ARCHIVIERUNGSEXEMPLAR

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

Nr. 23/1997

Reststoffe der Kupferschiefer-verhüttung
Teil 1: Mansfelder Kupferschlacken

Peter Schreck, Walter Gläßer (Hrsg.)

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie

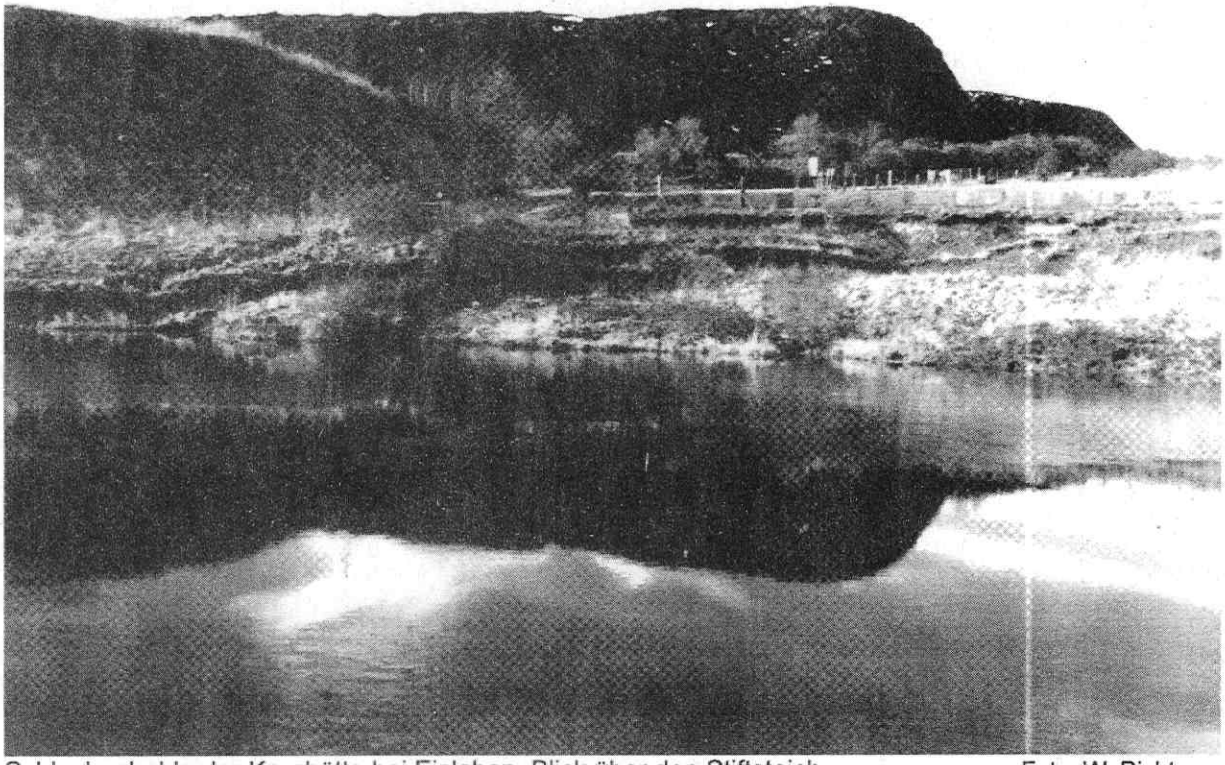
ISSN 0948-9452

UFZ-Bericht 23/1997

Reststoffe der Kupferschieferverhüttung

Teil 1: Mansfelder Kupferschlacken

P. Schreck und W. Gläßer (Hrsg.)



Schlackenhalde der Krughütte bei Eisleben, Blick über den Stiftsteich Foto: W. Richter

Beiträge zum Workshop am 4. und 5. Dezember 1996 in Bad Lauchstädt

---

UFZ- Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie

Archiv

Inhaltsverzeichnis

Vorwort des Herausgebers	1
Die Verhüttung des Mansfelder Kupferschiefers (W. Eisenächer, D. Jäger)	3
Schadstoffausträge aus den Halden der Kupferschieferverhüttung (P. Schreck)	9
Lösungsverhalten typischer Haldenkomponenten am Standort Helbra (St. Jahn, G. Matheis, P. Schreck)	17
Sekundärmineralbildungen in Kupferschlacke als Indikator für Schwermetallmobilisierung und Fixierung (T. Witzke)	25
Phasenbestand, Gefüge und Spurenelementgehalt sowie Elution von Kupferrohhüttenschlacken (Helbra/Eisleben) (K. Galonska)	31
Mansfelder Kupferschlackenpflaster - Phasenbestand, Gefüge und Verwitterung (H.J. Pentinghaus, G. Istrate, P. Schreck)	37
Untersuchungen zur Speichermineralbildung an Mansfelder Kupferschlacken (K. Hamroll, H. Pöllmann)	47
Erfahrungen über Einsatzmöglichkeiten von Mansfelder Kupferschlacke (W. Viehl)	51
Teilnehmerliste	55

Vorwort des Herausgebers

Seit der Einstellung des Kupferschieferbergbaues und der Erzverhüttung im Mansfelder Land im Jahre 1990 interessieren sich in zunehmendem Maße Behörden, Forschungsinstitute, Universitäten, Ingenieurbüros und auch mittelständische Industrieunternehmen für die verbliebenen aufgehaldeten Reststoffe - sei es unter dem Aspekt einer möglichen Nutzung als Sekundärrohstoff oder dem der Umweltgefährdung und Sanierung. Dies gilt sowohl für die charakteristischen Spitzkegelhalden des Tiefbaues, die teilweise zum Straßenbau abgetragen werden, die Flachhalden aus Kupferschlacke, die ebenfalls als Schottermaterial Verwendung finden und sogar für Verhüttungsschlämme, die je nach Blickwinkel, einmal einen wertvollen Sekundärrohstoff für vielfältige Metalle darstellen und zum anderen aber als der Hauptschadstoffemittent für Schwermetalle, Radioaktivitätsträger und Organika im Mansfelder Land angesehen werden.

Der unkundige Bearbeiter der Haldenproblematik im Mansfelder Land wird sich schwerlich einen Überblick verschaffen können über die Vielzahl der wissenschaftlichen Arbeiten, die in den vergangenen Jahren von den verschiedensten Institutionen zum Rahmenthema Kupferschiefer durchgeführt worden sind und auch noch bearbeitet werden. Gerade die Resultate dieser Arbeiten sind für den Praktiker in den Landesbehörden und in der Industrie von entscheidender Bedeutung, da sich hieraus wesentliche Entscheidungshilfen und Grundlagen für die eigene aufbauende Forschung, für die Verwertung und schließlich für die Sanierung der betroffenen Areale ergeben.

Es ist das Anliegen dieses von der Sektion Hydrogeologie des UFZ durchgeführten Workshops „Reststoffe der Kupferschieferverhüttung", den vielfältigen Bearbeitern, Wissensträgern und Interessenten ein Forum zu bieten, ihre wissenschaftlichen Ergebnisse, ihre technischen und juristischen Probleme bei der Nutzung der Reststoffe und ihre Sanierungskonzepte einem interessierten Fachpublikum vorzustellen und in diesem Rahmen kritisch zu diskutieren. Wegen der großen Anzahl der interessanten Wortbeiträge wurde der Workshop in die zwei Rahmenthemen „Kupferschlacke" und „Verhüttungsschlämme" unterteilt und zu verschiedenen Zeitpunkten veranstaltet.

Der vorliegende Textband zum Workshop „Reststoffe der Kupferschieferverhüttung" enthält die Kurzfassungen der Wortbeiträge zum Rahmenthema „Kupferschlacke" in der Reihenfolge ihrer Präsentation. Der Herausgeber bedankt sich auf das Herzlichste bei allen Referenten für ihre Vorträge und die unkomplizierte Bereitstellung der Manuskripte zur Publikation. Dank gebührt auch allen anderen Teilnehmern, die sich an der regen Diskussion beteiligten und so zum guten Gelingen der Veranstaltung beitrugen.

Bad Lauchstädt, im November 1997

Peter Schreck

Die Verhüttung des Mansfelder Kupferschiefers unter besonderer Berücksichtigung der Verarbeitung von Rohhüttenschlacke

W. Eisenächer[1] und D. Jäger[2]

[1]Autor des Artikels, Straße des Aufbaues 1, 06295 Lutherstadt Eisleben
[2]Vortragender, Mansfelder Land Planungs- und Organisationsgesellschaft mbH (MPO), Bahnhofsring 14, 06295 Lutherstadt Eisleben

Schlacken sind oxidische Schmelzprodukte, in denen sich Gangartbestandteile sowie besonders sauerstoffaffine Elemente ansammeln. Sie bestehen aus Gemischen bzw. Verbindungen zwischen basisch und sauer reagierenden Oxiden, in der Regel hauptsächlich aus CaO und SiO_2 (die Eisenhüttenschlacken) sowie, charakteristisch für Schlacken der Buntmetallurgie, größeren Anteilen an Eisenoxiden. Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Alkalioxide sind meist nur in geringen Mengen vertreten. Schlacken sind ein notwendiges Übel bei der thermischen Verarbeitung von Roh- und Zwischenprodukten zu Metallen, in dem sie sich aus den abzutrennenden Fremdbestandteilen des Vorlaufens zwangsläufig bilden oder gezielt erzeugt werden müssen, um störende oder für das Zielprodukt schädliche Bestandteile aus dem zu bearbeitenden Gut aufzunehmen.

Schlacken sollen niedrige Bildungs- und Schmelztemperaturen, niedrige Wichte und hinreichende Dünnflüssigkeit besitzen und geringe Gehalte an Wertprodukt haben. Ist letztgenannte Bedingung nicht erfüllt, sind Schlacken weiter zu verarbeiten, sie tragen dann speziell die Bezeichnung Kreislauf- oder Rücklaufschlacke. Ist sie erfüllt, wird die Schlacke zum Abprodukt, zur Absetzschlacke. Abfall- oder Absetzschlacken sind meist gut geschmolzen und stammen überwiegend aus Schacht- oder Flammöfen, und sie entstehen im allgemeinen in Mengen, die in der Größenordnung der erschmolzenen Wertprodukte liegen. Beispielsweise entstehen 0,2 bis 0,4 t Schlacke / t Roheisen oder 1 - 1,5 t bei der Verarbeitung von Kupferkonzentraten in Flammöfen.

Dagegen bildet die Mansfelder Kupferschieferschlacke eine Ausnahme; auf sie entfällt etwa die 40fache Menge vom erzeugten Kupfer. Die Ursache für diesen hohen spezifischen Anfall liegt in der Nichtaufbereitbarkeit des Kupferschiefers: Normalerweise ist zwischen Erzförderung und Verhüttung die Aufbereitung, die mechanisch-physikalische Abtrennung des Gesteinsanteiles von den Verbindungen der Metalle, eingeschaltet, so daß der metallurgischen Verarbeitung metallreiches Gut mit nur geringem Anteil an Verunreinigungen vorläuft. Der Vererzungscharakter des Kupferschiefers, der die Erzminerale in Größen bis zu 5 µm führt, gestattet eine solche Aufbereitung nicht, weshalb der Verhüttung im Schachtofen der rohe Schiefer mit nur 2 - 3 % Kupfer vorläuft, wodurch der Mansfelder Prozeß sehr teuer wurde und die riesigen Schlackenhalden entstehen ließ.

Unter diesen Gegebenheiten waren hinsichtlich der genannten Anforderungen an Absetzschlacken Kompromisse unumgänglich, insbesondere bei Schmelztemperaturen und Dünnflüssigkeit. Eine dahingehend günstige Beeinflussung der

Mansfelder Schlacke war bei den großen spezifischen Mengen wirtschaftlich nicht tragbar. Es mußten darum hohe Arbeitstemperaturen, z. T. bis über 1.500 °C, in Kauf genommen werden, um die Schlacke ausreichend dünnflüssig zu halten für die Abtrennung des Zielproduktes, des den Kupferinhalt des Schiefers in sich aufnehmenden sogenannten Steines. Denn mit etwa

43 bis 48 % SiO_2
15 bis 17 % Al_2O_3
16 bis 20 % CaO
4 bis 5 % MgO
und 2 bis 3 % FeO

besitzt die sich bildende Schlacke ein sehr großes Erweichungsintervall; auch bei 1.500 °C hat sie noch die Viskosität eines zähen Motoröles. Erst in den allerletzten Jahren hat sich der Eisenoxidgehalt der Schlacke auf Grund der mit Fremdmaterialien in den genannten Hüttenprozeß eingebrachten Eisenmengen auf 5 bis 7 % erhöht.

Den hohen Schmelzkosten dieser Schlacke, es waren 15 bis 20 % Koks als Brennstoff in den Schachtöfen zum Erzschmelzen erforderlich, 20 bis 30 % bezogen auf die Schlackemenge, stand als Ausgleich die „Selbstgängigkeit" gegenüber; Schmelzzuschläge waren nicht erforderlich, auch die sonst übliche Rückführung von Schlacke als Lösungsmittel für die zu verschlackenden Bestandteile des Möllers, die Verwendung von sogenannter Retourschlacke, war nicht nötig. Darüber hinaus gewährleistete die sehr „saure" Schlacke einen erstaunlich niedrigen Kupfergehalt von 0,15 bis 0,25 % auf Grund der Tatsachen, daß sie Kupfersulfide kaum löste im Gegensatz zu eisenreichen „basischen" Schlacken, und daß sich bei ihr eine hohe Grenzflächenspannung gegenüber dem Kupferstein ergab, die beiden Schmelzphasen sich also nicht benetzten.

Der Kupferinhalt in der Schlacke liegt als dispergierter Stein in der Größenordnung <1 mm vor, allseitig dicht von der Schlackensubstanz umschlossen und nur, wenn an Bruchstücken freigelegt, der Verwitterung zugänglich. Die noch ungetrennte Schmelze verließ ununterbrochen - über Jahre hinweg, die „Reisezeit" der Öfen betrug 3 bis 6 Jahre - als etwa 5 cm (Rohhütte Helbra) bis 8 cm (Rohhütte Eisleben) starker Strahl den Ofen, floß in eine davor befindliche Wanne (fachspezifisch Vorherd genannt), in der sich der spezifisch schwerere Stein von der entsprechend des Zuflusses ständig ablaufenden Schlacke trennte. Sie gelangte entweder direkt oder über beheizte Zwischensammler in etwa 2 m^3, ca. 5 t fassende gleisgebundene Gießmulden, in denen sie zum Vergießen auf Halde oder zur Weiterverarbeitung zu Schlackeprodukte gefahren wurde.

Auf dem gesamten Weg vom Ofen bis zum Vergießen kühlte die Schlacke um etwa 150 °C, von 1.450 auf etwas über 1.300 °C, ab. In den Gießwagen bildete sich an den Wänden und auf der Oberfläche der Schmelze eine erstarrte Kruste, die als Isolationsschicht die flüssige Schlacke vor zu schneller Auskühlung schützte. Dieser Teil der Schlacke, etwa 20 % der Gesamtmenge, war für die Schlackeverwertung verlorenes Material und ging generell als sogenannte Hülle zur Halde, während der flüssige Teil über lange Zeiträume hinweg zu fast 100 % Verwertung fand, so daß

kaum flüssige Schlacke auf der Halde ausgegossen wurde, wo sie immer noch so fließfähig war, um 20 bis 30 m weit die Haldenflanken herabzulaufen.

Bei schneller Abkühlung, wie beim Vergießen auf der Halde, in dünner Schicht oder in kleinen Mengen, erstarrt die Mansfelder Schlacke zu einem durchsichtigen grünlich- bis bräunlichen Glas, das infolge der entstehenden Spannungen zu kleinen, scharfkantigen Stücken zerfällt. Mit abnehmenden Abkühlungsgradienten, vor allem im Bereich zwischen 1.100 und 900 °C, entglast sie, wird kryptokristallin-porzellanartig bis hin zu gut kristallisiertem, dichtem Gestein bei entsprechend langsamer Auskühlung.

Unter bestimmten Bedingungen entstehen ausgezeichnet ausgebildete bis daumengroße Kristalle in den sich durch Schrumpfen bildenden Lunkern; denn die flüssige Schlacke hat eine Wichte von etwa 2,6, kristalline dagegen von 3. Die Kristalle sind ausschließlich Augite in strahlig von einem Kristallisationskern ausgehenden nadelig-federförmigen bis zu 2 cm großen Aggregaten, die im Bruch als Kristallsonnen erscheinen. Sie bedingen die gute Schlag-, Druck- und Abriebfestigkeit sowie Verwitterung- und Temperaturwechselbeständigkeit der Mansfelder Schlacke. Nur einmal habe ich Melilith in glasklaren Kristallen beobachtet. Die betreffende Schlacke entstammte einer Sonderarbeit mit sehr viel kalkreichen, tonerdearmen Dachbergen. Deutlich und technisch nutzbar wurden die Kristallisationsfähigkeit der Schlacke und ihre Eigenschaften erst Ende der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts, als die Schachtöfen größerer Leistung entstanden und zu gezieltem Erstarren gebracht werden konnten.

Zuvor waren nur geringe Mengen Blähschlacke zu Bauzwecken hergestellt worden, in dem von den kleinen Herden der noch zähflüssige Schlackeanteil mit Forkeln abgezogen und über die Hüttensohle gewälzt wurde. Dabei nahm sie den umherliegenden Flugstaub der Schachtöfen, hauptsächlich aus ausgeworfenen Koksgrus bestehend, in sich auf. Die sich infolge der Hitze daraus entbindenden Gase blähten die Schlacke auf, die, in entsprechende Blechformen gedrückt, dadurch die Form völlig ausfüllt, oberflächlich glasig, im Innern kristallin erstarrte; zum Teil entglaste die Randschicht durch die aus dem Kern abfließende Wärme. Für diesen Prozeß durfte die Schlacke nicht zu dünnflüssig sein, sonst nahm sie den Koksgrus nur unvollständig an oder ließ die Gase zu schnell entweichen. Das galt noch in der letzten Phase der Kupferschieferverarbeitung, als der gesamte Herstellungsprozeß, angefangen vom Dosieren, Zuteilen, Wickeln, Einformen und Ausnehmen bis hin zum Abtransport und Stapeln der nur oberflächlich erstarrten Steine mechanisiert war. Dann mußte die Schlacke, wenn sie zu heiß oder zu dünnflüssig war, einige Zeit in der Gießmulde stehen bleiben, um die geeignete Viskosität zu erhalten. Die Entglasung der schnell erstarrten Randschichten geschah infolge der erwähnten Stapelung; im dichten Stapel heizten sich die Steine aus der Wärme der Kernpartien soweit auf, daß auch die Randzonen Entglasungs-temperaturen erreichten.

Die Bauformherstellung war, wenn man von der zeitweisen Verwendung zu Schlackebändern absieht, die langlebigste Variante der Schlackenutzung. Sie begann im 18. Jahrhundert und endete erst im Juni 1990, als in Erwartung der Währungsumstellung der Absatz an Wickelschlacken auf ein Minimum zurückging.

Hinsichtlich der verwerteten Schlackemasse und der Bearbeitung der Produkte war die Pflastersteinproduktion dominierend.

Ihren Vorläufer hatte sie in der ursprünglichen Temperschlackeerzeugung in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Man ließ die in die damals noch kleinen Transportgefäße - etwa 400 kg - flüssig eingebrachte Schlacke erkalten, isolierte sogar die Wandungen zwecks verzögerter Abkühlung. Im Ergebnis erhielt man kristalline Blöcke, aus denen manuell Pflastersteine geschlagen wurden. Der kleinstückige Bruch wurde, ggf. nochmals gebrochen, zu Schotter verarbeitet. Der erhebliche Platz- und Gefäßbedarf dieser Produktionsweise gebar den Gedanken, die Erstarrung außerhalb der Gefäße, aber an größeren Massen ablaufen zu lassen, d. h. die Schlacke in geeignete Gruben zu vergießen. Daraus folgerte weiter, diese Gießgruben so zu gestalten oder zu unterteilen, daß Formen gewünschter Abmessungen und durch den Guß Formkörper entstanden.

Den zur Kristallisation nötigen Abkühlungsgradienten erzielte man, in dem die Grubensohle aus Schlacke-Koksgrusgemisch ausgebildet war und die gesamte Grube mit einer etwa 5 cm mächtigen Schlackeschicht über die Formen hinaus übergossen wurde. Besondere Kniffe beim Vergießen ergaben ein leichtes Aufblähen dieser Deckschicht und dadurch verbesserte Isolierung. 3 Tage nach dem Guß war die Schlacke soweit abgekühlt, daß an der jeweiligen Grube gearbeitet werden konnte. Zunächst wurde - alles manuell - die Deckschicht aufgebrochen. Sie war z. T. kristallisiert und diente nach weiterer Zerkleinerung als Schotter. Dann erfolgte das Ausnehmen der Steine, die nicht an den die Formen bildenden Blechen hafteten, wodurch diese sich infolge der Abkühlungsschrupfung leicht aus dem Verband herausziehen ließen. Sortieren der Steine nach Qualität, Entnahme und Verladen der Steine beendeten den Zyklus, der anschließend mit Glätten der Grubensohle, Tünchen der Formbleche mit Ton-Graphitschlempe und Setzen der Bleche zu Formen erneut begann.

Auf diese Weise entstanden, je nach Formgestaltung, die unterschiedlichsten Produkte vom Groß- und Kleinpflaster, Blöcken bis zu 500 kg Masse für Deichbefestigungen über Platten bis hin zu Zaunpfählen mit Innengeflecht aus Eisen und, bei besonders vorsichtigem Gießen, Rohrabschnitte und Rohrsegmente, hervorragend geeignet als Verschleißschutzmaterial, vornehmlich für Asche-Verspülrohre. Diese Formkörper entstanden nicht in Blechformen, sondern in wasserglasgebundenen Formen und Kernen aus Schlackegrus, die jeweils verloren gegeben wurden. Nicht befriedigend gelungen ist die lang erprobte Mechanisierung der Verschließrohrerzeugung mittels Schleudergießverfahren. Vor allem die Großformate waren nach dem Schleudern infolge des großen Erweichungs-intervalles nicht genügend standfest für den Abtransport, oder bei ausreichender Auskühlung beim Schleudern reichte die Eigenwärme nicht zur Entglasung bzw. zum Erreichen der erforderlichen Kristallgröße und -dichte.

Es ist auch noch zu erwähnen, daß es nicht an Ideen und Versuchen zur Mechanisierung der Pflastersteinherstellung gemangelt hat, um die schwere, bei Wind und Wetter in ständig gebückter Haltung auszuführende Arbeit des „Fachens" zu erleichtern. Leider führten die Überlegungen, z. T. bereits im großtechnischen Maßstab im Versuchsbetrieb geprüft, nicht zu den gewünschten Zielen und Erfolgen.

Es wurden mobile Eisenformen, bereits entsprechend den Formaten zugerichtet, vom Kran aus in die Gruben eingesetzt, bzw. man versuchte solche Facherformen in Flüssigschlacke einzudrücken. Apparative Hemmnisse ließen die Versuche scheitern.

Nachdem aus Arbeitskräftemangel und auf Grund moderner Straßenbaumethoden die Pflastersteinerzeugung zu Beginn der 70er Jahre dieses Jahrhunderts aufgegeben worden war, blieb nur noch die Rückgewinnung der auf Halde vergossenen Schlacke zu Schotter und, zunächst im großen Umfang, zur Gewinnung von Zumahlstoff in der Zementindustrie, wovon letztere Verwendung der wirtschaftlichen Entwicklung zum Opfer gefallen ist.

Es soll auch noch darauf hingewiesen werden, daß zu besonders günstigen Betriebsperioden, z. B. 1926 bis 1930, 1936 bis 1939 und 1950 bis 1962, bis zu 500 Arbeitskräfte je Hütte auf den Schlackeplätzen beschäftigt waren und so etwa ein Drittel Anteil an der Gesamtbelegschaft hatten. Von den 500 Arbeitskräften war die Hälfte Facher, der Rest Gießer, Abräumer, Sortierer, Verlader aus der Grube und Verladung in die Eisenbahnwaggons sowie Betreiben der Schotteranlagen. Die Betrachtung gilt dem Handwerkeranteil für Reparaturaufgaben, vor allem an den Transportfahrzeugen. Die Produktionsleistung betrug jährlich 30 bis 40 Millionen Steine.

Schadstoffausträge aus den Halden der Kupferschieferverhüttung

Peter Schreck

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie, Bad Lauchstädt

Zusammenfassung

Der Kupferschieferbergbau im Mansfelder Land hinterließ mehr als 2000 Halden, die aus sehr verschiedenartigen Materialien wie Schiefer, Sandstein, Kalk, Gips, Schlacke und Verhüttungszwischenprodukten (Flugstäube, Theisenschlamm, Fällschlamm) aufgebaut sind. Schwermetalle, organische Schadstoffe und Radionuklide werden durch natürliche Verwitterungsvorgänge aus dem Haldenmaterial freigesetzt und verbreiten sich auf dem Wasser- und dem Luftpfad im Umfeld der Haldenstandorte.

Deutliche Metallbelastungen der Sedimente des Süßen Sees lassen sich über die Böse Sieben bis zu den Hüttenstandorten Eisleben und Helbra zurückverfolgen und rühren hier von verwitterungsexponierten Flugstäuben und Metallschlämmen her. Den mengenmäßig dominierenden Kupferschlacken (80% des Haldeninhaltes) kommt hierbei kaum Bedeutung zu. Hochbelastete Sickerwässer am Fuße der Schlackehalden beziehen ihren Schwermetallgehalt ebenfalls aus Theisenschlamm, der in Entwässerungsbecken auf den Halden eingelagert wurde. Auch im oberflächennahen Grundwasser finden sich deutliche Schwermetalleinträge, die durch Auslaugung der Verhüttungsschlämme erklärt werden. Geogene Metallbelastungen der Gewässer durch Erosion des anstehenden Kupferschiefers sind minimal und nur in Flöznähe festzustellen.

Die Radioaktivität der Kupferschlacke ist auf geringe Urangehalte und das Zerfallsprodukt ^{226}Ra zurückzuführen. Wegen der Freisetzung von Radon sollte auf die Verwendung von Schlackesteinen zum Hausbau verzichtet werden. Im Vergleich mit anderen Reststoffen der Kupferschieferverhüttung werden aus Kupferschlacke wenig Inhaltsstoffe an die Umwelt abgegeben. Ihr Beitrag an den nachgewiesenen Schwermetallbelastungen im Mansfelder Land ist gering.

Der Kupferschieferbergbau im Mansfelder Land

Über mehr als 800 Jahre hinweg wurde im südöstlichen Harzvorland Kupferschiefer bergmännisch gewonnen. Dies geschah zunächst im obertägigen Abbau, später dann bis 1969 in der Mansfelder Mulde und bis 1990 in der Sangerhäuser Mulde im Tiefbau bis in eine Teufe von etwa 1000 m. Ziel der Gewinnung war der hier zwischen 0,20 und 0,50 m mächtige Kupferschieferhorizont, ein bituminöser Mergelschiefer mit 3,6–15% Kohlenstoffgehalt (C_{org}) aus dem Unteren Zechstein (Eisenhuth und Kautzsch, 1954). Der polymetallische Kupferschiefer enthält neben einer Vielzahl von Spurenelementen bis zu 2,90% Cu, 1,85% Zn und 0,86% Pb in sulfidischer Bindung (Knitzschke und Jankowski, 1995). Je nach Position im Sedimentationsbecken können auch kupferärmere Blei-Zink-Schiefer oder Zink-Blei-Schiefer ausgebildet sein.

Von 1880 bis 1990 wurde der Kupferschiefer an den Standorten Eisleben und Helbra großtechnisch verhüttet. Anfänglich kamen „gebrannte Minern", also abgerösteter Kupferschiefer, zum Einsatz. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts setzte mit

Einführung der Wassermantelschachtöfen die Verhüttung des unbehandelten Kupferschiefers ein. Bei der Verhüttung fielen pro Tonne Kupferschiefer 720 kg Schlacke, etwa 45 kg Kupferrohstein und 23,5 kg Flugstaub an (Lorenz, 1994). Alle drei Produkte wurden weiterverarbeitet: Der Kupferrohstein zu Elektrolytkupfer, Silber, Gold und Platinmetallen, der Flugstaub nach Eindickung und Verschwelung zu Zink, Blei, Cadmium, Rhenium und Selen und die Kupferschlacke zum Teil zu Pflastersteinen und als Rohstoff zur Glaserzeugung. Im Zuge des Bergbaus wurden im Mansfelder Land (Mansfelder und Sangerhäuser Revier) zwischen 1200 und 1990 insgesamt 2,63 Mio t Kupfer und 14.213 t Silber aus 108,9 Mio t Kupferschiefererz gewonnen (Knitzschke, 1995).

Bergbauhalden und Verhüttungsrückstände

Das Mansfelder Land ist heute eine typische Bergbaufolgelandschaft. Sie wird geprägt durch die Hinterlassenschaften des Bergbaus und der Erzverhüttung. So existieren weit über 2000 Halden in der Region. Es handelt sich um mittelalterliche Kleinhalden, angelegt um Schürfe im oberflächennahen Kupferschiefer, um kleine und mittlere Schachthalden an Lichtlöchern mit Bergematerial, die großen Spitzkegelhalden der Neuzeit, etliche davon sind höher als 50 m, aufgeschüttet aus mesozoischen und jungpaläozoischen Gesteinen wie Sandstein, Kalkstein, Gips und Ton/Schluffsteinen und schließlich die industriellen Flachhalden mit Kupferschlacke an den Standorten der Rohhütten. Noch zu Zeiten der Erzverhüttung wurden auf Halden im Umfeld der Rohhütten Becken zur Trocknung und Lagerung von Verhüttungszwischenprodukten wie Flugstäuben, metallhaltigen Schlämmen und Fällprodukten angelegt. Diese Produkte dienten ursprünglich der industriellen Weiterverarbeitung. Nach Einstellung der entsprechenden Produktionslinien bestand für sie jedoch keine weitere Verwendungsmöglichkeit, so daß sie nun als hochtoxischer Sondermüll angesehen werden. Im Zuge vorgezogener Maßnahmen zur Gefahrenabwehr werden diese metallhaltigen und radioaktiven Rückstände in den zentralen Deponieteich 10 in Helbra verbracht und hier fachmännisch eingelagert (Schreck, 1997). Große Bedeutung für den Eintrag von Metallen über den Wasserpfad in das Grundwasser hat das über 1000 km lange Stollensystem im Mansfelder und Sangerhäuser Revier, über das ein weitreichender Stoffaustausch möglich ist. Insgesamt beträgt der bergbaulich geschaffene Hohlraum in beiden Revieren 56 Mio m^3 (Knitschke, 1995).

Verbreitungspfade für bergbaugebundene Schadstoffe

Alle Halden im Mansfelder Land und auch die meisten der deponierten metallhaltigen industriellen Zwischenprodukte (Theisenschlamm, Primärflugstaub, Schwelgut, Fällschlamm) unterliegen den natürlichen Witterungseinflüssen wie Regen, Sonneneinstrahlung, Frost und Wind. Hierdurch kommt es zu gesteins- und materialspezifischen Stoffmobilisierungen auf dem Wasser und dem Luftpfad. An verschiedenen Stellen treten am Haldenfuß Sickerwässer mit extrem hohen Metallgehalten aus, so daß eine Wasseraufbereitung durchgeführt werden muß (Schreck, 1996). In oberflächennahen Grundwasserleitern nahe der ehemaligen Metallhütten sind stark erhöhte Metallgehalte festzustellen. Abgespülte Metallschlämme aus der Erzverhüttung finden sich auf sekundärer Lagerstätte in den

Flußauen (Klöck, 1997). Metallhaltige Stäube werden durch Wind in das Umland ausgetragen und sorgen für erhöhte Schwermetallgehalte im Oberboden (Marquardt et al., 1996). Sie finden sich ebenfalls im oberen Meter eines Sedimentkerns, der aus dem Boden des ehemaligen Salzigen Sees bei Wansleben entnommen wurde (Scharf et al., in Vorbereitung). Rezente Verwehungen von lungengängigen Flugstäuben lassen sich bis in Wohngebiete nachweisen, wie durch Staubsammelexperimente in Hettstett gezeigt werden konnte (Franck und Herbarth, 1997).

Geogene und anthropogene Belastung der Gewässer

Der wirkungsvollste Verbreitungspfad für die Inhaltsstoffe des Haldenmaterials, speziell der Schwermetalle, ist das Oberflächenwasser. Dies zeigt sich besonders deutlich an Schadstoffsenken, in denen es zur Akkumulation und Bindung der wassergetragenen Metallfracht kommt. Eine solche Schadstoffsenke ist der Süße See. So weisen Sedimentproben im westlichen Seeteil, wo die Böse Sieben als „Entwässerungskanal" der Mansfelder Mulde einmündet, deutlich erhöhte Schwermetallgehalte auf und speziell Zn, Pb, Cu, Cd und As wird an das Sediment gebunden (2865 mg/kg Zn, 581 mg/kg Pb, 458 mg/kg Cu, 7 mg/kg Cd und 64 mg/kg As, Mittelwerte aus Schreck,1996). Die Metallgehalte der Sedimente am Seeablauf hingegen liegen 12–76 fach niedriger.

Verfolgt man die Metallgehalte im Sediment und im Wasser der Bösen Sieben vom Süßen See nach Westen zum Rand der Mansfelder Mulde hin, so treten die Schadstoffquellen klar hervor: Es sind die Standorte der ehemaligen Kupferrohhütten Helbra und Eisleben. Hier gelangen Schwermetalle in verschiedener Form in die Böse Sieben, einmal als abgeschwemmter Metallschlamm (Theisenschlamm), dann chemisch gelöst über das Haldensickerwasser und schließlich als diffuser Eintrag über die gesamte Ausdehnung des ehemaligen Schmelzhüttenkomplexes zwischen Ahlsdorf und Eisleben. Poggel (1995) hat in einer umfassenden Untersuchung anhand von 44 Sedimentproben aus dem Dippelsbach über die Böse Sieben bis hin zur Einmündung in den Süßen See eine deutliche Dreiteilung des Baches in seiner Schwermetallbelastung festgestellt (Tab. 1): Einen Bereich der **geogenen Grundbelastung** vom Rand der Mansfelder Mulde bis nach Ahlsdorf, einen **anthropogen belasteten Bereich** zwischen Ahlsdorf und Eisleben und einen **Verdünnungsbereich** von Eisleben bis hin zum Süßen See. Bei den verhüttungsrelevanten Elementen Zn, Pb, Cu und Cd sind die Unterschiede deutlich:

Tab. 1: Durchschnittliche Schwermetallgehalte (in mg/kg) von Bachsedimenten aus dem Dippelsbach und der Bösen Sieben in den Bereichen geogene Belastung, anthropogene Belastung und Verdünnung. Rohdaten aus Poggel (1995).

Bereich	Anzahl Proben	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	Ni
Geogene Belastung	11	209	48	37	17,8	1,5	28,3
Anthropogene Belastung	14	1778	435	580	27,7	8,5	28
Verdünnung	19	1389	181	309	19,9	5,5	21,1

An den als Schadstoffemittenten erkannten Hüttenstandorten Helbra und Eisleben sind sehr unterschiedliche Materialien aufgehaldet, die für eine Metallfreisetzung verantwortlich gemacht werden können. In Helbra handelt es sich vorrangig um Kupferschlacke (80%), gefolgt von „grauen Bergen" (Kalk und Mergel, 10%), „schwarzen Bergen" (Schiefer, 6,7%), Sandstein (2,4%) und Gips, Theisenschlamm und Neutraschlamm (jeweils unter 1%, vgl. Abb. 2). Hieraus können die folgenden Inhaltsstoffe freigesetzt werden:

- aus den „schwarzen Bergen" Zn, Pb, Cu und Sulfat
- aus den „grauen Bergen", dem Sandstein und dem Gips Karbonat und Sulfat
- aus der Kupferschlacke Cu (Sulfidtröpfchen)
- aus Theisenschlamm und Flugstaub Schwermetalle, Radioaktivitätsträger, Organika (PAH, Dioxine) und Sulfat
- aus Fällschlämmen der Sickerwasseraufbereitung Zn und Cd

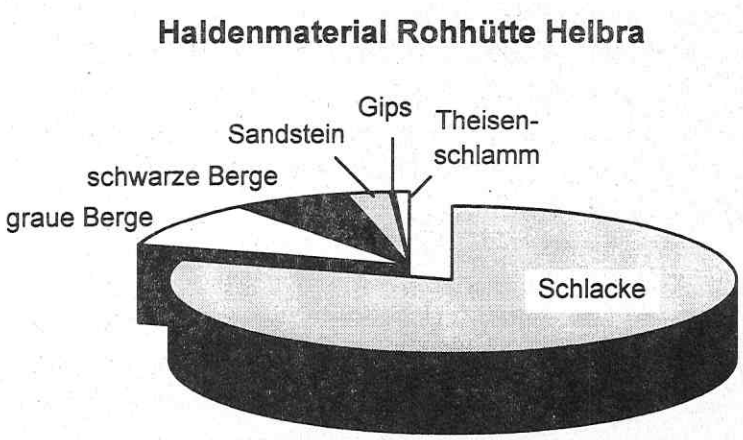


Abb. 2: Anteilige Zusammensetzung des Haldenmaterials am Standort Rohhütte Helbra

Die Lösung und Verbreitung der Metalle aus den Haldeninhaltsstoffen erfolgt vorrangig über das Sickerwasser. Dies wird besonders am Beispiel der Schlackenhalde von Helbra deutlich, wo an verschiedenen Stellen am Haldenfuß Sickerwässer austreten. Besonders hochbelastetes Sickerwasser mit Zinkgehalten von über 2600 mg/l und Sulfatgehalten von knapp 7000 mg/l (siehe Tab. 2) findet sich am Stadtborn bei Hergisdorf. Hier lagerten bis 1996 etwa 78.000 t Theisenschlamm in Entwässerungsbecken auf der Schlackenhalde. Durch Niederschläge kam es zu einer Auswaschung speziell des Zinks, das sich nun im Sickerwasser wiederfindet.

An anderer Stelle dieser Schlackenhalde (Straße Helbra-Wimmelburg) treten ebenfalls Sickerwässer aus, die sich in ihrem Chemismus grundsätzlich von denen des Stadtborns unterscheiden (Tab. 2). Die Zinkgehalte betragen hier lediglich 0,12 mg/l, die Sulfatgehalte 606 mg/l. Auffällig ist der deutlich basische pH-Wert von 8,7 gegenüber pH 6,2 am Stadtborn. Es handelt sich um ein typisches Sickerwasser von

Kupferschlacke, ohne Überprägung durch Inhaltsstoffe anderer Verhüttungsrückstände. Am Stadtborn hingegen bestimmt Theisenschlamm den Chemismus des Sickerwassers.

Nennenswerte Gehalte an Schadstoffen werden auch in das Grundwasser eingetragen. Insbesondere der oberflächennahe Grundwasserleiter (Tiefe: etwa 5 m) ist hiervon betroffen. Tiefere Grundwasserleiter zeigen nur geringe Belastungen. Am Beispiel zweier benachbarter Grundwasserbeobachtungsbrunnen (Pegel 2 und 2A) am Fuße des Teichs 10 in Helbra wird dies deutlich.

Tab. 2: Charakterisierung von Haldensickerwasser (S) und Grundwasser (G) im Bereich der Rohhütte Helbra

Komponente (mg/l)	**Stadtborn (S)** Sept. 1996	**Straße Helbra-Wimmelburg (S)**	**Pegel 2 (G)** Tiefe: 4,77 m	**Pegel 2A (G)** Tiefe: 31,06 m
Zn	2626	0,12	16,54	0,024
Pb	1,9	< 0,1	< 0,0008	< 0,0008
Cu	13,2	0,12	< 0,0003	< 0,0003
Cd	2,8	< 0,05	< 0,0003	< 0,0003
As	n.b.	< 0,08	0,017	< 0,0003
SO_4	6750	606	2325	247
Cl	314	21	463	82
NO_3	76	8,6	96	0,55
pH	6,2	8,7	7,2	6,5

Analytik: UFZ (ICP-AES, ICP-MS und IC), J. Steffen und A. Sawallisch

Auf die anthropogene Belastung des Pegel 2 (quartärer Grundwasserleiter) weisen neben Zink und Arsen auch die hohen Nitratgehalte hin. Pegel 2A mit einer Filterstrecke in der Zersatzzone des Unteren Buntsandsteins hingegen zeigt nur geringe Schadstoffbelastungen.

Kupferschlacke enthält nach GFE (1991) durchschnittlich etwa 50 ppm Uran. Von den Zerfallsprodukten des Urans, speziell dem Radium (^{226}Ra) geht eine Gammastrahlung von etwa 700 Bq/kg TM aus. Durch weiteren Kernzerfall bildet sich das Edelgas Radon (^{222}Rn), das aus der Schlacke entweicht. Radon wird auch aus den im Mansfelder Land massenhaft zum Hausbau verwendeten Schlackesteinen freigesetzt. Nach einer Studie des Bundesamtes für Strahlenschutz (zitiert in GFE, 1991) zu Radonmessungen in Gebäuden der Bergbauregion liegen 90% der untersuchten Häuser unter der Freigrenze von 250 Bq/cbm, 10% aber auch teilweise deutlich darüber. Es wird daher in der Studie empfohlen, Schlackesteine zukünftig nicht mehr zum Hausbau zu verwenden.

Mansfelder Kupferschlacken: Eine Gefahr für die Umwelt?

Im Bereich der Hüttenstandorte Helbra und Eisleben lagern heute etwa 50 Mio t Kupferschlacke und ca. 350.000 t metallhaltiger Schlämme, Flugstäube, Rückstände und Mischmaterialien, ein Mengenverhältnis von 140:1 zu Gunsten der Schlacke. Trotz dieser mengenmäßigen Dominanz sind in den Gewässern, in Böden und

Seesedimenten keine Inhaltsstoffe der Kupferschlacke festzustellen, mit Ausnahme von vereinzelten verwitterungsresistenten Schlackebruckstücken. Das Schadstoffspektrum des Theisenschlammes (Schwermetalle, PAK) hingegen ist nicht nur im Haldensickerwasser und Grundwasser, sondern auch in den Bächen und Seen des Mansfelder Landes einschließlich der Aueböden festzustellen. Wegen der glasigen, teilweise auch krypto- bis mikrokristallinen Struktur der Schlacke ist selbst bei sich verändernden Milieuparametern (Versauerung, Temperaturerhöhung) kaum mit größeren Schadstofffreisetzungen zu rechnen. Die feinkörnigen Schlämme und Stäube hingegen würden schon bei geringer Absenkung des pH-Wertes deutlich mehr Blei und Kupfer freisetzen, als dies heute der Fall ist. Eine Temperaturerhöhung könnte die bakteriellen Aktivitäten zur Oxidation von Metallsulfiden in den Schlämmen erhöhen und somit noch mehr Verbindungen in eine wasserlösliche Form überführen.

Fazit: Gegenüber anderen Reststoffen der Kupferschieferverhüttung werden aus Kupferschlacke wenig Inhaltsstoffe an die Umwelt abgegeben. Ihr Beitrag an den nachgewiesenen Schwermetallbelastungen im Sickerwasser, Grundwasser, in den Bächen und auch in den Sedimenten des Süßen Sees ist gering.

Literatur

EISENHUTH, K.H. und KAUTZSCH, E. (1954): Handbuch für den Kupferschieferbergbau, 335 S., Fachbuchverlag Leipzig

FRANCK, U. und O. HERBARTH (1997): Morphological investigations of respirable dust by means of electron microscopy. International symposium on health effects of particulate matter in ambient air. 23-25 April 1997, Prague

GFE GMBH (1991): Altlastenkataster Südregion, Phase 2. Pilotprojekt Helbra: Bericht über die Ergebnisse der Untersuchungen zur radiologischen Exposition. Projektbericht

KLÖCK, W. (1997): Geochemische Untersuchungen zur Schwermetallbelastung und zum Schwermetalltransport in den Bachsedimenten der Glume und der Bösen Sieben. Studie MLU Halle, Institut für Geologische Wissenschaften, unveröffentlicht

KNITZSCHKE, G. (1995): Metall- und Produktionsbilanz für die Kupferschieferlagerstätte im südöstlichen Harzvorland. In: Jankowski, G. (Hrsg.) Zur Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaus, S. 270-284, GDMB-Informationsgesellschaft, Clausthal-Zellerfeld

KNITZSCHKE, G. und JANKOWSKI, G. (1995): Die geologischen Verhältnisse. In: Jankowski, G. (Hrsg.) Zur Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaus, S. 2-29, GDMB-Informationsgesellschaft, Clausthal-Zellerfeld

LORENZ, R. (1994): Erfahrungen, Versuche und Konzepte zur Verwertung des Theisenschlamms.- In: Sanierungsverbund e.V. Mansfeld (Hrsg.) Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium „Theisenschlamm", 44 S., Mansfeld

MARQUARDT, R.; SCHRECK, P. und ST. JAHN (1996): Migrationspfade von Schwermetallen deponierter Flugstäube (Theisenschlamm) aus Haldenkörpern der Rohhütte Helbra, Mansfelder Revier. In: Ber. Dtsch. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral. **8**,1: 181, Stuttgart

POGGEL, M. (1995): Schwermetalle in den Bachsedimenten des Dippelsbaches und der Bösen Sieben im Mansfelder Kupferschieferrevier. Unveröffentl. Diplomarbeit, Geographisches Institut Universität Köln

SCHRECK, P. (1996): Zur Mobilisierung und Verbreitung von Schadstoffen aus den Halden des Kupferschieferbaues im Mansfelder Land. In Meinicke K P und Ebersbach W (Hrsg.): Bergbau- und Umweltgeschichte in Mitteldeutschland (Tagungsband), IVBB, S. 111-116, Halle

SCHRECK, P. (1997): Environmentally sustainable disposal of radioactive sludge rich in heavy metals from copper shale smelting in Central Germany - a case history. In: Marinos PG, Koukis GC, Tsiambaos GC and GC Stournaras (eds.) International IAEG Symposium "Engineering Geology and the Environment", Athen 1997, vol.2, pp 2145-2149, Balkema, Rotterdam

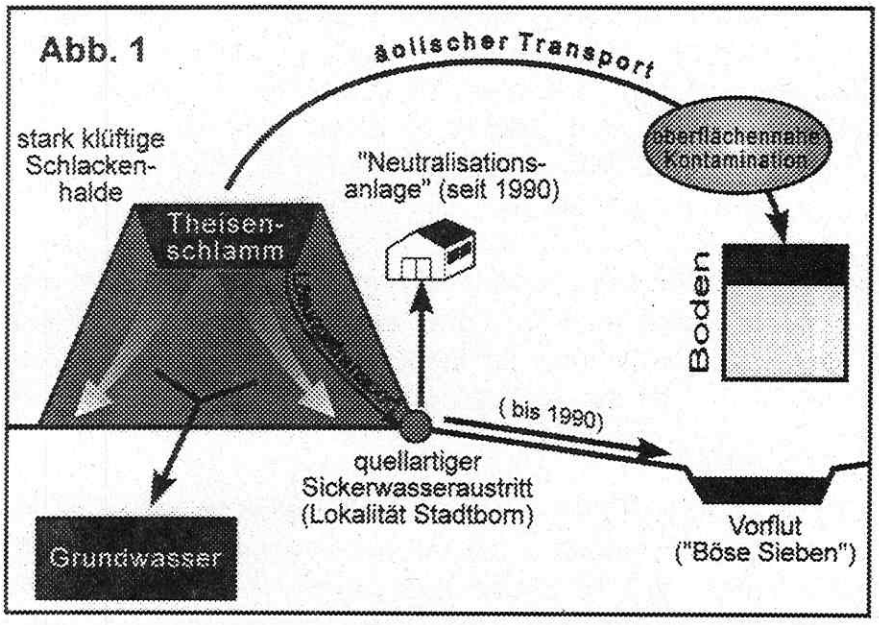
Schwermetallmobilisierung in typischen Haldenkomponenten am Standort Helbra, Mansfelder Kupferschieferrevier

St. Jahn[1], G. Matheis[1], P. Schreck[2]

[1]Technische Universität Berlin, FG Lagerstättenforschung
[2] UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Hydrogeologie

Einleitung

Seit einigen Jahren ist bekannt, daß die am Fuß der Schlackenhalde der ehemaligen Rohhütte Helbra austretenden Wässer extrem hohe Gehalte an Zink und anderer Schwermetalle führen. Während am Ende des Jahres 1995 am Sickerwasseraustritt Stadtborn Zn-Gehalte von 3.507 mg/l auftraten, wurden im September 1996 noch 2.630 mg/l Zn, 13,2 mg/l Cu, 1,9 mg/l Pb, 2,8 mg/l Cd sowie 6.750 mg/l SO_4^{2-} und 314 mg/l Cl^- gemessen (Schreck, 1996). Ferner stellte sich heraus, daß Schwermetalle in Form von Theisenschlammpartikeln auch über den Luftpfad ausgetragen werden (Marquardt, 1997); darüber hinaus ist ein Metalleintrag in das oberflächennahe Grundwasser festzustellen (Schreck, 1997; siehe dazu Abb.1). Da der Haldenkörper neben den Schlacken aus weiteren Verhüttungs- und Bergbauprodukten besteht, ist eine Analyse dieser unterschiedlichen Haldenkomponenten in Bezug auf ihr potentielles Schadstofffreisetzungsvermögen unter den lokalen klimatischen Konditionen unabdingbar.



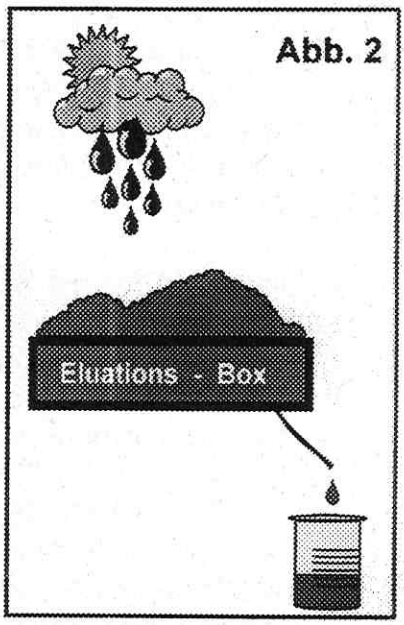


Abb. 1: Generalisiertes Schema zur Schadstofffreisetzung im Bereich der Halden der Rohhütte Helbra.

Abb. 2: Schema zur Wirkungsweise der Eluation.

Haldenkomponenten

Neben weiteren Verhüttungsprodukten (z.B. Eisensauen) und Bauschutt sind vor allem die folgenden Haldenmaterialien interessant, die einerseits aufgrund der am Standort anfallenden Menge, andererseits wegen ihrer hohen Gehalte an Schwermetallen für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen ausgewählt wurden:

- Kupferschiefer: Auf dem Areal der Rohhütte Helbra sind zwei verschiedene Typen aufgehaldet; einerseits Kupferschiefer-Reicherze (Fremderze), die für Aufbereitungsversuche angeliefert wurden, andererseits Kupferschiefer-Armerze (Synonyme sind Ausschläge, Schwarze Berge), deren Kupfergehalte für eine Verhüttung zu gering waren. Für den Eluierungsversuch wurde Kupferschiefer-Reicherz verwendet.

- Rohhüttenschlacke: Diese Komponente ist mit 80-90 Vol-% die dominierende im Haldenareal der Rohhütte Helbra. Die verwendete Schlacke war frisch gebrochen und sortiert und hatte eine Korngröße von maximal 25 mm. Sekundärminerale (vgl. Witzke & Pöllmann, 1996) waren häufiger zu beobachten.

- Graue Berge: Bei den Grauen Bergen handelt es sich um das Hangende der Kupferschiefervererzung, also meist Zechsteinkalk, der aus fördertechnischen Gründen mitgewonnen wurde. Es sind eine Reihe von Erzmineralen bekannt (Jankowski, 1996), die zum Teil (auch mit ihren Sekundärmineralen) beobachtet wurden.

- Theisenschlamm wurde nach der Schließung der Bleihütte in Hettstedt (1971) in verschiedene Becken ohne basale Abdichtung eingespült. Dieser Schlamm lagert heute, soweit er nicht in den klüftigen Schlackenkörper migriert sind, sämtlich im "Teich 10", einer Monodeponie auf dem Gelände der Rohhütte Helbra. Bei der Umlagerung aus verschiedenen Becken und Teichen in diese Deponie sind dabei auch Mischmaterialien erfaßt worden, so daß es sich nun bei dem Inhalt des Teichs 10 um keinen reinen Theisenschlamm mehr handelt.

- Schwelgut ist ein geschwelter, d.h. dekarbonisierter Theisenschlamm. Es wird momentan unter einer Geotextil-Abdeckung auf der westlichen Schlackenhalde gelagert. Das für den Versuch verwendete Schwelgut stammt aus randlichen Bereichen dieser Aufhaldungen und dürfte bereits partiell Auslaugungsvorgängen unterworfen gewesen sein.

- Der Neutralisationsschlamm ist ein Fällprodukt der "Neutralisationsanlage", in welcher seit 1991 das am Stadtborn und zwei weiteren Stellen gefaßte Haldensickerwasser einer Reaktion mit $Ca(OH)_2$ unterzogen wird. Die entstehenden Schlämme sind Mischungen aus Zn-Hydroxid und Gips und werden in einen Schlammteich unmittelbar neben dem "Teich 10" verspült.

Wie die mittels RFA analysierten Metallgehalte (Tab.1) zeigen, ist bei den einzelnen Materialien von einem differzierten Schadstoffpotential auszugehen. Schwelgut, Theisenschlamm und Neutralisationsschlamm weisen die höchsten Schwermetall-

mengen (19,9 und 20,8 bzw. > 50 Gew.%) auf, während Schlacke, Graue Berge und Kupferschiefer deutlich geringere Schwermetallmengen tragen.

Tab. 1 Schwermetall- und SO_3-Gehalte (RFA-Pulvertablette) der einzelnen Haldenmaterialien

Element		Schlacke	Theisen-schlamm	Schwelgut	Kupfer-schiefer	graue Berge	Neutra-schlamm
Ag	ppm	4,6	214	416	31	< 2	< 2
As	ppm	2,8	6.674	12.587	27	6,8	115
Bi	ppm	< 3	212	602	1,2	< 3	59
Cd	ppm	1,2	451	457	52	9,8	622
Co	ppm	69,3	72	33	47	8,8	291
Cr	ppm	232,8	201	198	< 4	60	6,0
Cu	ppm	1.635,5	10.117	2.189	4.763	166	4.750
Hg	ppm	< 2	156	295	< 2	< 2	< 2
Mo	ppm	74,2	330	554	98	3,2	2,5
Ni	ppm	66,8	132	91	104	28	341
Pb	ppm	172,0	95.772	144.628	4.713	575	308
Sb	ppm	9,7	2.050	3.869	16	7,5	153
Se	ppm	< 3	311	615	16	< 3	< 3
Sn	ppm	67,6	7.672	16.667	54	12	24
Th	ppm	< 8	94	69	< 8	< 8	< 8
Tl	ppm	< 2,5	137	213	2,8	< 2,5	< 2,5
U	ppm	43,0	31	12	16	3,7	9,6
V	ppm	582,0	377	410	460	71	13
SO_3	Gew.-%	0,31	31,2	16,8	3,61	0,40	5,72
Zn	Gew.-%	0,28	8,3	1,5	1,02	0,16	53,55

Eluationsversuche

Neben den unterschiedlichen Gehalten an einzelnen Schwermetallen unterscheiden sich die Komponenten vor allem in der Korngröße und damit in ihrer reaktiven Oberfläche. Während Theisenschlamm, Schwelgut und Neutralisationsschlamm Korngrößen im Mikrometerbereich aufweisen, liegen Schlacken, Kupferschiefer und Graue Berge stückig vor. Für die Eluationsversuche wurden Kunststoffbehälter mit den Abmessungen 0,5 x 0,4 x 0,15 m unter freiem Himmel in der Nähe der Neutralisations-anlage bei Helbra aufgestellt, so daß ca. 30 Liter Material einer jeden Haldenkomponente zur Eluierung verfügbar war. Das Prinzip eines Eluierungs-versuches ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Zur Untersuchung kamen Eluate aus vier Sequenzen. Die Probenahme erfolgte in den Monaten September bis Dezember 1996 etwa alle 4 Wochen, wobei in Abhängigkeit von der Korngröße der Proben und ihrer Wasserbenetzbarkeit Eluat-Ausbeuten zwischen 0 Litern (Schwelgut, 1. Sequenz) und 2 Litern (z.B. aus der Schlacke) gewonnen wurden.

Es fällt auf, daß alle sechs Haldenkomponenten anfänglich nachweisbare Mengen an Schwermetallen im Eluat zeigen (Tab. 2, Abb. 3). Das liegt zum einen an der Freisetzung der Schwermetallionen aus den in den Materialien vorliegenden charakteristischen Bindungen. Andererseits muß davon ausgegangen werden, daß eine gewisse Menge der Schwermetalle via Lufteintrag in die einzelnen Haldenkom-ponenten gelangte und als feiner Staub abgelagert wurde. Desweiteren stammt die Rohhüttenschlacke aus jenen Bereichen der Halde um den ehemaligen Teich 9,

welche intensiv mit migrierten Theisenschlammpartikeln durchsetzt sind. Deshalb sind gerade im ersten Durchgang durch die wahrscheinlich komplette Laugung der Stäube sowie der feinen Theisenschlamm-Beläge auch bei Komponenten wie der Schlacke meßbare Mengen an Schwermetallen im Eluat vorhanden. Ähnliches gilt sinngemäß für die in den Schlackenpartikeln vorhandenen Sekundärminerale (vgl. Witzke & Pöllmann, 1996), welche teilweise ebenfalls laugbar sind.

Tab. 2: Physikalische Parameter und Elementgehalte im Eluat aus den einzelnen Haldenkomponenten (alle Elementgehalte in mg/l, Leitfähigkeit in µS/cm)

Parameter Element	Sequ.	Schlacke	Theisen-schlamm	Schwel-gut	Kupfer-schiefer	graue Berge	Neutra-schlamm
pH	1	7,5	4,2	n.d.	6,5	6,7	6,7
pH	2	6,6	4,3	2,7	6,3	6,5	6,3
pH	3	7,5	4,9	2,7	6,9	6,4	6,5
pH	4	7,5	5,7	2,8	6,7	6,7	6,9
Leitfähigk.	1	854	12.340	n.d.	3.250	1.690	9.300
Leitfähigk.	2	420	12.760	n.d.	2.520	1.430	7.660
Leitfähigk.	3	396	10.930	4.560	2.840	700	5.720
Leitfähigk.	4	305	6.100	1.945	1.758	566	3.200
$(SO_4)^{2-}$	1	105	14.100	n.d.	1.985	208	6.172
$(SO_4)^{2-}$	2	49	15.400	4180	1.667	109	4.846
$(SO_4)^{2-}$	3	95	12.300	4150	1.605	101	3.648
$(SO_4)^{2-}$	4	94	7.580	1892	1.080	180	2.102
Cl^-	1	29	337	n.d.	53	54	419
Cl^-	2	2,5	283	33	6,4	9,1	246
Cl^-	3	2,4	266	15	7,3	4,4	101
Cl^-	4	1,2	111	5,2	2,1	2,7	23
Kalium	1	24	575	n.d.	44	23	249
Kalium	2	5,8	635	69	26	8,9	169
Kalium	3	4,5	605	57	27	5,0	78
Kalium	4	2,3	351	21	15	2,3	19
Kupfer	1	0,1	0,3	n.d.	0,2	0,1	0,1
Kupfer	2	0,1	0,2	98	0,2	0,1	0,1
Kupfer	3	0,1	0,1	125	0,1	0,1	0,1
Kupfer	4	< 0,1	< 0,1	44	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Blei	1	< 0,1	4,4	n.d.	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Blei	2	< 0,1	5,8	2,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Blei	3	< 0,1	4,9	2,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Blei	4	< 0,1	1,1	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zink	1	0,1	5.270	n.d.	6,2	0,1	5,7
Zink	2	0,1	6.370	522	8,4	0,1	7,2
Zink	3	0,1	5.910	601	9,4	0,1	3,1
Zink	4	< 0,1	2.980	194	10,2	< 0,1	5,0
Cadmium	1	< 0,1	9,3	n.d.	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cadmium	2	< 0,1	11,8	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cadmium	3	< 0,1	10,6	1,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cadmium	4	< 0,1	5,0	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Wie die tabellierten Gehalte in den Eluaten der vier Probenahmesequenzen zeigen, nehmen bei allen Haldenkomponenten sowohl die Kationen als auch die Anionen sowie die elektrische Leitfähigkeit mit der Zeit ab. Die Gründe dafür liegen in der schnellen Mobilisierung bereits verwitterter Halden- bzw. Mineralpartikel und der dadurch bedingt nachlassenden Verfügbarkeit der Schwermetallionen. Aus der Schlacke sind Schwermetalle, neben den bereits erwähnten Stäuben, Theisenschlammpartikeln und Sekundärmineralen, generell auch aus den Erztröpfchen an Bruchkanten laugbar. Da deren Zahl begrenzt ist, sind abnehmende Gehalte der analysierten Elemente in jedem neuen Eluat zwangsläufig. Für die Grauen Berge und die in ihnen enthaltenen Erzminerale gilt das für die Schlacke Gesagte sinngemäß ebenfalls. Das selbe Verhalten ist auch für die feinkörnigen Komponenten Theisenschlamm, Schwelgut und Neutralisationsschlamm zu erwarten. In diesen Materialien haben sich in kurzen Trockenphasen Schwundrisse gebildet, von denen ausgehend die Laugung bevorzugt stattfand. Im Gegensatz zur Schlacke dürften aber nach der jahreszeitlich bedingten Naßperiode im Herbst und Winter in der im Frühjahr einsetzenden Trockenperiode neue Risse entstehen, von denen wiederum eine starke Laugung ausgehen wird.

Der Kupferschiefer wiederum steht, was seine physikalische Verwitterbarkeit betrifft, im markanten Gegensatz zu allen anderen Komponenten. Seine relativ kleinen Partikel blättern entlang der basalen Spaltbarkeit des Kupferschiefers auf und führen so zu einer ständigen Oberflächenzunahme mit einer damit verbundenen Erhöhung der Zahl der erreichbaren Erzmineralpartikeln. Insofern müßten allerdings die Gehalte aller laugbaren Elemente im Eluat analog wie beim Zink zunehmen. Daß dies nicht so ist (vgl. die Elemente Kupfer und Blei), hat seine Ursache in der unterschiedlichen Mobilität der Metallionen bei den gegebenen Eh-pH-Werten. Für die Komponenten in den Eluationsboxen können, wie für die Halden, im allgemeinen oxidierende Bedingungen und ein Regenwasser-pH-Wert zwischen 6 und 7 (vgl. Marquardt, 1997) angenommen werden. In einem solchen Milieu ist im System „Metall-C-S-O-H" allein das Zink mobil, während Kupfer und Blei stabile Karbonate bzw. Sulfate bilden. Blei wird bei Anwesenheit von Schwefel erst bei pH-Werten < 1 ionar als Pb^{2+} mobil, bei Schwefelabwesenheit im System wäre für eine Blei-Mobilisierung immer noch ein pH-Wert < 5 nötig (Brookins, 1988). Es sei nebenbei darauf hingewiesen, daß sich Cadmium wie Zink und Thallium wie das Blei verhält, so daß unter den gegeben Bedingungen ebenfalls eine Mobilisierung von Cadmium stattfindet, während das Thallium wahrscheinlich in stabile Phasen eingebaut wird.

Die damit verbundenen Dimensionen der Schwermetallmobilisierung zeigen sich besonders deutlich in den Eluaten des Theisenschlammes (Tab. 2) und belegen damit eindeutig die Herkunft der Schwermetallgehalte in den Sickerwässern am Stadtborn aus dem ehemaligen Teich 9. Insgesamt zeigt sich, daß die Schlacke sowohl vom Gesamtschwermetallinventar als auch von der Eluierbarkeit zu den Haldenkomponenten mit geringerem Gefahrenpotential gehört.

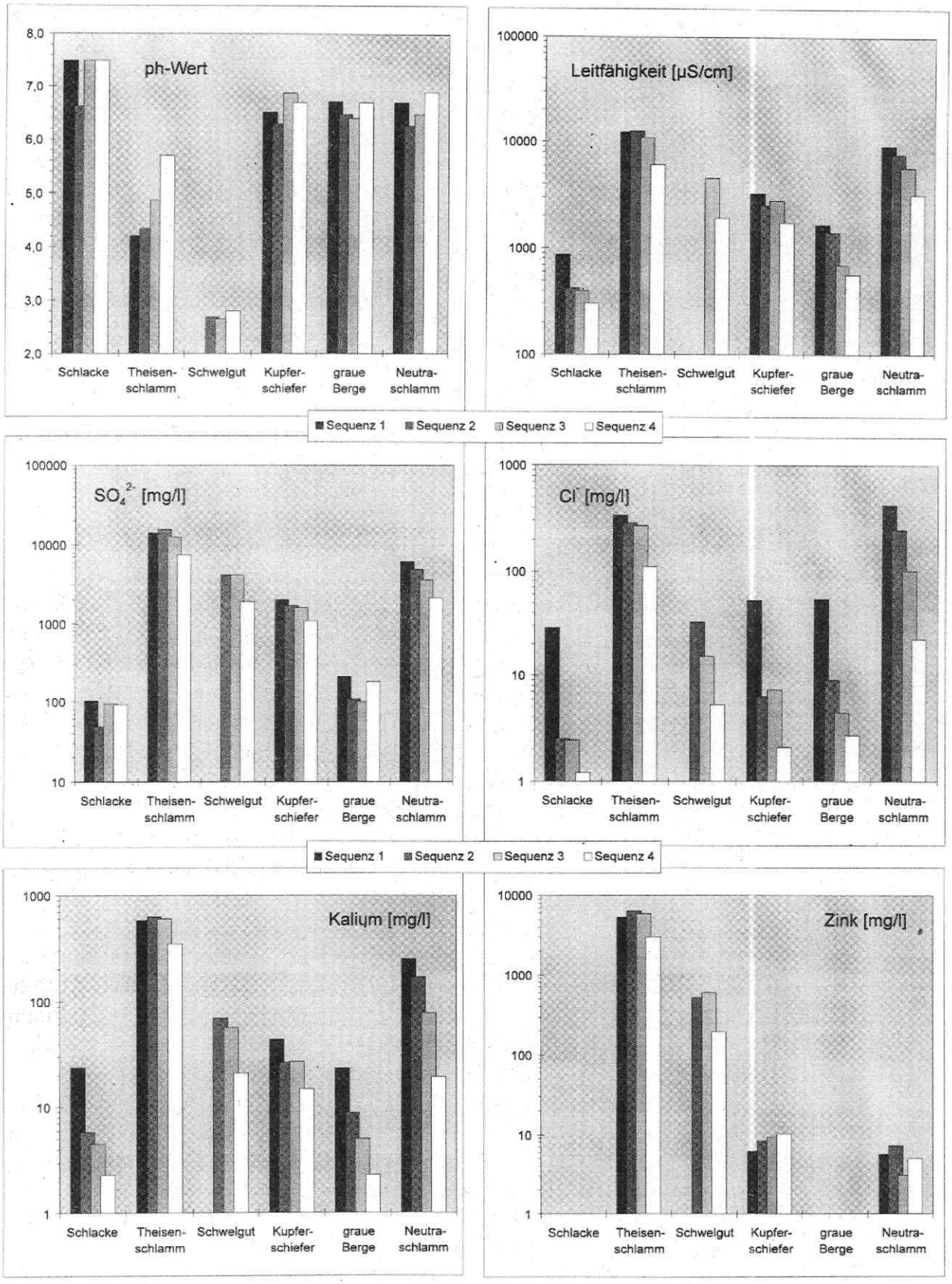


Abb. 3: Darstellung physikalischer Parameter und der Gehalte von Sulfat, Chlorid, Kalium und Zink in den einzelnen Eluierungssequenzen

Literatur

BROOKINS, D.G. (1988): Eh-pH diagrams for geochemistry. 176 p., Berlin-Heidelberg-New York (Springer)

JANKOWSKI, G. (Bearb.) (1996): Zur Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaus. 366 S., Clausthal-Zellerfeld (GDMB)

MARQUARDT, R. (1997): Mobilität und Transportwege von Schwermetallen deponierter Flugstäube (Theisenschlamm) aus Haldenkörpern der Rohhütte Helbra, Mansfelder Land. Unveröffentlichte Diplomarbeit, 90 S., Technische Universität Berlin

MARQUARDT, R.; SCHRECK, P. und ST. JAHN (1996): Migrationspfade von Schwermetallen deponierter Flugstäube (Theisenschlamm) aus Haldenkörpern der Rohhütte Helbra, Mansfelder Revier. In: Ber. Dtsch. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral. **8**: 181, Stuttgart

SCHRECK, P. (1996): Zur Mobilisierung und Verbreitung von Schadstoffen aus den Halden des Kupferschieferbergbaues im Mansfelder Land. In: MEINICKE, K.P. & EBERSBACH, W. (Hrsgb.): Bergbau- und Umweltgeschichte in Mitteldeutschland (Tagungsband), IVBB, Halle

SCHRECK, P. (1997): Environmentally sustainable disposal of radioactive sludge rich in heavy metals from copper shale smelting in Central Germany - a case history. In: MARINOS PG, KOUKIS GC, TSIAMBAOS GC and GC STOURNARAS (eds.) International IAEG Symposium "Engineering Geology and the Environment", Athen 1997, vol.2, pp 2145-2149, Balkema, Rotterdam

WITZKE, T.; PÖLLMANN, H. (1996): Mineralneubildungen in Schlacken des Mansfelder Reviers. In: Ber. Dtsch. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral. **8**: 316, Stuttgart

Sekundärmineralbildungen in Kupferschlacke als Indikator für Schwermetallmobilisierung und -fixierung

Thomas Witzke

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Mineralogie

Einleitung

Sekundärminerale aus den Schlacken der Kupferschieferverhüttung im Mansfelder Gebiet wurden untersucht, um Informationen über die Mobilisierung von Schwermetallen zu erhalten. Analysiert wurden Proben von der Kupferkammer-Hütte Hettstedt, der Saiger-Hütte Hettstedt, der Eckardt-Hütte Mansfeld und der Rohhütte Helbra. Die Untersuchungen erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie und chemischer Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Primäre Phasen in der Schlacke

Die Schlacken enthalten neben glasigen Bestandteilen und verschiedenen Silikaten wie Diopsid, Fayalit oder Willemit auch Sulfid- und Elementtröpfchen. Die in der Schlacke noch vorhandenen Gehalte von etwa 0,2 % Kupfer und Zink sowie 0,02 % Blei sind im wesentlichen in diesen Tröpfchen konzentriert. Die Größe der Tröpfchen liegt im allgemeinen unter 1 mm, gelegentlich erreichen sie auch cm-Größe. Bei der Verwitterung der Schlacke auf den Halden bilden diese Tröpfchen den Ausgangspunkt für die Entstehung von Sekundärmineralen. Bei der Bildung von Sekundärmineralen spielen silikatisch gebundene Schwermetalle keine Rolle.

Als primäre Phasen in den Element- bzw. Sulfidtröpfchen konnten bisher elementares Kupfer und Blei, Messing, eine Cu-Sn-Legierung, Djurleit, Digenit, Bornit, Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit nachgewiesen werden. Eine Übersicht der primären Phasen wird in Tabelle 1 gegeben.

Sekundärbildungen in der Schlacke

Als Sekundärminerale sind alle die Phasen zu verstehen, die sich nach der Erstarrung der Schlacke durch Alterationsvorgänge, besonders durch die Einwirkung von Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid, gebildet haben. Es konnten Sekundärminerale mit den Kationen Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+} und den Anionen SO_4^{2-}, Cl^{-}, CO_3^{2-}, S^{2-}, SeO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} nachgewiesen werden. Daneben treten als Neubildungen auch einige Elementminerale auf.

Die Sekundärminerale sind ein Ergebnis von Mobilisierungsprozessen infolge Alteration und gleichzeitig Ergebnis von Fixierungsprozessen, die mobilisierte Elemente einer Migration zunächst entziehen. Die Fixierung erfolgt jedoch nur, wenn die Voraussetzungen zur Bildung bestimmter Minerale gegeben sind (Konzentration,

pH- und Eh-Werte). Die sich im Verlauf der Alteration ändernden Bedingungen äußern sich durch eine Abfolge verschiedener Sekundärminerale.

Die Alterationsprozesse lassen sich in drei Stadien unterteilen, ohne daß hier jedoch scharfe Grenzen erkennbar sind. Diese drei Stadien repräsentieren eine Tendenz von niedrigen zu hohen Eh-Werten und vom sauren zum basischen Milieu. Bei beginnender Alteration unter reduzierenden Bedingungen bilden sich vor allem Elemente und Chloride wie Blei, Silber, Kupfer, Nantokit (CuCl), Cotunnit, aber auch Fe^{2+}-Hydroxide wie der sogenannte „Grüne Rost" ($[Fe^{2+}_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}][(OH,Cl)_2(H_2O)_n]$). Die neu gebildeten Elemente finden sich in Kristallen oder drahtförmigen Aggregaten in Hohlräumen in der Schlacke und unterscheiden sich damit deutlich von den primären Elementtröpfchen in der Matrix.

Bei fortschreitender Alteration steigt der Eh-Wert und es dominieren unter den neugebildeten Phasen Sulfate, Oxichloride, Oxide und Arsenate. Beispiele dafür sind Gips, Brochantit, Anglesit, Atacamit, Connellit, Cuprit, Lithargit oder Ludlockit. Auch früher gebildete Sekundärminerale können der Verwitterung unterliegen. So ist z.B. der Nantokit durch Clinoatacamit verdrängt worden und der Grüne Rost hat sich durch Oxidation des Fe^{2+} in eine röntgenamorphe Phase umgewandelt.

Das dritte Stadium ist durch die bevorzugte Bildung von Karbonaten gekennzeichnet. Besonders häufig treten Aragonit, Monohydrocalcit und Malachit auf. Karbonate finden sich vor allem an der Oberfläche der Schlackebrocken.

Bedingt durch Inhomogenitäten und unterschiedliche Wegsamkeiten können sich die Eh- und pH-Bedingungen in der Schlacke schon auf kleinem Raum stark ändern. Daß es sich hier um ein sehr komplexes System handelt, wird an der großen Anzahl nachgewiesener Sekundärminerale deutlich. Sekundärminerale finden sich fast immer in unmittelbarer Nähe primärer Elemente oder Sulfide auf schmalen Rissen und in Hohlräumen in der Schlacke sowie auf der Oberfläche von Schlackebrocken. Die Migrationswege für die Kationen liegen im mm- bis cm-Bereich.

Sekundärbildungen am Stadtborn von Helbra

Untersucht wurden weiterhin Sekundärbildungen als Absatz aus einer Quelle, dem sogenannten Stadtborn, aus der Halde der Rohhütte Helbra. Dieses Wasser ist durch die auf der Halde befindliche Deponie von Theisenschlamm stark mit Zink belastet. SCHRECK (1996) fand 3500 ppm Zn im Wasser. Durch die inzwischen erfolgte Beräumung der Deponie sanken die Zn-Gehalte auf 2300 ppm am Quellaustritt (Dez. 1996). Aus dem Wasser fällt Glaucocerinit, $[Zn_{8-X}Al_X(OH)_{16}][(SO_4)_{X/2}(H_2O)_9]$, in hellgrünlichen Krusten aus. Die Krusten erreichen bis mehrere mm Dicke. Bei Trockenheit entwässert das Material zu einer bisher unbenannten Phase mit maximal 6 H_2O pro Formeleinheit. Weiterhin treten als Ausfällungsprodukte Gips und amorphe Phasen auf. Die Gehalte an Zn, Cu und Al in dem Quellwasser sinken auf einer Fließstrecke von etwa 50 m um 5 - 15%. Für eine intensivere Ausfällung von Zn ist offenbar der Gehalte an Al (22.7 ppm) zu gering und die Fließgeschwindigkeit zu hoch.

Glaucocerinit gehört zu einer Gruppe von hybriden Schichtstrukturen, die Schwermetalle wie Zn, Cu, Co, Ni fixieren können.

Schlußfolgerungen

Die Untersuchung der Sekundärminerale gibt Aufschluß über die auf der Halde infolge von Alterationsprozessen mobilisierten Schwermetalle. Ein Teil davon wird durch die Bildung von Sekundärmineralen wieder fixiert. Die Ergebnisse sind auch für die Interpretation von Laugungsversuchen von Bedeutung, da nur ein Teil dessen, was mobilisiert wird, auch die Halde verläßt. Die Bildung von Sekundärmineralen infolge von Fixierungsprozessen ist ein hier meist nicht berücksichtigter Faktor.

Danksagung

Die ICP-Analysen der Wasserproben vom Stadtborn führte freundlicherweise Dr. T. Schumann (Institut für Geologische Wissenschaften, Halle) durch.

Literatur

SCHRECK, P. (1996): Zur Mobilisierung und Verbreitung von Schadstoffen aus den Halden des Kupferschieferbergbaues im Mansfelder Land. In: MEINICKE, K.P. & EBERSBACH, W. (Hrsgb.): Bergbau- und Umweltgeschichte in Mitteldeutschland (Tagungsband), IVBB, Halle

Anhang

Tab. 1: Primäre Phasen aus den Schlacken des Mansfelder Reviers

Kupfer	Cu
Messing	(Cu,Zn)
Blei	Pb
unbenannt	Cu-Sn-Phase
Djurleit	$Cu_{31}S_{16}$
Digenit	Cu_9S_5
Bornit	Cu_5FeS_4
Sphalerit	ZnS
Chalkopyrit	$CuFeS_2$
Galenit	PbS
Willemit	Zn_2SiO_4
Fayalit	Fe_2SiO_4
Diopsid	$CaMgSi_2O_6$
Hardystonit/Åkermanit	$Ca_2ZnSi_2O_7$ / $Ca_2MgSi_2O_7$

Tab. 2: Sekundärminerale aus den Schlacken des Mansfelder Reviers

Kupfer	Cu
Silber	Ag
Blei	Pb
Schwefel	S
Acanthit	Ag_2S
Covellin	CuS
Cotunnit	$PbCl_2$
Atacamit	$Cu_2(OH)_3Cl$
Clinoatacamit	$Cu_2(OH)_3Cl$
Connellit	$Cu_{19}Cl_4SO_4(OH)_{32}\cdot 3\ H_2O$
Diaboleit	$CuPb_2Cl_2(OH)_4$
Boleit	$Ag_9Cu_{24}Pb_{26}Cl_{62}(OH)_{48}$
Gordait	$Zn_4Na(OH)_6Cl(SO_4)\cdot 6\ H_2O$
Phosgenit	$Pb_2CO_3Cl_2$
unbenannt	Pb-Cu-Oxichlorid
unbenannt	Pb-Oxichlorid
Cuprit	Cu_2O
Tenorit	CuO
Zinkit	ZnO
Lithargit	PbO
Massicotit	PbO
Spangolit	$Cu_6Al(OH)_{12}Cl(SO_4)\cdot 3\ H_2O$
unbenannt	"Grüner Rost"
Calcit	$CaCO_3$
Aragonit	$CaCO_3$
Cerussit	$PbCO_3$
Malachit	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$
Hydrocerussit	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
Brianyoungit	$Zn_{12}(CO_3)_3(SO_4)(OH)_{16}$
Monohydrocalcit	$CaCO_3\cdot H_2O$
Palmierit	$(K,Na)_2Pb(SO_4)_2$
Anglesit	$Pb(SO_4)$
Linarit	$CuPb(SO_4)(OH)_2$
Elyit	$CuPb_4(SO_4)(OH)_8$
Antlerit	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$
Brochantit	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Lanarkit	$Pb_2O(SO_4)$
Gips	$CaSO_4\cdot 2\ H_2O$
Posnjakit	$Cu_4(SO_4)(OH)_6\cdot H_2O$
Langit	$Cu_4(SO_4)(OH)_6\cdot 2\ H_2O$
Ktenasit	$(Cu,Zn)_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot 6\ H_2O$
Namuwit	$(Zn,Cu)_4(SO_4)(OH)_6\cdot 4\ H_2O$

Tab. 2 Fortsetzung

Serpierit	$Ca(Cu,Zn)_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3\ H_2O$
Chalcomenit	$Cu(SeO_3) \cdot 2\ H_2O$
unbenannt	$Pb_4O_3(SO_4) \cdot H_2O$
unbenannt	Cu-K-Sulfat
Ludlockit	$(Fe,Pb)As^{5+}{}_2O_6$
Vivianit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$
unbenannt	$CuHAsO_4$?
unbenannt	Cu-Cl-Arsenat ?

Phasenbestand, Gefüge und Spurenelementgehalt sowie Elution von Kupferrohhüttenschlacken (Helbra/Eisleben)

K. Galonska

Universität Leipzig
Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaften

Zielstellung

Im Verlaufe der metallurgischen Prozesse werden nicht nur die basischen (CaO, FeO, MnO, MgO) und sauren (SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5, Fe_2O_3) Oxide verschlackt, sondern auch eine erhebliche Anzahl von Spurenelementen (z.B. Cr, Ni, Co, Pb,...). Diese Arbeit soll Aussagen über die Gehalte der einzelnen Spurenelemente in den Schlacken, ihre Fixierung in den Schlackephasen und ihre mögliche Mobilisierung unter Umwelteinflüssen erbringen. Die Spurenelementgehalte ausgewählter Schlacken wurden mittels klassischer AES ermittelt. Zur Einschätzung der Mobilisierbarkeit der Spurenelemente wurden Elutionsversuche (stationäre und Titrationsversuche) durchgeführt. Aus den Untersuchungen sollen Schlußfolgerungen zum Langzeitverhalten der Schlacken bei Deponielagerung bzw. Nutzung dieser als Bauzuschlagsstoffe gezogen werden.

Charakteristik der Proben

Die hier untersuchten Kupferrohhüttenschlacken des Mansfeldkombinates von Halden in Helbra und Eisleben wurden mir von der HSV Helbraer Schlackenverwertung GmbH & Co KG zur Verfügung gestellt. Sie wurden im Juli 1994 von Schlackehalden entnommen, die schon einige Jahrzehnte (20 bis 40 Jahre) atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt waren. An ihnen konnten makroskopisch im wesentlichen keine Verwitterungserscheinungen festgestellt werden. In der folgenden Tabelle sind die Fundorte und wichtigsten makroskopischen Merkmale der einzelnen Proben zusammengefaßt:

Tab. 1: Fundorte und wichtigste makroskopische Merkmale der Proben

Probe	Fundort	makroskopische Beschreibung
Cu1	Helbra (Hüttengelände)	glasig, schwarz, plattig, schnell erstarrt
Cu2a	Helbra (Hüttengelände - Nähe Aufbereitungsanlage)	hauptsächlich glasig, z.T. kristalline Schlieren, schwarz, Sammelprobe, auf 1-10cm gebrochen
Cu2b	Helbra (Hüttengelände - Nähe Aufbereitungsanlage)	kristallin, mattschwarzes Handstück
Cu3	Schlackehalde zwischen Helbra und Eisleben (rechts)	glasig mit kristallinen Bändern, schwarze Handstücke
Cu4a	Schlackehalde in Eisleben (am Ortseingang links, vor Brücke)	glasige und kristalline Anteile, schwarze Handstücke, Deckelschutt
Cu4b	Schlackehalde in Eisleben (am Ortseingang links, vor Brücke)	kristallin, hochporöses, graues Handstück !

Phasenbestand und Gefüge

Mikroskopische Untersuchungen bestätigen weitgehend die makroskopisch beobachtete Kristallinität der einzelnen Proben. In makroskopisch glasig erscheinenden Proben oder Probenanteilen konnten jedoch zum Teil Kristallite von 0,25-1µm Größe beobachtet werden. In den kristallinen Proben sind die röntgenographisch als Aluminiumdiopsid /1/ bzw. Aluminiumaugit /1/ nachgewiesenen Pyroxene als Dendriten unterschiedlicher Form und Größe (bis 20µm) ausgeprägt. In zum großen Teil glasigen Proben kennzeichnen die Pyroxenkristallite manchmal Fließstrukturen. Neben der Hauptphase Pyroxen konnte röntgenographisch vereinzelt der Feldspatvertreter Leucit $KAlSi_2O_6$ und das Gruppensilikat Cuspidin $Ca_4[(F,OH)_2/Si_2O_7]$ nachgewiesen werden. Die als Nebenphase erscheinenden Rohsteintröpfchen sulfidischer Zusammensetzung sind mikroskopisch inhomogen (hellbraune, mittelbraune, gelbe Anteile) und meist <5µm. Durch Magnetscheidung konnte röntgenographisch das in ihnen enthaltene Eisen nachgewiesen werden. Alle Proben enthalten runde oder ungleichmäßige Poren, die vorwiegend <25µm sind. Um einige Poren läßt sich verstärkte Kristallisation beobachten.

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen in den Proben Cu1 (glasig) und Cu2b (kristallin) wurde mittels EDX untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Zusammensetzung von Pyroxen und Restglas der kristallinen Schlacke mit den Daten von Ihl /2/ übereinstimmt und die Zusammensetzung der rein glasigen Schlacke der chemischen ermittelten Gesamtzusammensetzung /3/ entspricht. Die Rohsteintröpfchen bestehen hauptsächlich aus Cu, Fe und S, vereinzelt konnten Pb, Ni und Zn detektiert werden. Das Cu:Fe-Verhältnis ist bei der kristallinen Schlacke geringer als bei der glasigen, so daß die Rohsteintröpfchen der kristallinen Schlacke eher troilitisch und die der glasigen Schlacke eher chalkopyritisch-bornitisch sind. Vergleiche mit Literaturdaten aus Punktzählverfahren von Ihl /2/ und Wihsmann in /2/ zeigen eine abweichende Zusammensetzung der Rohsteintröpfchen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß die Zusammensetzung der Rohsteintröpfchen chargenabhängig ist.

Spurenelementgehalte der Gesamtschlacken

Die mittels AES bestimmten Spurenelementgehalte der Gesamtschlacken (siehe Tabelle) stimmen gut mit Literaturdaten /3/ überein und zeigen kaum signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Proben, außer in Cu1 einen erhöhten Zn-Gehalt, in Cu4a einen erhöhten Pb-, V- und Mo-Gehalt und in Cu4b einen erhöhten Cu- und Mo-Gehalt . Im Spurenelementgehalt von glasigen und kristallinen Anteilen einer Probe konnten außer bei Cu (ansatzweise) keine Unterschiede festgestellt werden.

Laut „Holländischer Liste" /4/ liegen die As-, Cu-, V-, Zn- und Mo-Gehalte vorwiegend im Bereich großer Belastung und die Sb-, Co-, Pb-, Cr- und Mn-Gehalte vorwiegend im Bereich mittlerer Belastung und die Sn- und Ni-Gehalte hauptsächlich im Bereich der natürlichen Grundbelastung. Der Vergleich mit der Gesteinsgruppe Basit /4/, welche einen ähnlichen Phasenbestand wie die Kupferrohhüttenschlacke

aufweist, zeigt, daß alle Spurenelementgehalte außer Ni in den Kupferrohhüttenschlacken höher sind.

Ist also das Spurenelementpotential der Kupferrohhüttenschlacke bedenklich? Vergleicht man die Spurenelementgehalte von Kupferschiefer /4/ und Kupferrohhüttenschlacken, so kann man ablesen, daß die lithophilen Elemente Cr und Mn bei der Verhüttung des Kupferschiefers verschlackt werden, im Gegensatz dazu werden die chalkophilen bzw. siderophilen Elemente As, Pb, Co, Cu und Zn im Rohstein angereichert. Die im Rohstein angereicherten Elemente sind auch in den Rohsteintröpfchen der Schlacke vorhanden und leisten somit einen wesentlichen Beitrag zum Schadstoffpotential der Schlacken. Zur Einschätzung der Umweltverträglichkeit der Schlacken ist es wichtig, das Löseverhalten ihrer einzelnen Komponenten Schlackeglas, Pyroxen sowie Rohsteintröpfchen zu untersuchen.

Tab. 2: Spurenelementgehalte in den verschiedenen Schlacken

	As	Pb	Cr	Sb	Mn	V	Mo	Sn	Cd	Cu	Zn	Ni	Co
Kupferschlacke Helbra /3/	15 - 20	150 - 250	130 - 350	-	2800 - 3500	700 - 900	-	-	2 - 4	1600 - 2500	1500 - 4000	40 - 80	-
Kupferhalden-schlacken Helbra/Eisleben	50 - 82	91 - 414	250 - 549	3 - 53	1742 - 2945	501 - 1137	<50 - 376	1 - 78	<10	1344 - 3304	167 - 4097	20 - 151	61 - 178
Kupferschiefer nach Hammer 1987 /4/	2,5 - 2000	90 - 12100	67 - 386	1 - 67	310 - 3000	200 - 3700	11 - 731	-	-	20 - 76900	87 - 20700	42 - 486	21 - 1750

Elutionsversuche

Für die Einschätzung der Mobilisierbarkeit der Spurenelemente aus den Schlacken ist die Auswahl geeigneter Elutionsverfahren von großer Bedeutung. Deshalb wurden sogenannte stationäre Versuche (nach dem Vorbild des S4-Tests) im Vergleich zu Titrationsversuchen (nach dem Vorbild des pH_{stat}-Verfahrens) durchgeführt. Die Schlacken Cu1 bzw. Cu2b wurden in der Planetenmikromühle bei Stufe 5 in Mahlbechern (45ml brutto) mit 7 Kugeln 1,5 bzw. 2,5 Std. auf <71µm zerkleinert. Bei den stationären Versuchen wurden 2,5g zerkleinerte Schlacke mit 50ml HCl unterschiedlicher Konzentration [0,5/1,5/2,5/3,5/4,5ml HCl (10,6mol/l) auf 50ml Lösung] bzw. dest. H_2O eluiert. Bei den Titrationsversuchen wurden 2,5g zerkleinerte Schlacke zu Beginn mit 50ml dest. H_2O beaufschlagt und dann täglich mit 2,5M HCl auf pH4 titriert, bis sich in der Elutionslösung ein End-pH von 4 eingestellt hatte.

Die Rückstände der Elutionsversuche wurden röntgenographisch und mikroskopisch untersucht. Es konnten keine kristallinen Neubildungen nachgewiesen werden. In den Rückständen von Cu1 entstanden bei starker Säurekonzentration des Eluates amorphe Neubildungen brauner Farbe. Die Röntgendiffraktogramme der Rückstände von Cu2b zeigen mit stärker werdender Säurekonzentration des Eluates

erhöhte Pyroxenpeaks, was darauf schließen läßt, daß die Restglasphase wesentlich mehr als die kristalline Phase gelöst wird. Mikroskopisch kann in den Rückständen von Cu1 eine Abnahme der Rohsteintröpfchenzahl mit steigender Säurekonzentration des Eluates festgestellt werden.

Bei der Elution mit dest. H_2O entsteht ein leicht basisches Eluat. Bei der Elution mit HCl unterschiedlicher Konzentration weisen die Eluate von Cu1 einen End-pH von 3,5 - 2,5 auf; die Eluate von Cu2b zeigen jedoch nur einen End-pH von 2,7 - 0,2 (siehe Diagramme im Anhang). Grund dafür ist, daß das Restglas von Cu2b einen geringeren CaO-Gehalt besitzt und einen geringeren Anteil an der Gesamtprobe ausmacht als das Schlackeglas von Cu1.

Die Korrelation der EDX-Daten der Schlackephasen Restglas, Pyroxen und Schlackeglas mit den AES-ICP-Daten der Hauptelemente in den entsprechenden Eluaten der Gesamtproben (siehe Diagramm) belegen quantitativ, daß bei einer Elution mit sauren Medien nur die Glasphase gelöst wird; SiO_2-reiche Auslaugungsrückstände bleiben dabei bestehen (ähnlich der Silikatverwitterung /5/).

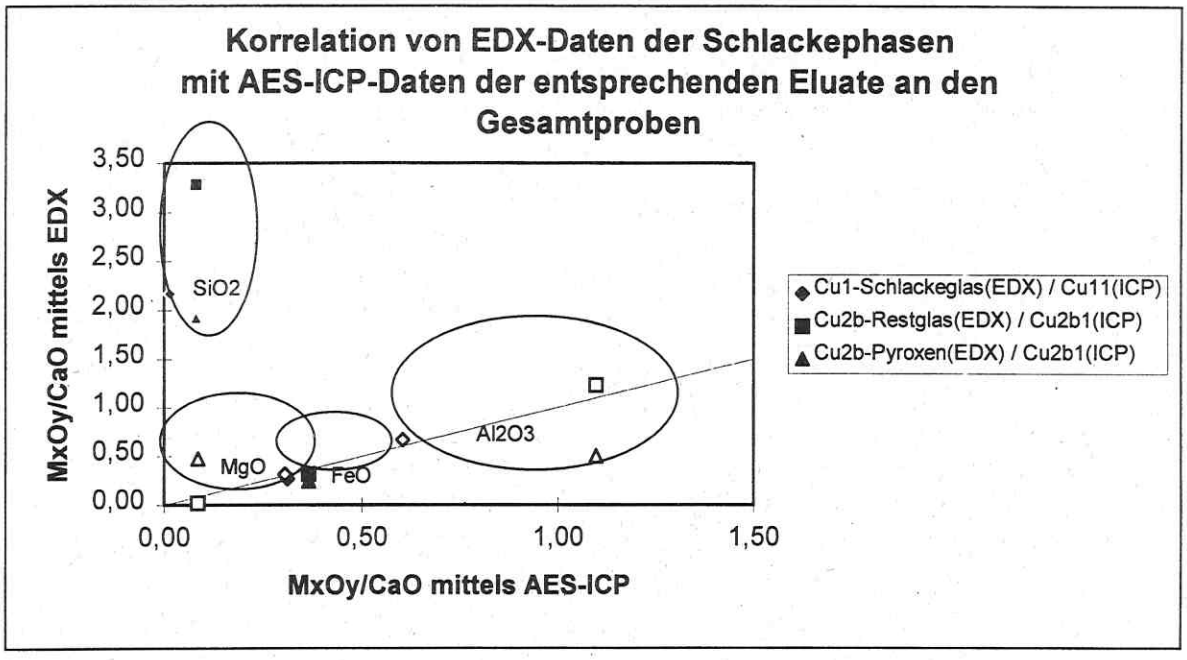


Abb. 1: Korrelation von EDX-Daten der Schlackephasen mit AES-ICP-Daten der Eluate

Die Löslichkeit der Spurenelemente ist im leicht basischen Milieu minimal. Ebenfalls gering ist die Löslichkeit der Spurenelemente beim Titrationsversuch. Im sauren Milieu wächst die Löslichkeit der Spurenelemente mit steigender HCl-Konzentration meist kontinuierlich (Ausnahme Ni, siehe Diagramme im Anhang). Mit steigender HCl-Konzentration wird der H_2S-Geruch der Eluate stärker.

Alle Befunde weisen auf eine häuptsächliche Bindung der Spurenelemente in den Rohsteintröpfchen hin. Es ist naheliegend, daß der Aufschluß der Rohsteintröpfchen

durch Erniedrigung des pH-Wertes bzw. Freilegen von Oberfläche bei der Glaslösung bedingt ist.

Vergleicht man die Spurenelementgehalte der Eluate mit Richtlinien für Trinkwasser /4/, so zeigt sich, daß bei der Elution von Cu2b mit dest. H_2O Cu und bei den Titrationsversuchen Cu, Ni, Zn, Co und Pb(nur bei Cu1) gegenüber dem Trinkwasser erhöht sind. Diese Aussagen relativieren sich jedoch, wenn man bedenkt, daß die Oberflächenvergrößerung beim Aufmahlen der Schlacke zum Elutionsversuch ca. 100-10000 fach ist.

Ausblick

Zur quantitativen Bestimmung der Rohsteintröpfchen soll die automatische Bildanalyse genutzt werden. Eine Korrelation mit den Gesamtspurenelementgehalten soll den Beweis erbringen, daß der Hauptanteil der Spurenelemente in den Rohsteintröpfchen gebunden ist. Diese Aussagen sollen durch WDX-Messungen zur Spurenelementverteilung in den einzelnen Phasen der Schlacken unterstützt werden. Die Elutionsversuche sollen durch Säulenversuche ergänzt werden. Die Mobilisation der Spurenelemente kann hier über einen großen pH-Wertbereich verfolgt werden und ist nicht wie bei den stationären Versuchen von einem End-pH-Wert begrenzt. Außerdem entspricht das Abführen des Lösungsmittels mehr der Realität.

Literatur

/1/ JCPDS

/2/ IHL, R. (1971):Kristallisationsverhalten von Mansfelder Rohhüttenschlacke; Dissertation A; Universität Leipzig

/3/ TÜV OSTDEUTSCHLAND (1993): Gutachten zur Umweltverträglichkeit der Kupfer-Rohhüttenschlacke der Mansfeld Rohhütten GmbH; Halle;

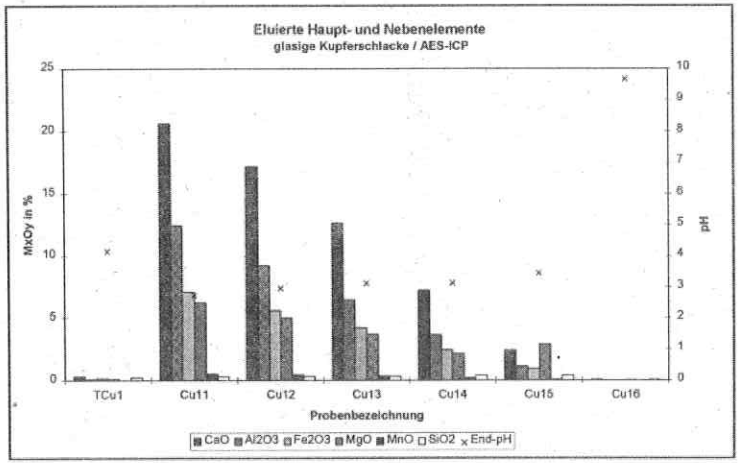
/4/ FIEDLER, H.J. UND H.J. RÖSLER (1993): Spurenelemente in der Umwelt; Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart

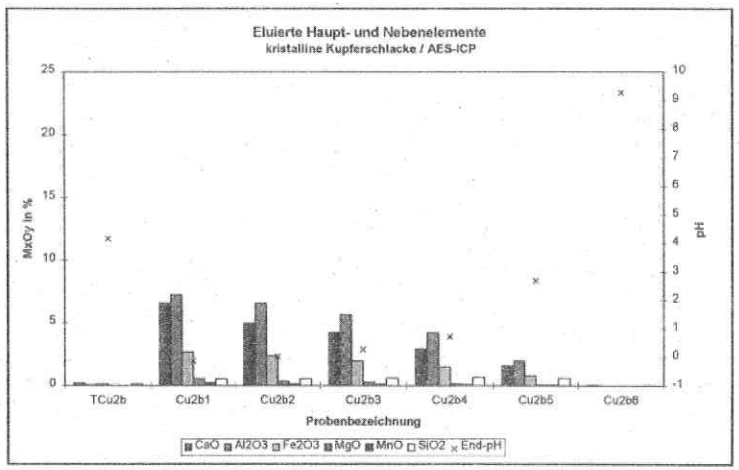
/5/ SEIM, R. UND G. TISCHENDORF (Hrsg.; 1990): Grundlagen der Geochemie; VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

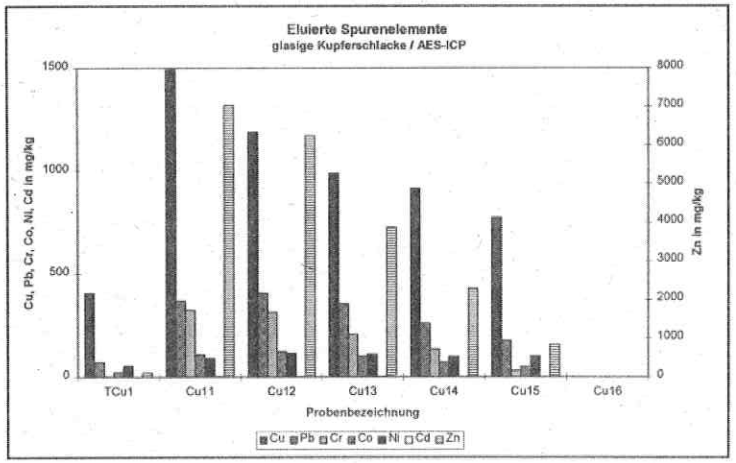
Danksagung

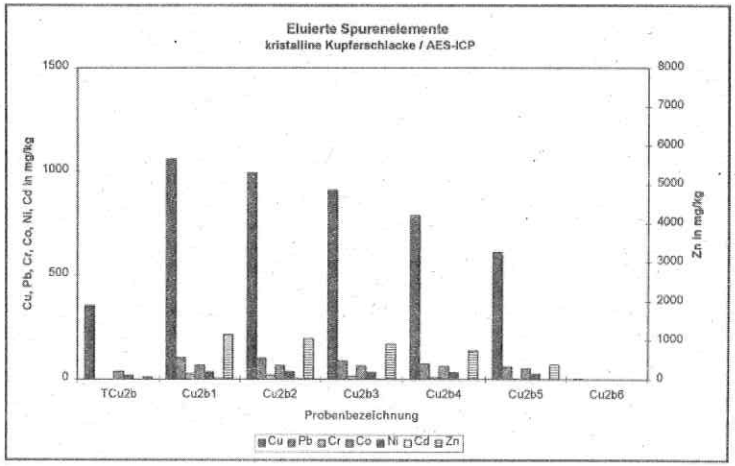
An dieser Stelle möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. P. Schreiter für die fachliche Unterstützung bei Anfertigung dieser Arbeit, Frau Fischer und Frau Matthes für die Anfertigung der zahlreichen Emissionsspektralanalysen sowie Herrn J. Arb und Herrn J. Büge für die AES-ICP-Messungen danken.

Anhang









Probenbezeichnung

TCu1; TCu2b...Titrationsproben

Cu16; Cu2b6...Elution mit dest.H_2O

Cu15-Cu11; Cu2b5-Cu2b1...Elution mit HCl wachsender Konzentration

Mansfelder Kupferschlackenpflaster - Phasenbestand, Gefüge und Verwitterung

H.J. Pentinghaus[1], G. Istrate[2] und P. Schreck[3]

[1] Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ITC/WGT, Technische Mineralogie
[2] Universität Karlsruhe, Mineralogisches Institut
[3] Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie

Einleitung

Gegossene Formkörper aus Mansfelder Kupferschlacke kamen seit mehr als 100 Jahren u.a. als Pflastermaterial in großen Mengen zum Einsatz [1]. Die guten mechanischen Eigenschaften und die Verwitterungsbeständigkeit wurden dabei besonders geschätzt. Da die Hafteigenschaften der Bereifung auf den Steinoberflächen im heutigen Verkehr bei weitem nicht mehr ausreichen, ist dieses Pflaster neben fast allen anderen Sorten von den Fahrbahnen in die Standbereiche zurückgedrängt worden.

Für die noch in einer Größenordnung von mehr als 50 Mio Tonnen aufgehaldeten Schlacken im Raume Mansfeld-Eisleben gibt es in der Zukunft erneut eine breitere Verwendung, wenn die gegenwärtig wirksame juristische Beschränkung ihres Einsatzes im Jahre 2000 entfällt. Sie bezieht sich auf die geringe natürliche Radioaktivität von 0,3-0,8 Bq/g und basiert auf dem alten Recht der DDR, das dann durch Bundesrecht abgelöst wird [2].

Untersuchungen an einem Pflasterstein aus Mansfelder Kupferschlacke

Die Pflastersteine sind neben der mechanischen Belastung, die sich im Abrieb zeigt, auch der Witterung mit regelmäßigen Frostperioden über lange Einsatzzeiten ausgesetzt, so daß sie geeignete Untersuchungsobjekte für die chemische Verwitterung an Kupferschlacken darstellen. Damit bilden sie aber auch für die chemisch recht ähnlich zusammengesetzten Schlacken aus der sich nun entwickelnden thermischen Abfallbehandlung bei höheren Temperaturen (T >1250°C) ein außerordentlich wichtiges Vergleichsmaterial, mit dem man Standzeiten in unterschiedlichen Anwendungen über Jahrzehnte in der Zukunft ableiten kann. In Abb. 1 sind solche Schlacken in ihren Zusammensetzungen und auch Kupferschlacke dargestellt. Aus diesem Grunde haben wir einen gebrauchten Pflasterstein in Würfelform mit einer Kantenlänge von 13,5 cm zur Untersuchung herangezogen. Die Einsatzzeit im Straßenpflaster wird auf etwa 70 Jahre geschätzt.

In der Tabelle 1 wird die Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacke mit ihren Schwankungsbreiten wiedergegeben, die Werte entstammen der Dissertation von Ihl [4]. Die komplizierten und vielschichtigen Elementanreicherungen im Kupferschiefer [3] bestimmen auch den Gehalt ökotoxischer Elemente in den Kupferschlacken.

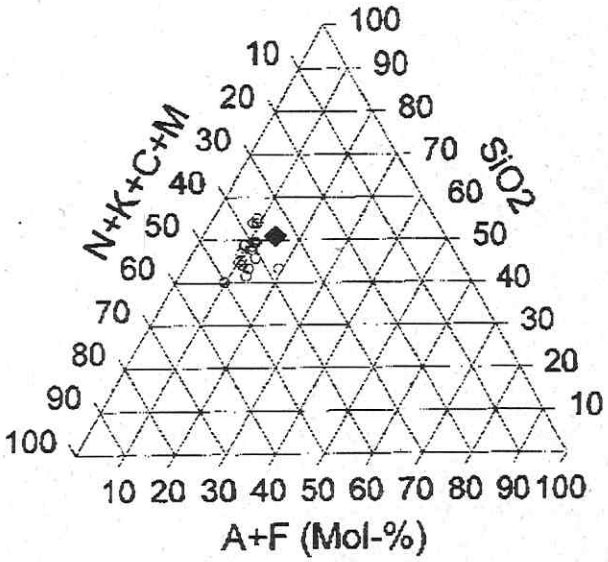


Abb. 1: Zusammensetzung von Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung (offene Kreise) im Vergleich zur Kupferschlacke (mittlere Zusammensetzung, Rechteck) in Gew.%. Folgende Normierung wurde gewählt: SiO_2 an der Spitze des Konzentrationsdreiecks, die Summe Na+K+Ca+Mg als Oxide auf der linken Seite und Al_2O_3+Fe_2O_3 auf der rechten Seite.

Tab. 1: Mittlere Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacke (in Gew.%)

Hauptkomponenten		Nebenkomponenten		Spuren	
SiO_2	46,5 – 48,0	TiO_2	0,7 – 1,1	Ag	Sn
Al_2O_3	14,5 – 16,0	ZnO	0,2 – 0,9	Be	Zr
CaO	15,5 – 18,5	BaO	0,1 – 0,6	Sr	B
MgO	6,5 – 8,0	MnO	0,2 – 0,4	Co	V
FeO	4,0 – 7,0	Fe_2O_3	0,3	Ni	Mo
K_2O	3,0 – 3,5	CuO	0,15 – 0,35	Pb	W
Na_2O	1,0 – 1,5	C	0,02 – 0,3	Ge	
		S	0,3 – 0,5	Ga	

Für die Untersuchungen wurden alle Methoden der Petrographie und der Festkörperanalytik genutzt, um die Gefüge und den Phasenbestand zu ermitteln. Die Wechselwirkungsexperimente mit H_2O, aber auch mit HCl, wurden in Autoklaven mit Teflonauskleidung bei 200°C unter Gleichgewichtsdruck und wechselnden Zeiten durchgeführt. Dies war notwendig, da die Reaktivität im Wasser bei Umgebungstemperaturen so gering ist, daß in normalen Versuchszeiten das sich entwickelnde Phasengeschehen nur sehr schwierig zu erfassen ist. Bei 200°C sind die Folgen der hydrolytischen Korrosion mikroskopisch leichter aufzuklären, zumal die sich bildenden Kristallarten nach der Erfahrung mit anderen Gläsern wohl kristallisiert auftreten und auch für niedrigere Temperaturen repräsentativ sind [5]. Hier werden die Ergebnisse der statischen Experimente mit Wasser im geschlossenen System mitgeteilt.

Phasenbestand

Der Phasenbestand der Kupferschlacken hängt von ihrer thermischen Geschichte ab. Rasch abgekühltes Material, wie die in Wasser abgegossenen Granulate, bilden beinahe vollständig Gläser aus. Solche Granulate, die seit 1871 an der Oberfläche einer Halde den Atmosphärilien ausgesetzt waren, wurden ebenfalls untersucht. Die

stofflichen Veränderungen sind lichtmikroskopisch nicht auflösbar. Langsamere Kühlung der Schmelzen, die oberhalb von 1280°C stabil sind, führt neben sehr geringer Spinellbildung zur Kristallisation der Hauptphase Klinopyroxen und dann zum Wachstum von Leuzit. Auch Melilithe treten in sehr geringem Umfang auf. Die röntgenographische Untersuchung, Abb. 2, bestätigt den mikroskopischen Befund: Klinopyroxen (Aluminiumdiopsidhedenbergit) und Leuzit als Hauptbestandteile neben Glas, dessen Anteile schwer zu quantifizieren sind, jedoch bis zu 50 Vol.% betragen können. Die Befunde von Ihl [4] konnten in allen Fragen der Kristallisation und der Phasenverhältnisse bestätigt werden.

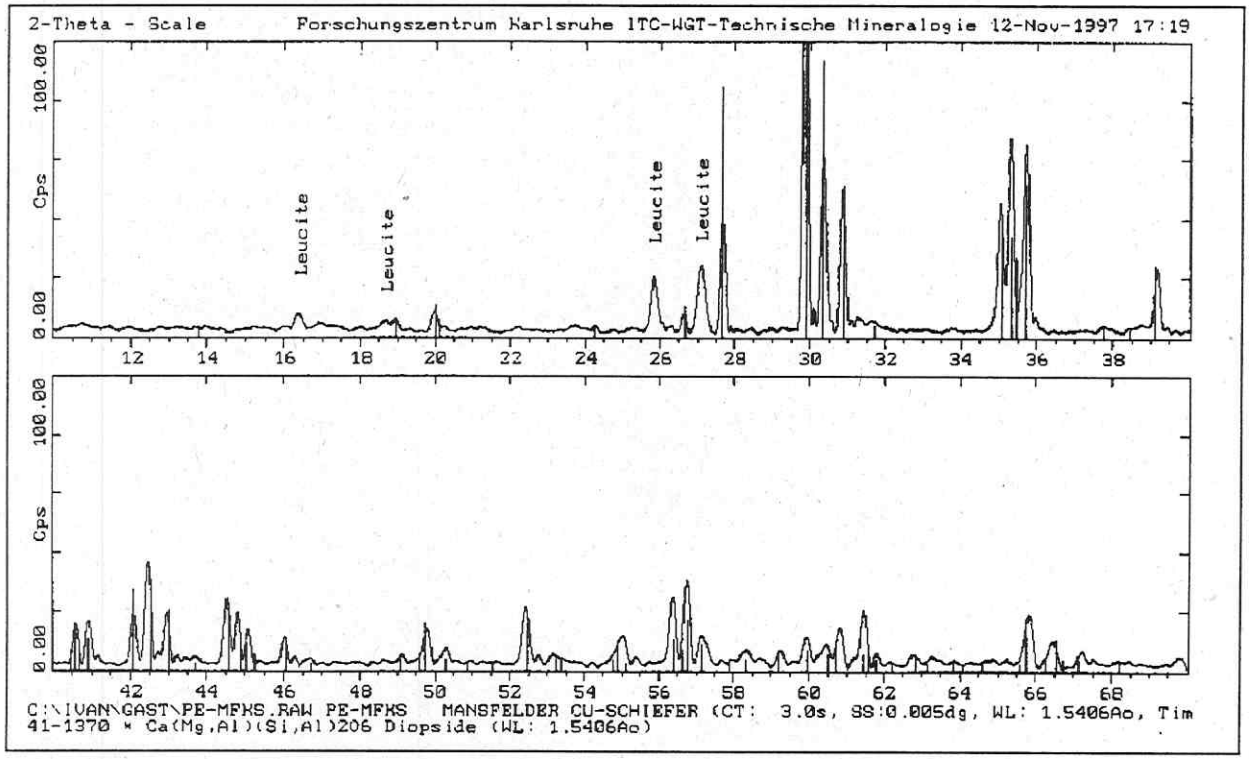


Abb. 2: Diffraktogramm einer gemittelten Probe des Pflastersteins. Die kristallinen Hauptphasen Klinopyroxen und Leuzit sind hervorgehoben. Der Pyroxen ist mit der Metrik und der Intensität eines Diopsids unterlegt.

Die beobachteten Spinelle sind vom Mg-Chromit-Typ und enthalten Nickel. Neben den Silikaten enthalten die Schlacken metallische und sulfidische Einschlüsse. Dies sind seltener Eisenkügelchen und Kupfersulfide. Ihre Größe variiert zwischen 5 und 80 µm, wobei die gerundeten Körner mit einem Durchmesser von 20-30 µm dominieren. Die Tropfenform zeigt an, daß bei den Prozeßtemperaturen die Sulfide geschmolzen sind. Chemisch sind sie sehr inhomogen und es werden Chalcosin, β-Chalcopyrit und Bornit beobachtet. Einzelne Tröpfchen sind auch Zn-Sulfide. Das Volumen der Metall- und Sulfidtropfchen ist <1%. Die Sulfide enthalten den größeren Anteil an ökotoxischen Elementen, so daß ihrer Oxidierbarkeit und deren Verbleib im Verlauf der hydrolytischen Korrosion besondere Bedeutung zukommt.

Gefügeuntersuchung

Das makroskopische Erscheinungsbild des Pflastersteins ist durch die weitestgehende Erhaltung der Form bestimmt. Am Rande der beanspruchten Fläche gibt es in den Kanten Ausbrüche, die wahrscheinlich durch Frostsprengung verursacht wurden. Zum Teil sind gebrochene Teilchen noch im Kornverband. Ein Blick ins Innere, Abb. 3, zeigt charakteristische Merkmale. Der Hauptwärmefluß ist in Richtung der lunkerarmen Seite gegangen, wie die mikroskopischen Gefüge in der Abb. 4 zeigen.

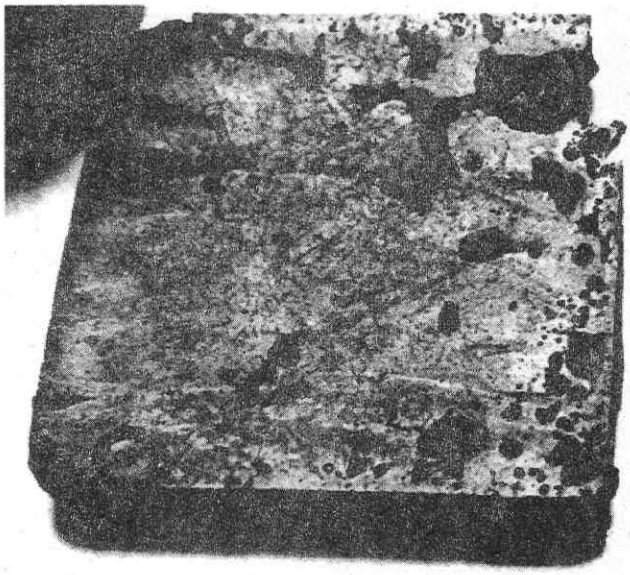


Abb. 3: Schnitt durch den Pflasterstein. Große Lunker befinden sich im Unterteil des Steins. Der dichte Teil liegt unter der Nutzfläche. Komplexes Gefüge aus Rissen, Poren und Einschlüssen. Kantenlänge ca. 13,5 cm.

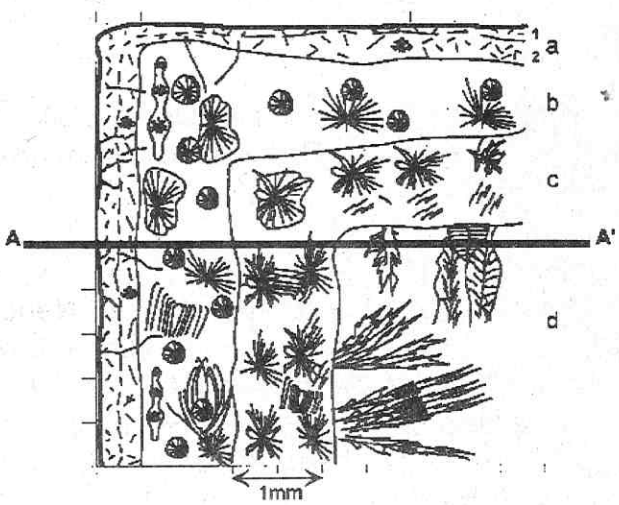


Abb. 4: Details aus einem Dünnschliff über den Randbereich der Lauffläche (A). Abnahme der Glasanteile von außen nach innen. Man kann vier Bereiche unterschiedlicher Gefügeentwicklung unterscheiden: a) 0,45-0,6 mm krypto-mikrokristallin; b) 0,9-1,3 mm mikrosphärolitisch; c) 1,2-2,25 mm mikrosphärolitisch - wolkig, feinstrahlig, rosettig; d) 9,0-12,0 mm Skelettkristalle, grobstrahlig, dendritisch.

Die Unterkühlung der abgegossenen Schlacke ist so groß, daß die Außenfläche (A) praktisch glasig bleibt und ins Innere zunehmend stabilere Kristallmorphologien sich entwickeln können. Punktanalysen entlang der Line A - A' zeigen nur geringfügige Schwankungen, die mit dem lokal unterschiedlichen Ausmaß der Kristallisation vereinbar sind (siehe Tabelle 2).

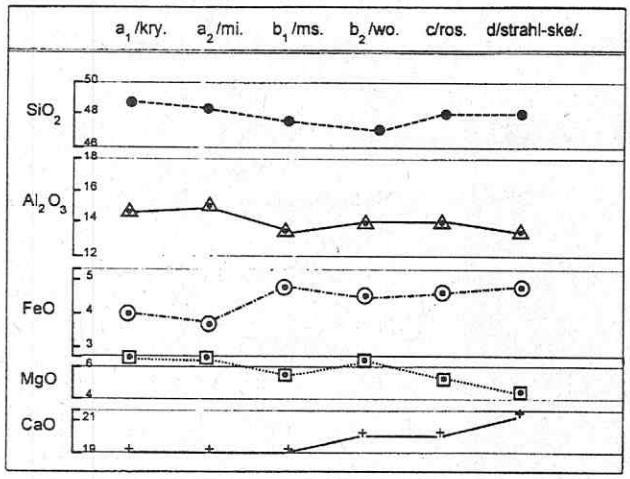


Tabelle 2: Konzentration der Hauptkomponenten (in %) entlang der Linie A–A'

Insgesamt liegt eine Glaskeramik vor, deren Gefüge für die besondere Festigkeit mitbestimmend ist.

In der Abbildung 5 sind im Dünnschliff die Verteilung der Blasen und der Sulfidtröpfchen sowie die Fließtexturen sichtbar. Abgesehen von der größeren Blase (Loch) sind die Inhomogenitäten recht gleichmäßig verteilt.

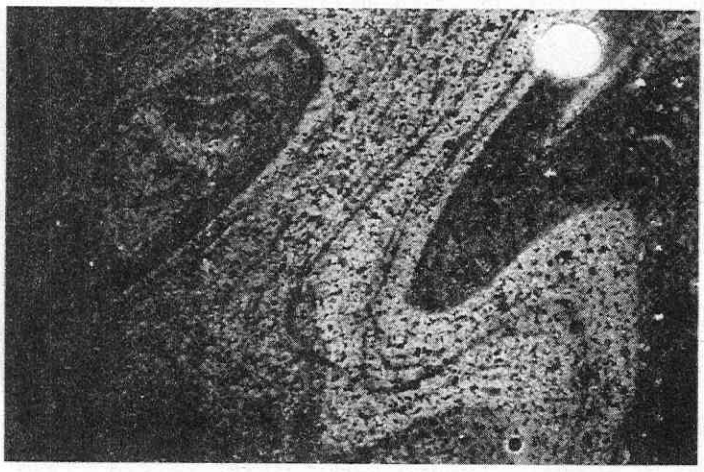


Abb. 5: Dünnschliff im Durchlicht. Verteilung der Hohlräume und Sulfidpartikel. Länge ca 2 mm.

Auch hieraus resultiert die Festigkeit der Schlackensteine. Mikrorisse enden in den Hohlräumen. Risse, die bis in die Oberfläche reichen, sind ebenfalls vorhanden. Es ist auffällig, daß über sie Wasser von außen eingedrungen sein muß, denn entlang dieser Mikroöffnungen haben sich Hydratisierungssäume ausgebildet. Dabei ist die ursprüngliche Wegsamkeit ausgefüllt worden (Abb. 6), und weitere Korrosion ist unterbunden. Die neue Phasengesellschaft in den ehemaligen Rissen ist noch nicht aufgeklärt.

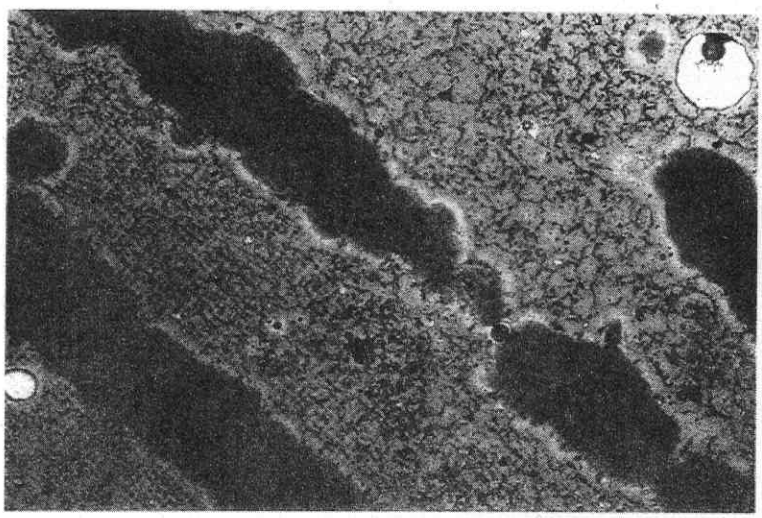


Abb. 6: Dünnschliff im Durchlicht. Hydratisierungssäume entlang durchgängiger Risse. Die ehemaligen Wegsamkeiten sind verschlossen. Bildlänge ca. 2 mm

Wechselwirkungsexperimente bei 200°C im Autoklaven unter Gleichgewichtsdruck

Zwei Experimente mit Wasser werden vorgestellt. Die Versuchszeiten betrugen jeweils 22 Tage, der Druck ca. 16 bar. V_1 enthielt ein kompaktes Schlackenstück, 17,5 g schwer mit einer Oberfläche von 26 cm^2, die Wassermenge betrug 25 ml. V_2 enthielt 17,5 g feinkörniges Material bei sonst gleichen Verhältnissen.

Die Ergebnisse sind sehr aufschlußreich. Wesentliche Reaktionspartner bilden die Glasmatrix, die Leuzite und die Sulfide. Die Klinopyroxene zeigen keine erkennbaren Reaktionsspuren. Die Phasenneubildungen sind einmal Kalifeldspäte, die geringe Na-Gehalte aufweisen und 4 Gew.% Fe_2O_3 enthalten. Der Feldspat bildet sich aus dem bei 200°C metastabilen Leuzit nach der Zerfallsreaktion LZ → F + Foid 1:1. Der neue Feldspatvertreter ist in diesem Reaktionsgeschehen Analcim. Weiterhin entstehen Schichtsilikate, die auch in erheblichem Umfang Schwermetalle einbauen. Details zeigen die Abbildungen 7, 8 und 9. In den Schichtsilikaten sind besonders Zn, Cu und Cr angereichert.

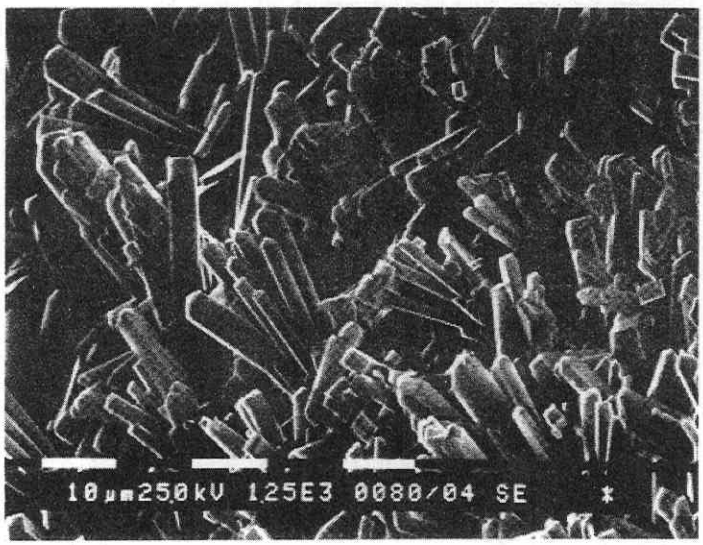


Abb. 7: Als Rasen ausgebildete Kalifeldspäte, die aus der Zerfallsreaktion der Leuzite stammen.

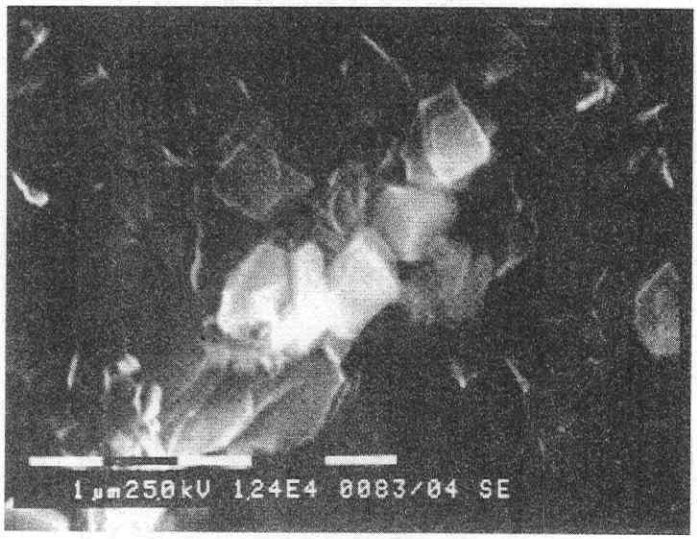


Abb. 8: Auf der korrodierenden Keramik aufsitzende Schichtsilikate mit sehr geringen Kristallgrößen und Analcime.

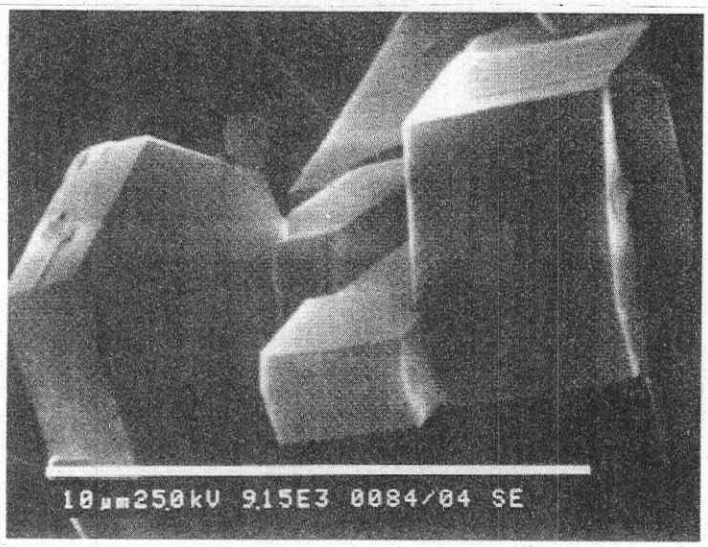


Abb. 9: Kopfbilder der Feldspatkristalle

Die Inventare der Reaktionslösungen sind teilweise in der Tabelle 3 aufgelistet. Die Konzentrationen c_1 und c_2 entsprechen den Versuchen V_1 bzw. V_2. Ergänzend werden noch die Cu-Konzentrationen angegeben: 0,05 mg/l in V_1 und 0,02 mg/l in V_2. Die Sulfatkonzentration in V_1 betrug 27 mg/l. Hieraus kann ein Maß für den Umsatz der Sulfide hergeleitet werden.

Tab. 3: Auswahl an Elementkonzentrationen in den Reaktionslösungen

Element	C_1 mg/L	C_2 mg/L	Element	C_1 mg/L	C_2 mg/L
Al	0,43	0,35	Ca	2,8	0,02
As	0,13	0,014	Fe	1	0,1
B	6,5	4,5	Ga	0,0021	0,012
Ba	0,0025	0,0095	Ge	0,003	~0,0005
(C)	50	(1,5)*	Li	0,8	0,7
Cd	0,001	0,001	Mn	0,089	0,006
Co	0,0011	<0,0005	Mo	2,1	1,4
Cr	0,023	0,002	Na	50	0,7
Cs	0,0006	<0,0005	Ni	0,36	0,001
Pb	0,01	0,003	Sb	0,18	0,003
Se	0,002	0	Sr	0,029	0,05
W	0,055	0,25	Zn	0,0075	0,015

Schlackenkorrosion, 200° C, Gleichgewichtsdruck: Lösungsinventare

Diskussion und Zusammenfassung

Die statischen Experimente im geschlossenen System zeigen, daß bei der hydrolytischen Korrosion auch bei 200°C das Ausmaß der Freisetzung von ökotoxischen Elementen gering bleibt und der wesentliche Anteil bei Phasenneubildungen wieder eingebaut wird. Durch die erhöhten Umsätze bei 200°C ist die Sequenz der neuen Phasen qualitativ aufgeklärt worden. In der Abb. 10 sind die Verhältnisse schematisch wiedergegeben.

Aus den bisherigen Erfahrungen mit der Korrosion der Gläser in der nuklearen Entsorgung und den Schlackengläsern aus der thermischen Abfallbehandlung [5] läuft die Korrosion nach diesem Schema ab. Schichtsilikate, Kalksilikathydrate und Zeolithe bilden die neuen Phasengesellschaften. Schwermetalle werden bevorzugt in den Schichtsilikaten und Kalksilikathydraten fixiert.

In einer noch laufenden Untersuchung werden mit Hilfe dynamischer Experimente die Raten ermittelt, mit der Kupferschlacken unter den verschiedensten Bedingungen korridieren. Es kann schon jetzt festgestellt werden, daß ihre hydrolytische Stabilität z.B. der von Basaltglaskeramiken nicht nachsteht. Der hydrolytische Angriff erfolgt homogen von außen. Wegen der Gleichverteilung der Sulfide als Hauptquelle der ökotoxischen Elemente kann auch keine selektive Oxidation und damit Freisetzung erfolgen. Auch ursprünglich im Schlackenstein vorhandene Rißsysteme haben sich im Verlaufe der Zeit am Einsatzort durch Korrosion geschlossen und nicht zum Steinzerfall geführt.

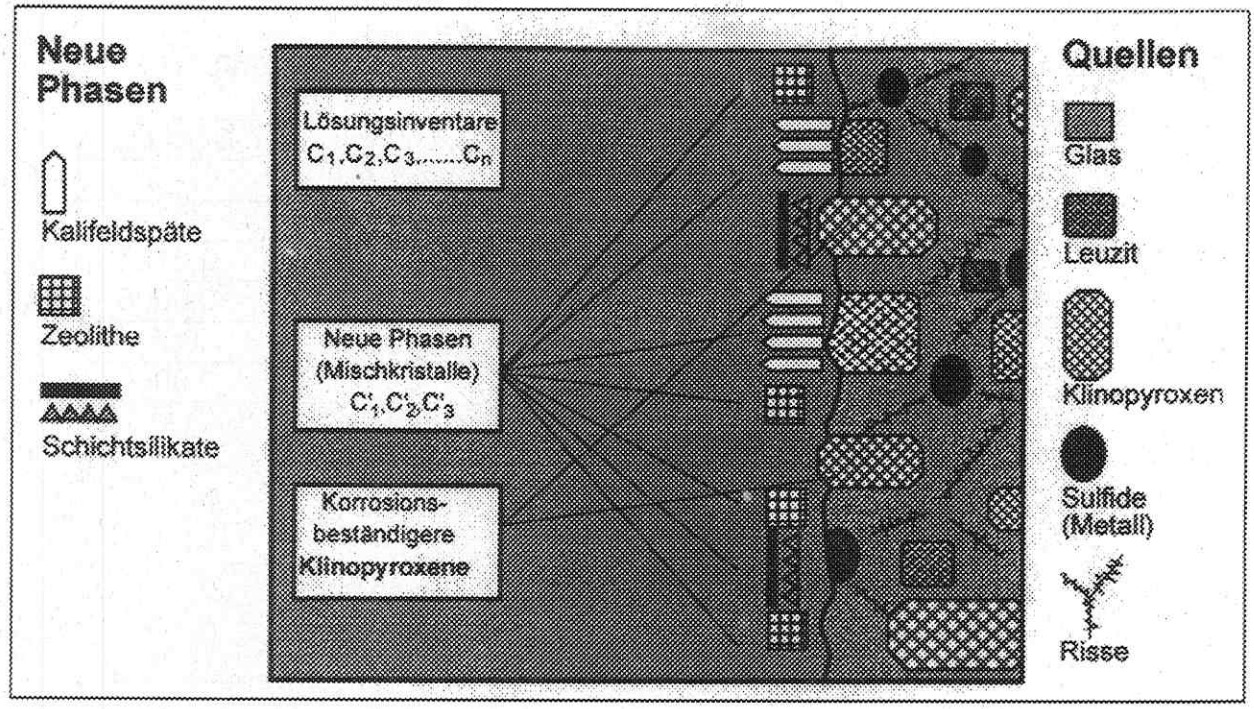


Abb. 10: Korrosion von Mansfelder Kupferschlacken-Pflastersteinen - Schematisiertes Gefüge

Literatur

[1] N.N. (1939): 75 Jahre Mansfelder Pflastersteine. Buch- und Kunstdruckerei, Eisleben

[2] CASPARI, R. (1996): Die Verwertung der Mansfelder Kupferschlacke. Erzmetall 49, 90-96

[3] HAMMER, J., JUNGE, F., RÖSLER, H.J., NIESE, S., GLEISBERG, B. UND G. STIEHL (1990): Element and isotope geochemical investigations of the Kupferschiefer in the vicinity of "Rote Fäule", indicating copper mineralization (Sangerhausen basin, G.D.R.). Chemical Geology 85, 345–360

[4] IHL, R. (1971): Kristallisationsverhalten von Mansfelder Rohhüttenschlacke, Dissertation, Karl-Marx-Universität, Sektion Chemie, Leipzig

[5] Jovanovic, I. (1997): Langzeitverhalten von Schmelzgranulaten aus dem Siemens Schwel-Brennverfahren in aquatischen Systemen. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6007, Karlsruhe

Untersuchungen zur Speichermineralbildung aus Mansfelder Kupferschlacken

K. Hamroll und H. Pöllmann

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Mineralogie

Die bei der über 800-jährigen Kupferschieferverhüttung im Mansfelder Raum angefallenen Schlacken sind nur zu einen geringen Anteil - beispielsweise in der Bauindustrie und zur Pflastersteinherstellung - verwertet worden. Gegenwärtig werden sie fast ausschließlich im Straßenbau eingesetzt. Im Hinblick auf eine Sanierung des Mansfelder Reviers im Rahmen des Haldenabbaus ist die Erforschung weiterer Einsatzmöglichkeiten erforderlich.

Die für die Untersuchungen verwendeten Schlacken der Rohhütte Helbra bestehen im wesentlichen aus dem Pyroxen Diopsid ($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$), daneben waren in geringen Mengen Clinoenstatit ($MgSiO_3$), Augit ($(Ca,Fe,Mg)SiO_3$) und Magnetit (Fe_3O_4) nachweisbar. In einem Teil der Schlacken trat Leucit ($KAlSi_2O_6$) auf. Laugungsversuche an einer glasigen und einer kristallinen Schlacke in Abhängigkeit von ihrer Korngröße (< 63 µm, 1 - 6 mm) und der Zeit (1 Tag, 1 Woche) haben gezeigt, daß mit Wasser nur relativ geringe Schwermetallmengen herausgelöst werden (bei einwöchiger Auslaugung von 5 g einer grobkörnigen glasigen Schlacke mit 50 ml Wasser u. a. etwa 11 µg/l Cu, 12 µg/l Zn und 32 µg/l Mn).

Aufgrund ihres hohen SiO_2-Gehaltes von etwa 49 % eignen sich die Helbraer Schlacken als Zusatzstoff für die Überführung schadstoffbelasteter industrieller Rest- und Abfallstoffe (z. B. Sondermüllverbrennungsaschen, Galvanik- und Klärschlämme) in schadstoffixierende, auslaugresistente Speicherminerale (naturidentische Verbindungen). Die Bildung dieser Minerale erfolgt durch gezieltes Abmischen der kontaminierten Reststoffe mit Zusatzstoffen (u. a. SiO_2-reichen Schlacken, Calciumoxid, Gips) und anschließende thermische oder hydrothermale Behandlung. Hierzu ist die Kenntnis der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Stoffe notwendig. Unterschieden werden durch thermische Behandlung erzeugte primäre sowie durch hydraulische Reaktion gebildete sekundäre Speicherminerale (Tab. 1).

Industrieabfallstoffe wie beispielsweise Flugaschen aus Sondermüllverbrennungsanlagen und Galvanikschlämme sind meist so stark mit Schadstoffen belastet, daß eine obertägige Deponierung nicht mehr möglich ist, da durch Niederschlagswasser Schadstoffkonzentrationen ausgelaugt werden, die über den Grenzwerten der TA-Siedlungsabfall liegen.

Durch Überführung in Speicherminerale kann die Auslaugbarkeit der Reststoffe in vielen Fällen so weit verringert werden, daß nun statt der zum Teil mit hohen Kosten verbundenen Ablagerung in einer Untertagedeponie eine obertägige Deponierung möglich ist.

Tab. 1: Einige aus industriellen Reststoffen herstellbare Speicherminerale

Primäre Speicherminerale	
Ellestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(OH,F,Cl)_2$
Ternesit	$Ca_5(SiO_4)_2SO_4$
Nasonite	$Me_6Me_4[(Si_2O_7)_2Cl_2]$
Sekundäre Speicherminerale	
Ettringite	$Ca_6[Al_2(OH)_{12}\cdot 24H_2O][(SO_4)_3\cdot nH_2O]$
Zeolithe	$(M^{II},M_2^{I})O\cdot Al_2O_3\cdot (x)SiO_2\cdot (y)H_2O$
Calciumsilikathydrate	$(x)CaO\cdot (y)SiO_2\cdot (n)H_2O$

Es sind Versuche zur Synthese der schwermetallfixierenden Speicherminerale Hydroxyl- und Fluorellestadit durchgeführt worden. Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Schlacken bei der Speichermineralbildung und der stattfindenden Reaktionsmechanismen wurden die Helbraer Schlacken in gemahlener Form mit reinen Ausgangsstoffen (Calciumoxid, Gips, für Fluorellestaditbildung zusätzlich Calciumfluorid) abgemischt und thermisch behandelt. Der Chemismus der Abmischungen und die Reaktionstemperaturen wurden hinsichtlich eines vollständigen Umsatzes der Ausgangsstoffe optimiert.

Der Hydroxylellestadit bildete sich nur in geringen Mengen. Die Bildung des Fluorellestadits lief dagegen unter vollständigem Umsatz der Ausgangsstoffe ab. Daneben entstanden noch geringe Mengen Ye'elimit ($Ca_3Al_6O_{12}\cdot CaSO_4$), Larnit ($Ca_2SiO_4$), Ternesit und Calcium-Magnesium-Silikat ($Ca_5MgSi_3O_{12}$).
Die Stabilität des Reaktionsproduktes ist anhand von Laugungsversuchen mit Wasser und unterschiedlich konzentrierter Salzsäure (0,01m, 0,1m, 1m) untersucht worden (Abb. 1).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, bildete sich bei Auslaugung mit Wasser und HCl-Konzentrationen unter 1 mol/l aus dem in der Abmischung in geringen Mengen enthaltenen Ye'elimit das sekundäre Speichermineral Ettringit. Der Fluorellestadit war in diesen Fällen stabil. Nach Elution mit einmolarer HCl war im Rückstand neben geringen Mengen Fluorellestadit im wesentlichen nur noch Gips nachweisbar. Es fand u. a. eine inkongruente Lösung des Ettringit statt, d. h. das Aluminium wurde aus der Verbindung herausgelöst. Der Fluorellestadit wie auch der durch Hydratation des Ye'elimit gebildete Ettringit sind demnach nur bis zu HCl-Konzentrationen von etwa 0,1 mol/l stabil.

Analog der thermisch behandelten ist auch die unbehandelte Abmischung eluiert worden. Ein Vergleich der Schwermetallgehalte der Eluate der Abmischung vor und nach thermischer Behandlung sollte zeigen, ob durch die Speichermineralbildung in den Schlacken enthaltene Schwermetalle immobilisiert worden sind bzw., ob es

möglicherweise durch Bildung leichter löslicher Verbindungen zu einer Erhöhung der Auslaugbarkeit der Schlacke kam.

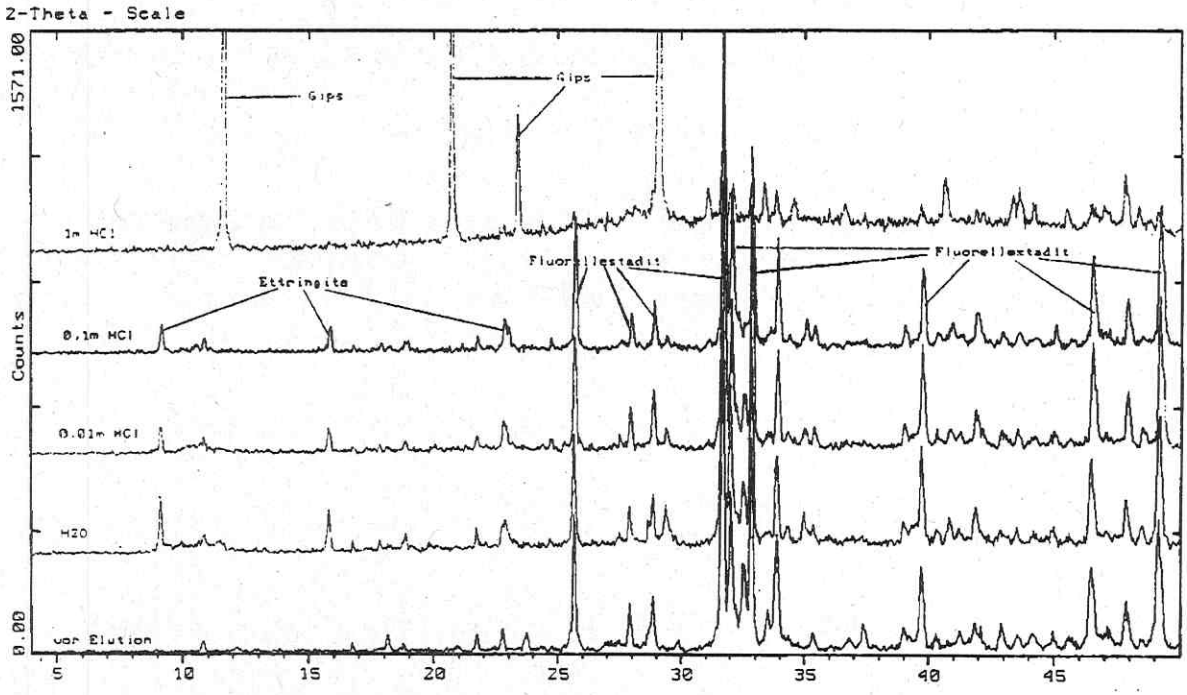


Abb. 1: Röntgendiagramme des eluierten Fluorellestadits

Die Gehalte der Elemente Cd, Fe, Mn, Ni und Pb der thermisch behandelten Abmischung lagen bei Elution mit Wasser und HCl-Konzentrationen unter 1 mol/l niedriger als die der unbehandelten. Bei Auslaugung mit 1m HCl (nahezu vollständige Auflösung des Fluorellestadit) waren die Konzentrationen beider Versuchsreihen etwa gleich hoch. Durch Totalaufschluß und anschließende Analyse der Abmischung vor und nach der thermischen Behandlung muß noch festgestellt werden, ob und in welchem Maße in den Schlacken enthaltene Schwermetalle bei der Behandlung in die Gasphase übergehen und so nicht in die Speicherminerale eingebaut werden können.

Im weiteren Verlauf sollen schwermetallkontaminierte Reststoffe (z. B. Sondermüllverbrennungsaschen) in unter Zusatz von Schlacke gebildete Speicherminerale eingebaut werden. Anhand von Laugungsversuchen wird untersucht, inwieweit die enthaltenen Schwermetalle immobilisiert worden sind. Ziel ist die Verringerung der Auslaugbarkeit der Reststoffe, sodaß nach der Behandlung eine obertägige Deponierung nach TA-Siedlungsabfall möglich ist. Nach Abschluß dieser Untersuchungen sind im Labormaßstab Vorversuche zur Möglichkeit einer Übertragung der im statischen Prozeß erhaltenen Ergebnisse auf einen kontinuierlichen technischen Prozeß geplant.

Der Einsatz als SiO_2-reicher Zusatzstoff zur Überführung schadstoffkontaminierter Industriereststoffe in Speicherminerale wäre neben der Nutzung im Straßenbau eine weitere Möglichkeit zur Verwertung der Mansfelder Kupferschlacken.

Literatur

IHL, R. (1971): Kristallisationsverhalten von Mansfelder Rohhüttenschlacke, Dissertation, Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie

PÖLLMANN, H. (1993): Immobilisation von Schadstoffen durch Speichermineralbildung - Das Konzept der Inneren Barriere, Berichtsband der internationalen Fachtagung: Immobilisation schadstoffhaltiger Materialien, BMI 12/1993, 51 - 59

PÖLLMANN, H., NEUBAUER, J. UND G. VETTER (1996): Immobilisierung von Schadstoffen aus mineralischen Prozeßrückständen durch gezielte Speichermineralbildung, Wasser und Boden, 48. Jhrg., Heft 3, 28 - 30, 41 - 42

Erfahrungen über Einsatzmöglichkeiten von Mansfelder Kupferschlacke

W. Viehl

HSV Helbraer Schlackenverwertung GmbH & Co KG
Helbra

Im Raum Eisleben / Helbra lagern oberirdisch ca. 50 Mio t verwendungsfähige Rohhüttenschlacke. Das ist eine Ressource, die uns helfen kann, Eingriffe in die Natur - z.B. durch den Aufschluß neuer Steinbrüche - auf ein Minimum zu beschränken. Hierzu ist allerdings Sachverstand und politischer Wille notwendig. Gleichzeitig werden Arbeitsplätze gesichert und neue geschaffen - im Unternehmen selbst - und, wie die Erfahrung zeigt, natürlich auch im Umfeld. Bei einer Arbeitslosenquote von ca. 20% - die ABM und §249h-Stellen nicht mitgerechnet - in dieser Region, muß jede Möglichkeit hierzu genutzt werden. Die Mitarbeiter der HSV Helbraer Schlackenverwertung GmbH & Co KG haben sich dieser Aufgabe gestellt und sind gewillt, trotz vieler bürokratischer Hürden nicht aufzugeben.

Bei allen Diskussionen über Möglichkeiten des Einsatzes Mansfelder Kupferschlacke muß die noch gültige "Anordnung zur Gewährleistung des Strahlenschutzes bei Halden und industriellen Absetzanlagen und bei der Verwertung darin abgelagerter Materialien" vom November 1980 der ehemaligen DDR beachtet werden. Diese Anordnung, die nur in den neuen Bundesländern gilt, macht eine ökonomische Verwertung der riesigen Vorratsmengen Kupferschlacke fast unmöglich.

Die Wettbewerbsnachteile gegenüber Naturstein liegen nicht in der technischen Anwendung, sondern in den Auflagen, die aus dieser Anordnung durch die Behörden an die Aufbereitung, Vertrieb und Verwendung gestellt werden. Sicher wäre es eine lohnende Veranstaltung, die heute hier vorgestellten Ergebnisse auf die radiologischen Probleme der Kupferschlacke zu erweitern und über Sinn und Unsinn dieser Auflagen zu befinden. Es ist nicht nachvollziehbar, warum die Kupferschlacke, würden die Halden in den alten Bundesländern lagern, anzeige- und genehmigungsfrei aufbereitet und verwendet werden könnte und hier im Land Sachsen-Anhalt strenge Auflagen zu erfüllen sind.

Die über 800-jährige Geschichte des Mansfelder Kupferschieferbergbaues und der Verhüttung des Erzes ist reich an Überlieferungen, wie die Hüttenleute versuchten, den "Rohstoff Schlacke" einer sinnvollen Verwertung zuzuführen. Schon im 17.Jahrhundert wurden die sog. "Schlackenhäuser" im Harz gebaut und Bewetterung der Schächte (Lichtlöcher) werden "mit guten Steinen und einem Mörtel aus Kalk und zerkleinerter Schlacke, statt des Sandes, gemauert". Die Historie der Verwertung der Schlacke zeigt aber auch Parallelen zum heutigen Bemühen, diesen Baustoff "hoffähig" zu machen. So haben "Mansfelder Pflastersteine" im Ausgang des 19. Jahrhunderts ihren Siegeszug als Straßenbaumaterial in ganz Deutschland erst durch Weisung des Oberberg- und Hüttendirektors zur Herstellung und Verwendung, angetreten. Das heutige Problem besteht darin, daß in den einzelnen

Ländern diese progressiven Leute fehlen und die HSV wie Don Quichotte gegen Windmühlen kämpft.

Die moderne Aufbereitungsanlage der HSV in Helbra gestattet die qualitätsgerechte Herstellung verschiedener Körnungen für die einzelnen Anwendungsbeispiele:

Straßenbau

Die Kupferschlacke ist als Straßenbaustoff durch das Landesamt für Straßenbau Sachsen-Anhalt und Brandenburgisches Landesamt für Verkehr und Straßenbau zugelassen. Die Genehmigung erstreckt sich auf bituminös gebundene Tragschichten, Frostschutz - und Schottertragschichten in allen Bauklassen.

Versuche an der BAB 9 im Jahre 1993/94 verliefen positiv. Die Belieferung der Straßenbaufirmen mit B1- bzw. B2-Gemischen und der Asphaltmischanlagen mit Körnungen 2-32 bzw. 2-22 ist das Hauptgeschäftsfeld der HSV. Thüringen und Sachsen verweigern jedoch die Zulassung als Straßenbaustoff wegen der Radioaktivität der Kupferschlacke.

Wasserbau

Umfangreiche - und damit für HSV auch kostenaufwendige - Untersuchungen wurden in der Bundesanstalt für Wasserbau Karlsruhe an der Kupferschlacke durchgeführt. Ergebnis: Empfehlung, ein Deckbauwerk zu errichten, um in der Praxis die Eignung der Schlacke nachzuweisen.

Die Zustimmung des Ministeriums für Umwelt Sachsen-Anhalt wurde durch das Gewerbeaufsichtsamt Halle am 11.11.96 erteilt. Das Staatliche Amt für Umweltschutz Halle (STAU) Wasserbau lehnt im August den Einsatz von Kupferschlacke zur Uferbefestigung an der "Bösen Sieben" und der "Gonna" ab.
Begründung: "Die von Ihnen beigefügten Unterlagen der Umweltverwaltung räumen m.E. die

- Bedenken beim Einsatz **im Straßenbau** aus.
- Die gegenwärtigen Anforderungen im ökologisch orientierten Wasserbau liegen über diesen Forderungen und zielen neben Fragen der Verwitterungsbeständigkeit auch auf besiedlungsfreundliche Baustoffe. Solche Ergebnisse liegen mir an den geschotterten Unstrutufern nicht vor."

Wenn diese Ufer als Kriterium für die Besiedlung der Kupferschlacke mit Pflanzen und Kleinlebewesen weiter herangezogen werden, wird die Verwendung als Wasserbaustoff in nächster Zeit ausscheiden. Den Anwesenden sind sicher die Belastungen von Helme und Unstrut infolge des Kalibergbaues bekannt. Hier die eigentlichen Ursachen zu suchen, wäre angetan.

In der Stadt Eisleben ist die "Böse Sieben" mit Mansfelder Pflaster ausgelegt, über eine "Nichtbesiedlung" wäre die Stadt angesichts der vielen Büsche und Pflanzen auch im Flußbett und der leeren Stadtkassen sicher erfreut.

Strahlsand

Vom BIA - Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit - Sankt Augustin- ist die Kupferschlacke unter dem Handelsnamen "SACU" im August 1996 als Rohstoff zur Strahlsandherstellung zugelassen (Prüfzeugnis Nr. 405 2220 119 / 96 /13 6 D). HSV kann mit Investition und Produktion nicht beginnen, weil die erforderliche Zustimmung, laut gültiger DDR - Anordnung, des Umweltministeriums in Magdeburg fehlt.

Deponiebau / Ökopflastersand

In der LAGA sind unter den Technischen Regeln II. 1.4. - Bauschutt Kriterien festgelegt, nach denen auch die Kupferschlacke oft bewertet wird. Eine Einschränkung der Kupferschlacke für diese Einsatzgebiete ist gegeben, wenn die gegebenen " Zuordnungswerte Feststoff " nicht berücksichtigt werden. Durch den Hüttenprozeß werden Kupfer- und Zinkgehalte wesentlich überschritten, stellen aber nach den uns vorliegenden Eluatwerten keine Gefahr für die Umwelt dar.

Abdichtende Systeme im Deponie- und Untertagebau

Es liegen Untersuchungsberichte vor, aus denen hervorgeht, daß sich Kupferschlacke im Körnungsbereich 0-8mm als Zuschlagstoff für hydraulisch abbindende Aschesysteme eignet. Die Ergebnisse wurden durch im Freiland gefertigte Flächen bestätigt.

Schachtverfüllungen

Unter dem Aspekt möglicher Brücken- und Hohlraumbildung in der Versatzsäule hat die Fa. DMT - Leipzig Gesellschaft für Geotechnik und Umweltschutz mbH eine Verfüllkonzeption für den Schacht Georg im Bergwerk Roßleben erarbeitet, die auch als Grundlage des Einsatzes zur Verfüllung mit Kupferschlacke in anderen Bergwerken genutzt werden kann.

Vom Staatlichen Umweltamt Sondershausen wird eingeschätzt, "daß die Kupferschlacke den Anforderungen an die stoffliche Verwertung entspricht. Eine Gefährdung, insbesondere des Schutzgutes Grundwasser, ist bei der Verwertung des Materials nicht zu befürchten."

Bauaufsichtliche Zulassung

Am 8.10.1990 wurde der Antrag auf Zulassung der Kupferschlacke als Betonzuschlag an das Institut für Bautechnik Berlin gestellt. Am 5.6. ist durch dieses Institut die Metallhüttenschlacke "MHS Mansfeld" bauaufsichtlich Nr. Z-3.43-1099 zugelassen. Es sind das die Körnungen 4/8, 8/16 und 16/32.

Gegen diese Zulassung wurde sofort Widerspruch durch HSV eingelegt, da die Auflagen / besonderen Bestimmungen einen ökonomischen Einsatz der Kupferschlacke unmöglich machen. Der Widerspruch befindet sich noch in Bearbeitung.

Schlußfolgerungen

Die Mansfelder Kupferschlacke ist ein Material, das zeigt auch der heutige Workshop, das als alternativer Baustoff seine Bewährung längst bestanden hat. Die Ressourcen an Naturgestein sind nicht unbegrenzt, es ist die Pflicht der heutigen und zukünftigen Generation diese Ressourcen zu schonen und auf Produkte zurückzugreifen, die Eingriffe in die Natur minimieren. Das Kreislaufgesetz muß hier umgesetzt werden.

Anordnungen, die einem sinnvollen Einsatz des Materials entgegenstehen, sollten mit Sachverstand der Anwendung auf den speziellen Fall Kupferschlacke - Mansfeld geprüft werden, eben auch deshalb, weil es diese Schlacke in Deutschland nur im Mansfelder Land gibt.

Das Mansfelder Land ist reich an Bergbau- und Hüttentradition. Kennzeichen hierfür sind die weithin sichtbaren Bergbau- und Hüttenhalden. Im Raum Eisleben (ehemalige Krughütte) wird eine Hüttenhalde erhalten werden, damit ein Zeugnis der fleißigen Hüttenleute bestehen bleibt.

Liste der Teilnehmer

Balaske, P.	GLA Sachsen-Anhalt
Despotovic, P.	TU Berlin
Galonska, K.	Universität Leipzig
Gläser, H.R.	UFZ Sektion Hydrogeologie
Gläßer, W.	UFZ Sektion Hydrogeologie
Gunkel, M.	TU Berlin
Hamroll, K.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Jäger, D.	MPO Eisleben
Jahn, St.	TU Berlin
Klöck, W.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Korndörfer, J.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Krauß, G.	UFZ Sektion Hydrogeologie
Lazik, D.	UFZ Sektion Hydrogeologie
Marquardt, R.	TU Berlin
Matheis, G.	TU Berlin
Mokosch, T.	STAU Halle
Motzet, H.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Nießen, R.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Pentinghaus, H.J.	Forschungszentrum Karlsruhe
Pöllmann, H.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Reimann, G.	Landesamt für Umweltschutz Halle
Schmidt, Ch.	Universität Jena
Schreck, P.	UFZ Sektion Hydrogeologie
Schreiter, P.	Universität Leipzig
Stalljann, E.	Beratungsges. für biolog. Bodensicherung
Thiede, K.	Landesamt für Umweltschutz Halle
Thieken, A.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Uta, M.	HSV Helbra
Viehl, W.	HSV Helbra
Wege, F.W.	Sanierungsverbund e.V. Mansfeld
Witzke, T.	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig -Halle GmbH
Sektion Hydrologie
Hallesche Straße 44
D-06246 Bad Lauchstädt
Telefon 034635/73-215
Telefax 034535/73-287