $r = -0,92$  bei den komplexen Cyaniden bzw.  $r = -0,81$  bei den freien Cyaniden quasi identische Funktionen (Abbildung 18).

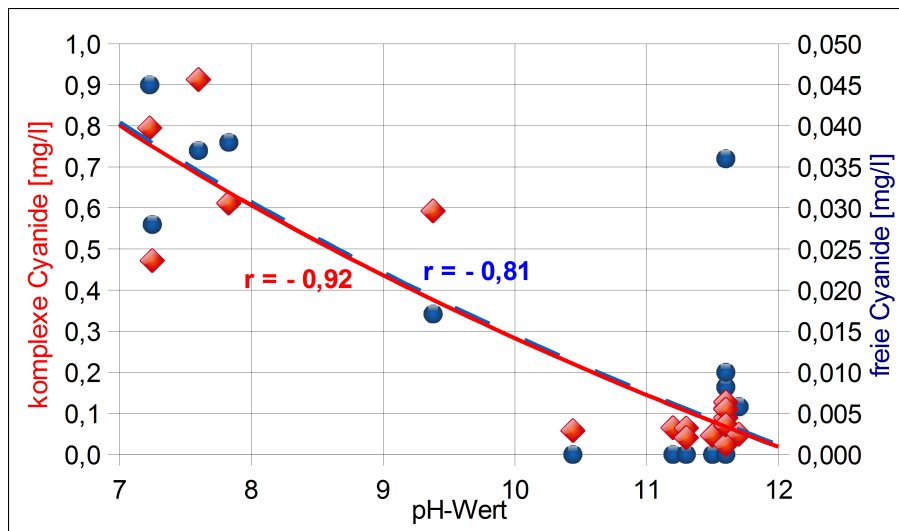


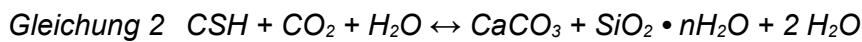
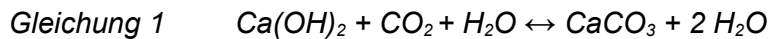
Abbildung 18: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Cyaniden im Wasser aus Bach 2

### Die Steuerung des pH-Wertes des Wassers aus Bach 2

Im Vergleich zu den anderen bisher behandelten Wässern (Bach 1, Quelle Bach 2, von ausserhalb aus Waldgebieten zulaufendes Oberflächenwasser, Wasser aus Schlammteichen, Sickerwasser im Luftschutzbunker) liegt der pH-Wert des Wassers am Ende des Bachs 2 mit wenigen Ausnahmen mit regelmässig  $10 < \text{pH} \approx 11,5$  deutlich über dem pH-Wert der übrigen bisher behandelten Wässer. Deren pH-Wert liegt im Mittel im Niveau zwischen 6,8 und 8,5.

Betrachtet man die in den Röntgenuntersuchungen detektierten Minerale (GREMINGER 2014), so fällt eine deutliche Ähnlichkeit mit den Mineralvergesellschaftungen im Beton auf, bzw. mit denjenigen Mineralvergesellschaftungen, wie sie bei der Betonverwitterung entstehen (Die Hüttensande des Standort 1 wurden in der Vergangenheit auch als Schlackebeton weiterverarbeitet und z. B. für mächtige Fundamente von Werkshallen verwendet.). Die Hauptmineral Komponenten weisen auf eine fortgeschrittene Karbonatisierung der Hüttensande hin. Diese Prozesse werden von KARNUTH (2003) für Beton auf S. 10ff beschrieben (Zitat Anfang): „...Ein wichtiger Prozess bei der

Auslaugung von Beton ist die **Carbonatisierung**, unter der man die chemische Reaktion von alkalischen Bestandteilen des Zements mit  $\text{CO}_2$  zu Carbonaten versteht. Die Carbonatisierung schreitet im Zementstein von außen nach innen fort und hat eine Änderung von Struktur und wesentlichen Eigenschaften des Betons zur Folge. Die aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gebildete Kohlensäure reagiert mit Calciumhydroxid (Gleichung 1) oder  $\text{Ca}^{2+}$  und OH-Ionen aus CSH-(Gleichung 2) (Anmerkung des Bearbeiters: CSH = Calciumsilicathydrate) oder hydratisierten Calciumaluminat-Phasen unter Bildung von Calciumcarbonat. Nach BIN SHAFIQUE et al. (1998) ist langfristig die wesentliche chemische Auswirkung der Carbonatisierung ein Absinken des pH-Wertes von etwa 13 auf 8,3.



Bei Überschreitung der Sättigungsgrenze fällt Calciumhydroxid als Feststoff aus, der im Zementstein in Form von Calciumhydroxidkristallen eingebettet ist. Während der Umwandlung des gelösten  $\text{Ca(OH)}_2$  in  $\text{CaCO}_3$  gehen Teile des kristallinen  $\text{Ca(OH)}_2$  in Lösung, so dass die Calciumhydroxidlösung im Porensystem solange gesättigt bleibt, bis keine Teile des  $\text{Ca(OH)}_2$  mehr nachgelöst werden. Im Laufe der Zeit wird nicht nur das Calciumhydroxid carbonatisiert, sondern auch die übrigen Hydratphasen. CSH-Phasen wandeln sich im Carbonatisierungsbereich in Calciumcarbonat und Kieselgel um. Aus Ettringit entstehen Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid und Gips, aus Monosulfat entsteht Monocarbonat. Leichtlösliche Natrium- und Kaliumhydroxide werden nach Verbrauch des reaktionsfähigen  $\text{Ca(OH)}_2$  ebenfalls in Carbonate umgewandelt....“(Zitat Ende).

Mit PHREEQC wurde geprüft, ob die durch XRD-Analysen detektierten Phasen bei Gleichgewicht zu einer pH-Wert Erhöhung führen können. Bei der Berechnung wurde das Wasser aus Q 10a = Quelle von Bach 2 (Abbildung 6 und Anhang 3, Tabelle C1) mit den genannten Mineralien bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 0,001 bar, gemessen in einem mehrstündigen Bodenluftabsaugversuch im Jahre 2008 (GREMINGER 2008B), in Kontakt gebracht.

Es zeigt sich, dass schon alleine mit den Default-Ansätzen des Programms für die einzelnen Mineralphasen bei o. g.  $\text{CO}_2$ -Partialdruck eine pH-Wert Erhöhung auf 10,9 erzielt wird. Dieser pH-Wert korrespondiert mit den Ergebnissen der Felduntersuchungen (Tabelle 9).

### 5.1.4.3.3 Vergleich der Cyanid-Gehalte der Bachwässer

Die statistische Auswertung der Analysenreihen erfolgt mittels den in Abbildung 20 dargestellten Box-Plots. Ein Box-Plot beinhaltet die in der Skizze der Abbildung 19 eingetragenen statistischen Kennwerte.

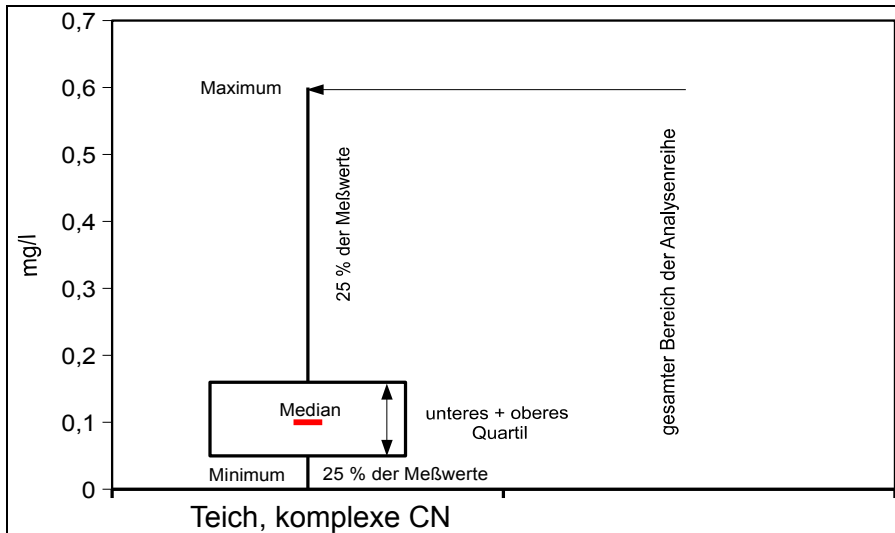


Abbildung 19: Erläuterung eines Box-Plots

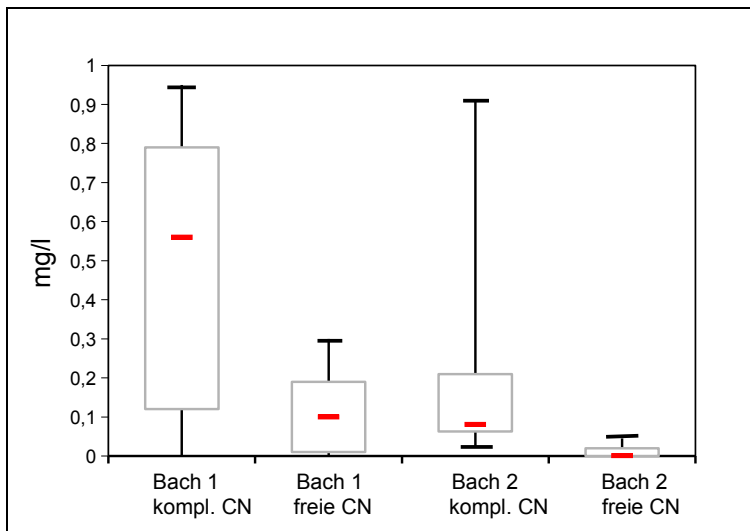


Abbildung 20: Zusammensetzung der Cyanidbelastung der Bachwässer

Vergleicht man die Cyanid-Gehalte in der Abbildung 20, so zeigt sich bei Bach 1 (mittlerer pH-Wert: 8,24) eine deutlich größere Spannweite der Cyanide als bei Bach 2 (mittlerer pH-Wert: 10,6).

Während für Bach 1 die Box die Skala von 0,12 bis 0,79 mg/l für komplexe Cyanide abdeckt, konzentriert sich die Box für Bach 2 in dem Bereich zwischen 0,063 und 0,21 mg/l. Der untere Whisker und die Lage des Medians zeigen dabei die Konzentrationen geringerer Belastungen an. Die oberen 25 % sind bei Bach 2 stark gestreut. Bei den freien Cyaniden wird dieser deutliche Trend fortgeführt; es zeigt sich ebenfalls eine größere Streuung der Werte bei Bach 1, sowohl innerhalb der Box und damit um den Mittelwert als auch bei den restliche 50 % (Median).

### 5.1.4.3.4 Wasser des Sammelteiches

#### Der Sammelteich

Die örtlichen Verhältnisse können dem Lageplan (Abbildung 6) und der nachfolgenden Abbildung entnommen werden.

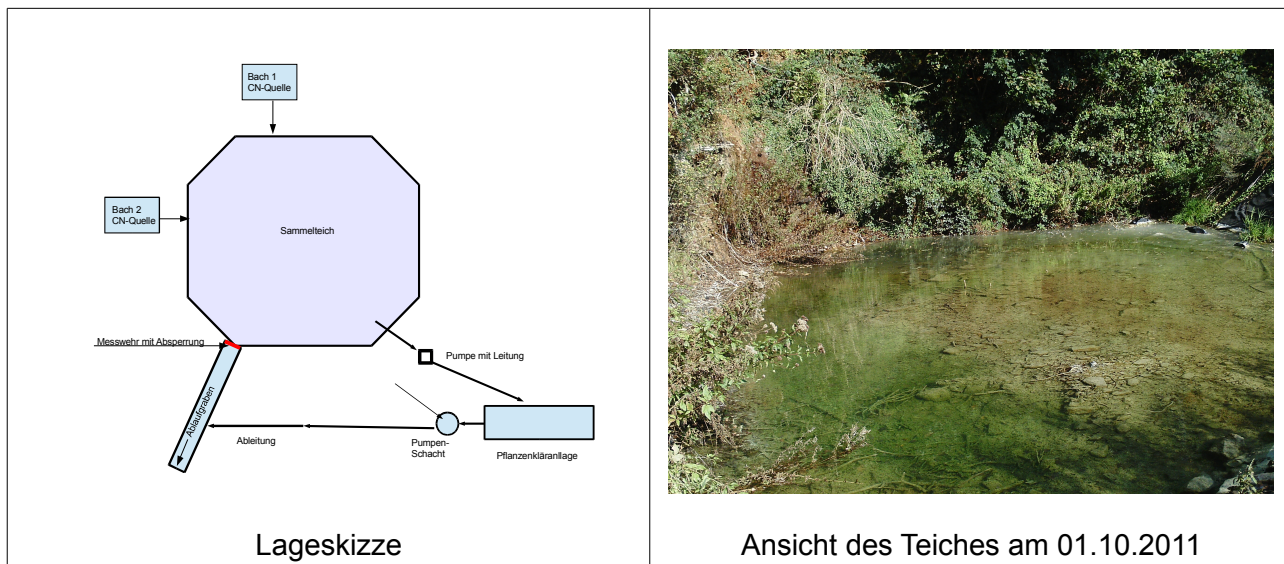


Abbildung 21: Der Sammelteich mit seinen Zu- und Ableitungen

Der Sammelteich wurde 2003 u. a. zum Umgebungsschutz angelegt und 2009 mit einem Abzugsgraben in die Vorflut ausgestattet. Ein Teilstrom des Wassers wird einer Pflanzenkläranlage (Versuchsanlage) zugeführt. Der Teich hat eine Fläche von ca. 250 m<sup>2</sup> und einen durchschnittlichen Wasserinhalt von ca. 90 m<sup>3</sup>. Der Teich ist so gelegen, dass er bei klarem Wetter in der Zeit zwischen ca. 09<sup>30</sup> und ca. 18<sup>00</sup> Uhr direkt von der Sonne angestrahlt werden kann. Die Abbildung 21 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Teiches.

Bei dem darin gesammelten Wasser handelt es sich um ein Mischwasser aus Bach 1 und Bach 2 zuzüglich Niederschlagswasser. Der Teich erhält nicht immer gleichmäßigen und kontinuierlichen Zufluss aus den beiden Bächen. Das gesammelte Wasser fließt auch nicht immer kontinuierlich und schnell ab. Zeitweise handelt es sich beim Teich infolge Rückstau und/oder minimalem Zu-/Abfluss um ein (quasi) stehendes Gewässer. Setzt man z. B. die als durchschnittlichen Inhalt des Teiches genannten 90000 l bei einem in-/output von 300 l/h an, wäre rechnerisch ein kompletter Austausch erst nach 12,5 Tagen erfolgt. Da jedoch ein komplettes Leerlaufen des Teiches aufgrund dessen Geometrie derzeit nicht stattfinden kann, ist es in der Vergangenheit vorgekommen, dass aufgrund der minimalen Zu- und Ablaufmengen und beim wöchentlichen Beprobungsrhythmus ein quasi identisches Wasser mehrfach beprobt und untersucht wurde.

Bei der routinemäßigen Probennahme und den durchgeführten Laboruntersuchungen auf Cyanide fiel in solchen Stagnationsperioden mit der Zeit der prozentuale Anstieg des Anteils an leicht freisetzbaren Cyaniden auf, wobei diese Auffälligkeit wiederholt auftrat (s. Anhang 3, Tabelle F) und nicht mit dem zulaufenden Wasser in Einklang zu bringen war.

Aufgrund der o. b. Beobachtungen wurden im Sommer 2013 neben den routinemäßig durchzuführenden Kontrollbeprobungen mehrere Wochen dauernde Feldversuche mit chemischen Analysen zur Klärung der chemisch-physikalischen Vorgänge im Teich durchgeführt. Die das Teichwasser betreffenden äußeren Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf die Cyanide sind in der Abbildung 22 skizziert worden.

Vom Wasser des Sammelteichs liegen derzeit 113 Analysenreihen vor. Die statistischen Auswertungen des Gesamtpaketes auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen der beiden o. b. Bäche erbrachten keine belastbaren Ergebnisse im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen den untersuchten Parametern. Auch Modellierungen mit und ohne Berücksichtigung von Regenfällen und inverse Modellierungen mit/ohne Regen und den Bachwässern erbrachten keine Ergebnisse, die mit den Felderfahrungen in Einklang zu bringen waren.

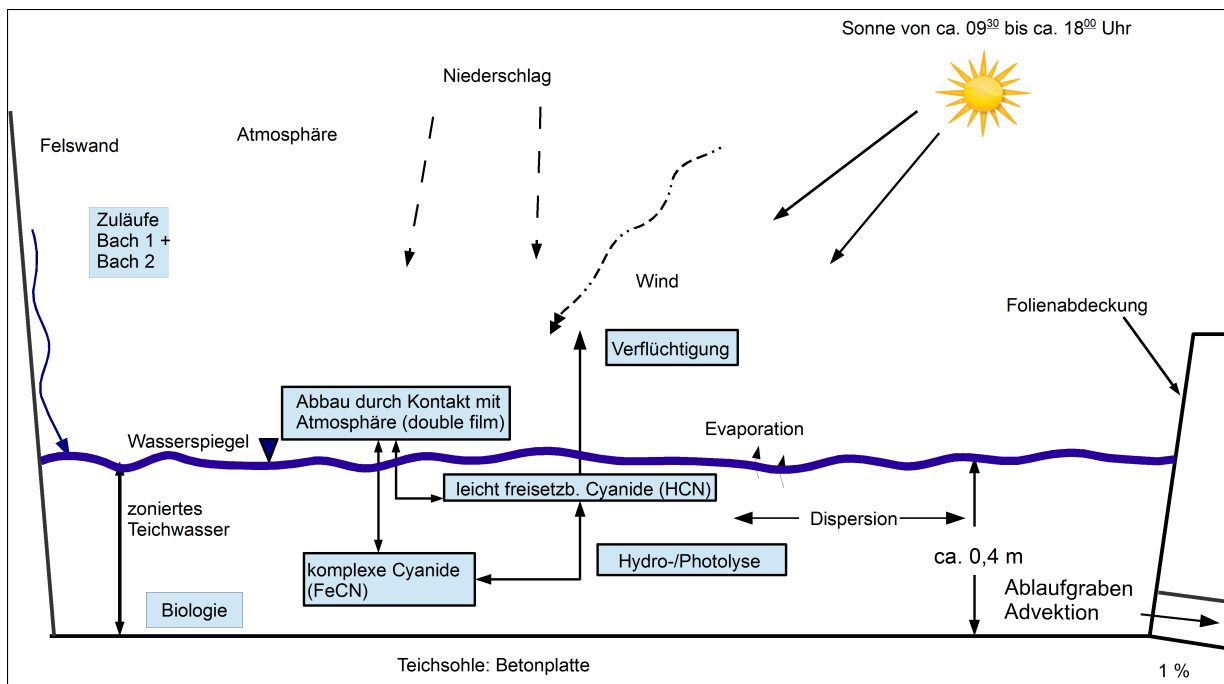


Abbildung 22: Einflussgrößen auf das Wasser des Sammelteiches, angepasst und erweitert in Anlehnung an YOUNG et al. (2006)

Daher wurde der Teich seit Sommer 2013 als eigenständiges Element betrachtet, dahingehend im Rahmen der Altlastenuntersuchung weiter bearbeitet und die Ergebnisse aus dem Gelände und dem Labor ausgewertet. Die nun plausiblen Ergebnisse werden nachfolgend behandelt.

Nach Abbildung 12 gehört das Teichwasser auch zu der Gruppe „überwiegend sulfatisch, überwiegend chloridischen“ Wasser. Die Vollanalyse aus dem September 2013 ergab für dieses Wasser, abgesehen von den Cyaniden, Auffälligkeiten beim Chlorid, Sulfat und Chrom (Anhang 3, Tabelle C2). Berücksichtigt man im Hinblick auf die Einleitung dieses Wassers das DWA-Merkblatt M 115, so ist nur der pH-Wert auffällig (pH-Wert nach M-115: 6,5-10).

### Ergebnisse der Reihenuntersuchungen am Wasser des Sammelteichs

Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse befindet sich im Anhang 3, Tabelle F. Die folgende Tabelle 10 enthält die aus den Ergebnissen der Reihenuntersuchungen berechneten statistischen Kennwerte dieses Wassers.

Tabelle 10: Zusammenstellung von Kennwerten für das Teichwasser

Kennwert	Temperatur [°C]	pH [-]	pE [-]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
Probenzahl	106	113	81	113	113	113	113
Qu75	14,0	11,0	8,0	0,25	0,16	0,11	61
Maximum	21,5	11,6	12,0	0,60	0,60	0,33	100
Minimum	4,0	7,3	5,0	0,04	n.n.	0,01	2
Qu25	10,6	10,9	7,5	0,13	0,05	0,04	23
Median	11,6	11,1	7,7	0,18	0,10	0,07	39
Mittelwerte	12,1	11,0	8,0	0,20	0,10	0,10	44

Setzt man bei einem Abfluss von je ca. 55000 m<sup>3</sup> für die hydrologischen Jahre 2012 und 2013 (GREMINGER 2014) die Mittelwerte für die komplexen und freien Cyanide der Tabelle 11 an, so liegt die Cyanidfracht der komplexen bzw. freien Cyanide bei je ca. 5,5 kg/Jahr.

### Feldversuche am Sammelteich

Im Hinblick auf die Erkenntnis, dass in Abhängigkeit von Rückstauzeiten bzw. Zeiten mit minimalem Zu-/Abfluss der Anteil an leicht freisetzbaren Cyaniden immer wieder deutlich zunahm, wurde am 08.08.2013 der Ablauf von Wasser aus dem Teich weitestgehend abgesperrt, und zwar so, dass ein Überlaufen nicht zu befürchten war. Der Betrieb der Probe-Pflanzenkläranlage (PKA) wurde nicht eingestellt. Sie entnimmt im Abstand von 6 Stunden ca. 1300 l Wasser aus dem Teich.

Die Analysenergebnisse vom 09.08.2013 bis 11.09.2013 in Tabelle F zeigen, dass der Anteil der leicht freisetzbaren Cyanide bis zum 05.09.2013 auf 100 % anstieg und auf dieser Höhe blieb.

Der zweite Versuch begann am 23.09.2013 nach einer Probenahme aus dem Teich und den Zuflüssen Bach 1 und Bach 2. Dabei wurde der Teich bis zum 28.09.2013 leer gepumpt. Damit sollte die Wiederholbarkeit des Anstieges an leicht freisetzbaren Cyaniden mit der Zeit belegt werden. Aus der Tabelle F kann schon am Ergebnis der Beprobung vom 26.09.2013 festgestellt werden, dass das untersuchte "Frischwasser" einen wesentlich geringeren Anteil an leicht freisetzbaren Cyaniden aufwies.

Die Absperrung des Teiches wurde bis zum 04.12.2013 aufrecht erhalten, so dass der Teich sich wieder füllen konnte. Dabei stieg bis zum 04.11.2013 tendenziell wieder der Anteil an leicht freisetzbaren Cyaniden an. Kurz nach dem 04.11.2013 begann die Winterpause im Anlagenbetrieb, so dass die nächste Beprobung erst wieder am 13.12.2013 durchgeführt werden konnte. Die Untersuchung an diesem "Frischwasser" (11 Tage nach Öffnung des Ablaufes) ergab dann einen Anteil an leicht freisetzbaren Cyaniden nur 6 %.

### Statistische Auswertung der routinemäßigen Analysenreihen und Cyanid-Species Verteilung im Teichwasser vom 23.09.2013

Die Darstellung der statistischen Auswertung der routinemäßigen Analysenreihen erfolgt wiederum mittels Box-Plots (Abbildung 23).

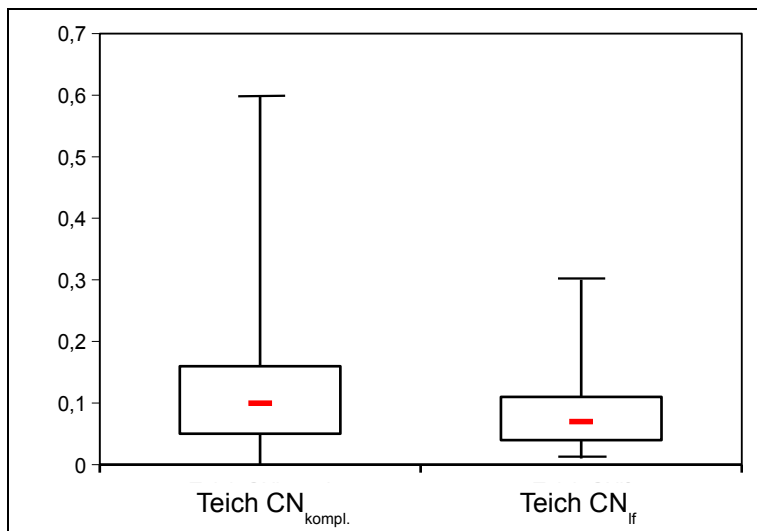


Abbildung 23: Zusammensetzung der Cyanidbelastung des Teichwassers, Angaben in mg/l

Bei Vergleich dieses Box-Plots mit den Plots der Abbildung 20 zeigt sich, dass Bach 1 eine weitere Reichweite im Belastungsgrad aufweist als Bach 2 und der Sammelteich. Bach 2 und der Sammelteich sind sich bei den komplexgebundenen Cyaniden recht ähnlich. Die leicht freisetzbaren Cyanide von Bach 2 können als unwesentlich angesehen werden. Die Darstellung für die freien Cyanide sollte bei dem Box-Plot der Abbildung 23 in Zusammenhang mit den Erläuterungen zu den Rückstauzeiten im Teich betrachtet werden. Ohne die langen Verweilzeiten würde dieser Plot auf niedrigerem Niveau liegen.



Aus der Vollanalyse vom September 2013 (s. Anhang 3, Tabelle C2) lässt sich mit PHREEQC die in Abbildung 24 dargestellte Cyanid-Species Verteilung berechnen, wobei als Eingangskriterium für die Grafik wiederum ein Anteil von mindestens 1% gewählt wurde.

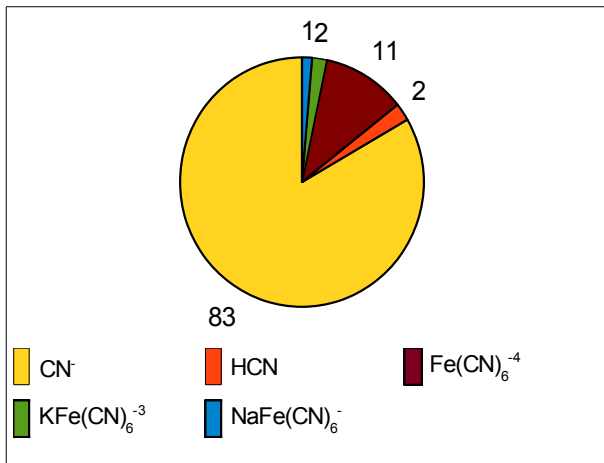


Abbildung 24: Cyanid-Species Verteilung im Teichwasser vom 23.09.2013, Angaben in %

Im Vergleich zu den Verteilungen der Bachwässer ist diese Verteilung mit der Hauptkomponente  $\text{CN}^-$  - Ion und dem Anteil an Fe-Cyanid der des Wassers aus Bach 2 ähnlich.

### Reaktivitäten im Sammelteich

Die chemisch-physikalischen Vorgänge im Sammelteich werden mit Hilfe der Abbildungen 25 und 26 beschrieben, in denen wesentliche Analysenergebnisse der Probenahmen vom September und Oktober 2013 grafisch dargestellt sind.

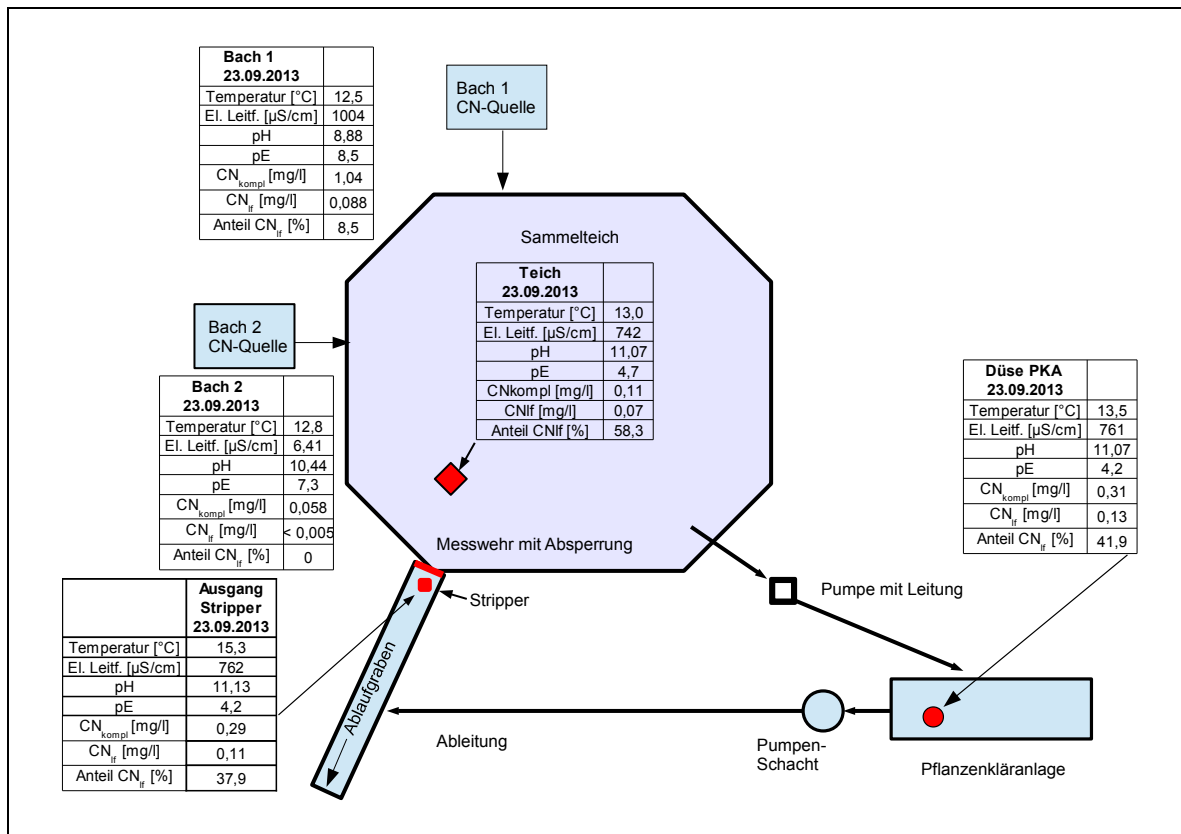


Abbildung 25: Analysenergebnisse der Probenahmen vom 23.09.2013

Die Analysenergebnisse der Proben Bach 1, Bach 2 und Teich weisen insbesondere beim pH-Wert, beim pE-Wert und beim Anteil der leicht freisetzbaren Cyanide wesentliche Unterschiede auf. Die Bäche 1 und 2 zeigen auch bei diesem Probenahmeterrmin die bekannten pH-Spektren von < 9 beim Bach 1 und > 10 bei Bach 2. Im Vergleich dazu weist das quasi stehende Teichwasser folgende Auffälligkeiten auf:

- Der pH-Wert ist mit 11,07 weiter angestiegen.
- Die pE-Werte zeigen im Vergleich, dass das kaum bewegte Teichwasser sauerstoffärmer ist als die Bachwässer.
- Die leicht freisetzbaren Cyanide im Teichwasser sind im Vergleich zu den Bachwässern deutlich angereichert. Auf die Ursache wird später eingegangen.

In der Zeit bis zum 24.10.2013 wurde mit Feldmessungen im Teich festgestellt, dass eine Zonierung beim Sauerstoffgehalt und bei der Leitfähigkeit vorliegt, so dass am 24.10.2013 diesbezügliche Nachuntersuchungen erfolgten. Dazu wurde Wasser von der Teichsohle zeitgleich mit der routinemäßigen Probenahme entnommen. Die Daten in Abbildung 26 zeigen, dass die Zonierung im

Wasserkörper insbesondere beim Sauerstoffgehalt vorliegt, der auf 40 cm um ca. 80 % fällt. Dieses zeigt, dass der Einfluss der Atmosphäre im Gewässer nicht sehr tief reicht. Im Gegensatz dazu steigt die Leitfähigkeit um 13 % und die Temperatur um 18 % an.

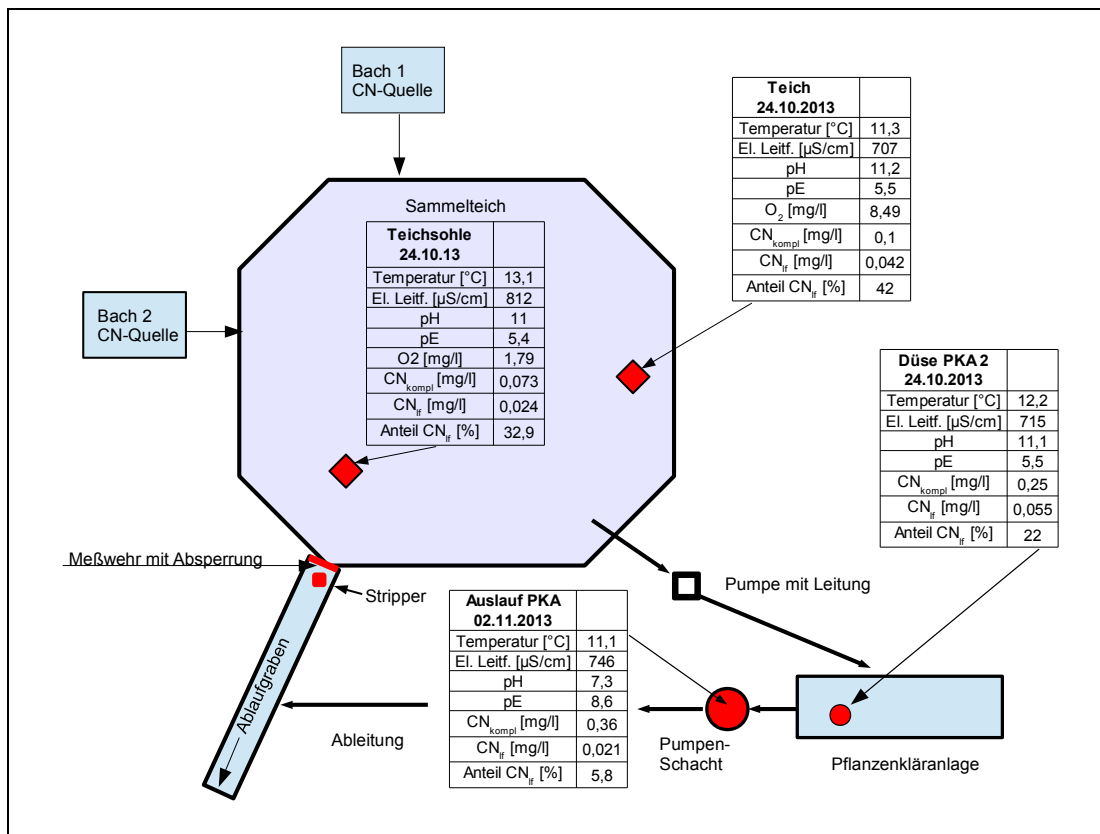


Abbildung 26: Analysenergebnisse der Probenahmen vom 24.10.2013 und 02.11.2013

Nach allen vorliegenden Erkenntnissen ist davon auszugehen, dass die in der Abbildung 22 zusammengestellten Einflussgrößen auf das Wasser und damit auf die Cyanide alle gleichzeitig einwirken. Nachfolgend werden für die mit den durchgeführten Untersuchungen fassbaren Abbaumechanismen Indizien zusammengestellt.

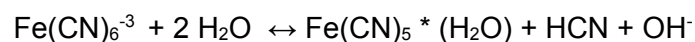
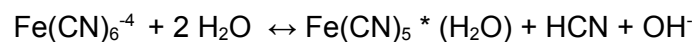
Der **biologische Part** dürfte hier, wenn überhaupt, nur eine minimale Rolle spielen. Bisher wurden mikroskopisch keine Hinweise auf die Bildung von Bakterien entdeckt. Makroskopisch sind nur sehr eng begrenzte Bereiche mit Algenkulturen zu finden, die Ähnlichkeit mit aus der Literatur bekannten Kulturen (HÄCKL 2009) in cyanidbelasteten Wässern haben (Abbildung 27). Ebenso gibt es bisher auch chemisch keine Hinweise auf biologische Aktivitäten.



Abbildung 27: Eng begrenzter Algenwuchs im Sammelteich

Für den **Einfluss der Atmosphäre** wird aufgrund der Sauerstoff-/Redoxpotentialmessungen und der Ähnlichkeit der Analyseergebnisse auf Cyanide nur ein begrenzter Einfluss postuliert. Der nicht durchlüftete Teich zeigt meistens nur minimale Wasserbewegungen und weiterhin sprechen LISS & SLATER (1974) von einem reaktiven Film an der Grenzfläche Wasser-Gas. YOUNG et al. (2006) schreiben dazu, dass die Sauerstoffkonzentration im Oberflächenwasser keinen Photolyse-Effekt bewirkt. Der Einfluss des Kohlendioxids ist nach SCHWARZ & TEDE (1927) deutlich größer (Weiteres dazu s. u. ).

Bezüglich der **Photolyse** erläutern YOUNG et al. (2006) in ihrer Literaturstudie, dass die wichtigsten Reaktionen für den photolytischen Abbau der Cyanoferrate nach den folgenden Gleichungen ablaufen:



Nach der Literaturoauswertung von KUHN & YOUNG (2005) kann im alkalischen Milieu mit der Photolyse das anfallende freie Eisen als  $\text{Fe(OH)}_3$  ausfallen.

Wendet man diese Erkenntnisse auf den vorliegenden Fall an, so werden als Indizien für eine Photolyse im Sammelteich postuliert:

- Das Verhältnis von  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  ist im Teichwasser deutlich kleiner als in den Bachwässern, auch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Liefergebiete.
- Der Quotient aus  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(OH)}_3$  ist im Teichwasser signifikant größer als in den Bachwässern

Die Überprüfung dieser Thesen an den vorliegenden Ergebnissen der Vollanalysen der Bachwässer und des Teichwassers mit den daran durchgeführten PHREEQC-Berechnungen ergab folgende Ergebnisse:

Tabelle 11: Indizien für den Einfluss der Photolyse im Teichwasser

Betrachtung $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$	Bach 1	Bach 2	Teich
$\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ [mol]	2,19E-04	3,26E-05	1,56E-07
$\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ [mol]	4,43E-03	5,27E-05	2,15E-04
Quotient $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$	<b>0,05</b>	<b>0,62</b>	<b>0,00073</b>

Betrachtung $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(OH)}_3$	Bach 1	Bach 2	Teich
$\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ [mol]	4,43E-03	5,27E-05	2,15E-04
$\text{Fe(OH)}_3$ [mol]	3,25E-04	6,41E-06	1,87E-06
Quotient $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(OH)}_3$	<b>13,63</b>	<b>8,22</b>	<b>114,97</b>

Die Aufstellungen zeigen für das Teichwasser und die betrachteten Parameter die erwarteten deutlichen Unterschiede zu den Wässern aus den Bächen 1 und 2.

### Feld- und Laboruntersuchungen im Hinblick auf die Stripbarkeit von Cyaniden

Ein Teilstrom des Teichwassers (derzeit ca. 5300 l/d) wird seit 2010 im Rahmen eines Großversuches über eine in einen 33 m<sup>3</sup>-Stahlcontainer eingebaute Pflanzenkläranlage (Abbildung 28) geführt, wobei das Roh- und Reinwasser wöchentlich kontrolliert werden (Anhang 3, Tabellen F und G). Dabei zeigt sich, dass diese kleine Anlage einen Reinigungsgrad für  $\text{CN}_{\text{if}}$  von durchschnittlich 48 % aufweist (Anhang 3, Tabelle G), was als erfolgreich eingestuft wird.



Versuchs-PKA am Standort 1



Wasserzufuhrleitung



Belüftungsleitung



Einsprühen des Teichwassers

Abbildung 28: Versuchs-Pflanzenkläranlage am Standort 1

Da der dafür verantwortliche Mechanismus bis zum September 2013 nicht bekannt war, wurden aus der Pflanzenkläranlage (PKA) vier Feststoffproben entnommen und in der Originalsubstanz auf Cyanide untersucht (GREMINGER 2014). Dabei wurde nur in der Probe des Wurzelwerkes ein geringer CN-Gehalt von 2,2 mg/kg ohne leicht freisetzbaren Anteil nachgewiesen. In der Abbildung 29 ist der Aufbau der Anlage mit den Ergebnissen der CN-Untersuchungen grafisch dargestellt worden.

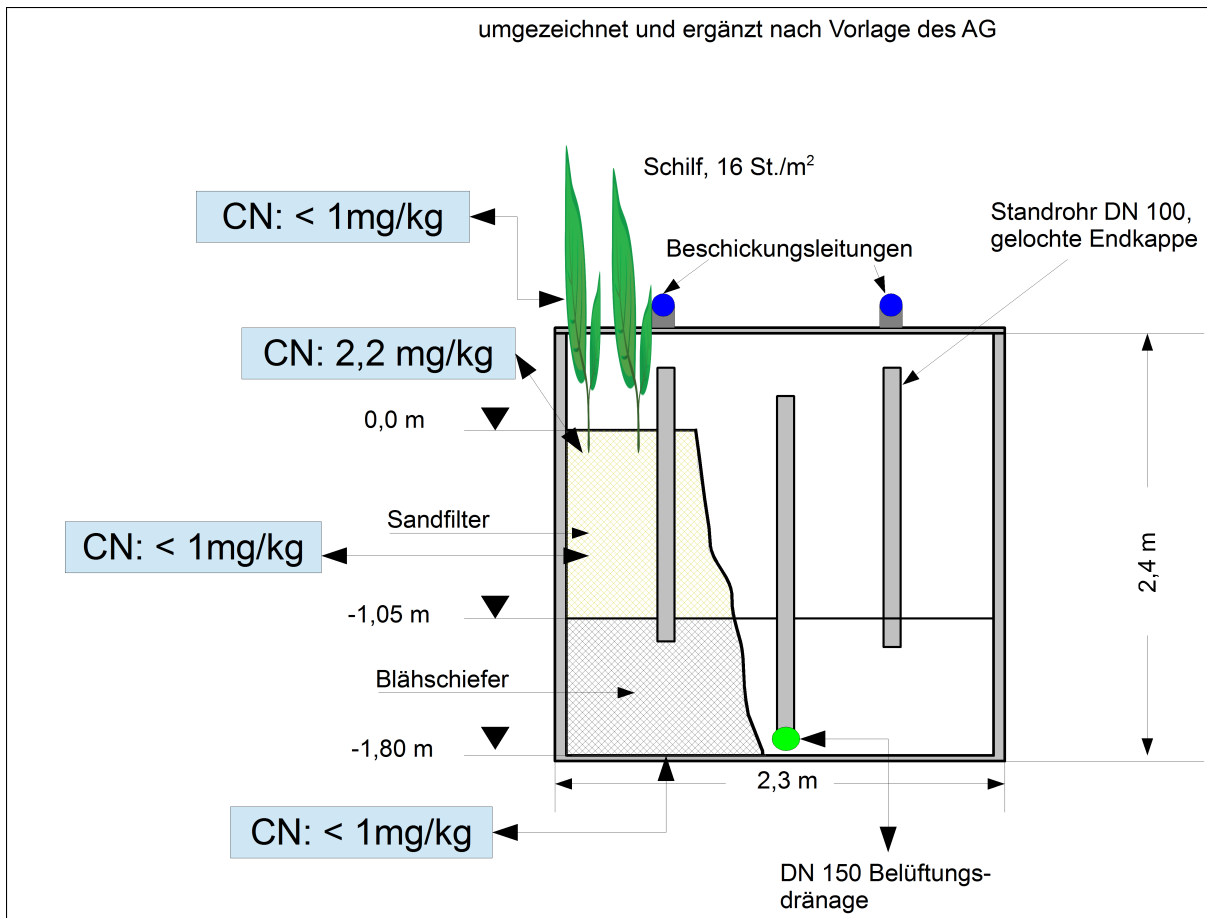


Abbildung 29: Schemaprofil durch die Pflanzenkläranlage und Analysenergebnisse auf CN in der Originalsubstanz

Da es auch in der Anlage keine Hinweise auf biologische Aktivitäten gab, wurde die Theorie aufgestellt, dass HCN als leicht freisetzbare Cyanid mit einem Dampfdruck von mehr als 800 hPa durch den Einsprühvorgang (Abbildung 28) gestrippt wird.

Diese Theorie wurde daher mit Feld- und Laborversuchen geprüft. Am 18.09.2013 wurde in den Teich eine Tauchpumpe eingebaut, an die die von GREMINGER & MÖLLER (2000) auf Seite 36 beschriebene und für dieses Projekt als „Stripper“ umgebaute Anlage angeschlossen wurde.

Mit der Testanlage wurde dann das mit einer Stundenleistung von 1,3 m<sup>3</sup> abgepumpte Wasser in den Behälter eingesprüht, wobei die Wasserfüllung des Behälters auf maximal 50 % des Gesamtvolumens eingestellt worden war. Der luftdicht verschliessbare Deckel des Behälters ist mit einer Einrichtung für die Entnahme von Luftproben ausgestattet.

Am 18.09.2013 und am 19.09.2013 wurde dann ein Pumpversuch durchgeführt und die Luft im Behälter auf ein mögliches Strippen von HCN geprüft. Es wurden insgesamt 10 Luftproben entnommen (davon 7 am 19.09.2013) und mit Gasmessröhrchen der Fa. Dräger auf HCN getestet. Dabei wurde kein positiver Befund erzielt; dies hängt möglicherweise mit der Nachweisgrenze der Röhrchen von 2 ppm zusammen.

Am 23.09.2013 wurde die Anlage nach der o. b. Probennahme nochmals in Betrieb genommen und das eingesprühte, ablaufende Wasser zeitgleich mit dem in die Pflanzenkläranlage eingesprühten Wasser beprobt. Die Untersuchung dieser Proben auf Cyanide ergab einen ca. 16 bzw. 20 % geringeren Anteil an leicht freisetzbaren Cyaniden als im stehenden und ebenfalls zeitgleich beprobten Teichwasser (Abbildung 25). Auffällig war, dass die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Feldmessungen bei den drei Proben quasi identisch waren (Tabelle 12). Insgesamt war damit die Gesamtreinigungsleistung der PKA auf  $CN_{if}$  nicht erreicht.

Tabelle 12: Ergebnisse der chemisch-physikalischen Feldmessungen vom 23.09.2013

Parameter	Ausgang Stripper	Düse PKA	Teich
Temperatur [°C)	15,3	13,5	13,0
El. Leitf. [ $\mu$ S/cm]	762	761	742
pH [-]	11,1	11,1	11,1
pE [-]	4,2	4,2	4,7

Vier Wochen später durchgeführte Wiederholungsmessungen am Teichwasser und am in die Pflanzenkläranlage eingesprühten Wasser ergaben ähnlich Befunde (Abbildung 26).

Bei Gegenüberstellung der Ergebnisse einer Vollanalyse des Rohwassers mit denen einer Reinwasserprobe (Tabelle 13) sind auch bei den nicht zeitgleich untersuchten Proben schlüssige Unterschiede bei den pH-Werten, den pE-Werten sowie bei den Cyanidgehalten und deren Verteilung erkennbar. Im Vergleich zum Rohwasser ist der pH-Wert des Reinwassers mit 7,3 um 3,8 pH-Punkte niedriger als im Rohwasser. Beim pE-Wert erfolgt ein Anstieg von 4,7 auf 8,6. Der Anteil der leicht freisetzbaren Cyanide ist im Reinwasser mit 5,4 % um 52,5 % niedriger als im Rohwasser.



Dieses war der Anlass, mit PHREEQC eine Gleichgewichtsberechnung der Rohwasseranalyse mit der Atmosphäre durchzuführen, wobei ein Sauerstoffgehalt von 20 Vol-% und ein Kohlendioxidgehalt von 0,03 Vol-% angesetzt wurde. Die diesbezügliche Eingangsdatei findet sich im Anhang 4.

Tabelle 13: Vergleich Rohwasser mit Reinwasser

Parameter		Teich	Auslauf PKA
Datum	-	23.09.13	02.11.13
Temperatur	[°C]	13,0	11,1
elektrische Leitfähigkeit	[µS/cm]	742	746
pH-Wert	[-]	11,1	7,3
Eh	[mV]	277	507
pE	[-]	4,7	8,6
Calcium	[mg/l]	62,8	71,0
Magnesium	[mg/l]	1,50	3,54
Natrium	[mg/l]	26,9	25,4
Kalium	[mg/l]	53,2	64,4
Chlorid	[mg/l]	9,35	9,98
Nitrat	[mg/l]	18,5	14,1
Sulfat	[mg/l]	250	269
Säurekapazität bis pH 4,3	[mmol/l]	0,78	1,14
Basekapazität bis pH 8,2	[mmol/l]	nicht bestimmbar	0,14
Hydrogenkarbonat	[mg/l]	49,9	69,6
CN <sub>ges</sub>	[mg/l]	0,12	0,36
CN <sub>kompl</sub>	[mg/l]	0,05	0,34
CN <sub>if</sub>	[mg/l]	0,07	0,021
Anteil CN <sub>if</sub>	[%]	58,3	5,8
Arsen	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Blei	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Cadmium	[mg/l]	< 0,001	< 0,001
Chrom	[mg/l]	0,0057	< 0,005
Kupfer	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Nickel	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Quecksilber	[mg/l]	< 0,0001	< 0,0001
Zink	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Eisen	[mg/l]	0,15	0,13
Mangan	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Zinn	[mg/l]	< 0,01	< 0,01

Unter Berücksichtigung, dass hier keine zeitgleich entnommenen Proben vorlagen, weisen die Verteilungsmuster der Proben „Auslauf PKA„und „Teich + Atmosphäre“ große Ähnlichkeiten auf. Die Grafik in Abbildung 30 zeigt, dass durch den Kontakt mit der Atmosphäre in der Praxis und auch im Modell die freien Cyanide reduziert werden, wogegen der Anteil der Cyanoferrate deutlich ansteigt. Dies insbesondere unter Berücksichtigung des oben beschriebenen Stripeffektes sowie der unterschiedlichen pH-Werte (pH-Wert Erniedrigung von 11,07 in der Originalprobe „Teich“ zu 8,1 in der modellierten Probe, Auslauf PKA: 7,3).

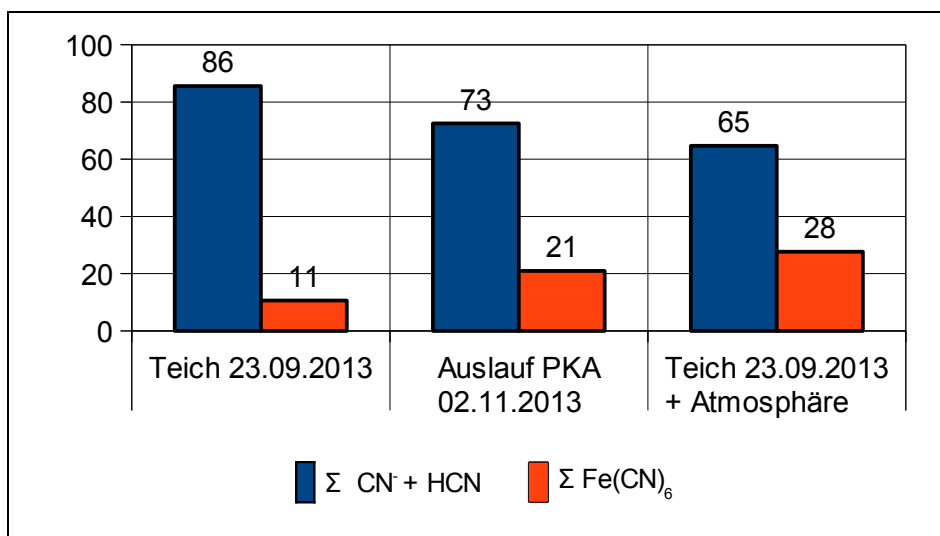


Abbildung 30: Vergleich der Cyanid-Species Verteilung des Teichwasser mit PHREEQC-Berechnungen, Angaben in %

Da offenbar die Cyanide und der pH-Wert durch den Kontakt mit der Atmosphäre beeinflusst werden, wurde anhand der Daten aus Tabelle G im Anhang 3 geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen pH-Wert und leicht freisetzbaren Cyaniden besteht. Die Abbildung 31 zeigt, dass dieses offenbar nicht der Fall ist.

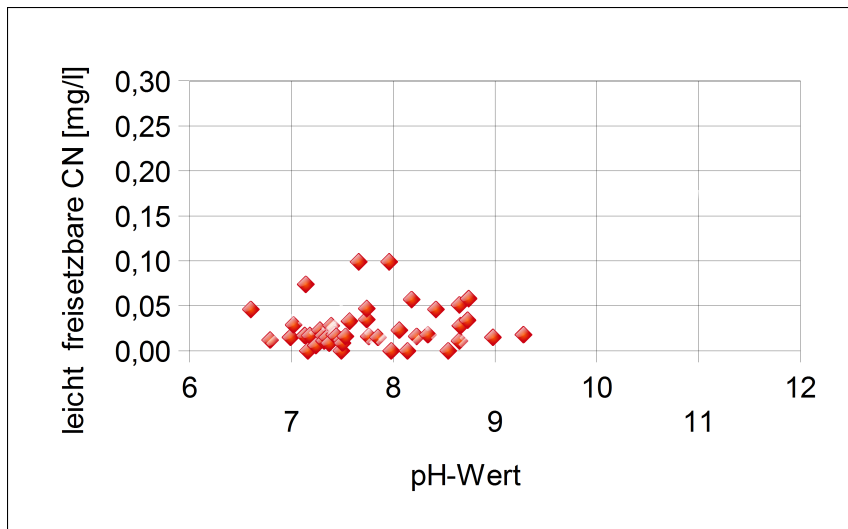


Abbildung 31: pH-Wert gegen  $CN_{fr}$ -Gehalt im Reinwasser

Danach stellte sich im Hinblick auf einen Dauerbetrieb der PKA die Frage, welcher Zeitraum für diese Reaktionen benötigt wird. Daher wurde ein weiterer Versuch mit der PKA durchgeführt, indem die Anlage leergepumpt und danach im manuellen Pumpenbetrieb neu mit Teichwasser beschickt wurde. Die Ergebnisse der eingangs am eingesprützten Rohwasser durchgeführten chemisch-physikalischen Feldmessungen sind der Abbildung 32 zu entnehmen. Diese liegen im Rahmen des Teichwassers. Nach 8 Minuten Pumpenbetrieb lief das erste Wasser aus der PKA in den Revisionsschacht ein und wurde dann ebenfalls mit Feldmessungen geprüft (Abbildung 32). Dabei war bereits ein Rückgang des pH-Wertes von 10,6 beim eingesprützten Wasser auf 7,83 festzustellen. Nach 20 Minuten erreichte der Wasserspiegel das Filterrohr der durch den Bearbeiter in die PKA eingebauten Messstelle. Der pH-Wert dieses Wassers betrug 7,68. Nach 30 Minuten lag er bei 7,86.

Bei der Temperatur war ein schneller Anstieg um ca.  $6^{\circ}C$  festzustellen, was m. E. auf den durch die sommerliche Witterung aufgewärmten Container zurückzuführen ist. Die Änderungen der Leitfähigkeiten bewegen sich in engen Grenzen; mit der Erhöhung des Redoxpotentials war infolge der Versuchsdurchführung zu rechnen.

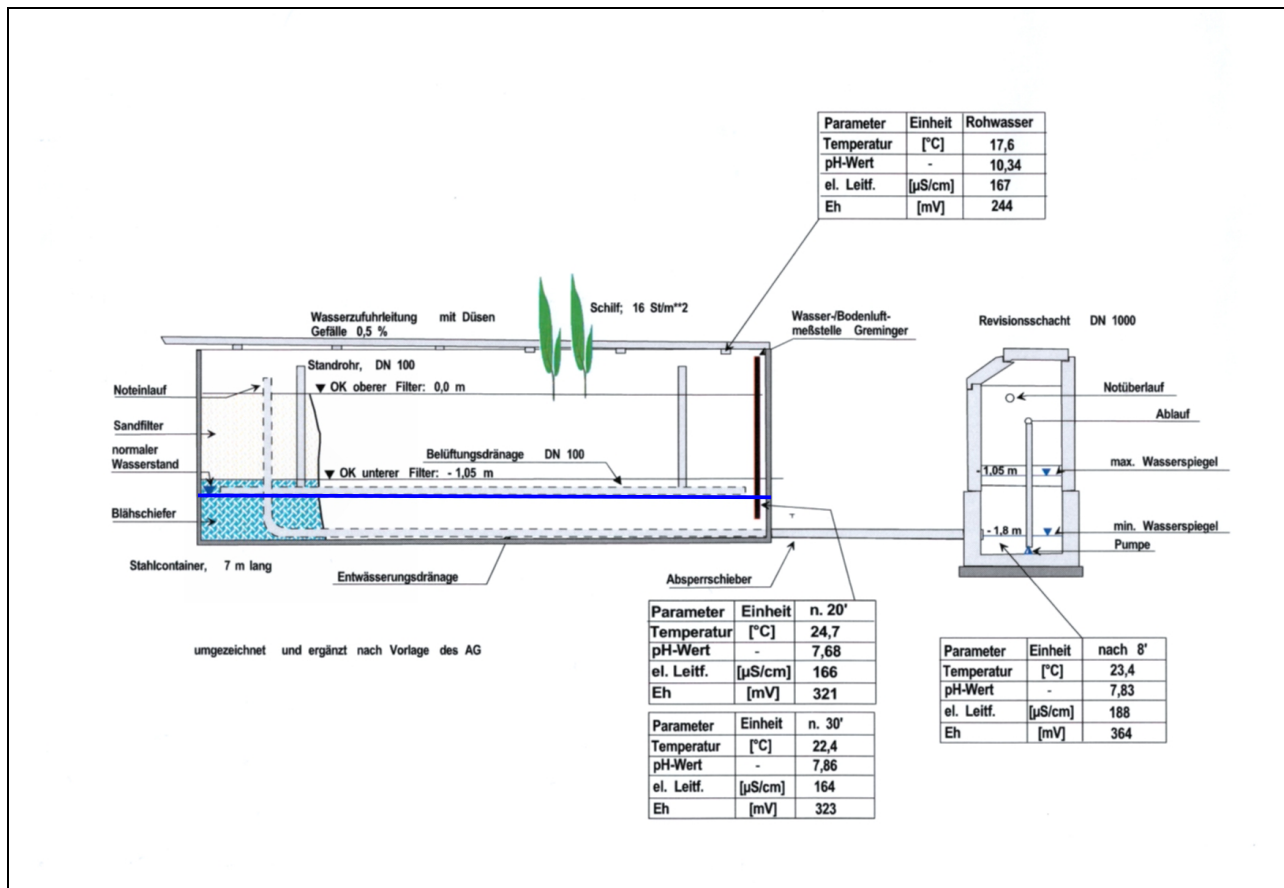


Abbildung 32: Ergebnisse des Pumpversuches an der PKA vom 21.07.2014

Im Hinblick auf den alkalischen pH-Wert des Teichwassers, der in der Regel über 10 liegt, sollte nun geprüft werden, ob und in welcher Zeit eine aktive Belüftung des quasi stehenden Gewässers „Sammelteich“ für eine Erniedrigung des pH-Wertes sorgen kann. Dazu wurde im Labormaßstab ein Belüftungsversuch durchgeführt, bei dem 3 l des Teichwassers in einen Eimer abgefüllt und dann mit einer kleinen Teichbelüftungspumpe (Durchsatz 200 l Luft/h) belüftet wurden. Während des Versuches wurden im behandelten Wasser pH-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 14, die Abbildung 33 eine grafische Darstellung.

Tabelle 14: Ergebnisse des Belüftungsversuches am 06.08.2014

Minuten	Liter Luft	pH [-]
0	0,0	10,56
5	16,7	10,54
10	33,3	10,45
15	50,0	10,38
20	66,7	10,35
25	83,3	10,36
30	100,0	10,34
35	116,7	10,29
40	133,3	10,25
45	150,0	10,17
50	166,7	10,11
55	183,3	10,14
60	200,0	10,09
65	216,7	10,05
70	233,3	10,02
75	250,0	9,96
80	266,7	9,94
85	283,3	9,9
90	300,0	9,87
135	450,0	9,42

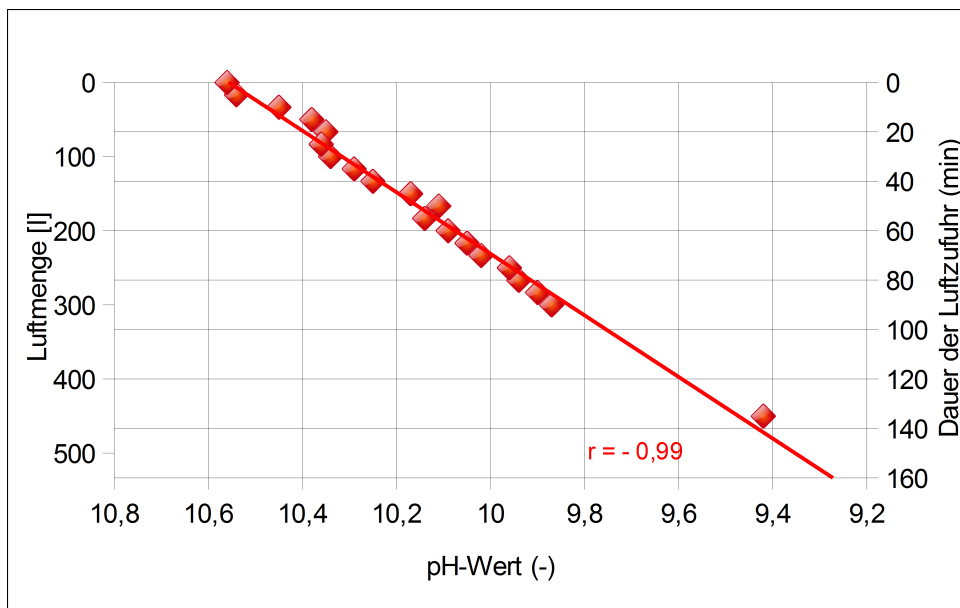


Abbildung 33: Ergebnisse des Belüftungsversuches mit Teichwasser

Es zeigt sich, dass die pH-Wert Verringerung mit einer Belüftung des Wassers generell erreichbar ist und zwischen dem Maß der pH-Wert Verringerung und der zugeführten Luftzufuhr eine beinahe optimale negative lineare Korrelation besteht. Jedoch bestehen im Vergleich zur PKA im benötigten Zeitrahmen erhebliche Unterschiede. Im Hinblick darauf, ob dieses eventuell mit einem höheren CO<sub>2</sub>-Angebot im Porenraum der PKA zusammenhängt, wurde die Bodenluft über die eingebaute Kombimessestelle abgepumpt und vor Ort mit dem Gerät GfG GMA 052 auf ihren CO<sub>2</sub>-Gehalt überprüft. Die Untersuchung erfolgte bei sonnigem Wetter mit 22° C Aussentemperatur. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 15.

Tabelle 15: CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Bodenluft der PKA

Pumpdauer [min]	CO <sub>2</sub> -Gehalt [Vol.-%]
0	8,3
1	7,5
3	6,9
4	6,8
5	6,9
6	6,9

Danach wurde am Ende der Pumpzeit mit 6,9 Vol.-% ein wesentlich höherer CO<sub>2</sub>-Gehalt (> 200 fach) in der Bodenluft der PKA gemessen, als er in der Atmosphäre vorliegt.

Mit der nächsten Versuchsstufe sollte geprüft werden, ob und wie lange das CO<sub>2</sub>-Angebot in der PKA für die pH-Wert Erniedrigung und die Reduzierung von CN<sub>if</sub> ausreicht, wenn der Beschickungszeitraum der PKA von 4 mal täglich (d. h. alle 6 h) auf einen stündlichen Betrieb angehoben wird. Dazu wurde seit dem 26.07.2014 eine Aufstauung des Teiches vorgenommen, um für einen mehrtägigen Versuch eine ausreichende Wassermenge zur Verfügung zu haben. Bei dem o. g. Beschickungsintervall werden am Tag ca. 32 m<sup>3</sup> Wasser behandelt.

Dieser Versuch wurde in der Zeit vom 08.09.2014 bis zum 15.09.2014 durchgeführt. Zuerst erfolgte am 08.09.2014, 09<sup>00</sup> Uhr eine Umprogrammierung des Wasserdurchsatzes auf einen stündlichen Rhythmus mit 5 Minuten Pumpzeit (entsprechend ca. 1,33 m<sup>3</sup> Wasser). Dieser Modus war dann bis zum 11.09.2014, 13<sup>00</sup> Uhr, Betriebsmodus. In diesem Zeitraum wurden täglich Roh- und Reinwasserproben zur Untersuchung entnommen. Danach programmierte der Bearbeiter die Anlage wieder auf den ursprünglichen Modus um. Am 15.09.2014 wurde dann noch im Hinblick auf eine eventuelle Erholung der Anlage ein weiterer Probensatz zur Untersuchung entnommen

Die Ergebnisse der Untersuchungen am Roh- und Reinwasser enthält die nächste Tabelle 16. Darin sind auch Berechnungen zum Reinigungsgrad enthalten; die Ergebnisse für die freien Cyanide wurden in Abbildung 34 grafisch dargestellt, wobei die angegebene Trendlinie über den Versuchszeitraum hinaus extrapoliert wurde.

Tabelle 16: Ergebnisse des Stresstests an der PKA vom 08.09.2014 bis zum 15.09.2014

<b>Rohwasser</b>								
	Uhrzeit	nach Stunden	nach m <sup>3</sup> Wasser	pH-Wert [-]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
08.09.2014	14 <sup>00</sup>	5,0	6,65	10,6	0,82	0,64	0,18	22
09.09.2014	9 <sup>30</sup>	24,5	32,59	10,6	0,57	0,50	0,07	13
10.09.2014	14 <sup>00</sup>	53,0	70,49	10,7	0,22	0,09	0,13	59
11.09.2014	16 <sup>15</sup>	79,5	105,74	10,6	0,24	0,07	0,17	71
15.09.2014 4 Tage nach Versuch	15 <sup>15</sup>	177,5	ca. 127,5	10,4	0,35	0,24	0,11	31
<b>Reinwasser</b>								
	Uhrzeit	nach Stunden	nach m <sup>3</sup> Wasser	pH-Wert [-]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
08.09.2014	14 <sup>00</sup>	5,0	6,65	7,6	0,44	0,41	0,03	7
09.09.2014	9 <sup>30</sup>	24,5	32,59	7,5	0,32	0,29	0,03	8
10.09.2014	14 <sup>00</sup>	53,0	70,49	7,9	0,14	0,11	0,04	25
11.09.2014	16 <sup>15</sup>	79,5	105,74	7,9	0,15	n. n.	0,15	100
15.09.2014 4 Tage nach Versuch	15 <sup>15</sup>	177,5	ca. 127,5	7,7	0,12	0,09	0,03	24

<b>Reinigungsgrad</b>				
	Uhrzeit	nach Stunden	nach m <sup>3</sup> Wasser	CN <sub>if</sub> [%]
08.09.2014	14 <sup>00</sup>	5,0	6,65	83,3
09.09.2014	9 <sup>30</sup>	24,5	32,59	63
10.09.2014	14 <sup>00</sup>	53,0	70,49	73,1
11.09.2014	16 <sup>15</sup>	79,5	105,74	11,8
15.09.2014 4 Tage nach Versuch	15 <sup>15</sup>	177,5	ca. 127,5	73,6

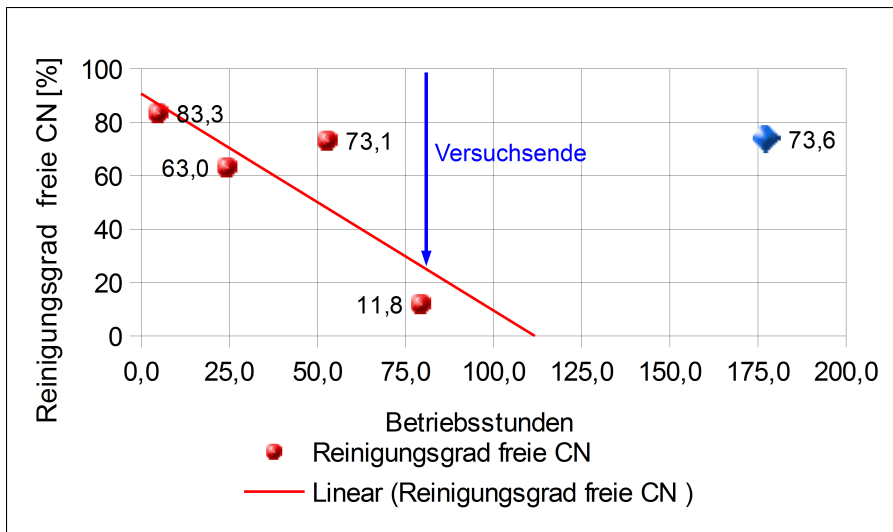


Abbildung 34: Ergebnisse des Stresstests für freie Cyanide

Zuerst fällt im Rohwasser wiederum der vergleichsweise hohe Anteil an freien Cyaniden auf, was auf die Aufsturmaßnahme zurückzuführen ist.

Die Grafik in Abbildung 34 zeigt, dass die Reinigungsleistung für freie Cyanide mit der Zeit abnimmt. Extrapoliert würde sie nach ca. 112 Stunden nicht mehr vorhanden sein. Wie der Grafik weiterhin zu entnehmen ist, hat sich die Reinigungsleistung nach rund 98 h „Normalbetrieb“ wieder deutlich erholt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass diese kleine Anlage mit

- dem anteiligen Stripeffekt,
- dem relativ großen Bereich mit nicht permanent wassergesättigtem Porenraum,
- dem vergleichsweise hohen  $\text{CO}_2$ -Angebot im Porenraum,
- der Einstellung des Gleichgewichts des Wassers in der Pflanzenkläranlage mit den insgesamt dort herrschenden atmosphärischen Bedingungen

für eine günstige Änderung der Wasserchemie im Hinblick auf die Einleitung in die Vorflut sorgt.



## 5.2 Sickerwasser am Standort 2

### 5.2.1 Vorbemerkungen

Bei diesem Standort wurde etwa seit 1918 ein großes Tal mit einer Quelle und einem Bachlauf zur Ablagerung von Hüttensanden verwendet (Abbildung 8). Etwa zu Beginn der 1950er Jahre wurden über eine Rohrleitung Gichtgasschlämme in das Areal gepumpt (GREMINGER 2011; GREMINGER 2012). Die Abflusswege im Bereich des Standortes 2 sind in den Abbildungen 9 und 10 schematisch grafisch skizziert worden. Die Abbildung 35 zeigt das Ende des Baches in Form eines DN 500-Stahlrohres sowie den anschließenden weiteren oberirdischen Verlauf des Bachbettes.



Abbildung 35: Oberirdische Entwässerung Sandberg Standort 2

Zur Klärung des Abflussverhaltens des Sandberges wurden Abflussmessungen von November 2007 bis März 2012 ausgewertet und den im Einzugsgebiet bei einem 15-Minutenregen niedergehenden Regenmengen gegenübergestellt. Die Kurven des Abflusses zeigen typische Auslaufkurven. Daraus wird ersichtlich, dass die Reaktionszeit der Sandbergentwässerung auf Regenereignisse zwischen 2 und 8 Tagen liegt. Dies bedeutet, dass die Entwässerung des Sandberges in der vorliegenden Form auch noch knapp 100 Jahre nach Anlage des Sandberges ausgezeichnet arbeitet (GREMINGER 2012).

Eine ergänzende Auswertung der Abflussmengenmessungen für die hydrologischen Jahre 2008 bis 2011 ergab für diese Jahre die in der Tabelle 17 zusammengestellten überschlägigen Wassermengen, die den Niederschlagsdaten gegenübergestellt sind.

Tabelle 17: Abflussmengen am Standort 2

Hydrologisches Jahr	Niederschlag [mm]	Abflussmenge [m <sup>3</sup> ]
2008	782	210356
2009	557	127210
2010	495	113021
2011	425	97751

Daraus wird ersichtlich, dass einerseits die Abflussmengen mit den Niederschlägen korrespondieren und andererseits, die Abflussmengen, wie auch die Niederschlagsmengen im Betrachtungszeitraum kontinuierlich abgenommen haben.

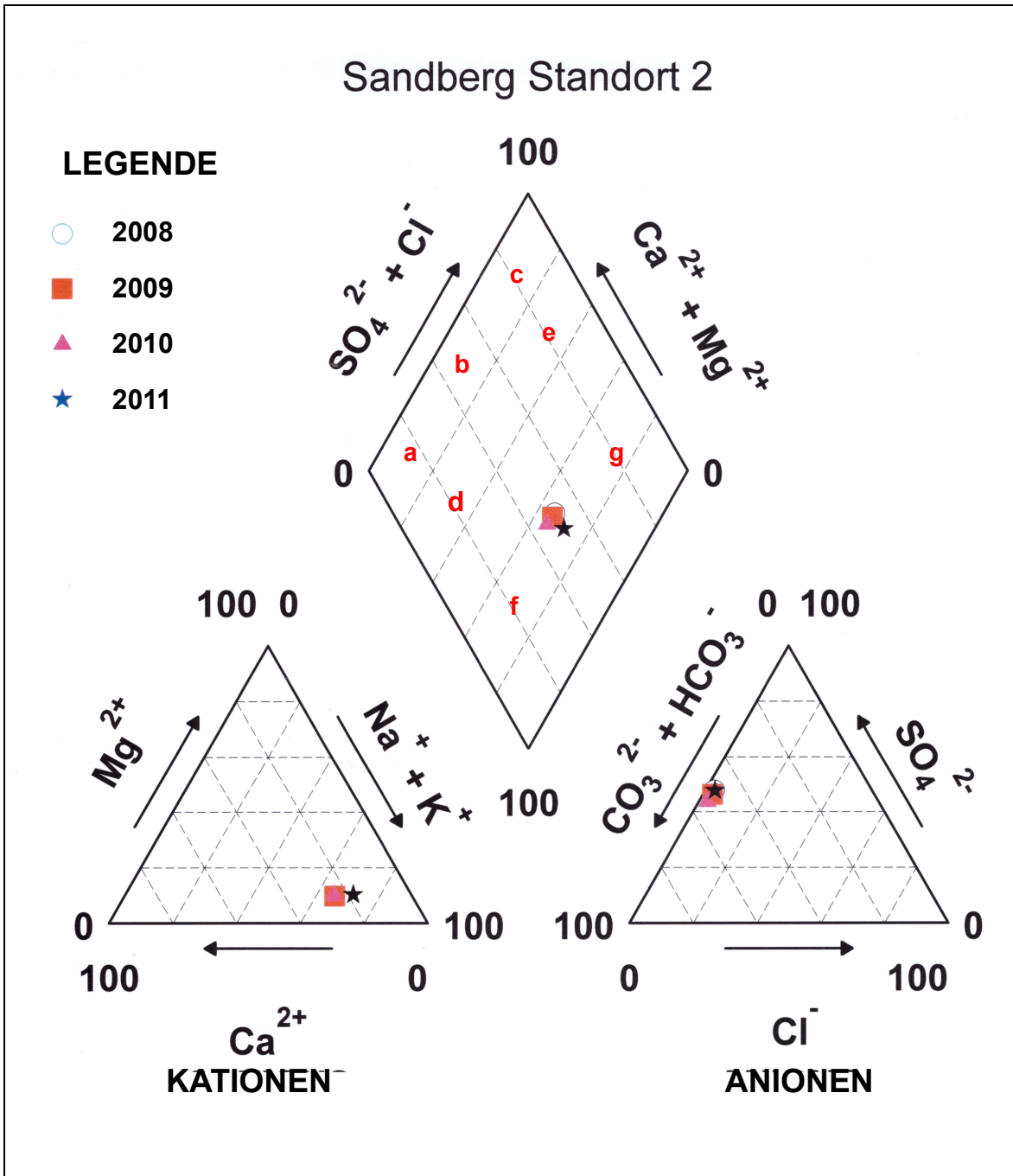
Über die Entwässerung läuft im Bereich des Sandberges versickerndes Regenwasser, von den Seiten zulaufendes Wasser und Wasser der verkippten Quelle ab, und zwar direkt über den alten Bachlauf (Abbildung 35) bis zur Vorflut.

### 5.2.2. Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen

Insgesamt liegen aus der Zeit von 01/2007 bis 04/2012 Ergebnisse von 63 Proben vor (Anhang 3: Tabelle H). Neben den Ergebnissen von chemisch-physikalischen Feldmessungen wurden für die Auswertungen im anorganischen Parameterspektrum Ergebnisse von Untersuchungen auf Anionen, Kationen, Eisen, Mangan und Cyanide verwendet.

Die ablaufenden Wässer lassen sich mit Hilfe des PIPER-Diagrammes in Abbildung 36 einstufen. Für die Darstellung wurden die Mittelwerte der Analysen aus den Jahren 2008 bis 2011 verwendet; das Diagramm zeigt einen „überwiegend (hydrogen-) carbonatischen“ Charakter des Wassers.

Betrachtet man nun im Hinblick auf die Cyanid-Gehalte des Wassers die in der Tabelle 18 zusammengestellten statistischen Kennwerte aus den vier hydrologischen Jahren 2008 bis 2011, fällt in erster Linie auf, dass die arithmetischen Mittelwerte vergleichsweise eng zusammenliegen, die Maximalwerte bei den vier betrachteten Parametern aber ein breites Spektrum einnehmen. Dieses gilt insbesondere für die leicht freisetzbaren Cyanide, deren Maximalgehalt von 0,03 bis 0,17 mg/l bzw. deren Anteil von 5 bis 24,14 % schwankt. Im Hinblick auf einen eventuellen Zusammenhang mit der Zeit seit Regenbeginn, Zeit seit Regenende oder den vor der Probennahme angefallenen Regenmengen wurden Korrelationsuntersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse die Tabelle 19 enthält.



**Normal erdalkalische Wässer**  
 a: überw. hydrogencarbonatisch  
 b: hydrogencarb. – sulfatisch  
 c: überw. sulfatisch

**Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt**  
 d: überw. hydrogencarb.  
 e: überw. sulfatisch, überw. chlorid.

**Alkalische Wässer**  
 f: überw. (hydrogen-) carbonatisch  
 g: überw. sulfatisch. - überw. chlorid.; überw. chlorid.

Abbildung 36: PIPER-Diagramm der Wasseranalysen aus den hydrologischen Jahren 2008 bis 2011

Tabelle 18: Zusammenstellung von statistischen Kennwerten für den Cyanid-Gehalt im Sickerwasser am Standort 2

Hydrologisches Jahr 2008					Hydrologisches Jahr 2009				
Parameter	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]	Parameter	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
Qu75	0,67	0,66	0,02	5	Qu75	0,59	0,59	0,02	4
Maximum	0,94	0,92	0,14	24	Maximum	0,69	0,66	0,03	8
Minimum	0,16	0,16	n.n.	-	Minimum	0,14	0,13	n.n.	-
Qu25	0,45	0,42	n.n.	-	Qu25	0,42	0,40	n.n.	-
Median	0,51	0,49	0,02	3	Median	0,54	0,54	n.n.	-
Mittelwerte	0,54	0,52	0,02	4	Mittelwerte	0,49	0,48	0,01	2

Hydrologisches Jahr 2010					Hydrologisches Jahr 2011				
Parameter	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]	Parameter	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
Qu75	0,71	0,61	0,04	5	Qu75	0,58	0,56	0,02	4
Maximum	0,83	0,82	0,17	23	Maximum	0,66	0,65	0,03	5
Minimum	0,05	0,05	n.n.	-	Minimum	0,29	0,28	n.n.	-
Qu25	0,50	0,47	0,01	2	Qu25	0,45	0,44	0,01	2
Median	0,59	0,55	0,02	3	Median	0,49	0,47	0,01	3
Mittelwerte	0,58	0,54	0,04	6	Mittelwerte	0,49	0,48	0,01	3

Tabelle 19: Korrelationsuntersuchungen zwischen Niederschlagsintervallen und Cyaniden

Hydrologisches Jahr 2008			
Parameter	Zeit seit Regenbeginn	Zeit seit Regenende	Regenmenge vor Probenahme
CN <sub>ges</sub>	-0,28	-0,02	-0,31
CN <sub>kompl</sub>	-0,27	-0,02	-0,30
CN <sub>if</sub>	-0,06	-0,02	-0,09
Anteil CN <sub>if</sub>	0,04	-0,07	0,07

Hydrologisches Jahr 2009			
Parameter	Zeit seit Regenbeginn	Zeit seit Regenende	Regenmenge vor Probenahme
CN <sub>ges</sub>	<b>0,55</b>	0,37	0,05
CN <sub>kompl</sub>	<b>0,55</b>	0,37	0,09
CN <sub>if</sub>	-0,16	-0,01	<b>-0,61</b>
Anteil CN <sub>if</sub>	-0,44	-0,23	<b>-0,73</b>

Hydrologisches Jahr 2010			
Parameter	Zeit seit Regenbeginn	Zeit seit Regenende	Regenmenge vor Probenahme
CN <sub>ges</sub>	0,04	0,45	<b>-0,68</b>
CN <sub>kompl</sub>	-0,1	0,32	<b>-0,68</b>
CN <sub>if</sub>	<b>0,56</b>	<b>0,66</b>	-0,18
Anteil CN <sub>if</sub>	0,49	<b>0,58</b>	-0,20

Hydrologisches Jahr 2011			
Parameter	Zeit seit Regenbeginn	Zeit seit Regenende	Regenmenge vor Probenahme
CN <sub>ges</sub>	-0,35	-0,24	0,00
CN <sub>kompl</sub>	-0,34	-0,25	0,03
CN <sub>if</sub>	-0,23	0,07	-0,43
Anteil CN <sub>if</sub>	0,02	0,30	-0,36

Bei Ansatz eines Korrelationskoeffizienten von 0,5 als unteres Maß für einen mittleren gesicherten Zusammenhang zeigt sich bei den Matrizen der Jahre 2009 und 2010, dass durchaus jeder der Parameter den Cyanid-Gehalt im Sickerwasser beeinflussen kann. Die Berechnung des Cyanid-Austrages über die Abflussmengen und die Mittelwerte der Cyanid-Gehalte ergibt für das Maximum im Jahre 2008 einen Austrag von 110 kg komplexgebundenen Cyaniden und 4,2 kg freien Cyaniden. Im Jahre 2011 betrug das Minimum 47 kg komplexe Cyanide und 0,98 kg freie Cyanide.

### **Cyanid-Species Verteilung im Sickerwasser**

Bei der Probennahme war ein monatlicher Rhythmus vorgegeben. Die Analysenergebnisse wurden in Bezug auf die hydrologischen Jahre ausgewertet.

Aus den vorliegenden Analysen wurden für die hydrologischen Jahre 2008 bis 2011 mit PHREEQC die in Abbildung 37 dargestellten Cyanid-Species Verteilungen berechnet, wobei als Eingangskriterium für die Grafiken wiederum ein Anteil von mindestens 1% gewählt wurde. Die Auswertung der Jahresübersichten ergab die Dominanz weniger Species. Daher wurde entschieden, für die weitere Bearbeitung die jeweiligen Jahres-Mittelwerte zu verwenden. Weiterhin wurde eine Umrechnung in den prozentualen Anteil durchgeführt. Es wird erkennbar, dass neben der Species HCN die Cyano-ferrate dominieren, und zwar in wechselnden Anteilen.

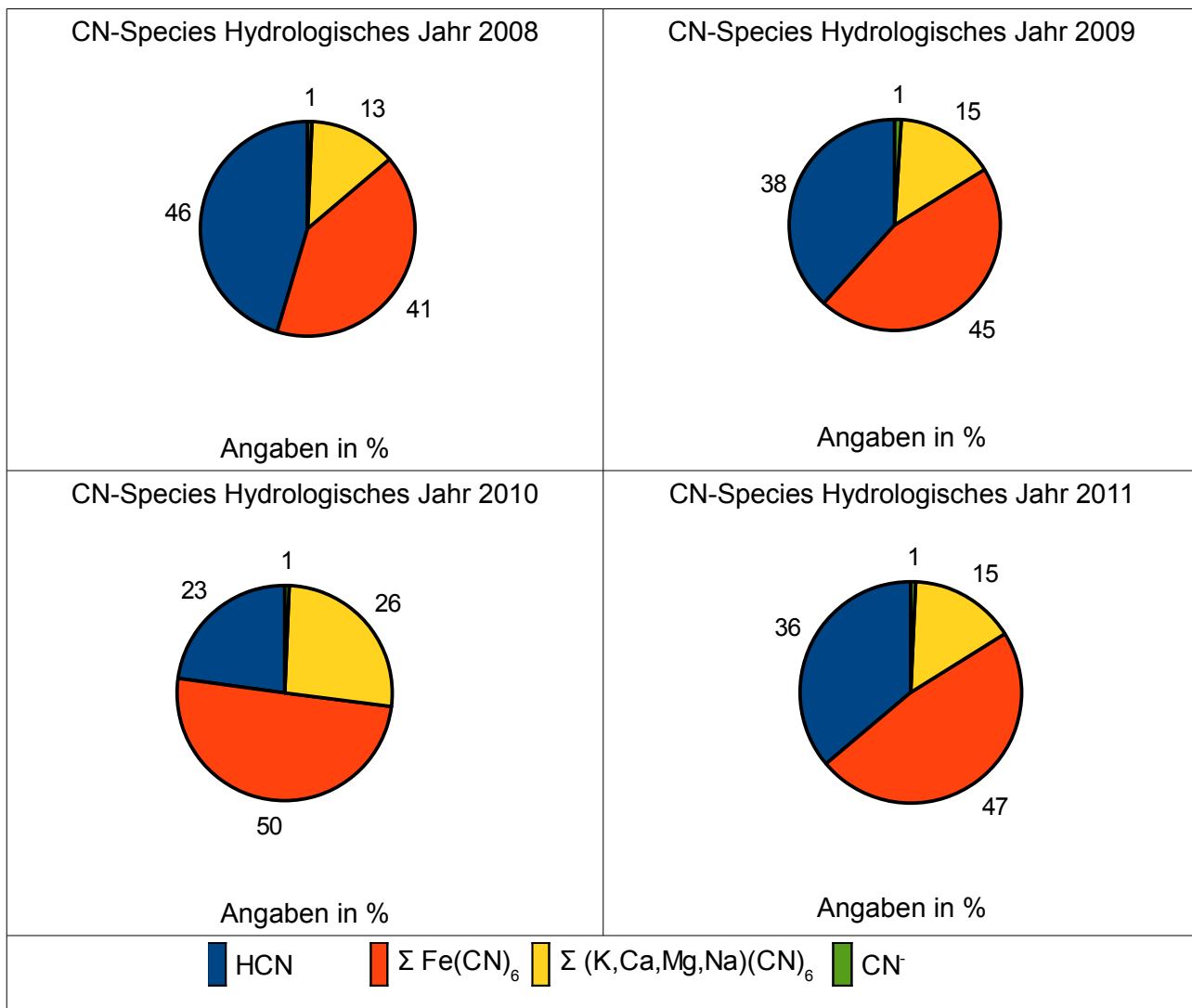


Abbildung 37: Cyanid-Species Verteilung im Sickerwasser von 2008 bis 2011

**Abhängigkeit zwischen Cyanid-Gehalt und pH-Wert**

Korrelationsuntersuchungen der CN-Species Berechnungen ergaben mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = - 0,83$  einen starken negativen Zusammenhang zwischen den pH-Werten und der Konzentration der Blausäure als stellvertretende Species für die leicht freisetzbaren Cyanide (Abbildung 38). Bei den komplexen Verbindungen liegt kein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Konzentration bzw. den Anteilen am Gesamtspektrum vor.

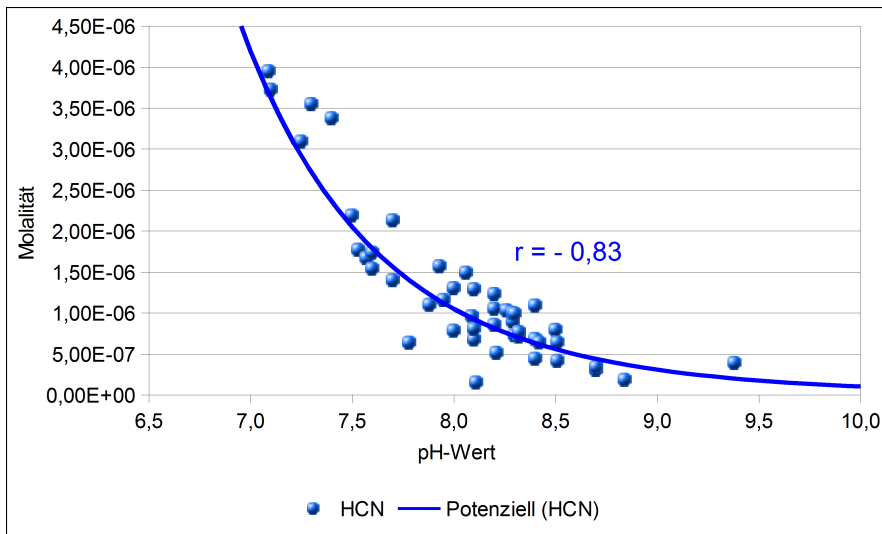


Abbildung 38. Zusammenhang zwischen pH-Wert und Blausäure, 2008 - 2011

### Sorptionsvorgänge

Für die Überprüfung, ob sich Sorptionsvorgänge in den Ablagerungen im Wasser widerspiegeln, wird eine ähnliche Darstellung gewählt, wie sie RENNERT & MANSFELDT (2002B) verwendet haben. In dieser Arbeit stellten sie XY-Diagramme vor, in denen z. B. der Quotient aus Sulfat und CN-Gehalt gegen die Rate an sorbierten Cyaniden aufgetragen wurden. Dabei ergaben sich Trendlinien mit steigenden exponentiellen Funktionen.

Im Umkehrschluss sollte sich, wenn sich die beschriebenen Sorptionsvorgänge z. B. an Fe-tragenden Komponenten im Boden oder die Konkurrenz von Sulfat im Sickerwasser widerspiegeln, Trendlinien im fallenden Format ergeben. Für diese Grafiken wurden die Konzentrationsdaten der Parameter in Mol-Massen umgerechnet und für die CN-Komplexe stellvertretend das Berliner Blau angesetzt. In den Abbildungen 39 und 40 werden die vergleichenden Grafiken für Eisen und Sulfat dargestellt. Sie zeigen den erwarteten horizontal spiegelbildlichen Trend zu den Kurven von RENNERT & MANSFELDT (2002B), wobei die Korrelationskoeffizienten von über  $r = -0,8$  überraschend gut sind.



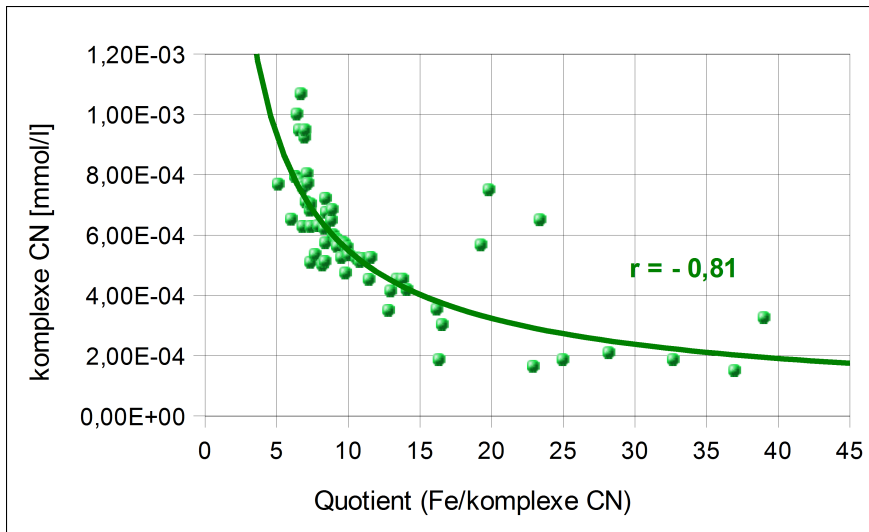


Abbildung 39: Einfluss des Eisengehaltes auf den  $\text{CN}_{\text{kompl}}$ -Gehalt im Sickerwasser, 2008 - 2011

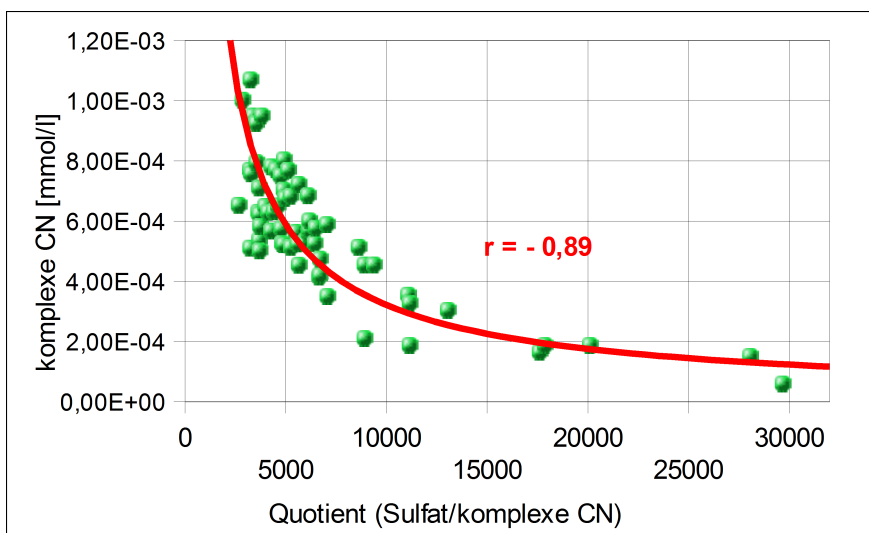


Abbildung 40: Einfluss des Sulfatgehaltes auf den  $\text{CN}_{\text{kompl}}$ -Gehalt im Sickerwasser, 2008 – 2011

### Einfluss von Redoxvorgängen auf den Ferri- und Ferrocyanid- Anteil

Die statistische Auswertung der Species-Berechnungen der hydrologischen Jahre 2008 bis 2011 deutete u. a. für Ferricyanid und Ferrocyanid einen Zusammenhang mit dem pE-Wert an.

In Abbildung 41 wurde die Korrelation zwischen dem pE-Wert und dem Eisencyan(II)komplex (Ferrocyanid) und dem Eisencyan(III)komplex (Ferricyanid) untersucht. Dabei zeigt sich über den gesamten Betrachtungszeitraum beim Ferrocyanid ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ ) eine stark negative und beim Ferricyanid ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ ) eine stark positive Korrelation mit dem pE-Wert.

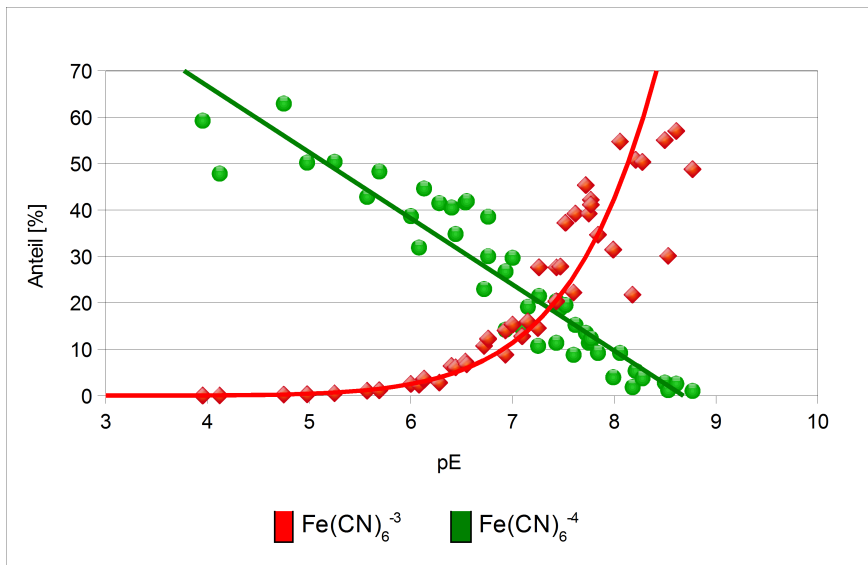


Abbildung 41: Korrelationsanalyse zwischen dem pE-Wert und dem Anteil an Cyanoferraten

Bezogen auf den Schnittpunkt der beiden Kurven ist festzustellen, dass die Abnahme des Eisencyan(II)komplex deutlich schneller verläuft als die Zunahme des Eisencyan(III)Komplexes.

Bei den leicht freisetzbaren Cyaniden (hier HCN) ist ein mittlerer potentieller Zusammenhang zwischen dem pE-Wert und der Molalität über den gesamten Betrachtungszeitraum zu beobachten (Abbildung 42).

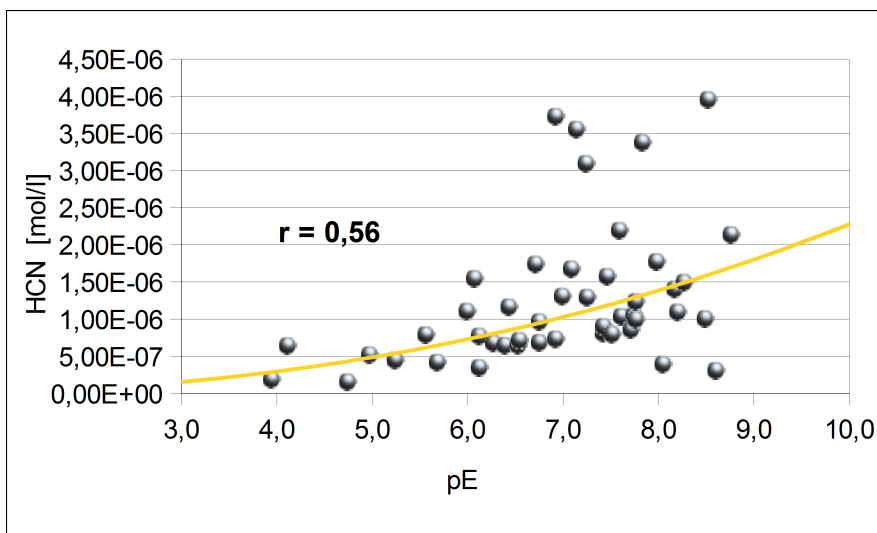


Abbildung 42: Abhängigkeit zwischen dem pE-Wert und der Molalität von HCN, 2008 -2011

### Verhaltensanalyse der Cyanide im Fließgewässer

Nach Austritt des Sickerwassers aus dem Sandberg über ein DN 500-Stahlrohr (Abbildung 35) läuft das Wasser über ein Bachbett mit Felssohle und Gehängeschutt-Böschungen in Richtung auf die Vorflut ab. Das Bachbett hat teilweise ein Gefälle von mehr als 10 % und es wurde in der Vergangenheit mit drei, ca. 1 m hohen Cascaden ausgestattet. Die Abbildung 43 zeigt die Cascaden 1 und 2.

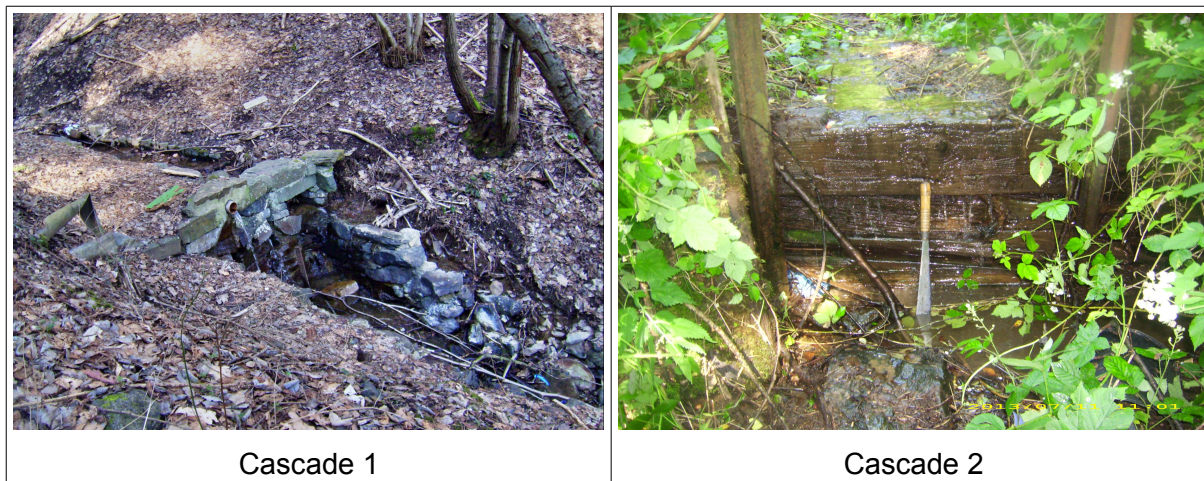


Abbildung 43: Cascaden im Bachbett am Standort 2

Im Jahre 2013 wurden in der Zeit von Juni bis Oktober an 5 Terminen weitere Kontrollen durchgeführt, wobei in dieser Zeit mit ca. 900 bis ca. 5100 l/h vergleichsweise wenig Wasser anfiel. Im Zeitraum von August bis Oktober lag das Bachbett an 4 Terminen beinahe komplett trocken. Bei vier Beprobungsterminen wurden Wasserproben nicht nur direkt am Auslauf, sondern auch hinter der ersten Cascade (20 m hinter Rohrende) und bei zwei weiteren Terminen auch hinter der zweiten Cascade (ca. 50 m hinter Rohrende) entnommen und auf Cyanide untersucht (Tabelle I im Anhang 3). Die Ergebnisse der am Rohrende entnommenen Proben zeigen im Vergleich zu den älteren Proben keine wesentlichen Unterschiede. Bei Betrachtung der Ergebnisse der kompletten Probensätze eines Beprobungsdatums zeigt sich dann vom Rohrende bis zur Cascade 2 in drei von vier Probensätzen eine deutliche Abnahme des Anteils an freien Cyaniden.

In hydrochemischen Profilen ergibt sich folgendes Bild:

	Rohrende	Cascade	Cascade 2
<b>Station (m)</b>	<b>0+0</b>	<b>ca. 0+20</b>	<b>ca. 0+50</b>
Anteil CN <sub>lf</sub> [%] 11.07.2013	75	nicht beprobt	keine CN <sub>lf</sub> im Wasser nachweisbar
Anteil CN <sub>lf</sub> [%] 20.07.2013	ca. 55	ca. 51	Bachbett trocken
Anteil CN <sub>lf</sub> [%] 23.07.2013	ca. 54	ca. 35	Bachbett trocken
Anteil CN <sub>lf</sub> [%] 19.10.2013	ca. 14	ca. 16	ca. 4

Die aus der obigen Aufstellung zu erkennende klare Abnahme der leicht freisetzbaren Cyanide über den Profilverlauf bei drei von vier Probenserien kann wie folgt erklärt werden: Nach dem Austritt aus den Ablagerungen kommt das Wasser schon in dem nicht komplett wassergefüllten Rohr in Kontakt mit der Atmosphäre und wird im offenen System "belüftet". Die dabei auftretenden Änderungen im Wasser werden mit einer weiteren Berechnung mit PHREEQC dargestellt (Anhang 4, Ordner STO\_2\_AERATION). Als Grundlage, d. h. quasi als Nullprobe wird die repräsentative Zusammensetzung des Sickerwassers für das Jahr 2008 gewählt und diese dann mit der Atmosphäre (Partialdruck für 20 Vol-% Sauerstoff und 0,03 Vol-% Kohlendioxid) ins Gleichgewicht gebracht. In der Tabelle 20 werden die Veränderungen in der Wasserchemie zusammengestellt.

Tabelle 20: Vergleich der Wasserchemie nach Gleichgewichtsberechnung mit der Atmosphäre

Parameter		MIX 2008	MIX 2008 mit Atmosphäre im Gleichgewicht
pH-Wert	[-]	<b>7,60</b>	<b>8,57</b>
Temperatur	[°C]	14,25	14,25
Cyanide	[mol]	1,90E-005	1,90E-005
CYANIDSPECIES			
HCN	[%]	<b>45</b>	<b>21</b>
CN <sup>-</sup>	[%]	1	3
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>	[%]	<b>19</b>	<b>n. n.</b>
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	<b>44</b>	<b>62</b>
CaFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[%]	7	10
MgFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[%]	3	4

Neben Änderungen beim pH-Wert ändert sich auch die prozentuale Verteilung der Cyanidspecies gerade bei HCN und Cyanoferraten signifikant. Dabei nimmt der Anteil an Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup> (Ferrocyanid) zugunsten des Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-3</sup> stark ab, wobei die Summe beider sich kaum ändert.

Daraus ist zu folgern, dass u. a. der Kontakt des abfließenden Wassers mit der Atmosphäre zu günstigeren Bedingungen für die Einleitung in die Vorflut sorgt. Weiterhin wird sicherlich auch ein Stripeffekt gerade beim HCN wirksam werden. Dieser Stoff besitzt mit mehr als 800 hPa einen weitaus grösseren Dampfdruck als z. B. LCKW, deren Dampfdruck bei ca. 120 hPa liegt und die als gut strippbar bekannt sind.

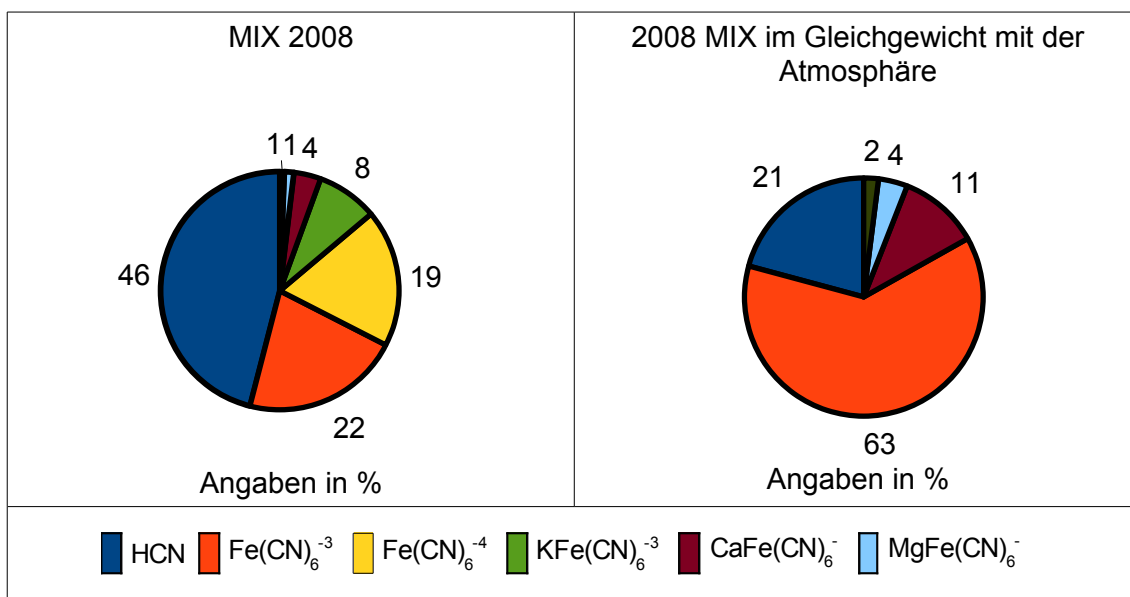


Abbildung 44: Änderung der Verteilung der Cyanidspecies infolge Gleichgewicht mit der Atmosphäre

### Vergleich der Cyanid-Gehalte und pH-/pE-Provinzen in den hydrologischen Jahren 2008 bis 2011

Der Vergleich der Cyanid-Gehalte im Sickerwasser des Standortes 2 einfach mit dem Box-Plot in Abbildung 45.

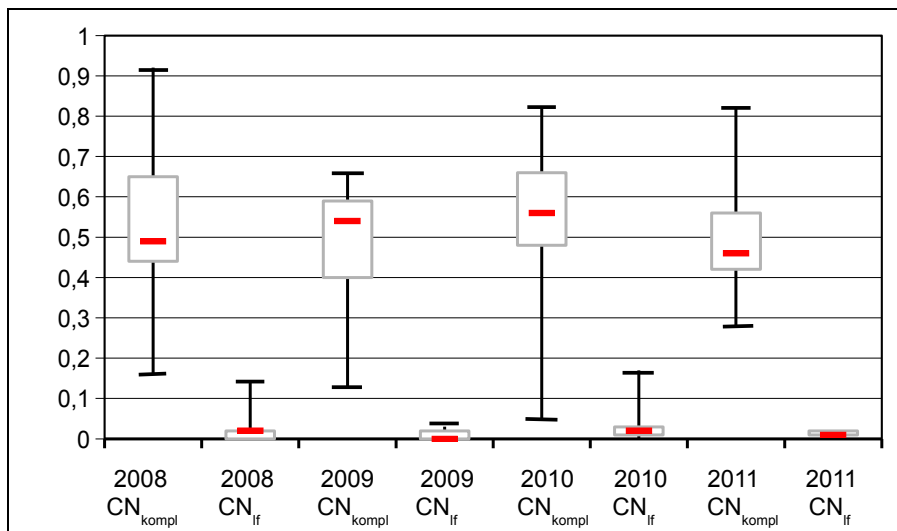


Abbildung 45: Zusammensetzung der Cyanidbelastung des Sickerwassers von 2008 bis 2011, Angaben in mg/l

Aus der Darstellung ist erkennbar, dass bei diesem Standort über die betrachteten vier Jahre die komplexen Cyanide mit einer Spannweite von  $< 0,1$  bis  $> 0,9$  mg/l einen großen Bereich der Skala abdecken, wobei der Median in den vier Jahren nur geringe Schwankungen aufweist. Die leicht freisetzbaren Cyanide sind hier unbedeutend. Auch im Maximum erreichen sie nicht den relevanten Schwellenwert vom 0,2 mg/l.

Zur Betrachtung von CN-Species im Hinblick auf die **Anordnung in pH-/pE-Provinzen** über die vier hydrologischen Jahre mit 43 realen Proben wurde ein dementsprechendes Diagramm wie folgt erstellt: Aus den PHREEQC-Berechnungen wurden die ausgewiesenen Species nach ihrem Anteil sortiert, jeweils die dominierende Species mit den zugehörigen pH-/pE-Werten extrahiert und in ein XY-Diagramm eingetragen. Es zeigt sich, dass bei 43 Proben nur 3 Species auftreten und zwar die Cyanoferrate und die Blausäure (Abbildung 46).

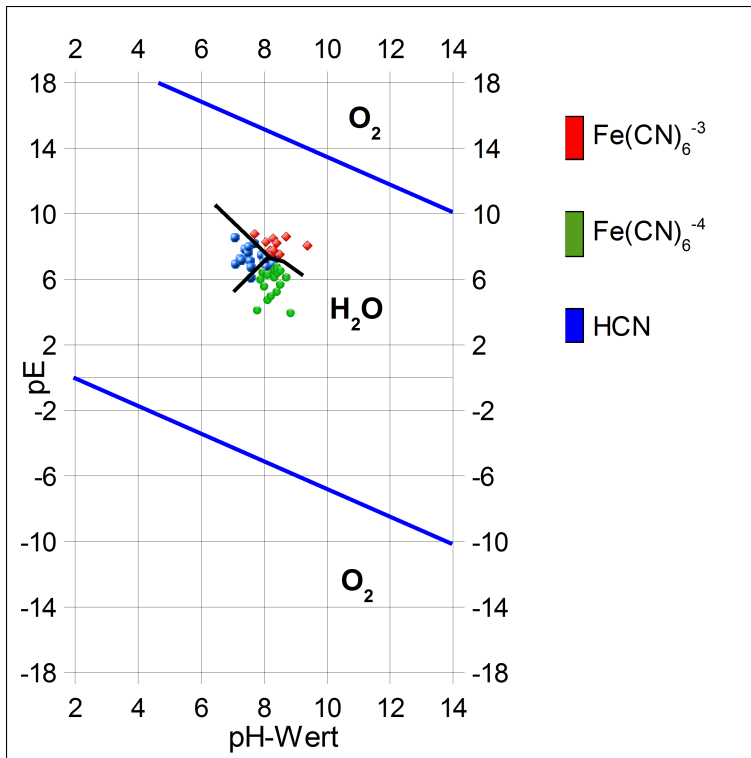


Abbildung 46: pH-/pE-Provinzen der Cyanoferrate und der Blausäure im Sickerwasser des Standortes 2

Vergleicht man die Lage des HCN-Feldes in Abbildung 46 mit der Lage im Prädominanzdiagramm von MEEUSSEN et al. (1992) (Abbildung 3), so ist diese in den Diagrammen durchaus vergleichbar, obwohl das Prädominanzdiagramm von MEEUSSEN et al. (1992) nicht für Oberflächenwasser berechnet wurde. Die Lage der Cyanoferrate weicht dagegen von der Stellung im Diagramm von MEEUSSEN et al. (1992) ab. Die pH-/pE-Provinzen der Cyanoferrate im Sickerwasser liegen hier in einem deutlich höheren pE-Bereich.

### 5.3 Laboruntersuchungen mit Trog- und Säulenversuchen

#### 5.3.1 Vorbemerkungen

Diese Versuche wurden nach den auf Seite 20 beschriebenen Methoden durchgeführt. Dabei wurden die Tröge mit jeweils 1 kg Probenmaterial (Trockensubstanz = TS) beladen, während bei den Säulenversuchen folgende Einwaagen verwendet wurden: SCH 3 = 690 g TS, SCH 9 = 720 g TS, SCH 10 = 740 g TS. Alle Proben wurden vor den Versuchen im Original auf ihren Cyanidgehalt untersucht. Die Ergebnisse dieser Laboruntersuchungen enthält die Tabelle J im Anhang 3. Sie werden später beschrieben.

Exemplarisch für den Untergrundaufbau und die dort angetroffenen Feststoffe stehen die Ansichten in der Abbildung 47.



Abbildung 47:links: Untergrundaufbau am Rande des Schlammteiches, rechts: alte Sande am Südrand des Standort 2



Im Kapitel 5.2 wurde beschrieben, dass die Gichtgasschlämme ca. ab den 1950er Jahren in das große Tal eingeschlämmt worden sind. Man hat dafür einen „Zwickel“ zwischen Talböschung und Böschung des Sandberges verwendet. Im linken Teil der Abbildung 47 ist die Grenze zwischen Hüttensand/Gichtgasschlamm markiert. Man erkennt deutlich den schrägen Verlauf der Schichtgrenze. Weiterhin wird auch die Deckschicht aus feinen Schlämmen erkennbar, die aufgrund ihrer Körnungslinie und ihres Gefälles in Richtung auf die Hüttensandablagerung für die Austrocknung des Schlammteiches mitverantwortlich ist (GREMINGER 2012). Über diese stauende Deckschicht läuft anfallendes Regenwasser über große Teile des Geländes dem Gefälle folgend schnell in die Sandablagerungen ab (Abbildung 9).

Im rechten Foto der Abbildung 47 wird die Entnahme einer ungestörten Probe aus den alten Sanden am Südrand des Sandberges gezeigt.

### **5.3.2 Ergebnisse der Trogversuche**

Die Ergebnisse der Trogversuche sind in der Tabelle J im Anhang 3 zusammen- und in der Abbildung 48 grafisch dargestellt worden.

#### **5.3.2.1 Sande vom Uferrand des alten Schlammteiches**

Das untersuchte Material hatte im Original einen Cyanid-Gesamtgehalt von 58,3 mg/kg. Leicht freisetzbare Cyanide wurde nicht nachgewiesen.

Die Auswertung des Versuches ist in der Abbildung 48 dargestellt worden. Die Grafik zeigt, dass bei den Cyaniden bereits nach einem Tag mit 0,17 mg/l im Eluat ein positiver Befund erzielt wurde. Bei allen dargestellten Parametern wird nach 5 Tagen das jeweilige Maximum erreicht, wobei die Cyanide mit 0,32 mg/l im Eluat vorliegen. Bis zum 8. Tag (Ende des Versuches) nehmen die jeweiligen Messwerte wieder ab, aber mit 0,2 mg/l liegt im Eluat immer noch ein deutlicher CN-Gehalt vor.

### 5.3.2.2 Verfestigte Gichtgasschlämme

Die untersuchte Probe wies im Original einen Cyanid-Gesamtgehalt von 2,3 mg/kg auf. Leicht freisetzbare Cyanide wurde nicht nachgewiesen. Die grafische Darstellung des Versuchsverlaufes in Abbildung 48, Mitte, zeigt, dass im Eluat des Trogversuches am ersten Tag noch keine Cyanide nachweisbar waren. Jedoch steigt der Cyanid-Gehalt bis um 5. Tag auf 0,4 mg/l an um danach bis zum 8 Tag leicht auf 0,38 mg/l abzufallen. Der Verlauf des pH-Wertes weist bis zum 5. Tag einen Anstieg von 8,15 auf 9,04 auf, womit das Maximum erreicht ist. Danach fallen die Werte beider Parameter wieder leicht ab. Ab dem 3. Tag zeigen beide Kurven einen parallelen Verlauf.

### 5.3.2.3 Alte Hüttensande

Nach der historischen Recherche und dem Ablagerungsraum zu schliessen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Sande zu den ältesten hier abgelagerten Sanden gehören. Damit sind sie ca. 80 - 95 Jahre alt.

Auch bei diesem alten Material wurde im Original mit 0,49 mg/kg noch ein positiver Befund bei den Untersuchungen auf Cyanide erzielt. Der Trogversuch zeigt, dass sich auch aus solch altem Material Elutionen mit positivem Befund erreichen lassen (Abbildung 48). Die Proben nach 1 und nach 3 Tagen wiesen noch keinen analytisch nachweisbar eluierten Cyanid-Gehalt auf, jedoch wurden am 5. und am 8. Tag 0,08 mg/l bzw. 0,07 mg/l Cyanide im Eluat gemessen. Die Kurven der Parameter pH-Wert, pE und elektrische Leitfähigkeit zeigen über den gesamten Zeitraum eine leicht steigende Tendenz. Die Elution der diese Parameter beeinflussenden Stoffe ist offenbar nach 8 Tagen noch nicht abgeschlossen.

Die Grafiken zeigen, dass mit den Randbedingungen 1 kg Einwaage und W/F = 2:1 in allen Materialien Cyanide im Eluat nachzuweisen waren. Selbst in den verfestigten tonigen Gichtgasschlämmen wurden Cyanide eluiert und zwar wurde darin sogar insgesamt der Maximalwert mit 0,4 mg/l analysiert. Ebenso ist der geringe Cyanid-Gehalt von 0,49 mg/kg in der Probe "Alten Sande" ausreichend, um mit diesem Verfahren einen Nachweis im Eluat zu erzielen.

Leicht freisetzbare Cyanid waren insgesamt nicht nachweisbar.

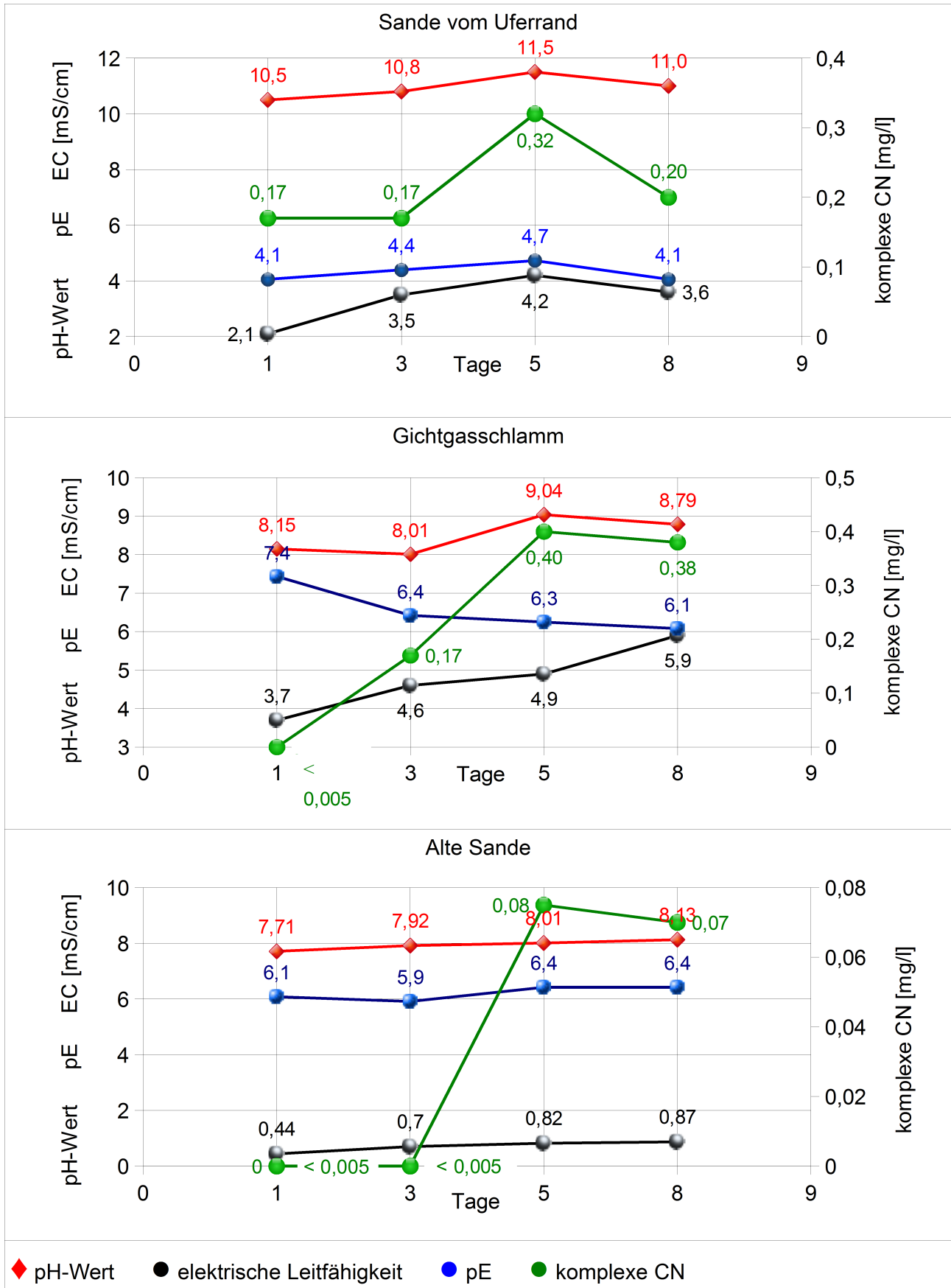


Abbildung 48: Ergebnisse der Trogversuche

### 5.3.2.4 Bilanzierung der Trogversuche

Die Ergebnisse zeigen mit einem Korrelationskoeffizienten  $r = 0,92$  einen starken Zusammenhang zwischen der elektr. Leitfähigkeit und dem Gehalt an komplexen Cyaniden (Abbildung 49). Zusammen mit den obigen Erläuterungen scheint in diesen Ablagerungen ein Konnex zwischen dem zeitlichen Verlauf der Minerallösung und dem Freisetzen von Cyaniden zu bestehen.

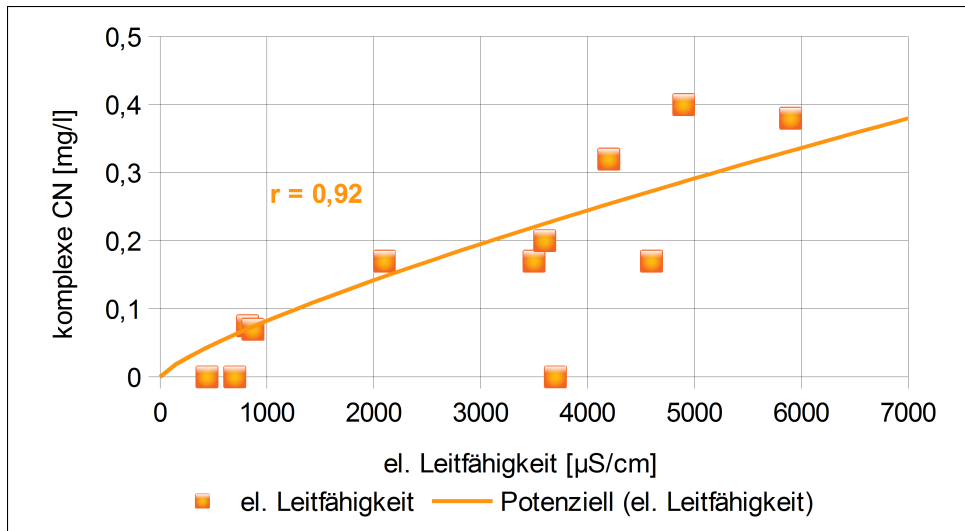


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen der el. Leitfähigkeit und dem  $\text{CN}_{\text{kompl}}$ -Gehalt

Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse wie sie in der Tabelle J des Anhanges 3 niedergelegt sind, können die Trogversuche in Bezug auf die eluierbaren  $\text{CN}_{\text{kompl}}$ -Gehalte wie folgt bilanziert werden:

Tabelle 21: Bilanzierung der Trogversuche

**Sande vom Uferrand**

Probe	CN <sub>komp</sub> Original [mg/kg]	Einwaage [kg]	nach Tag [Tage]	CN <sub>komp</sub> im Eluat [mg/l]	gel. Anteil CN <sub>komp</sub> je kg [mg/kg]	gel. Anteil CN <sub>komp</sub> vom Gesamtgeh. [%]
1 Tag	58,3	1	1	0,17	0,17	0,3
3 Tage	58,3	1	3	0,17	0,17	0,3
5 Tage	58,3	1	5	0,32	0,32	0,6
8 Tage	58,3	1	8	0,20	0,20	0,3

**Gichtgasschlämme**

Probe	CN <sub>komp</sub> Original [mg/kg]	Einwaage [kg]	nach Tag [Tage]	CN <sub>komp</sub> im Eluat [mg/l]	gel. Anteil CN <sub>komp</sub> je kg [mg/kg]	gel. Anteil CN <sub>komp</sub> vom Gesamtgeh. [%]
1 Tag	2,3	1	1	n. n.	n. n.	-
3 Tage	2,3	1	3	0,17	0,17	7,4
5 Tage	2,3	1	5	0,40	0,40	17,4
8 Tage	2,3	1	8	0,38	0,38	16,5

**Alte Sande**

Probe	CN <sub>komp</sub> Original [mg/kg]	Einwaage [kg]	nach Tag [Tage]	CN <sub>komp</sub> im Eluat [mg/l]	gel. Anteil CN <sub>komp</sub> je kg [mg/kg]	gel. Anteil CN <sub>komp</sub> vom Gesamtgeh. [%]
1 Tag	0,49	1	1	n. n.	-	-
3 Tage	0,49	1	3	n.n.	-	-
5 Tage	0,49	1	5	0,08	0,08	15,3
8 Tage	0,49	1	8	0,07	0,07	14,3

Es zeigt sich, dass mit den Randbedingungen einer Einwaage von 1 kg und einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2:1 im Vergleich zum DEV-S4-Verfahren auch aus sehr feinkörnigem Material und Material mit einem vergleichsweise kleinen CN-Gesamtgehalt im Original eine große Rate an komplexen CN eluiert wurde. Sie erreicht im Maximum 17,4 % des Gesamtgehaltes.

### 5.3.3 Ergebnisse der Säulenversuche

#### 5.3.3.1 Versuchsdurchführung

Diese Versuche wurden nach der auf Seite 20 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Säulen wurden wie folgt beladen:

##### Standort 2, 2012

Sande vom Uferrand:	690 g Trockensubstanz	Wassergehalt: 35 %
Gichtgasschlämme:	720 g Trockensubstanz	Wassergehalt: 29,6 %
Alte Sande:	740 g Trockensubstanz	Wassergehalt: 28,3 %

##### Standort 1, 2014

Hüttensand 1:	654 g Trockensubstanz	Wassergehalt: 7,6 %
---------------	-----------------------	---------------------

Das Material wurde standardmässig mit Filterschichten am oberen und unteren Teil in die Säulen eingebaut. Danach wurde die gefüllte Säule mit Perkulationsmittel (Reinstwasser im Falle des Standortes 2 und mit künstlichem Regen im Falle des Standortes 1) beschickt, bis die ersten Tropfen austraten; danach wurde die Säule gegen Verdunstung gesichert verschlossen und 3 Tage stehen gelassen.

Nach drei Tagen wurde die Perkolation fortgesetzt. Die gepackten Säulen wurden unter ungesättigten Bedingungen von **oben nach unten** durchströmt. Die pro Tag einzusetzende Wassermenge sollte 3 l nicht überschreiten, d. h. es wurde pro Stunde max. 125 ml eingefüllt. Im Falle des Standortes 2 wurden die Eluate nach 1, 3, 5, 8 und 11 und im Falle von Standort 1 zusätzlich nach 14, 17, 22, 25 und 28 Tage nach Bewässerung in Abhängigkeit der Trübung filtriert und auf die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und Cyanid-Gehalt untersucht. Der Versuchsaufbau wurde in Abbildung 5 dargestellt.

Alle Proben des Standortes 2 wurden vor den Versuchen im Original auf ihren Cyanidgehalt (Tabelle J im Anhang 3) untersucht. Beim Material des Standortes 1 wurde im Hinblick auf eine Bilanzierung zusätzlich eine Untersuchung nach Ende der Elution im Original durchgeführt (Anhang 3, Tabelle K).

### **5.3.3.2 Ergebnisse der Säulenversuche**

Die Ergebnisse der Säulenversuche sind in der Tabelle J im Anhang 3 zusammen- und in der Abbildung 50 grafisch dargestellt worden.

#### **5.3.3.2.1 Sande vom Uferand des alten Schlammteiches am Standort 2**

Bei diesem Versuch zeigt sich, dass mit Ausnahme des pE - Wertes bereits in der ersten Probe, d. h. 3 Tage nach Bewässerung, die maximalen Gehalte gemessen wurden (Abbildung 50). Weiterhin fällt auf, dass erst mit „Durchströmung“ der Säule der pH-Wert und der CN-Gehalt parallel verlaufen. Bemerkenswert ist es, dass die CN-Gehalte mit maximal 1,4 mg/l im selben Belastungsbereich liegen, wie das Wasser aus dem Kluft-Reservoir der Schlämme (GREMINGER 2012). Über den weiteren Versuchsverlauf deutet sich eine Auslaufkurve an.

#### **5.3.3.2.2 Verfestigte Gichtgasschlämme des Standortes 2**

Im Säulenversuch sind die sehr feinkörnigen Schlämme gegen freilaufendes Wasser sehr schwach durchlässig. Um ein gezieltes Durchsickern zu provozieren hat das Labor die Säule mit einer Schlauchpumpe und einer Leistung von 0,2 ml/min beschickt.

Erwartungsgemäss zeigt der Versuch bei den Parametern ein etwas anderes Verhalten über die Zeit. Während die Leitfähigkeit schon 3 Tage nach Bewässerungsbeginn mit 4400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  das Maximum erreicht hat und danach kontinuierlich abklingt, erreichen der pH-Wert und der Cyanid-Gehalt erst nach 11 Tagen den höchsten Wert. Möglicherweise wurde das absolute Maximum noch nicht erreicht (Abbildung 50).

#### **5.3.3.2.3 Alte Hüttensande des Standortes 2**

Auch bei den alten Sanden, die weit ausserhalb des Einflussbereiches des Schlammteiches entnommen wurden, wurde bei den Cyaniden schon in der ersten Probe mit 0,07 mg/l der höchste Gehalt gemessen. Danach bildet sich bis zum 11. Tag eine typische Auslaufkurve.

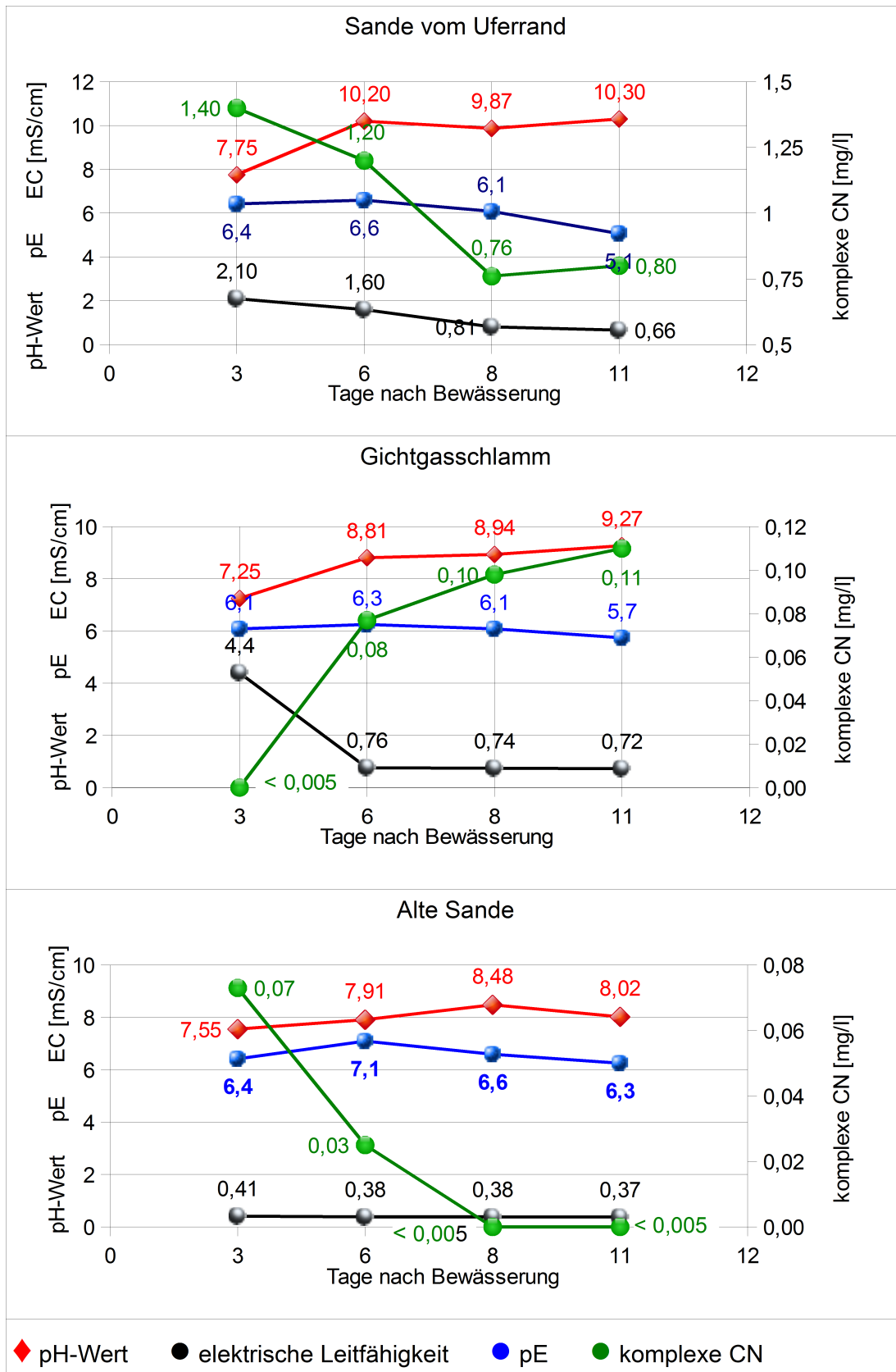


Abbildung 50: Ergebnisse der Säulenversuche



### 5.3.3.2.4 Alte Hüttensande des Standortes 1

Für diesen Standort wird exemplarisch ein Versuch mit Sanden und einem sehr geringen CN-Gehalt von nur 0,18 mg/kg (Anhang 3, Tabelle K) beschrieben, wobei leicht freisetzbare Cyanide nicht nachweisbar waren. Die verwendeten Sande wurden aus einem der ältesten Schüttbereiche des Sandberges entnommen. Für den Versuch wurde künstlicher Regen nach dem Rezept des LFUG SACHSEN (2012) hergestellt. Danach wurden die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotential gemessen und den Ergebnissen von Messungen an natürlichem Regen des Standortes 1 vom 24.10.2013 gegenübergestellt (Tabelle 22).

Tabelle 22: Ergebnisse der pH-Wert-, Leitfähigkeit- und Redoxpotentialmessungen an künstlichem und natürlichem Regen.

Parameter	künstlicher Regen	Regen Standort 1 24.10.2013
pH-Wert [-]	7,75	7,55
el Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm]	53	50
Redoxpotential $E_h$ [mV]	406	477

Die Ergebnisse sind sich sehr ähnlich, womit der Einsatz von künstlichem Regen in einem Säulenversuch als sicher erscheint.

In die Säule wurden 654 g Sand eingebaut und dann mit dem künstlichem Regen bewässert. Nach 30 Minuten traten bei der Durchflussmenge von 40 ml/h die ersten Tropfen aus. Die Säule wurde versiegelt und drei Tage stehen gelassen. Danach wurde die Wasserzufuhr wieder aufgenommen bis zum 14. Tag fortgesetzt. Nach einer Pause bis zum 17. Tage wurde die Elution bis zum 31. Tag weitergeführt.

Die Untersuchungsergebnisse auf Cyanide ergaben nur für die Probe „3 Tage nach Bewässerung“ mit 0,0097 mg/l einen Befund über der Nachweisgrenze von 0,0050 mg/l. Leicht freisetzbare Cyanide waren dabei nicht nachweisbar.

In der Abbildung 51 wurden die Ganglinie für die Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit dargestellt. Beim pH-Wert erfolgt bis zum 11. Tag ein Anstieg von 7,25 auf 8,36, danach sinkt der pH-Wert bis zum 14. Tag auf 7,94 ab. Nach der Elutionspause ist bis zum 20. Tag ein deutlicher Anstieg auf 8,58 zu verzeichnen; danach schließt sich wieder ein kontinuierliches Absinken an.

Bei der elektrischen Leitfähigkeit wird schon am 3. Tag mit 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  das Maximum erreicht. Es schließt sich ein Absinken auf 160  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bis zum 8. Tag an. Bis zum 14. Tag erfolgt keine Änderung. Nach der Elutionspause liegt die elektrische Leitfähigkeit nur noch bei 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  um dann bis zum 31. Tag wieder leicht auf 170  $\mu\text{S}/\text{cm}$  anzusteigen. Hier deutet sich die Wiederholungsfähigkeit der Eluierbarkeit aus demselben Material an.

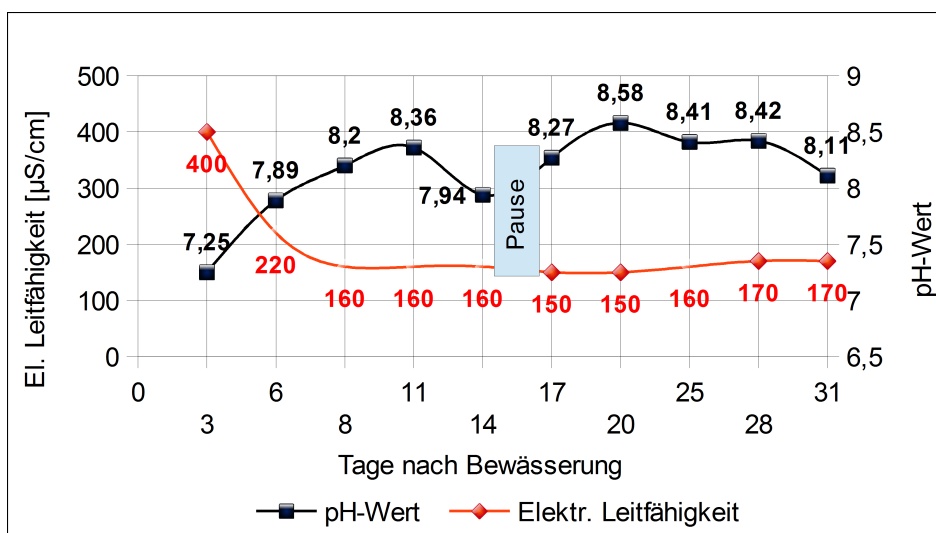


Abbildung 51: Ergebnisse eines Säulenversuches mit Hüttensanden vom Standort 1

Dieser Versuch belegt, dass auch bei einem sehr geringen Cyanid-Gehalt von nur 0,18 mg/kg mit der angewandten Methode Cyanide eluiert werden können. Nach dem Versuchsende wurden bei der Säulenpackung wiederum die Cyanide in der Originalsubstanz untersucht, wobei noch 0,11 mg/kg nachzuweisen waren, d. h. es waren rd. 61 % des ursprünglichen CN-Gehaltes wiederzufinden.

### 5.3.3.2.5 Bilanzierung der Säulenversuche des Standortes 2

Zusammenfassend zeigt sich, dass mit der gewählten Versuchsdurchführung eine Elution von Cyaniden aus den zu untersuchenden Materialien erfolgreich durchzuführen ist. Vergleicht man das Elutionsverhalten der Sande mit dem der Gichtgasschlämme, so deuten sich bei den sandigen Proben über die Dauer der Versuche bei den Cyaniden Auslaufkurven an, während das Elutionsverhalten der Cyanide bei den Schlämmen im betrachteten Zeitraum völlig gegensätzlich ist.

Die rechnerische Bilanzierung in Bezug auf die mit den Säulenversuchen eluierbaren  $CN_{\text{kompl}}$ -Gehalte erfolgt mit Hilfe der Grafiken in den Abbildungen 52 bis 54 und den Tabellen 23 bis 28. Bei der Bilanzierung wurde wie folgt vorgegangen:

Erstellung von XY-Diagrammen: Auf der Abszisse wird die verbrauchte Wassermenge in Litern angegeben. Die Ordinate gibt die  $CN_{\text{kompl}}$ -Gehalte im Eluat an.

Berechnung von Trendlinien durch das Tabellenkalkulationsprogramm „Apache Open Office Calc 4.1.1“ (= Excel-Äquivalent) mit Angabe des Bestimmtheitsmasses und der zugehörigen Funktion. Es wurde diejenige Trendlinie gewählt, die das grösste Bestimmtheitsmaß aufwies.

Die eluierte CN-Menge wurde durch Integration über die Trendlinienfunktion mit den durch das X-Achsengitter vorgegebenen Intervallen/Grenzen durchgeführt. Für die Integration wurde das Näherungsverfahren „Trapezformel“ verwendet

Zum Vergleich mit dem Gesamtgehalt in der Originalsubstanz wurden die Ergebnisse auf 1 kg Probenmenge normiert.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Eingangsdaten und die Ergebnisse zusammengefasst.

**Sande vom Uferrand des alten Schlammteiches**

Tabelle 23: Eingangsdaten für die Bilanzierung des Säulenversuches mit Sanden vom Uferrand des alten Schlammteiches

Probe	CN <sub>kompl</sub> im Original [mg/kg]	Einwaage Säule [kg]	Wasser- verbrauch [l]	CN <sub>kompl</sub> im Eluat [mg/l]
1 Tag	58,3	0,69	0,3	1,40
3 Tage			9,3	1,20
5 Tage			15,3	0,76
8 Tage			24,3	0,80

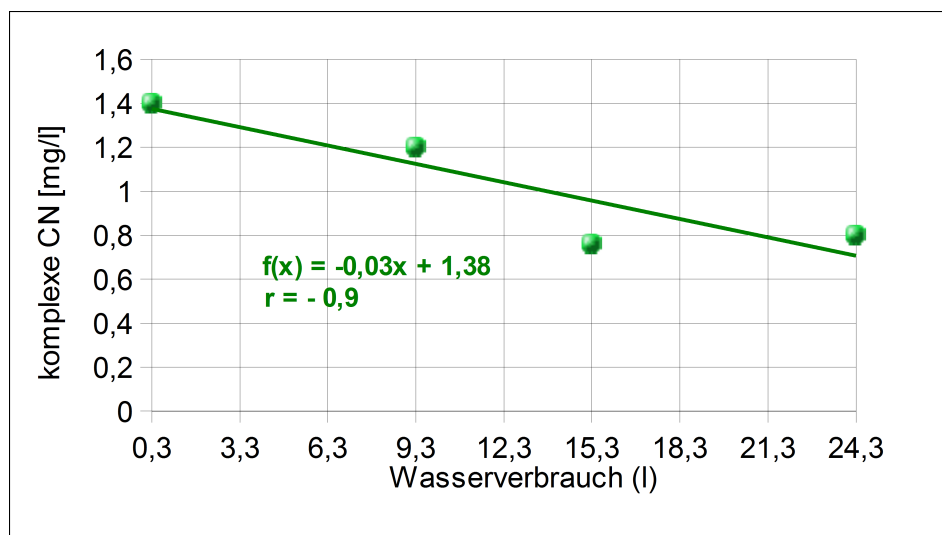


Abbildung 52: Berechnungsgrundlage der Cyanid<sub>kompl</sub>-Elution mit Sanden vom Uferrand des alten Schlammteiches

Die Bilanzierung dieser Eingangsdaten ergibt folgende Ergebnisse:

Tabelle 24: Bilanzierung des Säulenversuches mit Sanden vom Uferrand des alten Schlammteiches

Wasserverbrauch [l]	gewählte Funktion	Funktionswert [mg/l]	eluiertes CN [mg/l]
0,3		1,371	
3,3	$f(x) = -0,03 \cdot x + 1,38$	1,281	3,98
6,3		1,191	3,71
9,3		1,101	3,44
12,3		1,011	3,17
15,3		0,921	2,90
18,3		0,831	2,63
21,3		0,741	2,36
24,3		0,651	2,09
Summe		9,099	<b>24,26</b>
Normierung auf 1 kg			35,17
Anteil vom Gesamtgehalt	[%]		<b>60,3</b>

### Gichtgasschlämme

Tabelle 25: Eingangsdaten für die Bilanzierung des Säulenversuches mit verfestigten Gichtgasschlämmen

Probe	CN <sub>kompl</sub> im Original [mg/kg]	Einwaage Säule [kg]	Wasser- verbrauch [l]	CN <sub>kompl</sub> im Eluat [mg/l]
1 Tag	2,3	0,72	0,20	0,01
3 Tage			8,84	0,08
5 Tage			14,60	0,10
8 Tage			23,24	0,11

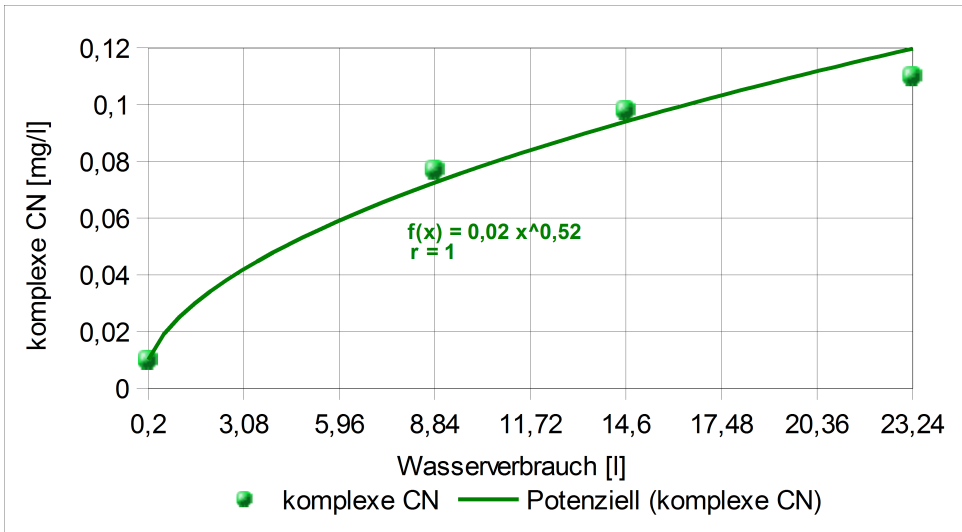


Abbildung 53: Berechnungsgrundlage der Cyanid<sub>kompl</sub>-Elution mit verfestigten Gichtgasschlämmen

Die Bilanzierung der Eingangsdaten ergibt folgende Ergebnisse:

Tabelle 26: Bilanzierung des Säulenversuches mit verfestigten Gichtgasschlämmen

Wasserverbrauch [l]	gewählte Funktion	Funktionswert [mg/l]	eluiertes CN [mg]
0,2		0,009	
3,08	$f(x) = 0,02 * X^{0,52}$	0,036	0,06
5,96		0,051	0,12
8,84		0,062	0,16
11,72		0,072	0,19
14,6		0,081	0,22
17,48		0,089	0,24
20,36		0,096	0,27
23,24		0,103	0,29
Summe			<b>1,56</b>
Normierung auf 1 kg			2,16
Anteil vom Gesamtgehalt	[%]		<b>94,1</b>

**Alte Hüttensande**

Tabelle 27: Eingangsdaten der Bilanzierung des Säulenversuches mit alten Hüttensanden

Probe	CN <sub>kompl</sub> im Original [mg/kg]	Einwaage Säule [kg]	Wasser- verbrauch [l]	CN <sub>kompl</sub> im Eluat [mg/l]
1 Tag	0,49	0,74	0,3	0,073
3 Tage			9,3	0,025
5 Tage			15,3	<0,010
8 Tage			24,3	<0,010

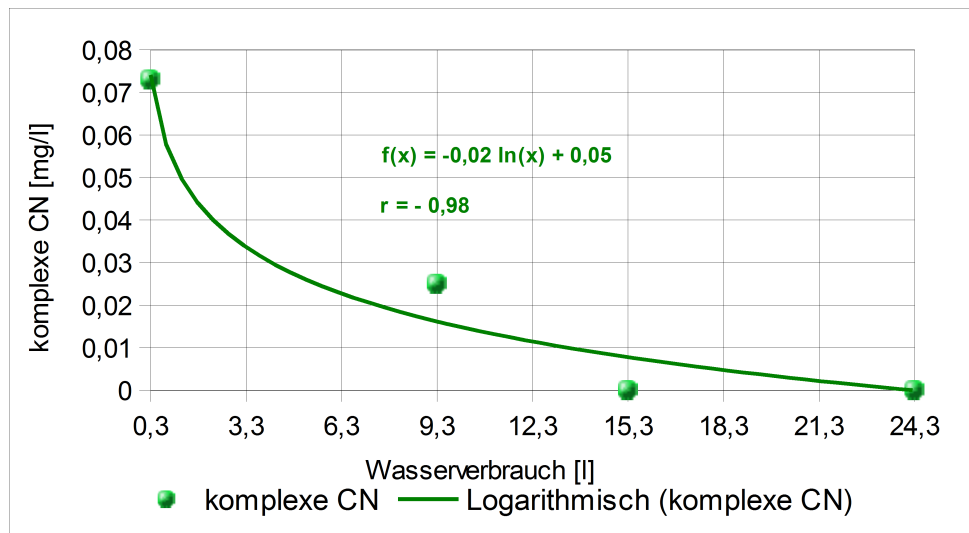


Abbildung 54: Berechnungsgrundlage der Cyanid<sub>kompl</sub>-Elution mit alten Hüttensanden

Die Ergebnisse können wie folgt bilanziert werden:

Tabelle 28: Bilanzierung des Säulenversuches mit alten Hüttensanden

Wasserverbrauch [l]	gewählte Funktion	Funktionswert [mg/l]	eluiertes CN [mg]
0,3		0,074	
3,3	$f(x) = -0,02 * \ln(x) + 0,05$	0,026	0,15
6,3		0,013	0,06
9,3		0,005	0,03
12,3		0,000	0,01
15,3		0,005	0,01
18,3		0,008	0,02
21,3		0,011	0,03
24,3		0,014	0,04
Summe			<b>0,34</b>
Normierung auf 1 kg			0,46
Anteil vom Gesamtgehalt	[%]		<b>93,3</b>

Die Ergebnisse zeigen, dass schon mit den erstmals in der o. b. Form in einem Pilotprojekt durchgeführten Säulenversuchen eine erhebliche Menge des insgesamt in den Proben enthaltenen  $CN_{\text{kompl}}$  ausgetragen wurde. Betrachtet man die Zeiträume, in denen in den meisten Versuchen die maximale Konzentration erreicht wurde mit den „Durchgangszeiten“ des Wassers durch den Sandberg (s. o.), so sind beide Zeiträume ähnlich lang. Damit sind die CN-Gehalte im Sickerwasser mit denen im Eluat vergleichbar und plausibel.

In der Abbildung 55 werden die prozentualen Austragskurven/Rückhaltekurven der Cyanide während der Säulenversuche analysiert. In der Abbildung wurden die Einzelgrafiken nach abnehmender Durchlässigkeit der geprüften Sedimente aufgestellt. Die Kurven zeigen einerseits einen recht gleichmäßigen Verlauf und zum anderen, dass die Austragsrate bei den durchlässigeren Sedimenten erwartungsgemäss schneller höhere Raten erreicht. Ebenso verändern sich die Funktionen der Trendlinien.



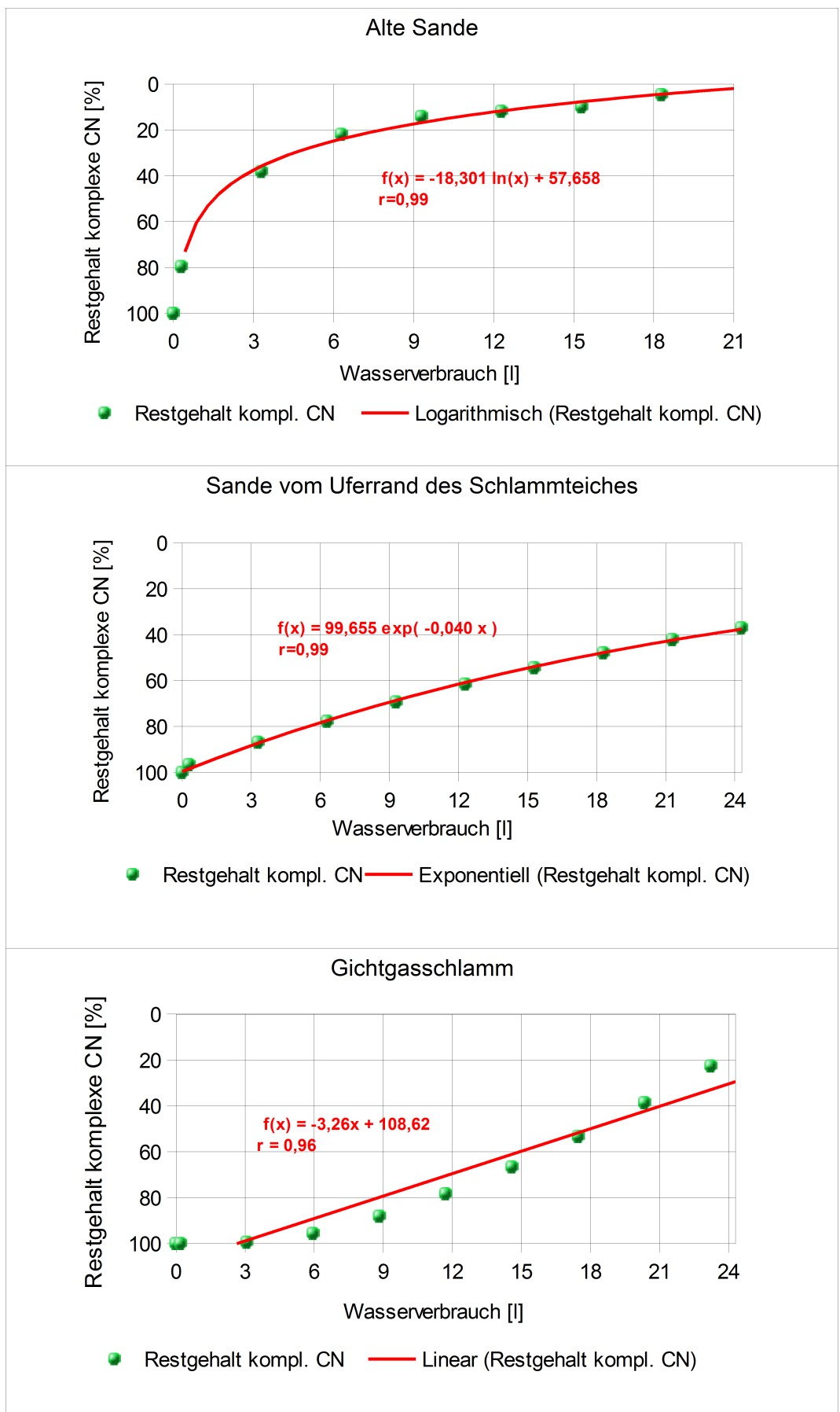


Abbildung 55: CN<sub>kompl</sub>-Rückhaltung während der Säulenversuche

## **5.4 Simulation von Transportvorgängen**

### **5.4.1 Vorbemerkungen**

Die Versuchsergebnisse und Auswertungen zeigen, dass die Cyanide Schadstoffe sind, die in den Ablagerungen bzw. in Oberflächengewässern auf folgende Parameter reagieren:

pH-Wert, pE, Mineralisationen, Gleichgewichtsbedingungen, Sorption, Karbonatisierung, Kontakt mit der Atmosphäre, Einfluss von Licht

Mit den durchgeführten Modellrechnungen sollen die tatsächlichen Einflussgrößen in den Ablagerungen nachgewiesen werden. Das Ziel gilt als erreicht, wenn die CN-Species Verteilung der Modelle mit den Verteilungen im Sickerwasser der Sandberge größenordnungsmäßig übereinstimmen. Bei den durchgeführten Trog- und Säulenversuchen wurde ein möglichst realitätsnahes Szenario definiert. Die Cyanid-Gehalte im Eluat waren nun mit dem Austrag absolut korrelierbar. Weiterhin wurde mit den Versuchsanordnungen eine große Cyanid-Austragsrate erzielt.

Bei den durchgeführten Modellierungen wurde ebenfalls ein realitätsnahes Szenario für die Standortbetrachtungen angestrebt. Für die Wahl der initialen Lösung bei der Transportbetrachtung konnte beim Standort 1 aufgrund der vorliegenden Analysenreihen auf das Quellwasser Qu 10a zurückgegriffen werden. Bei Standort 2 liegt keine solche Analyse des Wassers aus dem Ursprung des Entwässerungsgerinnes vor. Hier musste insgesamt ein anderer Ansatz gewählt werden.

Für die Betrachtung des Ursprungs des die Sandberge durchsickernden Wassers konnten beim Standort 1 entweder die Ergebnisse des untersuchten, extern zulaufenden Wassers verwendet werden oder aber synthetischer Regen. Beim Standort 2 liegt eine Analyse von externen Oberflächenwässern nicht vor, so dass hier ohnehin auf den synthetischen Regen zurückzugreifen war.

Für die Berechnung des synthetischen Regens wurde das in der Homepage des LFUG SACHSEN (2012) enthaltende Rezept zur Herstellung von synthetischem Regen verwendet, was in Sachsen für die Durchführung von batch- und Säulenversuchen vorzusehen ist. Dieses Rezept wird in der Tabelle 29 vorgestellt.

Tabelle 29: Herstellung von künstlichem Regen; LFUG SACHSEN (2012)

In 1 Liter deionisiertem Wasser wird gelöst:  
 6,86 mg NaNO<sub>3</sub> (Natriumnitrat)  
 1,64 mg KHCO<sub>3</sub> (Kaliumhydrogenkarbonat → Kalicinit)  
 26,96 mg CaSO<sub>4</sub> (Calciumsulfat → Anhydrit)

Für den Einsatz als initiale Lösung in einer PHREEQC-Input-Datei wurde die o. a. Rezeptur umgerechnet. Weiterhin wurden auch dafür Ergänzungen in den verwendeten Database-Dateien vorgenommen. Die Berechnungen des synthetischen Regens erfolgten mit einer Parameterstudie für unterschiedliche Temperaturen und zwar für 20° C (Laborverhältnisse), 14° C (Sommer), 4° (Winter). Für die Berechnungen des synthetischen Regens bei verschiedenen Temperaturen werden von PHREEQC folgende Hauptdaten ausgegeben.

Tabelle 30: Hauptdaten für künstlichen Regen

Parameter		T = 4° (Winter)	T = 14° (Sommer)	T = 20° (Labor)
pH	[-]	7,72	7,69	7,66
C	[mol/l]	1,64E-05	1,64E-05	1,64E-05
Ca	[mol/l]	1,98E-04	1,98E-04	1,98E-04
K	[mol/l]	1,64E-05	1,64E-05	1,64E-05
N	[mol/l]	8,07E-05	8,07E-05	8,07E-05
Na	[mol/l]	8,07E-05	8,07E-05	8,07E-05
S	[mol/l]	1,98E-04	1,98E-04	1,98E-04
Sättigungsindizes				
Anhydrit	[-]	-3,11	-3,01	-2,96
Kalicinit	[-]	-9,9	-9,9	-9,9
Na(NO <sub>3</sub> )(s)	[-]	-9,3	-9,3	-9,3

Es zeigen sich temperaturabhängige Änderungen des pH-Wertes und des Sättigungsindex vom Anhydrit. Zum Vergleich sei hier nochmals der pH-Wert des für Versuche beim Standort 1 hergestellten künstlichen Regens mit 7,75 (Tabelle 22). angeführt. Die Berechnungen liegen damit im realitätsnahen Bereich. In den folgenden Bearbeitungen wird der "Sommerregen" verwendet.

Anschließend wird geprüft, ob der Einsatz des synthetischen "Sommerregens" im Vergleich zum wirklichen extern zulaufenden Wasser realistische Ergebnisse bringt. Für diese Prüfung wurde der Standort 1 gewählt. Für diesen Standort sind folgende Reaktionen des versickernden Wasser mit den Materialien relevant:

- Gleichgewicht mit Mineralphasen der XRD-Untersuchungen -
- Karbonatisierung -
- Sorption

Mit Vergleichsberechnungen wurde für den synthetischen "Sommerregen" und für das extern zulaufende Wasser geprüft, ob und wie sich die Hauptdaten der Wässer **nach jeder Reaktion** ändern. Für die Cyanid-Phase wurde stellvertretend 10 mg/kg Berliner Blau verwendet. Die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle 31, in der Auffälligkeiten mit Fettdruck versehen wurden. Bei den Cyanidspecies wurden die 5 wichtigsten Species aufgeführt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Sorption die maßgebliche Reaktion darstellt, und zwar für Calcium, Magnesium, Mangan und Zink und auch für die Cyanide. Zur Verdeutlichung der Stärke der Sorption in Abhängigkeit des initialen Wassers wird die Grafik in Abbildung 56 herangezogen. Daraus ist zu entnehmen, dass die Unterschiede maximal 1 % betragen. Bei vier von fünf Species liegen die Unterschiede unter 1 %. Dabei liegt keine einheitliche Tendenz vor.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird der Einsatz von künstlichem Regen bei Modellierungen für den Standort 2 als vertretbar angesehen.

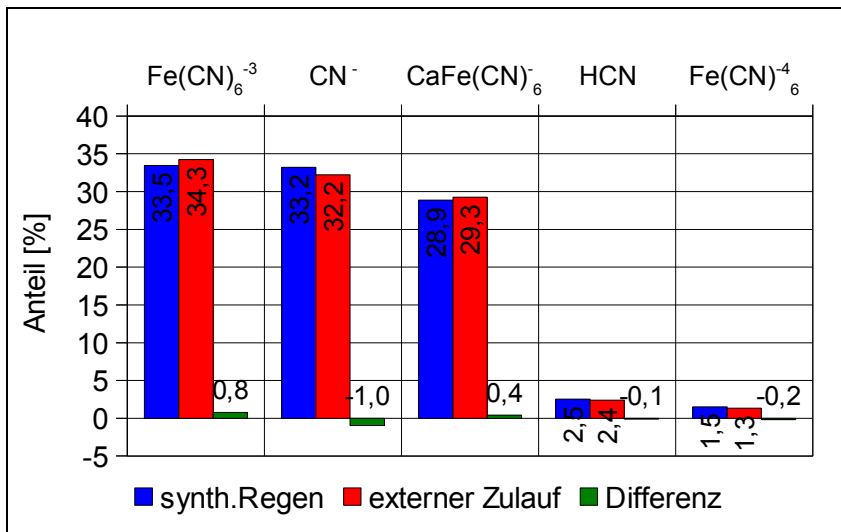


Abbildung 56: CN-Hauptspecies nach Durchlauf von drei Reaktionen in Abhängigkeit von der initialen Lösung.

Tabelle 31: Ergebnisse von Molalitäten aus Vergleichsberechnungen für synthetischen "Sommerregen" und extern zulaufendes Wasser.

		Synthetischer Regen	externer Zulauf	Equil. Phase Synthetischer Regen	Equil. Phase externer Zulauf	Kinetik Synthetischer Regen	Kinetik externer Zulauf	Sorption Synthetischer Regen	Sorption externer Zulauf
pH	[-]	7,70	6,60	10,86	10,83	10,78	10,83	10,56	10,60
pE	[-]	14,11	7,60	8,34	8,40	8,26	8,40	8,51	8,67
C	[mol/l]	1,64E-005	-	7,76E-006	7,86E-006	7,92E-006	7,86E-006	7,92E-006	7,86E-006
Ca	[mol/l]	1,98E-004	2,34E-004	1,58E-002	1,58E-002	1,58E-002	1,58E-002	<b>1,57E-002</b>	<b>1,57E-002</b>
Fe	[mol/l]	-	2,87E-006	2,76E-005	2,78E-005	2,76E-005	2,78E-005	2,76E-005	2,78E-005
K	[mol/l]	1,64E-005	2,92E-005	1,48E-005	2,63E-005	1,48E-005	2,63E-005	1,48E-005	2,63E-005
Mg	[mol/l]	-	1,67E-004	-	1,51E-004	-	1,51E-004	-	<b>1,39E-004</b>
Mn	[mol/l]	-	2,00E-006	-	1,81E-006	-	1,81E-006	-	<b>1,67E-007</b>
N	[mol/l]	8,07E-005	2,84E-004	7,28E-005	2,56E-004	7,28E-004	2,56E-004	7,28E-005	2,56E-004
Na	[mol/l]	8,07E-005	1,76E-004	7,28E-005	1,59E-004	7,28E-004	1,59E-004	7,28E-005	1,59E-004
S	[mol/l]	1,98E-004	1,41E-004	1,54E-002	1,55E-002	1,54E-002	1,55E-002	1,54E-002	1,55E-002
Si	[mol/l]	-	-	3,68E-004	3,62E-004	3,68E-004	3,62E-004	3,68E-004	3,62E-004
Zn	[mol/l]	-	4,44E-007	-	4,00E-007	-	4,00E-007	-	<b>3,26E-007</b>
$\Sigma \text{CN}^-$	[mol/l]	-	-	1,88E-004	1,88E-004	1,88E-004	1,88E-004	<b>1,79E-004</b>	<b>1,80E-004</b>
$\text{CN}^-$	[mol/l]	-	-	2,20E-005	2,07E-005	2,04E-005	2,07E-005	<b>1,24E-005</b>	<b>1,22E-005</b>
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	[mol/l]	-	-	1,11E-005	1,17E-005	1,11E-005	1,17E-005	<b>1,25E-005</b>	<b>1,30E-005</b>
$\text{CaFe}(\text{CN})_6^-$	[mol/l]	-	-	9,62E-006	1,00E-005	9,62E-006	1,00E-005	<b>1,08E-005</b>	<b>1,11E-005</b>
HCN	[mol/l]	-	-	8,70E-007	9,34E-007	1,02E-006	9,34E-007	<b>8,65E-007</b>	<b>9,06E-007</b>
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	[mol/l]	-	-	1,02E-006	8,12E-007	9,06E-004	8,12E-007	<b>5,66E-007</b>	<b>4,98E-007</b>

### 5.4.2 Modellierung für den Standort 1

Die Entwässerung des Sandberges erfolgt zum grossen Teil durch das Gerinne des Baches 2. In der Abbildung 57 wird ein Längsschnitt über den Gerinneverlauf gezeigt. Da das Gerinne seit mehr als 110 Jahren funktionstüchtig ist, kann davon ausgegangen werden, dass hier ein geregelter Ausbau als Rigole stattgefunden hat. Indizien dafür sind am Ende des Gerinnes zu erkennen (Abbildung 58). Hier fällt ein trapezartiger Bereich auf, der zementierte (im sedimentgeologischen Sinn) Schotter enthält und dessen obere Weite etwa 6 m und die Sohle etwa 3 m lang ist. Die maximale Höhe beträgt etwa 1,7 m. Die Schotterpackung hat etwa ein Korngrössenspektrum, wie es für Gleisschotter üblich ist (PRINZ 1997). Setzt man für dieses theoretische Gerinne mit einer Fläche von  $A = 7,65 \text{ m}^2$  einen  $k_f$ -Wert von  $1 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$  an, so beträgt die maximale Durchflussmenge für den ungünstigsten Abschnitt 4 ca.  $31 \text{ m}^3/\text{h}$ . Die hydraulische Sicherheit beträgt nach dieser theoretischen Kalkulation ca. 2.

Für dieses Modell wird die Änderung der Wasserchemie aus dem Quellbereich des Baches 2 bis zum Ende des Gerinnes untersucht.

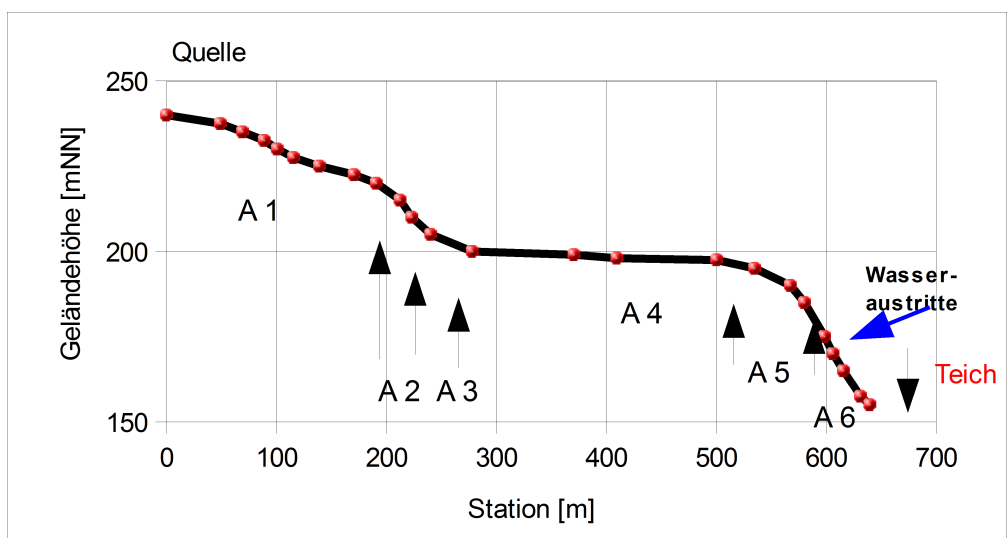


Abbildung 57: Längsschnitt über den Gerinneverlauf Bach 2



Abbildung 58: Trapezartige Struktur aus zementiertem Schotter am Ende von Bach 2

Nachfolgend werden nun die Ergebnisse der Prüfung beschrieben, wie sich das Quellwasser, das kurz unterhalb der Quelle 10a (Abbildung 6) den Sandberg erreicht, über den Fluss durch das Gerinne bis zum Austritt am Sammelteich verändert.

Das Rechenmodell verwendet folgende Eingangsdaten:

- Für das Gerinne wird eine Länge von 550 m mit 5 Abschnitten (von Station 50 bis Station 600 m) angesetzt.
- Das Quellwasser Qu 10a wird als initiale „Solution 0“ definiert.
- Das im Gerinne befindliche Wasser wird mit Solution 1 bis 5 bezeichnet.
- Dieses Wasser wird als Sickerwasser wie folgt berechnet:  
extern zulaufendes Oberflächenwasser nach  
Gleichgewicht mit Mineralphasen der XRD-Untersuchungen -  
Sorption –  
Karbonatisierung (Calcit)
- Für die Cyanid-Phase wird stellvertretend 10 mg/kg Berliner Blau verwendet.
- Für die Fließgeschwindigkeit wird die ungünstigste Bedingung von Abschnitt 4 angesetzt.



Das Ziel der Simulation ist, dass die Cyanid-Species Verteilung in Zelle 5 in der Größenordnung der Verteilung des Baches 2 (Abbildung 17) entspricht.

Die Ergebnisse der Änderungen der Verteilung der Cyanid-Species und des pH-Wertes des Wassers über die 5 Zellen, beginnend mit dem Startpunkt der Versickerung, werden im nachfolgenden hydrochemischen Profil und der Abbildung 59 dargestellt.

Station (m)	0	55	165	275	385	495
pH-Wert	6,1	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9
CN <sup>-</sup> [%]	n. n.	95,77	95,8	95,91	95,09	85,58
HCN [%]	n. n.	4,17	4,17	4,18	4,14	3,73
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup> [%]	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,41	5,54
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup> [%]	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,02	0,34
CaFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup> [%]	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	0,35	4,70

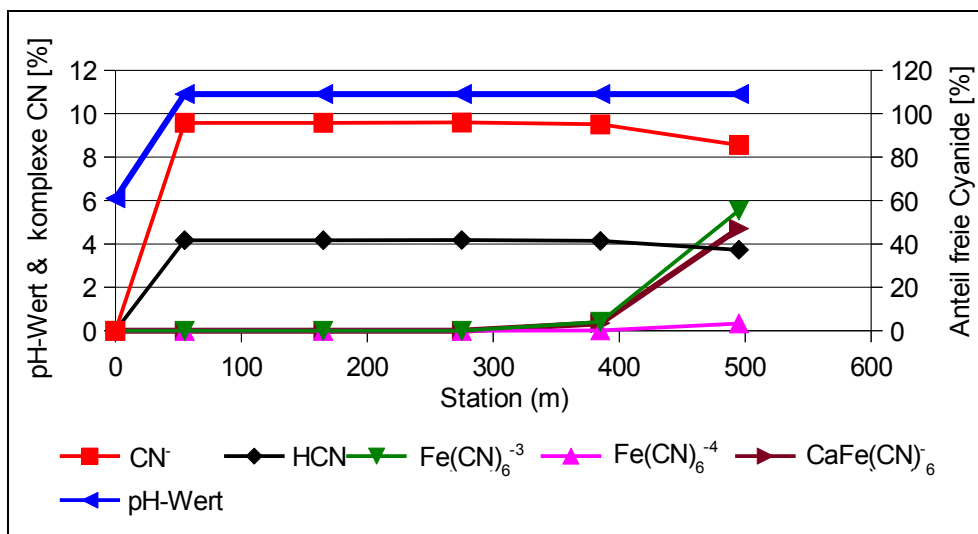


Abbildung 59: Hydrochemische Profil über das Gerinne von Bach 2

Es wird ersichtlich, dass das Quellwasser bereits in der ersten Zelle chemisch mit den Ablagerungen reagiert, wobei in der vorletzten Zelle eine leichte Umgestaltung der CN-Species Verteilung beginnt und die dann in der letzten Zelle kräftig vollzogen wird. Die Verteilung der letzten Zelle wird in der Abbildung 60 dargestellt. Damit errechnet das Modell eine annähernd reale Species-Verteilung wie in Abbildung 17 für den Bach 2 dargestellt.

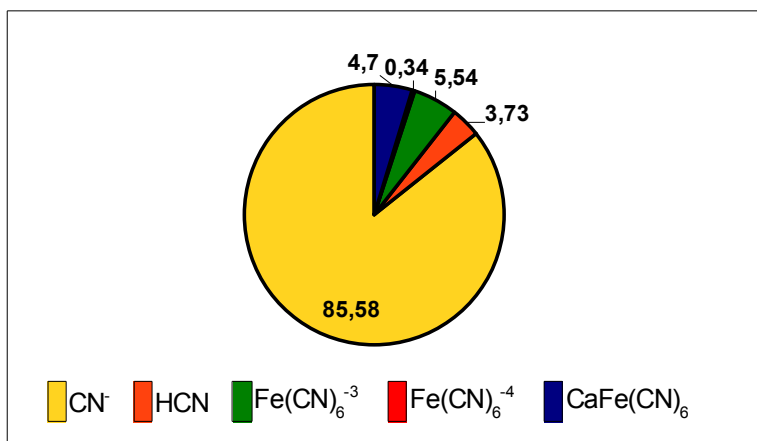


Abbildung 60: CN-Species Verteilung nach Transportmodellierung mit PHREEQC, Angaben in %

### 5.4.3 Modellierungen für den Standort 2

Die Entwässerung des Standortes 2 wurde in den schematischen Profilen in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Diese folgt der in Abbildung 8 eingetragenen Spur des alten Bachlaufes. Sie ist der Entwässerung des Sandberges am Standort 1 ähnlich, d. h. auch am Standort 2 wird ein alter Bachlauf verwendet, dessen Quelle im Frühjahr 2012 bei Schürfungen wieder freigelegt werden konnte. Über einen Ausbau des ehemaligen Bachlaufs liegen in diesem Fall keine Indizien oder Unterlagen vor. Von der Quelle ausgehend erreicht das Wasser bald den großen Schlammteich, bevor es die Hüttensande durchfließt. Die Entwässerung endet in einem DN 500 Stahlrohr mit unbekannter Länge. Nach Austritt aus diesem Rohr nimmt das Wasser seinen Weg durch den nun wieder offenen alten Bachlauf bis in die Vorflut.

Für den Standort 2 liegt keine Vollanalyse des Quellwassers vor. Ebenso wurden bisher keine Proben von Wasser hinter dem Ende des Schlammteiches oder von seitlich zulaufendem Wasser untersucht. Zur Prüfung, welche Modellansätze bei diesen Randbedingungen ähnliche Ziele wie für den Standort 1 erreichen können, wurden diverse Tests durchgeführt, wobei grundsätzlich ein ähnliches Vorgehen wie beim Standort 1 geplant war.

- Als initiale Lösung "Solution 0" wurden fiktive Wässer (Quellwasser aus der Nähe des Standortes 2, Grubenwasser aus der Nähe des Standortes 2, Quellwasser von Standort 1, Reinwasser) verwendet.
- Änderung der Fließgeschwindigkeit, d. h. der Durchsatzzeit
- Variieren der CN-Konzentration im Berg

Diese Tests erbrachten am Ende kein pH-Niveau und keine CN-Verteilung, wie sie für die Jahre von 2008 bis 2011 gemessen bzw. berechnet wurden. Vielmehr war die chemische Beschaffenheit des Wassers und die CN-Species -Verteilung der des Wassers aus Bach 2 am Standort 1 ähnlich.

Nachfolgendes einfaches Modell ergab letztendlich befriedigende Ergebnisse:

- Künstliches Regenwasser wurde als Ausgangslösung gewählt.
- Dieses Wasser wird als Sickerwasser wie folgt berechnet:
  1. Gleichgewicht mit Mineralphasen der XRD-Untersuchungen
  2. für die Cyanid-Phase wird stellvertretend Berliner Blau verwendet
  3. Karbonatisierung (Calcit)
  4. Sorption

Wie oben beschrieben, tritt das Sickerwasser aus einem DN 500 Stahlrohr mit unbekannter Länge aus. Dieses Rohr war bisher bei jeder eigenen Probenahme nur teilweise gefüllt. Als Folgerung kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser auch im Rohr über eine gewisse Zeit mit der Atmosphäre in Kontakt steht. Bei einer Wassermenge von 1,4 l/s und 10 % Gefälle wird bei diesem Rohr eine Fließgeschwindigkeit von 4,65 m/s erreicht. Daher wurde auch der Kontakt mit der Atmosphäre in einem offenen System berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Änderungen ausgewählter Parameter im Wasser nach jeder der o. g. Reaktionen sind in der Tabelle 32 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Änderung der CN-Species-Verteilung und des pH-Wertes erst mit der Sorption einsetzt und dann bei Kontakt mit der Atmosphäre eine kräftige Umgestaltung erfolgt. In den Abbildungen 61 und 62 werden die Änderungen grafisch dargestellt. Die Abbildung 63 zeigt dann die CN-Species Verteilung am Ende der Modellierung. Diese hat nun wirklich Ähnlichkeit mit den Verteilungen in der Abbildung 37.

Tabelle 32: Änderung ausgewählter Parameter im Rahmen der Modellierung für den Standort 2

	syn. Regen	syn. Regen + Equil. Phas.	syn. Regen + Equil. Phas. + Kinetik	syn. Regen + Equil. Phas. + Kinetik + Sorption	syn. Regen + Equil. Phas. + Kinetik + Sorption + Atmosphäre
pH	7,7	11,56	11,56	11,51	<b>8,7</b>
Al	-	1,72E-003	1,72E-003	1,72E-003	1,72E-003
C	1,64E-005	6,63E-006	6,63E-006	6,63E-006	<b>3,62E-003</b>
Ca	1,98E-004	5,35E-003	5,35E-003	<b>5,24E-003</b>	5,24E-003
Fe	-	2,60E-006	2,60E-006	2,60E-006	2,60E-006
K	1,64E-005	1,64E-005	1,64E-005	1,64E-005	1,64E-005
Mg	-	3,83E-006	3,83E-006	3,83E-006	3,83E-006
N	8,07E-005	8,07E-005	8,07E-005	8,07E-005	8,07E-005
Na	8,07E-005	8,07E-005	8,07E-005	8,07E-005	8,07E-005
S	1,98E-004	2,77E-003	2,77E-003	2,77E-003	2,77E-003
Si	-	1,71E-003	1,71E-003	1,71E-003	1,71E-003
$\Sigma \text{CN}^-$	-	6,69E-006	6,69E-006	<b>6,14E-006</b>	6,14E-006
$\text{CN}^-$	-	5,14E-006	5,14E-006	<b>4,69E-006</b>	<b>8,57E-008</b>
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	-	1,46E-007	1,46E-007	<b>1,36E-007</b>	<b>5,35E-007</b>
$\text{CaFe}(\text{CN})_6^-$	-	1,04E-007	1,04E-007	<b>9,60E-008</b>	<b>3,74E-007</b>
HCN	-	4,91E-008	4,91E-008	<b>5,04E-008</b>	<b>6,01E-007</b>
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	-	1,57E-010	1,57E-010	<b>1,29E-010</b>	<b>5,71E-013</b>

Angaben in mol/l

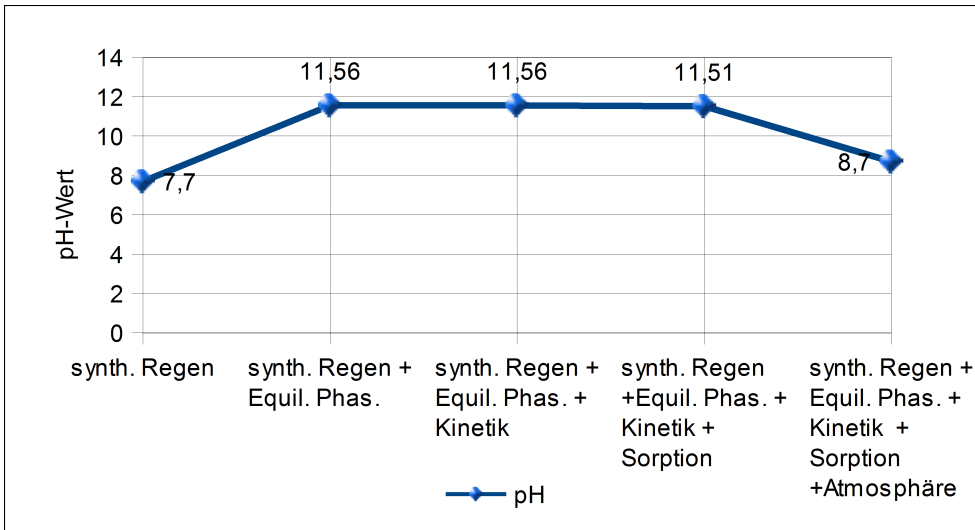


Abbildung 61: Änderung des pH-Wertes bei der Modellierung für den Standort 2

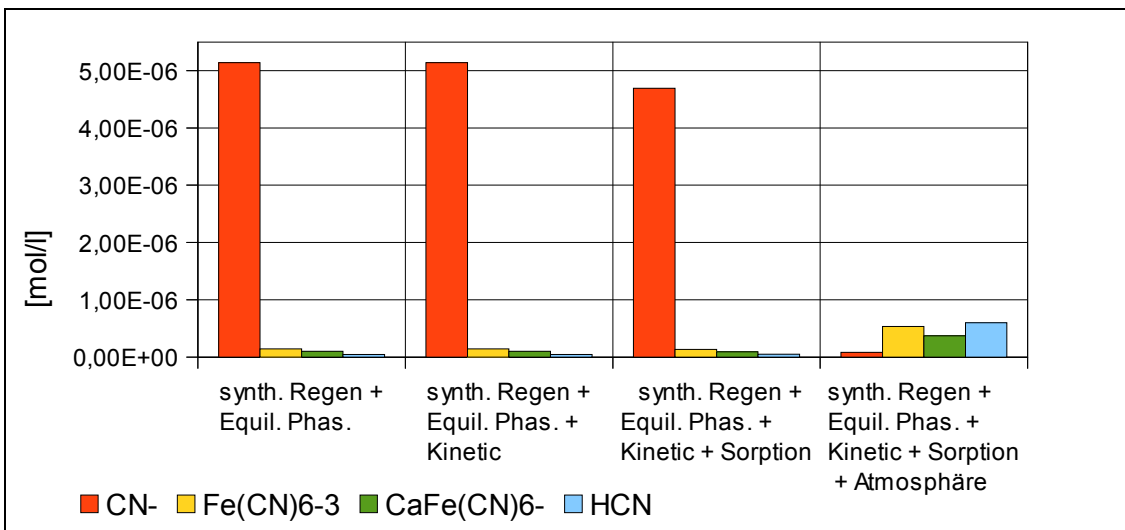


Abbildung 62: Änderung der CN-Species in Abhängigkeit der erfolgten Reaktionen

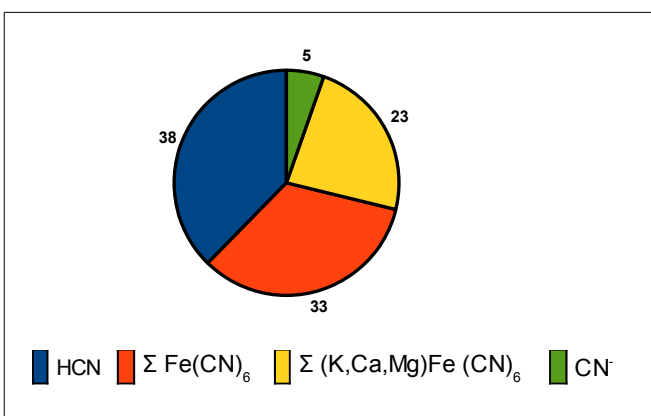


Abbildung 63: CN-Species Verteilung nach Modellierung für den Standort 2, Angaben in %

## 5.5 Überprüfung der Probennahmetechniken für Wasserproben

Die vorangegangenen Beschreibungen haben gezeigt, dass die Cyanide sehr sensibel auf das umgebende Milieu reagieren und zwar in Bezug auf Boden, Wasser und die Atmosphäre. Zwangsläufig stellt sich die Frage, welche Wasserprobennahmetechnik nach der Analyse den wirklichkeitsnäheren Cyanidgehalt angibt. Dieses betrifft einerseits die Probengefäße und die Frage, setzt man 2 ml NaOH zur "Stabilisierung" ein oder nicht. In der Praxis ist in der Regel der Einsatz von 250 - 300 ml PE-Behälter üblich, wobei am Gefäßhals eine Luftblase verbleibt. Unterschiedlich ist jedoch, ob das Labor NaOH zugibt oder nicht.

Im Falle der Standorte 1 und 2 mit ihren deutlich unterschiedlichen pH-Niveaus wurden daher Feld- und Labortests an jeweils 3 Proben durchgeführt, wobei zwei Laboratorien mit der Untersuchung beauftragt waren. In der nächsten Tabelle 33 sind die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen zusammengestellt. Sie zeigen bei keinem der betrachteten Komponenten eine einheitliche Tendenz im Hinblick auf den Einfluss der NaOH-Zugabe. Es ergeben sich zum Teil erhebliche Unterschiede in den Gehalten einzelnen Komponenten, wobei die Abweichungen im Fall des Standort 2 mit dem niedrigeren pH-Niveau größer sind.

Zur Prüfung, was tatsächlich bei der NaOH-Zugabe passiert, wurde eine rechnerische Untersuchung des Einflusses von NaOH auf die Cyanidverteilung mit dem Programm PHREEQC vorgenommen. Dazu wurde einerseits die Probe "Bach 2" des Standortes 1 mit einem pH-Niveau  $> 10$  und andererseits, die repräsentative Zusammensetzung des Sickerwassers des Standortes 2 aus dem Jahre 2009 im pH-Niveau von ca. 8 als "0-Proben" definiert und mit dem genannten Programm in 10 Schritten die Reaktion der Inhaltsstoffe (insbesondere der Cyanidspecies) auf die Zugabe von NaOH bis zum Endwert von 2 ml/l berechnet. Die wesentlichen Eingangs- bzw. die Enddaten enthält die Tabelle 34.

Tabelle 33: Einfluss von Probennahmetechniken auf die Cyanid-Konstellation

**Standort 1**

Parameter	Teich ohne NaOH	Teich mit NaOH	Differenz (%) . Spalte 1 vs Spalte 2
Spalte	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
pH [-]	11,07	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,12	0,12	0
CN <sub>if</sub> [mg/l]	0,056	0,070	-25
CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	0,064	0,050	22
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	47	58	-23
	Bach 1 ohne NaOH	Bach 1 mit NaOH	Differenz (%) . Spalte 1 vs Spalte 2
pH [-]	8,88	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,93	1,04	-12
CN <sub>if</sub> [mg/l]	0,086	0,088	-2
CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	0,844	0,952	-13
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	9	8	11
	Bach 2 ohne NaOH	Bach 2 mit NaOH	Differenz (%) . Spalte 1 vs Spalte 2
pH [-]	10,44	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,058	0,055	5
CN <sub>if</sub> [mg/l]	n.n.	n.n.	-

Fortsetzung Tabelle 33: Einfluss von Probennahmetechniken auf die Cyanid-Konstellation

**Standort 2**

Parameter	Rohrende ohne NaOH	Rohrende mit NaOH	Differenz (%) Spalte 1 vs Spalte 2
Spalte	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
pH [-]	7,76	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,72	0,61	15
CN <sub>if</sub> [mg/l]	0,10	0,10	0
CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	0,62	0,51	18
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	14	16	-14
	Cascade ohne NaOH	Cascade mit NaOH	Differenz (%) Spalte 1 vs Spalte 2
pH [-]	7,65	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,69	0,67	3
CN <sub>if</sub> [mg/l]	0,11	0,05	55
CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	0,58	0,62	-7
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	16	8	50
	Cascade 2 ohne NaOH	Cascade 2 mit NaOH	Differenz (%) Spalte 1 vs Spalte 2
pH [-]	7,7	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,59	0,66	-12
CN <sub>if</sub> [mg/l]	0,02	0,11	-450
CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	0,57	0,55	4
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	3	17	-467



Tabelle 34: Einfluss der Stabilisierung von Wasserproben mit NaOH, PHREEQC-Simulation

**Standort 1 (pH-Niveau > 10)**

Parameter		Bach 2 ohne NaOH	Bach 2 mit NaOH
pH	[-]	10,44	13,02
pE	[-]	7,31	3,77
Alkalinität	[mol]	0,0004	0,0504
<b>CN-Species</b>			
CN <sup>-</sup>	[%]	80,0	99,97
HCN	[%]	9,59	0,03
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	4,75	0
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>	[%]	2,93	0,00019
CaFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[%]	1,35	0
NaFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	0,36	0,00043

**Standort 2 (pH-Niveau ca. 8)**

Parameter		MIX 2009 ohne NaOH	MIX 2009 mit NaOH
pH	[-]	8,00	12,97
pE	[-]	7,55	6,19
Alkalinität	[mol]	0,0000046	0,05
<b>CN-Species</b>			
CN <sup>-</sup>	[%]	0,13	57,4
HCN	[%]	3,96	0,02
KFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	36,89	13,75
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>	[%]	24,26	11,58
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	22,86	0,36
CaFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[%]	6,91	0,07
MgFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[%]	2,49	0,01
K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	[%]	1,35	0,42
Ca <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	[%]	1,01	0,19
NaFe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	n. berechenbar	15,41
Na <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup>	[%]	0	0,88

Neben den zu erwartenden deutlichen Änderungen von pH-Wert, pE und der Alkalinität mit der NaOH-Zugabe ergeben sich auch bei den CN-Species deutliche Verschiebungen. Im Falle des Standortes 1 zeigt sich bei der Berechnung für die mit NaOH versetzte Probe eine Überbewertung der freien Cyanide von rd. 10 %, während beim Standort 2, mit dem deutlich niedrigeren pH-Niveau, eine Überbewertung von rd. 54 % vorliegt.

Ähnliche Beobachtungen beschreibt auch KUNZE (2004) bei Wasserproben mit einem pH-Niveau von  $< 8$ , bei Einsatz anderer Stabilisatoren und einer Einstellung des pH-Niveaus der Proben auf pH 8.

## 6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es zu klären, welche physiko-chemischen Vorgänge in den zu bearbeitenden Ablagerungen für den Austrag von Cyaniden mit dem Sickerwasser verantwortlich sind, obwohl mit Standardlaborversuchen im Eluat nur sehr selten überhaupt ein positiver Befund zu erreichen war.

Für die Bearbeitung standen die Ergebnisse von gewerblichen Altlastenuntersuchungen von GREMINGER (2000) bis GREMINGER (2014) zur Verfügung, in denen folgende Themenbereiche enthalten sind:

Nutzungshistorische Recherche (GREMINGER 2006 und GREMINGER 2011)

Rekonstruktionen der ehemaligen Geländeoberfläche mit Computersimulation (GREMINGER 2006)

Kartierungen (GREMINGER 2006; GREMINGER 2008A; GREMINGER 2008B; GREMINGER 2010 und GREMINGER 2011)

Ergebnisse von Schürfungen und Rammkersondierungen mit Probennahmen (GREMINGER 2000; GREMINGER 2008a; GREMINGER 2008b; GREMINGER 2010; GREMINGER 2012)

Bodenluftabsaugversuch (GREMINGER 2008B)

Wassermengenmessungen (Niederschlag, Abflussmengen) (GREMINGER 2008A; GREMINGER 2008B; GREMINGER 2013; GREMINGER 2014)

Wasserprobennahmen mit Feldmessungen (GREMINGER 2008B; GREMINGER 2013; GREMINGER 2014)

Pump- und Stripversuche (GREMINGER 2014)

Versuche im Hinblick auf den Einfluß der Photolyse (GREMINGER 2014)

Ergebnisse von chemischen, sedimentgeologischen und bodenmechanischen Laborversuchen (GREMINGER 2000 bis GREMINGER 2014)

Die vorangegangenen Beschreibungen haben gezeigt, dass die Cyanide sehr sensibel reagierende Schadstoffe sind. Nach den durchgeführten Auswertungen spielen in den Ablagerungen bzw. in den angeschlossenen Oberflächengewässern folgende Parameter eine wesentliche Rolle:

- pH-Wert,
- Mineralvergesellschaftungen,
- Verwitterung (Karbonatisierung, Glaskorrosion)
- Redoxverhältnisse,
- Gleichgewichtsbedingungen,

- Sorption,
- Kontakt mit der Atmosphäre,
- Einfluss von Licht

### **pH-Wert**

Der pH-Wert der austretenden Sickerwässer wird einerseits durch die bei der Hydratation und der Verwitterung der Hüttensande entstandenen Minerale auf durchschnittlich 10,6 erhöht. Bei Kontakt des Wassers mit CO<sub>2</sub> wird eine Verringerung des pH-Wertes auf ca. pH 8 hervorgerufen. Gleichzeitig erfolgt eine deutliche Reduzierung der freien Cyanide.

### **Redoxverhältnisse**

Diese Änderung der Redoxverhältnisse wirkt sich auf das Verhältnis von Ferrocyanid und Ferricyanid aus. Es zeigt sich, dass der Eisencyan(II)komplex (Ferrocyanid) stark negativ und der Eisencyan(III)komplex (Ferricyanid) stark positiv mit dem pE-Wert korreliert und zwar über den gesamten Betrachtungszeitraum. Weiterhin beeinflusst der pE-Wert die Molalität von HCN.

### **Gleichgewichtsbedingungen**

Es hat sich herausgestellt, dass eine ausreichende Kontaktzeit des Materials mit Wasser auch in Laborversuchen zu Bedingungen führt, die einerseits realitätsnahe Verhältnisse widerspiegeln und andererseits auch einen wirklichkeitsnahen Austrag von Cyaniden erreichen lassen. Betrachtet man die Ergebnisse der Laborversuche in ihrer Gesamtheit unter statistischen Aspekten, so fällt ein starker Zusammenhang zwischen der elektr. Leitfähigkeit und dem Gehalt an komplexen Cyaniden auf, der in diesen Ablagerungen auf einen Konnex zwischen dem zeitlichen Verlauf der Minerallösung und dem Freisetzen von Cyaniden schliessen lässt.

### **Sorption**

Bei Vergleich der CN-Gehalte mit den Eisen- bzw. den Sulfatgehalten bildet sich die Sorption von Cyaniden an Bodenbestandteilen auch bei diesen alten Ablagerungen im Wasser ab. PHREEQC-Berechnungen zeigen ebenfalls, dass eine Sorption von Cyaniden im Untergrund stattfindet.

### **Kontakt mit der Atmosphäre**

Die Untersuchungen zeigten, dass der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Luft (Bodenluft und über Tage) ein Faktor ist, auf den das pH-Milieu und auch die CN-Species-Verteilung kräftig reagieren. Dieses Phänomen hat auch zur Folge, dass der Wasserdurchsatz durch eine kleine passive Pflanzenkläranlage mit einem nicht permanent wassergesättigten Bereich und sicherlich mit Unterstützung eines Strippeffektes beim leichtflüchtigen HCN, zu einer deutlichen Reduzierung der leicht freisetzbaren Cyanide führt. Gleichzeitig findet eine Verringerung des pH-Wertes statt. Somit konnte eine kostengünstige Behandlungsmethode für die cyanidbelasteten Sickerwässer weiterentwickelt werden.

### **Einfluss von Licht**

Beim Standort 1 mit seinem Sammelteich unter den Mündungen der Bäche 1 und 2 fiel zeitweise eine Anreicherung von leicht freisetzbaren Cyaniden auf, die mit dem Zufluss aus den Bächen nicht zu korrelieren war. Erst bei Betrachtung des Teiches als eigenständiges System wurde erkannt, dass dabei ein Zusammenhang zwischen nur minimalem Ablauf, d. h. einer langen Standzeit des Wassers im Teichbecken, und dem Gehalt an leicht freisetzbaren Cyaniden besteht. Feldversuche konnten dabei eine Reproduzierbarkeit belegen. Aus PHREEQC-Berechnungen konnten Indizien dafür gefunden werden, dass die Photolyse im Sammelteich für einen Umbau in der Gestaltung der CN-Species-Verteilung sorgt.

### **Elutionsverfahren**

Es ist gelungen, mit der Umstellung von Trog- und Säulenversuchen für diese Materialien geeignetes Elutionsverfahren zu entwickeln. Nachdem Elutionsversuche mit Standardverfahren fast ausnahmslos ohne Befund blieben, sind mit der Anwendung der modifizierten Verfahren Ergebnisse erzielt worden, die mit den Ergebnissen der Sickerwasseruntersuchungen vergleichbar sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auf der Grundlage von Ergebnissen gewerblicher Altlastenuntersuchungen mit Hilfe der Betrachtung der austretenden Sickerwässer Rückschlüsse auf die physiko-chemischen Vorgänge in den ca. 120 bzw. 100 Jahre alten Ablagerungen gezogen werden konnten. Weiterhin konnte auch das Reagieren der Cyanide im abstromigen Oberflächenwasser und in einer Pflanzenkläranlage erkannt werden. Das Zusammenwirken der eingangs aufgelisteten Arbeitsbereiche hat sich zusammen mit Computersimulationen mittels PHREEQC-Berechnungen bewährt.

### **Empfehlungen für das weitere Vorgehen**

Aufgrund der positiven Ergebnisse der angewendeten modifizierten Trog- und Säulenversuche ist für zukünftige Untersuchungen vorgesehen, diese Versuche weiterhin mit künstlichem Regen und Perkulationspausen durchzuführen und eine Versuchsdauer von ca. 30 Tagen einzuplanen.

Bei Wasserprobennahmen sollten aufgrund der Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen von Wasserproben mit und ohne NaOH-Zugabe und der großen Überbewertung der freien Cyanide bei NaOH-Zugabe in Zukunft auf diese verzichtet werden. Für Wasserprobennahmen ist geplant, die von den diversen Laboratorien zur Verfügung gestellten transparenten PE-Flaschen nicht mehr zu verwenden. Bei gewerblichen beauftragten Untersuchungen auf Cyanide werden die entsprechenden Aufträge an die Laboratorien aus finanziellen Gründen optional gehalten, d. h. leicht freisetzbare Cyanide werden nur bei positivem Befund der Untersuchung des Cyanid-Gesamtgehaltes bestimmt. Nach Ansicht des Bearbeiters sollten zukünftig im Hinblick auf die Photolyse braune PE-Flaschen eingesetzt werden und zusätzlich luftdichte Septumfläschchen. Optimal wäre die Verwendung von braunen Glasschliffflaschen mit Vollstopfen und/oder Septumfläschchen und zwar als Doppelproben.

Das am Standort 1 derzeit in einem Probelauf angewandte Verfahren zur Cyanid-Behandlung kann nun auf der Basis der bisherigen Erkenntnisse für den Dauerbetrieb umgerüstet werden, wobei auch eine Prüfung des Betriebes in den Wintermonaten erfolgen soll. Weiterhin wird dabei untersucht werden, ob das große CO<sub>2</sub>-Angebot tatsächlich von den Pflanzen produziert wird, wie es in diversen Internet-Foren beschrieben wird. Dabei soll nachts die Produktion weitaus höher als bei Tage sein.

Der Einsatz einer weitgehend telemetrischen Steuerung wird eine enge Überwachung der Maßnahme gewährleisten. Damit wird eine kostengünstige Wasserbehandlungsmaßnahme auf Cyanide unter Ausnutzung natürlicher Ressourcen auch für eine sehr lange Betriebszeit eingerichtet. Für den Standort 1 kann nach den derzeitigen Erkenntnissen eine Zeit von ca. 190 Jahren bis zum dauerhaften Unterschreiten des Geringfügigkeitsschwellenwertes nach LAWA (2004) berechnet werden (GREMINGER 2014).

Basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sollten zukünftig

- Möglichkeiten der Anpassung der gängigen Untersuchungsmethoden an konkrete Fragestellungen nach Vergleich und Evaluierung stärker in Betracht gezogen werden.
- Vorgänge der Cyanidumstrukturierung und damit auch der Cyanidsanierung im Altlastenbereich neu bewertet werden können.

BARTSCH, H. J.: Mathematische Formeln. 508 S.; Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft mbH, Köln (1979)

BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12.07.1999 (BGBl. | S. 1554), 1999; Zuletzt geändert durch Art. 5. Abs. 31 G vom 24.02.2012 | 212

BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV), Anhang 51: Oberirdische Ablagerung von Abfällen. in der Fassung vom 02.05.2004, geändert 02.05.2013

DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL E.V.: Merkblatt DWA-M 115-2, Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers, Teil 2: Anforderungen. 7 S.; Hennef (2005)

DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL E.V.: Merkblatt DWA-A 110, Hydraulische Dimensionierung und Leistungsnachweis von Abwasserleitungen und -kanälen. 62 S. Hennef (2006)

EHRENBERG, A.: Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Teil 1. Beton-Information 4, 35 - 63 (2006A)

EHRENBERG, A.: Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft, Teil 2. Beton-Information 5, 67 - 95 (2006B)

GREMINGER, W. & MÖLLER, U.: Die Untersuchung von Spreng- und Brandplätzen - Erfahrungen und Handlungsempfehlungen aus Nordrhein-Westfalen. Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz 10, 58 S.; Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf (2000)

GREMINGER, W.: Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen im Bereich der sogenannten Restflächen des Standortes 1. 41 S.; Oberhausen (2000), unveröffentlicht



GREMINGER, W.: Ergebnisse der Recherche zur Entwicklung des Sandberges am Standort 1. 60 S.; Oberhausen (2006), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Ergebnisbericht für die Erstellung einer Wasserbilanz für den Bereich des Sandberges am Standort 1. 70 S.; Oberhausen, (2008A), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Ergebnisse der Detailuntersuchungen im Bereich des Sandberges am Standort 1. 56 S.; Oberhausen (2008B), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Ergebnisse der geotechnischen Untersuchungen am Sandberg am Standort 1. 64 S.; Oberhausen (2010), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Ergebnisse der Recherche zur Entwicklung des Sandberges am Standort 2. 48 S.; Oberhausen (2011), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Ergebnisse der Sonderuntersuchungen am Standort 2. 103 S.; Oberhausen (2012), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Ergebnisse der Nachuntersuchungen am Sickerwasser des Sandberges am Standort 2 und an Grubenwasser einer ehemaligen Grube. 17 S.; Oberhausen (2013), unveröffentlicht

GREMINGER, W.: Sickerwasserprognose für den Sandberg am Standort 1. Oberhausen (2014), in Vorbereitung

HÄCKL, M.: Cyanobakterien in Badegewässern, Erkennen – Bewerten – Handeln. 22 S.; Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden (2009)

HOLLEMANN, A. F. & WIBERG, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2031 S; de Gruyter Verlag, Berlin (1995)

HÖLTING, B.: Hydrogeologie. 441 S.; Enke Verlag, Stuttgart (1992)

IFA INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: GESTIS - Stoffdatenbank. <http://www.gestis.itrust.de>, August 2012

KARNUTH, M.: Verhalten von Recycling-Materialien in der Umwelt: Labor- und Feldversuche. 120 S.; Dissertation Fachbereich Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz (2003)

KRÖHNERT (2006): Als die Feuer erloschen – Der Weg vom La-Tene-Ofen der Kelten bis zum letzten Hochofen im Siegerland. Teil 2. Film-Fernseh-Kommunikation Kröhnert, Studio für Kultur- und Dokumentarfilme, Neunkirchen 2006

KUHN, D. & YOUNG, TH. C.: Direct photolysis of hexacyanoferrate(II) under conditions representative of surface waters. Chemosphere 60, 1222 (2005)

KUNZE, N: Vorkommen, Speziesverteilung und Transportverhalten von Cyaniden im Grundwasser des Testfeldes Süd. 107 S.; Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg (2004)

LAWA – Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. 213 S.; Düsseldorf 2004

LFUG SACHSEN: Einführung in die Musterleitungsbeschreibungen. 93 S.; Dresden 07/2012  
<http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/boden/sickerwasserprognose01.pdf>

LINDSAY, W. L.: Chemical equilibria in soils. 449 S.; Wiley-Interscience, New York (1979)

LISS, P. S. & SLATER, P. G.: Flux of gases across the air-sea interface. Nature 247, 181 - 185 (1974)

- MANSFELDT, T.: Mobilisierbarkeit von eisenkomplexen Cyaniden.; Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz 16, 156 S, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen (2003)
- MEEUSSEN, J. C. L., KEIZER, M. G. & DE HAAN, F. A. M.: Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. Environ. Sci. Technol. 26, 511-516 (1992)
- MEEUSSEN, J. C. L., KEIZER, M. G., VAN RIEMSDIJK, W. H. & DE HAAN, F. A. M.: Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian Blue) in contaminated soils. Environ. Sci. Technol. 26, 1832-1838 (1992)
- MEEUSSEN, J. C. L. et al.: Solubility of cyanide in contaminated soils. J. Environ. Qual. 23, 785-792 (1994)
- MERKEL, B. J. & PLANER-FRIEDRICH, B.: Grundwasserchemie. 242 S., Springer Verlag, Heidelberg (2008)
- OELSNER, K.: Abbauverhalten von komplexen Cyaniden unter besonderer Berücksichtigung der Eisen(III)-Hexacyanoferrat(II)-Verbindungen und Beurteilung des Gefahrenpotentials für den Menschen und die Umweltschutzgüter. 121 S.; Dissertation TU Cottbus, Cottbus (2003)
- PARKHURST, D. L. & APPELO, C. A. J.: Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Techniques and Methods 6-A43, 519 S., US Department of the Interior, US Geological Survey, Denver (2013)
- PETSCHALLIES, G.: Entwerfen und Berechnen in Wasserbau und Wasserwirtschaft. 151 S., Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin (1989)
- PRINZ, H.: Abriss der Ingenieurgeologie. 546 S., Enke Verlag, Stuttgart (1997)

RENNERT, T. & MANSFELDT, T.: Sorption of iron-cyanide complexes on goethite. Europ. J. Soil Sci. 53, 121-128 (2001)

RENNERT, T. & MANSFELDT, T.: Simple modelling of the sorption of iron-cyanide complexes on ferrihydrite. J.Plant Nutr. Soil Sci. 164, 651 - 655 (2001)

RENNERT, T. & MANSFELDT, T.: Sorption and desorption of iron-cyanide complexes in deposited blast furnace sludge. Water Res. 36, 4877 – 4883 (2002A)

RENNERT, T. & MANSFELDT, T.: Sorption of iron-cyanide complexes on goethite in the presence of sulfate and desorption with phosphate and chloride. J. Envir. Qual. 31, 745 - 751 (2002B)

RENNERT, T. & MANSFELDT, T.: Sorption of iron-cyanide complexes in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 66, 437-444 (2002C)

RENNERT, T. & MANSFELDT, T.: Sorption and transport of iron-cyanide complexes in uncontaminated soil investigated in column experiments. Soil Sci. 167, 504 - 512 (2002D)

RENNERT, T., KAUFHOLD, S. & MANSFELDT, T.: Sorption of iron-cyanide complexes on goethite in long-term experiments. J. Plant, Nutr. Soil Sci. 168, 233 - 237 (2005)

SCHENK, B. & WILKE, B. M.: Cyanidadsorption an Sesquioxiden, Tonmineralen und Huminstoffen. Z. pflanzenernähr. Bodenkunde 147, 669 - 679 (1984)

SCHWARZ, R. & TEDE, K.: Über die Photochemie der Komplexverbindungen. III: Die Hexacyanokomplexe des dreiwertigen Eisen, Kobalts, Chroms und Mangans. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 69 - 72 (1927)

STEUER, J.: Behandlung der Gichtgas-Waschwässer von Hochöfen Optimierung der betrieblichen Wasserwirtschaft durch neue und kostengünstige Verfahrenstechniken unter besonderer Berücksichtigung des Wasser- und Rohstoffrecyclings sowie der Gewässerentlastung und der Abfallbeseitigung. 111 S; Dissertation TH Aachen, Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. B. Böhnke, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rhein.-Westf. Hochschule Aachen, D 82, Aachen (1986)

SWR (2011): Planet Wissen: Neues von den alten Kelten; gesendet z. B. 11.09.2012 auf EINSPLUS

TIGGES V. E.: Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften. 155 S.; Dissertation der TU Clausthal, Clausthal (2009)

VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE VDEh: Stahlfibel. 186 S.; Düsseldorf (1999)

WINSTON, R. B.: Graphical User Interface for MODFLOW, Version 4. Geological Survey Open-File Report 00-315, 27 S. (2000)

YOUNG, TH. C., XIUYING ZHAO & THEIS, TH. L.: Fate and Transport of Anthropogenic Cyanide in Surface Water. in DZOMBAK, D. A., GHOSH, R. S. & WONG-CHONG, G. M.: Cyanide in Water an Soil, Kapitel 9, S. 171 - 190, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl. (2006)

### **Programmexterne Quellen für die Ergänzung von PHREEQC-Database Dateien**

LINDSAY, W. L.: Chemical equilibria in soils. 449 S.; Wiley-Interscience, New York (1979)

SMITH R. M. & MARTELL, A. E.: Critical stability constants. 267 S.; Plenum Press, New York (1989)

<b>Untersuchungen im Wasser: Chemisch-physikalische Feldmessungen &amp; anorganische Parameter</b>	
elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888
Redox-Spannung	DIN38404 C6
pH-Wert	DIN 38404 C5
Cyanid <sub>ges</sub>	DIN 38405 D7
Cyanid <sub>fr</sub>	DIN 38405 D7
Calcium (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Magnesium (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Natrium (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Kalium (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Chlor - IC	DIN EN ISO 10304-1
Nitrat - IC	DIN EN ISO 10304-1
Sulfat - IC	DIN EN ISO 10304-1
Säurekapazität_4,3	DIN 38409-7
Basekapazität_8,2	DIN 38409-7
Arsen (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Blei (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Cadmium (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Chrom (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Kupfer (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Nickel (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Quecksilber (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Zink (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Eisen (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Mangan (flüssig)	DIN EN ISO 11885
Zinn (flüssig)	DIN EN ISO 11885

<b>Untersuchungen im Feststoff Anorganische Parameter</b>	
Cyanid <sub>ges</sub>	E DIN ISO 11262
Cyanid <sub>f</sub>	E DIN ISO 11262
Königswasser-Aufschluss	DIN ISO 11466
Arsen	DIN EN ISO 11885
Blei	DIN EN ISO 11885
Cadmium	DIN EN ISO 11885
Chrom	DIN EN ISO 11885
Kupfer	DIN EN ISO 11885
Nickel	DIN EN ISO 11885
Quecksilber	DIN EN ISO 1483
Zink	DIN EN ISO 11885
Salpetersäure-Aufschluss	VDI 3796-1
Thallium	VDI 3796-1

<b>Untersuchungen im Eluat Chemisch-physikalische &amp; anorganische Parameter</b>	
Cyanid <sub>ges</sub>	DIN 38405 D 7
Cyanid <sub>f</sub>	DIN 38405 D 7
elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888
Redoxspannung U(H)	DIN 38404 C6
Trübung (spektr.)	DIN EN ISO 7030
pH-Wert	DIN 38404 C 5

Tabelle A: Anorganisches Schadstoffspektrum in Hüttenaltsanden, Standort 1, 10/2000

Parameter		Minimum	Maximum
Arsen	[mg/kg]	4,9	144
Blei	[mg/kg]	74	286
Cadmium	[mg/kg]	< 0,1	0,73
Chrom	[mg/kg]	8,4	38,4
Kupfer	[mg/kg]	60,4	101
Nickel	[mg/kg]	2,5	41,1
Quecksilber	[mg/kg]	< 0,1	3,19
Zink	[mg/kg]	123	235
Zinn	[mg/kg]	< 10	277
Eisen	[mg/kg]	3160	88700
Mangan	[mg/kg]	6160	45400
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/kg]	0,2	62,1
pH-Wert	-	8	9,3
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu$ S/cm]	146	464
Ammonium	[[mg/l]]	< 0,04	0,16
Chlorid	[mg/l]	< 0,1	1,5
Nitrat	[mg/l]	< 0,1	1,4
Phosphat	[mg/l]	< 0,1	< 0,1
Sulfat	[mg/l]	5,2	260



Tabelle B1: Anorganisches Schadstoffspektrum in roten Schlämmen, Standort 1, 10/2000

Parameter		Gehalt
Arsen	[[mg/kg]]	<1
Blei	[[mg/kg]]	56,9
Cadmium	[mg/kg]	0,34
Chrom	[mg/kg]	9,7
Kupfer	[mg/kg]	38,3
Nickel	[mg/kg]	2,3
Quecksilber	[mg/kg]	0,37
Zink	[mg/kg]	127
Zinn	[mg/kg]	12,1
Eisen	[mg/kg]	10000
Mangan	[mg/kg]	73700
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/kg]	0,01
pH-Wert	-	11,1
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu$ S/cm]	636
Ammonium	[mg/l]	0,06
Chlorid	[mg/l]	0,8
Nitrat	[mg/l]	< 0,1
Phosphat	[mg/l]	< 0,1
Sulfat	[mg/l]	266,2

Tabelle B2: Anorganisches Schadstoffspektrum in schwarzen Schlämmen, Standort 1, 1988

Parameter		Minimum	Maximum
Eisen	[mg/kg]	77400	264200
Blei	[mg/kg]	200	13200
Chrom	[mg/kg]	500	600
Zinn	[mg/kg]	10900	72800
Eisen	[mg/l]	0,9	7,5
Blei	[mg/l]	< 1	0,0031
Cadmium	[mg/l]	< 0,0005	< 0,0005
Chrom	[mg/l]	< 0,001	0,034

Tabelle B3: Cyanid-Gehalte in roten und schwarzen Schlämmen, Standort 1, 2008

Proben-Nr.	Trocken- rückstand [%]	pH-Wert	EC [ $\mu$ S/cm]	Original		S 4-Eluat	
				CN <sub>ges</sub> [mg/kg]	CN <sub>if</sub> [mg/kg]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]
<b>HB 1</b> (0 - 0,7 m)	27,8	8,1	785	1,7	n.n.	n.n.	-
HB 1 (1,0 - 2,0 m)	29,4	7,6	1077	1,4	n.n.	n.n.	-
<b>HB 2</b> (0 - 0,7 m)	25,2	7,3	518	1,7	n.n.	n.n.	-
HB 2 (0,7 - 2,0 m)	26,4	7,1	1178	1,6	n.n.	n.n.	-
<b>HB 4</b> (0 - 0,7 m)	26,0	7,9	1099	1,9	n.n.	-	-
HB 4 (1,5 - 2,0 m)	25,5	9,5	1212	0,9	n.n.	n.n.	-
<b>HB 5</b> (0 - 1,0 m)	27,5	8,1	834	1,3	n.n.	-	-
HB 5 (1,0 - 1,9 m)	34,4	10,1	1025	0,8	n.n.	-	-

**Anmerkung** n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle C1: Ergebnisse der Untersuchungen an Wasserproben von ausserhalb des Standortes 1

Parameter		Qu 10 a	Zulauf Sandberg	GfS LAWA
Datum	-	24.10.13	24.10.13	
Temperatur	[°C]	10,2	12,5	-
elektrische Leitfähigkeit	[µS/cm]	131	112	-
pH-Wert	-	6,1	6,6	-
Eh	[mV]	403	452	-
pE	-	6,8	7,6	-
Calcium	[mg/l]	9,61	9,36	-
Magnesium	[mg/l]	4,18	4,06	-
Natrium	[mg/l]	4,17	4,05	-
Kalium	[mg/l]	1,14	1,14	-
Chlorid	[mg/l]	<b>3,5</b>	<b>2,92</b>	0,25
Nitrat	[mg/l]	12,6	17,6	-
Sulfat	[mg/l]	<b>28,7</b>	<b>13,5</b>	0,24
Säurekap._4,3	[mmol/l]	< 0,5	0,502	-
Basekap._8,2	[mmol/l]	0,82	0,17	-
Hydrogenkarbonat	[mg/l]	28,3	30,6	-
CN <sub>ges</sub>	[mg/l]	< 0,005	< 0,005	0,005 (0,05)
CN <sub>if</sub>	[mg/l]	< 0,005	< 0,005	-
Arsen	[mg/l]	< 0,01	< 0,01	0,01
Blei	[mg/l]	< 0,01	< 0,01	0,007
Cadmium	[mg/l]	< 0,001	< 0,001	0,0005
Chrom	[mg/l]	< 0,005	< 0,005	0,007
Kupfer	[mg/l]	< 0,01	< 0,01	0,014
Nickel	[mg/l]	< 0,01	< 0,01	0,014
Quecksilber	[mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	0,0002
Zink	[mg/l]	0,029	0,029	0,058
Eisen	[mg/l]	0,16	0,16	-
Mangan	[mg/l]	0,12	0,11	-
Zinn	[mg/l]	< 0,01	< 0,01	-

Tabelle C2: Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchungen, Herbst 2013 und Sommer 2014

Parameter	Bunker Süd	Schlammteich	Bach 1	Bach 2	Teich	GfS LAWA	BBod SchV	AbwV
Datum	-	02.11.13	26.07.14	23.09.13	23.09.13	23.09.13		
Temperatur [°C]	13,2		12,5	12,8	13	-	-	-
elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]	691		1004	651	742	-	-	-
pH-Wert	6,6		8,88	10,44	11,07	-	-	-
Eh [mV]	462		504	433	277	-	-	-
pE	7,8		8,5	7,3	4,7	-	-	-
Calcium [mg/l]	73,6	54	80,2	63,5	62,8	-	-	-
Magnesium [mg/l]	29,7	6,1	13,2	0,073	1,5	-	-	-
Natrium [mg/l]	21,3	6,7	27,1	26,7	26,9	-	-	-
Kalium [mg/l]	4,53	4,5	90,8	51,2	53,2	-	-	-
Chlorid [mg/l]	<b>18,3</b>	<b>1,4</b>	<b>15,8</b>	<b>8,06</b>	<b>9,35</b>	0,25	-	-
Nitrat [mg/l]	0,87	4,8	15,9	18,6	18,5	-	-	-
Sulfat [mg/l]	<b>200</b>	<b>17</b>	<b>504</b>	<b>228</b>	<b>250</b>	0,24	-	-
Säurekap. _4,3 [mmol/l]	2,99	3,1	0,39	0,4	0,78	-	-	-
Basekap. _8,2 [mmol/l]	0,43	0,14	0,24	n.b.	n.b.	-	-	-
Hydrogenkarbonat [mg/l]	182	190	23,8	24,4	49,9	-	-	-
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	< 0,005	<0.005	<b>1,04</b>	<b>0,058</b>	<b>0,12</b>	0,005 (0,05)	0,05	-
CN <sub>if</sub> [mg/l]	< 0,005	<0.005	<b>0,088</b>	< 0,005	<b>0,07</b>	-	0,01	0,2
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	-	-	8,5	0	58,3	-	-	-
Arsen [mg/l]	< 0,01	<0.010	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,1
Blei [mg/l]	<b>0,034</b>	<b>0,25</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,007	0,025	
Cadmium [mg/l]	< 0,001	<0.0050	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0005	0,005	0,1
Chrom [mg/l]	< 0,005	<b>1,5</b>	<b>0,0073</b>	<b>0,0069</b>	<b>0,0057</b>	0,007	0,05	0,5
Kupfer [mg/l]	<b>0,029</b>	<0.0050	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,014	0,05	0,5
Nickel [mg/l]	0,011	<b>0,037</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,014	0,05	1
Quecksilber [mg/l]	< 0,0001	<0.0002	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	0,001	0,05
Zink [mg/l]	<b>0,32</b>	<b>1,7</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,058	0,5	2
Eisen [mg/l]	2,21	32	0,54	0,12	0,15	-	-	-
Mangan [mg/l]	1,91	1,2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	-
Zinn [mg/l]	< 0,01	<b>1,8</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	0,04	-

Tabelle D1: Ergebnisse der chemischen Laboranalysen an Wasserproben aus Bach 1, 13.10.2000

Parameter		Bach 1, 13.10.2000
Temperatur	[°C]	13,1
elektrische Leitfähigkeit	[µS/cm]	882
pH-Wert	-	7,99
Säurekapazität_4,3	[mmol/l]	1,75
Basenkapazität_8,2	[mmol/l]	n. b.
Gesamthärte	[mmol/l]	2
Hydrogenkarbonat	[mg/l]	106,7
Ammonium	[mg/l]	< 0,04
Nitrat	[mg/l]	17,9
Chlorid	[mg/l]	11,1
Sulfat	[mg/l]	220
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	0,02
Cyanid <sub>fr</sub>	[mg/l]	n. b.
Natrium	[mg/l]	46,2
Kalium	[mg/l]	58,4
Calcium	[mg/l]	80,4
Magnesium	[mg/l]	< 0,1
Arsen	[mg/l]	< 0,01
Blei	[mg/l]	0,01
Cadmium	[mg/l]	< 0,05
Chrom	[mg/l]	< 0,05
Kupfer	[mg/l]	0,02
Nickel	[mg/l]	0,02
Quecksilber	[mg/l]	< 0,001
Zink	[mg/l]	< 0,05
Zinn	[mg/l]	< 0,05
Eisen	[mg/l]	< 0,5
Mangan	[mg/l]	< 0,1

Tabelle D2: Ergebnisse der chemischen Laboranalysen auf Cyanide an Wasserproben aus Bach 1

Datum	pH -	elektrische Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
11.06.2007	7,3	n. g.	0,78	0,78	n.n.	-
13.06.2007	7,6	n. g.	0,82	0,80	0,02	2
15.06.2007	7,9	n. g.	0,84	0,84	n.n.	-
21.06.2007	8,1	n. g.	1,04	0,84	0,2	19
25.06.2007	8,2	n. g.	0,72	0,66	0,06	8
27.06.2007	7,7	n. g.	0,63	0,59	0,04	6
29.06.2007	7,6	n. g.	0,57	0,52	0,05	9
02.07.2007	9,5	n. g.	0,57	0,27	0,3	53
13.07.2007	8,4	780	0,70	0,49	0,21	30
16.07.2007	7,8	1260	0,71	0,42	0,29	41
20.07.2007	7,8	970	0,87	0,59	0,28	32
23.07.2007	7,3	1330	0,97	0,80	0,17	18
25.04.2008	9,9	1211	0,12	0,04	0,08	64
07.06.2008	10,2	999	0,13	0,04	0,09	70
02.09.2008	6,2	752	n.n.	-	-	-
11.10.2008	9,9	874	n.n.	-	-	-
25.10.2008	11,4	986	0,07	0,07	n.n.	-
23.09.2013	8,9	1004	1,04	0,95	0,09	8
Probenzahl	18	10	18	18	18	18
Qu75	9,3	1159	0,84	0,79	0,19	32
Maximum	11,4	1330	1,04	0,95	0,30	70
Minimum	6,2	752	n.n.	n.n.	n.n.	0
Qu25	7,6	898	0,24	0,12	0,01	3
Median	8,0	993	0,71	0,56	0,07	9
Mittelwerte	8,4	1017	0,59	0,48	0,10	21

**Anmerkung** n.g. = nicht gemessen

Tabelle E: Ergebnisse der chemischen Laboranalysen auf Cyanide an Wasserproben aus Bach 2

Datum	Temperatur [°C]	pH -	pE -	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
12.12.2011	8,9	11,3	7,7	0,06	0,06	0,00	-
02.01.2012	10,1	7,3	7,8	0,50	0,47	0,03	6
09.01.2012	11,4	11,6	7,6	0,07	0,07	n.n.	-
16.01.2012	4,0	11,2	7,9	0,07	0,07	n.n.	-
23.01.2012	11,6	11,6	7,7	0,07	0,07	n.n.	-
06.02.2012	10,0	11,3	8,0	0,04	0,04	n.n.	-
13.02.2012	10,5	11,5	7,9	0,05	0,05	n.n.	-
20.02.2012	10,7	11,7	7,8	0,06	0,05	0,01	11
27.02.2012	11,0	11,6	8,0	0,12	0,11	0,01	7
05.03.2012	10,9	11,6	7,0	0,09	0,09	n.n.	-
12.03.2012	11,0	11,6	8,1	0,13	0,13	0,003	2
20.03.2012	10,6	11,6	8,1	0,11	0,11	n.n.	-
26.03.2012	10,8	11,6	8,3	0,11	0,11	n.n.	-
03.04.2012	10,7	11,6	11,7	0,06	0,02	0,04	60
10.04.2012	11,2	11,6	7,9	0,08	0,07	0,01	12
11.01.2013	10,7	9,4	8,0	0,61	0,59	0,02	3
04.02.2013	10,5	7,8	8,0	0,65	0,61	0,04	6
11.03.2013	10,2	7,6	8,1	0,95	0,91	0,04	4
20.03.2013	10,2	7,2	8,2	0,84	0,80	0,045	5
23.09.2013	12,8	10,4	8,5	0,06	0,06	n.n.	-
Probenzahl	20	20	20	20	20	20	20
Qu75	11	12,0	8,1	0,22	0,21	0,02	6
Maximum	12,8	11,7	11,7	0,95	0,91	0,05	60
Minimum	4,0	7,2	7,0	0,04	0,02	n.n.	0
Qu25	10,2	10,2	7,8	0,07	0,06	n.n.	0
Median	10,7	11,6	8,0	0,10	0,08	0,00	1
Mittelwerte	10,4	10,6	8,1	0,24	0,23	0,01	6

Tabelle F: Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Teichwasser

Datum	Temperatur [°C]	pH -	pE -	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
04.04.2011	-	10,9	-	0,17	0,14	0,03	17
11.04.2011	-	10,9	-	0,04	0,01	0,03	73
18.04.2011	-	10,6	-	0,36	0,28	0,08	23
26.04.2011	-	11,1	-	0,25	0,18	0,07	30
02.05.2011	-	11,0	-	0,22	0,14	0,08	38
09.05.2011	-	11,2	-	0,13	0,07	0,06	44
16.05.2011	-	11,2	-	0,17	0,07	0,10	58
23.05.2011	11,0	11,2	-	0,16	0,13	0,03	16
30.05.2011	12,7	11,2	-	0,10	0,04	0,06	61
06.06.2011	14,1	11,6	-	0,11	0,03	0,08	74
14.06.2011	14,0	11,2	-	0,08	0,03	0,05	64
20.06.2011	11,4	10,6	-	0,12	0,10	0,02	18
29.06.2011	20,1	10,7	-	0,23	0,09	0,14	61
05.07.2011	13,0	11,0	-	0,18	0,09	0,09	52
11.07.2011	12,9	11,3	-	0,17	0,10	0,07	40
18.07.2011	14,2	11,0	-	0,12	0,04	0,08	68
25.07.2011	11,6	11,1	-	0,10	0,02	0,08	80
01.08.2011	11,2	11,3	-	0,09	0,05	0,04	46
08.08.2011	12,1	11,1	-	0,12	0,04	0,08	69
22.08.2011	14,6	10,7	-	0,08	0,05	0,03	38
29.08.2011	11,6	11,0	-	0,11	0,07	0,04	36
05.09.2011	12,8	10,7	-	0,16	0,12	0,05	28
13.09.2011	13,5	10,9	-	0,15	0,10	0,05	33
19.09.2011	14,2	8,45	-	0,39	0,10	0,29	74
26.09.2011	15,8	10,5	-	0,29	0,02	0,27	93
04.10.2011	11,0	11,2	-	0,05	0,03	0,02	35
17.10.2011	11,1	10,6	-	0,38	0,28	0,10	26
24.10.2011	8,3	10,9	-	0,35	0,31	0,04	12
31.10.2011	10,8	11,3	-	0,16	0,13	0,03	18
07.11.2011	10,3	11,2	-	0,14	0,09	0,05	39
14.11.2011	6,6	11,2	-	0,25	0,20	0,05	20
22.11.2011	6,4	11,5	-	0,23	0,17	0,06	28
28.11.2011	7,0	11,1	8,3	0,18	0,16	0,02	13
05.12.2011	4,9	10,8	8,6	0,28	0,25	0,03	9
12.12.2011	8,9	10,5	7,8	0,12	0,10	0,02	15
02.01.2012	10,3	7,25	8,1	0,28	0,27	0,01	4
09.01.2012	11,4	10,3	7,6	0,25	0,24	0,01	2
16.01.2012	4,0	11,2	7,9	0,18	0,17	0,01	5



noch Tabelle F: Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Teichwasser

Datum	Temperatur [°C]	pH -	pE -	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>lf</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>lf</sub> [%]
23.01.12	11,6	10,6	7,6	0,23	0,22	0,01	5
06.02.2012	10,0	11,0	7,4	0,15	0,14	0,01	8
13.02.2012	10,5	11,1	8,4	0,16	0,14	0,02	10
20.02.2012	10,7	11,4	7,4	0,18	0,14	0,04	23
27.02.2012	11,0	11,3	8,1	0,23	0,20	0,03	11
05.03.2012	10,9	11,2	7,1	0,20	0,18	0,02	10
12.03.2012	11,0	11,3	8,1	0,26	0,25	0,02	6
20.03.2012	10,6	11,5	8,1	0,22	0,18	0,04	19
26.03.2012	10,8	11,3	8,3	0,23	0,20	0,03	13
03.04.2012	10,7	11,3	11,6	0,15	0,04	0,11	73
10.04.2012	11,2	11,4	7,8	0,11	0,08	0,03	30
16.04.2012	9,7	11,1	7,9	0,20	0,15	0,05	27
23.04.2012	9,6	10,9	8,0	0,26	0,16	0,10	37
30.04.2012	11,9	10,9	11,5	0,28	0,19	0,09	33
07.05.2012	18,5	11,2	7,4	0,17	0,13	0,04	22
14.05.2012	9,7	11,1	7,6	0,42	0,32	0,10	23
21.05.2012	12,6	11,0	7,6	0,18	n.n.	0,18	100
29.05.2012	12,1	11,0	11,3	0,20	0,11	0,09	43
04.06.2012	11,3	11,1	7,6	0,12	0,06	0,06	53
11.06.2012	16,2	10,9	7,6	0,13	0,05	0,08	59
18.06.2012	12,3	11,1	7,5	0,21	0,12	0,10	45
25.06.2012	11,6	11,3	8,4	0,14	0,10	0,04	30
02.07.2012	11,7	11,2	7,3	0,18	0,08	0,10	53
09.07.2012	12,4	11,0	7,7	0,19	0,08	0,11	58
16.07.2012	11,2	11,1	7,6	0,19	0,14	0,05	27
30.07.2012	11,6	11,3	11,3	0,16	0,11	0,05	33
06.08.2012	12,5	11,1	7,7	0,18	0,14	0,04	24
13.08.2012	12,0	11,0	7,8	0,60	0,55	0,05	8
24.08.2012	17,0	11,1	7,5	0,19	0,01	0,18	95
27.08.2012	15,2	11,2	7,4	0,19	0,04	0,15	80
03.09.2012	18,2	11,0	8,0	0,16	0,14	0,03	16
25.09.2012	13,0	11,4	7,7	0,08	0,03	0,06	68
01.10.2012	14,9	11,2	8,1	0,21	0,04	0,17	81
08.10.2012	12,3	10,2	8,2	0,17	0,01	0,16	94
15.10.2012	9,6	11,3	7,8	0,12	0,06	0,06	51
22.10.2012	12,0	11,0	8,1	0,10	0,03	0,07	67
31.10.2012	8,4	11,4	8,4	0,12	0,08	0,04	32
05.11.2012	9,9	10,7	7,7	0,20	0,07	0,13	65
12.11.2012	9,4	10,6	8,4	0,25	0,13	0,12	48
19.11.2012	10,1	10,3	8,4	0,46	0,21	0,25	54
29.11.2012	7,9	11,0	8,0	0,25	0,16	0,09	36
03.12.2012	6,0	11,1	7,8	0,27	0,16	0,11	41

noch Tabelle F: Ergebnisse der chemischen Laboranalysen am Teichwasser

Datum	Temperatur [°C]	pH -	pE	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>lf</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>lf</sub> [%]	Bemerkungen
11.01.2013	10,8	11,1	8,0	0,19	0,13	0,06	33,7	
04.02.2013	11,0	10,5	8,2	0,26	0,25	0,01	5,4	
11.03.2013	9,5	11,1	8,1	0,43	0,29	0,14	32,6	
20.03.2013	10,2	11,3	8,1	0,16	0,08	0,08	47,5	
03.04.2013	8,5	11,4	7,9	0,18	0,15	0,04	19,4	
10.05.2013	14,0	10,7	8,7	0,40	0,13	0,27	67,5	
14.05.2013	13,0	11,0	7,7	0,20	0,13	0,07	35,0	
21.05.2013	14,5	10,7	8,5	0,41	0,09	0,32	78,0	
28.05.2013	10,8	11,3	8,7	0,28	0,18	0,10	35,7	
04.06.2013	11,1	10,8	8,3	0,38	0,27	0,11	28,9	
11.06.2013	11,9	10,9	8,1	0,32	0,23	0,09	28,1	
17.06.2013	17,8	11,1	7,6	0,26	0,01	0,25	96,2	
28.06.2013	12,0	11,4	7,6	0,11	0,06	0,05	47,3	
05.07.2013	15,6	10,9	7,7	0,20	0,09	0,11	55,0	
08.07.2013	14,7	10,9	7,7	0,26	0,09	0,17	65,4	Grabenreinigung 11.07.2013
18.07.2013	20,0	10,8	7,6	0,21	0,16	0,05	21,9	
22.07.2013	21,5	10,7	7,0	0,34	0,01	0,33	97,1	
02.08.2013	17,6	10,6	6,3	0,10	0,03	0,07	70,4	
09.08.2013	16,6	10,9	6,9	0,20	0,02	0,18	91,5	Aufstauhilfeneinbau am 08.08.2013
13.08.2013	14,1	11,2	6,8	0,20	0,04	0,16	80,0	
19.08.2013	14,6	10,9	7,2	0,10	0,04	0,05	56,3	
26.08.2013	13,6	11,3	7,4	0,20	0,09	0,11	55,0	
05.09.2013	18,1	10,8	7,6	0,14	0,00	0,14	100,0	
11.09.2013	14,6	10,9	7,6	0,13	0,00	0,13	100,0	
19.09.2013	12,0	11,2	5,7	0,10	0,03	0,07	72,0	
23.09.2013	13,0	11,1	4,7	0,12	0,05	0,07	58,3	Beginn Leerpumpen
26.09.2013	12,2	10,2	5,7	0,35	0,26	0,09	26,3	Ende 28.09.2013
02.10.2013	10,6	11,0	5,2	0,16	0,07	0,09	56,9	
11.10.2013	9,38	11,0	6,4	0,13	0,07	0,06	43,1	
15.10.2013	10,7	11,1	6,3	0,17	0,07	0,10	56,5	
24.10.2013	13,7	11,2	5,5	0,12	0,08	0,04	35,0	
31.10.2013	11,0	10,6	9,2	0,56	0,25	0,31	55,4	
04.11.2013	11,3	10,7	6,9	0,39	0,21	0,18	46,2	
Probenzahl	106	113	81	113	113	113	113	
Qu75	14,0	11,0	8,0	0,25	0,16	0,11	61	
Maximum	21,5	11,6	12,0	0,60	0,60	0,33	100	
Minimum	4,0	7,3	5,0	0,04	n.n.	0,01	2	
Qu25	10,6	10,9	7,5	0,13	0,05	0,04	23	
Median	11,6	11,1	7,7	0,18	0,10	0,07	39	
Mittelwerte	12,1	11,0	8,0	0,20	0,10	0,1	44	

Tabelle G: Ergebnisse der Reinwasseruntersuchungen

Datum	pH	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>lf</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>lf</sub> [%]	Reinigung CN <sub>kompl</sub> [%]	Reinigung CN <sub>lf</sub> [%]	Bemerkungen
04.04.2011	8,0	0,14	0,11	0,03	21	23	-7	
11.04.2011	9,2	0,02	0,01	0,01	72	58	59	
18.04.2011	7,4	0,18	0,15	0,03	14	44	69	
26.04.2011	8,7	0,20	0,19	0,01	6	-7	85	
02.05.2011	8,6	0,17	0,15	0,02	14	-7	71	
09.05.2011	8,4	0,16	0,14	0,03	16	-85	56	
16.05.2011	8,7	0,17	0,12	0,05	30	-65	48	
23.05.2011	8,7	0,14	0,06	0,08	54	52	-192	
30.05.2011	8,4	0,13	0,10	0,03	23	-156	50	
06.06.2011	8,3	0,11	0,09	0,02	16	-217	78	
14.06.2011	8,5	0,12	0,11	0,01	8	-267	81	
20.06.2011	7,1	0,14	0,07	0,07	53	33	-252	
29.06.2011	8,7	0,19	0,13	0,06	31	-47	59	
05.07.2011	7,8	0,21	0,19	0,02	10	-118	78	
11.07.2011	7,7	0,25	0,15	0,10	40	-48	-46	
18.07.2011	8,4	0,20	0,15	0,05	23	-305	44	
25.07.2011	7,7	0,21	0,18	0,03	15	-842	59	
01.08.2011	7,7	0,19	0,16	0,03	14	-228	40	
08.08.2011	7,8	0,14	0,13	0,01	7	-251	88	
22.08.2011	8,2	0,14	0,12	0,02	11	-148	48	
29.08.2011	8,7	0,10	0,09	0,01	7	-31	82	
05.09.2011	8,3	0,16	0,15	0,01	6	-30	78	
13.09.2011	8,1	0,22	0,20	0,02	10	-95	53	
19.09.2011	8,7	0,26	0,23	0,03	11	-132	90	
26.09.2011	8,4	0,23	0,19	0,04	17	-860	86	Grabenreinigung
04.10.2011	8,9	0,12	0,11	0,01	8	-267	38	Bau Messrinne
24.10.2011	8,0	0,22	0,22	n.n.	-	28	100	22.10.11 Ende Bau
31.10.2011	8,2	0,25	0,21	0,04	15	-62	-31	
07.11.2011	8,2	0,18	0,12	0,06	32	-43	-6	
14.11.2011	7,0	0,20	0,18	0,02	12	12	51	
22.11.2011	7,4	0,15	0,12	0,03	19	27	56	
28.11.2011	7,8	0,12	0,11	0,01	8	29	61	
16.04.2012	7,3	0,12	0,11	0,01	9	25	80	Grabenreinigung 06.03.2012
23.04.2012	7,0	0,14	0,13	0,02	11	24	84	
29.05.2012	7,5	0,18	0,17	0,01	5	-50	90	
04.06.2012	7,3	0,15	0,13	0,02	13	-132	69	
11.06.2012	9,3	0,19	0,17	0,02	9	-219	76	
18.06.2012	7,7	0,19	0,17	0,02	11	-48	79	

noch Tabelle G: Ergebnisse der Reinwasseruntersuchungen

Datum	pH	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>lf</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>lf</sub> [%]	Reinigungs- grad CN <sub>kompl</sub> [%]	Reinigungs- grad CN <sub>lf</sub> [%]
25.06.2012	7,4	0,23	0,21	0,02	10	-110	43
02.07.2012	7,4	0,19	0,17	0,02	8	-107	83
09.07.2012	7,3	0,19	0,17	0,02	12	-109	79
16.07.2012	7,4	0,19	0,17	0,02	9	-24	65
30.07.2012	7,7	0,25	0,22	0,04	14	-99	33
06.08.2012	7,4	0,23	0,21	0,03	11	-50	43
13.08.2012	7,4	0,19	0,18	0,01	4	67	82
24.08.2012	6,8	0,14	0,13	0,01	9	-1180	93
27.08.2012	7,2	0,12	0,11	0,01	5	-192	96
03.09.2012	11,0	0,18	0,01	0,17	94	93	-580
25.09.2012	8,5	0,12	0,10	0,01	12	-276	75
01.10.2012	7,1	0,14	0,12	0,02	12	-208	90
08.10.2012	6,8	0,14	0,13	0,01	6	-1220	95
15.10.2012	7,0	0,13	0,12	0,01	6	-100	87
22.10.2012	7,1	0,13	0,09	0,04	29	-188	42
31.10.2012	7,2	0,18	0,16	0,02	9	-99	55
05.11.2012	7,9	0,16	0,15	0,01	6	-116	93
12.11.2012	7,5	0,21	0,21	n.n.	0	-62	100
19.11.2012	7,2	0,24	0,24	n.n.	0	-14	100
29.11.2012	7,8	0,18	0,16	0,02	9	-3	82
03.12.2012	7,5	0,20	0,19	0,01	6	-18	89
03.04.2013	8,5	0,08	0,08	n.n.	0	48	100
10.05.2013	7,1	0,19	0,16	0,03	16	-22	89
14.05.2013	8,6	0,19	0,18	0,01	5	-39	86
21.05.2013	7,4	0,27	0,25	0,02	8	-177	93
28.05.2013	7,0	0,28	0,24	0,04	14	-34	62
04.06.2013	6,6	0,48	0,43	0,05	10	-61	58
11.06.2013	7,4	0,31	0,27	0,04	13	-17	54
17.06.2013	7,0	0,28	0,25	0,03	10	-2410	88
28.06.2013	7,5	0,25	0,21	0,04	17	-257	17
05.07.2013	8,0	0,29	0,27	0,03	9	-194	77
08.07.2013	7,5	0,32	0,28	0,04	13	-210	76
18.07.2013	7,5	0,30	0,04	0,26	87	76	-465
22.07.2013	7,9	0,18	0,17	0,02	8	-1550	95
02.08.2013	7,3	0,19	0,17	0,02	9	-497	75
09.08.2013	7,9	0,10	0,09	0,01	9	-433	95
13.08.2013	7,9	0,14	0,13	0,01	9	-218	92
19.08.2013	7,5	0,09	0,07	0,02	18	-74	70
26.08.2013	7,7	0,11	0,10	0,01	9	-12	91
05.09.2013	7,7	0,11	0,06	0,05	43	0	66
11.09.2013	8,0	0,11	0,01	0,10	90	0	24

noch Tabelle G: Ergebnisse der Reinwasseruntersuchungen

Datum	pH	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>lf</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>lf</sub> [%]	Reinigungs- grad CN <sub>kompl</sub> [%]	Reinigungs- grad CN <sub>lf</sub> [%]
	-						
19.09.2013	8,5	0,14	0,12	0,03	18	-311	65
26.09.2013	9,0	0,15	0,14	0,02	10	48	84
02.10.2013	8,1	0,14	0,14	0,00	0	-103	100
11.10.2013	7,4	0,24	0,23	0,02	6	-204	73
15.10.2013	7,4	0,19	0,17	0,02	13	-124	75
24.10.2013	8,7	0,17	0,16	0,01	8	-100	67
31.10.2013	8,7	0,41	0,38	0,03	8	-50	89
04.11.2013	7,6	0,35	0,32	0,03	9	-51	82
Probenzahl	87	87	87	87	87	87	87
Qu75	8,39	0,22	0,19	0,03	16	-17	87
Maximum	11,00	0,50	0,40	0,17	94	93	100
Minimum	6,60	0,02	0,01	n.n.	0	-2410	-580
Qu25	7,40	0,10	0,10	0,01	8	-204	54
Median	7,70	0,20	0,20	n.n.	11	-85	75
Mittelwerte	7,90	0,20	0,20	n.n.	16	-181	48

Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

STO\_2: 2007

Datum	Temperatur [°C]	EC [µS/cm]	Redoxpot. gemessen [mV]	pH-Wert -	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]
29.01.2007	11,5	920	373	8,4	13,0	320
27.03.2007	11,8	860	492	7,9	11,0	260
24.04.2007	12,9	1140	491	7,3	17,0	380
21.05.2007	12,8	1250	430	7,4	18,0	380
28.06.2007	11,9	870	440	7,9	9,0	240
26.07.2007	12,1	1080	290	7,8	15,0	330
24.08.2007	12,8	630	388	7,7	8,0	200
21.09.2007	11,4	1120	434	8,0	17,0	410
29.10.2007	12,0	1150	474	7,5	17,0	390
26.11.2007	10,9	900	460	8,8	11,0	270
27.12.2007	10,8	1130	440	8,0	13,2	323

Datum	HCO <sub>3</sub> [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Kalium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Mangan [mg/l]
29.01.2007	58	47	0,26	130	12	n.n.
27.03.2007	110	37	0,24	110	7	n.n.
24.04.2007	130	49	0,32	160	10	n.n.
21.05.2007	140	41	0,28	160	10	n.n.
28.06.2007	120	35	0,22	130	8	n.n.
26.07.2007	140	50	0,31	130	11	n.n.
24.08.2007	81	25	0,17	99	4	n.n.
21.09.2007	150	53	0,35	180	13	n.n.
29.10.2007	160	50	0,34	170	13	n.n.
26.11.2007	130	42	0,33	130	10	0,02
27.12.2007	140	54	0,29	150	13	n.n.

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

Fortsetzung STO\_2: 2007

Datum	Natrium [mg/l]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
29.01.2007	-	0,16	0,16	n.n.	-
27.03.2007	-	0,46	0,44	0,02	4
24.04.2007	68	0,69	0,69	n.n.	-
21.05.2007	-	0,26	0,26	n.n.	-
28.06.2007	-	0,66	0,66	n.n.	-
26.07.2007	-	0,48	0,48	n.n.	-
24.08.2007	-	0,35	0,16	0,19	54
21.09.2007	-	0,39	0,39	n.n.	-
29.10.2007	-	0,39	0,39	n.n.	-
26.11.2007	-	0,36	0,36	n.n.	-
27.12.2007	-	0,69	0,67	0,02	3

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

## STO\_2: 2008

Datum	Temperatur °C	EC [µS/cm]	Redoxpot. gemessen [mV]	pH-Wert -	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]
25.01.2008	10,7	660	363	8,7	7,0	180
28.02.2008	11,3	1090	400	8,4	15,0	360
28.03.2008	10,7	720	445	8,5	10,0	210
29.04.2008	11,8	880	459	8,2	14,0	310
23.05.2008	12,5	1030	440	8,1	16,0	360
23.06.2008	13,0	1270	430	8,1	17,5	380
30.07.2008	13,4	1230	410	7,1	19,1	425
27.08.2008	14,3	1130	398	7,6	15,1	339
26.09.2008	11,2	1120	464	7,4	13,9	336
31.10.2008	11,4	960	423	7,3	10,7	276
25.11.2008	10,8	710	360	7,6	6,2	160
23.12.2008	11,1	900	460	8,2	10,4	252

Datum	HCO <sub>3</sub> [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Kalium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Mangan [mg/l]
25.01.2008	85	22	0,33	88	4	0,02
28.02.2008	130	48	0,31	140	12	n.n.
28.03.2008	98	34	0,30	100	7	0,04
29.04.2008	120	53	0,30	150	13	n.n.
23.05.2008	140	51	0,34	160	11	n.n.
23.06.2008	140	48	0,29	180	12	n.n.
30.07.2008	150	53	0,31	200	14	0,018
27.08.2008	150	46	0,31	160	13	0,030
26.09.2008	160	45	0,40	170	13	0,055
31.10.2008	150	41	0,36	130	13	n.n.
25.11.2008	110	25	0,21	99	6,4	0,014
23.12.2008	120	40	0,28	110	11	n.n.



noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

Fortsetzung STO\_2: 2008

Datum	Natrium [mg/l]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
25.01.2008	-	0,20	0,18	0,02	10
28.02.2008	-	0,52	0,50	0,03	5
28.03.2008	-	0,50	0,50	n.n.	-
29.04.2008	-	0,48	0,46	0,02	4
23.05.2008	-	0,16	0,16	n.n.	-
23.06.2008	-	0,66	0,66	n.n.	-
30.07.2008	72	0,58	0,44	0,14	24
27.08.2008	63	0,49	0,49	n.n.	-
26.09.2008	61	0,94	0,92	0,02	2
31.10.2008	52	0,90	0,86	0,04	4
25.11.2008	35	0,45	0,44	0,01	3
23.12.2008	42	0,61	0,61	n.n.	-

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

STO\_2: 2009

Datum	Temperatur [°C]	EC [µS/cm]	Redoxpot. gemessen [mV]	pH-Wert -	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]
30.01.2009	10,9	690	311	8,4	9,5	221
27.02.2009	10,7	590	510	8,7	6,4	169
27.03.2009	11,3	830	486	8,4	13,4	251
24.04.2009	11,5	660	410	8,3	11,2	238
28.05.2009	11,9	970	450	7,5	11,8	266
25.06.2009	12,8	770	330	8,0	14,9	336
26.07.2009	12,4	1560	460	8,3	18,9	399
28.08.2009	14,0	1290	484	7,7	24,7	405
24.09.2009	14,2	1300	519	7,7	17,9	392
25.11.2009	12,0	880	457	8,2	9,1	289
23.12.2009	10,5	900	337	8,5	12,3	299

Datum	HCO <sub>3</sub> [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Kalium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Mangan [mg/l]
30.01.2009	120	34	0,26	110	8,3	n.n.
27.02.2009	86	26	0,22	90	5,2	n.n.
27.03.2009	110	44	0,24	110	11,0	n.n.
24.04.2009	110	35	0,25	110	7,9	n.n.
28.05.2009	120	41	0,30	130	9,1	n.n.
25.06.2009	210	52	0,31	150	13,0	n.n.
26.07.2009	160	48	0,30	180	12,0	n.n.
28.08.2009	160	54	0,31	170	14,0	0,013
24.09.2009	170	54	0,34	190	15,0	0,023
25.11.2009	120	40	0,85	120	10,0	0,059
23.12.2009	130	49	0,29	130	12,0	0,012

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

Fortsetzung STO\_2: 2009

Datum	Natrium [mg/l]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
30.01.2009	44	0,54	0,54	n.n.	-
27.02.2009	32	0,56	0,56	n.n.	-
27.03.2009	44	0,54	0,54	n.n.	-
24.04.2009	43	0,3	0,3	n.n.	-
28.05.2009	50	0,38	0,36	0,02	6
25.06.2009	63	0,69	0,66	0,03	4
26.07.2009	78	0,53	0,51	0,03	5
28.08.2009	74	0,14	0,13	0,01	8
24.09.2009	76	0,62	0,62	n.n.	-
25.11.2009	45	0,58	0,56	0,02	4
23.12.2009	48	0,52	0,48	0,04	7

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

## STO\_2: 2010

Datum	Temperatur [°C]	EC [µS/cm]	Redoxpot. gemessen [mV]	pH-Wert -	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]
26.01.2010	8,2	850	372	8,1	9,9	246
19.02.2010	11,1	840	363	8,3	11	272
25.03.2010	11,9	630	281	8,1	6,7	166
30.04.2010	13,9	1020	244	7,8	13,6	310
26.05.2010	12,4	1020	355	7,9	14,7	324
23.06.2010	12,1	940	381	8,0	14,2	268
23.07.2010	13,3	1200	400	8,1	17,7	403
27.08.2010	13,2	1020	429	7,3	13,0	282
21.09.2010	11,8	970	379	8,4	10,9	265
29.10.2010	12,2	1010	295	8,2	13,2	315
22.11.2010	10,2	770	442	7,9	8,4	240
21.12.2010	9,5	870	388	8,3	9,0	222

Datum	HCO <sub>3</sub> [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Kalium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Mangan [mg/l]
26.01.2010	150	39	0,32	120	9,8	0,018
19.02.2010	120	38	0,28	120	10,0	0,018
25.03.2010	92	25	1,00	85	5,2	0,100
30.04.2010	150	51	0,37	140	12,0	0,016
26.05.2010	140	46	0,32	150	11,0	0,017
23.06.2010	210	41	0,28	140	11,0	0,015
23.07.2010	150	57	0,34	180	15,0	0,032
27.08.2010	140	37	0,31	150	9,4	0,058
21.09.2010	140	38	0,27	120	9,6	0,019
29.10.2010	160	51	0,36	140	14,0	0,025
22.11.2010	110	37	0,29	120	9,7	0,012
21.12.2010	130	34	0,29	106	9,9	0,000

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

Fortsetzung STO\_2: 2010

Datum	Natrium [mg/l]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
26.01.2010	49	0,47	0,45	0,02	5
19.02.2010	45	0,70	0,68	0,02	3
25.03.2010	34	0,05	0,05	n.n.	-
30.04.2010	56	0,83	0,82	0,02	2
26.05.2010	62	0,75	0,58	0,17	23
23.06.2010	52	0,64	0,54	0,10	15
23.07.2010	70	0,60	0,59	0,01	2
27.08.2010	58	0,46	0,45	0,01	2
21.09.2010	44	0,51	0,49	0,02	3
29.10.2010	55	0,83	0,79	0,04	4
22.11.2010	38	0,66	0,65	0,01	2
21.12.2010	38	0,56	0,53	0,03	5

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

## STO\_2: 2011

Datum	Temperatur [°C]	EC [µS/cm]	Redoxpot. gemessen [mV]	pH-Wert -	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]
19.01.2011	10,3	790	477	9,4	8,8	247
18.02.2011	10,2	670	234	8,8	7,2	190
24.03.2011	10,8	1020	387	8,5	13,5	332
13.04.2011	10,8	1083	440	8,3	32,7	326
31.05.2011	13,2	1220	420	7,6	16,0	377
29.06.2011	13,9	1030	473	7,5	13,4	350
20.07.2011	13,1	1110	490	8,1	15,0	345
23.08.2011	12,7	780	505	7,1	8,5	234
16.09.2011	11,7	890	503	8,3	9,0	244
26.10.2011	11,7	920	451	8,3	12,8	249
22.11.2011	10,2	1194	380	8,0	13,8	349
15.12.2011	10,8	700	423	8,3	6,6	179

Datum	HCO <sub>3</sub> [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Kalium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Mangan [mg/l]
19.01.2011	56	29	0,29	120	4,6	0,039
18.02.2011	96	23	0,23	93	4,8	0,012
24.03.2011	110	37	0,29	140	8,1	0,021
13.04.2011	120	44	0,28	163	10,0	0,018
31.05.2011	140	50	0,32	161	12,0	0,070
29.06.2011	130	39	0,71	153	9,1	0,290
20.07.2011	160	49	0,28	144	14,0	n.n.
23.08.2011	110	34	0,61	104	9,3	0,28
16.09.2011	120	39	0,34	111	11,0	0,015
26.10.2011	160	38	0,32	110	11,0	n.n.
22.11.2011	170	49	0,35	134	15,0	0,02
15.12.2011	110	26	0,23	104	6,7	n.n.

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

Fortsetzung STO\_2: 2011

Datum	Natrium [mg/l]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
19.01.2011	37	0,4	0,39	0,01	3
18.02.2011	36	0,46	0,46	n.n.	-
24.03.2011	55	0,62	0,6	0,02	3
13.04.2011	60	0,47	0,45	0,02	4
31.05.2011	67	0,32	0,30	0,02	5
29.06.2011	64	0,29	0,28	0,01	3
20.07.2011	61	0,60	0,59	0,01	2
23.08.2011	38	0,50	0,49	0,01	3
16.09.2011	42	0,47	0,45	0,02	4
26.10.2011	40	0,57	0,56	0,01	2
22.11.2011	58	0,83	0,82	0,02	2
15.12.2011	37	0,43	0,43	n.n.	-

noch Tabelle H: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen am Standort 2 aus den Jahren 2007 bis 2012

STO\_2: 2012

Datum	Temperatur [°C]	EC [µS/cm]	Redoxpot. gemessen [mV]	pH-Wert -	Chlorid [mg/l]	Sulfat [mg/l]
17.01.2012	10,4	870	351	8,4	10,1	278
29.02.2012	12,2	1546	530	8,1	13,9	357
22.03.2012	12,5	831	444	8,3	11,9	306
18.04.2012	11,4	1223	470	8,5	14,4	343

Datum	HCO <sub>3</sub> [mg/l]	Calcium [mg/l]	Eisen [mg/l]	Kalium [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Mangan [mg/l]
17.01.2012	94	42	0,21	119	9,4	0,017
29.02.2012	110	43	0,30	143	9,7	n.n.
22.03.2012	110	38	0,26	132	7,5	0,019
18.04.2012	130	38	0,83	134	9,7	0,130

Datum	Natrium [mg/l]	CN <sub>ges</sub> [mg/l]	CN <sub>komp</sub> [mg/l]	CN <sub>if</sub> [mg/l]	Anteil CN <sub>if</sub> [%]
17.01.2012	41	0,16	0,14	0,019	12
29.02.2012	58	0,54	0,52	0,024	4
22.03.2012	47	0,43	0,41	0,023	5
18.04.2012	53	0,66	0,64	0,016	2



Tabelle I: Ergebnisse der Wasseruntersuchungen von 06/2013 bis 10/2013

Parameter	Rohrende	Cascade	Rohrende	Cascade	Cascade 2	Rohrende	Cascade
Datum	09.06.13	09.06.13	11.07.13	11.07.13	11.07.13	20.07.13	20.07.13
Schüttung [l/h]	5400	-	1800	-	-	1440	-
Temperatur [°C]	14,9	13	13,4	15,1	14,9	13,3	14,1
elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	731	731	982	1079	985	1015	1000
pH-Wert	7,69	7,72	7,96	7,85	7,7	7,58	7,65
E <sub>h</sub> [mV]	567	563	559	535	530	534	533
pE	9,58	9,51	9,44	9,04	8,95	9,02	9,00
CN <sub>ges</sub> [mg/l]	0,59	-	0,84	-	0,51	0,73	0,77
CN <sub>if</sub> [mg/l]	0,053	-	0,63	-	n.n.	0,40	0,39
CN <sub>kompl</sub> [mg/l]	0,537	-	0,21	-	0,51	0,33	0,38
Anteil CN <sub>if</sub> [%]	9	-	75	-	-	55	51

Parameter	Einheit	Rohrende	Cascade	Rohrende	Cascade	Cascade 2
Datum		23.07.13	23.07.13	19.10.13	19.10.13	19.10.13
Schüttung	[l/h]	1200	-	1100		
Temperatur	[°C]	13,2	13,9	12,9	13,2	13,4
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	1056	1210	1112	1198	1287
pH-Wert	-	7,69	7,74	7,71	7,83	7,89
E <sub>h</sub>	mV	537	520	299	297	286
pE	-	9,07	8,78	544	542	531
CN <sub>ges</sub>	[mg/l]	0,89	0,68	0,72	0,69	0,59
CN <sub>if</sub>	[mg/l]	0,48	0,24	0,10	0,11	0,02
CN <sub>kompl</sub>	[mg/l]	0,41	0,44	0,62	0,58	0,57
Anteil CN <sub>if</sub>	[mg/l]	54	35	14	16	4

Tabelle J: Ergebnisse der Trog- und Säulenversuche, 2012

## Trogversuch mit Hüttensanden aus dem Uferbereich

Parameter		SCH 3/1d	SCH 3/3d	SCH 3/5d	SCH 3/8d
nach Tag		1	3	5	8
pH-Wert	-	10,5	10,8	11,5	11
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	2100	3500	4200	3600
Trübung	[FNU]	18	8	1,9	1,1
$E_h$	[mV]	240	260	280	240
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	0,17	0,17	0,32	0,2
Cyanid <sub>lf</sub>	[mg/l]	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050

## Säulenversuch mit Hüttensanden aus dem Uferbereich

Parameter		SCH 3/0d	SCH 3/3d	SCH 3/5d	SCH 3/8d
Tage nach Bewässerungsbeginn		3	6	8	11
pH-Wert	-	7,75	10,2	9,87	10,3
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	2100	1600	810	660
Trübung	[FNU]	< 1	< 1	< 1	< 1
$E_h$	[mV]	380	390	360	300
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	1,4	1,2	0,76	0,8
Cyanid <sub>lf</sub>	[mg/l]	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010

noch Tabelle J: Ergebnisse der Trog- und Säulenversuche, 2012

Trogversuch mit Gichtgasschlämmen

Parameter		SCH 9/1d	SCH 9/3d	SCH 9/5d	SCH 9/8d
nach Tag		1	3	5	8
pH-Wert	-	8,15	8,01	9,04	8,79
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	3700	4600	4900	5900
Trübung	[FNU]	51	13	< 1	< 1
$E_h$	[mV]	440	380	370	360
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	< 0,050	0,17	0,04	0,38
Cyanid <sub>lf</sub>	[mg/l]		< 0,050	< 0,050	< 0,050

Säulenversuch mit Gichtgasschlämmen

Parameter		SCH 9/0d	SCH 9/3d	SCH 9/5d	SCH 9/8d
Tage nach Bewässerungsbeginn		3	6	8	11
pH-Wert	-	7,25	8,81	8,94	9,27
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	4400	760	740	720
Trübung	[FNU]	15	1,7	1,5	< 1
$E_h$	[mV]	360	370	360	340
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	< 0,010	0,08	0,1	0,11
Cyanid <sub>lf</sub>	[mg/l]	-	< 0,010	< 0,010	< 0,010

noch Tabelle J: Ergebnisse der Trog- und Säulenversuche, 2012

Trogversuch mit alten Hüttensanden

Parameter		SCH 10/1d	SCH 10/3d	SCH 10/5d	SCH 10/8d
nach Tag		1	3	5	8
pH-Wert	-	7,71	7,92	8,01	8,13
elektrische. Leitfähigkeit	[ $\mu$ S/cm]	440	700	820	870
Trübung	[FNU]	6	< 1	< 1	< 1
E <sub>h</sub>	[mV]	360	350	380	380
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	< 0,050	< 0,050	0,08	0,07
Cyanid <sub>lf</sub>	[mg/l]	-	-	< 0,050	<0,050

Säulenversuch mit alten Hüttensanden

Parameter		SCH 10/0d	SCH 10/3d	SCH 10/5d	SCH 10/8d
Tage nach Bewässerungsbeginn		3	6	8	11
pH-Wert	-	7,55	7,91	8,48	8,02
elektrische Leitfähigkeit	[ $\mu$ S/cm]	410	380	380	370
Trübung	[FNU]	< 1	< 1	< 1	< 1
E <sub>h</sub>	[mV]	380	420	390	370
Cyanid <sub>ges</sub>	[mg/l]	0,07	0,03	< 0,010	< 0,010
Cyanid <sub>lf</sub>	[mg/l]	< 0,010	< 0,010	-	-

Tabelle K: Ergebnisse eines Säulenversuches mit Hüttensanden vom Standort 1

Hüttensand StO 1	vor Elution	1. Tag	3. Tag	5. Tag	8. Tag	11. Tag	14. Tag	17. Tag	22. Tag	25. Tag	28. Tag	nach Elution
Cyanid <sub>ges</sub> [mg/kg]	0,18											0,11
pH-Wert -		7,25	7,89	8,20	8,36	7,94	8,27	8,58	8,41	8,42	8,11	
elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]		400	220	160	160	160	150	150	160	170	170	
Redoxpotential (E <sub>h</sub> ) [mV]		460	400	440	470	450	430	440	480	440	500	
Cyanid <sub>ges</sub> [mg/l]		0,0097	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	<0,0050	
Trübung (visuell) [FNU]		< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	