

Hagen Gunther Jung

# ***Sekundäre Prozesse in Bergbauhalden und Aufbereitungsabgängen***

***Steuerung von Stoffmobilität  
und Krustenbildung***

***[Secondary Processes in Mine  
Dumps and Tailings Impoundments  
- Control of Metal Mobility  
and Hardpan Formation]***



Sekundäre Prozesse in Bergbauhalden und Aufbereitungsabgängen  
- Steuerung von Stoffmobilität und Krustenbildung

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Geowissenschaften  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Hagen Gunther Jung

aus Gelsenkirchen-Buer

Marburg/Lahn 2003

Vom Fachbereich 18 Geowissenschaften  
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am \_\_\_\_\_ angenommen.

Tag der mündlichen Prüfung: \_\_\_\_\_

Erstgutachter Prof. Dr. Werner Tufar  
Zweitgutachter Prof. Dr. Sylvia Schnell

# Inhaltsverzeichnis

## Abstract, Zusammenfassung

<b>1</b>	<b>Übersicht</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Prozeßverständnis und Stand der Forschung</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>Mobilität von Metallen und Schwermetallen</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3</b>	<b>Toxizität von Schwermetallen</b> .....	<b>7</b>
<b>1.4</b>	<b>Zielsetzung und Aufbau der Arbeit</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Materialien und Methoden</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Säulenversuche</b> .....	<b>9</b>
2.1.1	Versuchsaufbau .....	9
2.1.2	Reproduzierbarkeit .....	10
2.1.3	Durchgeführte Säulenversuche .....	11
2.1.3.1	Dynamik der Krustenbildung .....	11
2.1.3.2	Stoffmobilität und Krustenbildung von Sulfiden .....	12
2.1.3.3	Stoffmobilität und Krustenbildung von Aufbereitungsabgängen .....	12
2.1.3.4	Einfluß der Korngröße .....	12
2.1.3.5	Einfluß der Windstärke .....	13
2.1.3.6	Einfluß der Temperatur .....	13
2.1.3.7	Einfluß der Niederschlagshäufigkeit .....	14
2.1.3.8	Charakterisierung des Porenwassers und der transportierten Phasen .....	14
2.1.3.9	Mikrobielle Aktivität und Entwicklung des Redoxpotentials .....	15
2.1.4	Verwendete Materialien .....	15
2.1.4.1	Quarzsand .....	15
2.1.4.2	Kieselgel .....	18
2.1.4.3	Pyrit hydrothermalen Bildung .....	20
2.1.4.4	Pyrit sedimentärer Bildung .....	20
2.1.4.5	Auripigment/Realgar .....	20
2.1.4.6	Antimonit .....	21
2.1.4.7	Chalkosin .....	21
2.1.4.8	Galenit .....	21

2.1.4.9	Sphalerit .....	21
2.1.4.10	Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde aus Salzgitter .....	21
2.1.4.11	Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke .....	22
2.1.4.12	Aufbereitungsabgänge der Kiesabbrandhalde Freiberg .....	23
2.1.4.13	Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine .....	24
<b>2.2</b>	<b>Laugungs- und Elutionsversuche .....</b>	<b>27</b>
2.2.1	Batchversuche an Aufbereitungsabgängen (beimpft) .....	27
2.2.2	Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4) nach DIN 38 414 (Teil 4) .....	28
2.2.3	Elutionsversuch in Anlehnung an den MWMP-Test .....	28
<b>2.3</b>	<b>Analytische Methoden .....</b>	<b>29</b>
2.3.1	Röntgenfluoreszenzanalyse .....	29
2.3.2	In-situ Röntgenfluoreszenzanalyse .....	30
2.3.3	Röntgendiffraktometrie .....	33
2.3.4	Spezifische Oberflächenbestimmung .....	34
2.3.5	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenmikroanalyse .....	35
2.3.6	Mikrosonde .....	35
2.3.7	Optische Emissionsspektroskopie mit induzierter gekoppelter Plasmaanregung .....	35
2.3.8	Differentialthermoanalyse mit angeschlossener Massenspektrometrie .....	36
2.3.9	Infrarotspektroskopie .....	36
2.3.10	Korngrößenanalyse .....	36
2.3.11	Bestimmung des Wassergehaltes .....	37
<b>2.4</b>	<b>Mikrobiologische Arbeitstechniken .....</b>	<b>37</b>
2.4.1	Bestimmung des Boden-pH .....	37
2.4.2	Nachweis und Anreicherung von Mikroorganismen .....	37
2.4.3	Zell- bzw. Keimzahlbestimmung (Zählverfahren) .....	38
<b>3</b>	<b>Bohrungen im Freiburger Bergbaurevier (Erzgebirge, Sachsen) .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1</b>	<b>Flotationsspülhalde Halsbrücke (Sachsen) .....</b>	<b>40</b>
3.1.1	Zusammensetzung von Niederschlagswasser, Sickerwasser und Münzbach, sowie den Eisenausfällungen .....	40
3.1.2	Lage der Bohrungen HB 1 bis HB 4 .....	42
3.1.3	Korngrößenverteilung .....	42
3.1.4	Wassergehalt und Glühverlust .....	44
3.1.5	Spezifische Oberfläche .....	46

3.1.6	Mineralbestand .....	48
3.1.7	Chemische Zusammensetzung .....	48
3.1.7.1	Bohrung Halsbrücke 1 .....	49
3.1.7.2	Bohrung Halsbrücke 2 .....	50
3.1.7.3	Bohrung Halsbrücke 3 .....	52
3.1.7.4	Bohrung Halsbrücke 4 .....	53
<b>3.2</b>	<b>Kiesabbrandhalde Freiberg (Sachsen) .....</b>	<b>55</b>
3.2.1	Lage der Bohrungen FB 1 bis FB 3 .....	55
3.2.2	Korngrößenverteilung .....	57
3.2.3	Wassergehalt und Glühverlust .....	57
3.2.4	Mineralbestand .....	58
3.2.5	Spezifische Oberfläche .....	59
3.2.6	Chemische Zusammensetzung .....	60
3.2.6.1	Bohrung Freiberg 1 .....	60
3.2.6.2	Bohrung Freiberg 2 .....	62
3.2.6.3	Bohrung Freiberg 3 .....	63
<b>3.3</b>	<b>Geomikrobiologische Bearbeitung der Bohrungen .....</b>	<b>65</b>
3.3.1	Bestimmung des Boden-pH .....	65
3.3.2	Isolierung und Kultivierung von Mikroorganismen .....	66
3.3.2.1	Nachweis von <i>Thiobacillus thiooxidans</i> .....	66
3.3.2.2	Nachweis von <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> .....	67
3.3.2.3	Untersuchung auf laugungsrelevante heterotrophe Organismen .....	68
3.3.2.4	Nachweis übriger heterotropher Organismen .....	68
<b>4</b>	<b>Laugungs- und Elutionsversuche .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1</b>	<b>Batchversuche mit Aufbereitungsabgängen (beimpft und steril) .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>Elutionsversuche an Aufbereitungsabgängen (unbeimpft) .....</b>	<b>76</b>
4.2.1	Eluierbarkeit im DEV S4-Versuch .....	78
4.2.1.1	Feineisenhalde von Salzgitter .....	78
4.2.1.2	Spülhalde Halsbrücke .....	79
4.2.1.2.1	Unverwittertes Material .....	80
4.2.1.2.2	Krustenmaterial .....	81
4.2.1.3	Kiesabbrandhalde Freiberg .....	82
4.2.1.4	Matchless Mine (Namibia) .....	83

4.2.1.4.1	Krustenmaterial .....	83
4.2.1.4.2	Unverwittertes Material .....	84
4.2.2	Eluierbarkeit im MWMP-Test .....	86
4.2.2.1	Unverwittertes Material .....	86
<b>4.3</b>	<b>Wiederauflösbarkeit der in Säulenversuchen gebildeten Krusten</b> .....	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen</b> .....	<b>90</b>
<b>5.1</b>	<b>Dynamik der Krustenbildung</b> .....	<b>91</b>
5.1.1	Wasserverbrauch .....	91
5.1.2	Analyse der Säulen .....	91
	Exkurs: Untersuchung der Dynamik der Krustenbildung mit der in-situ – Röntgenfluoreszenzanalyse ( <i>Geoscanner</i> ) .....	94
<b>5.2</b>	<b>Stoffmobilität und Krustenbildung von Sulfiden</b> .....	<b>94</b>
5.2.1	Wasserverbrauch .....	96
5.2.2	Analyse der mit hydrothermale Pyrit befüllten Säule (206) .....	97
5.2.3	Analyse der mit sedimentärem Pyrit befüllten Säule (207) .....	101
5.2.4	Analyse der mit Auripigment befüllten Säule (201) .....	107
5.2.5	Analyse der mit Sphalerit befüllten Säule (202) .....	111
5.2.6	Analyse der mit Galenit befüllten Säule (203) .....	115
5.2.7	Analyse der mit Chalkosin befüllten Säule (204) .....	118
5.2.8	Analyse der mit Antimonit befüllten Säule (205) .....	120
<b>5.3</b>	<b>Stoffmobilität und Krustenbildung von Aufbereitungsabgängen</b> .....	<b>122</b>
5.3.1	Wasserverbrauch .....	122
5.3.2	Analyse der mit Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulen .....	123
5.3.2.1	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine (Säule 301) .....	123
5.3.2.2	Verwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine (Säule 308) .....	127
5.3.3	Analyse der mit Aufbereitungsabgängen aus Halsbrücke befüllten Säulen .....	133
5.3.3.1	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke (Säule 310) .....	133
5.3.3.2	Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke (Säule 311) .....	136
5.3.4	Analyse der mit Aufbereitungsabgängen aus Freiberg befüllten Säule (312) .....	138
5.3.5	Analyse der mit Aufbereitungsabgängen aus Salzgitter befüllten Säule (302) .....	141
<b>5.4</b>	<b>Einfluß der Korngröße auf Stoffmobilität und Krustenbildung</b> .....	<b>142</b>
<b>5.5</b>	<b>Untersuchung von klimatischen Einflußgrößen</b> .....	<b>144</b>
5.5.1	Einfluß der Windstärke auf Stofftransport und Krustenbildung .....	144

5.5.1.1	Wasserverbrauch .....	144
5.5.1.2	Ausbildung einer Kruste .....	145
5.5.1.3	Analyse der mit Quarzsand gefüllten Säulen .....	146
5.5.1.4	Analyse der Kieselgelsäulen .....	153
5.5.2	Einfluß der Temperatur auf Stoffmobilität und Krustenbildung .....	158
5.5.2.1	Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke .....	158
5.5.2.1.1	Wasserverbrauch .....	158
5.5.2.1.2	Analyse der Säulen .....	159
5.5.2.2	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine .....	165
5.5.2.2.1	Wasserverbrauch .....	166
5.5.2.2.2	Analyse der Säulen .....	166
5.5.3	Einfluß der Niederschlagshäufigkeit auf Stoffmobilität und Krustenbildung .....	171
5.5.3.1	Wasserverbrauch .....	171
5.5.3.2	Analyse der Säulen .....	172
<b>5.6</b>	<b>Charakterisierung des Porenwassers und der transportierten Phasen .....</b>	<b>174</b>
<b>5.7</b>	<b>Mikrobielle Aktivität in den unbeimpften Säulenversuchen und Entwicklung des Redoxpotentials .....</b>	<b>179</b>
<b>6</b>	<b>Schlußfolgerungen .....</b>	<b>181</b>
<b>6.1</b>	<b>Wesentliche Ergebnisse .....</b>	<b>181</b>
6.1.1	Stoffmobilitäts- und Krustenbildungsprozesse in den untersuchten Halden .....	181
6.1.2	Stoffmobilitäten der in den Elutionsversuchen verwendeten Aufbereitungs- abgänge im Vergleich zu den Säulenversuchen .....	183
6.1.3	Stoffmobilitäten der in den Säulenversuchen verwendeten Aufbereitungs- abgänge im Vergleich zu den Internvorgängen in Halden .....	183
6.1.4	Gebildete Sekundärphasen .....	184
6.1.5	Bedeutung von laugungsrelevanten Mikroorganismen .....	185
6.1.6	Klimatische Steuerung von Stoffmobilität und Krustenbildung .....	185
<b>6.2</b>	<b>Handlungsempfehlungen .....</b>	<b>186</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>188</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>198</b>



## Abstract

Tailings from mining of sulfidic ores cause a number of environmental hazards, such as Acid Mine Drainage (AMD) and dust emissions. Supporting hardpan (crust) formation represents an effective method of controlling such pollution. A hardpan acts as a natural surface cover and is a method of passive in-situ treatment. Hardpans minimize the infiltration of rainwater and therefore reduce the discharge of heavy metals.

Of great importance is the water economy within a dump. If the permeability of the tailings is high together with high amounts of rain water, the water flow inside a dump is downwards-directed. Consequently, contaminants flow out together with the seepage. In the case of evaporation-oriented conditions porewater solutions rise due to the presence of capillary forces and evaporate at the dump surface, leading to the precipitation of secondary phases. The element mobility and hardpan formation depend on the original material. Moreover, they are also subject to the influence of climatic conditions. In this project the natural conditions prevailing in dumps were simulated on a laboratory scale and the controlling parameters were investigated.

To gain insight into the process of hardpan formation two dumps in the Freiberg mining district (Erzgebirge, FRG) having an age of 40 years were examined by drilling. The absolute concentrations of several metals are enriched in the surface zones of the dumps, as shown by XRF. A surface roughness factor, calculated from the specific surface areas (BET) of the components, served as an indicator for the extent of these secondary processes. Along with several evaporites, various iron oxides dominate the secondary mineralogical composition.

Bacteria, such as *Thiobacillus ferrooxidans* and *T. thiooxidans*, known from biotechnology to be relevant for leaching processes, influence the metal mobility. These were isolated from the investigated dumps and leaching tests of tailings inoculated with these bacteria were performed. It was found that *Thiobacilli* increase the mobility of zinc and copper, but reduce the mobility of iron due to the increased rate of oxidation. Bacteria therefore promote hardpan formation, although the pH which they induce becomes lower. In addition to this bacterial activity encapsulation of components in secondarily formed precipitates also occurs, reducing the accessibility of the components and immobilizing metals.

The mainly sulfidic tailings used were investigated with standard leaching tests. These standard tests are not able to entirely predict the hardpan formation potential of tailings. Nevertheless, newly developed column tests are able to extensively characterize tailings. In contrast to the conventional column tests generally employed, in which water is supplied from above, the water supply system acts passively and water enters the columns from below. The evaporation on the open column surface generated an upward-directed capillary water flow which best simulated natural conditions.

The column tests were performed to describe and quantify the controlling parameters for hardpan formation. Experiments were performed to elucidate their reproducibility, the time dependence of the processes taking place, the mobility of sulfidic ore concentrates, and the hardpan formation potential of original tailings. Of special interest here was the climatic dependence of the hardpan formation. Because of grain size differences within and differences in the exposure to air movement, the hardpan thickness depends on its position on the dump.

On increasing the air movement, an increase in hardpan formation could be observed. It was found that an increase of 0.4 knots in air movement led to an increase by about a factor of two in hardpan formation. This growth was limited, because the capillary transport in the columns was interrupted if the evaporation rate, increased by the air movement, became too high.

Similar effects are caused as a result of temperature changes. Thus, increased temperature also led to an increase in the evaporation rate. This increased the upwards-directed capillary flow until reaching a certain point, at which the column surface dried out because the water requirement exceeded the transport capacity of the capillaries. Hardpan formation was found to increase by a factor of about 1.5 for a temperature increase of 20° C.

Also of great importance for the investigated process is precipitation from rain. Besides the total amount of water, its temporal distribution is also a controlling factor for element mobility and hardpan formation. In the case of continuous precipitation from rain, no superficial hardpan will form, because the waterflow is downwards-directed. Contaminants are discharged along with seepage. If rain precipitation events alternate

with periods of dryness (episodic water supply), changes between downwards-directed water flow and upwards-directed capillary flow occur. In periods of dryness evaporation predominates and a hardpan can form. Since the accessibility of the components is reduced, the freshly formed hardpan will not be dissolved entirely by new rain precipitation events. Thus, hardpan formation is not limited to an arid, evaporation-oriented climate, where groundwater is the most important water supply (see also silcretes, calcretes, ferricretres). Even in a humid climate hardpans can form, as the dumps examined in the Freiberg mining district show.

The depth at which a hardpan is located is influenced, in addition to neutralization and redox reactions, by the evaporation rate as well. If the rate of evaporation is too high, the capillary transport will be interrupted and mobile metals will not reach the surface of the dump. Instead, secondary phases will precipitate at a deeper level of hardpan formation still supplied by the capillaries.

In the present thesis special attention was paid to the mineralogical and chemical composition of the secondary phases as shown by infrared spectroscopy and to their manner of transport. Besides evaporites, several partially metastable sulfates have formed in the hardpans of the columns. Mobile metals are not only transported as real solutions, but also as colloids which can not be thermodynamically entirely described. Moreover, x-ray diffractometric and differential thermoanalytical investigations showed that not only oxidized, but also reduced or not entirely oxidized heavy metals were transported in the porewater.

Mine dumps affected by hardpan formation, which leads to the enrichment of metals, may act as deposits again.

## Zusammenfassung

Aufbereitungsabgänge aus dem Abbau sulfidischer Erze verursachen nach Aufhaldung diverse Umweltprobleme, wie Sauerwasserbildung (engl. acid mine drainage) und Staubemissionen. Diesen Gefahren kann durch Unterstützung der Krustenbildung (engl. hardpan formation) entgegengesteuert werden. Krusten sind natürliche Oberflächenabdichtungen und stellen passive in-situ Behandlungsmethoden dar. Sie können das Eindringen von Niederschlagswasser minimieren und den Austrag von Schwermetallen nachhaltig reduzieren.

Stoffmobilitäts- und Krustenbildungsprozesse sind materialabhängig und klimatisch gesteuert. In dieser Arbeit wurden die steuernden Parameter nachvollzogen, um herauszufinden, wie ein Optimum an Krustenbildung erzielt werden kann.

Von wesentlicher Bedeutung ist der Wasserhaushalt in einer Halde. Bei hoher Durchlässigkeit der Aufbereitungsabgänge und starken Niederschlägen ist der Flüssigkeitstransport abwärts gerichtet und es kommt zur Ausschwemmung von Schadstoffen mit dem Sickerwasser. Bei verdunstungsbetonten Bedingungen findet jedoch vornehmlich ein kapillarer Aufstieg von Lösungen statt, die im Oberflächenbereich der Halden verdunsten und sekundäre Phasen abscheiden.

Zur Untersuchung der stattfindenden Prozesse wurde der Internbau von zwei 40 Jahre alten Halden im Freiburger Bergbaurevier (Erzgebirge) erkundet. Verschiedene Spuren und Schwermetalle sind im Oberflächenbereich der Halden absolut angereichert worden, wie u. a. röntgenfluoreszenzanalytisch gezeigt werden konnte. Als Maß für die Stärke der Krustenbildungsprozesse diente ein aus der spezifischen Oberfläche (BET) der Komponenten berechneter Oberflächen-Rauigkeitsfaktor. Neben typischen Evaporitmineralen dominieren verschiedene Eisenoxide die sekundärmineralogische Zusammensetzung.

Laugungsrelevante Bakterien wie *Thiobacillus ferrooxidans* und *T. thiooxidans* beeinflussen die Mobilität von Metallen. In den untersuchten Halden nachgewiesen und isoliert wurden mit diesen Bakterien beimpfte Laugungsversuche an Aufbereitungsabgängen angestellt. Die *Thiobacillen* steigern die Mobilität von Zink und Kupfer, verringern durch die beschleunigte Oxidation allerdings die von Eisen. Infolgedessen können sie nachhaltig zur Krustenbildung beitragen, obwohl die von ihnen etablierten pH-Bedingungen niedriger sind. Über die bakterielle Aktivität hinaus kommt es auch durch Einkapselung von Komponenten in neugebildeten Präzipitaten, also einer Verringerung ihrer Zugänglichkeit, faktisch zur Immobilisierung von Spuren und Schwermetallen.

Im Labormaßstab wurden die in Halden herrschenden Bedingungen simuliert und die Stoffmobilität und das Krustenbildungspotential untersucht. Die dazu verwendeten Aufbereitungsabgänge wurden mit ver-

schiedenen Elutionsverfahren wie dem S4-Test und dem MWMP (Meteoric Water Mobility Procedure)-Test charakterisiert. Das Krustenbildungspotential wird dadurch allerdings nur eingeschränkt vorausgesagt. Besser zur Charakterisierung von Aufbereitungsabgängen sind neu entwickelte Säulenversuche geeignet. Im Gegensatz zu herkömmlichen Säulenversuchen, bei denen Wasser vornehmlich von oben aufgegeben wird, erfolgte hier eine passive Wasserversorgung der Säulen von unten. Durch Verdunstung an der offenen Säulenoberfläche wurde ein kapillarer Flüssigkeitstransport von unten nach oben erzeugt, der natürliche Verhältnisse nachbilden konnte.

Die steuernden Parameter der Krustenbildung wurden in einzelnen Säulen untersucht. Es wurden Versuche zur Reproduzierbarkeit, zur Dynamik der Prozesse, zur Mobilität von sulfidischen Erzkonzentraten und zum Krustenbildungspotential verschiedener Aufbereitungsabgänge angestellt. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Einfluß klimatischer Parameter auf die Krustenbildung zuteil. Die in den Geländeuntersuchungen festgestellte Abhängigkeit der Krustenstärke von ihrer Position auf der Halde ist neben Korngrößenunterschieden eine Folge der unterschiedlichen ‚Angriffsflächen‘, die klimatischen Größen, wie Luftbewegungen, geboten werden.

Bei Erhöhung der Windstärke konnte in Säulenversuchen bis zu einem bestimmtem Grad eine Steigerung der Krustenbildung erzielt werden. Es wurde eine Zunahme der Krustenbildung um etwa den Faktor 2 bei Erhöhung der Windstärke um 0,4 Knoten gefunden. Diese Steigerung war limitiert, da bei zu hoher Windstärke die Verdunstungsrate derart anwuchs, daß der kapillare Transport abriß.

Ähnlich verhielt es sich mit der Temperatur. Auch durch erhöhte Temperatur wurde die Verdunstung verstärkt, was wiederum den kapillaren Flüssigkeitstransport bis zu dem Punkt steigerte, an welchem die Säulenoberfläche austrocknete, weil die Transportkapazität der Kapillaren nicht mehr den Flüssigkeitsbedarf decken konnte. Es konnte eine Steigerung der Krustenbildung um etwa den Faktor 1,5 bei Erhöhung der Temperatur um 20° C erzielt werden.

Als weitere wichtige klimatische Einflußgröße ist der Niederschlag zu nennen. Neben der absoluten Menge ist vor allem seine zeitliche Verteilung für Stoffmobilität und Krustenbildung ausschlaggebend. Bei kontinuierlicher Beregnung, kommt es nicht zur oberflächlichen Krustenbildung, da eine abwärts gerichtete Flüssigkeitsbewegung etabliert wird. Ein verstärktes Ausschwemmen von Schadstoffen mit dem Sickerwasser ist zu befürchten. Alternieren Niederschlagsereignisse jedoch mit Trockenzeiten (episodische Wasserzufuhr), kommt es zu einem Wechsel von abwärts gerichteter Flüssigkeitsbewegung und aufwärts gerichtetem kapillarem Transport, da die Verdunstung zeitweise das dominierende Element ist und die Bildung einer Kruste ermöglicht. Auch durch erneute Niederschlagsereignisse wird die frische Kruste nicht wieder völlig aufgelöst, da die Zugänglichkeit im Krustenbereich verringert ist. Somit ist eine Krustenbildung nicht nur auf verdunstungsbetonte, aride Gebiete, in denen sich die Wasserversorgung wesentlich aus dem Grundwasser speist, beschränkt, wie auch die Krustenbildungen auf den Halden im Freiburger Bergbaurevier (humides Klima) zeigten.

Die Tiefenlage einer Krustenbildung wird neben Neutralisations- und Redoxreaktionen von der Verdunstungsrate bestimmt. Bei zu starker Verdunstung kommt es zum Abriß der Kapillaren und mobile Stoffe werden nicht mehr zur Oberfläche einer Halde transportiert. Stattdessen scheiden sich sekundäre Phasen in einer tiefer gelegenen Krustenbildungszone ab, die noch vom aufwärts gerichteten Flüssigkeitsstrom erreicht wird.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Charakterisierung der mineralogischen bzw. chemischen Zusammensetzung der neugebildeten Phasen, beispielsweise mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie, und ihres Transports geschenkt. Neben evaporitischen Mineralen haben sich in den Krusten der Säulenversuche verschiedenste, teilweise metastabile sulfatische Phasen gebildet. Neben dem Transport von mobilen Stoffen in echten Lösungen kommt dem kolloidalen Transport von Spuren und Schwermetallen Bedeutung zu, dem eine rein thermodynamische Beschreibung nicht gerecht wird. Röntgendiffraktometrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen wiesen darauf hin, daß im Porenwasser nicht nur oxidierte Stoffe transportiert wurden, sondern auch reduzierte bzw. nicht völlig aufoxidierte Schwermetalle.

Bergbauhalden können aufgrund ihrer durch Krustenbildung bedingten stofflichen Differenzierung und Anreicherung bestimmter Metalle selbst wieder Lagerstättencharakter haben.

# 1 Übersicht

Die Industriegesellschaften benötigen Rohstoffe aller Art. Bei dem weltweiten Abbau von Gesteinen und Erzen und ihrer Aufbereitung entstehen stets Abfälle. Diese Bergbauhalden und Aufbereitungsabgänge und die von ihnen ausgehenden Umweltgefahren stellen eine Thematik von hoher gesellschaftspolitischer Relevanz dar.

Gegenüber dem geogenen Hintergrund oft erhöhte Gehalte an Schwer- und Spurenmetallen in diesen Reststoffen aus dem Bergbau können durch Niederschläge ausgewaschen werden und zu folgenreichen Kontaminationen von Grundwasser und Oberflächenwässern führen. Auch von ihnen ausgehende Staubemissionen stellen eine beachtenswerte Belastung dar.

Von den Bergbaugesellschaften, Aufsichtsbehörden und Umweltverbänden werden weltweit kostenintensive Sanierungsmaßnahmen der Halden und der entstehenden sauren Grubenabwässer (engl. Acid Mine Drainage; Abbildung 1) angestrengt. Diese Maßnahmen bestehen beispielsweise in der Konstruktion von Oberflächenabdichtungen und Drainagesystemen, dem Kalken zum Abpuffern von Säurebildung, dem Zusatz von Pestiziden zur Unterbindung mikrobieller Aktivität und verschiedenen chemischen und biotechnologischen Methoden der Wasserreinigung. In letzter Zeit wird auch die passive Wasserreinigung in ‚Wetlands‘ eingesetzt, welche großflächige Überschwemmungsflächen darstellen.

Dieser hohe Sanierungsaufwand ist unnötig, falls eine Halde in vertretbarer Zeit aufgrund von Verwitterungs- und Umbildungsprozessen selbst eine Art von Oberflächendichtung in Form einer Kruste ausbildet. Durch diese Kruste (engl. Hardpan) wird das Eindringen weiteren Niederschlagswassers erschwert und der Sickerwasseraustrag sowie die Erosion der Oberfläche kann minimiert werden. Zudem tritt eine Verringerung der Gasdiffusion ein. Die Krustenbildung ist eine passive in-situ Behandlung und fällt somit unter Prozesse, die als ‚natural attenuation‘ beschrieben werden.



Abbildung 1: Saure Grubenabwässer sickern aus Aufbereitungsabgängen aus (Matchless Mine, Namibia); Foto: L. HAHN.

Im Rahmen eines Projektes der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) wurden Untersuchungen zu den kinetischen Aspekten der sekundären Prozesse in Aufbereitungsabgängen durchgeführt, um Einblick in die steuernden Faktoren von Stoffmobilität und Krustenbildung und deren Auswirkung auf den Austrag von Schwermetallen und anderen Schadstoffen zu bekommen.

## 1.1 Prozeßverständnis und Stand der Forschung

Aufgrund stoffspezifischer Mobilität und entsprechenden Transportvorgängen findet besonders in sulfidhaltigen Bergbauhalden und Aufbereitungsabgängen eine sekundäre Elementumverteilung auf dem Wasserweg (z. B. AIRIJANTS et al., 1995; FEDOTOVA et al., 2001) und unter bestimmten Umständen eine Abscheidung von (oxidierten) Metallverbindungen in Form oberflächlicher oder oberflächennaher Verkrustungen statt (s. BOORMAN & WATSON, 1976; MC-SWEENEY & MADISON, 1988; BLOWES et al. 1991, 1992; AHMED, 1995; RIBET et al., 1995; CHERMAK & RUNNELS, 1996; DOLD et al., 1996, 1997; DING et al., 1998; RAMMLMAIR & GRISSEMANN, 2000). Diese Prozesse sind auch unter dem Begriff der ‚Selbstorganisation‘ von Bergbauhalden zusammengefaßt worden (RAMMLMAIR, 1996). Infolge dieser sekundären Prozesse und der Verwitterung bildet sich eine oberflächliche Oxidationszone aus. Sie wird unterlagert von einer Neutralisations- und einer Reduktionszone, in welcher der Sauerstoff aufgezehrt ist und die ursprünglichen sulfidischen Minerale weitgehend unverändert vorliegen. Während sich in der Oxidationszone im Regelfall stark saure pH-Bedingungen entwickeln, weist die Reduktionszone in etwa die ursprünglichen Verhältnisse auf, die durch carbonatische Minerale Puffereigenschaften haben kann. In der zwischengeschalteten Neutralisationszone, die mit Verbrauch von z. B. Calcit immer tiefer wandert, finden puffernde Reaktionen statt. Zu Neutralisationsreaktionen treten redoxgesteuerte Prozesse hinzu, die die Mobilität und Stabilität von Stoffen mitbestimmen.

Bei der Krustenbildung handelt es sich um einen Prozeß, der von Niederschlag, Wind und Temperatur, sowie der Tiefe des Grundwasserspiegels abhängt. Durch Vergleich der sekundären Prozesse in sulfidischen Aufbereitungsabgängen verschiedener Klimazonen fanden DOLD (1999) und DOLD & FONTBOTÉ (2001, 2002) heraus, daß Stoffmobilität und Krustenbildung in einer Halde von klimatischen Faktoren abhängen.

In niederschlagsbetonten Klimaten dominiert der Stofftransport von oben nach unten, weil mobile Stoffe innerhalb der Oxidationszone ausgewaschen werden. Erreichen oxidierte Stoffe weniger saure pH-Bedingungen oder sauerstofffreie, reduzierende Verhältnisse, können sie wieder ausgefällt werden. Diese Vorgänge führen zu der internen Ausbildung einer Zementationszone. Unter verdunstungsbetonten Bedingungen kehrt sich die Bewegungsrichtung des Stofftransports hingegen um. Als treibende Kraft wirkt der kapillare Aufstieg von Lösungen, die in Trockenzeiten an der Haldenoberfläche verdunsten und die transportierten Stoffe als sekundäre Neubildungen abscheiden.

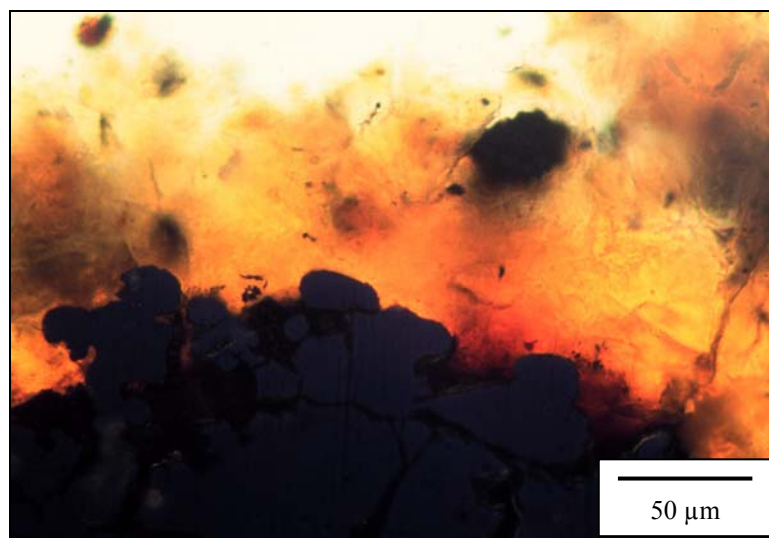


Abbildung 2: Feinzeisenhalde Salzgitter-Barum (Niedersachsen). Durch sekundäre Eisenphasen gefärbte röntgenamorphe Massen (rötlich-orange Töne) als Anlagerung um Schlackenmaterial (annähernd opak). Dünnschliff, 1 Polarisator.

Die stattfindenden Vorgänge bei den Krustenbildungsprozessen ähneln denen der natürlichen Bildung von Calcretes und Silcretes. Im Gegensatz zu Lateriten kommt es nicht nur zu einer relativen Anreicherung bestimmter Elemente aufgrund Verarmung anderer, sondern zu einer absoluten Anreicherung im Krustenbereich. Eine in-situ-Verwitterung von Mineralen (z. B. BENVENUTI et al., 2000) kann von Mobilisationen und Stofftransport überlagert werden. Die Neubildungsgefüge, die durch Inkrustation des primären Korngerüsts mit neu ausgefallten Sekundärphasen entstehen (Abbildung 2), lassen sich auch mit der natürlichen Bildung von Eisenkrusten („Ferricretes“; SCHWARZ, 1992) vergleichen. Vergleiche können desweiteren zu der Bildung sekundärer geochemischer Provinzen (z. B. Oxidations- und Zementationszonen auf sulfidischen Erzlagerstätten) gezogen werden. Die Verwitterungslagerstätten, die VALETON (1988, 1994) beschreibt, können teilweise durch absolute Anreicherungsvorgänge bestimmter Elemente gebildet werden. ARLT (1999) berichtet über eine natürliche Oberflächendichtung, die aus reaktiven Reststoffen von Eisenhütten besteht. Vergleichbare Selbstorganisationsprozesse fanden GALONSKA & SCHREITER (2000) in Schlackenhalde der Stahlproduktion.

In einer Halde differenzieren sich die Fließwege im Falle von geringer Permeabilität in langsame Sickerwässer (engl. microflow, matrixflow; Verweildauer bis zu 50 Jahren), bei hoher Durchlässigkeit dagegen in regelrechte Vorzugskanäle (engl. macroflow, channelflow; Verweildauer 1-2 Tage; WALDER et al., 2000). Letztere können sich in Folge von innerer Erosion bzw. Suffosion, also Ausspülung von Feinkorn an präferentiellen Fließwegen bilden (PRINZ, 1991). Nach einem heftigen Regenfall wird über diese Fließwege die Hauptmenge des Sickerwassers abgeleitet, wobei große Mengen an leichtlöslichen Sekundärmineralen ausgewaschen werden können (engl. flush). Leicht mobilisierbares Material geht schnell in Lösung, während fester gebundenes Material nur langfristig gelautet werden kann und dann dem Transport zur Verfügung steht. Bei hoher Verweildauer von Sickerwasser in der Halde werden in einem Langzeitprozeß auch schwerer lösliche Minerale angegriffen und stehen dann dem Transport zur Verfügung. Werden gelöste Stoffe nicht mit dem Sickerwasser aus der Halde ausgetragen, können sie mit dem aufsteigenden Kapillarwasser in oberflächennahe Bereiche transportiert und dort als Sekundärbildungen ausgeschieden werden, was zur Agglomeration von Körnern und zur Verkrustung führt.

Die Oxidation von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) ist der wesentliche Prozess, der für die Sauerwasserbildung in Bergbauhalde verantwortlich ist. Nicht aufgrund herausragender Oxidationsstärke, sondern da Pyrit als Beiprodukt der Gewinnung anderer Sulfiderze häufig auf Halde geht, kommt diesem Mineral eine zentrale Rolle zu.

Für die Mobilisation von Stoffen sind kornphysikalische Parameter wie Korngröße und die damit verknüpfte spezifische Oberfläche von Bedeutung. Die spezifische Oberfläche steuert unter anderem die Reaktivität eines Systems, in welchem Teilchen aus einem Feststoffverband gelöst werden und in Lösung gehen. Die spezifische Oberfläche unterliegt im Laufe von Stoffverlagerungen Änderungen, da einzelne Mineralkörner angelöst werden und Fließwege durch Abscheidung sekundärer Phasen verschlossen werden. Das System ist also einer Dynamik unterworfen. Der Krustenbildung voraus gehen die Mobilisation und der Transport von Stoffen. Die Sorption von transportierten Stoffen durch die Feststoffe kann eine Retardierung bewirken.

Die Ausfällung von Sekundärphasen geschieht im wesentlichen aufgrund einer Übersättigung der Lösung infolge von Verdunstung. Hinzu treten Kopräzipitationseffekte, also das „Mitreißen“ mobiler Stoffe bei Ausfällung anderer, und Sorptionserscheinungen, die vor allem Spurenelemente betreffen. Aufgrund dieser Prozesse ist mit einer Stofffraktionierung zu rechnen (vgl. Salinarzyklus), die die Kruste chemisch und mineralogisch unterteilen kann.

Untersuchungen zur Sekundärmineralogie an Bergbau- und Reststoffstandorten führten auch WISOTZKY (1994) und GADE et al. (2001) durch. Von besonderer Bedeutung sind neben evaporitischen Mineralen und Metalloxiden die Metallhydroxide und Metallsulfate. Besonders letztere konnten in der vorliegenden Untersuchung häufig nachgewiesen werden.



Benachbarte Forschungsfelder befassen sich mit der mathematischen Modellierung von Krustenbildungsprozessen (RAMMLMAIR & MEYER, 2000). Rechnergestützte Modellierungen, welche die Möglichkeit der Voraussage geochemischer Vorgänge und Abläufe in Halden untersuchen, werden häufig angewandt und versuchen sich vom experimentellen Aufwand zu lösen (z. B. SIEGER, 1993; LEGE et al., 1996; APPELO et al., 1998; ALPERS & NORDSTRÖM, 1999; SALMON & MALMSTRÖM, 2000; WALDER et al., 2000). Ein anderer Forschungszweig befaßt sich mit der geophysikalischen Untersuchung von Halden und von Haldenmaterialien (MORRIS et al., 1995; YUVAL & OLDENBURG, 1996; GRISSEMANN et al., 2000; NIEDERLEITHINGER et al., 2000; RAMMLMAIR et al., 2000). Schwachstellen in einer Kruste, die ein bevorzugtes Eindringen von Regenwasser ermöglichen, können geophysikalisch erfaßt werden.

## 1.2 Mobilität von Metallen und Schwermetallen

Ein System, das aus einem wasserdurchflossenen Boden oder Gestein besteht, läßt sich neben einer Gasphase in drei eigentliche Phasen unterteilen: 1. in die Feststoffphase, 2. in die gelöste Phase und 3. in die kolloidale Phase.

Die kolloidale Phase besteht aus sehr kleinen Feststoffteilchen, die in Wasser dispergiert sind. Kolloide stehen deshalb zwischen echten Feststoffen, die nicht oder gering dispers verteilt sind und echten Lösungen, die vollkommen (molekular- oder ionogen-) dispers sind (BRDIČKA, 1971). Als Teilchengrößen werden 0,001 bis herauf zu 1  $\mu\text{m}$  angegeben, zuweilen wird mit 2-5  $\mu\text{m}$  die Tonobergrenze auch überschritten (RANVILLE & SCHMIERMUND, 1999). Die übliche Methode, Kolloide durch 0,45  $\mu\text{m}$ -Filtration von Lösungen abzutrennen, wird der Natur von Kolloiden zwar nicht gerecht, hat sich aber in der Praxis durchgesetzt, da ein Großteil von ihnen erfaßt werden kann.

Bei entsprechenden Bedingungen (Eh, pH, Konzentration) fallen mobile Stoffe aus und es kommt zur Bildung von Kolloiden, die aufgrund ihrer geringen Größe noch einem Transport unterliegen können. Koagulieren diese, werden auch sie immobilisiert. Die Alterung von Kolloiden (Koagulation) meint deren Zusammenballung unter Überwindung elektrostatischer Abstoßungskräfte und Ausbildung von Van der Waals-Bindungen, die, neben der Konzentration an Kolloiden, von deren Oberflächenladung und der Elektrolytstärke der Lösung abhängen. Aus kolloidal verteilten Teilchen können auf diese Weise Gele bzw. gelartige Niederschläge entstehen.

Bezüglich der Mobilität von Metallen und Schwermetallen greift eine rein thermodynamische Beurteilung oft zu kurz, da in der Realität viele Stoffe als Kolloide selbst (also ausgefällt) oder sorbiert an Kolloiden auf dem Wasserweg transportiert werden können. Die Migration von Stoffen im Wasser wird von verschiedenen hydrodynamischen und chemisch-physikalischen Prozessen gesteuert (z. B. LEGE et al., 1996). Dabei wird unter Diffusion der Vorgang verstanden, der gemäß dem Konzentrationsgefälle zu einer Verteilung eines Stoffes aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung führt. Der als Advektion bekannte Vorgang beschreibt den Transport von gelösten Stoffen, Kolloiden und größeren Schwebstoffen mit der Bewegung des Wasserstroms. Als Folge von Diffusion und Advektion kommt es zur Dispersion (Verdünnung).

An der Grenzfläche von Feststoff und Flüssigkeit spielen sich verschiedene Wechselwirkungen ab, die als Sorptionsprozesse bekannt sind und zu einer Konzentrationsabnahme eines Stoffes im Wasser führen können. Darunter werden Prozesse verstanden, bei denen entweder eine chemische Bindung zwischen Sorptionsmittel und sorbiertem Stoff eingegangen wird oder auf andere Weise ein Stoff angelagert wird, wobei die spezifische Oberfläche des Feststoffes von entscheidender Bedeutung ist. Zwischen Adsorption und Absorption kann meist nicht genau unterschieden werden, weswegen der allgemeinere Begriff der Sorption gebraucht wird. Die einzelnen Bindungsformen und Bindungsplätze weisen verschiedenste Festigkeiten auf und können stoffspezifisch oder unspezifisch sein. Oberflächenkomplexierung durch Ligandenaustausch (spezifisch) ist durch höhere Bindungsfestigkeit als eine Anlagerung über Wasserstoffbrückenbindungen (unspezifisch) gekennzeichnet. Be-

stimmte Stoffe werden bevorzugt sorbiert und dafür andere, weniger attraktive Stoffe wieder in die flüssige Phase abgegeben, was in Austauschvorgängen resultiert.

Sorption an Feststoffen führt nur dann zur Retardierung (Verzögerung) des Transportes und der Ausbreitung von Stoffen, wenn diese Feststoffe nicht als fein disperse Teilchen, also als Kolloide, selbst einem Transport unterworfen sind, sonst werden auch an ihnen sorbierte Phasen transportiert. Auch der gegenteilige Prozeß der Desorption beeinflusst die Migration von Stoffen, bei dem ehemals sorbierte Stoffe wieder in das Medium entlassen werden. Sorbierte Stoffe sind deshalb noch lange nach einer Hauptkontamination im Wasser nachzuweisen, da sie nur langsam wieder desorbiert werden. Sorption und Desorption stehen üblicherweise in einem Gleichgewicht. Der Vorgang wird allgemein durch die Modelle der Adsorptionsisothermen beschrieben. Diese sagen aus, welche Stoffmenge bei einer bestimmten Temperatur sorbiert wird. Besonders Eisenoxide (-hydroxide und -oxihydroxide, -hydroxisulfate u. a.) gelten nicht zuletzt aufgrund ihrer häufig hohen Oberfläche als sehr sorptionsfreudig (vgl. CALMANO et al., 1994; WEBSTER et al., 1994; DÜKER et al., 1995; KIMBALL et al., 1995; SWEDLUND & WEBSTER, 2001).

Von grundsätzlicher Bedeutung ist das chemische Verhalten einzelner Metalle und Schwermetalle aus thermodynamischer Sicht (s. CALMANO et al., 1992). Die Mobilität einzelner Metalle unter Eh/pH-Gesichtspunkten wird in der Realität aber auch durch Kolloidbildung und Komplexierungsvorgänge verzerrt. So können Metallkomplexe noch unter Bedingungen mobil sein, an denen isolierte Metallionen immobil sind. Beispielsweise dem Sulfation wird große Bedeutung als Komplexbildner zugeschrieben (vgl. JÖNNSON & LÖVGREN, 2001).

Die Mobilität von Stoffen ist also neben den hydrodynamischen Bedingungen und der Art der transportierten Phase (kolloidal dispergiert, ionogen gelöst, komplexiert oder sorbiert) von thermodynamischen Parametern wie Temperatur, Druck, pH-Wert und Redoxspannung abhängig. Die spezifische Oberfläche steuert die Stärke, mit der Teilchen aus einem Feststoffverband gelöst werden und in die Transportphase gehen. Nicht zuletzt die von kornphysikalischen Größen abhängende Permeabilität bestimmt, wie stark ein Stoff transportiert wird.

Neben der rein chemischen Laugung tritt die mikrobielle Laugung durch Bakterien und Pilze, die durch ihren Stoffwechsel indirekt an der Mobilisation von Stoffen mitwirken. Die mikrobielle Laugung übertrifft die chemische Laugungsstärke oft um ein Vielfaches. In der vorliegenden Arbeit werden Laugungsuntersuchungen mit (chemolitho-) autotrophen Bakterien angestellt, die keine organische Kohlenstoffquelle benötigen. Untersuchungen zur Laugungsrelevanz heterotropher Mikroorganismen wurden z. B. von BOSECKER (1983) und WILLSCHER & BOSECKER (2001) durchgeführt.

Aluminium hydrolysiert erst unter einem pH von 5,0 und geht in Lösung. Die Löslichkeit von Aluminium kann durch die Komplexierung durch Fluor, aber auch durch Hydroxo-, Carbono- und Sulfoanionen oder durch die organischen Fulvo- und Huminsäuren deutlich angehoben werden (WALDER & SCHUSTER, 1997). Im alkalischen Milieu können sich (theoretisch) die anionischen Aluminate bilden.

Auch die Mobilität von Antimon ist pH-gesteuert, wobei dieses Element amphoterer Charakter zeigt. Bei neutralem pH ist Antimon gering mobil, aber sowohl im sauren (in Form von Sulfaten) wie im alkalischen pH-Bereich nimmt die Mobilität zu, wobei der Anstieg im alkalischen Bereich (in Form von Polysulfiden) stärker ausgeprägt ist (DIETL et al., 1998). Die sekundären Oxidationsprodukte von Antimonsulfiden sind nur sehr gering mobil, so daß SMIRNOW (1954) Antimon keine spürbare Migration zuzuschreiben. Unter anthropogen beeinflussten Verhältnissen ist dies jedoch anders zu bewerten.

Unter positiven (oxidierenden) Redoxspannungen ist Arsen mit steigendem pH besser löslich (BROOKINS, 1988). In natürlichen Wässern kommen als anorganische Formen  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ( $\text{As}^{3+}$ ) und  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ( $\text{As}^{5+}$ ) vor. Die Arsenoxoanionen (wie auch die von Chrom) sind unter neutralen und basischen pH-Bedingungen löslich (DEISSMANN & BOLDUC, 2000).

Chrom gilt als nur gering mobil (WALDER & SCHUSTER, 1997). In wässriger Lösung ist  $\text{Cr}^{3+}$  die beständige Oxidationsstufe. Vom  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion sind viele kinetisch sehr stabile Komplexe bekannt. Das



ungleich giftigere Chromat- ( $\text{Cr}^{6+}$ ) bzw. Dichromat-Ion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) reagiert auf pH-Schwankungen viel sensibler (COTTON & WILKINSON, 1970).

Zweiwertiges Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ist generell besser löslich als oxidiertes Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Die Löslichkeit von  $\text{Fe}^{2+}$  erstreckt sich über den gesamten sauren pH-Bereich (bis etwa pH 7,5), während das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion in größerem Umfang nur im Bereich unter pH 3,5 löslich ist (WALDER & SCHUSTER, 1997).

Kupfer gilt unter sauren pH-Bedingungen als mobil (WALDER & SCHUSTER, 1997). Unter steigenden pH-Bedingungen wird es immer schlechter löslich.

Das Schwermetall Mangan tritt in ionogener Form in der Natur als zwei-, drei-, vier- und sechsfach geladenes Kation auf, wobei  $\text{Mn}^{2+}$  in wässriger Lösung das beständigste ist und unter neutralen oder sauren pH-Bedingungen löslich ist. Die Oxidation des an sich instabilen  $\text{Mn}^{2+}$  und dessen Ausfällung als  $\text{Mn}^{4+}$  findet nach GERTEISER & PEIFFER (2000) nur bei einem pH > 9 statt, da die Reaktion darunter kinetisch behindert ist. Nur unter deutlich basischen Verhältnissen fällt es leicht als Manganoxyd aus (COTTON & WILKINSON, 1970). Die vorliegenden Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, daß Mangan bei deutlich saurem pH gleichfalls schwerer löslich wird. Da Manganoxide im Vergleich zu Eisenoxiden als leichter reduzierbar gelten, sind adsorbierte Spurenelemente auch leichter wieder mobilisierbar, was beispielsweise auf das häufig korrelierte Blei zutrifft. Blei gilt ansonsten als schwer mobilisierbar, vom Verhalten der Chloride einmal abgesehen.

Silizium ist relativ reaktionsträge, wobei es sich noch am besten unter basischen Bedingungen löst. Ein begleitender hoher Fluor-Gehalt kann zur Bildung von Silizium-Fluor-Komplexen führen (COTTON & WILKINSON, 1970), die die Löslichkeit von Silizium erhöhen. Silikatische Minerale haben eine säureneutralisierende Wirkung, wie unter anderem KIM et al. (2000) zeigen.

Vanadium wird als nur mäßig löslich in Wasser beschrieben (MEDERER & SCHÖNFELD, 1997).

Kationisches Zink ist unter saurem gut und basischem pH mäßig löslich. Aufgrund seines (wie Aluminium) amphoteren Charakters, kann es in Lösung als Kation oder als Anion vorliegen. Allerdings ist das Auftreten anionischen Zinks (Zinkat) eher theoretischer Natur. Gelöstes Zink kann einen Hydroxokomplex bilden, der unter neutralen und sogar bis in den basischen Bereich reichenden Verhältnissen in Lösung bleibt.

Von entsprechenden Phasen ausgehende Sorptions- und Kopräzipitationseffekte können die Konzentration von Spurenelementen in der Lösung beeinflussen. Spurenelemente treten häufig nicht mineralbildend auf, sondern sind entweder als isomorpher Ersatz für bestimmte Ionen in Gittern anderer Minerale zu finden oder sind durch Sorptionsprozesse gebunden. Insofern muß die Beurteilung ihrer Mobilität immer auch die jeweilige chemische Bindungsform berücksichtigen.

MATTHESS (1994) vertritt die Meinung, als Ergebnis der Protolyse funktioneller Gruppen (z. B. -OH) herrschen bei niedrigem pH positiv geladene und bei hohem pH vielfach negativ geladene Oberflächen vor. WALDER & SCHUSTER (1997) sind dagegen der Ansicht, daß die Adsorption von Kationen im Gegensatz zu der von Anionen bei steigendem pH sinkt. Auf diese Weise könne ein Gutteil der adsorbierten Kationen freigesetzt werden.

Ein gemessener pH-Wert ist als Summe aller Säure-Base-Reaktionen aufzufassen. In einer als neutral bestimmten Umgebung können sich dennoch saure Mikroreaktionsräume, z.B. um ein Sulfidkorn, ausbilden, die noch nicht abgepuffert sind. Ist genügend Neutralisationskapazität vorhanden, werden viele ehemals mobilisierte Metalle wieder ausgefällt. Einige, z. B. Arsen, Chrom, Nickel, Mangan, Molybdän, Selen oder Zink können dennoch in spürbarem Ausmaß in Lösung verbleiben (engl. non-acidic mine drainage, neutralized acid drainage; s. BERTORINO et al., 1995; JACKSON & HALL, 1995; DEISSMANN & BOLDUC, 2000). Empfindlich gegenüber Änderungen des Redoxpotentials reagieren besonders  $\text{As}^{3+/5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+/6+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/-6+}$  und  $\text{V}^{3+/5+}$ . Andere Stoffe liegen praktisch immer als  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  vor.

Neben der Migration von Metallen über den Wasserweg treten Transportpfade wie Verwehung von Mineralstäuben, (Bio-)Transformation in Gase (vgl. GARDFELDT et al., 2001) und die Veratmung durch Pflanzen (MALAHOV & MAHONKO, 1990; HOZHINA et al., 2000 und 2001).

### 1.3 Toxizität von Spurenelementen und Schwermetallen

Entgegen der Sprachpraxis, toxisch wirkende Metalle allgemein als Schwermetalle zu bezeichnen sind auch einzelne Leicht- und Halbmetalle als toxisch einzustufen. Als Schwermetalle gelten nur Metalle, die im Elementarzustand mindestens eine Dichte von  $5,0 \text{ g/cm}^3$  aufweisen (HOLLEMAN-WIBERG, 1964) und diese sind nicht zwingend giftig.

Als toxisch wird ein Stoff dann eingestuft, wenn er dosisabhängig akute gesundheitsbeeinträchtigende Effekte, wie z. B. Reizungen und Lähmungen, oder chronische Schäden in Form mutagener (erbverändernder), karzinogener (krebserregender), teratogener (fruchtschädigender), allergener oder allgemein organschädigende Effekte verursacht. Die toxische Wirksamkeit eines Stoffes hängt neben der biochemischen Reaktionsweise von seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften, etwa der Löslichkeit, ab. Toxikokinetisch ist nach der Art der Stoffaufnahme durch den Organismus, die Resorptions- und Verteilungswege in jenem, die Biotransformation, die der Stoff erfährt und der Art und Menge der Wiederausscheidung zu unterscheiden (vgl. LEITSTELLE des BUNDES für ALTLASTEN, 1999).

Metalle und deren Verbindungen werden allgemein in gelöster Form über Wasser und Lebensmittel (oral) aufgenommen, können aber auch als Stäube eingeatmet oder sogar als Dämpfe und Gase (inhalativ) aufgenommen werden. Als Stäube eingeatmet zeichnen Metalle sich bei geringer Löslichkeit oft durch eine hohe Persistenz aus, d. h. sie werden nicht oder nur langsam aus dem Körper ausgeschieden. Als Ausscheidungswege kommen dabei neben Stuhl, Urin und Schweiß auch die Akkumulation in Haut (-schuppen), Nägeln und Haaren in Frage. Metalle unterliegen im Gegensatz zu organischen Stoffen kaum einer Umwandlung innerhalb des Organismus.

Die Grenzwerte von als toxisch eingestuften Stoffen werden auf der Basis von Dosis-Wirkungs-Beziehungen festgesetzt (Tabelle 1). Sie orientieren sich neben dem Vorsorgeaspekt auch an technischen Grenzen und an ökonomischen Überlegungen.

	Sb	As	Cd	Cr	Pb	Cu
µg/L	5,0	10	5,0	50	10	2000,0
	Hg	Ni	Al	Fe	Mn	SO <sub>4</sub>
µg/L	1,0	20	200	200	50	250000

Tabelle 1: Grenzwerte einiger Stoffe im Trinkwasserbereich (RICHTLINIE 98/83/EG DES RATES). Für das von der EG nicht erfaßte Uran werden von der WHO  $2 \text{ µg/L}$  empfohlen. Russische Behörden arbeiten bei Thallium mit einem Grenzwert von  $0,1 \text{ µg/L}$  (REIMANN et al., 2002).

Antimon und seine Verbindungen führen bei akuter Exposition zu Beeinträchtigungen der Atemwege und des Magen-Darm-Traktes. Chronisch-toxisch führt es zu Lungen-, Haut- und Herzschäden. Auch Mutagenität und Veränderungen der Fortpflanzungsfähigkeit wurden beobachtet. Antimon gilt als möglicherweise krebserregend. Wegen ihrer schlechten Wasserlöslichkeit werden Antimonverbindungen nur in geringem Umfang resorbiert, allerdings bei Inhalation von Stäuben auch nur langsam abgebaut. Die Inhalation von Stäuben wird deswegen als Hauptbelastungsquelle angesehen (DIETL et al., 1998).

Arsen gilt als krebserregend, fruchtschädigend und erbverändernd (MEDERER & HUKE, 1994). Als Grenzwert sind  $10 \text{ µg/L}$  im Trinkwasser noch tolerierbar (RICHTLINIE 98/83/EG DES RATES).  $\text{As}^{3+}$  gilt als 60x giftiger als die weniger mobile  $\text{As}^{5+}$ -Spezies.

Blei wirkt schädigend auf das Nervensystem und das Blut, wird allerdings größtenteils wieder ausgeschieden.

Cadmium wird als krebserregend angesehen und schädigt Leber, Nieren, Knochen und kann Sterilität verursachen. Es kann vom Organismus so gut wie nicht ausgeschieden werden (LEITSTELLE des BUNDES für ALTLASTEN, 1999).

Chrom wirkt krebserregend und besitzt allergenes Potential, ist andererseits als Spurenelement in geringen Dosen auch essentiell wichtig. Trotz höherer Ausscheidungsrate kann es sich im Organismus anreichern. Die Toxizität von Chrom hängt stark vom Oxidationszustand ab: während  $\text{Cr}^{3+}$  relativ ungefährlich ist, wirkt  $\text{Cr}^{6+}$  hoch toxisch (MEDERER & SCHÖNFELD, 1997). Zu beachten ist, inwieweit ein in seiner Toxizität vom Oxidationszustand abhängiger Stoff sich im Organismus umwandeln kann.

Die für den Menschen essentielle Aufnahme von Kupfer beträgt 1-5 mg, bei hoher Dosis kann dieses Buntmetall allerdings akut den Enzymstoffwechsel hemmen (MEDERER & SCHÖNFELD, 1996). Durch die vergleichsweise gute Löslichkeit seiner Salze kann Kupfer rasch wieder ausgeschieden werden.

Auch Nickel gilt als relativ ungiftig, kann aber Allergien und Hautreizungen auslösen.

Quecksilber kann bei entsprechender Exposition aufgrund seiner Flüchtigkeit (Dämpfe) verstärkt aufgenommen werden und hat neben einer lokalen Schädigung des Aufnahmeorgans eine chronisch nervenschädigende Wirkung (LEITSTELLE des BUNDES für ATLASTEN, 1999). Das teilweise mikrobiell gebildete, gasförmige Methylquecksilber ist von besonderer humantoxikologischer Relevanz.

### 1.4 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Um Erkenntnisse über die sekundär stattfindende Selbstorganisation in Aufbereitungsabgängen zu gewinnen, werden Stoffmobilitäts- und Krustenbildungsprozesse untersucht. Berücksichtigt werden dabei insbesondere der Einfluß der chemischen und mineralogischen Beschaffenheit der beteiligten Phasen, kornphysikalische Größen sowie geomikrobiologische und klimatische Parameter.

Vorangestellt wird eine Übersicht über die verwendeten Materialien, einschließlich des Aufbaues aller durchgeführten Versuche (Abschnitt 1), sowie eine Beschreibung der eingesetzten analytischen und instrumentellen Methoden und Arbeitstechniken (Abschnitt 2).

Im Folgenden werden anhand von Halden im Freiburger Bergbaurevier Krustenbildungsprozesse untersucht (Abschnitt 3). Laugungsversuche an Aufbereitungsabgängen beleuchten die chemisch und geomikrobiologisch gesteuerten Stoffmobilitätsvorgänge (Abschnitt 4). Schließlich erhellen Säulenversuche unter Einsatz verschiedener Haldenmaterialien und Erzkonzentrate und unter Berücksichtigung diverser steuernder Parameter die Stoffmobilität und die Krustenbildung (Abschnitt 5), wobei ein methodischer Vergleich der neu etablierten Säulenversuche zu herkömmlichen Elutionsverfahren gezogen wird. Ein Ziel ist, für einzelne Parameter Faktoren zu erarbeiten, mit denen die Prozesse gesteuert werden. Absolute Werte selbst sind stark materialabhängig.

Abschließend werden die sich aus den durchgeführten Untersuchungen ergebenden Ergebnisse und Schlußfolgerungen zusammengestellt und bewertet (Abschnitt 6), sowie Handlungsempfehlungen zur Sanierung bzw. Deponierung von Bergbauatlasten gegeben.

Einzelne Forschungsergebnisse liegen bereits in publizierter Form vor (JUNG et al. 2000a, 2000b, 2001, 2002, 2003). Die vorliegende Untersuchung baut auf den Ergebnissen eines Hochschulvergabeprojektes der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe an die Universität Marburg auf (vgl. JUNG & TUFAR, 2001).

## 2 Materialien und Methoden

### 2.1 Säulenversuche

#### 2.1.1 Versuchsaufbau

Die in den durchgeführten Versuchen verwendeten Säulen bestehen aus 50-80 cm langen und 5 cm durchmessendem Polyethylenschlauch (Weichkunststoff), der durch Kunststoffmuffen an beiden Enden verstärkt wird (Abbildung 3). Einen Eindruck vom Aufbau der Säulen vermittelt auch die Abbildung 68.

Das Prinzip der Säulen beruht auf einem von unten nach oben durchflossenen Lockergesteinsverband, was von kapillaren Kräften angetrieben wird. Über die untere Plastikmuffe wird demineralisiertes Wasser aus einem Vorratspegel zugeleitet. Der Wasserstand in diesem Pegel kann automatisch durch mit Magnetventilen verbundene Schwimmer in einem engen Bereich konstant gehalten werden ( $\pm 0,5$  ml). Wie in kommunizierenden Röhren ist auch der vollständig wassergesättigte Bereich in den Säulen, der stets die unteren 20 cm einer Säule umfaßt, immer gleich hoch eingestellt. Der Flüssigkeitsverlust durch Verdunstung am offenen oberen Säulenende führt aufgrund kapillarer Kräfte zu der aufwärts gerichteten Wasserbewegung. Der Wasserverbrauch der einzelnen Säulen wird mittels einer Schnittstelle zwischen den Magnetventilen der Pegel und einem Rechner registriert.

Durch den kapillaren Aufstieg des Wassers bildet sich ein erst nur wenige Zentimeter umfassender geschlossener, dann ein offener Kapillarraum aus, in welchem nicht mehr alle Hohlräume wassergefüllt sind (vgl. HÖLTING, 1992). Von einer Bestimmung der kapillaren Steighöhe in den verwendeten Materialien wurde abgesehen, da Methoden hierzu nur die Messung des geschlossenen Kapillarraumes ermöglichen (SCHULTZE & MUHS, 1967). Die Stärke der Wasserbewegung hängt unter anderem von der Permeabilität ab.

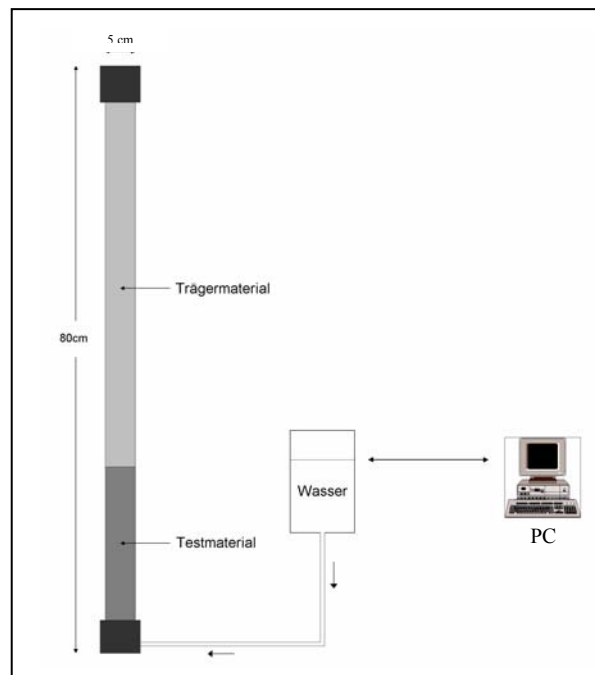


Abbildung 3: Schematisierter Aufbau der im Labor durchgeführten Säulenversuche.

Im Gegensatz zu Säulenversuchen anderer Autoren (z. B. APPELO et al., 1998; GABRIEL et al., 1998), die das Wasser unter Benutzung einer Pumpe die Säulen durchströmen ließen, bestimmen hier die Säulen durch ihren Wasserverbrauch selbst, wieviel Frischwasser zugeführt wird. Durch den Verzicht auf eine Zwangssteuerung der Wasserversorgung können die natürlichen Verhältnisse realistisch nachgeahmt werden. CHERMAK & RUNNELLS (1996), SHAW et al. (1998) sowie PAKTUNC & DAVÉ (2001) untersuchten Stoffmobilitätsprozesse in Säulenversuchen, in denen die Wasserversorgung allein durch Aufgabe von oben gewährleistet wird. Der in der vorliegenden Untersuchung verfolgte Ansatz untersucht hingegen vor allem den aufwärts gerichteten Stofftransport durch kapillare Flüssigkeitsbewegung. Dieser Prozeß wird im Vergleich zur abwärts gerichteten Flüssigkeitsbewegung als der wesentliche, zur Krustenbildung führende, betrachtet.

Zur Wasserversorgung der Säulen wird im Ionenaustauscher demineralisiertes Laborwasser verwendet. Der gelöste Sauerstoffgehalt kann als gesättigt angegeben werden (8,8 mg/L bei 20° C). Vereinzelt kommt es zu einer gewissen Entgasung des zugeführten Wassers infolge der Temperaturerhöhung von Raumbedingungen auf 35° oder 45° C.

In den einzelnen Versuchen werden verschiedene Füllungen und Füllungsverhältnisse in den Säulen eingesetzt. Generell wird der untere Abschnitt mit dem zu testenden Material befüllt und darüber eine reine Quarzsand- oder Kieselgelaufte eingefüllt, in der sekundäre Phasen transportiert werden und sich abscheiden. Dies gewährleistet, daß ein chemisch und kornphysikalisch homogener Hintergrund im Krustenbildungsbereich vorliegt. Die genauen Füllungsgrenzen können sich während des Versuches durch Setzungen etwas verschieben.

Die Füllung der Säulen wird solange eingerüttelt, bis eine Verdichtung erzielt wird, die durch weiteres Einrütteln nicht wesentlich zu steigern ist. Hierdurch wird ein von unten nach oben abnehmender Verdichtungsgrad erreicht, der am ehesten natürlichen Verhältnissen gleicht. Allerdings ist es aufgrund der unterschiedlichen Kompaktion nicht ohne Umwege möglich, aus dem Wassergehalt auch den Porenfüllgrad an Wasser zu berechnen. CHERMAK & RUNNELLS (1996) schlagen für Säulenversuche eine Verdichtung nach der ASTM Methode D 4874-89 vor, die vorsieht, eingefülltes Material mit einem Fallgewicht von 2 kg zu kompaktieren, das 10mal aus einer Höhe von 10 cm niederfällt.

In den Versuchen führt die geringe verwendete Flüssigkeitsmenge, die nicht ohne wesentliche Störung des Systems beprobt werden kann, dazu, daß während der Versuche nicht der pH-Wert, das Redoxpotential (Eh) und die Zusammensetzung des Porenwassers bestimmt werden können. Die Bestimmung des Eh gestaltet sich darüberhinaus problematisch, da keine direkte Messung in Böden vorgesehen ist, sondern nur in Flüssigkeiten. Der Eh wird deswegen nur exemplarisch bestimmt.

Die Versuchsdauer beläuft sich auf 1 - 6 Monate, wobei sich, je nach eingesetztem Material, der Großteil der mobilisierbaren Stoffe in den ersten Wochen im Bereich der Quarzsand- oder Kieselgelaufte anreichert. Nach Ablauf der Versuchsdauer werden die Säulen in Scheiben von i. d. R. einem Zentimeter Dicke zerschnitten und die so erhaltenen Proben in die einzelnen Untersuchungsgänge (s. u.) gegeben. Die Kruste wird als eine einzige Probe behandelt, sofern nicht makroskopisch schon Unterschiede in der Zusammensetzung auffallen. Ihre Dicke beträgt, wenn nicht anders angegeben, etwa einen halben Zentimeter. Teilweise werden die Säulen zusätzlich im Längs- oder Querprofil durchgeschnitten bzw. im gefrorenen Zustand gesägt und die erhaltenen Sektionen mit Kunstharz (*Araldit*® D) imprägniert und angeschliffen.

### 2.1.2 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der stattfindenden Prozesse (Tabelle 2) wird anhand fünf gleichartig befüllter und 35 Tage betriebener Säulen überprüft (10 - 50 cm Aufbereitungsrückstände der Matchless-Mine, 0 - 10 cm Quarzsand, Temperatur 45° C).

Wie in den anderen Säulen werden der Wasserverbrauch registriert und die Elementkonzentrationen

röntgenfluoreszenzanalytisch, der Wassergehalt, der pH-Wert und die spezifische Oberfläche bestimmt. Für jedes Niveau in den Säulen wird eine bestimmte Variationsbreite der jeweils fünf Meßdaten erhalten, als dessen Maß die Standardabweichung (bezogen auf die Grundgesamtheit) gelten kann. Wird die Standardabweichung auf den Mittelwert der Meßdaten aus diesem Niveau bezogen, erhält man die relative Standardabweichung. Die Differenz der mittleren relativen Standardabweichung zu 100 % entspricht der Reproduzierbarkeit (R) eines bestimmten Bereiches [1].

$$R [\%] = 100 - \left( \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n} \right) / \bar{X} \quad [1]$$

mit  $X_i$  = Argumente  
 $\bar{X}$  = (arithmetischer) Mittelwert  
 $n$  = Anzahl

SiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	CaO [%]	MnO [%]	Na <sub>2</sub> O [%]
98,7	91,6	89,0	97,1	84,3	81,6	86,1
K <sub>2</sub> O [%]	SO <sub>3</sub> [%]	Glühv. [%]	As [%]	Ba [%]	Cr [%]	Cu [%]
86,9	76,1	83,0	78,1	88,4	87,7	82,9
Sr [%]	V [%]	Zn [%]	W.-verbrauch [%]	W.-gehalt [%]	pH [%]	Spez. O. [%]
88,8	72,7	57,7	74,6	93,4	85,2	83,6

Tabelle 2: Mittlere Reproduzierbarkeit einzelner Parameter in den Säulenversuchen (gesamte Säule).

Die Reproduzierbarkeit der Prozesse in den Säulenversuchen kann im Mittel mit 84,2 % (für die gesamte Säule) bzw. 72,8 % (bezogen auf den Quarzsandabschnitt) oder 67,3 % (nur Kruste) angegeben werden. Die bloße Berechnung der Reproduzierbarkeit ermöglicht nur eine Abschätzung der Aussagekraft der einzelnen Säulenversuche. Die berechnete Reproduzierbarkeit ist u. a. abhängig von der Grundgesamtheit (Säulenanzahl), der Beprobungsdichte und der Signifikanz der ausgewählten Parameter.

### 2.1.3 Durchgeführte Säulenversuche

#### 2.1.3.1 Dynamik der Krustenbildung

Je nach Mobilisations- und Transportverhalten wandern verschiedene Phasen unterschiedlich schnell. Um den Einfluß des zeitlichen Faktors auf Krustenbildungsrate und Krustenzusammensetzung zu untersuchen, werden 5 Säulenversuche angesetzt, die in unterschiedlichen Zeitabständen präpariert werden.

Je nach Reaktivität und Zugänglichkeit können aus verschiedenen Mineralen unterschiedliche Stoff-

mengen mobilisiert werden. In den hier durchgeführten 7 Säulenversuchen kommen ausschließlich sulfidische Erzkonzentrate zum Einsatz.

Füllung	10 – 50 cm	sedimentärer Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ; $< 200 \mu\text{m}$ ) hydrothermaler Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ; $< 200 \mu\text{m}$ ) Auripigment/Realgar ( $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{As}_4\text{S}_4$ ; $< 200 \mu\text{m}$ ) Antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; $< 200 \mu\text{m}$ ) Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ; $< 200 \mu\text{m}$ ) Galenit ( $\text{PbS}$ ; $< 200 \mu\text{m}$ ) Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ; $< 200 \mu\text{m}$ )
	0 – 10 cm	Quarzsand, $< 200 \mu\text{m}$
Konzentration		jeweils 100g Mineral im Quarzsand (10 – 50 cm)
Spez. Oberfläche		Pyrit, sedimentär + Quarzsand $0,24 \text{ m}^2/\text{g}$ Pyrit, hydrothermal + Quarzsand $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$ Auripigment/Realgar + Quarzsand $0,26 \text{ m}^2/\text{g}$ Antimonit + Quarzsand $0,21 \text{ m}^2/\text{g}$ Chalkosin + Quarzsand $0,26 \text{ m}^2/\text{g}$ Galenit + Quarzsand $0,13 \text{ m}^2/\text{g}$ Sphalerit + Quarzsand $0,21 \text{ m}^2/\text{g}$ Quarzsand $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$
Temperatur		75 Tage $20^\circ \text{C}$ + 60 Tage $45^\circ \text{C}$
Wasserversorgung		Demineralisiertes Wasser
Pegel		bei 30 cm
Versuchsdauer		135 Tage

#### 2.1.3.3 Stoffmobilität und Krustenbildung von Aufbereitungsabgängen

Das Krustenbildungsverhalten verschiedener Aufbereitungsabgänge wird anhand von unverwitterten und verwitterten (Krusten-) Proben der Matchless-Mine/Namibia, der Spülhalde Halsbrücke /Münzbachtal, einer Kiesabbrandhalde/Freiberg und einer Feineisenhalde/Salzgitter-Barum untersucht.

Füllung	10 – 50 cm	Matchless-Mine: unverwitterte Aufbereitungsabgänge, $< 500 \mu\text{m}$ Matchless-Mine: verwitterte Aufbereitungsabgänge, $< 500 \mu\text{m}$ Spülhalde Halsbrücke: unverwittert, $< 500 \mu\text{m}$ Spülhalde Halsbrücke: verwittert, $< 500 \mu\text{m}$ Kiesabbrandhalde Freiberg (oxidiert), $< 500 \mu\text{m}$ Salzgitter Feineisenhalde, $< 200 \mu\text{m}$
	0 – 10 cm	Quarzsand, $< 200 \mu\text{m}$
Konzentration		keine Verdünnung
Temperatur		$45^\circ \text{C}$
Wasserversorgung		Demineralisiertes Wasser
Pegel		bei 30 cm
Versuchsdauer		121 - 125 Tage

#### 2.1.3.4 Einfluß der Korngröße

Zum Einfluß der Korngröße auf den Krustenbildungsprozeß stellte CANTIN (2001) Säulenversuche während ihres Praktikums an der BGR an.

## 2.1.3.5 Einfluß der Windstärke

Mit 8 Säulen wird der Einfluß der Windstärke auf die Krustenbildung untersucht. Diese führt zu einer erhöhten Verdunstung. Technisch umgesetzt wird dies durch Computerlüfter über dem offenen Ende von zwei Säulengruppen, die  $46 \text{ m}^3/\text{h}$  bzw.  $62 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft umwälzen. Die Windgeschwindigkeit (Knoten, kn) setzt sich aus Volumenstrom ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) geteilt durch die durchströmte Fläche ( $0,066 \text{ m}^2$ ) zusammen und beträgt somit  $0,38 \text{ kn}$  bzw.  $0,52 \text{ kn}$ .

Windstärke	0 – 46 – 62 $\text{m}^3/\text{h}$ (= 0 – 0,38 – 0,52 kn)	
Füllung	60 – 80 cm	Feineisenhalde/Salzgitter, < 63 $\mu\text{m}$
	0 – 60 cm	Trägermaterial Quarzsand bzw. Kieselgel, < 200 $\mu\text{m}$
Konzentration	Haldenmaterial mit Trägermaterial 1 : 10 [Vol.] verdünnt	
Spez. Oberfläche	Haldenmaterial + Trägermaterial 0,86 bzw. 222,0 $\text{m}^2/\text{g}$	
	Trägermaterial 0,20 bzw. 265,6 $\text{m}^2/\text{g}$	
Temperatur	45 °C	
Wasserversorgung	Demineralisiertes Wasser	
Pegel	bei 61 cm	
Versuchsdauer	bis 180 Tage	

## 2.1.3.6 Einfluß der Temperatur

Die Auswirkung der Umgebungstemperatur auf den Krustenbildungsprozeß wird in zwei Teilversuchen anhand von jeweils drei gleichartigen Säulen untersucht, die in einem Inkubator 25°, 35° und 45° C ausgesetzt sind.

a)	Füllung	10 – 50 cm	Spülhalde Halsbrücke: verwittert, < 500 $\mu\text{m}$
		0 – 10 cm	Trägermaterial Quarzsand, < 200 $\mu\text{m}$
	Konzentration	keine Verdünnung	
	Temperatur	25° - 35° - 45° C	
	Wasserversorgung	Demineralisiertes Wasser	
	Pegel	bei 30 cm	
	Versuchsdauer	71 Tage	
b)	Füllung	10 – 50 cm	Matchless-Mine: unverwitterte Aufbereitungsabgänge, < 500 $\mu\text{m}$
		0 – 10 cm	Trägermaterial Quarzsand, < 200 $\mu\text{m}$
	Konzentration	keine Verdünnung	
	Temperatur	25° - 35° - 45° C	
	Wasserversorgung	Demineralisiertes Wasser	
	Pegel	bei 30 cm	
	Versuchsdauer	120 Tage	

## 2.1.3.7 Einfluß der Niederschlagshäufigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Niederschlagshäufigkeit auf den Krustenbildungsprozeß werden zwei gleichartige Säulen verwendet, bei denen unterschiedlich häufig Wasser auf die Säulenoberfläche aufgegeben wird (Abbildung 4). Die zugegebene Wassermenge ist bei beiden Säulen dieselbe, nur wird diese entweder kontinuierlich zugetropft (a) oder episodisch, d. h. einmal pro Woche zugegeben (b).



Füllung	0 – 50 cm	Matchless-Mine: unverwitterte Aufbereitungsabgänge, < 500 µm
Konzentration		keine Verdünnung
Temperatur		45° C
Wasserversorgung		Demineralisiertes Wasser (Aufgabe nur von oben)
		a) kontinuierlich ~100 ml/Woche
		b) episodisch ~100ml/Woche
Versuchsdauer		60 Tage



Abbildung 4: Versuchsaufbau des Säulenversuchs zur Untersuchung des Einflusses der Häufigkeit von Niederschlagsereignissen auf den Krustenbildungsprozeß. Eine Schlauchpumpe gibt zweimal dieselbe Wassermenge ab, die entweder subkontinuierlich auf die Oberfläche einer Säule tropft (rechts) oder in einen Vorratsbehälter geleitet wird, der einmal wöchentlich innerhalb weniger Minuten auf die andere Säule (links) entleert wird.

### 2.1.3.8 Charakterisierung des Porenwassers und der transportierten Phasen

Von einer 80 cm langen, nur mit den schon aus anderen Versuchen bekannten unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine gefüllten und bei 45° C 8 Wochen lang betriebenen Säule wird das Porenwasser gewonnen. Der Begriff ‚Porenwasser‘ ist nicht unproblematisch, da dieses chemisch nicht homogen ist. Bei Annäherung an einen Feststoff nimmt die Elektrolytkonzentration im Porenwasser zu, weshalb die letztlich gewonnene Flüssigkeit der Originalzusammensetzung des Porenwassers nur nahekommen kann.

Im Porenwasser werden primäre und sekundäre Phasen als gelöste und kolloidale Stoffe transportiert. Da die Säulen nur einen geringen Wassergehalt aufweisen (bis etwa 20 Gew.-%), kann das Porenwasser nicht direkt, sondern nur über den Zwischenschritt einer Aufschlämmung mit demineralisiertem Wasser (Verdünnung 1/10) gewonnen werden. Nach einem Augenblick des Absitzenlassens wird der Überstand dekantiert und durch unterschiedliche Filter in Fraktionen unterteilt, die sich aus Lösung + Teilchen  $\leq$  der jeweiligen Porengröße zusammensetzen. Auf den Filtern werden die Teilchen  $>$  der jeweiligen Porengröße aufgefangen, deren Obergrenze  $\leq$  der Porengröße des nächst-

größeren Filters entspricht. Die durch den Aufschlammvorgang suspendierten Feststoffanteile können von der übrigen Flüssigkeit durch Papierfilter größtenteils abgetrennt werden (*Schleicher & Schuell*<sup>®</sup>, Schwarzband<sup>®</sup>, etwa 100 – 160 µm Porengröße). Durch Ultrafiltration (vgl. HERNANDEZ & STALLARD, 1988) mit handelsüblichen Celluloseacetatfiltern verschiedener Porengröße (8, 3, 0,6, 0,2, 0,1, 0,05 µm) kann das gewonnene Porenwasser weiter unterteilt werden.

Die auf den Filtern zurückgehaltenen Stoffe werden (mittels Röntgendiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Röntgenmikroanalyse) charakterisiert und der Stoffgehalt in den Lösungen (mittels ICP-OES nach Salpetersäuredruckaufschluß in der Mikrowelle) bestimmt.

Nachteil eines Aufschlammungsverfahrens ist die Herabsetzung der Elektrolytkonzentration, wodurch weitere Feststoffe in Lösung gehen können. Andere Verfahren zur Gewinnung des Porenwassers, z. B. Zentrifugieren oder Porenwasserpresse, kommen nicht zur Anwendung. Zentrifugieren ist bei geringen Wassergehalten uneffektiv. Eine Porenwasserpresse trennt Flüssigkeit vom Feststoff unter Druck und kann auf diese Weise weitere Feststoffe in Lösung bringen (vgl. MARCHIG, 1973). Eine in-situ Porenwassergewinnung über eine Gleichgewichtseinstellung zwischen deionisiertem Wasser und Porenwasser durch eine permeable Membran (Dialyse) schlagen LAGER et al. (2002) vor.

### 2.1.3.9 Mikrobielle Aktivität und Entwicklung des Redoxpotentials (Eh)

Das Redoxpotential wird in der Auswertung der Säulenversuche nur exemplarisch bestimmt, da eine direkte Bestimmung in Böden nicht vorgesehen ist, die Materialdichte der Säulen eine direkte Einführen der Elektrode im Regelfall nicht gestattet und eine Aufschlammung den Eh verfälschen würde. Durch den geringen Wassergehalt der Säulen können zudem Ankoppelungsschwierigkeiten auftreten. Die gemessenen Werte sind deshalb nur qualitativ auswertbar.

Zur Bestimmung wird eine 50 cm lange, vollständig mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllte Säule verwendet, die 19 Wochen lang bei 45° C Umgebungstemperatur betrieben wird.

Nach Zerteilen der Säule in 10 cm umfassende Stücke wird die Eh-Elektrode mit dem gewonnenen Material bedeckt und dieses leicht verdichtet, um einen möglichst vollständigen Kontakt herzustellen. Neben der Ermittlung des Redoxpotentials (Eh) wird auch der pH (Boden-pH) bestimmt. Zur in-situ-Bestimmung des Eh in Böden wurden von TEICHERT (2000) spezielle Elektroden entwickelt.

Zur Ermittlung der mikrobiellen Aktivität in dem Säulenversuch wird die Gesamtzellzahl mit Hilfe der Epifluoreszenzmikroskopie bestimmt (s. Abschnitt 2.4.3).

## 2.1.4 Verwendete Materialien

### 2.1.4.1 Quarzsand

In den meisten Säulenversuchen wird als Trägermaterial Quarzsand verwendet, der auch zum Verdünnen der Aufbereitungsabgänge genommen wird. Vom trocken abgesiebten Quarzsand wird nur die Korngrößenfraktion < 200 µm verwendet, die bis in den Siltbereich hinunterreicht. Als spezifische Oberfläche wurde 0,20 m<sup>2</sup>/g, als Boden-pH 6,1 bestimmt. Die röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchung ergab nachfolgende Zusammensetzung (Tabelle 3).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	99,02	0,45	0,05	< 0,01	0,04	0,03	< 0,01	0,24
	Ba	Cr	Cu	Pb	V	Zn	Zr	
ppm	19	4	< 10	< 4	9	< 3	400	

Tabelle 3: Zusammensetzung des verwendeten Quarzsandes (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

Das Verhalten des Quarzsandes wird im Säulenversuch 2.1.3.5 untersucht, um zu überprüfen, wie inert sich das Material gegenüber einer Mobilisation verhält. Von der nur mit Quarzsand gefüllten Referenzsäule 115 (keine Windstärke) werden nach 153 Tagen Laufzeit der Wassergehalt, die spezifische Oberfläche und die Elementverteilung bestimmt (Abbildung 5). In der Säule ist eine oberflächliche Verkrustung gebildet worden, obwohl der Quarzsand nur zu knapp 1 Gew.-% verunreinigt ist.

Der Wassergehalt spiegelt auf den unteren 20 cm mit annähernd gleichbleibenden Werten (bis 20 Gew.-%) eine vollständige Füllung des Porenraums wider. Bald über dem Pegelstand beginnt der offene Kapillarraum, dessen Poren nicht mehr völlig wassergefüllt sind. Der Wassergehalt nimmt nach oben hin mehr oder minder kontinuierlich ab und die obersten 3 cm sind so gut wie ausgetrocknet. Der Glühverlust, mit 0,1 Gew.-% über lange Strecken sehr konstant, nimmt ab 3 cm aufwärts bis auf den dreifachen Wert zu, was neben der Entgasung von Karbonaten und Sulfaten auf wasserreiche Phasen in der Kruste hinweist, die während der Trocknung zur Wassergehaltsbestimmung bei 40° C nicht entwässert werden.

Die Meßwerte für die spezifische Oberfläche sind fast alle geringer als der Meßwert des trockenen Ausgangsmaterials. Mobilisation (Anlösung) hat zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit der Körner geführt. Demgegenüber steigt nur im Krustenbereich die spezifische Oberfläche aufgrund der Akkumulation transportierter Stoffe an.

Nicht zuletzt zeigen die röntgenfluoreszenzanalytischen Ergebnisse, daß sich das Trägermaterial Quarzsand nicht völlig inert verhält, sondern auch Mobilisationen erfährt. Dies muß bei der Bewertung der folgenden Säulenversuche berücksichtigt werden, damit etwaige Verunreinigungen herausgerechnet werden können.

Wie auch bei den folgenden Säulenversuchen ist hier eine Auswahl von Elementen bzw. Elementoxiden angeführt, die für den Krustenbildungsprozeß als relevant erachtet werden und die einen wichtigen Anteil an der Gesamtprobe haben. Quarz selbst wird als weitgehend inert betrachtet, der Silizium-Gehalt sinkt im Krustenbereich vor allem relativ ab, weil übrige Elemente dort angereichert sind. Ebenso als relativ immobil erweisen sich Aluminium und Eisen. Titan und Zirkon, eng miteinander korreliert, sind inhomogen verteilt. Sie sind nicht mobil und ihre Anreicherung korreliert mit Schwerminerallagen (z. B. Rutil und Zirkon), die auf Schüttungsinhomogenitäten beim Befüllen der Säule zurückgehen. Diese können bei den nachfolgenden Säulenversuchen durch längeres Homogenisieren minimiert werden.

## 2 Materialien und Methoden

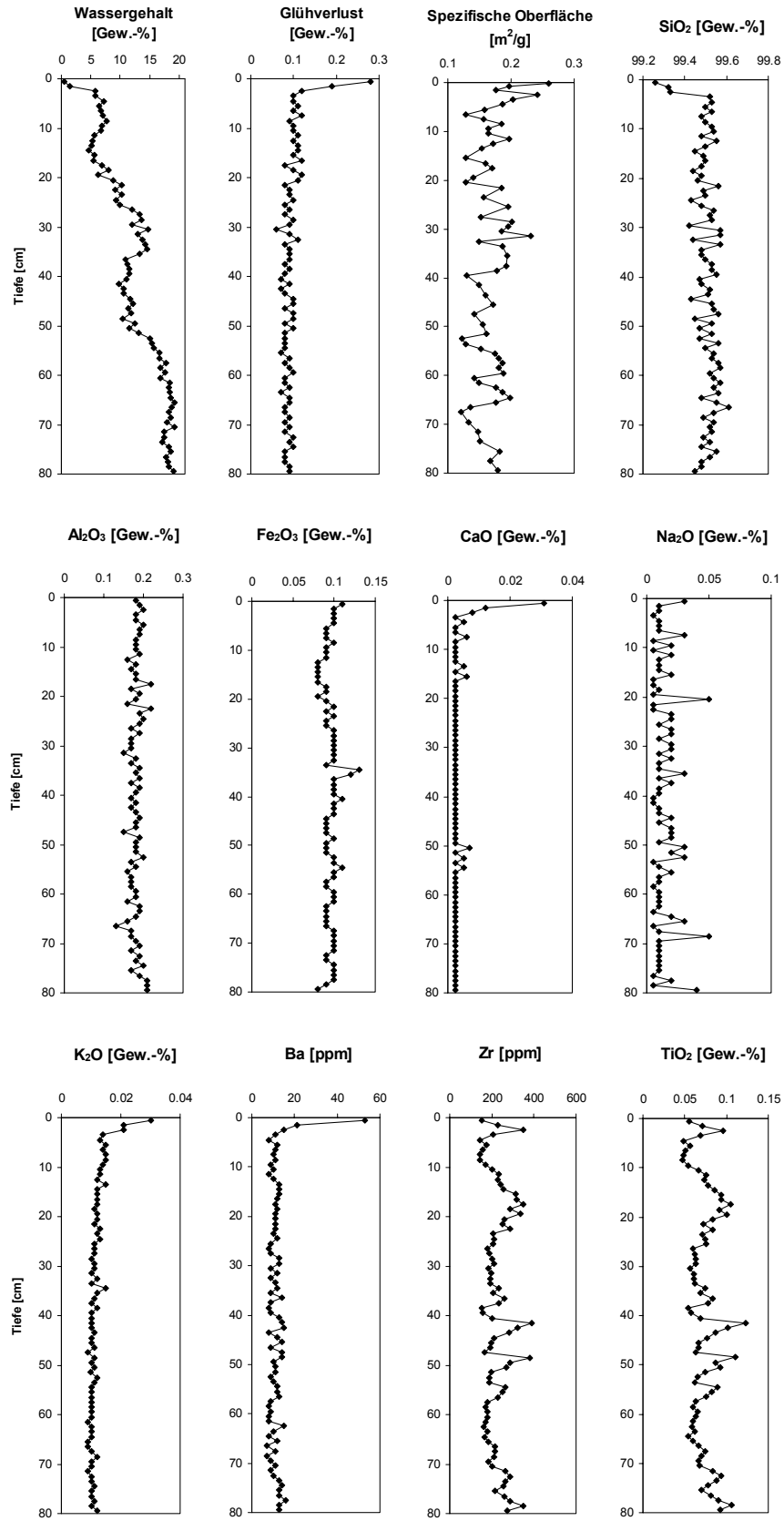


Abbildung 5: Wassergehalt, Glühverlust, spezifische Oberfläche und Elementverteilung (tw. als Oxid berechnet) der als Referenz dienenden Quarzsandsäule nach 153 Tagen Versuchsdauer.

Den Hauptbestandteil der Kruste machen Alkali- und Erdalkalielemente aus. Besonders die Werte für Calcium und Kalium sind bis auf das dreifache erhöht. Auch Barium ist im Krustenbereich stark an-gereichert. In den nachfolgenden Versuchen fällt Barium allerdings selten stark ins Gewicht. Calcium, Kalium und Barium können vom Feldspatzerfall herühren.

Die für die Beurteilung der Mobilität von Metallen und Schwermetallen in Aufbereitungabgängen des Bergbaus interessanten Elemente sind im verwendeten Quarzsand der Säulenversuche derart gering konzentriert, daß auf eine Normierung diesbezüglich verzichtet werden kann. Die primären Gehalte fallen bei der Auswertung der Säulenversuche meist nicht ins Gewicht.

#### 2.1.4.2 Kieselgel

Als zweites Trägermaterial wird Kieselgel verwendet (Korngröße < 200 µm, spezifische Oberfläche 265,6 m<sup>2</sup>/g). Der hohe Wert für die spezifische Oberfläche kommt durch die große innere Oberfläche des Kieselgels zustande. Da Kieselgel schwierig zu präparieren ist und den Stofftransport durch absorptive Wirkung behindert, wird es parallel zum Trägermaterial Quarzsand nur im Versuch 2.1.3.5 eingesetzt. Kieselgel repräsentiert ein stark verwittertes Haldenmaterial. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ergibt nachfolgende Zusammensetzung (Tabelle 4).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	91,26	0,18	< 0,01	0,33	0,07	0,03	< 0,01	7,99
	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn	Zr
ppm	39	9	30	< 4	4	< 5	6	292

Tabelle 4: Zusammensetzung des verwendeten Kieselgels (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

Als Referenz bei der Auswertung wird die auch aus dem Versuch 2.1.3.5 stammende vollständig mit Kieselgel gefüllte Säule 114 (keine Windstärke) herangezogen. Sie wird nach 200 Tagen Versuchsdauer untersucht (Abbildung 6).

Eine oberflächliche Verkrustung ist nicht ausgebildet worden. Der Wassergehalt ist mit 50 Gew.-% sehr hoch, da die hohe innere Oberfläche des Kieselgels Flüssigkeit aufsaugt. Über der Pegeloberfläche (20 cm über dem unteren Ende) sinkt der Wassergehalt zur Oberkante kaum ab. Es bildet sich demnach kein offener, sondern ein durchgängig geschlossener Kapillarsaum aus, in dem das Wasser zwar nicht mehr allein von der Schwerkraft bewegt wird, der Porenraum aber gesättigt bleibt.

Der Glühverlust ist relativ konstant, weist aber immer wieder ‚Peaks‘ auf, an denen er bis auf 20 Gew.-% erhöht ist (z. B. 27-35 cm). Diese Erhöhung wird durch sekundäre wasserreiche Phasen bedingt (z. B. Kolloide), die bis dahin in dieses Säulenniveau transportiert worden sind. Die Zusammensetzung dieser Phasen hier wird von den übrigen Meßwerten nicht erklärt. Zur Oberfläche hin deutet sich die Ausfällung sekundärer Mobilisate durch eine Erhöhung des Glühverlustes an. Die Kurve verhält sich fast exakt spiegelbildlich zu der von Silizium (als SiO<sub>2</sub> berechnet).

Ähnlich wie bei dem Quarzsand sinkt die spezifische Oberfläche unter den Ausgangswert, d. h. die Oberflächenrauigkeit der Komponenten wird verringert. Dies kann sowohl durch Anlagerung herantransportierter Stoffe (z. B. Verstopfung von Mikroporen), als auch durch Ablaugungsvorgänge verursacht sein. Insofern hat die Messung der spezifischen Oberfläche nur eine bedingte Aussagekraft. Bei etwa 7 und 65 cm befinden sich ausgeprägte Minima, die von den anderen Meßwerten nicht erklärt werden. Gegenüber dem Durchschnitt erhöhte Werte werden nur am oberen Säulenende gemessen.

## 2 Materialien und Methoden

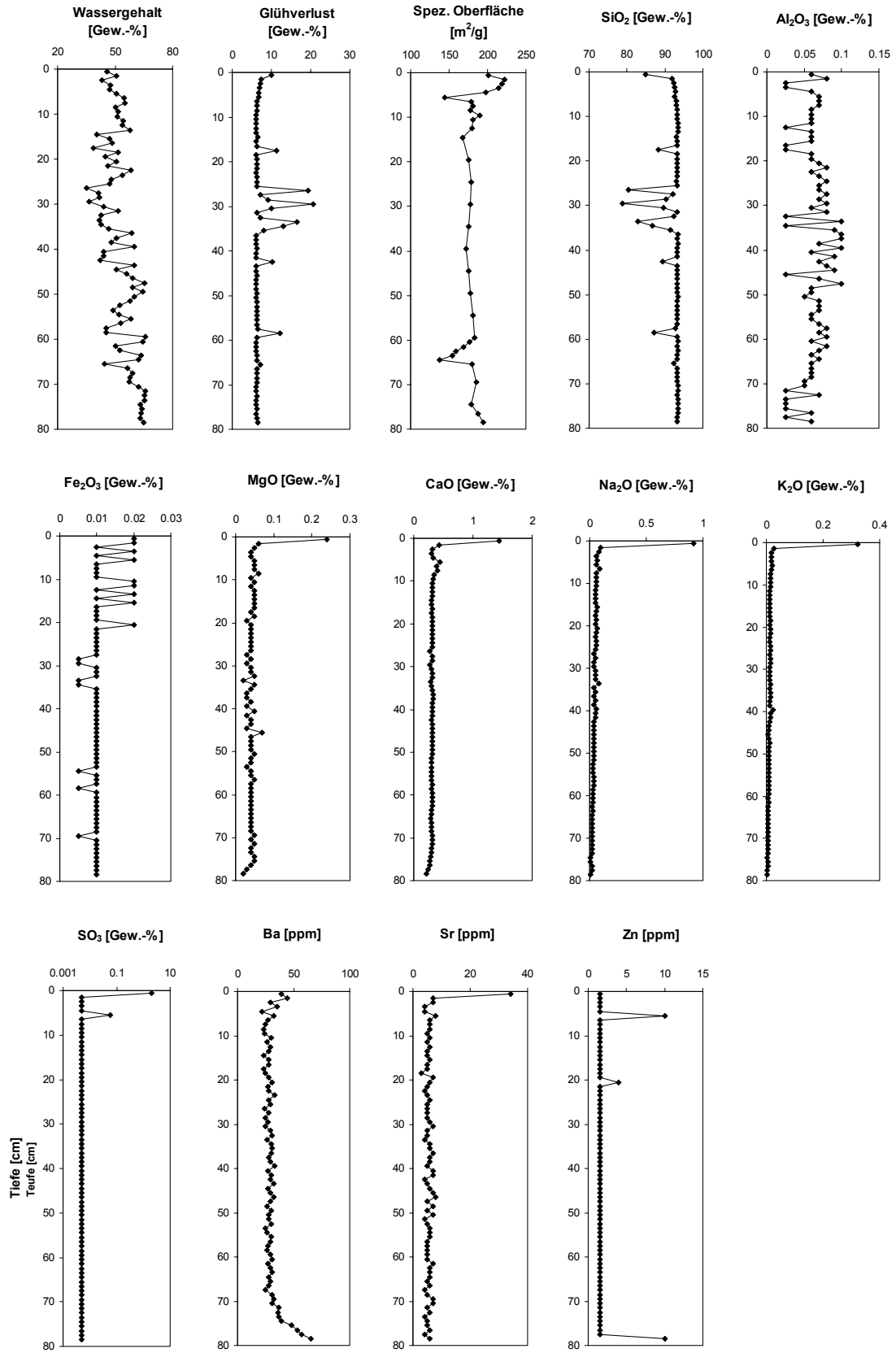


Abbildung 6: Wassergehalt, Glühverlust, spezifische Oberfläche und Elementverteilung (tw. als Oxid berechnet) der als Referenz dienenden Kieselgelsäule nach 200 Tagen Versuchsdauer.

Wie der Glühverlust weist der an sich ruhige Kurvenverlauf von Silizium einzelne, hier negative Ausschläge auf. In einzelnen Niveaus ist der Gehalt an Kieselgel gegenüber wasserreichen mobilen Stoffen etwas verringert (z. B. 27-35 cm). Das Trägermaterial Kieselgel wirkt durch seine hohe innere Oberfläche stark absorbierend, so daß verschiedene Phasen im Transport verlangsamt werden. Zur Oberfläche hin zeigt das Kieselgel relativ zur Inkrustation eine gewisse Abnahme.

Die Werte für Aluminium, Eisen und Zink sind teilweise sehr unterschiedlich. Die Mobilisation erreicht nur geringe Ausmaße und ein Transport geht langsam vonstatten. Die Werte für Eisen und Zink (und Schwefel) liegen in vielen Proben nahe bzw. unter der Nachweisgrenze.

Eine deutliche Mobilisation, einen rascheren Transport und eine Anreicherung am oberen Säulenende erfahren die Werte für Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium, Schwefel und Strontium. Auch Barium wird, wenn auch wesentlich schwächer, mobilisiert und transportiert.

### 2.1.4.3 Pyrit hydrothormaler Bildung

Als erste Pyritsorte wird ein hydrothermal gebildetes grobkristallines Kristallaggregat aus der Sammlung der BGR (Herkunft unbekannt) verwendet.

Der hydrothermal gebildete Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) hat nach Mahlung auf  $< 200 \mu\text{m}$  eine spezifische Oberfläche von  $0,31 \text{ m}^2/\text{g}$ . Auf hohe Reaktivität weist der saure Boden-pH von 3,4 hin. Röntgenfluoreszenz-analytisch ist der hydrothermale Pyrit laut Tabelle A 1 (Anhang) zusammengesetzt. Untersuchungen an der Mikrosonde (Tabelle A 2; Anhang) ergeben besonders für Arsen mit 780 ppm erhöhte Gehalte im Pyrit.

### 2.1.4.4 Pyrit sedimentärer Bildung

Der verwendete sedimentäre Pyrit hat sich als Konkretion in toniger Matrix gebildet (Harz). Die feinkörnigen Konkretionen bestehen aus vielen Einzelkristallen und weisen nach Mahlen auf  $< 200 \mu\text{m}$  im Vergleich zu dem hydrothermalen Pyrit eine etwa dreimal höhere spezifische Oberfläche auf ( $1,06 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Der Boden-pH ist mit 7,0 bestimmt worden.

Neben größeren Körnern und Kornaggregaten liegt ein deutlicher Anteil der Probe als Unterkorn vor. Die Korn Grenzen sind vielfach bruchhaft ausgebildet. Röntgenfluoreszenzanalytisch fällt u. a. der hohe Calciumgehalt auf (Tabelle A 3; Anhang). Trotz entsprechender Aufbereitung konnte der Calcit-Gehalt nur auf 4,8 Gew.-% begrenzt werden. Der hohe Silizium- und Aluminiumgehalt rührt von Tonresten her, die sich nicht restlos entfernen ließen. Die elementare Zusammensetzung wurde im Vergleich zum hydrothermalen Pyrit an der Mikrosonde bestimmt und ergibt, daß ein über 10mal geringerer Arsengehalt vorliegt (Tabelle A 4; Anhang).

### 2.1.4.5 Auripigment/Realgar

Zur Untersuchung der Mobilität von Arsen wird eine Verwachsung zweier sulfidischer Arsenerze, Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) und Realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) aus der Getchell Mine (Nevada, USA), verwendet. Realgar ist mit Auripigment verwachsen und zu etwa 10 Gew.-% an der Gesamtprobe beteiligt. Auf  $< 200 \mu\text{m}$  gemahlen weist das Arsensulfid eine spezifische Oberfläche von  $1,31 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Der Boden-pH beträgt 3,9. Die absolute chemische Zusammensetzung konnte in Ermangelung eines speziellen RFA-Meßprogramms nicht bestimmt werden. Es wurden von den Säulenproben, hier in Form von Pulverpresslingen wegen der hohen Flüchtigkeit von Arsen, nur Bestimmungen des Arsengehaltes relativ zur Ausgangskonzentration vorgenommen.

### 2.1.4.6 Antimonit

Der verwendete Antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) stammt aus Marokko und ist mit Spuren von Valentinit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) und Bismutit ( $\text{Bi}_2[\text{O}_2|\text{CO}_3]$ ) verwachsen, also bereits etwas angewittert. Auf  $< 200 \mu\text{m}$  gemahlen hat dieser Antimonit eine spezifische Oberfläche von  $0,48 \text{ m}^2/\text{g}$ . Er weist einen Boden-pH von 6,8 auf.

Wegen der hohen Flüchtigkeit von Antimonsulfiden bei der Herstellung von Schmelztabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse empfiehlt sich auch hier die Präparation als Pulverpressling. Die absolute chemische Zusammensetzung konnte vom Antimonit nicht bestimmt werden. Es wurde stattdessen der Antimongehalt relativ zum Ausgangsmaterial bestimmt.

### 2.1.4.7 Chalkosin

Der verwendete Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ist mit Quarz verwachsen und weist nach Mahlung auf  $< 200 \mu\text{m}$  eine spezifische Oberfläche von  $0,36 \text{ m}^2/\text{g}$  auf (Herkunft unbekannt). Der Boden-pH ist mit 8,7 als deutlich alkalisch bestimmt worden. Röntgenfluoreszenzanalytisch ist der Chalkosin laut Tabelle A 5 (Anhang) zusammengesetzt. Bemerkenswert sind neben den hohen Werten für Silizium und Eisen auch der von Blei.

### 2.1.4.8 Galenit

Der verwendete Galenit ( $\text{PbS}$ ) stammt aus der Sammlung der BGR (Herkunft unbekannt). Kleiner  $200 \mu\text{m}$  gemahlen beträgt seine spezifische Oberfläche nur  $0,13 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Boden-pH wurde mit 4,9 bestimmt. Die chemische Zusammensetzung wurde röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt (Tabelle A 6; Anhang).

Der Arsengehalt konnte mit  $< 2 \text{ ppm}$  nicht korrekt bestimmt werden, da sich sulfidisch gebundenes Arsen in der Präparation von Schmelztabletten flüchtig verhält. Die Analyse der entsprechenden Säule läßt Arsengehalte im Galenit von mindestens 2,4 Gew.-% erwarten, was auch vom Nachweis von Arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) in der Kruste der entsprechenden Säule nahegelegt wird. Aus demselben Grund konnte auch der Schwefel-Gehalt nicht korrekt ermittelt werden.

### 2.1.4.9 Sphalerit

Als Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ) wurde ein mit Galenit verwachsenes Fundstück in Marmormatrix aus Lengefeld (Erzgebirge) verwendet. Gleichfalls auf  $< 200 \mu\text{m}$  gemahlen liegt die spezifische Oberfläche bei  $0,29 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Boden-pH beträgt 6,7. Die Werte für Eisen und Blei sind angehoben, wie röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt wurde (Tabelle A 7; Anhang).

### 2.1.4.10 Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde aus Salzgitter

In mehreren Versuchsreihen werden Säulen mit Aufbereitungsabgängen aus einer Feineisenhalde aus Salzgitter (Reststoffzentrum Barum) befüllt. Schlacken aus der Stahlerzeugung werden vom Betreiber magnetisch getrennt, wobei der eisenreiche Anteil zur späteren Wiederverwendung auf Halde geht. Das Material ist trocken abgesiebt und nur die Korngrößenfraktion  $< 63 \mu\text{m}$  verwendet. Die spezifische Oberfläche ist mit  $9,75 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt worden und der Boden-pH mit 11,3. Röntgenfluoreszenzanalytisch ergibt sich nachfolgende Zusammensetzung (Tabelle 5).



	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	26,21	4,15	29,86	15,63	3,37	0,34	0,99	11,42
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	69	401	1418	138	458	161	1072	1989

Tabelle 5: Zusammensetzung der Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde Salzgitter (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

Der Mineralbestand beschränkt sich auf Quarz (SiO<sub>2</sub>) als Hauptbestandteil, sowie Calcit (CaCO<sub>3</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als Nebenbestandteil bzw. Spur. Daneben tritt gediegen Eisen auf. Der auch auftretende Cohenit (Fe<sub>3</sub>C) kann im verwendeten Material in geringen Mengen auflichtmikroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 7).

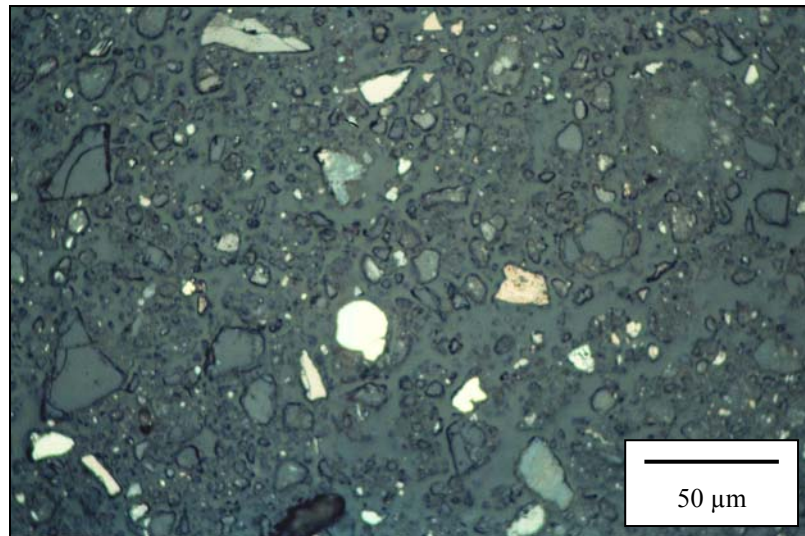


Abbildung 7: Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde Salzgitter. Hochreflektierende Phase ist Cohenit (gerundet) in einer glasreichen Matrix (Anschnitt, 1 Polarisator).

#### 2.1.4.11 Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke

Von der Spülhalde Halsbrücke (s. Abschnitt 3.1) wurde sowohl verwittertes Krustenmaterial (spezifische Oberfläche: 4,91 m<sup>2</sup>/g; Boden-pH: 4,3) als auch unverwitterte Aufbereitungsabgänge (1,89 m<sup>2</sup>/g; pH 8,2) in Säulenversuchen auf die Krustenbildungsfähigkeit hin untersucht. Alle Materialien wurden < 500 µm gemahlen. Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelte Zusammensetzung hatte nachfolgende Ergebnisse (Tabelle 6-8).

Röntgenpulverdiffraktometrisch können neben dem Hauptgemengteil Quarz im Krustenmaterial Fluorit (CaF<sub>2</sub>), Albit (NaAl [Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]), Jarosit (KFe<sub>3</sub>[(OH)<sub>6</sub>[(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]]), Gips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) und zusätzlich die Glimmer- bzw. Tonminerale Muskowit-Illit (KAl<sub>2</sub>[(OH,F)<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]) und Chlorit ((Mg,Fe)<sub>3</sub>[(OH)<sub>2</sub>(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]·(Mg,Fe,Al)<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>) und im unverwitterten Material Fluorit, Mikroklin (KAl [Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]), Baryt (BaSO<sub>4</sub>), Muskowit-Illit und Chlorit nachgewiesen werden. Im Auflichtmikroskop kann im unverwitterten Material zudem der für die säurefreisetzenden Prozesse wesentliche Pyrit (FeS<sub>2</sub>) nachgewiesen werden (Abbildung 8). Daneben finden sich Spuren von Kupferkies (Chalkopyrit, CuFeS<sub>2</sub>).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	69,6	7,0	4,2	4,4	1,0	2,3	3,4	5,2
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	668	13665	67	41	639	246	36	470

Tabelle 6: Zusammensetzung der verwitterten Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	72,2	7,7	2,3	5,6	0,7	2,7	1,4	3,5
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	783	13246	72	90	692	245	51	2077

Tabelle 7: Zusammensetzung der unverwitterten Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	66,3	9,2	3,0	6,5	0,7	3,0	2,1	4,3
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	740	20198	43	134	880	368	55	1208

Tabelle 8: Für den Temperaturversuch wurden verwitterte Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke einer anderen Charge verwendet (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

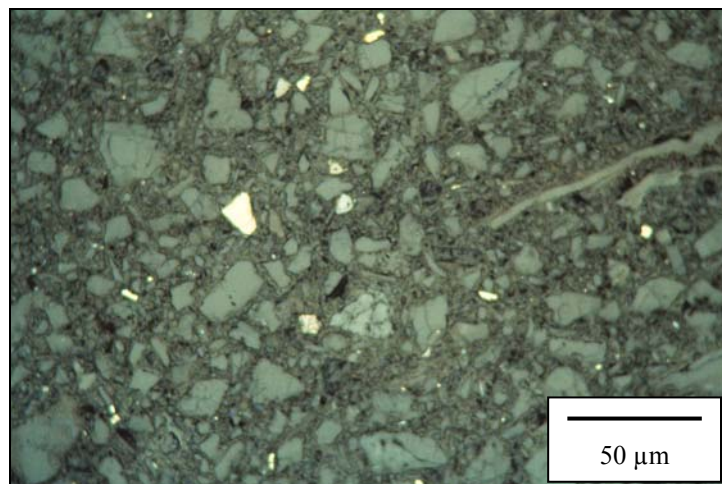


Abbildung 8: Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke. Hochreflektierende Phase ist Pyrit, Kupferkies zeigt gelbe Reflektionsfarben, quarzreiche Matrix (Anschliff, 1 Polarisator).

#### 2.1.4.12 Aufbereitungsabgänge der Kiesabbrandhalde Freiberg

Material aus tieferen Bohrungsbereichen dieser durchgehend oxidierten Halde (s. Abschnitt 3.2) wird gleichermaßen in Säulenversuchen untersucht. Auf  $< 500 \mu\text{m}$  gemahlen weist es eine spezifische Oberfläche von  $2,55 \text{ m}^2/\text{g}$  und einen Boden-pH von 5,6 auf. Der röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelte hohe Eisen-Gehalt von 31 Gew.-% (berechnet als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist bemerkenswert (Tabelle 9).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.
Gew.-%	44,95	10,84	31,0	1,42	1,43	5,28	1,23	2,32
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	130	897	21	13	51	32	67	537

Tabelle 9: Zusammensetzung der Abgänge der Kiesabbrandhalde Freiberg (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

Der röntgenpulverdiffraktometrisch bestimmte Mineralbestand beschränkt sich auf Quarz und Hämatit als Hauptbestandteile und Mikroklin, Albit und Gips als Nebenbestandteile und Spuren. Zu berücksichtigen ist, daß in der Analyse des Mineralbestandes der Gesamthalde (Abschnitt 3.2.4) noch Goethit ( $\alpha$ -FeOOH), Lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH), Magnetit, Baryt, Chlorit, Muskowit-Illit und Vermiculit ((Mg,Fe<sup>3+</sup>,Al)<sub>3</sub>[(OH)<sub>2</sub>Al<sub>1,25</sub>Si<sub>2,75</sub>O<sub>10</sub>]·Mg<sub>0,33</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>) bestimmt werden konnten, von denen unterhalb der Nachweisgrenze befindliche Gehalte auch hier vorhanden sein sollten. Magnetit konnte in Spuren auflichtmikroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 9).

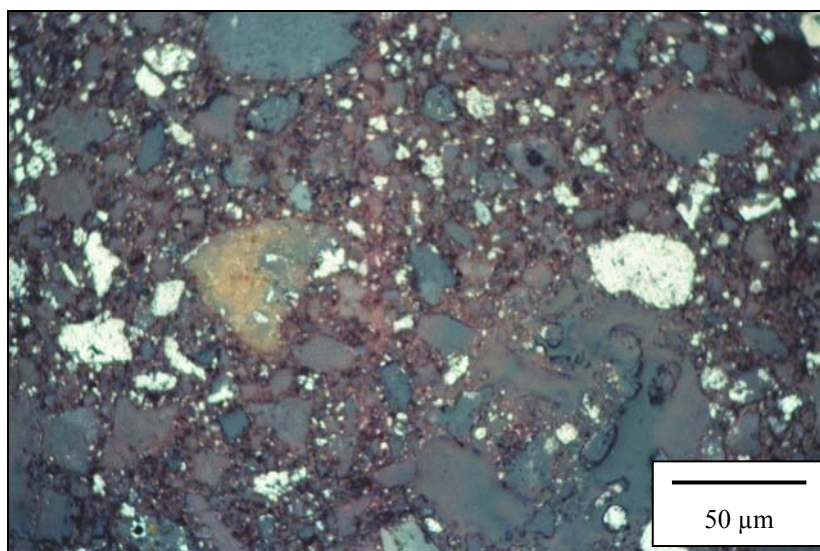


Abbildung 9: Kiesabbrand der beprobten Halde aus Freiberg. Hellgraue Phase ist Hämatit (durch den Aufbereitungsprozeß entstanden), der in einer Matrix aus Quarz und sekundär gewachsenen Eisenoxiden limonitischer Zusammensetzung (rötlich) schwimmt (Anschliff, 1 Polarisator).

#### 2.1.4.13 Aufbereitungsabgänge der Matchless Mine

In der Matchless Mine in Namibia wurden von 1970 – 1983 die Erze Chalkopyrit, Bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), Zinkblende (ZnS), Pyrit (FeS<sub>2</sub>), sowie Gold und Silber abgebaut. Die Aufbereitungsabgänge gingen neben der Nutzung als Spülversatz auf Halde.

In den Säulenversuchen werden unverwitterte Aufbereitungsabgänge (Probe 6.4-5-731; BOSECKER 2000; spezifische Oberfläche 0,83 m<sup>2</sup>/g; Boden-pH 7,0) und verwitterte Aufbereitungsabgänge untersucht (Bohrung M4/5m; HAHN 2000; spezifische Oberfläche 0,77 m<sup>2</sup>/g; Boden-pH 1,9). Die jeweils auf < 500 µm gemahlten Proben enthalten als Sulfidminerale Pyrit, Pyrrhotin (Fe<sub>1-x</sub>S), Chalkopyrit, Covellin (CuS), Galenit und Sphalerit. In den verwitterten Aufbereitungsabgängen ist Pyrrhotin, Covellin und Galenit bereits umgewandelt worden. Sekundär haben sich Limonit (schlecht definiertes Gemisch aus Hämatit und Goethit) und Hämatit, im verwitterten Material sogar Gips und Jarosit gebildet (Tabelle 10, 11). Covellin (CuS) kann auflichtmikroskopisch nachgewiesen werden

(Abbildung 10). Unter den röntgenfluorencanalytischen Daten sind besonders der hohe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 20 - 25 Gew.-%, der Kupfergehalt von 600 – 1000 ppm und der Zinkgehalt von jeweils rund 4000 ppm bemerkenswert (Tabelle 12 – 14).

*Quarz*  
*Chlorit*  
*Muskovit-Illit*  
*Albit*  
*Hornblende*  
*Rutil*  
*Ilmenit*  $\text{FeTiO}_3$   
*Magnetit*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
*Pyrit*  $\text{FeS}_2$   
*Pyrrhotin*  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$   
*Chalkopyrit*  $\text{CuFeS}_2$   
*Covellin*  $\text{CuS}$   
*Galenit*  $\text{PbS}$   
*Sphalerit*  $\text{ZnS}$   
*Limonit* } sekundär  
*Hämatit* }

*Quarz*  
*Chlorit*  
*Muskovit-Illit*  
*Hornblende*  
*Ilmenit*  
*Pyrit*  
*Chalkopyrit*  
*Sphalerit*  
*Gips*  
*Jarosit* } sekundär  
*Limonit* }

Tabelle 10: Mineralbestand der unverwitterten Aufbereitungsabgänge.

Tabelle 11: Mineralbestand der verwitterten Aufbereitungsabgänge (Kruste).

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$(\text{SO}_3)$	Glühv.
Gew.-%	28,79	5,59	26,48	3,37	0,46	0,73	2,84	25,84
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	7	7577	84	620	157	73	111	4368

Tabelle 12: Zusammensetzung der verwitterten Aufbereitungsabgänge der Flotationsspülhalde der Matchless-Mine (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$(\text{SO}_3)$	Glühv.
Gew.-%	52,0	0,60	19,29	2,83	0,63	0,90	2,35	8,34
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	13	4787	79	970	125	45	106	3432

Tabelle 13: Zusammensetzung der unverwitterten Aufbereitungsabgänge der Flotationsspülhalde der Matchless-Mine (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$(\text{SO}_3)$	Glühv.
Gew.-%	44,6	8,4	19,7	3,1	0,7	1,0	2,3	12,3
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	85	7245	92	544	135	70	133	4351

Tabelle 14: Für den Temperaturversuch, den Niederschlagsversuch, die Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Säulen, die Charakterisierung des Porenwassers der Säulen und die Bestimmung des Eh in einer Säule wurden unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine einer anderen Charge eingesetzt (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet. Der pH-Wert ist mit 4,0 bestimmt worden.



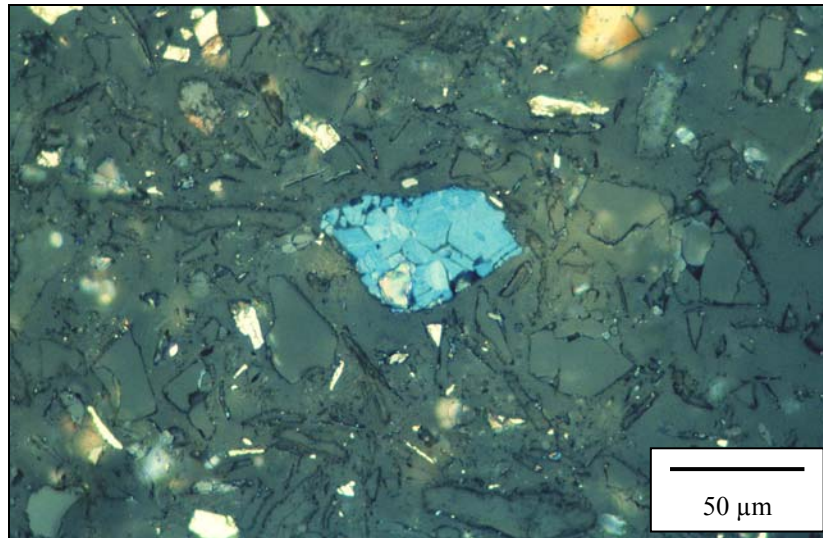


Abbildung 10: Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine. Blaue Phase ist Covellin und hoch-reflektierende Phase vor allem Pyrit und etwas Kupferkies in einer quarzreichen Matrix (Anschliff, 1 Polarisator).

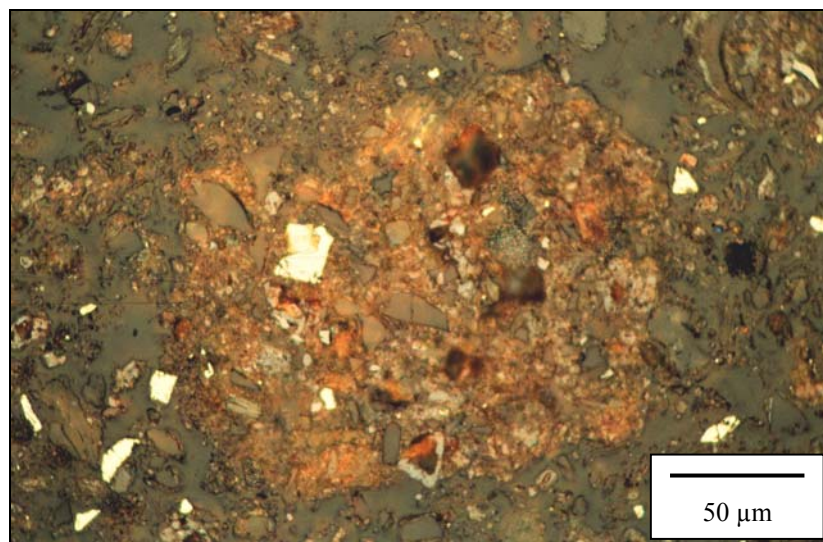


Abbildung 11: Verwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine. Helle Phase ist Pyrit, die von Sekundärbildungen wie Jarosit und Goethit (rötlich) eingeschlossen wird, so daß sich größere Kornaggregate bilden (Anschliff, 1 Polarisator).

Durch die Verwitterung ist es zu einer drastischen Abnahme des Silizium-Gehaltes (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) der Aufbereitungsabgänge gekommen. Mobile Phasen aus unverwitterten Bereichen wurden zugeführt. Die Ursprungszusammensetzung ist schwierig anzugeben, weil der Grad der Veränderung des unverwitterten Materials nicht bekannt ist. Der Verarmung von Silizium im verwitterten Material steht die Zunahme des Glühverlustes entgegen. Dieser ist aufgrund der Anreicherung mit wasserreichen Phasen (z. B. Gele) erhöht. Als besonders mobil kann Aluminium gelten, das rechnerisch um den Faktor 10 angereichert vorliegt. Während übrige Elemente meist verhältnismäßig gleichbleibend konzentriert vorliegen, hat die Verwitterung im Falle von Kupfer eine (relative?) Konzentrationsabnahme verursacht.

In den verwitterten Aufbereitungsabgängen tritt Jarosit ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) auf, der dort sekundär

entstanden ist. Im Verein mit neugebildeten Eisenoxiden werden ursprüngliche Phasen umwachsen und eingeschlossen, so daß es zu einer Agglomeration von Komponenten kommt (Abbildung 11). Die Oxidation von Pyrit kann auf diese Weise verlangsamt sein.

## 2.2 Laugungs- und Elutionsversuche

### 2.2.1 Batchversuche an Aufbereitungsabgängen (beimpft)

Material aus der Bohrung 4 auf der Spülhalde Halsbrücke der Saxonia GmbH Freiberg (s. Abschnitt 3.1) wird auf seine Laugbarkeit hin untersucht. Von der röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmten Ursprungszusammensetzung werden ausgewählte Elemente dafür berücksichtigt (Tabelle A 8, A 9; Anhang). Material hierfür wird aus dem verwitterten Krustenbildungsbereich (HB 2; 1-2 m Tiefe) und aus dem unverwitterten Bereich (HB 17; 16-17 m Tiefe) entnommen. Unter statischen Bedingungen wird auf die quantitative Laugbarkeit unter sterilen Bedingungen und unter Einfluß der laugungsrelevanten Bakterien *Thiobacillus thiooxidans* und *T. ferrooxidans* getestet.

Für die Laugungsversuche werden jeweils 20 g Material in 500 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und 200 ml einer Leathen-Nährlösung (ohne  $\text{Fe}^{2+}$ -Zusatz) dazugegeben. Diese Lösung (Zusammensetzung Tabelle A 15; Anhang) dient zur Anzucht der Bakterien und enthält essentielle Spurenstoffe, aber kein  $\text{Fe(II)Sulfat}$ , da nur das Haldenmaterial oxidiert werden soll. Um vergleichbar saline Bedingungen im Eluat zu gewährleisten, wird im Sterilansatz auch mit derselben Leathen-Nährlösung gelaugt, die aber zu 1/20 durch eine Mischung von Formaldehyd und Methanol ersetzt ist, um eventuelles mikrobielles Wachstum zu unterbinden.

Der pH-Wert der Lösungen wird mit Schwefelsäure einheitlich auf 2,5 eingestellt, um den Bakterien optimale Anwuchsbedingungen zu bieten. Je nach Azidität bzw. Neutralisationspotential der Probe und der Säureproduktion der Bakterien stellen sich im Verlauf der Versuche andere pH-Bedingungen ein. Bewußt wird der pH nicht durch neue Säure-/Basezugaben gesteuert, da sich möglichst wirklichkeitsnahe Bedingungen ausbilden sollen.

Aus entsprechenden Kulturlösungen werden jeweils  $10^7$  Zellen von *Thiobacillus thiooxidans* und  $10^7$  Zellen von *T. ferrooxidans* entnommen. Mit diesen Inokula werden die Ansätze beimpft (Gesamtzellzahl am Anfang  $10^5$  Zellen/ml).

Über 6 Wochen werden die Ansätze bei 30° C Lufttemperatur mit 130 U/min auf dem Schütteltisch durchbewegt. In wöchentlichen Abständen werden der pH-Wert, die Gesamtzellzahl der Mischkultur in der Thoma-Zählkammer und der Metallgehalt in der Lösung (mittels ICP-OES) bestimmt. Vor dem Beprobieren wird etwaiger Wasserverlust mit sterilem bidestilliertem Wasser ausgeglichen. Nach Entnahme von Probenlösung (durch 0,2 µm Filter gereinigt) wird dasselbe Volumen an sterilem Leathen-Medium (ohne  $\text{Fe}^{2+}$ -Zusatz) wieder zugeführt, um das anfängliche Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 beizubehalten. Dieser Verdünnungsschritt macht allerdings eine rechnerische Korrektur der Meßwerte erforderlich.

In einem zweiten Teilversuch wird während der 6-wöchigen Laugung die Entwicklung der spezifischen Oberfläche in den beiden Materialien der Spülhalde Halsbrücke in Parallelansätzen untersucht. Von den Proben HB 2 und HB 17 werden jeweils 10 g in 250 ml-Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 100 ml bidestilliertem Wassers versetzt. In wöchentlichem Abstand wird aus der Versuchsreihe ein Ansatz präpariert und pH-Wert, spezifische Oberfläche und Metallgehalt bestimmt. Der pH wird dazu nicht eingestellt.

### 2.2.2 Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4) nach DIN 38 414 (Teil 4)

Im Vergleich zu den Säulenversuchen werden parallel S4-Tests (DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 1984) an demselben Material durchgeführt, um die Eluierbarkeit zu untersuchen und zu klären, ob diese Ergebnisse die Krustenbildung vorwegnehmen können.

Jeweils 50 g der in Säulenversuchen getesteten Aufbereitungsabgänge ( $< 500 \mu\text{m}$ , Abgänge aus Salzgitter  $< 63 \mu\text{m}$ ) werden in 1000 ml-Weithalsplastikflaschen eingewogen und mit 500 ml demineralisiertem Wasser versetzt (Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis 10 : 1). Bei Raumtemperatur ( $20^\circ \text{C}$ ) werden die Ansätze 24 Stunden lang langsam (6 U/min) im Überkopfschüttler durchbewegt. Nach Versuchsende werden die Ansätze filtriert (Papierfilter). Im Filtrat werden pH und Leitfähigkeit bestimmt. Der Metallgehalt wird wieder mittels ICP-OES bestimmt. Klare Lösungen hierfür werden erhalten, indem ein abgezogenes Volumen durch ein  $0,2 \mu\text{m}$  Spritzenfilter gepresst wird.

Der trockene Filterkuchen wird erneut eingewogen und mit der entsprechenden Menge demineralisierten Wassers versetzt. Der Elutionsversuch wird zweimal wie beschrieben wiederholt, so daß insgesamt drei Laugungsstufen über drei Tage durchgeführt werden. Durch das mehrmalige Erneuern des Wassers wird eine Sättigung der Lösung vermieden. Auch in den Säulenversuchen wird ständig Frischwasser zugeführt, hier können Sättigungserscheinungen des Porenwassers jedoch nicht immer vermieden werden, wie vereinzelte sekundäre Ausfällungen an der Folienwandung zeigen. Folgende Materialien werden verwendet (Zusammensetzung s. Abschnitt 2.1.4):

Spülhalde Halsbrücke: unverwittert  
 Spülhalde Halsbrücke: verwittert (Kruste)  
 Kiesabbrandhalde Freiberg (bereits oxidiert)  
 Matchless Mine: verwittert (Kruste; Probe 6.4-5-731)  
 Matchless Mine: unverwittert (Probe M4/5m)  
 Feineisenhalde Salzgitter

Um besser beurteilen zu können, welche Elemente in einer Krustenbildung im Vergleich zum unverwitterten Material immobilisiert werden, wird desweiteren eine im Säulenversuch gebildete Kruste in einem abgewandelten S4-Test gelaugt. Im Gegensatz zu der Arbeitsvorschrift, die eine dreitägige Laugung mit täglichem Wechsel der Flüssigkeit vorsieht (s. o.), werden die drei Stufen im Abstand von 1 Stunde, 1 Tag und 1 Woche ausgeführt. Auf diese Weise können kurz-, mittel- und langfristige Verfügbarkeit von Stoffen, wie im Fall von Niederschlägen, besser simuliert werden.

Zur Bildung der Kruste wird die in Versuch 2.1.3.8 beschriebene Säule verwendet, die mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllt ist und bei  $45^\circ \text{C}$  Umgebungstemperatur 8 Wochen lang betrieben wird. Die ursprüngliche Zusammensetzung der Kruste ist röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmt worden (Tabelle A 10; Anhang).

### 2.2.3 Elutionsversuch in Anlehnung an den MWMP-Test

Der **M**eteoritic **W**ater **M**obility **P**rocedure – Test (NEVADA DIVISION of ENVIRONMENTAL PROTECTION, 1990) unterscheidet sich vom S4-Test im wesentlichen durch sein niedrigeres Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis (1 : 1) und durch einen mit Salpetersäure angesäuerten pH-Wert (5,5 – 6,0), wodurch er als noch besser zur Simulation von Elutionsvorgängen in Halden geeignet erscheint.

Ziel ist wie bei den S4-Tests der Vergleich von Elutionsversuch und Säulenversuch hinsichtlich der Möglichkeit einer Vorhersagbarkeit der Krustenbildung im jeweiligen Material. Auf eine Ansäuerung wird verzichtet, um keine grundsätzlich anderen pH-Bedingungen als im Säulenversuch zu schaffen.

In 1000 ml Weithalsplastikflaschen wird 250 g Material eingewogen und mit 250 ml demineralisiertem Wasser versetzt. Die Probe wird im Überkopfschüttler 24 Stunden lang mit 6 U/min durchbewegt und, nach kurzem Absetzen, in der Lösung der pH und die Leitfähigkeit bestimmt. Zur Bestimmung des Metallgehalts (mittels ICP-OES) werden wenige ml abgezogen und durch ein 0,2 µm-Spritzenfilter gedrückt, so daß eine klare Lösung dafür zur Verfügung steht.

Der Elutionsversuch wird wieder insgesamt dreimal mit demselben Material unter Verwendung von frischem demineralisiertem Wasser durchgeführt. Verwendet werden unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine (Zusammensetzung s. Tabelle 13).

Wie im vorhergehenden S4-Test nimmt die aufgeschlämmte Probe nur die Hälfte des zur Verfügung stehenden Gefäßvolumens ein. Die andere luftgefüllte Hälfte gewährleistet bei der Überkopfschüttelung oxische Verhältnisse. In den Säulen herrscht eine niedrigere Versorgung mit Sauerstoff, da das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis höher ist als in den Elutionsversuchen. Die Sauerstoffversorgung wird hier im wesentlichen durch Diffusion über das oben offene Säulenende wahrgenommen. Die aus Polyethylenfolie bestehende Wandung ist zudem nicht völlig gasdicht.

## 2.3 Analytische Methoden

### 2.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) kann die elementare Zusammensetzung eines Feststoffs quantifiziert werden. Verwendet werden zwei wellenlängendispersive sequentielle Röntgenspektrometer vom Typ *Philips® PW 1480* und *PW 2400*, die mit unterschiedlichen Röntgenröhren (Cr und Rh) bestückt sind, um verschieden schwere Elemente zur Fluoreszenzstrahlung anregen zu können.

Von der Röntgenröhre erzeugte Röntgenstrahlen prallen auf die zu analysierende Probe und schlagen in den Atomen kernnahe Elektronen heraus. Die so erzeugte Unterbesetzung der Schale wird durch ein kernferneres Elektron ausgeglichen, das den freien Platz einnimmt und seinen Differenzbetrag an Energie als Röntgenphoton (Fluoreszenzstrahlung) abgibt. Nach Bündelung der in der Wellenlänge für jedes Element charakteristischen Röntgenstrahlung durch Kollimatoren wird diese an verschiedenen Analysatorkristallen reflektiert und in verschiedenen Detektoren registriert. Je energiereicher die in dem charakteristischen Wellenlängenspektrum auftreffende Strahlung ist, desto höher ist auch die Konzentration des entsprechenden Elementes in der Probe. Durch Vergleich mit geeichten Standards können die Anteile quantitativ bestimmt werden.

Die Proben werden vor ihrer Analyse eingedampft, so daß von den Proben der Säulenversuche die Elementkonzentration von Feststoff plus Porenwasser bestimmt wird. Zur Probenvorbereitung wird die bei 40–50° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe in der Achatmühle auf < 40 µm gemahlen. Vom Probenmehl werden 1,0000 g in einen Porzellantiegel eingewogen und im Muffelofen 10 Minuten bei 1030° C geglüht, um durch Rückwiegen den Glühverlust zu bestimmen. Hierbei werden alle bis dahin vergasbaren Probenanteile flüchtig, so beispielsweise noch inkorporiertes Wasser (z. B. in Hydroxidgruppen oder Einschlüssen), Kohlendioxid (aus Karbonaten oder organischen Verbindungen), Halogene und SO<sub>x</sub> aus vornehmlich reduzierten Schwefelverbindungen. Sulfate und Oxide reagieren kaum flüchtig.

Zur Messung in den Röntgenspektrometern werden aus dem Probenmehl Schmelztabletten hergestellt. Die zur Bestimmung des Glühverlustes geglühte Probeneinwaage wird mit einem Flußmittelgemisch, gewöhnlich bestehend aus 5 g Lithiummetaborat (*Spectroflux®*) und 25 mg Lithiumbromid in Platintiegeln bei 1200° C 20 Minuten lang zu einem Glas geschmolzen. Hierdurch wird eine hohe Probenhomogenität und eine Minimierung des Massenabsorptionskoeffizienten der jeweiligen Matrix gewährleistet.



In der Analyse werden sogenannte Hauptelemente üblicherweise umgerechnet in Oxidform angegeben [Gew.-%] und Spurenelemente in Elementform [g/t bzw. ppm], sofern keine Konzentrate vorliegen. Elementspezifisch ergeben sich verschieden gute Nachweisgrenzen (Tabelle A 11; Anhang). Nach allgemeiner Übereinkunft werden Werte unterhalb der Nachweisgrenze als Werte mit der Hälfte der jeweiligen Nachweisgrenze weiterverarbeitet. Verschiedene Elementbestimmungen sind mit einem hohen Fehler belastet, so Schwefel, Chlor, Fluor, Antimon und Arsen, da die betreffenden Elemente bei der Herstellung der Schmelztabletten zu einem deutlichen Anteil als Volatile flüchtig werden können. Nach internen Erfahrungen des BGR-Labors (ŁODZIAK, pers. Mitt.) ist Arsen, falls es in der Probe bereits in Oxidform vorliegt, nur zu etwa 15 Gew.-% flüchtig, andere Arsenverbindungen jedoch stärker. Auch Chloride können flüchtig werden und reißen Spurenelemente wie Kupfer und Zink unter Umständen mit. Die Analyse von gleichfalls flüchtigem Cadmium schließlich hat eine derart hohe Nachweisgrenze, daß es standardmäßig nicht bestimmt wird.

Interessieren besonders die üblicherweise flüchtigen Elemente, kann die Probe auch als Pulverpressling präpariert werden, bei dem keine Erhitzung stattfindet. Hierbei werden 4 g Probe (sehr fein gemahlen) mit 1 g Wachspulver (*Hoechst*<sup>®</sup>-Wachs) vermischt, sorgfältig homogenisiert und unter Druck (20 t Auflast) zu einer Tablette gepreßt. Die Oberflächegüte des Pulverpreßlings kann das Meßergebnis stark beeinflussen. Nur zur Röntgenfluoreszenzanalyse der Proben aus den mit den Erzkonzentraten Antimonit (Antimonsulfid) und Auripigment/Realgar (Arsensulfide) beschickten Säulenversuchen wurden Pulverpresslinge hergestellt. Da kein entsprechendes Meßprogramm existiert, muß allerdings auf die Bestimmung beigemengter Spurenelemente verzichtet werden. Die gemessenen Konzentrationen von Arsen und Antimon sind relativ zur ursprünglich zugegebenen Menge berechnet.

Die in der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmten Rohdaten sind ‚trocken‘ gerechnet, d. h. der Glühverlust wird auf 0 Gew.-% heruntergerechnet, um die absoluten Konzentrationen zwischen den Proben vergleichen zu können. Die jeweiligen Meßwerte sind in den entsprechenden Diagrammen als Intervallmitte der Probentiefe dargestellt.

### 2.3.2 In-situ Röntgenfluoreszenzanalyse

Ergänzend zur herkömmlichen Röntgenfluoreszenzanalyse steht mit dem neuentwickelten *Itrax*<sup>®</sup> *Geoscanner* (Abbildung 12) eine weitere analytische Methode zur Verfügung, die Elementverteilung in einer Säule oder an Anschliffen zu bestimmen (vgl. RAMMLMAIR et al., 2001)

Das Meßprinzip beruht auf der herkömmlichen Röntgenfluoreszenzanalyse. Im Gegensatz zu dieser wird aber nicht in einer evakuierten Probenkammer gemessen, sondern durch einen ca. 5 mm breiten Luftspalt hindurch. Dazu wird eine 3000 W starke Molybdän-Röntgenröhre eingesetzt. Die Säule wird in Längsrichtung in 50 µm-Schritten ‚abgerastert‘. Die Meßzeit beträgt je nach Einstellung zwischen 1-60 s. Da keine Schmelztablette (Pulverpressling) hergestellt werden muß, kann zerstörungsfrei direkt an der zu untersuchenden Probe gemessen werden. Die Vorteile der Zeitersparnis und der Zerstörungsfreiheit gehen allerdings zu Lasten der Genauigkeit, da keine Probenhomogenität vorliegt. Die Phasen in der Probe sind nicht derart chemisch gleichartig wie in einer Schmelztablette, in der alle Phasen oxidisch vorliegen.

Aufgrund einer fehlenden ‚Matrixkorrektur‘ beeinflussen Elemente mit einem hohen Massenadsorptionskoeffizienten die Fluoreszenzstrahlung von Elementen mit niedrigem Massenabsorptionskoeffizienten. Folglich werden letztere in der anschließenden Berechnung der Elementkonzentrationen unterrepräsentiert (vgl. Abbildung 13).



Abbildung 12: *Itrax*<sup>®</sup> Geoscanner. Auf einer Drehtrommel sind mehrere Säulen eingespannt. Links von ihnen befindet sich die vertikal und horizontal bewegliche Röntgenröhre und der unter 45° dazu angeordnete Detektor.

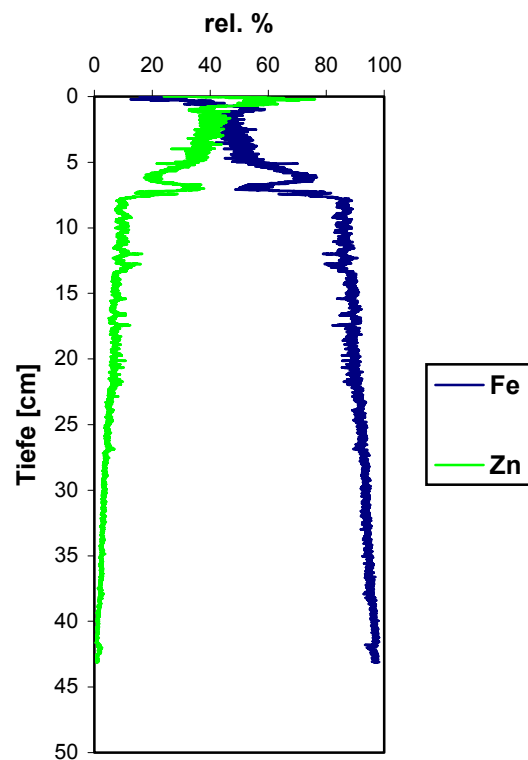


Abbildung 13: Mit dem *Geoscanner* bestimmte Eisen- und Zinkkonzentration der mit Matchless-Krustenmaterial befüllten Säule 308 (s. Abschnitt 5.3.2.2). Die gemessene Konzentration von Zink ist abhängig von der diese dämpfenden Eisenkonzentration. Bei geringerer Eisenkonzentration wird somit mehr Zink bestimmt, da sein Signal weniger stark gedämpft wird.

Für die Bestimmung der Elementverteilung in einer Säule ist chemische und mineralogische Homogenität in der horizontalen Ebene ideal, da nur eine begrenzte Eindringtiefe (elementabhängig) gegeben ist. Da aber das Zentrum der Säulen am durchflußwirksamsten ist und da durch die nicht völlig gasdichte Folie verstärkt Sauerstoff hereindiffundiert, kommt es oft zu lokal begrenzten Ausfällungen sekundärer Phasen (vgl. Abbildung 14).

Die mit hydrothermale Pyrit gefüllte Säule 206 (s. Abschnitt 5.2.2) ist zum Vergleich der neuen Methode mit der herkömmlichen Röntgenfluoreszenzanalyse sowohl im *Geoscanner* als auch in der RFA gemessen worden (Abbildung 15). Wesentlich feiner auflösend zeigt der *Geoscanner* eine ähnliche Tendenz in der Elementverteilung wie die herkömmliche Methode, allerdings mit Abweichungen im Detail.



Abbildung 14: Querschnitt durch eine Säule, die im Kern des Quarzsandabschnitts sekundäre Veränderungen erfahren hat und gegen den Rand durch einen scharfen chemischen Gradienten abgegrenzt ist (Durchmesser 5 cm).

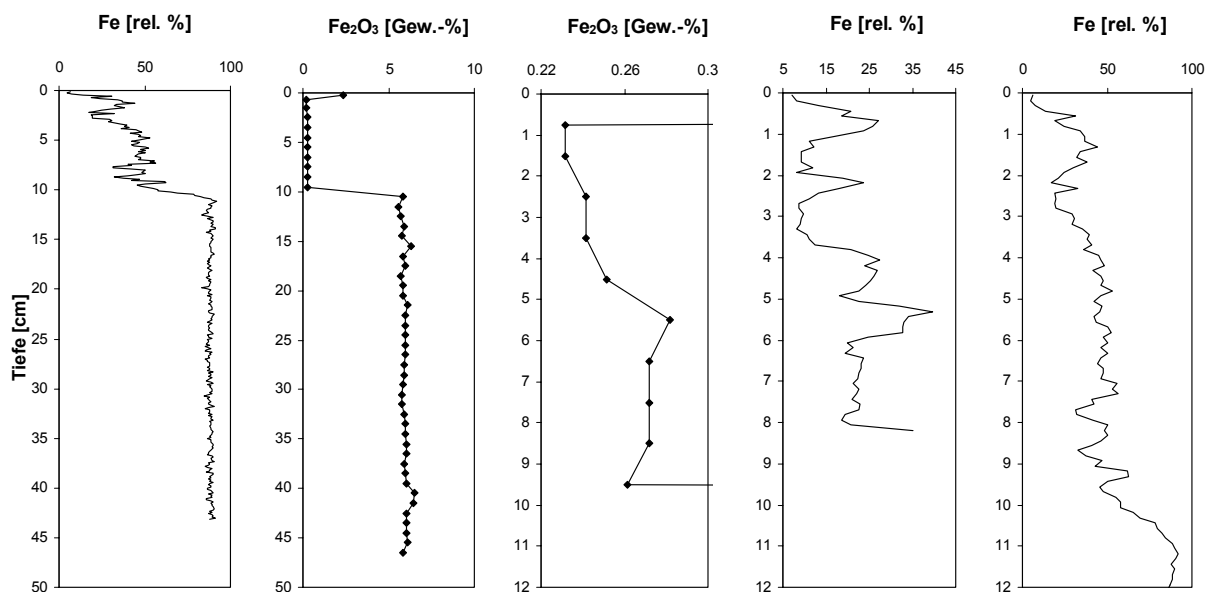


Abbildung 15: Vergleich der gemessenen Elementkonzentrationen des *Geoscanner* und der herkömmlichen RFA an der mit hydrothermalen Pyrit gefüllten Säule. Von links nach rechts: ‚Geoscan‘ der Säule, RFA der Säule, RFA vergrößert, ‚Geoscan‘ des Längsschnitts/Anschliff, ‚Geoscan‘ der Säule vergrößert.

Besonders gut eignet sich die neue in-situ-RFA-Technik zur Beobachtung der Stoffmobilität in einer Zeitreihe. Aus den umfangreichen Testläufen wird geschlossen, daß die Meßdaten des *Geoscanner*

semiquantitativ bzw. qualitativ zu interpretieren sind. Trotz dieser Einschränkung kann der *Geo-scanner* wichtige Hinweise geben und stellt eine Ergänzung bzw. Alternative zur herkömmlichen RFA dar.

### 2.3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Methode der Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Analyse des Mineralbestandes einer Probe. Die Messungen erfolgten an einem *Philips® PW 3710* und einem *Seifert® XRD 3003 TT*, jeweils mit einer Cu-Röhre als Strahlenquelle.

Das Meßprinzip besteht in der Beugung von Röntgenstrahlen an den Gittern von Kristallen unter Ausnutzung der BRAGG'schen Gleichung. Röntgenröhre und Probe bewegen sich zueinander mit einer Winkelstärke analog  $\theta$ , während der Detektor gleichzeitig einen bestimmten Winkelbereich (üblicherweise  $5^\circ$  bis  $65^\circ$ ) mit einer Stärke analog  $2\theta$  abfährt und reflektierte Röntgenstrahlung registriert. Kollimatorsysteme sorgen für parallelen Strahlengang.

Die Probe wird analysenfein gemahlen und dünn auf einen Glaträger oder Einkristallsiliziumträger aufgetragen, wodurch man eine statistische Gleichverteilung aller Kristallflächen erzielt. Schwierig ist die Präparation von Schichtsilikaten, da bei diesen unerwünschterweise Orientierungseffekte auftreten, so daß bestimmte Kristallflächen unterrepräsentiert sind. Will man eine bestimmte Kristallfläche hervorheben, erzeugt man dagegen durch spezielle Präparationstechniken bewußt einen Textureffekt.

Jeder kristalline Stoff weist für ihn charakteristische Gitterabstände auf, die vom JOINT COMMITTEE on POWDER DIFFRACTION STANDARDS (1985, 1986) systematisiert sind. Durch die Beugung von Röntgenstrahlung an den Gittern werden bei verschiedenen Winkeln einzelne starke Intensitäten (,Peaks') registriert, die bestimmten Mineralen zugeordnet werden können. Aus den Flächen unter diesen Peaks im Diffraktogramm kann das mengenmäßige Verhältnis der einzelnen Minerale in einer Probe abgeschätzt werden, so daß eine semiquantitative Analyse möglich ist. Vollquantitative Analysen sind sehr aufwendig und können nur im Vergleich mit entsprechenden Standards erzielt werden.

Sind Phasen gering oder nicht kristallisiert, wie z. B. viele Eisenoxide und allgemein Gelphasen, werden sie nicht registriert, auch wenn sie der Röntgenfluoreszenzanalyse nach in einer Probe stark vertreten sind. Die Nachweisgrenzen hängen von der Güte der Kristallinität ab. Kristallisierte Eisenoxide müssen beispielsweise zu mindestens 2 Gew.-% in einer Probe vertreten sein, um nachgewiesen werden zu können (WECK, pers. Mitt.), was bei den bearbeiteten Proben oft nicht der Fall ist.

Eine Alternative zu herkömmlichen Pulverpräparaten stellt die Aufnahme an Anschliffen dar. Längssektionen der Säulen werden mit Kunstharz getränkt (*Araldit® D*, teilweise mit Trichlorethylen zur Herabsetzung der Viskosität verdünnt) und verschliffen. Am Anschliff werden interessierende Bereiche auf ihren Mineralbestand untersucht, wobei die bestrahlte Fläche ( $\emptyset$  hier ca. 5 mm) auf dieselbe Höhe eingestellt werden muß, wie sie normale Proben im Strahlengang haben. Im Diffraktogramm erhält man so Röntgenreflexe bei entsprechender Konzentration auch von den Sekundärmineralen. Durch den Araldit wird eine Anhebung des Untergrundes (,Buckel') um  $22^\circ 2\theta$  verursacht.

Die Nachweisgrenze kann nach eigenen Erfahrungen durch dieses Verfahren bis in den Subprozentbereich gedrückt werden. Die feinkörnigen Sekundärminerale werden gegenüber den grobkörnigen Quarzkörnern, an deren Oberfläche sie als Häutchen aufgewachsen sind, in der Reflexion der Röntgenstrahlen überrepräsentiert, also das Quarzsignal relativ gedämpft. Obwohl man von Sekundärmineralen verursachte scharfe Reflexe erhalten kann - die bei Pulverisierung der gleichen Probe nicht mehr vorhanden sind - ist deren Zuordnungsmöglichkeit und damit die exakte Identifikation der Phasen begrenzt: durch die nicht mehr gegebene statistische Gleichverteilung aller Kristallflächen können bestimmte Reflexlagen ausfallen oder ihr Verhältnis verschoben sein.

Ein anderes Verfahren zur Anreicherung der Sekundärphasen besteht in der Herstellung von Kon-

zentraten. Dazu wird die Probe aufgeschlämmt, teilweise zum Lösen der Kornaggregate mit Ultraschall behandelt und nach Absinken der gröberen Quarzkörner der Feinanteil abgesaugt oder dekantiert und das Material schließlich eingedampft. Hierdurch kann der Quarzanteil noch einmal spürbar gesenkt werden, allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß durch das Aufschlämmen mit einem geringer konzentrierten Elektrolyten Artefakte erzeugt werden. Die Ergebnisse der Identifikation von Sekundärphasen sind deshalb teilweise mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

#### 2.3.4 Spezifische Oberflächenbestimmung

Die Messung der spezifischen Oberfläche eines Feststoffes beruht auf dem Effekt der Adsorption eines Gases, die nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER („BET“, 1938) bei konstanter Temperatur eine Funktion des Druckes ist. Verwendet wird ein PC-gesteuerter *Micromeritics® Gemini III 2375 Surface Area Analyzer* mit angeschlossener Probenvorbereitungsstation *VacPrep 061*.

Die zu messenden Proben werden nicht wie vorgesehen ausgeheizt, sondern gefriergetrocknet, da diese Form der Entwässerung schonender für den Erhalt der Gelphasen ist. Im Trockenschrank (40° C) getrocknete Vergleichsproben weisen keine signifikant unterschiedlichen Werte auf. Die eingewogenen Probenmengen liegen je nach Probenhomogenität zwischen 0,5 und 1,5 g. Es ist wichtig, vorhandene Kornaggregate nicht zu zerstören, um keine neuen Oberflächen zu erzeugen. Zur Verdrängung der in dem Messröhrchen und dem Probenporenraum befindlichen Luft wird evakuiert und schließlich mit gasförmigen Stickstoff gespült.

Die Durchführung der eigentlichen Messung erfolgt im Flüssigstickstoffbad (-196° C) unter Adsorption von gasförmigen Stickstoff. Aus Werten, die bei fünf Druckstufen gemessen werden, berechnet das Gerät die spezifische Oberfläche (m<sup>2</sup>/g).

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Analyse wird einmal das Totvolumen in den Proberöhrchen mittels Spülung mit Helium bestimmt und bei sehr kleiner zu messender spezifischer Oberfläche (< 1 m<sup>2</sup>/g) zusätzlich ein sogenanntes Ausgleichsvolumen (Glaskugeln) in das Referenzröhrchen eingefüllt. CORNELL & SCHWERTMANN (1996) bezweifeln, daß es möglich ist, spezifische Oberflächen < 1 m<sup>2</sup>/g mit Stickstoff zu messen. Nach Herstellervorschrift können jedoch kleinere Oberflächen mit einem Ausgleichsvolumen bestimmt werden, wenn auch mit abnehmender Meßgenauigkeit, deren Reproduzierbarkeit von etwa der dritten auf die zweite Dezimalstelle sinkt. Durch die Oberflächenadsorption des relativ großen Stickstoffmoleküls werden nicht alle Mikrorauigkeiten und -poren erfaßt, da jenes nicht überall eindringen kann. Bei Verwendung kleinerer Moleküle als Meßgase (z. B. Argon) würde das Meßergebnis weiter verbessert. Der dadurch erzielte Genauigkeitsgewinn ist jedoch hier nicht relevant, da er sich im Bereich der Beprobungsinhomogenität bewegt.

Aufgrund der gewählten Probenvorbereitung setzt sich die jeweils bestimmte spezifische Oberfläche für die Proben der Säulenversuche aus der Summe von primären, sekundären und tertiären Kornoberflächenveränderungen zusammen. „Primär“ beschreibt die Probeneigenschaften vor Beginn eines Säulenversuchs, also die Anfangsbedingungen in einer Säule. Während des Versuches finden „sekundäre“ Veränderungen der Kornoberflächen durch die Anlagerung sekundärer Phasen oder durch Lösungsprozesse statt. Auf diese, eigentlich interessierenden, sekundären Veränderungen werden im Zuge der Probenpräparation „tertiäre“ Einflüsse ausgeübt. Da das Porenwasser verdampft wird, fallen in ihm gelöste Stoffe aus, wobei dieser Beitrag zur gemessenen spezifischen Oberfläche sowohl positiv als auch negativ sein kann. Die Stärke dieses Einflusses hängt u. a. von der Elektrolytkonzentration im Porenwasser ab. Besonders die Proben der mit verwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule 308 (s. Abschnitt 5.3.2.2) sind nach Trocknung verhärtet. Die von unten nach oben sukzessiv zunehmende „Lithifizierung“ des ehemaligen Lockermaterials weist auf die Elektrolytkonzentration des Porenwassers hin, bei dessen Verdampfen tertiäre Phasen ausfallen.

### 2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erzeugt eine Abbildung eines Präparates, die in Vergrößerung und Tiefenschärfe der eines konventionellen Lichtmikroskops überlegen ist. Gleichzeitig kann vom betrachteten Bildausschnitt mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) eine qualitative Elementanalyse (quantitativ nur bei ebenen Präparaten, z. B. Anschliffen) erstellt werden.

Verwendet wird ein *Philips® REM 525M* mit Wolfram-Kathode und handelsüblichem Sekundär- und Rückstreuelektronendetektor. Als Anregungsspannung wird meist etwa 20 kV angelegt. Zur energiedispersiven Röntgenmikroanalyse ist ein *DX2*-Detektor von *EDAX®* angeschlossen.

Nichtleitende Proben werden, nachdem sie auf speziellen Trägern befestigt sind, mit einer dünnen Lage Gold oder Kohlenstoff bedampft, um die Ableitung des durch den auftreffenden Elektronenstrahl eingespeisten Stromes zu gewährleisten. Dabei liefert eine Goldbedampfung meist bessere Abbildungen (Fotodokumentation), während die Kohlenstoffbedampfung bevorzugt bei der Elementanalyse eingesetzt wird, da sie eine höhere Zählrate liefert.

Ein in einem Hochspannungsfeld erzeugter Elektronenstrahl wird elektromagnetisch fokussiert und rastert die Oberfläche des Präparates ab. Die eingestrahlten Elektronen dringen bis zu einer gewissen Tiefe in das zu untersuchende Objekt ein und es kommt zu einer Wechselwirkung mit dessen Atomen. Aufgrund dieser Wechselwirkung entsteht eine Vielzahl verschiedenartiger Signale, z. B. Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE), absorbierte Elektronen (werden abgeleitet) und charakteristische und kontinuierliche Röntgenstrahlung. Zur Bilderzeugung werden die emittierten Sekundärelektronen in einem Detektor registriert und dem abgerasterten Punkt ein proportionaler Grauwert zugewiesen. Durch Strahlbündelung, Strahldicke und Strahlintensität werden Vergrößerung, Tiefenschärfe, Helligkeit und Kontrast geregelt.

Die in der Probe erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung wird von einem energiedispersiv arbeitenden Spektrometer registriert und je nach Lage der Intensitätsspitzen auf der keV-Skala einzelnen Elementen zugeordnet. Dabei werden, genauso wie bei der wellenlängendispersiv arbeitenden Röntgenfluoreszenzanalyse, kernnahe Elektronen aus den Objektatomen herausgeschlagen, die, durch kernfernere Elektronen aufgefüllt, ihren Differenzbetrag an Energie als charakteristische Röntgenquanten emittieren.

### 2.3.6 Mikrosonde

Für Mikrosondenuntersuchungen kommt eine rechnergesteuerte *Cameca® SX 100* zum Einsatz. Eine Elektronenstrahlmikrosonde funktioniert nach demselben Prinzip wie ein Rasterelektronenmikroskop. Da die Analyse der elementaren Zusammensetzung einer Probe im Vordergrund steht, ist sie wesentlich höher auflösend (Durchmesser des Elektronenstrahls bis auf  $< 1 \mu\text{m}$  fokussierbar) als das REM, das bevorzugt zur schnellen, visuellen Information eingesetzt wird.

Es wird ausschließlich an polierten Anschliffen gemessen, die mit Kohlenstoff zur elektrischen Ableitung bedampft werden. Der Elektronenstrahl wird unter einer Anregungsspannung von 50 kV erzeugt und das in Wechselwirkung mit der Probe erzeugte Signal wellenlängendispersiv registriert. Als Nachweisgrenzen werden 0,001-0,01 Gew.-% eines Elementes erzielt.

### 2.3.7 Optische Emissionsspektroskopie mit induzierter gekoppelter Plasmaanregung

Die Methode der optischen Emissionsspektroskopie mit induzierter gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES: Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) nutzt den Effekt einer Lichtemission von durch einer bis zu  $10000^\circ\text{C}$  heißen Plasmaflamme angeregten Ionen. Diese Lichtemission ist bezüglich Wellenlänge elementcharakteristisch und erlaubt im Vergleich mit entspre-

chenden Standards (Intensität eine quantitative Analyse (Nachweisgrenzen s. Tabelle A 12; Anhang). Zum Einsatz kommt ein *Spectro*<sup>®</sup> M unter Verwendung von Argon als Plasma und als Kühlgas.

Die Probe wird in wässriger Lösung (mit Salpetersäure angesäuert) analysiert, nachdem sie mit 0,45 µm (0,2 µm bei Bakterien) Maschenweite gefiltert worden ist. Mittels Argon wird sie in einer Zerstäuberchamber aerosolisiert und in die Plasmaflamme geleitet. Dort ionisiert, wird das emittierte Lichtspektrum von einem hochauflösenden polychromatischen Spektrometer detektiert und einzelnen Elementen quantitativ zugeordnet. Bevorzugt werden beispielsweise Wasserproben analysiert (RFA: Feststoffe), sonst müssen Aufschlußverfahren vorgeschaltet werden, die die Probe vollständig in Lösung bringen.

Die Nachweisgrenzen vieler Elemente sind besser als bei vergleichbaren instrumentellen Analyseverfahren, die Bestimmung von Arsen, Natrium, Kalium und Zink kann jedoch Schwierigkeiten bereiten.

### 2.3.8 Differentialthermoanalyse mit angeschlossener Massenspektrometrie

Bringt die Röntgendiffraktometrie (s. o.) keine zufriedenstellenden Ergebnisse, kann das Verhalten einer Probe unter thermischem Einfluß weitere Informationen über Feststoffphasen geben. In der Differentialthermoanalyse wird eine Probe schrittweise bis auf 1000° C aufgeheizt und gegenüber einem Standard sowohl die Gewichtsänderung (Thermogravimetrie) als auch etwaige positive und negative Reaktionswärmen (Differentialkalorimetrie) gemessen. Die Messungen werden an einem *STA 409 PC Luxx*<sup>®</sup> Netzsch durchgeführt.

Durch die Aufheizung aus der Probe freigesetzte Gasphasen werden simultan in einem Quadrupol-Massenspektrometer *Thermostar*<sup>®</sup> Balzers detektiert. Das gesamte System wird normalerweise unter Luftatmosphäre betrieben, kann jedoch auch stickstoffgespült werden, um sauerstofffreie Bedingungen zu erreichen.

### 2.3.9 Infrarotspektroskopie

Auch mittels der Infrarotspektroskopie lassen sich Aussagen über die chemisch-mineralogische Identität von Feststoffen gewinnen. Strukturelle Gruppen wie Sulfat- oder Hydroxidgruppen geben charakteristische Signallagen, indem sie durch in der Wellenlänge variierende Infrarotstrahlung zu Vibrationen angeregt werden. Dabei wird die Struktur chemischer Gruppen in bestimmter Weise verzerrt. Ursprünglich für die Untersuchung organischer Stoffe entwickelt, gibt es für Minerale keine umfassende Datensammlung und nur wenige Standardwerke (z. B. VAN DER MAREL & BEUTELSPACHER, 1976). Mit der Infrarotspektroskopie von Sulfaten hat sich u. a. MYNENI (2000) auseinandergesetzt. Für die vorliegenden Untersuchungen wird ein *Thermo-Nicolet*<sup>®</sup> Nexus FT-IR verwendet.

### 2.3.10 Korngrößenanalyse

Die Korngrößenanalysen erfolgen je nach Fraktion (Tabelle A 13; Anhang) mit Trockensiebung (> 2000 µm), Naßsiebung (2000 – 63 µm) und dem Röntgensedimentometer *Micromeritics*<sup>®</sup> *Sedigraph 5100* (< 63 µm).

Nach Absieben des Grobanteiles (< 2000 µm) wird die feinere Fraktion in 0,01 N NH<sub>4</sub>OH dispergiert. Bei Flockung wird auf Vorhandensein von Gips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) in der Probe geprüft, die überdies mit 10 %iger NaCl-Lösung behandelt wird. In diesem Fall werden die aufgeschlämmten Proben 3 Tage lang gerührt, anschließend dialysiert und gefriergetrocknet.

Nach zweiminütiger Ultraschallbehandlung erfolgt mittels Naßsiebung die Auftrennung in die Frak-

tionen  $> 63 \mu\text{m}$  und  $< 63 \mu\text{m}$ . Die feinste Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  wird erneut in 0,01 N  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung dispergiert und wiederum eine Minute lang mit Ultraschall behandelt, bevor sie mit dem Sedigraphen analysiert wird. Die gewählten Korngrößenklassen haben wie in der DIN 18123 eine logarithmische Unterteilung zur Basis 10. Der mittlere Korndurchmesser (1. Moment = Arithmetisches Mittel) wird dementsprechend unter Zuhilfenahme der logarithmischen Klassenmitten aus der Korngrößenanalyse berechnet (TUCKER, 1996).

Weitere Korngrößenbestimmungen werden durch Ultrafiltration mit verschiedenen handelsüblichen Celluloseacetatfiltern durchgeführt (s. Abschnitt 2.1.3.7).

### 2.3.11 Bestimmung des Wassergehaltes

Um wasserreiche Gelphasen möglichst nicht zu zerstören, werden die Proben einer vorsichtigen Trocknung bei 40–50° C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz unterzogen. Ein Gewichtsverlust wird vorwiegend auf Abgabe von Porenwasser und Haftwasser zurückgeführt. Eine Schrumpfung der Gelphasen kann dennoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Der Wassergehalt wird in Gewichtsprozent bezogen auf das Feuchtgewicht angegeben. Aufgrund der Überschneidung der Wassergehaltsbestimmung der durchgeführten Säulenversuche mit ihrer geoelektrischen Vermessung (KALBERKAMP, 2003) kann der festgestellte Wassergehalt der Säulen geringer sein als der wirkliche Wert. Da die Säulen direkt vor ihrer Präparation durch Elektroden perforiert werden, ist ihre Dichte dann nicht mehr gegeben.

## 2.4 Mikrobiologische Arbeitstechniken

### 2.4.1 Bestimmung des Boden-pH

Die Bestimmung des Boden-pH erfolgt nach einer internen Laborvorschrift, die vorsieht, 5 g Probe des zu untersuchenden Materials in einen 100 ml Erlenmeyerkolben einzuwiegen und 13,5 ml einer 1 N KCl-Lösung zuzugeben. Nach kurzem Homogenisieren läßt man die Lösung über Nacht absetzen. Im Überstand wird dann der pH-Wert gemessen.

Mit der DIN 19684-1 (vgl. UTERMANN et al., 2000) ist nur die Bestimmung mit  $\text{CaCl}_2$  genormt, die sich ungünstig auf mikrobielle Aktivität auswirken kann und deshalb nicht verwendet wird. Zur besseren Vergleichbarkeit wird auch in unbeimpften Versuchen immer erstgenannte Methode eingesetzt.

### 2.4.2 Nachweis und Anreicherung von Mikroorganismen

Zum Nachweis verschiedener Mikroorganismen werden Anwuchsversuche in Flüssigkultur durchgeführt. Mittels Leathen-Medium (ohne  $\text{Fe}^{2+}$ -Zusatz) werden aus den Bodenproben Mikroorganismen ausgewaschen und in selektiven Nährmedien auf dem Schütteltisch 4 Wochen bei 30° C bebrütet. Bei diesem Vorgehen wird indirekt auf das Vorhandensein bzw. die Bioaktivität der durch das Nährmedium begünstigten Mikroorganismen geschlossen, indem die Konzentration möglicher Stoffwechselprodukte bestimmt wird.

Das Bakterium *Thiobacillus thiooxidans* wird mittels des Starkey-Mediums (STARKEY, 1925; Tabelle A 14; Anhang) für acidophile schwefeloxidierende chemolithoautotrophe Organismen angereichert und kultiviert, das aus einer Mischkultur mehrerer Mikroorganismengruppen nur diese Art zur Entwicklung kommen läßt. Das Bakterium *Thiobacillus ferrooxidans* wird mit dem Leathen-Medium (LEATHEN et al., 1956; Tabelle A 15; Anhang) für  $\text{Fe}^{2+}$ -oxidierende chemolithoautotrophe Organis-



men kultiviert. Zum Nachweis acidophiler heterotropher (= chemorganotropher) Mikroorganismen werden Anwuchsversuche auf Plattenkultur durchgeführt, bei der Harrison-Medium mittels Agar-Agar gebunden wird (HARRISON, 1984; Tabelle A 16; Anhang). Die mit 1 ml der Ausschüttelung der Proben beimpften Platten werden bei 30° C 12 Tage lang im Wärmeschrank bebrütet und danach die neugewachsenen Kolonien ausgezählt. Übrige heterotrophe Mikroorganismen werden mit dem R2A-Medium nachgewiesen (REASONER & GELDREICH, 1985), das auch mit Agar-Agar geliert werden kann (Tabelle A 17; Anhang).

### 2.4.3 Zell- bzw. Keimzahlbestimmung (Zählverfahren)

Eine indirekte Keimzahlbestimmung wird durchgeführt, indem Kolonien auf Nährböden ausgezählt werden. Jede Kolonie wird dabei als aus einer Zelle durch Teilung entstanden interpretiert. Durch entsprechende Verdünnungsstufen erzielt man eine Koloniedichte, die auszählbar ist. Durch Begünstigung des Wachstumsprozesses in der Brutkammer werden nur lebende Zellen gezählt, d. h. es können somit echte Keimzahlen bestimmt werden.

Eine direkte Zellzahlbestimmung von Mikroorganismen wird entweder in einer Zählkammer (s. REICHARDT, 1978) oder bildanalytisch im Epifluoreszenzmikroskop durchgeführt. Hierbei werden auch tote Zellen mitgezählt:

a.

Das Zählkammerverfahren verwendet Spezialobjektträger (z. B. Thoma-Kammer), denen ein Kammernetz bestimmter Kantenlänge eingätzt ist. Unter dem Lichtmikroskop werden im Durchlicht Individuen aus Kultursuspensionen ausgezählt, indem mit der Pasteurpipette wenige Tropfen in die mit einem Deckgläschen verschlossene Kammer gesaugt werden. Die Verteilung der Mikroorganismen in der Kammer und der Rückschluß vom Zählergebnis auf die Gesamtzellzahl gehorcht statistischer Gesetzmäßigkeit.

Zur Auszählung wird ein Abtöten der Mikroorganismen oder eine Erhöhung der Viskosität der Suspension empfohlen, damit übermäßige Bewegung der Zellen nicht das Zählergebnis verfälschen. Da sich im vorliegenden Fall jedoch die Mikroben nur langsam bewegen, wird davon abgesehen.

b.

Alternativ kann die Zellzahl unter dem Epifluoreszenzmikroskop bestimmt werden. Dabei werden unter einem Auflichtmikroskop (mit spezieller Hg-Lampe für Blaulicht von 450-490 nm Wellenlänge, dichromatischem Teilerspiegel mit einer Kante bei 510 nm und einem Sperrfilter mit einer Kante bei 515-520 nm) Präparate betrachtet, die mit Acridinorange (AO) angefärbt sind. Verwendet wird eine 0,1%ige AO-Lösung, welche die Zellmembranen von Mikroorganismen anfärbt und sie auf diese Weise besser vom Hintergrund abhebt (Abbildung 16). Nach etwa 3-minütiger Einwirkzeit der AO-Lösung auf die zu untersuchende Suspension wird diese durch einen speziellen Polycarbonatfilter von 0,2 µm Porengröße (*Whatman® Black*) vakuumfiltriert. Der auf einen Glasträger gelegte Filter wird feucht mikroskopiert, wobei das Zählergebnis bildanalytisch ermittelt werden kann.

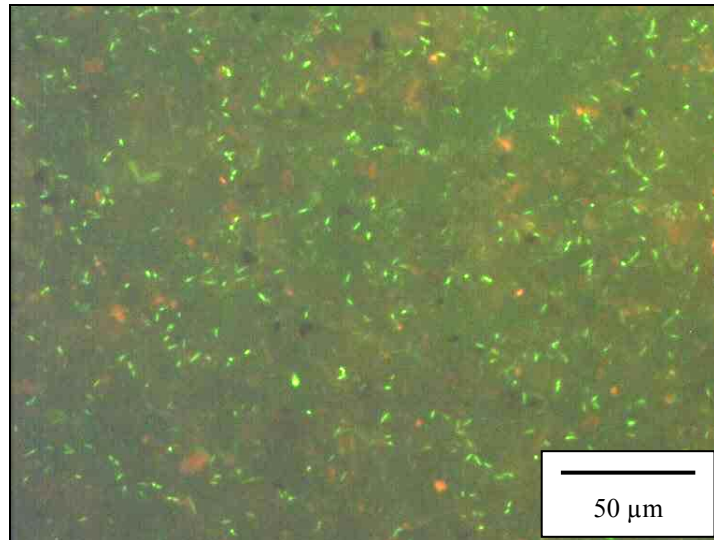


Abbildung 16: Bestimmung der Gesamtzellzahl im Epifluoreszenzmikroskop. Die hellgrünen Partikel sind durch Acridinorange eingefärbte Mikroorganismen.

### 3 Geländeuntersuchungen im Freiburger Bergbaurevier

Im Freiburger Bergbaurevier (Erzgebirge, Sachsen) wurden zwei aus Aufbereitungsabgängen bestehende Halden mit Trockenbohrungen (Vollbohrschnecke) erkundet. Das geförderte Material wurde für geochemische, mineralogische, sedimentologische und geomikrobiologische Untersuchungen beprobt. In Abstimmung mit den Bohrungsarbeiten wurden die Halden von einem Auftragnehmer mittels geoelektrischer Verfahren (NIEDERLEITHINGER, 1999) vermessen. Die nur teilweise noch betriebenen Halden gehören der Saxonia Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH in Freiberg. Die Halden sind humiden klimatischen Verhältnissen ausgesetzt.

#### 3.1 Flotationsspülhalde Halsbrücke

Bei der ersten Halde, ca. 5 km nördlich der Stadt Freiberg gelegen, handelt es sich um eine Flotationsspülhalde, die die Aufbereitungsabgänge der umliegenden Hütten aufnahm. Die etwa 300×200 m große Halde ist von 1961 bis 1969 betrieben worden. Bei ihrer Anlage ist das Geländetief des Münzbachtals genutzt worden, wobei der Münzbach selbst die Halde verrohrt unterquert.

##### 3.1.1 Zusammensetzung von Niederschlagswasser, Sickerwasser und Münzbach, sowie den Eisen- ausfällungen

Der auf der Halde gesammelte Niederschlag ist mit einem pH von 4,3 verhältnismäßig sauer, mit 0,2° dH als sehr weich bestimmt und weist summarisch nur einen Gehalt an gelösten Ionen von 10 mg/L auf (Tabelle 15). Der Niederschlag hat einen relativ hohen Nitrat- und Sulfatgehalt.

	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
mg/L	0,22	0,24	0,11	1,36	0,043	0,049	0,36	3,11	5,14	1,3

Tabelle 15: Durchschnittlicher Lösungsgehalt des Niederschlagswassers.

Da die teils gemauerte, teils mit Betonhalbschalen ausgeführte Verrohrung des Münzbachs (begebar) nicht völlig gegen die auflagernden Aufbereitungsabgänge abdichtet, gelangt ein Teil der die Halde durchsickernden Niederschläge in den Münzbach. Das Regenwasser tritt mit den Aufbereitungsabgängen in Wechselwirkung und erfährt eine Änderung seines chemischen Lösungsgehalts, d. h. es reichert sich mit Schwermetallen und anderen Stoffen an.

	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>
mg/L	104	46,9	139	406	0,62	6,55	2,15	0,38	19,5
	Al	Co	Cu	Fe <sup>2+</sup>	Ni	Pb	Cd	Sr	Cr
µg/L	163	261	14	24	268	93	10	1573	18

Tabelle 16: Durchschnittlicher Lösungsgehalt des Sickerwassers.

Bei den an den Fugen der Verrohrungshalbschalen austretenden Sickerwässern handelt es sich um sehr harte Ca-Mg-BO<sub>2</sub>-Wässer, die mit pH-Werten zwischen 6,6 und 7 neutral reagieren. Gegenüber dem infiltrierenden Niederschlag ist jedoch im Verlauf der Durchsickerung die Summe an gelösten Ionen um das fast einhundertfache auf 687 bis 939 mg/l und der Härtegrad auf 88,7° bis 137,1° dH angestiegen. Mangan und Zink sind meistens im Bereich von einigen mg/L enthalten und die Spuren werden von höheren Gehalten an Kobalt, Nickel und Strontium dominiert (Tabelle 16). Da keine sauren pH-Werte festgestellt werden konnten, ist der Metallgehalt insgesamt jedoch nicht überragend hoch.

Die Einwirkung des Sickerwassers auf den Münzbach zeigt sich unter anderem in der Ausfällung von Eisenoxiden<sup>1</sup> besonders im Abstrombereich der Halde, wo der Münzbach ungetrübt wieder zu Tage tritt. Das Bachbett samt Zuläufen ist dort mit massiven, rostfarbenen eisenoxidischen Präzipitaten inkrustiert. Da im Wasser des Münzbachs praktisch neutrale pH-Verhältnisse herrschen (Anstrom 7,7; Abstrom 7,8), sind viele Schwermetalle gering mobil. Sie können zudem in mikrobiell geförderten Eisenausfällungen immobilisiert werden. Insofern ist der Einfluß auf die Wasserqualität des Münzbachs als gering zu bewerten. Die Zusammensetzung des Münzbachwassers im unmittelbaren An- und Abstrombereich der Halde ändert sich nur geringfügig (Tabelle 17). Trotz der Ausfällungserscheinungen sind jedoch speziell der Eisen(II)-Gehalt immer noch auf das siebenfache und der Mangangehalt auf das doppelte des ursprünglichen Wertes erhöht, was aber als unbedenklich gelten und nach kurzer weiterer Fließstrecke als ausgeglichen angenommen werden kann.

Anstrom	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
mg/L	17,3	102	6,98	39,7	0,17	69,5	84,7	179	29	0,96
	Co	Cu	Fe(II)	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Cd	Cr
µg/L	10	11	57	46	16	30	130	135	6	10

Abstrom	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
mg/L	17,1	98,7	7,52	40,6	0,18	68,8	91,4	175	27,5	0,98
	Co	Cu	Fe(II)	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	Cd	Cr
µg/L	12	10	412	103	17	30	142	135	5	9

Tabelle 17: Lösungsgehalt des Münzbachs im Anstrom- und im Abstrombereich der Halde.

Neben den massiven Ausfällungen im Bachbett des Münzbachs, die besonders im direkten Abstrombereich entstanden sind (Licht), kommt es zu Ockerbildungen an den Fugen der Verrohrung unter Tage, an denen das Sickerwasser tropfend oder leicht rinnend austritt. Schon diese Ockerbildungen lassen den Metallgehalt des Sickerwassers vor seinem Zulauf zum Münzbachwasser sinken, da viele Spuren an den gebildeten Eisenoxiden adsorbiert oder eingebaut werden (Tabelle 18). Besonders betrifft das Arsen (tw. über 10 Gew.-%) und Zink (bis 9000 ppm).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(SO <sub>3</sub> )	(As)	Glühv.
Gew.-%	6,1	0,5	52,5	0,7	0,2	3,3	0,1	0,2	<0,01	6,8	25,9
	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn	
ppm	931	88	19	56	76	85	111	264	20	3988	

Tabelle 18: Durchschnittliche Zusammensetzung der Eisenoxidabscheidungen (Ocker) am Gewölbe der Münzbachverrohrung (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

Die Bedeutung von Ockerausscheidungen für die Bindung von Schwermetallen in Sickerwässern betont u.a. HAMMARSTROM (1999). Beispielsweise Zink ist oftmals schwierig aus Wässern zu entfernen, weshalb seiner Bindung an Ocker besondere Bedeutung zukommt.

Die langsam wachsenden Ockerbildungen sind allesamt schlecht kristallisiert und können röntgen-diffraktometrisch bis auf einen Quarz-, Chlorit- und Muskowit/Illitanteil nicht identifiziert werden. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie läßt sich jedoch die mineralogische Zusammensetzung der Eisenocker klären, die von  $\delta$ -FeOOH bis  $\delta'$ -FeOOH (Ferooxyhit) reicht (Abbildung 17).

<sup>1</sup> Unter Eisenoxiden werden im weiten Sinne von CORNELL & SCHWERTMANN (1996) auch hydroxidische und oxihydroxidische Eisenverbindungen verstanden.

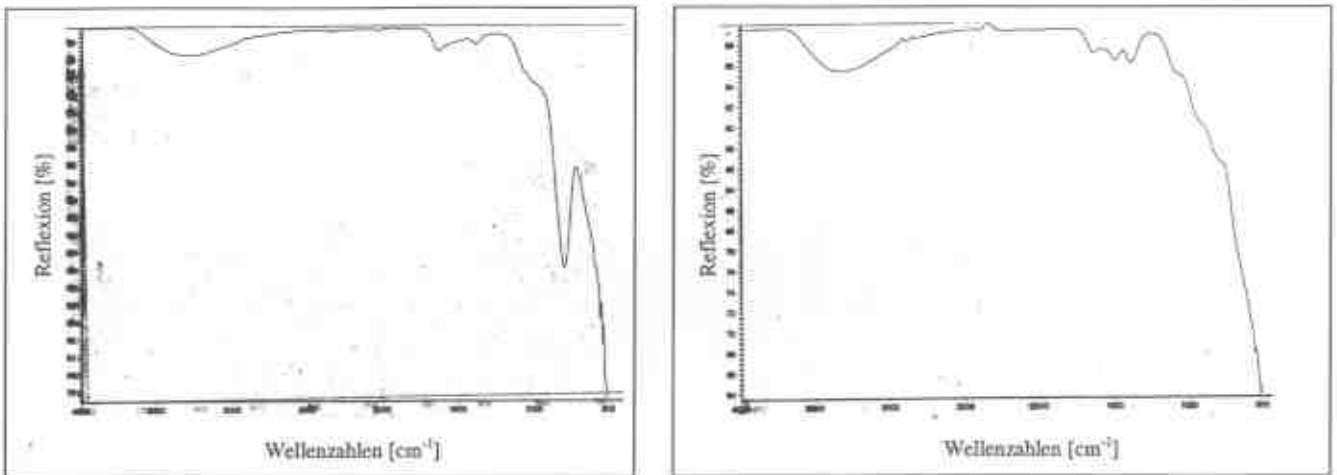


Abbildung 17: Infrarotspektren (ATR-FTIR) der Eisenocker, die von  $\delta$ -FeOOH- (links) bis  $\delta'$ -FeOOH-Zusammensetzung (rechts) reichen (vgl. CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

### 3.1.2 Lage der Bohrungen HB 1 bis HB 4

Die vier auf der Halde niedergebrachten Bohrungen HB 1 bis HB 4 liegen in etwa auf einer Linie und haben eine bohrtechnisch bedingte Endteufe zwischen 14,0 und 21,0 m erreicht (Abbildung 18). HB 1 und HB 4 sind in den Randbereichen der Halde angesetzt, HB 2 und HB 3 erkunden den inneren Bereich. Es wurde Lockermaterial von tonig-schluffiger bis grobsandiger Korngröße gefördert. In den unteren Metern treten graue Gesteinsfarben (reduzierende Verhältnisse) auf, während sie nach oben hin in gelbe bis rötlich-braune umschlagen, die auf zunehmend oxidierende Bedingungen schließen lassen. Das anstehende Gestein, ein Gneis, wurde nur bei Bohrung HB 2 erreicht.

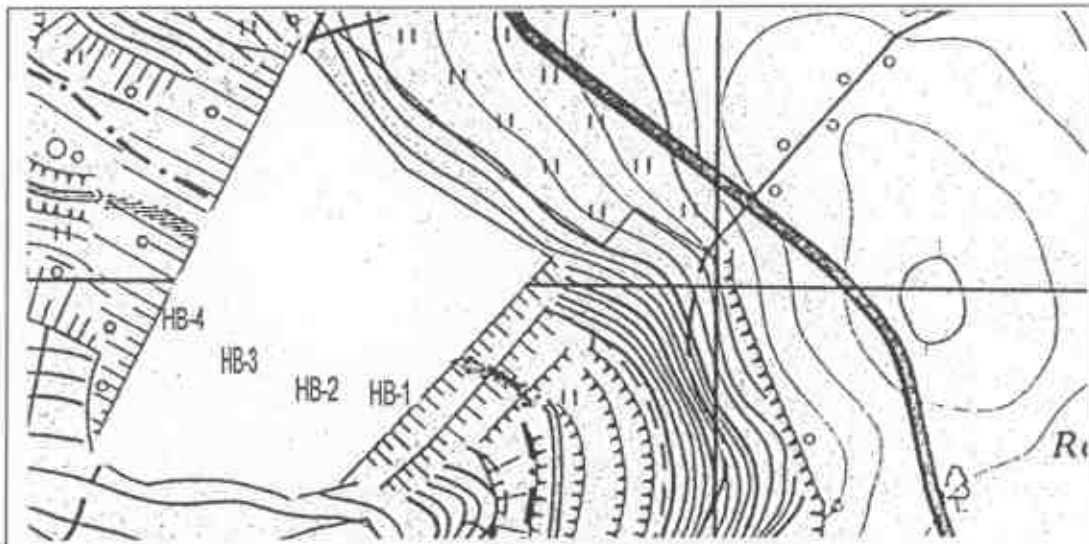
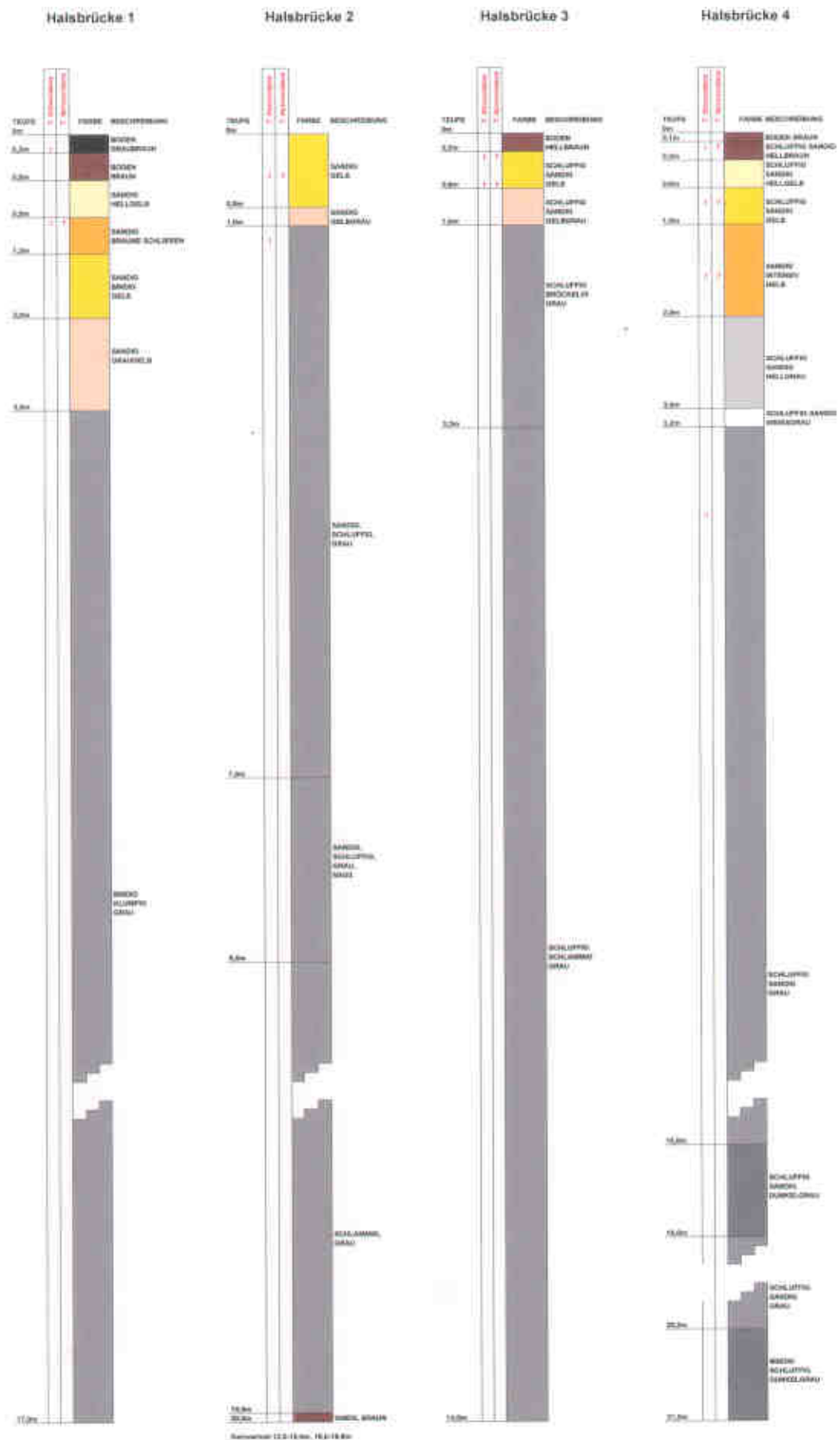


Abbildung 18: Lage der Bohrungen HB 1 bis HB 4 auf der Flotationsspülhalde Halsbrücke (Münzbachtal), 1 : 5000, nach topographischem Stadtplan 1 : 10000 1308-214 Freiberg N (1983).

### 3.1.3 Korngrößenverteilung

Bei Auftrag der vier Bohrprofile nebeneinander (Abbildung 19) fällt auf, daß der Bereich der oxidierten Oberfläche in den äußeren Bohrungen HB 1 und HB 4 etwa 2-3 m mächtig ist, während er bei den inneren Bohrungen nur etwa 1 m ausmacht. Die Durchlüftung des Materials und seine Wasserwegsamkeit, die die Grenze zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen wesent-



lich bestimmen, hängen von der Korngrößenzusammensetzung ab. Der Unterschied in der Reichweite der oberflächennahen Oxidation läßt sich vor allem auf Korngrößenunterschiede zwischen randlichen und inneren Bereichen der Halde zurückführen. Zudem beeinflusst das Wettergeschehen (z. B. Wind) besonders die Randbereiche.

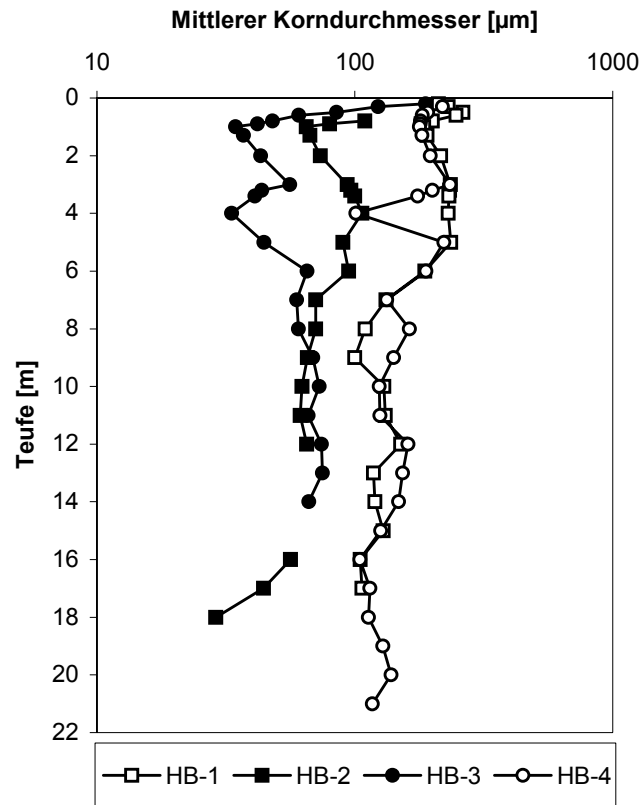


Abbildung 20: Verteilung der mittleren Korngröße in den Bohrungen HB 1 bis HB 4.

Die aus der Korngrößenanalyse berechneten Werte für die mittleren (arithmetischen) Korngrößen (Abbildung 20) zeigen, daß sich die jeweils äußeren (HB 1, HB 4) deutlich von den inneren Bohrungen (HB 2, HB 3) unterscheiden. Die äußeren Bohrungen weisen im Mittel gröberes Material auf (Mittelwert 170 µm), als die inneren Bohrungen, deren mittlere Korngröße um 70 µm schwankt. Beim Einspülen der Suspension, von abwechselnden randlichen Positionen vorgenommen, fand eine Fraktionierung nach der Korngröße statt. Grobes Material lagerte sich rasch ab (proximal), während feinere Fraktionen erst im Zentrum der Spülhalde sedimentierten (distal). Die Halde ist nicht in einem einzigen Ereignis aufgeschüttet worden, sondern setzt sich aus mehreren Generationen von Schüttungen zusammen, die sich in den Korngrößen und damit in den chemisch-mineralogischen Fraktionen in den einzelnen Bohrungen abbilden.

Auffällig ist die Vergrößerung des mittleren Korndurchmessers in der Krustenbildungszone besonders der beiden inneren Bohrungen HB 2 und HB 3. Von etwa 1 m an aufwärts steigt die mittlere Korngröße rapide an. Dies zeigt die Agglutination an, bei der durch die Ausfällung sekundärer Phasen die einzelnen Körner miteinander verkittet werden.

#### 3.1.4 Wassergehalt und Glühverlust

Der Unterschied in der mittleren Korngröße zwischen den äußeren und den inneren Bohrungen läßt sich ebenso im Wassergehalt erkennen (Abbildung 21). Einander ähneln einerseits wiederum die beiden äußeren Bohrungen HB 1 und HB 4 (Wassergehalte von 5-18 Gew.-%) und andererseits die

beiden inneren Bohrungen HB 2 und HB 3 (12-29 Gew.-%). Der Wassergehalt nimmt generell nach der Tiefe zu, da bei Annäherung an die Grundwasseroberfläche der Porenraum zunehmend wassergefüllt wird.

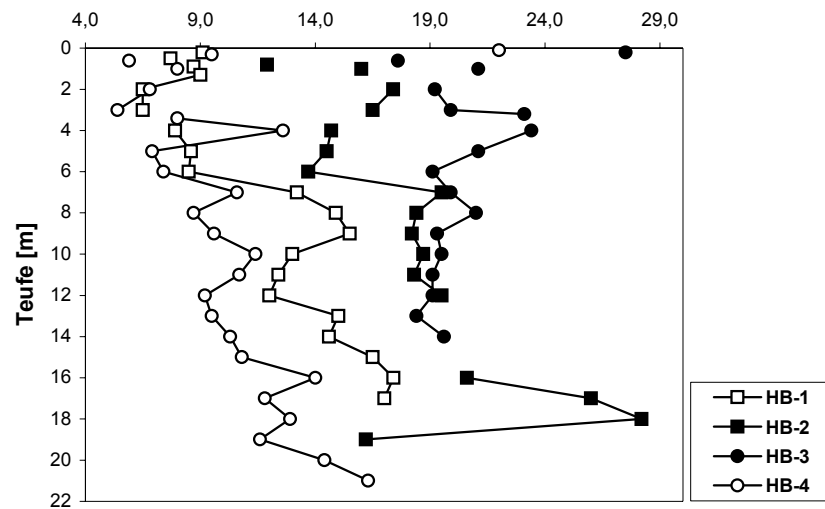


Abbildung 21: Wassergehalt in den Bohrungen HB 1 bis HB 4.

Einzelne Ausschläge im Verlauf der Wassergehaltskurven lassen sich mit lokalen Elementanreicherungen (s. u.) erklären. Frisch ausgefällte Metallverbindungen können in wasserreichen Gelphasen vorliegen. Die mehr oder minder starke Zunahme im Wassergehalt in Oberflächennähe kann auf zurückliegende Niederschlagsereignisse und auf eine wasserspeichernde Bodenauflage zurückgeführt werden. Diese Zunahme ist in Bohrung HB 2 nicht zu erkennen, da hier der Boden fehlt. Die Wassergehalte korrelieren nur zum Teil mit den elektrischen Widerständen, die bei der geophysikalischen Untersuchung gemessen wurden (vgl. NIEDERLEITHINGER, 1999). Die Bestimmung des Wassergehalts gibt nur eine Momentaufnahme wieder, da dieser stark von den zum Zeitpunkt der Probennahme herrschenden Wetterverhältnissen geprägt ist.

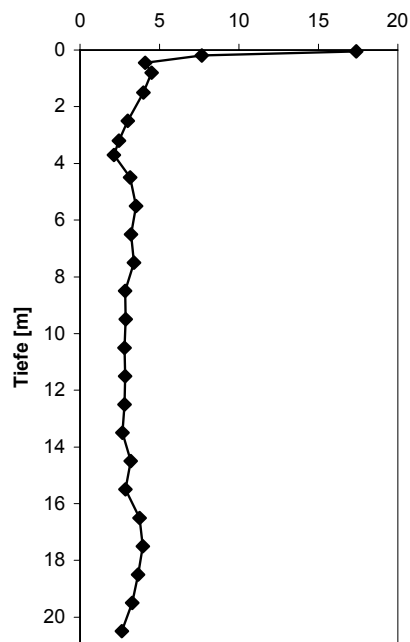


Abbildung 22: Glühverlust der Proben aus Bohrung HB 4.



Ebenso gibt die starke Zunahme des Glühverlust zum Oberflächenbereich der Halde hin einen Hinweis auf das Vorhandensein wasserreicher Sekundärphasen. Zusätzlich sorgt die natürliche Bodenbildung im Oberflächenbereich für eine Anhebung des Glühverlustes (Abbildung 22).

### 3.1.5 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche ist, neben ihrer Abhängigkeit von der Korngröße, ein relatives Maß für die sekundären Umwandlungsvorgänge, die ein Korngefüge erfährt, das durch neu präzipitierte Mobilisate inkrustiert wird. Durch Anwachsen von Mikrokristallen und amorphen Gelen werden die Kornoberflächen einer Veränderung ihrer Oberflächen-Rauhigkeit unterzogen (Abbildung 23).

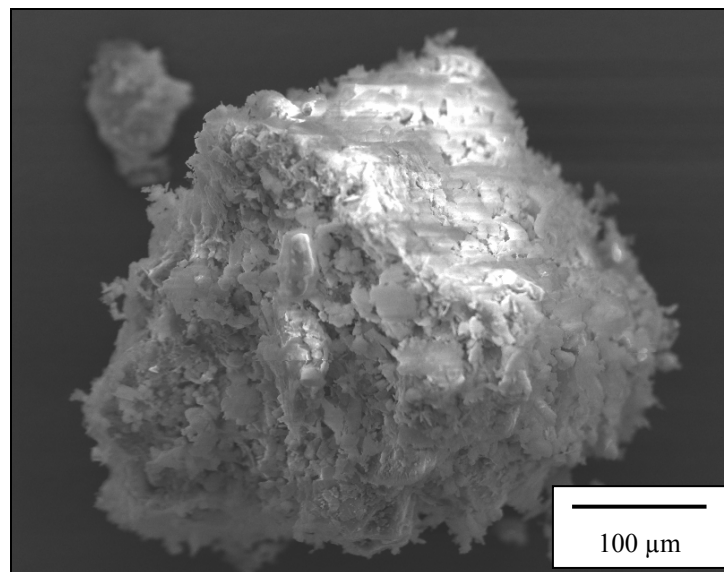


Abbildung 23: Quarzkorn mit einem Überzug aus ausgefällttem Eisenoxid (REM-Aufnahme).

Bei der Messung der spezifischen Oberfläche werden Werte erhalten, die um  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  streuen, jedoch in einer Zone von etwa 1-3m Tiefe teilweise abrupt auf bis zu  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  ansteigen (Abbildung 24). An ihre Maxima anschließend sinkt die spezifische Oberfläche zur Haldenoberfläche hin in den Bohrungen HB 1, HB 3 und HB 4 wieder ab. In der Bohrung HB 2 ist die Beprobungsdichte nicht eng genug, um denselben Effekt nachweisen zu können. In Zeiten, in denen die Haldenoberfläche ausgetrocknet ist, reißt der kapillare Saum ab, womit der Inkrustationsprozess in der Krustenbildungszone unterbrochen ist, da in diesem Zeitraum keine mobilen Stoffe mehr herantransportiert werden können.

Neben der Messung kann die spezifische Oberfläche auch aus der Korngrößenanalyse berechnet werden, wobei zusätzlich die theoretische Anzahl der Körner/g Eingang findet. Korngröße und spezifische Oberfläche verhalten sich zueinander gegensinnig, weshalb die Berechnung allein aus der Korngröße ohne Berücksichtigung der Kornanzahlen zu kleine Werte liefern würde. Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche wird ein ideales Kugelmodell mit einer Kugeldichte von  $2,5 \text{ g/cm}^3$  und einer Porosität von 25 % vorausgesetzt. Dadurch werden Werte für die spezifische Oberfläche errechnet, die für glatte Oberflächen gültig sind und keine Rauigkeit aufweisen.

Aus dem Vergleich von gemessener und berechneter spezifischer Oberfläche ergibt sich ein Faktor, der angibt, um wieviel die Rauigkeit der Kornoberflächen gegenüber der Berechnung angestiegen ist (Abbildung 25). Die (nach der BET-Methode bestimmten) Werte sind im unteren Teil der Halde etwa 10x höher als die aus der Korngrößenverteilung berechneten. Dies ist durch die nicht-idealen Kornformen zu erklären und durch primäre Oberflächen-Rauhigkeiten bedingt. Es muß ange-

nommen werden, daß die Körner hier noch weitgehend unverändert sind und ihre Oberflächenstruktur dem primären Material entspricht. Die Ausfällung von Sekundärphasen und die Oberflächenveränderung des Ursprungsmaterials konzentriert sich auf die oberflächennahe Zone der Halde, da nur hier eine ausreichende Sauerstoffversorgung existiert, die für oxidierende Verhältnisse sorgt.

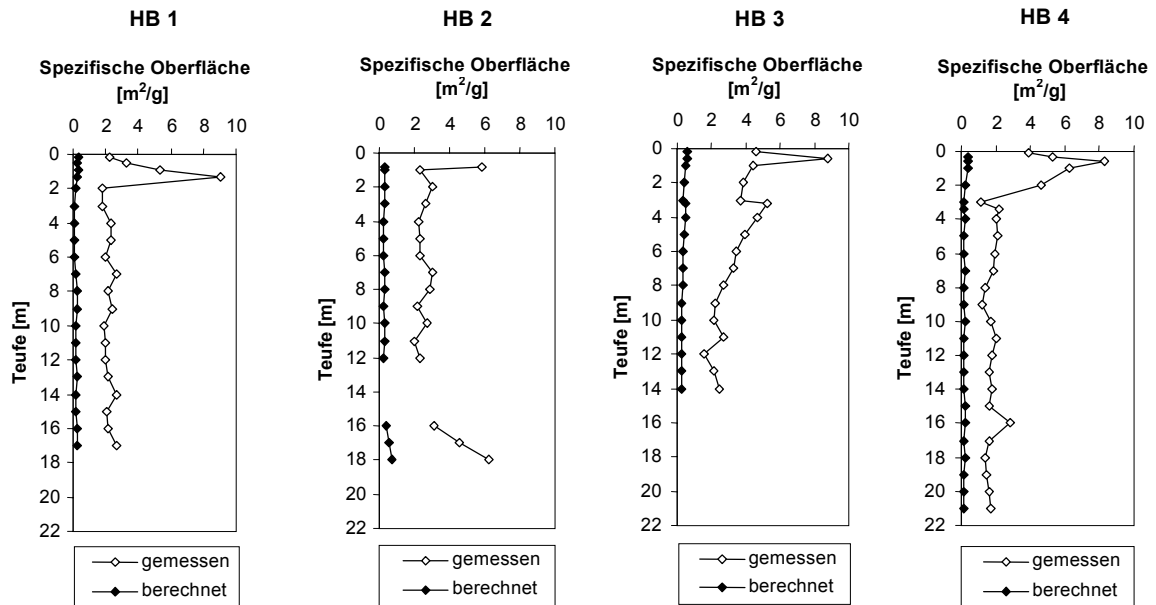


Abbildung 24: Gemessene und berechnete spezifische Oberfläche in den Bohrungen HB 1 bis HB 4.

Die ‚BET-Werte‘, die für die Proben aus der Krustenbildungszone erhalten werden, lassen den Einfluß von Verwitterungsprozessen erkennen. Die Oberflächen-Rauhigkeiten nehmen aufwärts stark zu, was sich am Faktor erkennen läßt, der bis auf 20-30 steigt. Normiert man die ‚BET-Werte‘ in der Krustenbildungszone auf die in den tieferen Abschnitten der Bohrungen, so handelt es sich um eine Steigerung der Kornoberflächen-Rauhigkeit um den Faktor 5-20 zur Haldenoberfläche hin.

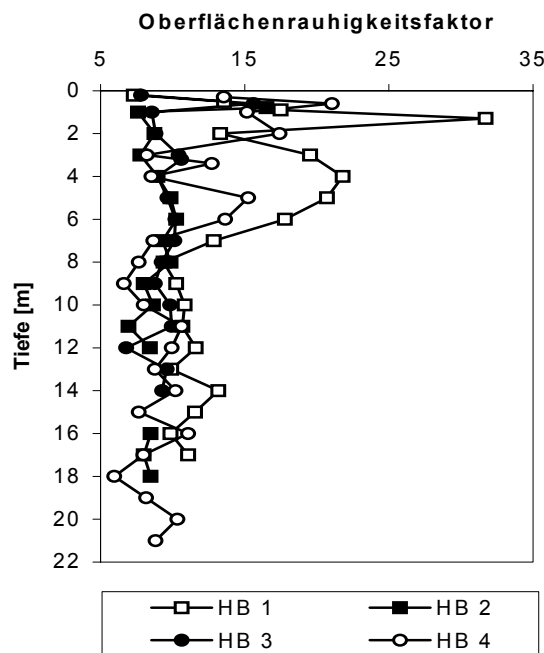


Abbildung 25: Oberflächen-Rauhigkeitsfaktor in den Bohrungen HB 1 bis HB 4.

Bemerkenswert ist, daß die sekundäre Veränderung besonders bei den beiden äußeren Bohrungen HB 1 und HB 4 offensichtlich auf mehrere Niveaus verteilt ist. Die Mobilisierung von Metallen und die Wiederausfällung im Inneren der Halde läuft schneller ab als in den Randbereichen, da mit der Abnahme der Korngröße die spezifische Oberfläche zunimmt, welche die Geschwindigkeit der Mobilisierung (reaktive Oberfläche) und des Transportes (kapillare Steighöhe) bestimmt. Bei zu großer Verdunstungsrate kann der kapillare Saum allerdings abreißen und die Haldenoberfläche trocknet aus, was zu einer Absenkung der Krustenbildung auf ein tieferes Niveau führt, wie es auch bei einigen Säulenversuchen (s. Abschnitt 5) aufgetreten ist.

Die deutliche Zunahme der aus den BET-Werten der Bohrproben bestimmten Oberflächen-Rauigkeitsfaktoren zur Krustenbildungszone hin zeigt die Präzipitation sekundärer Phasen in der Krustenbildungszone an. Hinzu kommt, daß übrige Verwitterungskräfte (Niederschlag, Sonneneinstrahlung, Frost) besonders auf den Oberflächenbereich einer Halde einwirken und einen Anteil zur Kornoberflächenveränderung beitragen.

#### 3.1.6 Mineralbestand

Neben dem Hauptbestandteil Quarz können röntgendiffraktometrisch Muskowit-Illit, Feldspat, Fluorit, Baryt, Chlorit, Gips (nur im oberen Haldenbereich) und Calcit nachgewiesen werden.

Eisenoxide sind als sekundäre Phasen offensichtlich derart schlecht kristallisiert, daß sie röntgenpulverdiffraktometrisch nicht nachgewiesen werden können, obwohl sie an den Proben makro- und mikroskopisch hervorstechen (in der Krustenbildungszone sind über 6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  röntgenfluoreszenzanalytisch berechnet worden). Spuren von Pyrit können hingegen, auch im oberflächennahen Bereich der Halde, nachgewiesen werden. Das graue Bohrgut, das aus den unteren Teilen der Bohrungen gefördert wurde, gab schon im Gelände einen Hinweis darauf.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und energiedispersive Röntgenmikroanalysen ergaben, daß viele Spurenelemente an Eisenoxiden adsorbiert sind, so z. B. Arsen, Kupfer und Zink. Je nach ihrer Konzentration besteht für Spurenelemente nicht immer die Notwendigkeit eigene Phasen zu bilden.

#### 3.1.7 Chemische Zusammensetzung

Bei der Bewertung der Stoffkonzentrationen wird in der Halsbrücker Halde von einer primär chemisch weitgehend homogenen Verteilung ausgegangen. Zu beachten ist aber, daß diese Verteilung durch Korngrößensortierung und damit Mineralfraktionierung beim Einspülen und Sedimentieren des Flotationsschlamms verkompliziert wurde. Bei einer Bewertung von Stoffanreicherungen und -verarmungen müssen solche Fraktionierungsvorgänge bedacht werden, um zwischen unterschiedlicher primärer Konzentration und sekundären Mobilisierungsbewegungen in Halden unterscheiden zu können. Auch veränderte Roherzzusammensetzung und ein Wechsel der Aufbereitungstechnik können eine chemische und mineralogische Variation des angelieferten Materials bedingen.

Generell setzt in der Spülhalde Halsbrücke bei etwa 5-6 m ein Wechsel zwischen eher gleichmäßiger Elementverteilung auf den unteren Metern zu stark schwankenden Konzentrationen in den oberen Metern ein, so daß hier eine Grenze zwischen weitgehend ursprünglicher Zusammensetzung (unten) und sekundär überprägtem Material (oben) gezogen werden kann, die zueinander nach oben hin zunehmend chemisch kontrastieren.

Werden die Elementverteilungen der vier Bohrungen verglichen, zeigt sich wie schon in der Korngröße und im Wassergehalt die Tendenz, daß jeweils die Werte von Bohrung HB 1 und HB 4 (außen) und die Werte von HB 2 und HB 3 (innen) eng korrelieren. Besonders trifft dies auf die Analysenwerte für Silizium, Eisen, Barium, Blei und Zink zu. Aussagekräftig für eine chemische Charakterisierung dieser Halde erweisen sich die im Folgenden aufgeführten Elemente.

## 3.1.7.1 Bohrung Halsbrücke 1

In der Bohrung Halsbrücke 1 nimmt der prozentuale Anteil an Silizium zur oberflächennahen Zone hin ab, da sich viele andere Metalle in den obersten Metern anreichern. Insofern handelt es sich um eine relative Verarmung von Silizium, das als quasi immobil betrachtet werden kann (Abbildung 26).

Aluminium- und Eisenverbindungen machen den bedeutsamsten Anteil sekundärer Phasen an der Kruste aus, in der sie sich absolut anreichern. Ihnen kommt nicht zuletzt Bedeutung durch ein hohes Sorptionspotential zu. Mangan-Verbindungen werden ausgewaschen und reichern sich im unteren Teil der Halde an. Bemerkenswert ist, daß im oberen Bereich der Bohrung die Ausschläge der Kurven für die Werte für Eisen, Calcium, Arsen, Barium, Blei, Strontium und Antimon in ähnlicher Tiefe vollzogen werden. Auch Magnesium, Aluminium, Kalium und Natrium sind als besonders eng korreliert zu betrachten.

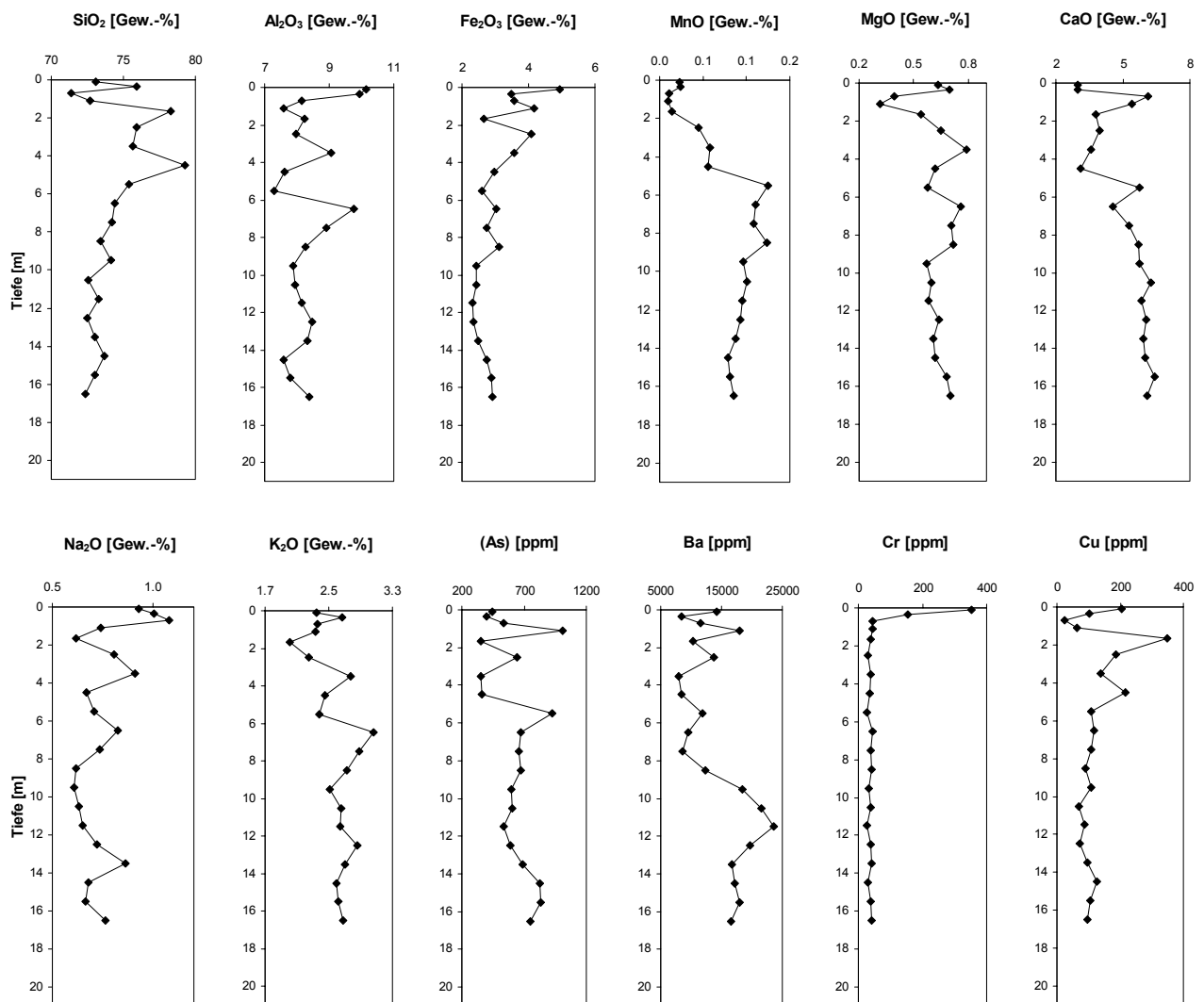
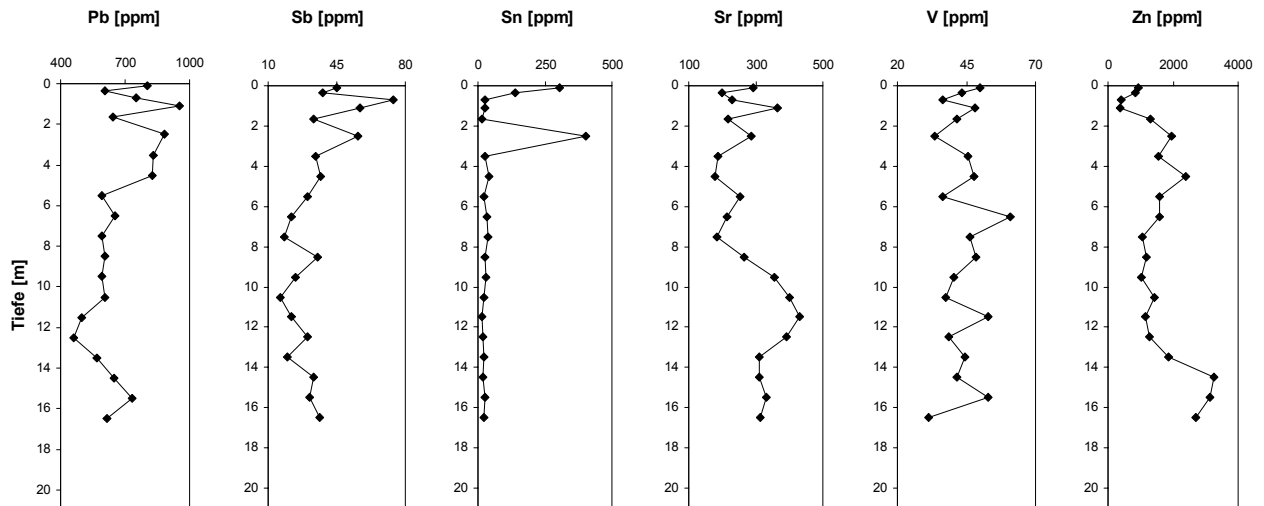


Abbildung 26: Elementkonzentrationen in Bohrung Halsbrücke 1. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).



(weiter Abbildung 26)

Evaporite können in einer Kruste bestimmend sein bzw. ihre Bildung erst ermöglichen, wie die durchgeführten Säulenversuche (Abschnitt 5) zeigen. In der untersuchten Halde von Halsbrücke unterliegen Magnesium, Calcium und Kalium eher einer Auswaschungstendenz, da sie generell zu tieferen Bohrmetern hin angereichert sind. Trotz einzelner Anreicherungen im Oberflächenbereich ist ihre Stoffbilanz bezüglich einer Krustenbildung negativ. Nur Natrium widersteht der Auswaschung und reichert sich im Krustenbereich an, ist allerdings hier von nur untergeordneter Bedeutung.

Das Verhalten von Barium und Strontium ist nicht eindeutig interpretierbar, da sich beide Elemente sowohl im Krustenbereich, als auch in tieferen Regionen anreichern. Kupfer erfährt im Krustenbereich Anreicherung. Zink zeigt im Vergleich zu den übrigen Bohrungen ein widersprüchliches Mobilitätsverhalten. Dieses Buntmetall scheint sich in der Kruste schwach anzureichern. Aufgrund möglicher Mobilisierungsvorgänge anderer Elemente ist es oftmals schwierig absolute Konzentrationsänderungen von relativen zu trennen.

Zinn und besonders Chrom sind weitgehend unabhängig von den übrigen Metallen. Ihr Kurvenverlauf läßt auf eine hohe Mobilität schließen, da sie im Krustenbereich beide stark angereichert sind. Allerdings kann auch Kontamination durch Windverfrachtung von umliegenden Hütten eine mögliche Einflußgröße für die Schwermetallkonzentrationen im Oberflächenbereich dieser Halde sein<sup>2</sup>. Vanadium schließlich ist, wie auch in den übrigen Bohrungen, nur eine schwache Anreicherung im Krustenbereich zuzumeßen.

### 3.1.7.2 Bohrung Halsbrücke 2

In der Bohrung Halsbrücke 2 (Abbildung 27) vollzieht Silizium auf den oberen Metern, etwa ab 3-5 m, eine kontinuierliche Verarmung. Viele andere Metalle sind etwa ab 4 m aufwärts, teilweise schon ab 10-12 m, mehr oder minder angereichert, so Aluminium, Eisen, Barium, Chrom, Kupfer, Blei, Antimon, Zinn und auch Zink. Dabei nimmt die Konzentration an Chrom und Zinn nach oben hin zu (Windverfrachtung?), während bei den übrigen Metallen in dieser Bohrung die Austrocknung der Haldenoberfläche den weiteren Aufstieg von mobilen Stoffen über das Kapillarwasser behindert, was sich im sprunghaften Konzentrationsrückgang dieser Stoffe an der Oberfläche dokumentiert.

<sup>2</sup> Der Einfluß einer Windverfrachtung von Metallstäuben wird nicht quantifiziert, da die Untersuchungen der Halden den Prozeß der Krustenbildung nur veranschaulichen sollen.

### 3 Geländeuntersuchungen im Freiburger Bergbaurevier

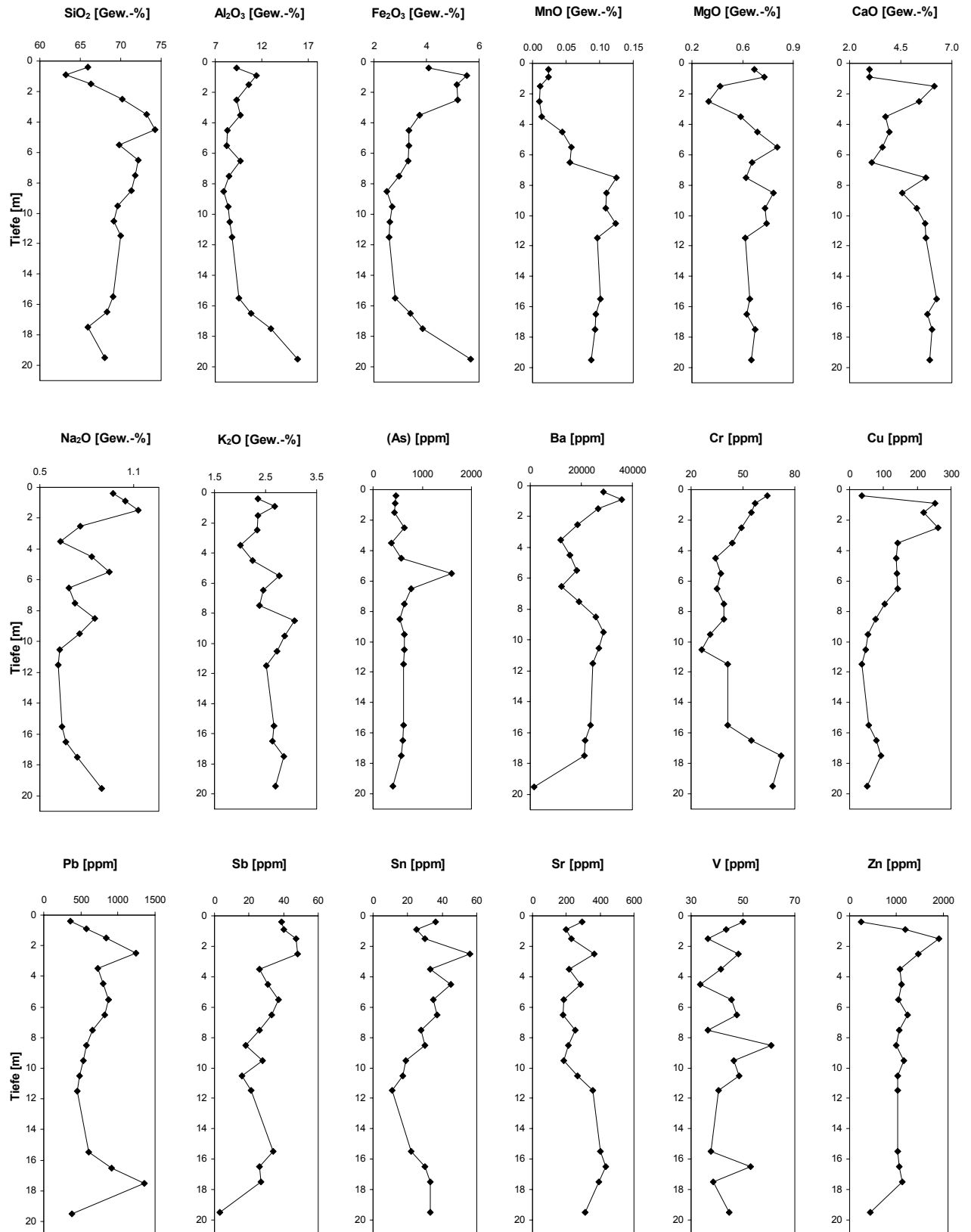


Abbildung 27: Elementkonzentrationen in Bohrung Halsbrücke 2. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).

Arsen, ansonsten eher gleichmäßig über die Tiefe hin verteilt, zeigt einen starken Konzentrationsanstieg bei knapp 6 m, der sich kaum mit übrigen Elementen, höchstens mit Barium, Blei, Antimon und Kalium korrelieren läßt. Die Auswaschungstendenz der Salze (speziell in Verbindungen von Magnesium, Calcium, Kalium und Strontium) ist in dieser Bohrung nicht so deutlich ausgeprägt wie in den übrigen Bohrungen. Mangan ist aber weiterhin mobil und verbleibt nicht im Krustenbereich der Halde.

Da die Korngrößenzusammensetzung in der Bohrung HB 2 (z. T. auch in der Bohrung HB 3) von einer starken Verfeinerung auf den unteren 5 m geprägt ist (s. Abbildung 20), verzerrt die primäre mineralogische Zusammensetzung in der Halde das Bild. Nach den ermittelten Stoffkonzentrationen zu urteilen sind hier in Mineralen kleiner Korngrößen vorzugsweise Aluminium, Eisen, Natrium, Chrom und Blei vertreten. Das erhöhte Auftreten entsprechender Minerale dämpft die (relativen) Konzentrationen übriger Elemente in den Analysen. Vanadium zeigt sich, vom Krustenbildungsbereich abgesehen, wieder als auffällig gering korreliert mit übrigen Elementen.

### 3.1.7.3 Bohrung Halsbrücke 3

Auch in der Bohrung Halsbrücke 3 (Abbildung 28) nimmt Silizium eine Sonderstellung ein, da es nach gleichmäßiger Verteilung eine scharfe Verarmung zur Krustenbildungszone hin erfährt, von der es sich zur Oberfläche hin infolge von Austrocknungserscheinungen erholt. In den Bereich von 2–8 m fällt hingegen eine deutliche Zunahme in der Konzentration der meisten übrigen Elemente, so wiederum von Aluminium, Eisen, Barium, Kupfer, Blei, Antimon und Zink. Im oberflächlichen Austrocknungsbereich wiederum (0–2 m) treten Aluminium, Eisen und Barium gegensinnig zu Silizium zurück, während sich Kupfer, Blei, Antimon und Zink unempfindlicher zeigen, was auf eine Kontamination durch Windverfrachtung deutet. Die sprunghafte oberflächennahe Anreicherung von Chrom und Zinn können auch von einer Windverfrachtung von Metallstäuben beeinflusst sein. Die Alkalien und Erdalkalien zeigen bis auf Natrium die schon bekannte Auswaschungstendenz, ebenfalls Vanadium das ihm hier eigene Verhalten. Arsen und Mangan werden gleichfalls aus der Krustenbildungszone abgeführt.

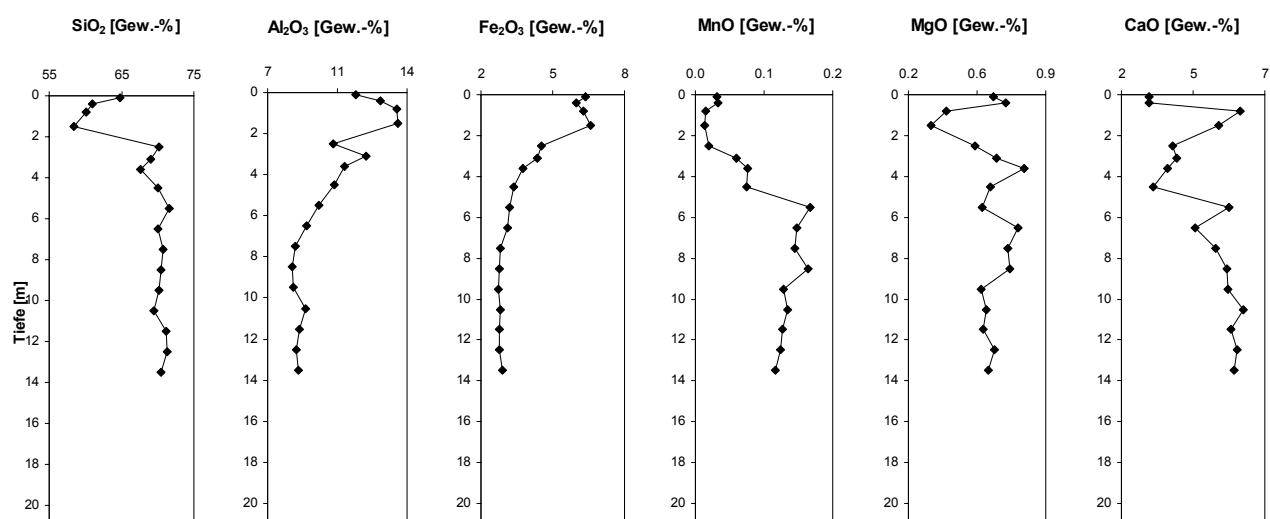
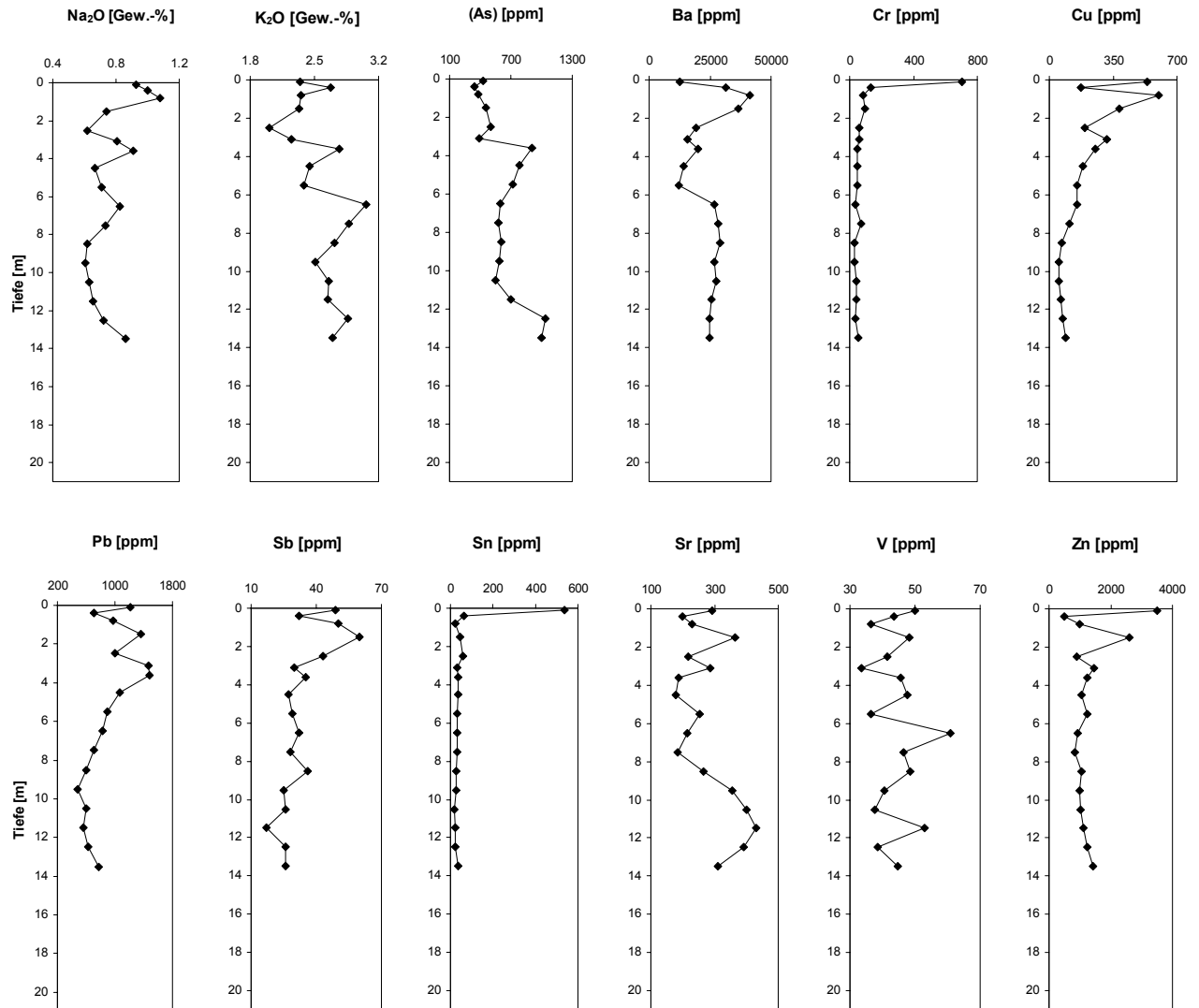


Abbildung 28: Elementkonzentrationen in Bohrung Halsbrücke 3. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).



(weiter Abbildung 28)

#### 3.1.7.4 Bohrung Halsbrücke 4

Bei der vierten Bohrung (Abbildung 29) weist auch Silizium rasche Konzentrationsänderungen auf, die sich in einer ‚Zick-Zack-Kurve‘ äußern. Die Schwankungen werden als Folge einer schwanken- den primären mineralogischen Verteilung und oszillierender Krustenbildungsniveaus verstanden. Wieder ist eine Verarmung in den obersten Metern zu beobachten. Auch Barium und Chrom weisen ähnliche Kurven wie Silizium auf, die sich aber nur teilweise vergleichen lassen, weil sie an ver- schiedene, unterschiedlich mobile, Phasen gebunden sind.

Die übrigen Stoffe zeigen über die Tiefe ausgeglichene Konzentrationen, allerdings reichern sich Eisen und Antimon ab etwa 8 m aufwärts an. Auch Aluminium, Kupfer, Blei und Zinn zeigen deutliche Spitzen auf den oberen Metern, wobei die Anreicherung bei 3 m zu betonen ist, die Chrom, Kupfer und Blei und in abgeschwächter Form auch Aluminium, Eisen und Zink gleichermaßen auf- weisen, während Silizium (relativ) zurücktritt. Die starke Anreicherung von Zink bei 4 m vollziehen nur Eisen und Barium schwach nach, während Silizium auch dort verarmt.

Eine weiterer bemerkenswerter ‚Peak‘ liegt bei 16 m, den neben dem hier eher unbeeinflusst vom Verhalten der anderen Elemente agierenden Arsen auch Chrom, Antimon und Zinn und schwach auch Aluminium, Eisen, Kupfer und Blei aufweisen. Dieser, wie auch der Zink-‚Peak‘ bei 4 m, muß



auf eine lokale Anreicherung bestimmter Mineralphasen in der Halde zurückgeführt werden. Silizium reagiert hier ebenfalls mit einer Konzentrationsabnahme.

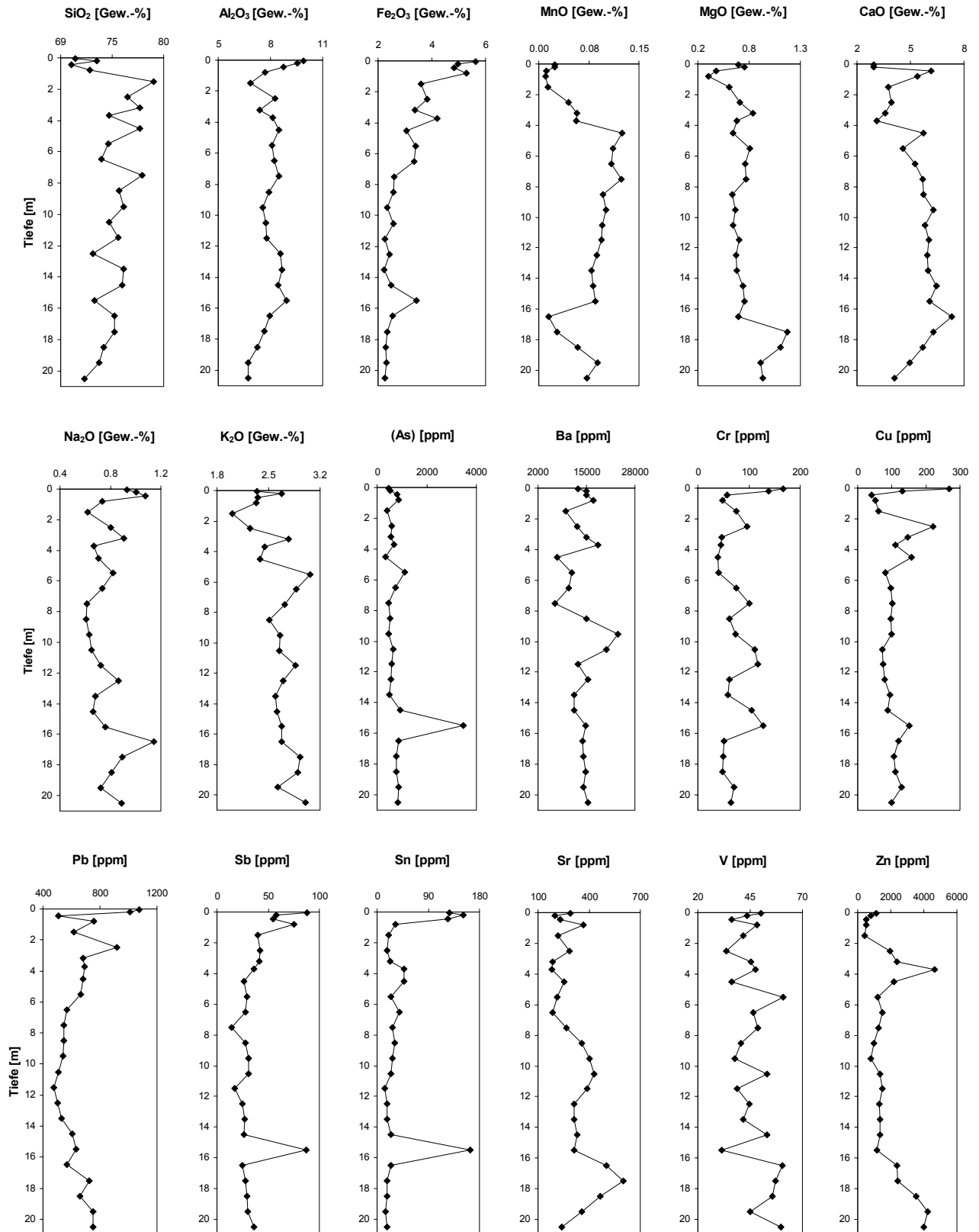


Abbildung 29: Elementkonzentrationen in Bohrung Halsbrücke 4. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).

Mehrere Stoffe zeigen in Oberflächennähe wieder mehr oder minder starke Konzentrationsanstiege, so besonders Chrom, Kupfer und Blei, die mit einer Kontamination durch Windverfrachtung im Zusammenhang stehen können. Alkalien und Erdalkalien sind zwar in der Krustenbildungszone mehr oder minder deutlich angereichert, zeigen jedoch generell wieder eher Auswaschungstendenz. Mangan ist ebenfalls mobil. Die unruhigen Kurvenverläufe weisen für Vanadiumphasen in allen vier Bohrungen auf eine primär stark inhomogene Verteilung in der Halde hin.

### 3.2 Kiesabbrandhalde Freiberg

Bei der zweiten untersuchten Halde handelt es sich um eine Kiesabbrandhalde, welche die bereits oxidierten Reststoffe der Schwefelsäureproduktion aus sulfidischen Erzen, sowie Schlacken umliegender Hütten aufnimmt. Die etwa 200×50 m große Halde befindet sich am Ostrand der Stadt Freiberg auf dem Gelände der Hütte Saxonía. Sie wird seit dem Jahr 1959/60 betrieben und heute in südlicher Richtung weiter vorgeschüttet.

#### 3.2.1 Lage der Bohrungen FB 1 bis FB 3

Die drei Bohrungen FB 1 bis FB 3 sind nahe der Bahnstrecke abgeteuft und liegen damit im ältesten Teil der Halde. Sie wurden, der geophysikalischen Sektion folgend (NIEDERLEITHINGER, 1999), auf einer Linie angeordnet, wobei FB 1 und FB 2 einander nahe benachbart inmitten der Aufschüttung liegen und FB 3 nahe des östlichen Abbruches angesetzt wurde (Abbildung 30). Die jeweiligen Endteufen betragen zwischen 14,3 und 18,5 m, wobei die eigentliche Aufschüttung nur rund 7 m mächtig ist und der Rest zum Unterlager gerechnet werden muß. In den drei Bohrungen wurde aus der Halde Lockermaterial gefördert, das von tonig-schluffiger bis zu feinkiesiger Korngröße reichte. Der Oberflächenbereich der Halde wurde teilweise aufgeschottert.

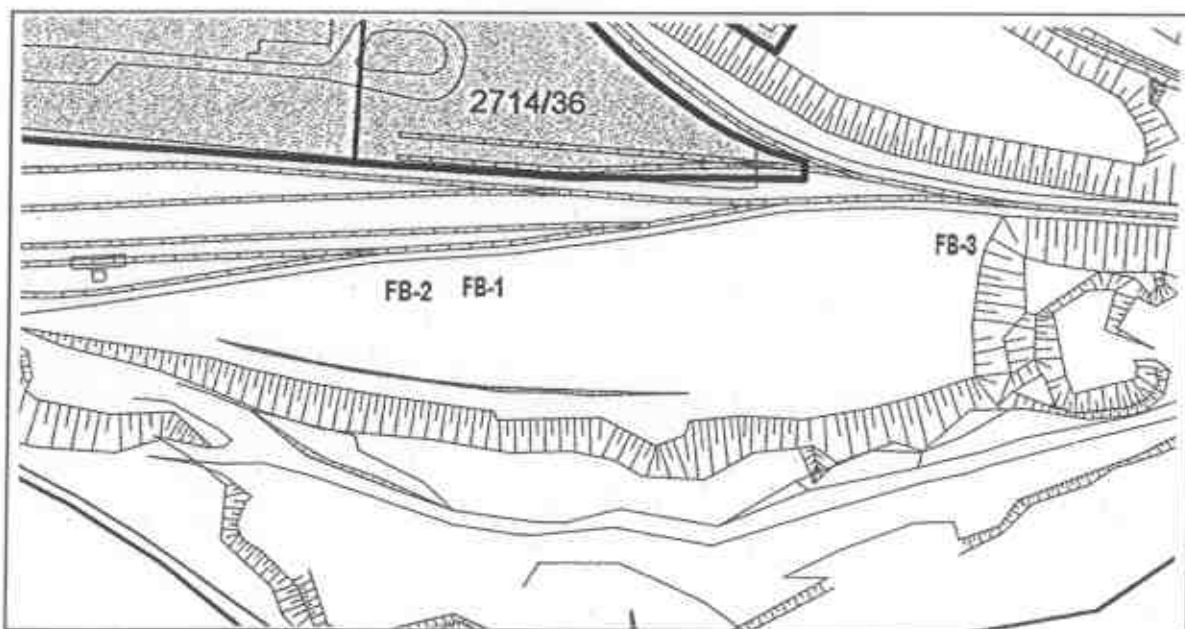


Abbildung 30: Lage der Bohrungen FB 1 bis FB 3 auf der Kiesabbrandhalde Freiberg. Nach digitaler Karte 1 : 2000 der Saxonía Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH.

Bei Auftrag der drei Bohrprofile nebeneinander fällt eine Grenze auf, die bei etwa 6-7 m liegt und durch einen Farbumschlag des Materials von gelblich nach kräftig rot markiert wird (Abbildung 31). Ein bemerkenswerter chemischer Unterschied zwischen den drei Bohrungen bezüglich dieser Grenzlage kann aber nicht festgestellt werden. Das Haldenmaterial ist nach den Farben zu urteilen oxidiert.

### 3. Geländeuntersuchungen im Freiburger Bergbaurevier

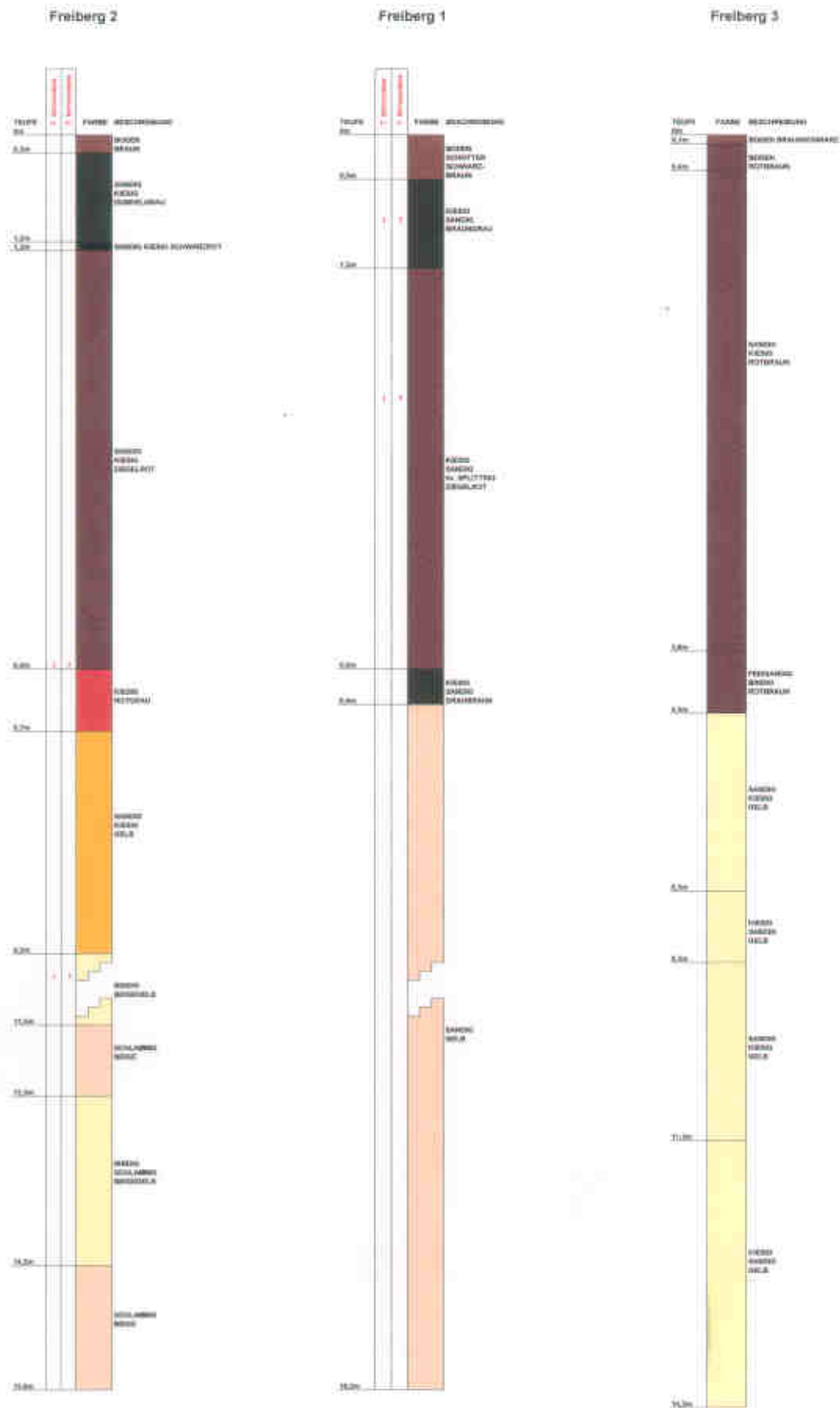


Abbildung 31: Auf der Kiesabbrandhalde Freiberg abgeteufte Bohrungen, sowie die in ihnen herrschende mikrobielle Aktivität.

Das Material ist nicht wie in der Halsbrücker Halde in wenigen mehr oder minder kontinuierlichen Sedimentationsprozessen eingespült, sondern trocken angeschüttet worden.

### 3.2.2 Korngrößenverteilung

Aus der (mittels kombinierter Trocken-, Naßsiebung und Röntgensedimentometrie erhaltenen) Korngrößenverteilung ist der jeweilige mittlere Korndurchmesser berechnet (Abbildung 32). Die drei Bohrungen unterscheiden sich in ihrer Korngrößenverteilung wenig, da bei Einbringen des Materials keine weiträumige Sortierung nach der Korngröße stattfand wie bei der Spülhalde Halsbrücke. Auffällig ist jedoch, daß der mittlere Korndurchmesser von einem Durchschnitt von knapp 1000  $\mu\text{m}$  im unteren Bereich der Halde gegen die Oberfläche hin auf bis über 5000  $\mu\text{m}$  steigt. Im Krustenbildungsbereich verkitten Komponenten zu größeren Kornaggregaten aufgrund zunehmender Agglutination durch sekundäre Präzipitate.

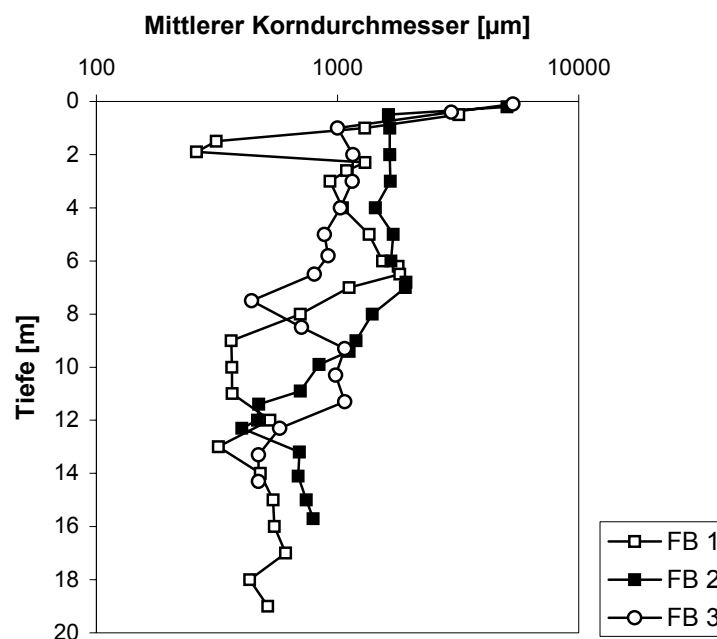


Abbildung 32: Verteilung der mittleren Korngröße in den Bohrungen FB 1 bis FB 3.

### 3.2.3 Wassergehalt und Glühverlust

Die Wassergehalte reichen von etwa 3 bis über 34 Gew.-% (Abbildung 33). Sie nehmen nicht generell nach der Tiefe hin zu, aber zeigen eine starke Oberflächenanreicherung bei Bohrung FB 1 (leicht feuchte Konsistenz) und eine deutliche Anreicherung in FB 2 zwischen 10 und 16 m (schlammig). Ansonsten weisen die drei Bohrungen ähnliche Verläufe der Wassergehaltskurven auf.

Bei einem Vergleich mit geophysikalischen Daten (NIEDERLEITHINGER, 1999) fallen Widerstandstiefs westlich und östlich von den Bohrungen FB 1 und FB 2 auf. Ihr Abfall kann mit eingebrachtem wasserdurchlässigerem Material nach einer Auskoffung erklärt werden, von dem die Bohrung FB 1 aber soweit entfernt ist, daß Wasser nicht abfließen kann, sondern sich auf dem geringer durchlässigem Widerstandshoch staut. Nach eher geringen Wassergehalten (5 – 10 Gew.-%) in Bohrung FB 2, möglicherweise aufgrund guter Abflußmöglichkeiten von einem Widerstandshoch in den neu verfüllten Bereich der Auskoffung hinein, steigt der Wassergehalt im Untergrund auf über 24 Gew.-%.

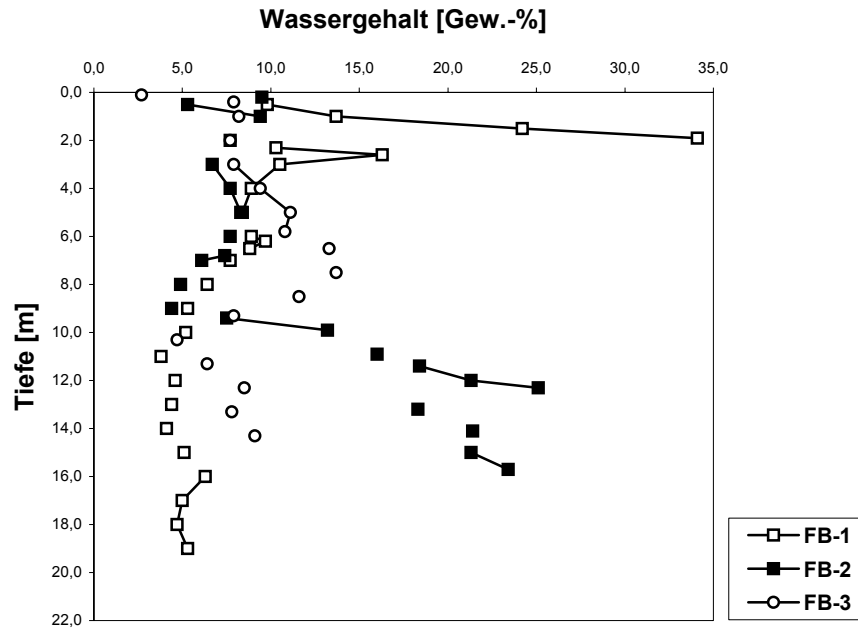


Abbildung 33: Wassergehalte in den Bohrungen FB 1 bis FB 3.

Der Wassergehalt nimmt ab 10 m aufwärts deutlich zu und erreicht seine größten Werte zwischen 1 und 3 m. Sekundär gebildete Gelphasen können dafür verantwortlich sein. Das Niederschlagswasser dringt nur zögerlich durch das Widerstandshoch bei etwa 0-3 m durch, was sich in Gehalten von nur etwa 5 Gew.-% in größerer Tiefe widerspiegelt.

Der Glühverlust der Proben aus den drei Bohrungen läßt ebenfalls eine starke Anreicherung von Volatilen im Oberflächenbereich der Halde erkennen, die die Ausfällung wasserreicher Gelphasen in der Kruste anzeigt.

### 3.2.4 Mineralbestand

Quarz stellt wieder den Hauptbestandteil, Feldspat den wichtigsten Nebenbestandteil. Deutlich sind auch verschiedene Eisenoxide röntgendiffraktometrisch nachweisbar, so Goethit, Hämatit, Lepidokrokit und Magnetit, die teilweise sogar gemeinsam mit anderen Mineralen als Hauptbestandteil auftreten können. Zwar kann kein Pyrit, dafür aber Troilit ( $\text{FeS}$ ; äquimolarer Spezialfall von Pyrrhotin) nachgewiesen werden. Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) gilt aufgrund seines strukturellen Defizits an Eisen im Gitter als besser mobilisierbar als Pyrit (NICHOLSON & SCHARER, 1994). Allerdings ist die Oxidation von Troilit, im Gegensatz zu der von Pyrrhotin oder Pyrit, nicht säuregenerierend (DOLD, 1999). Das Vorkommen des Minerals Troilit wird als auf Meteoriten beschränkt angesehen, geht hier aber auf den Röstprozeß zurück.

Als Nebenbestandteile treten außerdem verschiedene Tonminerale auf, so Chlorit, Vermiculit und Muskowit-Illit. Besonders auch der quellfähige Vermiculit kann aufgrund seiner hohen Kationenaustauschkapazität (JASMUND & LAGALY, 1993) Träger für verschiedenste Metalle sein, die nicht in eigener Phase auftreten. Tonminerale entstehen besonders bei der Feldspatverwitterung. Zum Mineralbestand treten als Nebenbestandteile oder Spuren noch Baryt, Calcit und im oberflächennahen Bereich häufig Gips hinzu.

In oberflächennahen Proben sind Spuren von Zinkblende nachweisbar, deren Vorkommen z. T. auch als Windverfrachtung von den umliegenden Hütten gedeutet werden kann.

## 3.2.5 Spezifische Oberfläche

In allen drei Bohrungen können mehr oder minder starke Zunahmen zum Krustenbereich hin (mittels BET-Methode) festgestellt werden (Abbildung 34). Eine Wertung der gemessenen spezifischen Oberflächen kann im Vergleich mit der aus der Korngrößenanalyse berechneten spezifischen Oberfläche erfolgen.

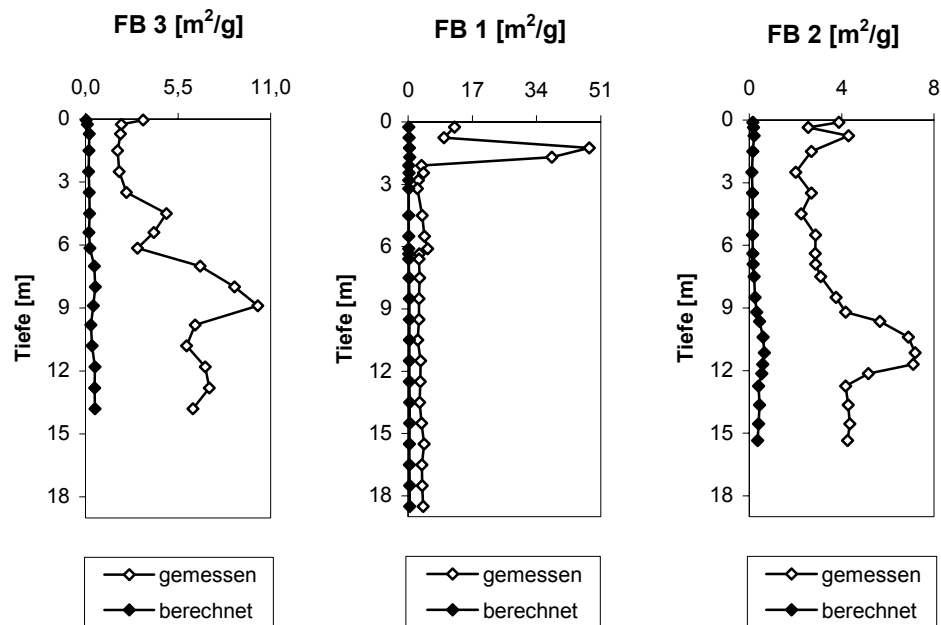


Abbildung 34: Gemessene und berechnete spezifische Oberfläche in FB 1 bis FB 3.

Ein Vergleich der Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der Korngrößenanalyse mit den BET-Messungen ergibt einen Oberflächen-Rauhigkeitsfaktor, der aussagt, um welchen Faktor die Rauigkeit der idealen Körner gesteigert ist (Abbildung 35). Besonders in den Bohrungen FB 1 und FB 3 ist die Oberflächen-Rauhigkeit im Krustenbereich (ab 3 m aufwärts) erheblich gegenüber den Werten in tieferen Bereichen gesteigert. Die Steigerung beträgt bezogen auf die als annähernd ursprünglich anzusehenden tieferen Bohrungsbereiche bis etwa Faktor 100. Blicke der Faktor über die gesamte Tiefe hinweg im selben Bereich, wäre es nicht möglich von einer Krustenbildung im engeren Sinn zu sprechen.

Es wäre vereinfachend anzunehmen, daß jede sekundäre Präzipitation zu einer Steigerung der Oberflächen-Rauhigkeit führt. Bei Verschluß der Mikroporen durch anhaltende Ausfällung frisch herangeführter Phasen kann auch nach anfänglicher Steigerung wieder eine Verringerung der Oberflächen-Rauhigkeit eintreten, wie sie beispielsweise bei den Säulenversuchen festgestellt worden ist (s. Abschnitt 5). Insofern handelt es sich bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nicht um eine absolute Methode zur Charakterisierung einer Krustenbildung. Die Güte der Berechnung eines Oberflächen-Rauhigkeitsfaktors, wie auch die der mittleren Korngröße, steigt, je feiner die Korngrößenfraktionen unterteilt werden können.

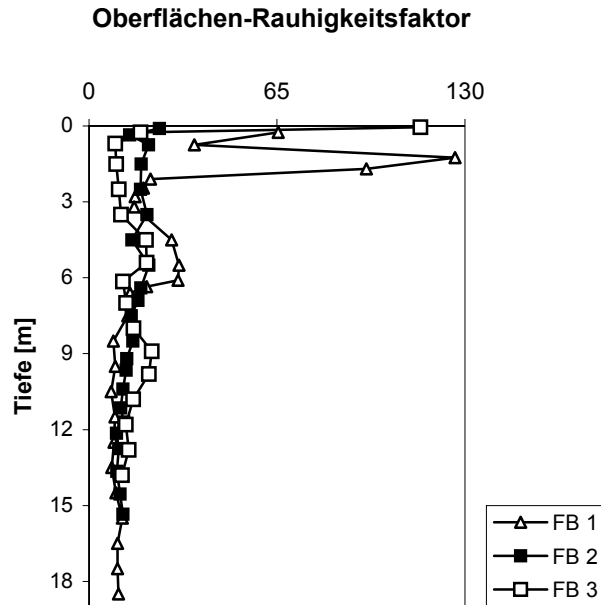


Abbildung 35: Oberflächen-Rauhigkeitsfaktor in den Bohrungen FB 1 bis FB 3.

### 3.2.6 Chemische Zusammensetzung

Für die chemische Charakterisierung der untersuchten Halde werden die hierfür aussagekräftigsten Stoffverteilungen ausgewertet. Da die Bohrungen FB 1 und FB 2 nur 16 m voneinander entfernt abgeteuft wurden, liegen auch die Analysenwerte dicht beisammen, was sich besonders in der Oberflächenanreicherung von Eisen, Arsen, Kupfer, Blei, Antimon, Zinn und Zink zeigt. Generell weisen die drei Kurvenverläufe keine gravierenden Unterschiede auf. Die äußere Bohrung FB 3 weist bei Arsen, Blei und Zinn einen ‚Peak‘ bei etwa 9 m auf, der in den anderen Bohrungen nicht auftritt. Arsen, Kupfer, Blei, Antimon, Zinn und Zink liegen im unteren Teil der Bohrungen häufig unterhalb ihrer Nachweisgrenzen.

Die Interpretation der Stoffkonzentrationen bezüglich der Krustenbildung wird dadurch verkompliziert, daß aufgrund der Aufschüttungsgeschichte der Halde nicht eine ähnlich primär weitgehend homogene Zusammensetzung des Materials vorhanden war wie in der Spülhalde Halsbrücke.

#### 3.2.6.1 Bohrung Freiberg 1

Bleiben die Stoffkonzentrationen in der Bohrung Freiberg 1 auf den unteren Bohrmeteren eher gleichverteilt, so sind ab etwa 7 m aufwärts deutliche Schwankungen sichtbar (Abbildung 36). Während Silizium und Aluminium dort relativ verarmen, nimmt der Gehalt an Eisen, Arsen und Barium zu. Unterhalb dieser Grenze beginnt das Unterlager der Halde.

Die starke Oberflächenanreicherung von Chrom muß zum Teil auf Kontamination durch Windverfrachtung zurückgeführt werden, ähnlich wie auf der Halde in Halsbrücke. Die starken Anreicherungen von Eisen, Arsen, Barium, Kupfer, Blei, Antimon, Zinn und Zink weisen jeweils dieselbe Tiefenlage von 1 m auf. Diese ‚Peaks‘ sind mit einer Verarmung an Silizium und Aluminium verknüpft. Zur Oberfläche hin geht die Anreicherung jedoch jeweils wieder zurück. Entweder liegt ein zeitlicher Unterschied zur Windverfrachtung von Chrom mit anschließender Aufschotterung vor, eher aber sind die Anreicherungen und Verarmungen mit der Austrocknung der Haldenoberfläche in Trockenzeiten zu erklären, wie sie zum Teil auch in Säulenversuchen simuliert wird (Abschnitt 5).

Diese Austrocknung behindert den kapillaren Aufstieg von Lösungen, so daß weniger mobile Stoffe herangeführt werden können.

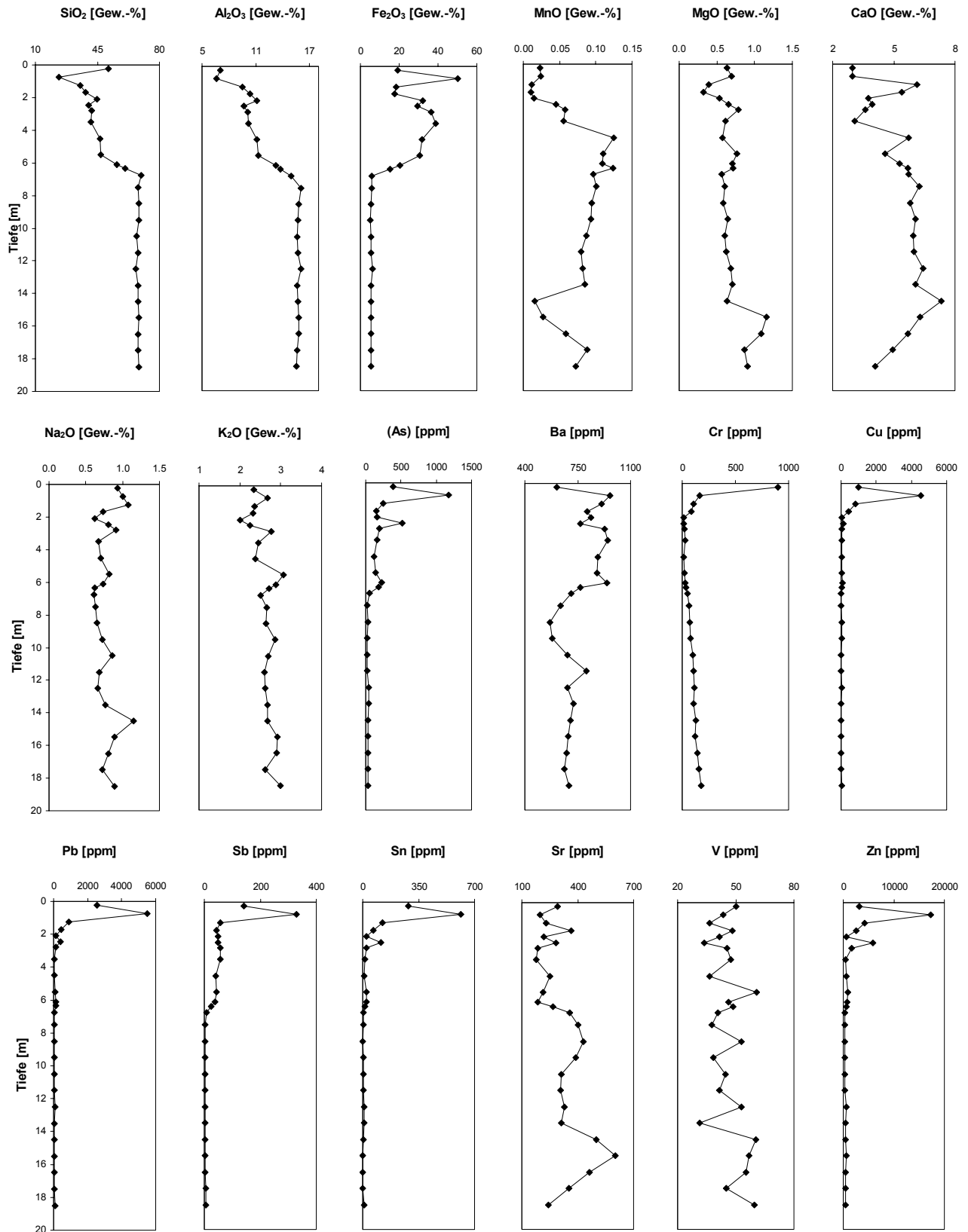


Abbildung 36: Elementkonzentrationen in Bohrung Freiberg 1. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).



Ein weiterer erwähnenswerter ‚Peak‘ liegt bei knapp 3 m, den Arsen, Zinn und Zink gemeinsam aufweisen. Im Wassergehalt fällt nur die Spitze bei knapp 3 m mit 17 Gew.-% mit der Anreicherung von Arsen, Zinn und Zink zusammen. Das Maximum im Wassergehalt von über 34 Gew.-% bei 2 m deckt sich in der Tiefenlage nicht exakt mit den Maxima der oberflächennahen Anreicherungen der meisten Elemente.

Die Alkalien und Erdalkalien tragen in der Freiburger Kiesabbrandhalde nicht wesentlich zum Krustenaufbau bei, wenn man von einzelnen Anreicherungen von Calcium absieht. Hier herrscht eher Auswaschungstendenz, die an der mit der Tiefe zunehmenden Anreicherung mobiler Stoffe deutlich wird. Auch Mangan trägt praktisch nicht zum Krustenaufbau bei. Vanadium unterliegt nur leichter Anreicherung im Krustenbereich und präsentiert sich nach unten zu primär inhomogen verteilt.

### 3.2.6.2 Bohrung Freiberg 2

Bohrung FB 2 (Abbildung 37) weist ähnliche Kurvenverläufe wie Bohrung FB 1 auf. Unterhalb von 7 m wird der Untergrund erreicht. Der Anreicherung einzelner Elemente zur Oberfläche hin steht wieder die relative Abnahme von Silizium und Aluminium gegenüber. Während nur Eisen, Arsen und mit Abstrichen auch Barium über die gesamte Aufschüttung hinweg korreliert wirken, wird die starke Anreicherung bei knapp 1 m von praktisch allen Schwermetallen gleichermaßen vollzogen. Dieses Verteilungsmuster kann wie in Bohrung FB 1 mit temporärer Austrocknung der Haldenoberfläche erklärt werden.

Alle Alkalien und Erdalkalien zeigen eine Anreicherung im Krustenbereich. Calcium, Magnesium, Kalium und Strontium reichern sich jedoch zur Tiefe hin an. Mangan spielt im Krustenbereich keine Rolle, da es sich soweit mobil verhält, daß es ausgewaschen wird. Vanadium ist, wie schon in der Halsbrücker Spülhalde, offenbar primär inhomogen verteilt.

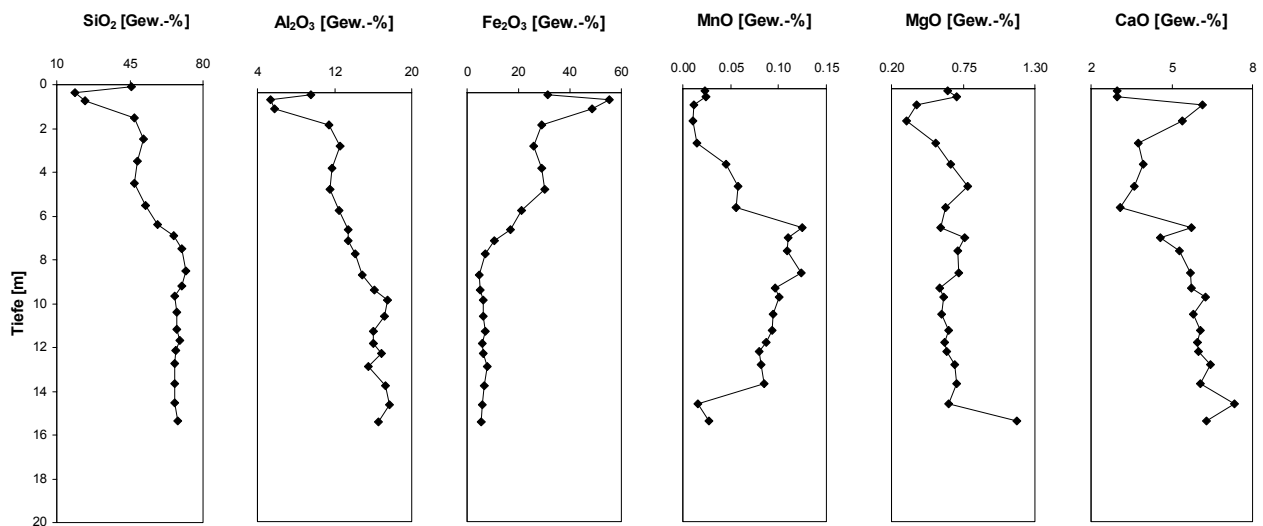
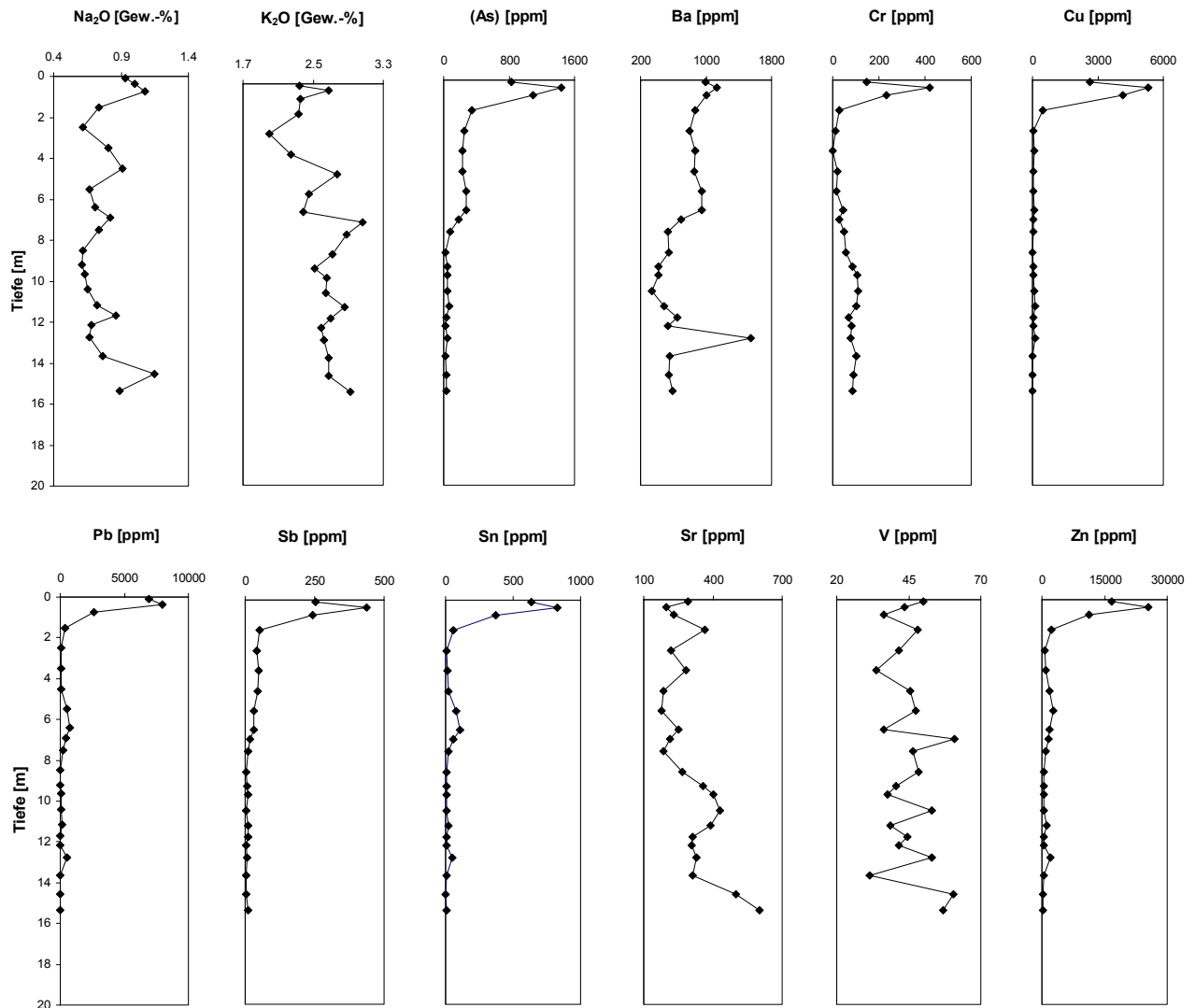


Abbildung 37: Elementkonzentrationen in Bohrung Freiberg 2. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).



(weiter Abbildung 37)

### 3.2.6.3 Bohrung Freiberg 3

Der Haldenuntergrund wird in dieser Bohrung auch in 7 m Tiefe erreicht (Abbildung 38). Oberhalb davon nehmen Silizium und Aluminium relativ ab, um jedoch wieder ab 1 m aufwärts in ihrer Konzentration zu steigen, während im Gegenzug dort Eisen, Barium und Antimon abnehmen. Chrom und Kupfer zeigen starke oberflächliche Anreicherungen, die wieder teilweise mit einer Kontamination durch Windverfrachtung erklärt werden können. Die oberflächennahe Anreicherung von Arsen geht am obersten Meßwert fast auf Null zurück und kann mit demselben Modell wie in den Bohrungen FB 1 und FB 2 erklärt werden (Austrocknung). Die Antimon-Konzentration unterliegt im Haldenbereich starker Schwankung. Der starke Ausschlag im Gehalt an Zink bei 5 m ist mit keinem anderen Element korreliert. Die primär stark inhomogene Zusammensetzung des Materiales beeinflusst das Verteilungsmuster vieler Elemente.

Blei und Zinn weisen über die gesamte Tiefe ausgeglichene Konzentrationen im Aufschüttungsbereich auf. Die starke Anreicherung von Arsen, Kupfer, Blei und Zinn bei 9 m geht mit einer Abnahme von Aluminium und Barium einher, ist aber schon zum Untergrund zu rechnen. Besonders Barium und Chrom weisen im Untergrund erhöhte Gehalte auf.

Die Alkalien und Erdalkalien verhalten sich trotz teilweise deutlicher Anreicherung im Krustenbereich soweit mobil, daß sie Auswaschung unterliegen.

### 3 Geländeuntersuchungen im Freiburger Bergbaurevier

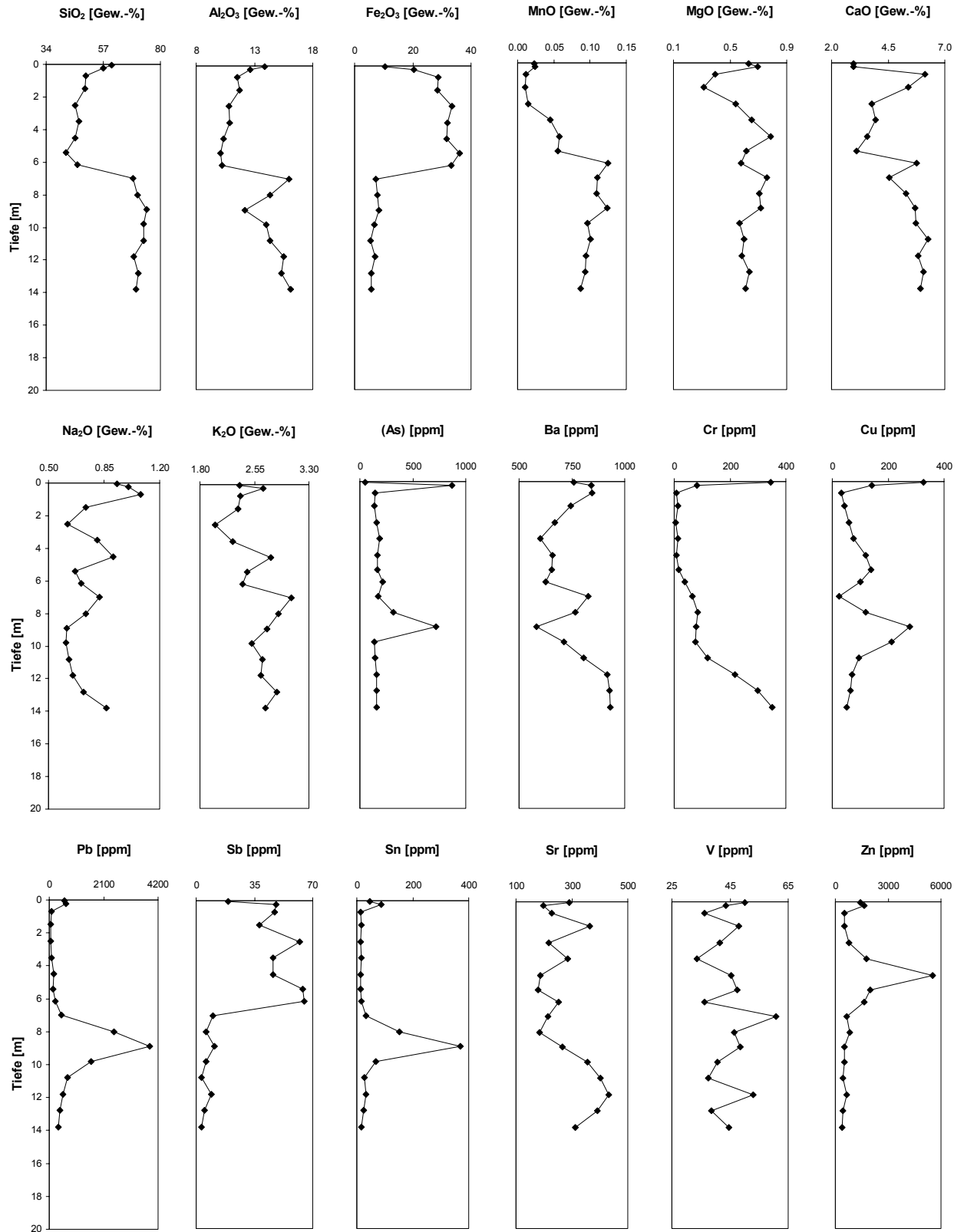


Abbildung 38: Elementkonzentrationen in Bohrung Freiberg 3. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).

### 3.3 Geomikrobiologische Bearbeitung der Bohrungen

Beim Vorgang der mikrobiellen Laugung zeigen sich Mikroorganismen in der Lage, über biochemische Reaktionen aus schwerlöslichen Verbindungen Metalle in Lösung zu bringen. Neben der biotechnologischen Nutzung zur Rohstoffgewinnung („Bioleaching“) findet eine mikrobielle Laugung auch ungewollt in Bergbauhalden und natürlicherweise in Lagerstätten (sulfidischer) Erze statt. Man spricht zur Charakterisierung des geogenen Prozesses deswegen auch von Sauerwasserbildung in Gesteinen (engl. Acid Rock Drainage).

Eine wesentliche Rolle bei diesen Prozessen spielen die chemolithoautotrophen Bakterien *Thiobacillus thiooxidans* und *Thiobacillus ferrooxidans*. Sulfidische Verbindungen werden von ihnen gegenüber einer rein chemischen Reaktion beschleunigt aufoxidiert und so über Zwischenstufen in die meist löslichere Sulfatform überführt. Die aerob lebenden acidophilen Bakterien benutzen als einzige Kohlenstoffquelle das Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) der Luft und setzen H<sup>+</sup>-Teilchen frei, so daß der pH-Wert bei ihrer Aktivität zunehmend absinkt. Dadurch wird die Protolysierung von Metallen gefördert. PRONK et al. (1992) fanden heraus, daß *T. ferrooxidans* auch anaerob wachsen und eine Reduktion von Sulfaten betreiben kann.

Früher wurde zwischen direkter bakterieller Laugung, bei der die Bakterien an der Mineraloberfläche angeheftet eine enzymatische Reaktion ausüben und der indirekten Laugung, bei der chemisch ablaufende Reaktionen begünstigt und katalysiert werden, z. B. durch Bereitstellung laugender Fe<sup>3+</sup>-Ionen (DUTRIZAC, 1974) und durch mikrobiell verstärkte Säureproduktion, unterschieden. Neuere Forschungsergebnisse kommen zu dem Schluß, daß die mikrobielle Laugung immer auf indirektem Wege stattfindet (SCHIPPERS & SAND, 1999).

Neben den autotrophen *Thiobacillen* und *Leptospirillen*, die aus der Oxidation Energie in Form von Elektronen beziehen, können auch heterotrophe Bakterien und Pilze laugungsrelevant sein, da auch diese, durch Abscheidung organischer Säuren, den Vorgang unterstützen. Heterotrophe Mikroorganismen, die eine organische Kohlenstoffquelle zum Wachstum benötigen, können diese in den Abgängen durch die Flotationsagencien erhalten, die durch die Aufbereitung eingetragen werden. Insofern können sich die autotrophen und heterotrophen Organismen zu einer optimalen Laugungsgemeinschaft ergänzen (s. auch WILLSCHEER & BOSECKER, 2001).

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, den Einfluß laugungsrelevanter Mikroorganismen auf Mobilisierungsvorgänge in den beprobten Halden von Halsbrücke und Freiberg zu beurteilen. Mit aus diesen Halden isolierten und kultivierten Mikroorganismen werden auch mittels Laugungsversuchen Aussagen zum mikrobiellen Beitrag zur Stoffmobilität in Halden gemacht (Abschnitt 4).

#### 3.3.1 Bestimmung des Boden-pH

15 luftdicht verpackte Proben aus den Bohrungen HB 1 bis HB 4 und FB 1 bis FB 3, in denen teilweise ein deutlich saurer pH festgestellt wurde (bis auf pH 3,7 hinab; Tabelle A 18; Anhang), ließen acidophile laugungsrelevante Mikroorganismen erwarten und wurden einer weiteren mikrobiologischen Untersuchung unterzogen.

Die Bestimmung des Boden-pH in den Proben der Spülhalde Halsbrücke zeigt, daß die Krustenbildungzone von deutlich bis stark sauren Verhältnissen geprägt ist, während die pH-Werte zur Tiefe hin in alkalische Bereich ansteigen. Die pH-Verhältnisse auf der Kiesabbrandhalde Freiberg sind durch den Umstand gekennzeichnet, daß bereits weitgehend oxidiertes Material eingebracht wurde, das nur lokal noch durch Mikroorganismen angegriffen wird und deshalb nur stellenweise sauer reagiert. Aufgrund der Materialunterschiede (sulfidisch – oxidiert) kommt autotrophen Mikroorganismen auf der Spülhalde Halsbrücke bezüglich der Krustenbildung eine größere Bedeutung zu, als auf der Kiesabbrandhalde Freiberg.

### 3.3.2 Isolierung und Kultivierung von Mikroorganismen

Sowohl in den Proben der Spülhalde Halsbrücke als auch der Kiesabbrandhalde Freiberg können Bakterien der Gattung *Thiobacillus* nachgewiesen werden. Die Vorkommen von *T. thiooxidans* und *T. ferrooxidans* sind in den jeweiligen Bohrprofilardarstellungen (Abbildungen 19, 31) eingetragen.

#### 3.3.2.1 Nachweis von *Thiobacillus thiooxidans*

Das Bakterium *Thiobacillus thiooxidans* wird mittels des Starkey-Mediums für acidophile, schwefeloxidierende, chemolithoautotrophe Organismen (Tabelle A 14; Anhang) kultiviert, das aus einer Mischkultur mehrerer Mikroorganismen nur diese Art zur Entwicklung kommen läßt.

*Thiobacillus thiooxidans* ist in der Lage, elementaren Schwefel oder in Sulfiden gebundenen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxidieren (z. B. BOSECKER, 1994), wobei es sich um eine idealisierte Vorstellung handelt, da keine freie, undissoziierte Schwefelsäure existiert [2].



Aufgrund seiner Stoffwechselaktivität erniedrigt *T. thiooxidans* den pH-Wert seiner Umgebung.

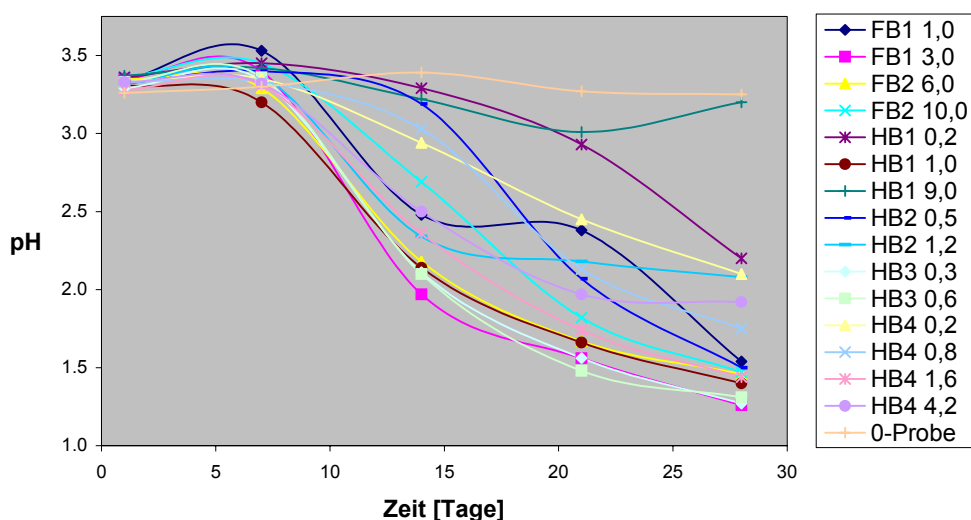


Abbildung 39: Entwicklung des pH-Werts in den Anwuchsversuchen mit dem Starkey-Medium. Zur Probenkennzeichnung wird die Bohrungsbezeichnung mit der Bohrtiefe kombiniert.

In den 16 untersuchten Ansätzen (15 Proben + 1 Sterilkontrolle) ergibt sich über 4 Wochen hinweg eine Abnahme des pH-Werts (Abbildung 39). Bis auf einen Ansatz (*HB1-9,0*) sind die Anwuchsversuche aller Bodenproben als positiv zu beurteilen, da der pH von Werten um 3,4 teilweise auf unter 1,5 erniedrigt wird. Die Geschwindigkeit, mit der in den einzelnen Ansätzen der pH abgesenkt wird, differiert aufgrund der unterschiedlichen Zellzahl, mit der beimpft wird und aufgrund unterschiedlicher Aktivität einzelner Populationen.

Anhand der Sterilkontrolle (*0-Probe*) kann mit der pH-Entwicklung im unbeimpften Medium verglichen werden, in dem der pH-Wert in etwa bei dem anfänglich eingestellten Wert bleibt. Meßtechnisch bedingt und in Folge von Hydrolysevorgängen in der Lösung schwankte der pH-Wert dort leicht. Der Kurvenverlauf im Anwuchsversuch der Probe *HB1-9,0* muß entweder als steril bezüglich *Thiobacillus thiooxidans* erklärt werden oder mit einem Absterben der Population nach 3 Wochen.

3.3.2.2 Nachweis von *Thiobacillus ferrooxidans*

Das Bakterium *Thiobacillus ferrooxidans* wird mit dem Leathen-Medium für  $\text{Fe}^{2+}$ -oxidierende, chemolithoautotrophe Organismen (Tabelle A 15; Anhang) kultiviert.

*Thiobacillus ferrooxidans* ist in der Lage, in mehreren Zwischenschritten Sulfide zu Sulfaten zu oxidieren (SILVERMAN 1967). Nachdem lange umstritten war, ob solche Bakterien zu einem direkten, d. h. enzymatischen Angriff auf Sulfidminerale befähigt sind, konnten SCHIPPERS & SAND (1999) und SAND et al. (2001) nachweisen, daß ihr Beitrag zur Sulfidoxidation und zur Laugung nur auf indirektem Wege stattfindet. Bei der indirekten Laugung kommt *T. ferrooxidans* unter anderem eine katalysierende Funktion zu, indem schon auf rein chemischer Basis laugende  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die sich dadurch zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verbrauchen, von den Bakterien beschleunigt reoxidiert und damit regeneriert werden [3].

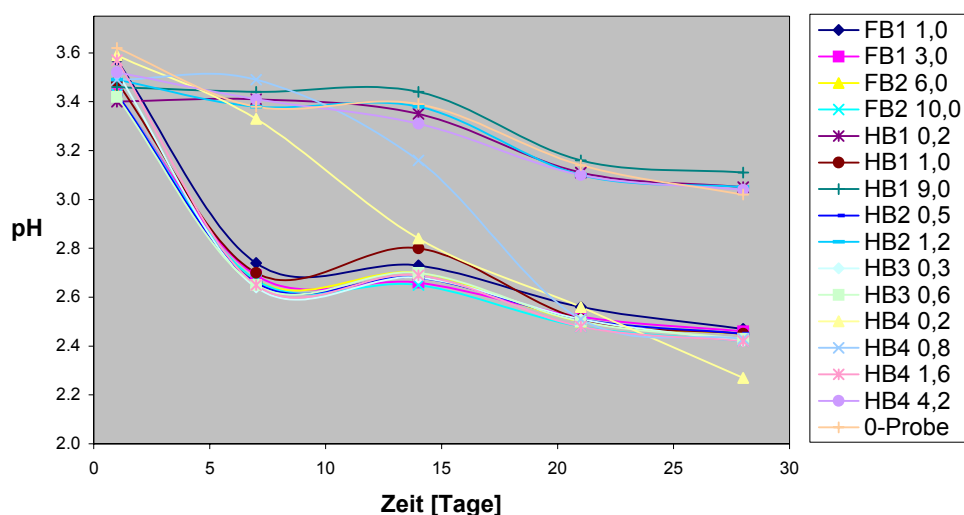


Abbildung 40: Verlauf der pH-Entwicklung in den Anwuchsversuchen mit Leathen-Medium.

Reduzierter Schwefel wird gleichfalls, rascher aber durch *T. thiooxidans*, zu Schwefelsäure oxidiert. Im Leathen-Medium wird durch die Wirkung von *T. ferrooxidans*  $\text{Fe}^{2+}$  beschleunigt gegenüber der auch rein chemisch ablaufenden Reaktion zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert und fällt als jarositischer Niederschlag aus, der eine mehr oder minder starke Braunfärbung der Ansätze bewirkte. Durch die raschere Freisetzung von Protonen sinkt der pH-Wert beschleunigt ab, wie die Anwuchsversuche (Abbildung 40) zeigen.

Chemische Autoxidation und durch *T. ferrooxidans* beschleunigt betriebene  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation führen zu einer Auftrennung in zwei Gruppen. Die obere der beiden Kurvenscharen, die ein Absenken des pH-Werts innerhalb von 4 Wochen von anfänglich eingestellten 3,5 auf etwa 3,2 zeigt, werden als Anwuchsversuche mit negativem Ergebnis gewertet. In den Proben *HB1-0,2*, *HB1-9,0*, *HB2-1,2* und *HB4-4,2* sind  $\text{Fe}^{2+}$ -oxidierende chemolithoautotrophe Organismen somit nicht nachzuweisen. Die pH-Werte der Proben decken sich mit dem Kurvenverlauf der Sterilkontrolle. In der unteren Gruppe der Kurven sinken die pH-Werte während des Versuches von 3,5 auf etwa 2,5 ab. Die zugehörigen Proben werden als positiv beurteilt und sind durch Jarositausfällung braun gefärbt, während die negativen Ansätze mehr oder minder ungetrübt bleiben. Untermauert wird dieses Ergebnis durch die Meßergebnisse der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte (*Merckoquant*<sup>®</sup>-Eisentest), die bei den als negativ beurteilten Ansätzen infolge der chemischen Autoxidation nach 4 Wochen von 500 mg/L auf etwa 250 mg/L sinken,

während bei den als positiv bewerteten Ansätzen schon nach 1-2 Wochen kein  $\text{Fe}^{2+}$  mehr nachweisbar ist.

Das Leathen-Medium ist nicht allein für *Thiobacillus ferrooxidans* selektiv, sondern kann auch das ebenfalls acidophile  $\text{Fe}^{2+}$ -oxidierende Bakterium *Leptospirillum ferrooxidans* zum Wachstum kommen lassen. In lichtmikroskopischen Untersuchungen positiver Ansätze zur Ermittlung der Bakterienmorphologie können keine Spirillenformen, sondern nur die Stäbchenformen von *Thiobacillus ferrooxidans* beobachtet werden.

#### 3.3.2.3 Untersuchung auf heterotrophe laugungsrelevante Organismen

Neben den autotrophen *Thiobacillen* können auch heterotrophe (chemoorganotrophe) Mikroorganismen die Laugung von Mineralen indirekt betreiben, indem sie organische Säuren als Stoffwechselprodukte abscheiden, die die Protolysierung von Metallen begünstigen. Im Gegensatz zu den autotrophen Mikroorganismen benötigen sie jedoch eine organische Kohlenstoffquelle. Diese steht in Aufbereitungsabgängen in der Regel in ausreichendem Maße zur Verfügung, da durch den Flotationsprozeß organische Additive eingetragen werden.

Mit Agar-Agar zu Nährböden verfestigtes Harrison-Medium (Tabelle A 16; Anhang) wird beimpft und nach 12-tägigem Bebrüten werden die neugewachsenen Kolonien ausgezählt. Auf den Platten der Proben *HB2-0,5*, *HB4-0,2*, *FB1-1,0* und *FB2-10,0* wachsen Bakterien- und Pilzkolonien. Aus diesen Mischkulturen werden mittels Impföse erneut Kolonien entnommen und in R2A-Flüssigkultur für allgemeine heterotrophe Bodenorganismen (Tabelle A 17; Anhang) überimpft. Die regelmäßige Messung in den Ansätzen, in denen es zu sichtbarem Wachstum kommt, ergibt eine Steigerung im pH-Wert von anfangs eingestellten 6,5 auf selbst nach 2 Wochen Versuchsdauer noch alkalische Bereiche (8-9), so daß diese Versuche beendet werden. Es können keine Stoffwechselprodukte von heterotrophen, chemoorganotrophen Mikroorganismen nachgewiesen werden, die durch Säureproduktion an einer Laugung beteiligt wären.

#### 3.3.2.4 Nachweis übriger heterotropher Organismen

Übrige heterotrophe Mikroorganismen werden nur mit dem R2A-Medium nachgewiesen, das wiederum mit Agar-Agar geliert werden kann. Nach 12-tägigem Bebrüten bei 30° C im Wärmeschrank wird auf den Platten der unterschiedliche Koloniebesatz ausgezählt.

Bei den heterotrophen aeroben Bodenorganismen handelt es sich um an der mikrobiellen Laugung nicht direkt beteiligte Begleitorganismen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß sie im Zusammenspiel mit laugungsrelevanten Organismen die Laugungsfähigkeit der gesamten Biozönose in einer Halde erhöhen, indem sie hemmende Stoffwechselprodukte abbauen.

## 4 Laugungs- und Elutionsversuche

Das Mobilisationspotential der verwendeten Aufbereitungsabgänge wird mit Laugungs- und Elutionsversuchen charakterisiert. Da der mikrobielle Anteil an einer Laugung nicht unterschätzt werden darf, werden zuerst entsprechende Untersuchungen angestellt (Abschnitt 4.1). Sie geben einen Vergleich zur rein chemischen Laugung. Von besonderem Interesse ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Laugungs- und Elutionsversuche (Abschnitt 4.2) auf die in Säulenversuchen (Abschnitt 5) untersuchte Krustenbildung der Aufbereitungsabgänge.

Die Wiederauflösbarkeit einer Kruste durch Niederschlagsereignisse wird in Abschnitt 4.3 diskutiert. Der Frage der Remobilisierbarkeit wird nachgegangen, indem eine im Säulenversuch gebildete Kruste selbst einem Laugungs- und Elutionsversuch unterzogen wird.

### 4.1 ‚Batchversuche‘ an Aufbereitungsabgängen (beimpft und steril)

In Laugungs- und Elutionstests, die auf dem Schütteltisch durchgeführt werden, werden Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke sechs Wochen lang gelaugt. Die verwendeten Materialien stammen aus dem Krustenbildungsbereich (‚HB 2‘; 1-2 m Tiefe) und aus dem unverwitterten Bereich (‚HB 17‘; 16-17 m Tiefe). Im Vergleich zu Sterilansätzen wird mit einer Mischkultur von *Thiobacillus thiooxidans* und *T. ferrooxidans* beimpft (Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.2.1).

Nachdem der pH auf 2,5 (Optimum für *Thiobacillen*) eingestellt worden ist, wird während der Versuche nicht mehr durch erneute Säure- oder Basezugaben steuernd eingegriffen, um keine zu weit von den natürlichen Bedingungen abweichenden Verhältnisse zu schaffen. Der pH soll sich gemäß des Neutralisierungspotentials der Aufbereitungsabgänge einpendeln (Abbildung 41).

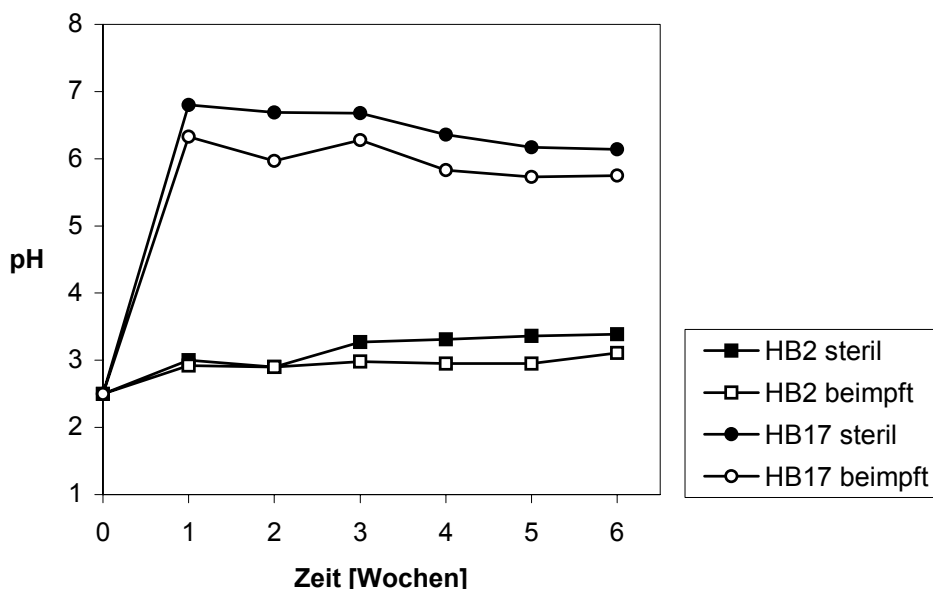


Abbildung 41: Entwicklung des pH-Werts in den sterilen und beimpften Ansätzen der Batchversuche.

Schon in der ersten Folgemessung nach einer Woche hat sich der pH-Wert in der Laugungsflüssigkeit auf Werte um 3 (HB 2) bzw. 6,5 (HB 17) stabilisiert. Nicht zuletzt aufgrund eines höheren Calcit-Gehalts reagiert die Probe HB 17 weniger sauer als HB 2. Der pH-Wert der beimpften Ansätze liegt generell um 0,3-0,5 niedriger als der des sterilen Pendants, da es aufgrund der mikrobiellen Tätigkeit zu verstärkter Säureproduktion kommt.



Nach BIGHAM & GÖTTLICHER (2000) entstehen sauer reagierende Grubenwässer dann, wenn die bei der Verwitterung einsetzende Säuregenerierung das gesteins-eigene Neutralisierungspotential (z. B. durch Carbonate) übersteigt. Ist der Carbonatgehalt in einer Halde verbraucht – bei neutralen pH-Bedingungen wird beispielsweise Calcit viermal schneller gelöst als die Oxidation von Pyrit voranschreitet (MC-KIBBEN & BARNES, 1986; in STRÖMBERG & BANWART, 1999) – können auch Silikate eine säureneutralisierende Funktion wahrnehmen. Allerdings sind die Lösungs-raten von Silikaten so gering, daß sie die Säuregenerierung in einer Halde meistens nicht verhindern können (STRÖMBERG & BANWART, 1999; darin: Literatur).

Die Gesamtkeimzahlen (*T. thiooxidans* + *T. ferrooxidans*) werden gleichfalls wöchentlich bestimmt (Abbildung 42). In den beiden beimpften Ansätzen wird bei Versuchsende eine Keimzahl von knapp  $13 \cdot 10^6$  Zellen/ml in Probe HB 2 bzw. knapp  $14 \cdot 10^6$  Zellen/ml in Probe HB 17 erreicht.

Die Entwicklung der Gesamtkeimzahl im Ansatz HB 17 (Material aus dem unverwitterten Haldenbereich) gleicht einer exponentiellen Wachstumskurve, die sich mit nur noch geringer Steigung ihrem Maximum annähert. Die Bakterienkultur kann damit im wesentlichen als ausgewachsen gelten. Da es den *Thiobacillen* aufgrund guter Puffereigenschaften der unverwitterten Aufbereitungsabgänge nicht gelingt den pH-Wert wesentlich abzusenken, bleibt die Zellzahl limitiert. Trotz des guten Substratangebotes, das in von der Flotation nicht erfaßten Sulfiden (etwa  $< 100 \mu\text{m}$ ) besteht, entwickelt sich keine zahlenmäßig bedeutende Bakterienpopulation. In der Spülhalde Halsbrücke selbst limitiert in den tieferen Bereichen zusätzlich ein Sauerstoffmangel, der an den Reduktionsfarben des erbohrten Materials deutlich wird, das Bakterienwachstum.

Anders verhält es sich mit der Entwicklung der Gesamtkeimzahl im Ansatz HB 2 (Krustenbereich), die gleichbleibender Steigung unterworfen ist und kein Abklingen erkennen läßt. Die sauren pH-Bedingungen begünstigen das Wachstum der Bakterien. Die Aufbereitungsabgänge im Krustenbildungsbereich enthalten allerdings nur mehr geringe Mengen an Pyrit (kann zusätzlich durch eine Oxidationsrinde eingekapselt sein), so daß hier das ‚Nahrungsangebot‘ einen limitierenden Faktor darstellt.

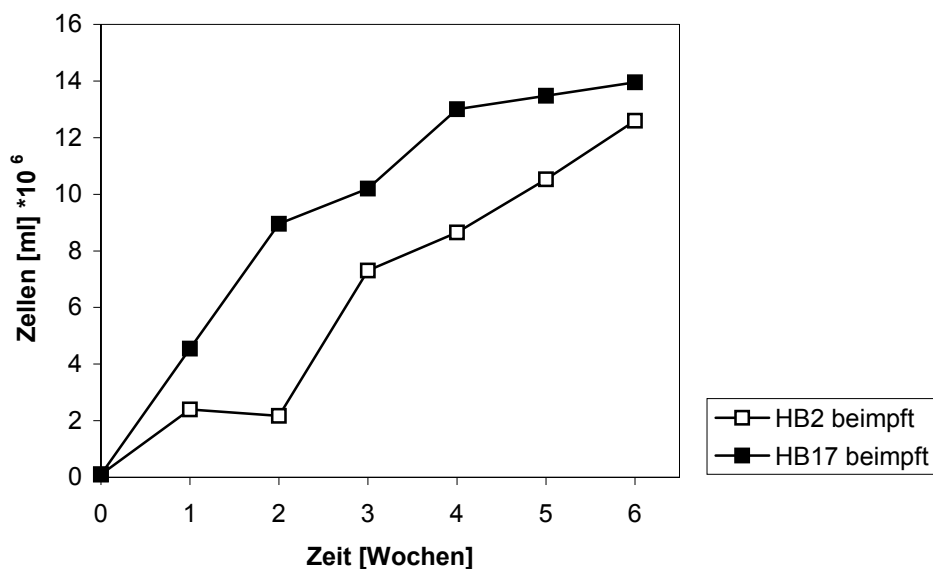


Abbildung 42: Entwicklung der Gesamtkeimzahlen in den Batchversuchen.

In wöchentlichem Abstand werden die Metallgehalte in den Laugungsflüssigkeiten (mittels ICP-OES) bestimmt. Durch das zur Erleichterung des Anwachsens der Bakterien verwendete Leathen-Medium (ohne Eisenzusatz) sind geringe Mengen an  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{NO}_3^{-}$ -Ionen in die Lösung eingebracht worden, die deshalb nicht zur Auswertung herangezogen werden.

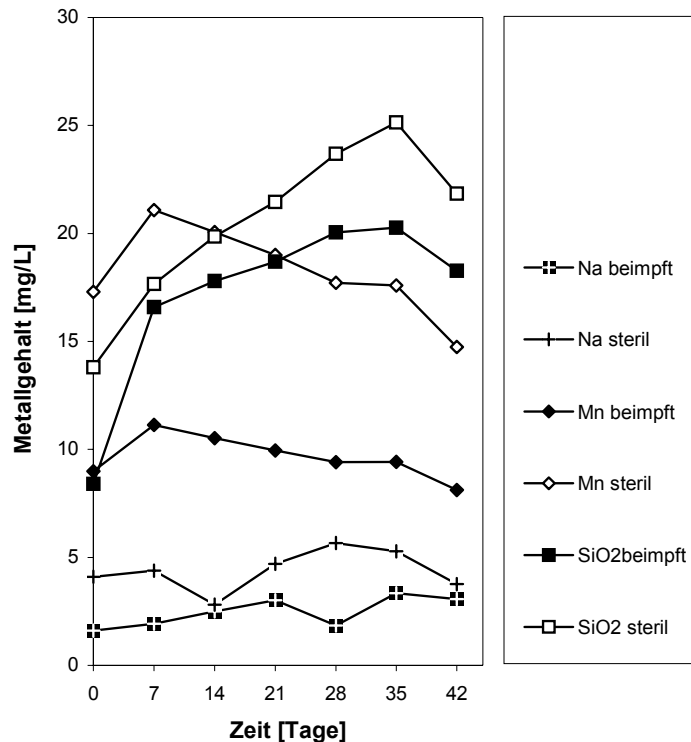


Abbildung 45: Metallgehalt im Eluat von HB 17 im Laufe des Versuches (Spuren sind nicht dargestellt). Silizium ist als  $\text{SiO}_2$  berechnet.

Im Eluat des Ansatzes HB 17 am höchsten konzentriert ist Silizium, das dort im sterilen Ansatz sein Maximum von 25 mg/L (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) erreicht (Abbildung 45). Dieses Maximum stellt sich schon nach 5 Wochen ein, während danach die Konzentration infolge von Ausfällungen wieder etwas absinkt. Trotz der nicht ungünstigen pH-Bedingungen und trotz des gegenüber dem Krustenmaterial HB 2 erhöhten Fluorgehalts im Feststoff (3,2 Gew.-%) kann über viermal weniger Silizium gelaugt werden als im Ansatz HB 2. Wie noch anhand der spezifischen Oberfläche gezeigt wird, ist dafür auch die schlechtere Zugänglichkeit der Mineraloberflächen verantwortlich.

Der Gehalt an Aluminium liegt unter 1 mg/L. Aufgrund der fast neutralen pH-Bedingungen kann es sich nicht in Lösung halten. Auch Eisen ist nur in Spuren mobilisiert worden, da die Lösung praktisch nicht sauer reagiert. Mangan ist dagegen hoch konzentriert. Im sterilen Ansatz ist Mangan mit 21 mg/L vertreten, im beimpften Ansatz nur mit der Hälfte davon. In nennenswerter Konzentration tritt noch Natrium auf (5 mg/L), wobei im sterilen Ansatz mehr Natrium in Lösung geht als im beimpften Fall.

Im Ansatz des Krustenmaterials HB 2 ist trotz des sauren pH-Werts von rund 3 Silizium das am höchsten konzentrierte Metall in der Laugungsflüssigkeit (Abbildung 43). Mit steilem Konzentrationsanstieg erreicht es erst nach 5 Wochen sein Maximum von 120 mg/L im beimpften Fall bzw. 104 mg/L im sterilen Fall. Möglicherweise liegt Silizium bereits in mobiler Gelform vor. Auch kann der erhöhte Tonmineralgehalt (Schichtsilikate) des Krustenmaterials durch die vorgeschaltete 0,2  $\mu\text{m}$ -Filtrierung nicht zur Genüge entfernt worden sein. Bemerkenswert ist der Fluor-Gehalt im Ausgangsmaterial von 0,75 Gew.-% (in Form von Fluorit), der zur Bildung von löslichen Silizium-Fluor-Komplexen führen kann (vgl. COTTON & WILKINSON, 1970).

Die Konzentration von Aluminium in der Lösung im Falle des sterilen bzw. beimpften Ansatzes unterscheidet sich nur wenig voneinander, ist aber beim beimpften Ansatz leicht erhöht.

Die Eisenkonzentration ist im Gegensatz zu der von Silizium und Aluminium im beimpften Ansatz niedriger als im Sterilansatz. Durch die bakteriell betriebene Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  ist im beimpften Ansatz die Eisenkonzentration in der Laugungsflüssigkeit trotz des niedrigeren pH-Werts

niedriger, da mobilisiertes Eisen schneller wieder ausfällt. Präzipitierte Stoffe können die Anlösung von Mineraloberflächen erschweren, falls diese eingekapselt werden. Im Sterilansatz verläuft die chemische Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  langsamer und die Eisenkonzentration in der Lösung ist demzufolge höher.

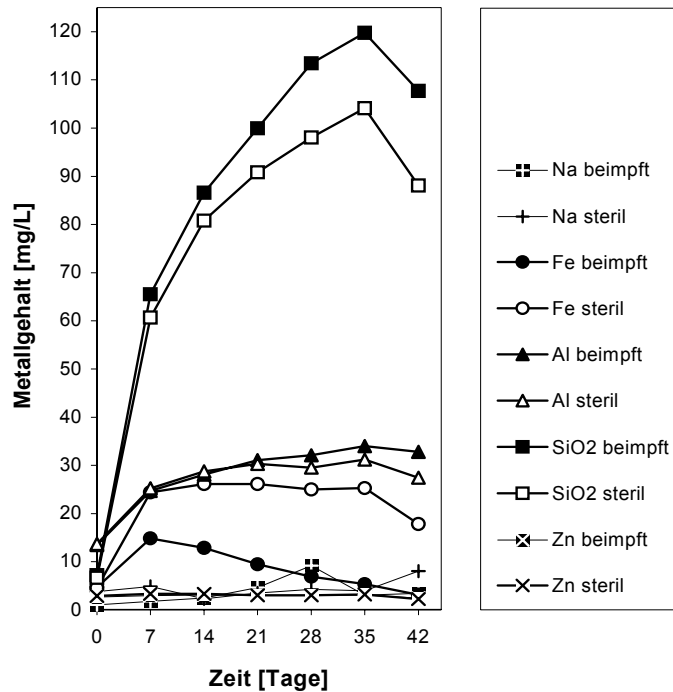


Abbildung 43: Metallgehalt im Eluat von HB 2 im Laufe des Versuches (Spuren sind nicht dargestellt). Silizium ist als  $\text{SiO}_2$  berechnet.

Deutlich geringer sind die übrigen Elemente in der Laugungsflüssigkeit konzentriert. Natrium ist nur mit gut 0,6 Gew.-% (als  $\text{Na}_2\text{O}$  berechnet) im Ausgangsmaterial vertreten und deswegen auch in der Laugungsflüssigkeit nur gering konzentriert. Neben sekundären Phasen liegt Natrium in Albiten vor. Die Ergebnisse der sterilen und der beimpften Laugung unterscheiden sich nicht signifikant.

Auch Zink ist im Eluat nur gering konzentriert und nicht empfindlich gegenüber einer mikrobiellen Laugung. Andere Elemente kommen nur in Spuren in der Lösung vor.

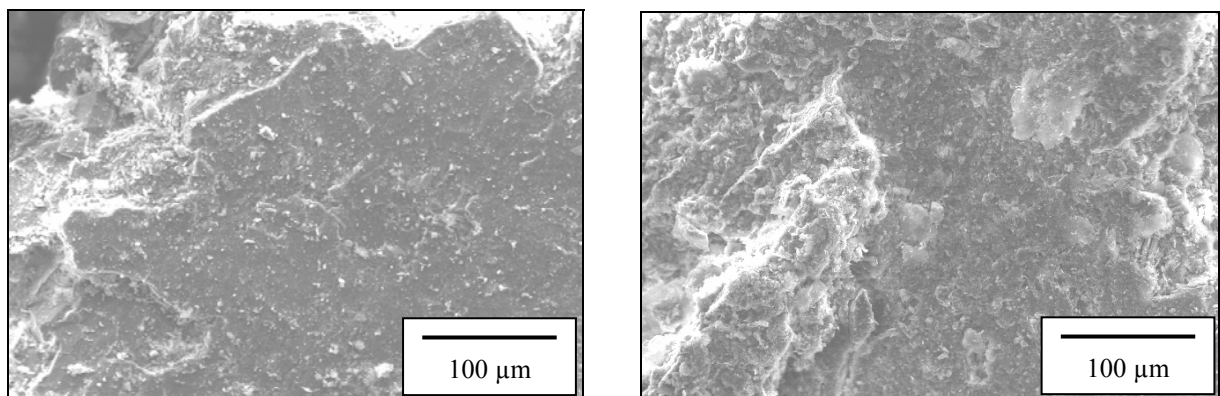


Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Mineraloberflächen im beimpften Ansatz von HB 2 (Krustenbereich) nach 1 Woche (links) und nach sechswöchiger Laugung (rechts).

Während der Laugung werden die Mineraloberflächen angegriffen, welche An- und Auflösungserscheinungen in Form einer rauen Oberfläche zeigen (Abbildung 44). Die Kornoberflächen im Ansatz HB 17 (unverwittert) zeigen derart starke Anlösungserscheinungen nicht, was mit dem höheren pH-Wert und der schlechteren Zugänglichkeit dort zu erklären ist.

Die Entwicklung der spezifischen Oberfläche im unverwitterten Material HB 17 und im Krustenmaterial HB 2 wird in anderen Ansätzen untersucht, in denen nur mit demineralisiertem Wasser gelaugt wird. Schon die spezifische Oberfläche im primären Ausgangsmaterial vor der Laugung ist im Fall von HB 2 ( $4,67 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dreimal so hoch wie die von HB 17 ( $1,59 \text{ m}^2/\text{g}$ ), da sekundäre Präzipitate im Krustenbildungsbereich die Oberflächenrauigkeiten der Körner erhöhen.

Bereits in der zweiten Woche der Laugung entwickeln sich die beiden Materialien auseinander (Abbildung 46). Zwar steigert sich die spezifische Oberfläche im unverwitterten Material während der Laugung, aber die Steigung der entsprechenden Kurve fällt wesentlich flacher aus als im Krustenmaterial HB 2. Maximal werden  $2,33 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht. Die damit verbundene geringere Zugänglichkeit der Minerale für die Lösung schlägt sich in geringeren Mobilisationsgraden nieder. Eine Tendenz der erneuten Verringerung der spezifischen Oberfläche ist erkennbar.

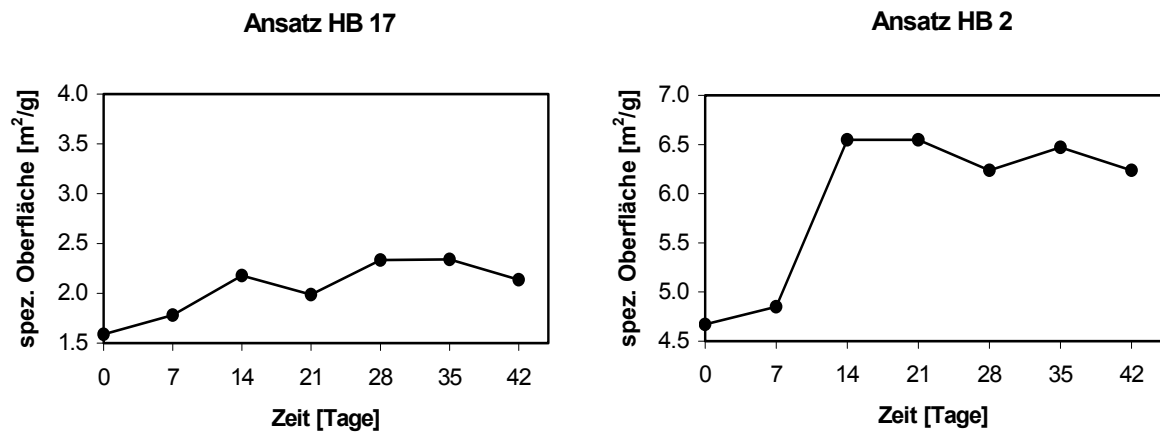


Abbildung 46: Entwicklung der spezifischen Oberfläche im gering verwitterten Material (HB 17) und im Krustenmaterial (HB 2) während der Laugung.

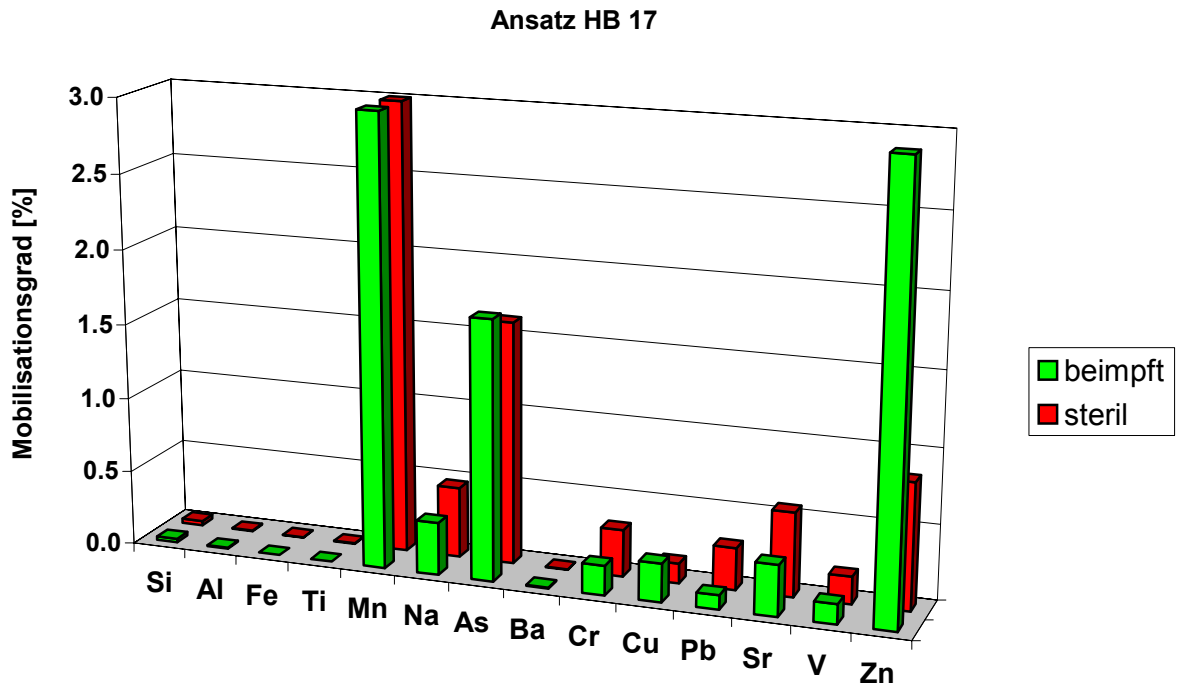
Im Krustenmaterial HB 2 wird die spezifische Oberfläche sprunghaft auf ihr Maximum von  $6,55 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert, da Oberflächenrauigkeit und innere Oberfläche ansteigen. Die Zugänglichkeit der Minerale wird damit stark erhöht. Über weitere drei Wochen der Laugung bleibt die spezifische Oberfläche von HB 2 auf relativ gleichbleibend hohem Niveau, um letztendlich wieder eine absinkende Tendenz zu zeigen. Das Krustenmaterial HB 2 ist, neben den besseren Ausgangsbedingungen in der Zugänglichkeit, nicht zuletzt deswegen löslicher, weil ein hoher Anteil von sekundären Präzipitaten in Gelform vorliegt.

Durch eine Anlösung tritt anfänglich eine Steigerung der Oberflächenrauigkeit und damit der spezifischen Oberfläche der Körner ein, die schließlich durch eine Erhöhung der inneren Oberfläche der Körner ergänzt wird, da sich Lösungskanäle ausbilden können, die das Korn von innen her aufzehren. Bei weitergehender Lösung sinkt die spezifische Oberfläche wieder ab, weil sich nun rundliche Formen und glatte Kornoberflächen durchsetzen, denen auch die einhergehende Abnahme der Korngröße nicht entgegensteuern kann. Diese glockenkurvenähnliche Entwicklung der spezifischen Oberfläche wird durch eine langsame Verwitterung unterstützt, bei der die Lösung genügend Zeit hat, in Mikroporen einzudringen und diese zu erweitern. Setzt hingegen eine rasche Verwitterung mit hoher Lösungsrate ein, wird die spezifische Oberfläche nicht am Anfang gesteigert, da schnell glatte Oberflächen erzeugt werden und keine Erhöhung der inneren Oberfläche eintritt.

Auch die Homogenität bzw. Inhomogenität des Feststoffs kontrolliert die Entwicklung der spezifischen Oberfläche. Bei inhomogenem Material werden bestimmte Komponenten selektiv herausgelöst

und es kann sich eine schwammartige Sekundärstruktur bilden. Zur Berechnung von Lösungsraten werden verschiedene Modelle zugrunde gelegt, so das ‚constant-rate-model‘ oder auch das ‚shrinking-core-model‘ (vgl. RITCHIE, 1994), das strenggenommen nur für homogene Feststoffe gilt.

Anhand der relativen Mobilisationsgrade (bezogen auf die Bestimmung des Metallgehalts im Eluat nach sechs Wochen im Vergleich zur ursprünglichen Feststoffanalyse) wird deutlich, welche Bedeutung den zugesetzten *Thiobacillen* zukommt und wie unterschiedlich sich Krustenmaterial (HB 2) und unverwittertes Material (HB 17) während der Laugung verhalten.



	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Na	As
beimpft [%]	0.02	0.007	0.001	0.001	51.95	0.35	1.73
steril [%]	0.03	0.005	0.002	0.003	94.16	0.47	1.62
	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
beimpft [%]	0.004	0.20	0.26	0.09	0.34	0.13	2.95
steril [%]	0.002	0.31	0.13	0.28	0.56	0.18	0.84

Abbildung 48: Mobilisationsgrade im unverwitterten Material (HB 17) unter beimpften und sterilen Bedingungen (bezogen auf 6 Wochen Laugungsdauer).

Auch in den unverwitterten Aufbereitungsabgängen (HB 17) ist Mangan mit Abstand am stärksten mobilisierbar (Abbildung 48). Der errechnete Mobilisierungsgrad von Mangan erreicht im sterilen Ansatz 94 % (im beimpften Ansatz wurde 52 % vom Mangan mobilisiert). Da Mangan im Ausgangsmaterial aber nur mit 20 ppm (Krustenmaterial: 10 ppm) vertreten ist, muß die Aussagekraft der Ausbringungsgrade relativiert werden. Schon kleine Probeninhomogenitäten können zu einer Verfälschung des errechneten Mobilisationsgrades führen.

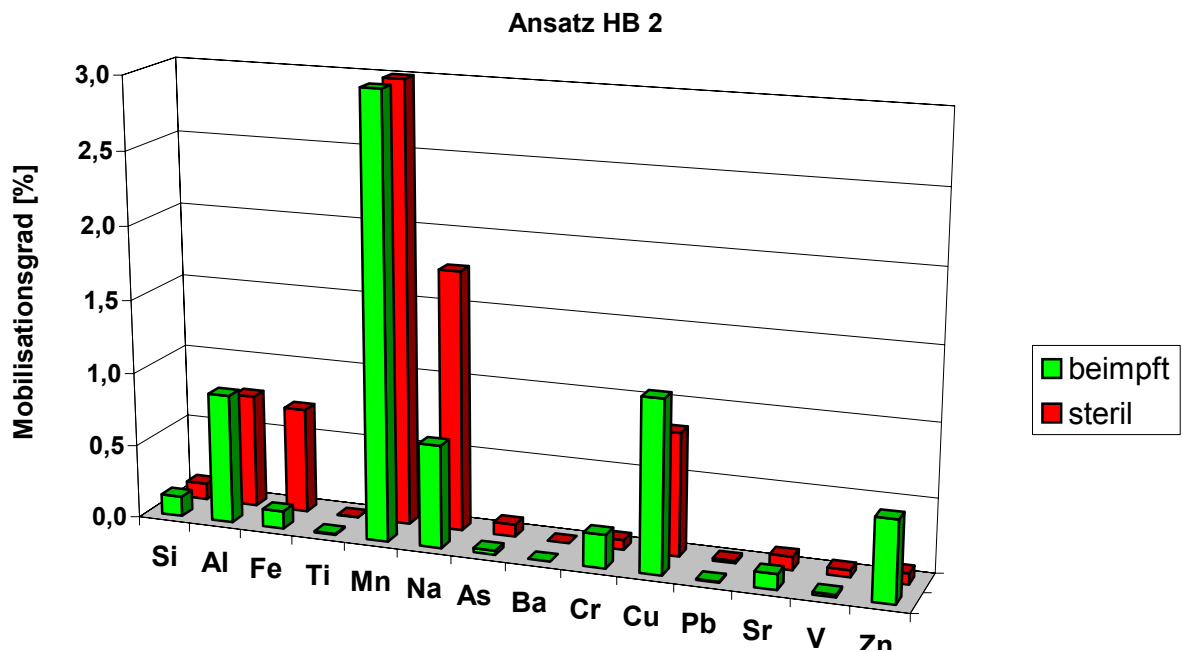
Silizium, Aluminium und Eisen werden unter den herrschenden pH-Verhältnissen von 6,5 im Gegensatz zum sauren Milieu in der Krustenprobe fast überhaupt nicht mobilisiert bzw. fallen wieder aus. Von entsprechenden Phasen ausgehende Adsorptions- und Kopräzipitationseffekte können die Konzentration von Spurenelementen in der Lösung beeinflussen.

Titan und Barium bleiben schwer löslich. Natrium verhält sich mit knapp 0,5 % nur mäßig mobil, was an einer geringen zugänglichen Oberfläche von Feldspat und der vergleichsweise langsamen Reaktionsrate liegt.

Die mäßige Mobilisierung von Chrom zeigt keinen Einfluß der Bakterien. Sie ist gegenüber dem Krustenmaterial etwas verstärkt und damit gering pH-abhängig. Kupfer wird deutlich schwächer gelaugt, da es unter steigenden pH-Bedingungen immer schlechter löslich wird. Im Vergleich zu dem sterilen Ansatz ist seine Mobilisierbarkeit unter bakteriellem Einfluß aber erhöht.

Blei wird, obwohl es als schwer mobilisierbar gilt, deutlich besser gelöst als im Ansatz des Krustenmaterials HB 2. Bakterieller Einfluß scheint dagegen die Mobilisierbarkeit von Blei zu behindern. TORMA (1977) beschreibt die Oxidierung von Bleiglanz (PbS) durch *T. ferrooxidans*. Die Werte für Strontium zeigen keinen Einfluß der zugesetzten Bakterien. Auch Vanadium ist unbeeinflusst von der Gegenwart der *Thiobacillen*, ist aber unter den hier herrschenden pH-Bedingungen deutlich besser mobilisierbar als im Krustenmaterial.

Die höheren Mobilisierungsgrade von Arsen, Chrom, Blei, Strontium und Vanadium im Vergleich zum Krustenmaterial HB 2 sind nicht zuletzt eine Folge der gestiegenen pH-Werte. Zink wird ebenfalls zu einem erheblich höheren Grad mobilisiert als im Krustenmaterial. Die dreimal so starke Mobilisierung unter beimpften (3 %) als unter sterilen Verhältnissen macht die Wirkung der *Thiobacillen* deutlich.



	Si	Al	Fe	Ti	Mn	Na	As
beimpft [%]	0,13	0,88	0,12	0,008	9,87	0,70	0,03
steril [%]	0,11	0,77	0,71	0,004	10,39	1,77	0,08
	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
beimpft [%]	0,0002	0,23	1,17	0,007	0,11	0,017	0,55
steril [%]	0,0001	0,07	0,83	0,016	0,09	0,048	0,07

Abbildung 47: Mobilisationsgrade im Krustenmaterial (HB 2) unter beimpften und sterilen Bedingungen (bezogen auf sechs Wochen Laugungsdauer).

Im Krustenmaterial weist Mangan mit Abstand den höchsten Mobilisationsgrad auf (Abbildung 47). Der Zusatz von *Thiobacillen* bringt für Mangan keine signifikante Änderung im Mobilisationsgrad.

Die Konzentration von Eisen in der sauren Lösung (pH 3) wird dagegen stark vom Vorhandensein von *Thiobacillen* beeinflusst. Aufgrund der durch bakteriellen Einfluß beschleunigten Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  fällt das mobilisierte Eisen rasch wieder aus. Folglich ist die gemessene Eisenkonzentration im Eluat des beimpften Ansatz auch unter den sauren pH-Verhältnissen fünfmal kleiner als unter sterilen Verhältnissen.

Die Mobilität von Silizium und Aluminium wird von den *Thiobacillen* nicht beeinflusst. Natrium ist im Eluat des sterilen Ansatzes doppelt so hoch konzentriert wie im beimpften Fall. Unter anderem ist dies ein Effekt der stärkeren Lösung von Feldspat unter den etwas stärker sauren Bedingungen. Der vergleichsweise mäßige Ausbringungsgrad von Natrium zeigt, daß im Krustenbereich eine Bindung nicht allein in evaporitischer Form, sondern auch an schwererlösliche Phasen vorliegt.

In auffälliger Weise werden Kupfer und Zink mobilisiert. Die Mobilisation von Kupfer ist mit rund 1 % nicht unerheblich. Eine leichte Erhöhung der Konzentration im beimpften Ansatz gegenüber dem sterilen ist feststellbar. Bei Zink fällt der Unterschied sehr deutlich aus. Liegt die Zinkkonzentration beimpft bei etwa 0,5 %, so können unter sterilen Bedingungen noch nicht einmal 0,1 % mobilisiert werden. Sowohl Kupfer-, als auch Blei- und Zinksulfide können von *T. ferrooxidans* direkt oxidiert und in Lösung gebracht werden (TORMA, 1977; VARGAS, 1988).

Von den Spuren kann Chrom unter bakteriellem Einfluß etwas besser mobilisiert werden als unter sterilen Bedingungen. Übrige Elemente sind im Fall des Krustenmaterials so gut wie nicht mobilisierbar. Die Signifikanz der Ausbringungsgrade vieler Spurenelemente ist allerdings begrenzt, weil diese Metalle im Ausgangsmaterial der Spülhalde Halsbrücke nur gering vertreten sind und damit die homogene Verteilung nicht in der gleichen Art gewährleistet ist wie bei Hauptbestandteilen.

Der Einfluß der *Thiobacillen* muß elementspezifisch als unterschiedlich bewertet werden. Ein deutlich positiver Effekt auf die Ausbringungsgrade ist bei Kupfer und besonders bei Zink zu beobachten. Inwieweit die Mobilisation von Chrom verstärkt wird, ist unsicher. Einen negativen Effekt haben *Thiobacillen* auf den Mobilisationsgrad von Eisen, teilweise üben sie ihn auch auf Blei aus. Ihr Einfluß könnte mit steigender Populationsgröße zunehmen, die Substratbedingungen sind aber derart ungünstig, daß weiteres Wachstum limitiert ist. In der Spülhalde Halsbrücke selbst ist im unverwitterten Material der Einfluß von *Thiobacillen* als gering zu bewerten, da Sauerstoffmangel herrscht und sich vielfach reduzierende bis anaerobe Bedingungen ausbilden, was sich in durchweg reduzierten Sedimentfarben niederschlägt. Der Krustenbereich ist zwar oxidiert, tiefere Bereiche der Halde aber anaerob oder zumindest nicht aufoxidiert. Dort kann, anders als in den Laugungsversuchen, ein niedriges Redoxpotential die festgestellten Mobilitäten verschieben.

Eine weitere Einflußgröße auf die Stoffmobilität ist der pH-Wert. Bei sauren pH-Verhältnissen wird die Mobilisierung von Silicium, Aluminium, Eisen, Natrium und Kupfer erhöht, während nach den vorliegenden Ergebnissen ein eher neutraler pH die Löslichkeit von Mangan, Arsen und Zink und mit Abstrichen auch von Blei, Strontium und Vanadium fördert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die sekundären Umwandlungen in der Kruste zu einer Immobilisierung von Arsen, Zink, Blei und Strontium führen können (die Messung von Arsen in der ICP-OES und der RFA ist allerdings schwierig). Im Gegenzug ist die Mobilität von Aluminium, Kupfer und Eisen in der Kruste gesteigert. Die Oxidation von Eisen durch die *Thiobacillen* leistet einen wichtigen Beitrag zur Krustenbildung.

## 4.2 Elutionsversuche an Aufbereitungsabgängen (unbeimpft)

Die in Säulenversuchen auf ihre Krustenbildungsfähigkeit hin untersuchten Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde von Salzgitter, der Spülhalde Halsbrücke, der Kiesabbrandhalde Freiberg sowie der Matchless Mine in Namibia werden weiteren Elutionsversuchen (DEV S4- und MWMP-Versuch) unterzogen, um zu klären, inwieweit solche Versuche geeignet sind, Aussagen über das Krustenbildungspotential zu machen. In den Versuchen bietet sich eine mehrmalige Elution unter

Erneuern des Wassers an, da auch in den Säulenversuchen Frischwasser zugeleitet wird. Zudem können Sättigungszustände besser vermieden werden. Neben der pH-Wert- und Leitfähigkeitsbestimmung wird in den Lösungen der Metallgehalt mittels optischer Emissionsspektroskopie mit gekoppelter induzierter Plasmaanregung bestimmt und im Vergleich mit den ursprünglichen Feststoffzusammensetzungen die Mobilisationsgrade einzelner Metalle berechnet (Versuchsbeschreibung s. Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3)

Die aus den Elutionsversuchen ermittelten Mobilisationsgrade unterschieden sich in den einzelnen Aufbereitungsabgängen deutlich (Abbildung 49). Die Mobilisationsgrade sind auf die spezifische Oberfläche von  $0,77 \text{ m}^2/\text{g}$  (Krustenmaterial der Matchless-Mine) berechnet, um eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Materialien zu ermöglichen. Die so normierten Mobilisationsgrade sind bei den Materialien der Feineisenhalde Salzgitter ( $9,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Halsbrücke Krustenbereich ( $4,91 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und Freiberg Kiesabbrandhalde ( $2,55 \text{ m}^2/\text{g}$ ) erheblich geringer als die absoluten Werte, da ihre spezifischen Oberflächen besonders hoch sind. Außer bei den hochmobilen Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine erzielen die anderen untersuchten Materialien ihre Mobilität in erster Linie über die spezifische Oberfläche. Die beiden Materialien mit den extremsten pH-Bedingungen (Feineisenhalde/Salzgitter 11,3; Matchless Kruste 1,9) zeigen die höchsten Mobilisationsgrade, wobei letztes mit 3,8 % hervorragt.

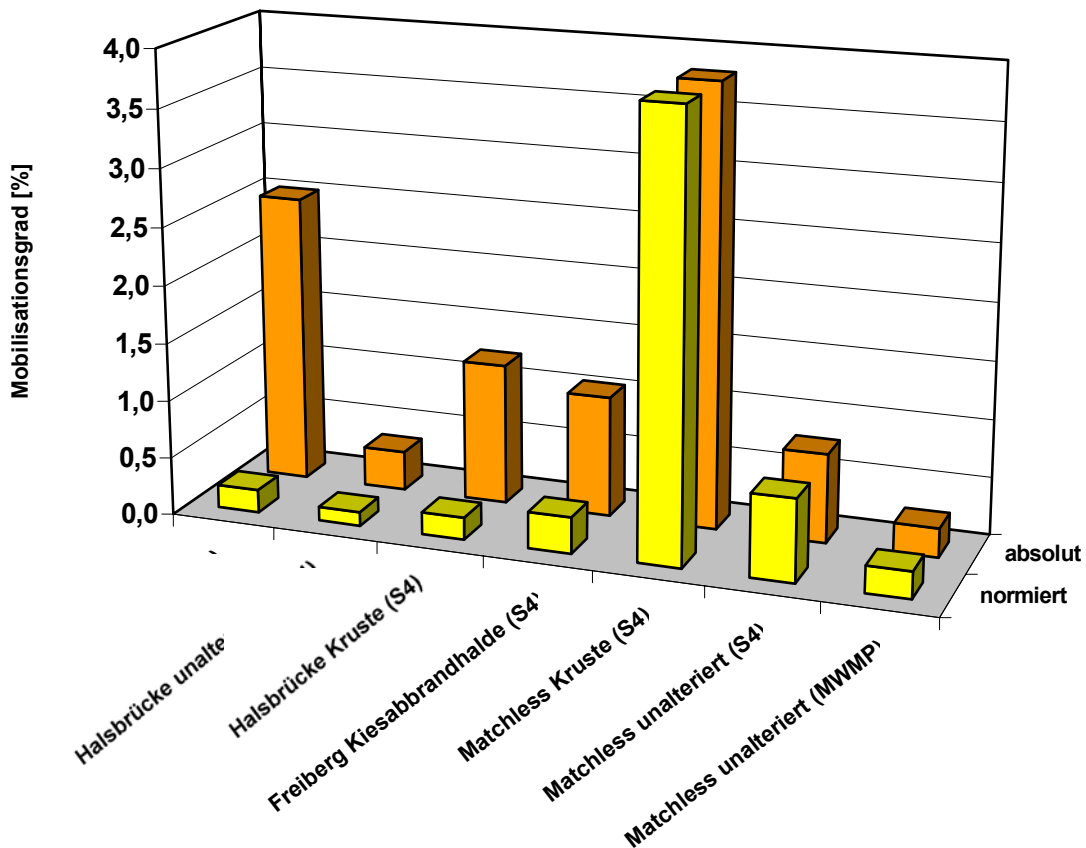


Abbildung 49: Absoluter (orange) und auf eine einheitliche spezifische Oberfläche normierter Mobilisationsgrad (gelb) in den untersuchten Aufbereitungsabgängen in DEV-S4- und MWMP-Elutionsversuchen (unalteriert = unverwittert).

Der Vergleich von unverwittertem Material zu Krustenmaterial (Halsbrücke, Matchless Mine) bestätigt die schon aus den vorhergehenden ‚Batchversuchen‘ (Abschnitt 4.1) bekannte Tendenz, daß Krustenmaterial einen höheren Mobilisationsgrad aufweist als das unverwitterte Pendant, was u. a. an den niedrigeren pH-Bedingungen, der höheren spezifischen Oberfläche (Zugänglichkeit) und an dem geringeren Kristallisationsgrad (Gelphasen) liegt.



Der mit den unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless Mine durchgeführte Vergleich der Mobilisierbarkeit von Stoffen in DEV-S4-Versuch (Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis 1:10) und MWMP-Test (1:1) ergibt, daß in letztem nur knapp der halbe Mobilisationsgrad an Metallen erzielt werden kann. Die Lösung ist im MWMP-Test stärker konzentriert und der Lösungsdruck auf das Aufbereitungsabgänge nimmt ab, was von der durchweg höheren Leitfähigkeit in der MWMP-Lösung im Vergleich zu den S4-Lösungen bestätigt wird. Der MWMP-Test ist aufgrund seines höheren Feststoff-Flüssigkeitsverhältnisses besser zum Vergleich mit den Säulenversuchen geeignet. In den Säulen ist ein geringerer Mobilisationsgrad zu erwarten, da ihr Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis noch einmal deutlich erhöht ist.

Die Angabe einer maximal löslichen Menge eines Stoffes ist theoretisch, weil das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes durch sogenannte Lösungsgenossen verschoben wird. Dabei steigt der Einfluß der Ionen mit der Ladung, ähnlich wie bei der Leitfähigkeit. Als Konsequenz der gegenseitigen Behinderung der Ionen wird die Konzentration oft mit einem Aktivitätskoeffizienten versehen, der mit steigender Konzentration abnimmt. Die Ergebnisse der Elutionsversuche sind daher als abhängig von der Anzahl und der Konzentration der Lösungsgenossen zu sehen. Komplexierung einzelner Ionen erhöht die Löslichkeit über den nach dem Löslichkeitsprodukt errechneten Wert hinaus.

#### 4.2.1 Eluierbarkeit im DEV-S4-Versuch

##### 4.2.1.1 Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde von Salzgitter

Die Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde von Salzgitter reagieren über die Versuchsdauer von drei Tagen durchweg alkalisch (Abbildung 50). Eine kontinuierliche leichte pH-Abnahme ist aber zu verzeichnen, d. h. es finden immer weniger OH<sup>-</sup>-freisetzende Reaktionen statt und die Lösungen reagieren mit dem täglichen Austausch des Wassers weniger alkalisch.

Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit von gut 5 auf etwa 1 mS·cm<sup>-1</sup> in drei Tagen beruht darauf, daß das zugeführte demineralisierte Wasser immer weniger aufkonzentriert wird, also die Laugbarkeit des Materials sich zunehmend erschöpft.

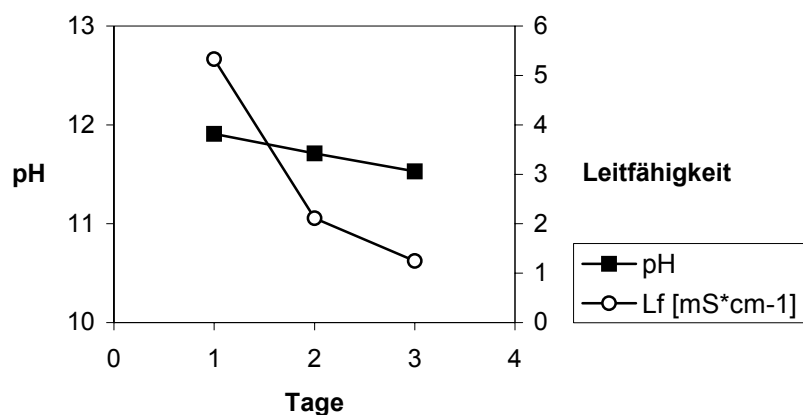


Abbildung 50: Entwicklung von pH und Leitfähigkeit (Lf) im Eluat während der dreitägigen Elution.

Aufgrund des alkalischen pH gehen nur bestimmte Metalle in Lösung (Abbildung 51). Silicium kann – im Vergleich zu den übrigen Aufbereitungsabgängen – aus dem Material der Feineisenhalde mit insgesamt knapp 3 % des ursprünglichen Gehalts im Feststoff (aufsummiert über drei Tage) vergleichsweise stark mobilisiert werden. Über drei Tage ist im Mobilisationsgrad nur eine geringe Abnahme zu verzeichnen, d. h. der laugbare Vorrat an silikatischen Verbindungen ist noch weit

davon entfernt verbraucht zu werden. Auch Aluminium wird deutlich mobilisiert und zeigt nur eine geringe Abnahme.

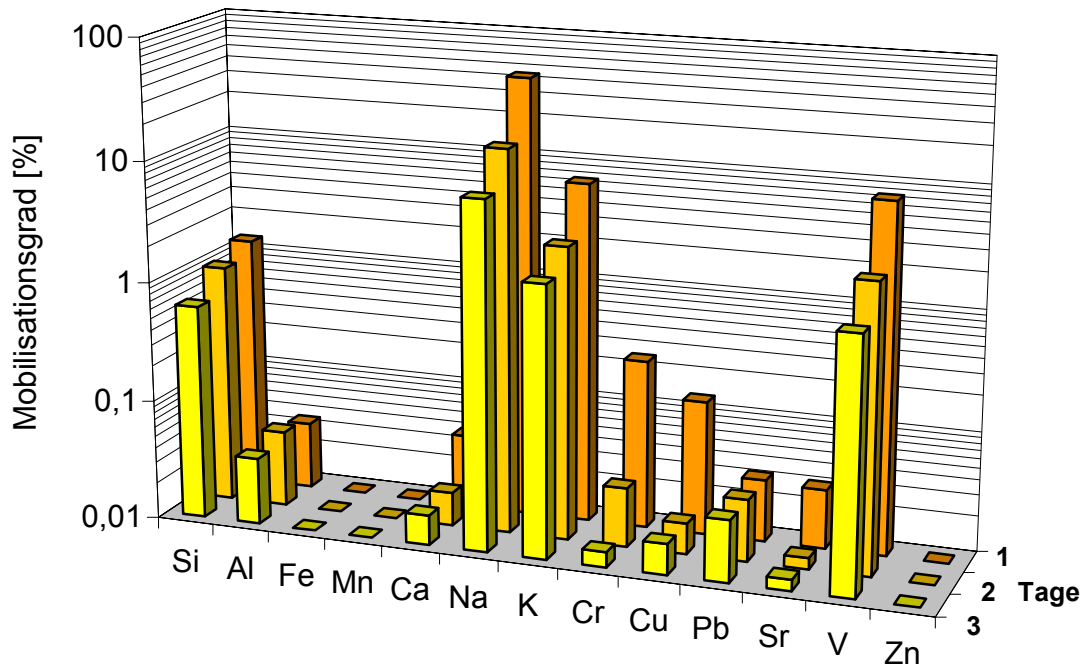


Abbildung 51: Mobilisationsgrade im Material der Feineisenhalde Salzgitter.

Fast überhaupt nicht mobil verhalten sich Eisen und Mangan. Calcium kann ebenfalls nur vergleichsweise wenig mobilisiert werden. Der hohe Calciumgehalt im Feststoff verhindert ein rasches Aufzehren des Angebots. Den höchsten Mobilisationsgrad verzeichnet Natrium, mit über 68 % der höchste Mobilisationsgrad von Natrium innerhalb der untersuchten Aufbereitungsabgänge. Die Abnahme über drei Tage fällt allerdings vergleichsweise deutlich aus. Im wesentlichen stammt das Natrium aus zur Verhüttung zugeschlagenem Soda.

Auch Kalium wird kräftig mobilisiert und weist ähnliches Verhalten auf. Chrom wird nur durchschnittlich stark mobilisiert, fällt jedoch durch eine starke Abnahme im Mobilisationsgrad über die Versuchszeit auf. Der kurzfristig laugbare Vorrat an Chromverbindungen wird offenbar fast aufgezehrt. Ähnlich verhalten sich Kupfer und Strontium, bei denen die Abnahme im Mobilisationsgrad sich aber auf geringerem Niveau stabilisieren. Kupfer und Strontium sind im Ausgangsmaterial nur gering konzentriert, wodurch die errechneten Mobilisationsgrade mit einem höheren Fehler belastet sind.

Blei ist auf niedrigem Niveau zu einem sehr konstanten Grad mobilisierbar, ist allerdings im Ausgangsmaterial ebenfalls schwach konzentriert. Vanadium fällt durch den innerhalb der Aufbereitungsabgänge höchsten Mobilisationsgrad für dieses Metall auf, der allerdings auch deutlicher Abnahme unterworfen ist. Zink wird unter den gegebenen Umständen als immobil eingestuft.

#### 4.2.1.2 Spülhalde Halsbrücke

Von der Spülhalde Halsbrücke werden Bestimmungen der Eluierbarkeit mit Wasser sowohl an unverwittertem Material, als auch an Krustenmaterial durchgeführt.

## 4.2.1.2.1 Unverwittertes Material

Das unverwitterte Material der Spülhalde Halsbrücke reagiert im DEV-S4-Versuch alkalisch, allerdings im Gegensatz zum Material der Feineisenhalde Salzgitter mit zunehmender Tendenz (Abbildung 52). Es finden also  $H^+$ -zehrende bzw.  $OH^-$ -freisetzende Reaktionen statt. Die vergleichsweise schwache Leitfähigkeit nimmt vom ersten zum zweiten Tag bereits fast auf ihr am dritten Tag erreichtes Minimum ab. Dies weist auf eine rasche Erschöpfung des laugbaren Vorrats hin.

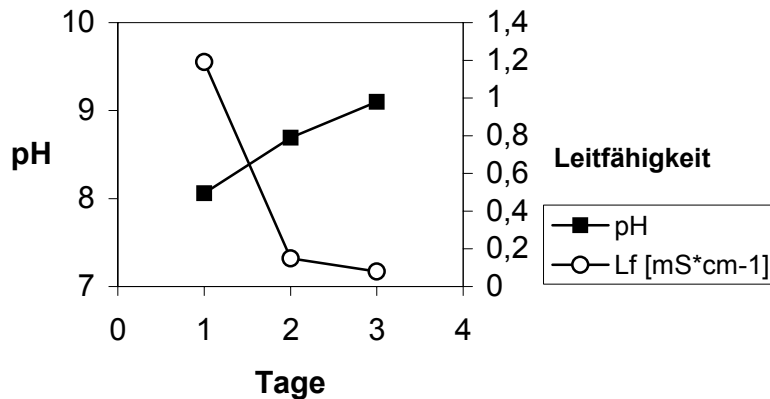


Abbildung 52: Entwicklung von pH und Leitfähigkeit (Lf) im unverwitterten Material der Halsbrücker Spülhalde während der dreitägigen Elution.

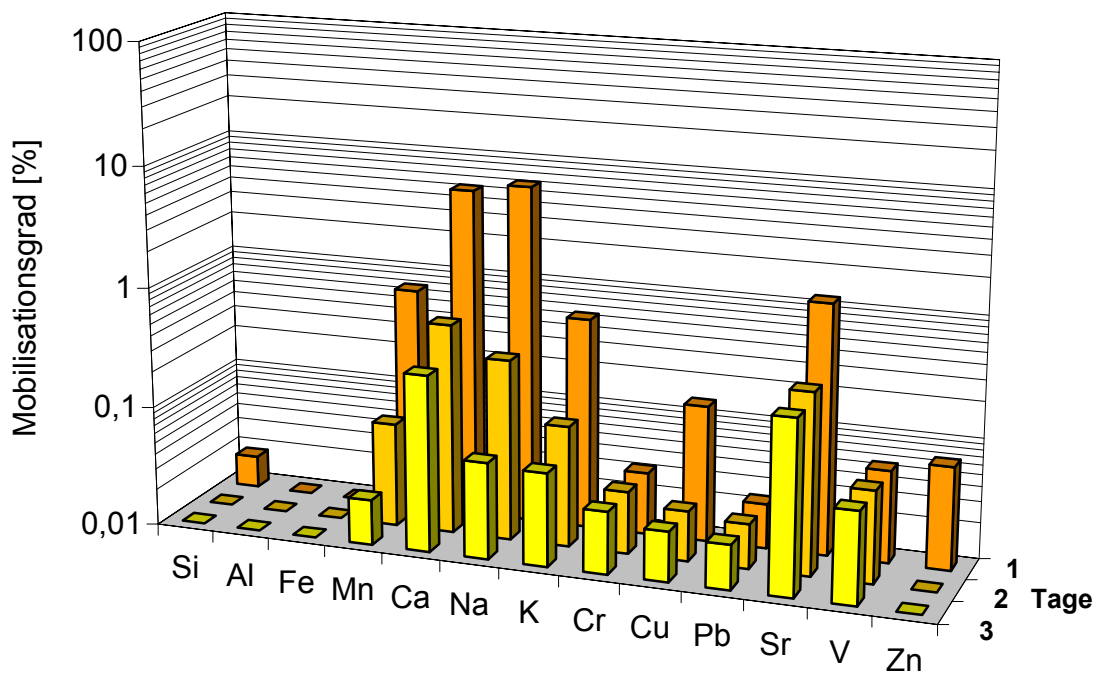


Abbildung 53: Mobilisationsgrade im unverwitterten Material der Halsbrücker Halde.

Nur zu einem geringen Ausmaß kann Silizium mobilisiert werden, dessen angreifbarer Vorrat bereits nach dem ersten Tag erschöpft ist (Abbildung 53). Aluminium und Eisen verhalten sich nicht mobil. Aufgrund der leicht weniger basischen Verhältnisse in der Lösung als bei der Feineisenhalde kann Mangan mit rund 1 % mobilisiert werden. Die starke Abnahme des Mobilisationsgrades weist auf die eingeschränkte Angreifbarkeit der Manganverbindungen hin.

Die Alkalien- und Erdalkalien sind zwar im Vergleich zu den anderen Aufbereitungsabgängen nicht übermäßig stark laugbar, treten jedoch gegenüber den übrigen Elementen hervor. Ihr angreifbarer Vorrat ist schnell erschöpft. Chrom, Blei und Vanadium werden mäßig, aber sehr konstant gelaugt, d. h. während der Versuchsdauer ist ein ausreichender Vorrat an entsprechenden Lieferanten vorhanden.

Der Mobilisationsgrad von Kupfer weist ähnlich wie im Material der Feineisenhalde Salzgitter eine deutliche Abnahme nach dem ersten Versuchstag auf. Zink kann entsprechend den herrschenden pH-Bedingungen mobilisiert werden, aber der angreifbare Zinkvorrat ist bereits nach dem ersten Tag aufgezehrt. Chrom, Kupfer und Vanadium sind im Ausgangsmaterial sehr gering konzentriert, so daß die Aussagekraft der errechneten Mobilisationsgrade beschränkt ist.

#### 4.2.1.2.2 Krustenmaterial

Die Elutionslösung des untersuchten Materials reagiert sauer (zwischen pH 5–6). Ihr pH-Maximum erreicht sie am zweiten Versuchstag (Abbildung 54). Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt im Laufe des Versuchs ab, wobei die negative Steigung der Kurve sich zum dritten Tag hin versteilt, da am ersten und zweiten Versuchstag noch ein größeres Laugungspotential vorhanden ist. Die absoluten Werte für die Leitfähigkeit in der Elutionslösung liegen aufgrund der gesteigerten Löslichkeit des Krustenmaterials beträchtlich höher als im unverwitterten Material, was von den errechneten Mobilisationsgraden (Abbildung 55) bestätigt wird.

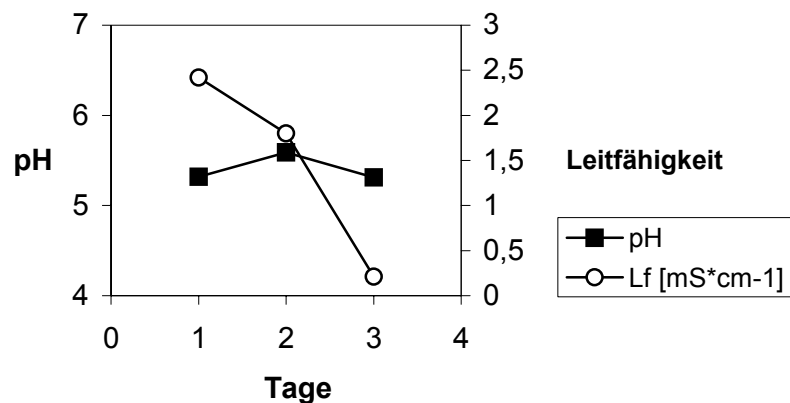


Abbildung 54: Entwicklung von pH und Leitfähigkeit (Lf) im Krustenmaterial der Halsbrücker Halde.

Im Vergleich zu den unverwitterten Aufbereitungsabgängen aus Halsbrücke weisen bis auf Natrium, Kalium und Strontium alle Elemente einen gesteigerten Mobilisationsgrad auf. Silicium ist etwas stärker mobilisierbar und auch noch am zweiten und dritten Tag schwach in der Lösung vertreten. Aufgrund der sauren pH-Bedingungen kann auch zu einem geringen Grad Aluminium in Lösung gehen. Eisen bleibt immobil, während Mangan mobilisiert werden kann.

Die Alkalien und Erdalkalien werden deutlich, im Falle von Calcium sogar kräftig, mobilisiert. Calcium weist auch am zweiten Versuchstag noch fast denselben Mobilisationsgrad auf wie am ersten Tag. Der etwas geringere Mobilisationsgrad von Natrium, Kalium und Strontium im Vergleich zum unverwitterten Material derselben Halde zeigt, daß diese Elemente zum Teil in schwerer löslichen Verbindungen gebunden sind.

Die Metalle Chrom, Kupfer, Vanadium und Zink sind gegenüber dem unverwitterten Material zu einem höheren Grad mobilisierbar, aber meist nur mäßig stark. Zink fällt durch seinen vergleichsweise kräftigen Mobilisationsgrad von fast 3,5 % auf, der über den Versuchszeitraum rasch abfallend

erbracht wird. Blei ist ähnlich schwach, aber sehr gleichmäßig (großer Vorrat) mobilisierbar. Chrom, Kupfer und Vanadium sind im Ausgangsmaterial nur mäßig konzentriert.

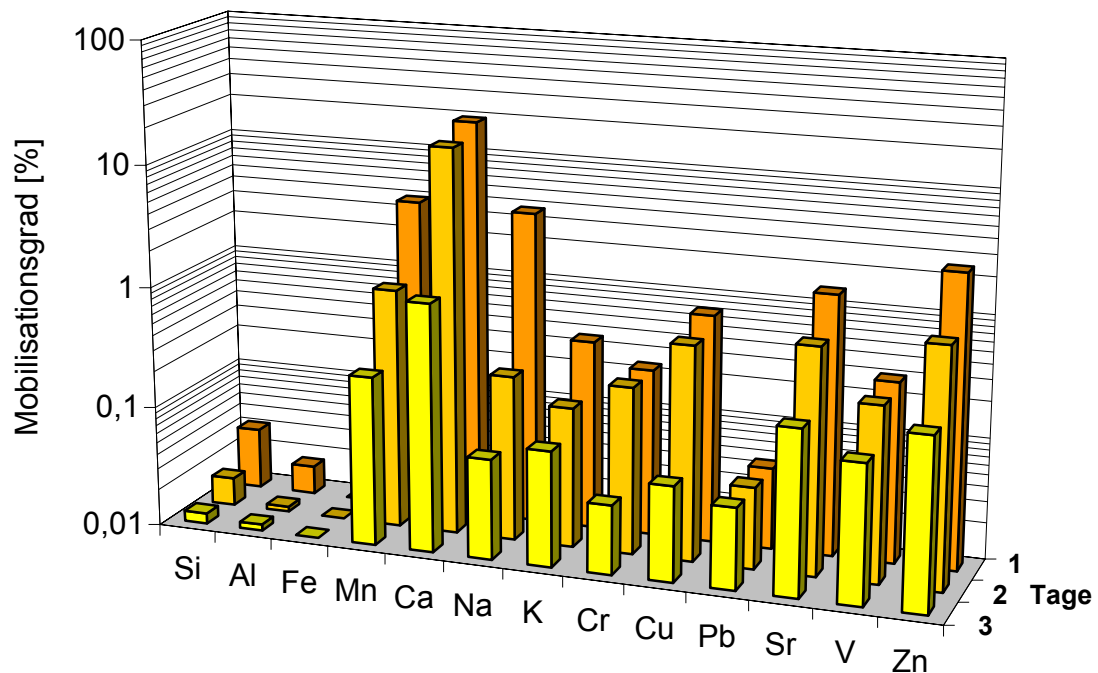


Abbildung 55: Mobilisationsgrade im Halsbrücker Krustenmaterial.

#### 4.2.1.3 Kiesabbrandhalde Freiberg

Das schwach sauer reagierende Material der Kiesabbrandhalde entwickelt im DEV-S4-Versuch zunehmend sich dem Neutralpunkt annähernde pH-Bedingungen (Abbildung 56), die  $H^+$ -zehrende Reaktionen anzeigen. Die erhöhte Leitfähigkeit nimmt während der drei Versuchstage fast linear ab.

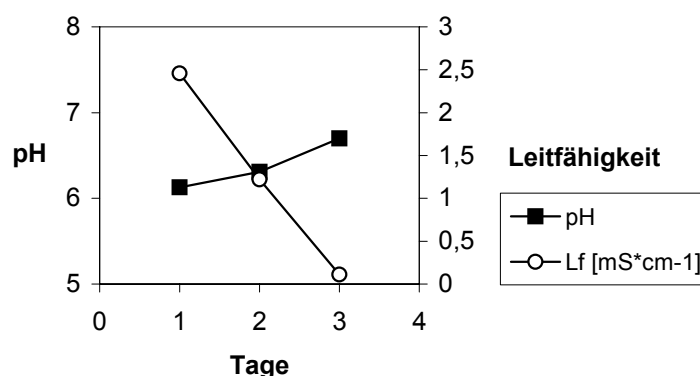


Abbildung 56: Entwicklung von pH und Leitfähigkeit (Lf) im Material der Kiesabbrandhalde Freiberg.

Aus dem Material kann Silizium nur zu einem vergleichsweise schwachen Grad mobilisiert werden, während sich Aluminium und Eisen unter den gegebenen Bedingungen praktisch überhaupt nicht lösen (Abbildung 57). Mangan geht kräftig in Lösung, der kurzfristig laugbare Vorrat an Manganverbindungen erschöpft sich aber rasch. Beim Mobilisationsgrad der Alkalien und Erdalkalien fallen besonders Calcium und Strontium durch ihre hohen Werte auf. Calcium erreicht mit rund 94 % den

höchsten Grad innerhalb der untersuchten Aufbereitungsabgänge und wird somit fast vollständig mobilisiert. Strontium weist mit etwa 33 % den höchsten Mobilisationsgrad für Strontium in allen Materialien auf. Natrium und Kalium werden nur durchschnittlich bis schwach mobilisiert.

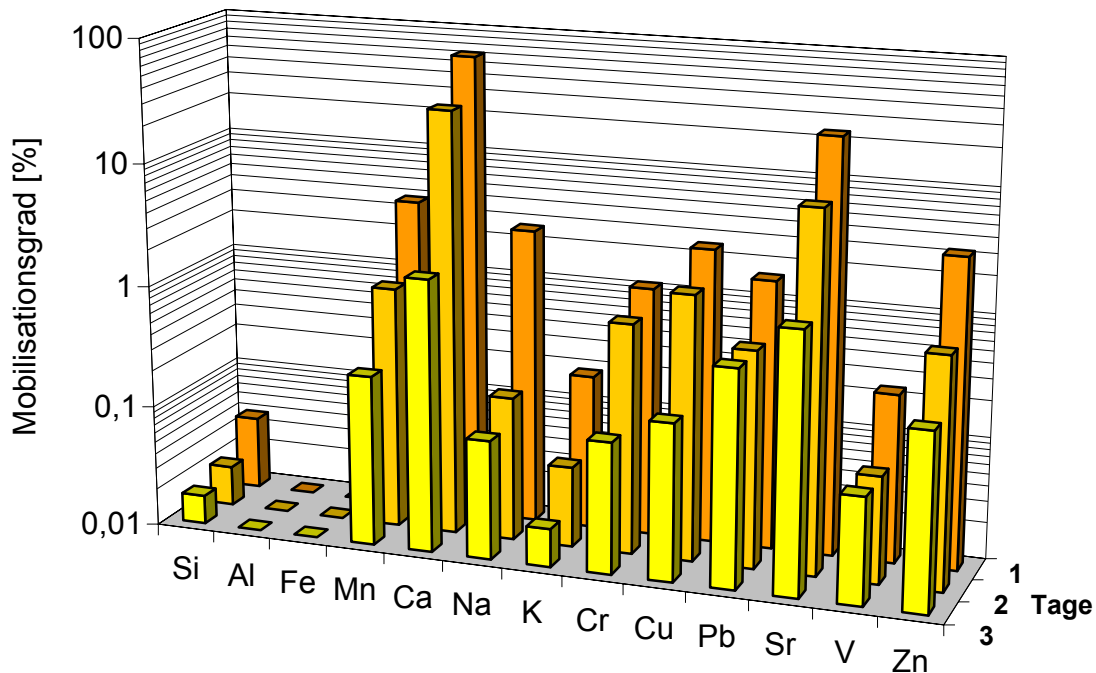


Abbildung 57: Mobilisationsgrade im Material der Kiesabbrandhalde Freiberg.

Die Metalle Blei, Chrom, Kupfer, Vanadium und Zink sind alle vergleichsweise deutlich bis kräftig mobilisierbar.

#### 4.2.1.4 Matchless Mine, Namibia

Von den aufgehaldeten Flotationsabgängen steht Probenmaterial sowohl von der Kruste, als auch aus dem unverwitterten Bereich der Halde zur Verfügung.

##### 4.2.1.4.1 Krustenmaterial

Das Krustenmaterial reagiert stark sauer (Abbildung 58). Selbst am 3. Versuchstag beträgt die Leitfähigkeit noch über  $2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Das Mobilisationspotential ist so hoch, daß voraussichtlich auch bei Weiterführung der Elution noch bemerkenswerte Mengen Material in Lösung gehen würden.

Die pH-Bedingungen führen zu einem sehr starken Mobilisationsgrad fast aller Elemente (Abbildung 59). Nur Silicium und Vanadium bleiben eher durchschnittlich, während Kalium sogar mit der Besonderheit aufwartet, im Laufe des Versuchszeitraums seine Mobilität zu steigern. Verbindungen, in denen Kalium gebunden ist, sind anfänglich schlecht zugänglich, aber die Zugänglichkeit wächst durch Weglösen umgebender Phasen und durch Steigerung der spezifischen Oberfläche an.

Sowohl Aluminium, als auch Eisen, das sich unter den sauren pH-Bedingungen mobil verhält, werden kräftig mobilisiert. Wie auch bei Mangan, dessen Mobilisationsgrad im Versuchszeitraum starkem Rückgang unterworfen ist, ist der kurzfristig laugbare Vorrat an aluminium- und eisenhaltigen Phasen rasch aufgebraucht. Aluminium ist in Muskowit-Illit und Chlorit, Eisen in Chlorit, Jarosit, Limonit, Pyrit, Chalkopyrit und Ilmenit enthalten. Die Erdalkalien Calcium und Strontium hingegen, gleichwohl stark bis kräftig mobilisierbar, sind über die drei Tage Elutionsdauer stets zu

fast demselben Grad mobilisierbar. Natrium ist zwar kräftig mobilisierbar, der kurzfristig verfügbare Vorrat erschöpft sich jedoch schnell.

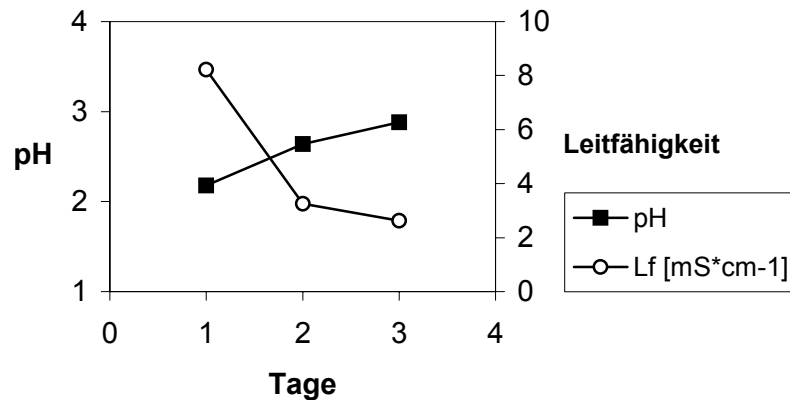


Abbildung 58: Entwicklung von pH und Leitfähigkeit (Lf) im Krustenmaterial von der Matchless-Mine.

Chrom (11,5 %), Kupfer (38,5 %) und Zink (52 %) sind im Krustenmaterial der aufgehaldeten Flotationsabgänge der Matchless Mine im Vergleich mit allen anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aufbereitungsabgängen am stärksten mobilisierbar, erschöpfen sich jedoch auch schnell. Blei, Strontium und Vanadium sind hingegen mit einem vergleichsweise konstanten bzw. nur gering schwankenden mäßig bis deutlichem Mobilisationsgrad vertreten.

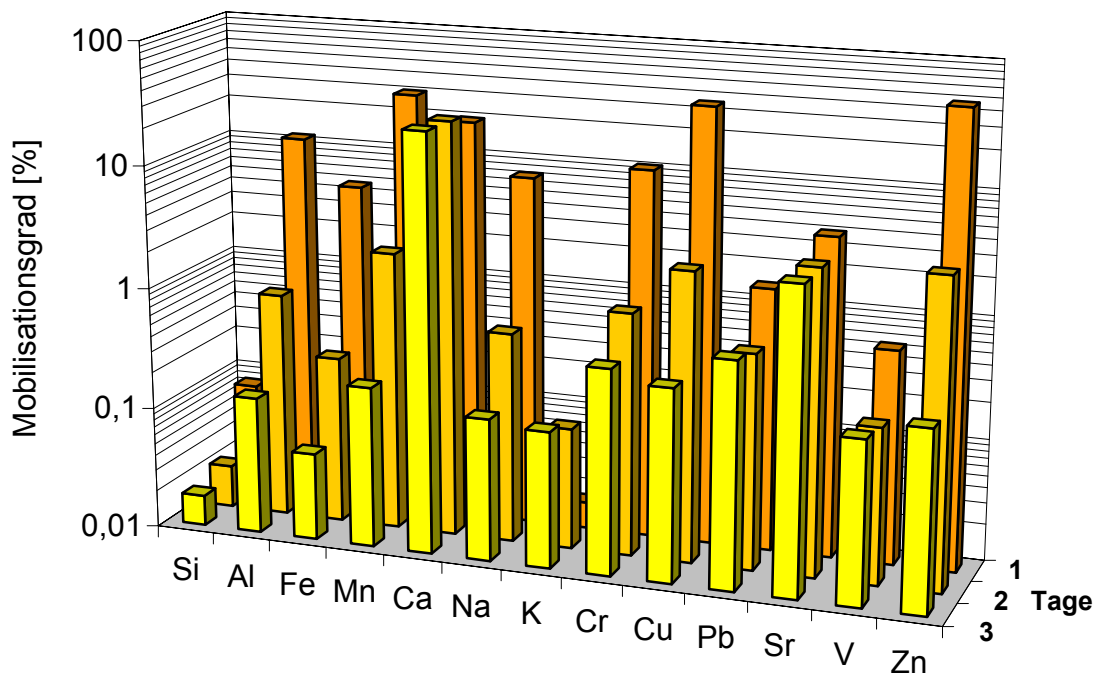


Abbildung 59: Mobilisationsgrade im Krustenmaterial der Matchless Mine.

#### 4.2.1.4.2 Unverwittertes Material

Im unverwitterten Material steigen während des dreitägigen Versuchs die pH-Verhältnisse vom fast neutralen bis ins alkalische Milieu, d. h., es finden  $H^+$ -zehrende Prozesse statt (Abbildung 60). Die Leitfähigkeit sinkt rapide ab und ist auch absolut erheblich niedriger als die im Krustenmaterial

gemessene. Mit der Leitfähigkeit korrelieren die durchweg geringeren Mobilisationsgrade (Abbildung 61).

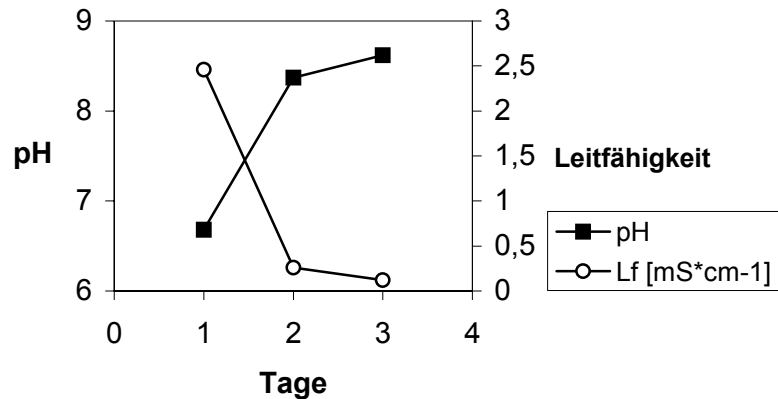


Abbildung 60: Entwicklung von pH und Leitfähigkeit (Lf) im unverwitterten Material der Matchless-Mine.

Silicium ist im Vergleich zum Krustenmaterial erheblich schwächer mobilisierbar. Es tritt nur am ersten Versuchstag in Erscheinung. Aluminium und Eisen erweisen sich hier als praktisch immobil. Ein Gutteil des Eisen im unverwitterten Material ist in Pyrit gebunden, der in dem Versuchszeitraum kaum oxidiert werden kann. Mangan verhält sich mobil, der kurzfristig angreifbare Vorrat erschöpft sich aber schnell.

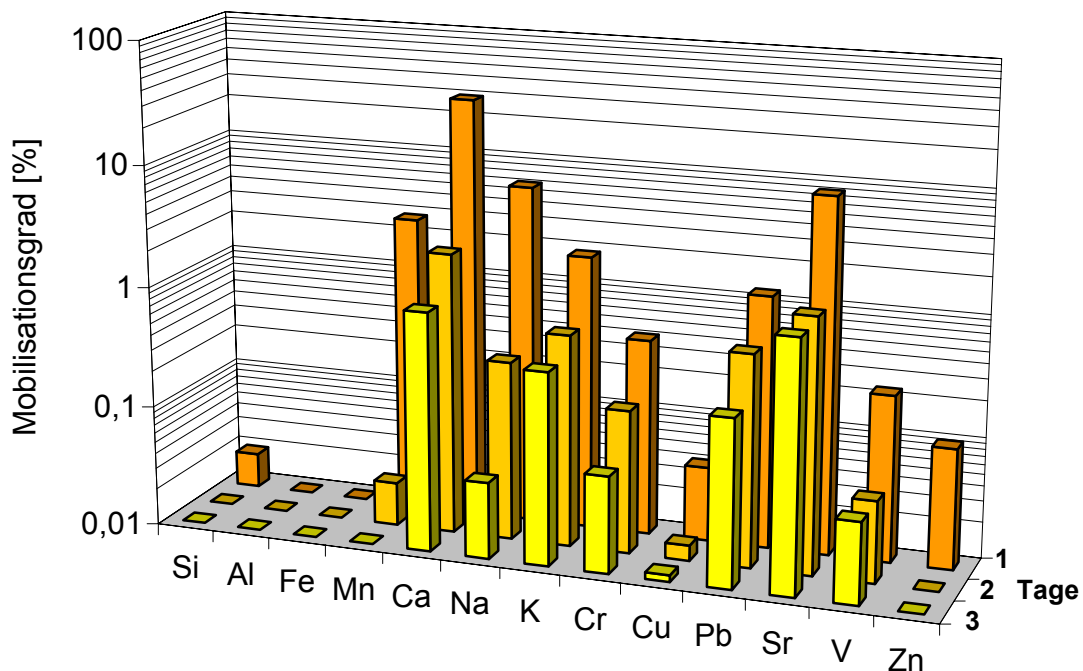


Abbildung 61: Mobilisationsgrade im unverwitterten Material der Matchless-Mine.

Kräftig mobilisiert werden die Erdalkalien Calcium und Strontium, wobei letztes im Ausgangsmaterial nur schwach konzentriert ist. Die Alkalien sind schlechter mobilisierbar, wobei sich der laugbare Natriumvorrat besonders rasch verbraucht. Chrom und Vanadium gehen nur durchschnittlich bis schwach in Lösung, während Kupfer, im Ausgangsmaterial vergleichsweise hochkonzentriert, nur äußerst gering mobilisiert werden kann.

Blei hingegen ist wie im Krustenmaterial deutlich mobil, so daß nahelegt, Blei liegt hier wie dort in vergleichsweise leichtlöslicher Form vor. Mit der Bildung von Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) würde Blei praktisch



immobilisiert werden. Die Mobilität von Zink verhält sich sehr pH-abhängig. Unter den gegebenen Bedingungen kann Zink nur am ersten Tag schwach in Lösung gehen.

Die deutlich schwächere Mobilisierbarkeit von Kupfer und Zink im Vergleich zum verwitterten Material beruht vor allem auf mineralogischen Unterschieden. Im unverwitterten Material nur in Form von Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ) bzw. Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) gebunden, treten im verwitterten Material ein Anteil an kupfer- und zinkhaltigen Phasen auch als (röntgenamorphe) Sulfate auf. Da diese sekundären Sulfate sehr leicht löslich sind, ergeben sich höhere Mobilisationsgrade im verwitterten Material der Matchless-Mine. Auch sekundäre Eisenphasen (Jarosit, Limonit) können unter den sauren pH-Bedingungen zum Teil wieder gelöst werden und sorgen für einen hohen Mobilisationsgrad an Eisen im verwitterten Material.

#### 4.2.2 Eluierbarkeit im MWMP-Versuch

##### 4.2.2.1 Unverwittertes Material

Ein weiterer Elutionsversuch, durchgeführt in Anlehnung an den **M**eteoritic **W**ater **M**obility **P**rocedure-Versuch, erfolgt an demselben unverwitterten Material der Matchless Mine, mit dem der DEV-S4-Versuch durchgeführt wird, um das Elutionspotential beider Verfahren vergleichen zu können.

Es setzen nicht derart starke  $\text{H}^+$ -verbrauchende Reaktionen ein. Der pH steigt vom schwach sauren Bereich nur leicht in die Nähe des Neutralpunktes (Abbildung 62). Hingegen ergibt die Messung der Leitfähigkeit schon zu Anfang höhere Werte, die während des Versuches nur langsam absinken, da das Mobilisationspotential noch nicht erschöpft ist.

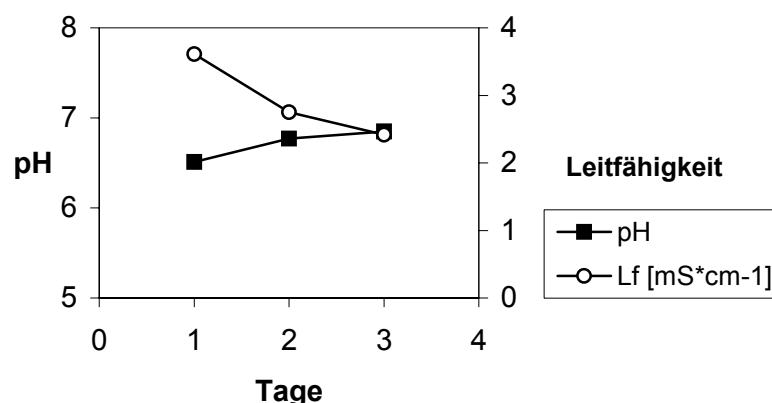


Abbildung 62: Entwicklung von pH- und Leitfähigkeit (Lf) im MWMP-Versuch am unverwitterten Material der Matchless-Mine.

Im MWMP-Versuch sind neben Aluminium und Eisen auch Silizium und Kupfer kaum mobilisierbar (Abbildung 63). Der kurzfristig laugbare Manganvorrat verbraucht sich zwar nicht derart schnell wie im DEV-S4-Versuch, liegt aber absolut etwas tiefer. Auch das noch am stärksten mobilisierbare Element, Calcium, weist beträchtlich geringere Grade als im DEV-S4-Versuch auf, wird aber sehr gleichmäßig gelaugt. Auch die anderen Alkali- und Erdalkalielemente Natrium, Kalium und Strontium verhalten sich ähnlich. Die übrigen untersuchten Schwermetalle Chrom, Blei und Vanadium sind, von Zink abgesehen, zwar nur zu einem schwächeren Grad mobilisierbar als im DEV-S4-Versuch, geben jedoch über den Versuchszeitraum insgesamt ein gleichmäßigeres Bild, da noch genügend mobilisierbares Material verfügbar ist. Zink ist etwas schlechter mobilisierbar, gleichwohl ist der Vorrat des Zinklieferanten Sphalerit bereits am zweiten Tag erschöpft.

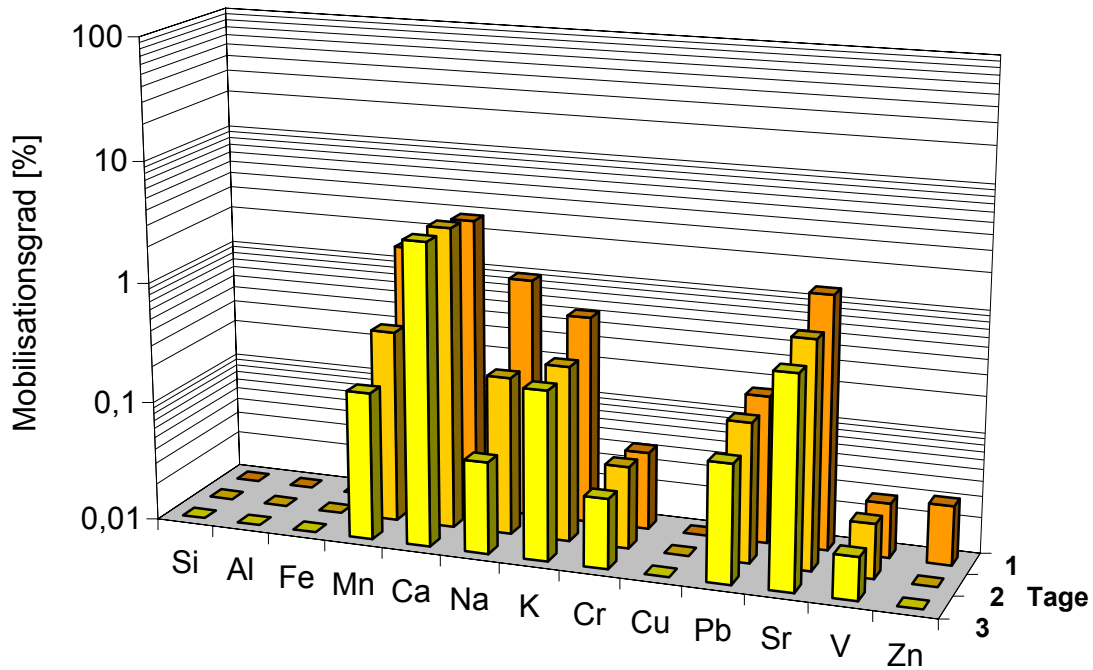


Abbildung 63: Mobilisationsgrade im MWMP-Versuch am unverwitterten Material der Matchless Mine.

### 4.3 Wiederauflösbarkeit der in Säulenversuchen gebildeten Krusten

Die vorangegangenen Laugungs- und Elutionsversuche zeigen, daß im Vergleich zu den unverwitterten Aufbereitungsabgängen das verwiterte Krustenpendant erheblich höhere Mobilisationsgrade aufweist. Das Krustenmaterial ist aufgrund der üblicherweise niedrigeren pH-Verhältnisse, seiner chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und nicht zuletzt aufgrund des höheren kolloidalen Anteils mobiler.

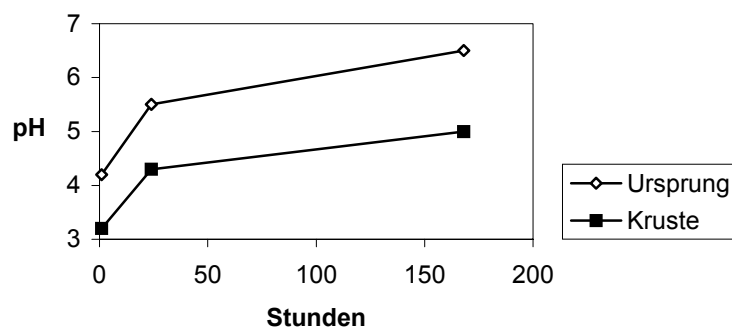


Abbildung 64: Entwicklung der pH-Werte in den Laugungsflüssigkeiten von Krustenmaterial und unverwitterten Aufbereitungsabgängen nach 1 Stunde, 1 Tag und 1 Woche Versuchsdauer.

In Ergänzung zu den vorangegangenen Versuchen wird die Wiederauflösbarkeit einer frischen, im Säulenversuch gebildeten Kruste untersucht (Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.1.3.8). Ein dazu verwendeter S4-Test (unbeimpft, unsteril) wird hinsichtlich der Laugungsdauer abgewandelt. Zur Simulation von kurzzeitigen Niederschlagsereignissen wird das Material nur 1 Stunde lang gelaut, für mittel- und langfristige Ereignisse dasselbe Material für eine Versuchsdauer von einem Tag und schließlich von einer Woche wieder eingewogen (sonst: jede Stufe = 1 Tag). Die pH-Verhältnisse steigen im Laufe des Versuches durch das erneute Versetzen mit Frischwasser, liegen aber beim Krustenmaterial immer 1-2 Einheiten unter denen des ursprünglichen Materiales, sind also deutlich saurer (Abbildung 64).

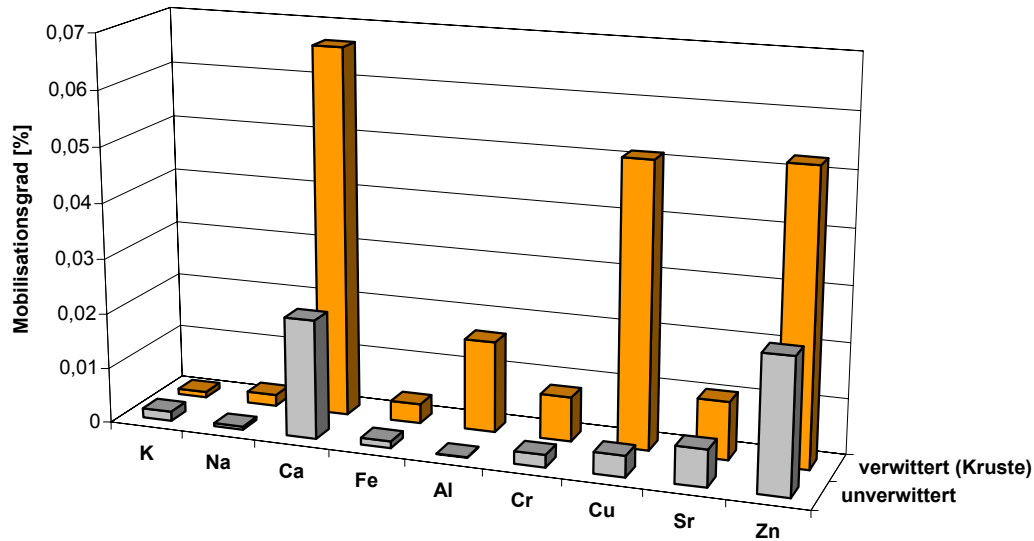


Abbildung 65: Mobilisationsgrade im unverwitterten Ausgangsmaterial und in der gebildeten Kruste („verwittert“) im gesamten Laugungszeitraum von einer Woche.

Die erzielten Mobilisationsgrade sind im Fall der Kruste auch hier meist um ein vielfaches höher als beim Ausgangsmaterial, für das unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine verwendet werden (Abbildung 65). Besonders trifft dies auf Aluminium (und Kupfer) zu, wofür neben den erniedrigten pH-Verhältnissen in der Kruste offenbar die Bildung von mobilerem Alunogen ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) verantwortlich ist, wie andere Ergebnisse nahelegen. Von den untersuchten Stoffen ist nur Kalium weniger mobil als im unverwitterten Ausgangsmaterial.

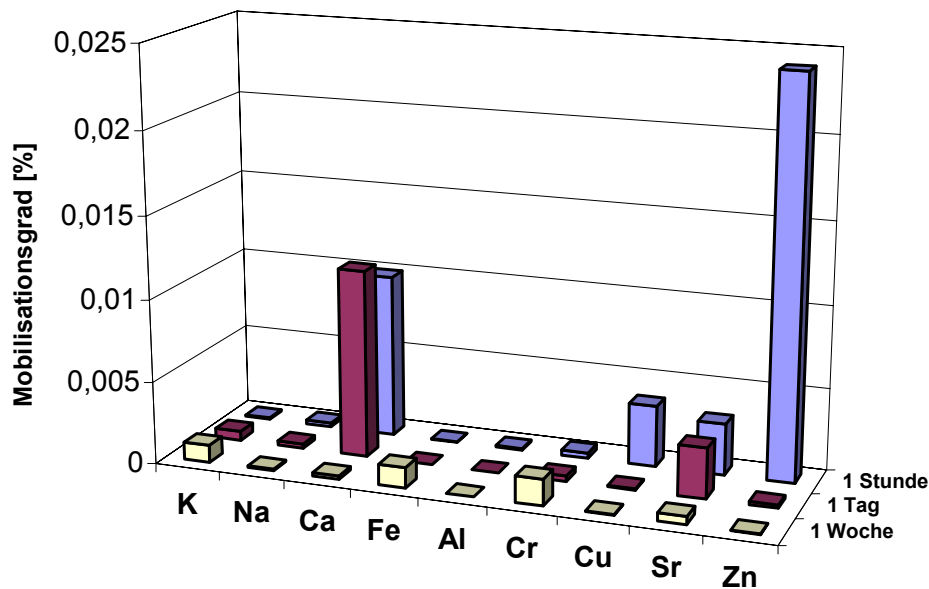


Abbildung 66: Mobilisationsgrade über 1 Stunde, 1 Tag und 1 Woche Versuchsdauer im unverwitterten Ausgangsmaterial (Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine).

Das Mobilisationsverhalten der Stoffe differenziert sich in der dreistufigen Versuchsdauer über 1 Stunde, 1 Tag und 1 Woche. Weitgehend immobil im unverwitterten Ausgangsmaterial sind Natrium und Aluminium (Abbildung 66). Die übrigen Stoffe lassen sich in zwei Gruppen unterscheiden: Stoffe, die nur kurz- und mittelfristig zur Verfügung stehen (Calcium, Kupfer, Strontium und Zink) sowie Stoffe, die erst langfristig mobilisiert werden, was auf Kalium, Eisen und Chrom zutrifft. Der

Mobilisationsgrad von Eisen ist in zwei Maxima getrennt (1 Stunde:  $3 \cdot 10^{-5}$  %, 1 Tag:  $1 \cdot 10^{-7}$  %, 1 Woche:  $1 \cdot 10^{-3}$  %), was auf mindestens zwei eisenhaltige Phasen weist, die zu unterschiedlichen Zeiten zusammenbrechen (in den unverwitterten Aufbereitungsabgängen sind röntgendiffraktometrisch Ilmenit, Magnetit, Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Limonit und Hämatit nachgewiesen).

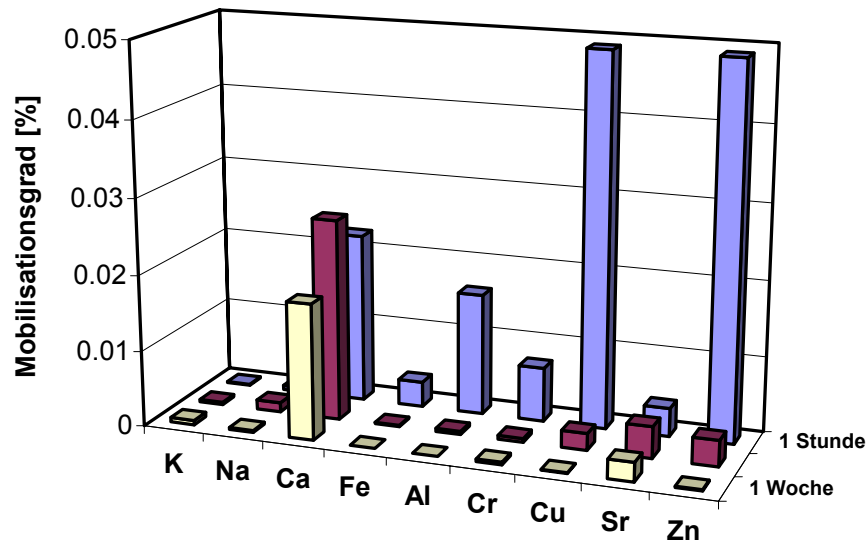


Abbildung 67: Mobilisationsgrade über 1 Stunde, 1 Tag und 1 Woche in der im Säulenversuch aus unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine gebildeten Kruste.

Die aus demselben Material im Säulenversuch gebildete Kruste immobilisiert nur Kalium, während alle übrigen Elemente höhere Mobilisationsgrade aufweisen (Abbildung 67). Über die Versuchsdauer hinweg mehr oder minder gleichmäßig mobilisierbar sind Calcium und Strontium. Dies kann an mäßiger Zugänglichkeit und Löslichkeit der Phasen liegen (spezifische Oberfläche, Verwachsungen), welche Stoffe nur langsam freigeben, aber auch an Sättigungserscheinungen der Lösung, was im Falle von Calcium naheliegt. Eisen, Aluminium, Chrom, Kupfer und Zink sind bereits kurzfristig mobilisierbar.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

Als wesentliches Laborverfahren zur Untersuchung der in Bergbauhalden ablaufenden Vorgänge werden Säulenversuche angestellt, in denen die Stoffmobilisation und die Krustenbildung simuliert werden (Abbildung 68). Die Versuchsbedingungen sind insoweit idealisiert, daß die Anzahl verschiedener Einflüsse reduziert wird.



Abbildung 68: Zur Untersuchung der Krustenbildung im Labor werden Säulenversuche in einer beheizbaren Klimakammer durchgeführt. Die mittlere und rechte Säulengruppe auf der Abbildung sind mit Lüftern ausgestattet, die einen Luftstrom erzeugen (s. Abschnitt 5.2).

In den folgenden Säulenversuchen werden wesentliche Parameter untersucht, die die Krustenbildung steuern. Zu diesen Größen gehört die mineralogische und chemische Zusammensetzung, der mit Versuchen mit sulfidischen Erzkonzentraten und mit verschiedenen Aufbereitungsabgängen Rechnung getragen wird, neben der Dynamik der Prozesse. Desweiteren werden der Einfluß der klimatischen Parameter Luftbewegung, Temperatur und Niederschlagshäufigkeit untersucht. Den Einfluß der Korngröße schätzte CANTIN (2001) ab.

Zur Beschleunigung der krustenbildenden Vorgänge wird das verwendete Material gemahlen und die Versuche in den meisten Fällen unter einer erhöhten Temperatur von 45° C durchgeführt, wodurch der Flüssigkeitsdurchsatz über die Verdunstungsrate und die Reaktivität des Materials angehoben werden können. Die Versuchsbeschreibungen sind in Abschnitt 2.1.3 zusammengefaßt.

Neugebildete, sekundäre Phasen, die häufig in einem kolloidalen bzw. gelartigen, wasserreichen Zustand vorliegen (RAMMLMAIR, 1996), inkrustieren und verfestigen den Kornverband. Im besonders durchflußwirksamen Kern der Säulen, der vor Lichteinfluß und übermäßigem Sauerstoffzutritt durch die Folie hindurch geschützt ist, wird vielfach eine sekundäre dunkle Verfärbung beobachtet, die sich häufig bei Ofentrocknung braun verfärbt. Dabei handelt es sich um kolloidale, möglicherweise reduzierte Verbindungen. Erst bei Erreichen der oberflächlichen Kruste werden diese mobilen Phasen endgültig aufoxidiert. Bei fortschreitender Entwässerung und Kristallisation werden die neugebildeten Phasen zunehmend immobilisiert. Die gebildeten Krusten wirken über den Versuchszeitraum nicht insoweit verdunstungsbehindernd, daß der Wasserverbrauch reduziert wird.

## 5.1 Dynamik der Krustenbildung

Zur Untersuchung der Dynamik der Krustenbildung werden 5 gleichartig befüllte Säulen (Quarzsand + Material der Feineisenhalde aus Salzgitter, 1:5 mit Quarzsand verdünnt) nach unterschiedlicher Versuchsdauer von 7, 15, 30, 44 und 71 Tagen untersucht (Versuchsaufbau Abschnitt 2.1.3.1).

Da die Stoffmobilitätsprozesse in einer Säule nicht zerstörungsfrei untersucht werden können, werden die 5 Säulen als zeitlich verschobene Stadien einer einzigen Säule interpretiert. Eine Alternative bietet die Untersuchung der Dynamik der Stoffmobilitätsprozesse einer einzigen Säule mit Hilfe der in-situ – Röntgenfluoreszenzanalyse (*Itrax<sup>®</sup> Geoscanner*), die zerstörungsfrei vor sich geht.

### 5.1.1 Wasserverbrauch

Der Wasserverbrauch der 5 Säulen ist von einer 2-3tägigen Sättigungsphase gekennzeichnet, in der sich die trockenen Säulen gemäß dem Pegelstand und den oberhalb der wassergesättigten Zone wirksamen kapillaren Kräften mit Wasser füllen. Anschließend wird ein stationärer Zustand erreicht, in welchem sich Wasserverbrauch und Verdunstung im Gleichgewicht befinden (Abbildung 69).

Die Wasserverbräuche einerseits der 7 Tage und der 44 Tage laufenden Säulen und andererseits der 15 Tage und 71 Tage laufenden Säulen kommen auf demselben Niveau zu liegen, während der Wasserverbrauch der 30 Tage betriebenen Säule eine Mittelstellung einnimmt. Die Unterschiede lassen sich u. a. auf Befüllungsinhomogenitäten zwischen den Säulen zurückführen. Somit kann im Vergleich der 5 Säulen abschätzungsweise mit einer Abweichung von rund 10-15 % gerechnet werden, was bei der Interpretation der Analysendaten berücksichtigt werden muß.

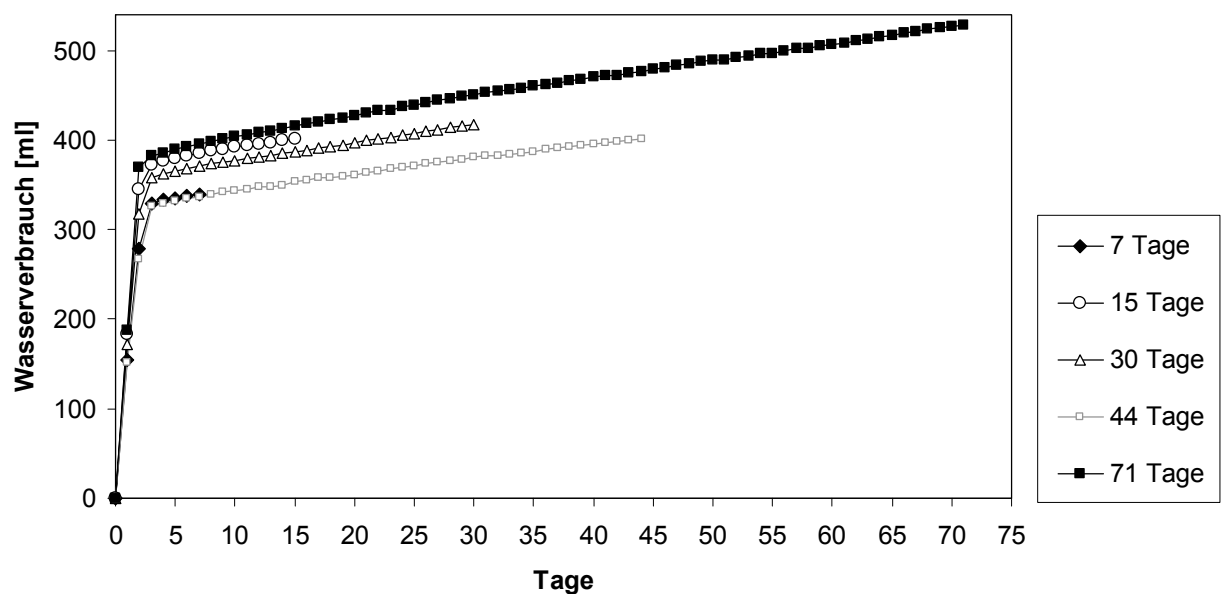


Abbildung 69: Wasserverbrauch der Säulen (Summenkurven).

### 5.1.2 Analyse der Säulen

Die Krustenbildungsprozesse werden besonders durch die Entwicklung des Natrium- und des Schwefelgehaltes, des Glühverlustes und der spezifischen Oberfläche in den fünf Säulen charakterisiert (Abbildung 70). Aus dem verwendeten Material können in größerem Umfang ‚leichte‘ Elemente mobilisiert werden.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

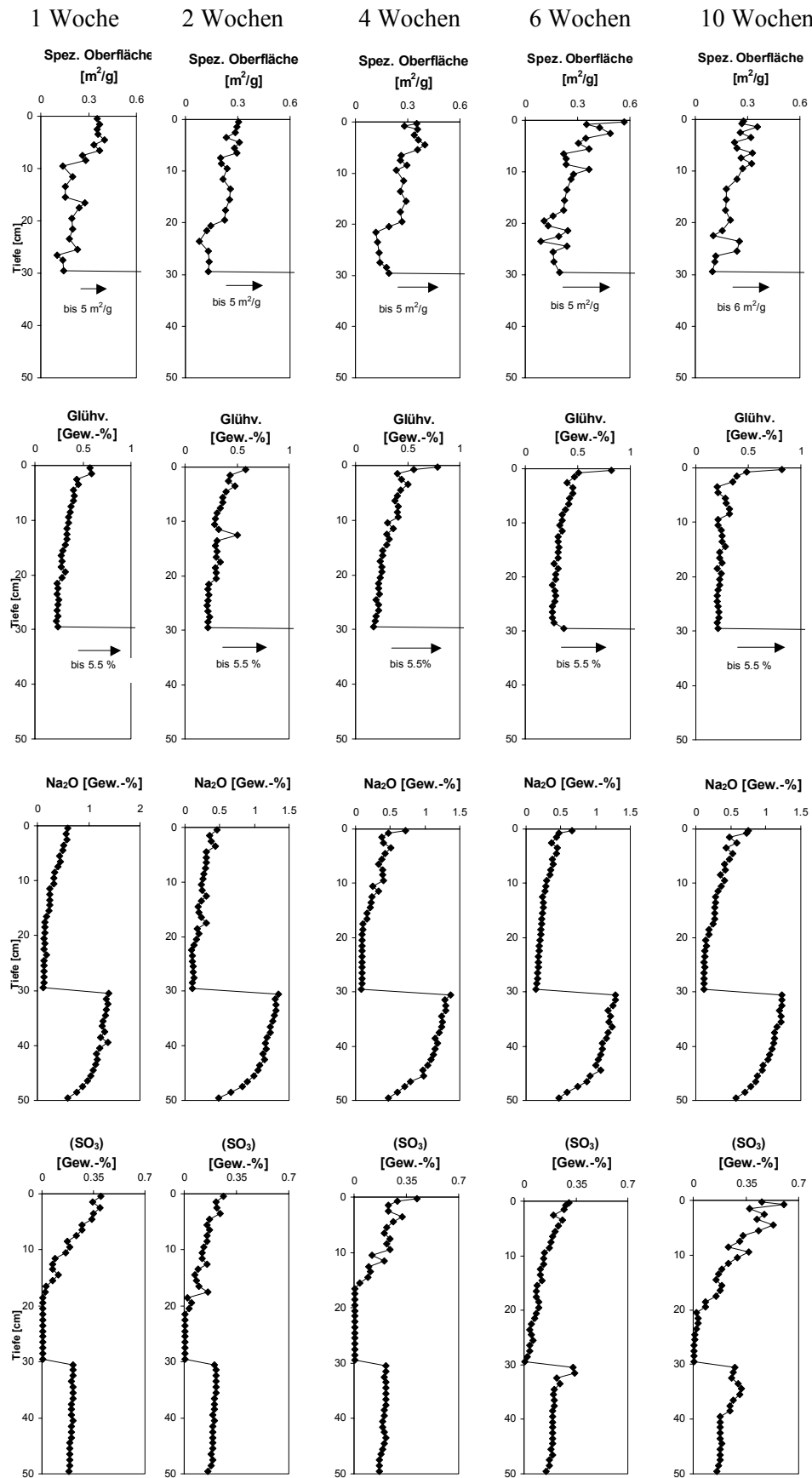


Abbildung 70: Entwicklung der spezifischen Oberfläche, des Glühverlustes, des Natrium-Gehaltes und des Schwefel-Gehaltes in den fünf Säulen nach 1, 2, 4, 6 und 10 Wochen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).

Der Schwefelgehalt (berechnet als  $\text{SO}_3$ ) erfährt von der ersten bis zur letzten Woche eine mehr oder minder kontinuierliche Steigerung in der Quarzsandauflage (ursprünglich:  $< 0,01$  Gew.-%  $\text{SO}_3$ ), abgesehen von Befüllungsinhomogenitäten. In der Kruste werden jeweils die höchsten Werte erreicht. Nach 71 Tagen ist dort rund  $0,65$  Gew.-%  $\text{SO}_3$  röntgenfluoreszenzanalytisch nachweisbar. Der Schwefel liegt dort in oxidiert Form vor, da er während des Präparierens der Schmelztabletten nicht in dem Maße flüchtig reagiert wie sulfidisch gebundener Schwefel, welcher verstärkt im unteren Abschnitt der Säulen (Schlacken) vorhanden ist. Insofern ist die Differenz im gemessenen Schwefel-Gehalt zwischen oberem und unterem Abschnitt auch präparationsbeeinflusst.

Der Natriumgehalt (berechnet als  $\text{Na}_2\text{O}$ ) weist eine ähnliche Tendenz wie die Entwicklung des Schwefelgehalts auf. Natrium unterliegt einer Steigerung von anfänglichen  $0,04$  Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  auf  $0,75$  Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  nach 71 Tagen in der Kruste. Die Daten zeigen, daß eine Auflösung von primären Natriumphasen (hauptsächlich Soda) vor allem im tiefsten Teil des mit Haldenmaterial befüllten Abschnitts stattfindet. Das zugeleitete demineralisierte Wasser reichert sich bei seinem Aufstieg zunehmend mit Natrium an. Als Konsequenz dieses schnelllöslichen Verhaltens geht nach oben hin immer weniger Natrium in Lösung. Die geschwungenen Kurvenformen ergeben sich, da in der Röntgenfluoreszenzanalyse sowohl das Natrium im Feststoff als auch das Natrium in der aufsteigenden Lösung im Porenraum gemessen werden. Demzufolge erreicht der Natriumgehalt in der oberen Hälfte der Haldenmaterialfüllung höhere Werte als ursprünglich (Verdünnung 1:5), während im unteren Abschnitt die Auflösung von Natriumhaltigen Phasen die Konzentration absenkt.

Die Bestimmung des Glühverlustes in den Proben weist zu den übrigen Analysendaten große Ähnlichkeit auf. Im unteren, mit Haldenmaterial befüllten Abschnitt der Säulen werden Werte für den Glühverlust von bis zu  $5,5$  Gew.-% erreicht, da beispielsweise Calcit und Schlacken (Sulfide) beim Glühvorgang entgasen. Im oberen Abschnitt der Quarzsandauflage wird der Glühverlust zur Kruste hin wieder mehr oder minder kontinuierlich gesteigert, da in den Säulen der Gehalt an kolloidalen Sekundärphasen und wasserreichen Gelphasen zunimmt. Nach 71 Tagen ist der Glühverlust im Krustenbereich von ursprünglichen  $0,24$  Gew.-% auf etwa  $0,85$  Gew.-% gesteigert.

Auch die Steigerung der spezifischen Oberfläche in den Proben (der  $30$  cm umfassenden Quarzsandauflage) ist ein (relatives) Maß für die Präzipitation sekundärer Phasen. Der anfängliche Wert für die spezifische Oberfläche des Quarzsandes kann von  $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$  im Laufe des Versuches bis auf knapp  $0,60 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert werden. Dieser Wert wird nach 44 Tagen in der Kruste erreicht. Bis dahin ist die Entwicklung der spezifischen Oberfläche in den Säulen einer mehr oder minder kontinuierlichen Steigerung unterworfen. Nach 71 Tagen werden jedoch gegenüber dem Zustand nach 44 Tagen stark verringerte spezifische Oberflächen gemessen (Kruste:  $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ), obwohl der Schwefel- und Natriumgehalt und der Glühverlust dort die höchsten Werte aller 5 Säulen aufweisen. Durch die fortgesetzte Präzipitation sekundärer Phasen nimmt nach anfänglicher Steigerung der spezifischen Oberfläche die Oberflächenrauigkeit wieder ab, da Mikroporen verschlossen und Unebenheiten der Körner ausgeglichen werden. Wie bei Lösungsprozessen (vgl. Abschnitt 4.1) entwickelt sich auch bei Präzipitationsprozessen die spezifische Oberfläche glockenkurvenartig. Nach einem Maximum fällt die spezifische Oberfläche bei Andauern der Ausfällungsvorgänge wieder ab. Da man keine Aussage darüber erhält, ob die spezifische Oberfläche auf dem ansteigenden oder dem abfallenden Ast der ‚Glockenkurve‘ zu liegen kommt, bleibt dessen Aussage oft relativ.

Neben den angeführten Elementen weist noch Vanadium, als einziges Schwermetall, eine signifikante Anreicherung in der Kruste auf. Weder Eisen noch Zink können hier aus dem Material der Feineisenhalde aus Salzgitter mobilisiert werden bzw. erreichen die Quarzsandauflage. Die folgenden Säulenversuche werden bei  $45^\circ \text{C}$  durchgeführt, da bei einer Umgebungstemperatur von  $20^\circ \text{C}$  wie hier nur eine abgeschwächte Mobilität erzielt werden kann.



### Exkurs: Untersuchung der Dynamik der Krustenbildung mit der in-situ – Röntgenfluoreszenzanalyse (Geoscanner)

An einer mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Flotationsspülhalde Halsbrücke befüllten Säule werden die Elementkonzentrationen zerstörungsfrei nach jeweils 1 Monat und nach 4 Monaten Versuchsdauer bestimmt. Dazu wird die Säule in 50 µm-Schritten ‚abgerastert‘. Die Zählzeit pro Meßschritt beträgt 5 s. Die Rohdaten sind nicht matrixkorrigiert und deswegen nur semiquantitativ zu bewerten. Nach Umrechnung wird eine relative, prozentuale Verteilung erhalten, von denen z. B. Calcium und Eisen als signifikant gelten können (Abbildung 71).

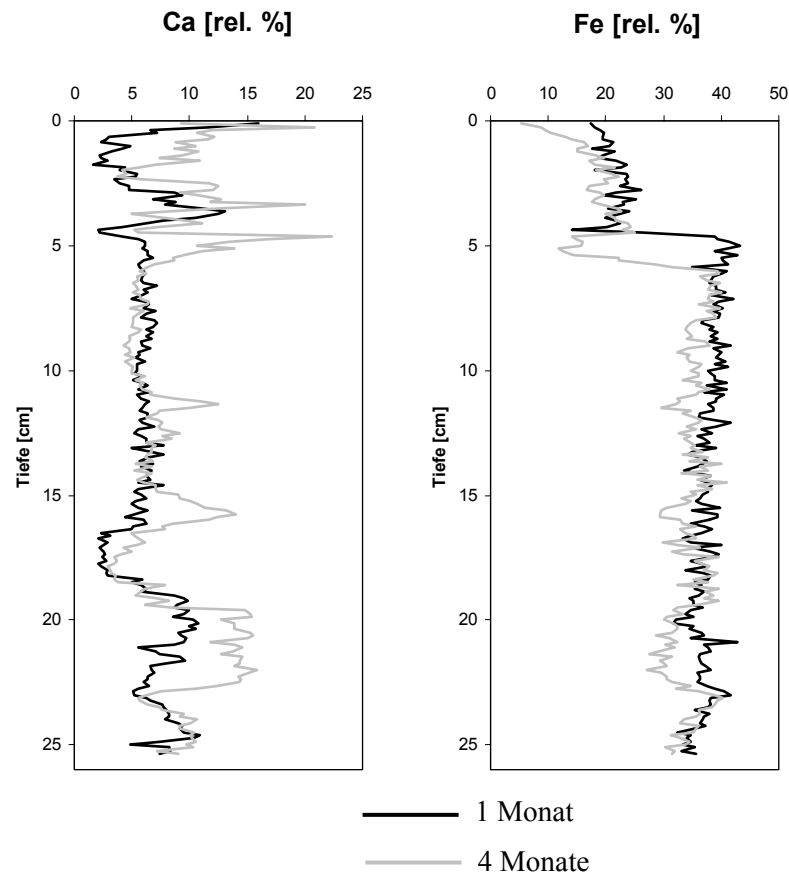


Abbildung 71: Relative Elementverteilung der oberen 25 cm einer mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Spülhalde Halsbrücke befüllten 50 cm langen Säule nach 1 Monat und nach 4 Monaten.

Die Calciumkonzentration nimmt nach 4 Monaten demzufolge vielfach noch zu. Die relative Konzentration von Eisen nimmt hingegen nach 4 Monaten leicht ab. Diese (scheinbare) Abnahme der Eisenkonzentration beruht auf Erreichen der rechnerischen und meßtechnischen Auflösungsgrenzen dieser Methode.

## 5.2 Stoffmobilität und Krustenbildung von Sulfiden

In diesem Versuch wird die Mobilität und Krustenbildungsrate von sieben sulfidischen Mineralen, nämlich Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) hydrothermalen und Pyrit sedimentärer Entstehung, Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), Antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Galenit ( $\text{PbS}$ ) und Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ) untersucht (Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.1.3.2). Neben der mineralspezifischen Mobilität sind die sekundären (Fließ-) Strukturen Gegenstand der Untersuchung. Die Krustenbildung auf der Oberfläche der Säulen war nach 75 Tagen erst schwach entwickelt (nur die Entwicklung der Kruste der mit hydrothermale

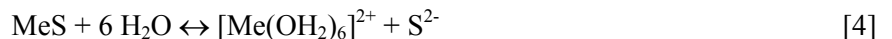
Pyrit befüllten Säule war schon fortgeschritten). Die Umgebungstemperatur wurde deshalb von 20° C auf 45° C angehoben, um die Reaktivität zu steigern.

Die Löslichkeiten der reinen Substanzen variieren zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-14}$  g/100g Wasser (Tabelle 19). Die außerordentlich schlechte Löslichkeit von Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) kontrastiert übrigens mit der von Covellin ( $\text{CuS}$ ), die  $3,3 \cdot 10^{-5}$  beträgt (WEAST, 1971).

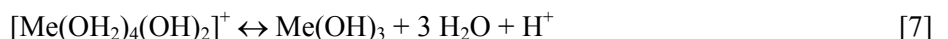
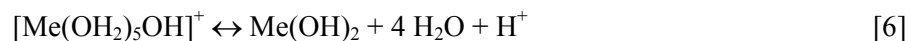
<i>Chemische Verbindung/Mineral</i>	<i>Löslichkeit in g/100g Wasser bei 18° C</i>
Antimon(III)sulfid	$1,75 \cdot 10^{-4}$
Arsen(III)sulfid	$5,17 \cdot 10^{-5}$
Bleisulfid	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Eisensulfid (Pyrit)	$4,9 \cdot 10^{-4}$
Kupfer(I)sulfid (Chalkosin)	$1 \cdot 10^{-14}$
Zinksulfid (Sphalerit)	$6,5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 19: Löslichkeiten der verwendeten Sulfide nach WEAST (1971) und KALTOFEN (1994).

Die verwendeten sulfidischen Minerale werden mobilisiert und transportiert. Sekundäre Phasen fallen innerhalb und an der Oberfläche der Säulen als zumeist oxidierte Verbindungen aus. Es laufen verschiedene chemische Reaktionen ab, denen je nach den thermodynamischen Bedingungen (Eh, pH) unterschiedliches Gewicht zukommt und die entweder gleichzeitig, nacheinander oder nur teilweise stattfinden. Die grundlegenden Reaktionen können folgendermaßen beschrieben werden:



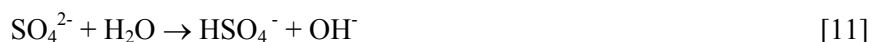
Bei der Hydrolyse eines Metallsulfids (meist schwerlöslich) bilden sich entsprechende Hexaqua-kationen [4]<sup>3</sup>. Diese reagieren sauer, da jeweils ein Proton abgeschieden wird [5]. Der Vorgang kann unter Abspaltung weiterer Protonen weitergeführt werden, bis sich ein Metallhydroxid bildet [6].



Liegen dreiwertige Metallkationen vor, spaltet sich noch ein weiteres Proton ab und es bildet sich ein dreiwertiges Metallhydroxid [7].



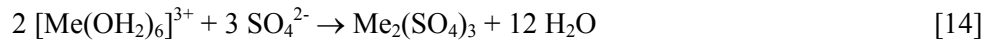
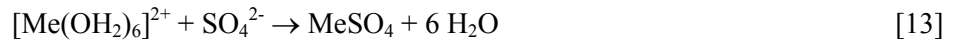
Das Sulfidion hingegen verbindet sich je nach pH-Wert als intermediärer Zustand bzw. bei sauerstoffarmen (-freien) Verhältnissen mit Wasser zum Hydrogensulfidion und dieses zu Schwefelwasserstoff [8, 9]. Bei aeroben Verhältnissen oxidiert  $\text{S}^{2-}$  zum Sulfatanion [10].



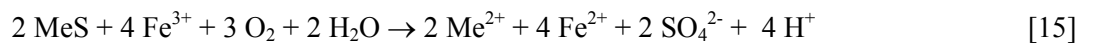
<sup>3</sup> Zur Verdeutlichung der Rolle der Protonen wird  $\text{H}_3\text{O}^+$  in den chemischen Reaktionen vereinfacht als  $\text{H}^+$  ausgedrückt.



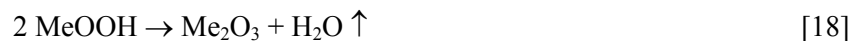
Neben der Bildung vom Hydrogensulfatanion (freie Schwefelsäure nur in extrem saurer Lösung) [11, 12] kann sich das Sulfatanion mit 2- oder 3-wertigen Metallkationen [13, 14] zu Metallsulfaten verbinden.



Eine besondere Rolle bei den ablaufenden Laugungsvorgängen spielt das Ferri-Ion ( $\text{Fe}^{3+}$ ), das sowohl mit [15] als auch ohne Sauerstoff [16] Metallsulfide oxidieren kann (DUTRIZAC & MAC DONALD, 1974). Schneller als die chemische Autoxidation reoxidiert *Thiobacillus ferrooxidans* Ferro-Ionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) wieder zu  $\text{Fe}^{3+}$  (vgl. [3], Abschnitt 3.3.2.2), die dann eine neue Redoxreaktion eingehen können.



Bei zunehmender Verdunstung des Lösungsmittels an der Haldenoberfläche kommt es zur Ausfällung von Metallsulfaten, die noch (Kristall-) Wasser enthalten können. Besonders von den Sulfaten sind verschiedenste Hydratstufen bekannt. Aus Metallhydroxiden gehen oft Metalloxyhydroxide hervor [17]. Erst bei Alterung bilden sich aus Oxihydroxiden Oxide [18].



### 5.2.1 Wasserverbrauch

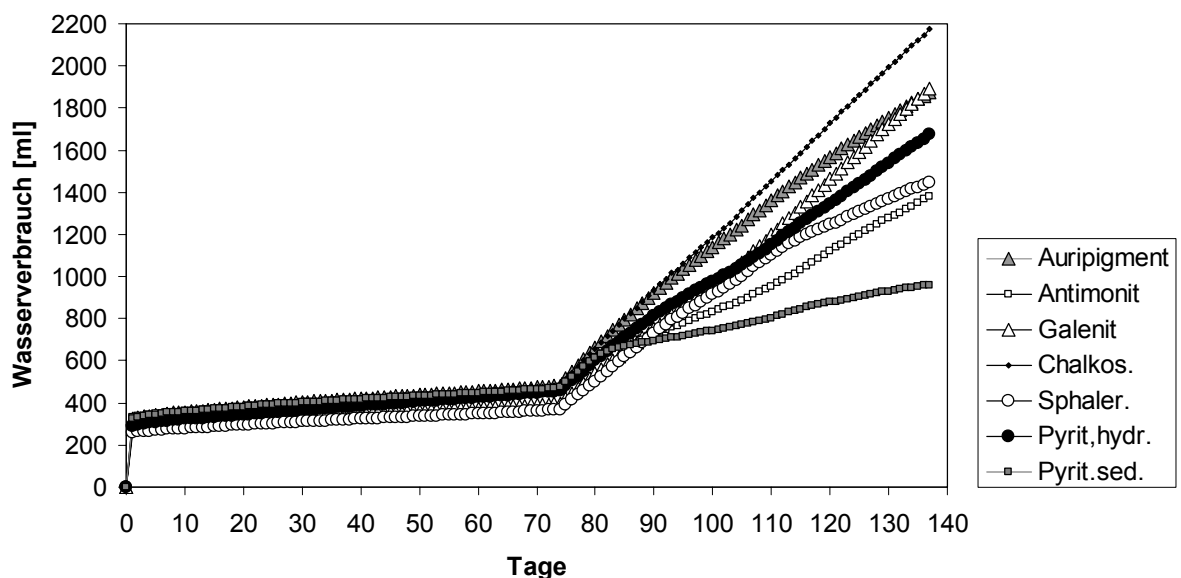


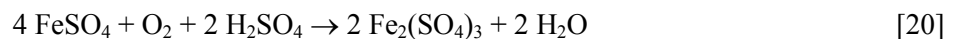
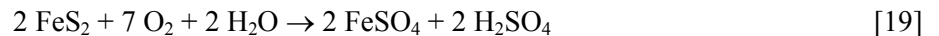
Abbildung 72: Wasserverbrauch der Säulen (Summenkurven). Beachte die Temperatursteigerung nach 75 Tagen.

Der Wasserverbrauch der sieben Säulen ist von dem Umstand geprägt, daß der Versuch die ersten 75 Tage bei einer Umgebungstemperatur von 20° C, die nachfolgenden 60 Tage bei einer Umgebungstemperatur von 45° C durchgeführt wird, was den Wasserverbrauch nachhaltig beeinflusst (Abbildung 72). Während die Kurve der mit sedimentärem Pyrit befüllten Säule nach Parallelversatz mit ähnlicher Steigung weiterläuft, reagieren die übrigen Säulen auf die Temperatursteigerung mit einer Verteilung ihrer Wasserverbrauchskurven.

Unterschiede im Wasserverbrauchsverhalten zwischen den Säulen liegen in erster Linie an den stattfindenden chemischen Reaktionen, in denen Wasser verbraucht wird, aber auch an Permeabilitätsunterschieden, die durch verschiedene spezifische Oberflächen der auf < 200 µm abgesiebten Sulfide sowie durch Kompaktionsunterschiede verursacht werden.

### 5.2.2 Analyse der mit hydrothermale Pyrit befüllten Säule (206)

Die Oxidation von Pyrit ist verbunden mit der Absenkung der pH-Bedingungen. Da bei der Reaktion zu Eisen(II)sulfat 2 Äquivalente an Protonen frei werden [19], bei der Oxidation zu Eisen(III)sulfat [20] jedoch nur eines davon wieder verbraucht wird, kann sich (formal) pro Mol Pyrit bis zu einem halben Mol Schwefelsäure bilden.



Im Pyritmolekül ist ein 2-wertiges Eisenion mit einem 2-fach negativen Schwefelion verbunden, an das ein weiteres, ungeladenes Schwefelatom koordiniert ist (LUTHER, 1987). Ist im System genügend  $\text{Fe}^{3+}$  als Elektronenakzeptor vorhanden, geht die Aufspaltung von Pyrit in  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  rascher als nur durch Sauerstoff vonstatten, da das  $\text{Fe}^{3+}$ -Teilchen im Gegensatz zum Sauerstoff, der von der Pyritoberfläche nur adsorbiert werden kann, zur Elektronenübertragung eine enge chemische Bindung über eine Persulfido-Brücke aufbaut [21], d. h., das  $\text{Fe}^{2+}$ - vom Pyrit und das angreifende  $\text{Fe}^{3+}$ -Teilchen teilen sich den Disulfidliganden des Pyrit.



In mehreren Zwischenschritten wird der Pyrit dann unter Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  und über die Bildung eines Eisen(II)thiosulfat-Komplexes oxidiert [22, 23]. Der kinetisch langsamere Schritt ist allerdings wieder die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  durch Sauerstoff zu  $\text{Fe}^{3+}$  [20], welche unterhalb von pH 3 10-100x langsamer verläuft (RITCHIE, 1994). Somit bleibt sowohl mit als auch ohne die Reaktionsteilnahme von  $\text{Fe}^{3+}$  die Anzahl der freigesetzten Protonen letztendlich dieselbe, aber deren Freisetzung findet unter  $\text{Fe}^{3+}$ -Beteiligung rascher statt, was für die Versauerungsprozesse in Bergbauhalden von großer Bedeutung ist. Einen detaillierten Überblick über die Kinetik der Pyritoxidation gibt auch EVANGÉLOU (1995; darin: Literatur). Die Oxidationsmechanismen von Pyrit aus kristallographischer Sicht untersuchten u. a. GUEVREMONT et al. (1998), ENGLAND et al. (1999) und ROSSO et al. (1999a, 1999b).

Die mit hydrothermal gebildetem Pyrit gefüllte Säule wird nach 135 Tagen Versuchsdauer präpariert. Als Verwitterungsprodukt des Pyrit kann röntgendiffraktometrisch in der Kruste das Sekundärmineral Jarosit ( $\text{KFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ) nachgewiesen werden [24]. Jarosit bildet sich bei pH-Bedingungen unter 3,5 (WALDER, pers. Mitt.). Als wichtiges sekundäres Eisenmineral wird es beispielsweise von NORDSTRÖM (1982), ALPERS et al. (1989) und GASHAROVA et al. (2002) beschrieben.



Ein Teil des  $\text{SO}_4^{2-}$  wird in Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) festgelegt, das mengenmäßig die Sekundärphasen in der Kruste dominiert. Des weiteren wird aus den Pyrit beibrechenden Phasen Sylvin ( $\text{KCl}$ ) gebildet.

Die Säule ist zur Dokumentation der abgelaufenen Vorgänge in Längs- und Quersektionen zerteilt (Abbildung 73). Es sind von den Verfärbungen her keine bevorzugten Fließwege wie in anderen Säulen zu erkennen. Der Randbereich ist stärker oxidiert, da die Folie nicht völlig gasdicht ist und Sauerstoff hereindiffundieren kann. Der mit Pyrit befüllte Abschnitt ist allerdings nicht durchgängig sekundär verfärbt, da die randlichen Oxidationserscheinungen den Kern gegenüber weiterem durch die Folie hereindiffundierendem Sauerstoff abgedichtet haben bzw. der Sauerstoff nicht bis zum Kern vordringen kann, da er vorher verbraucht ist. Etwaige Sekundärprodukte sind zur Kruste hin abgeführt worden.

Ein Lösungseinfluß des mit Trichlorethylen verdünnten Einbettungsharzes kann nicht ausgeschlossen werden. So ist der helle Bereich unterhalb der Kruste erst dadurch entfärbt worden. Die stark sauren Verhältnisse (pH 2,5) lassen die sekundären Eisenphasen sich derart mobil verhalten, daß bei der Probennahme entstandene Risse dränend wirken und Eisenphasen sich um sie herum ansammeln.

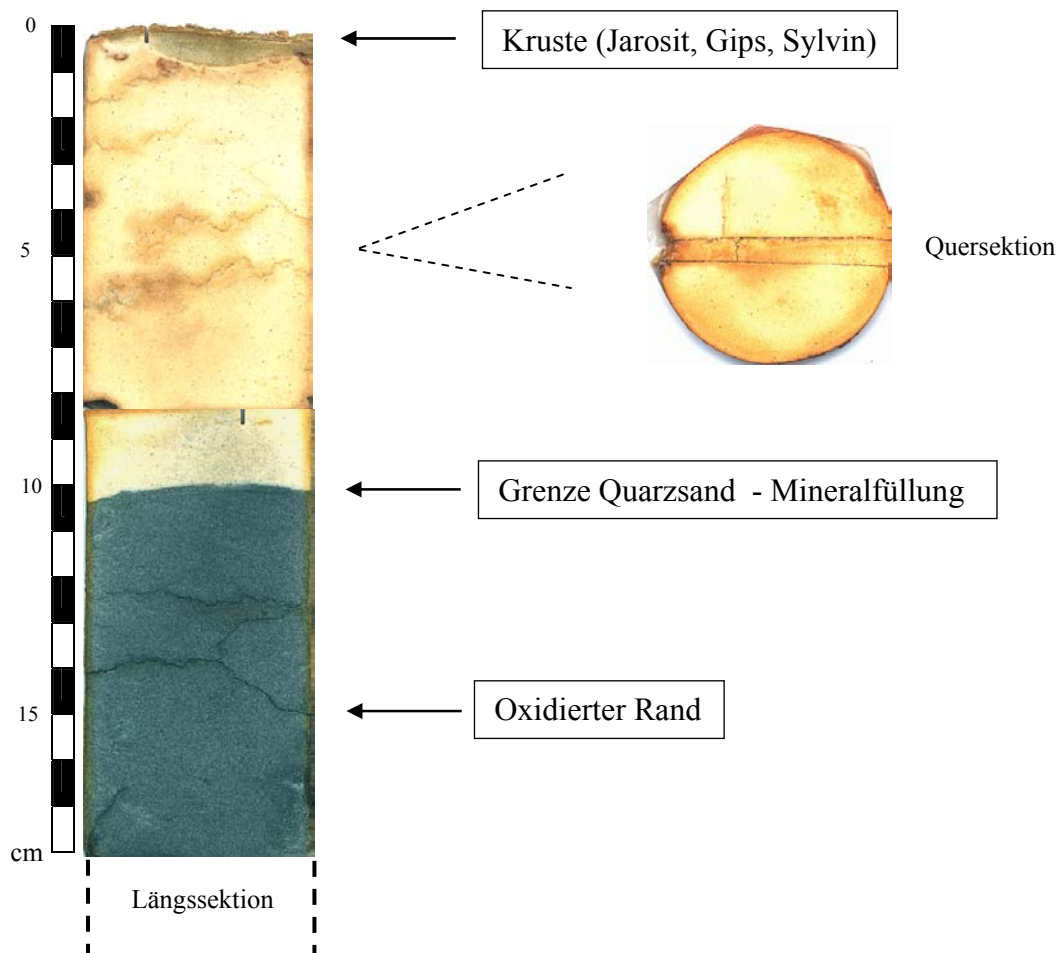


Abbildung 73: Längs- und Quersektion der mit hydrothermale Pyrit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer.

Die Ergebnisse der röntgenfluoreszenzanalytischen Untersuchung ergeben für Eisen (als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnet) eine sprunghafte Anreicherung in der Kruste auf 2,3 Gew.-%. Schwefel ( $\text{SO}_3$ ) ist hier auf 7,7 Gew.-% angereichert, gleichfalls das im Gips gebundene Calcium ( $\text{CaO}$ ) mit gut 6 Gew.-% (Abbildung 74). Im Gegenzug zur Inkrustation mit sekundären Phasen sinkt der Silizium- ( $\text{SiO}_2$ ) Gehalt

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

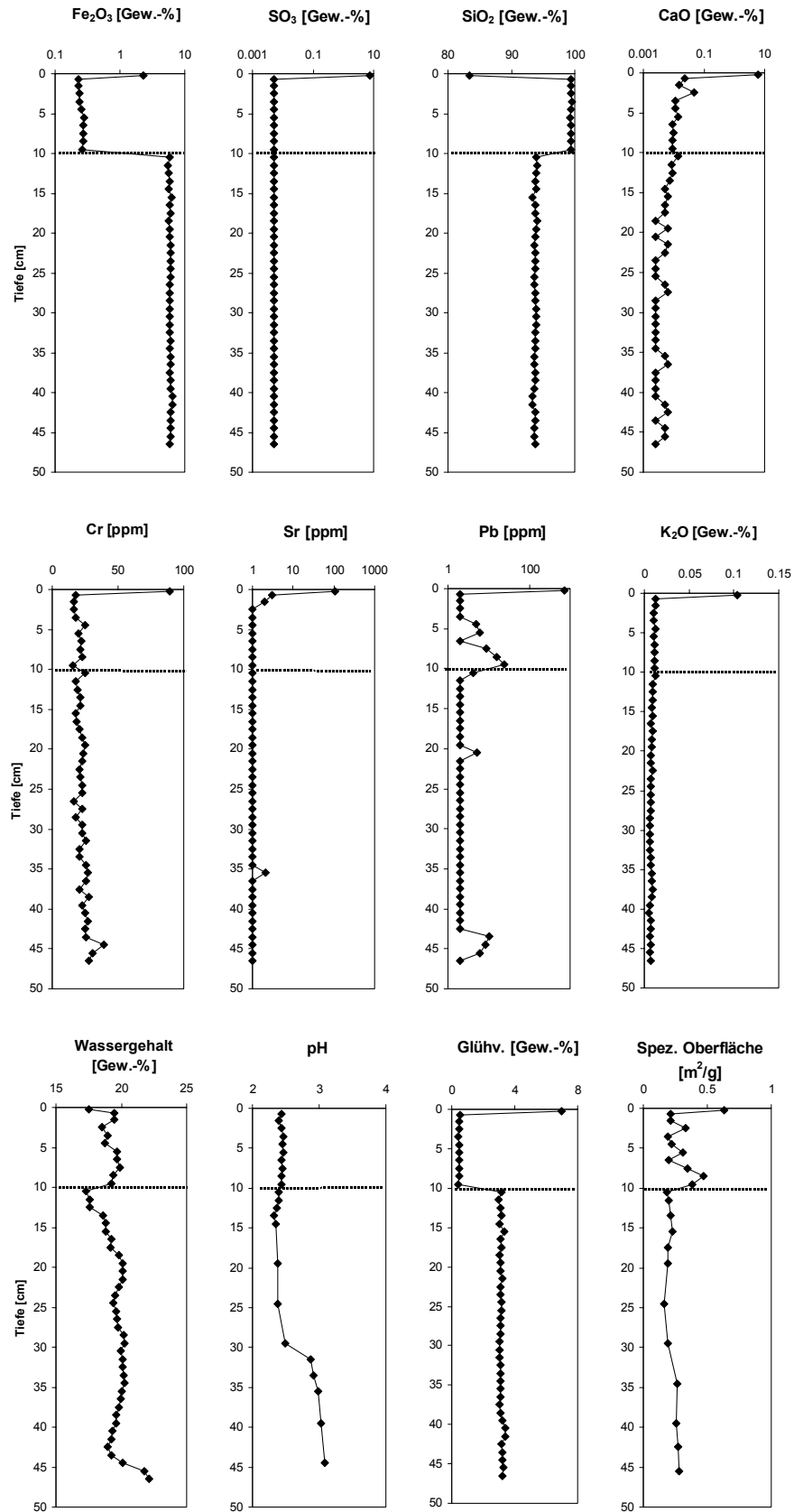


Abbildung 74: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit hydrothermalen Pyrit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsduer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen der Mineralfüllung und dem Quarzsand ist markiert.

im Krustenbildungsbereich relativ auf 83,4 Gew.-% ab. Andere Elemente sind nur in Spuren vertreten. Eine gewisse Bedeutung kommt Kalium zu, das in der Kruste auf rund 0,1 Gew.-% (als  $K_2O$  berechnet) angereichert wird. Zur vollständigen Bindung des mobilen Eisens in Form von Jarosit reicht das Kalium nicht aus, das zusätzlich noch zur Bildung von Sylvin gebraucht wird, so daß entweder auch Hydronium-Jarosit ( $HFe_3[(OH)_6(SO_4)_2]$ ) gebildet wird oder noch andere Eisenphasen vorliegen, die röntgenamorph sind. Spurenelemente (Chrom, Strontium) sind in der Kruste mit etwa 100 ppm vertreten, nur Blei ist hier mit knapp 800 ppm angereichert. Die mobilen Eisenphasen haben andere Schwermetalle sorbiert und zur Kruste transportiert. Nicht zuletzt der Glühverlust in den einzelnen Proben, in der Kruste auf knapp 7 Gew.-% gesteigert, zeigt das Vorhandensein wasserreicher, kolloidaler Sekundärphasen an.

Der Wassergehalt in der Säule beträgt etwa 20 Gew.-%. Die Korrosion und Oxidation des Pyrit senkt den pH-Wert in der Säule auf etwa 2,5 ab. Unterhalb von 30 cm Tiefe herrschen immer noch Bedingungen um pH 3. Die freigesetzten Protonen werden als  $H_3O^+$ -Teilchen mit dem Porenwasser von unten nach oben transportiert. DOLD (1999) bemerkt, daß unter einem pH von 3,5 Eisen(III)hydroxide nicht stabil sind und  $Fe^{3+}$  in Lösung geht [25].



Als weiterer Parameter für die in der Säule abgelaufenen Umwandlungsprozesse wird die spezifische Oberfläche gemessen. Im Vergleich zum ursprünglichen Wert von  $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$  (in der gesamten Säule) ist die spezifische Oberfläche im auflagernden Quarzsandabschnitt teilweise deutlich gesteigert und erreicht in der Kruste aufgrund der Inkrustation mit Sekundärphasen ihr Maximum von  $0,63 \text{ m}^2/\text{g}$ .

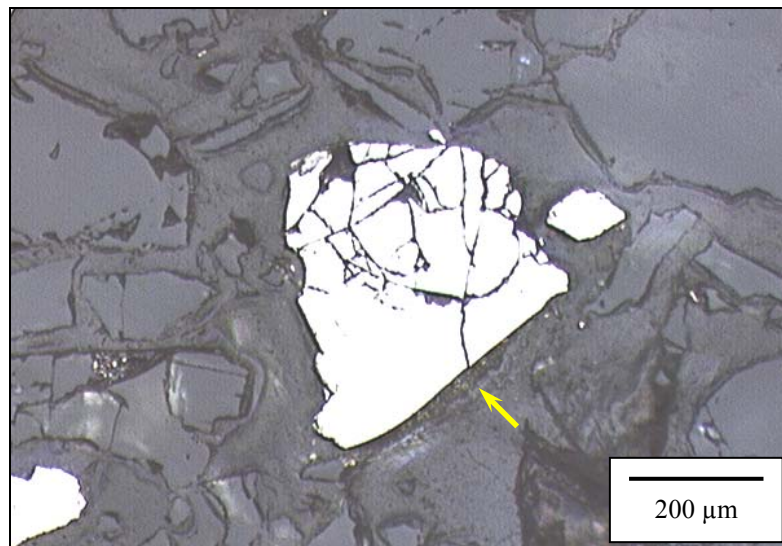


Abbildung 75: Antriebsquerschnitt des mit hydrothermale Pyrit gefüllten Abschnitts (15 cm Tiefe). Pfeil weist auf Oxidationserscheinungen.1 Polarisator.

Aus der Menge des in die Kruste (Bereich des Quarzsandabschnitts) transportierten Eisens kann angenähert eine Krustenbildungsrate berechnet werden. Unter Berücksichtigung der die Rate kontrollierenden reaktiven Oberfläche des Pyrits und der Versuchsdauer (vgl. MALMSTRÖM et al., 2000) beträgt sie  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Vereinfachend wird vorausgesetzt, daß die Oxidation über die gesamte Versuchsdauer mit konstanter Geschwindigkeit abläuft. Es wäre falsch auf den Wasserverbrauch zu normieren, da der Wasserverbrauch nicht nur diejenige Wassermenge angibt, die die Säule durchströmt und an der Oberfläche verdunstet. Ein Teil geht auch oben angeführte Reaktionen ein und wird auf diesem Wege verbraucht. Da sich nicht alles mobilisierte Eisen im Bereich des Quarzsandabschnitts befindet, sondern teilweise noch im mit Pyrit gefüllten Abschnitt verblieben ist, kann

keine eigentliche Oxidationsrate des Pyrits berechnet werden, sondern nur eine Krustenbildungsrate. Die Oxidationsrate wird sich jedoch nicht stark von der errechneten Krustenbildungsrate unterscheiden, da im wesentlichen keine in-situ-Verwitterung (vgl. BENVENUTI et al., 2000) des Pyrits vorliegt, sondern aus dem Mineralverband herausgelöstes Material mit dem Wasserstrom entfernt und in Richtung Säulenoberfläche transportiert wird.

Die Pyritkörner sind nicht durch eine sekundäre Eisenoxidhülle eingeschlossen, allerdings gibt es speziell im oberen Bereich des mit Pyrit gefüllten Abschnitts einzelne Eisenoxidablagerungen an Bereichen mancher Pyritkörner (Abbildung 75).

Im oberen Abschnitt ist im Gegensatz zu tieferen Bereichen der Säule das Porenwasser stärker gesättigt, da sich die Lösungsprozesse von unten nach oben aufsummiert haben und das Gleichgewicht zwischen Feststoff und gelöstem Sekundärmaterial sich stärker zu erstem verschiebt, so daß es vereinzelt zu in-situ-Bildungen oder Ausfällungserscheinungen kommen kann.

Während der Versuche fiel auf, daß die Säule mit dem hydrothermalen Pyrit schon von außen deutlich schneller oxidiert als die mit sedimentärem Pyrit befüllte Säule (vgl. Abbildung 76), obwohl der hydrothermale Pyrit eine über dreimal niedrigere spezifische Oberfläche hat. Der hydrothermale Pyrit weist eine etwa 10x höhere Krustenbildungsrate als der sedimentär gebildete Pyrit auf, was vor allem auf erhöhte Gehalte an Arsen (780 ppm) zurückgeführt werden kann, wie Untersuchungen an der Mikrosonde (Tabelle A 2; Anhang) zeigen. Die Stabilität des Pyritgitters wird durch den Einbau von Arsen an der Schwefelposition geschwächt (SAVAGE et al., 2000).



Abbildung 76: Äußerliche Oxidationserscheinungen an der mit sedimentärem Pyrit (links) und der mit hydrothermale Pyrit befüllten Säule (rechts) nach 135 Tagen Versuchsdauer.

### 5.2.3 Analyse der mit sedimentärem Pyrit befüllten Säule (207)

In der mit sedimentärem Pyrit befüllten Säule haben schwächere Mobilisations- und Oxidationsprozesse stattgefunden. Die Krustenbildungsrate beträgt mit  $8,1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  noch nicht einmal ein Zehntel wie im Falle des hydrothermalen Pyrits.



Dafür verantwortlich ist unter anderem der geringere Gehalt an Spurenelementen, die in das Pyritgitter eingebaut werden und dieses schwächen können. Untersuchungen unter der Mikrosonde (Tabelle A 4; Anhang) lassen nur einen geringen Einbau von Fremdionen erkennen. Hinzu kommt ein beibehaltender Calcitgehalt ( $\text{CaCO}_3$ ) im Pyrit, der sich in der Aufbereitung nur auf 4,8 Gew.-% begrenzen ließ. Der Calcit neutralisiert freigesetzte Protonen, während er sich selber zersetzt [26, 27]. Aufgrund seiner Pufferwirkung kommt ihm eine große Bedeutung bei den in Bergbauhalden stattfindenden Versauerungsprozessen zu (vgl. NICHOLSON et al., 1988, 1990).



Als Folge der geringeren Reaktivität des Pyrits und der puffernden Wirkung des Calcits kann der pH nur auf unter 5 abgesenkt werden. Am Boden der Säule herrschen nahezu neutrale Verhältnisse. MOSES & HERMAN (1991) schlagen für neutrale pH-Verhältnisse einen veränderten Oxidationsmechanismus des Pyrit vor, der das höhere  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in der Lösung berücksichtigt.

Das durch die Oxidation des Pyrit gebildete Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) wird vor allem in Gips gebunden. Energiedispersive Röntgenmikroanalysen von eisenreichen Ausfällungen lassen einen wechselnden Schwefelanteil erkennen (Abbildung 77). Durch röntgendiffraktometrische Aufnahmen können die entstandenen Sekundärphasen genauer eingegrenzt werden, wobei aber aufgrund ihrer geringen Konzentration oft keine Eindeutigkeit herrscht. Durch das Röntgen von Anschliffen anstelle von Pulvern kann der Quarzanteil zwar gedämpft werden, jedoch muß mit Ausfall anderer Peaks gerechnet werden (vgl. Abschnitt 2.3.3). Hinzu kommt die schlechte bis nicht vorhandene Kristallinität frisch gefällter Eisenverbindungen. Den Reflexlagen auf den Diffraktogrammen nach wird ein Eisenhydrogensulfathydrat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) gebildet (Abbildung 78), es kann sich aber auch um ein calciumreiches Eisenhydroxid ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ ) handeln. Die charakteristischste Reflexlage liegt bei  $2\theta$  von  $17,1^\circ$  ( $d = 5,1 \text{ \AA}$ ). Die sekundären Phasen unterscheiden sich darüberhinaus möglicherweise in Hydratstufen.

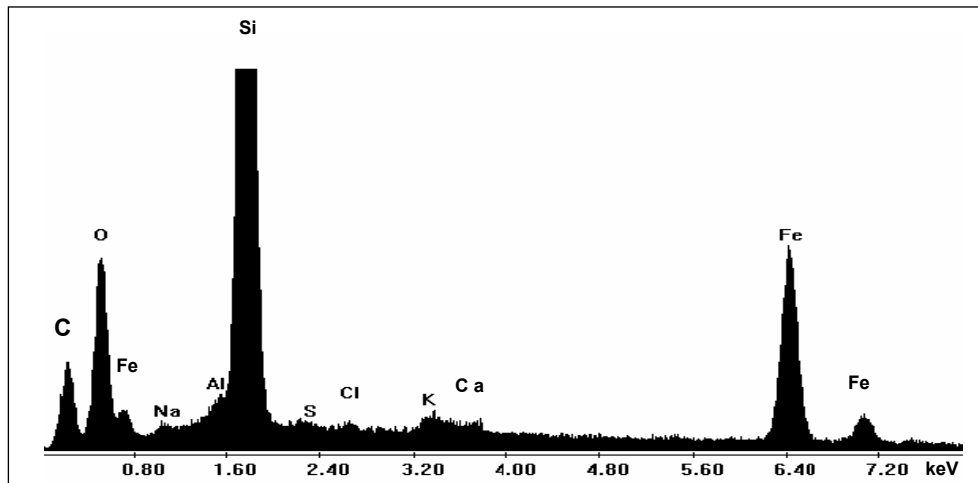


Abbildung 77: Energiedispersive Röntgenmikroanalyse der sekundären Eisenphasen im Quarzsandbereich.

Die sekundären Phasen sind mineralogisch nicht zuletzt deswegen so schwierig zu charakterisieren, da ihre Struktur kolloidal ist. Aufgrund von Dispersion befinden sich Kolloide zwischen echten Feststoffen und echten Flüssigkeiten. Im Zuge der Probenpräparation wird ihnen Wasser entzogen, so daß die Kolloide koagulieren. Die sekundären Eisenphasen sind im gesamten Anschliff des die Quarzsandaufgabe umfassenden Säulenbereiches detektiert, während die oberflächliche Kruste auch von Gips inkrustiert wird.

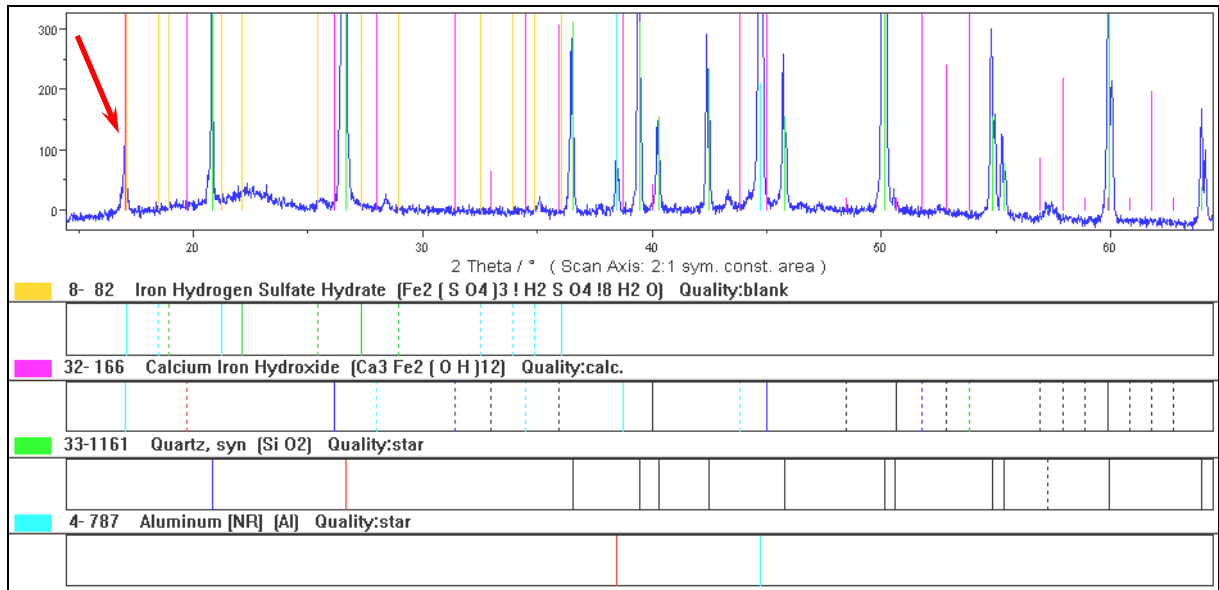


Abbildung 78: Röntgendiffraktogramm der sekundären Phasen im Quarzsandabschnitt. Die Reflexlagen lassen als sekundäre Phasen auf Eisenhydrogensulfathydrat und/oder calciumreiches Eisenhydroxid schließen. Auffälligste Reflexlage (Pfeil) ist bei  $17,1^\circ$ , was  $5,1 \text{ \AA}$  entspricht. Die Aluminiumreflexe rühren von der Abdeckung mit Aluminiumfolie her.

Die Säule wird in Längs- und Quersektionen zerteilt (Abbildung 79). Der mit Pyrit befüllte Abschnitt zeigt deutliche Oxidationserscheinungen am Rand, der auf durch die Folie hereindiffundierten Sauerstoff zurückgeht. Die mobilen Stoffe im Kern der Säule werden mit dem Wasserstrom nach oben getragen. Sie scheiden sich in der Kruste an der Oberfläche der Säule ab oder haben die Kruste noch nicht erreicht und befinden sich im Transportstadium.

In der Quarzsandauflage lassen sich mindestens fünf Generationen mobiler Sekundärphasen unterscheiden. Sie entstammen zeitlich und räumlich unterschiedlichen Mobilisationsprozessen. Als erste Generation werden in der Kruste Gips und verschiedene Eisensulfat- bzw. -hydroxidphasen abgeschieden. Gips spielt in den folgenden Generationen mobiler Phasen keine große Rolle mehr, da er sich sehr schnell zur Kruste hin bewegt. Kurz unterhalb der Kruste befindet sich eine zweite Generation mobiler Stoffe, die diffus verteilt erscheint. Die dritte Generation bildet eine vergleichsweise kompakte, dunkle Imprägnation. Sie scheint sich nur langsam nach oben zu bewegen und dünnt an der nach oben gerichteten Seite aus. Möglicherweise sind mobile Stoffe dort ausgefallen und versperren die Wegsamkeiten. Die vierte und fünfte Generation zeigen ausgesprochene Fließ- bzw. Transportstrukturen und bestehen aus wandernden, zusammenhängenden Fronten mobiler Phasen. Die vierte Generation fließt an der relativ dazu immobilen dritten Generation vorbei, da diese ein hydraulisches Hindernis bildet. Darauf folgt die fünfte, jüngste Generation, welche kegelförmig den mit Pyrit befüllten Bereich verläßt. Auch sie würde auf die langsame dritte Generation stoßen und sich im Vorfeld, sobald diese hydraulisch behindernd wirkt, wie die vierte zerteilen, die zuvor auch kegelförmige Struktur besessen haben muß. In allen fünf Generationen bietet sich röntgendiffraktometrisch dasselbe Bild, das auf ein Eisenhydroxid oder ein komplexes Eisensulfat als sekundäre Eisenphasen schließen läßt.

Der Eisengehalt wird in der Quarzsandauflage nur schwach gesteigert. In der Kruste werden in der Röntgenfluoreszenzanalyse  $0,15 \text{ Gew.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  berechnet (Abbildung 80). Mengenmäßig fallen Calcium und Schwefel am stärksten ins Gewicht, die in der Kruste vor allem in Form von Gips gebunden sind (berechnet sind  $10 \text{ Gew.}\% \text{ CaO}$ ,  $13 \text{ Gew.}\% \text{ SO}_3$ ). Wie bei allen sulfidischen Mineralen der Versuchsreihe wird im unteren Abschnitt der Schwefel-Gehalt üblicherweise unterhalb oder nahe der Nachweisgrenze ermittelt, da sich reduzierte Schwefelverbindungen in der Bestim-

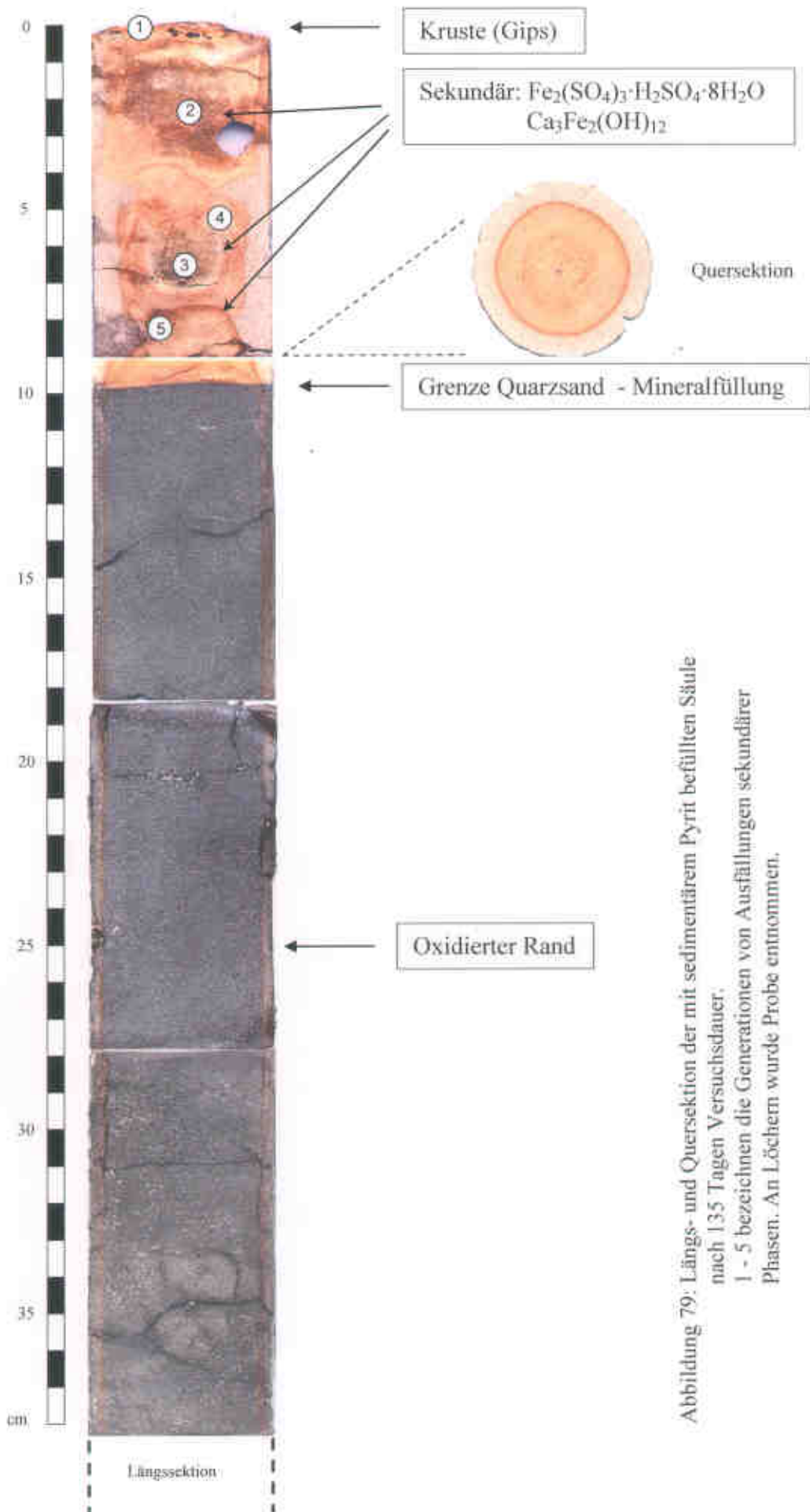


Abbildung 79: Längs- und Querschnitt der mit sedimentärem Pyrit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. 1 - 5 bezeichnen die Generationen von Ausfällungen sekundärer Phasen. An Löchern wurde Probe entnommen.

mung des Glühverlustes flüchtig verhalten, während der sulfatisch gebundene Schwefel in der Probe bleibt. Der hohe Glühverlust in der Kruste von 6 Gew.-% ist vor allem die Folge der Entwässerung von Gips, der sein Kristallwasser verliert. Spiegelbildlich zu der Inkrustation mit sekundären Phasen im Krustenbereich nimmt der Silizium-Gehalt (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) relativ bis auf 77 Gew.-% ab. An Spurenelementen ist Strontium in der Kruste auf knapp 200 ppm angereichert.

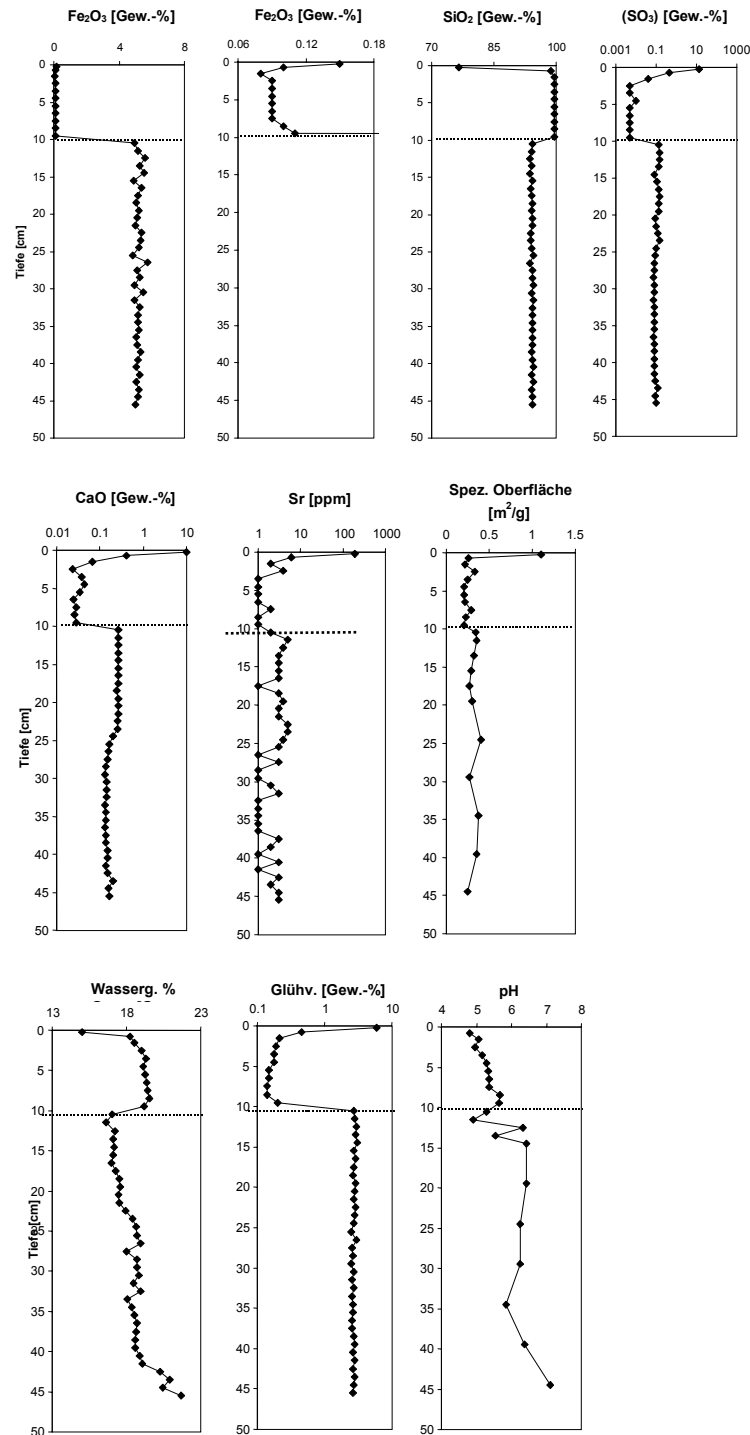


Abbildung 80: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit hydrothermalen Pyrit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen der Mineralfüllung und dem Quarzsand ist markiert.

Der Wassergehalt nimmt in der Steigung fast modellhaft nach oben hin ab (kapillarer Transport ab 30 cm aufwärts), allerdings wird die Wassergehaltskurve genau an der Grenze Quarzsand (19,2 Gew.-%) zu Pyrit gefülltem Abschnitt (17 Gew.-%) parallel versetzt, um zur Kruste hin schließlich mit 15 Gew.-% ihren niedrigsten Wert zu erreichen. Dieses Verhalten läßt sich damit erklären, daß der reine Quarzsand mehr Porenraum aufweist, als der mit dem Pyrit vermischte und stärker kompaktierte Quarzsand im unteren Säulenabschnitt. Da die Kruste von etwa 25 Gew.-% Gips inkrustiert wird, ist sie insoweit abgedichtet, daß die Evaporation über die Säulenoberfläche spürbar behindert wird. Infolge kapillarer Kräfte aufsteigendes Wasser ‚staut‘ sich unterhalb der Kruste.

Der pH-Wert erreicht aufgrund der Pufferung durch den Calcit nicht derart stark saure Verhältnisse wie im Falle des hydrothermalen Pyrits. Am oberen Säulenende etablieren sich pH-Werte unter 5 (die Krustenprobe selbst ist zu klein zur pH-Bestimmung), welche bis zur Grenze zum unteren Abschnitt stetig auf etwa 5,5 steigen. Die spezifische Oberfläche schließlich nimmt nur in der Probe der Kruste stark, von ursprünglich  $0,24 \text{ m}^2/\text{g}$  auf etwa  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , zu.

Die Kornmorphologie der Pyrite wird nach Versuchsende im Anschliff untersucht. Unverändert wirkenden Kornformen im Säulentiefsten (Abbildung 81) stehen nach oben hin Korrosions- und Ausfällungserscheinungen von Sekundärprodukten gegenüber (Abbildung 82). Vereinzelt kommt es zu in-situ-Verwitterungserscheinungen, wobei Pyritkörner oxidiert werden und Residuen von den Oxidationsprodukten eingeschlossen werden. Diese können die Pyritkörner vor weiterer Oxidation zwar nicht schützen, da die Reaktionsprodukte aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche weiterhin durchlässig sind, verlangsamen aber die Oxidationsrate (vgl. NICHOLSON et al., 1990).

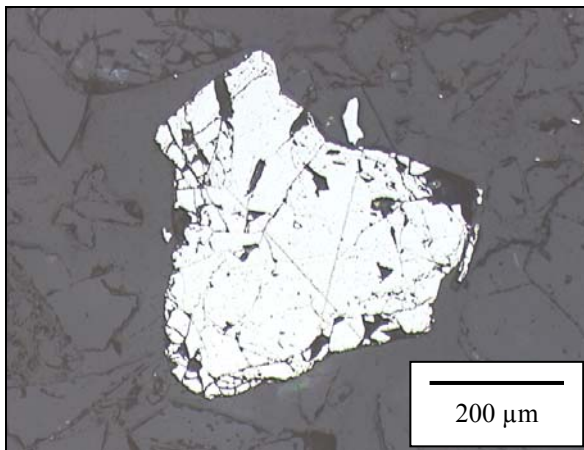


Abbildung 81: Anschliff des mit sedimentärem Pyrit befüllten Abschnitts aus 45 cm Tiefe  
1 Polarisator.

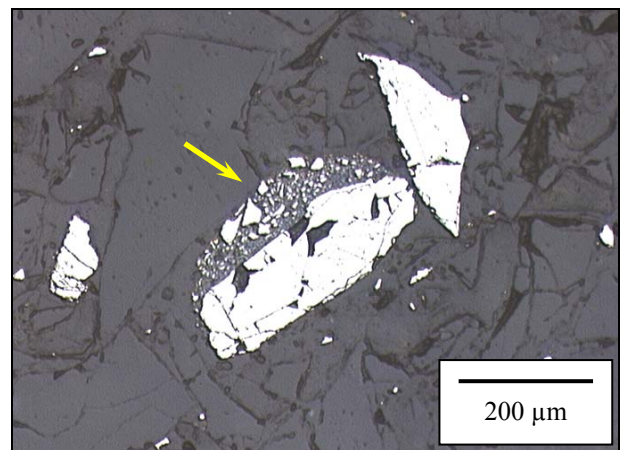


Abbildung 82: Anschliff des mit sedimentärem Pyrit befüllten Abschnitts aus 15 cm Tiefe  
Korrosionserscheinungen (Pfeil)  
1 Polarisator.

Die sekundären Eisenphasen lagern sich um die Quarzkörner (Abbildung 83). Auf diese Weise wird die ursprünglich helle Quarzsandauflage verfärbt, da nur ein Teil der Sekundärprodukte zur Kruste wandert.



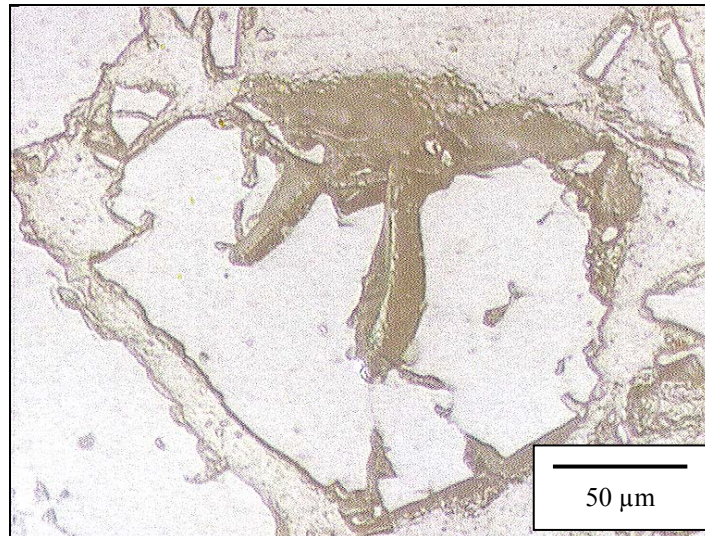


Abbildung 83: Quarzkorn, von sekundären Eisenphasen inkrustiert. Anschliff des Quarzsandabschnitts aus 8 cm Tiefe (Kontrast verstärkt). 1 Polarisator.

#### 5.2.4 Analyse der mit Auripigment befüllten Säule (201)

Gleichfalls nach 135 Tagen Versuchsdauer wird die mit Auripigment (+ 10 Gew.-% Realgar) befüllte Säule präpariert und die gewonnenen Proben werden analysiert. Die Säule bildet im Laufe des Versuchs eine Kruste aus, die eine deutliche Lithifizierung der Oberfläche beinhaltet. Röntgendiffraktometrisch kann zusätzlich zum primären Quarz in der Kruste als neugebildetes Mineral Arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) nachgewiesen werden.

Die vorgenommene Aufteilung der Säule in Längssektionen (Abbildung 84) verdeutlicht, daß beginnend von unten (Frischwasserzulauf) speziell der Kern der Säule an Reaktionen teilnimmt, die die ursprünglich gelbe Färbung in ein Grau ändern. Mikroskopische Untersuchungen dieses Bereiches zeigen diffus verteilte, dunkle Schlieren (Abbildung 85, 86). Der veränderte Bereich verjüngt sich in der Säule nach oben zunehmend, bis bei etwa 19 cm keine Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand mehr auffällt. Die aus 33 cm Tiefe präparierte Quersektion verdeutlicht die kegelartige Form des veränderten Kerns. Ein schmaler Streifen am Rand der Säule ist durchgängig etwas dunkler verfärbt, was durch Oxidationsprozesse verursacht ist, die von durch die Folie diffundiertem Sauerstoff in Gang gesetzt werden. Der Alterationskegel läuft nach oben hin aus, da die Lösung sich zunehmend sättigt.

Es können (röntgendiffraktometrisch) keine Unterschiede zwischen dem ursprünglich erscheinenden Rand und dem veränderten Kernbereich festgestellt werden. Auch die (mittels Röntgenmikroanalyse bestimmte) Elementarzusammensetzung unterscheidet sich nicht deutlich zwischen Rand und Kern (besonders Schwefel- und Sauerstoffanteil). Die entnommenen Proben vom Randbereich ( $0,18 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und vom Kernbereich aus 33 cm Tiefe ( $0,26 \text{ m}^2/\text{g}$ ) differieren aber in ihrer spezifischen Oberfläche.

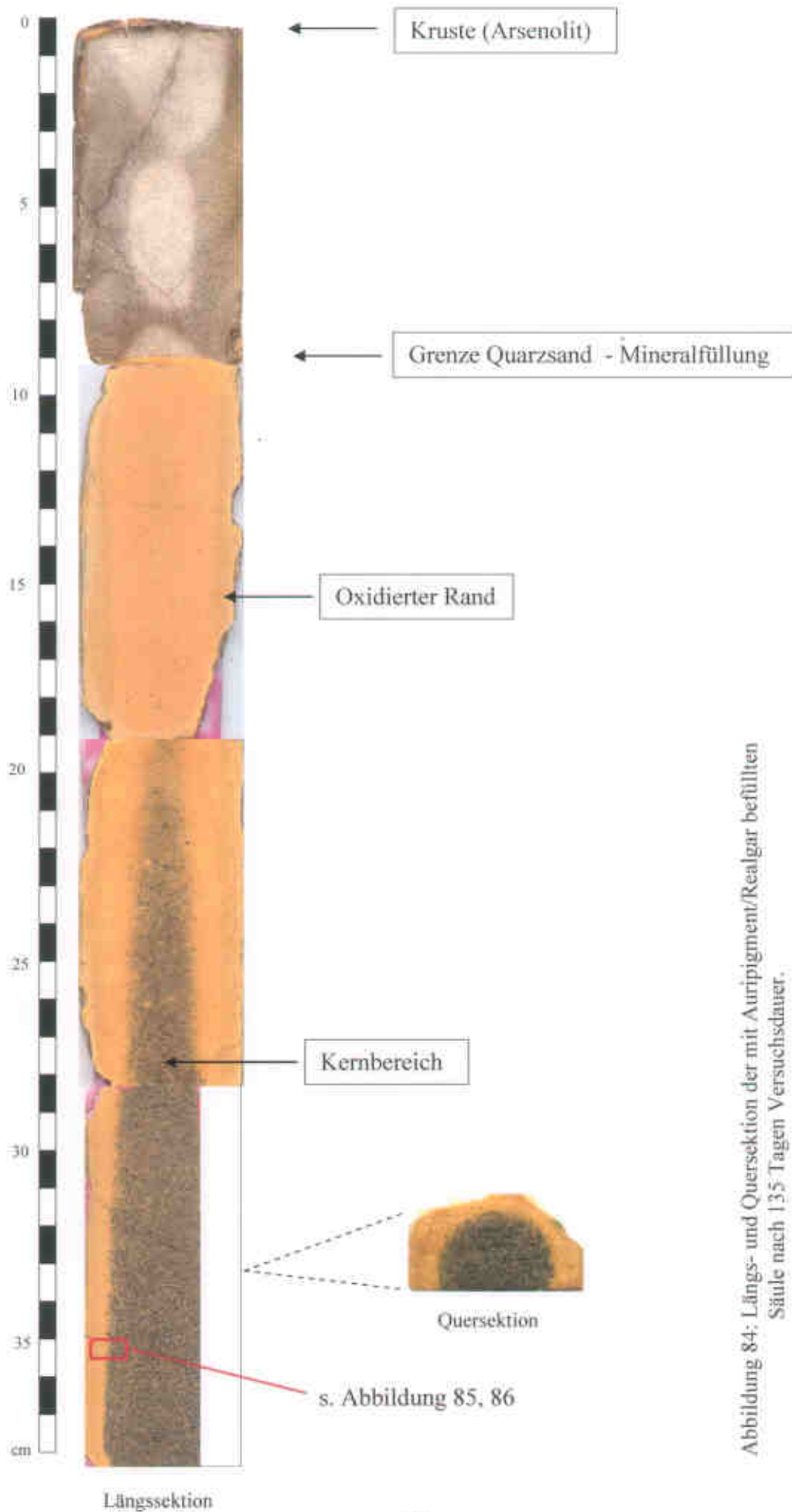


Abbildung 84: Längs- und Quersektion der mit Auriipigment/Realgar befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer.



Abbildung 85: Anschliff vom Übergang des ursprünglichen gelben Randes zum veränderten, dunklen Kern. (Stereomikroskop), Lichtreflexe.

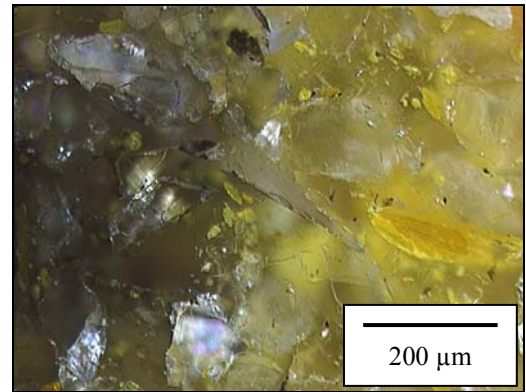


Abbildung 86: Dito, dunkler Kern und gelber Rand. 2 Polarisatoren.

Im Eh-pH-Diagramm des Systems As-S-O-H (BROOKINS, 1988; VINK, 1996) sind bei den in der Säule festgestellten pH-Bedingungen (4,2-5,4) je nach Eh-Wert  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  stabil. Abhängig von der Position in der Säule, z. B. randlich oder kernnah, etablieren sich verschiedene Eh-pH-Bedingungen (Mikroreaktionsräume), die im Diagramm in einen engen Bereich fallen (Abbildung 87). Die dunklen Schlieren (Ausfällungen) bestehen aus kolloidal bzw. gelartig verteiltem  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Da oberhalb von 19 cm kein dunkles  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Gel mehr vorhanden ist, aber Arsen trotzdem weiter zur Kruste transportiert wird, wie die Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt, ist davon auszugehen, daß die Eh-pH-Bedingungen vom  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Stabilitätsfeld in das Stabilitätsfeld von  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  steigen (weniger sauer bzw. redoxspannungspositiver) und gebildetes  $\text{As}_2\text{O}_3$  umreagiert. Die aufsteigende Lösung gerät nach oben hin zunehmend unter sauerstoffreichere Bedingungen, da dort der Sauerstoff noch nicht in chemischen Reaktionen verbraucht ist und von der Säulenoberfläche zunehmend Sauerstoff hereindiffundiert. Erst Alterung läßt die Sekundärprodukte zu Arsenolit kristallisieren.

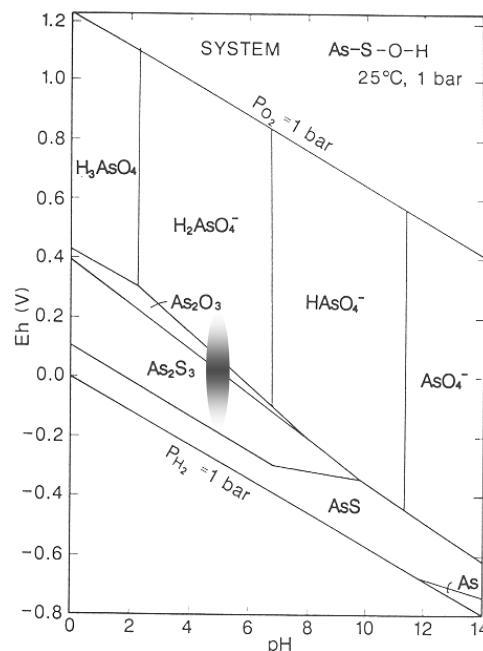
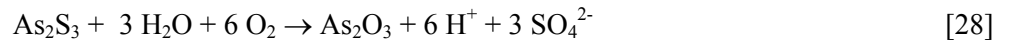


Abbildung 87: Eh-pH-Diagramm des Systems As-S-O-H (BROOKINS, 1988). Die in der Säule herrschenden Bedingungen sind markiert. Die Temperatur von 45° C ändert die auf 25° C berechneten Stabilitätsfelder nur wenig.



Aus dem Arsensulfid bildet sich Arsenoxid, wobei die Oxidationstufe des Arsen mit +III gleich bleibt [28]. Bei weitergehender Reaktion zum Hydrogenarsenat oxidiert As(III) in As(V) [29]. Aufgrund der dann freiwerdenden Protonen reagiert die Lösung sauer.



Die die oberen 9 cm umfassende Quarzsandauflage zeigt ebenso eine sekundäre Veränderung, die neben der oberflächlichen Kruste in einer spindelförmigen Struktur besteht. Mobile Stoffe werden in mehreren ‚Schüben‘ zur Kruste transportiert.

Zu Anfang geht vergleichsweise schnell der Feinanteil des Feststoffs in Lösung, der aus Abrieb und Oberflächenrauigkeit der Körner besteht. Nach diesem ersten ‚Schub‘ verlangsamt sich die Mobilisation von Stoffen. Da ähnliche Strukturen der Körner zu statistisch gleichen Zeiten durch die Lösungsprozesse zusammenbrechen, schwillt der Sättigungsgrad der Lösung periodisch an und ab.

Zusätzlich werden der Arsengehalt, der Wassergehalt, der pH-Wert und die spezifische Oberfläche in den Proben bestimmt (Abbildung 88). Für die Bestimmung der Arsenkonzentration in der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Proben als Pulverpresslinge präpariert, da Arsensulfide in der Präparation als Schmelztabletten flüchtig reagieren würden. In Ermangelung eines Routinemeßprogramms kann nur die Arsenkonzentration relativ zum Ursprungsgehalt bestimmt werden.

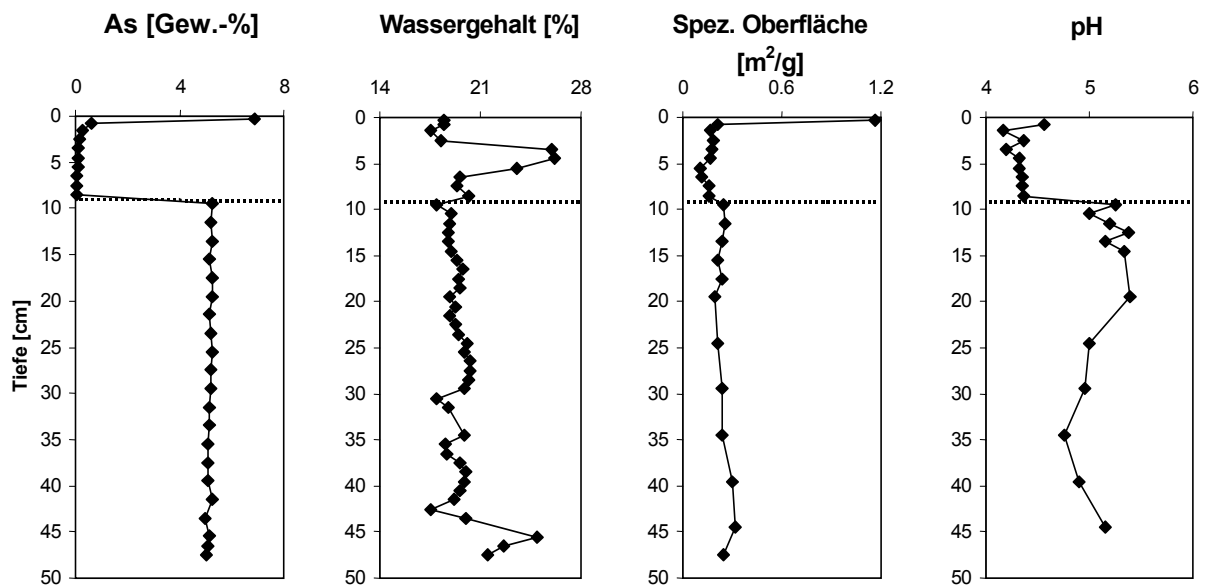


Abbildung 88: Arsenkonzentration, Wassergehalt, spezifische Oberfläche und pH-Wert in der mit Auripigment befüllten Säule nach 135 Tagen. Die Grenze zur Quarzsandauflage ist markiert.

Die Arsenkonzentration von rund 5 Gew.-% im mit Auripigment/Realgar befüllten unteren Säulenabschnitt nimmt zum auflagernden Quarzsandabschnitt sprunghaft auf unter 0,1 Gew.-% ab. Zur Kruste hin steigt die Konzentration jedoch wieder rapide an, um an der Oberfläche schließlich auf fast 7 Gew.-% angereichert zu sein.

Besonders im Bereich unterhalb der Kruste, aber noch in der Quarzsandauflage, wird der Wassergehalt von sonst etwa 18 Gew.-% auf 27 Gew.-% gesteigert, was auf die sekundären kolloidalen Phasen weist, die dort angereichert sind.

Die spezifische Oberfläche wird durch Lösungsprozesse vom ursprünglichen Wert der Mischung von  $0,26 \text{ m}^2/\text{g}$  in den untersten 10 cm etwas gesteigert, oberhalb davon jedoch meist leicht verringert, erfährt aber erst in der Probe der Kruste eine starke Steigerung von  $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $1,16 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ihre Steigerung dort beruht auf der Abscheidung sekundärer Phasen.

Der pH-Wert der einzelnen Proben zeigt, daß in der Säule säureproduzierende Reaktionen stattgefunden haben (s. o.). Die Oxidationsprozesse führen zu einer Absenkung des pH-Wertes auf Werte um 5 im Bereich des mit Auripigment/Realgar befüllten Abschnitts und auf 4-4,5 im Quarzsandbereich.

Von den ursprünglich eingefüllten 100 g Arsensulfid sind etwa 1,9 g mobilisiert worden und in den Quarzsandabschnitt transportiert worden. Diese Berechnung bezieht sich nur auf das Arsen (bzw. Schwefel), das den mit Arsensulfid befüllten Abschnitt verlassen hat. Die Krustenbildungsrate beträgt demzufolge  $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

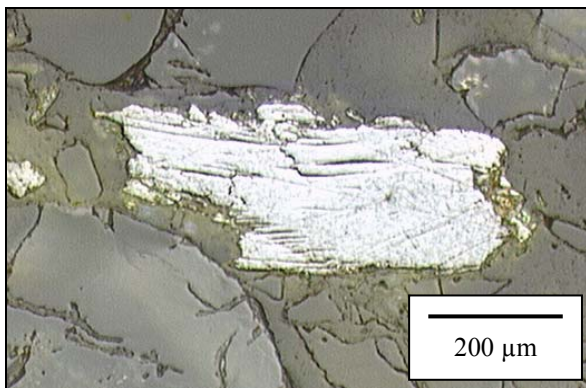


Abbildung 89: Anschliff des Kernbereiches  
Auripigment (hell) und Quarz  
1 Polarisator.

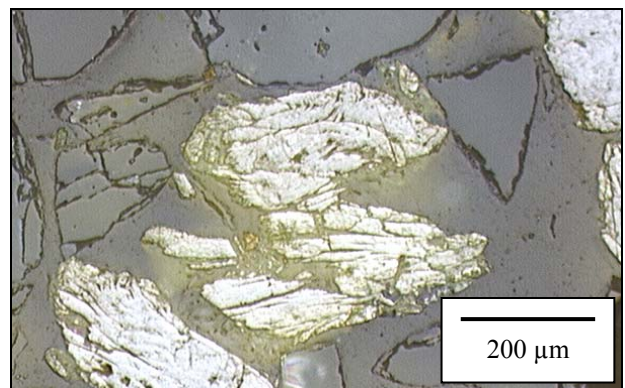
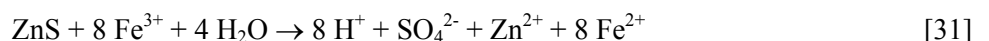


Abbildung 90: Anschliff des Randbereiches  
Auripigment (hell) und Quarz.  
1 Polarisator.

Die Kornmorphologie der Auripigmentkörner zwischen kernnahen (unteren) und randnahen bzw. oberen Partien der Säule ist nicht deutlich unterschieden (Abbildung 89, 90). Vor allem der sulfidische Feinkornanteil ist für die Stoffmobilisierung verantwortlich.

### 5.2.5 Analyse der mit Sphalerit befüllten Säule (202)

Sphalerit (ZnS) gilt, im Gegensatz zu vielen anderen Sulfidmineralen, als bei seiner Oxidation nicht säureproduzierend (WALDER & SCHUSTER, 1997; DOLD, 1999). Stattdessen werden ohne Wasserspaltung Zink- und Sulfationen produziert [30], da es sich bei Sphalerit nicht um ein Disulfid wie Pyrit handelt.



Sind jedoch im System  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorhanden, werden Protonen freigesetzt (RIMSTIDT et al., 1994), da  $\text{Fe}^{3+}$  als Oxidationsmittel wirkt [31]. In Bergbauhalden kommen immer auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vor. Im Sphaleritgitter können bis zu 50 % der Zinkplätze durch zweiwertiges Eisen besetzt sein. Infolgedessen kann Sphalerit dann ein ähnlich starker Säureproduzent wie Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) sein (WALDER & SCHUSTER, 1997).

Der im Versuch verwendete Sphalerit enthält etwa 1,8 Gew.-% Eisen. Obwohl sein pH (6,7) nahezu neutral ist, können sich deutlich saure Verhältnisse in der Säule entwickeln, wobei der pH-Wert in

Krustennähe bis auf 5 abgesenkt werden kann (s. u.). Eine zeitlich beschränkte Bestimmung des Boden-pH ist nur teilweise aussagekräftig, wenn charakterisiert werden soll, wie sauer Sulfide in Aufbereitungsabgängen reagieren. Langzeitstudien oder spezielle Testverfahren („Acid-Base Accounting“; z. B. WALDER et al., 1997; FEASBY et al., 2001) können darüber besser Auskunft geben.

Die einsetzende Krustenbildung auf der Säule geht von einem etwas exzentrisch liegenden Zufuhrzentrum aus, von dem aus die ursprüngliche Säulenoberfläche kontinuierlich zuwächst (Abbildung 91). Farblich unterschiedene sekundäre Ausfällungen beruhen neben Konzentrationsänderungen auf der räumlichen Trennung der verschiedenen sekundären Phasen, die von chromatographischen Effekten der gelösten bzw. kolloidalen Stoffe verursacht wird. Die hellen, zentrumsnahen Phasen bestehen aus Gipsabscheidungen, welche die anderen Sekundärphasen schließlich überdecken. Eine Kruste kann also räumlich und stofflich differenziert sein.

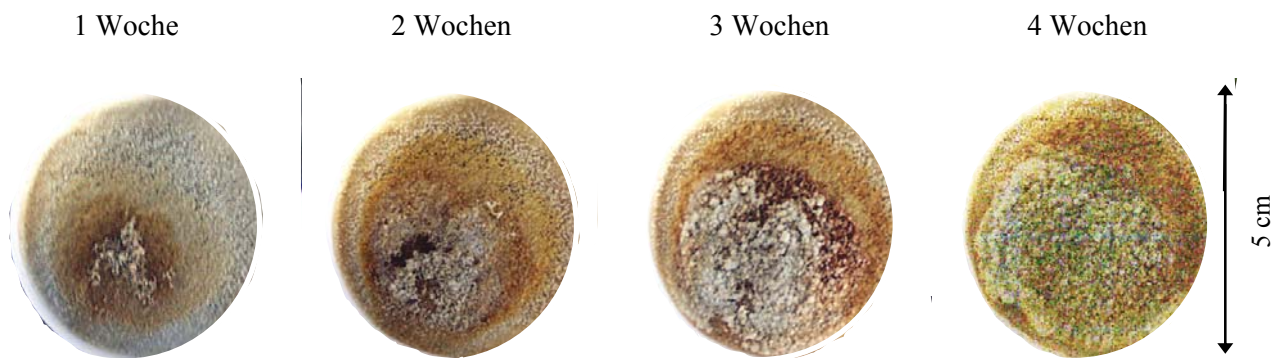


Abbildung 91: Entwicklung der Kruste nach 1, 2, 3 und 4 Wochen. Helle, zentrumsnahe Ausfällungen bestehen aus Gips, die braunen Verfärbungen werden von Eisenoxiden verursacht.

Die braunen Verfärbungen werden von eisenreichen Phasen erzeugt, die röntgenfluoreszenzanalytisch erfaßt werden, nicht aber röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden können. Die zwei Reflexlagen von 21,49 Å und 14,21 Å sind in Frage kommenden, bekannten kristallinen Phasen nicht zuzuordnen. Die Abscheidungen dieser Eisenphasen werden schließlich von den hellen Gipsausfällungen „überwuchert“. Im Stoffbestand ist die Kruste letztendlich vor allem vertikal differenziert. Auch Natrium-, Kalium- und Barium treten in Spuren in der Kruste auf. Aufgrund der geringen Probenmenge muß die Kruste in der Röntgenfluoreszenzanalyse jedoch als eine Einheit behandelt werden.

Die nach Versuchsabschluß hergestellten Längs- und Quersektionen der Säule zeigen zwei Besonderheiten (vgl. Abbildung 92). Zum einen befindet sich im Quarzsandbereich ein, von anderen Mobilisationserscheinungen isolierter, sich zwischen 3 und 5 cm erstreckender dunkler Kern, der sekundär entstanden ist. Für diesen Bereich läßt sich auch am Anschliff röntgendiffraktometrisch nur Quarz nachweisen.

Die (mittels *Geoscanner* (in-situ-RFA) aufgenommene relative) Stoffverteilung (Zählzeit: 2 s) im grün umrandeten Bereich ergibt eine leichte Anhebung der Zinkkonzentration im zentralen Bereich um den dunklen Kern herum (Daten sind nicht matrixkorrigiert). Eisen dämpft infolge seines höheren Massenabsorptionskoeffizienten die Stärke des Zinksignales.

Die zweite Besonderheit ist die unterhalb 10 cm auszumachende Mobilisationsfahne, die nach oben zu spitz ausläuft, sich aber fast bis zum unteren Säulenende durchgängig verfolgen läßt. Sie besitzt ausgesprochene Fließstruktur und weist die Form eines Hohlzylinders auf, wie der Vergleich von Längs- und Quersektionen verdeutlicht. Röntgendiffraktometrisch ist sie nicht analysierbar, da die sekundären Phasen keinen oder einen zu geringen Kristallisationsgrad aufweisen. Die gleichfalls mit

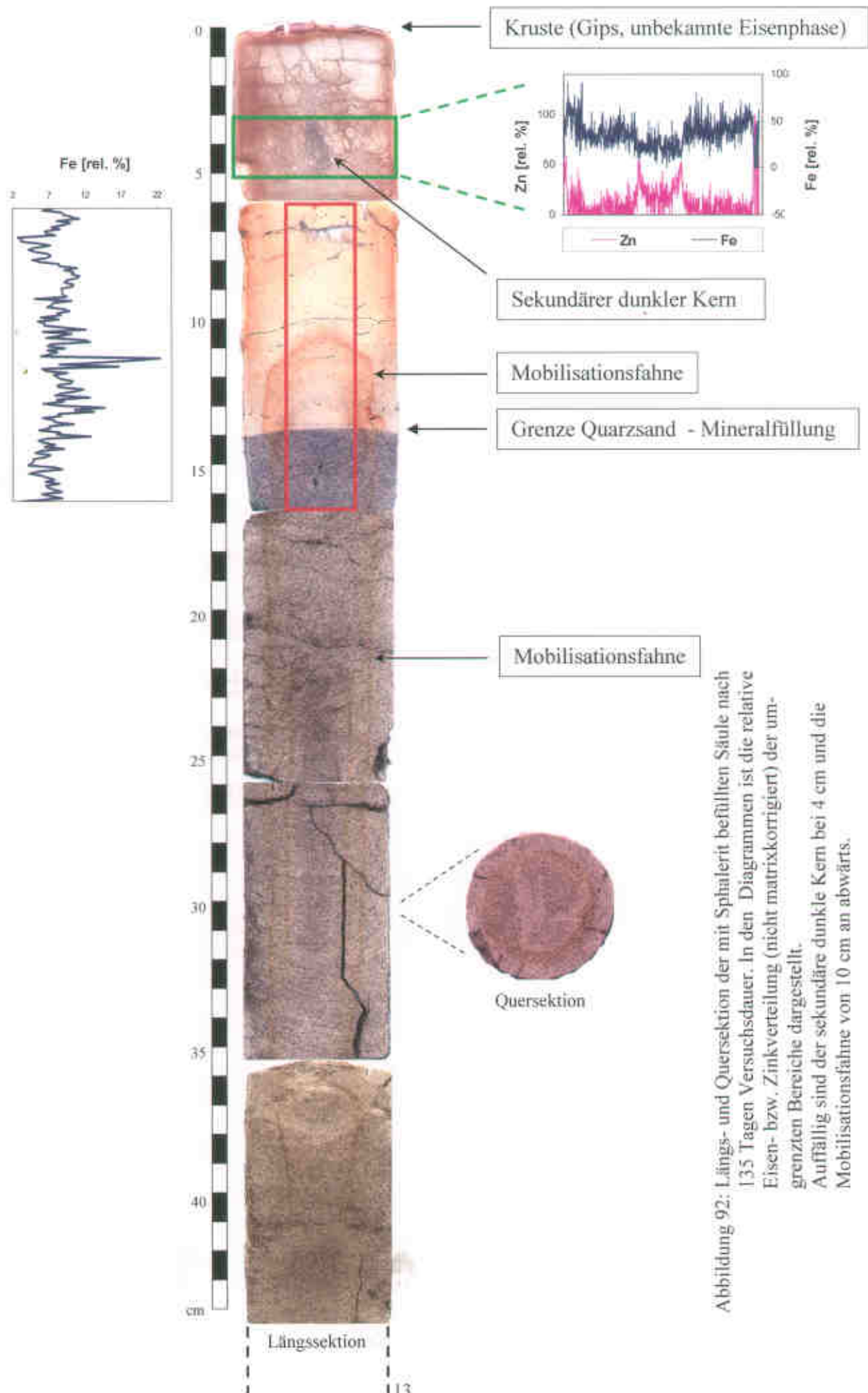


Abbildung 92: Längs- und Querschnitt der mit Sphalerit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchszeit. In den Diagrammen ist die relative Eisen- bzw. Zinkverteilung (nicht matrixkorrigiert) der umgrenzten Bereiche dargestellt. Auffällig sind der sekundäre dunkle Kern bei 4 cm und die Mobilisationsfahne von 10 cm an abwärts.

dem *Geoscanner* (Zählzeit 2 s) zwischen 6 und 16 cm (rot umrandeter Bereich) erfaßte relative Stoffverteilung weist eine Anreicherung von Eisen in Höhe der intensiv verfärbten Front der Mobilisationsfahne auf. Diese besteht demnach vor allem aus Eisenphasen.

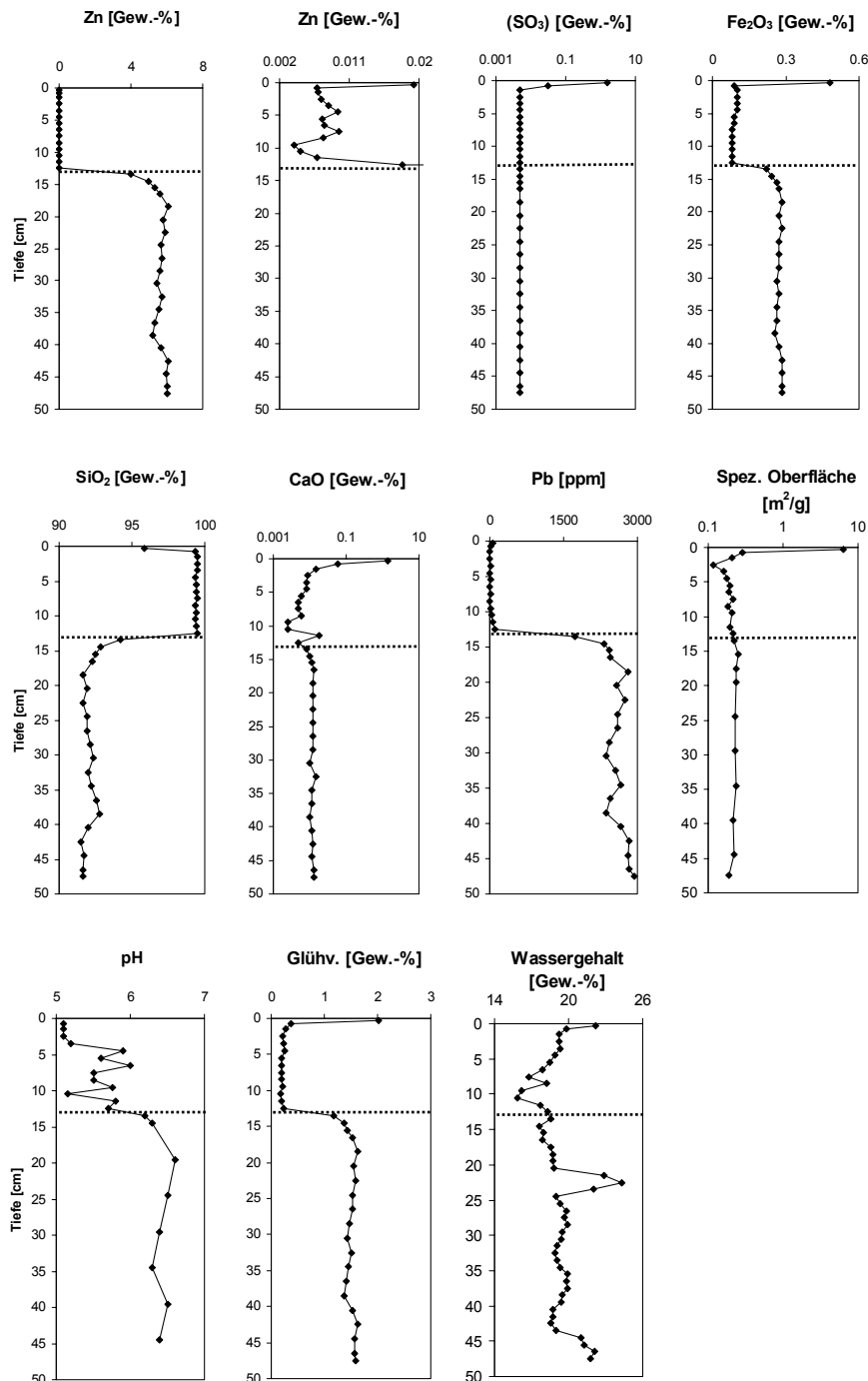


Abbildung 93: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit Sphalerit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen der Mineralfüllung und dem Quarzsand ist markiert.

Nach den röntgenfluoreszenzanalytischen Daten zu urteilen ist die Mobilisation von Zink sehr schwach (Abbildung 93). In der Kruste sind nur rund 0,02 Gew.-% Zink angereichert und im gesamten Quarzsandabschnitt nur rund 0,03 g sekundären Zinks vorhanden. Damit beträgt die Krusten-



bildungsrate bezüglich Sphalerit  $1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die vergleichsweise starke Anreicherung von Schwefel (berechnet als  $\text{SO}_3$ ) in der Kruste kommt daher nicht nur vom Sphalerit, sondern auch von ihn begleitenden Phasen. Besonders Eisen (berechnet als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist mit fast 0,5 Gew.-% in der Kruste angereichert und damit ist in diesem Versuch Eisen das eigentlich mobile Schwermetall. Bemerkenswert ist noch der hohe Wert für Calcium (berechnet als  $\text{CaO}$ ), der vom sehr mobilen Gips verursacht wird. Die Abnahme des Silizium-Gehalts in der Kruste auf 95 Gew.-% (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ), die Zunahme des Glühverlustes auf 2 Gew.-%, sowie die starke Steigerung der spezifischen Oberfläche in der Kruste von etwa  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  auf fast  $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$  verdeutlicht die Inkrustation mit sekundären Phasen.

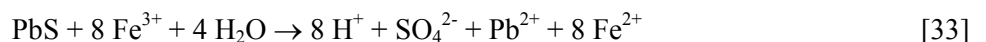
Die pH-Bedingungen werden als Folge säurefreisetzender Reaktionen auf Werte um 5 zur Kruste hin abgesenkt. Im Bereich des mit Sphalerit befüllten Abschnitts sind sie mit 6,5 etwas saurer als der ursprüngliche Wert des Boden-pH.

Der festgestellte Wassergehalt ist zur Kruste hin wieder etwas erhöht, was auf Abscheidung wasserreicher Sekundärphasen deutet. Der ‚Peak‘ um 23 cm ist, da ihn die Stoffkonzentrationen nicht aufweisen, von einer Diskontinuität in der Säulenbefüllung verursacht, in der sich Flüssigkeit sammelt.

Da der Sphalerit nur eine geringe Mobilisation erfahren hat, sind die Korngrenzen nicht in auffälliger Weise verändert.

#### 5.2.6 Analyse der mit Galenit befüllten Säule (203)

Wie Sphalerit gilt auch Galenit als bei seiner Oxidation nicht säurefreisetzend (WALDER & SCHUSTER, 1997; DOLD, 1999). Es bilden sich Blei- und Sulfationen [32]. Sind jedoch in Porenwässern als Oxidationsmittel wirkende  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vorhanden, kann eine säurefreisetzende Reaktion stattfinden [33]. Da zur Oxidation von 1 Mol  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auch wieder 1 Mol an Protonen verbraucht werden [3], können im Gesamtsystem hierdurch nicht mehr Protonen entstehen, als bei der Oxidation von Galenit durch Sauerstoff, wie DOLD (1999) bemerkt. Die Oxidation durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen unterscheidet sich nur durch die schnellere Kinetik von der durch Sauerstoff.



Trotz der sekundären Anreicherung von Blei in der Kruste können in diesem Säulenversuch nur Gips und Arsenolit röntgen(pulver)diffraktometrisch nachgewiesen werden. Die Krustenbildungsrate bezüglich Galenit beträgt  $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , wenn wieder der gesamte quarzsandgefüllte Abschnitt zugrunde gelegt wird.

Nach Versuchsabschluß wird die Säule in Längs- und Quersektionen zerteilt (Abbildung 94). Auffällig ist im Quarzsandabschnitt zum einen die rötliche Verfärbung in Höhe von 4-6 cm, die vor allem auf sekundäre Eisenphasen zurückgeht (Eisen ist hier rund 10x so hoch konzentriert wie Blei). Die Verfärbung umschließt einen dunkel gefärbten Kern, dessen Sekundärphasen, soweit kristallisiert, am Anschliff röntgendiffraktometrisch eingegrenzt werden können. Den Reflexlagen nach kann es sich um sekundäre Phasen der Zusammensetzung  $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{O}_9$  handeln. Da es am Rand der Säulen aufgrund der Lichteinwirkung, eines geringeren Wasserdurchflusses und einer besseren Durchlüftung zu Ausfällungserscheinungen kommt, unterscheiden sich die Sekundärphasen von Rand und Kern auch im Wassergehalt und in der Mobilität. Im Kern noch gelöst vorhanden altern Sekundärphasen mit Annäherung zum Rand und fallen schließlich immobilisiert aus.

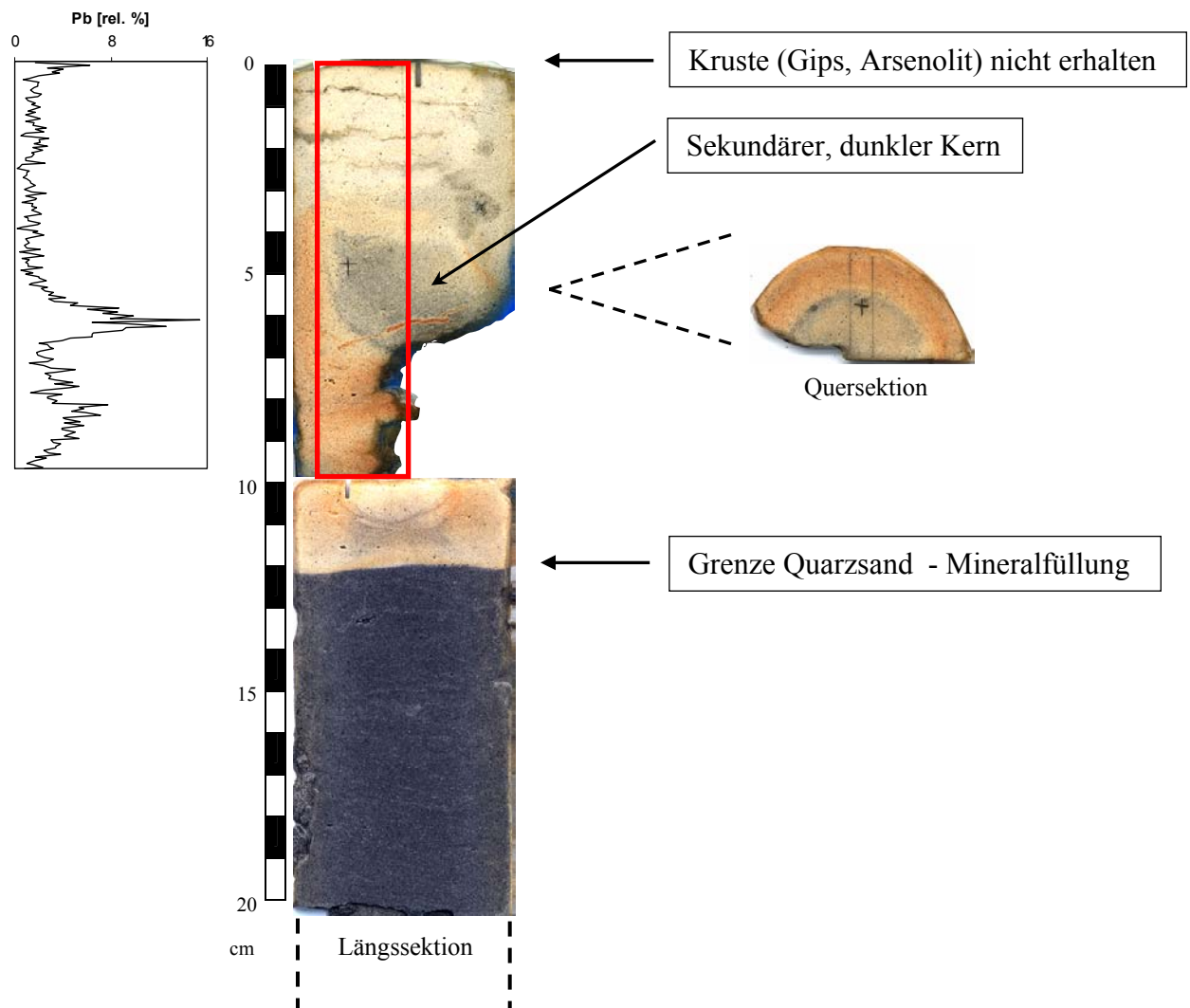


Abbildung 94: Längs- und Querschnitt der mit Galenit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. Die mit dem *Geoscanner* erfaßte relative Bleiverteilung ist im rot umgrenzten Bereich dargestellt (nicht matrixkorrigiert).

Blei trägt zur Krustenbildung selbst nur einen geringen Teil bei. Hauptbestandteile der Kruste sind Arsen (1,4 Gew.-%), Eisen (berechnet zu 1 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Calcium (berechnet zu 0,6 Gew.-%  $\text{CaO}$ ; Abbildung 95). Blei selbst ist in der Kruste nur mit 0,08 Gew.-% vertreten. Phosphat (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ist als chemische Spezies von geringer Bedeutung. Nahe der Nachweisgrenze von 0,001 Gew.-% gelegen, ist die Bestimmbarkeit ungenau, weshalb die Kurve unruhig verläuft. Zur Kruste hin kommt es aber zu einer deutlichen Anreicherung, so daß Phosphat als Schwermetallträger in Frage kommt. Silizium (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) zeigt das übliche Bild: es verarmt zur Kruste hin relativ, da diese mit sekundären Phasen inkrustiert wird.

Die spezifische Oberfläche der Proben wird als vergleichsweise gleichförmig bestimmt, wohingegen sie in der Kruste sprunghaft auf  $5,4 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert ist. Auch der Glühverlust wird dort sprunghaft auf 4,1 Gew.-% gesteigert, da die sekundären Phasen aufgrund sorbierten Wassers oder Kristallwassers sich vielfach flüchtig verhalten.

Der Wassergehalt der Säule nimmt im mit Galenit befüllten Abschnitt nach oben leicht, aber stetig ab. Im mit Quarzsand befüllten Abschnitt liegt der Wassergehalt aufgrund des höheren Porenvolumens etwas höher, nimmt dann aber in der Kruste rapide von etwa 18 auf 10 Gew.-% ab, da die Kruste starker Verdunstung ausgesetzt ist. Der pH-Wert schließlich erreicht im mit Galenit befüllten

Abschnitt Werte um 6, während er darüber zunehmend sauer reagiert und in der Kruste mit 4,6 sein Minimum erreicht.

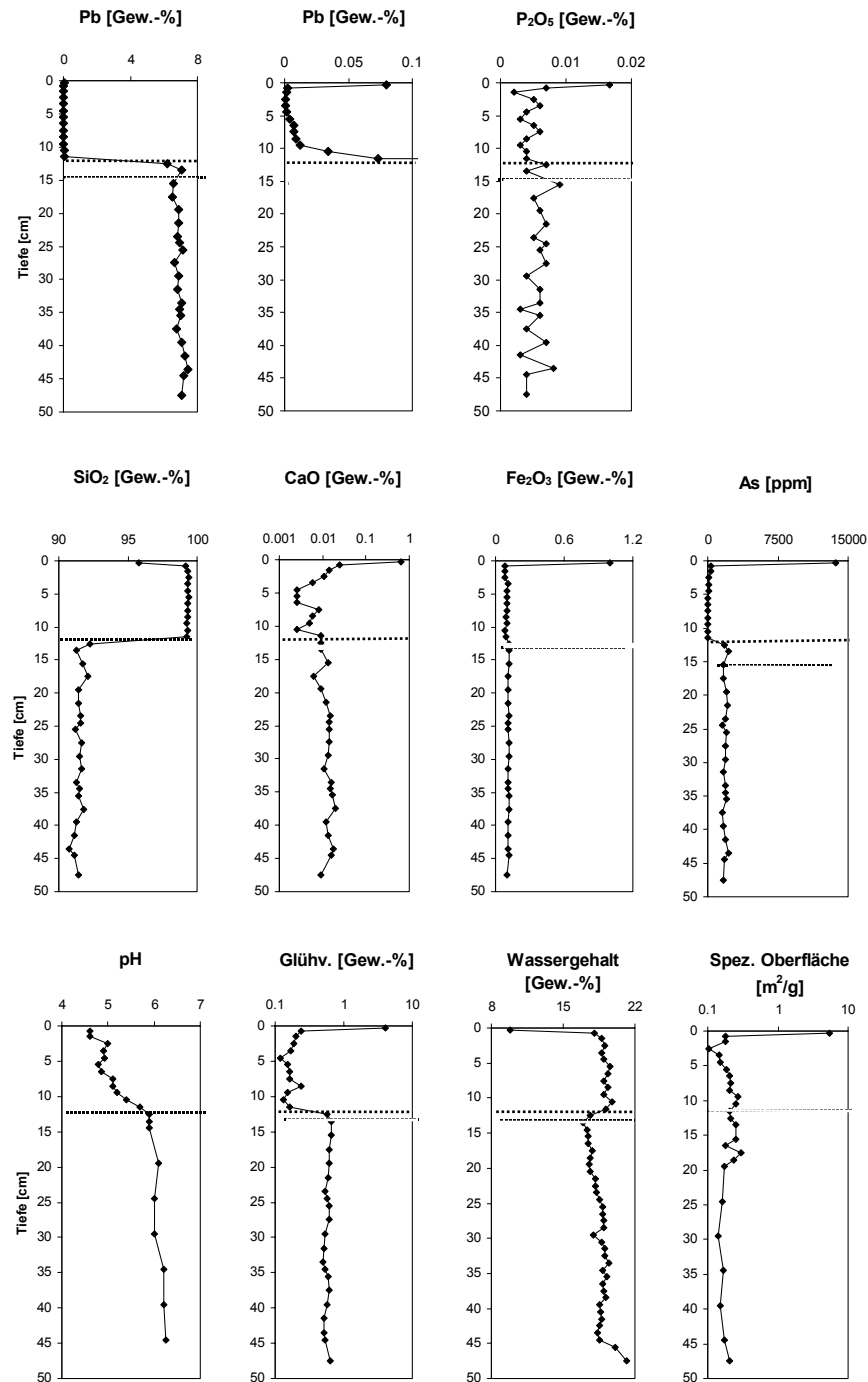


Abbildung 95: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit Galenit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen der Mineralfüllung und dem Quarzsand ist markiert.

Die Kornmorphologie vom Galenit ist zum Ende des Säulenversuches nicht in auffälliger Weise verändert. Sowohl in unteren als auch in oberen Bereichen der Säule sind keine Umwandlungsprodukte, wie etwa schwerlösliches Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), feststellbar.



Mit der kristallographischen Abhängigkeit der Oxidation von Galenit befassten sich EGGLESTON & HOCELLA (1994). Demnach sind z. B. Schwefelplätze entlang [110] weniger reaktiv als Schwefelplätze entlang [100].

### 5.2.7 Analyse der mit Chalkosin gefüllten Säule (204)

Chalkosin (Kupferglanz) ist eines der eher reaktionsträgen Sulfide, die in den Säulenversuchen untersucht werden. Aufgrund seiner außerordentlich geringen Löslichkeit (s. Tabelle 19) ist Chalkosin an der Bildung einer Kruste nur gering beteiligt, deren Zusammensetzung von begleitenden Phasen bestimmt wird. Wegen der interessanten Transportstrukturen soll auf eine nähere Beschreibung der Ergebnisse dieses Säulenversuchs nicht verzichtet werden.

Aufgrund seiner langsamen Oxidationsrate trägt Chalkosin nur mäßig zur Krustenbildung bei. Je nach der Versorgung mit Sauerstoff können nach SMIRNOW (1954) verschiedene Sekundärphasen gebildet werden, beispielsweise Brochantit [34]. Sind  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zugegen, werden die stattfindenden Reaktionen verändert [35]. Trotz Verwachsungen des hier verwendeten Chalkosin mit Hämatit, Goethit und Pyrit spielen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen aufgrund der nur schwach sauren pH-Verhältnisse keine Rolle.



In der Kruste kann als sekundäre Bildung Gips nachgewiesen werden. Andere Phasen sind röntgendiffraktometrisch nur unterhalb der Nachweisgrenze konzentriert bzw. röntgenamorph.

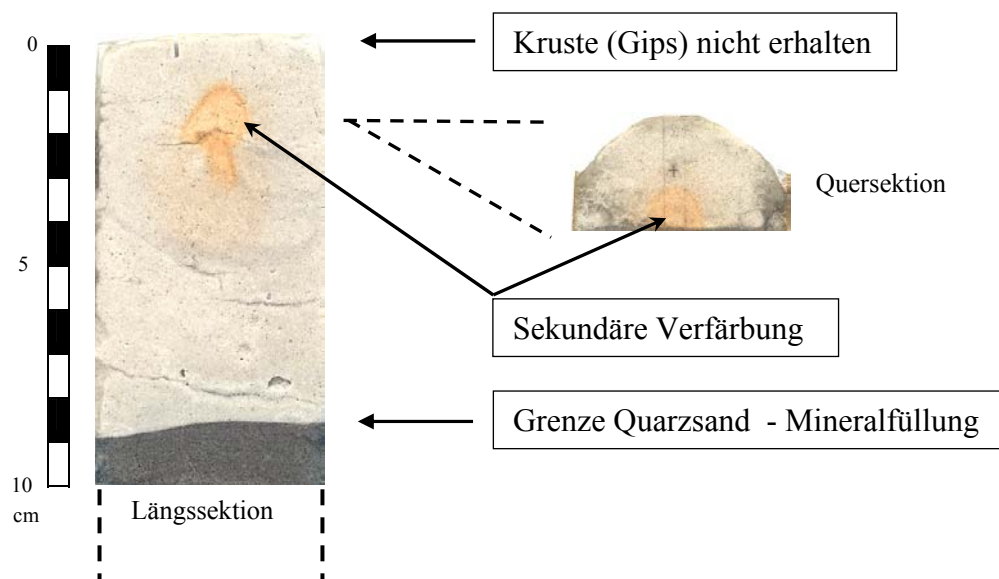


Abbildung 96: Längs- und Querschnitt der mit Chalkosin befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer.

An der Längs- und Querschnitt fällt eine tropfenförmige, orange Verfärbung in der Tiefe von 1-3 cm auf, die als Ansammlung sekundärer, eisenhaltiger Phasen interpretiert wird (Abbildung 96). Diese ‚Stoffwolke‘ befindet sich auf dem Weg zur Kruste und weist deshalb ausgesprochene Transportstruktur auf. Nach oben ist sie scharf gegen den umgebenden frischen Quarzsand abgegrenzt, während sie einen ‚Schwanz‘ an sekundären Phasen hinter sich herzieht, der bis etwa 5 cm Tiefe reicht. Der Aufstieg der sekundären Phasen wird zwar (hydrodynamisch) retardiert, trotzdem verhalten sie sich offensichtlich vollständig mobil, da der untere Teil des Quarzsandabschnitts wieder unverfärbt ist. Die Verfärbung tritt bereits bei Präparation der frischen Säule zutage und nicht erst bei Trock-

nung bzw. verstärktem Luftzutritt. Am Anschliff können in dem betreffenden Abschnitt Reflexlagen eines komplexen hydratisierten Eisensulfates ( $\text{Fe}_6\text{S}_4\text{O}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gefunden werden.

Kupfer kann in der Kruste nur auf 51 ppm (gegenüber ursprünglich  $< 10$  ppm) angereichert werden, wobei ein großer Anteil des mobilisierten Kupfers erst in den untersten Zentimeter des Quarzsandabschnitts gewandert ist (Abbildung 97). Dementsprechend ist mit  $6 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  die (auf den gesamten Quarzsandabschnitt bezogene) Krustenbildungsrate von Chalkosin sehr gering.

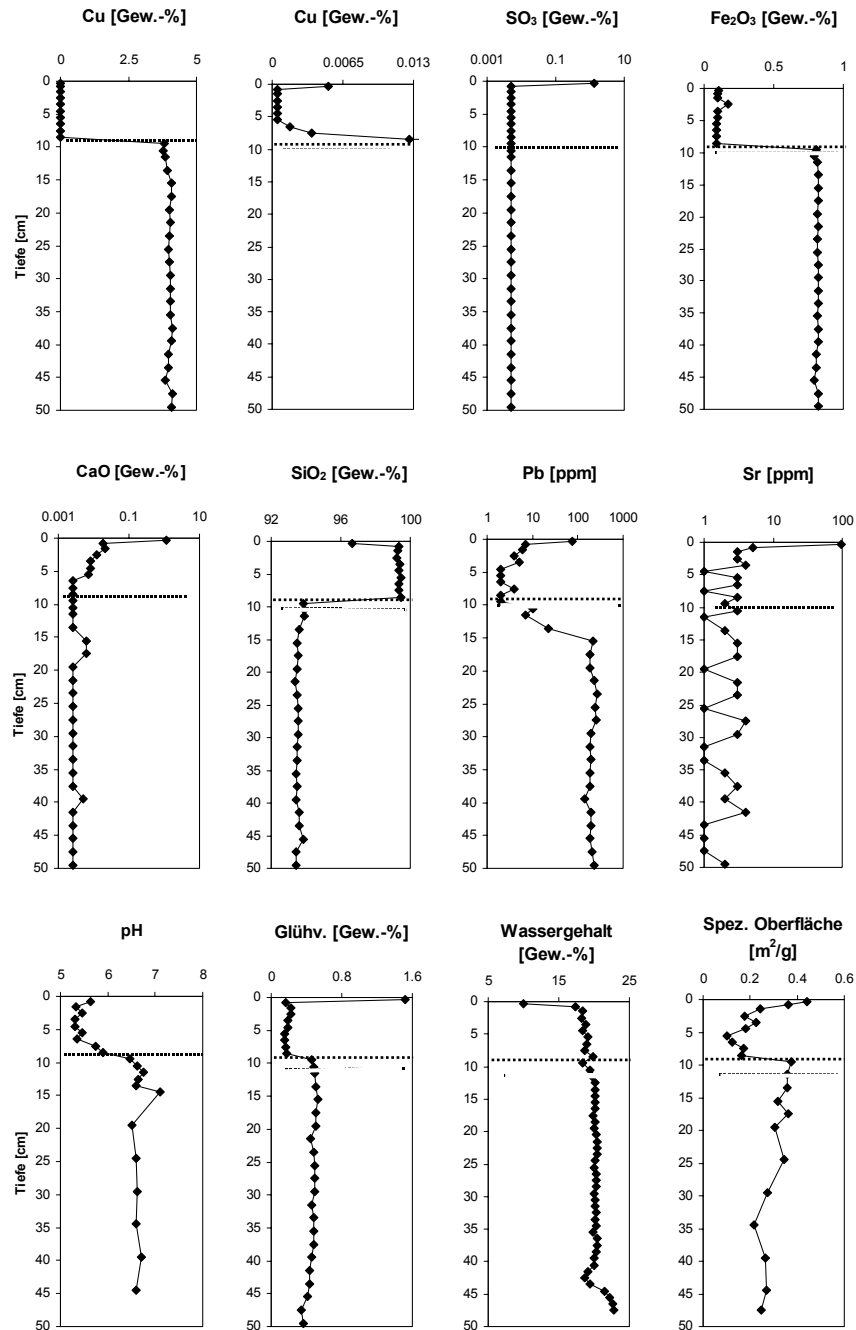


Abbildung 97: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit Chalkosin befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Mineralfüllung und Quarzsand ist markiert.

Die Anreicherung von Schwefel fällt hingegen mit zu 1,3 Gew.-% errechnetem  $\text{SO}_3$  stark aus, was überwiegend auf die Mobilisation von Nebenbestandteilen zurückzuführen ist, hier ist Covellin

(CuS) zu nennen. Der im chalkosinegefüllten Abschnitt der Säule vorliegende sulfidische Schwefel wird im Gegensatz zum sulfatisch gebundenen bei der Präparation flüchtig. Ein Großteil des in der Kruste vorhandenen Schwefels ist gemeinsam mit Calcium (errechnet zu 1,1 Gew.-% CaO) in Gips gebunden.

Mit fast durchgängig zu 0,1 Gew.-% errechnetem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  spielt Eisen eine geringe Rolle als sekundäre Schwermetallphase im quarzgefüllten Abschnitt (ursprünglicher berechneter Gehalt: 0,05 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Die auf den gesamten Säulenquerschnitt bezogenen RFA-Daten sind in Höhe der sekundären Stoffwolke bei Eisen etwas angehoben (0,17 Gew.-%). Bemerkenswert sind auch die Anreicherungen von Blei (75 ppm) und Strontium (96 ppm) in der Kruste.

Insgesamt kann durch die Inkrustation mit Sekundärphasen der Silizium-Gehalt (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) in der Kruste relativ auf 96,6 Gew.-% erniedrigt werden, was sich auch im starken Anstieg des Glühverlust auf dort 1,5 Gew.-% dokumentiert. Die spezifische Oberfläche ist in der unteren Hälfte etwas geringer (abgelaugt) als der Wert des frischen Materials von  $0,36 \text{ m}^2/\text{g}$ , in der oberen Hälfte des Chalkosin-gefüllten Abschnitts hingegen etwas höher, da die Mobilisationsprozesse bzw. von unterhalb angeliefertes Sekundärmaterial die Oberflächenrauigkeiten der Körner gesteigert haben. Zur Kruste hin steigt im Quarzsandabschnitt die spezifische Oberfläche auf bis  $0,44 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Der Wassergehalt nimmt von unten rund 20 Gew.-% nur auf etwa 17 Gew.-% in Oberflächennähe ab, wobei keine Sprünge sichtbar sind, die mit dem Pegelstand bei 30 cm und der Grenze zum quarzsandgefüllten Abschnitt korrespondieren würden. Scharf fällt aber dann der Abfall zur Kruste hin auf 10 Gew.-% aus, der durch die Verdunstung bedingt wird.

Der pH-Wert ist nach der Versuchsdauer von 135 Tagen in saure Bereiche abgesunken, obwohl der Chalkosin ursprünglich alkalisch reagierte (s. Abschnitt 2.1.4.7). Von schwach sauren Bereichen um 6,5 im mit Chalkosin gefüllten Säulenabschnitt sinkt der pH-Wert zur Kruste hin auf rund 5,5 ab.

Die Kornmorphologie des Chalkosins ist gegenüber dem frischen Material nicht sichtlich verändert und unterscheidet sich nicht zwischen verschiedenen Niveaus in der Säule.

### 5.2.8 Analyse der mit Antimonit gefüllten Säule (205)

Nach 135 Tagen wird die mit Antimonit gefüllte Säule untersucht. Es hat sich eine Kruste gebildet, in der röntgenpulverdiffraktometrisch nur Gips nachgewiesen werden kann. Antimon ist nur mäßig mobil, was sich in einer Krustenbildungsrate von  $7 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  niederschlägt.

SMIRNOW (1954) schlägt für die Oxidation von Antimonsulfiden u. a. die Bildung von hydratisierten Antimonoxiden vor. Sofern es sich nicht um stark saure Lösungen handelt, sind Antimonsulfate nicht stabil. Das von BROOKINS (1988) aufgestellte und von VINK (1996) weiterentwickelte Eh-pH-Diagramm läßt neben der Bildung von Oxiden auch die Bildung von Antimonhydroxid möglich erscheinen.

Wie durch die Längs- und Quersektionen der Säule deutlich wird, ist der Quarzsandabschnitt sekundär verfärbt (Abbildung 98). Es können mindestens zwei, räumlich voneinander getrennte Mobilisationsgenerationen ausgemacht werden (ohne Kruste). Die (mit dem *Geoscanner* aufgenommene) Elementverteilung läßt die Verfärbungen als Eisenphasen identifizieren.

Die erste Generation dieser sekundären Phasen ist im Quarzsandabschnitt eher randlich lokalisiert und bildet zu diesem Rand hin eine scharfe Grenze aus, hinter der weitgehend unverfärbter Quarzsand liegt. Dieser Gradient wird von durch die Folie diffundiertem Sauerstoff gesteuert, welcher dort zu verstärkter Immobilisation der Sekundärphasen führt. Stellenweise liegt die Folie infolge von Setzungserscheinungen auch nicht dicht an der Säulenfüllung an, so daß es dort zu erhöhtem Sauerstoffangebot kommt. Die zweite Generation der Sekundärphasen besteht aus einer konvex geformten Verfärbung. Sie hat den mit Antimonit gefüllten Abschnitt gerade verlassen.

In der Röntgenfluoreszenzanalyse können in Ermangelung eines entsprechenden Meßprogramms für Pulverpresslinge nur die Antimonkonzentrationen relativ zur Ausgangskonzentration bestimmt wer-

den. Antimon wird mit gut 0,05 Gew.-% nur schwach in der Kruste angereichert (Abbildung 99), die überwiegend von beibrechenden Phasen gebildet wird. Im unteren Bereich des Quarzsandabschnitts ist Antimon jedoch mit bis zu 0,2 Gew.-% stärker konzentriert. Demnach wird Antimon in mindestens zwei Generationen mobilisiert. Antimon scheint jedoch nicht ausschließlich an Eisenphasen sorbiert zu werden, da die größte Eisenkonzentration den Ergebnissen des *Geoscanner* und der deutlichen Lage der orangen Verfärbung zufolge oberhalb dieses Antimonmaximums zu liegen kommt.

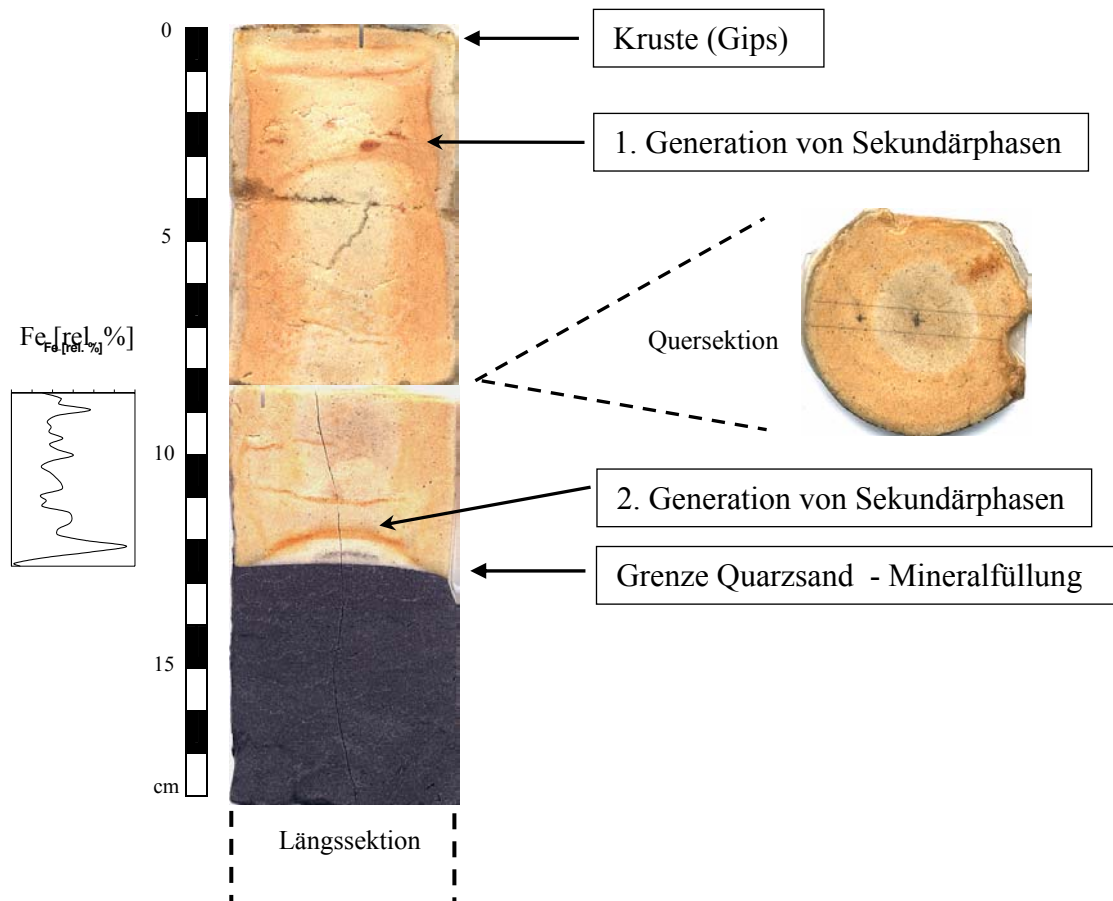


Abbildung 98: Längs- und Querschnitt der mit Antimonit befüllten Säule nach 135 Tagen Versuchsdauer. Im Diagramm ist die mit dem *Geoscanner* aufgenommene Eisenverteilung im zentralen, unteren Bereich des Quarzsandabschnitts dargestellt (Zählzeit 2 s).

Die pH-Verhältnisse bleiben während des Säulenversuchs nicht bei den nahezu neutralen 6,8 (Ausgangswert). Vielmehr finden derart starke Versauerungsprozesse statt, daß die pH-Verhältnisse in der Säule auf bis zu 3,5 abgesenkt werden. Ein scharfer Sprung im pH-Wert auf 5 markiert die Grenze zum Quarzsandabschnitt. Erst zur Kruste hin reagiert das Material wieder zunehmend sauer, da sich hier  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Teilchen angereichert haben. Der Verlauf der pH-Kurve, die von dem üblichen Verlauf dahingehend abweicht, daß das pH-Minimum nicht im Quarzsandabschnitt, sondern im mineralgefüllten Bereich erreicht wird, verdeutlicht die Langsamkeit der Mobilisationsprozesse, die in dieser Säule stattfinden. Während in vielen anderen Säulen die Säureproduktionsrate weit fortgeschritten ist und der pH stark abgesenkt wird, ist die freigesetzte Säure in dem vorliegenden Versuch noch nicht weit transportiert. Der Wassergehalt der Säule nimmt von unten nach oben langsam ab. Der untere Anstieg geht auf erhöhten Kornfeinanteil an der Basis der Säule zurück, während der Anstieg im Wassergehalt in der Kruste von 16 auf 19 Gew.-% auf wasserreiche Sekundärphasen weist.

Die spezifische Oberfläche ist im mit Antimonit gefüllten Abschnitt der Säule aufgrund von Lösungsvorgängen durchgängig verringert, im Quarzsandabschnitt hingegen gesteigert, da die Ober-

flächenrauigkeit der Körner durch die aufgewachsenen Sekundärphasen erhöht wird. In der Kruste wird die spezifische Oberfläche hierdurch sprunghaft auf über  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert.

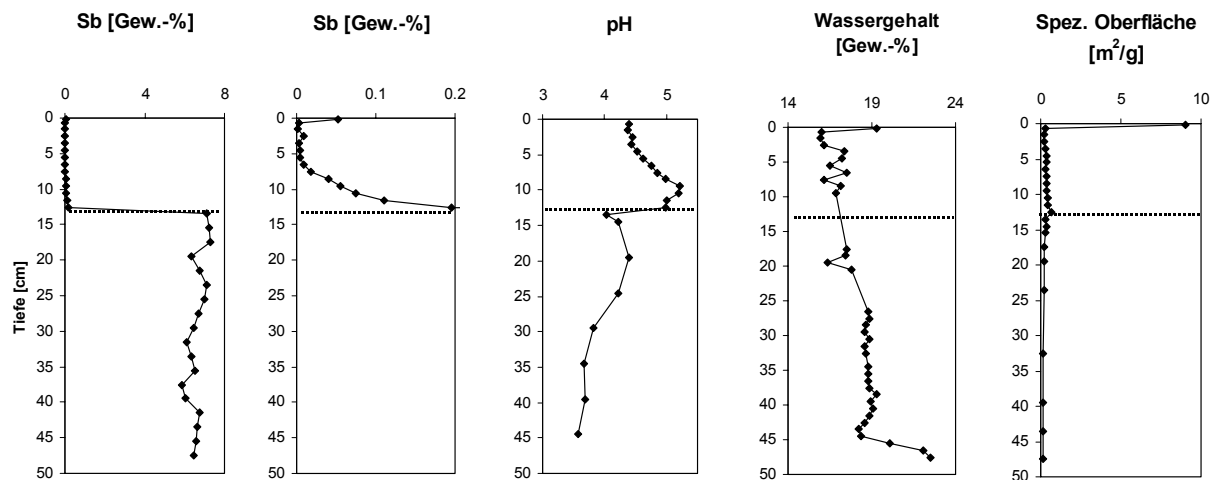


Abbildung 99: Antimonkonzentration, pH, Wassergehalt und spezifische Oberfläche nach 135 Tagen Versuchsdauer. Die Grenze zwischen Mineralfüllung und Quarzsand ist markiert.

Da oftmals Eisen das eigentlich mobile Schwermetall auch in Säulenversuchen ist, in denen Zinkblende oder Kupferglanz dominiert, ist davon auszugehen, daß die verhältnismäßig geringen transportierten Mengen an Zink oder Kupfer an sekundäre Eisenphasen (meist Sulfathydrate; vgl. SWEDLUND & WEBSTER, 2001) sorbiert sind.

### 5.3 Stoffmobilität und Krustenbildung von Aufbereitungsabgängen

Um die Krustenbildung in Halden zu bewerten, werden Säulenversuche mit verschiedenen Aufbereitungsabgängen durchgeführt (Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.1.3.3). Es werden Proben von der Flotationsspülhalde der Matchless-Mine (Namibia) und den schon aus den Geländeuntersuchungen (Abschnitt 3) bekannten Objekten, der Spülhalde Halsbrücke (Erzgebirge) und Kiesabbrandhalde Freiberg, sowie Schlacken der aus der Stahlerzeugung stammenden Feineisenhalde Salzgitter untersucht (Tabelle 20).

Säule Nr.	Füllung
301	Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine, unverwittert
302	Aufbereitungsabgänge der Feineisenhalde Salzgitter
308	Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine, verwittert
310	Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke, unverwittert
311	Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke, verwittert
312	Kiesabbrand der Halde Freiberg

Tabelle 20: Mit Aufbereitungsabgängen durchgeführte Säulenversuche.

#### 5.3.1 Wasserverbrauch

Die als Summenkurven aufgetragenen Wasserverbräuche der Säulen (Abbildung 100) nehmen nach anfänglicher (Teil-)Sättigung immer mehr ab, um sich einer Geraden anzunähern. Ob und wann sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserzufuhr und Wasserverbrauch einstellt, hängt von der Lagerungs-

dichte und der Reaktivität (Reaktionsgeschwindigkeit) der eingesetzten Materialien ab und ist bei den einzelnen Säulen unterschiedlich.

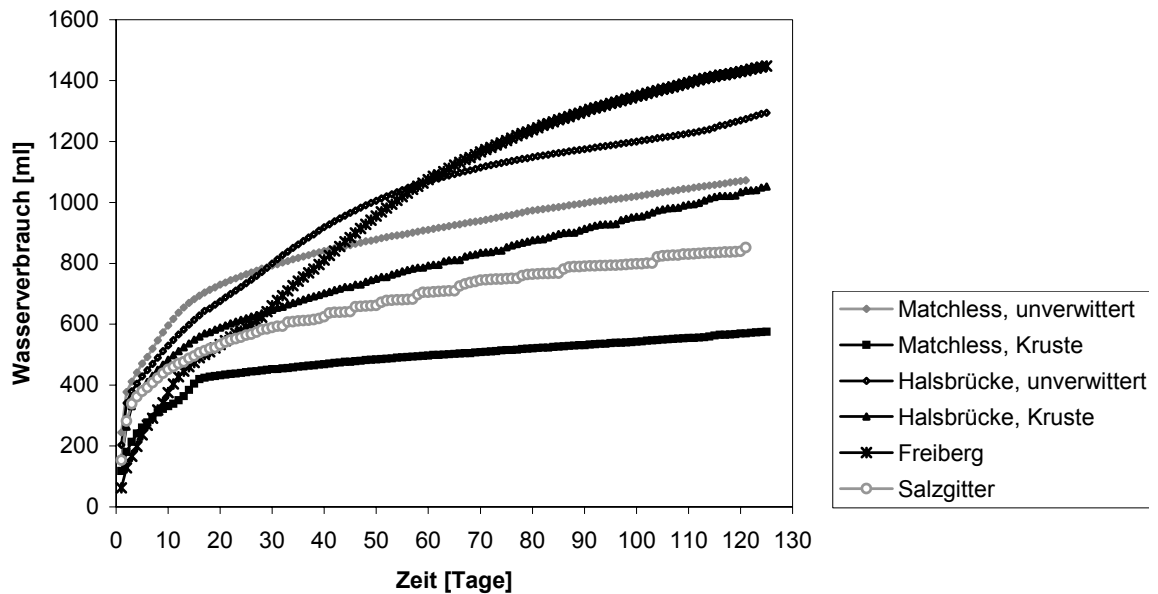


Abbildung 100: Wasserverbrauch der Säulen (Summenkurven).

### 5.3.2 Analyse der mit Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulen

Von der Flotationsspülhalde der Matchless-Mine, in der im wesentlichen Buntmetallsulfide abgebaut wurden, stehen zwei Materialien zur Verfügung. Zum einen wird unverwittertes Material verwendet, das Bohrungen entstammt. Als zweites Material kommt oberflächliches, verwittertes Material zum Einsatz, das auf der Halde eine Kruste gebildet hat.

Die pyritreichen Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine erweisen sich als die reaktivsten Aufbereitungsabgänge der Versuchsreihe. Besondere Bedeutung gewinnt diese Halde, weil sie im Rahmen technischer Zusammenarbeit auf ihr Umweltgefährdungspotential und auf Möglichkeiten der Remediation hin untersucht wird (KIPPENBERGER & LEIFELD, 1999; BOSECKER, 2000; HAHN, 2000, HAHN et al., 2001).

#### 5.3.2.1 Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine (Säule 301)

Die mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllte Säule zeigt kräftige Umwandlungserscheinungen, die sich in Krustenbildung, Mobilisationsstrukturen und einer vielfältigen Sekundärmineralogie niederschlagen.

Nach 121 Tagen Versuchsdauer wird der Versuch beendet und die Säule präpariert. An der Oberfläche der Säule ist eine Kruste gebildet worden (= 1. Generation von Sekundärphasen), in der der ursprüngliche Quarzsand mit sekundären Phasen imprägniert ist. Mit Hilfe der Röntgen(pulver)diffraktometrie können dort Gips und Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sowie Spuren eines Eisenhydrogensulfathydrats ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bestimmt werden.

Die hergestellten Längs- und Quersektionen lassen eine dunkle Mobilisationsfahne erkennen, die sich von der Grenze Aufbereitungsabgänge – Quarzsand löst und zur Kruste wandert, ohne diese jedoch zu erreichen (Abbildung 101). Umgeben wird diese Struktur von mehreren, die Form des Kerns nachahmenden, rötlich gefärbten Stoffansammlungen, die als zweite mobile Generation angesehen werden kann. Diese Stoffansammlungen werden von dem dunklen Kern (3. Generation) verdrängt bzw. vor ihm hergeschoben und kehren periodisch wieder. Es ist auch möglich, daß die

rötlichen Strukturen eine ehemalige Ausdehnung des dunklen, zusammenhängenden Kerns markieren. Bei dessen Zusammenballung blieben diese dann als Relikte zurück und änderten ihre chemische Zusammensetzung bzw. Struktur und somit ihre Farbe, z. B. indem sie entwässerten.

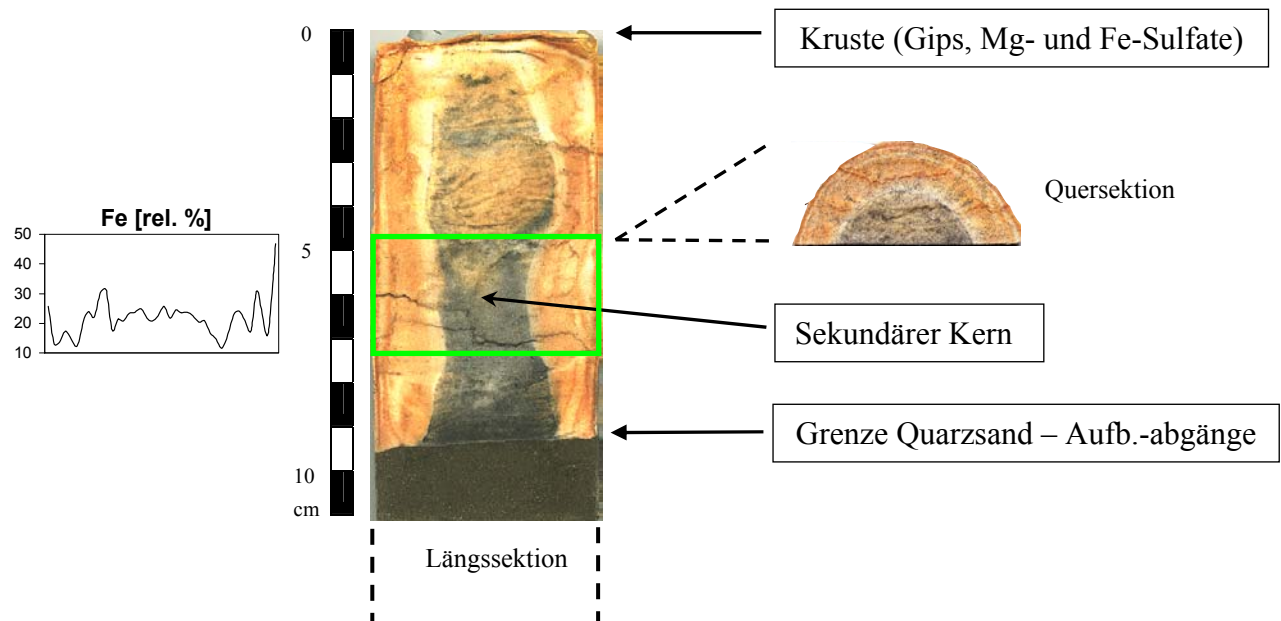


Abbildung 101: Längs- und Querschnitt der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule. Im Diagramm ist die mit dem *Geoscanner* aufgenommene Eisenverteilung im grün umrandeten Bereich dargestellt (Zählzeit 60 s).

Bis auf den überwiegend in der Kruste angereicherten Gips bestehen die Sekundärphasen im Quarzsandabschnitt aus verschiedenen Eisenhydroxiden und Eisensulfaten, die sich vor allem in ihren Hydrogen- und Hydroxidgruppen und in ihren Hydratstufen voneinander unterscheiden (Abbildung 102). An Konzentraten, die zur Anreicherung der Sekundärphasen im Quarzsandabschnitt hergestellt worden sind (s. Abschnitt 2.3.3), wird ein typisches Triplet von Reflexlagen auf dem Röntgendiffraktogramm gefunden, das von Ferrohexahydrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) erzeugt werden kann. Die drei charakteristischen Reflexlagen liegen bei  $2\theta$  von  $16,2^\circ$ ,  $17,4^\circ$  und  $18,2^\circ$ , was Gitterebenenabständen von  $5,43 \text{ \AA}$ ,  $5,08 \text{ \AA}$  und  $4,86 \text{ \AA}$  entspricht. Diese Reflexlagen können allerdings auch von Bianchit ( $(\text{Zn,Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) oder von Metasideronatrit ( $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) erzeugt werden. Die Diffraktogramme der Konzentrate von dunklem Kern und rötlich gefärbtem Rand unterscheiden sich nicht.

Das auf dem Anschliff gemessene Röntgendiffraktogramm im Bereich des dunklen Kerns im Quarzsandabschnitt lässt hingegen auf andere Sekundärphasen schließen. Hier ist nicht mehr das besagte Reflextriplett vorhanden, sondern ein einzelner Reflex bei  $2\theta$  von  $17,1^\circ$  ( $d = 5,1 \text{ \AA}$ ) charakteristisch (Abbildung 103). Auch diese Reflexlage kann bei anderen Diffraktogrammen festgestellt werden (vgl. die mit sedimentärem Pyrit befüllte Säule, Abschnitt 5.2.3). Als Sekundärphase lässt sich ein Eisenhydrogensulfathydrat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) oder ein Eisenhydroxid ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ ) identifizieren. Übrige Reflexe deuten überdies auf ein Eisensulfathydrat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), es kommt aber auch ein anderes, schon aus der Kruste bekanntes, Eisenhydrogensulfathydrat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in Frage. Eine geringe Rolle kann auch ein einfach gebautes Eisenhydroxid der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  spielen. Alle genannten Eisensulfate sind einander chemisch ähnlich (vgl. HAWTHORNE et al., 2000), weshalb es bereits z. B. bei einer geringen Änderung der Zustandsbedingungen zu ihrer Bildung kommen kann.



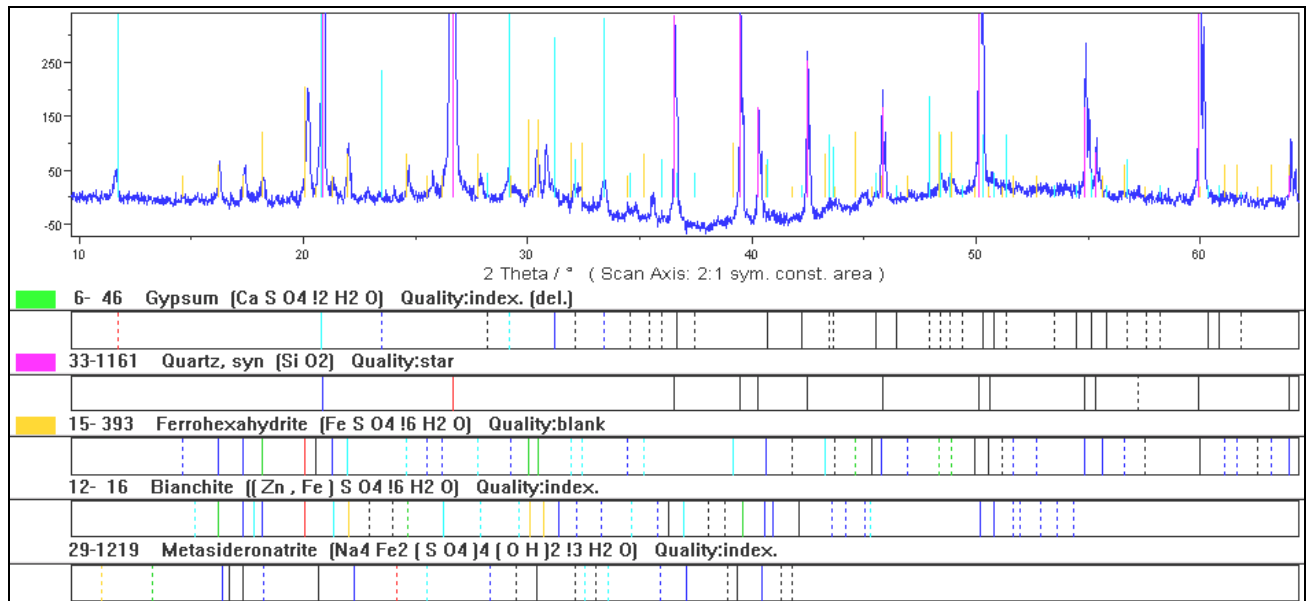


Abbildung 102: Röntgendiffraktogramm des aus dem Quarzsandabschnitt zur Anreicherung der sekundären Phasen hergestellten Konzentrats. Das Reflexlagentriplett bei 16,2° 17,4° und 18,2° kann von Ferrohexahydrat, Bianchit oder Metasideronatriit verursacht werden.

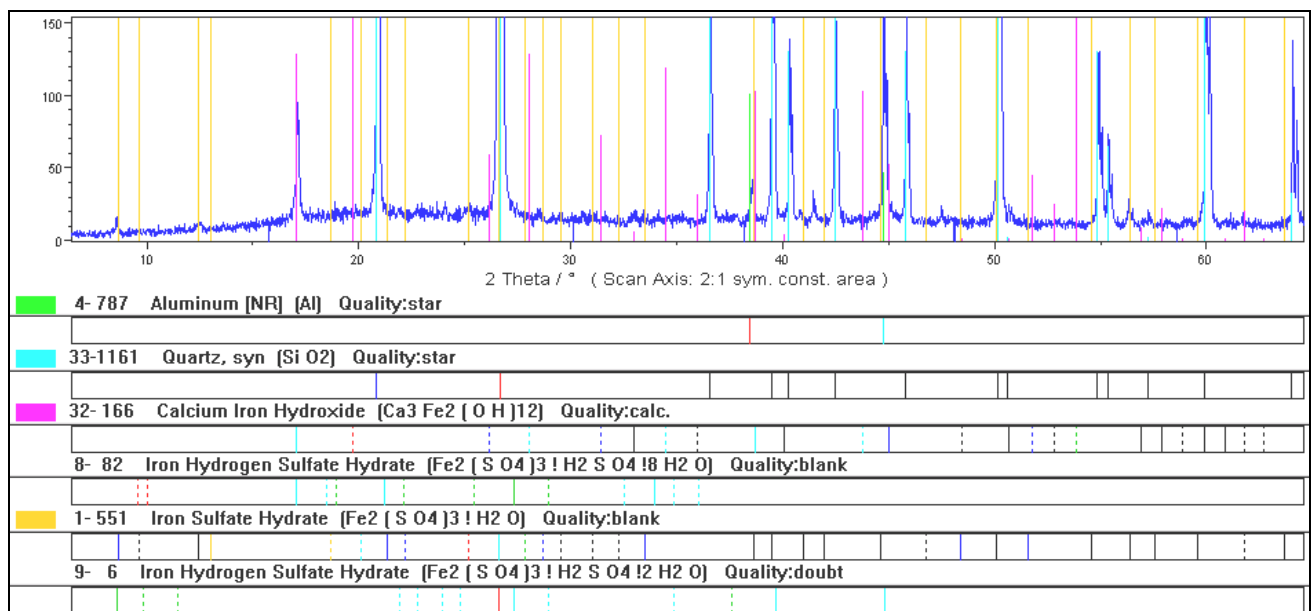


Abbildung 103: Röntgendiffraktogramm des Kernbereichs im Quarzsandabschnitt (Anschliff). Die identifizierten oder wahrscheinlich auftretenden Phasen sind aufgelistet, wobei die Aluminiumreflexe von der Abdeckung des Anschliffs mit Aluminiumfolie herrühren.

Das mehrere Schritte umfassende Herstellen von Konzentraten greift stärker in die in den Säulen herrschenden Zustandsbedingungen ein (vor allem durch den Aufschlammvorgang), als das raschere Präparieren der Längssektionen, bei denen nach einem relativ raschen Trocknungsvorgang (am schnellsten: Gefriertrocknung) das Imprägnieren mit Kunstharz die gebildeten Phasen konserviert. Insofern ist bei der Herstellung von Konzentraten die Erzeugung von Artefakten (tertiäre Bildungen) nicht auszuschließen. Die in den Konzentraten bestimmten Sekundärphasen entsprechen den im Temperaturversuch (s. Abschnitt 5.5.2) auf Anschliffen identifizierten Sekundärphasen.



## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

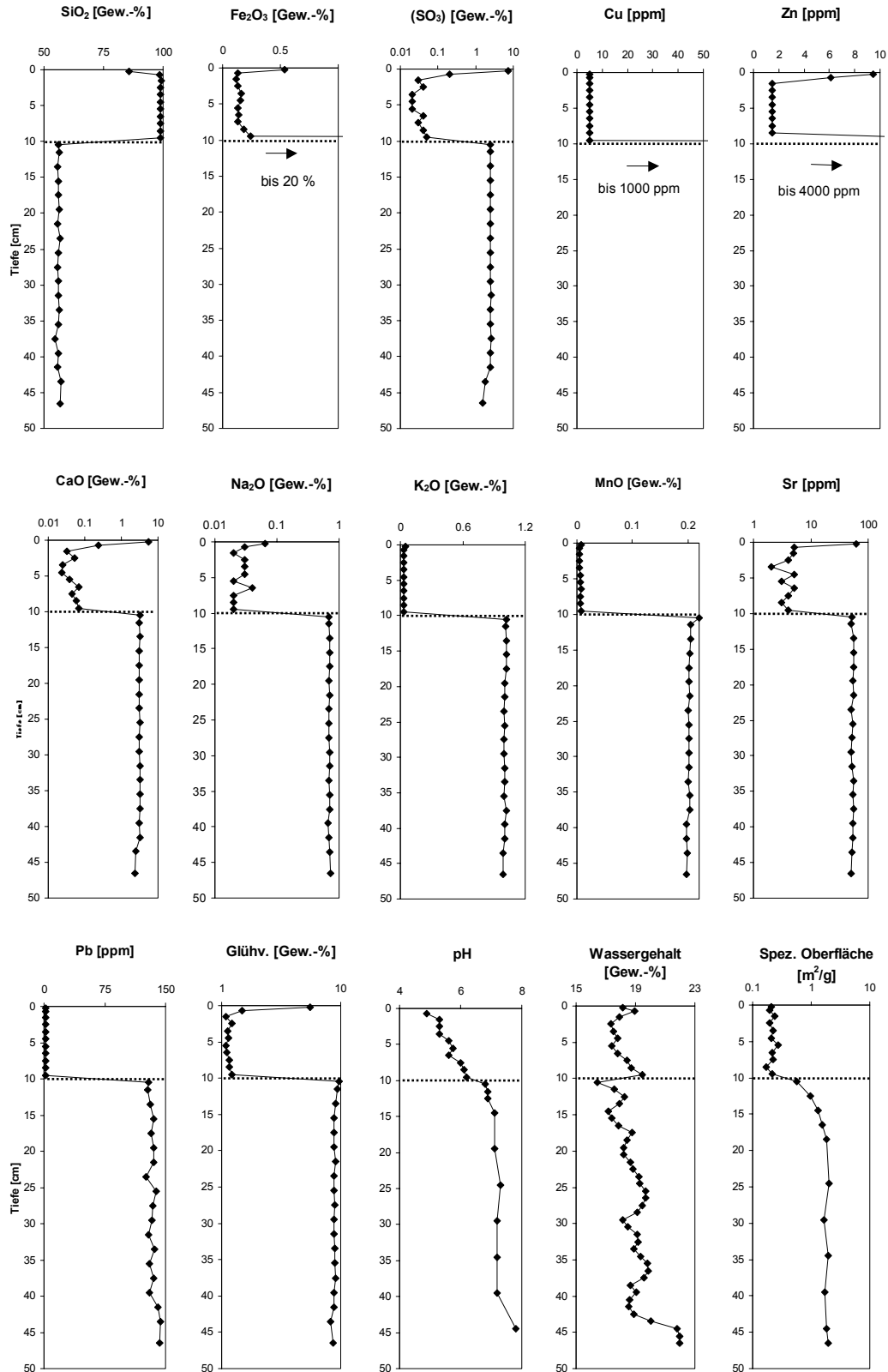


Abbildung 104: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Der röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmte Silizium-Gehalt (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) in der Kruste wird von fast 100 Gew.-% relativ auf etwa 85 Gew.-% gesenkt, da dieser neue Stoffe durch den Krustenbildungs-vorgang zugeführt werden (Abbildung 104). Die sekundären Phasen bestehen im wesentlichen aus Eisen-, Schwefel-, Calcium-, sowie Natrium-, Kalium- und auch Strontium-Verbindungen und sind in der Kruste auf rechnerisch 0,5 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,3 Gew.-%  $\text{SO}_3$ , 5,7 Gew.-%  $\text{CaO}$ , jeweils 0,03 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  und auf 61 ppm Strontium angereichert. Die in den Flotationsabgängen bedeutenden Kupfer- bzw. Zinkphasen unterliegen praktisch keiner (Cu) oder nur einer sehr geringen Mobilität (Zn). Zink ist in der Kruste nur auf 10 ppm angereichert, unterscheidet sich aber vom primären Zinkgehalt des Quarzsandes und den übrigen sekundären Gehalten im Quarzsandabschnitt ( $< 3$  ppm). Die im S4-Elutionsversuch bei dem Mobilisationsgrad auffälligen Elemente Blei und Mangan (s. Abschnitt 4.2.1.4.2) sind hier praktisch nicht mobilisierbar.

Von der Anreicherung der Kruste mit sekundären Phasen zeugt nicht zuletzt der Glühverlust, der dort auf über 5 Gew.-% gesteigert ist. Unter anderem wird dies durch das Kristallwasser des Gips und durch stark wasserhaltige, kolloidale Phasen (bzw. Gele) verursacht. Auffällig ist auch die Entwicklung der spezifischen Oberfläche in der Säule. Mit fast  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  im unteren Bereich der Säule ist sie mehr als doppelt so hoch wie ursprünglich ( $0,83 \text{ m}^2/\text{g}$ ), was die Steigerung der Kornoberflächen-rauigkeiten durch die Lösungsprozesse zeigt. Ab etwa 20 cm Tiefe nimmt die spezifische Oberfläche zur Grenze zum Quarzsandabschnitt bei 10 cm Tiefe jedoch kontinuierlich auf  $0,56 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Auch aufgrund der Form des sekundären Kerns, der natürlich tiefer in die Säule hinabreicht, als nur auf dem Quarzsandabschnitt zu sehen, ist davon auszugehen, daß sekundäre Phasen in eben jenen Abschnitt – von 20 cm an aufwärts – gewandert sind. Die an den entnommenen Proben bestimmte spezifische Oberfläche ist, vor allem vormalig auch hier stattfindende Lösungsprozesse überdeckend, durch die ‚Verstopfung‘ von Mikroporen und Oberflächenrauigkeiten der Körner durch die massive Anreicherung mit Sekundärphasen wieder abgesenkt worden. Dafür spricht auch, daß hier direkt unter dem Quarzsandabschnitt der höchste Wert für den Glühverlust mit fast 10 Gew.-% erreicht wird.

Die pH-Bedingungen in der Säule sind von unten an bis etwa 15 cm Tiefe fast neutral und sinken dann stetig bis auf unter pH 5 ab, da die neugebildeten Phasen teilweise sauer reagieren. Schließlich zeigt die Wassergehaltskurve zwei Auffälligkeiten. Zum einen einen Sprung vom unteren Säulenabschnitt zum Quarzsandabschnitt, da dieser mehr Kapillarwasser aufzunehmen vermag als die Aufbereitungsabgänge, und zum zweiten eine Steigerung zur Säulenoberfläche hin, ähnlich wie im Falle des Glühverlustes.

CANTIN (2001) unternahm den Versuch mittels Bildanalyse den Pyritgehalt und den Porenraum in der Säule zu quantifizieren.

### 5.3.2.2 Verwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine (Säule 308)

Das verwitterte Material der Flotationsspülhalde der Matchless-Mine erweist sich als außerordentlich reaktiv. Über den Versuchszeitraum von 125 Tagen ist in der Säule eine kompakte Kruste gebildet worden, deren Hauptmasse schon in den ersten 15 Tagen des Versuchs angeliefert worden ist, wie der plateauartige Abfall im Wasserverbrauch zeigt (s. o.).

Auffälligstes Merkmal dieser Säule ist, daß die Kruste nicht an der Säulenoberfläche abgeschieden ist, sondern sich einen Zentimeter unterhalb davon entwickelt (Abbildung 105). Über dieser verfestigten Kruste, die die Folie während des Wachstums regelrecht ausgebeult hat, befindet sich loser Quarzsand, der an Sekundärphasen laut röntgenpulverdiffraktometrischer Analyse nur Spuren von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und eventuell Gunningit ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), vielleicht auch noch von Ferrihydrit ( $\text{Fe}_{1,55}\text{O}_{1,66}\text{OH}_{1,33}$ ) enthält. Die eigentliche Kruste ist erst unterhalb dieser Zone abgeschieden, da die Verdunstung offenbar so stark gewesen ist, daß Wasser nur in Dampfform zur Säulenoberfläche gelangt ist. Der Transport von sekundären Phasen ist aber mengenmäßig betrachtet auf Wasser in flüssiger Form angewiesen, was nur in einem tieferen Niveau der Säule gegeben war. Hinzu kommt

die rasche Bildung der Kruste, die sich insoweit als impermeabel erwies, daß sekundäre Phasen dort präzipitierten und nicht zur Säulenoberfläche gelangten. Dieser Abdichteffekt macht schon durch die unterschiedliche Verfärbung des Quarzsandes oberhalb und unterhalb der Kruste auf sich aufmerksam. Auch unterhalb der Kruste ist Anhydrit gebildet worden.

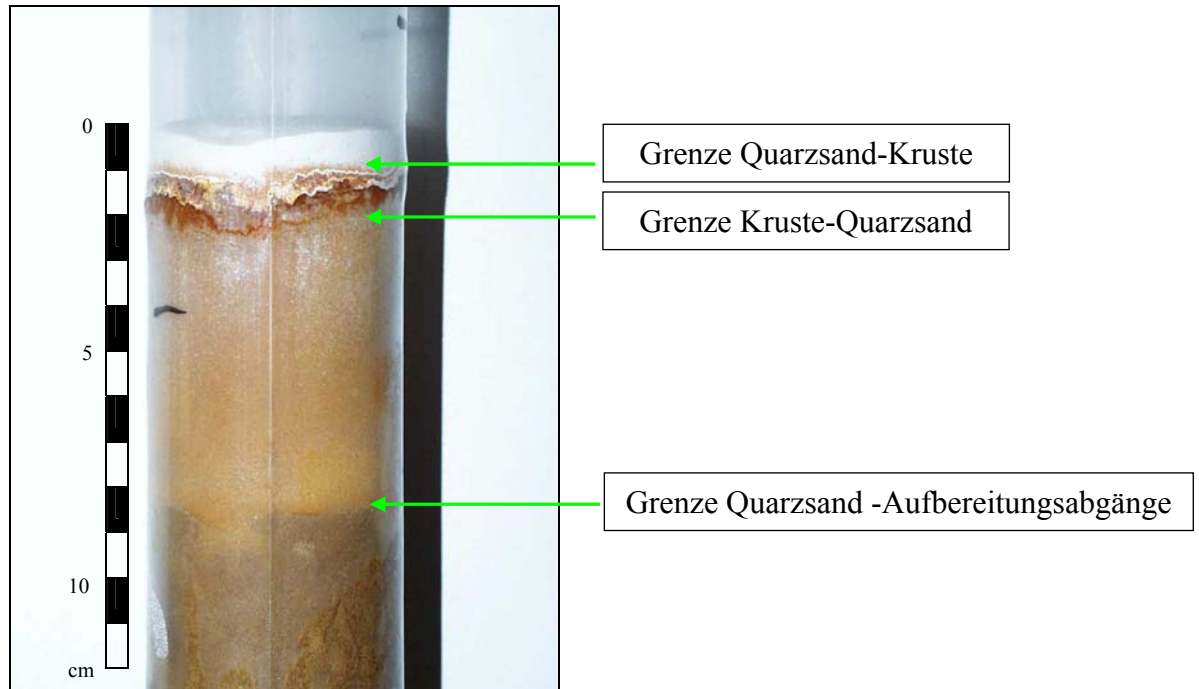


Abbildung 105: Krustenbildung innerhalb des Quarzsandabschnitts in der mit verwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule.

In der Kruste selbst (Gesamtprobe) werden röntgenpulverdiffraktometrisch Reflexlagen gefunden, die auf Boyleit ( $(\text{Zn,Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und Rozenit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) als Sekundärbildungen deuten. Am Anschliff kann auch Alunogen ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ) identifiziert werden.

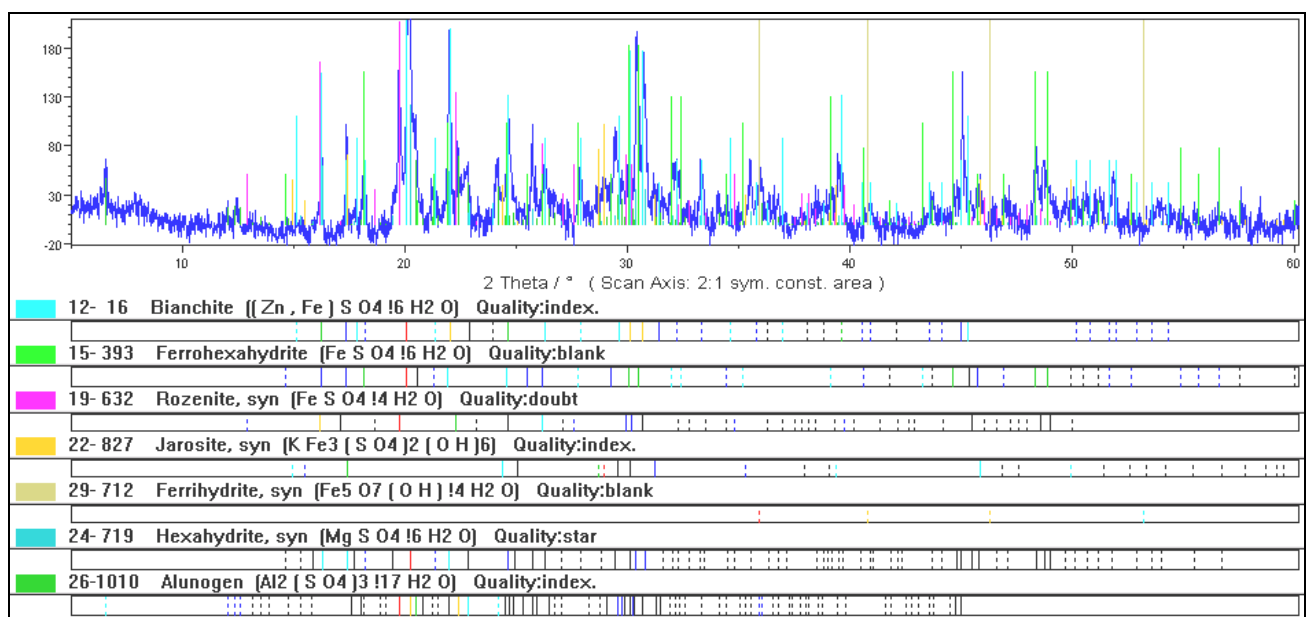


Abbildung 106: Röntgendiffraktogramm des aus der Kruste hergestellten Konzentrates.

Zur Anreicherung der Sekundärphasen wird aus der Kruste ein Konzentrat hergestellt. Dazu wird die Kruste zerkleinert, aufgeschlämmt und die den Quarzkörnern aufgewachsenen Häutchen mit Hilfe von Ultraschall gelöst. Nach Aufschütteln sedimentiert der Quarzsand rascher als die feineren Sekundärphasen, so daß eine Schichtung der Probe und Trennung in einen hellen quarzreichen Bodensatz und in praktisch quarzfreie übrige Komponenten erzielt wird. Diese dunkle Schicht wird dekantiert und vorsichtig eingedampft. Abschließend wird ein plastisches Material erhalten, bei stärkerer Trocknung wäre Strukturwasser ausgetrieben worden. Im Konzentrat können Reflexe gefunden werden, die auf Bianchit ( $(\text{Zn,Fe})\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Ferrohexahydrit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Rozenit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), Jarosit ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), Ferrihydrit ( $\text{Fe}_{1,55}\text{O}_{1,66}\text{OH}_{1,33}$ ), Hexahydrit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und Alunogen ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ ) deuten (Abbildung 106). Bei der Bewertung der Analyse ist zu berücksichtigen, daß Stabilitätsbedingungen von Mineralen durch den Aufschlammvorgang verändert und eventuell neuartige (tertiäre) Phasen gebildet werden können.

Die in der Säule stattfindenden Prozesse verändern sich mit der Zeit, da die Feststoffphasen des Ausgangsmaterials unterschiedlich stark gelöst werden, der Eh nicht konstant bleibt und sich die pH-Bedingungen zunehmend sauer gestalten. Diese Dynamik und die Dynamik der Wegsamkeiten (Kapillaren) führt im Laufe des Versuchs zu einer variierenden Zusammensetzung des aufwärts gerichteten Flüssigkeitsstroms, so daß es zu einer (i. w. vertikalen) Differenzierung der Kruste kommt. Die neugebildeten Phasen fallen an unterschiedlichen Orten in der Kruste aus, weil es beispielsweise eisen-, magnesium- und zinkreiche Perioden im angelieferten Stoffbestand gibt. Man kann in der gebildeten Kruste verschieden gefärbte Horizonte erkennen, in denen ein bestimmter Stoffbestand dominiert (Abbildung 107), deren röntgendiffraktometrische Zuordnung aber wegen der geringen Konzentration der Sekundärphasen nicht eindeutig ist. Für die Röntgenfluoreszenzanalyse steht nicht genügend Probenmaterial von jeder einzelnen Schicht zur Verfügung, so daß die Kruste nicht weiter untergliedert werden kann.

Unter dem losen Quarzsand, in etwa 1 cm Tiefe, beginnt die eigentliche Kruste mit einer nach oben ‚ausfransenden‘ braunen Verfärbung des Quarzsandes (Schicht 1), die entweder röntgenamorph oder zu gering konzentriert ist. Darunter beginnt ein schmales weißes Band (Schicht 2), in dem der Quarzsand möglicherweise von Boyleit, Gunningit, Rozenit und/oder Alunogen inkrustiert ist. Unter diesem Band ist die dickere, dunkle Schicht 3 abgelagert, deren Reflexlagen nur auf Boyleit als sekundäre Phase deuten. Es folgt eine weitere weiße Schicht, die mal in ihrer Dicke zunimmt, mal seitlich ausläuft (Schicht 4). Die Reflexlagen ihres Diffraktogramms sprechen für Boyleit oder Rozenit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Zwischen Schicht 3 und Schicht 4 geht seitlich Schicht 5 hervor, die gelblich erscheint und sekundär wahrscheinlich aus Boyleit, Pickeringit ( $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ) und/oder Kalinit ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) besteht, wobei auch Bianchit, Ferrohexahydrit und Hexahydrit nicht ausgeschlossen werden können. In einer seitlich davon anschließenden Verfärbung (Schicht 6) kann nur Gunningit bestimmt werden.

Ergänzende semiquantitative Untersuchungen mittels des *Geoscanner* ergeben den Hinweis, daß die Kruste nach unten hin eisenreicher wird, während die Zinkkonzentration sich hingegen kaum ändert. Eine genauere Aussage ist wegen der beschränkten Auflösung und einer fehlenden Matrixkorrektur nicht möglich. Zwar wird die Probe in 50 µm-Schritten abgerastert, aber trotz fokussiertem Austritt der Röntgenstrahlen ist die ‚Anregungsbirne‘ in der Probe (stoffabhängig) deutlich größer.

Die Stoffkonzentrationen, die in der Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt werden, spiegeln den beschriebenen visuellen Eindruck der Krustenbildung in der Säule wider (Abbildung 108). Innerhalb des Quarzsandabschnitts sind im Bereich der Inkrustierung (1-2 cm Tiefe) die Konzentrationen der Elemente angehoben, die in sekundären Phasen mobil sind. Oberhalb der eigentlichen Kruste gehen die Elementkonzentrationen wieder fast auf den primären Gehalt des Quarzsandes zurück, ohne diesen jedoch in den meisten Fällen völlig zu erreichen. Oberhalb der eigentlichen Kruste ist die Stoffmobilität stark eingeschränkt, da die meisten sekundären Stoffe in der Kruste retardiert werden und der Wassergehalt aufgrund der starken Verdunstung abnimmt.

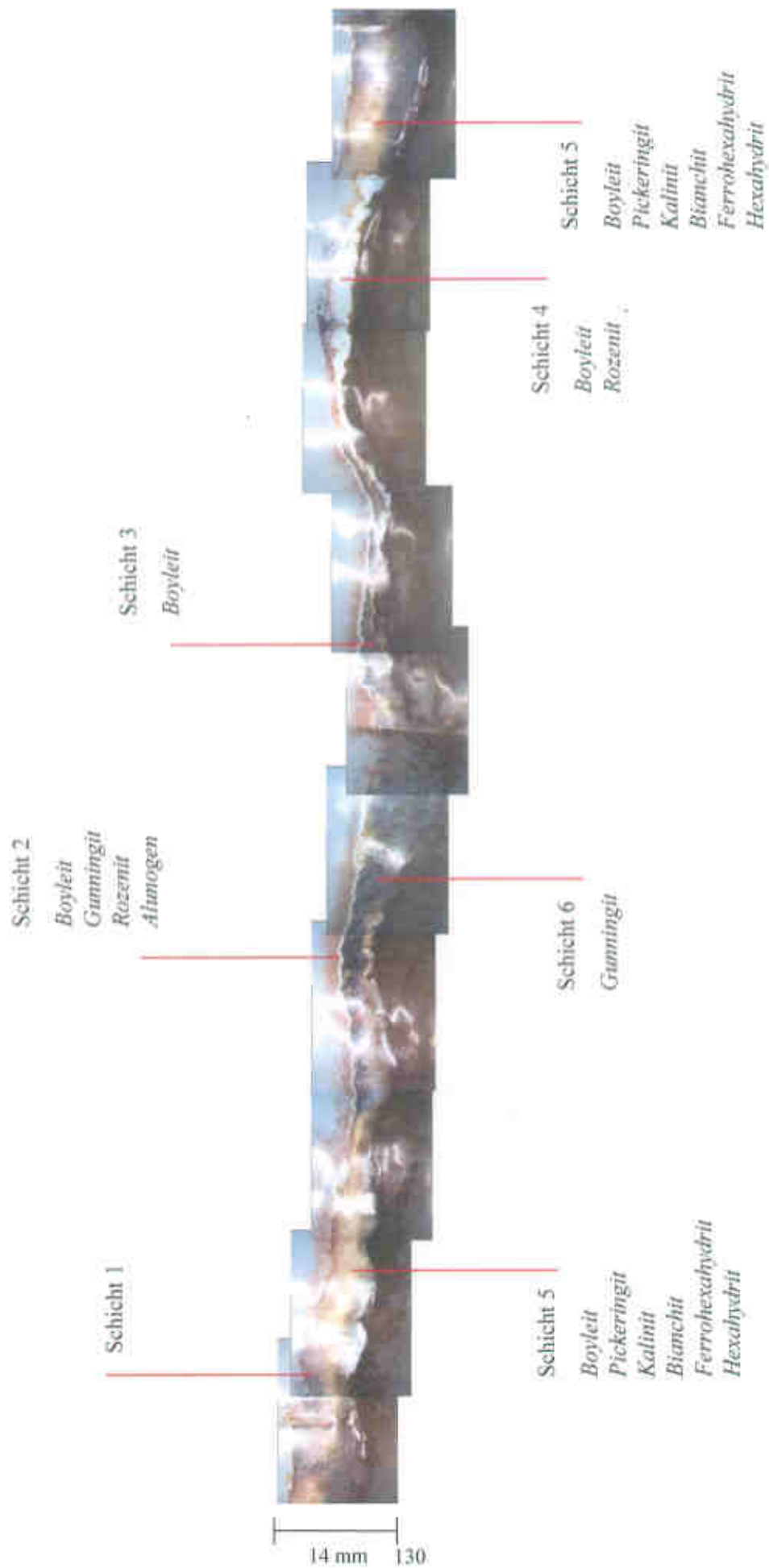


Abbildung 107: Panoramaaufnahme der in 1-2 cm Säulentiefe gebildeten Kruste. Den einzelnen Horizonten ist ihr wahrscheinlicher sekundärer Mineralbestand laut Röntgenpulverdiffraktometrie zugeordnet.

Eisen erreicht bei 1,5 cm Tiefe mit zu 4,6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnet seine maximale Anreicherung im Quarzsandabschnitt. Direkt ober- und unterhalb davon weisen die Proben ähnliche Werte auf, obwohl sie nicht der lithifizierten Kruste entstammen. Auch Zink, Mangan (berechnet als  $\text{MnO}$ ), Calcium ( $\text{CaO}$ ) und Magnesium ( $\text{MgO}$ ), sowie der auf wasserhaltige sekundäre Phasen weisende Glühverlust zeigen dieselbe Dreigipfeligkeit bezüglich der Anreicherung innerhalb der Kruste, wobei das Maximum jeweils der Wert bei 1,5 cm Tiefe bildet. Hingegen sind Schwefel (berechnet als  $\text{SO}_3$ ) und Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) besonders im oberen Bereich der Kruste (0,75 cm Tiefe) angereichert. Schwefel ist im Ausgangsmaterial rechnerisch zwar nur mit 2,9 Gew.-%  $\text{SO}_3$  vertreten, verhält sich aber im veränderten Säulenmaterial präparativ weniger flüchtig, da es vielfach zu Sulfaten oxidiert ist, und ist deswegen dort mit rund 10 Gew.-% vertreten. Calcium unterliegt einer zweiten Anreicherung unterhalb der eigentlichen Kruste, die durch die Bildung von Anhydrit bedingt wird. Kupfer wird vor allem im unteren Bereich der Kruste angereichert.

Ihre Mobilität unterstreichen besonders die wichtigen Spuren Kupfer und Zink nicht nur durch ihre Anreicherung in der Kruste, sondern auch dadurch, daß der untere Bereich des mit Aufbereitungsabgängen gefüllten Abschnitts in etwa um den Anteil verarmt, um den der obere Abschnitt angereichert ist. Die mobilen Elemente sind dort nach oben hin sukzessive angereichert, da sie mit der Wasserbewegung nach oben transportiert werden. Dies bedeutet auch, daß Kupfer und Zink in den aufgehaldeten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine bei umgekehrter Bewegungsrichtung des Wassers, was durch stärkere Niederschläge bewirkt werden könnte, ausgewaschen werden könnten, sofern sie nicht in unverwitterten Niveaus wieder umgewandelt und immobilisiert würden.

Eine schwache Anreicherung in der Kruste erfahren Blei und Natrium, weitere Stoffe werden nicht in nennenswertem Umfang mobilisiert. Spiegelbildlich zur Anreicherung mit sekundären Phasen wird der Silizium-Gehalt (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) relativ abgesenkt, im Bereich der Kruste von ursprünglich 99 Gew.-% auf 84 Gew.-%.

Wie auch in den entsprechenden S4-Elutionsversuchen (s. Abschnitt 4.2.1.4) erweisen sich die verwitterten Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine verglichen mit den unverwitterten als deutlich reaktiver. Dies wird insbesondere an der höheren Mobilität von Aluminium, Eisen, Kupfer, Mangan, Zink und Magnesium deutlich. Während Kupfer und Zink im unverwitterten Material während der Dauer des Säulenversuchs praktisch immobil sind, verhalten sie sich in den verwitterten Aufbereitungsabgängen sehr mobil. Dafür sind neben den niedrigeren pH-Bedingungen vor allem mineralogische Unterschiede verantwortlich. Es ist davon auszugehen, daß viele Spurenelemente im verwitterten Material bereits in gering kristallisierten bzw. kolloidalen Sekundärphasen vorliegen, die sehr anfällig für eine erneute Lösung und einen erneuten Stofftransport sind. Obwohl die spezifischen Oberflächen des unverwitterten und des verwitterten Materials nahezu gleich sind (0,83 und  $0,77 \text{ m}^2/\text{g}$ ) entwickeln sich beide während der Versuche stark auseinander.

Der bei der Präparation der trockenen Proben ermittelte Glühverlust unterliegt ebenfalls starker Änderung. Ursprünglich beträgt der Glühverlust in den verwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine rund 26 Gew.-%. Durch die Lösungs- und Umwandlungsprozesse während des Säulenversuches wird er jedoch bis auf 14 Gew.-% abgesenkt. Dafür verantwortlich ist vor allem die Umwandlung von Sulfiden in Sulfate (vgl. Schwefel). Diese sekundären, strukturwasserhaltigen Produkte werden sukzessive nach oben transportiert und reichern sich dort immer mehr an. So ist der Glühverlust gegenüber dem Ausgangswert im oberen Bereich des mit Haldenmaterial befüllten Abschnitts der Säule sogar bis auf 33 Gew.-% gesteigert. Folglich ‚konkurriert‘ dort der Prozess einer Verringerung des Glühverlustes infolge von Lösungs- und Umwandlungsprozessen mit einer Steigerung des Glühverlustes infolge von Transportvorgängen wasserreicher, sekundärer Phasen. Zum Quarzsandabschnitt folgt ein scheinbar jäher Rückgang auf etwa 11 Gew.-%. Dort ist die relative Steigerung des ursprünglichen Wertes des Quarzsandes (0,2 Gew.-%) aber noch einmal deutlich höher. Im Bereich der Kruste erreicht der Glühverlust sogar absolut fast 28 Gew.-%. Der abrupte Rückgang zur Säulenoberfläche auf wiederum 0,2 Gew.-% unterstreicht, daß dort praktisch keine wasserhaltigen, sekundären Phasen angelangt sind.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

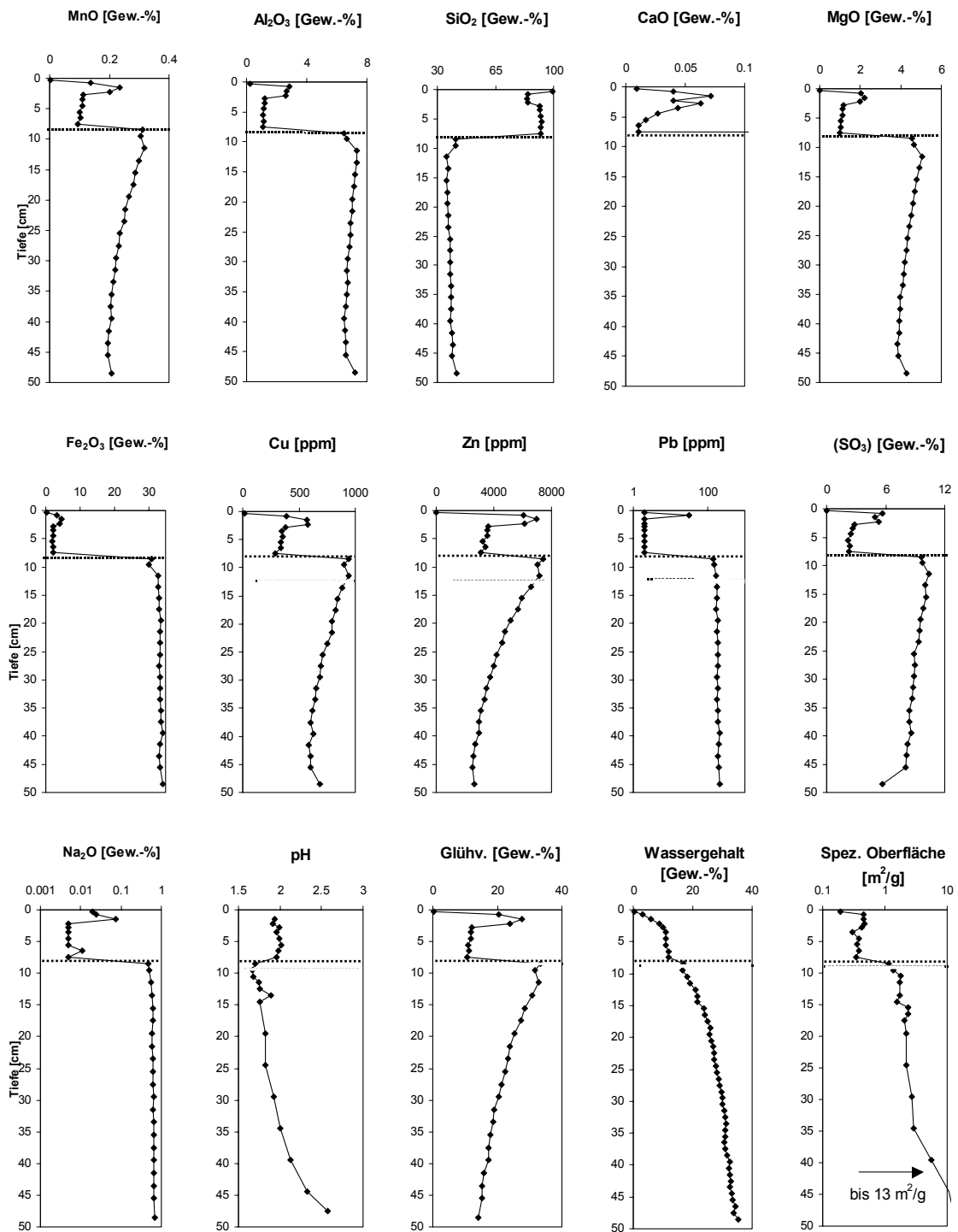


Abbildung 108: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit verwitterten Aufbereitungsabfällen der Matchless-Mine befüllten Säule. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabfällen und Quarzsand ist markiert.

Die Werte für die spezifische Oberfläche deuten die starken Stofftransportvorgänge an. Im untersten Bereich schlägt sich die Ablaugung in einer Steigerung der spezifischen Oberflächen von primär 0,77 m<sup>2</sup>/g auf bis 13 m<sup>2</sup>/g nieder. Darüber wird die spezifische Oberfläche der Aufbereitungsabgänge nur noch auf das zwei- bis dreifache des Ausgangswertes gesteigert, an der Grenze zum

Quarzsandabschnitt werden schließlich  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht. Die zueinander gegensinnigen (zeitlich versetzten) Lösungs- und Ausfällungsprozesse bewirken, daß an der Basis der Säule der Porenraum stärker ausgebildet ist als in oberen Bereichen, wo Zementation überwiegt.

Die Steigerung der spezifischen Oberfläche im Quarzsandabschnitt fällt im Vergleich zu den mobilisierten Stoffmengen gering aus, da es dort zu überwiegend die Oberflächenrauigkeit der Körner dämpfenden Ausfällungsvorgängen kommt. Im Bereich der eigentlichen Kruste werden folglich noch nicht einmal  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht. Eine vorher, im Laufe des Versuches stattgefundene stärkere Steigerung ist aber anzunehmen. Erst weitergehende Ausfällungsvorgänge können diese Entwicklung wieder umgekehrt haben, was die Aussagekraft einer Messung der spezifischen Oberfläche relativiert. An der Säulenoberfläche ist die ursprüngliche spezifische Oberfläche des Quarzsandes ( $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) aufgrund des geringen Stofftransportes hierhin nicht merklich verändert.

Die starken Umwandlungsvorgänge, namentlich die säurefreisetzende Umwandlung von Sulfiden in Sulfate, wird durch die Ausbildung von stark sauren pH-Bedingungen unterstrichen. Schon die ursprünglich verwitterten Aufbereitungsabgänge reagieren mit einem Boden-pH von 1,9 stark sauer. In der Säule sinkt der pH infolge der Aufwärtsbewegung des Wasserstroms von unten nach oben von 2,6 sukzessive auf 1,7 ab. Die Freisetzung von Protonen ist hoch genug, um den pH-Wert im Quarzsandabschnitt vom Neutralbereich gleichfalls auf unter 2 abzusenken.

Unterhalb der dichten Kruste ‚staut‘ sich das herantransportierte Wasser. Bereits im Krustenbereich ist der Wassergehalt aufgrund des gegenüber den anderen Proben im Quarzsandabschnitt kleineren Porenraums verringert. Oberhalb der Kruste sinkt der Wassergehalt auf 0,4 Gew.-% ab, da dort Wasser infolge der starken Verdunstungserscheinungen kaum noch in flüssiger Form zur Verfügung steht.

In der Säule mit dem verwitterten Material traten im Laufe des Versuches Schrumpfrisse auf, die durch Setzung und die entwässernde Wirkung des aufkonzentrierten Kapillarwassers auf quellfähige Tonminerale entstehen können (Synäresisse; vgl. JUNG, 1997). Dabei verringern bestimmte Tonminerale ihren Schichtabstand unter Abgabe von Zwischenschichtwasser und die dadurch entstehenden Zugspannungen führen zu Rissen. Da sich der Chlorit-Peak nach Einwirkung von Glycerin im Diffraktogramm nicht verschob, also keine Aufquellung eintrat, sind keine quellfähigen Tonminerale der Smectitgruppe vorhanden. JASMUND & LAGALY (1993) schreiben aber auch Chlorit mit unvollständigen Oktaederzwischen-schichten ein Quellvermögen zu. Auch Illit wird zu einem geringen Ausmaß als quellfähig angesehen. Auf Halden können tiefreichende Trocken- und Synäresisse als bevorzugte Versickerungswege für Niederschlag (vgl. ‚Channel-flow‘) wirksam werden (WALDER, pers. Mitteilung).

### 5.3.3 Analyse der mit Aufbereitungsabgängen aus Halsbrücke befüllten Säulen

Auch von der Flotationsspülhalde Halsbrücke (Erzgebirge) wird unverwittertes, aus tieferen Bohrmern stammendes Material und verwittertes, oberflächliches Material in Säulenversuchen getestet.

Die Spülhalde Halsbrücke hat im oberflächennahen Bereich eine Kruste ausgebildet und sich dadurch in zwei Zonen differenziert (s. Abschnitt 3.1). Diese beiden Zonen in der Halde unterscheiden sich (wie im Fall der Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine) in der Stärke der Stoffmobilität und damit im Krustenbildungspotential.

#### 5.3.3.1 Unverwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke (Säule 310)

In dem ebenfalls nach 125 Tagen beendeten Säulenversuch, der mit den unverwitterten Aufbereitungsabgängen aus der Flotationsspülhalde Halsbrücke durchgeführt wird, führen sekundäre Stoffmobilisationen zur Ausbildung einer vor allem aus Gips bestehenden Kruste. Weitere Phasen sind röntgenpulverdiffraktometrisch nicht nachweisbar, obwohl in der Kruste laut RFA auch Magnesium,



Strontium und Zink angereichert sind. Unterhalb der eigentlichen, verfestigten Kruste kann innerhalb des Quarzsandabschnittes aber Anhydrit bestimmt werden.

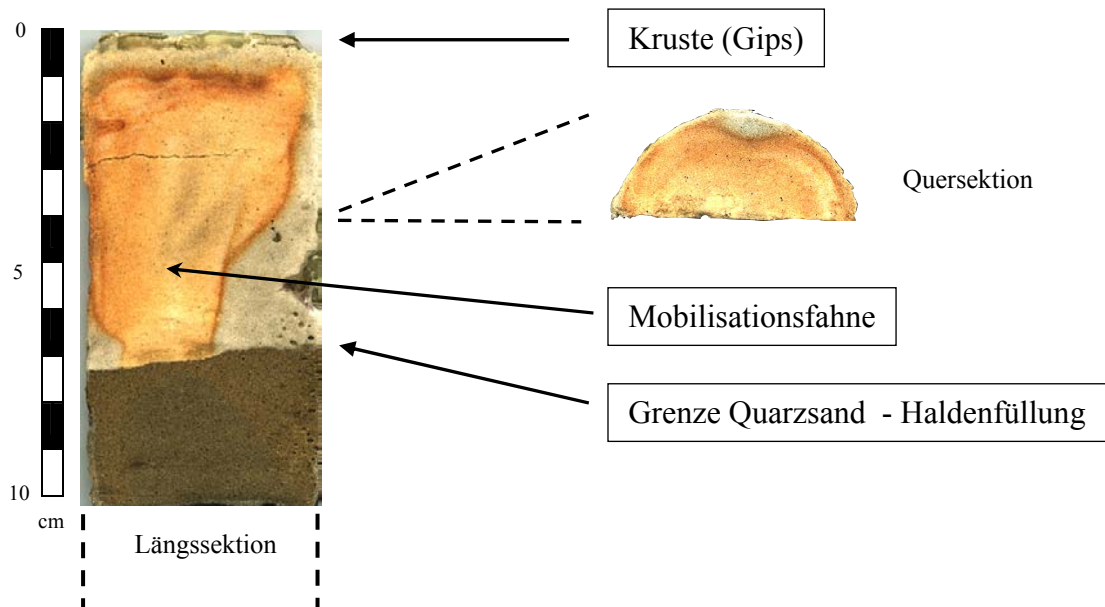


Abbildung 109: Längs- und Querschnitt der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Spülhalde Halsbrücke befüllten Säule.

Eine der sekundären Erscheinungen besteht in der Ausbildung einer Mobilisationsfahne, in der sekundäre Phasen mit dem Wasserstrom zur Säulenoberfläche transportiert werden und die erst innerhalb des Quarzsandabschnittes optisch wahrgenommen wird (Abbildung 109). Die flammenfarbene Mobilisationsfahne löst sich aus einem vergleichsweise schmalen Bereich des mit Aufbereitungsabgängen befüllten Abschnitts, um weiter oberhalb im Quarzsandabschnitt an Durchmesser zuzunehmen. Seitlich ist diese Mobilisationsfahne durch offensichtliche Konzentrationszunahme an Sekundärphasen scharf zum von Umwandlungserscheinungen nicht betroffenen Quarzsand abgegrenzt. Durch relative Immobilität sekundärer Phasen infolge von Koagulations- und Entwässerungsvorgängen wird im randlichen Bereich der Mobilisationsfahne der Porenraum soweit verschlossen, daß es zu einer Abdichtung kommt. Ausgelöst werden diese Ausfällungserscheinungen durch das erhöhte Sauerstoffangebot am Rand der Säule, da die Folie nicht gasdicht ist. Ebenso verzögert die Ansammlung sekundärer Phasen am ‚Top‘ (dunkel) der Mobilisationsfahne ihren Aufstieg. Es ist aufgrund der geringen Konzentration nicht möglich, die vermutlich eisenreichen Sekundärphasen röntgendiffraktometrisch zu identifizieren.

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse zeigen die Stoffverlagerungen innerhalb der Säule im Detail auf (Abbildung 110). Der Silizium-Gehalt (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) in der Probe der Kruste wird relativ von fast 100 auf 66 Gew.-% abgesenkt, weil im Gegenzug andere Stoffe sekundär angereichert werden.

Eisen (berechnet als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) spielt in den Aufbereitungsabgängen keine große Rolle. Im Kontrast dazu steht aber die sekundäre Elementumverteilung innerhalb der Flotationsspülhalde Halsbrücke selbst. Dort ist Eisen deutlich mobil und reichert sich in einer Krustenzone an (s. Abschnitt 3.1). Ähnlich muß das Verhalten von Kupfer bzw. Zink bewertet werden. Auch sie sind in der Säule nicht oder nur sehr schwach mobil, während sie in der Halde selbst aber zur Krustenbildung beitragen. Auf der Halde werden nur wenig stärker saure pH-Bedingungen erreicht (s. Abschnitt 3.3). Möglicherweise ist die Versuchsdauer für dieses Material zu kurz, um unter diesen Verhältnissen eine deutliche Mobilisation vieler Schwermetalle zu erreichen.

Eine starke Anreicherung in der Kruste erfährt erwartungsgemäß Calcium (berechnet als CaO), das auf 14 Gew.-% angereichert ist. Da Calcium dort in Form von Gips gebunden wird, ist auch Schwefel auf 19 Gew.-% (als  $\text{SO}_3$  berechnet) angereichert. Ferner erwähnenswert sind noch Magnesium und Strontium, die auch mobilisiert werden können und in die Kruste transportiert werden.

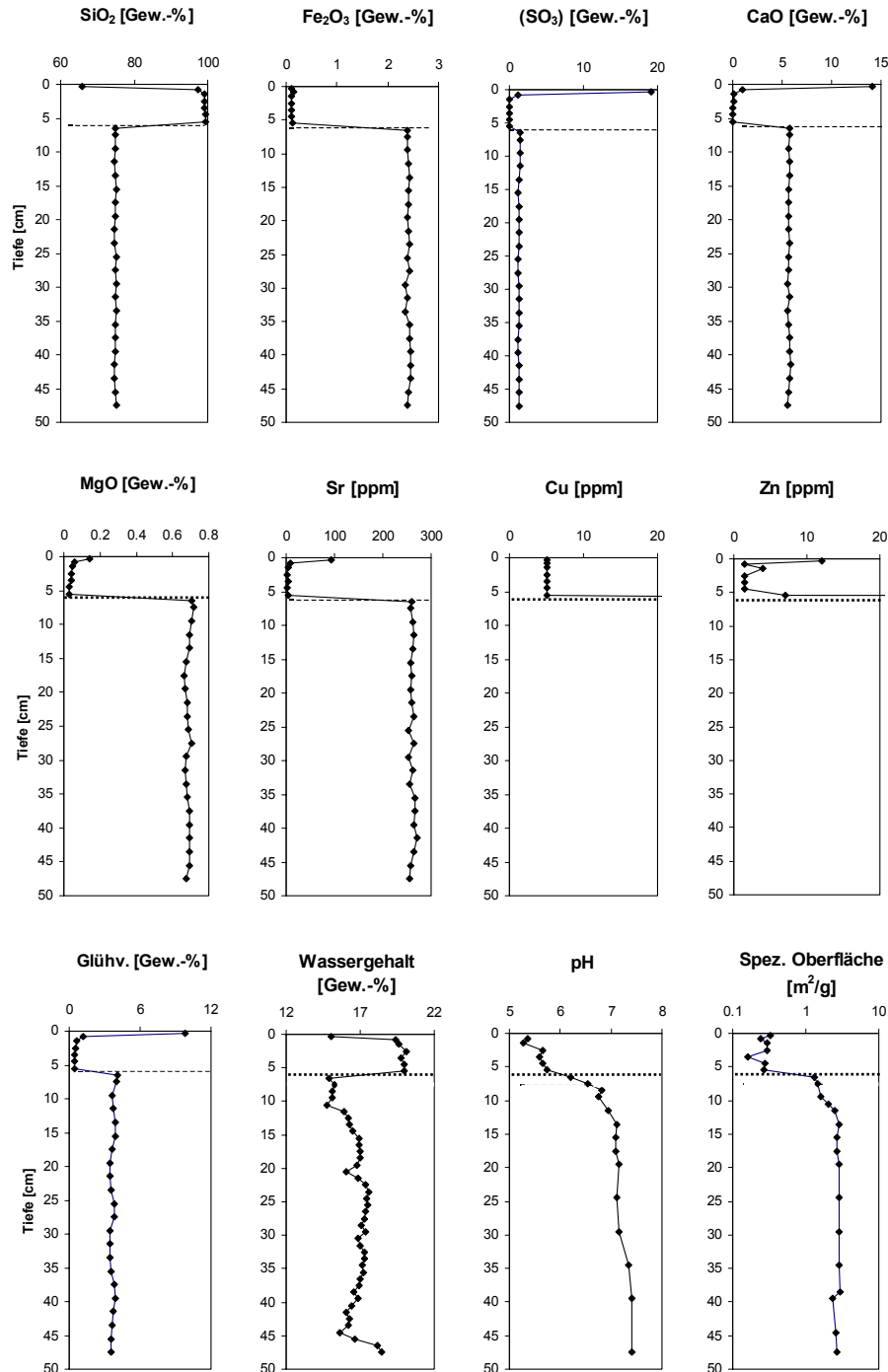


Abbildung 110: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Spülhalde Halsbrücke befüllten Säule. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Entsprechend der Inkrustation mit wasserreichen sekundären Phasen ist auch der Glühverlust am oberen Säulenende mit 9,8 Gew.-% stark angehoben. Der schwankende Wassergehalt in der Säule nimmt nur um wenige Prozentpunkte vom gesättigten Bereich (30-50 cm Tiefe) in den ungesättigten mit Aufbereitungsabgängen befüllten Bereich ab, erfährt jedoch im Übergang zum Quarzsandabschnitt eine rapide Steigerung, da der Quarzsand mehr Wasser aufnimmt. Dies liegt nicht zuletzt auch am höheren Porenvolumen, da der Kompaktionsgrad in den Säulen von unten nach oben abnimmt.

Während der Versuchsdauer können sich durch entsprechende Reaktionen schwach saure pH-Bedingungen ausbilden. Bis 15 cm Tiefe aufwärts herrschen neutrale Verhältnisse, die oberhalb davon aufgrund des aufwärts gerichteten Kapillarwasserstroms bis auf einen pH-Wert von 5,3 absinken.

Die spezifische Oberfläche des ursprünglich unverwitterten Halsbrücker Materials (ursprünglich:  $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ist gleichfalls bis 15 cm Tiefe leicht gesteigert, nimmt jedoch dann wieder ab, da sich auch im oberen Bereich des unteren Abschnitts der Säule Sekundärphasen ansammeln und dort die Oberflächenrauigkeit der Körner vermindern. Die die spezifische Oberfläche steigernden Anlösungsvorgänge dürften hier zudem geringer ausfallen als im unteren Bereich der Säule, da das Porenwasser seinen Elektrolytgehalt nach oben hin immer mehr steigert und weniger Stoffe aufnehmen kann. Im Quarzsandabschnitt selbst ist die spezifische Oberfläche trotz der starken chemischen Veränderungen kaum zur Kruste hin gesteigert, da entstehende Oberflächenrauigkeiten von weitergehender Ausfällung sekundärer Phasen wieder verschlossen werden.

### 5.3.3.2 Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke (Säule 311)

Auch in der Kruste, die sich auf der mit verwitterten Aufbereitungsabgängen der Spülhalde Halsbrücke befüllten Säule bildet, kann Gips und Anhydrit bestimmt werden. Unterhalb der eigentlichen oberflächlichen Kruste ist wiederum nur noch Anhydrit nachweisbar. Übrige sekundäre Phasen sind entweder nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden oder röntgenamorph.

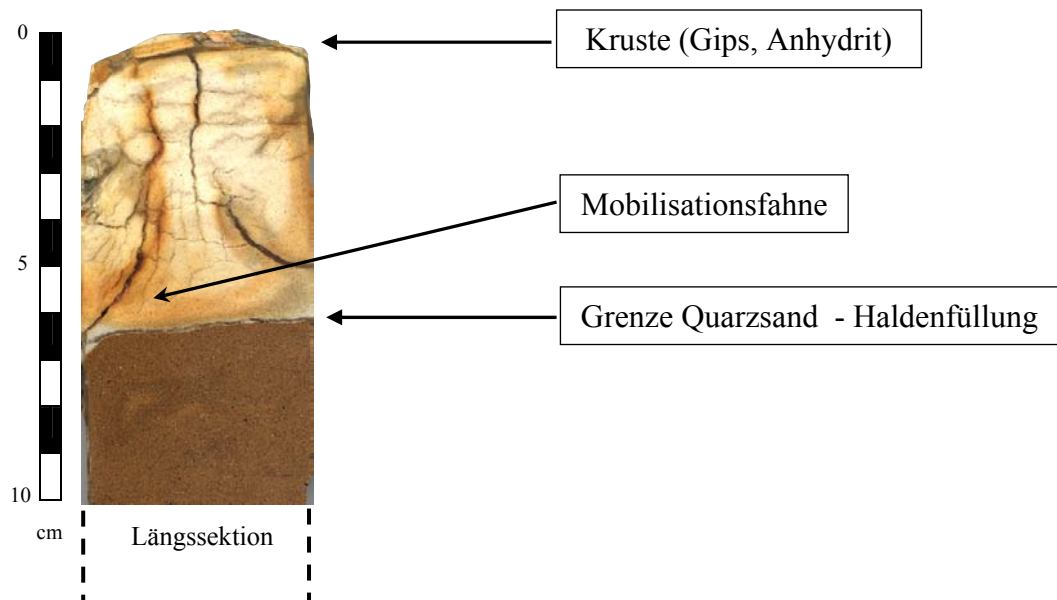


Abbildung 111: Längsschnitt der mit verwitterten Aufbereitungsabgängen aus der Flotationsspülhalde Halsbrücke befüllten Säule.

Über dem mit den Aufbereitungsabgängen befüllten Abschnitt ist nach 119 Tagen Versuchsdauer eine gelbliche Mobilisationsfahne gebildet, die sich diesmal nicht im Kern befindet, sondern sich an

den vorhandenen Grenzflächen orientiert (Abbildung 111). Die im Zuge der Probenpräparation entstandenen Risse wirken dränend, so daß sich mobile sekundäre Phasen um sie herum ansammeln.

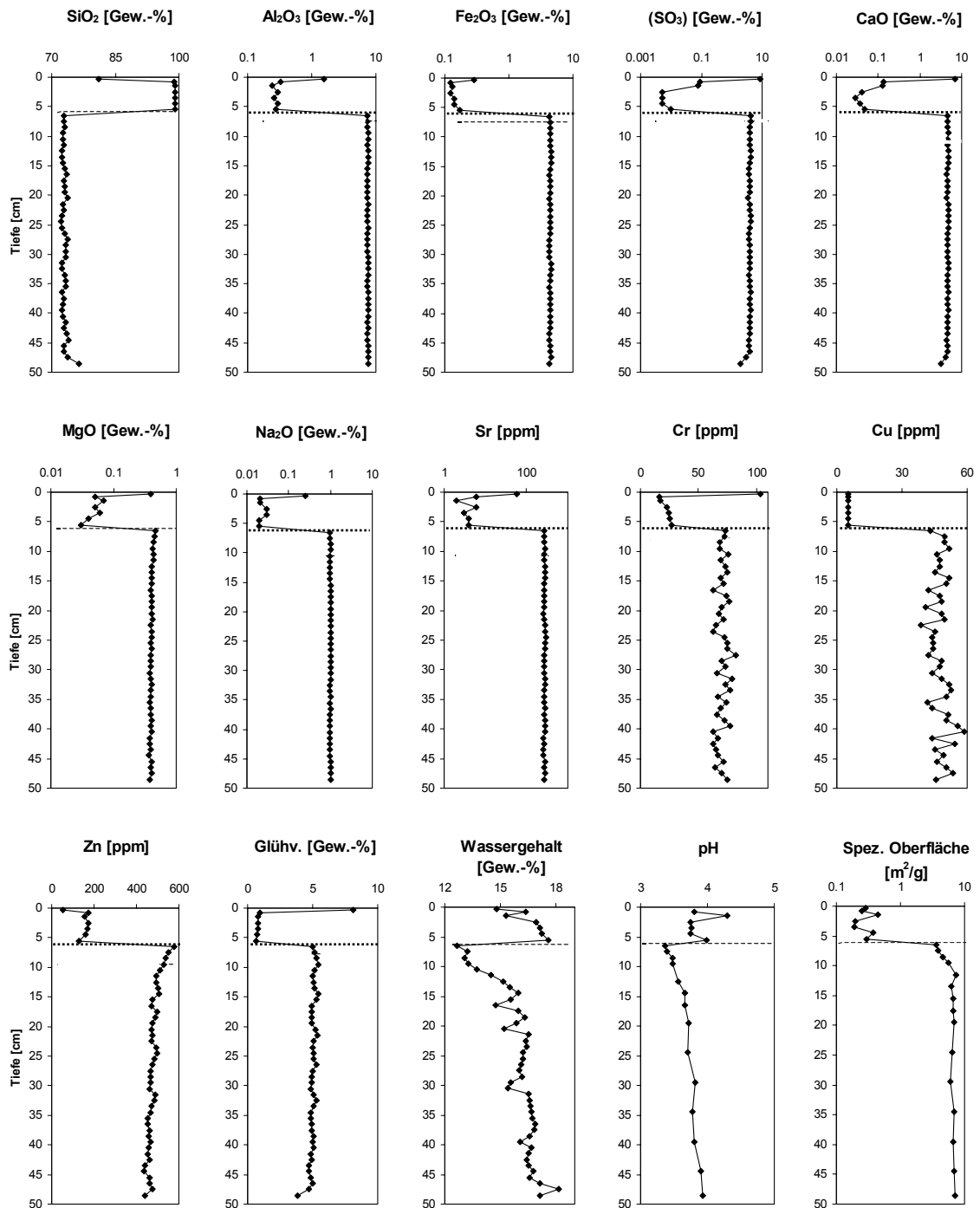


Abbildung 112: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit verwitterten Aufbereitungsabgängen der Spülhalde Halsbrücke befüllten Säule. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Zwar kann der Siliziumgehalt (berechnet als SiO<sub>2</sub>) nur auf 81 Gew.-% relativ abgesenkt werden, aber dafür sind mehrere Stoffe mobil, die im unverwitterten Material nicht zur Krustenbildung beitragen (Abbildung 112). So kann Aluminium (berechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in der Kruste auf 1,5 Gew.-%, Natrium

(berechnet als  $\text{Na}_2\text{O}$ ) auf 0,25 Gew.-% und Chrom auf 104 ppm angereichert werden. Während Kupfer weiterhin immobil ist, was in Kontrast zu den Beobachtungen auf der Halde Halsbrücke selbst steht, kann der Zinkgehalt innerhalb des Quarzsandbereichs auf durchgängig fast 200 ppm angehoben werden, obwohl das verwitterte Ausgangsmaterial nur etwa ein Viertel der Zinkkonzentration aufweist wie das unverwitterte Material. In die eigentliche Kruste (oberste Probe) wird Zink hingegen nicht mehr im selben Maß transportiert.

Kaum mobiler als im unverwitterten Fall ist Eisen, obwohl sich der pH mit 3,5-4 in der Säule deutlich saurer entwickelt als im unverwitterten Pendant. Hauptsächlich wird wiederum Calcium und Schwefel mobilisiert. Neben Magnesium und Strontium kommt im verwitterten Material auch Natrium eine gewisse Mobilität zu.

Wie auch die Absenkung des Silizium-Gehalts (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) fällt auch der Glühverlust hier etwas geringer aus, erreicht aber immer noch beachtliche 8 Gew.-% in der Kruste. Der Wassergehalt sinkt von etwa 17 Gew.-% am Boden auf knapp 13 Gew.-% an der Grenzfläche zum Quarzsandabschnitt ab, erfährt dann jedoch wie in der unverwitterten Säule eine abrupte Steigerung auf fast 18 Gew.-%. Zur Kruste hin sinkt der Wassergehalt wieder auf 15 Gew.-% ab.

Die sekundären Veränderungen, die in der Säule stattfinden, werden von der spezifischen Oberfläche nicht angezeigt. Gegenüber dem Ausgangswert des Quarzsandes ( $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ist diese im Quarzsandabschnitt nicht wesentlich gesteigert, vielleicht hat sie vormals während des Versuches höhere Werte erreicht. Im unteren Bereich des mit dem verwitterten Material gefüllten Abschnitts der Säule ist die spezifische Oberfläche jedoch durch die sekundären Vorgänge gegenüber dem Ausgangswert von  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$  auf bis zu  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert.

#### 5.3.4 Analyse der mit Aufbereitungsabgängen aus Freiberg befüllten Säule (312)

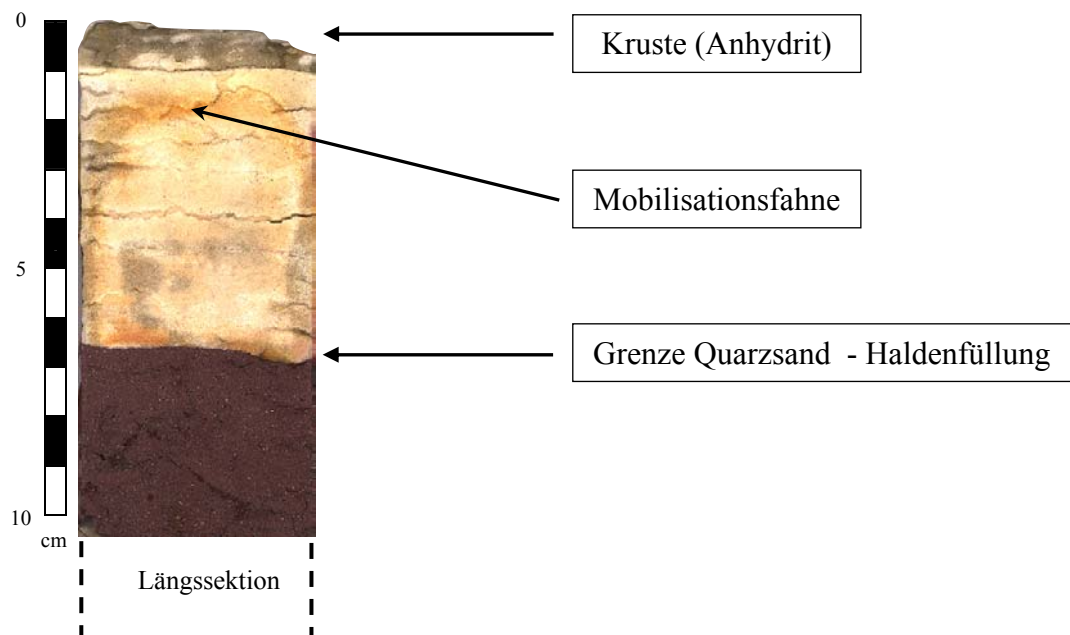


Abbildung 113: Längsschnitt der mit den oxidierten Aufbereitungsabgängen aus der Kiesabbrandhalde Freiberg befüllten Säule.

Die mit oxidiertem Material der Kiesabbrandhalde Freiberg befüllte Säule bildet im Laufe des Versuches eine Kruste, in der als Sekundärmineral Anhydrit bestimmt werden kann. Erst kurz unterhalb der lithifizierten Kruste werden auch Röntgenreflexe von Gips und Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) registriert. Die im auflagernden Quarzsandabschnitt sichtbare Mobilisationsfahne orientiert sich wiederum deutlich an den seitlichen Begrenzungen der Säule (Abbildung 113). Die Sekundärphasen sind

röntgendiffraktometrisch unterhalb der Nachweisgrenze konzentriert oder verhalten sich weitgehend röntgenamorph. Eventuell ist Bianchit gebildet worden.

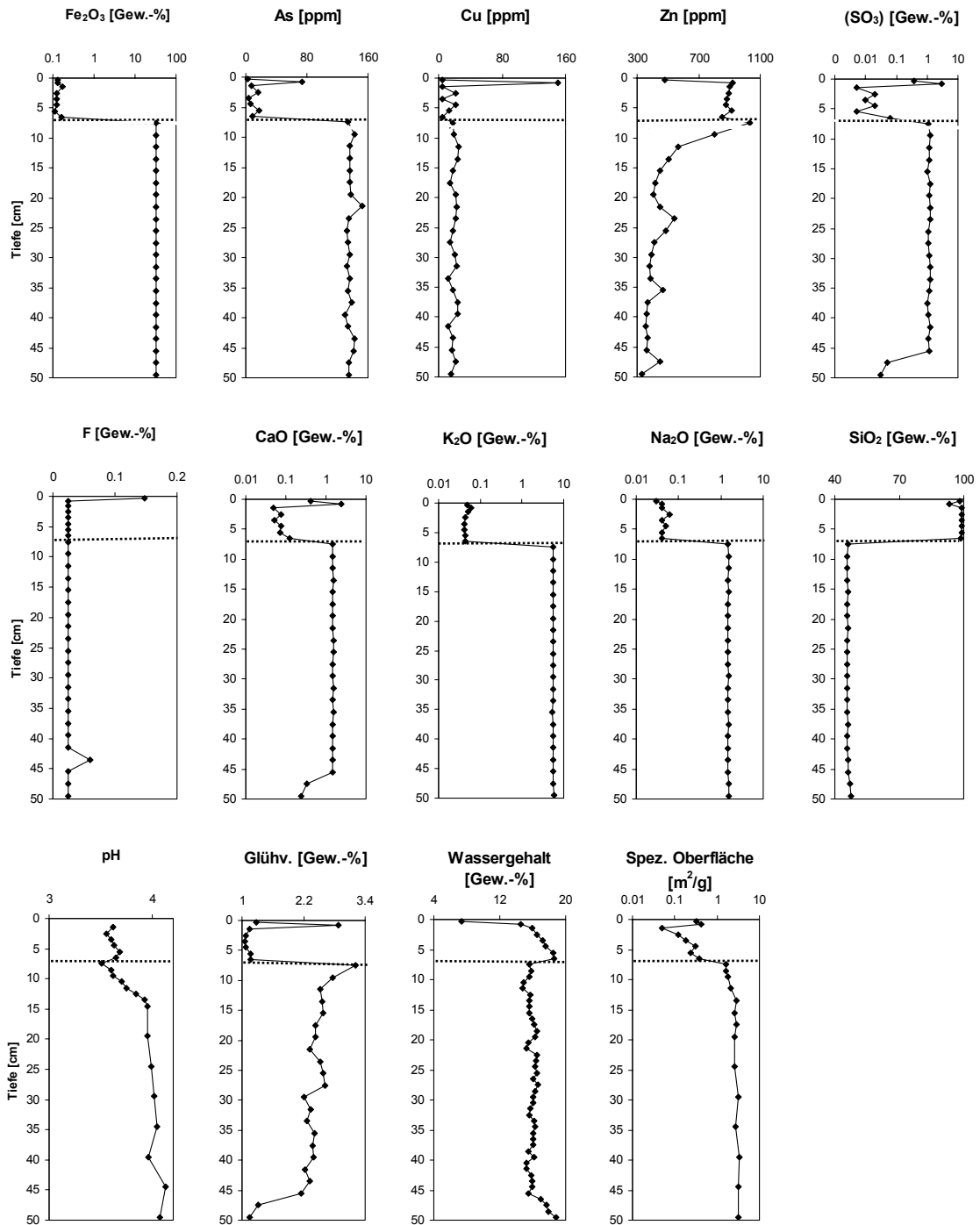


Abbildung 114: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, pH-Wert, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit Aufbereitungsabgängen der Kiesabbrandhalde Freiberg befüllten Säule. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Im Säulenversuch können Arsen, Kupfer, Zink, Schwefel und Calcium besonders deutlich mobilisiert werden (Abbildung 114). Die (röntgenfluoreszenzanalytisch gemessenen) Stoffkonzentrationen ergeben für Arsen eine Anreicherung in der Kruste auf 74 ppm, für Kupfer auf 150 ppm und



für Zink auf 480 ppm. Zink ist nicht nur in der eigentlichen Kruste, sondern fast im gesamten Quarzsandabschnitt kräftig angereichert. Ein Teil der sekundären Zinkphasen hat den Quarzsandabschnitt noch nicht erreicht und ‚staut‘ sich unterhalb von diesem, was die vergleichsweise geringe Migrationsgeschwindigkeit von Zink unterstreicht. Die erneute Konzentrationsabnahme der Spuren zur obersten Probe hin, nach ihrem Maximum im Quarzsandabschnitt, geht auf Austrocknung der Säulenoberfläche zurück, deren Wassergehalt dort mit 7,4 Gew.-% seinen Minimalwert erreicht. Im Kontrast zu der vergleichsweise hohen Mobilität dieser Spuren steht die Immobilität von Eisen. Die Haupteisenminerale Hämatit, Goethit und Lepidokrokit werden auch unter den herrschenden sauren pH-Bedingungen nicht nennenswert angelöst.

An ‚leichten‘ Elementen sind praktisch nur Calcium mit maximal 2,5 Gew.-% (berechnet als CaO) und Schwefel mit etwa 3 Gew.-% (berechnet als  $\text{SO}_3$ ) in der Kruste angereichert. Kalium und Natrium sind nicht mobilisierbar. Jedoch kommt diesmal Fluor eine geringe Bedeutung zu, da es in der Kruste auf 0,15 Gew.-% angereichert wird. Fluor kann als Komplexbildner wirken und die Mobilität von Metallen über das von den pH-Eh-Bedingungen kontrollierte Maß hinaus erhöhen.

Im Gegenzug zu der Anreicherung mit sekundären Phasen in einer Kruste ist der ermittelte Silizium-Gehalt dort wieder relativ verringert. Die gesamten Mobilisations- bzw. Ausfällungsprozesse spiegelt der Glühverlust wider, der in der Kruste von ursprünglich 0,24 auf 2,88 Gew.-% gesteigert wird, da viele Sekundärphasen stark wasserhaltig sind.

Die sauren pH-Bedingungen, die sich in der Säule etablieren, nehmen von unten nach oben leicht ab, da das Porenwasser in den Säulen zur Oberfläche wandert und von unten Frischwasser zugeführt wird. Der Wassergehalt der Säule sinkt zur Oberfläche infolge der Verdunstung deutlich ab. Die spezifische Oberfläche schließlich ist in der Kruste von ursprünglich  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$  durch die Ausfällung sekundärer Phasen dort auf etwa  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert. Die Lösungsprozesse haben die spezifische Oberfläche im unteren Bereich der Säule von ursprünglich  $2,55 \text{ m}^2/\text{g}$  auf bis zu  $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert.

Mobile, in Lösung befindliche Phasen werden mit der Bewegungsrichtung des Porenwassers aufwärts zur Säulenoberfläche transportiert. Ein Teil dieser sekundären Phasen erreicht die Säulenoberfläche jedoch nicht, sondern bleibt an der Wandung haften und kristallisiert dort aus (Abbildung 115). Auch insofern tragen nicht alle mobilen Phasen zur Krustenbildung bei, sondern werden bereits nach kurzem Transportweg wieder immobilisiert und verbleiben im mit den Aufbereitungsabgängen befüllten Teil der Säulen, was eine Quantifizierung der Krustenbildungsvorgänge erschwert.

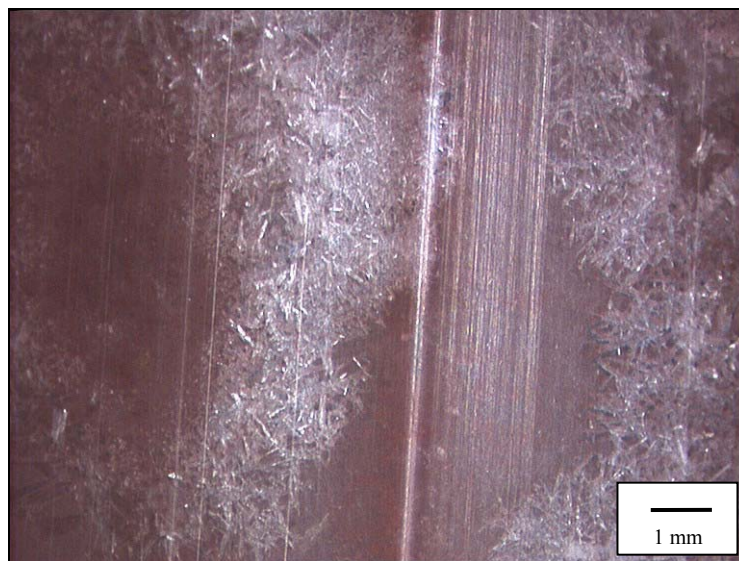


Abbildung 115: Sekundär gebildete Gipskristalle wachsen an der Folieninnenseite der Säule.

### 5.3.5 Analyse der mit Aufbereitungsabgängen aus Salzgitter befüllten Säule (302)

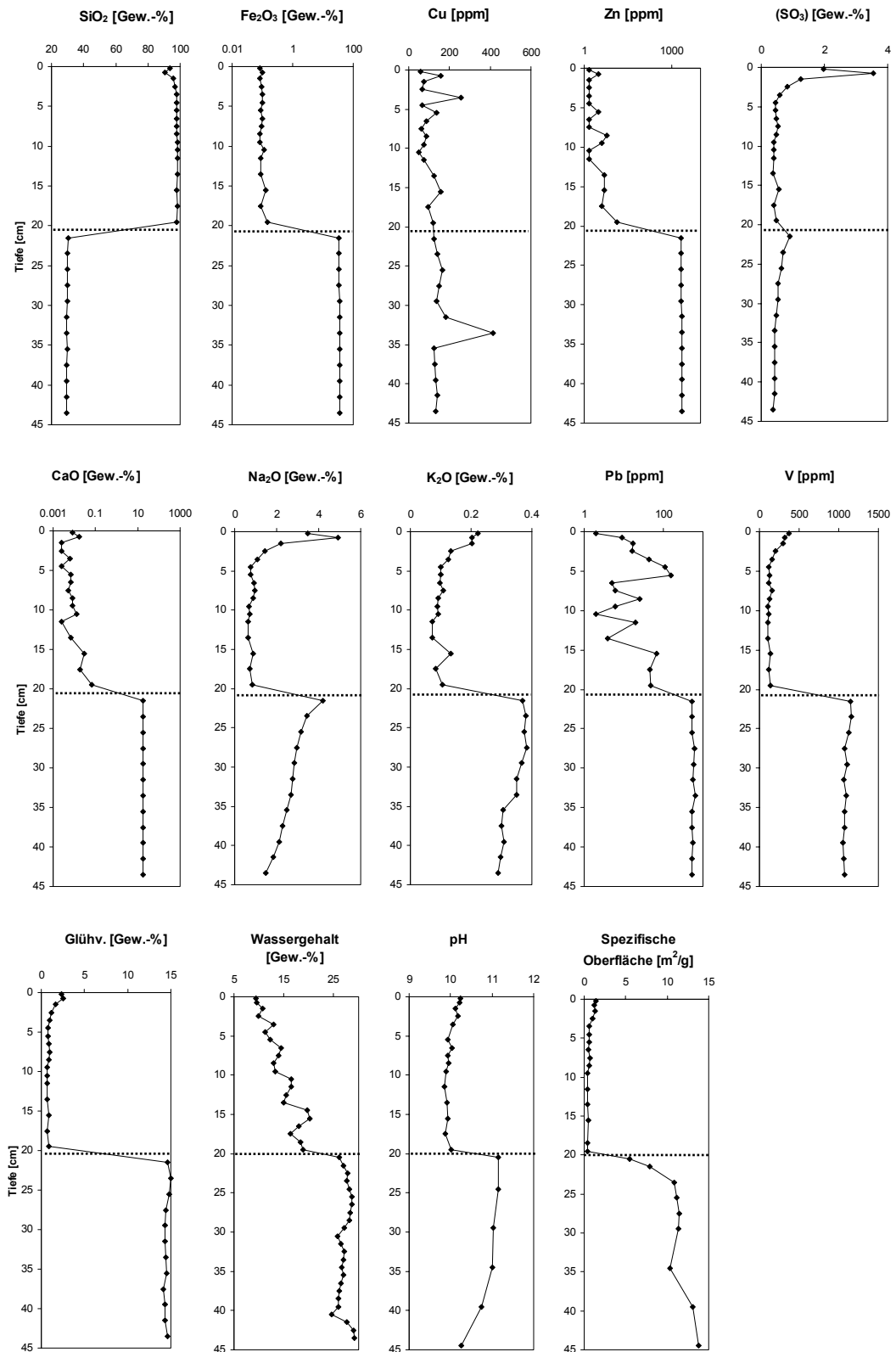


Abbildung 116: Stoffkonzentrationen, Wassergehalte, pH-Werte, Glühverlust und spezifische Oberfläche in der mit Aufbereitungsabgängen der Feineisenhalde Salzgitter befüllten Säule. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.



Im Vergleich zu den übrigen Säulenversuchen nimmt die mit Aufbereitungsabgängen der Feineisenhalde Salzgitter befüllte Säule eine Sonderstellung ein, da sich stark alkalische pH-Bedingungen etabliert haben, während ansonsten meistens Versauerungsprozesse festzustellen waren. Die alkalischen Reaktionen in der Säule gehen wesentlich auf bei der Stahlerzeugung zugeschlagenes Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) zurück (vgl. Abschnitt 5.5.1). Die alkalischen pH-Verhältnisse kontrollieren die stoffspezifischen Mobilitäten.

Aus technischen Gründen muß der Säulenaufbau gegenüber den übrigen Versuchen variiert werden: die hier unverdünnte Füllung mit gemahlenen Aufbereitungsabgängen reicht von 20-45 cm Säulentiefe, die Quarzsandaufgabe dementsprechend von 0-20 cm.

Wie aus den röntgenfluoreszenzanalytischen Daten, die nach 122 Tagen Versuchsdauer erstellt sind, ersichtlich wird, haben elementspezifisch geringe bis starke Mobilisationsprozesse stattgefunden, die zur Bildung einer oberflächlichen Kruste führten (Abbildung 116). Die abgeschiedenen sekundären Phasen sind jedoch so gering kristallisiert, daß sie röntgenpulverdiffraktometrisch nicht detektiert werden können. Aufgrund vergleichbarer Versuchsbedingungen wie in Abschnitt 5.5.1 ist mit der Bildung von Trona ( $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) zu rechnen. Natrium ist mit fast 5 Gew.-% (berechnet als  $\text{Na}_2\text{O}$ ) das bedeutendste sekundäre Element der Kruste.

Die sekundären Mobilisationsprozesse führen zu einer relativen Verarmung von Silizium (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) von 99 Gew.-% auf knapp 91 Gew.-% in krustennahen Bereichen. Hochmobile Elemente sind neben Natrium noch Schwefel mit 3,5 Gew.-% (berechnet als  $\text{SO}_3$ ) und Kalium mit gut 0,2 Gew.-% (berechnet als  $\text{K}_2\text{O}$ ) im Krustenbereich. An Spuren können Kupfer und Vanadium mobilisiert werden und auch Blei ist nicht immobil.

Mehr oder minder völlig immobil sind Eisen und Zink, was vor allem durch die alkalischen Verhältnisse verursacht ist, unter denen die in den Aufbereitungsabgängen enthaltenen Minerale Magnetit und Hämatit stabil sind. Auch das Eisen enthaltende Mineral Cohenit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) wird hier kaum angegriffen. Das in Calcit gebundene Calcium widersteht einer Mobilisation und trägt nicht zur Krustenbildung bei, welche in anderen Säulenversuchen von Gipsausfällungen dominiert wird.

Die sekundären Anreicherungs Vorgänge im oberflächennahen Bereich der Säule reflektiert der Glühverlust, der, im Quarzsandabschnitt nach oben zu sukzessive gesteigert, schließlich 2,5 Gew.-% erreicht, was an der relativen Flüchtigkeit der Hydratgruppen und der Carbonat ( $\text{CO}_2 \uparrow$ ) enthaltenden neugebildeten Phasen liegt. Durch diese sekundären Vorgänge wird eine Steigerung der Rauigkeit der Kornoberflächen im Quarzsandabschnitt verursacht (transportierte Phasen lagern sich an die Quarzkörner an). Die Krustenbildung führt letztlich zu einer Steigerung der spezifischen Oberfläche von 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$  auf über 1,2  $\text{m}^2/\text{g}$ . Genauso ist aber auch eine Verringerung der ursprünglichen spezifischen Oberfläche von fast 10  $\text{m}^2/\text{g}$  im Bereich zwischen 20-25 cm Säulentiefe zu verzeichnen, da hier durch die sekundären Phasen Mikroporen verschlossen werden.

Der Wassergehalt bleibt mit 25-29 Gew.-% auf den unteren 30 cm relativ konstant, nimmt jedoch im Bereich des Quarzsandabschnitts mehr oder minder stetig nach oben hin ab, um in der Kruste nur noch knapp 10 Gew.-% zu erreichen, da die Möglichkeiten, auf kapillarem Wege Wasser von unterhalb heranzuführen, abnehmen und Verdunstung die Säulenoberfläche austrocknen läßt. Die pH-Bedingungen spielen sich im Bereich zwischen pH 10 und 11 ab, wobei der Quarzsandabschnitt weniger alkalisch reagiert.

#### 5.4 Einfluß der Korngröße auf Stoffmobilität und Krustenbildung

Zur Untersuchung des Einflusses der Korngröße wurden drei mit verwitterten Aufbereitungsabgängen der Spülhalde Halsbrücke befüllte Säulenversuche angestellt. Durch unterschiedliche Mahldauer konnten drei verschiedene Korngrößenzusammensetzungen und damit drei verschiedene spezifische Oberflächen erzielt werden.

Die Versuchsreihe wurde von CANTIN (2001) während ihres Praktikums an der BGR ausgewertet. Die Ergebnisse bestätigten die Vermutung, daß bei abnehmender Korngröße und damit steigender spezifischer Oberfläche die Krustenbildung verstärkt wird. Soweit die erzielten Materialunterschiede in den Versuchen dies aussagen können, scheint jedoch der Einfluß der Korngröße auf die Krustenbildungsrate nur von nachrangiger Bedeutung zu sein. Die zugänglichen Oberflächen können während der Stoffmobilisationsprozesse starken Änderungen unterliegen, weshalb der anfänglichen Korngröße eine nachrangige Rolle zukommt.

## 5.5 Untersuchung von klimatischen Einflußgrößen

### 5.5.1 Einfluß der Windstärke auf Stofftransport und Krustenbildung

Auf randliche und zentrale Bereiche einer Halde wirken verschieden große Windstärken ein, die den Flüssigkeitstransport beeinflussen. In einer sechs Monate dauernden Versuchsreihe sind deswegen 8 Säulenversuche unter drei unterschiedlichen Windstärken ( $0 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $46 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $0,52 \text{ m}^3/\text{h} = 0 \text{ kn}$ ,  $0,38 \text{ kn}$ ,  $0,52 \text{ kn}$ ) angestellt worden (Tabelle 21; Versuchsaufbau s. Abschnitt 2.1.3.5).

Die 80 cm langen Säulen sind auf den unteren 20 cm mit aufbereiteten Aufbereitungsabgängen der Feineisenhalde Salzgitter gefüllt. Oberhalb schließt sich eine Füllung mit Quarzsand bzw. mit Kieselgel als inerter Meßhintergrund an. Das Kieselgel repräsentiert mit seiner hohen spezifischen Oberfläche ein stark verwittertes Material.

<i>Säule-Nr.</i>	<i>Windstärke [kn]</i>	<i>Zusammensetzung (Vol.)</i>	<i>Oberflächliche Kruste</i>
111	0	Kieselgel – Halde 10:1	+
114	0	Kieselgel (Referenz)	-
115	0	Quarzsand (Referenz)	+/-
117	0	Quarzsand – Halde 10:1	+
121	0,38	Kieselgel - Halde 10:1	+
127	0,38	Quarzsand – Halde 10:1	+
131	0,52	Kieselgel - Halde 10:1	-
137	0,52	Quarzsand – Halde 10:1	+

Tabelle 21: Säulenversuche zum Einfluß der Windstärke auf den Stofftransport. Die Säulen 114 und 115, die nur mit Kieselgel bzw. nur mit Quarzsand gefüllt sind, werden als Referenz in Abschnitt 2.1.4 behandelt.

#### 5.5.1.1 Wasserverbrauch

Das Wasserverbrauchsverhalten der Säulen gestaltet sich generell so, daß in den ersten 5-10 Tagen nach Anschluß der trockenen Säulen an die Wasserversorgung sehr hohe Verbrauchswerte (anfänglich über  $500 \text{ ml/Tag}$ ) erreicht werden, da sich das trockene Material entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität bzw. seiner kapillaren Steighöhe im Wassergehalt sättigt. Anschließend stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung an der Säulenoberfläche und Wassernachschub durch die magnetventilgesteuerten Pegel ein. Der Wasserverbrauch pro Säule schwankt dann um einen Wert von  $0\text{-}50 \text{ ml/Tag}$ . Die Verdunstung der Säulen wird indirekt durch ihren Wasserverbrauch angezeigt. Da die Verdunstung der Säulen bei gleicher Füllung (Oberfläche) und gleicher Temperatur als in etwa gleich angenommen werden kann, verhalten sich Verdunstung und Wasserverbrauch der Säulen zueinander proportional.

Durch die angebrachten Lüfter können unterschiedliche Verdunstungsraten der drei Säulengruppen erzielt werden. Besonders zwischen den Windstärken bei  $0 \text{ kn}$  (Wasserverbrauch der mit Quarzsand gefüllten Säulen  $700 \text{ ml}$  in 60 Tagen) und  $0,38 \text{ kn}$  ( $760 \text{ ml}$ ) kann ein signifikanter Unterschied festgestellt werden (Abbildung 117). Der Unterschied im Wasserverbrauch zwischen  $0,38 \text{ kn}$  ( $760 \text{ ml}$ ) und  $0,52 \text{ kn}$  ( $770 \text{ ml}$ ) fällt weniger deutlich aus.

Kleine Schwankungen im aufgezeichneten Wasserverbrauch liegen an der verzögerten Kommunikation zwischen der Verdunstung an der Säulenoberfläche und dem nachfüllendem Pegel. Die Magnetventile selbst erlauben eine Spiegelschwankung im Pegel von nur etwa  $0,5 \text{ ml}$ . Starke Schwankungen in den Kurven können mit dem Verschluß bevorzugter Fließwege durch die Präzipitation sekundärer Phasen und der Aktivierung neuer Wegsamkeiten erklärt werden.

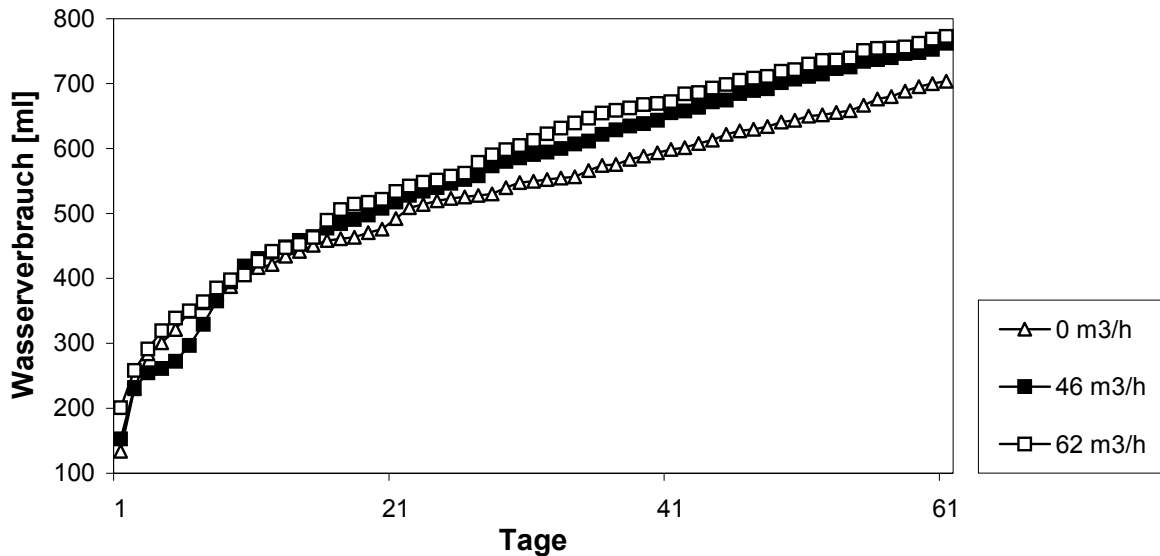


Abbildung 117: Wasserverbrauch der Quarzsandsäulen in Abhängigkeit von der Windstärke, aufgetragen als Summenkurven .

Der Vergleich der Wasserverbräuche zwischen den Materialien Kieselgel und Quarzsand zeigt, daß das Kieselgel nur bei geringer Luftbewegung gegenüber dem Trägermaterial Sand ‚im Vorteil‘ ist. Bei zunehmender Windstärke sinkt der Abstand im Wasserverbrauch von Kieselgel zu Sand, um schließlich von letztem überholt zu werden. Bei der hohen Windstärke von 0,52 kn zeigt sich der Sand dem Kieselgel ‚überlegen‘, da die (anfänglich) 80-fach höhere spezifische Oberfläche des Kieselgels die Verdunstungsrate derart ansteigen läßt, daß der Flüssigkeitsnachschub nicht oder nur eingeschränkt gewährleistet ist. Sobald sich Kontaktunterbrechungen auf tun, ist die rasche Nachlieferung von Flüssigkeit, die durch die Kohäsion zwischen den Wassermolekülen hergestellt wird, unterbrochen. Soll neue Flüssigkeit nachgeliefert werden, müssen die Oberflächen der Körner erneut benetzt werden.

Bei Fortdauer der Versuchsreihe über den dargestellten Zeitraum hinaus (auf bis zu 180 Tage) steigt der Wasserverbrauch auch bei den Säulen an, die bislang in ihrer Aktivität gehemmt sind. In Selbstorganisation entstehen günstigere Bedingungen für den kapillaren Aufstieg, indem durch Lösungsprozesse sowie Abscheidung von Sekundärphasen der Porenraum angepaßt wird.

#### 5.5.1.2 Ausbildung einer Kruste

Bereits innerhalb weniger Wochen scheiden sich an einigen Säulenoberflächen sekundäre Phasen in einer Kruste ab (Abbildung 118). Das Krustenwachstum geht von oben nach unten vor sich, da sich konzentrierte Lösung an der Unterseite einer ersten Krustenbildung sammeln. Teilweise sind auch regelrechte Zufuhrkanäle aktiv, über die Flüssigkeit herangeführt wird, so daß es zu Ausblühungen an der Oberfläche der Kruste kommt.

Die Krustenbildung ist auf den mit Quarzsand gefüllten Säulen stärker ausgebildet als auf den Kieselgelsäulen. Mobile Phasen werden vom Kieselgel sorbiert, so daß ein geringerer Stofftransport stattfindet und weniger Sekundärmaterial zur Verkittung des Korngefüges in einer Kruste zur Verfügung steht. Der Wasserverbrauch der Kieselgelsäulen bei 0,52 kn läßt überdies nur noch geringe Krustenbildung zu, während die Aktivität der mit Quarzsand gefüllten Säulen eher stimuliert wird.

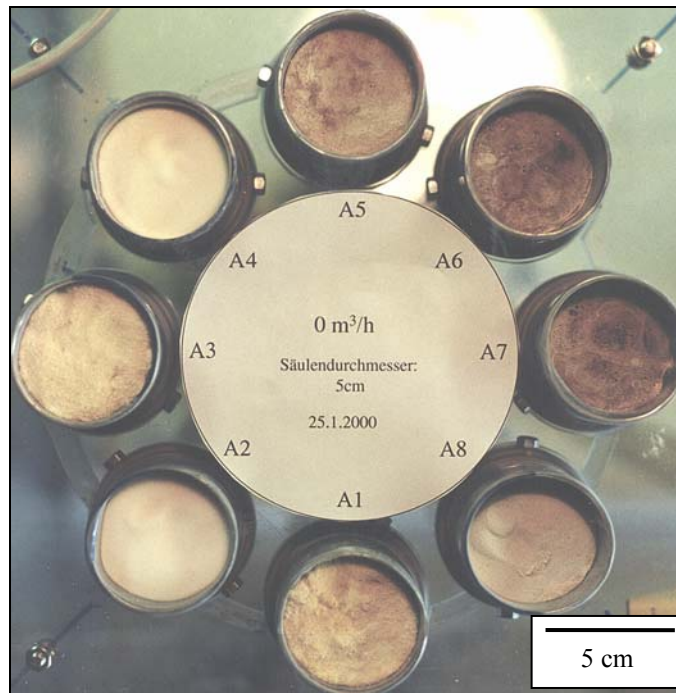


Abbildung 118: Aufsicht auf die Krustenausbildung auf den Säulen 111 (= A1) bis 118 (= A8) nach drei Monaten Versuchsdauer. A1–A3 Kieselgel + Aufbereitungsabgänge, A4 Kieselgel (Referenz), A5 Quarzsand (Referenz), A6–A8 Quarzsand + Aufbereitungsabgänge.

Besonders an den Kieselgelsäulen bilden sich an der transparenten Wandung dunkle Schlieren, die auf Abscheidung von Krusten in einem tieferen Säulenniveau hinweisen. Die starke Verdunstung und Austrocknung des auflagernden Materials führt (mit Steigerung der Windstärke) zu einer Tieferlegung der für die Krustenbildung relevanten Zone.

#### 5.5.1.3 Analyse der mit Quarzsand gefüllten Säulen

Die Dicke der neu gebildeten Krusten in den Quarzsandsäulen ist unterschiedlich stark ausgebildet. Röntgenpulverdiffraktometrisch kann in den Krusten neben Quarz (vom Quarzsand) nur das Mineral Trona ( $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) nachgewiesen werden, ein in Natronseen vieler Wüstengebiete häufig anzutreffendes Evaporit-Mineral. Ein stellenweise optisch erkennbarer Lagenbau der Krusten läßt sich in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung nicht differenzieren. Der Farbwechsel innerhalb der Krusten geht nach röntgenmikroanalytischen und röntgenfluoreszenzanalytischen Untersuchungen nicht auf eine Anreicherung von Eisenphasen zurück, sondern ist ein Konzentrationseffekt vom Trona.

Trona überzieht in Form feinsten nadeliger Kristalle die Quarzkörner (Abbildung 119), tritt aber auch in dichten Massen als Zwickelfüllung auf (Abbildung 120). Diese Form von Trona dominiert in der Kruste mit hoher Windstärke und damit hoher Verdunstungsrate. Die starke Evaporation der Säulen und die Präparation für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung führt zudem in dichten Massen zur Bildung von Schrumpfungsrissen.

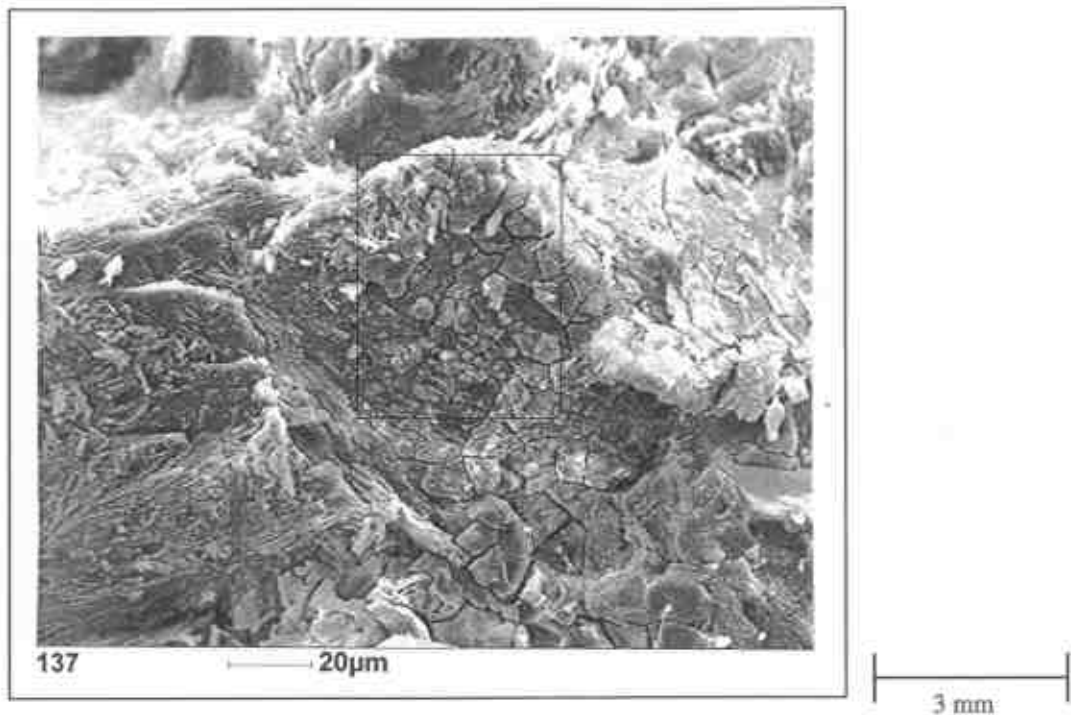


Abbildung 119: Feinste nadelige Kristalle von Trona (Säule 127, Windstärke 0,38 kn) überziehen die Quarzkörner.

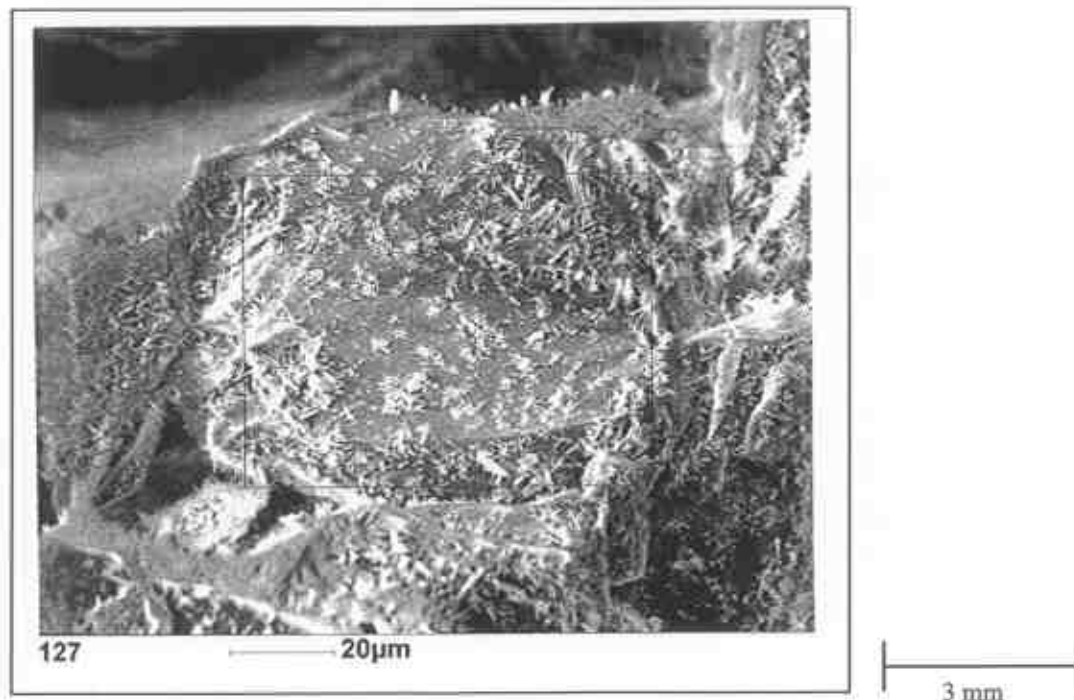


Abbildung 120: Trona in Form dichter Massen (Säule 137, 0,52 kn) läßt Schrumpfrisse erkennen.

Bei allen Meßwerten sind die Spuren im Quarzsand zu berücksichtigen. Die Mobilisationsvorgänge in den einzelnen Säulen (Abbildung 121-123) haben eine Variationsbreite, was sich beispielsweise im Wassergehalt zeigt, der im Bereich des gesättigten Porenraums (80–60 cm) mit 20–25 Gew.-% seinen höchsten Wert erreicht und nach oben hin langsam abnimmt. Der Wassergehalt erreicht im Krustenbereich schon bei der mittleren Windstärke sein Minimum (3 Gew.-%), um bei 0,52 kn wieder anzusteigen (9 Gew.-%). Füllungsinhomogenitäten bedingen Porositäts- und Permeabilitätsunterschiede, die zu teilweise unruhigem Kurvenverlauf führen.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

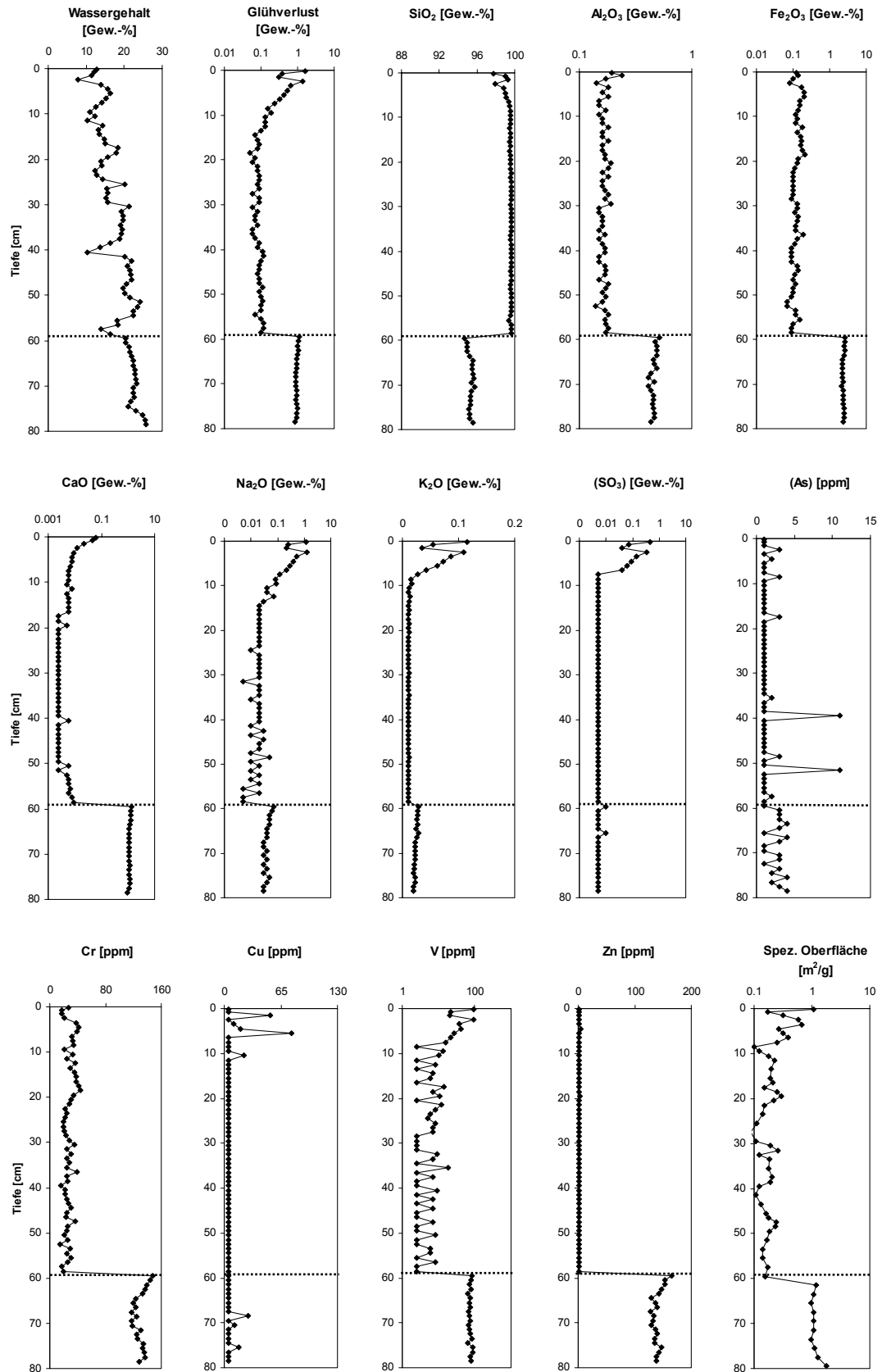


Abbildung 121: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust und spezifische Oberfläche der bei 0 kn Windstärke betriebenen Quarzsäule nach 186 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

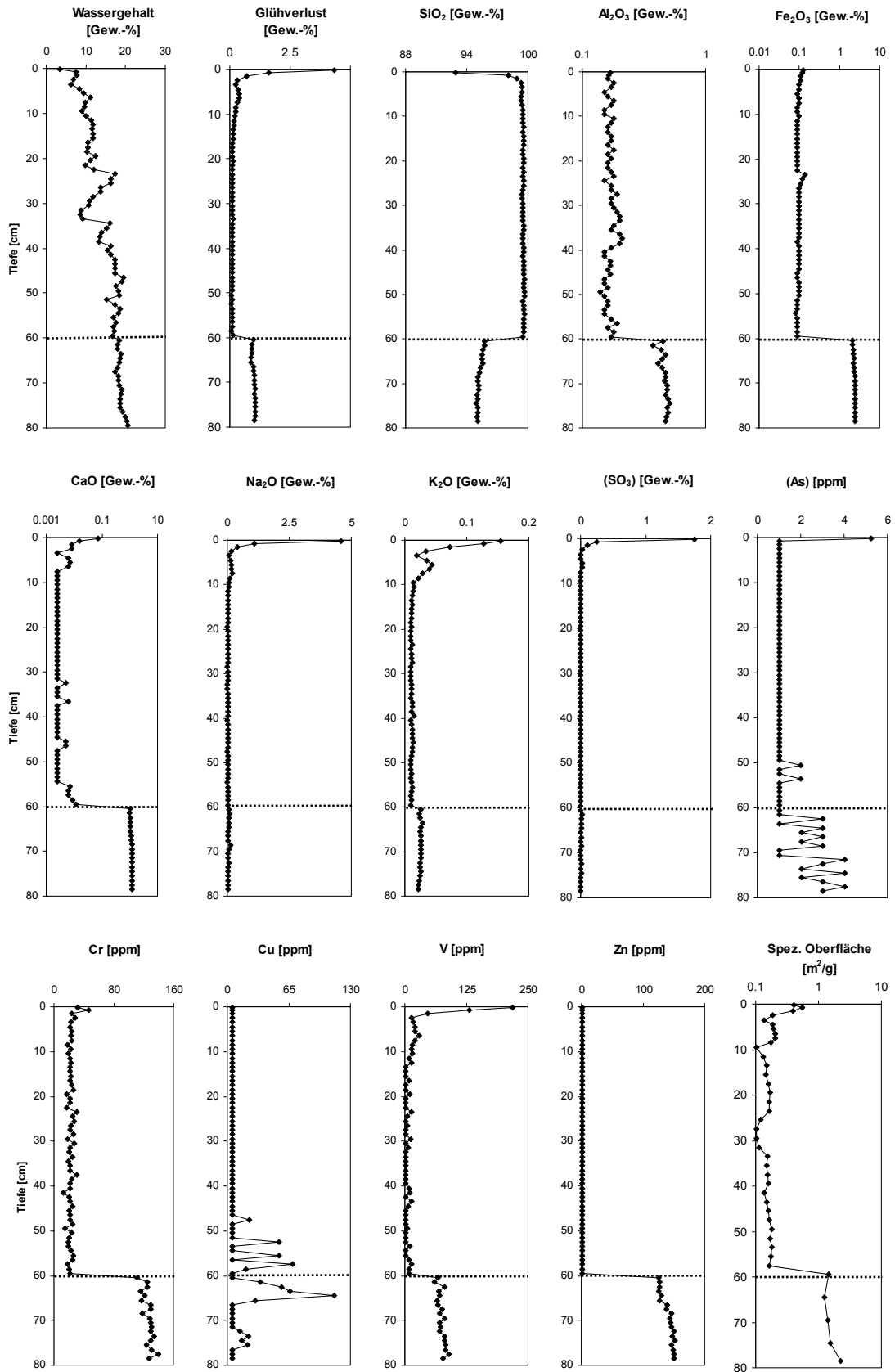


Abbildung 122: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust und spezifische Oberfläche der bei 0,38 kn Windstärke betriebenen Quarzsandsäule nach 187 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.



## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

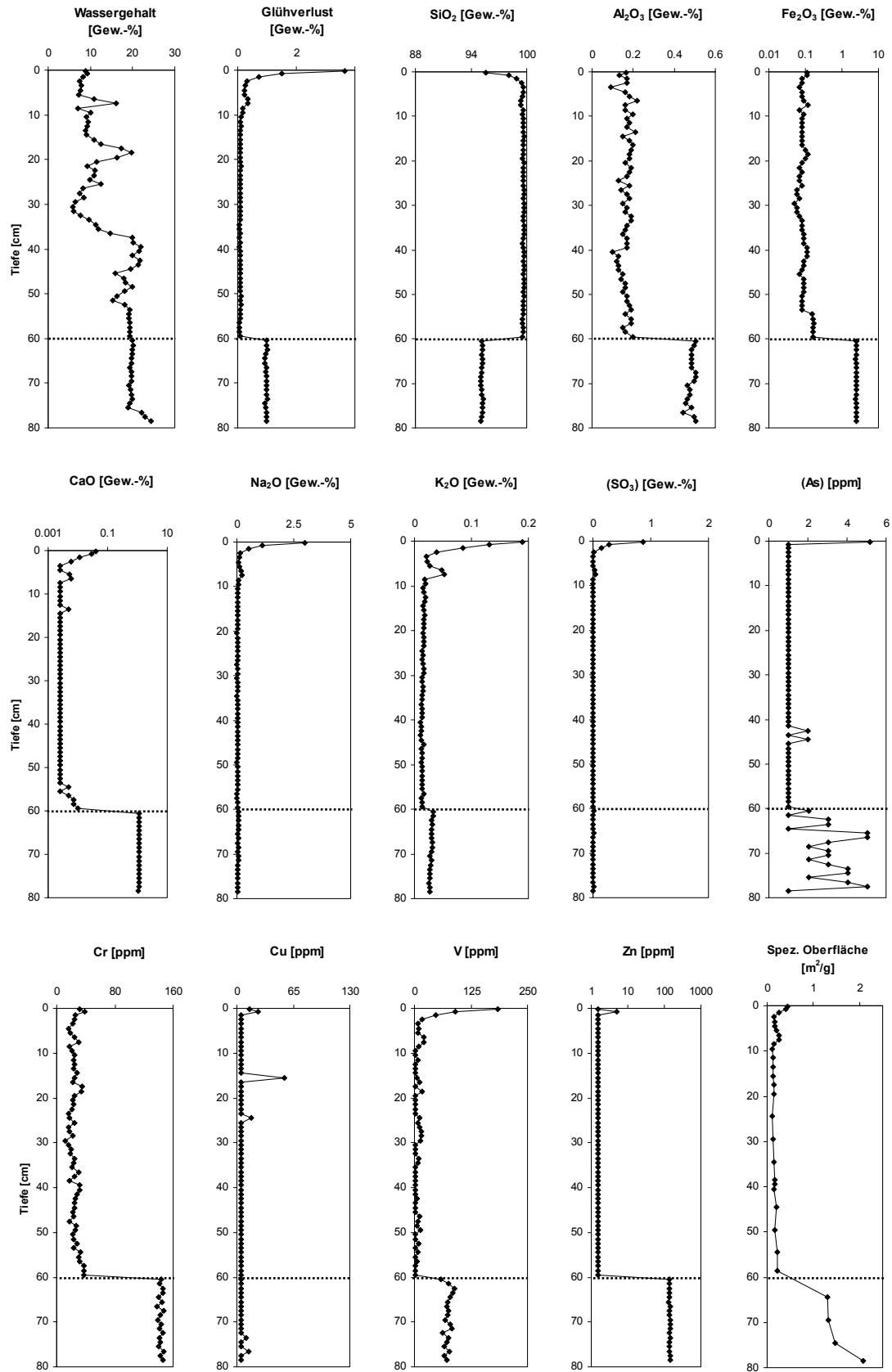


Abbildung 123: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust und spezifische Oberfläche der bei 0,52 kn Windstärke betriebenen Quarzsandsäule nach 188 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Der Glühverlust weist auf die Summe aller in kolloidaler Form transportierten und im Krustenbildungsbereich als wasserreiche Gele vorliegenden, sowie der flüchtige Substanzen aufweisenden Sekundärphasen (hier vor allem Trona) hin. Das Haftwasser wird durch die vorhergehende Trocknung bei 40-50° C bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Der Glühverlust verhält sich fast spiegelbildlich zur Konzentrationskurve von Silizium, das als immobil angesehen werden kann. Silizium verarmt im Krustenbereich relativ.

Aluminium kann aus dem Material der Feineisenhalde Salzgitter kaum mobilisiert werden. Die Analysenwerte der Röntgenfluoreszenz sind durch geringe Verunreinigungen des Quarzsandes mit Feldspat beeinflusst. Einzelne Spitzen der Verteilungskurve müssen nicht signifikant sein, sondern können mit einer primären Konzentrationsvariation erklärt werden. Ebenso verhält es sich mit Eisen, dessen Konzentration im Bereich des Trägermaterials oft unter der Nachweisgrenze liegt und dessen äußerst geringe Anreicherung an der Säulenoberfläche auch vom primären Eisengehalt des Quarzsandes verursacht werden kann.

Calcium kann ebenfalls aus dem Haldenmaterial kaum mobilisiert werden. Die starke Anreicherung von Schwefel zur Kruste hin, mit dem Maximum von bald 2 Gew.-% (als  $\text{SO}_3$  berechnet) wieder in der Säule der mittleren Windstärke, gründet sich auf eine hohe Mobilität von schwefelhaltigen Verbindungen in den Aufbereitungsabgängen. Bei der Bewertung der Kurven ist zu berücksichtigen, daß sich der Schwefel aus sulfidischen Phasen in der Präparation für die Röntgenfluoreszenzanalyse flüchtiger verhält, als der in sulfatischer (oxidiert) Form gebundene Schwefel, wie er bei dieser Säule im Krustenbereich vorliegt. Da dort kaum Calcium zur Verfügung steht, bilden sich als Sekundärphasen nicht der häufig anzutreffende Gips, sondern andere (röntgenamorphe) Sulfate.

Natrium- und Kaliumverbindungen sind sich sehr mobil und bilden den Hauptbestandteil der Kruste. Das Konzentrationsmaximum von Natrium in der Kruste wird bei der mittleren Windstärke erreicht (4,5 Gew.-%, berechnet als  $\text{Na}_2\text{O}$ ), nur Kalium ist bei der hohen Windstärke stärker angereichert (0,19 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$ ) als bei der mittleren (0,15 Gew.-%).

Die Beurteilung der Mobilität von Arsen ist nicht möglich, da die Konzentration oft nahe der Nachweisgrenze liegt. Auch Kupfer ist oft nur nahe der Nachweisgrenze vorhanden und angesichts seiner geringen Ausgangskonzentration offenbar primär nicht homogen verteilt. Im Versuchsansatz ohne Windstärke wird es im Krustenbereich bis auf 70 ppm angereichert.

Vanadium erweist sich als deutlich mobilisierbar. Mit über 200 ppm erreicht es bei der mittleren Windstärke seine maximale Anreicherung in der Kruste. Chrom zeichnet bei allen drei Säulen ein unruhiger Kurvenverlauf aus. Zink, das eventuell in Chromit vorliegt und das häufig als mobiles Element angesehen wird, verhält sich in allen drei Ansätzen völlig immobil. Obwohl mit gut 150 ppm im Haldenmaterial vertreten, befindet sich seine Konzentration im Quarzsand fast immer unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Entwicklung der spezifischen Oberfläche ist häufig gegensätzlich zu der Konzentration der mobilen Stoffe. Nach einem unruhigen Kurvenverlauf steigt sie im Fall der Windstärke von 0 kn auf ihren höchsten Wert von über 1  $\text{m}^2/\text{g}$  in der Kruste. Bei der mittleren und der hohen Windstärke ist der Kurvenverlauf bedeutend ruhiger, der Maximalwert im Krustenbereich erreicht allerdings nur gut 0,6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dies weist nicht auf stärkeren Stofftransport im Fall von 0 kn Windstärke hin, sondern darauf, daß die Entwicklung der spezifischen Oberfläche im Fall der mittleren und hohen Windstärke den Höhepunkt überschritten hat und sich wieder auf dem Abstieg befindet. Die Präzipitation sekundärer Phasen steigert zuerst die Oberflächenrauigkeit der Quarzkörner, deren spezifische Oberfläche ansteigt. Bei Fortdauer der Inkrustationsprozesse sinkt die spezifische Oberfläche wieder ab, da Mikroporen verschlossen werden und damit die Oberflächenrauigkeit abnimmt (vgl. Abschnitt 3.1 und 4.1).

Die vielfach zu beobachtende zweigipfelige Anreicherung von Stoffen im Krustenbildungsbereich ist auch am Kurvenverlauf der spezifischen Oberfläche nachzuvollziehen. Neben der Inkrustation des Korngefüges wölben sekundäre Präzipitate die Kruste auf, so daß eine Unterbrechung des kapillaren Wasserflusses eintreten kann.

Auffälligerweise bleibt in allen drei Ansätzen die spezifische Oberfläche der Aufbereitungsabgänge zuunterst in etwa in Höhe des primären Wertes ( $1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und nimmt darüber generell ab. Präzipitate verschließen Mikroporen, worauf die Oberflächenrauigkeit der Körner folglich sinkt. Je höher das Niveau im mit Aufbereitungsabgängen gefüllten Säulenabschnitt, desto stärker ist es letztendlich der Akkumulation von sekundären Mobilisaten ausgesetzt. Zusätzlich kann die gemessene spezifische Oberfläche befüllungsbedingt nach unten hin zunehmen, da sich Feinkorn am Boden der Säulen befüllungsbedingt anreichern kann. Bestimmte Phasen können sich an der Grenze zwischen Halden- und Trägermaterial stauen, da sich die thermodynamischen Bedingungen dort derart sprunghaft ändern, daß sie immobilisiert werden. Somit kann auch, zumindest im Fall von 0 kn Windstärke, Chrom und Zink eine Mobilität zumindest innerhalb der Aufbereitungsabgänge unterstellt werden, da ihre Kurvenverläufe dort mit dem Kurvenverlauf der spezifischen Oberfläche korrelieren.

Aus den Kurvenverläufen der drei Säulen wird geschlossen, daß zwar der Stofftransport mit steigender Windstärke angeregt wird, gleichzeitig aber die zunehmende Austrocknung der Säulenoberfläche durch die starke Verdunstung dem entgegen wirkt. Bei vielen Stoffen ist das Maximum des Transports mit der mittleren Windstärke (0,38 kn) erreicht und wird bei weiterer Erhöhung der Windstärke wieder unterschritten.

In der Quarzsandsäule 116 ist exemplarisch der pH-Wert bestimmt. Der pH-Wert in den Säulen liegt im neutralen bzw. alkalischen Bereich (Abbildung 124). Bemerkenswert ist der rapide Sprung bei 60 cm vom alkalisch reagierenden Haldenmaterial zum auflagernden Quarzsand, der sich fast neutral verhält. Zur Kruste hin reagiert das Material dagegen wieder zunehmend alkalisch, was mit der Anreicherung sekundärer Phasen erklärt werden muß, die den pH steigern. So zerfällt ein Teil des neugebildeten Minerals Trona und setzt Hydroxidionen [36, 37] frei.

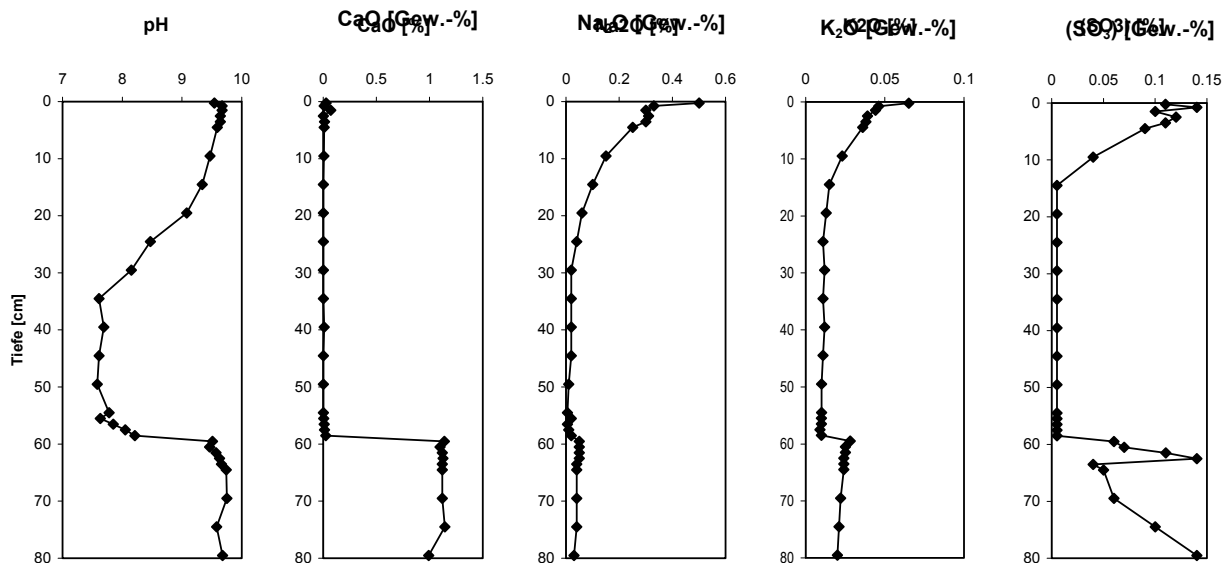
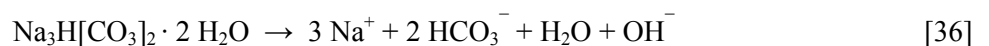


Abbildung 65: Der pH-Wert und die Verteilung von einigen Alkali- und Erdalkaliegewichten (angegeben als gängiges Oxid) sowie von Schwefel (angegeben als  $\text{SO}_3$ ) nach der Versuchsdauer von 254 Tagen.



Die Mobilität vieler Stoffe ist stark pH-abhängig. Der pH-Sprung, der beim Übergang der Aufbereitungsabgänge in das Trägermaterial Quarzsand stattfindet, wird von manchen Sekundärphasen nicht überwunden, die somit im Bereich des Aufbereitungsabgänge verbleiben und sich an der Grenze zum Trägermaterial stauen, was im Falle der Säule 117 vom dort erhöhten Glühverlust (kol-

loidale Phasen) bestätigt wird. Andere Stoffe (besonders Aluminium und Eisen) sind unter den gegebenen pH-Bedingungen überhaupt nicht mobil.

	0 kn	0,38 kn	0,52 kn
Na <sub>2</sub> O	1	2	1.5
K <sub>2</sub> O	1	1	1.5
SO <sub>3</sub>	1	2	1
As	1	0.5	0.5
V	1	1.5	1.5

Tabelle 22: Verhältnis der Mobilität ausgewählter Stoffe (Hauptelemente als gängige Oxide angegeben), aufsummiert in dem die oberen 10 cm umfassenden Säulenabschnitt.

Der Krustenbildungsbereich im Fall von 0 kn erstreckt sich über eine breitere Zone, während sich die Krustenbildung bei 0,38 kn und 0,52 kn meistens auf eine oberflächliche Zone konzentriert, da diese schon weiter vorangeschritten ist (Tabelle 20). Ein völliger Verschuß der Oberfläche durch die absolute Anreicherung der ausgefallten Mobilisate wird auch nach über sechs Monaten Versuchsdauer nicht erreicht. Von den Säulen wird bis zum Versuchsende weiterhin Wasser verbraucht.

#### 5.5.1.4 Analyse der Kieselgelsäulen

Der Unterschied der Kieselgelsäulen zu den Quarzsandsäulen geht vor allem auf die erheblich größere spezifische Oberfläche des Kieselgels (265,6 m<sup>2</sup>/g) zurück, die sich nicht nur auf Oberflächenrauigkeit beschränkt, sondern von einer großen inneren Oberfläche erzeugt wird. Die hohe spezifische Oberfläche wird besonders durch die stark gestiegenen Werte für den Wassergehalt deutlich, der 50-60 Gew.-% betragen kann und zur Oberfläche der Säulen hin meist nur auf etwa 40 Gew.-% abnimmt.

Oberflächliche Krusten sind nur im Falle von 0 kn und 0,38 kn Windstärke ausgebildet. Bei 0,52 kn ist die Verdunstung derart stark, daß die oberen 10 cm der Säule kaum noch zum Transport mobiler Phasen über das Kapillarwasser befähigt sind und sich eine Kruste nur in einem tieferen Stockwerk der Säule, bei etwa 10-12 cm, ausbilden kann. Dies spiegelt sich neben dem Wassergehalt auch im Glühverlust und in der Elementverteilung wider. Im Gegensatz zu den Quarzsandsäulen sind die Krusten der Kieselgelsäulen nicht lithifiziert, vielmehr ist das Kieselgel nur mehr oder minder deutlich verfärbt, weil Sekundärphasen sorbiert werden.

Auch in den Ergebnissen der röntgenpulverdiffraktometrischen Analysen unterscheiden sich die Krusten der Kieselgelsäulen von denen der Quarzsäulen. In keinem Fall ist dort das Mineral Trona gebildet worden, stattdessen sind bei 0 kn Windstärke Gips (Ca[SO<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O) als Hauptbestandteil und als Nebenbestandteile Quarz (Neubildung ?) und eventuell Glauberit (CaNa<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) nachgewiesen. Bei 0,38 kn wird Gips nur noch in Spuren gebildet. Halit (NaCl) sowie Glauberit können als Nebenbestandteile ermittelt werden. Im Falle der höchsten Windstärke von 0,52 kn ist Gips nur noch als Nebenbestandteil nachweisbar. Der Anteil amorpher Komponenten ist in allen Fällen sehr hoch, was nicht nur vom Kieselgel selbst verursacht werden muß. Die Bildung von Calciumverbindungen (Gips, Glauberit) in den Krusten der Kieselgelsäulen im Gegensatz zu denen der Quarzsandsäulen geht auf technisch bedingte Beimengung einer Calciumphase zum Kieselgel zurück, die in den Versuchen stört. Im Kieselgel sind röntgenfluoreszenzanalytisch 0,33 Gew.-% CaO nachgewiesen (s. Tabelle 4).

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

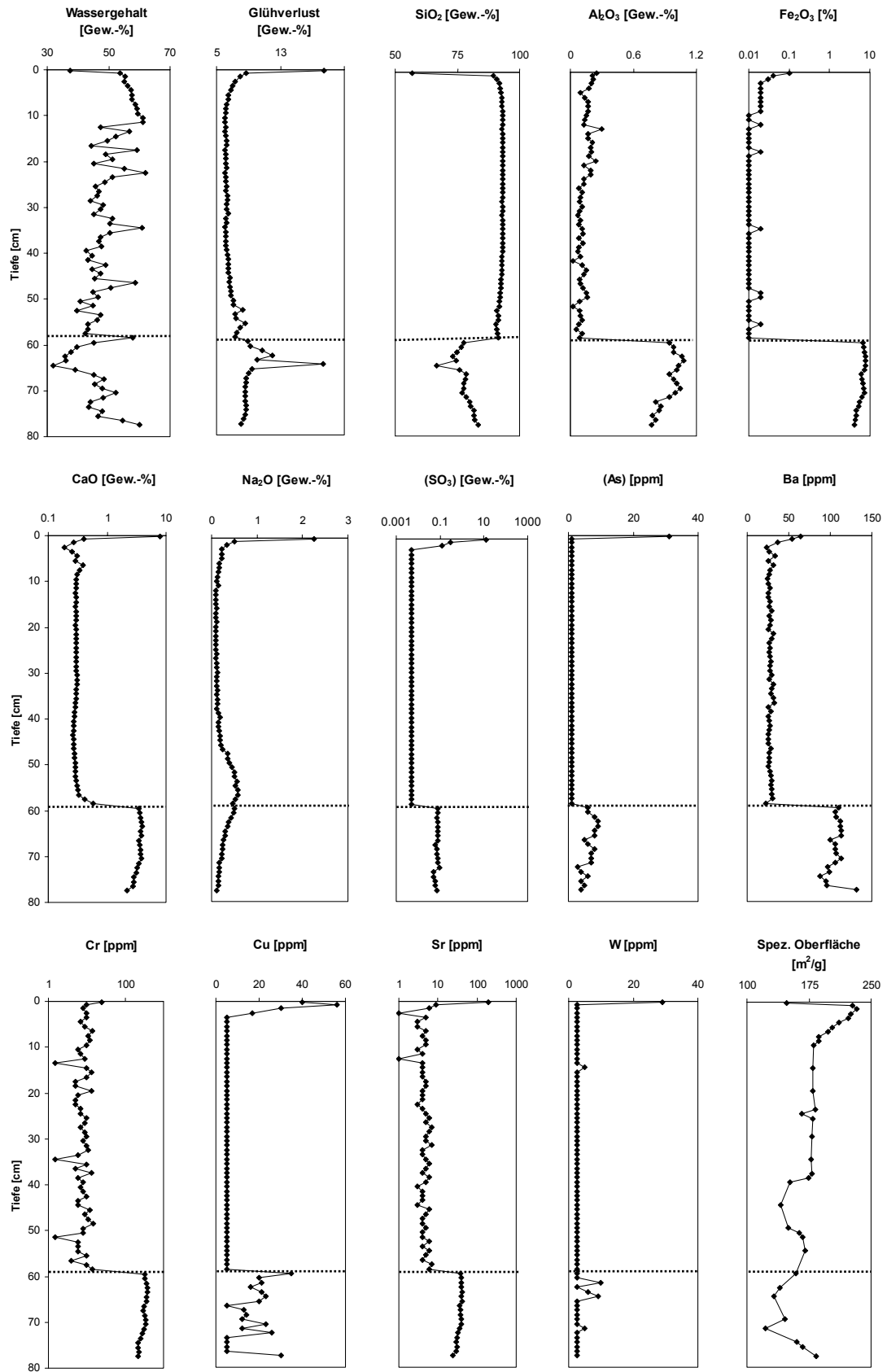


Abbildung 125: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust und spezifische Oberfläche der bei 0 kn Windstärke betriebenen Kieselgelsäule nach 217 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

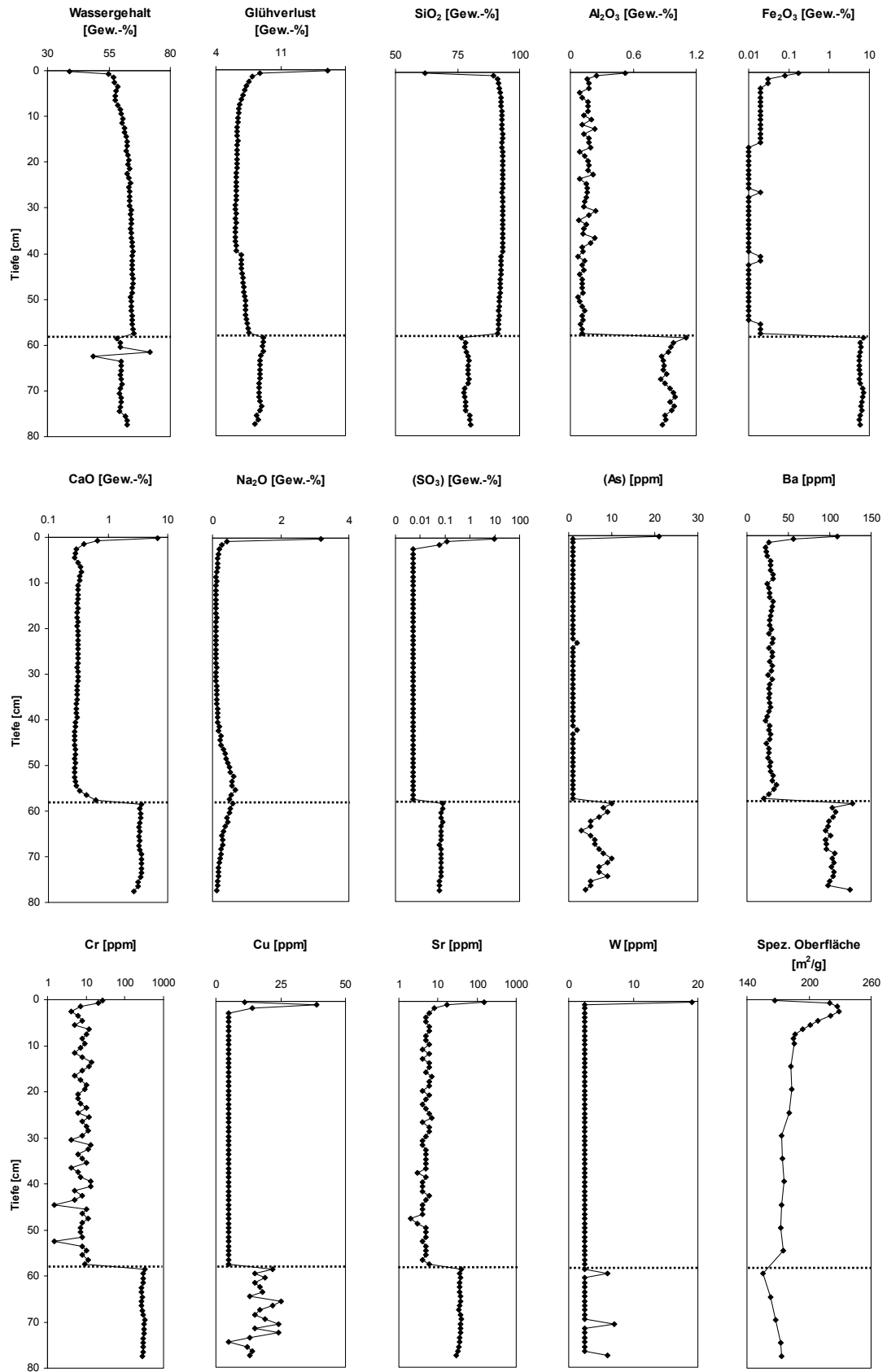


Abbildung 126: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust und spezifische Oberfläche der bei 0,38 kn Windstärke betriebenen Kieselgelsäule nach 219 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabfällen und Quarzsand ist markiert.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

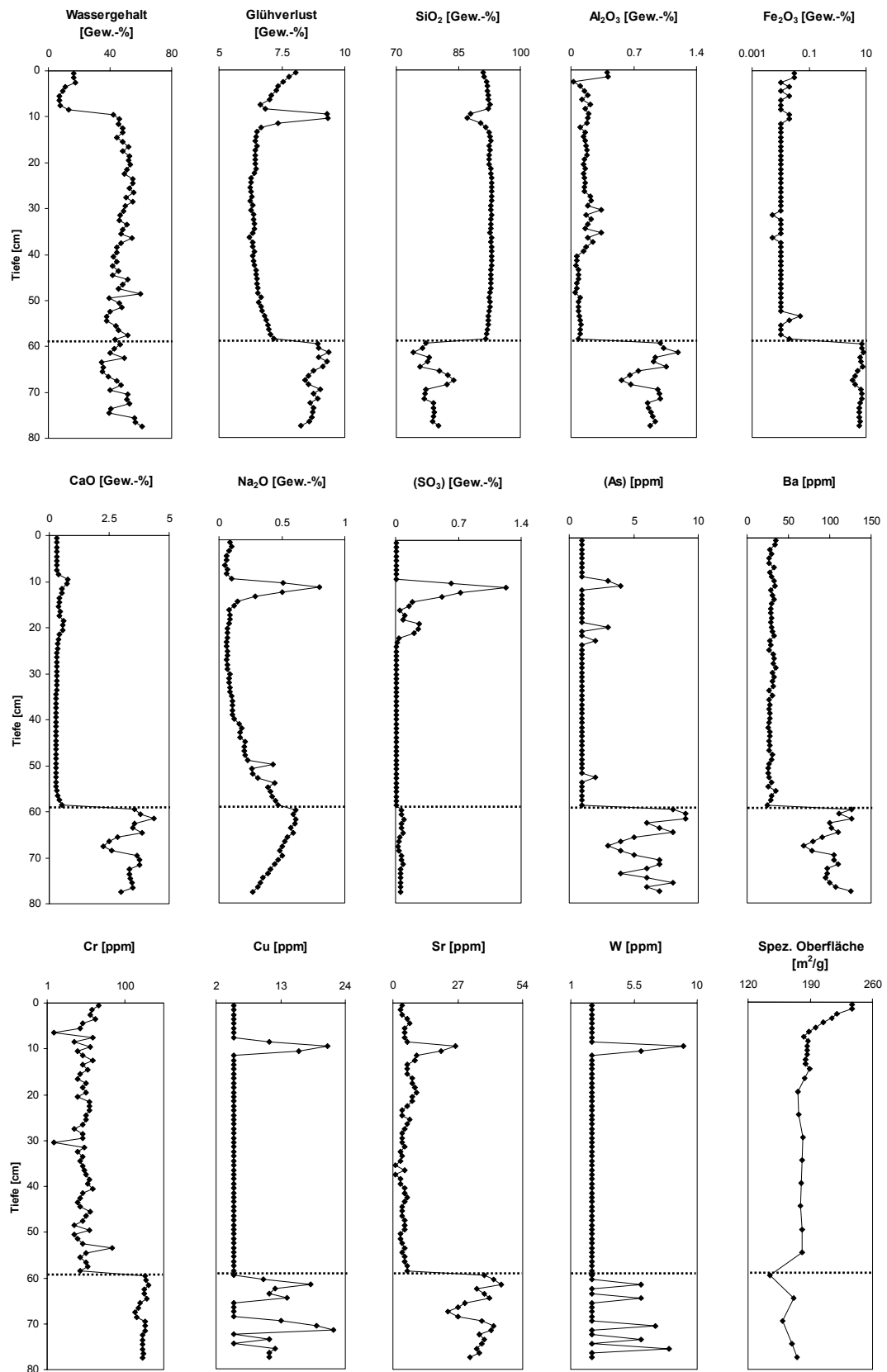


Abbildung 127: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust und spezifische Oberfläche der bei 0,52 kn Windstärke betriebenen Kieselgelsäule nach 224 Tagen Versuchsdauer. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA). Die Grenze zwischen Aufbereitungsabängen und Quarzsand ist markiert.

Zur Charakterisierung des Stofftransports in den mit Kieselgel befüllten Säulen sind 12 Parameter besonders aussagekräftig (Abbildung 125-127). Der Glühverlust kann als direktes Maß für das Vorhandensein sekundärer wasserreicher Phasen angesehen werden. Er ist im Krustenbereich besonders hoch und generell gut 10 Gew.-% höher als sonst. Bemerkenswert ist auch im Falle von 0 kn Windstärke ein starker Anstieg des Glühverlustes bei etwa 64 cm, der auf noch nicht zur Kruste gelangte, sekundäre Phasen weist. Im Gegensatz zu den bei 0 kn und 0,38 kn Windstärke durchgeführten Säulenversuchen scheidet sich bei 0,52 kn eine eigentliche Kruste erst in rund 11 cm Tiefe ab, da die Verdunstung zu stark für eine oberflächliche Krustenbildung ist.

Auch der Wassergehalt zeigt an, daß bei der höchsten Windstärke von 0,52 kn sich neben einer oberflächlichen Bildung die eigentliche Kruste erst in etwa 11 cm Tiefe abscheidet, in der auch andere Parameter erhöht sind. Wasser ‚staut‘ sich unterhalb dieser hydroaulisch undurchlässigeren Krustenbildung, woraufhin der Wassergehalt oberhalb sprunghaft abnimmt.

Wieder spiegelbildlich zum Glühverlust verhält sich Silizium, das im Krustenbereich und in allen durch das Vorhandensein von sekundären Phasen gekennzeichneten Positionen in den Säulen (relativ) in seiner Konzentration abnimmt.

Aluminium kann mobilisiert werden, wird aber, was an seiner undulierten Kurve deutlich wird, nur langsam nach oben transportiert und scheidet sich in der Kruste ab, wobei es neben Barium als einziger Stoff im Falle der Windstärke von 0,52 kn die Säulenoberfläche erreicht, während sich die übrigen Stoffe wie beschrieben in einer tieferen Zone anreichern. Eisen hingegen kann nicht mobilisiert werden, da es unter den alkalischen pH-Bedingungen nicht mobil ist.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Quarzsandsäulen wird Calcium stark mobilisiert und in der Kruste angereichert, was auf Beimengungen von Calciumphasen zum Kieselgel zurückgeführt werden muß (s. o.). Im Fall der höchsten Verdunstungsrate (Windstärke 0,52 kn) staut sich Calcium im Bereich der Aufbereitungsabgänge und reichert sich nur schwach in einer Krustenbildungsregion zwischen 10 und 20 cm an.

Fast vollständig ist Natrium aus den Aufbereitungsabgängen mobilisiert worden, wie aus den auffälligen Kurvenverläufen ablesbar ist. Ein Teil des Natrium befindet sich noch im ‚Transportstadium‘ und ist noch nicht im Krustenbereich angelangt. Die Mobilisation ist im Fall der höchsten Windstärke schwächer. Schwefel schließlich ist entweder vollständig mobilisiert oder durch die Präparation flüchtig und nur noch zum Teil nachweisbar.

Die Spurenelemente Arsen, Barium, Kupfer und Strontium sind alle im Krustenbereich angereichert, ihre Konzentration bewegt sich allerdings manchmal an der Nachweisgrenze. Barium ist im Fall der mittleren Windstärke (0,38 kn) mit über 100 ppm am stärksten mobilisiert worden, was allerdings auch auf Inhomogenitäten in der Ausgangszusammensetzung der Aufbereitungsabgänge zurückzuführen sein kann. Im Spurenbereich vorkommende Stoffe reagieren sehr empfindlich auf bereits gering ungleiche Verteilungen, falls sie nur in wenigen Partikeln vorkommen. Wolfram ist etwas stärker mobilisiert als Vanadium, die Konzentrationen beider Spurenelemente bewegen sich aber nahe der Nachweisgrenze. Chrom ist ein Beispiel für einen nicht mobilisierbaren Stoff.

Aufgrund der Inkrustationsprozesse in der Kruste nimmt die spezifische Oberfläche zur Säulenoberfläche hin ab, nachdem auf dem Wege dahin die Oberflächenrauigkeit durch sekundäre Phasen gesteigert ist. Besonders im unteren Teil der Säulen wird der ursprüngliche Wert von 265 m<sup>2</sup>/g nicht mehr erreicht, weil die Oberflächenrauigkeit der Körner abgelaugt, sowie der Zugang zu den inneren Oberflächen durch sekundäre Phasen versiegelt ist.

Wegen seiner von der großen spezifischen Oberfläche verursachten hohen Verdunstungsrate neigt das Kieselgel zu Unterbrechungen im Flüssigkeitstransport (Kapillaren trocknen aus).

Es kann ein Faktor 2 abgeleitet werden, mit dem die Krustenbildung bei einer Steigerung der Windstärke um 0,4 kn verstärkt wird. Allerdings ist diese Steigerung durch die Verdunstungsrate nach oben limitiert.



### 5.5.2 Einfluß der Temperatur auf Stoffmobilität und Krustenbildung

Um den Einfluß der Temperatur auf das Mobilisationsverhalten von Aufbereitungsabgängen und auf die Bildung von Krusten untersuchen zu können, wurden zweimal drei gleichartig befüllte Säulenversuche (a. verwitterte Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke; b. unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless Mine; Versuchsbeschreibung s. 2.1.3.6) bei Umgebungstemperaturen von 25°, 35° und 45° C 71 Tage lang durchgeführt (Tabelle 23).

Säule Nr.	Temperatur	Füllung
501	25° C	Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke
505	35° C	Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke
509	45° C	Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke
601	25° C	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless Mine
603	35° C	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless Mine
602	45° C	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless Mine

Tabelle 23: Zur Untersuchung des Temperatureinflusses durchgeführte Säulenversuche.

Die Temperatur beeinflusst die Stärke der Mobilisations- und Krustenbildungsprozesse und verschiebt das Verhältnis in der Mobilität zwischen den Stoffen.

#### 5.5.2.1 Verwitterte Aufbereitungsabgänge aus Halsbrücke

##### 5.5.2.1.1 Wasserverbrauch

Durch die Verdunstung über das offene, obere Säulenende und durch die stattfindenden chemischen Reaktionen (s. o.) wird Wasser verbraucht. Bei Ansaugen frischen Wassers wird ein Magnet-schwimmer im Pegel betätigt, der den Verbrauch registriert.

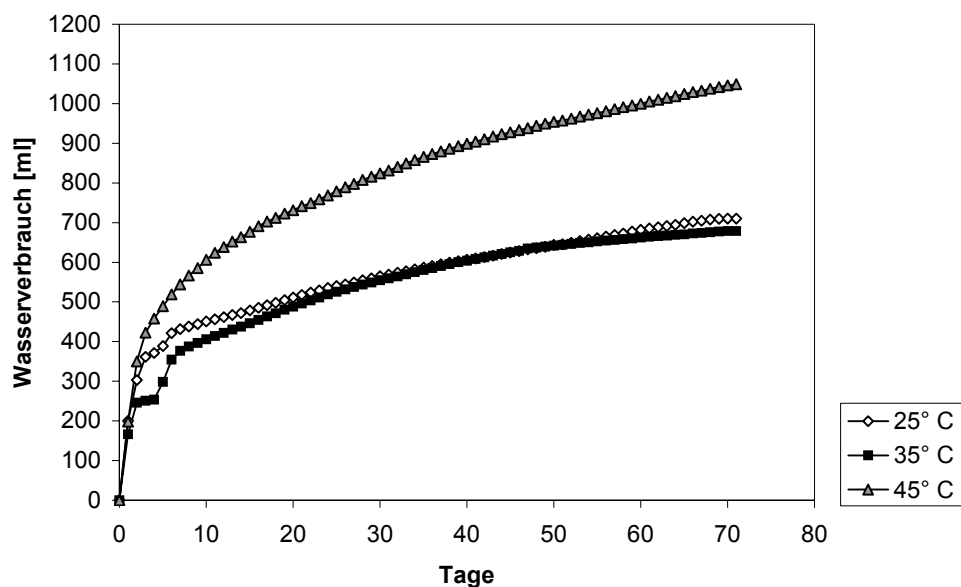


Abbildung 128: Wasserverbräuche der Säulen bei 25° C, 35° C und 45° C Umgebungstemperatur.

Über die Versuchsdauer können bei 25° C Verbräuche von 710 ml, bei 35° C von 680 ml und bei 45° C von 1050 ml erzielt werden (Abbildung 128). Die Säule bei 35° C Umgebungstemperatur ist in

ihrer Aktivität gehemmt, so daß weniger Wasser verbraucht wird als bei der bei 25° C laufenden Säule, obwohl die Verdunstung stärker sein müßte. Als verursachend müssen technische Gründe angenommen werden, die entweder in der Befüllung oder in der Wasserversorgung (Durchlässigkeit) zu liegen kommen.

Den bei 25° C und bei 45° C gelaufenen Säulen zufolge wird bei 45° C Umgebungstemperatur die 1,5-fache Wassermenge wie bei 25° C durchgesetzt.

#### 5.5.2.1.2 Analyse der Säulen

Im Laufe des Versuches finden bei allen drei Temperaturen aufwärts gerichtete Stofftransportprozesse in den Säulen statt, die den Quarzsandabschnitt verfärben und zur Abscheidung mit der Temperatur zunehmend starker Ausblühungen und Krustenbildungen führt (Abbildung 129).

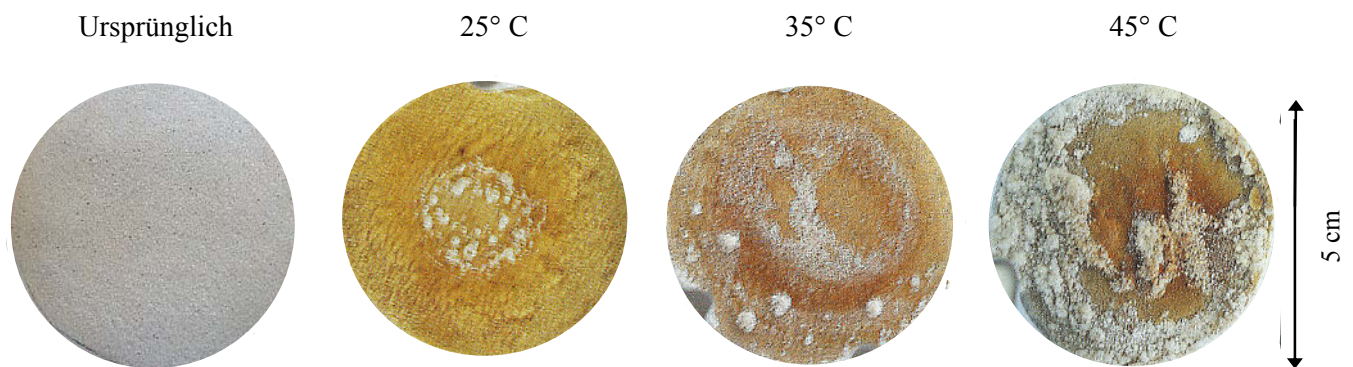


Abbildung 129: Ursprüngliche Säulenoberfläche und durch herantransportierte sekundäre Phasen verfärbte Säulenoberflächen nach 8 Wochen Versuchsdauer.

Neben der auch äußerlich sichtbaren Verfärbung des Quarzsandabschnitts ist besonders dessen Kernbereich durchflußwirksam. Der Kernbereich aller drei Säulen ist durch Sekundärphasen dunkel verfärbt und mehr oder minder scharf gegen einen rötlich gefärbten Randbereich abgegrenzt (Abbildung 130).

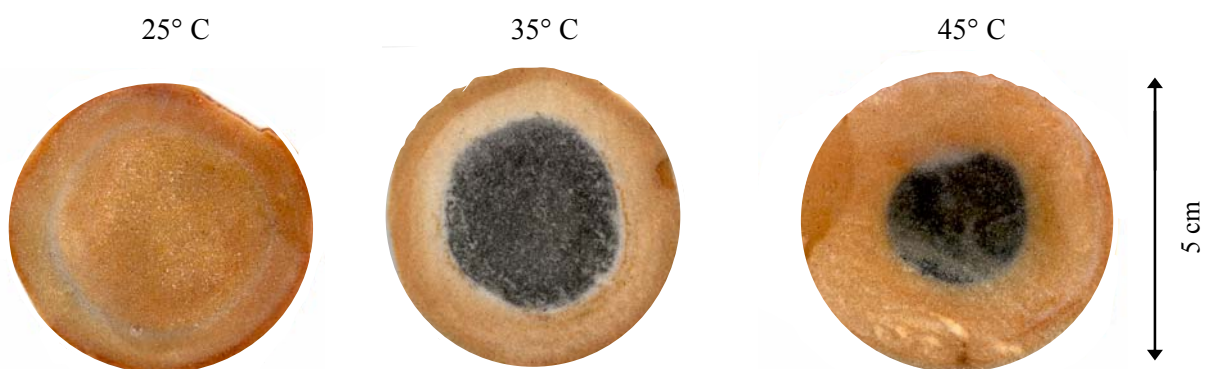


Abbildung 130: Sekundäre Teilung der Quarzsandabschnitte in dunklen Kern und rötlichen Randbereich. Der Querschnitt der 25° C – Säule ist präparationsbedingt entfärbt (Anschnitte aus 4 cm Tiefe).

In diesen beiden Zonen sind die Sekundärphasen chemisch und mineralogisch verschieden. Der Randbereich der Säulen wird aufgrund der nicht gasdichten und nicht überall dicht anliegenden Folie besser mit Sauerstoff versorgt als der Kernbereich. Diese Grenze ist durch Aufzehren des Sauerstoffangebots bedingt, wobei der Randbereich aufoxidiert ist. Auch durch unterschiedliche Hydratstufen der Sekundärphasen im Kern- und im Randbereich können unterschiedliche Farben erzeugt werden,

die im Randbereich immobil sind. Der Querschnitt der bei 25° C betriebenen Säule weist wie die übrigen einen dunklen Kernbereich auf, der präparationsbedingt (durch Ofentrocknung unter Lichtausschluß) bis auf ein Relikt die rötliche Farbe des Randes angenommen hat. Bei den anderen Querschnitten kann die sekundäre Zweiteilung in dunklen Kern und rötlichen Rand durch Gefrier-trocknung und unmittelbar anschließendes Eingießen in Kunstharz konserviert werden.

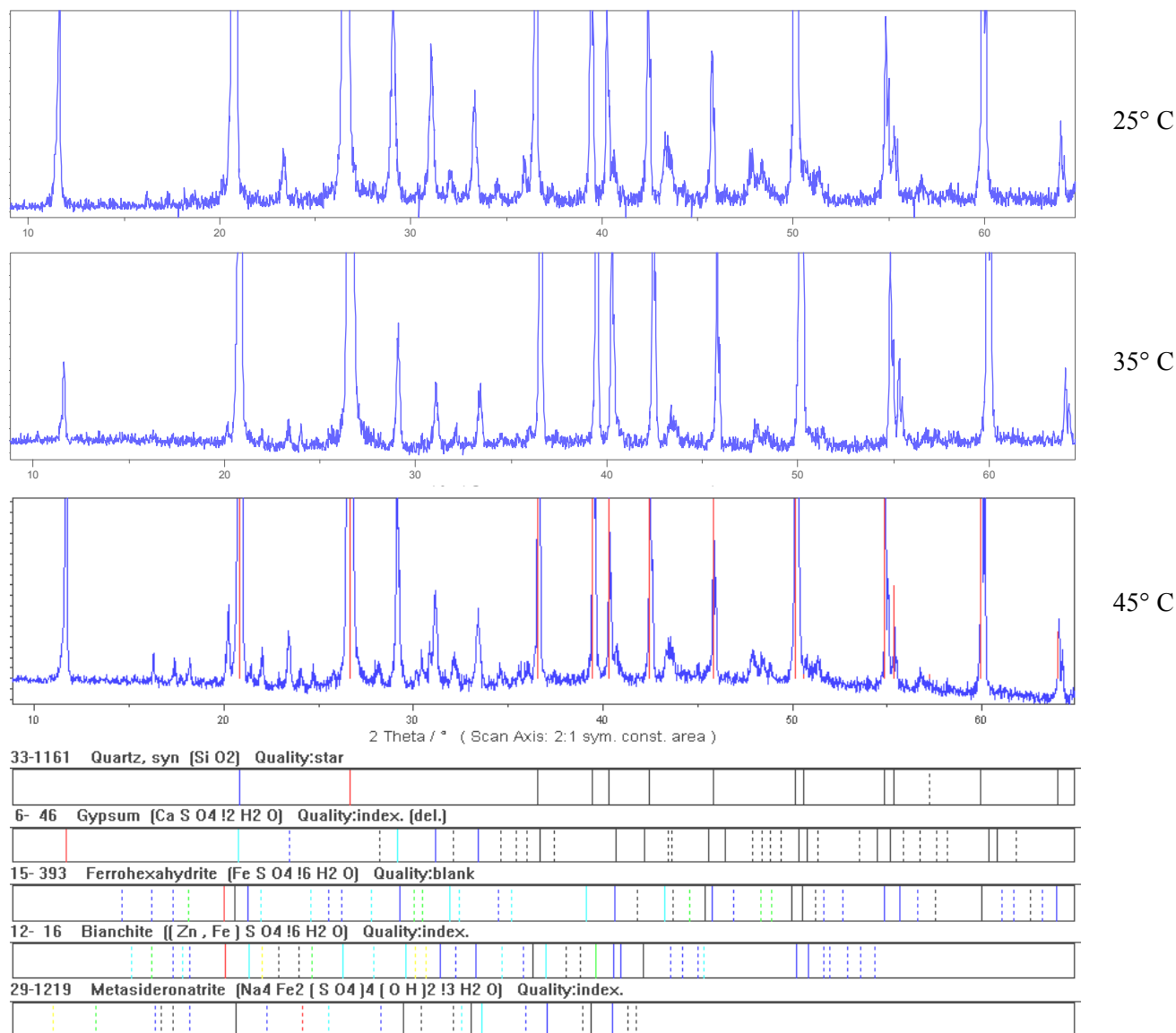


Abbildung 131: Röntgendiffraktogramme der bei 25°, 35° und 45° C betriebenen Säulen. Das für die Sekundärphasen Ferrohexahydrat, Bianchit und/oder Metasideronatrium sprechende charakteristische Reflexlagentriplett 16,2° 17,4° und 18,2° ist bei 45° C am deutlichsten ausgebildet.

Trotz dieser äußerlichen Unterschiede können auf den drei Querschnitten (Anschliffen) sowohl im Rand- als auch im Kernbereich dieselben sekundären Phasen röntgendiffraktometrisch identifiziert werden, die sich offenbar in ihrem Mengenverhältnis bzw. ihrem Kristallisationsgrad zu unterscheiden scheinen (Abbildung 131). Neben Gips haben sich Eisensulfate gebildet, deren Reflexlagen sowohl für Ferrohexahydrat, als auch für Bianchit oder für Metasideronatrium sprechen. Das Vorhandensein mehrerer Phasen kann nicht ausgeschlossen werden, nicht zuletzt deshalb, weil die neugebildeten Phasen aufgrund ihrer geringen Kristallinität und hohen spezifischen Oberfläche sehr reaktionsfreudig sind und bereits geringe Zustandsänderungen (pH, Eh, Wasserangebot, Temperatur) zu Umbildungen in andere, strukturell verwandte Sulfate führen können.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

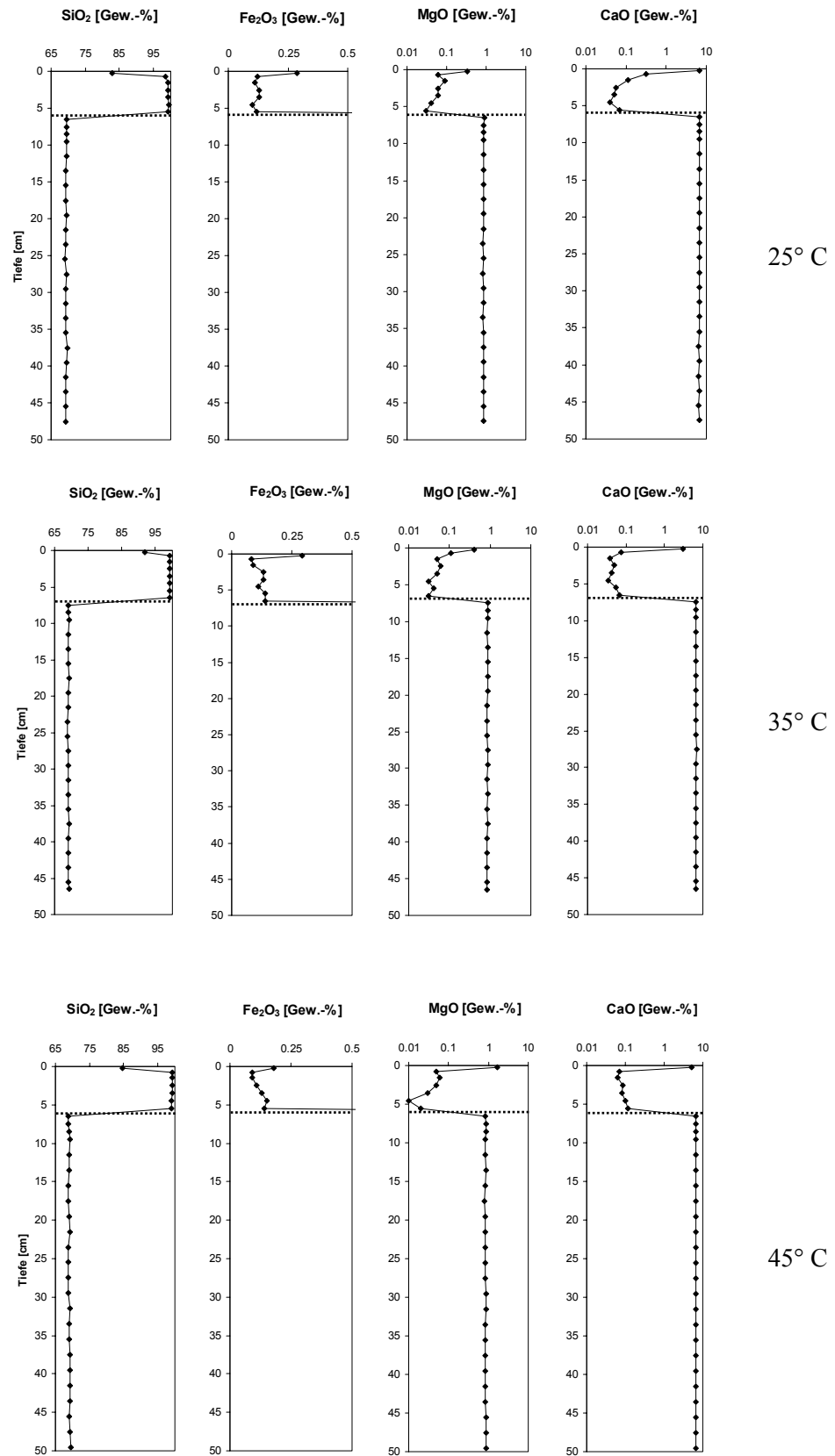


Abbildung 132: Silizium-, Eisen-, Magnesium- und Calcium-Konzentrationen (als gängige Oxide berechnet) der bei 25°, 35° und 45° C betriebenen Säulen nach 71 Tagen. Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

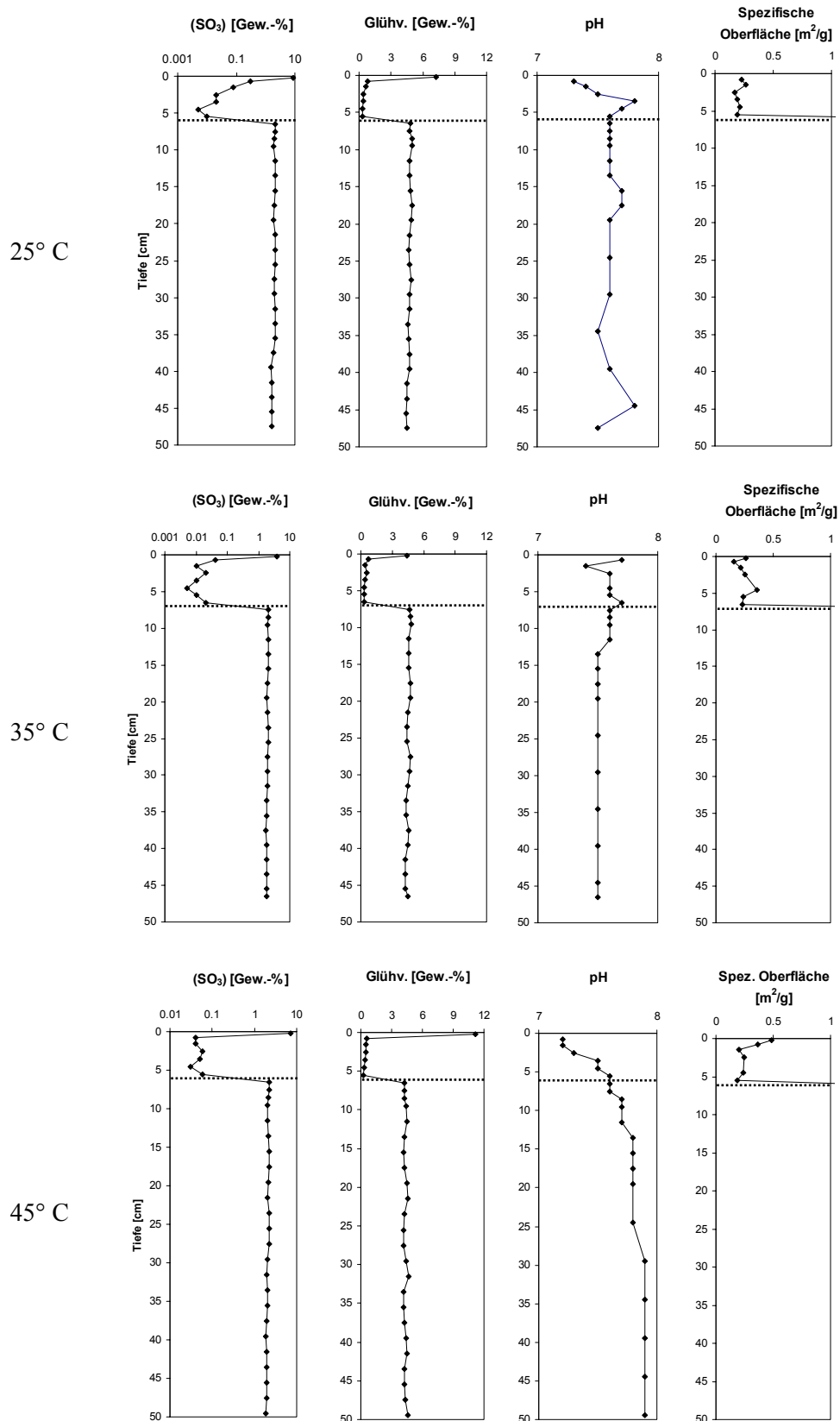


Abbildung 133: Schwefel-Konzentration (als SO<sub>3</sub> berechnet), Glühverlust, pH-Wert und spezifische Oberfläche der bei 25°, 35° und 45° C betriebenen Säulen nach 71 Tagen. Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Die Intensität der Veränderungen des Quarzsandabschnitts und die Stärke des Krustenwachstums sind offensichtlich auf die unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen. Dies wird von den röntgenfluoreszenzanalytischen Daten teilweise bestätigt (Abbildung 132, 133). Wie der Wasserverbrauch verdeutlicht, können die Unterschiede zwischen der bei 25° C und der bei 45° C gelaufenen Säule als signifikant bewertet werden.

Die aussagekräftigsten Parameter für die Stärke der Krustenbildungsprozesse sind der Silizium-Gehalt und der Glühverlust. Gemessen am Silizium-Gehalt (als SiO<sub>2</sub> berechnet) sind die stattfindenden Prozesse etwa gleich stark. Der Glühverlust sagt aus, daß die Prozesse bei 45° C (11,1 Gew.-%) 1,5 mal stärker ausfallen als bei 25° C (7,2 Gew.-%).

Von den übrigen Stoffen reagiert Magnesium (als MgO berechnet) am deutlichsten auf die Temperaturänderung. Können bei 25° C 0,3 Gew.-% MgO in die Kruste transportiert werden, so sind es bei 45° C Umgebungstemperatur 1,7 Gew.-% MgO, was einer Steigerung um das 5-6fache entspricht. Das magnesiumliefernde Mineral Chlorit verhält sich sehr temperaturabhängig. Ähnlich reagieren Natrium und Kalium (in Albit bzw. Muskowit-Illit vorliegend), die im Vergleich von 25° C zu 45° C auf das zweifache (Na) bzw. auf das vierfache (K) in der Kruste angereichert werden.

Völlig anders reagiert Calcium. Calcium ist mit 6,8 Gew.-% (berechnet als CaO) bei 25° C sogar mobiler als bei 45° C, wo 5,2 Gew.-% in der Kruste angereichert sind. Demnach verlangsamte eine höhere Temperatur die Mobilisation von Calcium. Mengenmäßig ist Gips das wichtigste Sekundärmineral in der Kruste.

Kann Schwefel bei 25° C zu 8,7 Gew.-% (berechnet als SO<sub>3</sub>) in der Kruste angereichert werden, beträgt der entsprechende Wert bei 45° C nur noch 7,2 Gew.-%. Schwefel wird im Versuch sowohl von Baryt und in den Aufbereitungsabgängen selbst sekundär gebildetem Gips und Jarosit, als auch (aufgrund der Ausgangskonzentration in kleinerem Ausmaß) von Pyrit und Chalkopyrit geliefert.

Eisen ist jeweils mit etwa einem Viertelprozent (berechnet als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in der Kruste vertreten. Es liegt damit nur sehr gering konzentriert vor. Eine Bewertung des Temperatureinflusses wird dadurch erschwert. Eisen scheint aber bei geringeren Temperaturen etwas besser mobilisierbar zu sein als bei höheren, was vom äußeren Eindruck der Säulen nicht gezeigt wird.

Der pH-Wert reagiert wenig empfindlich auf die Temperaturänderungen. Zwar scheint der pH-Wert im Falle der 45° C Säule im oberen Bereich der Säulen leicht saurer als bei 25° C zu sein, doch ist eine Messung im nahezu neutralen Bereich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Die spezifische Oberfläche kann bei 45° C mit knapp 0,5 m<sup>2</sup>/g doppelt so stark wie bei 25° C (0,25 m<sup>2</sup>/g) gesteigert werden, so daß trotz ihrer prinzipiell relativen Aussage der Schluß der stärkeren Krustenbildung bestätigt wird.

Gegenüber einer Umgebungstemperatur von 25° C ist demnach mit einem Faktor von 1,5 zu rechnen, um den die Stoffmobilität und Krustenbildung bei 45° C erhöht ist. Die Höhe dieses temperaturbedingten Einflusses ist materialabhängig.

Eine weitere Bestimmung der neugebildeten Phasen kann mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (s. z.B. SMYKATZ-KLOSS, 1974) erfolgen, an die ein Massenspektrometer zur Analyse der freiwerdenden Gase angeschlossen ist. Eine aus dem mit Sekundärphasen angereicherten Quarzsandabschnitt (Kern) der bei 45° C betriebenen Säule entnommene Probe wird geteilt und unter Luftatmosphäre und unter Stickstoffatmosphäre bis etwa 1000° C aufgeheizt.

Messungen des Wärmestroms (Differentialkalorimetrie) zeigen jeweils zwei endotherme Reaktionen an (Abbildung 134). Die erste Reaktion ist auf das Austreiben von Haft- und Kristallwasser zurückzuführen, das bis etwa 150° C flüchtig wird. Die „Peak“lage hängt auch insbesondere von der Probenmenge und der Probenfeuchte ab. Die zweite endotherme Reaktion (577°-580° C) beruht auf der Umwandlung von Tiefquarz in Hochquarz. Da die trockene Probe zu etwa 99 Gew.-% aus Quarz und Feldspat besteht, werden Reaktionen, an denen Sekundärphasen beteiligt sind, differentialkalorimetrisch nicht erfaßt.

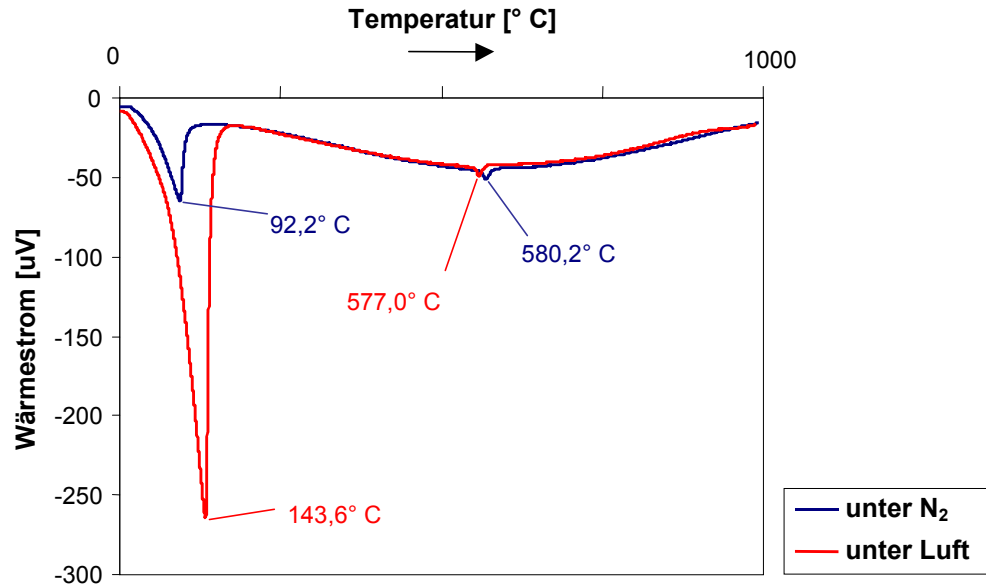


Abbildung 134: Endotherme Reaktionen bei Aufheizung des mit sekundären Phasen angereicherten Quarzsandabschnitts der bei 45° C betriebenen Säule in der Differentialthermoanalyse (Differentialkalorimetrie). Die Temperaturskala ist nicht linear und deshalb nicht weiter unterteilt.

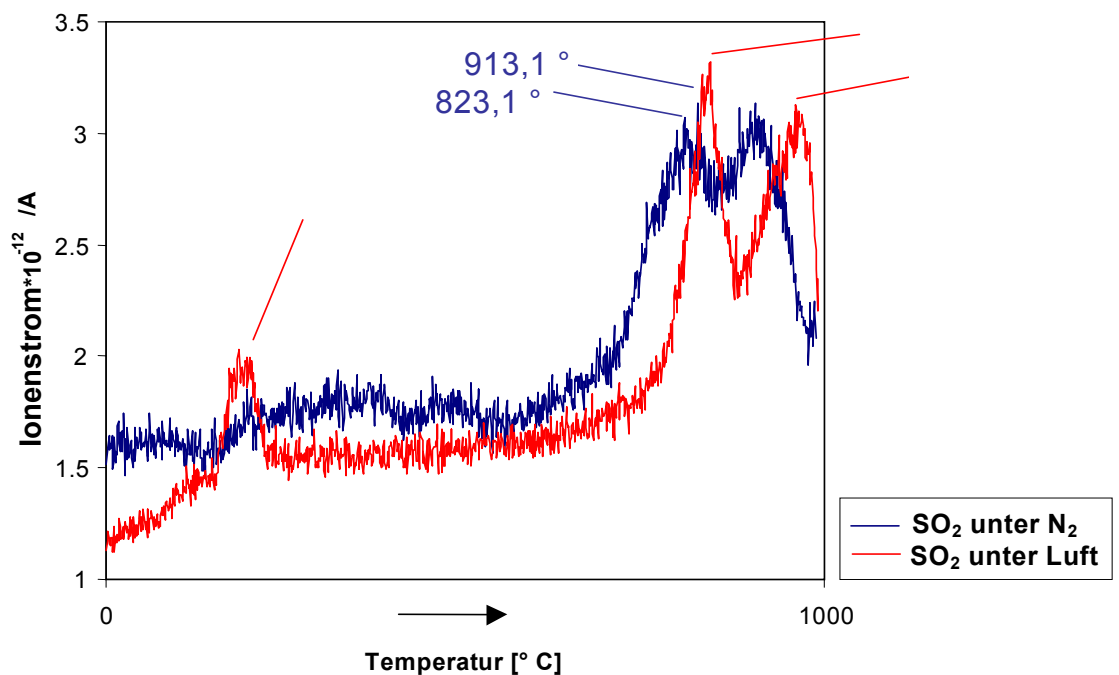
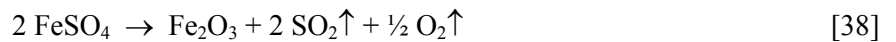


Abbildung 135: Abgabe von Schwefeldioxid unter Stickstoff- und unter Luftatmosphäre. Bei Aufheizung des mit Sekundärphasen angereicherten Quarzsandabschnitts der bei 45° C betriebenen Säule in der Differentialthermoanalyse werden die emittierten Gasphasen massenspektrometrisch erfaßt (Die Temperaturskala ist nicht völlig linear und deshalb nicht weiter unterteilt).

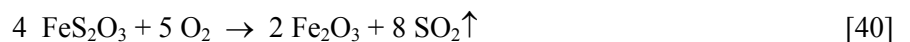
Die Messung der Emission von Schwefeldioxid beim Aufheizen der Probe zeigt unter Stickstoffatmosphäre bis etwa 700° C eine schleichende SO<sub>2</sub>-Abgabe, denen zwei steile ‚Peaks‘ bei 820° und bei 910° C folgen (Abbildung 135). Die teils sulfatischen Sekundärphasen zerfallen hierbei und geben ihre Sulfatgruppen als SO<sub>2</sub> ab [z. B. 38, 39]. Da zwei deutlich (unter Luftatmosphäre scharf) voneinander getrennte Maxima erreicht werden, muß mit dem Vorhandensein mindestens zweier

Phasen gerechnet werden, die bei verschiedenen Temperaturen zerfallen und  $\text{SO}_2$  abgeben. Das gleichzeitige Vorhandensein sowohl von Eisen(II)sulfaten, als auch von Eisen-(III)sulfaten ist nicht auszuschließen, da beide auf die festgestellten Reflexlagen in den Röntgendiffraktogrammen zu treffen.

Mit dem Auftreten von Gips, der erst oberhalb von  $1200^\circ \text{C}$  zerfällt, ist nach den röntgendiffraktometrischen Daten zu rechnen. Bei Gegenwart toniger Substanzen kann die Zersetzungstemperatur herabgesetzt sein (HOLLEMAN-WIBERG, 1985), so daß eine der beiden gemessenen  $\text{SO}_2$ -Abgaben auch von Gips verursacht sein kann.



Unter Luft tritt noch ein dritter ‚Peak‘ bei etwa  $210^\circ \text{C}$  auf (weiter Abbildung 135), der eine verstärkte Abgabe von  $\text{SO}_2$  anzeigt. Demnach wird dort eine Phase aufgeschlossen, in welcher der Schwefel nicht in der höchsten Oxidationsstufe vorliegt, sondern erst durch das erhöhte Sauerstoffangebot aufoxidiert wird [40]. Es kann sich um im Porenwasser<sup>4</sup> transportiertes sekundär gebildetes Eisen(II)thiosulfat handeln, was LUTHER (1987) unterstützt, der bei der Oxidation von Pyrit eine thiosulfatische Zwischenstufe annimmt (s. Abschnitt 5.2.2).



Im Porenwasser der analysierten Säule werden offensichtlich sowohl Thiosulfate als auch Sulfate transportiert. Zusätzlich kann primäres sulfidisches Feinstmaterial vom Wasser mitgetragen werden, was den Kurvenverlauf unter Luftatmosphäre ebenso erklären kann.

Die Verschiebung der ‚Peak‘lagen zwischen Stickstoff- und Luftatmosphäre von  $820^\circ$  auf  $850^\circ \text{C}$  und von  $910^\circ$  auf  $970^\circ \text{C}$  weist nicht auf unterschiedliche Phasen hin, sondern ist technisch bedingt (EMMERICH, pers. Mitt.). Durch die andere Gaszusammensetzung finden zudem andere Zwischenreaktionen statt, die eine ‚Peak‘verschiebung verursachen können. Die Gasemission von Mineralen im Laufe ihrer thermischen Zersetzung untersuchten u. a. auch PAULIK et al. (1982).

#### 5.5.2.2 Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine



Abbildung 136: Unterschiedlich starke Verfärbungserscheinungen an den drei mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten 50 cm langen Säulen (links  $25^\circ$ , Mitte  $35^\circ$ , rechts  $45^\circ \text{C}$ ).



Ein weiterer Versuch mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine, die erfahrungsgemäß stärker sauer reagieren, gibt weitere Information über den Temperatureinfluß auf die Krustenbildung. Den Einfluß, den die Temperatur auf die Stärke der Mobilisationsprozesse ausübt, wird schon durch die unterschiedlich starke Verfärbung der Säulen deutlich (Abbildung 136). Ist bei 25° C Umgebungstemperatur der Quarzsandabschnitt praktisch unverfärbt, haben bei 35° und bei 45° C sekundäre Phasen diesen während der 4-monatigen Versuchsdauer intensiv rot verfärbt.

#### 5.5.2.2.1 Wasserverbrauch

Die Steigerung des Wasserverbrauchs von mit Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulen bei 45° C gegenüber einer Umgebungstemperatur von 25° C wieder das 1,5-fache (Abbildung 137).

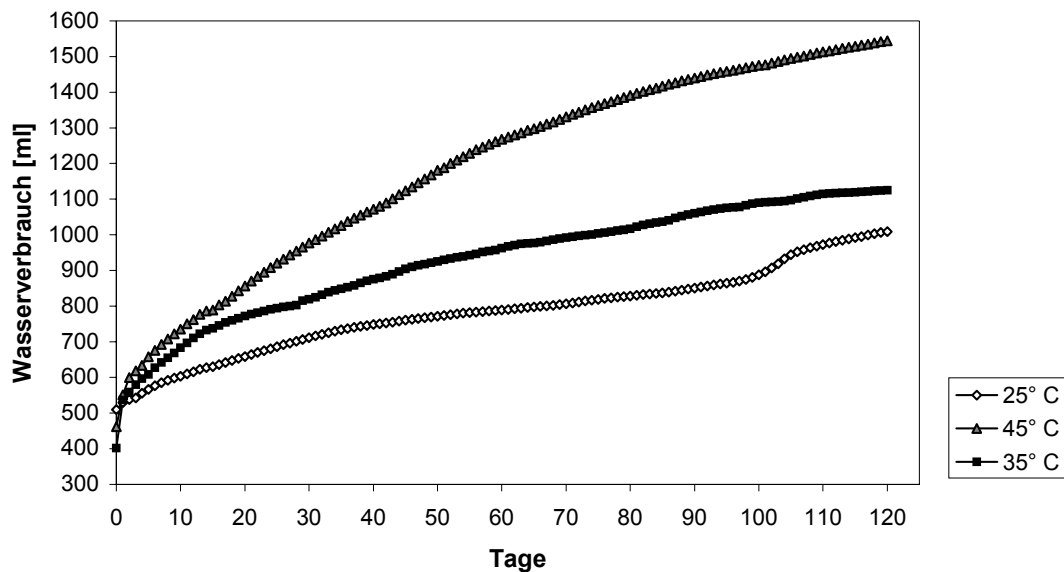


Abbildung 137: Wasserverbräuche der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulen bei 25° C, 35° C und 45° C Umgebungstemperatur.

#### 5.5.2.2.2 Analyse der Säulen

Die mit dem *Geoscanner* erhaltene Übersichtsaufnahme des relativen Eisengehaltes der drei Säulen (Abbildung 138) zeigt, daß Temperatursteigerung allein nicht vorbehaltlos zu verstärkter Krustenbildung führt. Zwar sind die in den Quarzsandabschnitt gewanderten Eisengehalte bei 25° C am geringsten, die höchsten werden jedoch hiernach nicht bei 45° C, sondern schon bei 35° C erzielt. Nur die oberste Lage (eigentliche Kruste) der bei 45° C gelaufenen Säule weist höhere Eisengehalte auf als die anderen Säulen. Die Aussagekraft des *Geoscanner* ist wegen der fehlenden ‚Matrixkorrektur‘ nur semiquantitativ. Es ist zu berücksichtigen, daß die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen nicht den gesamten Säulenquerschnitt erfaßt und bestimmte Stoffe hierin nicht homogen verteilt sind. Zum Vergleich sind die Säulen mit der herkömmlichen Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht, wobei sich die Tendenz, daß die Säule bei 35° C den stärksten Stofftransport (Krustenbildung) aufweist, weitgehend bestätigt (Abbildungen 139-141). Vielfach sind die Elementkonzentrationen bei 45° C nur wenig niedriger, obwohl die durchgesetzte Wassermenge fast 40 % höher ist als bei der 35° C - Säule.

<sup>4</sup> Der Begriff ‚Porenwasser‘ meint sowohl in der Gesteinsmatrix als auch in Vorzugskanälen transportierte Flüssigkeit.

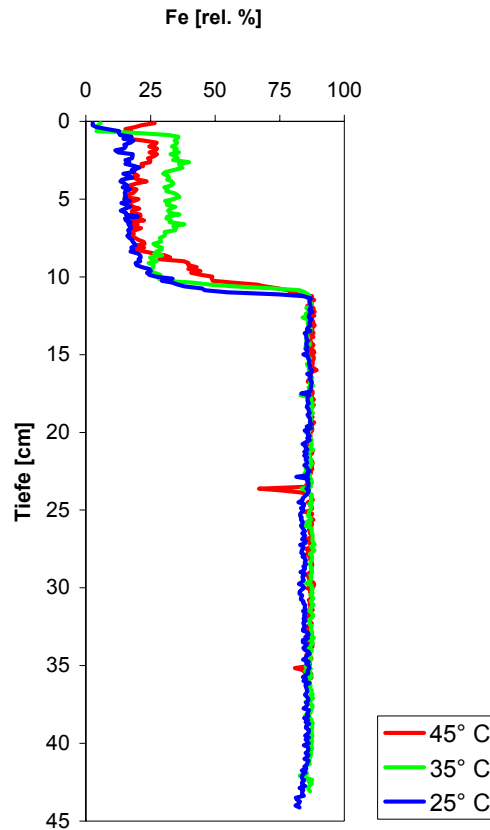


Abbildung 138: Mit dem *Geoscanner* aufgenommene relative Eisenverteilung der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulen nach 120 Tagen Versuchsdauer.

Der Silizium-Gehalt (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ) nimmt zur Kruste hin spiegelbildlich zur Anreicherung mit sekundären Phasen ab (relative Verarmung). Die Anreicherung mit sekundären Phasen wird am besten von der Steigerung des Glühverlustes summarisch wiedergegeben, der 7,2 Gew.-% (25° C), 8,5 Gew.-% (35° C) und 8,3 Gew.-% (45° C) erreicht.

Wie die mit dem *Geoscanner* erhaltenen Daten anzeigen, ist der Eisengehalt in der Kruste bzw. im Quarzsandabschnitt bei 35° C am höchsten. Hiermit korreliert der Schwefelgehalt, der sekundär vor allem in sulfatischer Form auftritt und neben verschiedensten sekundären Eisensulfaten in Gips gebunden ist. Die Schwefel- und Calciumgehalte der 35° C - und der 45° C - Säule unterscheiden sich nur marginal.

Während die (schwache) Mobilisation von Magnesium kaum temperaturabhängig ist, kann Strontium bei 35° C am stärksten mobilisiert werden. Von den Spurenelementen besonders interessant ist Zink, dem eine deutliche Mobilität zuzusprechen ist (Maximum bei 35° C). In allen drei Säulen praktisch immobil sind Kupfer und Blei. Barium kommt nur eine sehr geringe Mobilität zu.

Die Entwicklung der pH-Bedingungen ist besonders temperaturabhängig. Die stärksten Versauerungserscheinungen treten bei 45° C auf. Obwohl dadurch in der 45° C - Säule das meiste Material für einen Transport zur Verfügung gestellt werden sollte und am meisten Flüssigkeit durchgesetzt wird, kann die Säule dies nicht umsetzen.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

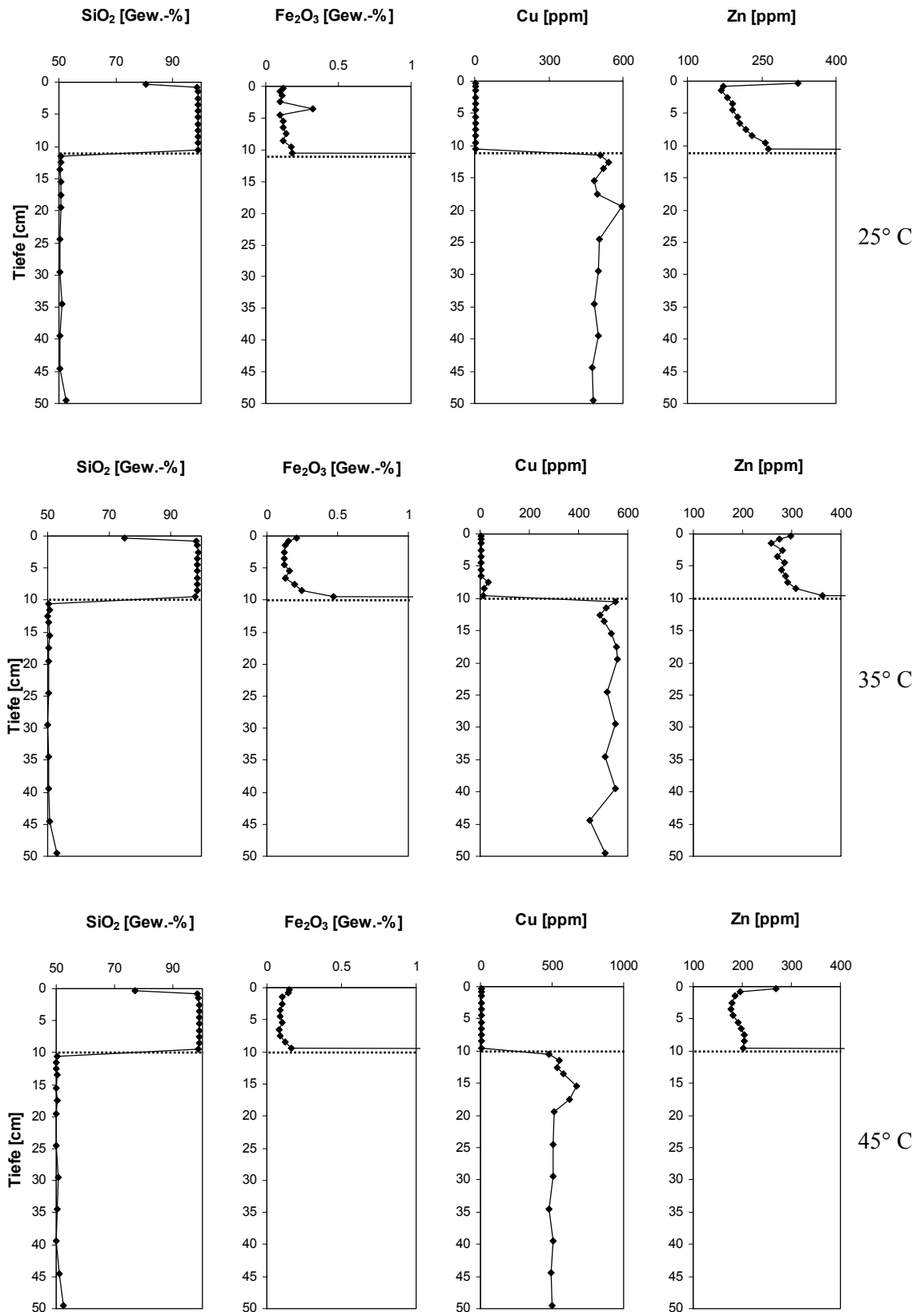


Abbildung 139: Silizium-, Eisen-, Kupfer- und Zink-Konzentrationen (tw. als gängige Oxide berechnet) der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulen nach 120 Tagen Versuchsdauer. Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

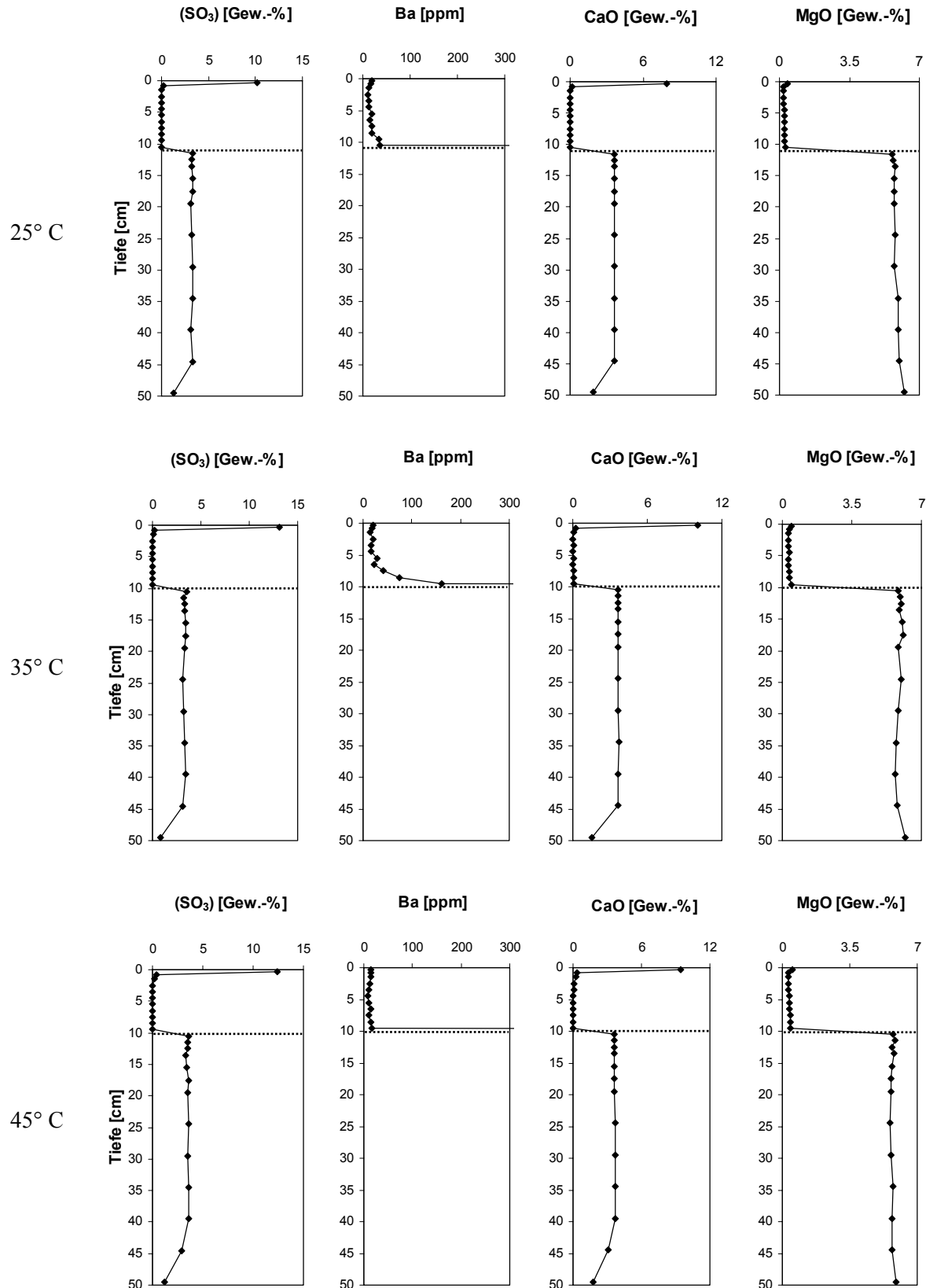


Abbildung 140: Schwefel-, Barium-, Calcium- und Magnesium-Konzentrationen (tw. als gängige Oxide berechnet) der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule nach 120 Tagen Versuchsdauer. Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

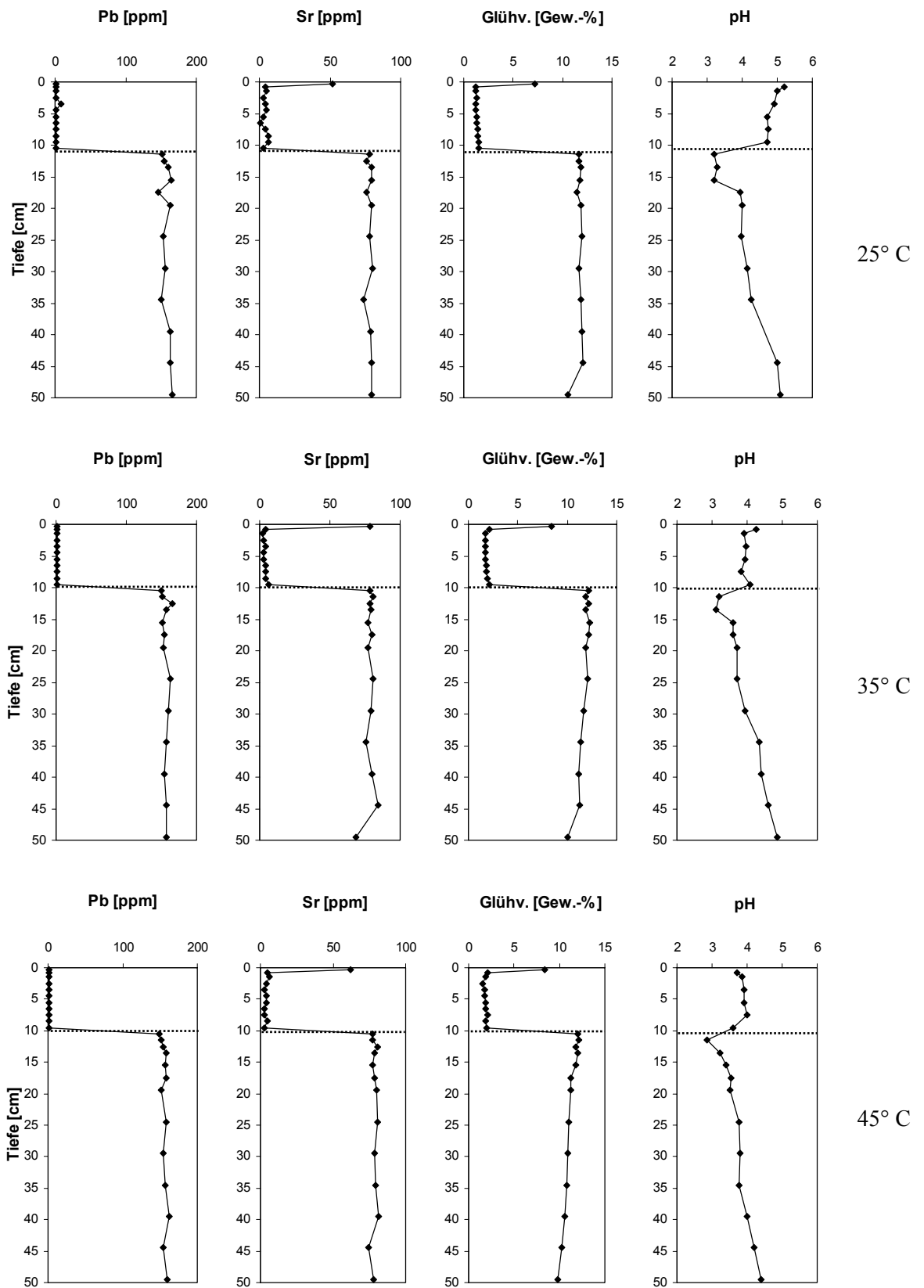


Abbildung 141: Blei- und Strontium-Konzentrationen sowie Glühverlust und pH-Werte der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule nach 120 Tagen Versuchsdauer. Die Grenze zwischen Aufbereitungsabgängen und Quarzsand ist markiert.

Es kommt durch die gesteigerte Verdunstung bei 45° C noch nicht zu einem Abriß der Kapillaren, da die Kruste sich direkt an der Säulenoberfläche und nicht in einem abgesenkten Niveau gebildet hat.

Der niedrigere sekundäre Elementgehalt spricht trotz deutlich höherem Wasserdurchsatz dafür, daß das Optimum für Stofftransport und Krustenbildung in den unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine bei 35° C erreicht wird.

### 5.5.3 Einfluß der Niederschlagshäufigkeit auf Stoffmobilität und Krustenbildung

Die Bewegungsrichtung des Porenwassers steuert das Auftreten und die Stärke einer oberflächennahen Krustenbildung. Der Wasserhaushalt innerhalb einer Halde wird u. a. von klimatischen Faktoren wie Verdunstungsrate und Niederschlagsmenge gesteuert. Durch Vergleich von in verschiedenen Klimazonen aufgehaldeten Aufbereitungsabgängen stellten DOLD (1999) bzw. DOLD & FONTBOTÉ (2001) fest, daß unter verdunstungsbetonten Bedingungen die Abscheidung sekundärer Phasen in einer oberflächlichen Kruste begünstigt ist, während unter niederschlagsbetonten Klimaten mobile Stoffe bevorzugt abwärts transportiert und ausgewaschen werden können.

Wurde in den bislang angestellten Säulenversuchen die kapillare Wasserbewegung von unten nach oben nachgestellt, wird für Niederschlagsereignisse die umgekehrte, der Schwerkraft folgende, Bewegungsrichtung von oben nach unten simuliert. Für die Bewegungsrichtung des Porenwassers ist nicht allein die Niederschlagsmenge, sondern vor allem die Niederschlagshäufigkeit, also die Verteilung der gefallen Niederschlagsmenge auf ein oder mehrere Ereignisse ausschlaggebend. Der Einfluß der Niederschlagshäufigkeit wird anhand von zwei gleichartigen Säulen untersucht (Tabelle 24; Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.1.3.7).

<i>Säule Nr.</i>	<i>Wasserversorgung</i>	<i>Füllung</i>
713	kontinuierlich	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine
714	episodisch (1x /Woche)	Unverwitterte Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine

Tabelle 24: Zur Untersuchung des Einflusses der Niederschlagshäufigkeit durchgeführte Säulenversuche.

#### 5.5.3.1 Wasserversorgung

Über einen Zeitraum von 60 Tagen werden jeweils 920 ml demineralisiertes Wasser auf die beiden Säulen aufgegeben (Abbildung 142). Im ersten Fall geschieht dies kontinuierlich, im zweiten Fall episodisch, d. h. einmal in der Woche wird die von einer Schlauchpumpe in ein Vorratsgefäß geförderte Wassermenge auf die Säule gegeben.

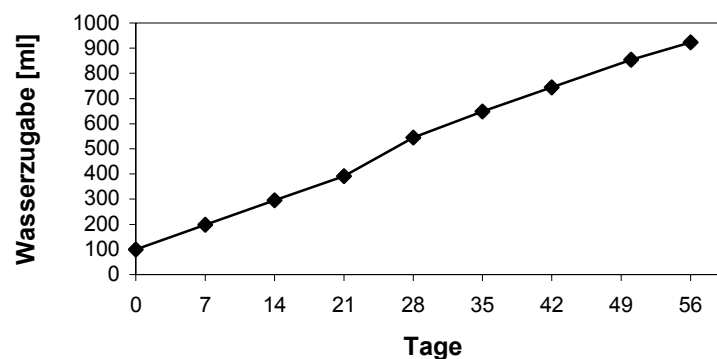


Abbildung 142: Wasseraufgabe auf die Säulen über den Versuchszeitraum von 60 Tagen.

Die Wassermenge ist derart bemessen, daß die Wasseraufnahmefähigkeit der verwendeten Aufbereitungsabgänge nicht überschritten wird, also kein Wasser aus dem geöffneten unteren Ventil der Säulen austritt. Durch den Ablauf wird im Laufe des Versuches die in den Säulen befindliche Wassermenge erhöht, da nicht ebensoviel Wasser verdunstet, wie zugeführt wird.

Durch die kontinuierliche Wasserzugabe wird die Säule ständig von der Oberfläche her durchsickert. Dadurch wird einem kapillaren Aufstieg von Lösungen entgegengewirkt, ohne diese aufwärts gerichtete Bewegungsrichtung angesichts der verwendeten Wassermenge völlig unterdrücken zu können. Der Aufgabepunkt der Wassertropfen wechselt seine Position über die gesamte Fläche, um nach Möglichkeit alle Bereiche zu benetzen.

Im Fall der episodischen Wasseraufgabe (1x /Woche) variiert die Bewegungsrichtung des Porenwassers in kurzzeitigen Abständen. Während der raschen Wasseraufgabe (wenige Minuten) wird der obere Bereich der Säule gesättigt und die Säule von oben nach unten durchfeuchtet, wodurch mobile Stoffe abwärts transportiert werden. Nach Einstellung einer Gleichverteilung (ca. im Laufe eines Tages), während derer Wasser nur noch adhäsiv an den Kornpartikeln haftet und nicht mehr der Schwerkraft folgt, kehrt sich die Bewegungsrichtung des Porenwassers um. Durch die Verdunstung gefördert, kommt es nun zu kapillarem Aufstieg und zum aufwärts gerichtetem Transport von mobilen Stoffen, die sich an der Säulenoberfläche in einer Kruste abscheiden können. Erst erneute Wasseraufgabe erzwingt wieder eine Umkehr der Bewegungsrichtung des Porenwassers.

### 5.5.3.2 Analyse der Säulen

Obwohl die aufgegebene Wassermenge bei beiden Säulen gleich ist, bewirkt deren unterschiedliche zeitliche Verteilung, daß die Säulen sich abweichend voneinander oder sogar gegenläufig entwickeln. In beiden Säulen wird im oberflächennahen Bereich Gips gebildet, zusätzlich kann im Fall der episodischen Wasserzugabe Ferroxidhydrat nachgewiesen werden.

Die tropfenweise Wasserzugabe im kontinuierlichen Versuchsansatz durchfeuchtet nur die obere Hälfte der Säule, da ein Großteil des Wassers schnell wieder verdunstet. Folglich werden nur vergleichsweise geringe Wassergehalte erreicht, die an der Oberfläche mit 8 Gew.-% am höchsten sind und bis zur Mitte der Säule auf ca. 1 Gew.-% zurückgehen (Abbildung 143). Das episodisch zugegebene Wasser (100 ml einmal wöchentlich) durchfeuchtet hingegen die gesamte Säule, so daß mehr Material an den einsetzenden Mobilisationsprozessen beteiligt ist. An Wassergehalt werden dort 16-21 Gew.-% erzielt, wobei die höchsten Gehalte im oberen Teil der Säule erreicht werden.

Am besten wird die sekundäre Verlagerung von Stoffen in den nur mit Aufbereitungsabgängen befüllten Säulen (keine Quarzsandaufgabe) von der Entwicklung des Glühverlustes beschrieben. Dieser wird durch neugebildete Phasen erhöht, die sich durch einen hohen Gehalt an (Hydrat-)Wasser und flüchtigen Bestandteilen auszeichnen. Die Entwicklung des Glühverlustes in den einzelnen Säulenniveaus zeigt, daß im Fall der kontinuierlichen Wasserzugabe Auswaschung, im Fall der episodischen Wasserzugabe aber oberflächliche Krustenbildung dominiert. Bei kontinuierlicher Wasserzugabe werden mit zunehmender Entfernung von der Säulenoberfläche immer höhere Glühverluste erreicht. Das Maximum von knapp 18 Gew.-% fällt etwa mit dem tiefsten noch durchfeuchteten Säulenniveau zusammen. Bei der episodisch mit Wasser versorgten Säule differenziert sich der Glühverlust in eine jähe oberflächliche Anreicherung (24 Gew.-%) und eine sich langsam entwickelnde Anreicherung im unteren Bereich (bis 20 Gew.-%). Demnach kommt es sowohl zu starken oberflächlichen Krustenbildungsprozessen, als auch zu Auswaschungsvorgängen. Die unterschiedliche Stärke der Sekundärvorgänge in den beiden Säulen wird auch von der Verteilung von Silizium (als  $\text{SiO}_2$  berechnet) angezeigt. Im Fall der kontinuierlichen Wasseraufgabe im oberen Bereich aufgrund der Auswaschung anderer Phasen leicht relativ angereichert, verarmt Silizium um 4 Gew.-% relativ im Bereich der neugebildeten Kruste bei episodischer Wasseraufgabe infolge der Ausfällung neu herangeführter Phasen.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen

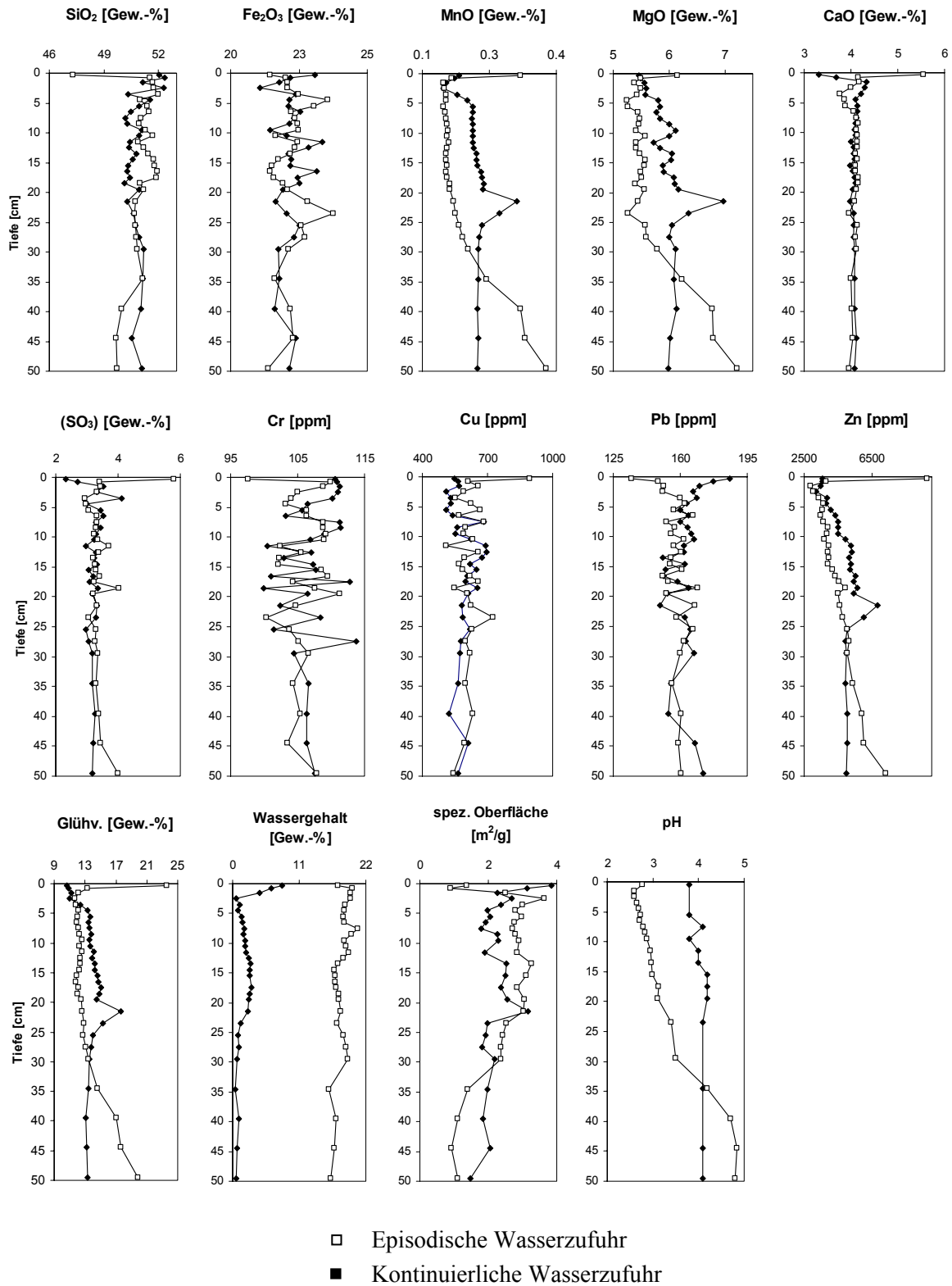


Abbildung 143: Stoffkonzentrationen, Wassergehalt, Glühverlust, pH-Wert und spezifische Oberfläche der episodisch und der kontinuierlich beregneten Säule nach 60 Tagen. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet (RFA).

Das gegensätzliche Verhalten der beiden Säulen wird besonders durch die Verteilung von Calcium (als CaO berechnet) und Schwefel (SO<sub>3</sub>) deutlich. Durch die Bildung von Gips sind sie eng miteinander korreliert. Bei kontinuierlicher Wasserzufuhr können sie sich im oberflächennahen Bereich



der Säule schlecht halten und werden abwärts transportiert. Hingegen können sich Calcium und Schwefel bei episodischer Wasserzufuhr in einer Kruste anreichern (+ 1,5 bzw. + 2 Gew.-%). Gegensätzliche Tendenz der Stofftransportvorgänge in den beiden Säulen zeigen auch fast alle übrigen Stoffe. Mangan (als MnO berechnet), Magnesium (MgO) und Zink zeichnen sich darüberhinaus dadurch aus, daß sie sowohl im Krustenbereich angereichert werden können (Zink um etwa 6000 ppm), als auch abwärts gerichtetem Transport unterliegen. Auch Kupfer kann bei episodischer Wasserzufuhr mobilisiert und in einer oberflächlichen Kruste angereichert werden, während es sich bei kontinuierlicher Wasserzufuhr nur schwach mobil verhält.

Ein auch gegensätzliches Migrationsverhalten in den beiden Säulen zeigen Blei und in abgeschwächter Form Chrom und Eisen (als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnet). Dort können im Oberflächenbereich höhere Gehalte im Fall der kontinuierlichen Wasserzufuhr gemessen werden. Eine mäßige Mobilität bewirkt, daß diese schwerlöslichen Stoffe weitgehend relativ angereichert werden bzw. verarmen, weil andere Stoffe sich mobiler verhalten.

Auch die spezifische Oberfläche in den Säulen (ursprünglich:  $1,68 \text{ m}^2/\text{g}$ ) entwickelt sich gegensätzlich. Überwiegende Ablaugung im Fall der kontinuierlichen Wasserversorgung bewirkt eine Steigerung der spezifischen Oberfläche im oberen Bereich der Säule. Bei episodischer Wasserversorgung ist die Ausfällung sekundärer Phasen im Krustenbereich derart stark, daß Mikroporen verstopft werden und die spezifische Oberfläche reduziert wird. Erst in darunter liegenden Säulen-niveaus wird die spezifische Oberfläche durch diese Prozesse wieder gesteigert.

Während die pH-Bedingungen bei kontinuierlicher Wasseraufgabe im durchfeuchteten, oberen Säulenabschnitt kaum abgesenkt werden (ursprünglich: pH 4), können sich im Fall der episodischen Wasseraufgabe durch den höheren Durchfeuchtungsgrad und durch damit verstärkte Prozesse stärker saure Verhältnisse ausbilden (unter pH 3). Die dort aufwärts gerichtete, kapillare Bewegungsrichtung des Porenwassers wird von dem unten zunehmenden Abtransport von  $\text{H}^+$ -Teilchen unterstrichen, wodurch der pH dort wieder höhere Werte erreicht als bei kontinuierlicher Wasserzugabe.

## 5.6 Charakterisierung des Porenwassers und der transportierten Phasen

Ein durch Aufschlännen und anschließende Ultrafiltration gewonnenes Porenwasser einer mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule wird samt den Filtrerrückständen durch weitere Verfahren analysiert. Dadurch können neben den aus der Differentialthermoanalyse erhaltenen Ergebnissen über die transportierten Phasen (Versuch 5.5.2.1) weitere Informationen erhalten werden. Durch den Suspendierungsschritt aufgewirbelte Feststoffanteile im Porenwasser können durch Dekantieren und durch den vorgeschalteten Papierfilter (*Schleicher & Schuell*<sup>®</sup> ‚Schwarzband‘, etwa 100-160  $\mu\text{m}$  Porengröße) weitgehend zurückgehalten werden (Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.1.3.8).

Die Lösungsfractionen + Sekundärphasen  $\leq$  den jeweiligen Filtern werden analysiert (Tabelle 25), um einen ersten Überblick über die Zusammensetzung des Porenwassers zu erhalten. Dazu werden die durch die transportierten Feststoffe getrüben Proben in der Mikrowelle mit Salpetersäure unter Druck aufgeschlossen. Die gemessenen Stoffkonzentrationen bleiben in den einzelnen Porenwasserfraktionen entweder in etwa gleich (meistens der Fall), sofern durch die Celluloseacetatfilter kein nennenswerter Rückhalt stattfindet. Werden sie hingegen in den Filtern zurückgehalten, weil die Partikel größer als die Porenweite sind, sinkt die festgestellte Konzentration zu den feineren Fraktionen hin ab, wie z. B. im Fall von Barium. Besonders zu bewerten sind die Werte für Eisen: die erkennbaren Trübungen der Proben können nicht vollständig aufgeschlossen werden, da insbesondere die Eisen(III)-Verbindungen sehr widerstandsfähig sind.

Die von den Celluloseacetatfiltern zurückgehaltenen Stoffe werden (röntgendiffraktometrisch) charakterisiert (Abbildung 144). In allen Filterfraktionen kann Gips festgestellt werden, wobei dieser verstärkt in der  $> 8 \mu\text{m}$ - (suspendierte in-situ-Bildung ?) und dann erst wieder deutlich in den  $0,1 \mu\text{m}$ - und  $0,05 \mu\text{m}$ -Fraktionen (eigentlich transportfähig) auftritt. Aufgrund seiner erfahrungs-

gemäß sekundär hohen Konzentration kann dieses im Vergleich zu anderen Phasen gutlösliche Mineral sowohl kolloidal, als auch in gelöstem Zustand transportiert werden. Teilweise wird Gips durch Oberflächeneffekte an den Filterfasern ausgefällt.

<i>Fraktion</i>	<i>Al [mg/L]</i>	<i>As [µg/L]</i>	<i>Ba [mg/L]</i>	<i>Ca [mg/L]</i>	<i>Cd [mg/L]</i>
>8 µm	2.0	14.2	0.106	421	1.65
<8 µm	1.6	13.2	0.014	434	1.81
<3 µm	1.7	14.8	0.014	431	1.76
<0,6 µm	1.6	14	0.014	428	1.77
<0,2 µm	1.6	11.7	0.015	431	1.79
<0,1 µm	1.7	13.4	0.015	426	1.77
<0,05 µm	1.7	17.5	0.02	415	1.73
<i>Fraktion</i>	<i>Cu [mg/L]</i>	<i>Fe [mg/L]</i>	<i>K [mg/L]</i>	<i>Mg [mg/L]</i>	<i>Mn [mg/L]</i>
>8 µm	0.12	7.98	50	1964	281
<8 µm	0.11	0.402	47	1912	275
<3 µm	0.11	0.26	47	1914	276
<0,6 µm	0.10	0.153	47	1908	275
<0,2 µm	0.11	0.915	47	1921	278
<0,1 µm	0.11	5.32	47	1891	275
<0,05 µm	0.11	6.04	45	1834	268
<i>Fraktion</i>	<i>Na [mg/L]</i>	<i>Pb [mg/L]</i>	<i>SiO<sub>2</sub> [mg/L]</i>	<i>Sr [mg/L]</i>	<i>Zn [mg/L]</i>
>8 µm	9	0.9	38.8	0.44	273
<8 µm	8	0.8	43.8	0.44	276
<3 µm	8	0.7	40.5	0.44	274
<0,6 µm	8	0.8	37.4	0.44	273
<0,2 µm	8	0.8	38.3	0.44	274
<0,1 µm	8	0.9	42.2	0.44	270
<0,05 µm	27	0.7	36.6	0.42	263

Tabelle 25: Mittels der ICP-OES (Arsen: ICP-MS) gemessener Gehalt der im 1:10 verdünnten Porenwasser transportierten Stoffe (keine Anionen) nach Salpetersäuredruckaufschluß in der Mikrowelle. Silizium ist als Oxid berechnet.

In der Schwebstofffraktion > 8 µm befinden sich noch Phasen, die unter ungestörten Verhältnissen aufgrund ihrer Größe nicht transportiert werden dürften, so Chlorit und Quarz. Als wichtige Neubildung ist Jarosit zu nennen. Dieses für Verwitterungsprodukte in Bergbauhalden typische Mineral tritt erst wieder (mit einigem Größenabstand) in der 0,1 µm-Fraktion auf, weshalb geschlossen werden kann, daß es sich beim Jarosit in der > 8 µm-Fraktion noch i. w. um suspendierte in-situ-Verwitterungsprodukte handelt. Nicht eindeutig identifiziert werden kann Ferrohexahydrit, für dessen Auftreten einige Röntgenreflexe sprechen.

In der > 3 µm-Fraktion sind nur schwache Röntgenreflexe vorhanden, die am ehesten für Gips und Quarz sprechen. Hier und in allen nachfolgenden Fraktionen dominiert ein von etwa 15° bis 30° reichender ‚Buckel‘, der auf einen hohen Anteil an röntgenamorphen Phasen hinweist. Die Reflexe bei etwa 44° und 64° werden vom Filtermaterial Celluloseacetat erzeugt und treten genauso in den anderen Diffraktogrammen auf. Vergleichbare Verhältnisse herrschen in den > 0,6 µm- und > 0,2 µm-Fraktionen. Erst in der > 0,1 µm-Fraktion treten wieder scharfe Reflexe hinzu. Neben Gips können Chlorit und Jarosit identifiziert werden. Einzelne Reflexe können von den Eisen(II)sulfaten Ferrohexahydrit und Rozenit verursacht sein. In der > 0,05 µm-Fraktion ist nur noch Gips nachweisbar.

Die lückenhafte Verteilung mehrerer Phasen auf zwei weit voneinander entfernte Fraktionen, so vor allem Jarosit, Chlorit und Gips, die zum einen in der > 8 µm- und dann erst wieder verstärkt in der

> 0,1  $\mu\text{m}$ -Fraktion auftreten, läßt den Schluß zu, daß die unter ungestörten Verhältnissen transportfähigen Kolloide vor allem < 0,2  $\mu\text{m}$  groß sind, wenn man von dem in allen Fraktionen vorhandenen

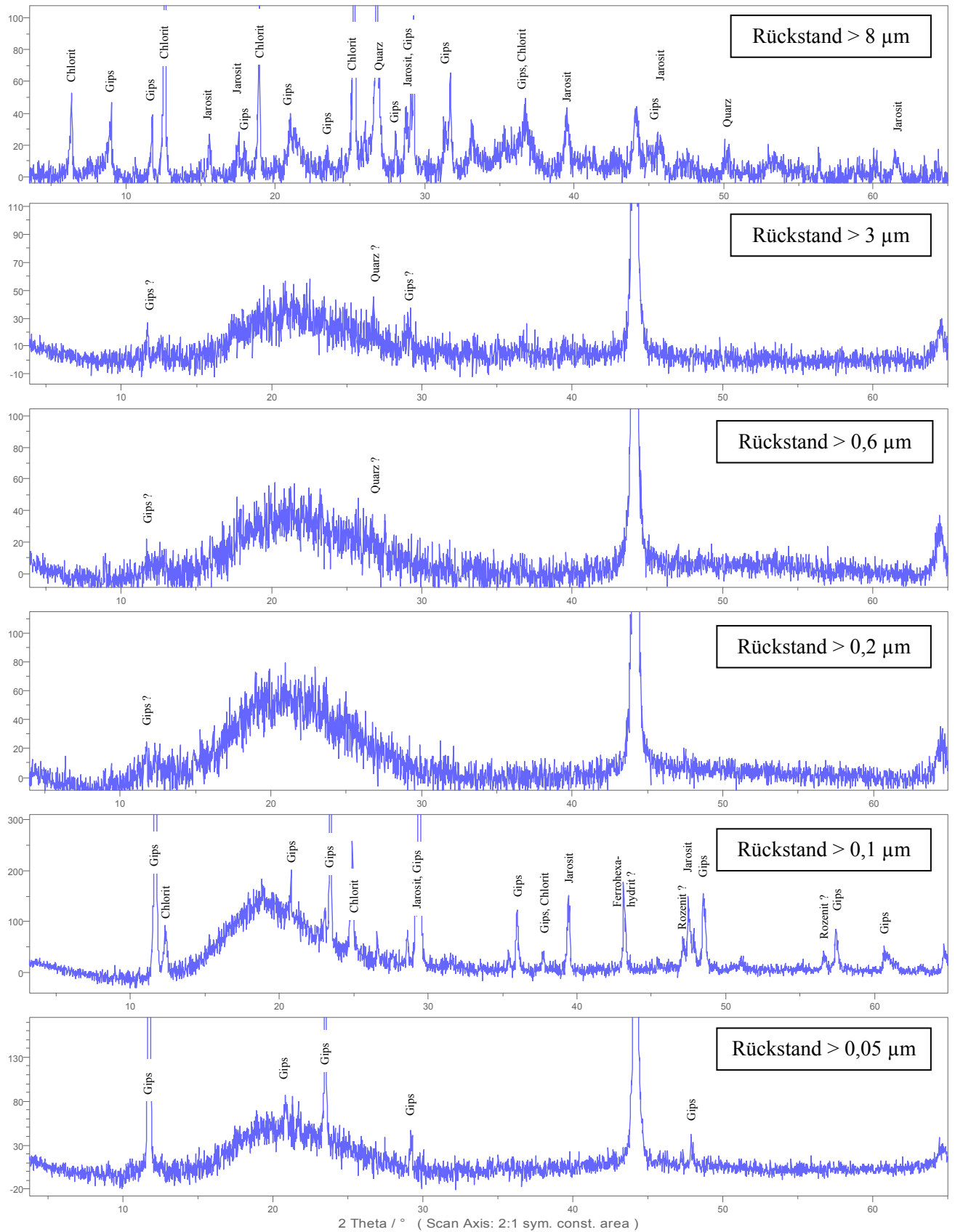


Abbildung 144: Röntgendiffraktogramme von den Rückständen der Porenwasserfraktionen. Die Reflexe bei  $44^\circ$  und  $64^\circ$  werden vom Celluloseacetatfilter erzeugt.

röntgenamorphen Anteil an sekundär gebildeten Phasen absieht. In einer vergleichbaren Porenwasserprobe einer mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule kann zusätzlich Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) bestimmt werden.

Mittels der Infrarotspektroskopie lassen sich weitere Hinweise auf die Zusammensetzung der transportierten Phasen gewinnen, die auf den Celluloseacetatfiltern zurückgehalten werden (Abbildung 147). Die Spektren der einzelnen Fraktionen unterscheiden sich je nach chemischer Zusammensetzung der Phasen(gemische) und der Belegungsdicke der Filter.

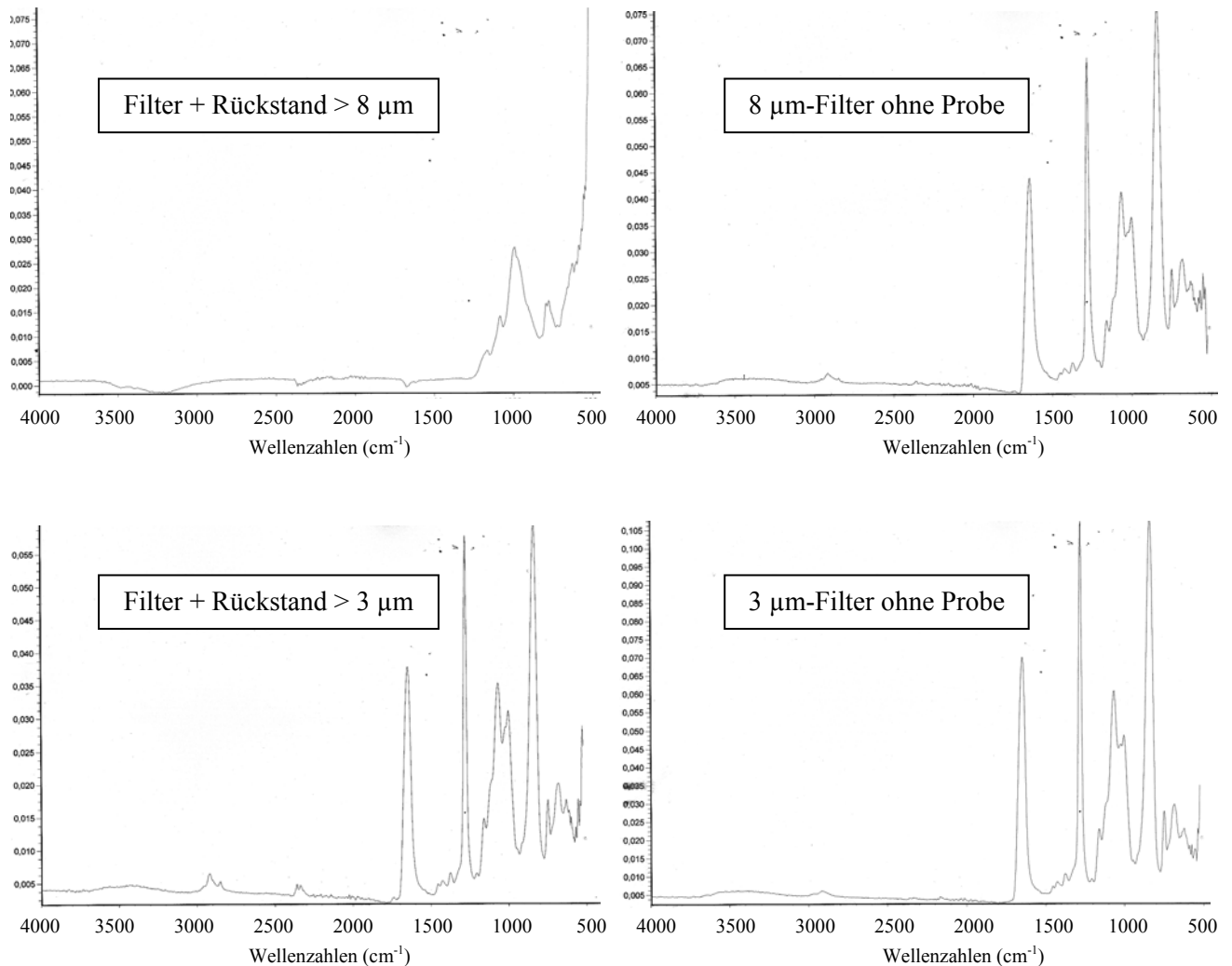
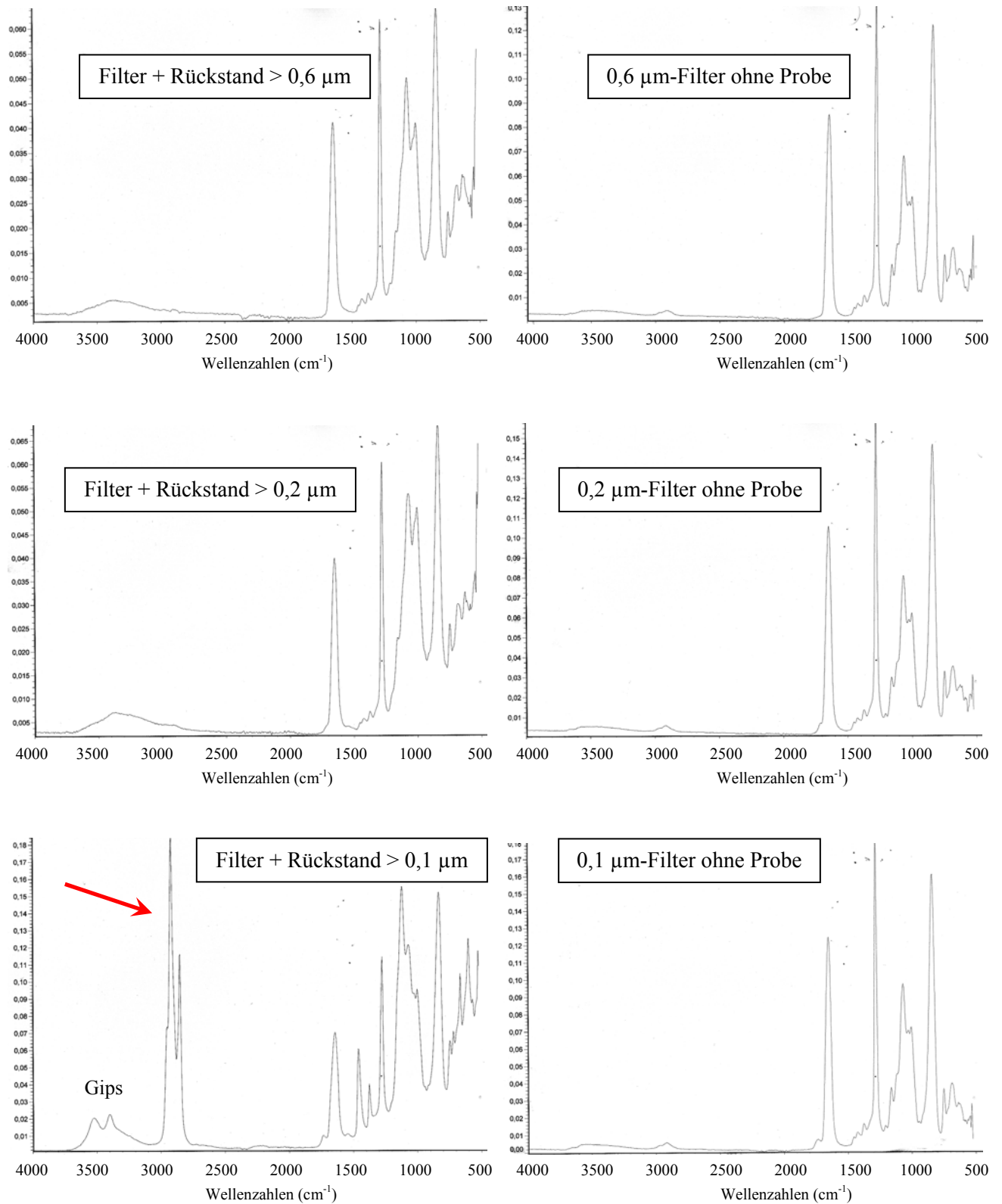
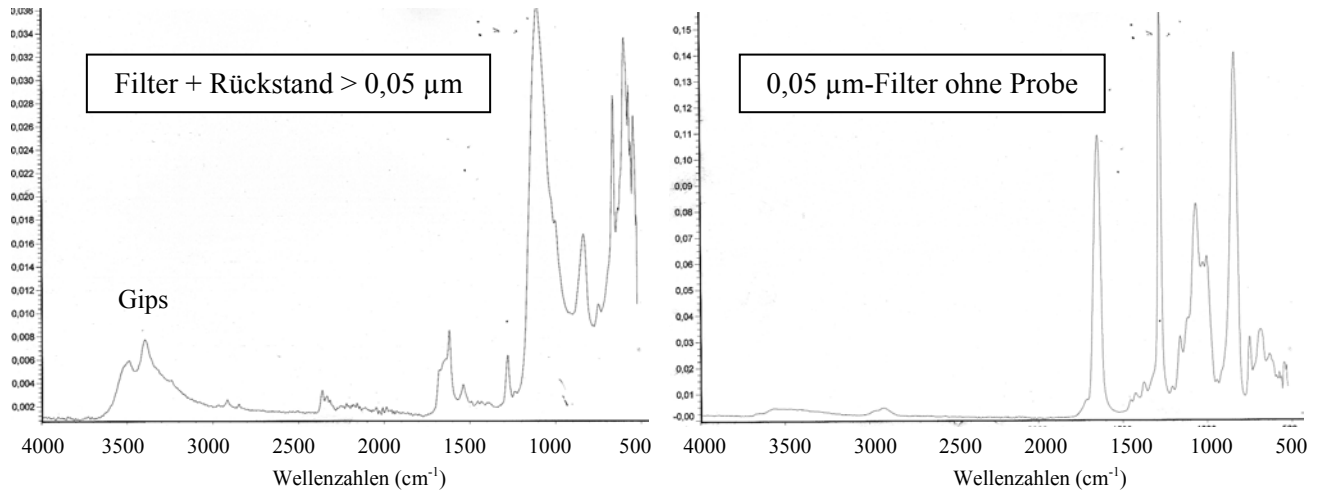


Abbildung 147: Infrarotspektren (ATR-FTIR) des Rückstandes der Porenwasserfraktionen (Extinktion). Der hohe Doppel'peak' in der > 0,1 μm-Fraktion bei etwa 2900 cm⁻¹ (Pfeil) wird durch die hier hoch konzentrierten Sekundärphasen erzeugt.

## 5 Untersuchung der Krustenbildung in Säulenversuchen



(weiter Abbildung 147)



(weiter Abbildung 147)

Im Fall der  $> 8 \mu\text{m}$ -Fraktion werden nur unter etwa  $1250 \text{ cm}^{-1}$  deutliche Signale registriert. Die Vielzahl an zurückgehaltenen Stoffen (s. o.) behindert eine eindeutige Zuordnung einzelner Signallagen zu bestimmten Phasen.

Bei dem Spektrum der  $> 3 \mu\text{m}$ -Fraktion treten zusätzlich zum durch das Filtermaterial kommenden Hintergrund noch zwei kleine Doppel'peaks' bei etwa  $2900$  und  $2300 \text{ cm}^{-1}$  auf (diese treten erst in der  $> 0,1 \mu\text{m}$ - und der  $> 0,05 \mu\text{m}$ -Fraktion wieder in Erscheinung, s. dort). Das Spektrum sowohl der  $0,6 \mu\text{m}$ - als auch der  $0,2 \mu\text{m}$ -Fraktion unterscheidet sich von den Spektren der Filter nur durch einen breiten 'Buckel' zwischen  $3700$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Eventuell wird diese Verzerrung der Kurve von Gips miterzeugt.

Einen deutlichen Hinweis auf das Auftreten von Gips gibt in den Spektren der  $0,1 \mu\text{m}$ - und der  $0,05 \mu\text{m}$ -Fraktion der Doppel'peak' bei  $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  (MYNENI, 2000). Andere 'Peak'lagen von Gips gehen in das vom Filtermaterial erzeugte Spektrum ab etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$  abwärts ein. Der hohe Doppel'peak' im Spektrum der  $0,1 \mu\text{m}$ -Fraktion bei  $2900 \text{ cm}^{-1}$  (Pfeil) wird durch die sekundären Eisensulfate erzeugt.

Durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) das Eisen-Schwefel-Verhältnis der Filterrückstände zu quantifizieren, um auf diesem Weg Eisen(II)sulfate und Eisen(III)sulfate unterscheiden zu können, bringt keine eindeutigen Ergebnisse. Vor allem die Tatsache, daß es sich um Vielphasengemische handelt, die auch andere Elemente beinhalten, behindert eine klare Aussage.

## 5.7 Mikrobielle Aktivität in den unbeimpften Säulenversuchen und Entwicklung des Redoxpotentials

Von der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule 707 werden nach 133 Tagen Versuchsdauer (mittels Epifluoreszenzmikroskopie) die Gesamtzellzahl, sowie der Boden-pH und das Redoxpotential bestimmt (Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 2.1.3.9).

Obwohl die unsterilen Aufbereitungsabgänge nicht beimpft werden, kann eine deutliche mikrobielle Aktivität festgestellt werden (Abbildung 148). Die untere Hälfte der Säule ist sekundär randlich verfärbt, da die sulfidischen Bestandteile oxidiert sind. Oberhalb liegen die Aufbereitungsabgänge noch weitgehend unverändert vor. Damit korrespondieren die Gesamtzellzahlen, die am Fuß der Säule im Bereich von  $10^8$  Zellen/g liegen und oberhalb auf  $10^6\text{-}10^7$  zurückgehen. Da der Sauerstoff durch die Oxidationsvorgänge verbraucht wird, bleiben aerobe Mikroorganismen in ihrer Zellzahl limitiert. Erst die oberste Probe weist wieder eine erhöhte Gesamtzellzahl auf, da sie unter oberflächlichen Sauerstoffeinfluß gerät.

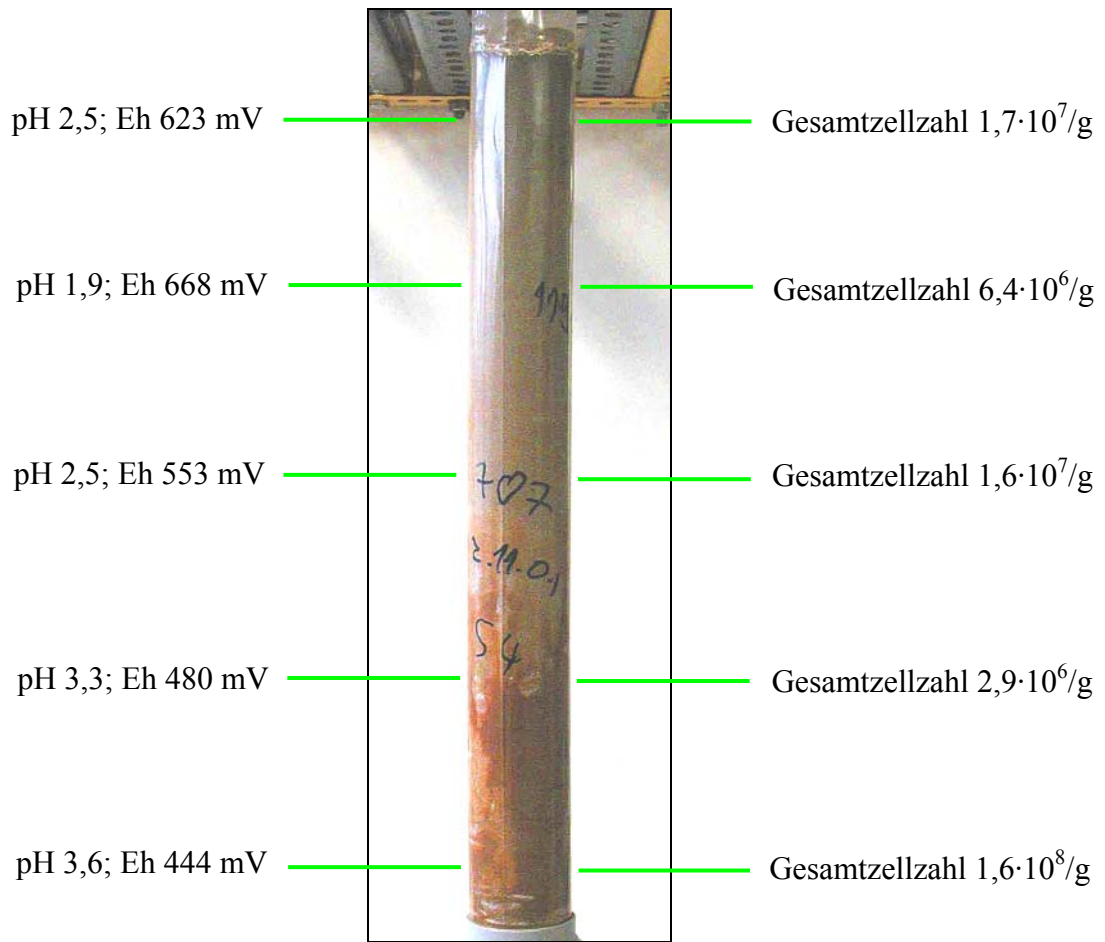


Abbildung 148: Die äußerlichen Oxidationserscheinungen der nur mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säule 707 (Versuchsdauer 133 Tage) beschränken sich vor allem auf den unteren, wassergesättigten Abschnitt.

Die Bestimmung der Gesamtzellzahl differenziert nicht zwischen einzelnen Gruppen, sondern erfaßt Zellen pauschal. Aufgrund der Substratbedingungen, die die sulfidischen Aufbereitungsabgänge bieten, ist mit dem Auftreten laugungsrelevanter Mikroorganismen zu rechnen. Diese haben sich bereits an den ‚natürlichen‘ Standorten angesiedelt. Ein Einfluß der Mikroorganismen auf die Stoffmobilität in den Säulen ist gegeben, jedoch durch das Sauerstoffangebot begrenzt. Die geringe verwendete Korngröße und die Kompaktion der Aufbereitungsabgänge können zu einem Defizit in der Sauerstoffversorgung führen, weshalb gezielt beimpfte Säulenversuche nicht angestellt werden.

Der pH-Wert nimmt nach oben hin zu, weil die in den stattfindenden Reaktionen freigesetzten Protonen mit dem Kapillarwasserstrom zur Säulenoberfläche hin transportiert werden. Obwohl das Sauerstoffangebot in der Säule offensichtlich verringert wird, steigt das Redoxpotential nach oben hin, zeigt also zunehmend oxidierende Bedingungen an. Seine Bestimmbarkeit ist prinzipiell nur etwa  $\pm 150$  mV bestimmbar und läßt damit hier keine weiteren Schlußfolgerungen zu (HARAZIM, pers. Mitt.).

## 6 Schlußfolgerungen

Die vorliegende Arbeit untersucht die passive in-situ-Sanierung von Umweltschäden, die von Aufbereitungsabgängen aus dem Erzbergbau verursacht werden. Abschließend werden einzelne Ergebnisse betont und Handlungsempfehlungen abgeleitet.

### 6.1 Wesentliche Ergebnisse

Die sekundären chemischen und mineralogischen Umwandlungen in einer Kruste führen, ohne Berücksichtigung des organischen Einflusses, zu einer Immobilisierung von Zink, Blei und Strontium, eventuell auch von Arsen. Im Gegenzug ist die Mobilität von Aluminium, Kupfer und Eisen in der Kruste gesteigert.

Die durch die beschleunigte Oxidation bedingte Ausfällung von Eisen durch *Thiobacillen* leistet einen wichtigen Beitrag zur Krustenbildung. Durch die Tätigkeit dieser Bakterien sinkt allerdings der pH-Wert in der Umgebung gegenüber der chemischen Autoxidation schneller ab. Die Bakterien steigern die Mobilität von Zink und Kupfer.

In der Kruste findet demnach nicht unbedingt eine Immobilisierung statt, sondern eine Steigerung der Mobilität. Es ist vor allem klimatischen Verhältnissen zu verdanken, die über Niederschlag und Verdunstung die Bewegungsrichtung des Porenwassers steuern, daß es trotz gesteigerter Mobilität zu einer Krustenbildung kommt. Bei aufwärts gerichtetem (kapillarem) Flüssigkeitstransport wird eine Krustenbildung ermöglicht, während bei abwärts gerichteter Bewegungsrichtung Stoffe nach unten verlagert bzw. sogar mit dem Sickerwasser ausgetragen werden. Laugungstests wie der S4-Test zeigen die maximale Löslichkeit von Feststoffen, da Sättigungszustände durch die Zugabe von Frischwasser vermieden werden. In der Wirklichkeit kommt es aber zu Ausfällungen, die zu einer Verringerung der Zugänglichkeit bis zum Einschluß der Komponenten führen und in der Kruste eine de facto – Immobilisierung bestimmter Stoffe bewirken.

Die unter ungestörten Verhältnissen transportfähigen sekundär gebildeten Kolloide sind vor allem  $< 0,2 \mu\text{m}$  groß.

Der Stofftransport kann durch eine Erhöhung der Verdunstungsrate (Windstärke, Temperatur) nur bis zu einem bestimmten Punkt gesteigert werden. Bei zu starker Verdunstung reißen die kapillaren Wegsamkeiten ab, weil an der Haldenoberfläche Flüssigkeit schneller verdunstet, als diese von unten nachgeliefert werden kann. Dies führt zu einer Absenkung der Krustenbildungsniveaus auf tiefere Zonen, die noch von kapillarer Flüssigkeitsbewegung versorgt wird. Besonders an dem mit verwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine befüllten Säulenversuch und an der unter einer Windstärke von 0,52 kn betriebenen Kieselgelsäule ließ sich eine Austrocknung der Säulenoberfläche und die Abscheidung von Krusten in tieferen Säulenniveaus beobachten. Somit steuern nicht allein Neutralisations- und Redoxprozesse (vgl. BOORMAN & WATSON, 1976; BLOWES et al., 1991) die Tiefenlage einer Krustenbildung, sondern auch die Verdunstungsrate.

Nach der Bildung einer ersten Kruste kann deren weiteres Wachstum verlangsamt sein, weil hydraulische Wegsamkeiten verschlossen werden und infolge daraufhin abnehmender Verdunstungsrate weniger Stoffe an die Säulenoberfläche herangeführt werden und ausfallen.

#### 6.1.1 Stoffmobilitäts- und Krustenbildungsprozesse in den untersuchten Halden

In der Spülhalde Halsbrücke, in der reduzierte Phasen, im wesentlichen Sulfide, aufoxidiert werden und in der bereits oxidiert abgelagerten Kiesabbrandhalde Freiberg finden Krustenbildungsprozesse statt.



Ein jeweils 1-5 m umfassender Krustenbildungsbereich im oberen Teil der Halden ist durch absolute Anreicherung verschiedenster Schwermetalle, durch Zunahme der spezifischen Oberfläche infolge der Inkrustation des primären Korngerüstes mit sekundären Phasen sowie durch Absinken des pH-Werts in saure Bereiche hinein gekennzeichnet. Verschiedene leichte Elemente, besonders Alkalien und Erdalkalien, können sich nur bedingt in den Krusten anreichern und werden am ehesten ausgewaschen.

Die Tätigkeit von laugungsrelevanten Bakterien der Gattung *Thiobacillus* führt gegenüber den rein chemischen Prozessen in den Halden zu einer beschleunigten Aufoxidierung des Materials und zu einer erhöhten Stoffmobilität, u. a. aufgrund von Säuregenerierung.

Die Konzentration von Erzphasen, die für eine Mobilisierung zur Verfügung stehen, ist in der untersuchten Spülhalde Halsbrücke (Aufbereitungsabgängen entsprechend) gering. Je nach Aufbereitungstechnik, die auf die Korngröße der angelieferten Erze derart eingestellt ist, daß eine möglichst hohe Ausbeute erzielt wird, wird ein bestimmtes Unterkorn von der Flotation nicht erfaßt und geht als Abgang auf Halde. Auch oxidische Phasen aus der Verwitterungszone einer Lagerstätte werden, falls mitabgebaut, in der Regel nicht erfaßt.

Die Stoffbilanz kann bezüglich einer Krustenbildung als positiv bewertet werden. Aluminium und Eisen und teilweise auch Natrium, Arsen, Barium, Chrom, Kupfer, Blei, Antimon, Zinn und Zink reichern sich in der Kruste der Spülhalde Halsbrücke absolut an. Auswaschungen im Oberflächenbereich führen entweder zu einem Verlassen des Haldenkörpers in Sickerwässern oder zu einer sekundären Anreicherung in tieferen Zonen der Halde unter dort veränderten pH- und Redoxbedingungen. Die Mobilität von Mangan (Sorptionsmöglichkeit für Spurenelemente) schlägt sich in einer Verarmung in den oberen 5-6 m nieder. Die Bedeutung von Salzmineralen kann für den Krustenbildungsprozeß nicht hoch genug eingeschätzt werden. Der Mangel an im Oberflächenbereich angereicherten Salzen (Auswaschungstendenz) führt dazu, daß keine Grundlage für eine Kruste vorhanden ist, an der sich andere Phasen geschützt anlagern können.

Der Lösungsprozesse und die sekundäre Präzipitation mobiler Phasen anzeigende Oberflächen-Rauhigkeitsfaktor ist um 5-20 erhöht, bleibt aber hinter den Veränderungsprozessen in anderen Halden zurück. So beträgt der Oberflächen-Rauhigkeitsfaktor in der Salzgitterer Feineisenhalde bis zu  $10^3$  (RAMMLMAIR, pers. Mitt.). Im finalen Stadium eines Krustenbildungsprozesses werden Risse und Poren verschlossen, so daß die spezifischen Oberflächen und die Oberflächen-Rauhigkeiten wieder absinken. Angesichts der Krustenbildungsrate auf der Halsbrücker Spülhalde ist es fraglich, ob die Halde in ein solches Stadium eintritt. Die Regenrückhaltekapazität ist aufgrund der gestiegenen spezifischen Oberflächen im oberflächennahen Haldenbereich etwas erhöht.

Der Krustenbildungsprozeß auf der Spülhalde Halsbrücke befindet sich in einem schwachen Stadium. Aufgrund nur schwacher Agglutination einzelner Körner kann noch nicht von der Ausbildung einer Kruste im Sinne einer Lithifizierung gesprochen werden. Geophysikalische Untersuchungen auf der Halde haben mehrere Widerstandsanomalien nachgewiesen (NIEDERLEITHINGER, 1999).

Die untersuchte Kiesabbrandhalde in Freiberg bildet eine Kruste aus, die auch durch Anreicherung bestimmter Elemente sowie durch Agglutination von Körnern gekennzeichnet ist. Durch den Aufbereitungsprozeß bereits weitestgehend oxidiertes Material unterliegt nach der Aufhaldung weiterer Umbildung.

Eine harte Kruste im Sinne einer Lithifizierung prägt sich morphologisch nur ansatzweise durch. Nach geophysikalischen Untersuchungen kann ein gut leitender Bereich als Krustenbildung ausgedehnt werden (NIEDERLEITHINGER, 1999). Oberflächliche Elementanreicherungen können auch durch Windverfrachtung von Metallstäuben beeinflusst sein.

Auflösungserscheinungen im Krustenbereich müssen nicht unbedingt als Destruktion, sondern können als Umbildung der Kruste verstanden werden. Verschiedene Salze werden aber ausgewaschen und können sich unter den humiden Verhältnissen nicht in der Kruste anreichern. Ein Großteil des eingedrungenen Regenwassers verbleibt, sofern es nicht schnell und wenig lösungs-

wirksam über Großporen abfließt, im Haldengebäude und steigt in Trockenzeiten wieder kapillar auf, um schließlich zu verdunsten. Die untersuchten Halden weisen deshalb trotz des humiden Klimas eine bezüglich einer Krustenbildung positive Stoffbilanz auf.

Selbst unter arktischen Verhältnissen kann eine Krustenbildung stattfinden, wie sie auch in den Tropen nicht ausgeschlossen ist (RAMMLAIR, pers. Mitt.).

#### 6.1.2 Stoffmobilitäten der in den Elutionsversuchen verwendeten Aufbereitungsabgänge im Vergleich zu den Säulenversuchen

Die Ergebnisse der S4- und MWMP-Elutionsversuche charakterisieren das Potential der verwendeten Aufbereitungsabgänge zur Krustenbildung bereits recht gut. Bis auf einige Abweichungen (Tabelle 30) stimmen die aus den Elutionsversuchen abzuleitenden Stoffmobilitäten mit denen in den entsprechenden Säulenversuchen näherungsweise überein.

Aufgrund des höheren Feststoff-Flüssigkeit-Verhältnisses von 1:1 gegenüber dem S4-Verfahren von 1:10 kann im MWMP-Test nur etwa der halbe Mobilisationsgrad erzielt werden, wobei das Verhältnis der einzelnen Elemente zueinander ähnlich bleibt.

Nur teilweise charakterisiert werden die verwitterten Aufbereitungsabgänge der Spülhalde Halsbrücke und die unverwitterten Aufbereitungsabgänge der Matchless-Mine. In ersterem kann Aluminium im Säulenversuch stärker mobilisiert werden und zur Krustenbildung beitragen als die Ergebnisse der Elutionsversuche dies anzeigen, während Kupfer nicht dieselbe Mobilität wie in den Elutionsverfahren erreicht. In den unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine erreichte im Säulenversuch besonders Blei nicht die Mobilität wie in den Elutionsversuchen prognostiziert.

<i>Aufbereitungsabgänge</i>	<i>Elutionsversuch &lt; Säulenversuch</i>	<i>Elutionsversuch &gt; Säulenversuch</i>
Feineisenhalde Salzgitter	Kalium	
Halsbrücke, unverwittert		(Kupfer)
Halsbrücke, verwittert (Kruste)	Aluminium, (Chrom)	Kupfer
Kiesabbrandhalde Freiberg	Natrium	
Matchless, unverwittert		Blei, Kalium, (Mangan)
Matchless, verwittert (Kruste)		Calcium

Tabelle 30: Elementspezifische Abweichungen in der Mobilität der verwendeten Aufbereitungsabgänge zwischen den Elutionsverfahren und den Säulenversuchen.

Als realitätsnäher muß das Verfahren der Säulenversuche beurteilt werden, da hier das Flüssigkeits-Feststoffverhältnis nicht überhöht ist und keine mechanische Durchbewegung wie in den Elutionsverfahren stattfindet. Die angewendeten Elutionsverfahren geben als ‚Schnelltests‘ aber bereits einen brauchbaren Überblick über die elementspezifischen Mobilitäten. Für den Einsatz von laugungsrelevanten Bakterien können Elutionsverfahren sogar besser geeignet sein, da die hohe Packungsdichte der Säulenversuche den Gasaustausch behindern kann. Keine oder nur geringe Aussagen können Elutionsverfahren über die Dynamik der Prozesse, den Einfluß steuernder Faktoren sowie die entstehenden Sekundärphasen machen und geben damit nur eingeschränkt Aufschluß über das Krustenbildungspotential und die weitere Entwicklung von aufgehaldeten Aufbereitungsabgängen.

#### 6.1.3 Stoffmobilitäten der in den Säulenversuchen verwendeten Aufbereitungsabgänge im Vergleich zu den Intervorgängen in Halden

Aufbereitungsabgänge in Säulenversuchen zu testen stellt eine (zeit-) aufwendige, aber auch sehr realitätsnahe Methode dar, Stoffmobilität und Krustenbildungspotential einer Bergbauhalde zu untersuchen. Dennoch können auch Säulenversuche nur eine beschränkte Anzahl an auf eine Halde

einwirkenden Faktoren simulieren und diese oft nur in vereinfachender Stärke. Je mehr die Versuchsbedingungen die realen Verhältnisse vereinfachen, desto weniger können die Ergebnisse prognostisch verwertet werden. Besonders dem Faktor Zeit und den klimatischen Größen kann nur eingeschränkt entsprochen werden.

So verhält sich in der Spülhalde Halsbrücke Eisen deutlich mobil und reichert sich in der Kruste an. In der mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen befüllten Säule wird Eisen kaum mobilisiert. Ähnlich muß das Verhalten von Kupfer bzw. Zink bewertet werden. Auch sie sind in der Säule nicht oder nur sehr schwach mobil, während sie in der Halde selbst zur Krustenbildung beitragen. Auf der Halde werden nur wenig stärker saure pH-Bedingungen erreicht als in der Säule. In der mit verwitterten Aufbereitungsabgängen aus Halsbrücke befüllten Säule ist Kupfer immobil, was in Kontrast zu den Beobachtungen auf der Halde selbst steht.

#### 6.1.4 Gebildete Sekundärphasen

Von besonderer, mengenmäßiger Bedeutung für eine Kruste sind als Sekundärphasen Evaporitminerale wie Gips, Halit und Sylvin. Obwohl diese relativ leicht löslich sind, stabilisieren sie die Krustenbildung, geben gleichermaßen das ‚Gerüst‘ für sie ab. Neben ihnen sich können verschiedene, häufig metastabile Schwermetallphasen abscheiden und immobilisiert werden, da in der Kruste die Zugänglichkeit der Komponenten für Lösungsprozesse reduziert ist.

Unter Geländebedingungen wurden folgende Sekundärphasen gefunden:

Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ), Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ), Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Limonit, Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), Lepidokrokit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ),  $\delta\text{-FeOOH}$  bis  $\delta'\text{-FeOOH}$  (Ferooxyhit) Jarosit ( $\text{KFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ )

Chlorit ( $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{OH})_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{OH})_6$ ), Muskovit-Illit ( $\text{KAl}_2[(\text{OH,F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ), Vermiculit ( $(\text{Mg,Fe}^{3+},\text{Al})_3[(\text{OH})_2\text{Al}_{1,25}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}] \cdot \text{Mg}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$ )

Unter Laborbedingungen konnten folgende Phasen bestimmt werden, wobei die Identifikation aufgrund schlechter Kristallinität, geringer Konzentration und Mehrdeutigkeit nicht immer sicher ist:

Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), Sylvin ( $\text{KCl}$ )

Arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), Bleioxid ( $\text{PbO} \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}_4\text{As}_2\text{O}_9$ )

Ferrihydrit ( $\text{Fe}_{1,55}\text{O}_{1,66}\text{OH}_{1,33}$ ), Eisenhydroxid ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ )

Jarosit ( $\text{KFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ), Hydronium-Jarosit ( $\text{HFe}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ), Eisenhydrogensulfathydrat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Eisensulfat ( $\text{Fe}_6\text{S}_4\text{O}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Ferrohexahydrit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Eisensulfathydrat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Rozenit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Metasideronatrium ( $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Bianchit ( $(\text{Zn,Fe})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Gunningit ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Boyleit ( $(\text{Zn,Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Hexahydrit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Pickeringit ( $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), Alunogen ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ), Kalinit ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ )

Chlorit ( $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{OH})_2(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{OH})_6$ )

Trona ( $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Im Porenwasser werden sowohl Thiosulfate als auch metastabile Sulfate transportiert. Zusätzlich kann primäres sulfidisches Feinstmaterial vom Porenwasser mitgetragen werden.

Darüberhinaus konnte ein hoher Anteil an (röntgen)amorphen Phasen festgestellt werden, die kolloidal bzw. gelartig vorliegen. Da die Sulfate frisch gefällt sind, was für eine hohe Reaktionsfreudigkeit sorgt, und aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zueinander können sie bereits bei einer geringen Zustandsänderung ineinander überführt werden.

BIGHAM et al. (1990), SCHWERTMANN et al. (1998) und REGENSPURG (2002) berichten von der Ausfällung von Schwertmannit ( $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) unter vergleichbaren Bedingungen. In den vorliegenden Untersuchungen hat sich sekundär Jarosit ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) gebildet, ein anderes, für Sauerwässer charakteristisches Mineral.

#### 6.1.5 Bedeutung von laugungsrelevanten Mikroorganismen

Laugungsrelevante Mikroorganismen, z. B. bestimmte Bakterien, üben eine positive und eine negative Wirkung aus. Durch entsprechende mikrobielle Tätigkeit können größere Stoffmengen mobilisiert werden als unter rein anorganischen Bedingungen. Somit stehen größere Stoffmengen zur Verfügung, die in Sickerwässern ausgetragen werden können, aber auch zur Krustenbildung beitragen können. Eisen, ein wichtiger Bestandteil von Stoffmobilitätsvorgängen in Aufbereitungsabgängen, wird sogar rascher oxidiert (und damit ausgefällt) als ohne Beteiligung entsprechender Mikroorganismen, die allerdings den pH-Wert soweit absenken können, daß auch  $\text{Fe}^{3+}$  im größeren Umfang mobil ist (unter pH 3,5).

Oftmals wird die mikrobielle Tätigkeit als nachteilig aufgefaßt und man versucht, dieser mikrobiellen Tätigkeit entgegenzuwirken. Dies ist nach den vorliegenden Untersuchungen nur in niederschlagsbetonten Verhältnissen sinnvoll, unter denen es aufgrund der vorherrschend abwärts gerichteten Wasserbewegung sowieso nur schwierig zu einer Krustenbildung käme. Die bakterielle Aktivität unter verdunstungsbetonten Bedingungen unterbinden zu wollen ist kontraproduktiv, weil sie den Prozeß der Krustenbildung behindert und verlängert.

Bakterieller Aktivität kann durch Zugabe von Bioziden entgegengesteuert werden, was neben den zu bedenkenden sonstigen Umweltrisiken (Persistenz, Weiterverbreitung) auch den Nachteil haben kann präzipitierte Stoffe auszuwaschen. Wie Detergentien fördern Biozide die Benetzbarkeit (SAND, mündl. Mitt.). Auch durch Kalken der Halden wird versucht, der Versauerung entgegenzuwirken. Die gewünschte Abpufferung saurer Lösungen verlangt eine immense Menge an Karbonat und hat zeitlich nur befristet Wirkung. Falls es überhaupt gelingt mikrobieller Tätigkeit entgegenzusteuern, deren pH-Optimum meistens im sauren Bereich liegt, wird eine Mikrobenpopulation wieder an Größe und Bedeutung zunehmen, sobald sich das Karbonat verbraucht hat.

Aufgrund der Substratbedingungen, die die sulfidischen Aufbereitungsabgänge bieten, ist mit dem Auftreten laugungsrelevanter Mikroorganismen zu rechnen. Diese haben sich bereits an den ‚natürlichen‘ Standorten angesiedelt. Ein Einfluß der Mikroorganismen auf die Stoffmobilität in den Säulen ist gegeben, jedoch durch das Sauerstoffangebot begrenzt.

#### 6.1.6 Klimatische Steuerung von Stoffmobilität und Krustenbildung

Aus den Ergebnissen der Säulenversuche ist ein Faktor 2 abzuleiten, mit dem die Krustenbildung bei einer Steigerung der Windstärke um 0,4 kn verstärkt wird. Allerdings ist diese Steigerung durch die Verdunstungsrate limitiert. Bei zu hoher Verdunstungsrate reißt der kapillare Transport ab.

Bei einer Steigerung der Umgebungstemperatur um 20° C ist mit einem Faktor von 1,5 zu rechnen, um den die Stoffmobilität und Krustenbildung erhöht wird. Das Optimum für Stofftransport und Krustenbildung war in den unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine schon bei 35° C erreicht, in anderen Versuchen betrug die optimale Temperatur 45° C. Die Höhe dieses temperaturbedingten Einflusses ist materialabhängig. Auch hier wirkt sich eine zu hohe Umgebungstemperatur nachteilig aus, da bei zu hoher Verdunstungsrate der kapillare Flüssigkeitsnachschub unterbrochen wird.

Die Bewegungsrichtung des Porenwassers steuert das Auftreten und die Stärke einer oberflächennahen Krustenbildung. Für die Bewegungsrichtung des Porenwassers ist nicht allein die Niederschlagsmenge, sondern vor allem die Niederschlagshäufigkeit, also die Verteilung der gefallen Niederschlagsmenge auf ein oder mehrere Ereignisse ausschlaggebend.

Bei kontinuierlicher Wasseraufgabe werden Aufbereitungsabgänge ständig von der Oberfläche her durchsickert. Dadurch wird einem kapillaren Aufstieg von Lösungen entgegengewirkt und eine oberflächliche Krustenbildung unterdrückt. Im Fall von episodischer Wasserzugabe dagegen variiert die Bewegungsrichtung des Porenwassers in kurzzeitigen Abständen. Während der Wasserzugabe wird der obere Bereich der Aufbereitungsabgänge gesättigt und von oben nach unten durchfeuchtet, wodurch mobile Stoffe abwärts transportiert werden. Spätestens bei Untersättigung kehrt sich die Bewegungsrichtung des Porenwassers um. Durch die Verdunstung gefördert, kommt es nun zu kapillarem Aufstieg und zum aufwärts gerichteten Transport von mobilen Stoffen, die sich an der Oberfläche in einer Kruste abscheiden können. Erst erneute Wasserzugabe erzwingt wieder eine Umkehr der Bewegungsrichtung des Porenwassers.

## 6.2 Handlungsempfehlungen

Abschließend sollen Handlungsempfehlungen darüber an die Hand gegeben werden, in welcher Weise bergbauliche Aufbereitungsabgänge zu behandeln sind, um eine schnelle Krustenbildung zu begünstigen und auf diesem Weg die Entstehung von toxischen Sickerwässern sowie eine Oberflächenerosion von Bergbauhalden zu verhindern und negative Auswirkungen auf die Umwelt auf ein Minimum zu beschränken. Dazu stehen mehrere Steuerungsmöglichkeiten zur Verfügung.

### a. Kontrolle der Haldenmorphologie

Durch Aufhaltung der Aufbereitungsabgänge zu ‚klassischen‘ Spitzkegelhalden, welche aus landschaftsbaulichen Gesichtspunkten nur selten ausgeführt werden, kann die Verdunstungsrate über die vergrößerte Oberfläche sowie die Insolation erhöht werden. Dies bringt allerdings auch die Steigerung der Gefahr von Staubverwehungen mit sich. Suspendierte Aufbereitungsabgänge aus der Flotation können kontrolliert abgelagert werden, indem sie vorher eingedickt werden, wie es AL & BLOWES (1999) beschreiben.

### b. Kontrolle der Korngrößenzusammensetzung

Eine Steuerung der Korngrößenzusammensetzung der Aufbereitungsabgänge bei Vermeidung von ablagerungsbedingten Sortierungsvorgängen kann erreichen, daß eine für die Krustenbildung optimale, große Oberfläche vorliegt. Es sollte eine möglichst hohe Speicherkapazität für gefallene Niederschläge erreicht werden, um ein großes Reservoir für die Speisung der für die Krustenbildung unabdingbaren aufwärtigen kapillaren Wasserbewegung zur Verfügung zu haben. Die Ausbildung von Vorzugskanälen, über die ein Großteil des Sickerwassers abgeführt wird, sollte vermieden werden. Das Aufbringen von Kieskorn hilft Starkregenfälle oberflächlich abzuführen. Grundsätzlich wird eine Krustenbildung in Aufbereitungsabgängen geringer Korngröße rascher ablaufen als in grobkörnigeren, so daß, falls ökonomisch vertretbar, eine geringe Korngröße der Aufbereitungsabgänge angestrebt werden sollte.

### c. Wahl klimatisch günstiger Standorte

Besteht die Möglichkeit, zwischen mehreren Standorten einer Ablagerung von Aufbereitungsabgängen zu wählen, sollte durch langzeitige Beobachtung der Wetterverhältnisse der günstigste herausgefunden werden. Durch geeignete klimatische Umstände kann die die Krustenbildung steuernde Verdunstungsrate (aufwärtiger Transport mobiler Stoffe) erhöht werden. Diese ist bei erhöhter Temperatur/Sonneneinstrahlung, Exposition der Halde gegenüber Luftbewegungen und bei kurzzeitig wechselnden Niederschlagsverhältnissen verbessert.

### d. Zulassen von mikrobieller Aktivität

Die Aktivität von laugungsrelevanten Mikroorganismen sollte nicht von vorneherein bekämpft werden, da sie die Bildung einer Kruste durch gesteigerte Mobilisation von Stoffen verstärken kann. Bei

aufwärts gerichteter Wasserbewegung wird der Krustenbildungsprozeß beschleunigt, wozu die gesteigerte Ausfällung von Eisen beiträgt. Nur bei ungünstigen, auswaschungsbetonten Verhältnissen, unter denen eine Krustenbildung nicht zu erwarten ist, müssen andere Maßnahmen ergriffen werden, die dem Ausfluß saurer Grubenwässer entgegenreten.

**Literaturverzeichnis**

- AHMED, S. M. (1995): Chemistry of Pyrrhotite Hardpan Formation. – Proceedings of the Conference on Mining and the Environment Sudbury '95, 171-180, Ontario, Canada.
- AIRIJANTS, A. A., BORTNIKOVA, S. B. & TSIMBALIST, V. G. (1995): Redistribution of ore components in stored Dzhida plant tailings, Buratia, Russia. – In: Water-Rock Interaction; Rotterdam.
- AL, T. A. & BLOWES, D. W. (1999): The hydrogeology of a tailings impoundment formed by central discharge of thickened tailings: implications for tailings management. – J. Contaminant Hydrology, 38, 489-505.
- ALPERS, C. N., NORDSTRÖM, D. K. & BALL, J. W. (1989): Solubility of Jarosite Solid Solutions Precipitated from Acid Mine Waters, Iron Mountain, California, U.S.A. – Sci. Géol. Bull., 42, 4, 281-298; Strasbourg.
- ALPERS, C. N. & NORDSTRÖM, D. K. (1999): Geochemical Modelling of Water-Rock Interactions in Mining Environments. – In: PLUMLEE, G. S. & LOGSDON, M. J.: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Reviews in Economic Geology, Vol. 6a, 289-323.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2001): Standard Test Method for Leaching Solid Material in a Column Apparatus. – D 4874-95 (2001), Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.04, 78-84.
- APPELO, C. A. J., VERWEIJ, E. & SCHÄFER, H. (1998): A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. – Applied Geochemistry, Vol. 13, 257-286.
- ARLT, K.-J. (1999): Einsatzmöglichkeiten von eisenhüttenmännischen Nebenprodukten für die Abdichtung von Monodeponien am Beispiel der Halde der Dillinger Hütte. – In: EGLOFFSTEIN, T., BURKHARDT, G. & CZURDA, K. (Hrsg.): Oberflächenabdichtungen von Deponien und Altlasten 99, Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, 116, 89 – 103.
- ASTM (1989): Standard test method for leaching solid waste in a column apparatus, Method D 4874-89, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- BENVENUTI, M., MASCARO, I., CORSINI, F., FERRARI, M., LATTANZI, P., PARRINI, P., COSTAGLIOLA, P. & TANELLI, G. (2000): Environmental mineralogy and geochemistry of waste dumps at the Pb(Zn)-Ag Bottino mine, Apuane Alps, Italy. – Eur. J. Mineral., 12, 441-453.
- BERTORINO, G., CAREDDA, A. M., IBBA, A. & ZUDDAS, P. (1995): Weathering of Pb-Zn mine tailings in pH buffered environment. – In: KHARAKA, Y. K. & CHUDAIEV, O. V. (Hrsg.), Proceedings of the 8<sup>th</sup> Int. Symp. On Water-Rock Interaction, Vladivostok, 859-862; Rotterdam.
- BIGHAM, J.M., SCHWERTMANN, U., CARLSON, L. & MURAD, E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. – Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 2743-2758.
- BIGHAM, J.M. & GÖTTLICHER, J. (2000): Summary abstract for session 4c of ICAM 2000: Acid mine drainage. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000, ext. abstract, 471-472; Göttingen.
- BIGHAM, J. M. & NORDSTROM, D. K. (2000): Iron and Aluminium Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. - In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (Eds.): Sulfate Minerals –

- Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. – Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 40; Washington, DC.
- BLOWES, D. W., REARDON, E. J., JAMBOR, J. L. & CHERRY, J. A. (1991): The Formation and Potential Importance of Cemented Layers in Inactive Sulfide Mine Tailings. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 965-978.
- BLOWES, D. W., JAMBOR, J. L., APPELYARD, E. C., REARDON, E. J. & CHERRY, J. A. (1992): Temporal Observations of the Geochemistry and Mineralogy of a Sulfide-rich Mine-tailings Impoundment, Heath Steel Mines, New Brunswick. – *Explor. Mining Geol.*, 1 (3), 251-264.
- BOORMAN, R. S. & WATSON, D. M. (1976): Chemical Processes in Abandoned Sulphide Tailings Dumps and Environmental Implication for Northeastern New Brunswick. – *CIM Bulletin*, 69 (772), 86-96.
- BOSECKER, K. (1983): Laugung lateritischer Nickelerze mit heterotrophen Mikroorganismen. – Abschlußbericht, BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE.
- BOSECKER, K. (1994): Mikrobielle Laugung (Leaching). – In: PRÄVE, P., FAUST, U., SITTIG, W. & SUKATSCH, D.A.: *Handbuch der Biotechnologie*, 4. Auflage, Oldenbourg; München.
- BOSECKER, K. (2000): Dienstreise nach Namibia vom 03.04.- 10.04.2000. – Dienstreisebericht, BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE.
- BRDIČKA, R. (1971): *Grundlagen der physikalischen Chemie*. – VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin.
- BROOKINS, D.G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. – Springer; Berlin.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. – *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- CALMANO, W., HONG, J. & FÖRSTNER, U. (1992): Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten. – *Vom Wasser*, 78, 245-257.
- CALMANO, W., FÖRSTNER, U. & HONG, J. (1994): Mobilization and Scavenging of Heavy Metals Following Resuspension of Anoxic Sediments from the Elbe River. - In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W. (Eds.): *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. – ACS Symposium Series, 550, 298-321; Washington, DC.
- CANTIN, A. (2001): Multidisciplinary study of the crust formation on mining wastes. – Praktikumsbericht an der BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE.
- CHERMAK, J. A. & RUNNELLS, D. D. (1996): Self-sealing hardpan barriers to minimize infiltration of water into sulfide-bearing overburden, ore, and tailings piles. – *Proceedings of the sixth International Conference on Tailings and Mine Waste '96*, 265-273, Balkema, Rotterdam.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. (1996): *The iron oxides*. – Verlag Chemie; Weinheim.
- COTTON, F.A. & WILKINSON, G. (1970): *Anorganische Chemie*. – 2. Auflage, Verlag Chemie/ Interscience Publishers; Weinheim
- DEISSMANN, G. & BOLDUC, L. (2000): Environmental aspects of non-acidic mine drainage. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000*, ext. abstract, 507-510; Göttingen.



- DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1984): Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4). – DIN 38 414 Teil 4.
- DIETL, C., FAUS-KEBLER, T., WEGENKE, M. & PEICHL, L. (1998): Verkehrsbezogene Immissionen und Immissionswirkungen von Antimon und anderen Metallen. – Schriftenreihe des Bayrischen Landesamtes für Umweltschutz, 153.
- DING, M., GEUSEBROEK, M. & van der SLOOT, H. A. (1998): Interface precipitation affects the resistance to transport in layered jarosite/fly ash. – J. Geochem. Expl., 62, 319-323.
- DOLD, B., EPPINGER, K. J. & KÖLLING, M. (1996): Pyrite Oxidation and the Associated Geochemical Processes in Tailings in the Atacama Desert/Chile: The Influence of Man Controlled Water Input after Disuse. - University of Concepción, Proceed. Vol. Int. Conf. on Clean Technology for the Mining Industry, 417-427, Chile.
- DOLD, B., FONTBOTÉ, L. & WILDI, W. (1997): Mobilization and secondary enrichment processes in the sulfide porphyry copper tailings of Cauquenes (El Teniente) and Piuquenes (La Andina), Chile. – In: Universidad Catolica del Norte, VIII. Congreso Geológico Chileno, Actas 2, 940-944.
- DOLD, B. (1999): Mineralogical and Geochemical Changes of Copper Flotation Tailings in Relation to their Original Composition and Climatic Setting – Implications for Acid Mine Drainage and Element Mobility. – Thèse 3125, Université de Genève, Terre et Environment, vol. 18, xiii+230pp.; Genf.
- DOLD, B. & FONTBOTÉ, L. (2001): Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. – J. Geochem. Expl., 74, 3-55.
- DOLD, B. & FONTBOTÉ, L. (2002): A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. – Chemical Geology, 13983 [in press].
- DÜKER, A., LEDIN, A., KARLSSON, S. & ALLARD, B. (1995): Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al, and Fe in the presence of a fulvic acid. – Applied Geochemistry, 10, 197-205.
- DUTRIZAC, J.E. u. MAC DONALD, R.J.C. (1974): Ferric Iron as a leaching medium. – Minerals Sci. Eng., 6, 59-100.
- EGGLESTON, C. M. & HOHELLA Jr., M. F. (1994): Atomic and Electronic Structure of PbS {100} Surfaces and Chemisorption-Oxidation Reactions. – In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W. (Eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. – ACS Symposium Series, 550, 201-222; Washington, DC.
- ENGLAND, K. E. R., CHARNOCK, J. M., PATTRICK, R. A. D. & VAUGHAN, D. J. (1999): Surface oxidation studies of chalcopyrite and pyrite by glancing-angle X-ray absorption spectroscopy (REFLEXAFS). – Mineralogical Magazine, 63 (4), 559-566.
- EVANGELOU, V. P. (1995): Pyrite oxidation and its control. – CRC Press, Boca Raton, Florida.
- FEASBY, G. D., LIU, L., GRAHAM, B. & ELLIOTT, L. (2001): Selection of Test Procedures to Evaluate Potential for Acid Rock Drainage and Metal Leaching from Mine Tailings and Waste Rock. – Proceedings of the Int. Conf. on Mining and the Environment ,Securing the Future‘, Appendix, 1-10; Skellefteå.
- FEDOTOVA, A. A., BESSONOV, D. J., BORTNIKOVA, S. B. & TSIMBALIST, V. G. (2001): Transformation of sulfide minerals and metal speciation in sulfide tailings. – In: Water-Rock Interaction; Rotterdam.

- GABRIEL, U., GAUDET, J.-P., SPADINI, L. & CHARLET, L. (1998): Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. – *Chemical Geology*, 151, 107-128.
- GADE, B., PÖLLMANN, H., HEINDL, A. & WESTERMANN, H. (2001): Long-term behaviour and mineralogical reactions in hazardous waste landfills: a comparison of observation and geochemical modelling. – *Environ. Geology*, 40 (3), 248-256.
- GALONSKA, K. & SCHREITER, P. (2000): Environmental aspects of open-hearth slags. – In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000*, ext. abstract, 769-772; Göttingen.
- GÅRDFELDT, K., MUNTHE, J., STROMBERG, D. & LINDQVIST, O. (2001): A kinetic study on the abiotic methylation of divalent Mercury in the aqueous phase. – *J. of Aerosol Science*, Vol. 32, 1, S255-S256.
- GASHAROVA, B., GÖTTLICHER, J., PENTINGHAUS, H. & GLÄBER, W. (2002): Jarosites  $\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ : Crystallochemical characterization and aqueous reactions. – *Proceedings of the Int. Conf. GeoProc 2002*, 19-20; Bremen.
- GERTEISER, S. & PEIFFER, S. (2000): Mn removal in a constructed wetland – The significance of mineral surfaces. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000*, ext. abstract, 547-550; Göttingen.
- GUEVREMONT, J. M., ELSETINOW, A. R., STRONGIN, D. R., BEBIE, J. & SCHOONEN, M. A. A. (1998): Structure Sensitivity of pyrite oxidation: Comparison of the (100) and (111) planes. – *American Mineralogist*, 83, 1353-1356.
- GRISSEMAN, C., RAMMLMAIR, D., SIEGWART, C. & FOUILLET, N. (2000): Spectral induced polarisation linked to image analyses: a new approach. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000*, ext. abstract, 561-564; Göttingen.
- HAHN, L. (2000): Technische Zusammenarbeit mit Namibia – „Studie zur Rehabilitierung stillgelegter Bergwerksbetriebsgelände“ (Projekt-Nr.: PN 98.2109.1). – Dienstreisebericht, BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE.
- HAHN, L., SOLESBURY, F. & MWIYA, S. (2001): Rehabilitation of abandoned Mine Sites. – Studie der BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE im Auftrag des BMZ; Bonn.
- HAMMARSTROM, J. M. (1999): Geochemistry and Mineralogy of Ochres associated with Acid Mine Drainage at abandoned Massive Sulfide Mine. – *GSA Abstracts with programs*, Vol. 31, 7, A 224.
- HARRISON, A. P. (1984): The acidophilic Thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat. – *Ann. Rev. Microbiol.*, 38, 265-292.
- HAWTHORNE, F. C., KRIVOVICHEV, S. V. & BURNS, P. C. (2000): The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals. – In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (Eds.): *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. – Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 40; Washington, DC.
- HERNANDEZ, L. K. & STALLARD, R. F. (1988): Sediment sampling by ultrafiltration. – *J. Sed. Petrol.*, 58, 758-759.
- HOLLEMAN, A. F. & WIBERG, E. (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. – Walter de Gruyter, Berlin.

- HÖLTING, B. (1992): Hydrogeologie. – 4. Auflage, Enke; Stuttgart.
- HOZHINA, E. I. & MAZEINA, L. (2000): Experimental Model of Heavy Metals Distribution in the System „Collection Ponds of Mining Industry – Aquatic Macrophytes-Environment“ on the Instance of Salair Ore Refining Plant. - Goldschmidt 2000, J. Conf. Abstr. 5(2), 533; Oxford .
- HOZHINA, E. I., PALESSKY, S. V. & SAPRYKIN, A. I. (2001): Heavy Metals Migration into the Atmosphere during the Transpiration. – J. of Aerosol Science, Vol. 32, 1, S879-S880.
- JACKSON, R. G. & HALL, G. E. M. (1995): The Long Term Geochemical Stability of Non-Acid Generating Tailings. – Proceedings of the Conf. on mining and the Environment, Sudbury, 79-88; Sudbury.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): Tonminerale und Tone. – Steinkopff; Darmstadt.
- JOINT COMMITTEE on POWDER DIFFRACTION STANDARDS (1985): Inorganic Phases Powder Diffraction file.
- JOINT COMMITTEE on POWDER DIFFRACTION STANDARDS (1986): Mineral Powder Diffraction file.
- JÖNSSON, J. & LÖVGREN, L. (2001): Attenuation of metals by sorption to secondary iron precipitates. - Proceedings of the Int. Conf. on Mining and the Environment ‚Securing the Future‘, Vol. 1, 320-326; Skellefteå.
- JUNG, H. G. (1997): Die sedimentologische Bedeutung von Synäreserissen für die Faziesanalyse und ihre Abhängigkeit vom Tonmineralbestand. – Diplomarbeit, Universität Marburg; Marburg/Lahn.
- JUNG, H. G., TUFAR, W., RAMMLMAIR, D. & BOSECKER, K. (2000a): Self-organization of a mining dump in the Freiberg mining district, Germany. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000, ext. abstract, 579-582; Göttingen.
- JUNG, H. G., RAMMLMAIR, D., BOSECKER, K. & TUFAR, W. (2000b): Behaviour of a Freiberg mining waste dump during leaching processes. – Goldschmidt 2000, J. Conf. Abstr. 5(2), 561; Oxford .
- JUNG, H. G., RAMMLMAIR, D., Tacke, K.-D. & TUFAR, W. (2001): Crust Formation on Tailings Impoundments Simulated by Column Experiments. – Proceedings of the Int. Conf. on Mining and the Environment ‚Securing the Future‘, Vol. 1, 327-335; Skellefteå.
- JUNG, H. G. & TUFAR, W. (2001): Untersuchung von Stoffmobilitäts- und Krustenbildungsprozessen in Hinsicht auf das Umweltgefährdungspotential von Bergbauhalden. – Endbericht, im Auftrag der BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE; Marburg/Lahn.
- JUNG, H. G., RAMMLMAIR, D., MELCHER, F., TACKE, K.-D. & TUFAR, W. (2002): Weathering Behavior of Two Pyrites Affecting the Hardpan Formation on Tailings Impoundments. – Proceedings of the Int. Conf. GeoProc 2002; Bremen.
- JUNG, H. G., RAMMLMAIR, D., Tacke, K.-D. & TUFAR, W. (2003): Control of Hardpan Formation in Tailings Impoundments. – Proceedings of the Int. Conf. ISEG; Edinburgh. [zum Druck eingereicht]
- KALBERKAMP, U.: (Untersuchung der Spektralen Induzierten Polarisation in Säulenversuchen) - Studie der BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE; Hannover. (in Vorbereitung)
- KALTOFEN, R. (1994): Tabellenbuch Chemie. – Verlag Harri Deutsch; Thun und Frankfurt am Main.
- KIM, S. J., CHANG, S. J. & LEE, S. J. (2000): Silicate mineral-water reactions and their environmental implication. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R. B. & PENTINGHAUS,

- H. (Hrsg.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000, ext. abstract, 583-586; Göttingen.
- KIMBALL, B. A., CALLENDER, E. & AXTMANN, E. V. (1995): Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A. – Applied Geochemistry, 10, 285-306.
- KIPPENBERGER, C. & LEIFELD, D. (1999): „Studie zur Rehabilitierung stillgelegter Bergwerkbetriebsgebiete“ BMZ-Nr. 953546.9. – Dienstreisebericht Namibia, BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE; Hannover.
- LAGER, T., HAMER, K., SCHRÖTER, J. & SCHULZ, H. D. (2002): Pore water sampling by means of dialysis technique and centrifugation – predicting the source strength of harbour sludge. – Proceedings of the Int. Conf. GeoProc 2002, 47-48; Bremen.
- LEATHEN, W. W., KINSEL, N. A. & BRALEY, S. A. (1956): *Ferrobacillus ferrooxidans*: a chemosynthetic autotrophic bacterium. – J. Bacteriol., 72, 700-704.
- LEGE, T., KOLDITZ, O., ZIELKE, W., KASPER, H. & HÄGER, F. (1996): Strömungs- und Transportmodellierung. – In: BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE (Hrsg.): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten. – Band 2, Springer; Berlin.
- LEITSTELLE des BUNDES für ALTLASTEN/OFD Hannover (1999): Grundlagen der Human- und Ökotoxikologie. – Arbeitshilfen Altlasten 1; Hannover.
- LUTHER, G. W. III (1987): Pyrite Oxidation and Reduction: Molecular Orbital theory consideration. – Geochim. et Cosmochim. Acta, 51, 3193-3199.
- MALAHOV, S. G. & MAHONKO, E. P. (1990): Release of toxic metals into the atmosphere and their accumulation in the surface layer of the earth. – J. Chemistry Advances, 59, 1777-1797.
- MALMSTRÖM, M. E., DESTOUNI, G., BANWART, S. A. & STRÖMBERG, B. H. E. (2000): Resolving the Scale-Dependence of Mineral Weathering Rates. – Environm. Science & Technology, Vol. 34, No. 7, 1375-1378.
- MARCHIG, V. (1973): Vergleichende Untersuchungen verschiedener Methoden der Porenwasser-Gewinnung. – Geol. Jb., D 3, 3-12.
- MATTHESS, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 2, 3. Auflage, Gebrüder Bornträger; Berlin.
- MCSWEENEY, K. & MADISON, F. W. (1988): Formation of a Cemented Subsurface Horizon in Sulfidic Mine-waste. – J. Environ. Qual., 17 (2), 256-262.
- MEDERER, J. & HUKE, H. (1994): Infoblatt Umweltrelevante Charakteristika – Arsen. – Z. Angew. Geol., 40, 95-96.
- MEDERER, J. & SCHÖNFELD, H. (1996): Infoblatt Umweltrelevante Charakteristika – Kupfer. – Z. Angew. Geol., 42, 81-82.
- MEDERER, J. & SCHÖNFELD, H. (1997): Infoblatt Umweltrelevante Charakteristika – Vanadium. – Z. Angew. Geol., 43, 127-128.
- MORRIS, W. A., HEARST, R. B. & CLARKE, M. A. (1995): Application of IP/Resistivity and Magnetic Surveys for Defining the Acid Generating Potential of Mine Tailings. – Proceedings of the Conference on Mining and the Environment Sudbury '95, 1027-1034, Ontario, Canada.

- MOSES, C. O. & HERMAN, J. S. (1991): Pyrite oxidation at circumneutral pH. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 471-482.
- MYNENI, S. C. B. (2000): X-Ray and Vibrational Spectroscopy of Sulfate in Earth Materials. – In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (Eds.): *Sulfate Minerals – Crystallography, Geo-chemistry and Environmental Significance*. – Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 40; Washington, DC.
- NEVADA DIVISION of ENVIRONMENTAL PROTECTION (1990): Meteoric Water Mobility Procedure. – BUREAU of MINING REGULATION and RECLAMATION;  
<http://www.state.nv.us/ndep/bmrr/regapp.htm#docs>
- NICHOLSON, R. V. & SCHARER, J. M. (1994): Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. – In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W. (Hrsg.): *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. – Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 550, 14-30.
- NICHOLSON, R. V., GILLHAM, R. W. & REARDON, E. J. (1988): Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1077-1085.
- NICHOLSON, R. V., GILLHAM, R. W. & REARDON, E. J. (1990): Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 395 – 402.
- NIEDERLEITHINGER, E. (1999): Wiederholungsmessungen mit der Methode der Induzierten Polarisierung zur Erkundung von Bergbau- und Schlackehalden. – Bericht, im Auftrag der BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE; Berlin.
- NIEDERLEITHINGER, E., GRISSEMANN, C. & RAMMLMAIR, D. (2000): SIP geophysical measurements on slag heaps: A new way to get information about subsurface structures and petrophysical parameters. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000*, ext. abstract, 645-648; Göttingen.
- NORDSTROM, D. K. (1982): Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. – In: KITTRICK, J. A. (Hrsg.): *Acid Sulphate Weathering*. – SSSA special publication series, 10, 37-56; Madison, Wisconsin.
- PAKTUNC, A. D. & DAVÉ, N. K. (2001): A Evaluation of Effluent Chemistry and Mineralogical Data from Column Leaching Experiments Using Reactive Tailings. – *Proceedings of the Int. Conf. on Mining and the Environment 'Securing the Future'*, Vol. 2, 634-643; Skellefteå.
- PAULIK, J., PAULIK, F. & ARNOLD, M. (1982): Determination of metal carbonate, metal sulphate, pyrite and organic substance contaminants in mineral substances by simultaneous TG, DTG, DTA and EGA. – *Proceedings of the Int. Conf. on Thermal Analysis 7*, Vol. 1, 621-628.
- PRINZ, H. (1991): *Abriß der Ingenieurgeologie*. – 2. Auflage, Enke; Stuttgart.
- PRONK, J. T., DE BRUYN, J. C., BOS, P. & KUENEN, J. G. (1992): Anaerobic Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. – *Applied and Environmental Microbiology*, 2227-2230.
- RAMMLMAIR, D. (1996): The role of gels in self organisation of slagheaps from the arsenic production site, Muldenhütten at Freiberg, Saxony, FRG. – In: A. NIEBALSKA, A. SZYMAN'SKI u. A. WIEWIÓRA (Hrsg.): *Proceedings ICAM'96*, ext. abstract, 378-382; Warschau.
- RAMMLMAIR, D. & GRISSEMANN, C. (2000): Natural attenuation in slag heaps versus remediation. – In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.):

- Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000, 645-648; Göttingen.
- RAMMLMAIR, D., GRISSEMANN, C. & NIEDERLEITHINGER, E. (2000): Natural attenuation processes in slagheaps, laboratory simulation and geophysical monitoring. – University of Concepción, Proceed. Vol. Int. Conf. on Clean Technology for the Mining Industry, Chile.
- RAMMLMAIR, D. & MEYER, L. (2000): Crust formation: via column experiments to mathematical modelling. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000, 641-644; Göttingen.
- RAMMLMAIR, D., TACKE, K.-D. & JUNG, H. G. (2001): Application of new XRF-scanning techniques to monitor crust formation in column experiments. – Proceedings of the Int. Conf. on Mining and the Environment ‚Securing the Future‘, Vol. 2, 683-692; Skellefteå.
- RANVILLE, J. F. & SCHMIERMUND, R. L. (1999): General Aspects of Aquatic Colloids in Environmental Geochemistry. – In: PLUMLEE, G. S. & LOGSDON, M. J.: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Reviews in Economic Geology, Vol. 6a, 183-199.
- REASONER, D. J. & GELDREICH, E. E. (1985): A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. – Appl. Environ. Microbiol., 49 (1), 1-7.
- REGENSPURG, S. (2002): Formation and Transformation of schwertmannite in acid lignite mining lakes. – Proceedings of the Int. Conf. GeoProc 2002; Bremen.
- REICHARDT, W. (1978): Einführung in die Methoden der Gewässermikrobiologie. – G. Fischer; Stuttgart.
- REIMANN, C., BJORVATN, K., FRENGSTAD, B., MELAKU, Z., TEKLE-HAIMANOT, R. & SIEWERS, U. (2002): Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I – Data and health aspects. (zum Druck eingereicht).
- REITMAYR, G. u. GRISSEMANN, C. (1984): Geophysikalische Methodenentwicklung mit begleitenden Kernbohrungen in Ostbayern. – Abschlußbericht, im Auftrag des BUNDESMINISTERIUM für FORSCHUNG und TECHNOLOGIE.
- RIBET, I., PTACEK, C. J., BLOWES, D. W. & JAMBOR, J. L. (1995): The Potential for Metal Release by Reductive Dissolution of Weathered Mine Tailings. – J. Cont. Hydrology, 17, 239-273.
- RICHTLINIE 98/83/EG DES RATES vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. – Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L 330/32.
- RIMSTIDT, J. D., CHERMAK, J. A. & GAGEN, P. M. (1994): Rates of Reaction of Galena, Sphalerite, Chalcopyrite and Arsenopyrite with Fe(III) in Acidic Solutions. – In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W. (Eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. – American Chemical Society, ACS Symposium Series 550, 3-13; Washington, DC.
- RITCHIE, A. I. M. (1994): The waste-rock environment. – In: JAMBOR, J. L. & BLOWES, D. W. (eds.): Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste, Min. Ass. of Canada, 21, 133-161; Nepean.
- ROSSO, K. M., BECKER, U. & HOCELLA JR., M. F. (1999a): Atomically resolved electronic structure of pyrite {100} surfaces: An experimental and theoretical investigation with implications for reactivity. – American Mineralogist, 84, 1535-1548.

- ROSSO, K. M., BECKER, U. & HOCELLA JR., M. F. (1999b): The interaction of pyrite {100} surfaces with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: Fundamental oxidation mechanisms. – *American Mineralogist*, 84, 1549-1561.
- SALMON, U. J. & MALMSTRÖM, M. E. (2000): Modelling of mill tailings impoundment geochemistry and remediation. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R. B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000*, ext. abstract, 671-673; Göttingen.
- SAND, W., GEHRKE, T., JOZSA, P.-G. & SCHIPPERS, A. (2001): (Bio) chemistry of bacterial leaching–direct vs. indirect bioleaching. – *Hydrometallurgy*, 59, 159-175.
- SAVAGE, K. S., TINGLE, T. N., O'DAY, P. A., WAYCHUNAS, G. A. & BIRD, D. K. (2000): Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. – *Applied Geochemistry*, 15, 1219-1244.
- SCHIPPERS, A. & SAND, W. (1999): Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. – *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 65, No. 1, 319-321.
- SCHULTZE, E. & MUHS, H. (1967): *Bodenuntersuchungen für Ingenieurbauten*. – 2. Auflage, Springer; Berlin.
- SCHWARZ, T. (1992): *Produkte und Prozesse exogener Fe-Akkumulation: Eisenoolithe und lateritische Eisenkrusten im Sudan*. – Diss. FU Berlin, Berliner Geowiss. Abh., A 142; Berlin.
- SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J. M., CARLSON, L. & MURAD, E. (1998): Bakterien sorgen für eine saubere Lösung – Beseitigung von Schwermetallen. – *Forschung – Mitteilungen der DFG*, 4, 17-19.
- SHAW, S. C., GROAT, L. A., JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W., HANTON-FONG, C. J. & STUPARYK, R. A. (1998): Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. – *Env. Geology*, 33 (2/3), 209-217.
- SIEGER, R. (1993): *Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankoppelung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte*. – Diss. Uni Bremen, Ber. Fachb. Geowiss., 40; Bremen
- SILVERMAN, M.P. (1967): Mechanism of bacterial pyrite oxidation. – *J. Bacteriol.*, 94, 1046-1051.
- SMIRNOW, S. S. (1954): *Die Oxidationszone Sulfidischer Lagerstätten*. – Akademie-Verlag; Berlin.
- SMYKATZ-KLOSS (1974): *Differential thermal analysis: application and results in mineralogy*. – *Minerals and Rocks*, 11, Springer-Verlag; Berlin.
- STRÖMBERG, B. & BANWART, S.A. (1999): Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. – *Applied Geochemistry*, 14, 1-16.
- SWEDLUND, P. J. & WEBSTER, J. G. (2001): Cu and Zn ternary surface complex formation with SO<sub>4</sub> on ferrihydrite and schwertmannite. – *Applied Geochemistry*, 16, 503-511.
- STARKEY, R. L. (1925): Concerning the physiology of *Thiobacillus thiooxidans*, an autotrophic bacterium oxidizing sulfur under acid conditions. – *J. Bacteriol.*, 10, 135-162.
- TEICHERT, A. (2000): *Raum-Zeit-Strukturen von Messgrößen des Stoffhaushalts eines grundwassernahen sauren Sandbodens unter Kiefernwald*. – Dissertation Universität Hannover, Horizonte – Herrenhäuser Forschungsbeiträge zur Bodenkunde, 5; Osnabrück.

- TORMA, A. E. (1977): The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. – Adv. Biochem. Eng., 6, 1-37.
- TUCKER, M. (1996): Methoden der Sedimentologie. – Enke; Stuttgart.
- UTERMANN, J., GORNY, A., HAUENSTEIN, M., MALESSA, V., MÜLLER, U. & SCHEFFER, B. (2000): Labor-methoden-Dokumentation. – Geol. Jb., G, 8; Hannover.
- VALETON, I. (1988): Verwitterung und Verwitterungslagerstätten. – In: FÜCHTBAUER, H. (Hrsg.): Sedimente und Sedimentgesteine, Sedimentpetrologie Teil II, 4. Auflage, Schweizerbart; Stuttgart.
- VALETON, I. (1994): Element concentration and formation of ore deposits by weathering. – CATENA, 21, 99-129; Amsterdam.
- VAN DER MAREL, H. W. & BEUTELSPACHER, H. (1976): Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. – Elsevier; Amsterdam.
- VARGAS, T. (1988): Bacterial leaching of copper ores – the Chilean experience. – 2<sup>nd</sup> Mining Symposium, Kerman (Iran), 257-271.
- VINK, B. W. (1996): Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH digrams. – Chemical Geology, 130, 21-30.
- WALDER, I. F. & SCHUSTER, P. P. (1997): Acid rock drainage/ Metal mobility. – In: Environmental Geochemistry of Ore Deposits and Mining Activities. – Short course manual, SARB Consulting, Inc.; Albuquerque.
- WALDER, I. F., CHAVEZ, W. X. & SCHUSTER, P. P. (1997): Acid producing predictions/ Metal mobility tests. – In: Environmental Geochemistry of Ore Deposits and Mining Activities. – Short course manual, SARB Consulting, Inc.; Albuquerque.
- WALDER, I. F., SCHUSTER, P. P. & LICHTNER, P. (2000): Remediation and immobilization: Reactive transport modeling of mine wastes and the usefulness for cover design. - In: RAMMLMAIR, D., MEDERER, J., OBERTHÜR, T., HEIMANN, R.B. & PENTINGHAUS, H. (Hrsg.): Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture – Proceedings ICAM 2000, ext. abstract, 83-86; Göttingen.
- WEAST, R. C. (Hrsg.; 1971): CRC Handbook of Chemistry and Physics. – 52. Auflage, The Chemical Rubber Co.; Cleveland, Ohio.
- WEBSTER, J. G., NORDSTRÖM, D. K. & SMITH, K. S. (1994): Transport and Natural Attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the Acid Mine Drainage of Leviathan and Bryant Creeks. - In: ALPERS, C. N. & BLOWES, D. W. (Eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. – ACS Symposium Series, 550, 244-260; Washington, DC.
- WILLSCHER, S. & BOSECKER, K. (2001): Studies on the leaching behaviour of heterotrophic microorganisms isolated from a basic slug dump. – In: CIMINELLI, V. S. T. & GARCIA Jr., O. (Eds.): Biohydro-metallurgy: Fundamentals, Technology and sustainable Development, Part B: 513-521; Amsterdam (Elsevier).
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlereviere und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. – Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bes. Mitt. Dt. Gewässerkdl. Jb., 58, Essen.
- YUVAL & OLDENBURG, D. W. (1996): DC resistivity and IP methods in acid mine drainage problems: results from the Copper Cliff mine tailings impoundments. – J. Appl. Geophysics, 34, 187 – 198.



## Anhang

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO
Gew.-%	0,22	0,01	0,09	69,01	0,01	0,04	0,11
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	(Cl)	(F)	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.	
Gew.-%	0,22	0,02	0,02	<0,05	0,08	30,1	
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sb	
ppm	209	20	174	<10	52	34	
	Sn	Sr	V	W	Zn		
ppm	< 2	< 2	10	7	75		

Tabelle A 1: Zusammensetzung des hydrothermalen Pyrit (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	Fe	S	Al	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	As
Gew.-%	46,549	53,626	0,003	0,003	0,004	0,016	0,004	0,005	0,078

Tabelle A 2: Elementkonzentration im hydrothermalen Pyrit (Mikrosonde).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO
Gew.-%	2,53	0,03	0,57	55,01	0,02	0,08	2,71
	K <sub>2</sub> O	(Cl)	(F)	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.	Na <sub>2</sub> O	
Gew.-%	0,14	0,01	<0,05	2,62	63,2	0,02	
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sb	
ppm	13	26	114	<10	274	5	
	V	W	Zn	Sn	Sr		
ppm	15	7	260	<2	32		

Tabelle A 3: Zusammensetzung des sedimentären Pyrit (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

Element	Fe	S	Al	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	As
Gew.-%	46,421	53,533	0,0037	0,0026	0,0031	0,0023	0,0021	0,0031	0,0058

Tabelle A 4: Elementkonzentration im sedimentären Pyrit (Mikrosonde).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Gew.-%	25,50	0,011	0,31	8,01	0,005	< 0,01	0,016	0,07
	K <sub>2</sub> O	(Cl)	(F)	Cu				
Gew.-%	0,01	0,01	0,089	50,4				
	(As)	Ba	Cr	Pb	Sb	Sr	V	Zn
ppm	50	71	18	861	17	<2	24	193

Tabelle A 5: Zusammensetzung des Chalkosin (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

# Anhang

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Gew.-%	<0,1	0,009	0,07	0,28	0,003	0,95	<0,005	0,05
	K <sub>2</sub> O	(Cl)	(F)	Pb	(SO <sub>3</sub> )			
Gew.-%	<0,005	0,25	<0,05	86,8	11,23			
	(As)	Ba	Cr	Cu	Sb	Sr	V	Zn
ppm	<2	14	43	37	<5	68	10	24

Tabelle A 6: Zusammensetzung des Galenit (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Gew.-%	2,42	0,006	0,3	2,57	0,025	0,04	0,156	<0,01
	K <sub>2</sub> O	(Cl)	(F)	Zn	(SO <sub>3</sub> )	Glühv.		
Gew.-%	0,066	0,02	0,12	61,0	0,36	15,6		
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sb	Sr	V
ppm	273	18	52	<10	21985	337	<2	14

Tabelle A 7: Zusammensetzung des Sphalerit (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O		
Gew.-%	78,95	6,87	3,60	0,28	0,01	0,61		
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	417	9354	75	60	615	218	42	415

Tabelle A 8: Zusammensetzung der verwitterten Probe (Kruste) HB 2 der Spülhalde Halsbrücke vor der Laugung (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O		
Gew.-%	74,79	7,97	2,53	0,47	0,02	1,15		
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	866	14036	51	120	570	500	60	2374

Tabelle A 9: Zusammensetzung der unverwitterten Probe HB 17 der Spülhalde Halsbrücke vor der Laugung (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O			
Gew.-%	20,84	5,12	9,79	0,839	0,31			
	(As)	Ba	Cr	Cu	Pb	Sr	V	Zn
ppm	13	3334	45	676	61	35	57	19850

Tabelle A 10: Zusammensetzung der im Säulenversuch mit unverwitterten Aufbereitungsabgängen der Matchless-Mine gebildeten Kruste vor der Laugung (RFA). Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

# Anhang

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO
[Gew.-%]	0,1	0,001	0,05	0,01	0,001	0,01	0,01
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	F	
[Gew.-%]	0,01	0,01	0,001	0,01	0,001	0,02	
	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
[ppm]	2	5	3	3	10	3	4
	Sb	Sn	Sr	V	W	Zn	Zr
[ppm]	5	2	2	5	5	3	3

Tabelle A 11: Nachweisgrenzen von Elementen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO
[µg/l]	0,002	0,01	0,005	0,002	0,002	0,005	0,001
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	F	
[µg/l]	0,005	0,1	0,01	0,002	0,1	0,1	
	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Ni
[µg/l]	0,01	0,005	0,002	0,01	0,001	0,005	0,005
	Pb	Sb	Sn	Sr	V	Zn	Zr
[µg/l]	0,002	0,002	0,002	0,01	0,01	0,01	0,002

Tabelle A 12: Nachweisgrenzen von Elementen mittels ICP-OES. Hauptelemente sind als gängige Oxide berechnet.

> 20000 µm
20000 – 11200 µm
11200 – 6300 µm
6300 – 2000 µm
2000 – 1125 µm
1125 – 630 µm
630 – 355 µm
355 – 200 µm
200 – 112,5 µm
112,5 – 63 µm
63 – 20 µm
20 – 6,3 µm
6,3 – 2 µm
< 2 µm

Tabelle A 13: Für die Korngrößenanalyse gewählte Fraktionen.

# Anhang

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,50 g	mit bidest. Wasser auf 990 ml auffüllen und mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 3,5 einstellen, 20 min autoklavieren bei 121°C
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,30 g	
MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	3,50 g	10%ige wässrige Lösung herstellen, steril filtrieren, davon 5ml auf 1000 ml Medium
CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,25 g	10%ige wässrige Lösung herstellen, steril filtrieren, davon 2,5 ml auf 1000 ml Medium
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O	0,01 g	1%ige wässrige Lösung herstellen, steril filtrieren, davon 1 ml auf 1000 ml Medium
S	10 g	Fraktionierte Sterilisation im Dampftopf

Tabelle A 14: Zusammensetzung des Starkey-Mediums (STARKEY, 1925).

MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	0,50 g	mit bidest. Wasser auf 990 ml auffüllen, mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 3,5 einstellen, 20 min alles autoklavieren bei 121°C
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,15 g	
KCl	0,05 g	1%ige wässrige Lösung herstellen, steril filtrieren, davon 1 ml auf 1000 ml Medium
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,05 g	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01 g	10%ige wässrige Lösung herstellen, steril filtrieren, mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 2 einstellen, davon 10 ml auf 1000 ml Medium
FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	1,00 g	

Tabelle A 15: Zusammensetzung des Leathen-Mediums (LEATHEN et al., 1956).

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,00 g	auf 590 ml mit bidest. Wasser auffüllen mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 3,5 einstellen, alles 20 min autoklavieren bei 121°C in 400 ml bidest. Wasser, gleichfalls autoklavieren
KCl	0,10 g	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,25 g	
MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	0,25 g	
Hefeextrakt	0,10 g	
Bacto-Agar	24,0 g	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01 g	1%ige wässrige Lösung herstellen, steril filtrieren, davon 1 ml auf 1000 ml Medium
Glucose	1,00 g	10%ige wässrige Lösung ansetzen, steril filtrieren, davon 10 ml auf 1000 ml Medium

Tabelle A 16: Zusammensetzung des Harrison-Mediums (HARRISON, 1984).

Caseinpepton	0,50 g	auf 990 ml mit bidest Wasser auffüllen, auf pH 6,5 mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> einstellen, 20 min bei 121°C autoklavieren.
Fleischpepton	0,50 g	
Hefeextrakt	0,50 g	
lösliche Stärke	0,50 g	
Natriumpyruvat	0,30 g	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,30 g	
MgSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	0,05 g	
Bacto-Agar	18 g	5%ige Lösung, steril filtrieren, 10 ml auf 1000 ml.
Glucose	0,50 g	

Tabelle A 17: Zusammensetzung des R2A-Mediums (REASONER & GELDREICH, 1985).

# Anhang

<i>Bohrung</i>	<i>Teufe [m]</i>	pH
HB 1	0,2	4,5 *
HB 1	1,0	3,7 *
HB 1	9,0	7,5 *
HB 2	0,5	3,9 *
HB 2	1,2	6,7 *
HB 2	5,0	7,6
HB 2	7,5	7,5
HB 3	0,3	4,7 *
HB 3	0,6	5,1 *
HB 4	0,2	6,6 *
HB 4	0,8	4,5 *
HB 4	1,6	4,0 *
HB 4	4,2	6,4 *
HB 4	11,0	7,6
FB 1	1,0	6,5 *
FB 1	3,0	6,4 *
FB 1	17,5	5,3
FB 2	6,0	5,2 *
FB 2	10,0	3,9 *
FB 3	7,0	4,8

Tabelle A 18: Boden-pH der beprobten Halden (\* = weitere Untersuchung; HB = Halsbrücke; FB = Freiberg).

## Danke

möchte ich all denen sagen, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Zuerst Herrn Prof. Dr. Werner Tufar, der an der Universität Marburg die Lagerstättenkunde vertritt und dem ich viele gute Hinweise und breite Unterstützung zu verdanken habe. Auch Frau Prof. Dr. Sylvia Schnell, Allgemeine und Bodenmikrobiologie an der Universität Giessen, hat sich sehr engagiert um meine Untersuchungen gekümmert.

Desweiteren möchte ich meiner ehemaligen Arbeitsgruppe an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Herrn Dr. Dieter Rammlmair und Herrn Klaus-Dieter Tacke, danken. Herr Dr. Dieter Rammlmair hat mit seiner großen Einsatzfreude und steten Diskussionsbereitschaft meine Arbeit zum Gelingen geführt. Vieles konnte nur mit technischer Hilfe von Herrn Klaus-Dieter Tacke erreicht werden, dem ich überdies viele Anregungen sowie eine Menge interessanter Diskussionen verdanke.

Da meine Arbeit zum Großteil an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe ausgeführt werden konnte, wofür ich deren Präsidenten, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Friedrich-Wilhelm Wellmer, dem Leiter der Abteilung B4, Herrn Dr. Alfred Hollerbach, sowie dem Leiter der Fachgruppe B4.1, Herrn Dr. Thomas Wippermann, zu Dank verpflichtet bin, engagierte sich eine große Anzahl ihrer Mitarbeiter für meine Arbeit.

Eine Vielzahl meiner Proben analysierten im Röntgenfluoreszenzanalyselabor der BGR Herr Julian Lodziak, Herr Frank Korte, Herr Detlev Requard, Herr Werthmann und Herr Lars Kaste. Herr Bodo Harazim, Frau Dr. Silke Straßburg, Herr Dr. Jens Stummeyer und Frau Herma Schwetje haben mich bei meinen naßchemischen Untersuchungen nach Kräften unterstützt. Wasseranalytisch konnten Herr Hans Lorenz, Herr Wolfgang Glatte und Herr Dr. Wilhelm Kantor zum Gelingen meiner Arbeit beitragen.

Auch zu großem Dank bin ich dem geomikrobiologischen Labor der BGR verpflichtet, namentlich Frau Conny Haveland, Frau Gudrun Mengel-Jung, Frau Marie-Anne Lepler, Frau Daniela Zoch sowie Herrn Dr. Klaus Bosecker und Herrn Dr. Axel Schippers, die meine Arbeit sehr engagiert und interessiert begleiteten.

Den mineralogischen und sedimentologischen Labors der BGR, geleitet von Herrn Dr. Rainer Dohrmann, möchte ich für zahlreiche Analysen und umfangreiche technische Unterstützung danken, namentlich Herrn Dieter Weck, Herrn Ingo Meyer, Frau Dr. Katja Emmerich, Frau Natascha Schleuning sowie Herrn Dr. Hans-Georg Dietrich, Frau Irmhild Hoffmann, Herrn Christian Wöhlrl, Herrn Detlev Klosa und Frau Irene Bitz.

Herr Dr. Frank Melcher und Herr Jerzy Lodziak konnten mir bei meinen Untersuchungen an der Mikrosonde, sowie Herr Peter Rendschmidt und Herr Tadeusz Malarski mit der Anfertigung von zahlreichen Dünn- und Anschliffen und Herr Donald Henry bei übriger Probenaufbereitung helfen. Herr Robert-Bernd Klesper und Herr Thomas Jelinski haben mich im Gelände technisch unterstützen können.

Frau Beate Burkhart und Herr Erich Adick haben mir bei vielen kleinen und großen Rechnerproblemen geholfen, wofür ich ihnen herzlich danken möchte.

Auch Herr Dr. Ulrich Siewers, Herr Dr. Thomas Oberthür, Herr Dr. Lothar Hahn, Herr Dr. Christoph Grisseemann und Herr Ulrich Vetter sowie viele weitere Mitarbeiter der BGR haben meine Arbeit sehr wohlwollend und mit vielen guten Tips begleitet.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, auf deren Rückhalt und Unterstützung ich mich immer verlassen konnte.

## Lebenslauf

Name	<i>Hagen Gunther Jung</i>	
geboren am	<i>19.02.1972 in Gelsenkirchen-Buer</i>	
wohnhaf	<i>Lärchenstr. 1, 30161 Hannover</i>	
Eltern	<i>Dipl.-Biol. Inge Jung, geb. Weiner; Dr. rer. nat. Klaus-Dietrich Jung</i>	
Schulbildung	<i>08/1978 - 07/1982</i>	<i>Grundschule</i>
	<i>08/1982 - 06/1991</i>	<i>Gymnasium Petrinum Dorsten</i>
Zivildienst	<i>08/1991 - 10/1992</i>	<i>St.-Sixtus-Hospital Haltern</i>
Hochschulbildung	<i>WS 1992/93</i>	<i>Studium der Geologie an der Universität Marburg</i>
	<i>- WS 1997/98</i>	
Berufspraktika	<i>02/1995 - 04/1995</i>	<i>BEB Erdgas und Erdöl GmbH Hannover</i>
	<i>03/1996 - 04/1996</i>	<i>Staatliches Umweltamt Lippstadt</i>
	<i>04/1997 - 05/1997</i>	<i>Geophysikalische Geländepraktika am NLfB</i>
Fortbildungen	<i>10/1998</i>	<i>Geoinformationssysteme</i>
	<i>08/1999</i>	<i>3D-Grundwassermodellierung mit MODFLOW</i>
	<i>07/2000</i>	<i>Environmental Geochemistry of ore deposits and mining activities</i>
Berufstätigkeit	<i>08/1998 – 06/1999</i>	<i>Bauüberwachung Tunnelbau</i>
	<i>08/1999 – 01/2001</i>	<i>Wissenschaftlicher Angestellter an der Uni Marburg</i>
	<i>02/2001 – 07/2002</i>	<i>Wissenschaftlicher Angestellter an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe</i>