

## Mansfelder Kupferschlackenpflaster - Phasenbestand, Gefüge und Verwitterung

H.J. Pentinghaus<sup>1</sup>, G. Istrate<sup>2</sup> und P. Schreck<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ITC/WGT, Technische Mineralogie

<sup>2</sup> Universität Karlsruhe, Mineralogisches Institut

<sup>3</sup> 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.

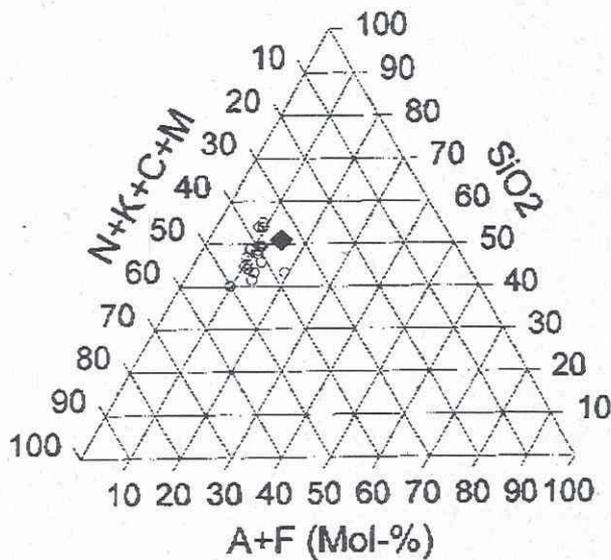
Für die noch in einer Größenordnung von mehr als 50 Mio Tonnen aufgehaldeten Schlacken im Raume Mansfeld-Eisleben gibt es in der Zukunft erneut eine breitere Verwendung, wenn die gegenwärtig wirksame juristische Beschränkung ihres Einsatzes im Jahre 2000 entfällt. Sie bezieht sich auf die geringe natürliche 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 ( $T > 1250^{\circ}\text{C}$ ) 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.

## Reststoffe der Kupferschieferverschüttung - Mansfelder 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:  $\text{SiO}_2$  an der Spitze des Konzentrationsdreiecks, die Summe  $\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Mg}$  als Oxide auf der linken Seite und  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf der rechten Seite.

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

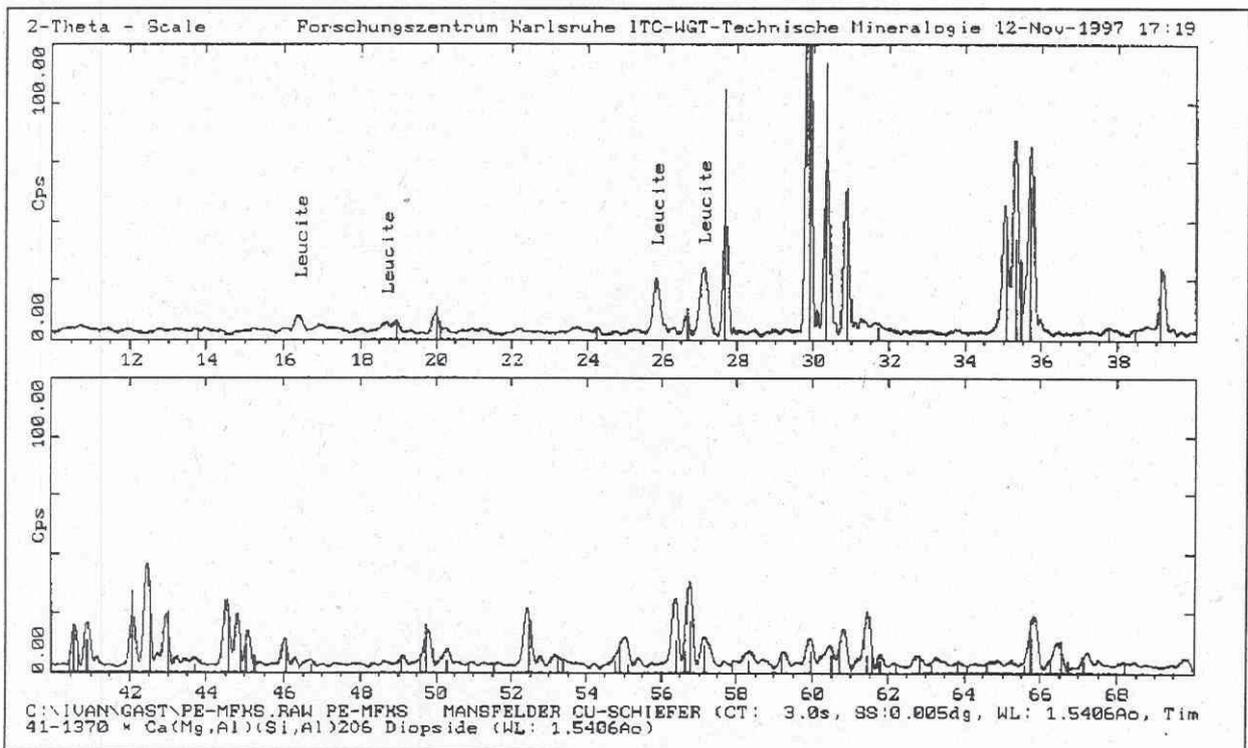
Hauptkomponenten		NebenkompONENTEN		Spuren	
$\text{SiO}_2$	46,5 – 48,0	$\text{TiO}_2$	0,7 – 1,1	Ag	Sn
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,5 – 16,0	ZnO	0,2 – 0,9	Be	Zr
CaO	15,5 – 18,5	BaO	0,1 – 0,6	Sr	B
MgO	6,5 – 8,0	MnO	0,2 – 0,4	Co	V
FeO	4,0 – 7,0	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3	Ni	Mo
$\text{K}_2\text{O}$	3,0 – 3,5	CuO	0,15 – 0,35	Pb	W
$\text{Na}_2\text{O}$	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  $\text{H}_2\text{O}$ , aber auch mit  $\text{HCl}$ , wurden in Autoklaven mit Teflonauskleidung bei  $200^\circ\text{C}$  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  $200^\circ\text{C}$  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 Atmosphärrillen 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 Melilite 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.

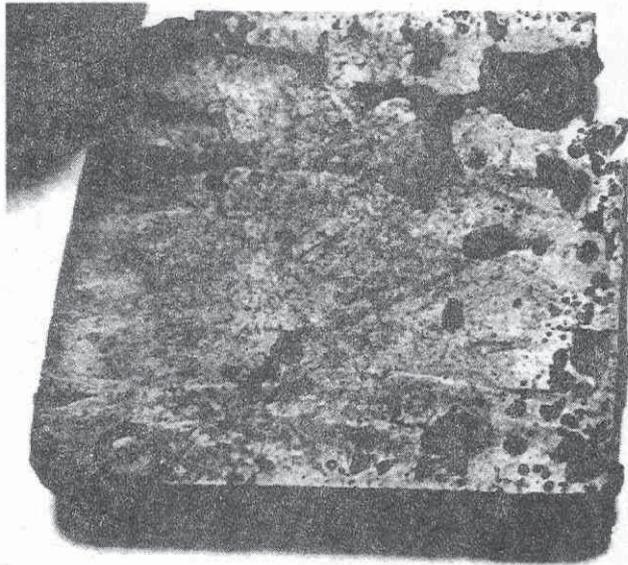


**Abb. 2:** Diffraktogramm einer gemittelten Probe des Pflastersteins. Die kristallinen Hauptphasen Klinopyroxen und Leuzit sind hervorgehoben. Der Pyroxen ist mit der Metrik und der Intensität eines Diopsids unterlegt.

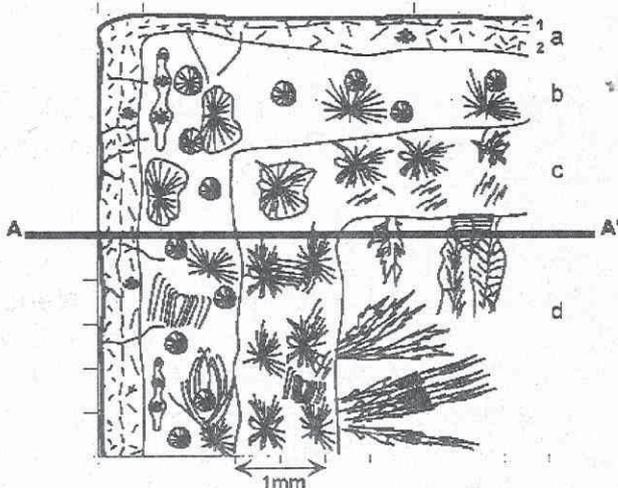
Die beobachteten Spinelle sind vom Mg-Chromit-Typ und enthalten Nickel. Neben den Silikaten enthalten die Schlacken metallische und sulfidische Einschlüsse. Dies sind seltener Eisenkugeln und Kupfersulfide. Ihre Größe variiert zwischen 5 und 80 µm, wobei die gerundeten Körner mit einem Durchmesser von 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 Sulfidtröpfchen 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.



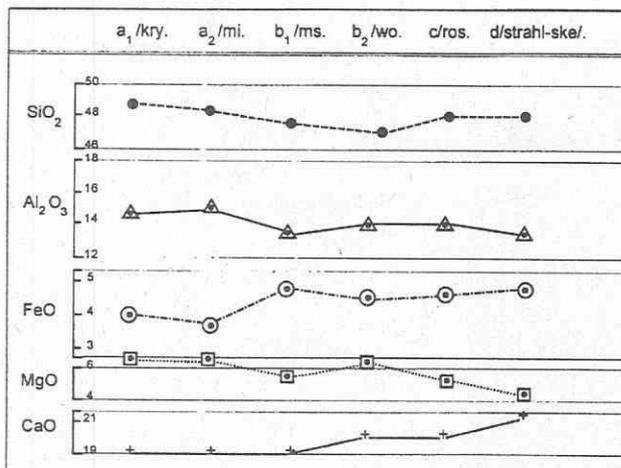
**Abb. 3:** Schnitt durch den Pflasterstein. Große Lunker befinden sich im Unterteil des Steins. Der dichte Teil liegt unter der Nutzfläche. Komplexes Gefüge aus Rissen, Poren und Einschlüssen. Kantenlänge ca. 13,5 cm.



**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).

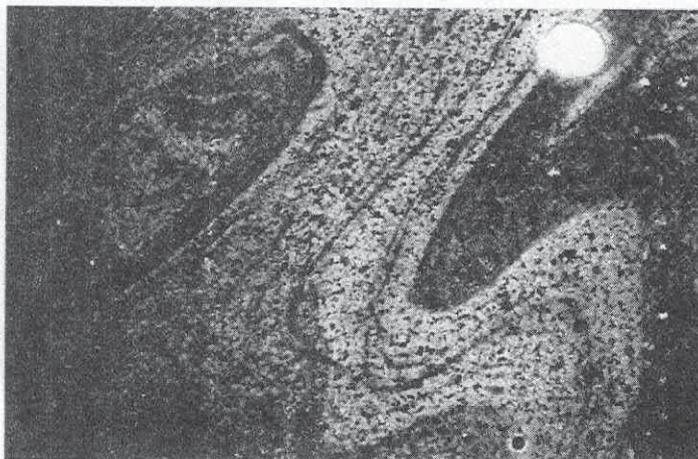
## Reststoffe der Kupferschiefelferverhüttung - Mansfelder Kupferschlacken



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

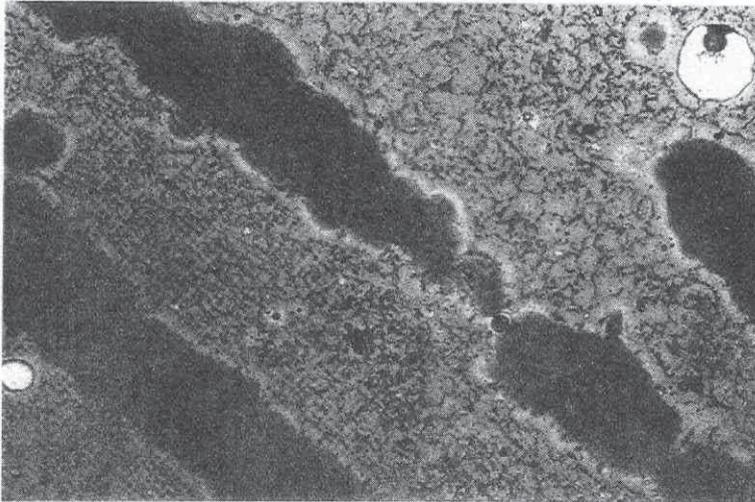
Insgesamt liegt eine Glaskeramik vor, deren Gefüge für die besondere Festigkeit mitbestimmend ist.

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.

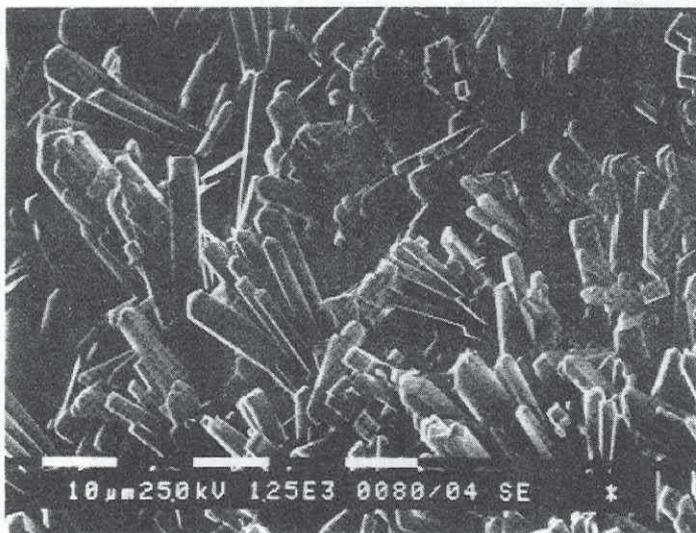


**Abb. 6:** Dünnschliff im Durchlicht. Hydratisierungssäume entlang durchgängiger Risse. Die ehemaligen Wegsamkeiten sind verschlossen. Bildlänge ca. 2 mm

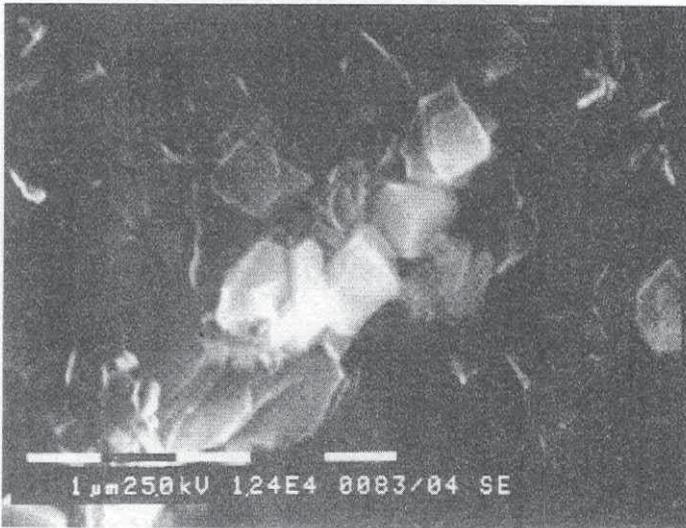
### Wechselwirkungsexperimente bei 200°C im Autoklaven unter Gleichgewichtsdruck

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

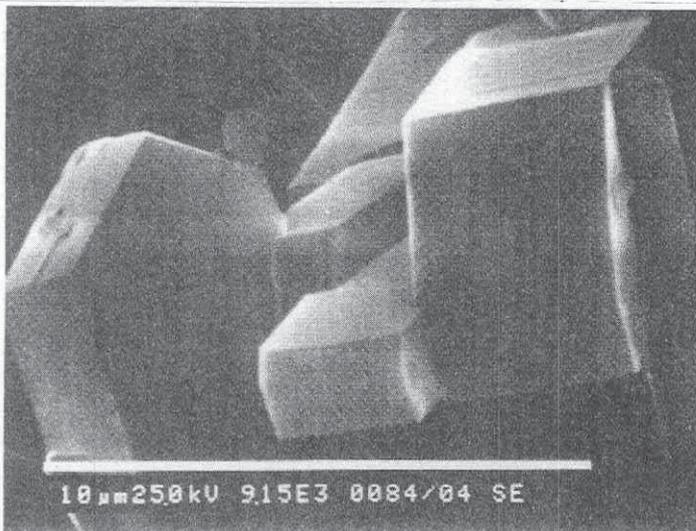
Die Ergebnisse sind sehr aufschlußreich. Wesentliche Reaktionspartner bilden die Glasmatrix, die Leuzite und die Sulfide. Die Klinopyroxene zeigen keine erkennbaren Reaktionsspuren. Die Phasen Neubildungen sind einmal Kalifeldspäte, die geringe Na-Gehalte aufweisen und 4 Gew.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 <sub>1</sub> mg/L	C <sub>2</sub> mg/L	Element	C <sub>1</sub> mg/L	C <sub>2</sub> 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

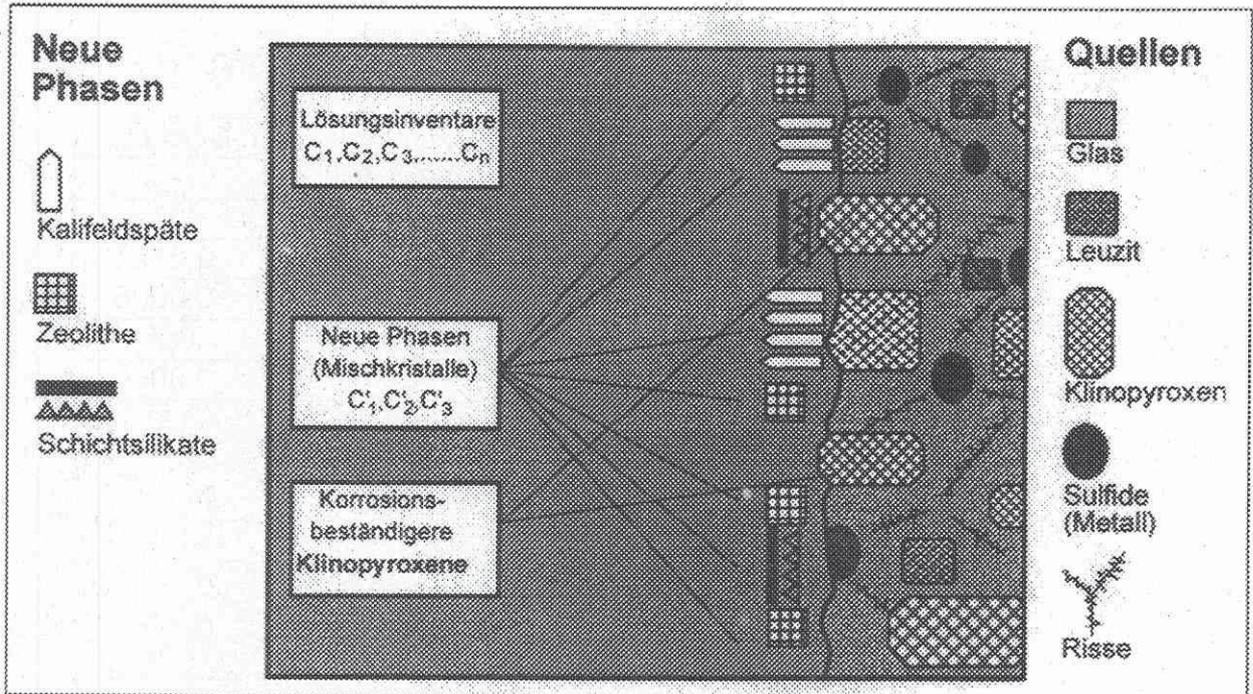
Schlackenkorrosion, 200° C, Gleichgewichtsdruck: Lösungsinventare

### 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 korrodieren. 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 Steinerfall geführt.



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

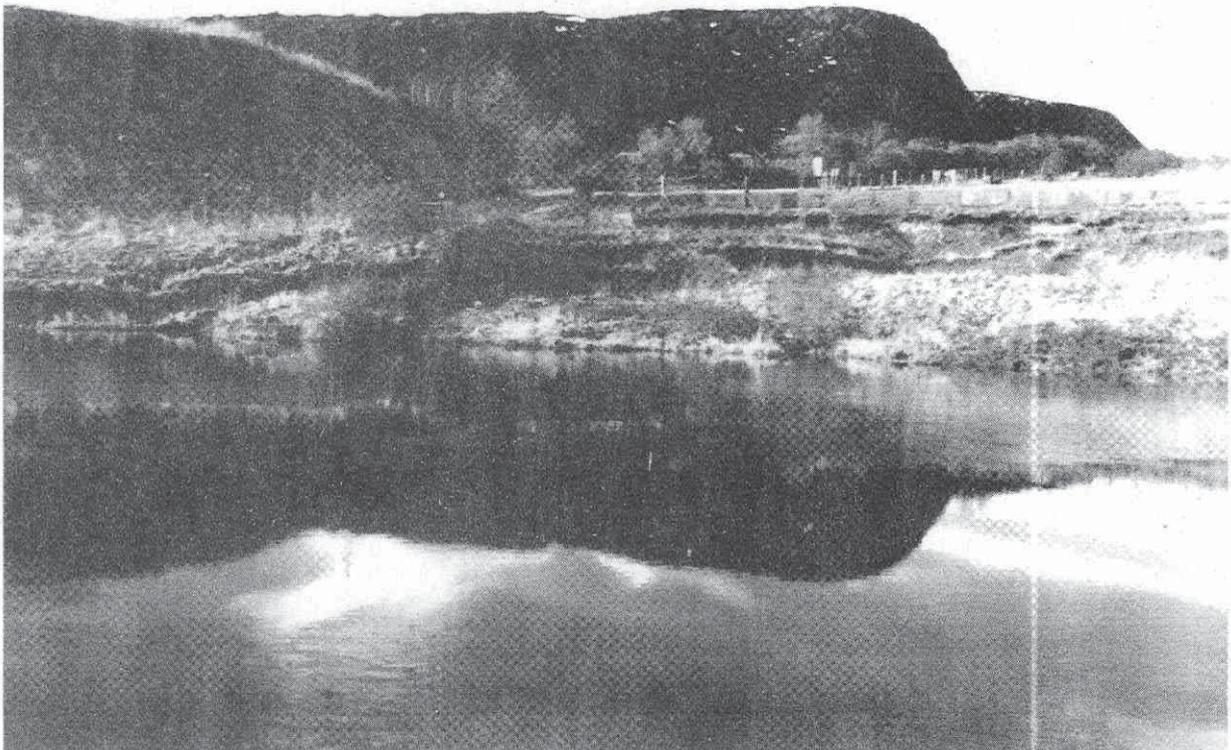
### Literatur

- [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

# 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*