# ANALYTIK ZUR BESCHREIBUNG DES BINDUNGSZUSTANDES UND MOBILISIERUNGSVERHALTENS VON ARSEN IN TAILINGSMATERIALIEN

Rainer Wennrich, Jürgen Mattusch, Birgit Daus, Boris Spivakov, Uwe Fankhänel

Schadstoffe zeigen unterschiedliche toxische und ökotoxische Wirkungen. Diese korrelieren jedoch nicht primär mit der Gesamtkonzentration der jeweiligen Elemente. Sie sind wesentlich durch die Form, in welcher sie gebunden sind, bestimmt. Diese individuellen Formen zu analysieren, ist Aufgabe und Herausforderung der Speziationsanalytik.

Die toxische Wirkung von Arsenverbindungen ist seit langem bekannt und wurde auch zielgerichtet genutzt (Pestizide, Kampfstoffe, Rattengift, etc.). Neben der toxischsten Form, dem Arsenit, existieren in Abhängigkeit von den Redox- und pH-Bedingungen sowie der biochemischen Umgebung zahlreiche anorganische und organische Arsenverbindungen, die mit zunehmendem organischen Charakter ihre Giftigkeit verlieren.

Die bei der Zinngewinnung im Erzgebirge aufgearbeiteten Erze enthalten Arsen (As) hauptsächlich in Form des Arsenkies (Arsenopyrit, FeAsS). Die Reststoffe der Aufbereitung wurden nach Flotation als Abfallprodukt in Tailings (industrielle Absetzanalagen) eingespült und sind den dort herrschenden oxidativen (an der Oberfläche) sowie reduktiven Milieubedingungen (im Tailingskörper) unterworfen. Zur Charakterisierung des Arsentransportes aus der Absetzanlage Altenberg, die in den Jahren 1959 bis zur Einstellung der Zinnerzproduktion im Jahre 1992 betrieben wurde und die ein Volumen von ca. 10,5 Millionen m³ beinhaltet, war die Erarbeitung von analytischen Methoden erforderlich, die die Bestimmung der Bindungsformen des Arsens und die Bestimmung der anorganischen und organischen Redoxspezies sowie deren Bindung zu kleinen Partikeln und suspendierten Teilchen ermöglicht.



Bild 1: Sickerwasserabfluss unterhalb des Tailings IAA Altenberg, Sachsen (Foto: Holger Weiß)

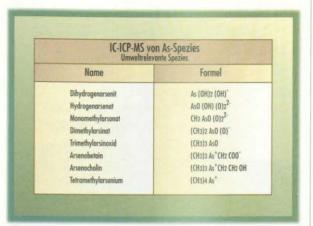


Bild 2: Ausgewählte umweltrelevante Arsenverbindungen

# Bestimmung der Bindungsform des Arsens

Für die Bestimmung der Bindungsformen (Spezies) des Arsens in verschiedenen, kontaminierten Oberflächenund Sickerwässern, Feststoffeluaten und feinstkörnigen Materialien aus bergbauaktiven Regionen wurden zunächst die Gesamtkonzentrationen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bzw. der maximal säurelösliche Anteil der Elemente mittels ICP-AES (Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) [1] analysiert. Das daraus erarbeitete Analysenschema (Bild 3) ermöglicht nun, die anorganischen und organischen Spezies sowie die Bindung zu kleinen Partikeln und suspendierten Teilchen zu bestimmen.

Für die gelösten und partikulären Spezies des Arsens steht damit eine Methode zur Verfügung, die auf einer chromatografischen Trennung (Ionenchromatografie) mit anschließender elementspezifischer Detektion (ICP-Massenspektrometrie) basiert. Sie wurde eingesetzt, um den Arsenaustrag aus den Flotationsrückständen des Zinnerzbergbaus (IAA Altenberg) qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die partikelgebundene Belastung der Sickerwässer mit Arsen lässt sich mit atomspektroskopischen Methoden wie ICP-AES bzw. ICP-MS nach vorheriger Partikelgrößenfraktionierung, z.B. durch tangentiale Ultrafiltration, bestimmen. Hinweise über die Bindungsformen des Arsens im Feststoff (Flotationsrückstand) können durch den Einsatz einer modifizierten sequentiellen Extraktion erhalten werden.

## Ionenchromatografie -ICP-Massenspektrometrie für die Arsenspeziation

Die Arsenspezies Arsenit und Arsenat für die Untersuchung der Tailingssickerwässer wurden an einer lösungsmittelresistenten Anionenaustauschersäule vom Latex-Typ unter Verwendung eines methanolischen, carbonathaltigen Eluenten getrennt. Der Eluent wurde durch direkte Kopplung der IC-Säule an den cross-flow Zerstäuber in das ICP-MS überführt. Das für die Detektion ausgewählte Masse-Ladungsverhältnis <sup>75</sup>As+ ist nur in einigen Fällen durch ein ArCl+-Signal (Argon-Chlor-Clusterion) überlagert. Bild 4 zeigt ein typisches Chromatogramm mit ICP-MS-Detektion von Arsen- und Selenspezies in einer Matrix anderer umweltrelevanter Anionen (Chlorid, Nitrit, Nitrat, Bromid, Phosphat, Sulfat). Aus den Kalibrierfunktionen, die über mehr als 3 Zehnerpotenzen linear sind, konnten Nachweisgrenzen von 1 bis 10 Mikrogramm Arsen pro Liter ermit-

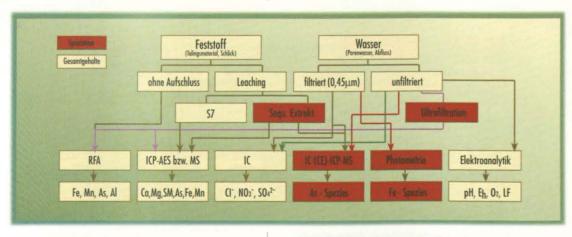


Bild 3: Analysenschema

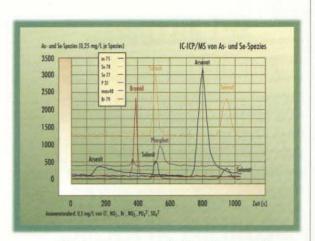


Bild 4: Ionenchromatogramm mit ICP-MS-Detektion von As- und Se-Spezies in Gegenwart von umweltrelevanten Anionen

telt werden. Diese Nachweisgrenzen sind ausreichend, um sowohl Sickerwässer des Zinnerztailings als auch angrenzende (tangierende) Oberflächenwässer auf ihre Kontamination mit den verschiedenen Arsenspezies zu untersuchen.

### Tangentiale Ultrafiltration für die Analyse von partikelgebundenem Arsen

Für die Separation von Partikeln wurde eine tangentiale Ultrafiltrationsapparatur (Vernadsky Institut für Geochemie und Analytische Chemie, Moskau) eingesetzt [2-4], die so konstruiert wurde, dass die zu filtrierende Lösung mehrere Filtrationsebenen durchströmt, ohne dass die Poren der Membranfilter verstopfen können (Bild 5). Für die Fraktionierung wurden Membranen folgender Porengröße verwendet:

1. Fraktion: kleiner als 0.025 µm; 2.Fraktion 0,025 bis 0,2

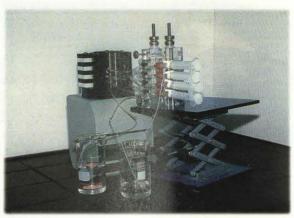


Bild 5: Tangentiale Ultrafiltrationsapparatur (Foto: Norma Neuheiser)

μm; 3. Fraktion 0,2 bis 0,45 μm; 4. Fraktion 0,45 bis 1 μm; 5.Fraktion 1 bis 2,5 μm; 6. Fraktion größer als 2,5 μm Die Fraktionen wurden mikrowellenunterstützt mineralisiert; die Elementebestimmung erfolgte anschließend mittels ICP-AES bzw. ICP-MS.

## Sequentielle Extraktion zur Charakterisierung der Bindungsformen im Feststoff

Um den deponierten Flotationsrückstand charakterisieren zu können, wurde er in mehreren Schritten extrahiert (Bild 6). In Analogie zur sequentiellen Extraktion [5,6] von Schwermetallkationen können mit dieser Methodik auch Rückschlüsse auf die originäre Bindungen des anionischen Arsens in mineralischer Umgebung gezogen werden [7,8]. Vor allem die unter schonenden Bedingungen ablaufenden Ionenaustausch-, Reduktions- und Oxidationsprozesse sind von Interesse, weil sie die Tailingsbedingungen simulieren.

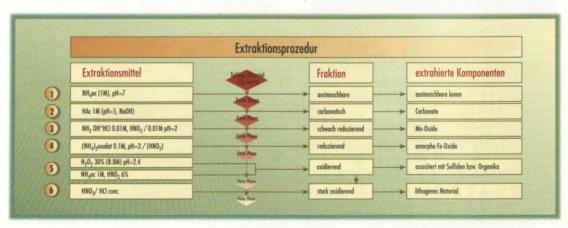


Bild 6: Schema der sequentiellen Extraktion des Flotationsrückstandes

Konzentration ausgewählter Analyte in verschiedenen Materialien des Zinnerz-Tailings						
Analyt	Tailingsmaterial (mg/kg)	Präzipitut* (mg/kg)	Sickerwasse (mg/kg)			
Fe	38000	455000	9,4			
As	280	87500	1,5			
Mn	680	4400	9,2			
P	220	5250	0,3			
Co	4200	10200	27,8			
Ba	220	920	0,1			
AJ	73000	9500	1,0			
Si	290000	27500				
Sn	270	270				

Probe- stelle	Δ [μS/cm]	E <sub>h</sub> [mV]	рН	[02] [mg/l]	Fe(II) [mg/I]	Fe(III) [mg/I]
Mitte	361	250	6,51	1,46	4,11	4,17
links	353	283	6,49	3,37	1,82	2,96
rechts	382	338	6,62	8,48	0,11	0,57
30 m	374	257	6,95	8,39	1,43	2,52
50m	353	264	7,03	8,45	0,81	2,71

### Sickerwässer: IC-ICP-MS-Bestimmung

Für die Untersuchungen des Arsenaustrags und -transports wurden 5 Messstellen ausgewählt, die sich sowohl am Schüttdamm (links, mitte, rechts) als auch stromabwärts (30 m, 50 m) (Bild 7) befinden.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Analysenparameter kennzeichnen die physiko-chemischen Eigenschaften des

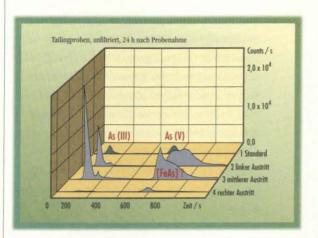


Bild 8: IC-ICP-MS von As-Spezies im Sickerwasser an verschiedenen Probenahmestellen

Wassers an den unterschiedlichen Probenahmestellen. Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit von der Lage der Sickerwasseraustrittsstelle unterschiedliche Redoxbedingungen und Belastungszustände existieren. Aus diesen lassen sich sowohl unterschiedliche Verweilzeiten des Wassers im Tailings als auch unterschiedliche chemische Bedingungen im durchströmtem Tailingsbereich ableiten. Entscheidend für das Auftreten von Redoxspezies sind Änderungen des Redoxpotentials (Eh) und des pH-Wertes, da beim Verlassen des Tailingskörpers Sauerstoff zutritt. Die Sauerstoffkonzentration erhöht sich innerhalb kürzester Zeit von 1,5 auf 8,5 Milligramm pro Liter.

Die Arsen-selektiven Chromatogramme (Bild 8) unterstreichen diese unterschiedliche Zusammensetzung der Ausgangswässer bzw. deren bereits fortschreitende Autoxidation. Neben hohen Arsenit-Konzentrationen (0,5 bis 1,5 Milligramm Arsen je Liter), die im Hauptausfluss (Mitte) und links davon auftreten, wird auch gelöstes Arsenat und kolloidal gebundenes Arsenat gefunden. Es liegt die Ver-

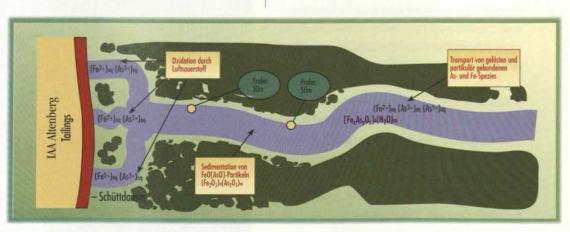


Bild 7: Schematische Darstellung der Probenahmestellen

mutung nahe, dass es sich dabei um an amorphen Eisenoxyhydroxiden adsorbiertes Arsenat handeln könnte. Der breite Peak im Chromatogramm ist kennzeichnend dafür, dass es sich um ein breites Spektrum von Kolloiden mit stark variierenden Masse/Ladungs-Verhältnissen handeln muss. An der eindeutigen Identifizierung dieser Analyte wird noch gearbeitet. Voruntersuchungen zeigten jedoch, dass durch sukzessive Desorption bei pH-Wert-Erniedrigung eine quantitative Umwandlung in Arsenat einsetzt. Das Wasser der rechten Probenahmestelle, in dem deutlich geringere Konzentrationen von Eisenspezies (Fe(II/III)) in gelöster oder kolloidaler Form enthalten sind, ist auch durch geringe Arsen (III/V)-Konzentrationen (kleiner als 100 Mikrogramm Arsen pro Liter) gekennzeichnet, was darauf hindeutet, dass es sich um Sickerwasser handelt, das nicht den Tailingskörper passiert hat.

## Sickerwässer: Ultrafiltration in Kombination mit ICP-AES (ICP-MS)

Für Studien der Partikelbindung von Arsenat und Arsenit im oben genannten Fraktionierungsbereich wurde die Ultrafiltrationstechnik genutzt. Die mit der ICP-AES bzw. MS untersuchten Filtrate zeigen einen hohen prozentualen Anteil an Arsen in Gegenwart von Eisenoxyhydraten in der Fraktion kleiner als 2,5 Mikrometer [3].

### Eluate des Flotationsrückstandes

Der Bindungszustand im deponierten Material wurde mittels sequentieller Extraktion untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen unterstützen die These, dass Arsenspezies an amorphen Eisenoxiden sorbiert (physikalisch gebunden) werden.

Bild 9 zeigt die prozentuale Verteilung der in den Extraktionsschritten 1 bis 6 mobilisierbaren Elemente Aluminium, Arsen, Eisen und Mangan. Arsen wird hauptsächlich unter reduzierenden Bedingungen extrahiert, wobei auch noch kleine Mengen unter schwach reduzierenden Bedingungen beziehungsweise durch Ionenaustausch freigesetzt werden können. Die Arsenmobilisierung korreliert in den jeweiligen Schritten mit dem Bindungspartner (3. Schritt: Mangan, 4. Schritt: Eisen).

Aus den teufenabhängigen Messungen (eines ausgewähl-

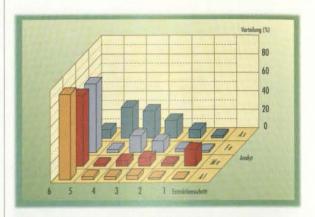


Bild 9: Verteilung von As, Fe und Mn in Partikelfraktionen nach Ultrafiltration

ten Bohrkerns) im Bereich von 6 bis 13 Metern geht hervor, dass das Material sehr homogen verteilt im untersuchten Bereich des Tailings vorliegt.

Um die Verwitterungszone des Flotationsrückstandes hinsichtlich der Redox- und pH-Bedingungen sowie der Mechanismen (oxidative Arsenopyritverwitterung, Reduktion von Arsenat) näher zu charakterisieren, sind weitere Untersuchungen notwendig.

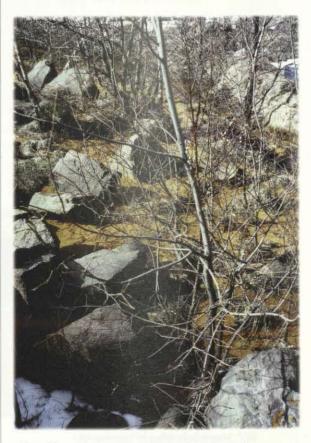


Bild 10: Blick vom Schüttdamm in die IAA Altenberg (Foto: Holger Weiß)

### Aushlick

Die Speziationsanalytik kann Mobilisierungs- und Fixierungsprozesse auf der Basis methodischer Entwicklungen – ausgehend vom deponierten Feststoff über den Wasserpfad bis zu sekundär ausgefälltem Material – wirklichkeitsnah chemisch charakterisieren. Sie schließt die Bestimmung von Redoxzuständen und Bindungsformen als auch ihre kolloidalen Assoziate ein. Damit wird es möglich, die Transportmechanismen von Schadstoffen detaillierter zu beschreiben. Weitere Untersuchungen werden die Bestimmung von metabolisierten Arsenspezies beinhalten, die unter veränderten Milieubedingungen (Schuttdeponierung, Pflanzenbewuchs) entstehen können.

### Literatur

- Wennrich, R., Mattusch, J., Stärk, H.-J., Schlegel, D., Morgenstern, P., Fankhänel, U. (1997) Determination of Arsenic Species in Water Samples of a Tin Ore Tailings, Vom Wasser 88, 1-12.
- [2] Shkinev, V.M., Federovna, O.M., Spivakov, B.Ya., Mattusch, J., Wennrich, R., Lohse, M. (1996) Speciation of metals associated with natural water components by online membrane fractionation combined with inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometries, Anal.Chim. Acta 327, 167-174.
- [3] Wennrich, R., Mattusch, J., Morgenstern, P., Dzehe rayan, T.G., Shkinev, V.M., Spivakov, B.Ya. (1997) Size and phase fractionation of water components by membrane filtration, Fresenius J. Anal. Chem. 359, 161-166
- [4] Burba, P., Geckeler, K.E., Mattusch, J., Wennrich, R., Spivakov, B.Ya., Shkinev, V.M. (1997) Online multistage filtration devices optimized for analytical separation of microparticles and dissolved macromolecules (1997) Intern. Labrate 22, 24-26
- [5] Ure, A.M., Davidson, C.M., Thomas, R.P. (1995) Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment, Qual. Ass. Environm. Anal., Techn. Instr. Anal Chem. 17, 505-523.
- [6] Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., Thornton, I. (1995) Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES, Chem. Geol. 124, 109-123.
- [7] Weiss, H., Daus, B., Mattusch, J. (1998) As mobilization and precipitation from tin mill tailings, Chron. Rech. Min. in press

[8] Londesbourough, S., Schlegel, D., Fankhänel, U., Mattusch, J., Wennrich, R. (1998) Einsatz eines sequentiellen Extraktionsverfahrens für die Bestimmung von Arsenspezies in Tailingsmaterialien, CANAS'97 Tagungsband, im Druck

### English Abstract

Determination of arsenic species for the description of the fixation state and the mobilization behavior of arsenic in tailings materials

Pollutants show different toxic and ecotoxicological effects. These correlate however not primarily with the total concentration of the elements found. They are substantially certain by the form, into which them are bound. These individual forms to analyze, is function and challenge of the analysis of species.

The toxic effect of arsenic compounds has long been known and has also been applied for different purposes (pesticide, warfare agents, rat poison, etc.). Beside the most toxic form, which is arsenite, numerous inorganic and organic arsenic compounds exist depending on the redox and pH conditions, as well as the biochemical environment. The toxicity of these arsenic species decreases with increasing their organic character.

The ores of the Erzgebirge mountains processed for in tin production contain arsenic (As) mainly in form of arsenopyrit, (FeAsS). The residual material of the flotation process was stored as waste product in tailings and there dominant subjected by oxidative (at the surface) as well as reductive environment conditions (in the tailings body). For the characterization of the arsenic seepage of the settling plant near Altenberg which was oper-ated in the years 1959 up to the adjustment of production in 1992 and which some volume of ap-prox. 10.5 Mill m3 contained, the development of analytic methods was necessary, which enable the determination of the bonding of arsenic in solids and also the analysis of the soluble inorganic and organic redox species in the effluent water as well as their sorption to small particles and suspended matter.

# JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1996 - 1997

Gwasserforschung Magdeburg

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ Zentralbibliothek Permoserstraße 15 D - 04318 Leipzig

### Jahresbericht 1996-1997

Herausgeber:
UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Mitglied der Hermann von HelmholtzGemeinschaft Deutscher Forschungszentren
(HGF)
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Telefon 0341/235-0

Konzept und Redaktion: Dipl.-Chem. Doris Böhme Dipl.-Agr.-Päd. Susanne Hufe Telefon 0341/235-2278

Translation:
Abbey & Friedrich GbR
»The english people«, Leipzig

Fotos: Norma Neuheiser u.a.

Luftbilder S. 118, 128: Aerokart Delitzsch

Titel- und Layoutgestaltung, Foto S. 8/16 und Produktion: Peter Barczewski

Satz: Silvio Andreé Karsten Heim Bernd Jünger Kerstin Kummer

Belichtung: Design To Print GmbH

Druck und Verarbeitung: Messedruck Leipzig GmbH

© August 1998

Abdruck (auch von Teilen) oder sonstige Verwendung nur nach vorheriger Absprache mit dem UFZ gestattet.

Gedruckt auf umweltfreundlichem, chlorfrei gebleichtem Papier

ISSN 0948-6925