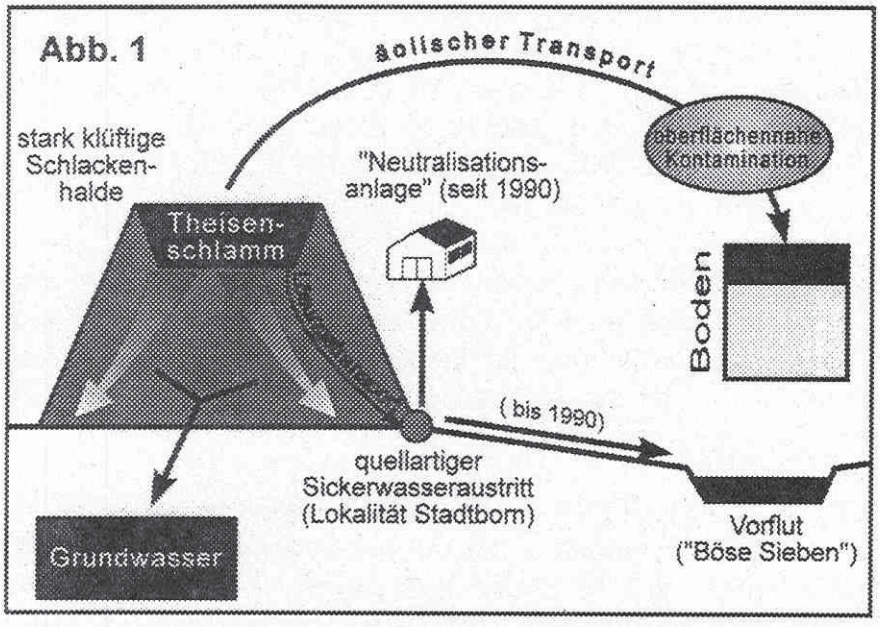
Schwermetallmobilisierung in typischen Haldenkomponenten am Standort Helbra, Mansfelder Kupferschieferrevier

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.



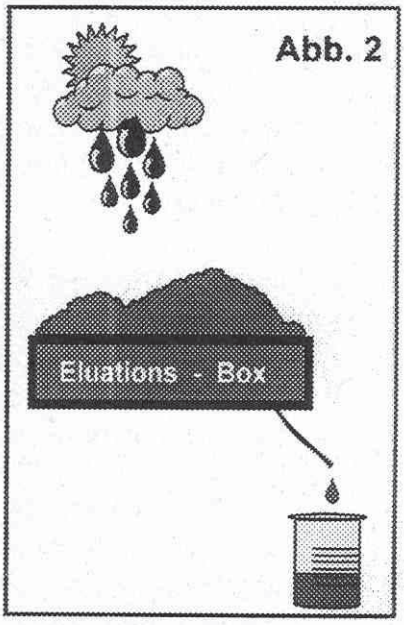


Abb. 1: Generalisiertes Schema zur Schadstofffreisetzung im Bereich der Halden der Rohhütte Helbra.

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.

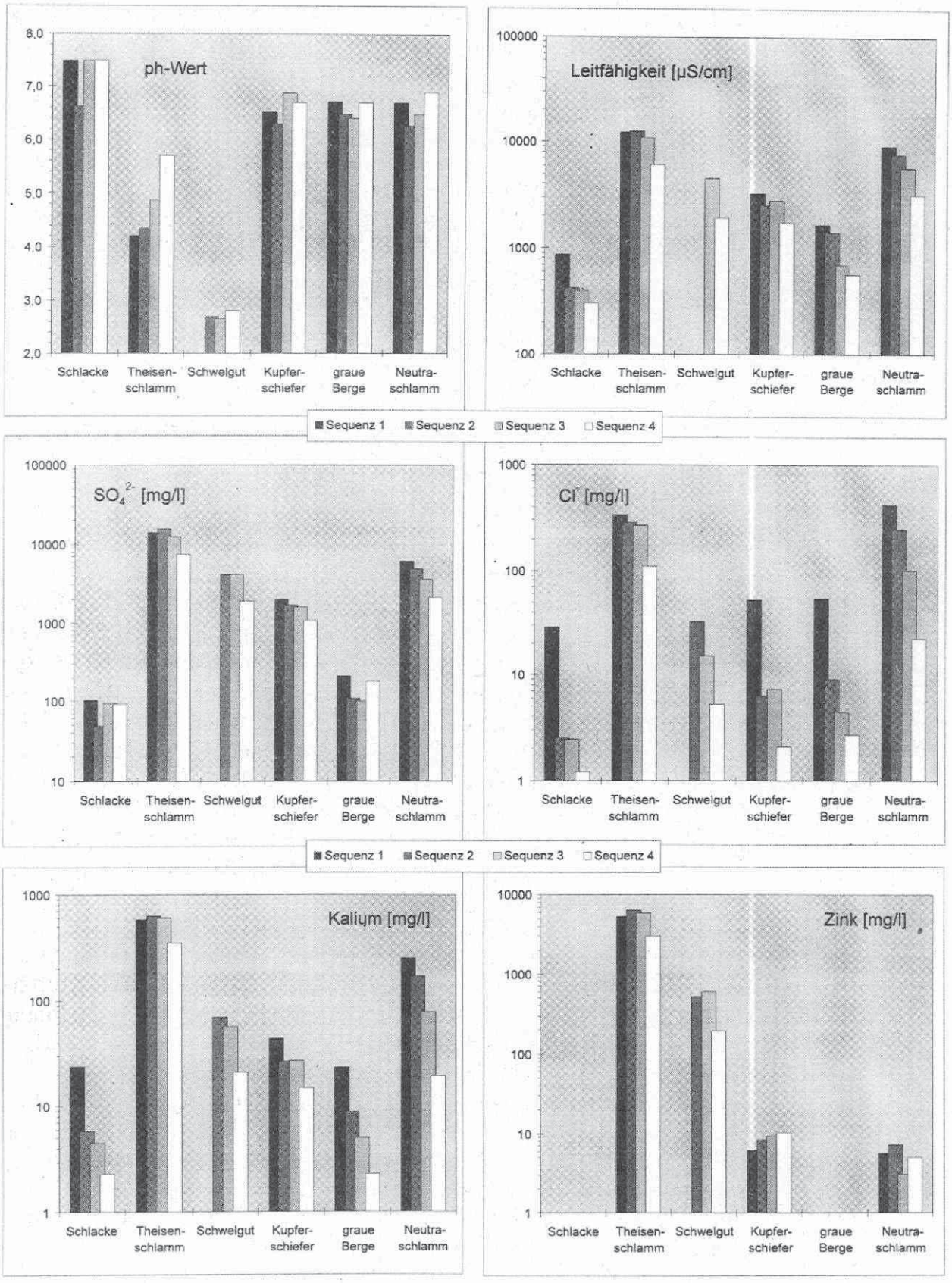


Abb. 3: Darstellung physikalischer Parameter und der Gehalte von Sulfat, Chlorid, Kalium und Zink in den einzelnen Eluierungssequenzen

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

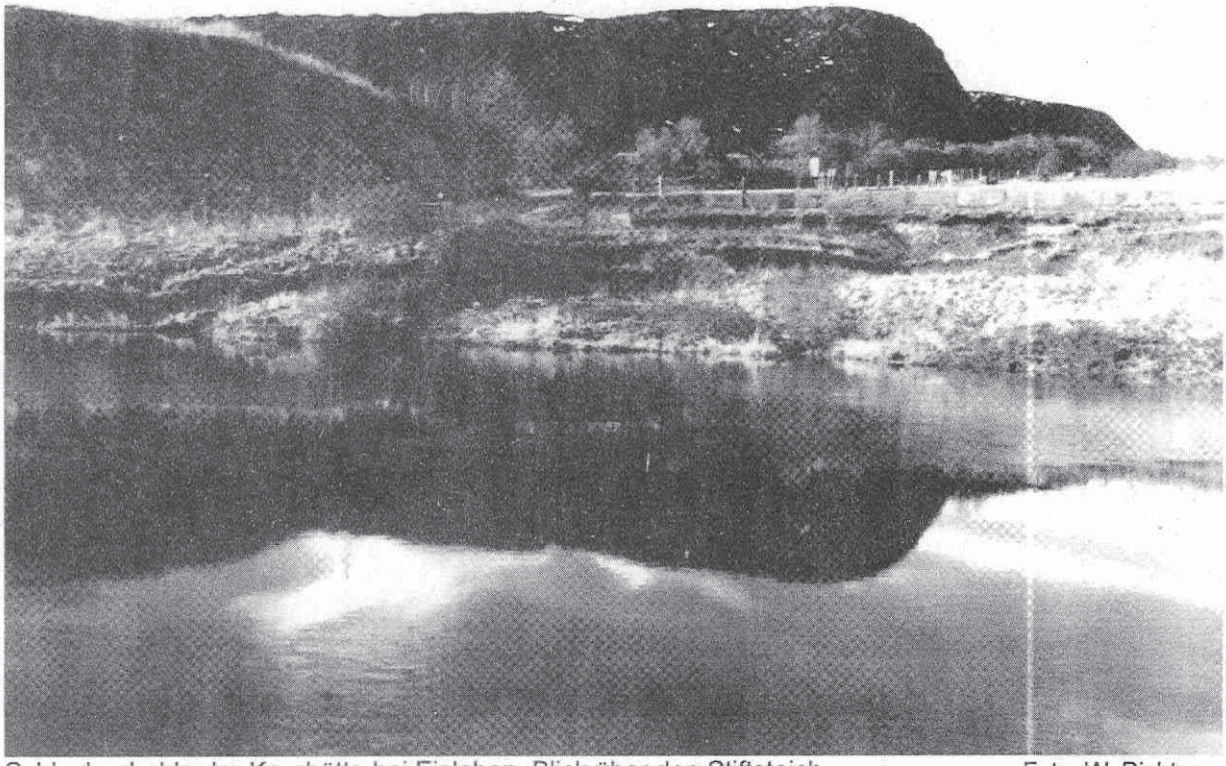
WITZKE, T.; PÖLLMANN, H. (1996): Mineralneubildungen in Schlacken des Mansfelder Reviers. In: Ber. Dtsch. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral. **8**: 316, Stuttgart

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